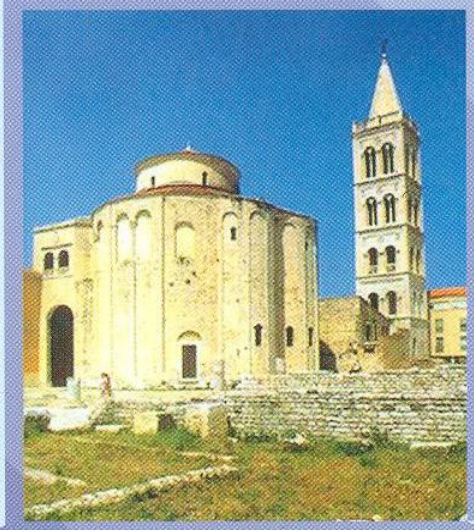
HRVATSKO UDRUŽENJE ZA ZAŠTITU ZRAKA
CROATIAN AIR POLLUTION PREVENTION ASSOCIATION

PETI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP

ZAŠTITA ZRAKA '07

FIFTH CROATIAN SCIENTIFIC AND PROFESSIONAL ASSEMBLY

AIR PROTECTION '07



Zbornik radova
Proceedings

ZADAR - BORIK, 9.-13. listopad 2007.
ZADAR - BORIK, Croatia, October 9-13, 2007

ZBORNIK RADOVA

Izdavač
HRVATSKO UDRUŽENJE ZA ZAŠTITU ZRAKA
Zagreb, Ksaverska c. 2

Za izdavača
Dr.sc. Vladimira Vađić

Urednik
Dr.sc. Krešimir Šega

Tehnički urednici
Ivan Bešlić
Dunja Lipovac
Ana Filipec

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

Kompjutorski slog
mtg-topgraf d.o.o., Velika Gorica

Tisak
mtg-topgraf d.o.o., Velika Gorica

Naklada
300 primjeraka

ISBN 978-953-6609-05-5

CIP zapis dostupan u računalnom katalogu
Nacionalne i sveučilišne knjižnice u Zagrebu pod brojem 645767

Objavljeni radovi izvorno su autorski, te nisu podlijegali lekturi.

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

PETI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP

ZAŠTITA ZRAKA '07

ZBORNIK RADOVA

Zadar – Borik, 9. – 13. listopad 2007.

Pokrovitelji:
Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva
Ministarstvo znanosti, obrazovanja i športa

Znanstveno-stručni odbor:
Krešimir Šega – predsjednik
Vera Santo – dopredsjednik
Mirjana Čačković
Krešo Panđić
Anica Šišović
Zdravko Špirić
Želimira Vasilić

Organizacijski odbor:
Vladimira Vađić – predsjednica
Jasenka Nećak – dopredsjednica
Nataša Kalinić
Dunja Lipovac
Višnja Šojat
Zdenko Franić
Ivan Bešlić
Željka Tomašić

Savjetodavni odbor:
Daniel R. Schneider
Sanja Milković-Kraus
Ivan Čačić
Zdravko Mužek

KAZALO

Uvodna riječ **11**

Uvodna predavanja

Jasenka Nećak i Mirela Barbalić

Prilagodba nacionalnih propisa iz područja zaštite zraka s pravnom stečevinom Europske unije **15**

Zdenko Franić i Slobodan Galjanić

Infrastruktura kvalitete i zaštita zraka **27**

Vladimira Vađić

Kategorizacija kakvoće zraka na području grada Zagreba prema starim i novim propisima **35**

Krešimir Šega i Ivan Bešlić

Utjecaj prilagođavanja hrvatskih propisa legislativi Europske zajednice na procjenu učestalosti zdravstvenih učinaka s obzirom na onečišćenje lebdećim česticama **63**

Prilagodba nacionalnih propisa iz područja onečišćenja zraka europskim standardima

Solveg Kovač i Jasenka Nećak

Emisije hlapivih organskih spojeva koje nastaju upotrebom organskih otapala u postrojenjima u kojima se obavljaju određene aktivnosti **71**

Siniša Ozimec, Višnja Grgasović, Jasenka Nećak, Davor Vešligaj

Emisije stakleničkih plinova u Republici Hrvatskoj u razdoblju od 1990. do 2004. godine **81**

Višnja Grgasović i Vladimir Jelavić

Prilagodba propisa europskim standardima – strategija za provedbu okvirne konvencije ujedinjenih naroda o promjeni klime i Kyotskog protokla s akcijskim planom **87**

Andrea Hublin, Davor Vešligaj i Vladimir Jelavić

Doprinos gospodarenja komunalnim otpadom provedbi politike ublažavanja klimatskih promjena u Republici Hrvatskoj **95**

Dubravka Turkalj i Zdravko Špirić

Održivi razvoj i zaštita zraka u zračnom prijevozu **103**

Novonastale razlike u ocjeni kvalitete zraka u odnosu na dosadašnje propise

Bešlić Ivan i Krešimir Šega

Utjecaj prilagođavanja hrvatskih propisa legislativi Europske zajednice na procjenu kvalitete zraka s obzirom na onečišćenje lebdećim česticama **111**

Ankica Čavlović, R. Beljo Lučić i Ivan Bešlić

Određivanje korekcijskog faktora uređaja za kontinuirano mjerenje masene koncentracije čestica drvne prašine **121**

Ivan Bešlić, Krešimir Šega, Jasenka Nećak i Marijo Bilić

Korekcijski faktori rezultata određivanja masene koncentracije lebdećih čestica uporabom β-atenuacijske metode na području grada Zagreba **131**

Zdravko Špirić i Enio Jungwirth

Istraživanje kakvoće zraka na vojnom vježbalištu "Eugen Kvaternik" u Slunju **137**

Ana Alebić-Juretić, Velimir Zubak, Goran Crvelin i Nada Matković

Kakvoća zraka na području Primorsko-goranske županije u 2005 i 2006 – usporedba rezultata prema staroj i novoj uredbi **143**

Nevenka Krklec, Dukši I. i Ježek-Dimitrov N.

Kakvoća zraka u Varaždinskoj županiji **149**

Ana Alebić-Juretić, Željko Stipić i Silvana Mladinov

Kakvoća zraka na području Istarske županije – učinci primjene nove uredbe **157**

Željka Zgorelec, Silva Žužul, Ferdo Bašić, Ivica Kisić, Milan Mesić, Vladimira Vađić i Tatjana Orct

Arsen u zraku i tlu u okolišu središnje plinske stanice MOLVE **161**

Mladen Ferenčić, Lidija Jaković, Draženka Filjar i Ivan Šimić
Nove tehnologije u zaštiti zraka na CPS MOLVE **171**

Marija Borovac i I. Tišljar
Živa u atmosferi grada Đurđevca **177**

Anica Šišović, Ranka Godec, Anđelka Matić, Krešimir Šega i Ivan Bešlić
Usporedba koncentracija PAU mjerenih na dva mjerna mjesta u Zagrebu **183**

Nataša Kalinić, Vladimira Vađić, Živana Lambaša-Belak, Silva Žužul i Vladislav Mihelčić
Ukupna taložna tvar i teški metali na području Šibenika i kategorizacija kakvoće zraka prema starim i novim propisima **193**

Grozdana Avirović, S. Šiklušić, N. Živković i S. Leaković
Imisijske koncentracije sumporovodika na kutinskom području **205**

Mirjana Čačković, Vladimira Vađić, Krešimir Šega i Ivan Bešlić
Kvaliteta zraka – sulfati u lebdećim česticama u zraku Zagreba **215**

Gordana Pehnec, Vladimira Vađić i Sandra Krmpotić
Kategorizacija zraka u Zagrebu s obzirom na onečišćenje ozonom – usporedba starih i novih propisa **221**

Ratko Vasiljević, Miljenko Mihaljinec i Stjepan Vulinović
Opažanje kakvoće zraka u okviru projekta monitoring pri sanaciji odlagališta Jakuševec u vremenskom razdoblju od 2001. do 2005. godine .. **229**

Tanja Bolte, Janja Turšič, A. Šegula i B. Gomišček
Primerjalne meritve delcev v Sloveniji **235**

Goran Pašalić, Zoran Kovačević i Ivan Smolčić
Emisije onečišćujućih tvari iz postrojenja za termičku obradu opasnog otpada **243**

Zdravko Špirić, M.V. Frontasyeva, Trajce Stafilov, Lambe Barandovski, S.F. Gundorina, T.M. Ostrovnaya, D. Bukovec i Z. Mesić
Mahovine kao bioindikatori onečišćenja zraka **251**

Predrag Hercog, Danko Čepelak, Josip Čulig i Dinko Puntarić
Osiguranje kvalitete mjerenja na automatskim postajama za praćenje kakvoće zraka **257**

H. Radič, Janja Turšič, M. Kovačevič i Marijan Veber
Vpliv različne priprave vzorca na določevanje nekaterih elementov v sledovih v delcih PM_{10} **265**

Zdravstveni učinci onečišćenja zraka u odnosu na dodatne preporuke Svjetske zdravstvene organizacije

Diana Krmpotić i Sandra Krmpotić
Utjecaj urbanog onečišćenja zraka česticama PM_{10} na zdravlje starijih osoba **273**

Iskra Alexandra Nola, Eugenija Žuškin i Jagoda Doko Jelinić
Respiracijski status listonoša u odnosu na atmosferske uvjete **281**

Zdenka Čuljak, M. Kolarević, Vera Santo i M. Valek
Rezultati mjerenja koncentracije peludi ambrozije u gradu Osijeku od 2002.-2006. godine **291**

Poster sekcija

Ranka Godec, Anica Šišović, Ivan Bešlić, Krešimir Šega i Vladimira Vađić
Policiklički aromatski ugljikovodici u zraku okolice plinskog polja Molve **299**

Višnja Šojat, Gordana Hrabak-Tumpa, Dunja Borovečki i Zlatica Gliha
Kemijska svojstva i sastav oborine u hrvatskom priobalju **307**

Zlatica Gliha, Dunja Borovečki i Višnja Šojat
Poredbena laboratorijska ispitivanja dušik-dioksida **317**

Zlatica Gliha, Višnja Šojat i Dunja Borovečki
Određivanja kationa u uzorcima oborina primjenom ionske kromatografije – validacija metode **321**

Goran Pašalić i Vlado Nuić
Emisije prašine iz kamenoloma **327**

Gordana Marović, Jasminka Senčar i Zdenko Franić
Radioaktivne tvari u zraku u svjetlu postojećih propisa **333**

Anica Šišović, Vladimira Vađić i Gordana Pehnec
Razine koncentracija žive u okolici odlagališta otpada **341**

Nenad Kezele, Leo Klasinc, Gregor Arh, Glenda Šorgo, Elvira Kovač i Matevž Pompe:
Measurement of VOC at Mali Lošinj **349**

Infrastruktura kvalitete, QA/QC, normizacija i akreditacija

Glenda Šorgo, Nenad Kezele, Tomislav Cvitaš i Leo Klasinc
Standardi kvalitete zraka za ozon: kako ih definirati i dosegnuti **355**

Ana Alebić-Juretić
Putevi (ili stramputice) akreditacije instrumentalnih metoda za praćenje kakvoće zraka **359**

Krunoslav Premec
Umjeravanje analizatora ozona s osvrtom na mjerenja u Gradištu i Makarskoj **363**

UVODNA RIJEČ

Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka organizira V Hrvatski znanstveno-stručni skup «Zaštita zraka 2007». Nakon prva tri nacionalna znanstveno-stručna skupa, organizirana u Crikvenici i Šibeniku, kao i međunarodnog skupa održanog u Dubrovniku, koji su pokrivali ukupno područje onečišćenja zraka, predsjedništvo Udruženja je 2005. godine zaključilo da je sazrjelo vrijeme za organiziranje tematskih skupova u budućnosti na kojima bi se detaljnije obrađivala uža područja.

Osnovni cilj ovoga skupa je utvrđivanje stanja prilagodbe nacionalnih propisa iz područja onečišćenja zraka važećim europskim standardima te prikaz razlika u ocjeni kvalitete zraka u odnosu na dosadašnje propise. Posebna pažnja bit će posvećena rezultatima mjerenja iz 2005. godine kao prijelomne godine za interpretaciju rezultata prema starim i novim propisima.

Teme skupa su: prilagodba nacionalnih propisa iz područja onečišćenja zraka europskim standardima, novonastale razlike u ocjeni kvalitete zraka u odnosu na dosadašnje propise (mjerenja onečišćenja vanjskog zraka, emisija iz stacionarnih izvora, studije procjene razina onečišćenja zraka), zdravstveni učinci onečišćenja zraka u odnosu na dodatne preporuke Svjetske zdravstvene organizacije te osiguranje i kontrola kvalitete (QA/QC) i akreditacije.

Iako je skup posvećen relativno uskom području, broj od 44 prijavljenih radova pokazuje visoku razinu interesa kao i izrazitu važnost odabrane tematike za Republiku Hrvatsku te se nadamo uspjehu skupa. Svim učesnicima želimo uspješna izlaganja, plodonosne rasprave, korisne izmjene iskustava te ugodno druženje.

Vladimira Vađić i Krešimir Šega

PETI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '07
Zadar, 9-13. listopada 2007.

CAPPA

Nećak, J.[1] i Barbalić M.[1]

USKLAĐIVANJE NACIONALNOG ZAKONODAVSTVA PRAVNOG PODRUČJA ZAŠTITE ZRAKA S PRAVNOM STEČEVINOM EUROPSKE UNIJE

Sažetak: *U lipnju 2004. Republici Hrvatskoj je dodijeljen status kandidatkinje za članstvo u Europsku uniju.Vijeće Europske unije usvojilo je Pregovarački okvir za pregovore s Republikom Hrvatskom u ožujku 2005. godine. Pregovori su službeno počeli 3. listopada iste godine. U 2006. godini proveden je postupak analitičkog pregleda i ocjene usklađenosti nacionalnog zakonodastva s pravnom stečevinom Europske unije (EU). Pravna stečevina EU (acquis communitaire) na području zaštite okoliša obuhvaća, između ostalog, veliki i složeni korpus regulative sekundarnog zakonodavstva koje uređuje pravno područje zaštitu zraka. Pravna stečevina iz područja zaštite zraka regulirana je s propisima koji pokrivaju procjenu i upravljanje kakvoćom vanjskog zraka, emisije iz stacionarnih izvora, kakvoću proizvoda, zaštitu klime i ozonskog sloja, razmjenu informacija i mobilne izvore. Sukladno horizontalnom zakonodavstvu pravne stečevine EU osigurava se sudjelovanje javnosti, postupak izdavanja dozvola te pristup podacima.*

Hrvatski sabor donio je u prosincu 2004. godine novi Zakon o zaštiti zraka (Narodne novine, br. 178/04) kojim se usklađuje područje zaštite zraka s pravnom stečevinom EU. Zakon o zaštiti zraka po svojoj strukturi je okvirni Zakon kojim se uređuje upravljanje kakvoćom zraka, sukladno Direktivi 96/62/EZ.

U članku je dan prikaz Zakona o zaštiti zraka s posebnim osvrtom na donesene provedbene propise kojima je obuhvaćen prijenos, provedba i primjena direktiva EU iz područja upravljanja kakvoćom zraka i emisija onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora.

Ključne riječi: *zaštita zraka, pravna stečevina EU, emisije onečišćujućih tvari*

[1] J. Nećak i M. Barbalić, Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva, Zagreb, Hrvatska

HARMONISATION OF NATIONAL LEGISLATION IN THE FIELD OF AIR PROTECTION LAW WITH THE AQUIS OF THE EUROPEAN UNION

Abstract: *In June 2004, the Republic of Croatia obtained the status of candidate country for EU membership. In March 2005, the Council of the European Union adopted the Negotiation Framework for negotiations with the Republic of Croatia. On 3 October 2005, negotiations were formally opened. In 2006, screening and compatibility assessment of the national legislation with the EU acquis was carried out. The environmental acquis communautaire, among others, includes a large and complex corpus of secondary regulations governing the legal field of air protection. The acquis communautaire in the field of air protection includes regulations covering the assessment and management of ambient air quality, emissions from stationary sources, product quality, climate and ozone layer protection, information exchange and mobile sources. In line with the horizontal legislation from the acquis, public participation, permit issuance procedures as well as access to data are ensured.*

In December 2004, the Croatian Parliament adopted a new Air Protection Act (Official Gazette 178/04) harmonising the field of air protection with the acquis. According to its structure, the Air Protection Act is a framework act which, in line with Directive 96/62/EC, regulates air quality management.

In this paper a review is given of the Air Protection Act, with a special overview of adopted implementation regulations covering transposition, implementation and enforcement of EU Directives in the field of the management of ambient air quality and emission pollutants into the air from stationary sources.

Keywords: *air protection, acquis communautaire, pollutant emissions*

UVOD

Zakon o zaštiti zraka (Narodne novine, br. 48/95), donesen 1995. godine, temeljio se na propisima i iskustvima EU koji su vrijedili do 1994. godine. To je bio prvi Zakon kojim se uređivao sustav mjera, način organiziranja i provođenja zaštite i poboljšanje kakvoće zraka u Republici Hrvatskoj. Na temelju ovoga Zakona doneseni su provedbeni propisi kojima se detaljnije uređivalo praćenje i utvrđivanje kakvoće zraka i emisija u zrak. Iz korpusa provedbenih propisa donesenih temeljem ovog Zakona danas su još na snazi: Uredba o utvrđivanju lokacija postaja u državnoj mreži za trajno praćenje kakvoće zraka (NN, br. 4/02) i Program mjerenja kakvoće zraka u državnoj mreži za trajno praćenje kakvoće zraka (NN, br. 43/02).

U razdoblju od 1994. do danas ratificirani su svi međunarodni ugovori iz područja zaštite zraka kojima su stvorene neposredne obveze za Republiku Hrvatsku, za čije izvršavanje se skrbi Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva (amandmani na Montrealski protokol o tvarima koje oštećuju ozonski sloj, pet protokola uz Konvenciju o dalekosežnom prekograničnom onečišćenju zraka, Okvirna konvencija UN o promjeni klime i Kyotski protokol te Stockholmska konvencija o postojanim organskim onečišćujućim tvarima), osim Protokola o acidifikaciji, eutrofikaciji i prizemnom ozonu uz Konvenciju o dalekosežnom prekograničnom onečišćenju zraka.

U navedenom razdoblju dogodile su se i značajne promjene u hrvatskom pravnom sustavu. U lipnju 2004. Republici Hrvatskoj je dodijeljen status kandidatkinje za članstvo u Europsku uniju. Vijeće Europske unije usvojilo je Pregovarački okvir za pregovore s Republikom Hrvatskom u ožujku 2005. godine. Pregovori su službeno počeli 3. listopada iste godine. U 2006. godini proveden je postupak analitičkog pregleda i ocjene usklađenosti nacionalnog zakonodastva s pravnom stečevinom EU-a (screening). Pravna stečevina EU (acquis communitaire) na području zaštite okoliša obuhvaća, između ostalog, veliki i složeni korpus regulative sekundarnog zakonodavstva koje uređuje pravno područje zaštitu zraka. Pravna stečevina iz područja zaštite zraka regulirana je s propisima koji pokrivaju procjenu i upravljanje kakvoćom vanjskog zraka, emisije iz stacionarnih izvora, kakvoću proizvoda, zaštitu klime i ozonskog sloja, razmjenu informacija i mobilne izvore. Sukladno horizontalnom zakonodavstvu pravne stečevine EU osigurava se sudjelovanje javnosti, postupak izdavanja dozvola te pristup podacima. Republika Hrvatska ne pregovara o pravnoj stečevini EU nego o uvjetima i načinu njezina preuzimanja i provedbe.

U tijeku višegodišnje primjene Zakona o zaštiti zraka i njegovih provedbenih propisa, na razini EU došlo je do promjena u reguliranju područja zaštite zraka, doneseni su novi pravni instrumenti, postojeće direktive su zamijenjene novim ili su novelirane. Provedbom Zakona i propisa donesenih temeljem ovoga Zakona i njihovom analizom, ocijenjeno je da tadašnji Zakon nije usklađen s promjenama u europskom zakonodavstvu te je bilo potrebno donijeti novi zakon i provedbene propise koji će biti u potpunosti usklađeni s acquisem.

U prosincu 2004. Hrvatski sabor donio je Zakon o zaštiti zraka (Narodne novine, br. 178/04). Zakon o zaštiti zraka (u daljnjem tekstu: Zakon) primjenjuje se od 31. ožujka 2005. godine.

STATUS USKLAĐENOSTI HRVATSKIH PROPISA IZ PODRUČJA ZAŠTITE ZRAKA S PRAVNOM STEČEVINOM EU

Pravna stečevina EU iz zaštite zraka regulirana je s ukupno 24 pravna akta (uredbe, direktive, odluke) koji pokrivaju područja: procjenu i upravljanje kakvoćom vanjskog zraka, emisije onečišćujućih tvari iz stacionarnih izvora, zaštitu klime i ozonskog sloja i kakvoću proizvoda čija je provedba u nadležnosti Ministarstva zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva.

Pravni akti EU, sekundarno zakonodavstvo, s kojima je usklađen Zakon o zaštiti zraka i provedbeni propisi[1/] doneseni temeljem njega su:

1. Direktiva Vijeća 94/63/EZ od 20. prosinca 1994. o kontroli emisija hlapivih organskih spojeva pri skladištenju i transportu benzina od terminala do servisnih postaja,
2. Direktiva Vijeća 96/62/EZ od 27. rujna 1996. o procjeni i upravljanju kakvoćom zraka (poznata kao okvirna direktiva),
3. Odluka Vijeća 97/101/EZ od 27. siječnja 1997. kojom se uspostavlja uzajamna razmjena informacija i podataka dobivenih od mreža i pojedinačnih postaja koje mjere onečišćenost zraka u državama članicama (izmjene Odlukom 2001/752/EZ),

[1] Popis propisa s oznakom Narodnih novina u kojima su objavljeni dan je u prilogu ovog članka

4. Direktiva 98/70/EZ Europskog Parlamenta i Vijeća o kakvoći benzina i dizelskog goriva (izmjene: Direktiva 2000/71/EZ, 2003/17/EZ, Uredba EZ/1882/2003),
5. Direktiva Vijeća 1999/13/EZ od 11. ožujka 1999. o ograničenju emisija hlapivih organskih spojeva pri korištenju organskih otapala u pojedinim aktivnostima i instalacijama,
6. Direktiva Vijeća 1999/30/EZ od 22. travnja 1999. o graničnim vrijednostima sumporovog dioksida, dušikovog dioksida i oksida dušika, lebdećih čestica i olova u vanjskom zraku,
7. Direktiva Vijeća 1999/32/EZ od 26. travnja 1999. o smanjenju sadržaja sumpora u tekućim naftnim gorivima koja dopunjuje direktivu 93/12/EEZ,
8. Direktiva 2000/69/EZ Europskog Parlamenta i Vijeća od 16. studenog 2000. o graničnim vrijednostima benzena i ugljikovog monoksida u vanjskom zraku,
9. Uredba Br. 2037/2000/EZ Europskog Parlamenta i Vijeća od 29. lipnja 2000. o tvarima koje oštećuju ozonski sloj,
10. Direktiva 2000/76/EZ Europskog Parlamenta i Unije od 4. prosinca 2000. o spaljivanju otpada, u dijelu koji se odnosi na granične vrijednosti emisija u zrak,
11. Odluka 2001/839/EZ koja se odnosi na upitnik za procjenu kakvoće zraka,
12. Direktiva 2001/80/EZ Europskog Parlamenta i Vijeća od 23. listopada 2001. o ograničenju emisije onečišćujućih tvari iz velikih uređaja za loženje,
13. Odluka Komisije 2002/159/EZ od 18. veljače 2002. koja se odnosi na osnovni format za dostavljanje nacionalnih podataka o kakvoći tekućih naftnih goriva,
14. Direktiva 2002/3/EZ Europskog Parlamenta i Vijeća od 12. veljače 2002. o ozonu u vanjskom zraku,
15. Direktiva 2003/30/EZ Europskoga Parlamenta i Vijeća od 8. svibnja 2003. o promicanju upotrebe biogoriva i drugih obnovljivih goriva za potrebe prijevoza,
16. Odluka Br. 280/2004/EZ Europskog Parlamenta i Vijeća od 19. veljače 2004. o mehanizmu praćenja stakleničkih plinova u Zajednici i za primjenu Kyoto protokola kojom se izmjenjuje i dopunjuje Odluka Vijeća 1999/296/EZ od 26. travnja 1999.,
17. Direktiva 2004/42/EZ Europskog Parlamenta i Vijeća od 21. travnja 2004. o ograničavanju emisija hlapivih organskih spojeva nastalih upotrebom organskih otapala u nekim bojama i lakovima i proizvodima za završnu obradu vozila, kojom se izmjenjuje i dopunjuje Direktiva 1999/13/EZ,
18. Direktiva 2004/107/EZ Europskoga Parlamenta i Vijeća koja se odnosi na arsen, kadmij, živu, nikal i policikličke ugljikovodike u vanjskome zraku,
19. Direktiva Vijeća 87/217/EEZ od 19. ožujka 1987. o sprječavanju i smanjenju onečišćenja okoliša azbestom, u dijelu koji se odnosi na granične vrijednosti emisija azbesta u zrak.

Daljnje usklađivanje s pravnim aktima EU, Direktivom 1999/94/EZ Europskog Parlamenta i Vijeća od 13. prosinca 1999. koja se odnosi na dostupnost podataka o ekonomičnosti potrošnje goriva i emisijama CO_2 potrošačima, u vezi s prodajom novih osobnih vozila (izmjene Direktiva 2003/73/EZ), Odlukom Komisije 2000/479/EZ od 17. srpnja 2000. o uvođenju Europskog registra emisija onečišćujućih tvari (EPER) u skladu s člankom 15. Direktive Vijeća 96/61/EZ, Direktivom 2001/81/EZ Europskog Parlamenta i Vijeća od

23. listopada 2001. o nacionalnoj vršnoj emisiji za pojedine onečišćujuće tvari, Direktivom 2003/87/EZ Europskog Parlamenta i Vijeća od 13. listopada 2003. kojom se utvrđuje shema za trgovanje kvotama emisije stakleničkih plinova unutar Zajednice i kojom se izmjenjuje i dopunjuje Direktiva Vijeća 96/61/EZ i Direktivom 97/68/EZ Europskog Parlamenta i Vijeća od 16. prosinca 1997. o usklađivanju zakonodavstava država članica koji se odnose na mjere protiv emisije plinovitih onečišćujućih tvari i krutih čestica iz motora s unutarnjim izgaranjem koji se ugrađuju u izvancestovne pokretne strojeve (izmjene 2001/63/EZ, 2002/88/EZ i 2004/26/EZ), predviđeno je do kraja 2007. godine.
Napominje se da se direktive EU prenose u nacionalno zakonodavstvo u pogledu ciljeva koji se moraju postići dok je nacionalnom zakonodavstvu ostavljen odabir oblika i načina prenošenja. U vezi s uredbama i odlukama EU, odredbama zakona i provedbenih propisa uređena je priprema za njihovu provedbu kada Republika Hrvatska postane članica EU.
Navedeni propisi u ovom radu usklađeni su i sa horizontalnim direktivama pravne stečevine EU koje postavljaju osnovni okvir za transparentno, demokratko i odgovorno odlučivanje o politici zaštite okoliša kroz sudjelovanje javnosti u donošenju odluka.

PITANJA KOJA SE UREĐUJU ZAKONOM O ZAŠTITI ZRAKA

Zakon je po svojoj strukturi okvirni zakon, sukladno Direktivi 96/62/EZ, kojim se određuju mjere, način organiziranja, provedbe i nadzora zaštite i poboljšanja kakvoće zraka, kao dijela okoliša od općeg dobra, koji ima osobitu zaštitu Republike Hrvatske.
Zakonom se uređuju: temeljni ciljevi zaštite zraka, značenje pojmova u smislu Zakona, utvrđuje se institucionalna nadležnost za provedbu Zakona, planski dokumenti i sudjelovanje javnosti u njihovoj izradi; način praćenja i utvrđivanja kakvoće zraka na državnoj i lokalnoj razini, razvrstavanje područja s obzirom na kategoriju kakvoće zraka, evidentiranje i praćenje emisija iz stacionarnih izvora, obavljanje stručnih poslova praćenja kakvoće zraka i emisija u zrak, mjere za sprječavanje i smanjivanje onečišćivanja zraka, staklenički plinovi, informacijski sustav o kakvoći zraka, financiranje zaštite i poboljšanja kakvoće zraka i ekonomski instrumenti, nadzor, prekršaji i novčane kazne te prijelazne i završne odredbe kojima se, između ostaloga, određuju rokovi provedbe pojedinih odredbi Zakona.
Središnje tijelo državne uprave nadležno za provedbu ovoga Zakona je Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva. Učinkovitost zaštite i poboljšanja kakvoće zraka osiguravaju Hrvatski sabor i Vlada Republike Hrvatske te predstavnička i izvršna tijela jedinice lokalne i područne (regionalne) samouprave unutar svoje i ovim Zakonom određene nadležnosti. Upravne i stručne poslove zaštite i poboljšanja kakvoće zraka te provedbu mjera zaštite i poboljšanja kakvoće zraka provode i osiguravaju središnja tijela državne uprave, tijela jedinica lokalne i područne (regionalne) samouprave nadležne za obavljanje poslova zaštite okoliša te druge pravne osobe koje imaju javne ovlasti. Praćenje kakvoće zraka i praćenje emisija u zrak obavljaju pravne osobe registrirane za ovu djelatnost.
Zakonom se daje ovlast Vladi Republike Hrvatske i ministru nadležnom za zaštitu okoliša za donošenje provedbenih propisa kojima se detaljnije uređuje područje kakvoće zraka: utvrđivanje lokacija postaja za praćenje kakvoće zraka i programa mjerenja razine onečišćenosti zraka, popis onečišćujućih tvari koje se moraju pratiti sukladno direktivama EU te dozvoljene vrijednosti njihovih koncentracija u zraku prema kojima se utvrđuju kategorije kakvoće zraka (prema razinama onečišćenosti zraka, s obzirom na propisane

granične vrijednosti, tolerantne odnosno ciljne vrijednosti), razvrstavanje teritorija države na područja (zone) i naseljena područja (aglomeracije) prema utvrđenim kategorijama kakvoće zraka, način praćenja kakvoće zraka mjerenja i prikupljanja podataka, način provjere kakvoće mjerenja i podataka, način informiranja javnosti, dozvoljene granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora, kakvoća pojedinih proizvoda, metodologija mjerenja emisija u zrak iz stacionarnih izvora, uvjeti koje moraju ispunjavati pravne osobe koje se bave stručnim poslovima praćenja kakvoće zraka i emisija u zrak, način postupanja s tvarima koje oštećuju ozonski omotač te proizvodima koji ih sadrže, način razmjene informacija i podataka dobivenih praćenjem kakvoće zraka i mjerenjem emisija za potrebe izvješćivanja prema međunarodnim ugovorima i drugim međunarodnim obvezama, te popis onečišćujućih tvari i njihova ukupna godišnja vršna emisija za teritorij Države.

Plan zaštite i poboljšanja kakvoće zraka na području Republike Hrvatske, donosi Vlada Republike Hrvatske, provedbeni je dokument strategije zaštite zraka kao sastavnog dijela strategije zaštite okoliša. Nositelj izrade Plana je ministarstvo nadležno za zaštitu okoliša u suradnji sa središnjim tijelima državne uprave za područja: zdravlja, industrije, energetike, poljoprivrede, šumarstva, znanosti, voda, mora, prometa, turizma i praćenja meteoroloških uvjeta.

Skupština županije odnosno Gradska skupština Grada Zagreba donosi program zaštite i poboljšanja kakvoće zraka za svoje područje koji je sastavni dio programa zaštite okoliša. Gradsko odnosno općinsko vijeće donosi program samo ako je razina onečišćenosti zraka iznad tolerantnih vrijednosti na njegovom području. O provedbi programa izrađuje se izvješće. Za izradu izvješća nadležan je upravni odjel županije i upravno tijelo Grada Zagreba odnosno upravni odjel grada i općine nadležan za poslove zaštite okoliša.

Županija, gradovi i općine, na temelju provedene procjene razine onečišćenosti zraka na svom području, uspostavljaju lokalnu mrežu za praćenje kakvoće zraka ako su razine onečišćenosti zraka više od propisanih graničnih vrijednosti. Važno je naglasiti da su postaje za praćenje kakvoće zraka, uspostavljene sukladno aktu o procjeni utjecaja na okoliš, sastavni dio lokalne mreže.

U području II. kategorije kakvoće zraka utvrđene na temelju ocjene stanja kakvoće zraka Gradska skupština Grada Zagreba, gradsko odnosno općinsko vijeće donosi Plan mjera za smanjivanje onečišćivanja zraka. Člankom 43. stavkom 2. Zakona određen je sadržaja Plana mjera.

U području III. kategorije kakvoće zraka utvrđene na temelju ocjene stanja kakvoće zraka Gradska skupština Grada Zagreba, gradsko odnosno općinsko vijeće donosi odluku o izradi sanacijskog programa i rok za njegovu izradu. Člankom 44. stavkom 3. Zakona određen je sadržaj sanacijskog programa u kojem je, između ostalog, i rok provedbe sanacijskog programa. Ako je III. kategorija kakvoće zraka posljedica emisija skupnih izvora, izradu i provedbu cjelovitog sanacijskog programa osigurava predstavničko tijelo jedinice lokalne samouprave i financira se iz njegovog proračuna.

Također, obveza je poglavarstva Grada Zagreba, grada i općine da u slučaju izmjerene/utvrđene kritične razine onečišćenosti zraka naredi primjenu posebnih mjera, uključujući i mjere koje se odnose na pokretne izvore, zaštite zdravlja ljudi i način njihove provodbe. Njihova dužnost je i obavješćivanje javnosti posredstvom medija o pojavi kritičnih razina.

Obveze onečišćivača su:
- u okolici izvora obavljati praćenje kakvoće zraka ako je to određeno u aktu o procjeni utjecaja na okoliš, odnosno prema dozvoli izdanoj prema posebnom propisu,
- redovito mjeriti/izračunavati emisije onečišćujućih tvari u zrak,
- voditi evidenciju o svim podacima sukladno Zakonu,
- dostavljati podatke o praćenju kakvoće zraka i emisija u zrak sukladno Zakonu,
- izraditi i osigurati provedbu sanacijskog programa ako je prouzročio III. kategoriju kakvoće zraka u okolici izvora onečišćivanja.

PROVEDBENI PROPISI DONESENI NA TEMELJU ZAKONA O ZAŠTITI ZRAKA

Uredba o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku. Uredba, sukladno direktivama 1999/30/EZ, 2000/69/EZ i 2004/107/EZ, propisuje granične vrijednosti, tolerantne vrijednosti, gornje granice procjenjivanja, donje granice procjenjivanja, rokove za postupno smanjivanje granica tolerancije, ciljne vrijednosti te osnovne sastavnice navedenih vrijednosti za sljedeće onečišćujuće tvari: sumporov dioksid (SO_2), dušikove okside (NOx) izražene kao dušikov dioksid (NO_2), ugljikov monoksid (CO), frakcije lebdećih čestica po veličini PM_{10} i $PM_{2,5}$, sadržaj olova (Pb), kadmija (Cd), arsena (As), mangana (Mn) i nikla (Ni) u PM_{10}, ukupnu plinovitu živu (Hg), benzen, sumporovodik (H_2S), merkaptani, amonijak (NH_3), fenoli, klorovodik (HCl), plinoviti fluoridi, sadržaj policikličkih aromatskih ugljikovodika u PM_{10}, ukupnu taložnu tvar (UTT), dim, sadržaj olova, arsena, kadmija, nikla, žive i talija u UTT. Uredbom se propisuju granične vrijednosti onečišćujućih tvari u zraku radi zaštite ljudskog zdravlja i zaštite vegetacije.
Kako se granične vrijednosti donose u cilju sprječavanja ili smanjivanja štetnih posljedica po ljudsko zdravlje i okoliš u cjelini, Uredbom se utvrđuje rok do kada se moraju postići propisane vrijednosti (tablice 1. i 2. Uredbe). Do roka propisanog u tablicama dopušta se prekoračenje graničnih vrijednosti uvećane za privremene tolerantne vrijednosti.
Odredbom članka 9. Uredbe propisuje se obveza utvrđivanja prekoračenja gornje i donje granice procjenjivanja propisanih u tablicama 3. i 4. Uredbe. U ostavljenom vremenskom razdoblju, u skladu s direktivom 96/62/EZ, odnosno Zakonom o zaštiti zraka, potrebno je provesti procjenjivanje onečišćenosti zraka na teritoriju Države odnosno na razini županije. Na temelju procjene onečišćenosti zraka utvrđuju se područja i naseljena područja u kojima su prekoračene propisane granične vrijednosti uvećane za sve privremene tolerantne vrijednosti. Ovisno o utvrđenoj kategoriji kakvoće zraka na određenom području donijet će se planovi i programi na državnoj i lokalnoj razini u cilju provedbe mjera koje će omogućiti da razina onečišćenosti odnosno koncentracije onečišćujućih tvari u zraku udovolje propisanim graničnim vrijednostima.
Uredba o ozonu u zraku. Uredba, sukladno direktivi 2002/3/EZ, propisuje granične vrijednosti (dugoročne ciljeve) i ciljne vrijednosti ozona u zraku za zaštitu zdravlja ljudi i vegetacije u cilju izbjegavanja, sprječavanja ili smanjivanja štetnih učinaka na zdravlje ljudi i okoliš u cjelini. Također se propisuje obveza praćenja prekursora ozona odnosno tvari koje pridonose stvaranju prizemnog ozona.

Odredbom članka 8 i 9. Uredbe propisuje se obveza utvrđivanja prekoračenja ciljne vrijednosti i granične vrijednosti (dugoročni cilj) za ozon u zraku za zaštitu zdravlja ljudi i zaštitu vegetacije. U ostavljenom vremenskom razdoblju, u skladu s direktivom 96/62/EZ, odnosno Zakonom o zaštiti zraka, potrebno je provesti procjenjivanje onečišćenosti zraka na teritoriju Države odnosno na razini županije. Na temelju procjene onečišćenosti zraka utvrdit će se područja i naseljena područja u kojima su prekoračene propisane ciljne i granične vrijednosti ozona. Ovisno o utvrđenoj kategoriji kakvoće zraka na određenom području donijet će se planovi i programi na državnoj i lokalnoj razini u cilju provedbe mjera koje će omogućiti da razina onečišćenosti odnosno koncentracije ozona u zraku udovolje propisanim ciljnim vrijednostima te graničnim vrijednostima (dugoročnom cilju). 2010. godina uzima se kao prva godina čiji se podaci o razinama ozona u zraku koriste za ocjenu sukladnosti s propisanim ciljnim vrijednostima.

Uredba o kritičnim razinama onečišćujućih tvari u zraku. Uredba, sukladno direktivama 1999/30/EZ i 2002/3/EZ, propisuje kritične razine koncentracija sumporovog dioksida i dušikovog oksida te kritične i upozoravajuće razine koncentracija ozona u zraku u svrhu izbjegavanja, sprečavanja i smanjenja štetnih posljedica po ljudsko zdravlje, kakvoću življenja i okoliš u cjelini. Odredbom članka 8. Uredbe propisuju se minimalni podaci o kojima se obavješćuje javnost u slučaju pojave kritičnih razina. Posebne mjere zaštite zdravlja ljudi i okoliša koje se pri njihovoj pojavi moraju poduzeti dane su u Prilogu 1. Uredbe.

Pravilnik o praćenju kakvoće zraka. Preduvjet za uspostavu cjelovitog sustava praćenja kakvoće zraka na teritoriju države je uspostava državne i lokalne mreže za praćenje kakvoće zraka. Kako bi funkcionirala mreža za praćenje kakvoće zraka, potrebno je propisati način praćenja kakvoće zraka i prikupljanja podataka, način provjere kakvoće mjerenja i podataka kao i način obrade i prikaza rezultata, način dostave podataka za potrebe informacijskog sustava kakvoće zraka i način redovitog obavješćivanja javnosti.

Pravilnikom se, prema direktivama 1999/30/EZ, 2000/69/EZ, 2002/3/EZ i 2004/107/EZ, uređuju prethodno spomenuta pitanja te, između ostalog, koncentracije onečišćujućih tvari moraju se utvrđivati prema propisanim mjernim postupcima, a u cilju osiguranja kakvoće podataka obzirom na zahtijevanu točnost metode mjerenja, propisuje se najmanji zahtijevani broj mjerenja, odnosno opseg podataka kada se rezultati mjerenja smatraju valjanima.

Uspostava cjelovitog sustava praćenja kakvoće zraka proizlazi i iz obveza koje je Republika Hrvatska preuzela potvrđivanjem međunarodnih ugovora koji uređuju zaštitu zraka i praćenje kakvoće zraka. Sukladno ovim međunarodnim ugovorima Republika Hrvatska je obvezna sustavno pratiti i razmjenjivati podatke o stanju kakvoće zraka, posebno glede ocjene prekograničnog daljinskog prijenosa onečišćenja kao i ocjene utjecaja na ostale dijelove okoliša - vegetaciju, tlo, vode i sl.

Pravilnik o razmjeni informacija o podacima iz mreža za trajno praćenje kakvoće zraka. Navedenim provedbenim propisom usklađuje se hrvatsko zakonodavstvo s Odlukom Vijeća 97/101/EZ i Odlukom Komisije 2001/752/EZ, u dijelu koji se odnosi na određivanje podataka koji se koriste za uzajamnu razmjenu informacija o mrežama i pojedinačnim postajama za trajno praćenje kakvoće zraka te način korištenja podataka iz informacijskog sustava o kakvoći zraka za potrebe izvješćivanja prema međunarodnim ugovorima i drugim međunarodnim obvezama. Na temelju podataka koji se dostavljaju do 30. travnja

tekuće godine za proteklu kalendarsku godinu Agencija za zaštitu okoliša priprema obvezne podatke i raspoložive podatke potrebne za razmjenu informacija.

Pravilnik o praćenju emisija onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora. Zakon o zaštiti zraka određuje mjere, način organiziranja, provođenja i nadzora zaštite i poboljšanja kakvoće zraka, kao dijela okoliša, općeg dobra koji ima osobitu zaštitu Republike Hrvatske. Jedna od mjera zaštite i poboljšanja kakvoće zraka je i propisivanje graničnih vrijednosti emisija onečišćujućih tvari iz stacionarnih izvora i njihovo praćenje.

U pravnoj stečevini Europske unije nema direktive koja isključivo uređuje praćenje (mjerenje) emisija onečišćujućih tvari iz stacionarnih izvora. Međutim, direktive kojima se propisuju granične vrijednosti emisija za stacionarne izvore (industrijski pogoni, veliki uređaji za loženje, spalionice otpada) zahtijevaju da se za praćenje emisija osiguraju visoko standardizirane tehnike mjerenja u cilju osiguranja valjane ocjene izmjerenih emisija onečišćujućih tvari kako bi se osiguralo poštivanje propisanih graničnih vrijednosti emisija.

Prema navedenom i sukladno Zakonu o zaštiti zraka, Pravilnikom se propisuje način mjerenja emisija, mjernih postupaka, način provjere ispravnosti i umjeravanja mjernih instrumenata, postupak vrednovanja rezultata, način izvješćivanja o provedenim mjerenjima, način dostave podataka za potrebe informacijskog sustava i obavješćivanje javnosti.

Pravilnik o izdavanju dozvola ili suglasnosti za obavljanje djelatnosti praćenja kakvoće zraka i praćenja emisija u zrak iz stacionarnih izvora. Preduvjet za cjelovito sustavno praćenje kakvoće zraka i emisija u zrak iz stacionarnih izvora je, pored uspostave državne i lokalne mreže za praćenje kakvoće zraka te propisivanja kriterija za praćenje emisija, utvrđivanje uvjeta kojima moraju udovoljiti pravne osobe koje se bave poslovima praćenja kakvoće zraka i emisija u zrak.

Pravna stečevina EU ne sadržava direktive koje isključivo uređuju područje izdavanja dozvola pravnim osobama za obavljanje stručnih poslova zaštite zraka. Međutim, direktive kojima se propisuje upravljanje i procjenjivanje kakvoće zraka te granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora određuju da države moraju osigurati provjeru kakvoće podataka odnosno pouzdanost izmjerenih rezultata, te obvezu održavanja, ugađanja, kalibracije i umjeravanja mjernih instrumenata i druge opreme, a što se postiže provjerom osposobljenosti ispitnih laboratorija. Provjera osposobljenosti ispitnih laboratorija definirana je normom HRN EN ISO/IEC 17025. U ovoj su normi naznačeni zahtjevi kojima trebaju udovoljavati laboratoriji odnosno pravne osobe kako bi bile priznate na nacionalnoj i europskoj razini kao stručne, nepristrane i pouzdane.

Pravilnikom se propisuju uvjeti za izdavanje dozvola ili suglasnosti za obavljanje poslova praćenja kakvoće zraka i emisija u zrak. Pravne osobe moraju biti barem stručno i tehnički osposobljene prema zahtjevu norme HRN EN ISO/IEC 17025 što dokazuje potvrdom nacionalnog akreditacijskog tijela.

Izdvajamo:
Prema evidenciji Hrvatske akreditacijske agencije do 30. lipnja 2007. godine 17 pravnih osoba pokrenulo je postupak pune akreditacije, a 6 pravnih osoba pokrenulo je postupak o stručnoj i tehničkoj osposobljenosti prema HRN EN ISO/IEC 17025 za poslove praćenja kakvoće zraka i emisija u zrak.

Uredba o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora. Uredba propisuje granične vrijednosti emisija (GVE) kao dio mjera za sprječavanje i smanjivanje onečišćavanja zraka sukladno direktivama 87/217/EEZ, 1999/13/EZ, 2000/76/EZ i 2001/80/EZ. Uredba sadrži sljedeća poglavlja: opće odredbe, praćenje emisija, opće GVE, GVE za proizvodnju nemetalnih sirovina i preradu metala, GVE za kemijsku i prehrambenu industriju, GVE hlapivih organskih spojeva za određene aktivnosti, GVE za uređaje za loženje i plinske turbine, GVE za motore s unutarnjim izgaranjem, GVE za procese termičke obrade otpada i prijelazne i završne odredbe.

Značajne izmjene i dopune u odnosu na Uredbu iz 1997. godine odnose se na utvrđivanje GVE za hlapive organske spojeve za određene procese i aktivnosti, te usklađivanje poglavlja *Uređaji za* loženje, *Plinske turbine* i *Termička obrada otpada* s pravnom stečevinom EU.

Tako je u Uredbi uvedena nova glava VI: **Granične vrijednosti emisija hlapivih organskih spojeva za određene aktivnosti,** koja se u potpunosti usklađuje s Direktivom EU 1999/13 o ograničavanju emisija hlapivih organskih spojeva koji nastaju upotrebom organskih otapala u određenim aktivnostima i postrojenjima.

Odredbama ove glave propisuju se GVE hlapivih organskih spojeva iz postrojenja i aktivnosti, zahtjevi za praćenje emisije hlapivih organskih spojeva i obveze operatora.

Aktivnosti za koje se propisuju GVE utvrđene su odredbama članaka 79. do 94. Uredbe (na pr. procesi nanošenja ljepila na neku površinu, procesi premazivanja, kemijsko čišćenje robe, proizvodnja premaza, lakova, boja i ljepila, proizvodnja farmaceutskih proizvoda, tiskanje, prerada kaučuka, površinsko čišćenje - odmašćivanje metala, ekstrakcija biljnog ulja i životinjske masti te impregnacija drvenih površina).

Sukladno Uredbi, svako postrojenje mora udovoljiti granične vrijednosti emisija ili u otpadnim plinovima, ili vrijednost fugitivnih emisija ili ukupne GVE. Isto tako, direktivom je omogućeno da operater ukoliko ne udovoljava propisanim GVE može izraditi program smanjivanja emisije za njegovo postrojenje s ciljem da na drugi način i u vremenskom roku koji je propisan za zadovoljenje zahtjeva postigne jednako smanjenje i dostigne propisane vrijednosti emisije.

Glava VII. **GVE za velike uređaje za loženje** u potpunosti se usklađuje s direktivom 2001/80/EZ. Za uređaje za loženje, razvrstane u tri skupine (ovisno o toplinskoj snazi i vrsti goriva): mala ložišta, srednja ložišta i velika ložišta, određene su posebne granične vrijednosti emisije onečišćujućih tvari. Valja ukazati na propisane vrste goriva koje se mogu koristiti u uređajima za loženje. Također se propisuje standard kakvoće ugljena te se u ložištima, izuzimajući velika ložišta i ložišta s postupkom izgaranja goriva u fluidiziranom sloju, smije koristiti ugljen sa udjelom sumpora do 1 g/MJ i udjelom pepela do 15%. Za uređaje za loženje određuje se i način praćenja emisije.

Uredbom se posebno propisuju GVE za nove velike uređaje za loženje odnosno za one koji će biti pušteni u rad ili kojima je građevinska dozvola izdana nakon stupanja na snagu ove Uredbe te za postojeće velike uređaje za loženje za koje se u prijelaznim i završnim odredbama određuje i rok do kojeg moraju postići propisane GVE. Uredbom se propisuje i obveza vlasnika ili korisnika postojećeg velikog uređaja za loženje i plinske turbine da u propisanom roku (31. prosinca 2007.) izradi i dostavi Ministarstvu zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva program smanjivanja emisija za postojeće uređaje. Ministarstvo izrađuje nacionalni plan smanjenja emisija onečišćujućih tvari iz velikih uređaja za loženje kojeg donosi Vlada Republike Hrvatske.

Stanje ložišta:
U Hrvatskoj ima ukupno 35 postojećih velikih uređaja za loženje od čega dva kao gorivo koriste ugljen, a ostali tekuće ili plinsko gorivo. Samo jedan veliki uređaj za loženje izgrađen 1999. godine, PLOMIN II toplinske snage 525 MW, koristi moderne uređaje za smanjenje emisije onečišćujućih tvari u zrak te udovoljava GVE za postojeće uređaje za loženje koji su propisani Uredbom i sukladni su Direktivi 2001/80/EZ.

Posebne GVE onečišćujućih tvari određene su i za stacionarne plinske turbine i motore s unutarnjim izgaranjem, pri čemu je uzet u obzir stupanj korisnog djelovanja turbine, odnosno stupanj korisnog djelovanja motora. Ovisno o toplinskoj snazi određuje se način praćenja emisije.
Uredbom se određuju GVE onečišćujućih tvari kod procesa termičke obrade otpada i procesa suspaljivanja otpada te je određena granica suspaljivanja opasnog otpada od 40%. Tako se propisuju GVE onečišćujućih tvari kod suspaljivanja otpada u cementnoj industriji, uređajima za loženje, uređajima koji koriste biomasu te drugim tehnološkim procesima. Također je propisan način praćenja emisije onečišćujućih tvari kod procesa termičke obrade otpada i suspaljivanja otpada.
Uredbom se određuje dopušteno razdoblje unutar kojeg uređaj za loženje, plinska turbina ili postrojenje za termičku obradu i suspaljivanje otpada može raditi u slučaju kvara sustava za pročišćavanje otpadnih plinova i praćenje emisijskih i pogonskih veličina. Ova odredba ima za cilj spriječiti svaku mogućnost prekomjerne emisije onečišćujućih tvari u zrak.
Uvažavajući zatečeno stanje stacionarnih izvora koji postoje na dan stupanja na snagu ove Uredbe te značajna financijska sredstva potrebna za njihovu rekonstrukciju i prilagodbu odredbama ove Uredbe, u prijelaznim i završnim odredbama Uredbe propisuju se rokovi prilagodbe. Tako se za postojeće stacionarne izvore – tehnološke procese iz glave III., IV., V. i VI. ove Uredbe daje rok do 31. prosinca 2015. godine, za postojeće uređaje za loženje, plinske turbine i motore s unutarnjim izgaranjem iz glave VII. i VIII. do 31. prosinca 2017. godina te za postojeće krematorije i cementnu industriju do 31. prosinca 2010. godine. Propisane GVE za sumporov dioksid za postojeće uređaje za loženje i plinske turbine iz glave VII. koji koriste tekuća naftna goriva, moraju se postići do 31. prosinca 2009. godine. Ova odredba usklađena je s rokovima propisanim u Uredbi o kakvoći tekućih naftnih goriva (Narodne novine, br. 56/06).
Propisane GVE ovom Uredbom za postojeće stacionarne izvore smiju se prekoračiti najviše u njihovom trostrukom iznosu do 31. prosinca 2009. godine te nakon toga najviše 1,5 puta do gore navedenih rokova.

[1/] POPIS PROPISA

** 2005. Zakon o zaštiti zraka; Narodne novine, br. 178/05.

**2005. Uredba o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku (NN 133/05).

**2005. Uredba o ozonu u zraku (NN 133/05).

**2005. Uredba o kritičnim razinama onečišćujućih tvari zraku (NN 133/05).

**2005. Pravilnik o praćenju kakvoće zraka (NN 155/05).

**2005. Uredba o tvarima koje oštećuju ozonski sloj (NN 120/05).

**2005. Uredba o kakvoći biogoriva (NN 141/05).

**2006. Uredba o kakvoći tekućih naftnih goriva (NN 53/06).

**2006. Pravilnik o praćenju emisija onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora (NN 1/06).

**2006. Pravilnik o izdavanju dozvola ili suglasnosti za obavljanje djelatnosti praćenje kakvoće zraka i praćenja emisija u zrak iz stacionarnih izvora (NN 79/06).

**2006. Pravilnik o razmjeni informacija o podacima iz mreža za trajno praćenje kakvoće zraka (NN 135/06).

**2006. Uredba o tehničkim standardima zaštite okoliša od emisija hlapivih organskih spojeva koje nastaju skladištenjem i distribucijom benzina (NN 135/06).

**2007. Uredba praćenju emisija stakleničkih plinova u Republici Hrvatskoj (NN 1/07).

**2007. Uredba o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora (NN 21/07).

**2007. Uredba o graničnim vrijednostima sadržaja hlapivih organskih spojeva u određenim bojama i lakovima i proizvodima za završnu obradu vozila (NN.../07).

**2002. Uredba o utvrđivanju lokacija postaja u državnoj mreži za trajno praćenje kakvoće zraka (NN 4/02).

**2002. Program mjerenja kakvoće zraka u državnoj mreži za trajno praćenje kakvoće zraka (NN 43/02).

PETI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '07
Zadar, 9-13. listopada 2007.

CAPPA

Franić, Z.[1] i Galjanić, S.[2]

INFRASTRUKTURA KVALITETE I ZAŠTITA ZRAKA

Sažetak: *Usklađivanje infrastrukture kvalitete i tehničkog zakonodavstva s pravnom stečevinom Europske unije jedan je od najvažnijih zahtjeva Sporazuma o stabilizaciji i pridruživanju (SSP), kao ključnog instrumenta pristupanja Republike Hrvatske u punopravno članstvo Europske unije.*
Učinkovita interakcija tehničkog zakonodavstva, mjeriteljstva, standardizacije i akreditacije unutar koherentnog sustava infrastrukture kvalitete preduvjet je ostvarivanja sigurnosti proizvoda i usluga te zaštite ljudi i okoliša.
U radu je prikazana važnost infrastrukture kvalitete za monitoring kvalitete zraka te zaštitu zraka i općenito okoliša.U kontekstu postojeće prakse u Republici Hrvatskoj, specijalni naglasak je dan na problematiku i važnost akreditacije ispitnih i umjernih laboratorija čija je djelatnost vezana uz zaštitu zraka.

Ključne riječi: *Infrastruktura kvalitete, harmonizacija zakonodavstva, monitoring zraka, akreditacija*

QUALITY INFRASTRUCTURE AND AIR PROTECTION

Abstract: *Harmonization of quality infrastructure and technical legislative with European acquis communautaire is among the most important stipulations in Stabilization and Association Agreement (SAA), which is the key instrument of Croatian accession to a full-fledged membership of European Union.*
Efficient interaction of technical legislative, metrology, standardization and accreditation within the coherent system of quality infrastructure is prerequisite for safe products and services as well as for protection of humans and environment.
In this paper is discussed the importance of quality infrastructure for air quality monitoring and air protection as well as for environmental protection in general. In the context of existing practice in Republic of Croatia special accent has been put on issues and importance of accreditation of calibration and testing laboratories dealing with air protection.

Keywords: *Quality infrastructure, harmonization of legislative, air monitoring, accreditation.*

---

[1] Z. Franić, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb, Hrvatska
[2] S. Galjanić, Hrvatska akreditacijska agencija

UVOD

Suvremeni globalizacijski procesi svjetskog gospodarstva danas se gotovo isključivo baziraju na infrastrukturi kvalitete. Taj novi termin u međunarodnim riječnicima odnosi se na mjeriteljstvo, standardizaciju, ispitivanje, upravljanje kvalitetom i ispitivanje sukladnosti, što uključuje akreditaciju i certifikaciju. Prijašnja engleska kratica za kombinaciju navedenih elemenata infrastrukture kvalitete bila je MSTQ (*Metrology, Standardization, Testing and Quality Assurance*). Proizvođači i potrošači širom svijeta svakodnevno se služe pojedinim komponentama infrastrukture kvalitete, a da toga nisu niti svjesni. Dobra infrastruktura kvalitete uvjet je napretka gospodarstva, otvaranja novih radnih mjesta, a onda i ostvarivanja većeg društvenog blagostanja. Pokazalo se također da one društvene zajednice, odnosno države s učinkovitim javnim strukturama, posebice onim koje se odnose na infrastrukturu kvalitete, mogu bolje artikulirati i promicati interese svoga građanstva u kompleksnom kolopletu međunarodne politike. Primjer za to svakako jest Europska unija. Posljedično, uspostavljanje uvjeta za učinkovitu interakciju tehničkog zakonodavstva (tehnički propisi), mjeriteljstva, standardizacije i akreditacije unutar koherentnog sustava infrastruktiure kvalitete jest osnovni zadatak svake učinkovite zakonodavne i izvršne vlasti s ciljem osiguravanja sigurnosti proizvoda i usluga, zaštite okoliša i, što je najvažnije, zaštite zdravlja ljudi. Ne iznenađuje stoga što se jedan od najvažnijih segmenata Sporazuma o stabilizaciji i pridruživanju (SSP), kao instrumenta pristupanja Republike Hrvatske u punopravno članstvo Europske unije (NN 14/2001, 14/2002 i 1/2005) odnosi na usklađivanje tehničkog zakonodavstva. Prema članku 73. SSP-a, Hrvatska se obvezala da će promicati uporabu tehničkih propisa Zajednice i europskih normi te postupaka ispitivanja i ocjene sukladnosti, kao i poticati razvoj infrastrukture kvalitete.

AKREDITACIJA LABORATORIJA

U infrastrukturi kvalitete ključnu ulogu ima akreditacija. Akreditacija laboratorija je formalno priznavanje osposobljenosti laboratorija da obavlja određena ispitivanja ili određene vrste ispitivanja. Akreditaciju dodjeljuje nezavisno akreditacijsko tijelo koje i samo mora vlastitom akreditacijom dokazati svoju osposobljenost. Za razliku od certifikacije, kojom se potvrđuje sukladnost sa zahtjevima specificiranim u nekoj normi, npr. HRN ISO 9000 koja se odnosi na sustav upravljanja, akreditacija je sredstvo za uspostavu povjerenja u ukupnu osposobljenost laboratorija za provedbu ispitivanja iz područja akreditacije. Glavne karakteristike akreditacije jesu:

- priznavanje tehničke kompetencije,
- u pravilu vrlo specifično područje akreditacije,
- ocjenjuje se osoblje, vještine i znanje, oprema i provedba postupaka ispitivanja,
- ocjenu vode tehnički visokokompetentni ocjenitelji (tzv. auditori, engl.: *assessors*),
- ocjenjuje se i sustav upravljanja kvalitetom,
- akreditacija može uključivati i provedbu specifičnih testova npr. interkomparacije, međulaboratorijska ispitivanja, mjeriteljske audite i sl.

Valja napomenuti da je sustav akreditacije dobrovoljno područje te svaki subjekt sam procjenjuje hoće li mu to donijeti određenu tržišnu prednost. No, sve se mijenja onoga

časa kada zahtjev za akreditacijom uđe u neki zakonski akt. Primjer jest Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva koje je u Pravilniku o izdavanju dozvole ili suglasnosti za obavljanje djelatnosti praćenja kakvoće zraka i praćenja emisija u zrak iz stacionarnih izvora (NN 79/2006) uvjetovalo da uvjete za praćenje kakvoće zraka ili emisija u zrak iz stacionarnih izvora ispunjavaju samo one pravne osobe kojima je od nacionalnog akreditacijskog tijela prema zahtjevu norme HRN EN ISO/IEC 17025 izdana potvrda o stručno-tehničkoj osposobljenosti, odnosno o akreditaciji za praćenje kakvoće zraka ili emisija u zrak iz stacionarnih izvora. Ta norma utvrđuje opće zahtjeve za osposobljenost za provođenje ispitivanja i/ili umjeravanja, uključujući i uzorkovanje. Obuhvaća ispitivanja i umjeravanja koja se provode uporabom normiranih metoda, nenormiranih metoda i metoda koje je razvio laboratorij.

Akreditacija na taj način postaje i međunarodno priznato sredstvo za osiguranje povjerenja u rad institucija, kojima je državna uprava dala ovlast ispitivanja, mjerenja, certifikaciju i inspekciju, s ciljem zaštite javnih interesa.

Ključna i inherentna vrijednost akreditacije laboratorija jest da ispitivanje jednom provedeno na uzorku ili fizičkom artefaktu u nekom akreditiranom laboratoriju određene države mora unutar mjerne nesigurnosti odgovarati ispitivanju provedenom u bilo kojem drugom akreditiranom laboratoriju na svijetu. Odnosno, kako se na sve akreditirane laboratorije na svijetu primjenjuju ista stroga pravila i zahtjevi, time se stvara povjerenje u cijeli akreditacijski proces, osiguravajući da rezultati akreditiranih laboratorija budu globalno prihvaćeni u zemljama koje su potpisnice ILAC (*International Laboratory Accreditation Cooperation*) Sporazuma (ILAC, 2001).

PREDUVJETI ZA AKREDITACIJU

Svaki laboratorij ili organizacija koja se želi akreditirati mora zadovoljiti slijedeće preduvjete:

1. Definirati i dokumentirati ispitne metode i procedure kojima se služi,
2. Ispitne metode i procedure moraju biti primjerene za uporabu i moraju davati ispravne i točne rezultate.
3. Metode i procedure moraju biti validirane kako bi se osigurala točnost i preciznost.
4. Mora osigurati ispravnu opremu, potrošni materijal te ostale resurse, sredstva i postrojenja potrebna za provođenje tih metoda i procedura.
5. Zadovoljavanje adekvatnih postupaka umjeravanja opreme kako bi se osiguralo ispravno provođenje ispitnih metoda i procedura
6. Sva mjerenja moraju biti sljediva do nacionalnih i/ili međunarodnih standarda.
7. Moraju postojati i primjenivati se učinkovite procedure osiguravanja kvalitete
8. Moraju postojati procedure i moraju se provoditi interni auditi i procedure za sustavne preglede dokumentacije i ispitnih metoda i procedura
9. Mora postojati sustav za upravljanje žalbama, identifikaciju nesukladnih usluga i provedbu popravnih i preventivnih radnji.
10. Osoblje mora biti tehnički osposobljeno za provođenje ispitivanja i to na znanstveno utemljen način i u skladu s etičkim načelima.
11. Osoblje mora razumjeti znanstvene principe na kojima se baziraju metode ispitivanja i odgovarajuće procedure kao i sva ograničenja.

12. Osoblje mora biti ospoobljeno za rješavanje bilo kakvih tehničkih problema koje mogu proizaći iz ispitnih metoda i procedura
13. Uprava laboratorija, odnosno organizacije koja se želi akreditirati, kao i uspostavljeni sustav upravljanja kvalitetom moraju podupirati kvalitetu u svakodnevnom radu.

Vrlo važan zahtjev norme HRN EN ISO/IEC 17025:2007 jest određivanje mjernih nesigurnosti. Državni zavod za normizaciju i mjeriteljstvo (DZNM) je još godine 1995. izdao upute za iskazivanje mjerne nesigurnosti (DZNM, 1995), a od niza drugih publikacija vezanih uz tu problematiku svakako valja spomenuti i materijale koje je izdao EURACHEM (EURACHEM, 2000).
Kako bi se osiguralo da se provjera gore navedenih aspekata provodi u skladu s odgovarajućim standardom (normom), akreditacijsko tijelo mora osigurati tim ocjenitelja s ekspertnim tehničkim znanjem predmetne ispitne ili mjerene metodologije za koju laboratorij želi dobiti akreditaciju. Akreditacijsko tijelo također mora imati osoblje sa usvojenim specifičnim znanjima politika i praksi vezanih uz djelatnost akreditacijskog tijela kao i sustava upravljanja u laboratoriju koji se želi akreditirati.
Također, valja napomenuti da akreditacijsko tijelo i njegovi ocjenitelji ne smiju biti u bilo kakvom sukobu interesa te da mora imati osiguran dovoljan broj školovanih i kompetentnih ocjenitelja i eksperata za provođenje postupka ocjene osposobljenosti odnosno akreditacije.

OSIGURAVANJE KVALITETE PRAĆENJA KAKVOĆE ZRAKA

Osiguravanje kvalitete u djelatnostima vezanim uz praćenja kakvoće zraka i upravljanje kvalitetom zraka kroz program nacionalnog monitoringa najuže je povezana s kvalitetom i sljedivosti pripadnih mjerenja. S tim su ciljem na nacionalnoj, odnosno europskoj razini razvijeni određeni alati kao što su: definicije prioritetnih polutanata za koje treba uspostaviti monitoring, definirane granične vrijednosti i dokumentirani standardi.
Osiguranje kvalitete mjerenja pojedinih polutanata postiže se i dokazuje sudjelovanjem u tzv. MQA (*Measurement Quality Assurance*) interkomparacijskim programima i mjerenjima (*Intercomparisons*), kružnim ispitivanjima (*Round Robin Tests*) i ispitivanjima osposobljenosti (*Proficiency Testing*). Takvi programi procjenjuju pogodnost određene procedure, prostorije i opremu, kao i periodičke akcije provjere cjelokupne osposobljenosti. Naročita se pažnja posvećuje sudjelovanju laboratorija u interkomparacijskin programima i testovima. Vezano uz područje kakvoće zraka njih primjerice organiziraju Međunarodna zdravstvena organizacija (WHO), Joint Research Centre Europske unije, Međunarodna agencija za atomsku energiju (IAEA) i dr.

ZAHTJEVI ZA OSPOSOBLJENOST LABORATORIJA

Laboratorij koji želi biti akreditiran mora u postupku ocjene osposobljenosti za provedbu zatraženih ispitivanja zadovoljiti zahtjeve norme HRN EN ISO/IEC 17025:2007. Ti se zahtjevi odnose na zahtjeve na upravljanje i na tehničke zahtjeve.
Zahtjevi na upravljanje opisani su u poglavlju 4. i odnose se na sustav upravljanja kvalitetom u laboratoriju. Navedeni zahtjevi temelje se na odrednicama normi ISO 9001 i ISO 9002, a prilagođeni su specifičnim djelatostima ispitnih i umjernih laboratorija.

Zahtjevima na upravljanje obuhvaćeni su *organizacija* (tehnička uprava, odgovornosti za djelatnost laboratorija), *sustav kvalitete* (politika, ciljevi sustava kvalitete, upravljanje dokumentima), *postupak ugovaranja* (uključene odgovorne osobe iz laboratorija), *nabava* (npr. kemikalije, referencijske tvari, umjeravanje, servisiranje opreme), *nesukladan rad* (postupanje u slučaju da se utvrdi da rad ili rezultati nisu u skladu s vlastitim pravilima), *popravne i preventivne radnje* (otklanjanje uzroka nesukladnosti i prevencija njihovog pojavljivanja), *unutrašnje ocjene* (interna provjera svih zahtjeva norme), *upravina ocjena* (ocjena funkcioniranja sustava od strane najviše uprave laboratorija)
Tehničkim zahtjevima opisanim u poglavlju 5. obuhvaćeno je *osoblje* (osposobljenost, odgovornosti, ciljevi i planovi obuke), *prostor* (prikladnost, izvori energije, kontroliran pristup), *metode ispitivanja* (normirane/nenormirane, validacija, procjena mjerne nesigurnosti), *oprema* (raspoloživost, ispravnost, odgovornosti za rukovanje), *mjerna sljedivost* (umjeravanje u osposobljenim umjernim laboratorijima), *uzorkovanje* (planovi i postupci, statističke metode, zapisi), *rukovanje uzorcima* (prijevoz, prijem, označavanje, distribucija, skladištenje, čuvanje), *osiguranje kvalitete rezultata ispitivanja* (međulaboratorijska ispitivanja, referencijske tvari, ponovljena ispitivanja, kontrolne karte), *prikazivanje rezultata* (ispitni izvještaj, mišljenja i tumačenja, izmjene izvještaja).

SEKTORSKI ODBORI HRVATSKE AKREDITACIJSKE AGENCIJE

Kako bi se u radu Hrvatske akreditacijske agencije osigurala uravnotežena zastupljenost predstavnika tijela za ocjenu sukladnosti, proizvodnih tvrtki i korisnika njihovih proizvoda i usluga, u skladu sa Statutom HAA, ravnatelj HAA-a donosi odluke o osnivanju stručnih odbora, njihovom sastavu i sadržaju rada. Upravo je u tijeku poziv svim zainteresiranim stručnjacima u Republici Hrvatskoj na iskaz interesa za rad u sektorskim odborima Hrvatske akreditacijske agencije, uključujući i Sektorski odbor za laboratorije.
Područje rada Odbora jest sudjelovanje u rješavanju tehničkih pitanja povezanih s funkcioniranjem sustava akreditacije ispitnih i umjernih laboratorija. Osnovne zadaće Odbora jesu:

- podrška HAA-u u implementaciji HRN EN ISO/IEC 17025 i HRN EN ISO 15189 kao i drugih norma od važnosti za ispitne i umjerne laboratorije,
- sudjelovanje u izradi dokumenata (pravila, uputa, obrazaca i sl.) koji služe kao pomoć ocjeniteljima i laboratorijima za implementaciju pojedinih zahtjeva HRN EN ISO/IEC 17025 i HRN EN ISO15189 te drugih s njima povezanih norma,
- sudjelovanje u izradi kvalifikacijskih kriterija i programa izobrazbe ocjenitelja,
- sudjelovanje u izradi kriterija koji se odnose na međulaboratorijska poredbena ispitivanja (PT/ILC/EQA sheme),
- praćenje rada odgovarajućih Tehničkih odbora Hrvatskog zavoda za norme (HZN) i Odbora za laboratorije Europske suradnje na akreditaciji *(EA Laboratory Committee).*

Zbog značaja i kompleksnosti problematike zaštite zraka bilo bi važno i poželjno da se u rad Sektorskog odbora za laboratorije uključe i relevatni stručnjaci koji se znanstveno ili profesionalno bave tom problematikom. Poziv je dostupan na Web stranicama Hrvatske akreditacijske agencije na adresi <http://www.akreditacija.hr>.

STANJE AKREDITACIJE U REPUBLICI HRVATKOJ

Sustav akreditacije u Republici Hrvatskoj uspostavljen je i razvijen u Državnom zavodu za normizaciju i mjeriteljstvo - Nacionalnoj službi za ovlašćivanje (DZNM-NSO) u skladu s tadašnjim Zakonom o normizaciji (NN 55/1996). Prvi postupci akreditacije provedeni su tijekom 1997. godine, a u 1998. godini dodijeljene su prve ovlasnice (akreditacijske potvrde).
Pristupanjem Hrvatske Svjetskoj trgovinskoj organizaciji (WTO) i sklapanjem Sporazuma o stabilizaciji i pridruživanju (SSP) s EU 2001. godine (NN 14/2001, 14/2002 i 1/2005), Hrvatska je preuzela i obvezu usklađivanja svog zakonodavstva u području tehničkih propisa, normizacije, ocjene sukladnosti akreditacije i mjeriteljstva s tehničkom regulativom EU. U postupku usklađivanja, a u skladu s Nacionalnim programom RH za pridruživanje EU, u 2003. godini stupili su na snagu osnovni zakoni kojima se na usklađen način obrađuju navedena područja, među kojima je i Zakon o akreditaciji (NN 158/2003).
Uredbom Vlade (NN 158/2004) definirana je uspostava nezavisnog akreditacijskog tijela, Hrvatske akreditacijske agencije (HAA), kao javne ustanove. Nova ustanova nastavila je s djelatnostima na akreditaciji koje je do tada provodio DZNM-NSO.
Od 1999. godine DZNM-NSO ima status pridružene članice EA (*European Co-operation for Accreditation*), regionalne organizacije koja okuplja nacionalna akreditacijska tijela europskih zemalja i usklađuje pravila i rad tih tijela na europskoj razini.
Dobivanjem statusa zemlje kandidata za članstvo u EU u lipnju 2004. godine uklonjena je i formalna prepreka za primanje HAA-a u stalno članstvo EA-a. Posljedično, Hrvatska akreditacijska agencija je na zasjedanju Generalne skupštine EA (*European Co-operation for Accreditation*) primljena u punopravno članstvo te organizacije. Postupak, koji uključuje ponovno ocjenjivanje HAA-a od strane nezavisnih ocjenitelja EA-a, je u tijeku.
Osim na regionalnoj (europskoj) razini, HAA sudjeluje u statusu pridružene članice i u radu međunarodne organizacije s područja akreditacije, ILAC (*International Laboratory Accreditation Cooperation*).
Sudjelovanje predstavnika HAA-e u radu tijela EA-a i ILAC-a omogućuju HAA-i brz i kvalitetan transfer usklađenih postupaka i pravila akreditacije na nacionalnu razinu.
Na taj način HAA i njezini rezultati (akreditacijske potvrde) postaju prepoznatljivi i na području izvan Hrvatske čime se ostvaruje osnovna pretpostavka za prepoznatljivost i prihvatljivost izvještaja o ispitivanju koje izdaju laboratoriji akreditirani od strane HAA, a time se izbjegava potreba za ponovnim ispitivanjem.
Hrvatska akreditacijska agencija je do početka srpnja 2007. godine izdala ukupno 88 akreditacija. Struktura je slijedeća: 56 ispitnih laboratorija, 8 umjernih laboratorija, 11 certifikacijskih organizacija i 13 inspekcijskih tijela.
Vezano uz problematiku zaštite zraka, u postupku akreditacije prema normi HRN EN ISO/IEC 17025 je 17 laboratorija i to kako slijedi:

- za praćenje emisija onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora (7).
- za praćenje kakvoće zraka (3).
- za oba područja (7).

U postupku ocjenjivanja stručno tehničke osposobljenosti za zrak je 6 laboratorija:

- za praćenje emisija onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora (3),
- za praćenje kakvoće zraka (3).

ZAKLJUČAK

U Republici Hrvatskoj još niti jedan ispitni ili umjerni laboratorij koji se bavi problematikom zaštite zraka nema formalnu akreditaciju.

U postupku prilagodbe tehničkih propisa koji su na snazi u Hrvatskoj s odgovarajućim propisima Europske Unije treba intenzivirati rad tehničkih odbora Hrvatskog zavoda za norme uključujući i onih koji se odnose na zaštitu zraka.

U postupku dodjele ovlaštenja za rad različitih laboratorija u zakonima propisanim područjima, uključujući i onim koji se bave praćenjem emisija onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora kao i praćenjem kakvoće zraka, Vlada Republike Hrvatske sve više koristi postojeću akreditacijsku infrastrukturu, odnosno usluge Hrvatske akreditacijske agencije, koja je uspostavila i razvija na međunarodnoj razini prepoznatljiv sustav akreditacije laboratorija.

LITERATURA

Hrvatski zavod za norme. HRN EN ISO/IEC 17025:2007 Opći zahtjevi za osposobljenost umjernih i ispitnih laboratorija. Hrvatski zavod za norme, Zagreb, 2007.

International Laboratory Accreditation Cooperation – ILAC. ILAC Mutual Recognition Arrangement. ILAC, 2001. Dostupno na Internetu (zadnji pristup 20. srpnja 2007) na adresi: <http://www.ilac.org/ilacarrangement.html>

Narodne novine. Zakon o potvrđivanju Sporazuma o stabilizaciji i pridruživanju između Republike Hrvatske i Europskih zajednica i njihovih država članica. NN, Međunarodni ugovori 14/2001, 14/2002 i 1/2005. Zagreb: Narodne novine.

Narodne novine. Pravilnik o izdavanju dozvole ili suglasnosti za obavljanje djelatnosti praćenja kakvoće zraka i praćenja emisija u zrak iz stacionarnih izvora. NN 79/2006. Zagreb: Narodne novine.

Narodne novine. Uredba o osnivanju Hrvatske akreditacijske agencije, NN 158/2004. Zagreb: Narodne novine.

Narodne novine. Zakon o akreditaciji. NN 158/2003. Zagreb: Narodne novine.

Narodne novine. Zakon o normizaciji, Narodne novine br. 55/1996. Zagreb: Narodne novine.

EURACHEM. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, EURACHEM/CITAC Guide CG 4, 2nd Ed, 2000.

Državni zavod za normizaciju i mjeriteljstvo. Upute za iskazivanje mjerne nesigurnosti, Državni zavod za normizaciju i mjeriteljstvo, Zagreb, 1995.

PETI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '07
Zadar, 9-13. listopada 2007.

CAPPA

Vađić, V.[1]

KATEGORIZACIJA KAKVOĆE ZRAKA NA PODRUČJU GRADA ZAGREBA PREMA STARIM I NOVIM PROPISIMA

Sažetak: *Do kraja 2005. godine rezultati praćenja kakvoće zraka i kategorizacija okolnog područja, s obzirom na stupanj onečišćenja pojedinog područja, provodili su se prema Zakonu o zaštiti zraka iz 1995. godine i Uredbi o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka. Usvajanjem Zakona o zaštiti zraka 2004. godine i Uredbe o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku, u studenom 2005. godine, od 1. siječnja 2006. godine provodi se kategorizacija kakvoće zraka, prema tim novim, sada važećim propisima. U ovom radu bit će prikazana kategorizacija kakvoće zraka prema starim i novim propisima za mjerno razdoblje od 10 godina (1997. – 2006.), za sumporov dioksid, dušikov dioksid, crni dim i ozon. Za ukupnu taložnu tvar i metale olovo, kadmij i talij u ukupnoj taložnoj tvari rezultati će biti prikazani za interval mjerenja od 1998. do 2006. godine, za metale olovo, kadmij i mangan u PM10 česticama za razdoblje mjerenja od 1999. do 2006. godine te za benzo(a)piren u PM10 česticama za razdoblje mjerenja od 2000. do 2006. godine, jer se praćenje tih onečišćenja u Zagrebu ranije nije provodilo. Kategorizacija gradskog područja s obzirom na onečišćenje zraka sumporovim dioksidom, metalima Pb, Cd i Mn u PM_{10} česticama te metalima Pb, Cd i Tl u ukupnoj taložnoj tvari nije pokazala razliku primjenom starih i novih propisa. Manje razlike zabilježene su pri kategorizaciji okolnog područja s obzirom na crni dim i BaP. Velike razlike u kategorizaciji područja primjenom novih i starih propisa zabilježene su kod dušikova dioksida, ozona i ukupne taložne tvari.*

Ključne riječi: *sumporov dioksid, crni dim, dušikov dioksid, metali u česticama, ukupna taložna tvar*

INTERPRETING AIR QUALITY IN ZAGREB ACCORDING TO THE OLD AND NEW REGULATIONS

Abstract: *Until the end of 2005, the results of air quality monitoring were interpreted and categorised according to the 1995 Croatian Air Protection Act and the Ordinance on Recommended and Limit Air Quality Values (1996).*
Since 1 January 2006, these have been replaced by the new Air Protection Act (2004) and the Regulation on Limit Values of Pollutants in Ambient Air (2005).

[1] V. Vađić, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb, HRVATSKA

This paper compares air quality categorisation according to the old and new regulations in respect to sulphur dioxide, black smoke, nitrogen dioxide, metals in total suspended particulate from 1997 to 2006, ozone and metals in PM_{10} particles from 1999 to 2006, total deposited matter and metals in it from 1998 to 2006, and benzo(a)pyrene from 2000 to 2006. No changes have occurred in the categorization of air quality in Zagreb area in respect to sulphur dioxide and metals in total deposited matter. Small differences have been observed in respect to black smoke and benzo(a)pyrene and significant differences in respect to nitrogen dioxide, ozone and total deposited matter.

Keywords: *sulphur dioxide, black smoke, nitrogen dioxide, metals in particles, total deposited matter*

UVOD

Interpretacija izmjerenih i statistički obrađenih podataka dobivenih praćenjem kakvoće zraka provodi se prema važećim propisima u vrijeme provođenja monitoringa.
U bivšoj državi (SFRJ) nije bio donesen savezni zakon o zaštiti zraka. Pojedine republike nisu mogle donjeti svoje republičke zakone bez saveznog zakona pa je bilo velikih poteškoća u interpretaciji izmjerenih rezultata.
Analize prvih petogodišnjih rezultata praćenja kakvoće zraka krajem šezdesetih godina u Zagrebu pokazale su da je onečišćenje zraka kritično i služile su kao podloga za donošenje Odluke o mjerama za zaštitu zraka od zagađenja produktima sagorijevanja, 1971. godine (Odluka, 1971). Kako Odlukom nisu bili obuhvaćeni proizvodni pogoni, površinski izvori i promet, 1978. godine donesena je u Zagrebu II Odluka o zaštiti zraka od onečišćenja u kojoj su bile sadržane sve dopune, kao i strategija sprječavanja i suzbijanja onečišćenja zraka, te posebne mjere u kritičnim situacijama (Odluka, 1978).
Po uzoru na Zagreb i drugi hrvatski gradovi donjeli su lokalne odluke: Rijeka 1977., Karlovac i Osijek 1978., Split 1982., Pula i Sisak 1984., Šibenik 1987., Labin 1990. i Pazin 1994. Ove su odluke, uz ranije navedene elemente, sadržavale još i specifične odredbe s obzirom na značajke područja. Primjena mjera za zaštitu zraka, donesenih u odlukama, doprinjela je padajućem trendu mjerenih onečišćenja u većini gradova, a posebno u Zagrebu.
Konačno je, nakon uspostavljanja hrvatske države i Državne uprave za zaštitu okoliša, 1995. godine donesen Zakon o zaštiti zraka (Zakon, 1995), a postupno se donose i popratni propisi kao što je Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka 1996. (Uredba, 1996).
Kako je Republika Hrvatska postala zemlja kandidat za ulazak u europsku uniju (EU), došlo je do usaglašavanja propisa u Republici Hrvatskoj s onima u EU. 16. prosinca 2004. godine donesen je novi Zakon o zaštiti zraka (Zakon, 2004), a 9. studenog 2005. Uredba o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku (Uredba, 2005). Rezultati praćenja onečišćenja zraka u Republici Hrvatskoj interpretiraju se prema tim propisima od 1. siječnja 2006. godine. Rezultati mjerenja do i u 2005. godini interpretirani su prema starim propisima.
U novom Zakonu o zaštiti zraka i Uredbi o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku uvedeni su novi pojmovi: granična vrijednost (GV) i tolerantna vrijednost (TV).

- ***granična vrijednost (GV)*** - granična razina onečišćenosti ispod koje, na temelju znanstvenih spoznaja, ne postoji, ili je najmanji mogući, rizik štetnih učinaka na ljudsko zdravlje i/ili okoliš u cjelini i jednom kada je postignuta ne smije se prekoračiti
- ***tolerantna vrijednost (TV)*** - granična vrijednost uvećana za granicu tolerancije.

Prema razinama onečišćenosti, s obzirom na propisane granične vrijednosti i tolerantne vrijednosti, utvrđuju se sljedeće kategorije kakvoće zraka:

I kategorija - čisti ili neznatno onečišćeni zrak: nisu prekoračene granične vrijednosti kakvoće zraka – GV niti za jednu onečišćujuću tvar;

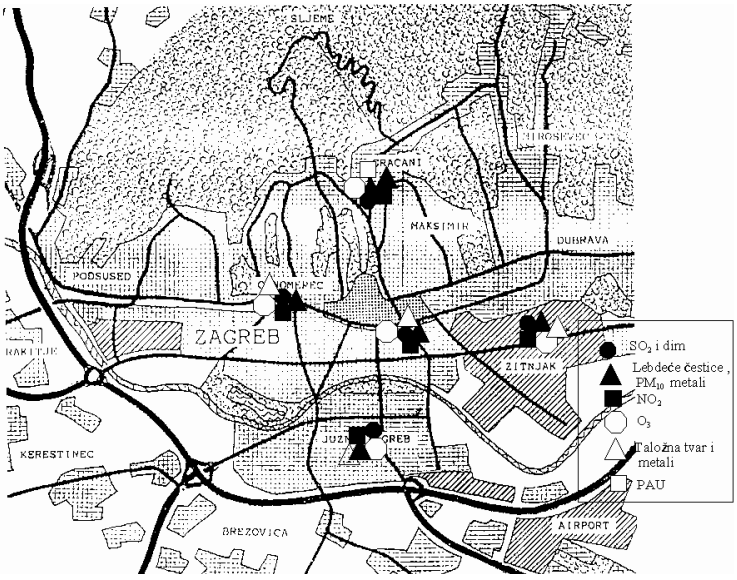
II kategorija - umjereno onečišćen zrak: prekoračene su granične vrijednosti kakvoće zraka (GV) za jednu ili višeonečišćujućih tvari, a nisu prekoračene tolerantne vrijednosti (TV) niti za jednu onečišćujuću tvar;

III kategorija - prekomjerno onečišćen zrak: prekoračene su tolerantne vrijednosti kakvoće zraka (TV) za jednu ili više onečišćujućih tvari.

U ovom radu bit će prikazana kategorizacija kakvoće zraka u Zagrebu prema starim i novim propisima za mjerno razdoblje od 10 godina (1997. – 2006.), za sumporov dioksid, dušikov dioksid i crni dim, za ozon od 1999. do 2006., za ukupnu taložnu tvar i metale olovo, kadmij i talij u ukupnoj taložnoj tvari rezultati će biti prikazani za interval mjerenja od 1998. do 2006. godine, za metale olovo, kadmij i mangan u ukupnim lebdećim česticama za razdoblje mjerenja od 1997. do 2005. godine, za metale olovo, kadmij i mangan u PM_{10} česticama za razdoblje mjerenja od 1999. do 2006. godine te za benzo(a)piren u PM_{10} česticama za razdoblje mjerenja od 2000. do 2006. godine, jer se praćenje tih onečišćenja u Zagrebu ranije nije provodilo.

UZORAK I METODA

Praćenje kakvoće zraka provodi se u Zagrebu na pet mjernih postaja smještenih u centru grada te u njegovom sjevernom, južnom, istočnom i zapadnom dijelu. Položaj mjernih postaja prikazan je na slici 1.



Slika 1 – Položaj mjernih postaja

Mjerenja se provode standardnim metodama ili metodama koje provjereno daju odgovarajuće rezultate.

REZULTATI I DISKUSIJA

Sumporov dioksid

U tablici 1 prikazani su sumarni rezultati koncentracija sumporova dioksida od 1997. do 2006. godine na svih pet mjernih postaja. U tablici je prikazan broj podataka (N), obuhvat podataka (OP) u %, srednja godišnja vrijednost (C), 98. percentil (C_{98}), maksimalna srednja dnevna vrijednost (C_M) i broj dana kada je došlo do prekoračenja GV prema Uredbi iz 2005. godine.
U tablici 2 prikazana je kategorizacija zagrebačkog područja s obzirom na stupanj onečišćenja zraka sa SO_2 prema staroj Uredbi i novoj Uredbi.
Dobiveni podaci pokazuju da srednja godišnja vrijednost nije prelazila 50 μg m^{-3}, što je PV po staroj i GV po novoj Uredbi. 98. percentil bio je manji od PV_{98}, a ni jedne godine niti na jednoj mjernoj postaji nije izmjereno više od tri C_M većih od 125 μg m^{-3}.
U razdoblju 1997. – 2006. godine kakvoća okolnog zraka je s obzirom na SO_2 bila I kategorije kakvoće na svim mjernim postajama.

Tablica 1. Sumarni rezultati koncentracija sumporova dioksida (μg/m^3) od 1997. do 2006. godine

Lokacija postaje	Godine	N	OP (%)	C	C_{98}	C_M	Broj dana prekoračenja 125 μg/m^3
Centar	1997.	341	93,4	27	102	140	2
	1998.	348	95,3	29	69	477	2
	1999.	354	97,0	32	67	81	
	2000.	364	99,5	29	60	83	
	2001.	360	98,6	26	54	97	
	2002.	363	99,4	31	66	84	
	2003.	356	97,5	12	28	40	
	2004.	361	98,6	12	33	43	
	2005.	351	96,2	8	27	51	
	2006.	365	100,0	6	20	48	
Sjever	1997.	342	93,7	42	108	154	3
	1998.	347	95,1	45	94	113	
	1999.	358	98,1	41	79	110	
	2000.	364	99,5	38	77	110	
	2001.	364	99,7	36	73	103	
	2002.	364	99,7	39	81	89	

Lokacija postaje	Godine	N	OP (%)	C	C_{98}	C_M	Broj dana prekoračenja 125 µg/m^3
Sjever	2003.	362	99,2	2	5	6	
	2004.	358	97,8	1	5	15	
	2005.	364	99,5	1	3	5	
	2006.	365	100,0	1	3	7	
Zapad	1997.	334	91,5	33	90	150	1
	1998.	341	93,4	39	100	157	2
	1999.	335	91,8	41	95	122	
	2000.	364	99,5	35	81	140	1
	2001.	363	99,5	31	59	74	
	2002.	364	99,7	30	61	72	
	2003.	362	99,2	10	26	32	
	2004.	361	98,6	5	15	20	
	2005.	357	97,8	4	12	26	
	2006.	365	100,0	2	10	31	
Istok	1997.	343	94,0	29	110	290	3
	1998.	345	94,5	24	65	119	
	1999.	355	97,2	31	82	108	
	2000.	354	96,7	19	49	113	
	2001.	271	74,2	15	40	48	
	2002.	348	95,3	17	41	93	
	2003.	352	96,4	11	66	119	
	2004.	362	98,9	3	11	12	
	2005.	354	96,7	3	14	25	
	2006.	365	100,0	3	13	19	
Jug	1997.	331	90,7	11	37	85	
	1998.	314	86,0	16	44	70	
	1999.	333	91,2	21	52	117	
	2000.	339	92,6	19	45	99	
	2001.	347	95,1	16	39	62	
	2002.	357	97,8	13	33	65	
	2003.	350	95,9	9	28	39	
	2004.	353	96,4	4	15	25	
	2005.	353	96,7	4	23	51	
	2006.	350	95,9	3	18	33	

Tablica 2. Kategorizacija zagrebačkog područja s obzirom na stupanj onečišćenja zraka sumporovim dioksidom prema staroj i novoj Uredbi

Stara Uredba			
Godine	**I kategorija C<PV**	**II kategorija PV<C<GV**	**III kategorija C>GV**
1997.	▲ ● ▼ ■ ❍		
1998.	▲ ● ▼ ■ ❍		
1999.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2000.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2001.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2002.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2003.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2004.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2005.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2006.	▲ ● ▼ ■ ❍		
Nova Uredba			
Godine	**I kategorija C<GV**	**II kategorija GV<C<TV**	**III kategorija C>TV**
1997.	▲ ● ▼ ■ ❍		
1998.	▲ ● ▼ ■ ❍		
1999.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2000.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2001.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2002.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2003.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2004.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2005.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2006.	▲ ● ▼ ■ ❍		

▲ – centar ● – sjever ▼ – zapad ■ – istok ❍ – jug

Crni dim

U tablici 3 prikazani su sumarni rezultati koncentracija crnog dima izmjereni u razdoblju 1997. – 2006. godine. U tablici je prikazan broj podataka (N), obuhvat podataka (OP) u %, srednja godišnja vrijednost (C), 98. percentil (C_{98}), maksimalna srednja dnevna vrijednost (C_M). U novoj Uredbi (6) za dim nije dan broj dana kada može doći do prekoračenja GV, već samo GV za srednju godišnju vrijednost.

U tablici 4 prikazana je kategorizacija zagrebačkog područja s obzirom na stupanj onečišćenja zraka crnim dimom prema staroj Uredbi i novoj Uredbi.
Dobiveni rezultati pokazuju da su srednje godišnje vrijednosti bile niže od 50 μg m^{-3} tijekom cijelog intervala praćenja, na svim mjernim postajama.
U zapadnom dijelu grada, 1998. godine, 98. percentil bio je viši od 125 μg m^{-3} i iznosio je 131 μg m^{-3}. Prema staroj Uredbi te je godine okolni zrak u zapadnom dijelu grada bio II kategorije kakvoće, dok je u ostalim dijelovima grada bio I kategorije kakvoće.
Kako u novoj Uredbi za crni dim nije dan broj dana koji C_M ne smije prelaziti, prema novoj Uredbi okolni zrak je s obzirom na crni dim bio I kategorije kakvoće tijekom cijelog razdoblja mjerenja, na svim mjernim postajama.

Tablica 3. Sumarni rezultati koncentracija dima (μg/m^3) od 1997. do 2006. godine

Lokacija postaje	Godine	N	OP (%)	C	C_{98}	C_M
Centar	1997.	336	92,1	23	52	91
	1998.	328	89,9	26	86	134
	1999.	351	96,2	22	72	114
	2000.	361	98,6	29	87	132
	2001.	358	98,1	29	71	102
	2002.	359	98,4	25	66	94
	2003.	359	98,4	25	57	89
	2004.	365	99,7	22	68	113
	2005.	365	100,0	33	107	182
	2006.	363	99,5	35	79	124
Sjever	1997.	340	93,2	27	68	95
	1998.	334	91,5	11	44	74
	1999.	355	97,3	8	28	48
	2000.	358	97,8	9	31	57
	2001.	361	98,9	8	25	38
	2002.	361	98,9	6	21	38
	2003.	357	97,8	8	25	44
	2004.	362	98,9	9	26	44
	2005.	364	99,7	12	38	87
	2006.	365	100,0	19	75	123
Zapad	1997.	328	89,7	27	92	141
	1998.	336	92,1	36	131	186
	1999.	338	92,6	41	110	143

Lokacija postaje	Godine	N	OP (%)	C	C_{98}	C_M
Zapad	2000.	363	99,2	42	110	208
	2001.	360	98,6	39	108	136
	2002.	363	99,5	33	79	121
	2003.	364	99,7	34	93	137
	2004.	365	99,7	27	75	115
	2005.	365	100,0	35	95	137
	2006.	364	99,7	38	95	141
Istok	1997.	332	91,0	30	87	109
	1998.	338	92,6	23	82	105
	1999.	356	97,5	16	70	105
	2000.	354	96,7	24	75	130
	2001.	269	73,7	18	66	95
	2002.	345	94,5	25	83	138
	2003.	356	97,5	23	82	114
	2004.	365	99,7	14	45	90
	2005.	364	99,7	18	60	104
	2006.	354	97,0	26	85	145
Jug	1997.	339	92,9	26	81	96
	1998.	313	83,0	23	80	150
	1999.	333	91,2	15	40	67
	2000.	348	95,1	25	88	135
	2001.	350	95,9	24	64	127
	2002.	358	98,1	22	76	135
	2003.	354	97,0	28	86	107
	2004.	364	99,5	24	73	99
	2005.	364	99,7	26	92	109
	2006.	351	96,2	25	62	104

Tablica 4. Kategorizacija zagrebačkog područja s obzirom na stupanj onečišćenja zraka crnim dimom prema staroj i novoj Uredbi

Stara Uredba			
Godine	**I kategorija C<PV**	**II kategorija PV<C<GV**	**III kategorija C>GV**
1997.	▲ ● ▼ ■ ❍		
1998.	▲ ● ■ ❍	▼	
1999.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2000.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2001.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2002.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2003.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2004.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2005.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2006.	▲ ● ▼ ■ ❍		
Nova Uredba			
Godine	**I kategorija C<GV**	**II kategorija GV<C<TV**	**III kategorija C>TV**
1997.	▲ ● ▼ ■ ❍		
1998.	▲ ● ▼ ■ ❍		
1999.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2000.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2001.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2002.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2003.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2004.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2005.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2006.	▲ ● ▼ ■ ❍		

▲ – centar ● – sjever ▼ – zapad ■ – istok ❍ – jug

Dušikov dioksid

Sumarni rezultati koncentracija dušikova dioksida za promatrano razdoblje mjerenja prikazani su u tablici 5. Prikazan je broj podataka (N), obuhvat podataka (OP) u %, srednja godišnja vrijednost (C), 98. percentil (C_{98}), maksimalna srednja dnevna vrijednost (C_M), broj dana u kojima je došlo do prekoračenja GV (80 μg m^{-3}) i broj dana u kojima je došlo do prekoračenja TV (120 μg m^{-3}).

Srednja godišnja vrijednost od 40 μg m^{-3} bila je PV po staroj Uredbi, a sada je GV po novoj Uredbi. Srednja godišnja vrijednost od 60 μg m^{-3} bila je GV po staroj Uredbi, a sada je TV po novoj Uredbi. 98. percentil (PV_{98}) bio je 60 μg m^{-3}, a po novoj Uredbi više od 7 dana u godini ne smije prelaziti GV od 80 μg m^{-3}, što znači da je za 20 μg m^{-3} ublažen propis u novoj Uredbi s obzirom na visoke koncentracije dušikova dioksida. Prema staroj Uredbi tijekom cijelog razdoblja mjerenja okolni zrak je bio II kategorije kakvoće na svim mjernim postajama, jer je dolazilo do prelaska PV.
Ako se promatra kategorizacija okolnog područja s obzirom na NO_2, vidi se (tablica 6) da je veći dio mjernih postaja prema novoj Uredbi u I kategoriji kakvoće.

Tablica 5. Sumarni rezultati koncentracija dušikova dioksida (μg/m^3) od 1997. do 2006. godine

Lokacija postaje	Godine	N	OP (%)	C	C_{98}	C_M	Broj dana prekoračenja 80	Broj dana prekoračenja 120
Centar	1997.	356	97,5	43	81	134	8	2
	1998.	349	95,6	46	104	182	15	4
	1999.	358	98,1	43	76	98	5	
	2000.	364	99,5	44	74	106	6	
	2001.	364	99,7	44	80	127	8	1
	2002.	363	99,5	45	82	99	13	
	2003.	364	99,7	51	95	127	14	3
	2004.	365	99,7	50	89	133	16	2
	2005.	365	100,0	46	79	89	7	
	2006.	362	99,2	46	77	123	4	1
Sjever	1997.	355	97,3	39	75	121	7	1
	1998.	350	95,9	41	84	126	8	1
	1999.	357	97,8	40	71	231	4	1
	2000.	365	99,7	40	68	101	3	
	2001.	365	100,0	38	67	139	2	1
	2002.	365	100,0	38	71	83	2	
	2003.	364	99,7	45	84	105	13	
	2004.	366	100,0	40	80	122	8	1
	2005.	363	99,5	45	78	103	7	
	2006.	365	100,0	46	81	118	10	

Lokacija postaje	Godine	N	OP (%)	C	C_{98}	C_M	Broj dana prekoračenja 80	Broj dana prekoračenja 120
Zapad	1997.	356	97,5	35	74	213	4	1
	1998.	349	95,6	37	81	129	7	2
	1999.	358	98,1	35	67	81	1	
	2000.	365	99,7	38	76	101	4	
	2001.	362	99,2	42	85	178	9	2
	2002.	364	99,7	39	76	88	3	
	2003.	360	98,6	45	90	115	11	
	2004.	366	100,0	43	80	125	8	1
	2005.	364	99,7	42	81	106	9	
	2006.	359	98,4	40	74	104	3	
Istok	1997.	351	96,2	37	79	336	7	3
	1998.	349	95,6	38	85	123	10	1
	1999.	358	98,1	35	71	90	3	
	2000.	365	99,7	35	66	90	3	
	2001.	365	100,0	33	67	134	1	1
	2002.	365	100,0	34	72	95	5	
	2003.	362	99,2	36	78	110	7	
	2004.	366	100,0	35	75	103	5	
	2005.	365	100,0	35	74	122	3	1
	2006.	365	100,0	35	71	103	2	
Jug	1997.	354	97,0	36	75	230	5	1
	1998.	348	95,3	40	83	125	11	1
	1999.	358	98,1	38	74	104	6	
	2000.	365	99,7	39	78	149	7	1
	2001.	365	100,0	33	67	134	3	1
	2002.	362	99,2	38	69	87	2	
	2003.	365	100,0	46	88	118	11	
	2004.	366	100,0	39	68	110	3	
	2005.	364	99,7	41	70	88	2	
	2006.	361	98,9	41	71	86	3	

Tablica 6. Kategorizacija zagrebačkog područja s obzirom na stupanj onečišćenja zraka dušikovim dioksidom prema staroj i novoj Uredbi

Stara Uredba			
Godine	**I kategorija C<PV**	**II kategorija PV<C<GV**	**III kategorija C>GV**
1997.		▲ ● ▼ ■ ❍	
1998.		▲ ● ▼ ■ ❍	
1999.		▲ ● ▼ ■ ❍	
2000.		▲ ● ▼ ■ ❍	
2001.		▲ ● ▼ ■ ❍	
2002.		▲ ● ▼ ■ ❍	
2003.		▲ ● ▼ ■ ❍	
2004.		▲ ● ▼ ■ ❍	
2005.		▲ ● ▼ ■ ❍	
2006.		▲ ● ▼ ■ ❍	
Nova Uredba			
Godine	**I kategorija C<GV**	**II kategorija GV<C<TV**	**III kategorija C>TV**
1997.	● ▼ ■ ❍	▲	
1998.		▲ ● ▼ ■ ❍	
1999.	● ▼ ■ ❍	▲	
2000.	● ▼ ■ ❍	▲	
2001.	● ■ ❍	▲ ▼	
2002.	● ▼ ■ ❍	▲	
2003.	■	▲ ● ▼ ❍	
2004.	● ■ ❍	▲ ▼	
2005.	■	▲ ● ▼ ❍	
2006.	▼ ■	▲ ● ❍	

▲ – centar ● – sjever ▼ – zapad ■ – istok ❍ – jug

Ozon

U tablici 7 prikazani su sumarni podaci ozona za razdoblje mjerenja od 1997. do 2006. godine. Prikazan je broj podataka (N), obuhvat podataka (OP) u %, srednja godišnja vrijednost (C), 98. percentil (C_{98}), maksimalna srednja dnevna vrijednost (C_M) i broj dana u kojima je došlo do prekoračenja granične vrijednosti za 24-satni uzorak.
Kod interpretacije rezultata prema Uredbi o ozonu (Uredba-ozon, 2005) ima poteškoća, jer nije usklađena sa Zakonom o zaštiti zraka.

Definicije tolerantne vrijednosti i ciljne vrijednosti u Zakonu i Uredbi o ozonu nisu iste i to treba uskladiti te tablice 1 i 2 iz Uredbe jasno definirati kako ne bi dolazilo do poteškoća u interpretacije rezultata.
Iz tablica 7 i 8 vidi se da je prema staroj Uredbi 2001. godine u centru grada i 2002. godine u njegovom zapadnom dijelu došlo do prelaska PV za 98. percentil (110 μg m^{-3}) te je okolni zrak na te dvije postaje bio II kategorije kakvoće.
Prema novoj Uredbi, ukoliko je srednja dnevna vrijednost jedan dan iznad 110 μg m^{-3}, okolni zrak je II kategorije kakvoće, a ukoliko je više od 7 dana došlo do prelaska vrijednosti od 110 μg m^{-3}, okolni zrak je III kategorije kakvoće.
Dobiveni podaci pokazuju da je prema novoj Uredbi na gotovo pola mjernih postaja, tijekom promatranog razdoblja mjerenja, zrak bio II kategorije kakvoće, a 2001. godine u centru grada i 2002. godine u njegovom zapadnom dijelu bio je III kategorije kakvoće.

Tablica 7. Sumarni rezultati koncentracija ozona (μg/m^3) od 1999. do 2006. godine

Lokacija postaje	Godine	N	OP (%)	C	C_{98}	C_M	Broj dana prekoračenja 110 μg/m^3
Centar	1999.	246	67,4	21	85	90	
	2000.	305	83,6	32	98	194	4
	2001.	339	90,7	26	120	196	8
	2002.	338	92,6	34	100	180	4
	2003.	357	97,8	29	108	163	7
	2004.	359	98,4	21	67	136	2
	2005.	360	98,6	21	57	103	
	2006.	361	98,9	19	64	85	
Sjever	1999.	179	49,0	20	51	62	
	2000.	264	72,3	34	89	126	2
	2001.	258	70,7	24	86	109	
	2002.	255	69,9	39	106	128	5
	2003.	359	98,4	31	83	110	
	2004.	362	99,2	28	68	120	1
	2005.	364	99,7	32	83	468	4
	2006.	344	94,2	26	59	94	
Zapad	1999.	218	59,7	15	47	50	
	2000.	299	72,9	16	75	85	
	2001.	354	97,0	25	99	130	4
	2002.	332	91,0	42	136	145	8
	2003.	347	95,1	23	69	95	

Lokacija postaje	Godine	N	OP (%)	C	C_{98}	C_M	Broj dana prekoračenja 110 µg/m^3
Zapad	2004.	355	97,3	28	94	145	1
	2005.	362	99,2	28	103	107	
	2006.	349	95,6	16	45	60	
Istok	2002.	248	67,9	46	102	103	
	2003.	357	97,8	24	74	93	
	2004.	348	95,3	20	102	103	
	2005.	365	100,0	39	108	129	1
	2006.	345	94,5	28	67	105	
Jug	1999.	160	43,8	17	58	66	
	2000.	311	85,2	7	58	114	1
	2001.	358	98,0	7	29	46	
	2002.	360	98,6	29	84	98	
	2003.	347	95,1	18	71	82	
	2004.	354	97,0	24	79	84	
	2005.	364	99,7	31	92	159	2
	2006.	336	92,1	30	77	118	1

Tablica 8. Kategorizacija zagrebačkog područja s obzirom na stupanj onečišćenja zraka ozonom prema staroj i novoj Uredbi

Stara Uredba			
Godine	**I kategorija C<PV**	**II kategorija PV<C<GV**	**III kategorija C>GV**
1999.	▲ ● ▼ ❍		
2000.	▲ ● ▼ ❍		
2001.	● ▼ ❍	▲	
2002.	▲ ● ■ ❍	▼	
2003.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2004.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2005.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2006.	▲ ● ▼ ■ ❍		

Nova Uredba			
Godine	**I kategorija C<GV**	**II kategorija GV<C<TV**	**III kategorija C>TV**
1999.	● ▼ ❍	▲	
2000.	▼	▲ ● ❍	
2001.	● ❍	▼	▲
2002.	❍	▲ ● ■	▼
2003.	● ▼ ■ ❍	▲	
2004.	■ ❍	▲ ● ▼	
2005.	▲ ▼	● ■ ❍	
2006.	▲ ● ▼ ■	❍	

▲ – centar ● – sjever ▼ – zapad ■ – istok ❍ – jug

Metali u lebdećim česticama

U Zagrebu se 1972. godine započelo s određivanjem ukupnih lebdećih čestica i metala u njima. U Uredbi o PV i GV postojale su preporučene i granične vrijednosti za ukupne lebdeće čestice i za metale Pb, Cd i Mn u njima. Ukupne lebdeće čestice i metali u njima pratili su se na području grada Zagreba do kraja 2005. godine.

Od 1. siječnja 2006. godine na području grada Zagreba, na pet mjernih postaja lokalne mreže, prate se metali u PM_{10} česticama. Na jednoj mjernoj postaji, u sjevernom dijelu grada, PM_{10} čestice pratile su se od 1999. godine i u njima se određivao sadržaj olova, kadmija i mangana. U novoj Uredbi dane su GV za Pb, Cd i Mn u PM_{10} česticama pa se kategorizacija po novoj Uredbi može raditi samo za tu frakciju lebdećih čestica. U Uredbi su dane GV i za arsen i nikal i od 1. siječnja 2007. godine ti se metali također određuju u PM_{10} česticama u lokalnoj mreži grada Zagreba.

U tablici 9 prikazane su srednje godišnje koncentracije Pb, Cd i Mn u ukupnim lebdećim česticama, a u tablicama 10, 11 i 12 kategorizacija okolnog područja s obzirom na mjerene metale prema staroj Uredbi. U novoj Uredbi ne postoji GV za ukupne lebdeće čestice i metale u njima pa se komparacija nije mogla provesti.

U tablici 13 prikazani su sumarni podaci mjerenja metala Pb, Cd i Mn u PM_{10} česticama, na jednoj mjernoj postaji, u sjevernom dijelu grada od 2000. do 2006. godine. U tablicama 14, 15 i 16 prikazana je kategorizacija zagrebačkog područja s obzirom na metale u PM_{10} česticama prema novoj Uredbi.

U staroj Uredbi nisu postojale PV i GV za metale u PM_{10} česticama, već samo za metale u ukupnim lebdećim česticama te se komparacija kategorizacije po starim i novim propisima nije mogla provesti.

Rezultati mjerenja pokazuju da su izmjerene koncentracije metala u ukupnim lebdećim česticama i u PM_{10} česticama posljednjih 10 godina bile niske, na razini I kategorije kakvoće.

Tablica 9. Srednje godišnje koncentracije metala u ukupnim lebdećim česticama od 1997. do 2005. godine na mjernim postajama u Zagrebu

Lokacija postaje	Godine	N	OP(%)	(μg/m³)		(ng/m³)
				Pb	Mn	Cd
Centar	1997.	183	50,1	0,350	0,030	1,00
	1998.	157	43,0	0,280	0,030	2,60
	1999.	192	52,6	0,230	0,020	0,80
	2000.	186	50,8	0,210	0,026	0,80
	2001.	194	53,2	0,110	0,019	0,58
	2002.	190	52,1	0,083	0,028	0,65
	2003.	184	50,4	0,048	0,029	0,48
	2004.	188	51,4	0,037	0,027	0,71
	2005.	345	94,5	0,025	0,022	0,61
Sjever	1997.	196	53,7	0,320	0,020	0,90
	1998.	194	53,2	0,160	0,020	0,80
	1999.	327	89,6	0,100	0,010	0,60
	2000.	363	99,2	0,100	0,013	0,43
	2001.	361	98,9	0,050	0,013	0,36
	2002.	364	99,7	0,045	0,012	0,50
	2003.	277	75,9	0,028	0,028	0,97
	2004.	363	99,2	0,032	0,016	0,73
	2005.	361	98,9	0,026	0,012	0,67
Zapad	1997.	186	51,0	0,240	0,020	1,00
	1998.	178	48,0	0,160	0,020	0,80
	1999.	192	52,6	0,140	0,020	0,70
	2000.	189	51,6	0,140	0,021	0,74
	2001.	193	52,9	0,070	0,013	0,93
	2002.	186	51,0	0,069	0,023	0,48
	2003.	184	50,4	0,037	0,021	0,46
	2004.	190	51,9	0,033	0,022	0,59
	2005.	346	94,5	0,026	0,016	0,68
Istok	1997.					
	1998.					

Lokacija postaje	Godine	N	OP(%)	(µg/m³)	(ng/m³)	Pb
Istok	1999.					
	2000.					
	2001.	141	38,6	0,049	0,010	0,29
	2002.	186	51,0	0,048	0,022	0,60
	2003.	181	49,6	0,030	0,013	0,50
	2004.	187	51,1	0,028	0,012	0,38
	2005.	337	92,3	0,022	0,010	0,61
Jug	1997.					
	1998.					
	1999.					
	2000.					
	2001.					
	2002.					
	2003.					
	2004.					
	2005.	310	84,9	0,025	0,017	0,58

Tablica 10. Kategorizacija zagrebačkog područja s obzirom na stupanj onečišćenja zraka olovom u ukupnim lebdećim česticama prema staroj Uredbi

Godine	I kategorija C<PV	II kategorija PV<C<GV	III kategorija C>GV
1997.	▲ ● ▼		
1998.	▲ ● ▼		
1999.	▲ ● ▼		
2000.	▲ ● ▼		
2001.	▲ ● ▼ ■		
2002.	▲ ● ▼ ■		
2003.	▲ ● ▼ ■		
2004.	▲ ● ▼ ■		
2005.	▲ ● ▼ ■ ❍		

▲ – centar ● – sjever ▼ – zapad ■ – istok ❍ – jug

Tablica 11. Kategorizacija zagrebačkog područja s obzirom na stupanj onečišćenja zraka manganom u ukupnim lebdećim česticama prema staroj Uredbi

Godine	I kategorija C<PV	II kategorija PV<C<GV	III kategorija C>GV
1997.	▲ ● ▼		
1998.	▲ ● ▼		
1999.	▲ ● ▼		
2000.	▲ ● ▼		
2001.	▲ ● ▼ ■		
2002.	▲ ● ▼ ■		
2003.	▲ ● ▼ ■		
2004.	▲ ● ▼ ■		
2005.	▲ ● ▼ ■ ❍		

▲ – centar ● – sjever ▼ – zapad ■ – istok ❍ – jug

Tablica 12. Kategorizacija zagrebačkog područja s obzirom na stupanj onečišćenja zraka kadmijem u ukupnim lebdećim česticama prema staroj Uredbi

Godine	I kategorija C<PV	II kategorija PV<C<GV	III kategorija C>GV
1997.	▲ ● ▼		
1998.	▲ ● ▼		
1999.	▲ ● ▼		
2000.	▲ ● ▼		
2001.	▲ ● ▼ ■		
2002.	▲ ● ▼ ■		
2003.	▲ ● ▼ ■		
2004.	▲ ● ▼ ■		
2005.	▲ ● ▼ ■ ❍		

▲ – centar ● – sjever ▼ – zapad ■ – istok ❍ – jug

Tablica 13. Srednje godišnje vrijednosti koncentracija metala u PM_{10} od 2000. do 2006. godine na mjernoj postaji u sjevernom dijelu Zagreba

Lokacija postaje	Godine	N	OP (%)	µg/m³		ng/m³
				Pb	Mn	Cd
Sjever	1999.	292	80,0	0,120	0,006	0,75
	2000.	366	100,0	0,110	0,011	0,65

Lokacija postaje	Godine	N	OP (%)	µg/m³		ng/m³
				Pb	Mn	Cd
Sjever	2001.	364	99,7	0,074	0,009	0,67
	2002.	365	100,0	0,063	0,014	0,66
	2003.	278	76,2	0,046	0,020	0,95
	2004.	364	99,5	0,030	0,012	0,98
	2005.	364	99,7	0,018	0,008	0,73
	2006.	362	99,2	0,019	0,010	0,60

Tablica 14. Kategorizacija zagrebačkog područja s obzirom na stupanj onečišćenja zraka olovom u PM_{10} lebdećim česticama prema novoj Uredbi

Godine	I kategorija C<GV	II kategorija GV<C<TV	III kategorija C>TV
1999.	●		
2000.	●		
2001.	●		
2002.	●		
2003.	●		
2004.	●		
2005.	●		
2006.	●		

● – sjever

Tablica 15. Kategorizacija zagrebačkog područja s obzirom na stupanj onečišćenja zraka manganom u PM_{10} lebdećim česticama prema novoj Uredbi

Godine	I kategorija C<GV	II kategorija GV<C<TV	III kategorija C>TV
1999.	●		
2000.	●		
2001.	●		
2002.	●		
2003.	●		
2004.	●		
2005.	●		
2006.	●		

● – sjever

Tablica 16. Kategorizacija zagrebačkog područja s obzirom na stupanj onečišćenja zraka kadmijem u PM_{10} lebdećim česticama prema novoj Uredbi

Godine	I kategorija C<GV	II kategorija GV<C<TV	III kategorija C>TV
1999.	●		
2000.	●		
2001.	●		
2002.	●		
2003.	●		
2004.	●		
2005.	●		
2006.	●		

● – sjever

Ukupna taložna tvar i metali u njoj

U tablici 17 prikazani su sumarni rezultati količine ukupne taložne tvari, broj podataka (N), obuhvat podataka (OP) u %, srednja godišnja vrijednost (C), maksimalna mjesečna vrijednost (C_M) i broj mjeseci u kojima je srednja mjesečna vrijednost bila viša od 650 mg/m^{2}d za interval praćenja od 1998. do 2006. godine.
U istoj tablici prikazane su i srednje godišnje vrijednosti za metale Pb, Cd i Tl u ukupnoj taložnoj tvari, za iste mjerne postaje i isti interval praćenja.
U tablici 18 prikazana je kategorizacija zagrebačkog područja s obzirom na stupanj onečišćenja zraka ukupnom taložnom tvari prema staroj Uredbi i novoj Uredbi.
U tablicama 19, 20 i 21 prikazana je kategorizacija zagrebačkog područja s obzirom na metale Pb, Cd i Tl u ukupnoj taložnoj tvari prema staroj i novoj Uredbi.
Prema staroj Uredbi za ukupnu taložnu tvar postojala je PV (200 mg/m^{2}d) i GV (350 mg/m^{2}d) za interval usrednjavanja od jedne godine i GV_M (650 mg/m^{2}d) za vrijeme usrednjavanja od jednog mjeseca.
U novoj Uredbi postoji GV za ukupnu taložnu tvar koja iznosi 350 mg/m^{2}d i datum dosezanja GV, ali TV nije dana.
Srednja godišnja vrijednost izmjerenih rezultata ni na jednoj mjernoj postaji nije prelazila 350 mg/m^{2}d pa je prema novoj Uredbi, tijekom cjelokupnog intervala praćenja, na svim mjernim postajama okolni zrak bio I kategorije kakvoće za ukupnu taložnu tvar.
Mjesečne vrijednosti više od 650 mg/m^{2}d izmjerene su u centru grada 1998. i 2005. godine, u istočnom dijelu grada 1998. i u zapadnom dijelu grada 2002. godine pa je na tim mjernim postajama, tih godina, okolni zrak bio III kategorije kakvoće s obzirom na ukupnu taložnu tvar.
Na svim ostalim mjernim postajama, za sve godine praćenja, okolni zrak bio je I kategorije kakvoće.
Prema novoj Uredbi granične vrijednosti su se ublažile s obzirom na ukupnu taložnu tvar te je kakvoća okolnog zraka prividno bolja.

Preporučena vrijednost za olovo u ukupnoj taložnoj tvari izosila je 100 μg/m^{2}d, a granična vrijednost 250 μg/m^{2}d prema staroj Uredbi. Prema novoj Uredbi granična vrijednost iznosi 100 μg/m^{2}d, a TV nije dana.
Kako su sve izmjerene srednje godišnje vrijednosti olova u ukupnoj taložnoj tvari bile ispod 100 μg/m^{2}d okolni zrak je bio I kategorije kakvoće prema starim i novim propisima.
Preporučena vrijednost za kadmij u ukupnoj taložnoj tvari izosila je 2 μg/m^{2}d, a granična vrijednost 5 μg/m^{2}d prema staroj Uredbi. Prema novoj Uredbi granična vrijednost iznosi 2 μg/m^{2}d, a TV nije dana.

Tablica 17. Sumarni rezultati količina ukupne taložne tvari (mg/m^2 d) i metala u njoj (μg/m^2 d) od 1998. do 2006.

Lokacija postaje	Godine	N	OP(%)	Ukupna taložna tvar			Metali u ukupnoj taložnoj tvari		
				C	C_M	Broj mjeseci veće od 650	Pb (C)	Cd (C)	Tl (C)
Centar	1998.	10	83,3	217	749	1	59	0,81	3,64
	1999.	12	100,0	177	518		61	0,87	2,25
	2000.	12	100,0	108	217		58	1,10	1,65
	2001.	12	100,0	153	507		45	0,83	3,10
	2002.	12	100,0	130	289		37	0,49	2,81
	2003.	12	100,0	76	163		22	0,61	0,55
	2004.	12	100,0	99	184		18	0,48	1,40
	2005.	12	100,0	178	777	1	19	0,65	1,75
	2006.	12	100,0	97	151		11	0,16	1,18
Sjever	1998.	10	83,3	117	290		25	0,88	1,84
	1999.	12	100,0	104	214		21	1,14	1,88
	2000.	12	100,0	116	376		19	0,81	1,14
	2001.	12	100,0	100	225		19	0,72	3,60
	2002.	12	100,0	127	429		20	0,45	4,42
	2003.	12	100,0	73	172		19	0,85	0,83
	2004.	12	100,0	86	200		9	0,74	2,29
	2005.	12	100,0	12	100		10	2,18	1,60
	2006.	12	100,0	95	220		10	0,47	1,38
Zapad	1998.	10	83,3	144	437		38	0,78	3,90
	1999.	12	100,0	88	183		31	0,64	1,89
	2000.	12	100,0	72	122		28	0,81	1,81
	2001.	12	100,0	94	235		25	0,83	2,34

Lokacija postaje	Godine	N	OP(%)	Ukupna taložna tvar			Metali u ukupnoj taložnoj tvari		
				C	C_M	Broj mjeseci veće od 650	Pb (C)	Cd (C)	Tl (C)
Zapad	2002.	12	100,0	186	1023	1	23	0,52	2,88
	2003.	12	100,0	76	192		13	0,51	0,77
	2004.	12	100,0	80	159		8	0,35	1,58
	2005.	12	100,0	95	178		9	1,42	0,99
	2006.	12	100,0	98	312		8	0,21	1,23
Istok	1998.	10	83,3	176	682	1	34	0,71	2,15
	1999.	12	100,0	97	183		27	0,62	1,71
	2000.	12	100,0	67	120		22	1,62	1,37
	2001.	12	100,0	96	256		21	1,06	2,41
	2002.	12	100,0	85	238		16	0,49	2,15
	2003.	12	100,0	54	126		9	0,40	0,32
	2004.	12	100,0	62	117		8	0,28	1,19
	2005.	12	100,0	89	232		8	0,35	0,81
	2006.	12	100,0	85	254		6	0,23	0,89
Jug	1998.	10	83,3	131	318		47	0,78	2,42
	1999.	12	100,0	147	511		35	0,50	1,91
	2000.	12	100,0	87	202		36	1,08	1,32
	2001.	12	100,0	106	203		32	0,59	3,23
	2002.	12	100,0	98	190		16	0,45	2,98
	2003.	12	100,0	61	149		11	0,47	0,32
	2004.	12	100,0	78	171		10	0,37	1,70
	2005.	12	100,0	142	270		9	0,52	1,26
	2006.	12	100,0	143	547		7	0,28	1,03

Tablica 18. Kategorizacija zagrebačkog područja s obzirom na stupanj onečišćenja zraka ukupnom taložnom tvari prema staroj i novoj Uredbi

Stara Uredba			
Godine	I kategorija C<PV	II kategorija PV<C<GV	III kategorija C>GV
1998.	● ▼ ❍		▲ ■
1999.	▲ ● ▼ ■ ❍		

Stara Uredba			
Godine	**I kategorija C<PV**	**II kategorija PV<C<GV**	**III kategorija C>GV**
2000.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2001.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2002.	▲ ● ■ ❍		▼
2003.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2004.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2005.	▲ ● ■ ❍		▲
2006.	▲ ● ▼ ■ ❍		
Nova Uredba			
Godine	**I kategorija C<GV**	**II kategorija GV<C<TV**	**III katgorija C>TV**
1998.	▲ ● ▼ ■ ❍		
1999.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2000.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2001.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2002.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2003.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2004.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2005.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2006.	▲ ● ▼ ■ ❍		

▲ – centar ● – sjever ▼ – zapad ■ – istok ❍ – jug

Tablica 19. Kategorizacija zagrebačkog područja s obzirom na stupanj onečišćenja zraka olovom u ukupnoj taložnoj tvari prema staroj i novoj Uredbi

Stara Uredba			
Godine	**I kategorija C<PV**	**II kategorija PV<C<GV**	**III kategorija C>GV**
1998.	▲ ● ▼ ■ ❍		
1999.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2000.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2001.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2002.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2003.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2004.	▲ ● ▼ ■ ❍		

Stara Uredba			
Godine	**I kategorija C<PV**	**II kategorija PV<C<GV**	**III kategorija C>GV**
2005.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2006.	▲ ● ▼ ■ ❍		
Nova Uredba			
Godine	**I kategorija C<GV**	**II kategorija GV<C<TV**	**III kategorija C>TV**
1998.	▲ ● ▼ ■ ❍		
1999.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2000.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2001.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2002.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2003.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2004.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2005.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2006.	▲ ● ▼ ■ ❍		

▲ – centar ● – sjever ▼ – zapad ■ – istok ❍ – jug

Tablica 20. Kategorizacija zagrebačkog područja s obzirom na stupanj onečišćenja zraka kadmijem u ukupnoj taložnoj tvari prema staroj i novoj Uredbi

Stara Uredba			
Godine	**I kategorija C<PV**	**II kategorija PV<C<GV**	**III kategorija C>GV**
1998.	▲ ● ▼ ■ ❍		
1999.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2000.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2001.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2002.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2003.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2004.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2005.	▲ ▼ ■ ❍	●	
2006.	▲ ● ▼ ■ ❍		
Nova Uredba			
Godine	**I kategorija C<GV**	**II kategorija GV<C<TV**	**III kateorija C>TV**
1998.	▲ ● ▼ ■ ❍		

Nova Uredba			
Godine	**I kategorija C<GV**	**II kategorija GV<C<TV**	**III kateorija C>TV**
1999.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2000.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2001.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2002.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2003.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2004.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2005.	▲ ▼ ■ ❍	●	
2006.	▲ ● ▼ ■ ❍		

▲ – centar ● – sjever ▼ – zapad ■ – istok ❍ – jug

Tablica 21. Kategorizacija zagrebačkog područja s obzirom na stupanj onečišćenja zraka talijem u ukupnoj taložnoj tvari prema staroj i novoj Uredbi

Stara Uredba			
Godine	**I kategorija C<PV**	**II kategorija PV<C<GV**	**III kategorija C>GV**
1998.	●	▲ ▼ ■ ❍	
1999.	● ▼ ■ ❍	▲	
2000.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2001.		▲ ● ▼ ■ ❍	
2002.		▲ ● ▼ ■ ❍	
2003.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2004.	▲ ▼ ■ ❍	●	
2005.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2006.	▲ ● ▼ ■ ❍		
Nova Uredba			
Godine	**I kategorija C<GV**	**II kategorija GV<C<TV**	**III kategorija C>TV**
1998.	●	▲ ▼ ■ ❍	
1999.	● ▼ ■ ❍	▲	
2000.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2001.		▲ ● ▼ ■ ❍	
2002.		▲ ● ▼ ■ ❍	
2003.	▲ ● ▼ ■ ❍		

Nova Uredba			
Godine	**I kategorija C<GV**	**II kategorija GV<C<TV**	**III kategorija C>TV**
2004.	▲ ▼ ■ ❍	●	
2005.	▲ ● ▼ ■ ❍		
2006.	▲ ● ▼ ■ ❍		

▲ – centar ● – sjever ▼ – zapad ■ – istok ❍ – jug

Srednje godišnje količine kadmija u ukupnoj taložnoj tvari bile su na svim mjernim postajama tijekom svih godina mjerenja ispod 2 μg/m^{2}d osim u sjevernom dijelu grada 2005. godine kada je izmjerena srednja godišnja vrijednost iznosila 2,18 μg/m^{2}d.
U sjevernom dijelu grada, 2005. godine okolni zrak bio je II kategorije kakvoće s obzirom na kadmij u ukupnoj taložnoj tvari prema staroj i novoj Uredbi, dok je ostalih godina, na svim mjernim postajama, bio I kategorije kakvoće prema obje Uredbe.
Prema staroj Uredbi PV za talij iznosila je 2 μg/m^{2}d, a GV 10 μg/m^{2}d. Prema novoj Uredbi GV iznosi 2 μg/m^{2}d, a TV nije dana.
Dobiveni podaci pokazuju da je 1998. godine srednja godišnja vrijednost prelazila 2 μg/m^{2}d na svim mjernim postajama u centru grada, u njegovom zapadnom, istočnom i južnom dijelu, 1998. godine u centru grada, 2001. i 2002. godine na svim mjernim postajama i 2004. godine u sjevernom dijelu grada i tada je okolni zrak bio II kategorije kakvoće s obzirom na talij u ukupnoj taložnoj tvari, prema starim i novim propisima. Ostalih godina, na drugim mjernim postajama, okolni zrak bio je I kategorije kakvoće s obzirom na talij u ukupnoj taložnoj tvari.

Policiklički aromatski ugljikovodici (PAU)

Za policikličke aromatske ugljikovodike (PAU) postoje granične vrijednosti samo za benzo(a)piren (BaP).
U staroj Uredbi bile su sljedeće granične vrijednosti: PV (0,2 ng/m^3), PV_{98} (1 ng/m^3), GV (2 ng/m^3) i GV_{98} (10 ng/m^3).
U novoj Uredbi dane su samo GV (1 ng/m^3) i TV (2 ng/m^3) za interval praćenja od jedne godine.
Izmjereni i izračunati podaci pokazuju (tablicu 22 i 23) da je tijekom 2000. godine srednja godišnja vrijednost iznosila 0,70 ng/m^3, a 98. percentil 5,59 ng/m^3 pa je te godine okolni zrak u sjevernom dijelu grada, prema staroj Uredbi bio II kategorije kakvoće.
Od 2001. i 2006. godine srednja godišnja vrijednost prelazila je 1 ng/m^3 i kretala se od 1,17 ng/m^3 2004. godine do 1,79 ng/m^3 2003. godine te je okolni zrak s obzirom na BaP bio II kategorije kakvoće prema starim i novim propisima.

Tablica 22. Sumarni rezultati koncentracija BaP (ng/m^3) od 2000. do 2006. godine

Lokacija postaje	Godine	N	OP (%)	C	C_{98}	C_M
Sjever	2000.	221	60,4	0,70	5,59	14,68
	2001.	355	97,3	1,37	8,66	15,99

Lokacija postaje	Godine	N	OP (%)	C	C_{98}	C_M
Sjever	2002.	362	99,2	1,24	6,95	13,95
	2003.	362	99,2	1,79	9,28	18,28
	2004.	364	99,7	1,17	5,96	9,21
	2005.	364	99,7	1,28	7,43	10,35
	2006.	364	99,7	1,36	11,27	12,86

Tablica 23. Kategorizacija zagrebačkog područja s obzirom na stupanj onečišćenja zraka benzo(a)pirenom prema staroj i novoj Uredbi

Stara Uredba			
Godine	**I kategorija C<PV**	**II kategorija PV<C<GV**	**III kategorija C>GV**
2000.		●	
2001.		●	
2002.		●	
2003.		●	
2004.		●	
2005.		●	
2006.		●	
Nova Uredba			
Godine	**I kategorija C<GV**	**II kategorija GV<C<TV**	**III kategorija C>TV**
2000.	●		
2001.		●	
2002.		●	
2003.		●	
2004.		●	
2005.		●	
2006.		●	

● – sjever

ZAKLJUČAK

U ovom radu prikazana je kategorizacija kakvoće zraka u Zagrebu prema starim i novim propisima, za mjerno razdoblje od 10 godina (1997.-2006.), za SO_2, i crni dim.
Za ozon i za metale u PM_{10} česticama prikazani su rezultati od 1999. do 2006. godine. Za metale u ukupnim lebdećim česticama rezultati su prikazani za interval mjerenja od 1997.

do 2005. godine, za ukupnu taložnu tvar i metale u njoj za interval mjerenja od 1998. do 2006. godine te za BaP za interval mjerenja od 2000. do 2006. godine, jer se praćenje tih onečišćenja u Zagrebu ranije nije provodilo.

Kategorizacija gradskog područja s obzirom na onečišćenje zraka sumporovim dioksidom i metalima Pb, Cd i Tl u ukupnoj taložnoj tvari nije pokazala razliku primjenom starih i novih propisa. Manje razlike zabilježene su pri kategorizaciji okolnog područja s obzirom na crni dim i BaP.

Za metale u ukupnim lebdećim česticama kategorizacija se mogla provesti samo prema staroj Uredbi, jer u novoj više nema graničnih vrijednosti za ukupne lebdeće čestice i metale u njima.

Za metale u PM_{10} česticama kategorizacija se mogla provesti samo prema novoj Uredbi, jer u staroj nije bilo PV i GV za metale u ukupnim lebdećim česticama.

Velike razlike u kategorizaciji područja primjenom novih i starih propisa zabilježene su kod NO_2, ukupne taložne tvari i ozona.

Novi propisi za NO_2 i ukupnu taložnu tvar su ublaženi te je po novim propisima došlo do «poboljšanja» kakvoće zraka, a kod ozona su postroženi pa je došlo do «pogoršanja» kakvoće zraka s obzirom na ta promatrana onečišćenja.

LITERATURA

Odluka o zaštiti zraka od zagađivanja produktima sagorijevanja; Službeni glasnik grada Zagreba 16/1971.

Odluka o zaštiti zraka od onečišćenja; Službeni glasnik grada Zagreba 21/1978.

Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka, Narodne novine br. 101/1996., str. 4198.

Uredba o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku**,** Narodne novine br. 133/2005., str. 2467.

Uredba o ozonu, Narodne novine br. 133/2005.

Zakon o zaštiti zraka, Nar. novine br. 48/1995, str. 1452.

Zakon o zaštiti zraka, Nar. novine br. 178/2004, str. 3082.

PETI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '07
Zadar, 9-13. listopada 2007.

CAPPA

Šega, K.[1] i Bešlić, I.[1]

UTJECAJ PRILAGOĐAVANJA HRVATSKIH PROPISA LEGISLATIVI EUROPSKE ZAJEDNICE NA PROCJENU UČESTALOSTI ZDRAVSTVENIH UČINAKA S OBZIROM NA ONEČIŠĆENJE LEBDEĆIM ČESTICAMA

Sažetak: *U radu su prikazane promjene u proračunu učestalosti zdravstvenih učinaka onečišćenja zraka lebdećim česticama uzrokovane prilagodbom hrvatskih propisa propisima Europske zajednice. Razlike u rezultatima nisu suštinske već formalne, no mogu imati pozitivne učinke s obzirom da ukazuju na važnost poduzimanja mjera kojima bi se snizile razine koncentracija lebdećih čestica u okolišu, smanjila izloženost stanovništva te posljedično ublažili zdravstveni učinci.*

Ključne riječi: *TSP, PM_{10}, $PM_{2.5}$, BS, pripadajuća proporcija, smrtnost*

ADJUSTMENT OF THE CROATION REGULATION TO THE EUROPEAN LEGISLATIVE AND ITS INFLUENCE TO THE HEALTH EFFECT INCIDANCES RELATED TO PARTICULATE AIR POLLUTION

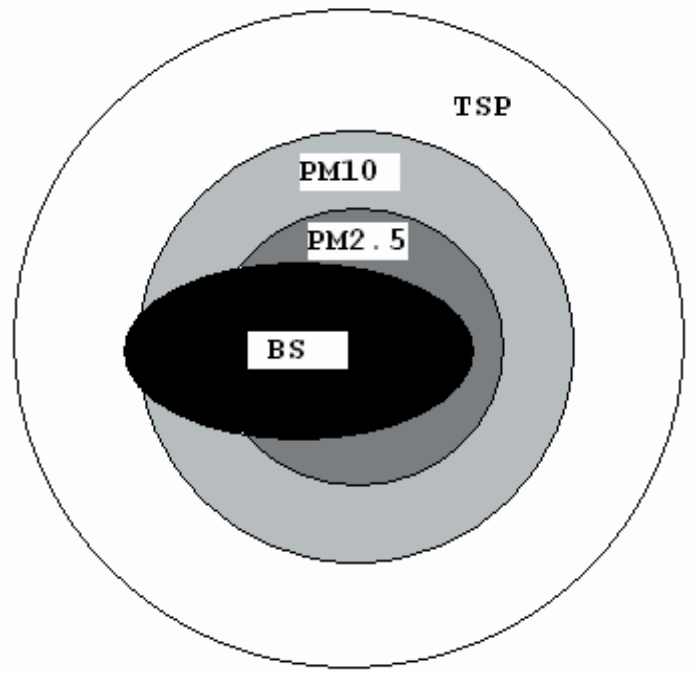
Abstract: *The differences in health effect frequencies related to the particulate air pollution caused by adjustment of Croatian and European legislative are presented and discussed. These differences are more formal than essential, but can anyhow cause positive effects by enforcing the measures for lowering concentrations of suspended particulates in the environment and human exposure, consequently lowering the frequencies of health effect incidences.*

Keywords: *TSP, PM_{10}, $PM_{2.5}$, BS, attributable proportion, mortality*

[1] K. Šega i I. Bešlić, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb, HRVATSKA

UVOD

Odnos učestalosti pojave različitih zdravstvenih učinaka i razina onečišćenja zraka predmet je dugogodišnjih istraživanja na pojedinačnim populacijama kao i predmet meta-studija baziranih na tim populacijama (Aunan 1995, Brunekreef et al., 1995; Krzyzanowski, 1997). Za razliku od epizodnih situacija kratkotrajno, no izrazito povišenih koncentracija onečišćenja, ova se istraživanja provode za dugotrajne izloženosti relativno niskim koncentracijama te posljedično zahtijevaju velike i potpune baze podataka, uporabu sofisticiranih statističkih postupaka i dobro školovano osoblje.



Slika 1. Međuovisnosti pojedinih pojavnih oblika lebdećih čestica

Lebdeće čestice u zraku prate se u raznim vidovima s obzirom na sastav i frakcije po veličini. Ovu vrstu onečišćenja zraka prikazujemo u četiri pojavna oblika: crni dim (BS), ukupne lebdeće čestice (TSP), PM_{10} i $PM_{2.5}$ frakcije po veličini. U sva četiri slučaja mjere se ili proračunavaju masene koncentracije čestica. Međuovisnosti pojedinih pojavnih oblika shematski su prikazane na slici 1.

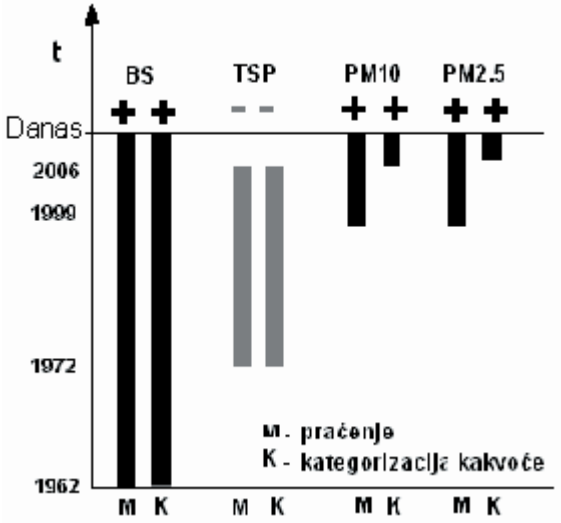
Rezultati proračuna učestalosti zdravstvenih učinaka ovisit će o izučavanom pojavnom obliku i međusobno će se više ili manje razlikovati. Veličina razlika ovisit će o omjeru koncentracija pojedinih onečišćenja te o razdiobi tih omjera na godišnjoj razini. Iz slike je vidljivo da izračunate učestalosti nisu međusobno aditivne te je potrebno unaprijed se odlučiti za koji će se pojavni oblik lebdećih čestica proračuni raditi. To se pitanje rješava na razini prihvaćenih propisa ili posebnom odlukom u specifičnim slučajevima u skladu s potrebama i prevladavajućim okolnostima.

Zdravstveni učinci koje Svjetska zdravstvena organizacija proračunava u ovisnosti o pojavnom obliku lebdećih čestica prikazani su u Tablici 1.

Tablica 1. Izučavani zdravstveni učinci pojedinih pojavnih oblika lebdećih čestica

Zdravstveni učinak	BS	TSP	PM_{10}	$PM_{2.5}$
Ukupna smrtnost	+	+	+	+
Kardiovaskularna smrtnost	+	+	+	
Respiratorna smrtnost	+	+	+	
Bolnički prijam – COPD	+	+		
Bolnički prijam – respiratorne bolesti	+		+	
Bolnički prijam – kardiovaskularne bolesti			+	
Bolnički prijam – astma < 15	+		+	
Bolnički prijam – astma 15-64	+		+	
Akutni infarkt miokarda	+			

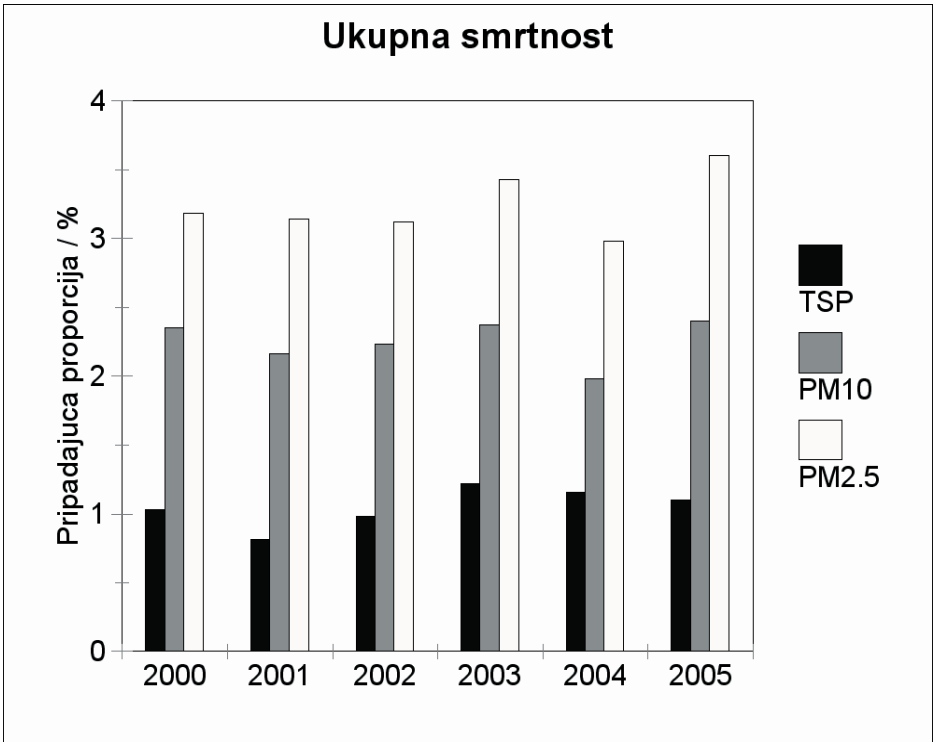
Nadležna, odnosno zainteresirana tijela služe se rezultatima proračuna učestalosti zdravstvenih učinaka za pojavne oblike lebdećih čestica navedene u važećim propisima. Za zaključivanje koriste razine učestalosti i njihove trendove.
Nagle, skokovite promjene propisa čine rezultate proračuna prividno besmislenim i dovode do poteškoća pri njihovoj interpretaciji.



Slika 2. Praćenje pojavnih oblika lebdećih čestica u Zagrebu

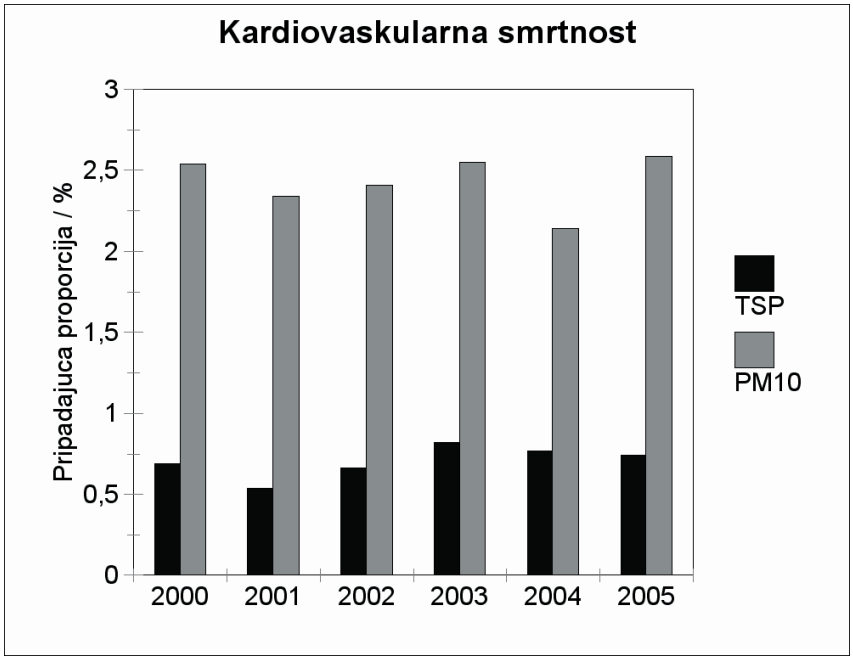
REZULTATI I RASPRAVA

Diskontinuitet uzrokovan promjenom propisa, tj. promjenom pojavnih oblika lebdećih čestica kojih se koncentracije prate dogodio se prilagođavanjem hrvatskih propisa propisima Europske zajednice, prvenstveno zamjenom Uredbe o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka (NN 101/1996) s Uredbom o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku (NN 133/2005). Sadašnje stanje opisano je slikom 2.
Zbog slabije povezanosti koncentracija sa zdravstvenim učincima, izrazite ovisnosti razine koncentracija o geometriji ulaznog dijela sakupljača kao i sadržaja čestica koje ne penetriraju u dišni sustav čovjeka praćenje razina koncentracija TSP je prekinuto. To znači da se prekida dugogodišnje određivanje kakvoće zraka kao i procjena učestalosti pojave zdravstvenih učinaka vezanih uz taj pojavni oblik lebdećih čestica. Prema važećim propisima navedeni postupci se sada provode za frakcije čestica po veličini PM_{10} i $PM_{2.5}$ kao i nadalje za BS. Razine koncentracija crnog dima (posljedično i proračuni) određuju se zbog sljedećih razloga: praćenje sada već 45-godišnjih trendova i zbog važnosti navedenog onečišćenja u procjenama doprinosa onečišćenju iz različitih izvora (source apportionment).

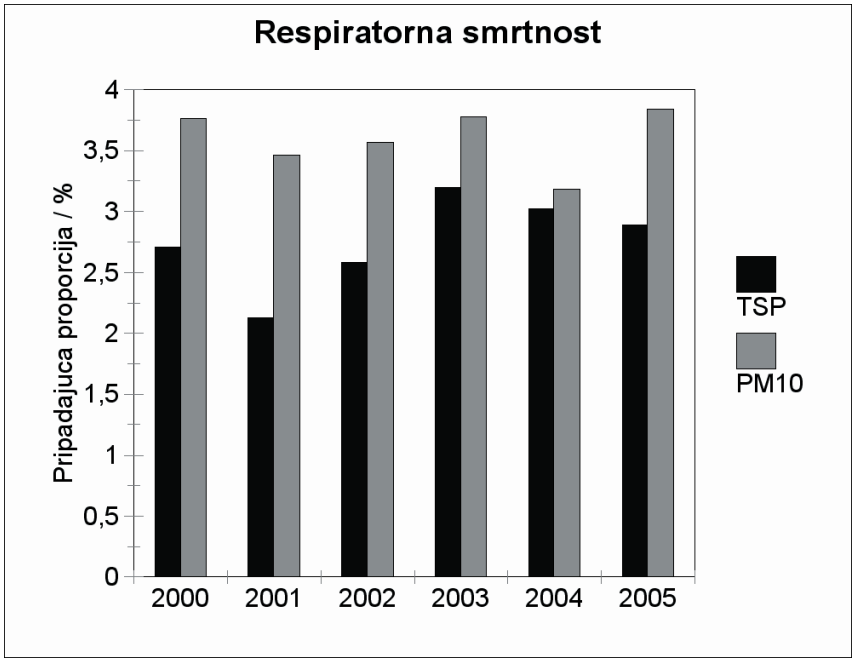


Slika 3. Pripadajuće proporcije učestalosti ukupne smrtnosti

Na slikama 3-5 prikazane su pripadajuće proporcije učestalosti ukupne, kardiovaskularne i respirabilne smrtnosti za šestogodišnje razdoblje 2000.-2005., tj. za šest posljednjih godina važenja stare Uredbe (Šega and Bešlić, 2006).



Slika 4. Pripadajuće proporcije učestalosti kardiovaskularne smrtnosti



Slika 5. Pripadajuće proporcije učestalosti respirabilne smrtnosti

Vidljivo je da bi bez navođenja o kojem se pojavnom obliku lebdećih čestica radi došlo do naglog skoka (diskontinuiteta) što bi u javnosti nedvojbeno izazvalo snažne negativne reakcije. Promatranjem podataka proračunatih na osnovi PM_{10} i $PM_{2.5}$ frakcije po veličini, koje su danas zastupljene u Uredbi, za isto razdoblje unazad zaključuje se da nije došlo do promjene stanja te da je situacija postojana.

ZAKLJUČCI

Razlika u razinama učestalosti zdravstvenih učinaka kao posljedica prilagođavanja hrvatskih propisa propisima Europske zajednice je formalna, a ne suštinska.
Viši rezultati proračuna natjerat će kako nadležne institucije, tako i opću populaciju na razmišljanje o važnosti reduciranja razina onečišćenja lebdećim česticama i opravdanosti potrebnih mjera i troškova za postizanje tog cilja.

LITERATURA

Aunan K. 1995. Exposure. Response Functions for Health Effects of Air Pollution Based on Epidemiological Findings: Report 1995:8 CICERO, University of Oslo.

Brunekreef B, Dockery D.W and Krzyzanowski M. 1995. Epidemiological Studies on Short-term Effects of Low Levels of Mjor Ambient Air Pollution Components, Environmental Health Perspectives, 103 suppl. 2, 3-13.

Krzyzanowski M. 1997. Methods for Assessing the Extent of Exposure and Effects of Air Pollution. Occupational and Environmental Medicine, 54, 145-51.

Šega K, Bešlić I. Health impact assessment of black smoke and airborne particulates on Zagreb population. U: Haguenoer JM, Rambaud JM, urednici. Air pollution and environmental health ; from science to action: the challenge of particulate matter; 6.-8. rujna 2006.; Lille, Francuska: APPA

Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka (NN 101/1996)

Uredba o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku (NN 133/2005)

WHO 2004. Report of a WHO task group: Meta.analysis of time-series studies and panel studies of Particulate Matter (PM) and Ozone (O_3) EUR/04/5042688 E82792, Copenhagen

PETI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '07
Zadar, 9-13. listopada 2007.

CAPPA

Kovač, S.[1] i Nećak, J.[1]

EMISIJE HLAPIVIH ORGANSKIH SPOJEVA KOJE NASTAJU UPOTREBOM ORGANSKIH OTAPALA U POSTROJENJIMA U KOJIMA SE OBAVLJAJU ODREĐENE AKTIVNOSTI

Sažetak: *Jedan od glavnih instrumenata zaštite i poboljšanja kakvoće zraka je obveza da izvori onečišćavanja zraka ne smiju ispuštati u zrak onečišćujuće tvari iznad graničnih vrijednosti emisije (GVE). Propisivanjem GVE osigurava se primjena najboljih dostupnih i primjenjivih tehnologija, rješenja i mjera kao i zaštita neposrednog okoliša i daljinskog ili prekograničnog onečišćenja zraka.*
Sukladno Zakonu o zaštiti zraka (Narodne novine, broj 178/04), a u procesu usklađivanja hrvatskog zakonodavstva s pravnom stečevinom EU, Vlada Republike Hrvatske donijela je Uredbu o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora (Narodne novine, broj 21/07). Osnovna svrha donošenja ove Uredbe je zaštita i poboljšanje kakvoće zraka na lokalnoj razini, čime se ostvaruju uvjeti za zdrav život i unaprjeđivanje djelatnosti koje su u izravnoj sprezi s čistim okolišem. Ograničenjem emisije na lokalnoj razini smanjuje se također udjel Republike Hrvatske u regionalnom i globalnom onečišćenju atmosfere te omogućuje djelotvorna provedba odredaba međunarodnih ugovora.
Uredba se u potpunosti usklađuje s direktivama Europske unije kojima se ograničava ispuštanje određenih onečišćujućih tvari u zrak iz točkastih i difuznih stacionarnih izvora. Tako se ovom Uredbom, po prvi puta u Republici Hrvatskoj, detaljnije propisuju granične vrijednosti emisija u otpadnim plinovima, fugitivne emisije i granične vrijednosti ukupnih emisija hlapivih organskih spojeva koje nastaju uporabom organskih otapala u postrojenjima u kojima se obavljaju određene aktivnosti. Uredbom se propisuje i dopušteno prekoračenje graničnih vrijednosti emisija za određeno razdoblje.
U radu se daje trend godišnjih emisija hlapivih organskih spojeva u Republici Hrvatskoj, zakonodavni okvir za smanjenje emisija hlapivih organskih spojeva u otpadnim plinovima, fugitivnih emisija ili ukupnih emisija, obveze pravnih i fizičkih osoba odnosno vlasnika ili korisnika postrojenja u kojima se obavljaju određene aktivnosti te rokovi dostizanja GVE za postojeća postrojenja.

Ključne riječi: *aktivnosti, granične vrijednosti emisija, hlapivi organski spojevi, međunarodne obveze*

---

[1] S. Kovač i J. Nećak, Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva, Zagreb

VOLATILE ORGANIC COMPUNDS EMISSIONS DUE TO THE USE OF ORGANIC SOLVENTS IN INSTALLATIONS WHERE CERTAIN ACTIVITIES ARE PERFORMED

Abstract: *One of the main instruments for protecting and improving air quality is the obligation of installations not to release pollutants into the air above the prescribed emission limit values (ELV). By prescribing ELVs, the application of best available and applicable techniques, solutions and measures as well as environmental protection from long-range or transboundary air pollution is ensured.*

Pursuant to the Air Protection Act (Official Gazzete, No. 178/04), in the course of harmonization of national legislation with the acquis in the area of air protection, the Croatian Government adopted the Regulation on limit values of pollutant emissions from stationary sources into the air (OG 21/07).

The main aim of adopting this Regulation is protection and improvment of air quality in the local area, which will result in the achievement of requirements for healthy living and improvement of activities that are directly connected with a clean environment. By limiting emissions at the local level also the share of the Republic of Croatia in regional and global atmospheric pollution is decreased, and effective implementation of provisions of international treaties is provided.

The Regulation is fully in compliance with EU directives that determine emissions of certain pollutants into the air from stationary sources (diffuse and pointed sources).

In this Regulation, for the first time in the Republic of Croatia, emission limit values in waste gases, fugitive emissions and limit values of total emissions for volatile organic compounds resulting from the use of organic solvents in installations where certain activities are performed are prescribed. The allowed exceeding of emission limit values for a defined period is also prescribed.

In the paper an overview is given of the trend of annual emissions of volatile organic compunds in the Republic of Croatia, the legislative framework for abatment of volatile organic compound emissions in waste gasses, fugitive emissions or total emissions, legislative measures for legal and natural person and/or owners of the installations where certain activities are performed, and deadlines for reaching ELV for existing installations.

Keywords: *activities, emission limit values, volatile organic compounds, international obligations*

UVOD

Početkom sedamdesetih godina prošlog stoljeća europski znanstvenici i političari došli su do zaključka kako povećane koncentracije određenih onečišćujućih tvari u zraku uzrokuju ozbiljne štete u okolišu čak i vrlo daleko od njihovih mjesta nastanka te su spoznale kako se problemi prekograničnog onečišćenja zraka mogu uspješno rješavati jedino zajedničkim djelovanjem i međusobnom suradnjom svih država. Stoga je, pod pokroviteljstvom Gospodarskog povjerenstva Ujedinjenih naroda za Europu (UN/ECE), u Ženevi 1979. godine usvojen prvi međunarodni ugovor u području zaštite atmosfere, Konvencija o dalekosežnom prekograničnom onečišćenju zraka. Konvencija, koja je stupila na snagu 16. ožujka 1983. godine, upozorava na probleme u okolišu i na zdravstvene probleme uzrokovane strujanjem

onečišćenosti zraka preko državnih granica te poziva države na poduzimanje konkretnih mjera u cilju smanjivanja onečišćenosti zraka uzrokovanih antropogenim aktivnostima. Donošenjem ove Konvencije stvoren je prijeko potreban okvir za nadzor i smanjenje šteta u okolišu i za ljudsko zdravlje izazvanih prekograničnim onečišćenjem zraka.

Daljnjim istraživanjima utjecaja emisija glavnih onečišćujućih tvari na sve sastavnice okoliša, koje se prenose atmosferom na velike udaljenosti, znanstvenici su došli do spoznaje kako povećane emisije sumporovog dioksida, dušikovih oksida, hlapivih organskih spojeva, teških metala i postojanih organskih onečišćujućih tvari u atmosferi štetno utječu na zdravlje ljude, biljni i životinjski svijet (razgradnja imunološkog i nervnog sustava te metabolizma), a za neke tvari dokazano je ili se sumnja da mogu biti i karcinogeni te su predložili da se pitanja povećanih koncentracija ovih tvari u atmosferi riješe međunarodnim ugovorima te predložili donošenje novih međunarodnih ugovora uz Konvenciju koji će omogućiti da Konvencija postane korisno i ključno sredstvo smanjivanja onečišćenosti zraka.

U prvoj fazi, u razdoblju do 1991. godine, prioritet je dan rješavanju pojave kiselih kiša i ljetnog smoga uzrokovanih sumpornim i dušikovim spojevima i pojave povećanih koncentracija prizemnog ozona uzrokovanih djelovanjem hlapivih organskih tvari u zraku. U tom razdoblju Izvršno tijelo Konvencije usvojilo je sljedeće protokole: EMEP protokol (stupio na snagu 28. siječnja 1988. godine), Protokol o smanjenju emisija sumpora ili njihovih prekograničnih strujanja za najmanje 30 posto (stupio na snagu 2. travnja 1987. godine), Protokol o nadzoru emisija dušikovih oksida ili njihovih prekograničnih strujanja (stupio na snagu 14. veljače 1991. godine) te Protokol o nadzoru emisija hlapivih organskih spojeva (VOC-ova) ili njihovih prekograničnih strujanja (stupio na snagu 29. rujna 1997. godine).

Kako su se ovim protokolima obvezale države na poduzimanje mjera za smanjivanje emisija SO_2, NOx i VOC-ova do rokova utvrđenih protokolima odnosno do najkasnije 1999. godine, države stranke Konvencije, a na temelju novih spoznaja o djelovanju štetnih tvari u atmosferi, odlučile su poduzeti mjere za daljnje smanjenje emisija SO_2, NOx i VOC-ova i nakon 1999. godine te su predložile i donošenje protokola kojima će se države obvezati na nadzor i smanjenje emisija teških metala, amonijaka i postojanih organskih onečišćujućih tvari. Tako je, u drugoj fazi do 2000. godine, Izvršno tijelo Konvencije usvojilo niz novih protokola: Protokol o daljnjem smanjenju emisija sumpora (stupio na snagu 5. kolovoza 1998. godine), Protokol o teškim metalima (stupio na snagu 29. prosinca 2003. godine), Protokol o postojanim organskim onečišćujućim tvarima (stupio na snagu 23. listopada 2003. godine) i Protokol o suzbijanju acidifikacije, eutrofikacije i prizemnog ozona (stupio na snagu 17. svibnja 2005. godine) poznat i kao Gothenburški Protokol.

Cilj ovoga protokola je nadzor i smanjenje emisija sumpora, dušikovih oksida, hlapivih organskih spojeva i amonijaka, uzrokovanih antropogenim djelatnostima, koje mogu izazvati nepovoljne učinke na ljudsko zdravlje, prirodne ekosustave, materijale i usjeve, zbog zakiseljavanja, eutrofikacije ili prizemnog ozona kao posljedica dalekosežnog prekograničnog atmosferskog prijenosa.Glavni mehanizam za smanjivanje emisija spomenutih tvari sastoji od utvrđivanja nacionalnih godišnjih gornjih granica za svaku državu. Hrvatska se obvezala da će do 2010. godine smanjiti emisije hlapivih organskih spojeva za 14% u odnosu na razine iz temeljne 1990. godine. Republika Hrvatska potpisala je Protokol 1999, ali ga nije ratificirala.

U pravnoj stečevini EU postupanje s organskim otapalima i proizvodima pri čijoj se proizvodnji ili korištenju emitiraju u zrak/vode/tlo hlapivi organski spojevi regulirano je kroz tri di-

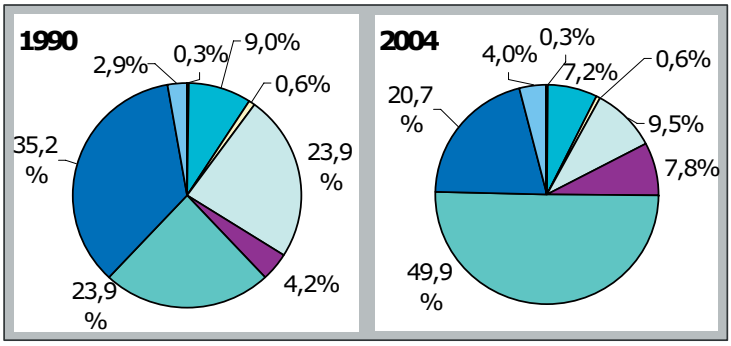
rektive: 1999/13/EZ o ograničavanju emisija hlapivih organskih spojeva u vezi s uporabom organskih otapala za određene aktivnosti i uređaje, 2001/81/EZ o nacionalnim gornjim granicama emisije za pojedine atmosferske onečišćujuće tvari i 2004/42/EZ o ograničavanju emisija hlapivih organskih spojeva nastalih upotrebom organskih otapala u nekim bojama i lakovima i proizvodima za završnu obradu automobila, kojom se izmjenjuje i dopunjuje Direktiva 1999/13/EZ. Direktiva 1999/13/EZ predstavlja važan korak u cilju smanjivanja emisije hlapivih organskih spojeva od čega se 50% može pripisati uporabi otapala. Ovom se Direktivom utvrđuju kvantitativni zahtjevi za određene vrste industrijskih postrojenja i aktivnosti koja koriste otapala. Svrha Direktive 2001/81/EZ je obvezati države EU na smanjenje četiri vrste onečišćujućih tvari kako bi se udio ovih emisija u ukupnom onečišćenju smanjio za 70 do 80% u odnosu na razine iz 1990. godine čime bi se dugoročno postigla granica sigurnosti za zdravlje ljudi i okoliš sukladno smjernicama Svjetske zdravstvene organizacije.
Republika Hrvatska uskladila je svoje zakonodavstvo s Direktivom 1999/13/EZ donošenjem Uredbe o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora (NN 21/07). Uredba je stupila na snagu 28. veljače 2007. godine. U postupku je donošenja Uredba o graničnim vrijednostima sadržaja hlapivih organskih spojeva u određenim bojama i lakovima i proizvodima za završnu obradu vozila koja je usklađena s Direktivom 2004/42/EZ. Direktiva 2001/81/EZ nije prenesena u hrvatsko zakonodavstvo.

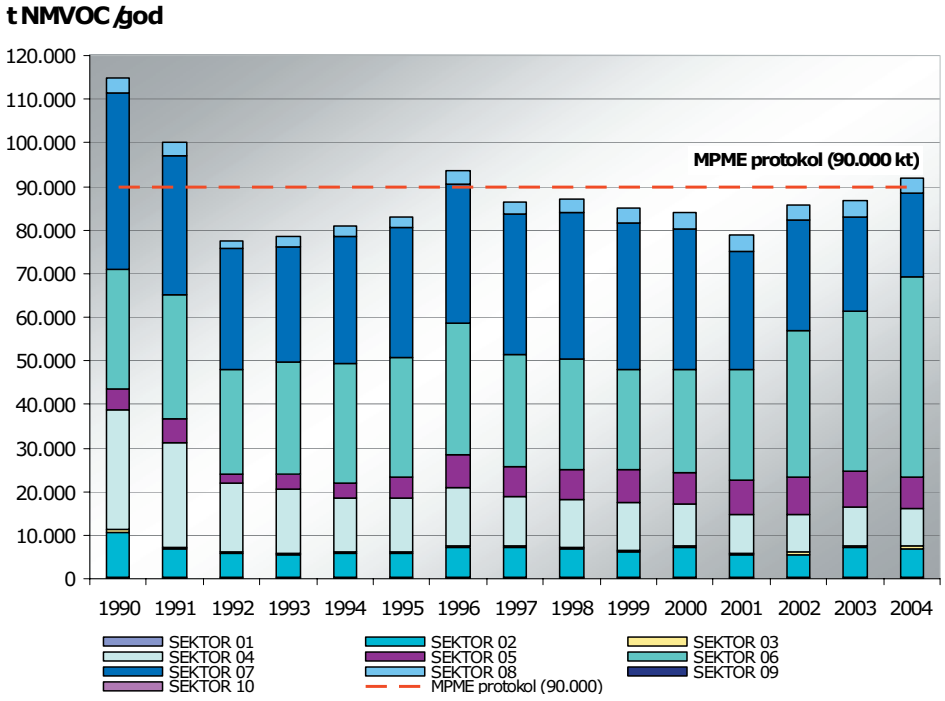
EMISIJE HLAPIVIH ORGANSKIH SPOJEVA U REPUBLICI HRVATSKOJ

Prema Direktivi „hlapivi organski spoj (VOC)“ je bilo koji organski spoj čiji tlak pare iznosi 0,01 kPa ili više, kod temperature od 293,15 K, ili spoj koji ima odgovarajuću hlapivost pod određenim uvjetima upotrebe. I frakcija kreozota čiji tlak pare nadmašuje zadanu vrijednost kod temperature od 293,15 K smatra se hlapivim organskim spojem. VOC-ovi su često jednostavni organski spojevi koje zbog svoje male molekularne mase lako hlape na sobnoj temperaturi zbog čega ih zovu „hlapivi“. Ugljikovodici (npr. benzen i toluen) su jedna vrsta hlapivih organskih spojeva i obično se dijele na metanske i druge ne-metanske hlapive organske spojeve. Ne-metanski hlapivi organski spojevi reagiraju s dušikovim oksidima uz djelovanje sunčeve svjetlosti stvaraju prizemni ozon. Postoji veli broj hlapivih organskih spojeva u prirodi koji su biogenog ili antropogenog podrijetla.

Glavni sektori u kojima nastaju hlapivi organski spojevi su:
Proizvodni procesi - U ovaj sektor uključene su emisije koje su posljedica različitih proizvodnih procesa, a bez izgaranja goriva. To su procesi u industriji nafte, željeza i čelika, obojenih metala, procesi u anorganskoj i organskoj kemijskoj industriji, proizvodnja i prerada drva, celuloze, hrane i pića, cementa, stakla itd. Dominantne emisije ovog sektora su: SO_2, NMVOC, NH_3, čestice i teški metali (krom, olovo, selen i cink).
Pridobivanje i distribucija fosilnih goriva i geotermalne energije - Prilikom eksploatacije ugljenokopa i skladištenja izvađenog ugljena te prilikom pridobivanja, proizvodnje, transporta i distribucije tekućeg i plinskog goriva dolazi do emisije ne-metanskih hlapivih organskih spojeva (NMVOC) pa je to ujedno i najznačajnija emisija ovog sektora do koje ponajviše dolazi na benzinskim crpkama i punilištima prilikom pretakanja goriva njegovim hlapljenjem. Ovaj sektor uključuje i emisije pri pridobivanju geotermalne energije.

Korištenje otapala i ostalih proizvoda - Sve aktivnosti koje uključuju korištenje organskih otapala i njihovu emisiju su uključene u ovaj sektor. Pri korištenju otapala i ostalih proizvoda dolazi jedino do emisije NMVOC koja je samim time najznačajnija emisija ovoga sektora. Do emisije dolazi uslijed uporabe boja i lakova, pri procesu odmašćivanja i suhog čišćenja, pri proizvodnji ili procesiranja kemijskih proizvoda te druge uporabe otapala i ostalih proizvoda.
Cestovni promet - U ovom sektoru proračunava se emisija svih cestovnih vozila (osobna vozila, laka i teška teretna vozila, autobusi i motocikli) uzrokovana izgaranjem goriva, hlapljenjem goriva iz vozila (osim emisije prilikom pretakanja goriva na benzinskim crpkama) i emisija uslijed trošenja cesta, guma i kočnica. Dominantne emisije iz cestovnog prometa su emisije teških metala i to olova, cinka i bakra, NO_x, NMVOC, CO te čestica (TSP i PM10).
Ostali pokretni izvori i strojevi - U ovom sektoru određuje se emisija van-cestovnih pokretnih izvora i strojeva. Drugim riječima, određena je emisija iz željezničkog, pomorskog i riječnog i zračnog prometa, ali i emisija poljoprivrednih, šumarskih i industrijskih mobilnih strojeva i mobilnih uređaja koji se koriste u kućanstvima. Emisija, koja je posljedica izgaranja goriva za međunarodni zračni i pomorski promet, se ne uključuje u ukupnu nacionalnu emisiju. Dominantne emisije sektora 08 jesu emisije NO_x, CO, NMVOC, SO_2, čestice (samo TSP), a od teških metala najviše se emitira bakar (Cu).
U Hrvatskoj je antropogena emisija NMVOC-ova u 2004. godini iznosila 92 kt, što je za 6 posto više nego u 2003. i oko 20 posto niža nego 1990. godine. 1990. godine dominantan izvor u emisiji NMVOC bio je sektor 07 - cestovni promet (35,2 posto), dok su sektori: 06 – korištenje otapala i ostalih proizvoda i 04 – proizvodni procesi jednako doprinosili emisiji s po 24 posto.
U 2004. godini došlo je do znatnog povećanja emisije iz sektora 06 (za oko 67 posto) dok su emisije iz druga dva spomenuta sektora smanjene, iz cestovnog prometa za oko 53 posto te iz proizvodnih procesa za oko 68 posto. Spomenuto povećanje u sektoru 06 rezultat je ponajviše povećanja primjene ljepila i adheziva za čak 9 puta. Redukcija u sektoru 04 je rezultat smanjene proizvodnje (posebice alkoholnih pića, ali i organski kemijskih tvari kao što su etilen, PE, PVC i dr.), a smanjenje u sektoru 07 može se pripisati uvođenju katalitičkih konvertera u vozila. U prikazanom razdoblju također su svoj udio u ukupnoj emisiji NMVOC povećali sektor 05 – pridobivanje i distribucija fosilnih goriva (+49 posto) i sektor 08 - ostali pokretni izvori i strojevi (+11 posto). Sektori stacionarne energetike u 2004. godini su zajedno doprinijeli s 8,4 posto ukupnoj emisiji NMVOC i njihov udio je u odnosu na 1990., smanjen.
Obveza Republike Hrvatske spram Gothenburškog Protokola je zadržati emisiju NMVOC do 2010. godine na razini iz 1990. Rekalkulacija emisije NMVOC provedena u izvješću za 2003. godinu dovela je do promjena vrijednosti emisija NMVOC za cijeli period od 1990. do 2003. godine. Rekalkulirana vrijednost emisije u 1990. godini iznosi 114,8 kt, što je za 9 posto više od dosadašnje procijenjene vrijednosti (105 kt u 1990.). Na slici 1. dan je trend emisija NMVOC-ova za razdoblje 1990.-2004. godinu.
Učinkovite mjere za nadzor i smanjivanje nacionalnih godišnjih emisija hlapivih organskih spojeva, a time posredno i sekundarnih fotokemijskih oksidanata koji iz njih proizlaze, su primjena odgovarajućih domaćih i međunarodnih emisijskih standarda za nove mobilne i stacionarne izvore, rekonstrukcija glavnih stacionarnih izvora, a također i ograničavanje sadržaja VOC-ova u određenim proizvodima za industrijsku i kućnu uporabu.





Slika 1. Trend emisija NMVOC za razdoblje 1990.-2004. u Republici Hrvatskoj

GRANIČNE VRIJEDNOSTI EMISIJA HLAPIVIH ORGANSKIH SPOJEVA

Uredba o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora propisuje GVE kao najznačajnije mjere za sprječavanje i smanjivanje onečišćivanja zraka u Republici Hrvatskoj te dopušteno prekoračenje GVE za postojeće stacionarne izvore za određeno razdoblje. GVE je određena kao najveće dopušteno ispuštanje onečišćujućih tvari u zrak iz točkastog i/ili difuznog stacionarnog izvora. U smislu ove Uredbe točkasti stacionarni izvori su postrojenja, tehnološki procesi, industrijski pogoni, određene aktivnosti, uređaji, građevine i površine iz kojih se onečišćujuće tvari ispuštaju

u zrak na ispustu, a difuzni izvori su izvori kod kojih se onečišćujuće tvari unose u zrak bez određena ispusta/dimnjaka (uređaji, površine i druga mjesta). Ispuštanje onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnog izvora utvrđuje se mjerenjem i/ili izračunavanjem emisije. Ovom se Uredbom, po prvi puta u Republici Hrvatskoj, propisuju GVE hlapivih organskih spojeva koje nastaju uporabom organskih otapala u postrojenjima u kojima se obavljaju određene aktivnosti, način praćenja i vrednovanja emisija te rokovi dostizanja GVE za postojeća postrojenja.

Aktivnosti za koje se propisuju GVE ovom Uredbe su:

- procesi nanošenja ljepila na neku površinu (prianjajući premaz – na pr. proizvodnja obuće, drvna industrija, prerada plastičnih masa, proizvodnja drvenih i plastičnih laminata i sl),
- procesi premazivanja (nanošenje metalnih i plastičnih premaza na vozila, zaštita drvenih površina, bojanje i lakiranje vozila, površinska zaštita vozila, plovila, brodova, premazivanje zavojnica i žičanih navoja - na pr. transformatori i motori i sl.),
- kemijsko čišćenje robe,
- proizvodnja premaza, lakova, boja i ljepila
- proizvodnja farmaceutskih proizvoda,
- tiskanje (tiskare),
- prerada kaučuka,
- površinsko čišćenje (odmašćivanje metala),
- ekstrakcija biljnog ulja i životinjske masti te
- impregnacija drvenih površina.

Za svaku aktivnost propisan je prag potrošnje otapala u t/god, te ovisno o aktivnosti granična vrijednost emisije i/ili granična vrijednost fugitivnih emisija ili ukupna granična vrijednost. Odredbe Uredbe ne odnose se na aktivnosti čiji je godišnja potrošnja otapala ispod propisanog praga.

Kao primjer navode se sljedeće aktivnosti:

a) GVE hlapivih organskih spojeva kod proizvodnje farmaceutskih proizvoda (članak 86. Uredbe):

Aktivnost (prag potrošnje otapala u t/god)	**Donja granična vrijednost potrošnje otapala (t/god)**	**GVE u otpadnim plinovima (mg C/m^3) e/**	**GV fugitivnih emisija VOC-ova (% unosa otapala)**
Nova postrojenja (> 50)	> 50	20 a/ b/	5 b/ d/
Postojeća postrojenja (>50)	> 50	20 a/ c/	15 c/ d/

a/ Ako se koriste metode koje omogućuju ponovnu uporabu oporabljenih otapala, granična vrijednost emisije u otpadnim plinovima je 150 mg C/m^3 .

b/ Može se primijeniti ukupna granična vrijednost unosa 5% otapala umjesto korištenja GVE u otpadnim plinovima i granične vrijednosti fugitivnih emisija VOC-ova.

c/ Može se primijeniti ukupna granična vrijednost unosa 15% otapala umjesto korištenja GVE u otpadnim plinovima i granične vrijednosti fugitivnih emisija VOC-ova.

d/ Granična vrijednost fugitivnih emisija ne uključuje otapala koja se prodaju kao dio pripravka u zapečaćenom spremniku.
e/ GVE u otpadnim plinovima na ispustu, izraženo kao ukupni organski ugljik (C).

b) GVE hlapivih organskih spojeva kod procesa kemijskog čišćenja (članak 84. Uredbe):

Aktivnost (prag potrošnje otapala u t/god)	Donja granična vrijednost potrošnje otapala (t/god)	Granična vrijednost (g VOC/kg)
Nova i postojeća postrojenja	0	20 a/, b/

a/ Granična vrijednost za ukupne emisije VOC-ova izražena je kao masa emitiranog otapala po masi očišćenog i osušenog proizvoda.
b/ GVE u otpadnom plinu iz članka 78. stavka 1. ove Uredbe ne odnosi se na aktivnost iz stavka 1. ovoga članka.

Tvari koje se koriste u navedenim aktivnostima
Ovisno o sadržaju hlapivih organskih otapala tvari koje se koriste u navedenim aktivnostima dijele se na:
- tvari i pripravke koji sadrže halogenirane hlapive organske spojeve s oznakom upozorenja R40 i predstavljaju mogući rizik ili izazivaju nepovratne učinke na ljudsko zdravlje;
- opasne tvari i pripravke koji su karcinogeni, mutageni ili toksični za reprodukciju ili koji mogu uzrokovati rak, nasljedna genetska oštećenja, rak izazvan udisanjem, narušiti plodnost ili uzrokovati oštećenja na nerođenom djetetu s oznakama upozorenja R45, R46, R49, R60 i R61,
- hlapive organske spojeve koji se koriste u aktivnostima a nemaju oznake upozorenja, niti su karcinogeni, mutageni ili toksični za reprodukciju ili koji mogu uzrokovati rak, nasljedna genetska oštećenja, rak izazvan udisanjem, narušiti plodnost ili uzrokovati oštećenja na nerođenom djetetu.

Tvari i pripravci koji zbog sadržaja hlapivih organskih spojeva nose oznaku upozorenja R45, R46, R49, R60, R61, moraju se zamijeniti u najvećoj mjeri i što je moguće prije s manje štetnim tvarima ili pripravcima.

Obveze operatera i/ili vlasnika postrojenja
1. Za svaku aktivnost propisane su donje granične vrijednosti potrošnje otapala kao ukupna vrijednost potrošnje svih vrsta otapala korištenih u pojedinoj aktivnosti. Za izračun godišnje potrošnje organskih otapala operater mora koristiti upute «Postupak za izradu godišnje bilance organskih otapala» (dan u prilogu Uredbe) koji služi za provjeru ispunjavanja zahtjeva, utvrđivanje mogućnosti smanjivanja emisija u budućnosti i omogućavanje obavještavanja javnosti o potrošnji otapala, emisijama otapala i ispunjavanju zahtjeva iz Uredbe.
2. Svako postrojenje mora udovoljiti propisanim GVE u otpadnim plinovima, ili propisanim vrijednostima fugitivnih emisija ili ukupnim graničnim emisijama. Uredbom se daje mogućnost da operater ukoliko postrojenje ne udovoljava propisanim GVE može izraditi Program smanjivanja emisije za dotično postrojenje s ciljem da na drugi način i u vre-

menskom roku koji je propisan za zadovoljenje zahtjeva postigne jednako smanjenje i dostigne propisane vrijednosti emisije. Sadržaj programa dan je u prilogu Uredbe.
3. Operateri su dužni prijaviti postrojenje u Registar pravnih i fizičkih osoba koje unutar svoje djelatnosti koriste organska otapala ili proizvode koji sadrže hlapive organske spojeve na obrascu REGVOC danom u prilogu Uredbe.
4. Operateri su dužni voditi očevidnik o vrsti i količinama utrošenih organskih spojeva, emisijama hlapivih organskih spojeva i tehnikama za smanjivanje emisije s ciljem izrade godišnjeg izvješća o emisijama hlapivih organskih spojeva na obrascu EHOS (dan je u prilogu Uredbe) koje se dostavlja Agenciji za zaštitu okoliša (AZO).

Rokovi
1. Rok za izradu godišnje bilance organskih otapala je 31. siječnja tekuće godine za prethodnu kalendarsku godinu.
2. Rok za postizanje propisanih graničnih vrijednosti emisija u otpadnim plinovima, ili propisanih vrijednosti fugitivnih emisija ili ukupnih graničnih emisija je 31. prosinac 2015. godine.

Vremensko razdoblje:	Najviše dopuštene godišnje emisije:
Postojeća postrojenja	
do 31. prosinca 2009.	ciljnja emisija: GVE x 3
do 31. prosinca 2015.	ciljna emisija: GVE x 1,5

Za postojeće postrojenje koje ne udovoljava GVE hlapivih organskih spojeva iz ispusta, graničnim vrijednostima fugitivnih emisija ili ukupnim graničnim emisijama vlasnik i/ili korisnik postrojenja dužan je izraditi Program smanjivanja emisija te ga dostaviti Ministarstvu zaštite okoliša, prostornog uređenja ili graditeljstva (MZOPUG) do 31. prosinca 2007. godine. MZOPUG daje suglasnost na Program smanjivanja emisija.
3. Rok za dostavu popunjenog Registra za postojeća postrojenja (REGVOC) je 31. svibnja 2007. godine. Nova ili rekonstruirana postrojenja moraju se prijaviti u Registar 30 dana od dana početka rada. Prestanak rada postrojenja odnosno obavljanja aktivnosti mora se prijaviti u Registar u roku od 30 dana.
4. Godišnje izvješće o emisijama hlapivih organskih spojeva dostavlja se Agenciji za zaštitu okoliša do 31. ožujka tekuće godine za proteklu kalendarsku godinu. Agencija za zaštitu okoliša objavljuje na web stranici godišnje podatke o upotrijebljenim organskim otapalima u aktivnostima.

ZAKLJUČAK

Prema evidenciji Ministarstva zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva, do kraja kolovoza 2007. godine u Registar postrojenja upisano je 163 pravne i fizičke osoba koje se bave nekom od aktivnosti propisanih u Uredbi o graničnim vrijednostima emisije u zrak iz stacionarnih izvora (NN 21/07).
Od 163 prijavljene pravne i fizičke osobe za aktivnost nanošenja ljepila/adheziva prijavljeno je 13; za proizvodnja drvenih i plastičnih laminata 9; u procesima premazivanja (u industrijskim djelatnostima; premazivanje kože, drva, u automobilskoj industriji s ciljem

površinske zaštite automobila, autobusa i kamiona) 50; u proizvodnji premaza, lakova, boja i ljepila 5; proizvodnji farmaceutskih proizvoda 3 (Pliva Hrvatska, Belupo, Veterina); kod tiskanja 10; proizvodnji gumenih smjesa i proizvoda od gume 7; za površinsko čišćenje 15; za ekstrakciju biljnog ulja i životinjske masti i rafinacije biljnog ulja 2; za lakiranje vozila 25, za impregnaciju drvenih površina 3; kod površinske zaštite (premazivanje) žičanih navoja 5 i kod proizvodnje obuće 6.

Na osnovi preliminarnih podataka napravljenih u sklopu projekta CARDS i rezultata inspekcijskog nadzora u Hrvatskoj postoji oko 400 kemijskih čistionica.

S obzirom na visoke pragove potrošnje otapala propisane Uredbom, osim kemijskih čistionica koje su zbog tzv. 0-tog praga potrošnje otapala sve obveznice podnošenja izvješća o emisijama, od do sada prijavljenih pravnih i fizičkih osoba 50 će trebati podnositi godišnja izvješća o emisijama hlapivih organskih spojeva u zrak.

Procijenjuje se da će dosljedna primjena Uredbe rezultirati ukupnim smanjenjem emisija VOC-ova u Republici Hrvatskoj za oko 10 do 15 posto ukupne godišnje emisije VOC-ova. Ovo smanjenje, osim sto će doprinijeti smanjenju pojave prizemnog oozona doprinjet će i adekvatnoj provedbi Gothenburskog Protokola kada ga Hrvatska ratificira. Prema protokolu Hrvatska će biti u obvezi smanjiti ukupne nacionalne emisije za 14% do 2010. godine od bazne 1990. godine.

LITERATURA

Direktiva 1999/13/EZ od 11. ožujka 1999. o ograničavanju emisija hlapivih organskih spojeva u vezi s uporabom organskih otapala za određene aktivnosti i uređaje

Federal Environmental Agency (Umweltbundesamt), Air quality management programs, Report no. 500 44 301, Implementation guide for the German Solvent Ordinance (31. BImSchV), Ute Hackmack and Birgit Mahrwald, Federal Environmental Agency, Berlin office (Umweltbundesamt Berlin), February 2002)

Uredba o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora, u daljnjem tekstu Uredba (Narodne novine, broj 21/07)

Konvencija o dalekosežnom prekograničnom onečišćenju zraka (stupio na snagu 16. ožujka 1983. godine)

Protokol o nadzoru emisija dušikovih oksida ili njihovih prekograničnih strujanja (stupio na snagu 14. veljače 1991. godine)

Protokol o suzbijanju acidifikacije, eutrofikacije i prizemnog ozona (stupio na snagu 17. svibnja 2005. godine)

Direktiva 2001/81/EZ o nacionalnim gornjim granicama emisije za pojedine atmosferske onečišćujuće tvari

PETI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '07
Zadar, 9-13. listopada 2007.

CAPPA

Ozimec, S.[1], Grgasović, V.[1], Nećak, J.[1] i Vešligaj, D.[2]

EMISIJE STAKLENIČKIH PLINOVA U REPUBLICI HRVATSKOJ U RAZDOBLJU OD 1990. DO 2004. GODINE

Sažetak: *Republika Hrvatska kao stranka Priloga I Okvirne konvencije UN-a o promjeni klime, od 2003. godine izrađuje godišnji proračun emisije stakleničkih plinova.. Prema proračunu iz 2006. koji se odnosi na razdoblje 1990.-2004., ukupne emisije stakleničkih plinova u Hrvatskoj u 2004. su iznosile 29 432 Gg CO_2 eq, što je 5,4% niže u odnosu na emisije u 1990. godini. Najzastupljeniji staklenički plin je CO_2 (76,6%), slijede CH_4 (10,2%), N_2O (12,5%) i fluorirani ugljikovodici (0,6%). Najviše emisija u 2004. potječe iz energetskog sektora (74,9%), iz poljoprivrede 12,1%, industrijski procesi doprinose 10,8% i gospodarenje otpadom 2,2%. Proračun emisije ključna je sastavnica Nacionalnog sustava definiranog Kyotskim protokolom, a koji je uspostavljen Uredbom o praćenju emisija stakleničkih plinova u Republici Hrvatskoj i obuhvaća institucionalne, pravne i postupovne mehanizme za izračun, izvješćivanje i čuvanje podataka o inventaru stakleničkih plinova. U radu su prikazane zakonodavne i druge mjere koje se u Republici Hrvatskoj provode radi smanjenja emisije stakleničkih plinova i ispunjavanja preuzetih međunarodnih obveza.*

Ključne riječi: *emisije, staklenički plinovi, promjena klime*

GREENHOUSE GAS EMISSIONS IN THE REPUBLIC OF CROATIA (1990 – 2004)

Abstract: *The Republic of Croatia as an Annex I. Party of the UN Framework Convention on Climate Change preparing, from 2003, the annual inventory of greenhouse gas emissions. According to inventory for year 2006, for the period 1990-2004, total greenhouse gas emissions in Croatia in 2004 amounted to 29.432 Gg CO_2 eq, which are 5,4% lower compared to emissions in 1990. Tha main greenhouse gas is CO_2 (76,6%), followed by CH_4 (10,2%), N_2O (12,5%) and HFC, PFC and SF_6 (0,6%). The highest emissions in 2004 originated from energy sector (74,9%), agriculture (12,1%), industrial processes (10,8%), and waste management (2,2%). Emission inventory is a main component of the National system in line with the requirements of the Kyoto Protocol. It was established by adoption of the Regulation on*

[1] S. Ozimec, V. Grgasović i J. Nećak, Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva, Zagreb

[2] D. Vešligaj, EKONERG d.o.o., Institut za energetiku i zaštitu okoliša, Zagreb

Monitoring the Greenhouse Gas Emissions in Croatia. The paper gives a brief overview of the recently implemented legislative and other measures for reduction of greenhouse gas emissions in Croatia and fulfiling its international commitments.

Keywords: *greenhouse, gas, emission, climate change, Croatia*

UVOD

Proračun emisije stakleničkih plinova Republike Hrvatske prvi put je izrađen za potrebe Prvog nacionalnog izvješća o promjeni klime (MZOPUG, 2001), a od 2003. godine izrađuje se godišnje, sukladno smjernicama Tajništva Okvirne konvencije UN-a o promjeni klime (UNFCCC) i metodologiji Međuvladinog tijela za klimatske promjene (IPCC).
Ratifikacijom Kyotskog protokola u Hrvatskom saboru, u travnju 2007., Republika Hrvatska je preuzela obvezu smanjenja emisije stakleničkih plinova za 5% u odnosu na razinu emisije u baznoj godini. Stoga će Proračun imati važnu ulogu u ispunjenju te obveze tijekom prvog obvezujućeg razdoblja Kyotskog protokola (2008. – 2012.).

MATERIJALI I METODE

Proračunom emisije stakleničkih plinova obuhvaćene su antropogene emisije sljedećih direktnih stakleničkih plinova: ugljikov dioksid (CO_2), metan (CH_4), didušikov oksid (N_2O) fluorirani ugljikovodični spojevi (HFC-i, PFC-i) i sumporov heksafluorid (SF_6), do čije emisije dolazi izgaranjem fosilnih goriva, iz poljoprivrede, otpada i industrijskih procesa. Nisu obuhvaćeni staklenički plinovi, npr. freoni, koji su predmet Montrealskog protokola o tvarima koje oštećuju ozonski sloj.
Budući da pojedini staklenički plinovi imaju različita radijacijska svojstva i tako različito doprinose efektu staklenika, emisija svakog plina množi se s njegovim stakleničkim potencijalom (GWP - *Global Warming Potential*), što omogućuje međusobno zbrajanje i prikaz ukupne emisije stakleničkih plinova, iskazane jedinicom Gg CO_2 eq (masa ekvivalentne emisije CO_2), što odgovara masi od milijun kg ili tisuću tona. Ukoliko dolazi, suprotno od emisije, do uklanjanja stakleničkih plinova, npr. upijanjem CO_2 kod prirasta drvne mase u šumama, tada su to ponori stakleničkih plinova, čiji se iznos prikazuje s negativnim predznakom (JURIĆ et al., 2006).
Pri izradi proračuna primjenjuje se metodologija opisana u IPCC/UNEP/OECD/IEA (1997a,b) i IPCC/OECD/IEA (2000).

REZULTATI

Ukupne emisije/uklanjanje direktnih stakleničkih plinova u razdoblju od 1990. – 2004. prikazane su u tablici 1. Udjeli pojedinih stakleničkih plinova u ukupnoj emisiji iznose: CO_2 (76,6%), CH_4 (10,2%), N_2O (12,5%) i fluorirani ugljikovodici i SF_6 (0,6%).
Najviše emisija u 2004. godini potječe iz energetskog sektora (74,9%), iz poljoprivrede 12,1%, industrijski procesi doprinose 10,8% i gospodarenje otpadom 2,2%. Ova struktura je uz neznatne promjene zabilježena u cijelom razdoblju 1990.-2004, a prosječni porast ukupne emisije iznosi 3,7% u razdoblju 2000. – 2004. godine. Pokrivenost emisija uklanjanjem CO_2 u sektoru šumarstva iznosila je 55,5%.

Tablica 1. Emisija/uklanjanje stakleničkih plinova za razdoblje 1990. – 2004. godine (Gg CO_2 eq)

Staklenički plin	*1990.*	*1995.*	*2000.*	*2001.*	*2002.*	*2003.*	*2004.*
Ugljikov dioksid (CO_2)	23035	16250	19417	20434	21498	22883	22551
Metan (CH_4)	3233	2532	2544	2690	3745	2925	3015
Didušikov oksid (N_2O)	3920	3123	3284	3251	3317	3221	3677
Fluorirani ugljikovodici (HFC, PFC) i SF_6	937	8	23	49	49	164	189
Ukupna emisija	31124	21913	25268	26424	27609	29192	29432
Uklanjanje CO_2	-14437	-20535	-19285	-17777	-16796	-16648	-16321
Neto emisija	16687	1378	5983	8647	10813	12544	13111

Energetski sektor glavni je izvor antropogene emisije stakleničkih plinova i obuhvaća sve djelatnosti značajne po potrošnji fosilnih goriva (izgaranje goriva i ne-energetsko korištenje goriva). Dva najintenzivnija podsektora su pretvorba energije (termoelektrane, toplane, rafinerije i izgaranje na naftnim i plinskim postrojenjima) i izgaranje goriva u industriji. Doprinos prometa ukupnoj emisiji u 2004. godini iznosi 18,8%, najviše emisije potječe iz cestovnog prometa (86 – 94%). Emisije iz goriva prodanog za međunarodni zračni i pomorski promet ne ulaze u nacionalnu bilancu emisija i prikazuju se odvojeno.

Na porast emisije iz cestovnog prometa utječe porast potrošnje motornih goriva i porast broja cestovnih motornih vozila. Primjerice, dok je 1995. bilo 164,4 automobila na 1000 stanovnika, u 2004. taj broj iznosi 301,3 automobila.

U sektoru poljoprivrede, za emisiju CH_4 najznačajnije je stočarstvo, dok trendu porasta emisije N_2O doprinose način obrade tla, gospodarenje gnojivom i količina potrošenih mineralnih dušičnih gnojiva.

Najviše emisija, 87,5%, iz sektora industrijskih procesa potječe iz proizvodnje cementa i amonijaka i dušične kiseline.

Odlaganje komunalnog otpada na odlagališta dominantni je izvor emisije CH_4 iz ovog sektora u Hrvatskoj. Emisija ovisi o količini i sastavu otpada, uređenosti odlagališta i primjeni mjera sakupljanja i obrade deponijskog plina.

Proračun ponora CO_2 u sektoru šumarstva temelji se na podacima o godišnjem prirastu drvne mase i sječi, a razlika između njih iskazuje se kao ponor. Šume i šumsko zemljište prekrivaju 43,7% ukupne površine Hrvatske i približno 95% šuma nastalo je prirodnim pomlađivanjem. Površine pod šumom nisu se smanjile u posljednjih stotinu godina. Ukupno uklanjanje CO_2 u sektoru šumarstva iznosilo je –16 321 Gg CO_2 eq u 2004. godini.

POLITIKA I MJERE SMANJENJA EMISIJA STAKLENIČKIH PLINOVA U REPUBLICI HRVATSKOJ

Međunarodna zajednica danas intenzivno poduzima brojne aktivnosti na sprječavanju daljnjeg globalnog zatopljenja i ublaženju negativnih učinaka klimatskih promjena. Kyotski protokol stupio je na snagu 16. veljače 2005. godine.

U pregovaračkom procesu za pristupanje Europskoj uniji, koji je započeo 2005. godine, Hrvatska usklađuje nacionalno zakonodavstvo, a time i s područja zaštite okoliša i energetike, s pravnom stečevinom EU. Hrvatska je unutar tijela UNFCCC pregovarala o određivanju iznosa emisije stakleničkih plinova u baznoj godini, jer je to referentna vrijednost za postojeće i buduće obveze smanjenja prema Kyotskom protokolu. Odlukom 12. Konferencije stranaka UNFCCC, 2006. godine, Hrvatskoj je odobrena dodatna emisija od 3,5 mil. t CO_2 eq, tako da iznos emisije u baznoj 1990. godini za Hrvatsku iznosi 34,62 mil. t CO_2 eq.

Hrvatska je 173. država koja je ratificirala Kyotski protokol, nakon što je Hrvatski sabor u travnju 2007. donio zakon o njegovu potvrđivanju (NN-MU 5/07).

Uredbom o praćenju emisija stakleničkih plinova u Republici Hrvatskoj (NN 1/07) uspostavljen je Nacionalni sustav definiran člankom 5.1 Kyotskog protokola kojim se unapređuje postojeći sustav praćenja i izvještavanja o emisijama svih stakleničkih plinova. Uredba propisuje obveze i način praćenja, odabir metoda, prikupljanje, obradu i arhiviranje, te nadzor i procjenu kakvoće podataka o emisiji stakleničkih plinova u Republici Hrvatskoj.

Republika Hrvatska je također obvezna periodički izrađivati i dostavljati nacionalno izvješće o promjeni klime kojim izvješćuje o provedbi obveza iz Konvencije i pratećih međunarodnih ugovora. Drugo, po redoslijedu, Nacionalno izvješće o promjeni klime (MZOPUG, 2006) dovršeno je u studenome, 2006. i dostavljeno Tajništvu UNFCCC u veljači 2007. godine.

ZAKLJUČCI

U Prijedlogu nacionalne strategije za provedbu UNFCCC i Kyotskog protokola u Republici Hrvatskoj, s planom djelovanja (MZOPUG, 2007), navode se mjere za postizanje kratkoročnog cilja do 2012. godine, a to je zadržavanje emisije na razini za 5% nižoj u odnosu na iznos emisije u baznoj godini. Te mjere obuhvaćaju: korištenje obnovljivih izvora energije (vjetroelektrane); poboljšanje energetske učinkovitosti u zgradarstvu i kućanstvima, korištenje šumske i poljoprivredne biomase za proizvodnju toplinske energije; povećanje korištenja i zamjena dijela naftnih derivata s bigorivima (biodizel, bioetanol); tehnološka poboljšanja u industriji; termička obrada komunalnog otpada.

LITERATURA

IPCC/UNEP/OECD/IEA. 1997a. Greenhouse Gas Inventory Workbook, Revised 1996 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, volume 2.

IPCC/UNEP/OECD/IEA. 1997b. Greenhouse Gas Inventory Reference Manual, Revised 1996 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, volume 3.

IPCC/OECD/IEA. 2000. IPCC Good Practice Guidance and Uncertainty Management in National Greenhouse Gas Inventories.

Jurić, Ž, Hublin, A, Burek, J, Fijan-Parlov, S, Vešligaj, D, Mesić, M, Vuk, B, Katančić, Z. 2006. National Inventory report 2006, Croatian Greenhouse Gas Inventory for the Period 1990-2004. Zagreb: Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva.

MZOPUG. 2001. Prvo nacionalno izvješće Republike Hrvatske prema Okvirnoj konvenciji Ujedinjenih naroda o promjeni klime (UNFCCC). Zagreb: Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva.

MZOPUG. 2006. Drugo,m treće i četvrto nacionalno izvješće Republike Hrvatske prema Okvirnoj konvenciji Ujedinjenih naroda o promjeni klime (UNFCCC). Zagreb: Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva.

MZOPUG. 2007. Prijedlog nacionalne strategije za provedbu Okvirne konvencije Ujedinjenih naroda o promjeni klime (UNFCCC) i Kyotskog protokola u Republici Hrvatskoj, s planom djelovanja. Zagreb: Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva.

Uredba o praćenju emisija stakleničkih plinova u Republici Hrvatskoj 2007. Narodne novine 1, pp 9-22.

Zakon o potvrđivanju Kyotskog protokola uz Okvirnu konvenciju Ujedinjenih naroda o promjeni klime 2007. Narodne novine-međunarodni ugovori 5, pp 672-689.

PETI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '07
Zadar, 9-13. listopada 2007.

CAPPA

Grgasović, V.[1] i Jelavić, V.[2]

PRILAGODBA PROPISA EUROPSKIM STANDARDIMA - STRATEGIJA ZA PROVEDBU OKVIRNE KONVENCIJE UJEDINJENIH NARODA O PROMJENI KLIME I KYOTSKOG PROTOKLA S AKCIJSKIM PLANOM

Sažetak: *Cilj strategije je obuzdati porast emisije stakleničkih plinova tako da u razdoblju od 2008. do 2012. godine emisija bude barem za 5 % manja od emisije bazne godine. Ovim ciljem Hrvatska će ispuniti obveze Kyotskog protokola. Dugoročno se time postavljaju uvjeti za moguće još veće obveze, s time što u razdoblju nakon isteka Kyotskog protokola domaće mjere više neće biti dovoljne i bit će vjerojatno potrebno kupovati prava na emisije. Glavne mjere za postizanje ovog cilja su primjena obnovljivih izvora energije, povećanje energetske učinkovitosti, mjere u industrijskim procesima te mjere u sektoru kućanstva i usluga. Od obnovljivih izvora, najveći učinak treba ostvariti kroz izgradnju vjetroelektrana, korištenje biomase za proizvonju električne. energije i topline te biogoriva u prometu. U razdoblju nakon 2012. godine, postoji nekoliko otvorenih opcija većeg potencijala, koje treba još pomno istražiti s gledišta društveno-gospodarske i ekološke prihvatljivosti, to su: primjena mjera u šumarstvu novim pošumljavanjima, opcije odlaganja CO_2 u nalazišta nafte i plina i primjena nuklearne energije.*

Instrumenti za provedbu strategije temelje na zakonodavstvu Europske Unije. Financijska sredstva za poticanje provedbe mjera, troškove izgradnje administrativno-organizacijskih kapaciteta i sredstva za istraživanja, osigurat će se u najvećoj mjeri iz sredstava Fonda za zaštitu okoliša i energetsku učinkovitost. U elektroenergetskom sektoru poticaji se ostvaruju kroz stimulativnu cijenu proizvodnje električne energije iz obnovljivih izvora energije i kogeneracijskih postrojenja. Strategijom se smanjuje uvoz fosilnog goriva, smanjuje ranjivost gospodarstva o cijeni fosilnog goriva, povećava sigurnost opskrbe energijom, nude nove poduzetničke mogućnosti i smanjuje emisije drugih štetnih tvari u atmosferu. Ocjenjuje se da su troškovi u usporedbi s koristima koje ova Strategija donosi relativno mali. Akcijskim planom utvrđuju se provedbene aktivnosti do 2012. godine, do završetka prvog razdoblja obveze iz Kyotskog protokola.

Ključne riječi: *UNFCCC, Kyotski protokol, strategija, staklenički plinovi, Hrvatska*

---

[1] V. Grgasović, Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva
[2] V. Jelavić, EKONERG Institut za energetiku d.o.o.

STRATEGY AND ACTION PLAN FOR CLIMATE CHANGE MITIGATION IN THE REPUBLIC OF CROATIA

Abstract: *For more than two decades scientists have been warning of the dangers of climate change, and point to the need for effective action to reduce greenhouse gas emissions. The goal is to achieve economic development along with reducing emissions. The challenge consists in separating the dependence of production growth from energy demand for carbon and fossil fuels.*

By this Strategy, Croatia has oriented its economic growth towards achieving sustainable development while assuming its share of responsibility in the international global efforts to preserve the climate system. The key task by 2012 is to halve the increase rate of greenhouse gas emissions, which has in the past ten years amounted to 3 percent per annum. The main measures for achieving this goal are the use of renewable energy sources, increase in energy efficiency, measures in industrial processes, and in the services and household sector. Among renewable sources, the highest effect should be achieved through construction of wind power plants, use of biomass for the generation of electricity and heat, and biofuels in the transport sector. In the period after 2012, several options with major potential, which still need to be examined in detail from the aspect of socio-economic and ecological acceptability, are available, such as: implementation of forestry measures through new afforestation, options for CO_2 disposal into exhausted oil and gas fields, and use of nuclear energy.

Instruments for the implementation of the Strategy are based on EU legislation. Determined in the Action Plan are implementation activities until 2012, i.e., until the end of the first commitment period under the Kyoto Protocol.

Keywords: *UNFCCC, Kyoto Protocol, strategy, greenhouse gases, Croatia*

UVOD

Strategija se odnosi na mjere koje Hrvatska treba poduzeti radi smanjenja emisije stakleničkih plinova. Ova strategija ne obrađuje utjecaje promjene klime niti plan prilagodbe klimatskim promjenama. O istraživanjima vezano za promjenu klime i utjecaje može se naći u *(MZOPUG, 2001)* i *(MZOPUG, 2006)*. Plan provedbe Strategije se odnosi na razdoblje do 2012. godine, a za razdoblje nakon toga daju se samo okvirne smjernice. Usvajanje Strategije i plana ostvaruje se formalno u okviru prihvaćanja Plana zaštite i poboljšanja kakvoće zraka koji u sebi sadrži i mjere za smanjenje emisije stakleničkih plinova, a treba biti dovršen do kraja 2007. godine.

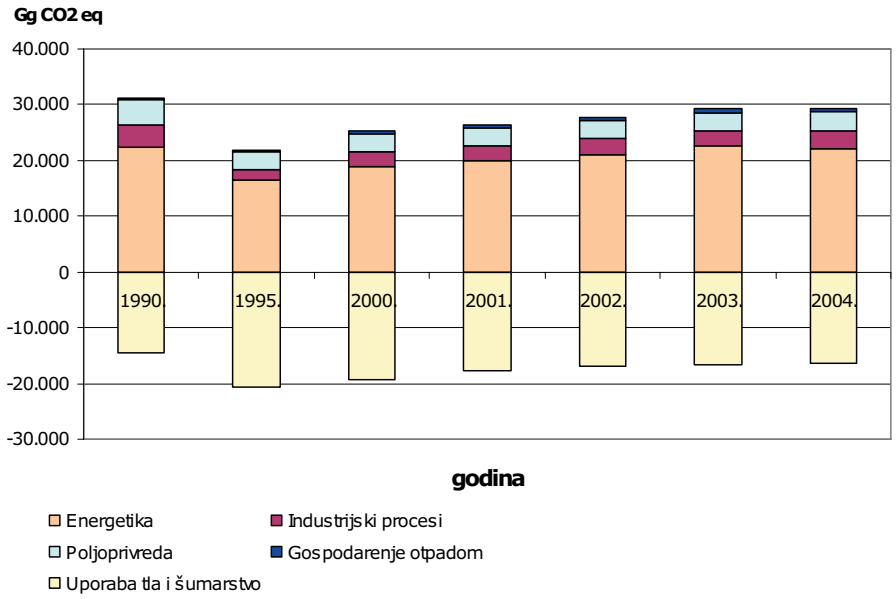
OKVIRNA KONVENCIJA UJEDINJENIH NARODA O PROMJENI KLIME (UNFCCC) I KYOTSKI PROTOKOL

Republika Hrvatska postala je stranka Okvirne konvencije UN-a o promjeni klime (UNFCCC) 1996. godine. Kyotski protokol potpisan je 1999. godine, ali nije odmah ratificiran zbog pregovora o baznoj godini. Za Hrvatsku je u Dodatku B Protokola utvrđena obveza smanjenja emisije stakleničkih plinova za 5 % u odnosu na baznu godinu u razdoblju od 2008. do 2012. godine.

Nakon pet godina pregovora, na Dvanaestoj konferenciji stranaka UNFCCC, održanoj u studenome 2006. u Nairobiju, usvojena je Odluka 7/CP.12 o visini emisije stakleničkih plinova Hrvatske u baznoj godini. Konferencija stranaka je odlučila: *da će Hrvatskoj, pozivajući se na članak 4.6 Konvencije, biti dozvoljeno da doda 3500 Gg CO_2 eq na razinu emisije stakleničkih plinova iz 1990. godine u svrhu definiranja razine emisije bazne godine za provedbu svojih obveza prema članku 4.2 Konvencije*.
Hrvatski sabor donio je 27. travnja 2007. godine *Zakon o potvrđivanju Kyotskog protokola uz Okvirnu konvenciju Ujedinjenih naroda o promjeni klime* (Narodne novine-Međunarodni ugovori, br. 5/07), a devedesetog dana od dana polaganja isprave o ratifikaciji kod Glavnog tajnika UN-a, postat će punopravna stranka.

EMISIJA STAKLENIČKIH PLINOVA U HRVATSKOJ

Do sada je Hrvatska Tajništvu UNFCCC dostavila četiri izvješća o emisiji, a posljednje 2006. godine. Svakim izvješćem poboljšava točnost proračuna s gledišta metodologije i ulaznih podataka. U okviru godišnjeg izvješća obveza je i napraviti rekalkulaciju emisije za cjelokupni historijski niz emisije, od posljednje godine do bazne 1990. godine.
Ukupna emisija stakleničkih plinova u 1990. godini iznosila je 31124 Gg CO_2 eq, a u 2004. godini 29432 Gg CO_2 eq. U 2004. godini, ugljikov dioksid (CO_2) činio je 76,6% emisije, metan (CH_4) 10,2 % i didušikov oksid (N_2O) 12,4%, a ostatak čine klorofluoro-ugljikovodici (HFC, PFC) i sumporov heksafluorid (SF_6).
Prema Odluci 7/CP.12 Konferencije stranaka UNFCCC, na emisiju iz 1990. godine dodaje se 3500 Gg CO_2 eq, što znači da **emisija bazne godine Hrvatske iznosi 34620 Gg CO_2 eq.**



Slika 1: Emisije i uklanjanje stakleničkih plinova u Hrvatskoj po sektorima u razdoblju 1990.-2004.(Gg CO_2 eq)

CILJEVI STRATEGIJE

Kratkoročno do 2012. godine

Cilj je obuzdavanje porasta emisije stakleničkih plinova tako da u razdoblju od 2008. do 2012. godine emisija bude barem za 5% manja od emisije bazne godine[1]. Ovaj se cilj treba ostvariti kroz primjenu troškovno učinkovitih mjera, po mogućnosti bez značajnog međunarodnog kupovanja prava na smanjenje emisije.
Do 2012. godine postavljaju se slijedeći pojedinačni ciljevi:

1. uspostava nužnih organizacijsko-administrativnih kapaciteta za provedbu Strategije i Kyotskog protokola
2. maksimalno ubrzati prijenos pravne stečevine EU iz područja politike klimatskih promjena
3. integracija politike klimatskih promjena u sektorske strategije
4. aktivno sudjelovanje Hrvatske u određivanju sheme obveza za razdoblje nakon 2012. godine
5. uspostava istraživačko-razvojnog programa namijenjenog pitanjima klimatskih promjena

Dugoročno – nakon 2012. godine

Dugoročno, nakon 2012. godine, smanjenje emisije stakleničnih plinova treba biti usklađeno sa zajedničkim naporima EU, pri čemu Hrvatskoj treba uvažiti prepoznate specifičnosti, s obzirom na početnu poziciju i sposobnosti ekonomije da dostigne gospodarski prosjek Europske unije.
U razdoblju nakon 2012. godine pretpostavlja se snažniji prodor mjera korištenja obnovljivih izvora energije i energetske učinkovitosti. Očekuje se osobito snažniji doprinos mjera u prometu, ali još se ne računa na smanjenje emisije u poljoprivredi.
Značajne su rezerve u mogućoj **ekstenzivnoj primjeni mjera u šumarstvu sadnjom novih šuma, u opciji primjene odlaganja CO_2 u podzemne slojeve i opciji primjene nuklearne energije.** Jedino uz primjenu ovih dodatnih mjera moguće je ozbiljnije razmišljati o smanjenju emisija reda veličine 10 - 20% u odnosu na baznu godinu.
Ostaje i mogućnost korištenja mehanizama Kyotskog protokola, što se može pokazati ekonomski isplativijim. Hrvatsko gospodarstvo treba naći sinergijski efekt za ulaganja u CDM projekte i postaviti stvari u širi kontekst političko-gospodarskih izvoznih inicijativa.

MJERE ZA SMANJENJE EMISIJE I INSTRUMENTI PROVEDBE

U sektoru proizvodnje energije (energetska postrojenja) glavna mjera do 2010. godine je izgradnja vjetroelektrana i postrojenja na biomasu s proizvodnjom 1100 GWh/god električne energije, što je oko 5,8 % ukupne potrošnje. Taj bi se udio trebao povećati na 10% u 2020. godini. Predviđeno je stimulativnom cijenom poticati ovu proizvodnju. Nakon 2010. godine očekuju se povećanje učinkovitosti u industriji prerade nafte i plina i upotreba komunalnog otpada za proizvodnju električne energije.

[1] Promatrano kao godišnji prosjek u razdoblju od 2008. do 2012. godine

U sektoru energetske potrošnje u industriji mjerama treba postići povećanje energetske učinkovitosti najmanje za 1% godišnje do 2020. godine. Do 2010. godine planira se 400 GWh nove proizvodnje el. energije u industrijskim kogeneracijama (u javnu mrežu), a 20% fosilnog goriva u cementnoj industriji treba supstituirati biorazgradivim otpadom do 2012. godine.
Sektor kućanstva i usluga područje je kojem treba posvetiti najveću pažnju i ovdje su potencijali smanjenja emisije relativno najveći (oko 40% emisije je zbog potrošnje energije u ovom sektoru). Problem je što je za primjenu ovih mjera potrebno više vremena. Mnoge mjere postaju isplative ako se novi uređaji i tehnike primjenjuju tek kad je istekao vijek trajanja stare opreme ili je potrebno renoviranje (poboljšanje izolacije zgrada, kućanski aparati, itd.). Najveće uštede treba postići smanjenjem toplinskih gubitaka zgrada, s ciljem da gubici na novoj gradnji budu manji od 100 KWh/(m^2god). Pri svakom renoviranju zgrade treba stimulirati poboljšanja toplinske izolacije i stimulirati mjere za smanjenje svih vrsta toplinskih gubitaka. Osobite uštede treba ostvariti u potrošnji električne energije, primjenom štednih žarulja, kućanskih uređaja najviše klase A, A+ i A++ i efikasne uredske opreme. Od obnovljivih na prvom mjestu je veće korištenje biomase, solarne energije za toplu vodu i geotermalne energije u sjevernom dijelu Hrvatske.
Za **sektor prometa** glavna mjera do 2010. godine je korištenje biogoriva, pod pretpostavkom da će biti zamijenjeno 5,7% fosilnog goriva. Posebice bi primjena trebala biti u javnom gradskom prijevozu, čime se ujedno smanjuje onečišćenje zraka. Očekuje se tehnološki napredak osobnih vozila, međutim sa značajnijim udjelom tek 2020. godini, kada se planira da će 10% goriva biti biogorivo i još 10% prirodni plin. Niz je mjera u prometu koje treba ugraditi u sektorsko planiranje na svim razinama: u gradskom putničkom prometu (javni prijevoz, organizacija i regulacija prometa, bicikli,…), međugradskom prometu (unapređenje cestovnog prometa, promicanje željezničkog i pomorskog prometa), povećanje korištenja ukapljenog naftnog plina i komprimiranog prirodnog plina.
Sektor **industrijskih procesa** (ne-energetska emisija) sudjeluje u ukupnoj emisiji s oko 11 %, od čega 90% potječe iz proizvodnje cementa, dušične kiseline i amonijaka. Smanjenje emisije u procesu proizvodnje cementa može se ostvariti smanjenjem udjela klinkera u cementu (energetske mjere u cementnoj industriji bilanciraju se u sektoru energetske potrošnje u industriji), mjera čija će primjena biti uvjetovana tržištem i novim standardima proizvoda. Mjera za smanjenje emisije u proizvodnji dušične kiseline (redukcija emisije N_2O) može doprinijeti smanjenju emisije čak za 2,6% nacionalne emisije.
Sektor **gospodarenje otpadom** u ukupnoj emisiji stakleničkih plinova u Hrvatskoj sudjeluje s oko 2%. U skladu sa Strategijom gospodarenja otpadom polazi se od mjera koje se zasnivaju na tri načela: izbjegavanje, vrednovanje, odlaganje. Na odlagalištima komunalnog otpada potrebno je osigurati spaljivanje metana ili njegovo termičko iskorištenje gdje god je to moguće. Termičkom obradom komunalnog otpada, uz proizvodnju električne i/ili toplinske energije, smanjuje se emisija stakleničkih plinova u odnosu na odlaganje neobrađenog otpada. Strategija predviđa izgradnju postrojenja za termičku obradu komunalnog otpada u Zagrebu, korištenje biorazgradivog otpada u cementnoj industriji, sa zamjenom 20% fosilnog goriva do 2010. godine i 30% do 2020. godine Ukupno se mjerama u gospodarenju otpadom emisija može smanjiti za 780 Gg CO_2 eq do 2012. godini ili 2,2% emisije bazne godine.
Sektor **poljoprivrede** čini 12% emisije stakleničkih plinova. Mjere koje se planiraju u poljoprivredi su sadnja uljane repice na 90.000 – 100.000 ha zemljišta i poticaji za sadnju ostalih kultura za biogorivo. Drugo, predviđa se korištenje izvjesne količine bioplina i

biljnih ostataka za energetske svrhe. Primjena ostalih mjera u poljoprivredi nosi socio-gospodarske rizike koje u ovom trenutku nije moguće dovoljno sagledati. Ostale mjere dolaze u obzir kad se napravi cjeloviti plan za smanjenje emisije stakleničkih plinova u poljoprivredi, predviđen za 2009. godinu.

U **sektoru korištenje zemljišta, promjene u korištenju zemljišta i šumarstvo** (*eng. Land Use, Land Use Change and Forestry* – LULUCF) moguće su prema pravilima Kyotskog protokola dvije vrste aktivnosti koje mogu biti izvori emisije ili ponori. Ponori emisije su ako u državi dolazi do porasta ukupne zalihe ugljika u biomasi, uzrokovano ljudskim aktivnostima. Prvi način da se ostvare ponori je sadnja šuma na površinama koje nisu obrasle šumom, s time što se promatraju aktivnosti nakon 1990. godine. Drugi način je da se ponori ostvare aktivnostima revegetacije, gospodarenja šumama i gospodarenja poljoprivrednim zemljištem. Za korištenje drugog načina Hrvatska treba učiniti odabir aktivnosti i o tome obavijestiti Konferenciju stranaka kada postane punopravna članica Kyotskog protokola. Umanjenje po drugoj osnovi, temeljem aktivnosti gospodarenja šumom, moguće je do ograničene kvote, za Hrvatsku najviše do 972 Gg CO_2/god.

Pored gore navedenih mjera, u šumarstvu treba povećati efikasnost eksploatacije, kao i korištenje drva. Ostaci drvne mase u svim fazama procesa obrade moraju se iskoristiti. Mjere u energetici podrazumijevaju veće korištenje biomase za proizvodnji električne energije u malim kogeneracijskim toplanama, industrijskim kotlovnicama i kućnim individualnim ložištima.

Instrumenti provedbe

Instrumenti provedbe strategije su zakonodavni i ekonomski, zasnovani na vlastitoj inicijativi, povećanju informiranosti i promidžbi. Najveći efekti postižu se kombinacijom različitih mjera i instrumenata. Hrvatska je tek započela sa zakonodavnim instrumentima, a oni će biti temeljeni na pravnoj stečevini EU. Kompletan prijenos pravne stečevine EU iz područja klimatskih promjena predviđa se do 2008. godine. Najznačajniji je prijenos regulative za poticanje obnovljivih izvora energije i kogeneracije, prijenos direktive o cjelovitoj prevenciji i sprečavanju onečišćenja iz industrijskih izvora (IPPC direktiva), direktive o korištenju biogoriva, direktive i odluka o trgovanju kvotama emisije stakleničkih plinova, direktive o energetskoj učinkovitosti u uslugama energetske opskrbe, direktive o učinkovitosti u zgradarstvu, direktiva o učinkovitosti kućanskih aparata, eko-projektiranju, primjeni sustava upravljanja okolišem, direktive o označavanju efikasnosti vozila i direktive o odlaganju otpada.

Ekonomski instrumenti i drugi instrumenti međusektorskog djelovanja su: u elektroenergetskom sektoru poticaji se ostvaruju kroz stimulativnu cijenu proizvodnje električne energije iz obnovljivih izvora energije i kogeneracijskih postrojenja poticaji Fonda za zaštitu okoliša i energetsku učinkovitost, strategijska studija utjecaja na okoliš, studija utjecaja na okoliš, naknada na emisiju stakleničkih plinova, nacionalni energetski programi, poticanje javne svijesti, istraživanje i razvoj i planiranje lokalnih zajednica po principima održivog razvoja.

PRIMJENA FLEKSIBILNIH MEHANIZAMA KYOTSKOG PROTOKOLA

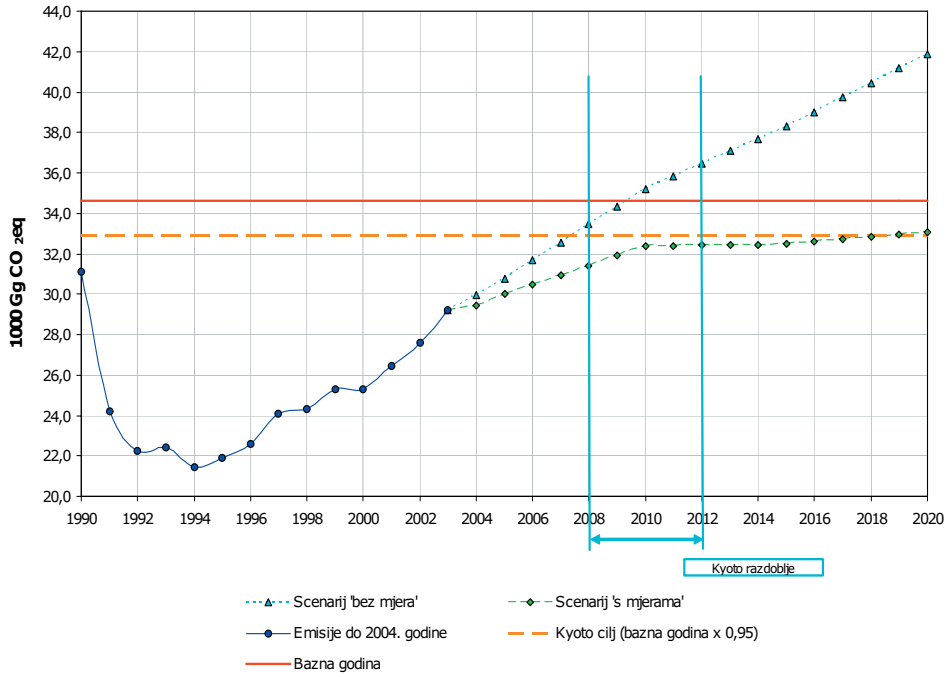
Hrvatska u prvom razdoblju obveze može vlastitim mjerama ispuniti obveze Kyotskog protokola. Ukoliko dođe do značajnog podbačaja u realizaciji domaćih mjera, tada dolazi

u obzir korištenje mehanizama Kyotskog protokola radi pribavljanja dodatnih kvota. Cijene kvota na tržištu regulirati će u kojoj mjeri će Hrvatska imati interesa kupovati prava na emisije. Potencijalnim ulagačima u inozemstvu treba omogućiti korištenje CDM mehanizma. Očekuje se da će pregovori o obvezama nakon Kyotskog protokola rezultirati još strožim zahtjevima. To znači da se Hrvatska mora dugoročno osposobiti za primjenu fleksibilnih mehanizama kao potencijalni kupac prava na emisije.

SCENARIJ DO 2012. GODINE S POGLEDOM NA 2020. GODINU

Za projekcije u budućnosti promatrana su dva scenarija:

- **Scenarij 'bez mjera'.** To je scenarij koji podrazumijeva nastavak postojeće prakse, ali prodorom novih tehnologija kakav bi bio da nema ciljeva smanjenja emisije stakleničkih plinova. To nije čista ekstrapolacija današnjeg stanja i historijskog trenda porasta emisije.
- **Scenarij 's mjerama'.** To je scenarij s primjenom svih mjera koje preporuča Strategija. Ovim scenarijem u razdoblju od 2005. – 2012. emisija bi trebala rasti sa stopom ne većom od 1,2%, što je porast od oko 370 Gg CO_2 eq/god.



Slika 2: Projekcije emisije stakleničkih plinova u Hrvatskoj

Prema scenariju 'bez mjera' emisija bi iznosila oko 2300 Gg CO_2 eq iznad Kyotskogo cilja u 2010. godini. Primjenom svih troškovno učinkovitih mjera koje predlaže Strategija, emisija će biti ispod Kyotskog cilja u čitavom razdoblju od 2010. do 2012. godine.

TROŠKOVI I KORISTI MJERA ZA SMANJENJE EMISIJE

Troškovi se određuju kao razlika troškova scenarija 's mjerama' i scenarija 'bez mjera'. Procjena pokazuje da troškovi smanjenja emisije u 2010. godini iznose oko 40 milijuna EUR/god, a prosječna cijena smanjenja je 14 EUR/t CO_2 eq. U prvom obvezujućem razdoblju Kyotskog protokola troškovi će biti oko 210 milijuna EUR godišnje.
Glavne **koristi** ratifikacije Kyotskog protokola i provedbe mjera za ublaženje klimatskih promjena su smanjenje štetnih utjecaja klimatskih promjena i ujedno, ovisnosti o fosilnom gorivu. Uštedjet će se oko 1 mil. t_{oe} godišnje fosilnog goriva, od toga najviše tekućeg goriva, zatim ugljena i prirodnog plina. Umanjuje se ranjivost gospodarstva na porast cijena sirove nafte, povećava se sigurnost opskrbe energijom zbog veće diversifikacije energetskih izvora i smanjenja ovisnosti o uvozu, otvaraju se nove mogućnosti za poduzetništvo i zapošljavanje, smanjuje se emisija štetnih tvari koje utječu na zdravlje i biološku raznolikost. Primjenom mjera za smanjenje stakleničkih plinova smanjit će emisija SO_2 u Hrvatskoj u 2010. godini za oko 8500 t/god (11 % smanjenje), NO_X za 5000 t/god (6,8 % smanjenje) i čestica za oko 250 t/god. Također, ovime se olakšava Hrvatskoj pristup Goteburškom protokolu Konvencije o daljinskom prekograničnom onečišćenju zraka.

PLAN DJELOVANJA ZA RAZDOBLJE 2007.-2012.

Planom djelovanja utvrđuju se potrebne aktivnosti do 2012. godine, institucionalni okvir, potrebna zakonska regulativa, zaduženja pojedinih sudionika, troškovi provedbe plana i financiranje. U 2007. godini treba početi s naplatom naknade na emisiju CO_2. Razdoblje obveze iz Kyotskog protokola počinje 2008. godine. Do tada se treba institucionalno organizirati, uspostaviti zakonodavni okvir i izvršiti osposobljavanje u svim funkcijama koje su obveza prema Kyotskom protokolu. Provedbu strategije vodi Ministarstvo zaštite okoliša prostornog uređenja i graditeljstva u koordinaciji s Ministarstvom gospodarstva, rada i poduzetništva, Ministarstvom poljoprivrede, šumarstva i vodnoga gospodarstva i Ministarstvom mora, turizma, prometa i razvitka, uz pomoć AZO, FZOEU, DHMZ-a i stručnih institucija. Glavni izvor financiranja bit će naknada na emisiju CO_2 za pojedinačne stacionarne izvore obveznike KEO.

ZAKLJUČAK

Strategija određuje potrebne mjere za provedbu Kyotskog protokola. Za razdoblje nakon 2012. godine daju se okvirne smjernice. Hrvatska uz promjenu bazne godine za iznos od 3500 GgCO2 eq god može udovoljiti obvezama Kyotskog protokola, ali pod uvjetom se odmah započne sa primjenom predloženih instrumenata od kojih je većina temeljena na iskustvu EU.

LITERATURA

MZOPUG, 2001: *Prvo nacionalno izvješće Republike Hrvatske prema Okvirnoj konvenciji Ujedinjenih naroda o promjeni klime (UNFCCC)*

MZOPUG, 2006: *Drugo, treće i četvrto nacionalno izvješće Republike Hrvatske prema Okvirnoj konvenciji Ujedinjenih naroda o promjeni klime (UNFCCC)*

PETI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '07
Zadar, 9-13. listopada 2007.

CAPPA

Hublin, A.[1], Vešligaj, D.[1] i Jelavić, V.[1]

DOPRINOS GOSPODARENJA KOMUNALNIM OTPADOM PROVEDBI POLITIKE UBLAŽAVANJA KLIMATSKIH PROMJENA U REPUBLICI HRVATSKOJ

Sažetak: *Republika Hrvatska je članica Okvirne konvencije Ujedinjenih naroda o promjeni klime i potpisnica Kyotskog protokola. Njegovom ratifikacijom i stupanjem na snagu Hrvatska se obvezala na smanjenje emisije stakleničkih plinova za 5 posto u odnosu na baznu 1990. godinu, tijekom razdoblja obveze od 2008. do 2012. godine.*

Proces ugrađivanja politike i pravne stečevine EU u gospodarenju komunalnim otpadom u Republici Hrvatskoj provodi se primjenom zakona i propisa donesenih tijekom proteklih desetak godina. Donošenjem Zakona o otpadu 2004. godine učinjen je značajan korak u usklađivanju nacionalnog i EU zakonodavstva. Ispunjenje obveza prema Kyotskom protokolu i provedba mjera za ublažavanje klimatskih promjena imat će značajan utjecaj na održivi razvoj u Republici Hrvatskoj. Nacionalna strategija zaštite okoliša i Nacionalni plan djelovanja za okoliš ukazuju na potrebu smanjenja emisije stakleničkih plinova i mjere kojima se ublažavanje klimatskih promjena može postići.

U ukupnoj emisiji stakleničkih plinova u Republici Hrvatskoj udio emisije metana s odlagališta komunalnog otpada iznosi oko 2 posto. Strategijom gospodarenja otpadom Republike Hrvatske zacrtano je korištenje osnovnih načela Direktive o odlaganju otpada (Landfill Directive), ostvarivanjem hijerarhijskog koncepta gospodarenja otpadom. Direktiva ima za cilj prevenciju i smanjenje negativnih utjecaja odlagališta komunalnog otpada na okoliš. Strategija gospodarenja otpadom EU (Council Resolution on a Community Strategy for Waste Management), koja se temelji na Okvirnoj direktivi o otpadu (Waste Framework Directive) i ostalim propisima, definira mjere za smanjenje emisije metana i ugljikovog dioksida, materijalnom i energetskom oporabom otpada. Na temelju ciljeva i mjera definiranih Strategijom gospodarenja otpadom Republike Hrvatske utvrđena je dinamika implementacije mjera za ublažavanje klimatskih promjena, sa svrhom iskorištavanja materijalnih i energetskih potencijala otpada i odlagališnog plina, uz korištenje najboljih raspoloživih tehnika u odnosu na troškove i ekološku prihvatljivost.

U skladu s utvrđenim kvantitativnim ciljevima Strategije gospodarenja otpadom Republike Hrvatske, uz definirane vremenske pomake u odnosu na EU direktive, za potrebe izrade

[1] A. Hublin, D. Vešligaj, V. Jelavić, EKONERG – Institut za energetiku i zaštitu okoliša, d.o.o., Koranska 5, 10000 Zagreb, HRVATSKA

Strategije i akcijskog plana za provedbu Okvirne konvencije Ujedinjenih naroda o promjeni klime i Kyotskog protokola u Republici Hrvatskoj izrađeni su referentni scenarij gospodarenja otpadom i scenarij smanjenja emisije stakleničkih plinova, s primjenom do 2020. godine.

Ključne riječi: *Kyotski protokol, klimatske promjene, gospodarenje komunalnim otpadom, emisija stakleničkih plinova, Landfill Directive*

CONTRIBUTION OF MUNICIPAL WASTE MANAGEMENT TO THE CLIMATE CHANGE MITIGATION POLICY ENFORCEMENT IN THE REPUBLIC OF CROATIA

Abstract: *Republic of Croatia became a party to the United Nations Framework Convention on Climate Change and signatory of Kyoto Protocol. Upon its ratification and entering into force, Croatia has committed to reduce its emissions of greenhouse gases by 5 percent in relation to the base 1990 year, over the commitment period from 2008 to 2012.*
Implementation of the policy and entire acquis communautaire of municipal waste management in Croatia have been performed by laws and regulations adopted during the last ten years. The Waste Act, which was adopted in 2004, enables connection and harmonization of national and EU legislation. The enforcement of the Kyoto Protocol's commitments and implementation of climate change mitigation measures will have essential implication on sustainable development in Croatia. National Environment Strategy and National Environmental Action Plan indicate the purpose of greenhouse gas emission reduction and implementation of climate change mitigation measures.
Contribution of the methane emission from landfills amounts about 2 percent of the total greenhouse gas emission in Croatia. Croatian Waste Management Strategy accepts main principles of Landfill Directive through the concept of waste management hierarchy. The aim of Landfill Directive is to prevent or reduce as far as possible negative effects of waste landfilling on the environment. EU Community Strategy for Waste Management, which is based on Waste Framework Directive and others regulations, determines measures for methane and carbon dioxide emission reduction, by the municipal solid waste material and energy recovery. According to objectives and measures defined by Croatian Waste Management Strategy, dynamic of implementation of climate change control and mitigation measures has been defined. The purpose is utilization of material and energy potentials of municipal solid waste with the best available techniques related to costs and ecological acceptability. In accordance to defined quantitative goals of Croatian Waste Management Strategy, which included transition period to full implementation of the EU directives, baseline and mitigation scenario of waste management have been created for the purposes of development of Strategy for the UNFCCC and the Kyoto protocol implementation in Croatia. Mitigation scenario considers climate change control and mitigation measures with application at 2020.

Keywords: *Kyoto Protocol, climate change, municipal waste management, greenhouse gas emission, Landfill Directive*

UVOD

Republika Hrvatska je 1996. godine ratificirala Okvirnu konvenciju Ujedinjenih naroda o promjeni klime - UNFCCC (N.n.- Međunarodni ugovori, 02/96) te preuzela obveze zacrtane u Prilogu I kao zemlja koja prolazi kroz tranzicijski proces prema tržišnom gospodarstvu, čime se obvezala da će održati emisiju stakleničkih plinova na razini iz 1990. godine. Glavni cilj UNFCCC-a je da se u skladu s odredbama Konvencije uspostavi stabilnost koncentracija stakleničkih plinova u atmosferi na razini koja će spriječiti opasni antropogeni utjecaj na klimatski sustav. Republika Hrvatska je ratificirala Kyotski protokol (N.n. - Međunarodni ugovori, 05/07), što je jedan od uvjeta za njeno primanje u punopravno članstvo EU. Ratifikacijom Kyotskog protokola Hrvatska se obvezala na smanjenje emisije stakleničkih plinova za 5 posto u odnosu na baznu 1990. godinu, tijekom razdoblja obveze od 2008. do 2012. godine. Ispunjenje obveza prema Kyotskom protokolu i provedba mjera za ublažavanje klimatskih promjena imat će značajan utjecaj na održivi razvoj u Republici Hrvatskoj.

Proces pridruživanja Republike Hrvatske Europskoj uniji uvjetovan je potpunim usklađivanjem, prihvaćanjem i implementacijom pravne stečevine EU, posebice u području institucionalne, organizacijske i zakonodavne infrastrukture. Opsežni paket politike klimatskih promjena i mjera EU provodi se kroz Europski program klimatskih promjena (*European Climate Change Programme, ECCP*), Šesti akcijski program zaštite okoliša (*6th Environment Action Programme*) i Strategiju održivog razvoja EU (*EU Sustainable Development Strategy*). Strategija gospodarenja otpadom EU (*Council Resolution on a Community Strategy for Waste Management 97/C76/01)*, koja se temelji na Okvirnoj direktivi o otpadu (*Waste Framework Directive 75/442/EEC*), Direktivi o odlaganju otpada (*Landfill Directive 99/31/EC*) i ostalim propisima, postavlja materijalnu i energetsku uporabu ispred odlaganja otpada u hijerarhijskom konceptu gospodarenja otpadom. Direktiva o odlaganju otpada ima za cilj prevenciju i smanjenje negativnih utjecaja odlagališta komunalnog otpada na okoliš, izbjegavanjem i smanjivanjem količine otpada te povećanjem količine ponovno uporabljenog i recikliranog otpada i odlagališnog plina. U hijerarhijskom konceptu gospodarenja otpadom sadržana je i većina mjera koje doprinose smanjenju emisije stakleničkih plinova.

Nacionalna strategija zaštite okoliša (N.n. 46/02) i Nacionalni plan djelovanja za okoliš (N.n. 46/02) ukazuju na potrebu smanjenja emisije stakleničkih plinova i mjere kojima se ublažavanje klimatskih promjena može postići. Zakonom o zaštiti zraka (N.n. 178/04) definiraju se temeljna pitanja vezana za zaštitu i poboljšanje kakvoće zraka kao i mjere za sprečavanje i smanjivanje onečišćenja koja utječu na promjenu klime.

Ostvarivanje i održavanje cjelovitog sustava gospodarenja komunalnim otpadom, od nastanka do konačnog odlaganja, potrebno je uskladiti prema suvremenim europskim standardima i zahtjevima, sa svrhom da se maksimalno izbjegne ili smanji nastajanje otpada, kao i njegov utjecaj na ljudsko zdravlje, okoliš i klimu, odnosno, da se cjelokupno gospodarenje komunalnim otpadom uskladi s načelima održivog razvoja. Proces ugrađivanja politike i pravne stečevine EU o gospodarenju komunalnim otpadom u Republici Hrvatskoj provodi se primjenom zakona i propisa donesenih tijekom proteklih desetak godina. Donošenjem Zakona o otpadu (N.n. 178/04) učinjen je značajan korak u usklađivanju nacionalnog i EU zakonodavstva. Strategijom gospodarenja otpadom Republike Hrvatske (N.n. 130/05), kao strateški cilj istaknuto je stvaranje preduvjeta za učinkovito djelovanje sustava gospodarenja otpadom. Iz perspektive hrvatskih obveza u odnosu na Kyotski protokol i planiranog gospodarskog

rasta, primjena okolišu prihvatljivih mjera za smanjenje emisije stakleničkih plinova igrat će jednu od ključnih uloga u ispunjavanju cilja Protokola.
U skladu s utvrđenim kvantitativnim ciljevima Strategije gospodarenja otpadom Republike Hrvatske utvrđena je dinamika implementacije mjera, uz definirane vremenske pomake u odnosu na EU direktive. Korištenjem najboljih raspoloživih tehnika u odnosu na troškove i ekološku prihvatljivost definirane su mjere materijalne i energetske oporabe otpada te izrađeni referentni scenarij gospodarenja otpadom i scenarij smanjenja emisije stakleničkih plinova, s primjenom do 2020. godine. Primjenom troškovno učinkovitih mjera uključenih u scenarij smanjenja emisije stakleničkih plinova u sektoru gospodarenja otpadom, emisija stakleničkih plinova može se smanjiti za 780 Gg CO_2-eq u 2012. godini, što iznosi 2,2 posto emisije bazne godine. Smanjenje emisije od 980 Gg CO_2-eq može se ostvariti primjenom mjera do 2020. godine.

PROJEKCIJE EMISIJE STAKLENIČKIH PLINOVA U GOSPODARENJU KOMUNALNIM OTPADOM

Aktivnostima obrade i odlaganja komunalnog otpada dolazi do emisije stakleničkih plinova ugljikovog dioksida (CO_2) i metana (CH_4). U ukupnoj emisiji stakleničkih plinova u Republici Hrvatskoj udio emisije metana s odlagališta komunalnog otpada iznosi oko 2 posto. Anaerobna razgradnja organskog materijala deponiranog na odlagališta otpada rezultira emisijom metana u atmosferu.
Referentni scenarij gospodarenja komunalnim otpadom pretpostavlja kontinuirani porast krutog komunalnog otpada nastalog porastom životnog standarda i povećanjem broja stanovnika, koji će se s vremenom postupno smanjivati zbog djelovanja mjera izbjegavanja nastajanja i smanjivanja količine otpada na izvoru, smanjivanja količine odloženog otpada, povećanja količine odvojeno skupljenog i recikliranog otpada te većeg obuhvata stanovništva organiziranim skupljanjem komunalnog otpada.
Scenarij smanjenja emisije stakleničkih plinova u gospodarenju komunalnim otpadom pretpostavlja uključivanje dodatnih mjera i kvantificiranih ciljeva definiranih Strategijom gospodarenja otpadom Republike Hrvatske. Mjere su usmjerene na postupno povećanje količine odvojeno skupljenog i recikliranog komunalnog otpada i smanjivanje količine odloženog biorazgradivog komunalnog otpada, uz pretpostavljene vremenske pomake implementacije mjera u odnosu na Direktivu o odlaganju otpada (tablica 1).

Tablica 1. Dinamika ostvarivanja kvantitativnih ciljeva i rokova za količine otpada (prema podacima iz Strategije gospodarenja otpadom Republike Hrvatske)

CILJEVI	UDIO (%)				
	2005.	2010.	2015.	2020.	2025.
Količina odvojeno skupljenog i recikliranog komunalnog otpada	6	8	12	18	25
Količina odloženog komunalnog otpada	95	80	68	58	45
Količina odloženog biorazgradivog komunalnog otpada od količine proizvedene 1995. godine	95	85	75	55	35

Uz navedene mjere, u scenarij smanjenja emisije ulazi spaljivanje metana na baklji, termička obrada komunalnog otpada i korištenje komunalnog otpada kao alternativnog goriva u proizvodnji cementa (tablica 2). Direktivom o odlaganju otpada propisano je skupljanje odlagališnog plina te njegova obrada i/ili korištenje, sa svih onih odlagališta koja primaju biorazgradivi otpad. Skupljeni plin koji se ne može koristiti za proizvodnju energije potrebno je spaliti na baklji. Komunalni otpad sadrži više od 50 posto biorazgradivog otpada, pa odlagališta komunalnog otpada podliježu odredbi Direktive o odlaganju otpada.
Korištenjem tehnologije za proizvodnju energije iz odlagališnog plina (eng. *landfill-gas-to-energy technology*) povećava se udio proizvedene energije iz obnovljivih izvora. Termičkom obradom i/ili suizgaranjem komunalnog otpada u cementarama ostvaruje se ušteda fosilnih goriva, budući da proizvedena energija iz otpada organskog podrijetla smanjuje količinu fosilnog goriva potrebnog za proizvodnju ekvivalentne količine energije. Time se ujedno smanjuje i emisija CO_2 koji bi nastao kao produkt izgaranja, jer se organska komponenta komunalnog otpada smatra CO_2 neutralnom. Smanjenjem količine odloženog otpada smanjuje se i emisija CH_4 do koje bi došlo odlaganjem otpada.

Tablica 2. Pretpostavke primjene mjera u scenariju smanjenja emisije stakleničkih plinova u gospodarenju komunalnim otpadom

MJERA	UDIO (%)	
	2012.	2020.
Količina spaljenog metana*	40	50
Količina termički obrađenog komunalnog otpada	20	20
Količina komunalnog otpada kao alternativnog goriva u proizvodnji cementa	20	30

* sistemi otplinjavanja odlagališta mogu skupiti 60 % proizvedenog odlagališnog plina

Do 2010. godine očekuje se realizacija mjere smanjivanja emisije CH_4 spaljivanjem na baklji. Početak ozbiljnije primjene komunalnog otpada kao alternativnog goriva u cementnoj industriji i izgradnja postrojenja za termičku obradu komunalnog otpada planira se nakon 2010. godine.
Proračun emisije stakleničkih plinova izrađuje se sukladno smjernicama Tajništva UNFCCC i metodologiji Međuvladinog tijela o klimatskim promjenama[2]. Potencijal smanjenja emisije CH_4 do 2012. i 2020. godine, koji se može ostvariti spaljivanjem metana na baklji, termičkom obradom komunalnog otpada i korištenjem komunalnog otpada kao alternativnog goriva u proizvodnji cementa, prikazan je u tablici 3. Potencijal smanjenja emisije CO_2 zamjenom fosilnog goriva prikazan je u tablici 4 (potencijal se računski iskazuje u sektorima energetike i industrije).

[2] Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC

Tablica 3. Potencijal smanjenja emisije CH_4 (Gg CO_2-eq)

POTENCIJAL SMANJENJA EMISIJE CH_4	Gg CO_2-eq	
	2012.	2020.
Smanjenje emisije CH_4 zbog spaljivanja na baklji	175	201
Smanjenje emisije CH_4 zbog termičke obrade otpada	180	211
Smanjenje emisije CH_4 zbog upotrebe otpada kao alternativnog goriva u proizvodnji cementa	213	265
Ukupni potencijal smanjenja emisije CH_4	**568**	**677**

Tablica 4. Potencijal smanjenja emisije CO_2 (Gg CO_2-eq)

POTENCIJAL SMANJENJA EMISIJE CO_2	Gg CO_2-eq	
	2012.	2020.
Smanjenje emisije CO_2 zbog supstitucije fosilnog goriva pri termičkoj obradi otpada	121	163
Smanjenje emisije CO_2 zbog supstitucije fosilnog goriva u proizvodnji cementa	90	141
Ukupni potencijal smanjenja emisije CO_2	**211**	**304**

Troškovna prihvatljivost mjera uključenih u scenarij smanjenja emisije stakleničkih plinova u gospodarenju otpadom očituje se u odabiru mjera čiji je učinak smanjenja emisije najveći u odnosu na troškove. Granični troškovi se iskazuju u EUR-ima po toni smanjene emisije (EUR/t CO_2-eq), a određuju kao razlika troškova referentnog scenarija i scenarija smanjenja emisije. Zbog međusobne usporedivosti svi troškovi se iskazuju kao ekvivalentni godišnji troškovi, a primjena mjere se promatra u obliku dodatnog troška ili dobiti u odnosu na referentni scenarij. U troškovima su uključeni investicijski i pogonski troškovi. Granični troškovi mjera uključenih u scenarij smanjenja emisije prikazani su u tablici 5.

Tablica 5. Granični troškovi mjera uključenih u scenarij smanjenja emisije stakleničkih plinova u sektoru gospodarenja otpadom (EUR/t CO_2-eq)

MJERA	(EUR/t CO_2-eq)	
	2012.	2020.
Spaljivanje metana na baklji	0,04 - 0,20	0,03 - 0,18
Korištenje komunalnog otpada kao alternativnog goriva u proizvodnji cementa	3 - 9	(-5) - (-7)

Granični troškovi mjere Termička obrada komunalnog otpada nisu određeni[3]

[3] Postrojenje za termičku obradu otpada u Zagrebu jedan je od strateških ciljeva Grada Zagreba. Zbog definiranog strateškog okvira, mjera Termička obrada otpada ne može se razmatrati pomoću modela u kojem su definirani kriteriji (smanjenje emisije stakleničkih plinova i troškovna učinkovitost mjere) prioritetni u izboru mjere. Primjena mjere prema kriteriju

Glavne koristi provedbe mjera za ublažavanje klimatskih promjena očituju se u smanjenju štetnih utjecaja klimatskih promjena, što uvjetuje i smanjenje emisije štetnih tvari koje utječu na zdravlje i prirodne ekosustave. Korištenjem komunalnog otpada kao obnovljivog izvora energije smanjuje se ovisnost o fosilnom gorivu te ostvaruju ekonomske koristi zbog smanjene potrošnje fosilnog goriva. Otvaranjem novih mogućnosti za poduzetništvo i zapošljavanje naglašeni su pozitivni socio-ekonomski učinci mjera.

INSTRUMENTI PROVEDBE POLITIKE KLIMATSKIH PROMJENA U SEKTORU GOSPODARENJA KOMUNALNIM OTPADOM

Regulativa RH u području gospodarenja otpadom nalazi se u procesu izmjena i dopuna, s ciljem usklađivanja s relevantnom regulativom EU. Usklađivanje će se nastaviti i nakon stjecanja punopravnog članstva, u skladu s promjenama u politici gospodarenja otpadom EU, koja je horizontalno povezana s politikom ublažavanja klimatskih promjena. Strategija gospodarenja otpadom Republike Hrvatske utemeljena je na općim načelima EU u gospodarenju otpadom i realni je okvir za uspostavu održivog gospodarenja otpadom.

Razvoj pravne regulative u prijenosu EU direktiva koje se odnose na ublažavanje klimatskih promjena u sektoru gospodarenja otpadom bit će usmjeren na usklađivanje i nadopunu postojeće regulative i usklađivanje sektorskih instrumenata provedbe sa zakonodavnim instrumentima u ostalim gospodarskim sektorima. Zakon o zaštiti zraka (N.n. 178/04), u sklopu Plana zaštite i poboljšanja kakvoće zraka, postavlja formalnu obvezu izrade Plana za ublažavanje klimatskih promjena te postavlja pravnu osnovu za propisivanje kvota emisije, s ciljem uspostave sustava trgovanja emisijama CO_2. Za sada nije predviđeno dodjeljivanje kvota operaterima koji se bave djelatnošću gospodarenja otpadom, ali treba uzeti u obzir činjenicu da će se sustav trgovanja nakon prvog obvezujućeg razdoblja (2008. - 2012.) vjerojatno proširiti i na druge stakleničke plinove i sektore, uključujući i odlaganje i termičku obradu otpada.

Uredbom o praćenju emisije stakleničkih plinova u Republici Hrvatskoj (N.n. 01/07) uspostavljen je sustav proračuna emisije, praćenja postignuća mjera i izrada projekcija. Uredbom o minimalnom udjelu električne energije proizvedene iz obnovljivih izvora energije i kogeneracije čija se proizvodnja potiče (N.n. 33/07) definiran je udio od 5,8 posto proizvedene električne energije iz postrojenja koja koriste obnovljive izvore energije. Pravilnikom o načinima i uvjetima termičke obrade otpada (N.n. 45/07) propisani su uvjeti rada postrojenja koja spaljuju otpad u svrhu proizvodnje energije, sa ciljem sprečavanja ili ograničavanja emisije štetnih tvari u zrak, tlo, vode i rezultirajućih rizika za ljudsko zdravlje. Instrumenti provedbe su zakonodavni i ekonomski, a najveći efekti mogu se postići kombinacijom različitih mjera i instrumenata. Uz "domaće" mjere za smanjenje emisije stakleničkih plinova značajnu ulogu u izvršavanju postavljenih obveza imaju tržišne opcije, koje uključuju europsku shemu trgovanja emisijama CO_2 i fleksibilne mehanizme Kyotskog protokola. Od ekonomskih i drugih instrumenata međusektorskog djelovanja značajni su poticaji Fonda za zaštitu okoliša i energetsku učinkovitost, naknada na emisiju stakleničkih plinova, nacionalni energetski programi, poticanje javne svijesti, istraživanje i razvoj te planiranje lokalnih zajednica po principima održivog razvoja.

troškovne učinkovitosti ne može se uspoređivati s ostalim mjerama, pa zbog toga nisu niti procijenjeni granični troškovi mjere.

ZAKLJUČAK

Preuzimanjem pravne stečevine EU iz područja klimatskih promjena prenose se "prokušani" i učinkoviti instrumenti provedbe politike ublažavanja klimatskih promjena, a ključni zadatak u tom procesu je integracija politike klimatskih promjena u sektorsku strategiju gospodarenja otpadom. Treba naglasiti da Strategija gospodarenja otpadom Republike Hrvatske nije u dovoljnoj mjeri naglasila doprinos ovog sektora emisijama stakleničkih plinova i mjere koje je moguće provesti da se emisije smanje. Planom gospodarenja otpadom u Republici Hrvatskoj, koji je u postupku usvajanja, stvoreni su preduvjeti za uspostavu cjelovitog sustava gospodarenja komunalnim otpadom. Upravo stoga, mjere za smanjenje emisije stakleničkih plinova u sektoru gospodarenja otpadom trebaju postati integralni dio strategije sektora, a ujedno predstavljaju i mjere za postizanje nacionalnih ciljeva smanjenja emisije stakleničkih plinova, što je od posebne važnosti iz perspektive hrvatskih obveza o odnosu na Kyotski protokol. U razdoblju nakon Kyotskog protokola slijede još veće obveze, s mogućim snažnijim gospodarskim implikacijama, pa razumijevanje koristi i troškova politike klimatskih promjena postaje sve značajnije.

LITERATURA

European Commission 2006, Integrated Pollution Prevention and Control, Reference Document on the Best Available Techniques for the Waste Treatments Industries

EKONERG 2005, Republic of Croatia, Technology Needs Assessment Report, Under Project: Climate Change Enabling Activity (Phase II)

EKONERG 2006, National Inventory Report 2006, Croatian greenhouse gas inventory for the period 1990-2004, Ministry of Environmental Protection, Physical Planning and Construction

EKONERG 2006, Tehno-ekonomske smjernice za izradu sektorskih programa za smanjivanje emisija stakleničkih plinova – Otpad; u okviru projekta: LIFE04 TCY/CRO/029 "Osposobljavanje za provedbu Okvirne konvencije Ujedinjenih naroda o promjeni klime i Kyotskog protokola u Republici Hrvatskoj"

Hublin A. 2006, Gospodarenje komunalnim otpadom u kontekstu provedbe obveza prema Protokolu iz Kyota, Zbornik radova, Milanović Z. (ur.), IX. međunarodni simpozij Gospodarenje otpadom Zagreb 2006

EKONERG 2007, Hrvatska industrija cementa i klimatske promjene

European Commission 2006, Integrated Pollution Prevention and Control, Reference Document on Economics and Cross-Media Effects

Hublin A., Kisić Z. 2007, Komunalni otpad – doprinos obnovljivim izvorima energije, Zbornik radova, Krajač, T. (ur.), Hrvatska gospodarska komora, II stručni skup s međunarodnim sudjelovanjem "Obnovljivi izvori energije u Republici Hrvatskoj", Osijek

Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva 2007, Prijedlog Nacionalne strategije za provedbu Okvirne konvencije Ujedinjenih naroda o promjeni klime (UNFCCC) i Kyotskog protokola u Republici Hrvatskoj s planom djelovanja; u okviru projekta: LIFE04 TCY/CRO/029 "Osposobljavanje za provedbu Okvirne konvencije Ujedinjenih naroda o promjeni klime i Kyotskog protokola u Republici Hrvatskoj" – u pripremi

PETI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '07
Zadar, 9-13. listopada 2007.

CAPPA

Turkalj, D.[1] i Špirić, Z.[2]

ODRŽIVI RAZVOJ I ZAŠTITA ZRAKA U ZRAČNOM PRIJEVOZU

Sažetak: *Izazovi zaštite okoliša ne mogu se promatrati pa ni rješavati pojedinačno niti kao problem samo jedne zemlje i/ili onečišćivača jer nisu jednoznačni ni ograničeni državnim granicama. Rješenja treba tražiti u sustavnim multidisciplinarnim istraživanjima i u primjeni koncepta održivog razvoja. Dobar je primjer zaštita zraka, a radi toga što još nisu dovoljno istraženi svi rizici i moguće posljedice, to posebno vrijedi za utjecaj zračnog prometa na onečišćenje zraka.*
Zračni prijevoz je relativno mali, ali najbrže rastući izvor emisija onečišćujućih tvari u atmosferu koji utiče na kakvoću zraka na lokalnoj razini, a doprinosi i globalnom zatopljenju (CO_2, dušikovi oksidi, nastajanje CONTRAILS-a i drugo).
U radu se govori o izazovima kao i mogućim rješenjima zaštite zraka i održivog razvoja u zračnom prijevozu, s naglaskom na Europska iskustva i trendove kao i na potrebu i važnost prilagodbe nacionalnih propisa iz područja onečišćenja zraka europskim.

Ključne riječi: *zračni prijevoz, zaštita zraka, održivi razvoj*

SUSTAINABLE DEVELOPMENT AND AIR PROTECTION IN AIR TRANSPORTATION

Abstract: *The challenges of environment protection can neither be observed nor solved individually nor as the problem of the individual country and/or pollutants, because they are neither unambiguous nor limited by state borders. The solutions are to be found within systematic multidisciplinary researches and within the application of the concept of the sustainable development. The air protection is an excellent example. The risks and possible consequences are not yet explored enough and that refers especially to the impact on air traffic on the air pollution.*
The air traffic is relatively small; but it is the fastest source of emissions of the pollutants in the atmosphere and that affects the air quality on the local level and also contributes to the global warming (Contrails formation, CO_2, Nitric Oxide and the other substances).
One talks about challenges and possible solutions regarding air protection and sustainable development within air traffic, with a special emphasis on European experiences and

[1] D. Turkalj, Croatia Airlines d.d.
[2] Z. Špirić, Oikon d.o.o. - Institut za primijenjenu ekologiju

trends, as well as on the necessity and importance of the accommodation of the national regulations from the area of air pollution.

Keywords: *Air Transportation, Air Protection, Sustainable Development*

ODRŽIVI RAZVOJ U ZRAČNOM PRIJEVOZU

Europska unija je *Lisabonskom strategijom*[1], i provedbenim dokumentima definirala održivi razvoj i njegove principe kao temeljne vrijednosti Unije, koje trebaju omogućiti njen dugoročni rast i razvoj. Postizanje dugoročnog ekonomskog prosperiteta, globalnog vodstva i visoka kvaliteta življenja na području Unije su bazirani na uravnoteženom istovremenom razvoju njenog ekonomskog, socijalnog i ekološkog aspekta. Društveno odgovorno poslovanje svakog gospodarskog subjekta, koji uz postizanje ekonomskih ciljeva u jednakoj mjeri postavlja i ostvaruje ciljeve ekološke i socijalne efikasnosti je preporučeni i očekivani model poslovanja, koji treba omogućiti održivost i kvalitetu življenja na planeti generacijama koje dolaze, što je konačni cilj održivog razvoja.

Zrakoplovni prijevoz ima značajnu ulogu u društvu i gospodarstvu unapređujući osobnu mobilnost, povezujući teško dostupna područja, unapređujući razvoj gospodarskog sektora te posebno doprinosi razvoju turizma. Na području Europe sudjeluje s oko 8% u društvenom bruto proizvodu te direktno stvara i utječe na zapošljavanje oko 7,5 milijuna radnih mjesta. Unatoč brojnim nepovoljnim događajima za zrakoplovstvo u proteklom desetljeću, stopa rasta zračnog prijevoza je u stalnom rastu, a prema nekim projekcijama za očekivati je njeno daljnje povećanje od prosječnih 5-6% do 2050. godine.

Pored ekonomskog i socijalnog doprinosa, ali i odgovornosti, koju zračni prijevoz ima prema korisnicima usluga, vlasnicima, zaposlenicima, dobavljačima i svekolikoj javnosti u kontekstu održivog razvoja i društveno odgovornog poslovanja, značajan dio cjeline čini ekološka efikasnost, odnosno odgovornost za utjecaj vlastitih aktivnosti, poglavito letačkih, na prirodni okoliš. To se prvenstveno odnosi na emisiju štetnih plinova u zrak, buku, upravljanje razvojem zračnih luka te kvalitetom zraka u odnosu na lokalne zajednice.

Između izazova održivog razvoja zrakoplovstva kao što su postavljanje globalnih standarda i politika, rješavanje zagušenja i razvoja infrastrukture u zraku i na zemlji, sigurnost, usklađivanje efikasne tarifne politike, intermodalni prijevoz, transparentno upravljanje te utjecaj na globalne klimatske promjene, najznačajniji izazov danas je upravo postojeći i očekivani rast zrakoplovnog prijevoza. On ima svoje utjecaje na sva navedena područja, a trenutno je najaktualnije područje emisije štetnih plinova, odnosno stakleničkih plinova koji direktno utječu na globalno zatopljenje. U tom smislu zrakoplovne emisije mogu utjecati na koncentraciju stakleničkih plinova direktno emitiranjem ugljičnog dioksida te indirektno emitiranjem dušikovog oksida. Iako znanstveno nedovoljno potkrijepljeno, smatra se da emisija vode i aerosola, koji potiču stvaranje kondenzacijskih tragova i mogu utjecati na pojačano stvaranje oblaka također u nekoj mjeri utječu na globalne promjene klime.

Kvaliteta zraka u lokalnim okruženjima se odnosi na područja zračnih luka na kojima se uslijed zemaljskih zrakoplovnih aktivnosti mogu pojaviti smog, neugodni mirisi ili štetni plinovi s utjecajem na zdravlje ljudi uslijed emisije dušikovog oksida, ugljičnog monoksida, hlapivih organskih spojeva (VOCs) i lebdećih čestica. Ovo područje je za sada regulirano i aktivno samo na određenom broju najvećih zračnih luka s ovakvim izraženim problemima.

Intergovernmental Panel on Climate Change[2.] u specijalnom izvješću o zrakoplovstvu i globalnoj atmosferi koje je napravljeno na zahtjev Međunarodne organizacije civilnog zrakoplovstva pri Ujedinjenim narodima (ICAO), utvrdio je da je zrakoplovstvo u 1992. godini doprinosilo 2,5% ukupnoj emisiji CO_2 uzrokovanoj ljudskom djelatnosti, ali s prognozama da će se to učešće do 2050. godine bitno povećati na 4-15% ovisno o ostvarenju različitih scenarija rasta zrakoplovnog prometa. Prema podacima Europske udruge zrakoplovnih prijevoznika u 2003. godini letovi europskih zrakoplovnih kompanija su činili 3,4% ukupne emisije CO_2 Unije te 0,5% svjetske emisije CO_2.[3.]

U zadnjih 30 godina razvoja zrakoplovne industrije tehnološkim napretkom su napravljena značajna unapređenja mjerena relativnim pokazateljima – emisija ugljičnog monoksida je reducirana za 50%, a nesagorenih ugljikovodika i dima za 90%, povećana je učinkovitost goriva za 70% te se radi na tehnološkom napretku u daljnjem smanjenju potrošnje goriva i emisije dušikova oksida (80%) do 2020. godine.

Međutim, zbog kvantitativnog rasta emisije ugljičnog dioksida uslijed stalnog rasta prometa, Europska komisija je u rujnu 2005.godine donijela preporuku o potrebi smanjenja utjecaja zrakoplovstva na klimatske promjene, koju je u srpnju 2006. godine usvojio Europski parlament. Komisija je preporučila da je najefikasniji način ograničenja rasta emisija uključivanje zrakoplovnog sektora u Europsku shemu trgovanja emisijama (ETS) te u prosincu 2006. godine Direktivom predložila proširenje postojećeg ETS-a na zrakoplovstvo od 2011. godine za letove na područje Unije te od 2012. godine i za sve letove iz/u Europsku uniju.

Vijeće Europske unije je svojom Rezolucijom o globalnim klimatskim promjenama iz veljače 2007. godine potvrdilo ovo rješenje te je preporučeno dizajniranje elemenata za uključivanje zrakoplovstva u ETS u suradnji sa zainteresiranim dionicima, a posebno udruženjima subjekata zračnog prometa, čiji konačni prijedlog bi trebao ići na usvajanje/čitanje na Europski parlament krajem 2007. godine.

Udruga europskih zrakoplovnih prijevoznika (AEA) se sukladno Lisabonskoj strategiji i razvojnim dokumentima prometne grane na području Europske Unije *(White Paper)*, drugim politikama Unije te u skladu s globalnim inicijativama i aktualnim zbivanjima u industriji i okruženju odredila prema održivom razvoju zračnog prijevoza u Europi i donošenju i primjeni mjera koje potiču održavanje optimalne ravnoteže ekonomskog progresa, socijalnog razvoja i odgovornosti prema okolišu.

U kontekstu doprinosa rješavanja problema utjecaja na globalne klimatske promjene, AEA je u suradnji sa svojim dionicima donijela *Emissions Containment Policy of the European Aviation Industry*[4.], program preporučenih mjera za smanjenje emisija štetnih plinova od strane zrakoplovstva.

Program je baziran na četiri osnovna stupa – daljnjem tehnološkom progresu kroz znanstveno - istraživački rad, unapređenju infrastrukture i operativnim mjerama (bolja regulacija zračnog prometa, optimalni izbor ruta, smanjivanje kruženja iznad zračnih luka, jedinstveno europsko nebo) i ekonomskim instrumentima. Dok prva tri stupa predstavljaju poznata područja, čija će dosljedna primjena nesumnjivo donijeti ohrabrujuće rezultate, ekonomski instrumenti su novi način doprinosa rješavanju problema emisije u zrakoplovstvu.

Uključivanje u Europsku shemu trgovanja emisijama, poglavito CO_2, ujedno je ekonomski instrument, tržišni mehanizam za kojega se i europska zrakoplovna industrija zalagala. U odnosu na ostala ekonomska rješenja (porezi, naknade, zasebna shema trgovanja emisijama) motivirajući je, baziran na aktualnoj potrošnji goriva i emisiji CO_2 zračnih prijevoznika

te na zrakoplovnom *benchmarking-u*, koji uzima u obzir odgovorno ponašanje odnosno ulaganje u tehnologiju i primjenu operativnih mjera na smanjenju emisije, a troškovi i/ili prihodi su direktno i indirektno vezani uz unapređenje emisije CO_2.

Iako su osnovni okviri doneseni, točnije definiranje svih elemenata dizajna sheme (od kojih je, vezano na rast prometa, jedan od najvažnijih gornji limit emisije za cijeli zrakoplovni prijevoz) i procjena njihovih učinaka su u tijeku od strane različitih zainteresiranih dionika (*stakeholders*), poglavito europske zrakoplovne industrije.

Dobro dizajniran ETS, koji će se odnositi ne samo na europske kompanije, nego i na letove u/iz Europske unije i treba omogućiti jednaku konkurentnost svima, uz jednostavna pravila i administrativne procedure, mogao bi biti efikasan instrument za uključivanje zrakoplovstva u ravnopravnu borbu s ostalim industrijama za dostizanje ciljeva u smanjenju emisije CO_2 u skladu s ciljevima Kyoto - protokola.

U tom smislu se istovremeno odvijaju i aktivnosti vezane na Međunarodnu organizaciju civilnog zrakoplovstva pri Ujedinjenim narodima (*ICAO)*, kojima je cilj proširenje Europske sheme za trgovanje emisijama zrakoplovstva, poglavito CO_2 na globalnu razinu, budući da pune, globalne ciljeve nije moguće postići samo sa razine naleta s područja Europske unije.

ICAO je izdao vodič o mogućim načinima i elementima formiranja i uključivanja u jednu globalnu shemu trgovanja emisijama plinova, poglavito CO_2, u svijetlu najavljene primjene Europske sheme i za letove u/iz Europske unije od 2012. godine nadalje. Iz hrvatske perspektive, to je posebice važno radi činjenice da se Hrvatska nalazi na važnom prometnom koridoru i raskrižju najvažnijih zračnih prometnih putova između europskog istoka i zapada, sjevera i juga. Za sada se zajedničke europske te potom globalne akcije glede emisije plinova u zračnom prometu provode i pripremaju prvenstveno u cilju ograničavanja emisije ugljičnog dioksida, dok su praćenje (monitoring) i akcije na smanjenju ostalih emisija prepuštene nacionalnim zakonodavstvima i poslovnim subjektima u dobrovoljnom prihvaćanju međunarodnih standarda.

To istovremeno može biti i motiv i poticaj za tehnička unapređenja i inovacije. O tome najbolje govori podatak da je efikasnost (potrošnja goriva) avionskih motora između 1960. i 2000. poboljšana za 70%, od toga samo za 20% u posljednjih 10 godina. „New Aircraft Concepts Research" je naziv novog ujedinjenog europskog projekta s ciljem da se proizvede zrakoplov ekološki prihvatljivi od dosadašnjih. Projekt dizajna novog zrakoplova treba se realizirati u roku 4 godine. Ideja vodilja cijelog projekta je da se napravi avion koji će letjeti manjim brzinama u odnosu na postojeće zrakoplove ali će zato trošiti znatno manje goriva te tako biti ekološki manje štetan po okolinu.[5.]

Unatoč očekivanim tehničkim poboljšanjima, zrakoplovni promet raste po visokim godišnjim stopama postajući najveći uzročnik povećanja emisije štetnih plinova pa procjene stručnjaka govore da će do 2050. godine upravo zrakoplovstvo biti najveći izvor. Radi toga, biti će potrebno, pored zakonskih, fiskalnih i tehničkih mjera raditi i na razvoju metodologije i postupaka mjerenja učinaka emisija iz zračnog prometa na ljudsko zdravlje i okoliš. Jedno od mogućih rješenja je i u odabiru nekoliko pogodnih indikatora radi pouzdane identifikacije, kategorizacije, procjene i upravljanja rizicima, tj. smanjenja mogućeg štetnog utjecaja emisije plinova u zračnom prometu na ljudsko zdravlje i okoliš. To je golemi financijski, organizacijski i znanstvenostručni izazov, no proučavanje ključnih pokazatelja /indikatora utjecaja zračnog prometa na kakvoću zraka moglo bi pomoći u (1) istraživanju i smanjenju štetnosti zračnog prometa na ljudsko zdravlje, (2) boljem razumijevanju povezanosti emisija iz zračnog prometa i stanja/promjena okoliša na lokalnoj, regionalnoj i globalnoj skali; (3) identifikaciji i smanjenju negativnih utjecaja (npr. u turizmu, poljoprivredi, šumarstvu, gospodarenju

vodama itd.), kao i (4) pronalaženju odgovora društva na štetne posljedice zračnog prometa te (5) donošenju ispravnih i pravodobnih poslovnih i političkih odluka.
Prvi su koraci već učinjeni jer zemlje potpisnice Kyoto protokola su se obvezale pratiti zrakoplovnu emisiju stakleničkih plinova u domaćem (ali ne i međunarodnom) prometu. ICAO je pored značajne globalne regulative na području buke u zračnom prometu, vodiča za praćenje kvalitete zraka lokalnog okruženja, donio i niz preporučenih standarda za praćenje emisije dušikovog oksida.
Republika Hrvatska je nedavno ratificirala Kyoto sporazum te donijela uredbu o praćenju emisije stakleničkih plinova i registru emisija stakleničkih plinova na nivou države te je za očekivati da će se i emisije iz domaćeg zrakoplovnog prometa početi pratiti za 2008. godinu i nadalje. S obzirom na inicijativu ubrzanog usklađivanja cjelokupne hrvatske zakonske regulative i standarda s onima u Europskoj uniji do kraja 2008. godine te s obzirom na identičnu dinamiku procesa uvođenja zrakoplovstva u Europski ETS za emisije CO_2, za očekivati je da će se i za emisije stakleničkih plinova, poglavito CO_2 iz međunarodnog zrakoplovnog prijevoza, poglavito na/iz područja Europske unije u Hrvatskoj također početi sustavno pratiti počevši s 2008. godinom.

ZAKLJUČAK

Čelnici svjetske zrakoplovne industrije objavili su na nedavnom godišnjem skupu u Vancouveru da će zrakoplovne kompanije nastojati voditi više računa o okolišu te odredili smanjenje emisije štetnih plinova novim prioritetom zrakoplovne industrije. Biti će stoga važno, posebice u svjetlu nedavne ratifikacije Kyoto sporazuma i procesa pristupanja Hrvatske EU, kao i drugih međunarodnih ugovora koji obvezuju Republiku Hrvatsku, osigurati zakonodavnu i tehničku prilagodbu Hrvatske u upravljanju zračnim prostorom ali i u ekološkim standardima i visoko postavljenim ciljevima održivog razvoja u zračnom prometu.
Hrvatski sabor donio je u travnju 2007. godine izmjene Zakona o zračnom prometu kojim se on usklađuje s europskim.[6.] Novim Zakonom je određeno osnivanje »Agencije za civilno zrakoplovstvo« - novog regulatornog tijela u čemu vidimo priliku za intenzivniju suradnju i uključivanje domaće i međunarodne stručne i znanstvene zajednice koja ima i kapacitet i obvezu iznalaženja sustavnog i cjelovitog rješenja za brojne izazove održivog razvoja i zaštita zraka u zračnom prijevozu.

LITERATURA

1. Lisabonska strategija Europske komisije “Report from the Commission to the Spring European Council: Delivering Lisbon”, COM (2004) 29; 21. siječnja 2004; http://europa.eu.int/comm/lisbon_strategy/pdf/COM2004_029_en.pdf.
2. Intergovernmental Panel on Climate Change, http://www.ipcc.ch/
3. International Civil Aviation Organization, http://www.icao.int/
4. Emissions Containment Policy of the European Aviation Industry, http://www.iaca.be/ /index.cfm?50506196-BDBE-2776-099D-EE1E85F67FA4
5. “Zeleni avion” na pomolu, http://www.zrakoplovstvo.net/xnet/html/article.php?storyid=258
http://www.iata.org/pressroom/speeches/2007-03-12
6. Zakon o izmjenama i dopunama Zakona o zračnom prometu (NN 46/07)

PETI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '07
Zadar, 9-13. listopada 2007.

CAPPA

Bešlić, I.[1] i Šega, K.[1]

UTJECAJ PRILAGOĐAVANJA HRVATSKIH PROPISA LEGISLATIVI EUROPSKE ZAJEDNICE NA PROCJENU KVALITETE ZRAKA S OBZIROM NA ONEČIŠĆENJE LEBDEĆIM ČESTICAMA

Sažetak: *Prilagodbom hrvatskih propisa legislativi Europske zajednice lebdeće čestice postale su «preko noći» onečišćenje koje izrazito narušava kvalitetu zraka u našim gradovima. Postojeće razine koncentracija koje stagniraju zadnjih godina promjenom načina procjene postale su prekomjerne i nezadovoljavajuće.*

PREGLED HRVATSKIH PROPISA

Stari hrvatski propisi za procjenu onečišćenja zraka lebdećim česticama

Zakon o zaštiti zraka od 6. srpnja 1995. godine (NN 48/95) u članku 5 definira preporučene (PV) i granične (GV) vrijednosti kakvoće zraka.
Preporučene vrijednosti kakvoće zraka su vrijednosti ispod kojih se utjecaj na zdravlje ljudi i vegetaciju ne očekuje ni pri trajnoj izloženosti.
Granične vrijednosti kakvoće zraka su vrijednosti ispod kojih se ne očekuje štetno djelovanje na zdrave osobe, ali pri dugotrajnoj izloženosti njihovom utjecaju postoji rizik mogućeg utjecaja na osjetljive skupine (npr. mala djeca, kronični bolesnici), biljke, pa i materijalna dobra.
U članku 21 istog zakona, prema stupnju onečišćenosti zraka utvrđuju se kategorije kakvoće zraka:

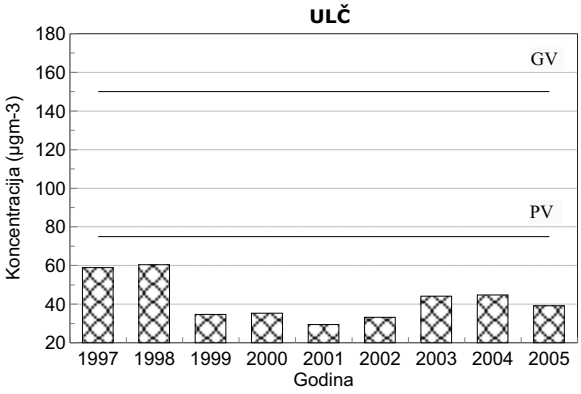
- Prva kategorija kakvoće zraka – čist ili neznatno onečišćen zrak (nisu prekoračene preporučene vrijednosti kakvoće zraka – PV)
- Druga kategorija kakvoće zraka – umjereno onečišćen zrak (prekoračene su PV a nisu prekoračene granične vrijednosti kakvoće zraka – GV)
- Treća kategorija kakvoće zraka – prekomjerno onečišćen zrak (prekoračene su granične vrijednosti kakvoće zraka – GV)

[1] I. Bešlić i K. Šega, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb

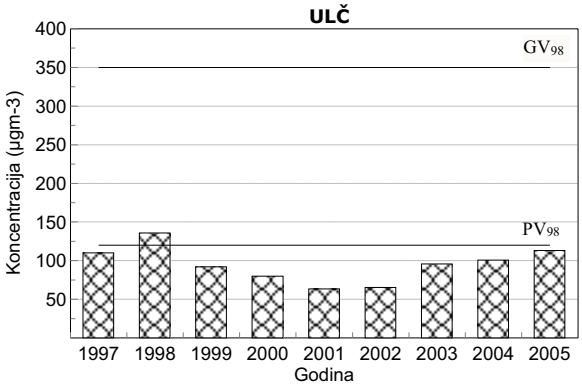
Člankom 10 Uredbe o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka (NN 101/96) u tablici 4 propisane su preporučene (PV) i granične (GV) vrijednosti kakvoće zraka za ukupne lebdeće čestice (LČ) i njihove sastojke te za živu. U istom članku propisane su preporučene (PV_{98}) i granične (GV_{98}) vrijednosti ispod kojih bi se trebalo nalaziti 98 % izmjerenih vrijednosti (98. percentil). Preporučene i granične vrijednosti koncentracija ukupnih lebdećih čestica za vrijeme usrednjavanja od 24 sata i razdoblje praćenje od godine dana preuzete iz članka 4 navedene uredbe prikazane su u tablici 1.

Tablica 1. Preporučene i granične vrijednosti koncentracije ukupnih lebdećih čestica (μg m^{-3}). Preuzeto iz tablice 4, članka 10 Uredbe o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka (NN 101/96).

Razdoblje praćenja	PV	PV98	GV	GV98	Vrijeme usrednjavanja
1 godina	75	120	150	350	24 sata



Slika 1. Srednje godišnje vrijednosti koncentracija ukupnih lebdećih čestica određene iz dnevnih vrijednosti koncentracija na mjernoj postaji Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada u razdoblju od 1997. do 2005. godine.



Slika 2. Vrijednosti 98. percentila određenih vrijednosti koncentracija lebdećih čestica dobivene iz dnevnih vrijednosti koncentracija na mjernoj postaji Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada u razdoblju od 1997. do 2005. godine.

Slika 1 prikazuje srednje godišnje vrijednosti koncentracija lebdećih čestica određenih iz dnevnih koncentracija na mjernoj postaji Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada u razdoblju od 1997. do 2005. godine. Iz prikazanih rezultata moguće je zaključiti da zrak u Zagrebu spada u prvu kategoriju kakvoće zraka s obzirom na onečišćenje lebdećim česticama. Isto se može zaključiti i na osnovu 98. percentila izmjerenih vrijednosti, izuzev za 1998. godinu (slika 2).
Važno je napomenuti da navedena Uredba ne propisuje preporučene i granične vrijednosti koncentracija za frakciju lebdećih čestica aerodinamičkog promjera manjeg od 10 μm (PM_{10}). Često se u praksi koristila Tablica 1 članka 10 za procjenu kakvoće zraka s obzirom na onečišćenje frakcijom lebdećih čestica PM_{10}, što nije ispravno. Tablicom 1 propisane su PV i GV za SO_2 u ovisnosti o koncentracijama i načinu mjerenja lebdećih čestica.

Novi hrvatski propisi za procjenu onečišćenja zraka lebdećim česticama

Zakon o zaštiti zraka od 10. prosinca 2004. godine (NN 178/04) u članku 7 definira graničnu (GV) i tolerantnu (TV) vrijednost kakvoće zraka.
Granična vrijednost (GV): granična razina onečišćenosti ispod koje, na temelju znanstvenih spoznaja, ne postoji, ili je najmanji mogući, rizik štetnih učinaka na ljudsko zdravlje, kakvoću življenja i/ili okoliš u cjelini i jednom kad je postignuta ne smije se prekoračiti.
Tolerantna vrijednost (TV): granična vrijednost uvećana za granicu tolerancije.
U članku 18 istog Zakona, prema razinama onečišćenosti, s obzirom na propisane granične vrijednosti i tolerantne vrijednosti, definiraju se kategorije kakvoće zraka:

- Prva kategorija kakvoće zraka – čist ili neznatno onečišćen zrak: nisu prekoračene granične vrijednosti (GV) niti za jednu onečišćujuću tvar,
- Druga kategorija kakvoće zraka – umjereno onečišćen zrak: prekoračene su granične vrijednosti (GV) za jednu ili više onečišćujućih tvari, a nisu prekoračene tolerantne vrijednosti (TV) niti za jednu onečišćujuću tvar,
- Treća kategorija kakvoće zraka – prekomjerno onečišćen zrak: prekoračene su tolerantne vrijednosti (TV) za jednu ili više onečišćujućih tvari.

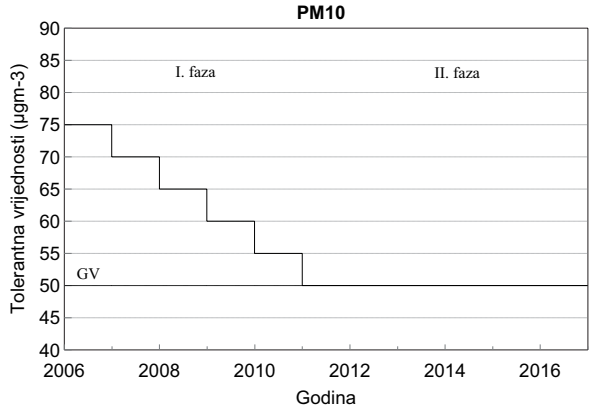
Člankom 4 Uredbe o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku koja je stupila na snagu 1. siječnja 2006. godine (NN 133/05), definiraju se frakcije lebdećih čestica PM_{10} i $PM_{2,5}$.
PM_{10}: je frakcija lebdećih čestica koja prolazi kroz sakupljač propisan normom HRN EN12341 s 50%-tnom učinkovitošću odstranjivanja čestica aerodinamičkog promjera 10 μm.
$PM_{2,5}$: je frakcija lebdećih čestica koja prolazi kroz sakupljač propisan normom EN14907 s 50%-tnom učinkovitošću odstranjivanja čestica aerodinamičkog promjera 2,5 μm.
U tablici 1, članka 13 iste Uredbe, propisuju se granične i tolerantne vrijednosti koncentracija onečišćujućih tvari u zraku s obzirom na zdravlje ljudi. Pri određivanju koncentracija onečišćujućih tvari obujam uzorkovanog zraka mora biti sveden na 101,325 kPa i 293,15 K. Navedenom Uredbom ne propisuju se granične i tolerantne vrijednosti koncentracija ukupnih lebdećih čestica (LČ), no propisuju se granične i tolerantne vrijednosti koncentracija frakcija lebdećih čestica PM_{10} i $PM_{2,5}$.

Tablica 1 prikazuje granične i tolerantne vrijednosti koncentracija PM_{10} i $PM_{2,5}$ preuzete iz tablice 1, članka 13 Uredbe. Granične i tolerantne vrijednosti koncentracija za frakcije PM_{10} propisane su za dvije faze. Granične vrijednosti druge faze indikativne su vrijednosti koje treba revidirati na temelju budućih informacija o utjecaju na zdravlje ljudi i okoliš, tehničkoj raspoloživosti i iskustvu s primjenom graničnih vrijednosti iz prve faze.

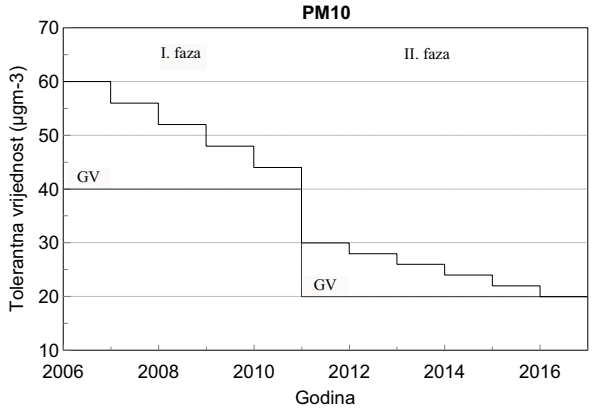
Tablica 2. Granične i tolerantne vrijednosti koncentracija frakcija lebdećih čestica PM_{10} i $PM_{2,5}$. Preuzeto iz tablice 1, članka 13 Uredbe o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku (NN 133/05)

Onečišćujuća tvar	Vrijeme usrednja-vanja	Razina granične vrijednosti (GV)	Učestalost dozvoljenih prekoračenja	Razina tolerantne vrijednosti (TV)	Brojčana vrijednost razine tolerantne vrijednosti za godinu N iz razdoblja 2006.-2010. (za II. fazu PM_{10} za godinu N iz razdoblja 2011.-2015.)	Datum dosezanja granične vrijednosti
PM_{10} I. faza	24 sata	50 (μgm^{-3})	GV ne smije biti prekoračena više od 35 puta tijekom kalendarske godine	75 (μgm^{-3}) TV ne smije biti prekoračena više od 35 puta tijekom kalendarske godine	75 – 5* (N-2006)	31. 12. 2010.
	1 godina	40 (μgm^{-3})	-	60 (μgm^{-3})	60 – 4* (N-2006)	31. 12. 2010.
PM_{10} II. faza	24 sata	50 (μgm^{-3})	GV ne smije biti prekoračena više od 7 puta tijekom kalendarske godine	50 (μgm^{-3}) TV ne smije biti prekoračena više od 35 puta tijekom kalendarske godine	-	31. 12. 2015.
	1 godina	20 (μgm^{-3})	-	30 (μgm^{-3})	30–2* (N-2011)	31. 12. 2015.
$PM_{2,5}$	1 godina	25 (μgm^{-3})	-	30 (μgm^{-3})	30–0,5* (N-2006)	31. 12. 2015.

Za razliku od stare Uredbe (98. percentil), nova Uredba propisuje učestalost dozvoljenih srednjih 24-satnih prekoračenja graničnih i tolerantnih vrijednosti kao ~90. percentil. Također, propisuje dinamiku snižavanja tolerantnih vrijednosti dok ne postignu granične vrijednosti. Dinamika snižavanja tolerantne vrijednosti za 24-satne i godišnje srednje vrijednosti koncentracija prikazani su slikama 3 i 4. Važno je napomenuti da u trenutku izjednačavanja granične i tolerantne vrijednosti, tolerantna vrijednost nestaje kao mjera procjene kakvoće zraka, te će postojati samo dvije kategorije kakvoće: zadovoljavajuća i prekomjerna. Zabunu unosi 35 dozvoljenih prekoračenja TV u drugoj fazi praćenja onečišćenja s PM_{10}. Treba pisati 7 dozvoljenih prekoračenja tolerantne vrijednosti, čime se izjednačuje s GV i nestaje iz Uredbe. U Europskoj zajednici će se odustati od provedbe druge faze s obzirom na to da su granične vrijednosti nerealne te ih je nemoguće postići na većem, naročito centralnom i južnom dijelu Europskog kontinenta. Shodno navedenom, II faza će nestati i iz naše Uredbe. Da su vrijednosti II faze nerealne potkrepljuje i činjenica da je granična vrijednost $PM_{2.5}$ viša od predložene granične vrijednosti za PM_{10}.

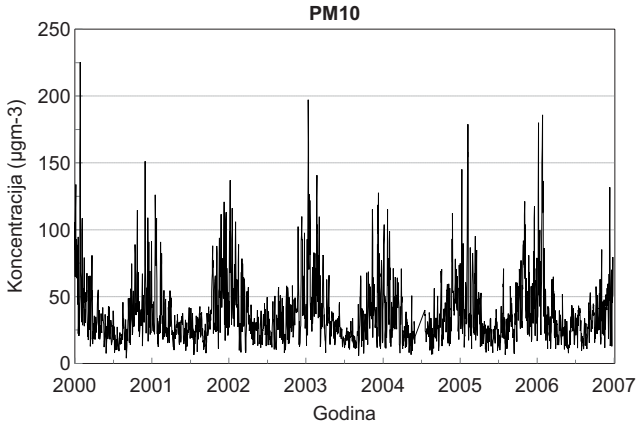


Slika 3. Dinamika snižavanja tolerantne vrijednosti 24-satnih koncentracija frakcije lebdećih čestica PM_{10}.

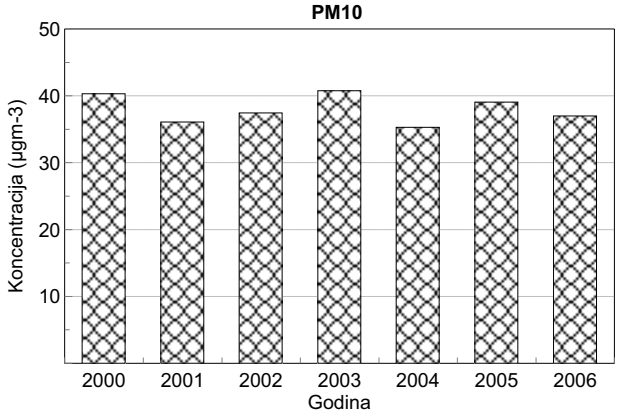


Slika 4. Dinamika snižavanja tolerantne vrijednosti godišnjih srednjih vrijednosti koncentracija frakcije lebdećih čestica PM_{10}.

Iz dosadašnjih rezultata praćenja razina koncentracija čestica frakcije PM_{10} na području grada Zagreba (slike 5 i 6), upitna je mogućnost provedbe druge faze praćenja za čestice frakcije PM_{10}.



Slika 5. Trend dnevnih vrijednosti koncentracija lebdećih čestica frakcije PM_{10} na području grada Zagreba



Slika 6. Trend godišnjih srednjih vrijednosti koncentracija lebdećih čestica frakcije PM_{10} na području grada Zagreba.

U razdoblju od 2000. godine, dnevne vrijednosti koncentracija lebdećih čestica frakcije PM_{10} samo su u toplom dijelu godine bile ispod granične vrijednosti dnevnih uzoraka propisane novom Uredbom. U hladnom dijelu godine, za obje faze praćenja, dnevne vrijednosti koncentracija višestruko premašuju tolerantne vrijednosti propisane novom Uredbom. Nastavkom istog trenda onečišćenja, grad Zagreb će biti svrstan u treću kategoriju onečišćenja zraka s obzirom na onečišćenje lebdećim česticama. Srednje godišnje vrijednosti koncentracija (slika 6) variraju oko granične vrijednosti (40 µg m^{-3}) za prvu fazu praćenja. Graničnu vrijednost druge faze praćenja (20 µg m^{-3}) neće biti moguće postići ovim trendom onečišćenja.

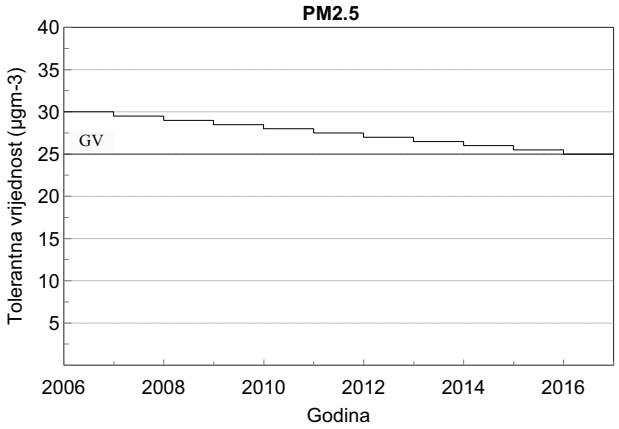
Tablica 3 prikazuje razine onečišćenja zraka lebdećim česticama frakcije PM_{10} i kategorizaciju zraka za grad Zagreb u proteklom razdoblju korištenjem graničnih i tolerantnih vrijednosti propisanih novom Uredbom.

Tablica 3. Kategorizacija onečišćenja zraka lebdećim česticama frakcije PM_{10} za grad Zagreb u proteklom razdoblju korištenjem graničnih i tolerantnih vrijednosti propisanih novom Uredbom. Eksponenti [1] i [2] predstavljaju prvu i drugu kategoriju kakvoće zraka.

Parametar	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
Csr	40,3[2]	36,1[1]	37,4[1]	40,8[2]	35,3[1]	39,1[1]	37,0[1]
Broj prekoračenja GV	75	66	62	83	62	81	60
Broj prekoraćenja TV	30[2]	25[2]	22[2]	35[2]	13[2]	27[2]	21[2]

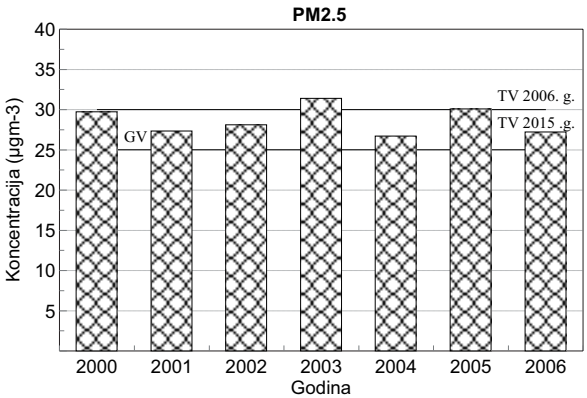
Na osnovi rezultata prikazanih u tablici 3, s obzirom na broj prekoračenja GV i TV propisanih novom Uredbom i to za 2006. godinu, zrak u gradu Zagrebu pripada drugoj kategoriji kakvoće zraka. Na kraju prve faze praćenja onečišćenja zraka lebdećim česticama PM_{10} (31. prosinca 2010.), uz zadržavanje postojeće razine onečišćenja, zrak u gradu Zagrebu pripadao bi trećoj kategoriji onečišćenja zraka (TV=50 μg m^{-3}, uz dozvoljenih 35 prekoračenja tijekom kalendarske godine) tj. pripadao bi u kategoriju prekomjerno onečišćenog zraka.

Novom Uredbom o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku (NN 133/05) propisane su granična i tolerantna vrijednost za srednje godišnje vrijednosti koncentracija lebdećih čestica frakcije $PM_{2,5}$ (tablica 2). Također, propisana je dinamika snižavanja tolerantne vrijednosti do razine granične vrijednosti (slika 7). Ovdje je potrebno napomenuti da europski propisi koriste izraz «cap value» što je moguće prevesti kao «vršnu» vrijednost koncentracije koju je potrebno doseći uz tendenciju kontinuiranog mogućeg snižavanja u budućnosti.



Slika 7. Dinamika snižavanja tolerantne vrijednosti za srednje godišnje vrijednosti koncentracija lebdećih čestica $PM_{2,5}$.

Granične i tolerantne vrijednosti 24-satnih vrijednosti koncentracija i broj dozvoljenih prekoračenja nisu propisani novom Uredbom. Kratko vrijeme sakupljanja uzoraka lebdećih čestica $PM_{2,5}$ u svijetu i kod nas nije dovoljno za pouzdanu procjenu razina onečišćenja koje značajno utiču na ljudsko zdravlje. Granične i tolerantne vrijednosti srednjih godišnjih vrijednosti koncentracija više služe kao smjernice dok se ne propišu nove vrijednosti na osnovu istraživanja utjecaja na ljudsko zdravlje i određivanja zdravstveno štetnih razina onečišćenja zraka lebdećim česticama $PM_{2,5}$.
Nastavkom istog trenda onečišćenja zraka lebdećim česticama $PM_{2,5}$ kao u razdoblju od 2000. godine, zrak u Zagrebu pripadao bi drugoj (2006. g.) ili trećoj (2015. g.) kategoriji kakvoće zraka (slika 8).



Slika 8. Procjena kakvoće zraka u Zagrebu u periodu od 2000. do 2006. godine korištenjem propisanim GV i TV za 2006. i 2015. godinu.

ZAKLJUČAK

Usporedbom starog i novog Zakona o zaštiti zraka kao i stare i nove Uredbe o graničnim vrijednostima kakvoće zraka važno je naglasiti osnovne različitosti s obzirom na onečišćenje zraka lebdećim česticama.
Starom uredbom propisane su granične vrijednosti kakvoće zraka za ukupne lebdeće čestice (LČ) a novom za lebdeće čestica frakcija PM_{10} i $PM_{2,5}$. Navedena promjena rezultat je višegodišnjih istraživanja utjecaja frakcija sitnih lebdećih čestica na ljudsko zdravlje.
Starom Uredbom propisane su preporučene (PV) i granične vrijednosti (GV) kakvoće zraka a novom Uredbom granične (GV) i tolerantne vrijednosti (TV). Razlika ne leži u nazivu nego u definiranju vrijednosti.
Nova Uredba propisuje trend snižavanja razine tolerantne vrijednosti kakvoće zraka dok ne postigne graničnu vrijednost. Izjednačavanjem GV i TV, TV nestaje kao mjera procjene kakvoće zraka.
Starim Zakonom za zaštitu zraka i Uredbom o graničnim vrijednostima, zrak u gradu Zagrebu svrstan je u prvu kategoriju kakvoće zraka s obzirom na onečišćenje lebdećim česticama.
Uvođenjem lebdećih čestica frakcija PM_{10} i $PM_{2,5}$ kao mjera procjene onečišćenja zraka te novim GV i TV, zrak u gradu Zagrebu uz dosadašnje razine onečišćenja biti će svrstan u drugu (2006. g.), odnosno treću (2015. g.) kategoriju kakvoće zraka.

Usporedba stare i nove zakonske regulative ukazala je na nemogućnost provedbe druge faze procjene kakvoće zraka s obzirom na onečišćenje s PM_{10} uz sadašnje razine onečišćenja. Moguće je da praćenje razina koncentracija PM_{10} u narednom razdoblju ima za posljedicu ukidanje druge faze procjene kakvoće zraka. Ukidanjem bi se izbjegla pogreška u dozvoljenom broju prekoračenja TV kao i nelogičnost viših GV za lebdeće čestice frakcije $PM_{2.5}$ u usporedbi s PM_{10}.

REFERENCE

Zakon o zaštiti zraka (NN 48/1995)

Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka (NN 101/1996)

Zakon o zaštiti zraka (NN 178/2004)

Uredba o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku (NN 133/2005)

PETI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '07
Zadar, 9-13. listopada 2007.

CAPPA

Čavlović, A.[1], Beljo Lučić, R.[1] i Bešlić, I.[2]

ODREĐIVANJE KOREKCIJSKOG FAKTORA UREĐAJA ZA KONTINUIRANO MJERENJE MASENE KONCENTRACIJE ČESTICA DRVNE PRAŠINE

Sažetak: *U pogonima pilanske obrade drva i parketariji sakupljani su uzorci drvne prašine bukovine s ciljem određivanja korekcijskog faktora uređaja za kontinuirano mjerenje masene koncentracije lebdećih čestica fotodetekcijom. Ovim mjerenjem određivan je korekcijski faktor za mjerenje masene koncentracije inhalabilne frakcije drvnih čestica sirove i suhe bukovine. Prema normi NIOSH 0600 i NIOSH priručniku analitičkih metoda o fotometrijskom mjerenju, korekcijski faktor je potrebno poznavati prije mjerenja za svaku vrstu prašine posebno i to usporedbom masene koncentracije čestica određivane gravimetrijskom metodom i masene koncentracije očitane s uređaja nakon fotodetekcije, odnosno zapažanja čestica infracrvenim zračenjem. Korekcijski faktor potrebno je odrediti zbog utjecaja fizikalnih svojstava čestice (vrste, veličine i oblika čestice te njenog indeksa refleksije) na učinkovitost fotodetekcije. Ovim radom pokazalo se potrebnim određivanje korekcijskog faktora za istu vrstu drva ovisno o sadržaju vode u drvu. Naime, srednja vrijednost korekcijskog faktora (N=10) za prašinu suhe bukovine iznosi 3,72 dok za prašinu nastalu iz sirovog drva srednja vrijednost korekcijskog faktora (N=10) iznosi 1,77.*
S propisanim graničnim vrijednostima izloženosti radnika drvnoj prašini usporedivi su jedino rezultati gravimetrijski određivane masene koncentracije 8 sati sakupljanog uzorka lebdećih čestica. S obzirom na kancerogenost bukovine i hrastovine i njihovu veliku zastupljenost u domaćoj drvoprerađivačkoj industriji, fotodetekcijska metoda određivanja masene koncentracije inhalabilnih drvnih čestica može poslužiti, osim za određivanje kratkotrajne izloženosti, još i kao pomoćna metoda u analizi vremenskog profila izloženosti na radnim mjestima tijekom radnog dana.

Ključne riječi: *Fotodetekcija, gravimetrijska metoda, masena koncentracija, suha i sirova prašina, bukovina*

[1] A. Čavlović i R. Beljo Lučić, Šumarski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, HRVATSKA
[2] I. Bešlić, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb, HRVATSKA

DETERMINATION OF CORRECTION FACTOR OF THE DEVICE FOR CONTINUOUS MEASUREMENT OF WOOD DUST MASS CONCENTRATION

Abstract: *Beech wood dust samples were collected at two different woodworking places in order to determine the correction factor of the device for continuous determinations of aerosol mass concentration by photodetection. The correction factor for inhalable fraction of wet and dry beech-wood dust was determined by these measurements. The correction factor should be known before measurement for any type of aerosol and it is determined from the ratio of mass concentrations measured by gravimetric method and mass concentrations measured by infrared radiation during photodetection (NIOSH 0600 and NIOSH Manual for Analytical Methods). The correction factor is necessary because of the effects of particles physical properties (type and size of particles, refractive indexes or light scattering properties of particles) on sampler efficiency. This paper shows the importance of investigation of moisture content of wood pieces because of its influence on correction factors. The mean value of the correction factor (N=10) for dry beech-wood dust is 3.72 and for wet beech-wood dust (N=10) it is 1.77.*

Only the results of 8-hour measurements of mass concentration by gravimetric methods can be compared with limit values of aerosol mass concentration. In consideration of beech and oak wood dust cancerogenity and remarkable proportion of these species in domestic wood industry, the determination of mass concentration of wood dust by photodetection method may be applied not only for short-term exposure measurements but also for additional measurements within the analysis of exposure time profile at workplaces during the working day.

Keywords: *Photodetection, gravimetric method, mass concentration, wet and dry wood dust, beech-wood dust.*

UVOD

Najveći problem za drvodjeljske radnike predstavlja rizik obolijevanja od adenokarcinoma nosne šupljine uslijed dugotrajne izloženosti drvnoj prašini bukovine i hrastovine (Kubel et al. 1988; Klein et al. 2001). Naime, drvna prašina hrastovine i bukovine proglašena je kancerogenom u Europskoj zajednici 1999. na temelju klasifikacija međunarodnog *Instituta za istraživanje karcinoma* (IARC) iz 1995. godine (Kohler, 1995). Za domaću proizvodnju namještaja i šumarsku djelatnost značajno je to što su bukva i hrast dvije najzastupljenije vrste drva, sudjelujući i do 60 % u ukupnoj drvnoj zalihi (Hrvatske šume, 2002).

U istraživanju osobne izloženosti česticama iz radne atmosfere, osim primjene gravimetrijske metode pri određivanju masene koncentracije, sve se više istražuje mogućnost primjene optičkih metoda detekcije (Koch et al. 2002; Thomas and Gebhart 1994; Lanki et al. 2002 i drugi). Usporedba navedenih dviju metoda nema za cilj zaobilaženje gravimetrijske metode kao najpouzdanije metode određivanja masene koncentracije. Gravimetrijska metoda koristi se kao referentna za procjenu rezultata dobivenih fotodetekcijom. Metoda fotodetekcije smatra se obećavajućom metodom primjenjivom za određivanje kratkotrajnih osobnih izloženosti u radnoj atmosferi (Lanki et al. 2002). Metoda fotode-

tekcije primjenjivija je od gravimetrijske metode za stvaranje vremenskog profila izloženosti na radnom mjestu. Nakon analize dnevne izloženosti radnik može mijenjati radne zadatke s ciljem smanjenja izložnosti. S obzirom da podaci masene koncentracije značajno variraju tijekom kontinuiranog snimanja, preporuka je da se pojedinačni rezultati smiju uzimati u obzir samo u kontekstu drugih mjerenja uz opis uvjeta radnog okoliša (Baron, 1998). Treba uzeti u obzir da Smjernice Europske Zajednice (Council Directive 2004/37/EC) propisuju graničnu vrijednost masene koncentracije inhalabilne frakcije čestica tvrdih vrsta drva pri čemu se uvjetuje uzorak sakupljan 8 sati (masena koncentracija čestica određivana gravimetrijski).

Ipak, primjenu metode kontinuiranog određivanja masene koncentracije fotodetekcijom istraživali su brojni drugi autori pri određivanju osobne izloženosti drvnim česticama na radnim mjestima u drvnoj industriji (Koch et al. 1999; Koch et al. 2002; Rando[1] et al. 2005; Rando[2] et al. 2005; Tatum 2002). Navedeni autori prikazali su razvoj i primjenu optičkog uređaja RespiCon-a sa selektivnim sakupljačem frakcija - inhalabilne, torakalne i respirabilne frakcije lebdećih čestica. Određivali su korekcijski faktor za pojedine frakcije usporedbom rezultata mjerenja masene koncentracije primjenom optičkog uređaja RespiCon i rezultate određivanja masene koncentracije gravimetrijskom metodom uzoraka sakupljenih referentnim IOM (*Institute of Occupational Medicine*) sakupljačem inhalabilne frakcije. Tim istraživanjima prikazan je utjecaj veličine čestice odnosno pojedine frakcije čestica na učinkovitost primjenjivanih sakupljača. Drugi autori istraživali su utjecaj ostalih fizikalnih svojstava čestice - oblik čestice i indeks refleksije (O'Shaughnessy and Slagley 2002) te utjecaj relativne vlažnosti okolnog zraka na rezultate fotodetekcije (Thomas and Gebhart 1994; Lanki et al. 2002).

Drvna prašina nastaje usitnjavanjem poroznog i higroskopnog drvnog materijala pa je za očekivati utjecaj relativne vlage iz okolnog zraka na rezultate kontinuiranog određivanja masene koncentracije drvnih lebdećih čestica fotodetekcijom. Tehnološki postupci u drvno prerađivačkoj industriji razlikuju obradbeni materijal prema osnovnim razredima sadržaja vode u drvu. Za ovo istraživanje odabrani su postupci obrade sirove i suhe bukovine, u pilani odnosno parketariji, pri kojima nastaju lebdeće čestice različitog sadržaja vode. Međutim, u pilani i parketariji očekuje se značajno različita izloženost drvnoj prašini na radnim mjestima. Trupci koji se obrađuju u pilani mogu imati, ovisno o vrsti drva, i preko 100 % sadržaja vode dok obratci u parketariji sadrže 8-12 % vlage.

Cilj je ovoga rada istraživanje utjecaja sadržaja vode u drvu na kontinuirano određivanje masene koncentracije lebdećih čestica odnosno na korekcijski faktor za primjenu nove metode fotodetekcije.

MATERIJALI I METODE

Pogoni parketarije i pilane nalaze se u blizini Zagreba a uzorci suhe odnosno sirove bukovine sakupljani su za vrijeme proizvodnje parketa odnosno propiljivanja bukovih trupaca horizontalnom pilom trupčarom.

Korekcijski faktor uređaja za kontinuirano određivanje masene koncentracije dobiven je usporedbom vrijednosti masene koncentracije dobivene gravimetrijski i fotodetekcijom. Uređaj za kontinuirano mjerenje masene koncentracije lebdećih čestica modela Split II proizvođača SKC (*Dorset*, UK, 2006) sastoji se od uređaja za obradu i prikaz podataka,

ulaznog dijela držača leća za fotodetekciju (optički dio uređaja) te izlaznog dijela IOM (*Institute of Occupational Medicine*) držača filtra za gravimetrijsku analizu. Optički dio uređaja koristi izvor infracrvenog svijetla koji je smješten pod kutem od 90 ° u odnosu na fotodetektor. Prolaskom čestice između leća intenzitet svijetlosti slabi pri čemu se bilježi izlazni signal proporcionalan vrijednosti masene koncentracije lebdećih čestica iz radne atmosfere. Kućište je povezano sa sisaljkom proizvođača Casella (*Bedford*, UK, 2001) podešene na protok zraka koji iznosi 2 l/min (EN ISO 10882-1:2001). Uzorak zraka nakon ulaska u kućište prolazi kroz optički detektor a zatim kroz filtar. Držač filtra IOM oblikovan je prema standardu za sakupljanje inhalabilne frakcije (0,1 – 100 μm). Prema tehničkom izvještaju ISO/TR 7708-1995 inhalabilna ili udisajna frakcija je masena frakcija ukupnih lebdećih čestica koje se udahnu kroz nos i usta.

Pri radu s uređajem za fotodetekciju lebdećih četica korištene su upute NMAM Method 0600 (*NIOSH Manual of Analitical Methods*, *The National Institute for Occupational Safety and Health*). Za postizanje pouzdanosti kontinuiranog mjerenja ovim uređajem korekcijski se faktor određuje iz srednje vrijednosti dobivene iz 10 ponavljanja. Prema istim preporukama potrebno je za svaku vrstu čestica (metalna, kamena, drvna prašina) odrediti zaseban korekcijski faktor jer čak i pri istoj masenoj koncentraciji različite vrste čestica nemaju isto svojstvo raspršivanja svijetlosti. Korekcijski faktor određuje se dijeljenjem dviju vrijednosti masenih koncentracija kako slijedi:

$$k = \frac{c_g}{c_f}$$

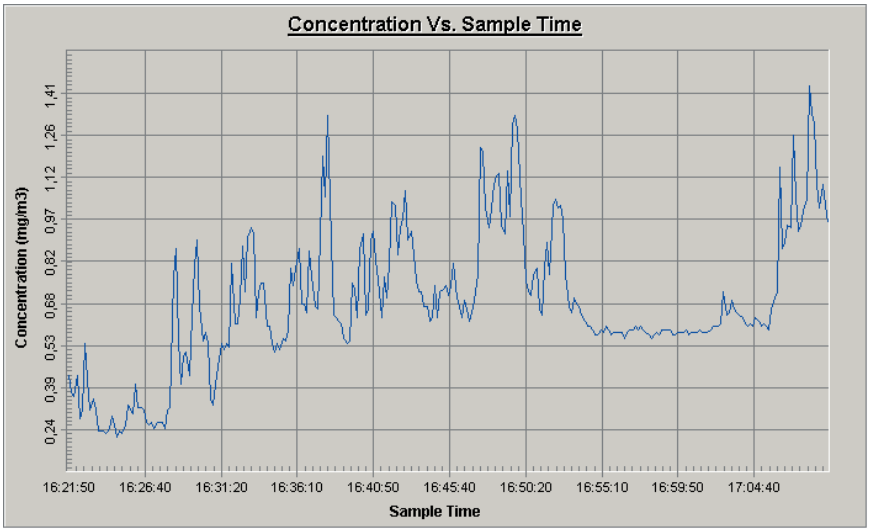
Gdje su:
k – korekcijski faktor za kontinuirano određivanje masene koncentracije,
c_g – masena koncentracija određena gravimentrijskom metodom, mg/m^3,
c_f – srednja vrijednosti masene koncentracije određena fotodetekcijom, mg/m^3.

Uređaj za kontinuirano određivanje masene koncentracije potrebno je „nulirati“ prije svakog uzorkovanja. Najveća masena koncentracija koja se može odrediti ovim uređajem iznosi 200 mg/m^3. Prosječno trajanje sakupljanja parova uzoraka metodom gravimetrije odnosno fotometrije iznosilo ja za čestice suhe bukovine 45 minuta a za čestice sirove bukovine 75 minuta.

Uređaj je podešen tako da kontinuirano bilježi masenu koncentraciju svakih 10 sekundi. Na kraju mjerenja dostupne su sve zabilježene vrijednosti masenih koncentracija (grafički i brojevno), ukupan broj podataka odnosno izmjera, najmanja i najveća masena koncentracija, srednja vrijednost svih podataka te kratkotrajna 15-minutna izloženost (STEL - *Short Term Exposure Limit*). Provođenje kontinuiranog mjerenja od minimalno 30 minuta uvjet je za određivanje kratkotrajne izloženosti. Pratećim programom iscrtava se dijagram koji prikazuje sve vrijednosti u vremenskom periodu kontinuiranog određivanja masene koncentracije fotodetekcijom (slika 1).

Pri određivanju masene koncentracija drvne prašine gravimetrijskom metodom (ZH 1/120.41) vaganje je obavljeno uporabom mikro-vage METTLER-TOLEDO MX-5, koja ima mogućnost preciznog mjerenja i očitavanja vrijednosti do 10^{-6} grama s mjernom nesigurnošću od 10^{-5} grama. Kao medij za skupljanje uzoraka drvne prašine uporabljeni su kvarcni filtri (Whatman QM-A) promjera 25 mm koji se odlikuju visokom učinkovitošću

odvajanja čestica iz zračne struje, malim otporom, visokom čistoćom i kemijskom inertnošću. S obzirom na higroskopnost materijala, filtri su kondicionirani na stalnu vlažnost u eksikatoru tijekom 24 sata prije vaganja (prije i nakon uzimanja uzorka).



Slika 1. Dijagram kontinuiranog određivanja masene koncentracije fotodetekcijom

REZULTATI S DIKUSIJOM

U tablici 1 prikazani s rezultati masene koncentracije određivani gravimetrijski i kontinuirano fotodetekcijom za čestice suhe bukovine a u tablici 2 za čestice sirove bukovine.

Prema dobivenim rezultatima prikazanim u tablicama 1 i 2 pri određivanju masene koncentracije bukovine uređajem za kontinuirano mjerenje fotodetekcijom za prašinu suhe bukovine treba koristiti vrijednost korekcijskog faktora 3,72 dok za prašinu sirove bukovine treba koristiti vrijednost korekcijskog faktora 1,77.

Rezultati sličnih istraživanja drugih autora (Koch et al. 1999; Koch et al. 2002; Rando[1] et al. 2005; Rando[2] et al. 2005; Tatum et al. 2002) pri usporedbi ovih dviju metoda pokazali su kako je učinkovitost fotodetekcije (drvnih čestica) približno jednaka učinkovitosti referentnog IOM sakupljača (korekcijski faktor iznosi približno 1) za čestice veličine do 10 μm a da bi za čestice ekstratorakalne frakcije (od 10 - 30 μm) korekcijski faktor iznosio između 1,5 i 2. Učinkovitost sakupljača s fotodetektorom smanjuje se povećanjem aerodinamičkog promjera promatrane čestice što rezultira većim korekcijskim faktorom. Autor Baron (1995) također je istraživao sposobnosti optičkog raspoznavanja sfernih čestica te pokazao kako je najbolja „osjetljivost" fotometra za čestice veličine 0,6 μm pri stalnoj masenoj koncentraciji. Općenito, iz istog uzorka zraka odredi se manja izloženost lebdećim česticama uređajem kontinuiranog fotodetektiranja, npr. RespiCon-om, negoli gravimetrijskom metodom IOM sakupljačem inhalabilne frakcije čestica (Koch et al. 2002; Rando[1] et al. 2005).

Dosadašnja istraživanja udjela respirabilne frakcije u ukupnim lebdećim česticama drvne prašine uzorkovane osobnim sakupljačima na različitim radnim mjestima u drvno-industrijskim pogonima pokazuju da se maseni udjel respirabilne frakcije u ukupnoj prašini značajno smanjuje s povećanjem masene koncentracije ukupne prašine. Odnosno, s povećanjem masene koncentracije ukupnih čestica ne povećava se proporcionalno i masena koncentracija respirabilnih čestica (Kos, 2002). Time se donekle mogu objasniti rezultati ovoga istraživanja.

Iako se u ovom istraživanju ne prikazuje distribucija veličine čestica unutar inhalabilne frakcije čestica, koja se u cijelosti uzorkuje IOM sakupljačem, značajan utjecaj na korekcijski faktor imali bi upravo različiti udjeli frakcija čestica približno jednakih ili sitnijih od 10 μm u uzorku.

Zbog izmjerene veće masene koncentracije drvne prašine suhe bukovine negoli sirove bukovine pretpostavlja se da u uzorcima suhe bukovine ima i više sitnijih čestica negoli u uzorcima sirove bukovine. Međutim, u uzorku suhe bukovine značajno je manji maseni udjel sitnijih čestica u ukupnom uzorku u usporedbi s uzorkom sirove bukovine zbog čega je za uzorke suhe bukovine korekcijski faktor veći.

Tablica 1. Korekcijski faktor (k) izračunat iz omjera masenih koncentracija čestica suhe bukovine određenih gravimetrijskom (c_g) i kontinuiranom (c_f) metodom. STEL je kratkotrajna izloženost a n broj podataka dobivenih kontinuiranom fotodetekcijom za jedan uzorak (N)

Suha bukovina								
N	c_g	***n***	**STEL**	c_{min}	c_{max}	**STD**	c_f	k
	mg/m³		**mg/m³**					
1	2,60	**-**	0,95	-	**-**	**-**	0,87	**3,0**
2	4,38	247	1,72	0,49	6,68	0,60	1,43	**3,1**
3	4,06	178	1,00	0,38	2,63	0,35	0,96	**4,2**
4	1,59	264	0,44	0,13	4,54	0,43	0,35	**4,6**
5	5,25	173	1,31	0,29	4,12	0,64	1,24	**4,2**
6	5,26	337	1,44	0,00	16,40	1,07	0,66	**8,0**
7	4,29	242	1,77	0,24	7,45	0,83	1,28	**3,4**
8	5,43	338	2,22	0,16	5,41	0,78	1,44	**3,8**
9	3,00	232	1,29	0,47	4,77	0,54	1,15	**2,6**
10	1,07	331	2,8	0,20	4,86	0,78	2,28	**0,5**
							Srednja vrijednost	**3,72**

Tablica 2. Korekcijski faktor (k) izračunat iz omjera masenih koncentracija čestica sirove bukovine određenih gravimetrijskom (c_g) i kontinuiranom (c_f) metodom. STEL je kratkotrajna izloženost a n broj podataka dobivenih kontinuiranom fotodetekcijom za jedan uzorak (N)

Sirova bukovina								
N	c_g	***n***	**STEL**	c_{min}	c_{max}	**STD**	c_f	k
	mg/m³		**mg/m³**					
1	0,81	659	1,38	0,00	8,89	0,81	0,68	**1,19**
2	0,75	464	0,4	0,13	0,83	0,12	0,31	**2,43**
3	1,31	422	0,44	0,02	4,41	0,28	0,24	**5,44**
4	1,56	413	1,05	0,15	3,76	0,41	0,76	**2,06**
5	1,10	285	0,84	0,22	1,43	0,24	0,68	**1,62**
6	0,11	415	0,73	0,11	1,50	0,21	0,49	**0,22**
7	0,64	440	0,95	0,15	1,48	0,28	0,58	**1,09**
8	0,73	521	0,58	0,02	2,54	0,21	0,4	**1,83**
9	0,96	401	1,28	0,68	2,13	0,24	1,04	**0,92**
10	0,38	440	0,53	0,00	1,99	0,20	0,41	**0,93**
							Srednja vrijednost	**1,77**

Očekivano veća masena koncentracija sitnijih čestica u smjesi inhalabilne frakcije pri većim masenim koncentracijama suhe prašine nema toliki utjecaj na korekcijski faktor koliki utjecaj ima razlika učinkovitosti metoda ovisno o veličini čestica.

Za tri para uzoraka sirove bukovine izmjerene su manje koncentracije gravimetrijskom metodom negoli fotometrijski. Pri mjerenju manjih masenih koncentracija autor (Rando et al. 2005) uzima u obzir greške gravimetrijske metode zbog manipuliranja filtrima koje umanjuju razliku među ovim dvjema metodama a koje se u 10 %-tnom iznosu dopuštaju u analitičkim tehnikama mjerenja izloženosti radnika u području industrijske higijene.

Mjerenja na svim uzorcima (N=20) pokazuju da je kratkotrajna 15-minutna izloženost (STEL) veća od izloženosti izmjerene fotodetekcijom. Stvarna izloženost dobivena gravimetrijskom metodom značajno je veća i od kratkotrajne izloženosti (STEL) izmjerene fotodetekcijom.

Na radnim mjestima u pogonima prerade drva izloženost radnika drvnoj prašini značajno varira pa bi daljnjim istraživanjima trebalo ispitati utjecaj masene koncentracije i vrste radne operacije na veličinu korekcijskog faktora. Određivanje masene koncentracije npr. respirabilne i ukupne prašine (ili nekih drugih frakcija inhalabilnih čestica) osobnim sakupljačima i gravimetrijskom metodom dalo bi korisne podatke pri opisivanju utjecaja masenog udjela sitnijih frakcija u smjesi uzorka čestica na učinkovitost fotodetekcije. Daljnja istraživanja korekcijskog faktora za kontinuirano određivanje masene koncentracije drvne prašine trebaju sadržavati i podatak praćenja relativnog sadržaja vlažnosti okolnog zraka (Thomas and Gebhart 1994).

ZAKLJUČAK

Raspršivanje svijetlosti od čestice definirano je njenim oblikom i veličinom odnosno indeksom refleksije što je ujedno i razlog složenosti određivanja korekcijskog faktora za primjenu metode fotodetekcije.

Metoda fotodetekcije nije zamjena za gravimetrijsku metodu određivanja masene koncentracije lebdećih čestica. Isto tako, rezultati fotodetekcije ne mogu se uspoređivati s propisanim graničnim vrijednostima izloženosti radnika drvnoj prašini s kojima su usporedivi jedino rezultati gravimetrijski određivane masene koncentracije 8-satno sakupljanih uzoraka lebdećih čestica. Ovakav uređaj moguće je koristiti zbog njegovih prednosti u odnosu na gravimetrijsku metodu a koje se odnose na mogućnost snimanja vremenskog profila izloženosti radnika, mjerenje kratkotrajne izloženosti te na mogućnost pravovremenog dobivanja signala (uključivanjem alarma) u trenutku prekoračenja propisanih (dnevnih) graničnih vrijednosti masenih koncentracija inhalabilnih, torakalnih ili respirabilnih frakcija lebdećih čestica.

LITERATURA

Baron P.A. 1998. Aerosol photometers for respirable dust measurement. NIOSH *Manual of Analytical Methods*. 1/15 98.

Kohler B. 1995. Wood dust and cancer. National Rep - Health, Safety and Environment, IARC, France.

Klein RG, Schmezer P, Amelung F, et al. 2001. Cancerogenicity assays of wood dust and wood additives in rats exposed by long-term inhalation. Int Arch Occup Environ Health, 74, 109-118.

Koch W, Dunkhorst W, Lödding H, et al. 2002. Evaluation of RespiCon® as a personal inhalable sampler in industrial environments. J. Environ. Monit. 4, 657 – 662.

Koch W, Dunkhorst W and Lödding H. 1999. Design and Performance of a New Personal Aerosol Monitor. Aerosol Science and Technology. 31: 231-246.

Kos A. 2002. Istraživanje utjecaja režima rada radnih strojeva i kakvoće odsisa na radno okruženje u pogonima finalne obrade drva. Doktorska disertacija.

Kubel H, Weißmann G, Lange W. 1988. Untersuchungen zur Cancerogenität von Holzstaub. Die Extraktstoffe von Buche und Fichte. Holz als Roh- und Werkstoff, 46, 215-220.

Lanki T, Alm S, Ruuskanen J, et al. 2002. Photometrically measured continuous personal PM2.5 exposure: Levels and correlation to a gravimetric method. Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology. 12, 172 – 178.

O'Shaughnessy PT and Slagley JM. 2002. Photometer response determination based on aerosol physical characteristics. AIHA Journal. 63 (5), 578-585.

Rando R, Poovey H, Mokadam D, et al. 2005. Field Performance of the RespiCon™ for Size-Selective Sampling of Industrial Wood Processing Dust. Journal of Occupational and Environmental Hygiene. Vol 2, 219 – 226.

Rando RJ, Gibson RA, Kwon CHW, et al. 2005. On-filter determination of collected wood dust by diffuse infrared Fourier-transform spectroscopy (DRIFTS). J. Environ. Moniot. 7, 675 – 680.

Tatum V, Ray AE, and Rovell-Rixx D. 2002. Performance of the RespiCon personal aerosol sampler in forest products industry workplaces. AIHAJ. 63 (3), 311-316.

Thomas A and Gerbhart J. 1994. Correlation between gravimetry and light-scatering photometry for atmospheric aerosols. Atmospheric Environment Vol 5, 28, 935 – 938.

NIOSH *Manual of Analytical Methods* (NMAM), Particulates not otherwise regulated, respirable, Method 0600, Issue 2, 15 August 1994, 2-5.

Godišnje izvješće 2001. Hrvatske Šume, Zagreb, 2002.

Councile directive 2004/37/EC of 29 April 2004 on the protection of workers from the risk related to exposure to carcinogens or mutagens at work (sixth individual Directive within the meaning of Article 16(1) of Council Directive 89/391/EEC). Official Journal of the European Union L 158, 30/04/ 2004.

ISO 7708:1995(E): Kakvoća zraka – Definicija frakcija čestica po veličini za uzorkovanje radi ocjene utjecaja na zdravlje.

ISO 10882-1:2001; EN ISO 10882-1:2001: Zdravlje i sigurnost pri zavarivanju i srodnim postupcima – Uzorkovanje lebdećih čestica i plinova u području disanja radnika – 1. dio: Uzorkovanje lebdećih čestica.

PETI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '07
Zadar, 9-13. listopada 2007.

CAPPA

Bešlić, I.[1], Šega, K.[1], Nećak, J.[2] i Bilić, M.[3]

KOREKCIJSKI FAKTORI REZULTATA ODREĐIVANJA MASENE KONCENTRACIJE LEBDEĆIH ČESTICA UPORABOM β-ATENUACIJSKE METODE NA PODRUČJU GRADA ZAGREBA

Sažetak: *Hrvatska državna mreža za praćenje kvalitete zraka na osam do sada postavljenih mjernih postaja opremljena je β-atenuacijskim uređajima za određivanje masene koncentracije lebdećih čestica. Na mjernoj postaji Zagreb 1, smještenoj u centru grada obilježenim visokom gustoćom prometa, paralelno se provodi određivanje masene koncentracije lebdećih čestica β-atenuacijskom i gravimetrijskom metodom. Tijekom 2004. godine određivane su dnevne vrijednosti masenih koncentracija ukupnih lebdećih čestica (ULČ) a tijekom 2005. i 2006. godine masene koncentracije lebdećih čestica aerodinamičkog promjera manjeg od 10 μm (PM_{10}). Na osnovi dnevnih vrijednosti masenih koncentracija lebdećih čestica određeni su sezonski i godišnji korekcijski faktori β-atenuacijske metode za ULČ i PM_{10} za područje centra grada. Godišnjim korekcijskim faktorom korigirane dnevne srednje vrijednosti masenih koncentracija lebdećih čestica određene β-atenuacijskom metodom zadovoljavajuća su aproksimacija koncentracija dobivenih gravimetrijskom metodom.*

Ključne riječi: *ULČ, PM_{10}, Korekcijski faktor, β-atenuacijska metoda*

ESTIMATION OF THE CORRECTION FACTORS FOR TSP AND PM_{10} MASS CONCENTRATIONS DETERMINED BY BETA-ATTENUATION METHOD IN ZAGREB AREA

Abstract: *Croatian national air quality monitoring network was established in Zagreb in 2003. The network consists of eight measuring sites located in five cities, and it is still expanding and developing. At each measuring site, a beta gauge sampler is used for airborne particle mass concentration monitoring and only at one measuring site located in Zagreb we also use a high volume sampler for parallel measurement.*

[1] I. Bešlić i K. Šega, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb
[2] J. Nećak, Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva RH, Zagreb
[3] M. Bilić, Ekonerg holding, Zagreb

In this investigation daily average mass concentrations of TSP (during 2004) and PM_{10} (during 2005 and 2006) were determined at the measuring site located in Zagreb, characterized by high traffic density, using the gravimetric and beta attenuation method. Based on these data, seasonal and annual correction factors for TSP and PM_{10} were estimated.

Keywords: *TSP, PM_{10}, beta gauge, correction factor*

UVOD

Gravimetrijska metoda kao referentna metoda za određivanje masene koncentracije lebdećih čestica (PM_{10} – EN12341, $PM_{2.5}$ – EN14907) zahtjeva zadovoljenje brojnih uvjeta od kojih su najvažniji: prostorija za pohranjivanje i vaganje filtra s kontroliranom temperaturom i relativnom vlažnošću zraka, mikrovaga visoke osjetljivosti i uvježbano osoblje.
β-atenuacijska metoda vrlo je raširena u zemljama članicama Europske unije i predstavlja jednostavnu, kontinuiranu, automatsku ali ne i referentnu metodu. Gubitak lako hlapljivog sadržaja sakupljenih čestica uslijed zagrijavanja uzorka osnovni je razlog nižih rezultata dobivenih β-ateunacijskom metodom u usporedbi s gravimetrijskom metodom.
Granične i tolerantne vrijednosti za masene koncentracije ULČ nisu zakonom propisane. Godišnja srednja granična vrijednost masenih koncentracija frakcije lebdećih čestica PM_{10} iznosi 40 μg m^{-3}, a srednja dnevna vrijednost masene koncentracije PM_{10} od 50 μg m^{-3} ne smije biti prekoračena više od 35 puta godišnje.

MATERIJALI I METODE

Mjerna postaja Zagreb-1 Državne mreže za praćenje kvalitete zraka na kojoj se paralelno prate masene koncentracije lebdećih čestica gravimetrijskom i β-atenuacijskom metodom nalazi se u centru Zagrebu, na križanju obilježenom visokom gustoćom prometa.
ESM Andersen FH-62 IR β-sakupljač korišten je za kontinuirano određivanje masenih koncentracija lebdećih čestica β-atenuacijskom metodom. Dnevne srednje vrijednosti masenih koncentracija određene su na osnovi satnih vrijednosti.
Sakupljač velikih volumena zraka Digitel DH-80 korišten je za gravimetrijsko određivanje masenih koncentracija. Dnevno sakupljanje uzoraka provedeno je prosisavanjem 1008 m^3 (ULČ) ili 720 m^3 (PM_{10}) zraka kroz filtre od staklenih vlakana promjera 150 mm (Whatman GF/A). Filtri su prije vaganja pohranjivani 24 sata u eksikatoru na temperaturi od 20°C. Masene koncentracije uzoraka određivane su vaganjem filtara na mikro-vagi Mettler MX-5.
Masene koncentracije ukupnih lebdećih čestice određivane su na mjernim postajama Hrvatske nacionalne mreže do zaključno 2004. godine. Od početka 2005. godine određuju se koncentracije frakcije lebdećih čestica aerodinamičkog promjera manjeg od 10 μm (PM_{10}). Na osnovi omjera dnevnih vrijednosti koncentracija dobivenih gravimetrijskom i kontinuiranom metodom određivani su sezonski i godišnji korekcijski faktori za svaku godinu. Međusobno su uspoređivane godišnje srednje vrijednosti koncentracija i broj dana s prekoračenim vrijednostima koncentracija dobivenih gravimetrijskom, β-atenuacijskom i korigiranom β-atenuacijskom metodom.

REZULTATI I DISKUSIJA

Tablica 1 prikazuje rezultate linearne regresije između dnevnih vrijednosti masenih koncentracija ULČ i PM_{10} dobivenih gravimetrijskom i β-atenuacijskom metodom.
Rezultati pokazuju bolje slaganje rezultata β-atenuacijske metode s gravimetrijskom metodom u slučaju određivanja masenih koncentracija PM_{10} u usporedbi s ULČ. Također, primijećene su niže vrijednosti koncentracija dobivene β-atenuacijskom metodom.

Tablica 1. Rezultati linearne regresije između masenih koncentracija lebdećih čestica dobivenih gravimetrijskom (x) i β-atenuacijom metodom (y). R^2 je koeficijent determinacije, a N broj parova.

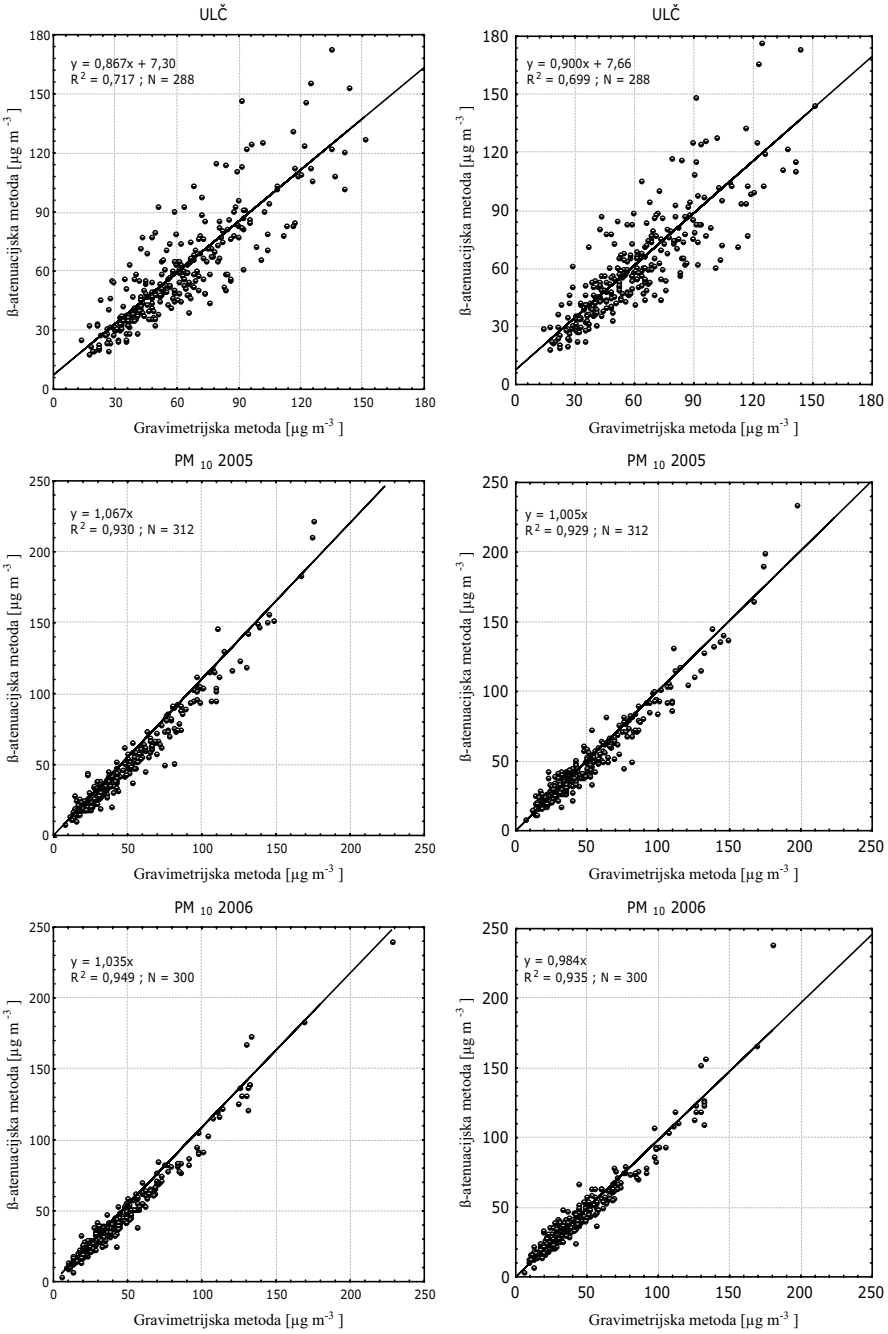
	Pravac regresije	**R^2**	**N**
TSP 2004.	y=0,79x+6,7	0,699	288
PM_{10} 2005.	y=0,92x	0,929	312
PM_{10} 2006.	y=0,96x	0,935	300

Tablica 2 prikazuje sezonske i godišnje korekcijske faktore β-atenuacijske metode za ULČ (2004.) i PM_{10} (2005. i 2006). Korekcijski faktori za sakupljanje ULČ i frakcije PM_{10} međusobno se razlikuju. Razlog višem korekcijskom faktoru pri određivanju koncentracija ULČ leži u različito dizajniranim ulazima sakupljača za sakupljanje ULČ. Korekcijski faktor je značajno sezonski ovisan. Najviše vrijednosti korekcijskog faktora pri sakupljanju frakcije čestica PM_{10} primijećene su tijekom zime tj. za hladnog vremena. Grijanje ulaza β-sakupljača vjerojatno je osnovni razlog visokim vrijednostima korekcijskog faktora za hladno razdoblje godine (Bojisman E., 2004). Grijanje ulaza u toplom dijelu godine ne dolazi do izražaja zbog visokih vanjskih temperatura. Različite vrijednosti korekcijskih faktora tijekom 2005. i 2006. godine vjerojatno su posljedica različitog broja uzoraka tijekom pojedinih sezona.

Tablica 2. Sezonski i godišnji korekcijski faktori za masene koncentracije ULČ i PM_{10} dobivene β-atenuacijskom metodom. KF je korelacijski faktor, STD standardna devijacija a N broj omjera.

Sezona	**ULČ**			**PM_{10} 2005**			**PM_{10} 2006**		
	KF	**STD**	**N**	**KF**	**STD**	**N**	**KF**	**STD**	**N**
Zima	1,217	0,269	55	1,209	0,208	84	1,139	0,104	88
Proljeće	1,253	0,310	76	1,051	0,166	69	1,062	0,208	73
Ljeto	1,019	0,179	89	0,989	0,143	92	0,826	0,108	53
Jesen	1,130	0,194	68	1,123	0,144	67	1,014	0,131	86
Godina	**1,144**	0,259	288	**1,090**	0,190	312	**1,029**	0,179	300

Slika 1 prikazuje rezultate korelacije između koncentracija određenih gravimetrijskom i beta-atenuacijskom metodom uz sezonsku i godišnju korekciju.



Slika 1. Korelacija između koncentracija određenih gravimetrijskom metodom i sezonski (a) ili godišnje (b) korigiranih koncentracija određenih beta-atenuacijskom metodom.

Snažnija korelacija primijećena je između dnevnih vrijednosti koncentracija frakcije čestica PM_{10} u usporedbi s korelacijama između dnevnih vrijednosti koncentracija ULČ. Razlog tome leži u različito definiranim ulazima sakupljača.
U usporedbi s godišnje korigiranim koncentracijama, sezonski korigirane vrijednosti koncentracija snažnije su korelirane s gravimetrijski određenim koncentracijama. No, koeficijent smjera pravca regresije kod godišnje korigiranih koncentracija bliži je jedinici.
Tablica 3 prikazuje srednje godišnje vrijednosti gravimetrijski određenih koncentracija i korigiranih koncentracija određenih β-atenuacijom. Također prikazuje broj dana u godini s prekoračenom graničnom vrijednošću od 50 $\mu g\ m^{-3}$.

Tablica 3. Usporedba godišnje i sezonski korigiranih masenih koncentracija lebdećih čestica s masenim koncentracijama dobivenih gravimetrijskom i β-atenuacijskom metodom. C_{SR} je srednja godišnja vrijednost masenih koncentracija, STD standardna devijacija a L_E broj dana u godini s prekoračenom dnevnom vrijednosti od 50 $\mu g\ m^{-3}$.

Metoda	ULČ			PM_{10} 2005			PM_{10} 2006		
	C_{SR}	STD	L_E	C_{SR}	STD	L_E	C_{SR}	STD	L_E
Gravimetrija	61,1	27,5		49,3	34,3	111	43,9	28,8	86
Beta-atenuacija	54,7	25,9		45,3	33,0	86	42,5	27,6	80
Godišnja korekcija	62,6	29,6		49,4	36,0	102	43,8	28,4	82
Sezonska korekcija	60,3	28,4		50,8	40,5	110	44,7	31,8	85

Srednja godišnja vrijednost godišnje korigiranih koncentracija određenih β-atenuacijom odlično se poklapa sa srednjom godišnjom vrijednosti koncentracija određenih gravimetrijskom metodom. No, sezonski korigirane koncentracije bolje se slažu s brojem prekoračenja granične vrijednosti od 50 $\mu g\ m^{-3}$.

ZAKLJUČCI

Istraživanjem je utvrđena značajna sezonska ovisnost korekcijskih faktora β-atenuacijske metode za određivanje koncentracija ULČ i PM_{10}. Više vrijednosti korekcijskih faktora tijekom hladnog dijela godine posljedica su zagrijavanja ulaznog dijela β-sakupljača. Viši korekcijski koeficijenti i slabija korelacija s gravimetrijski određenim koncentracijama ULČ u odnosu na PM_{10} posljedica su različito dizajniranih ulaznih dijelova sakupljača za sakupljanje uzoraka ULČ.
Različiti korekcijski koeficijenti pri određivanju koncentracija PM_{10} za 2005. i 2006. godinu upućuju na nužnost određivanja korekcijskih koeficijenata za svaku godinu.
Vrijednosti koncentracija određene β-atenuacijskom metodom i korigirane godišnjim korekcijskim faktorom visoko su korelirane s gravimetrijski određenim koncentracijama PM_{10}. Također, primijećeno je dobro poklapanje s godišnjom srednjom vrijednošću koncentracija. Navedeni rezultati dovoljno su opravdanje za prihvaćanje β-atenuacijske metode kao zamjenske metode za praćenje onečišćenja zraka lebdećim česticama na području grada Zagreba.
Korekcijski faktori ovisni su i o položaju mjerne postaje. Iz toga razloga nužno je odrediti korekcijske faktore u pretežno stambenim i pretežno industrijskim dijelovima grada.

REFERENCE

European standard EN 1234 1998, Air quality – Determination of the PM_{10} fraction of suspended particulate matter, Reference method and field test procedure to demonstrate reference equivalence of measurement methods.

Buijsman E. and de Leeuw F.A.A.M. 2004. Correction factors and PM_{10} measurements in AIRBASE, ETC/ACC technical paper.

PETI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '07
Zadar, 9-13. listopada 2007.

CAPPA

Špirić, Z.[1] i Jungwirth, E.[2]

ISTRAŽIVANJE KAKVOĆE ZRAKA NA VOJNOM VJEŽBALIŠTU "EUGEN KVATERNIK" U SLUNJU

Sažetak: *Na vojnom vježbalištu "Eugen Kvaternik" u Slunju, sakupljeni su tijekom 2007. uzorci mahovina koji će poslužiti kao bioindikatori onečišćenja zraka na istraživanom prostoru. Osim atomske adsorpcijske spektrofotometrije, za analizu uzoraka osigurano je korištenje Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA) koja omogućuje istovremenu, vrlo pouzdanu i preciznu detekciju svih prisutnih onečišćenja. Istraživanja se provode radi prikupljanja i proučavanja podataka koji su potrebni i važni za ocjenu stanja i trendova kakvoće zraka.*
Rezultati istraživanja pokazuju da biomonitoring mahovinama, uz druga istraživanja utjecaja mirnodopskih vojnih djelatnosti na ekosustav, može i treba poslužiti kao osnova za donošenje pravodobnih i kvalitetnih odluka u području sigurnosti, zaštite zdravlja i okoliša na vojnom vježbalištu "Eugen Kvaternik" u Slunju i prostoru koji ga okružuje, kao i na drugim lokacijama slične namjene.

Ključne riječi: *vojni poligon, zaštita zraka, biomonitoring, mahovine*

AIR QUALITY ON THE MILITARY BASE "EUGEN KVATERNIK" IN SLUNJ

Abstract: *During the year 2007 the samples of moss have been collected on the military training ground "Eugen Kvaternik" in Slunj and these samples will serve as bio indicators of the air pollution on the area explored. Other than Atomic absorption spectrometry, the use of Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA) has been ensured and that enables simultaneous, very reliable and exact detection of all existing pollutions. The researches are conducted in purpose of collecting and studying data, which are necessary and important for the evaluation of the status and trends of the air quality.*
The research result show that bio monitoring with moss, together with other researches of the impact of peaceful military activities on the ecological system, can and must serve

[1] Z. Špirić, Oikon d.o.o. - Institut za primijenjenu ekologiju
[2] Enio Jungwirth, Ministarstvo obrane Republike Hrvatske, Institut za istraživanje i razvoj obrambenih sustava

as the basis for making timely and qualitative decisions regarding safety, health and environment protection on the "Eugen Kvaternik" military training base in Slunj, and on the surrounding area as well. That is to be applied on the other locations with similar allocation as well.

Keywords: *Military base, Air Quality, biomonitoring, mosses*

TEMELJNE OSOBINE POLIGONA "EUGEN KVATERNIK" SLUNJ

Vojno vježbalište "Eugen Kvaternik" pokraj Slunja služi za uvježbavanja, bojna i pokusna gađanja kao i druge djelatnosti zapovjedništva i postrojbi Hrvatske kopnene vojske (HkoV) i po potrebi ostalih ustrojstvenih cjelina Glavnog stožera Oružanih snaga RH (GS OS RH) i Ministarstva unutarnjih poslova (MUP). Na poligonskom prostoru nalaze se taborske prostorije, taktička polja, strelišta, vježbališta i tereni za specijalnu obuku.

Makropodručje - vojni poligon je u regionalnom pogledu smješten u jugozapadnom dijelu Osnovne geološke karte 1:100.000 (List Slunj L 33-104).[1,] Cijelo područje daje poprilično ujednačenu morfološku sliku. Područje između istaknutih orografskih maksimuma i minimuma predstavljeno je reljefom čije su osobine manja brda, brežuljci i humci prosječne visine 300-450 m. Najniže pak dijelove zemljišta čini riječna dolina Korane i drugi pritoci. Hidrografska mreža je dobro, ali nejednoliko razvijena. S obzirom na litološke osobine (vapnenačke i dolomitne stijene) područje uz Koranu ima tipične osobine hidrografije krša (podzemna i nadzemna cirkulacija). Nadzemni tok je rijeka Korana sa svojim pritokom Slušnicom i izvorišnim dijelom Mrežnice. Pošumljenost ovoga područja je manja nego okolnih predjela. Uz nešto mješovite šume ostali dijelovi terena obrasli su degradiranom šumom i grmljem s pašnjacima i nevelikim obradivim površinama.

Mikropodručje - sam poligon zauzima površinu 23.973 ha i smješten je u južnom dijelu Karlovačke županije (gravitira prema Karlovcu od kojeg je udaljeno oko 50 km) i svojim središnjim dijelom predstavlja dio područja samoga Slunja (udaljeno je tek 3 km). Sjeverozapadni dio pripada općini Josipdol (5 km), zapadni općini Plaški (8 km), jugozapadni općini Saborsko, sjeveroistočni općini Tounj, a jugoistočni općini Rakovica.

Područje poligona Slunj izgrađeno je pretežito od vapnenaca ($CaCO_3$), podređeno i od dolomita $CaMg(CO_3)_2$, gornjojurske i kredne starosti (mezozoik). Poligon je smješten u izduženoj, relativno plitkoj krškoj zavali, dinarskoga pravca protezanja (SZ-JI), zahvaćenoj ponajviše više rasjednom tektonikom što je pogodovalo razvoju izrazito okršenog terena. Šumske površine koje sprječavaju spiranje pedološkog pokrova imaju veliku zastupljenost u ukupnoj površini poligona, odnosno prevladava tzv. pokriveni krš. Okršenost se očituje u mnogobrojnim pojavama krških oblika od kojih su najčešće površinski oblici ponikve, dok su podzemni oblici (špilje, ponori i sl.) još uvijek vrlo slabo istraženi. Gustoća ponikvi u granicama poligona kreće se od 3 do 253 ponikvi po kvadratnom kilometru.

Na temelju rezultata mjerenja razvidno je da su vode ovoga područja izuzetne kakvoće, karakteristične za «zdrave» vode krškoga područja (podaci Hrvatskog zavoda za javno zdravstvo, 2002).

Klimatski slunjski poligon ide u red područja s umjereno toplom kišnom klimom, a meteorološki potencijal područja, s obzirom na prevladavanje lokalnih klimatskih osobina i uvjeta onečišćenja s taloženjem onečišćenja, predstavlja nepovoljan čimbenik.

Sveukupno gledajući, a uzimajući u obzir da se nalazi u području razvijenih krških fenomena, vojno je vježbalište smješteno u ekološki vrlo osjetljivom sustavu. Valja imati na umu da u takvom području s brojnim vrtačama i isključivo podzemnom i nekontrolirajućom cirkulacijom vode (ako se izuzme površinski tok rijeke Mrežnice) predisponiranom tektonski zdrobljenim zonama, egzistira osebujni mikro-svijet vrlo podložan bilo kakvim biotičkim i abiotičkim promjenama staništa. Kako se ljudske (antropogene) aktivnosti, i to kako vojne (vježbalište) tako i lokalnog pučanstva odigravaju na vježbalištu, njegovim obodnim ili okolnim dijelovima, praćenje stanja i promjena u okolišu (biomonitoring) postaje primarni zadatak. Poradi toga, istraživanje kakvoće zraka unutar vojnog vježbališta “Eugen Kvaternik” korištenjem bioindikatora (mahovina) prikazano ovim radom predstavlja doprinos ocjeni stanja okoliša i dominantnih izvora njegova onečišćenja. Istovremeno, to je i poticaj za daljnju sustavnu kontrolu svih aktivnosti koje se provode na vježbalištu i nadzor nad mogućim utjecajem tih aktivnosti na ljudsko zdravlje, prirodu i okoliš.

Slika 1. Vojno vježbalište sastavljeno od niza vrtača i prekriveno degradiranim tipom vegetacije

DOSADAŠNJA ISTRAŽIVANJA

Od 1997. godine u MORH-u pri Upravi službe za nekretnine, graditeljstvo i zaštitu okoliša djeluje Odsjek za zaštitu okoliša koji se počinje sustavno baviti primjenom zakonskih okvira i standarda u zaštiti okoliša u vojnim objektima i poligonima.

Sredinom 2001. Vlada RH je od MORH-a naručila Studiju utjecaja na okoliš za vojno vježbalište "Eugen Kvaternik" kod Slunja. Studija je završena i predstavljena koncem 2003. Obuhvatila je različitu problematiku (geologija, geomorfologija, hidrogeologija, hidrologija, seizmologija i seizmotektonika, analiza meteo-klimatskih osobina prostora poligona, šume i šumarstvo, biljni i životinjski svijet, tlo i krajobrazne značajke, geokemiju, mjerenja radioaktivnosti radionuklida u uzorcima tala, izrađena je i posebna sociološka empirijska studija). Utvrđena su stanja na vježbalištu, a predloženi su načini zaštite i predostrožnosti i kao i način i dinamika praćenja okoliša - monitoring (seizmološki, rudarski, katastar emisija štetnih tvari u okoliš, praćenje stanja podzemnih voda i monitoring kakvoće vode, biomonitoring, monitoring tla, monitoring buke i otpada, meteoroloških parametara, parametara kemijskog sastava atmosfere i sl.)

MATERIJALI, METODE I REZULTATI ISTRAŽIVANJA

U okviru znanstveno-istraživačkog projekta **"Bioindikacija onečišćenja zraka u terestričkim ekosustavima"**, [2.] temeljem modificirane EMEP mreže [3.] (kvadranti 23x23 km^2), određene su lokacije sakupljanja / uzorkovanja mahovina u Hrvatskoj radi laboratorijskih istraživanja i analize prisutnih onečišćenja. Jedna od ukupno 92 lokacije se nalazi unutar vojnog vježbališta "Eugen Kvaternik" u Slunju, pa je Ministarstvu obrane Republike Hrvatske upućen zahtjev za odobrenje za sakupljanje mahovina na vojnom vježbalištu.

Poznato je da mahovine i lišajevi mogu pružiti brojne informacije o zagađivačima koji su prisutni u zraku jer ih vrlo brzo apsorbiraju i trajno akumuliraju. Uporabom mahovina/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. [4.5.] U tome je i važna značajka i prednost biomonitoringa mahovinama jer može poslužiti i kao osnova za određivanje baznih onečišćenja (*background pollution*), ali i kao indikator za rano upozorenje za pojavu određenih štetnih tvari u zraku istraživanog prostora (*early warning*). Pažljivo projektiranim biomonitoringom moguće je pratiti i **dalekosežni prekogranični prijenos onečišćujućih tvari u zraku (***Long-range Transboundary Air Pollution)* **i što je izuzetno važno, posljedične** učinke zagađenja zraka. Naime, odabirom pogodnih analitičkih tehnika (INAA) moguće je istovremeno vrlo pouzdano identificirati i kvantificirati sva prisutna onečišćenja na istraživanom prostoru (*pollution fingerprint*) te na temelju takvih rezultata korištenjem suvremenih GIS i informacijskih tehnologija kreirati prostornu i vremensku razdiobu kao i trendove onečišćenja.

Laboratorijskim analizama u okviru ovih istraživanja, tj. kombinacijom Instrumental neutron-aktivacijske analize (INAA) [6.] i atomske adsorpcijske spektrofotometrije (**AAS**) dobit će se rezultati za koncentracije 40 kemijskih elemenata u mahovinama (Al, **As**, Au, Ba, Br, Ca, **Cd**, Ce, Cl, Co, **Cr**, Cs, **Cu**, Dy, Eu, **Fe**, Hf, **Hg**, I, In, La, Lu, Mg, Mn, Na, Nd, **Ni**, **Pb**, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Ta, Tb, Th, **V**, W, Yb, **Zn**) koje je moguće povezati i sa specifičnim sredstvima, (streljivom, naoružanjem i opremom) koja se koristi kao i aktivnostima koje se provode na vojnom vježbalištu. U ovome trenutku dostupni su samo rezultati laboratorijskih istraživanja dobiveni korištenjem atomske adsorpcijske spektrofotometrije (AAS) koji su prikazani u Tablici 1., dok će rezultati INA biti objavljeni nakon analize svih uzoraka.

Tablica 1. Rezultati istraživanja korištenjem atomske adsorpcijske spektrofotometrije (AAS)

	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Slunj CRO-65	0,339	1,405	8,438	366,08	0,007	156,15	1,850	1,735	36,70
***Prosjek 95 uzoraka**	**0,324**	**5,116**	**8,838**	**1171,65**	**0,067**	**181,48**	**2,342**	**5,010**	**28,91**

* srednja vrijednost svih 95 analiziranih uzoraka sakupljenih u Hrvatskoj

Rezultati laboratorijskih istraživanja mahovina sakupljenih na lokaciji vojnog vježbališta "Eugen Kvaternik" u Slunju, izmjereni korištenjem atomske adsorpcijske spektrofotometrije (AAS), pokazuju da u njima nije utvrđena prisutnost povećanih koncentracija štetnih / toksičnih tvari. Dapače, izmjerene vrijednosti su, osim u slučaju kadmija i cinka, manje od srednjih vrijednosti za 95 uzoraka sakupljenih u Hrvatskoj.
Rezultati ovih preliminarnih istraživanja doista se mogu smatrati informativnim i traže dodatna mjerenja prije donošenja konačne ocjene o kakvoći zraka na istraživanom prostoru. Naime, koordinate lokacije, tj. jedina točka uzorkovanja na vojnom vježbalištu je određena prema unaprijed definiranim kriterijima i potrebi "pokrivanja" cijelog teritorija Hrvatske i sigurno ne predstavlja "poželjan" odabir "najgoreg mogućeg slučaja". Osim toga, i metodologija provedbe biomonitoringa za određenu mikrolokaciju upućuje na potrebu odabira većeg broja lokacija za uzorkovanje i minimalno niz od tri mjerenja.
Analizom i diskusijom rezultata ovih istraživanja, posebice kada budu dostupni i rezultati INA, želi se upozoriti na važnost sustavnog ekološkog monitoringa i preventivnih rješenja kojima je cilj pravovremeno utvrditi pojavu štetnih tvari u okolišu pri provedbi mirnodopskih vojnih aktivnosti te izbjeći i/ili smanjiti mogući rizik za ljudsko zdravlje, prirodu i okoliš.

ZAKLJUČAK

Istraživanje kakvoće zraka korištenjem bioindikatora (mahovina) provodi se radi prikupljanja, proučavanja i boljeg razumijevanja podataka i informacija o prioritetnim (naslijeđenim i poznatim ali i novim i/ili nepoznatim) problemima i pritiscima na okoliš unutar vojnog vježbališta "Eugen Kvaternik". Preliminarno istraživanje, prikazano ovim radom, pokazuje važnost i potrebu nastavka ovih kao i provedbu multidisciplinarnih istraživanja radi ocjene stanja svih sastavnica okoliša i identifikacije dominantnih izvora njegova onečišćenja.
Rezultati istraživanja pokazuju da biomonitoring mahovinama, uz druga istraživanja utjecaja mirnodopskih vojnih djelatnosti na ekosustav, može i treba poslužiti i kao osnova za donošenje, provedbu i nadzor mjera zaštite prirode i okoliša te pravodobnih i kvalitetnih odluka u području sigurnosti, zaštite zdravlja i okoliša na vojnom vježbalištu "Eugen Kvaternik" u Slunju i prostoru koji ga okružuje, kao i na drugim lokacijama slične namjene.

ZAHVALE

Zahvaljujemo osoblju vojnog vježbališta "Eugen Kvaternik" u Slunju, kao i Zrinki Mesić na suradnji i pomoći pri sakupljanju uzoraka mahovina.

Rad je rezultat istraživanja u okviru znanstveno-istraživačkog projekta **"Bioindikacija onečišćenja zraka u terestričkim ekosustavima" koji** financira **Ministarstvo znanosti**, obrazovanja i športa Republike Hrvatske ugovorom 273 – 0222 882 – 2698.

LITERATURA

1. Korolija, B., Živaljević, T. & Šimunić, An. (1981): Onovna geološka karta SFRJ: 1:100.000. Tumač za List Slunj L33-103. Inst. geol. istraž. Zagreb (1972). Geol. zavod Sarajevo (1968) - Sav. geol. zavod, 1-47.
2. Bioindikacija onečišćenja zraka u terestričkim ekosustavima, http://zprojekti.mzos.hr/public/c-prikaz_det.asp?psid=4%2D03&offset=40&ID=1765
3. http://www.emep.int/grid/index.html
4. Horvat M., Jeran Z., Špirić Z., Jačimović R., Miklavčić 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.
5. Horvat M., Jeran Z. and Špirić Z.: Biomonitoring of mercury in air at INA - Naftaplin Gas Treatment Plant, Molve, Croatia, Zaštita zraka 97, Prvi hrvatski znanstveno-stručni skup, Crikvenica, 16-18. listopada 1997
6. Frontasyeva M.V., Pavlov S.S.: Analytical Investigations at the IBR-2 reactor in Dubna. *Preprint of JINR*, E14-2000-177, Dubna, 2000 (submitted to the Proc. VIII Int. Seminar on Interaction of Neutrons with Nuclei (Dubna, May 17-20, 2000)

PETI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '07
Zadar, 9-13. listopada 2007.

CAPPA

Alebić-Juretić, A.[1], Zubak, V.[1], Crvelin, G.[1] i Matković, N.[1]

KAKVOĆA ZRAKA NA PODRUČJU PRIMORSKO-GORANSKE ŽUPANIJE U 2005 I 2006 – USPOREDBA REZULTATA PREMA STAROJ I NOVOJ UREDBI

Sažetak: *Od 2006 godine započela je primjena nove Uredbe o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku, odredbe koje su velikim dijelom preuzete iz legislative EU. U radu su prikazani rezultati mjerenja kakvoće zraka na području Primorsko-goranske županije u dvije prijelomne godine: 2005 i 2006 u odnosu na staru i novu Uredbu. Istaknuti su neki od problema koje nosi nova legislativa.*

Ključne riječi: *kakvoća zraka, primjena nove regulative*

AIR QUALITY IN THE COASTAL-MOUNTAINOUS COUNTY IN 2005 AND 2006 – COMPARIONS OF THE RESULTS OBTAINED USING THE OLD AND THE NEW DIRECTIVE

Abstract: *The implementatin of the new Directive on air quality limit values started in 2006. The new Directive is mostly based on the current EU legislative. The paper deals with clasification of areas according to air pollution data for the two boundary years: 2005 and 2006 and two Directives. Some bias in data interpretations are pointed out.*

Keywords: *air quality, new Directive application*

UVOD

Donošenjem novog Zakona o zaštiti zraka (Zakon, 2004) započeo je proces usklađivanja propisa iz zaštite zraka prema europskim normama. Zakon je slijedila Uredba o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku (Uredba, 2005) te Uredba o ozonu u zraku (Uredba, 2005a) u kojoj su velikim dijelom preuzete norme Europske unije. Nedostatak nove Uredbe jest da isti termin – granična vrijednost GV - ima različito značenje u staroj i novoj Uredbi, te lako može dovesti do zabune. Novost predstavlja uvođenje graničnih i

[1] A. Alebić-Juretić, V. Zubak, G. Crvelin i N. Matković, Nastavni zavod za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije, Krešimirova 52a, Rijeka

Tablica 1. Usporedba stare i nove uredbe a praćenje onečišćenja zraka (μg/m^3)

Stara Uredba (NN101/96)						**Nova Uredba (NN 133/05)**			
GV98	**GV**	**PV98**	**PV**	**Razdoblje usrednjavanja**	**Parametar**	**GV**	**Dozv. n>GV**	**TV**	**Dozv. n>TV**
-		350	-	1 sat	SO_2	350	24	500	24
250		125		24 sata		125	3	-	
	80(M)		50	1 godina		50			
250		125		24 sata	dim	-			
		50	50	1 godina		50			
180				1 sat					
				8-sati pomično	O_3	120	<25d	>25d*	
150		110		24 sata		110	<7	>7*	
200				1 sat		200		300	
120		60		24 sata	NO_2	80		120	
	60		40	1 godina		40		60	
		200		1 sat	PM_{10}				
		70		24 sata		50	35	75	35
			50	1 godina		40		60	
	10			1 sat	H_2S	7	7	10	
	5			24 sata		5	7		
	2			1 godina		2			
10		5		8-sati pomično	benzen				
	5		2	1 godina		5		10	

* GV, ali zadovoljavanjem navedenih uvjeta zrak se svrstava u III kategoriju

tolerantnih vrijednosti za 1-satne koncentracije, čime su u stvari postroženi kriteriji za klasifikaciju područja prema onečišćenju zraka. Druga je novost i to da prekoračenje GV ili TV samo jednog parametra svrstava čitavo to područje u II, odnosno III kategoriju. U tablici 1 navedene su norme iz obje Uredbe, koje su doživjele najviše promjena i koje

mogu utjecati na klasifikaciju zraka. U radu je prikazana klasifikacija područja temeljem ispitivanja zraka na području Primorsko-goranske županije za dvije prijelomne godine: 2005 i 2006, (Izvještaj 2006, Izvještaj 2007) prema odredbama obje Uredbe. Promatrani su samo oni parametri koji su analizirani u obje godine

2006 GODINA

Uvođenje strožih normi rezultiralo je pogoršanjem kakvoće zraka (Tablica 2 i 3). To je slučaj s SO_2, kod kojeg je smanjen broj dozvoljenih prekoračenja dnevnih i satnih normi. Kao rezultat toga na 4 je postaje evidentirano umjereno onečišćenje s SO_2, dok je jedna postaja imala prekomjerno onečišćenje ovim polutantom. Interpretacija istih podataka prema staroj Uredbi smanjila bi broj postaja sa umjerenim onečišćenjem zraka (II kategorija) s 4 na 2, a nestala bi III kategorija. Slično je i s O_3, koji prema novoj Uredbi svrstava 2 postaje u II kategoriju, dok bi po staroj Uredbi sve postaje imale I kategoriju zraka. Obrnuta je situacija s NO_2 i benzenom, tolerantnije vrijednosti kojih „prevode" pojedine postaje u čišća područja. Dok prema novoj Uredbi samo jedna postaja u centru grada ima II kategoriju zraka po koncentracijama NO_2, prema odredbama stare Uredbe broj bi im se povećao na tri. Slično, umjereno onečišćeno područje s benzenom u 2006 god. prema staroj Uredbi prešlo bi u prekomjerno onečišćeno (III kategorija). Ista klasifikaciju područja prema onečišćenju zraka zadržala bi se kod H_2S i PM_{10}.

Ukupno uzevši, novom Uredbom jedna postaja od promatranih 21 ima III kategoriju zraka, dok ih je 8 u II kategoriji. Primjenom starih normi na iste rezultate, broj postaja s III kategorijom povećao bi se na 2 (udvostručio), dok bi se broj postaja s II kategorijom zraka smanjio na 4 (prepolovio), što u konačnici ipak govori da su nove norme strože.

2005 GODINA

Prema odredbama stare Uredbe, kakvoća zraka je 2005 godine na 5 postaja bila II kategorije, a na dvije III kategorije, i to zbog benzena, granične vrijednosti kojeg su u staroj Uredbi bile nerealno niske (Tablica 3).

Ukoliko se na ove rezultate primjene odredbe nove Uredbe, tada broj postaja s II kategorijom zraka ostaje isti (5), ali se broj postaja s III kategorijom povećava na na 4, što je dvostruko više nego li po staroj Uredbi. Najveća razlika vidi se kod ozona. Od ukupno šest postaja na kojima se prati ozon, od 3 postaje iz I kategorije zraka dvije su prešle u II, a jedna u III kategoriju, dok su sve tri iz II prešle u III kategoriju. Sve to ukazuje da nove granične vrijednosti za ozon nisu primjerene za ovo područje.

Upravo suprotno dobiveno je kod benzena. Podizanje normi na realnije vrijednosti, III kategorija zraka prešla je u II na obje postaje. No i ove su norme upitne, budući da neke europske zemlje razvijenije od Hrvatske imaju tolerantnije norme (Engleska, Italija, Novi Zeland), ili ih uopće nemaju (Njemačka). Dodatni problem kod benzena je i nedovoljno iskustvo u njegovom određivanju. Slično kao i kod benzena, zbog tolerantnijih graničnih vrijednosti u novoj Uredbi, na svim su postajama zrak je I kategorije s obzirom na NO_2.

Ukupno uzevši, prema važećim zakonskim propisima koji su važili za svaku od promatranih godina, u 2005 godini II i III kategoriju zraka imalo je sedam, a u 2006 godini devet lokacija na području Primorsko-goranske županije.

Tablica 2. Klasifikacija područja prema onečišćenju zraka u **2006.** godini primjenom: a. stare Uredbe (1996) i b: nove Uredbe (2005, 2005a)

a.

Postaja: / Parametar:	SO_2	Dim	NO_2	H_2S	O_3	PM_{10}	benzen
Krešimirova 52a						NP	
Krešimirova 38							
Mlaka							
Čandekova ul.							
F. la Guardia							
Draga							
Kostrena							
Bakar							
Krasica							
Kraljevica							
Opatija							
Volosko							
Delnice							
Jezero Vrana- Cres							
Omišalj							
Njivice							
Inženjering- Urinj				NP			
Krasica				NP			
Paveki				NP			
Trogirska ul.							

b.

Postaja: / Parametar:	SO_2	Dim	NO_2	H_2S	O_3	PM_{10}	benzen
Krešimirova 52a							
Krešimirova 38							
Mlaka							
Čandekova ul.							
F. la Guardia							
Draga							
Kostrena							
Bakar							
Krasica							
Kraljevica							
Opatija							
Volosko							
Delnice							
Jezero Vrana- Cres							
Omišalj							
Njivice							
Inženjering- Urinj			NP	NP	NP		
Krasica	NP			NP			NP
Paveki				NP			
Trogirska ul.							

Legenda: ne mjeri se; NP nedovoljno/nema podataka; I kategorija; II kategorija; III kategorija

Tablica 3. Klasifikacija područja prema onečišćenju zraka u **2005.** godini primjenom: a. stare Uredbe (1996) i b: nove Uredbe (2005, 2005a)

a.

Postaja: / Parametar:	SO_2	Dim	NO_2	H_2S	O_3	PM_{10}	benzen
Krešimirova 52a							
Krešimirova 38							
Mlaka							
Čandekova ul.							
F. la Guardia							
Draga							
Kostrena							
Bakar							
Krasica							
Kraljevica							
Opatija							
Volosko							
Delnice							
Jezero Vrana- Cres							
Omišalj							
Njivice							
Inženjering- Urinj				NP			
Vrh Martinšćice II	NP		NP	NP	NP*		NP*
Krasica				NP			
Paveki				NP			NP
Trogirska ul.	NP		NP	NP			NP

b.

Postaja: / Parametar:	SO_2	Dim	NO_2	H_2S	O_3	PM_{10}	benzen
Krešimirova 52a							
Krešimirova 38							
Mlaka							
Čandekova ul.							
F. la Guardia							
Draga							
Kostrena							
Bakar							
Krasica							
Kraljevica							
Opatija							
Volosko							
Delnice							
Jezero Vrana- Cres							
Omišalj							
Njivice							
Ponikve							
Inženjering- Urinj				NP			
Vrh Martinšćice II				NP			
Krasica				NP			
Paveki				NP			
Trogirska ul.	NP		NP	NP			NP

ZAKLJUČAK

Uporaba novih, uglavnom strožih normi za određivanje kakvoće zraka dovela je do toga da se veći broj područja svrstava u II i III kategoriju kakvoće zraka . U nekim slučajevima (ozon, benzen) teško je na osnovu takve kategorizacije zraka donijeti zakonom propisani sanacijski program.

Pogoršanju kvalitete zraka najviše pogoduju nove norme za ozon koje bi trebalo preispitati budući da ima i drugačijih interpretacija, te satne granične vrijednosti za sumporov dioksid i vodikov sulfid. Drugi je problem norma za benzen. Iako ublažena u odnosu na prethodnu Uredbu, svejedno je stroža u odnosu na druge zemlje (npr. Novi Zeland, Italija, Engleska)

LITERATURA

Izvještaj o praćenju onečišćenja zraka na području Primorsko-goranske županije, Izvještaj za razdoblje 01.01.2005. - 31.12.2005., NZZJZ Primorsko-goranske županije, Rijeka, travanj 2006., ibid. svibanj, 2007

Izvještaj o praćenju utjecaja objekata DINA - Petrokemija d.d. Omišalj na okoliš u 2005. godini, XX radna godina, NZZJZ Primorsko-goranske županije, Rijeka, 2006; ibid. 2007.

Kakvoća zraka na postaji imisijskog monitoringa INA Maziva Rijeka, Razdoblje ispitivanja: 01.01. - 31.12.2006., Rijeka, ožujak 2007.

Rezultati ispitivanja kakvoće zraka na postajama imisijskog monitoringa Rafinerije nafte Rijeka u razdoblju 01. siječanj - 31. prosinac 2005. Rijeka, travanj 2006; ibid. travanj 2007.

Uredba o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku. 2005. Nar. Novine, broj 133, str. 11154

Uredba o ozonu u zraku. 2005a. Nar. Novine, broj 133, str. 11151

Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka. 1996, Nar. Novine, broj 101, str. 1998

Zakon o zaštiti zraka. 2004. Nar. Novine, broj 178., str. 8159

PETI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '07
Zadar, 9-13. listopada 2007.

CAPPA

Krklec N.[1], Dukši I.[1] i Ježek-Dimitrov N.[1]

KAKVOĆA ZRAKA U VARAŽDINSKOJ ŽUPANIJI

Sažetak: *Na području Varaždinske županije praćenje kakvoće zraka započelo je 1997. god. uvođenjem Informacijskog sustava katastra emisija u okoliš, a od 1998. god. provode se mjerenja emisija u zrak iz stacionarnih izvora. U radu je prikazan dio rezultata mjerenja emisija u zrak iz stacionarnih izvora, kao i podaci emisija u zrak iz kolektivnog izvora - Grad Varaždin. Dio analiziranih podataka potječe od onečišćivača koji obavljaju praćenje kakvoće zraka propisanih aktom o procjeni utjecaja na okoliš.*
Za područje Varaždinske županije u 2005. god. izrađena je Studija izbora potencijalnih lokacija za postavljanje mjernih postaja za ispitivanje kakvoće zraka, prva faza.
2006. god. izrađena je Studija potencijalnih lokacija za praćenje kakvoće zraka na području Grada Varaždina.
Od 2003. god. Zavod za javno zdravstvo Varaždinske županije uzorkuje i ispituje pelud (stabla, trave i korovi).
Za aktualnu ocjenu stanja kakvoće zraka na području cijele Županije bilo bi nužno imati ažurne, dobro prostorno raspoređene te vremenski, kvantitativno i kvalitativno usporedive podatke.
Trenutno ne postoje gotovo nikakve analize i procjene kakve promjene u kakvoći zraka izazivaju kompleksnije i vremenski dugoročnije intervencije u prostoru, te promjene vezane uz klimatološke utjecaje i strujanje zraka.

Ključne riječi: *kakvoća zraka, pelud, kvantitativno i kvalitativno usporedivi podaci*

AIR QUALITY IN VARAŽDIN COUNTY

Abstract: *Air quality monitoring in Varazdin County began in 1997 with the introduction of Information system of emission cadastre. Measurements of air emissions from stationary sources have been carried out since 1998. The paper presents a part of results of air emissions measurement from stationary sources, as well as results of air emissions from a collective source – the City of Varazdin. A part of the analyzed data is from polluters which are obliged to monitor air quality according to the Rulebook on Environment Impact Assessment.*
A Study of potential locations for monitoring stations for air quality control, phase I, was made in 2005.

[1] N. Krklec, I. Dukši i N. Ježek-Dimitrov, Varaždinska županija, Upravni odjel za zaštitu okoliša i komunalno gospodarstvo

A Study of potential locations for air quality monitoring in the Varazdin City area was made in 2006.
Public Health Institute of Varazdin County has been sampling and testing pollen (trees, grass and weed) since 2003.
In order to get the latest state of air quality in the whole County area, it is necessary to have updated, spatially dispersed data of high quality which can be compared in time and quantity. At the moment, there are no analyses and assessments on how more complex and longer interventions, as well as climate changes and air circulation influence changes in air quality.

Keywords: *Air quality, pollen, quantitatively and qualitatively comparable data*

UVOD

Varaždinska županija nalazi se na krajnjem sjevernom dijelu Republike Hrvatske. Susjedne županije su Međimurska, Koprivničko-križevačka, Zagrebačka i Krapinsko-zagorska. Na sjeverozapadu graniči s Republikom Slovenijom, a granični karakter daje joj i blizina Austrije i Mađarske.
Varaždinska županija prepoznala je važnost zaštite okoliša naročito u dijelu nadležnosti za provedbu propisanih obveza i zadaća te je donijela Odluku kojom je 2005. god. ustrojen Upravni odjel za zaštitu okoliša i komunalno gospodarstvo.
Temeljem Zakona o zaštiti zraka Upravni odjel zaprima podatke o kakvoći zraka od onečišćivača koji su u obvezi obavljati praćenje kakvoće zraka temeljem akta o procjeni utjecaja na okoliš. Na području Županije evidentirano je desetak tvrtki za koje je određena ta obveza.
Varaždinska županija započela je s pripremnim aktivnostima na izradi županijskog Programa zaštite i poboljšanja kakvoće zraka.
Podaci o kakvoći zraka sustavno su se počeli voditi od 1997. god. kada je u Ured državne uprave u Varaždinskoj županiji uveden elektronski sustav Katastra emisija u okoliš (u nastavku: KEO).
Postojeće stanje definirano je činjenicom da na području Županije ne postoji niti jedna postaja iz državne mreže za praćenje kakvoće zraka, a od 1997. god. Državni hidrometeorološki zavod više ne obavlja mjerenja kakvoće zraka jer postaja na Varaždinskom aerodromu nije udovoljavala kriterijima za praćenje regionalnog transporta onečišćujućih tvari te je na toj lokaciji zadržana samo meteorološka postaja.
U cilju ispitivanja razine onečišćenosti zraka 2005. god. izrađena je *Studija izbora potencijalnih lokacija za postavljanje mjernih postaja za ispitivanje kakvoće zraka – I faza* kojom su obuhvaćena ciljana mjerenja s ocjenom postojećeg stanja kakvoće zraka (1).
Ispitivanje alergena u zraku grada Varaždina sustavno provodi Zavod za javno zdravstvo Varaždinske županije od 2003. god. kada je postavljena stanica za uzorkovanje i ispitivanje peludi u krugu Opće bolnice Varaždin.
Prometna aktivnost (naročito automobilski promet) značajno utječe na kvalitetu zraka, no za područje Varaždinske županije ne vrše se mjerenja imisija iz prometa.
Grad Varaždin inicirao je 2005. god. mjerenja posebne namjene u cilju utvrđivanja mogućih onečišćenja zraka koja bi mogla narušiti zdravlje ljudi, kvalitetu života i/ili štetno utjecati na bilo koju sastavnicu okoliša, a izrađena je i karta buke za područje užeg dijela Grada u kojoj je prikazana komunalna i prometna buka. Izrada karte buke u 2006. godini nastavljena je izradom Karte buke Varaždinskog aerodroma i industrijske zone u južnom dijelu Grada.

Za aktualnu ocjenu stanja kakvoće zraka na području cijele Županije bilo bi nužno imati ažurne, dobro prostorno raspoređene te vremenski, kvantitativno i kvalitativno usporedive podatke kojih u potrebnoj mjeri trenutno nema, a ne postoje analize i procjene (osim prilikom izrada studija utjecaja na okoliš za pojedinačne zahvate) o promjenama u kakvoći zraka koje izazivaju kompleksnije i vremenski dugoročnije intervencije u prostoru. Također ne postoje ni podaci o promjenama vezanim uz klimatološke utjecaje i strujanje zraka.

MATERIJAL I METODE MJERENJA

Za utvrđivanje kakvoće zraka Varaždinske županije korišteni su podaci mjerenja obrađenih Studijom izbora potencijalnih lokacija za postavljanje mjernih postaja za ispitivanje kakvoće zraka (u nastavku: Studija za Županiju), zatim Studije izbora potencijalnih lokacija za praćenje kakvoće zraka na području grada Varaždina (u nastavku: Studija za Varaždin), podaci iz KEO-a te podaci Zavoda za javno zdravstvo (2).
Lokacije mjerenja prilikom izrade Studije za Županiju određene su uvažavajući dosadašnja stručna saznanja problematike onečišćenja zraka, međunarodne standarde, strateške ciljeve zaštite okoliša i/ili zaštite zdravlja ljudi, gustoće naseljenosti, stupnju urbanizacije, postojećim i/ili planiranim izvorima onečišćenja, gospodarskim prioritetima, uz nastojanje da se postigne što je moguće veća i prostorno šira reprezentativnost pojedine postaje. Temeljem navedenih kriterija za područje Varaždinske županije odabrano je 5 lokacija: Lepoglava, Otok Virje, Ludbreg, Varaždin, Novi Marof.
Lokacije mjerenja za grad Varaždin izabrane su na temelju inicijative građana grada Varaždina te vrste industrijske djelatnosti: tvrtka Metalna industrija Varaždin – "stara" lokacija ljevaonice (SZ dio grada), tvrtka "Mundus" (Istočni dio grada), Opća bolnica Varaždin (JZ dio grada).
Praćenje kakvoće zraka za obje Studije podrazumijevalo je mjerenja Pokretnim ekološkim laboratorijem (PEL) na gore navedenim lokacijama u kontinuitetu od minimalno pet (5) dana na svakoj lokaciji i uzorkovanje i analizu sedimenta u trajanju od minimalno dva (2) mjeseca u periodu od rujna do veljače. Korišteni mjerni instrumenti PEL-a obuhvaćali su instrumente za mjerenje ukupnih ugljikovodika, CH_4, CO, CO_2, SO_2, NO, NO_2, NO_X, O_3, ULČ < 10 μm, anemometar, barometar, solarimetar, uzorkovač plinova, uzorkovač krutih čestica.
Korišteni model rasprostiranja onečišćenja na lokacijama u Studiji za grad Varaždin bio je Model ISC_3 (Industrial Source Complex Dispersion Models) preporučen od U.S. Enviromental Protection Agency. Taj tzv. model proračuna rasprostiranja onečišćenja iz stacionarnih izvora koristi se kod utvrđivanja koncentracije onečišćujućih tvari iz raznih izvora, prvenstveno industrijskog tipa.
U KEO – emisije u zrak u 2005. god. 209 pravnih osoba prijavilo je stacionarne izvore grijanja, industrijskih postrojenja i procesne tehnologije. Podaci o emisijama, vrsti i količini, sukladno Pravilniku o katastru emisija u okoliš vode se u Uredu državne uprave u Varaždinskoj županiji, a od 2003. god. obrađuje ih Agencija za zaštitu okoliša.

Metode mjerenja peludi

Na zgradi Zavoda za javno zdravstvo Varaždinske županije (nastavno: ZZJZ), na visini od 11 *m*, 2003. god. instaliran je volumetrijski skupljač peludi. Oprema radi kontinuirano 24 sata dnevno, aparat se uključi početkom godine (ovisno o vremenskim uvjetima i polenizaciji) i isključuje s prestankom vegetacije i polenizacije tj. radi do kasne jeseni.

Aparat usisava 10 *l* zraka u minuti i sve čestice veličine od 1-10 *μm* lijepe se na traku koja se kontinuirano pomiče, a zalijepljena je na kolutu posebno pripremljenom za tu svrhu. Traka se skida u određenim vremenskim periodima (najviše nakon sedam dana), nakon čega se odrede vremenski intervali (dani), temeljem čega se traka reže. Trake se svakodnevno stavljaju na predmetno stakalce te se boje posebnom metodom, a identifikacija i brojanje peludnih zrnaca radi se mikroskopiranjem pod povećanjem od 400 puta. Identifikaciju, brojanje i izračunavanje koncentracije peludi rade stručnjaci u "Naučno istraživačkom aerobiološkom laboratoriju" u Zagrebu.

REZULTATI

Dio rezultata mjerenja emisija lebdećih i taložnih čestica na odabranim lokacijama iz Studije za Županiju i Studije za grad Varaždin prikazani su u tablici 1. Prema Uredbi o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka ("Narodne novine" br. 101/96) mjerenja je potrebno provoditi neprekidno godinu dana. Dobiveni rezultati mjerenja ne mogu se uspoređivati s Uredbom, ali su indikativni i ukazuju na stanje kakvoće zraka, te su rezultati iz tablice 1 komentirani kao preliminarni za navedeno razdoblje mjerenja.

Tablica 1. Rezultati mjerenja emisija lebdećih i taložnih čestica na području Varaždinske županije

Lokacija	Broj sati/dana mjerenja	Ukupne lebdeće čestice - ULČ	Sediment – ukup. taložne čestice
Lepoglava – kaz. popravni dom	170 sati	47 μg/m^3	526,7-2056,8 mg/m^{2}d
Otok Virje – kuća blizu držav. granice	170 sati	58 μg/m^3	25,1–275,9 mg/m^{2}d
Ludbreg – blizu			
Autobus. kolodvora	145 sati	56 μg/m^3	376,3–827,8 mg/m^{2}d
Varaždin – srednja elektrostr. škola	170 sati	50 μg/m^3	142,1-326,1 mg/m^{2}d
Novi Marof – centar	145 sati	66 μg/m^3	401,3–1128,8 mg/m^{2}d
Mundus d.d. – u krugu tvrtke	11 dana	52 μg/m^3	129,6 – 337,0 mg/m^{2}d
MIV d.d. – stara lokacija	15 dana	77 μg/m^3	233,3 – 466,6 mg/m^{2}d
Opća bolnica Varaždin	15 dana	41 μg/m^3	314,2 – 466,6 mg/m^{2}d

PV = preporučena vrijednost - vrijednosti ispod kojih se utjecaj na zdravlje ljudi i vegetaciju ne očekuje ni pri trajnoj izloženosti (Zakon o zaštiti zraka, N.N 48/95)

GV = granična vrijednost – vrijednosti ispod kojih se ne očekuje štetno djelovanje na zdrave osobe, ali pri dugotrajnoj izloženosti njihovom utjecaju postoji rizik mogućeg utjecaja na osjetljive skupine (npr. mala djeca, kronični bolesnici), biljke pa i materijalna dobra (Zakon o zaštiti zraka, N.N 48/95)

GV = granična razina onečišćenosti ispod koje na temelji znanstvenih spoznaja, ne postoji ili ne najmanji mogući rizik štetnih učinaka na ljudsko zdravlje i/ili okoliš u cjelini i jednom kada je postignuta ne smije se prekoračiti (Zakon o zaštiti zraka, N.N 178/04)
TV = tolerantna vrijednost – granična vrijednost uvećana za granicu tolerancije (Zakon o zaštiti zraka, N.N 178/04)

Lokacija Lepoglava

„Rezultati mjerenja u razdoblju od 10.09.2004. do 17.09.2004 ukazuju na povišene koncentracije ukupnih lebdećih čestica.
Prosječne dnevne koncentracije ukupnih lebdećih čestica za cijelo vrijeme mjerenja iznosile su 47 $\mu g/m^3$. Pretpostavlja se da su razlog tome kamenolomi IGM Očura i Golubovečki kamenolom koji su jugozapadno od Lepoglave na udaljenosti od cca 4 km zračne linije od grada. Rezultati analize sedimenta pokazuju da ukupna taložna tvar usrednjena na 1 mjesec prelazi maksimalnu graničnu vrijednost (GV_M) i iznosi 1178,9 mg / m^2d (Kategorija III).

Lokacija Otok Virje

Rezultati mjerenja u razdoblju od 17.09.2004. do 24.09.2004 pokazuju da su prosječne dnevne koncentracije ukupnih lebdećih čestica iznosile 58 µg/m3. Više koncentracije ULČ zabilježene su iz smjera od sjeverozapada do jugoistoka. Veći zagađivač na ovom području je šećerana u Ormožu (Republika Slovenija).
Rezultati analiza sedimenta pokazuju da je ukupna taložna tvar usrednjena na 1 mjesec bila relativno niska.

Lokacija Ludbreg

Rezultati mjerenja u razdoblju od 27.09.2004. do 03.10.2004 ukazuju na povećane koncentracije ukupnih lebdećih čestica. Prosječne dnevne koncentracije ukupnih lebdećih čestica za cijelo vrijeme mjerenja iznosile su $56 \mu g/m^3$. Više koncentracije ULČ zabilježene su iz smjera jugozapada.
Rezultati analize sedimenta pokazuju da ukupna taložna tvar usrednjena na 1 mjesec prelazi maksimalnu graničnu vrijednost (GV_M) (Kategorija III).

Lokacija Novi Marof

Rezultati mjerenja u razdoblju od 29.10.2004. do 04.11.2004 ukazuju na povišene koncentracije ukupnih lebdećih čestica. Prosječne dnevne koncentracije ukupnih lebdećih čestica za cijelo vrijeme mjerenja iznosile su $66 \mu g/m^3$.
Rezultati analize sedimenta pokazuju da ukupna taložna tvar usrednjena na 1 mjesec prelazi maksimalnu graničnu vrijednost (GV_M) (Kategorija III) .

Lokacija Varaždin

Rezultati mjerenja u razdoblju od 22.10.2004. do 29.10.2004 svih polutanata bili su niži od vrijednosti propisanih Uredbom. Obzirom na mikrolokaciju, na kojoj je bio smješten PEL (parkiralište škole) rezultati mjerenja za CO, CO_2, NO, NO_2 pokazuju tipičnu sliku

onečišćenja urbane sredine gdje je najveći izvor onečišćenja promet. Također su registrirana dva doba dana u kojima je onečišćenje navedenim polutantima bilo visoko: ujutro i poslijepodne. Rezultati analize sedimenta usrednjeni na 1 mjesec, pokazuju da je ukupna taložna tvar bila relativno niska.
Podaci o razinama koncentracija mjerenih onečišćenja su preuzeti iz Studije za Županiju i Studije za grad Varaždin. Obje studije izradila je tvrtka Eko-monitoring d.o.o., Varaždin.
Prema podacima Godišnjeg izvješća iz Katastra emisija u okoliš za 2005. godinu (3) kojeg je izradila Agencija za zaštitu okoliša na temelju podataka iz KEO-a (Ured državne uprave u Varaždinskoj županiji), u tablici 2 prikazane su količine emisija u zrak za Varaždinsku županiju u 2005.god.

Tablica 2. Količine emisija u zrak za Varaždinsku županiju u 2005.god. (AZO)

Vrsta emisije	Emisije u zrak (t/god.)		
	ind. postrojenja	procesna tehno.	grijanje
Ukupno anorganski plinovi	1.154,5	10.178,4	89.996,2
Ukupno organski plinovi i pare	54,3	-	-
Ukupno prašina	22,9	7,9	1.815,9
UKUPNO	1.231,7	10.186,3	91.812,1

U KEO-u za Grad Varaždin kao kolektivnog izvora emisija u okoliš prikupljaju se podaci o emisijama u zrak iz: kućnih ložišta i malih kotlovnica poslovnih prostora do 100 kW instalirane snage, kućnih ložišta i malih kotlovnica stambenih prostora, kao skup izvora emisija koji izdvojeno imaju relativno male emisije u okoliš, a nisu obuhvaćene pojedinačnim izvorima emisija, prikazane su u tablici 3

Tablica 3. Podaci o emisijama u zrak za Grad Varaždin (KEO)

Grad Varaždin	2002. god.	2003. god.	2004. god.	2005. god.	2006. god.
potrošnja plina mil. mł/god.	25,8	30,4	30,1	31,0	28,1
CO_2 emisija t/god.	50.562	59.514	59.199	59.443	53.611
CO emisija t/god.	44,5	52,3	52,0	52,4	47,3
NO_x emisija t/god.	44,5	52,3	52,0	52,4	47,3

Područje Varaždinske županije ocjenjuje se kao područje s visokim koncentracijama alergena. Od veljače do travnja prevladava pelud nealergogenog drveća. U travnju je također prisutan i jako alergogen pelud trava i korova. U lipnju se smanjuje koncentracija peludi drveća korova i trava s obzirom na svibanj. Koncentracija peludi trava i drveća u srpnju opada, ali raste pelud korova, naročito pelud ambrozije. U kolovozu i rujnu prevladava pelud ambrozije, koja svoj maksimum doseže u drugoj polovici kolovoza. Krajem rujna i u listopadu koncentracija peludi u zraku se postepeno smanjuje i nestaje. Kod toga osobe osjetljive na ambroziju neće imati smetnje pri koncentraciji od 200 zrnaca peludi na 1 m^3 zraka. Pri koncentraciji od 200 do 1000 zrnaca pojavit će se simptomi a kad koncentracija prijeđe 1000 zrnaca na 1 m^3 zraka simptomi će postati jako izraženi.
Analizom rezultata mjerenja emisija, odnosno imisija u zrak objekata za koje je obveza mjerenja propisana aktom o procjeni utjecaja na okoliš, utvrđeno je da se svi rezultati

mjerenja emisija nalaze unutar propisanih vrijednosti odnosno da nema povećanih emisija i imisija.
Što se prometa tiče za područje Varaždinske županije ne vrše se mjerenja ispušnih plinova vozila na motorni pogon, ali je očigledno da su urbana područja zbog sve većeg broja automobila zone povećane ugroženosti narušavanja kakvoće zraka.
Statistički podaci ukazuju na znatno povećanje broja vozila upravo u gradskim sredinama. U proteklih pet godina zabilježeno je povećanje broja registriranih vozila sa 14.830 vozila na 32.000 vozila, što ukazuje na potrebu uvažavanja prometa kao čimbenika koji bitno utječe na stanje okoliša odnosno kakvoću zraka.

ZAKLJUČAK

Prema rezultatima mjerenja emisija u zrak na području Varaždinske županije kakvoća zraka je zadovoljavajuća i nema većih onečišćenja. Najveće je onečišćenje prisutno u gradu Varaždinu dok su ruralna područja kvalitetne kakvoće zraka.
Prema podacima iz Studije za Županiju, može se općenito reći da su na razmatranim reprezentativnim lokacijama koncentracije ukupnih lebdećih čestica bile relativno visoke.
Vezano uz prometno opterećenje područja Županije može se konstatirati da je najveća gustoća i intenzitet prometa na prometnicama grada Varaždina, zatim na državnoj cesti iz pravca Ormoža prema Varaždinu, te na autocesti do Varaždina, kao i na državnoj cesti prema Koprivnici, od čvora s autocestom. Na tim je dionicama kakvoća zraka ugroženija od drugih dijelova Županije.
Rezultati mjerenja emisija u zrak iz objekata za koje je obveza mjerenja propisana aktom o procjeni utjecaja na okoliš nalaze se unutar propisanih vrijednosti.
Trajno mjerenje koncentracija peludnih zrna u zraku provodi se od 2003. god. Koncentracije su najviše za ljetnih mjeseci, povećavaju se s temperaturom i opadaju s količinom oborina. Sve su veći zdravstveni problem uslijed povećanog broja osoba sa simptomima alergijskih oboljenja.
Kako bi se odredila kakvoća zraka i donio Program zaštite i poboljšanja kakvoće zraka Varaždinske županije odlučeno je na temelju Studije za Županiju povećati broj lokacija na kojima će se provesti mjerenja, dok će se na upitnim lokacijama mjerenja ponoviti i izvršiti revizija. Nakon provedene revizije Studije utvrdit će se mjere i smjernice za poboljšanje kakvoće zraka (4).
Hitna je potreba uspostave monitoringa kakvoće zraka cestovnog prometa.
Zbog kvalitetnijeg uvida o rasprostiranju i koncentraciji peluda potrebno je postaviti više aparata i na drugim lokacijama Županije.

LITERATURA

1. *Eko-monitoring d.o.o. Za kontrolu i zaštitu okoliša i inženjering*: Studija izbora potencijalnih lokacija za postavljanje mjernih postaja za ispitivanje kakvoće zraka Varaždinske županije
2. *Eko-monitoring d.o.o. Za kontrolu i zaštitu okoliša i inženjering:* Studija izbora potencijalnih lokacija za praćenje kakvoće zraka na području grada Varaždina
3. *Agencija za zaštitu okoliša:* Godišnje izvješće iz Katastra emisija u okoliš za 2005. god.
4. Zakon o zaštiti zraka, "Narodne novine" br: 178/04

PETI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '07
Zadar, 9-13. listopada 2007.

CAPPA

Alebić-Juretić, A.[1], Stipić, Ž.[2] i Mladinov, S.[2]

KAKVOĆA ZRAKA NA PODRUČJU ISTARSKE ŽUPANIJE – UČINCI PRIMJENE NOVE UREDBE

Sažetak: *Nova Uredba o graničnim vrijednostima primjenjena je prvi puta na rezultate mjerenja onečišćenja zraka iz 2006. godine. Primjena novih odredbi u nekim je slučajevima bitno promijenila klasifikaciju područja prema kakvoći zraka, te su u radu navedena dva primjera: kamenoloma Vranja i područja oko TE Plomin.*

Ključne riječi: *vanjska atmosfera, klasifikacija područja, nova Uredba*

AIR QUALITY IN THE ISTRIAN COUNTY AREA-THE RESULTS OF NEW DIRECTIVE APPLICATION

Abstract: *The application of the New Directive on limit values for air pollutants started in 2006.*
In some cases the new legislation led to a significant changes in clasification of the air polluted areas. Two such a cases are eleborated in this work: the quarry Vranje and the Plomin power plant areas.

Keywords: *ambient air, area classification, new Directive*

UVOD

Novi Zakon o zaštiti zraka (Zakon, 2004) slijedila je i nova Uredba o graničnim vrijednostima (Uredba, 2005), odnosno Uredba o ozonu (Uredba 2005a). Nove su Uredbe velikim dijelom preuzele normative Europske unije, ali su zadržani i neki parametri koji se u razvijenim europskim zemljama rijetko prate, npr. ukupna taložna tvar. Nove su granične vrijednosti u nekim slučajevima bitno promijenile klasifikaciju područja. Najbolji su primjeri toga rezultati nekih mjerenja posebne namjene i to:

a. mjerenja ukupne taložne tvari oko kamenoloma Vranja
b. mjerenja ozona, dušikova dioksida i sumporova dioksida oko TE Plomin

[1] A. Alebić-Juretić, Nastavni Zavod za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije, Rijeka

[2] Ž. Stipić i S. Mladinov, Zavod za javno zdravstvo Istarske županije, Pula

MJERENJA OKO KAMENOLOMA VRANJE

Mjerenja ukupne taložne tvari (UTT) oko kamenoloma Vranja započelo je 2004 na dvije lokacije: sjeverno od kamenoloma u smjeru ceste (Vranje 1) te jugozapadno, oko 200 m od ruba polja eksploatacije prema samom naselju Vranje (Vranje 2). Naselje se nalazi ispod kamenoloma, u smjeru puhanja bure, što je vrlo nepovoljno s obzirom na onečišćenje prašinom iz kamenoloma. Zbog III kategorije zraka u 2005 god (Izvještaj, 2006) odnosno područja prekomjernog onečišćenja zraka, već je 2006 donesena odluka o provedbi mjera sanacije koja je i započela krajem 2006, no u tom kratkom vremenu nije se odrazila na smanjenje količine ukupne taložne tvari.
Iako je mjerenjem UTT u 2006 god. dobivena podjednaka razina (Izvještaj, 2007), zbog novih normi zrak je na postaji Vrana 2 prešao iz III u II kategoriju (Tablica 1), koja ne predviđa obavezan program sanacije, već samo mjere za poboljšanje kakvoće zraka.

Tablica 1: Klasifikacija područja na osnovu onečišćenja zaraka prema novoj (2005, 2005a) i staroj Uredbi (1996)

Nova Uredba

	SO_2	NO_2	PM_{10}	O_3	UTT
Plomin					
Katarina					
Ripenda				NP	
Vranja 1					
Vranja 2					

Stara Uredba

	SO_2	NO_2	PM_{10}	O_3	UTT
Plomin					
Katarina					
Ripenda				NP	
Vranja 1					
Vranja 2					

Legenda:
- ne mjeri se
- I kategorija
- II kategorija
- III kategorija

NP-nedovoljno/nema podataka

Prelazak u II kategoriju zraka posljedica je postojanja normi za UTT na samo jednoj razini (Tablica 2), u odnosu na prijašnje dvije, pri čemu je tolerantnija vrijednost (350 mg/m^2dan) uzeta kao granična vrijednost GV. Nova Uredba je blaža i utoliko što nema mjesečne maksimalne vrijednosti, te se treba čekati čitavu godinu za poduzimanje odgovarajući akcija u cilju smanjenja onečišćenja okoliša.

MJERENJA OKO TE PLOMIN

Praćenje onečišćenja zraka na području mogućeg utjecaja TE Plomin vrši se na tri postaje: Plomin, Ripenda i Katarina. A sve tri postaje mjere se SO_2 i NO_2, O_3 se određuje na Katarini, te od listopada i na Ripendi, a na ovoj se postaji prati i PM_{10}.
Iz tablice 1 je vidljivo da su koncentracije SO_2 i NO_2 niske na sve tri postaje i zadovoljavaju kriterije za I kategoriju zraka kako po staroj, tako i po novoj Uredbi.
Isto je usporedbom rezultata za sitne lebdeće čestice PM_{10}.
Razlika u klasifikaciji područja na osnovu onečišćenja zraka javlja se kod ozona, gdje se novom Uredbom dobiva III kategorija, odnosno prekomjerno onečišćen zrak, u odnosu na II kategoriju po staroj Uredbi. To je također posljedica promjene normi u novoj Uredbi (Tablica 2) koju je u ovim krajevma lako prestići. Pri tom se postavlja pitanje i kako provesti mjere sanacije za polutant koji nastaje u atmosferi, koncentracije kojeg su posljedice nekoliko faktora: daljinskog transporta te emisija iz industrijskih ali i urbanih sredina..

Tablica 2: Usporedba vrijednosti stare i nove uredbe za ozon ($\mu g/m^3$) i UTT (mg/m^2dan)

Stara Uredba (1996)						**Nova Uredba (2005, 2005a)**			
GV98	**GV**	**PV98**	**PV**	**Razdoblje usrednjavanja**	**Parametar**	**GV**	**Dozv. n>GV**	**TV**	**Dozv. n>TV**
180				1 sat					
				8 sati pomično	O3	120	<25d	>25d	
150		110		24 sata		110	<7	>7	
650*				1 mjesec	UTT				
	350		200	1 godina		350			

*GVM-najviša mjesečna količina

ZAKLJUČAK

Primjenom odredbi nove Uredbe u nekim je slučajevima došlo do promjene klasifikacije područja prema onečišćenju zraka. Tako je npr. područje oko kamenoloma, i naoko vidljivo kao prekomjerno onečišćeno, novom Uredbom postalo umjereno onečišćeno, za koje nisu predviđene mjere sanacije. S druge strane, zbog dobivene III kategorije zraka u okolini TE Plomin, predviđene mjere sanacije je teško primjeniti, jer je TE Plomin samo jedan od mogućih uzroka troposferskog ozona.
Prva iskustva s primjenom nove Uredbe govore u prilog ponovnog razmatranja vrijednosi za pojedine parametre.

LITERATURA

Godišnji izvještaj o praćenju onečišćenja zraka na području Istarske županije za 2006. godinu (2007) Zavod za javno zdravstvo Istarske županije, Pula, travanj 2007

Izvještaj o praćenju onečišćenja zraka na području Istarske županije za razdoblje od 1. siječnja do 31. prosinca 2005. godine (2006), Zavod za javno zdravstvo Istarske županije, Pula, ožujak 2006

Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostina (1996) Nar. Novine, br. 101, str.1998

Uredba o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari (2005) Nar Novine, br.133, str. 11154

Uredba o ozonu (2005a) Nar Novine, br. 133, str. 11151

Zakon o zaštiti zraka (2004) Nar Novine, br. 178 str. 8159

PETI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '07
Zadar, 9-13. listopada 2007.

CAPPA

Zgorelec, Ž.[1], Žužul, S.[2], Bašić, F.[1], Kisić, I.[1], Mesić, M.[1], Vađić, V.[2] i Orct, T[2].

ARSEN U ZRAKU I TLU U OKOLIŠU SREDIŠNJE PLINSKE STANICE MOLVE

Sažetak: *Središnja plinska postaja (CPS) plinsko bušotinskog sustava Podravina nalazi se u Molvama. U sklopu multidisciplinarnog istraživačkog tima motre se utjecaji na zrak, vodu, tlo, biljku, šumu, životinju (domaću i divlju) i napose čovjeka. Na pomno odabranim reprezentativnim lokalitetima u okolišu CPS-a motrenje kakvoće zraka od 1991. obavlja Jedinica za higijenu okoline Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada, a motrenje tla i agroekosustava Zavod za opću proizvodnju bilja Agronomskog fakulteta. U ovom radu prikazani su maseni udjeli arsena u različitim tipovima tala za petnaestogodišnje razdoblje motrenja u okolišu oko CPS-a (okoliš bušotina Molve 9 (M9, M10, M11 i M12) kao i vrijednosti masenih koncentracija arsena izmjerene na istim lokacijama u zraku u 2006. g. Prema ranije važećim propisima u Republici Hrvatskoj, koncentracije arsena u zraku nisu bile propisane za praćenje te se nisu niti pratile. Prilagodbom naših nacionalnih propisa iz područja onečišćenja zraka europskim standardima, 2006. godine započelo se s prvim određivanjima arsena u lebdećim česticama aerodinamičnog promjera manjeg od 10 µm (PM10) u zraku, na području CPS Molve.*

Ključne riječi: *Arsen, kakvoća tla, kakvoća zraka, Molve, plinsko bušotinski sustav.*

ARSENIC IN AIR AND SOIL IN ENVIRONMENT OF CENTRAL GAS STATION MOLVE

Abstract: *Central gas station (CGS) of gas borehole system Podravina is located near village Molve in North East part of Croatia. Last fifteen years scientist within multidisciplinary research team monitor its influence on air, water, soil, plant, forest, animal (wild and domestic) and indeed on humans. Since 1991, on carefully selected representative locations in CGS environment air monitoring has made by Hygiene Unit of Institute for Medical Research and Occupational Health and soil quality and agro ecosystem monitoring by Department for General Agronomy University of Zagreb. This paper presents mass*

[1] Ž. Zgorelec, F. Bašić, I. Kisić i M. Mesić, Agronomski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, HRVATSKA

[2] S. Žužul, V. Vađić i T. Orct, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb, HRVATSKA

fractions of arsenic in different soil types in CGS environment (environment of boreholes Molve 9 (M9), M10, M11 and M12) for 15-year monitoring period and mass concentrations of arsenic in air measured on the same locations in 2006. An arsenic concentration measurement in air was not obligatory in former Croatian regulations and measurement of arsenic in air has not been done. In 2006 in environment of CGS Molve measurement of the arsenic concentration in airborne particulate matter less than 10 μm in aerodynamic diameter (PM10) has been started due to adaptation of our national regulations in the area of air quality (pollution) according to EU standards.

Keywords: *Air quality, arsenic, gas borehole system, Molve, soil quality*

UVOD

Arsen je u tragovima esencijalan za mnogobrojne funkcije u ljudskom organizmu, no jednako tako od davnina je poznato da je u visokim koncentracijama vrlo toksičan. Smrtonosna doza za djecu iznosi oko 60 mg arsena ili slikovito 1/6 mase tablete aspirina unesena u organizam kroz hranu ili piće. Arsen se u malim količinama u prirodi nalazi u tlima, mineralima, zraku i vodi, no zbog ljudske djelatnosti u okolišu se mogu naći i koncentracije puno veće od prirodnih koje mogu narušiti ljudsko zdravlje.
Prema važećim hrvatskim zakonima iz područja *kakvoće zraka* «Pravilniku o praćenju kakvoće zraka» (NN 155/05) i «Uredbi o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku» (133/05) granična vrijednost koncentracije arsena u lebdećim česticama veličine do 10 μm (PM_{10}) u zraku s obzirom na zdravlje ljudi iznosi 6 ng/m^3 uz vrijeme usrednjavanja od jedne godine. Nadalje, prema hrvatskoj legislativi iz područja *kakvoće tla* «Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja štetnim tvarima» (NN 15/92), «Pravilniku o ekološkoj proizvodnji u uzgoju bilja i u proizvodnji biljnih proizvoda» (NN 91/01) te «Pravilniku o izmjenama i dopunama pravilnika o ekološkoj proizvodnji u uzgoju bilja i u proizvodnji biljnih proizvoda» (NN 10/07) poljoprivredno tlo smatra se zagađenim i za konvencionalnu i za ekološku poljoprivredu kada je sadržaj As 20 mg/kg odnosno 30 mg/kg suhog tla ekstrahirano u zlatotopki, ovisno da li se radi redom o teksturno lakim odnosno teksturno teškim tlima. Na temelju rezultata motrenja tla i agroekosustava u okolišu CPS-a Molve, 2006. g. započelo se s prvim određivanjima arsena u PM_{10} česticama u zraku, na istim lokacijama.

MATERIJALI I METODE

Uzorkovanje čestica PM_{10} u zraku provedeno je dva puta u 2006. godini po mjesec dana, i to od 31. ožujka do 29. travnja 2006. godine i od 26. lipnja do 26. srpnja 2006. godine na istim lokacijama u okolišu bušotina M9, M10, M11 i M12 na kojima se provodi i monitoring tla. Zemljopisne širine i dužine, odnosno Gauß-Krüger-ove koordinate kao i nadmorske visine svih ispitivanih lokacija, prikazane su u tablici 1. Uzorci lebdećih čestica PM_{10} sakupljani su uređajem vlastite izrade (Šega, 1999) tijekom 24 sata iz približno 100 m^3 zraka. Uzorci su sakupljani na membranske filtre.

Analize arsena u česticama PM_{10}

Membranski filtri obrađeni su dušičnom kiselinom i analizirani spektrometrijom atomske apsorpcije.

Uzorkovanje tla provodi se dva puta godišnje u proljeće i u jesen u sklopu projekta „Trajnog motrenja tala" od 1991. godine na pomno odabranim reprezentativnim lokalitetima u okolišu CPS-a (tablica 1). Holandskom sondom i/ili nožem uzimaju se površinski (0 cm do 3 cm) i podpovršinski (3 cm do 8 cm) uzorci tla. Uzorkovanje tla provedeno je u skladu s normiranim metodama ISO 10381:2002 od 1-8. U ovom radu prikazani su rezultati masenih udjela arsena u različitim tipovima tala za razdoblje motrenja od 1996. do 2006. godine u okolišu bušotina M9, M10, M11 i M12.

Tablica 1. Prostorne koordinate svih ispitivanih lokacija u okolišu CPS Molve

Lokacija	Zemljopisna širina i dužina GPSmap 60C, Garmin, 2006		Gauß-Krüger-ove koordinate (zona 5 za cijelu Hrvatsku) software ILWIS Academic 3.2		Nadmorska visina / m
	širina	dužina	Y	X	
Molve 9	N 46°6,643'	E 17°0,627'	6423516,29	5107838,73	120
uzvisina uz Molve 9	N 46°6,722'	E 17°0,547'	6423415,06	5107986,34	122
Molve 10	N 46°6,085'	E 17°0,134'	6422868,24	5106813,17	118
Molve 11	N 46°6,541'	E 16°59,496'	6499350,73	5107173,84	115
Molve 12	N 46°6,047'	E 17°1,142'	6424166,08	5106726,63	125

Tipovi tala

U okolišu bušotine Molve 9 uzorci se uzimaju na dvije lokacije, na dva različita tipa tla: glejnom, amfiglejnom, vertičnom i na regosolu silikatnom distričnom na eolskom pijesku. U okolišu bušotine Molve 10 uzorkuje se na semiglejnom, pseudoglejnom tlu, u okolišu bušotine Molve 11 na glejnom, hipoglejnom, mineralnom tlu i u okolišu bušotine Molve 12 na glejnom, amfiglejnom, vertičnom tlu.

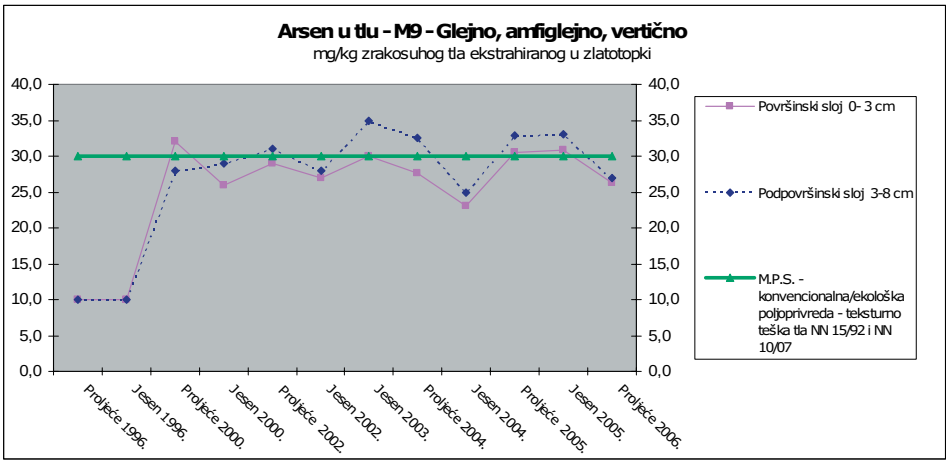
Analize arsena u tlu

Zrakosuho osušeni uzorci tla, prosijani (< 2mm) i homogenizirani (HRN ISO 11464:2004 – *Kakvoća tla-priprema uzoraka za fizikalne i kemijske analize*), ekstrahirani su u zlatotopci na 95 °C u trajanju od 1 sata (HRN ISO 11466:2004 – *Kakvoća tla – ekstrakcija elemenata topljivih u zlatotopci*). Dobivene otopine (0,5 g uzorka/10 ml otopine) analizirane su na As primjenom ICP-MS (HRN EN ISO 11885:1998 – *Kakvoća vode – određivanje 33 elementa metodom atomske emisijske spektroskopije induktivno vezane plazme*).

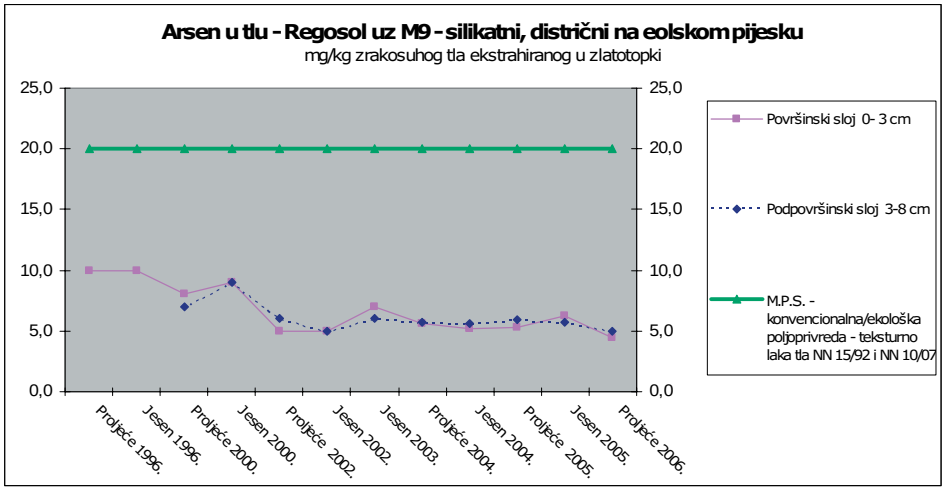
REZULTATI

Rezultati mjerenja arsena u zraku i tlu prikazani su na slikama od 1 do 9.
Masene koncentracije arsena u zraku izmjerene na lokacijama M9, M10, M11 i M12 u travnju i srpnju 2006. godine prikazane su redom na slikama 3, 5, 7 i 9.

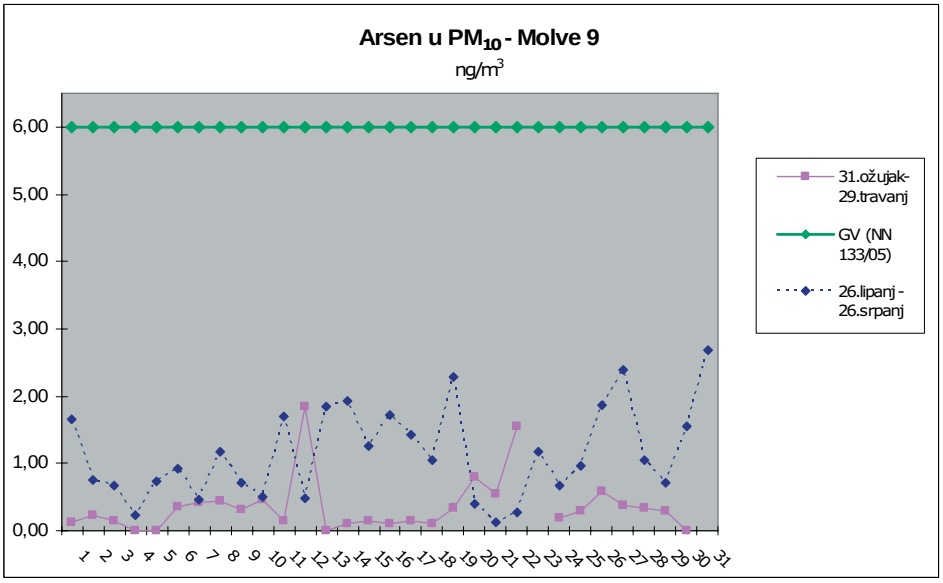
Masene udjeli arsena izmjereni u površinskim i podpovršinskim slojevima tla u okolišu bušotina M9, M10, M11 i M12 u razdoblju od proljeća 1996. godine do proljeća 2006. godine prikazani su redom na slikama 1, 2, 4, 6 i 8.



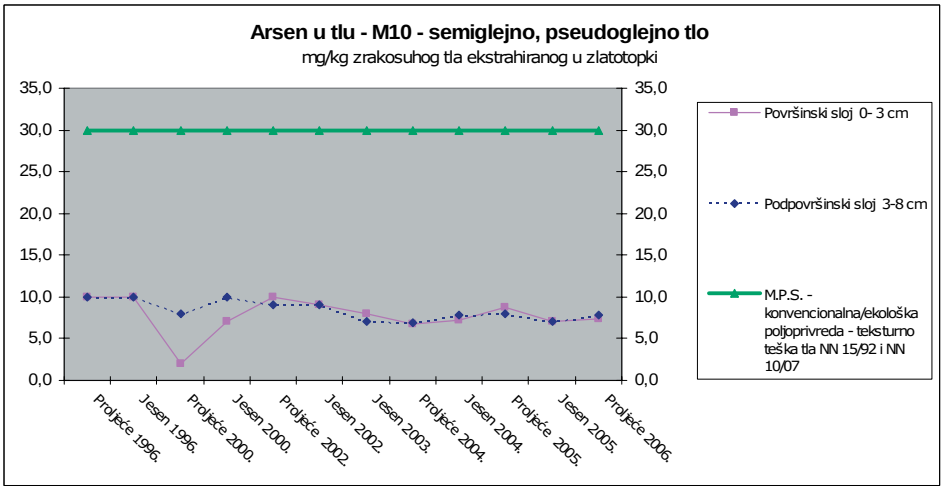
Slika 1. Maseni udjeli arsena u tlu izmjereni u okolišu bušotine Molve 9 na glejnom, amfiglejnom, vertičnom tlu, mg/kg



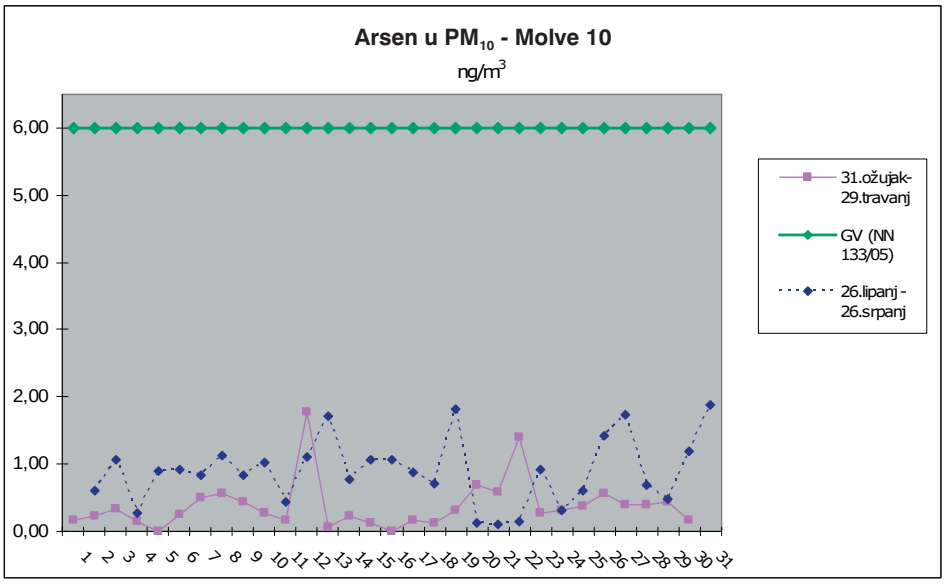
Slika 2. Maseni udjeli arsena u tlu izmjereni u okolišu bušotine Molve 9 na regosolu, silikatnom distričnom na eolskom pijesku, mg/kg



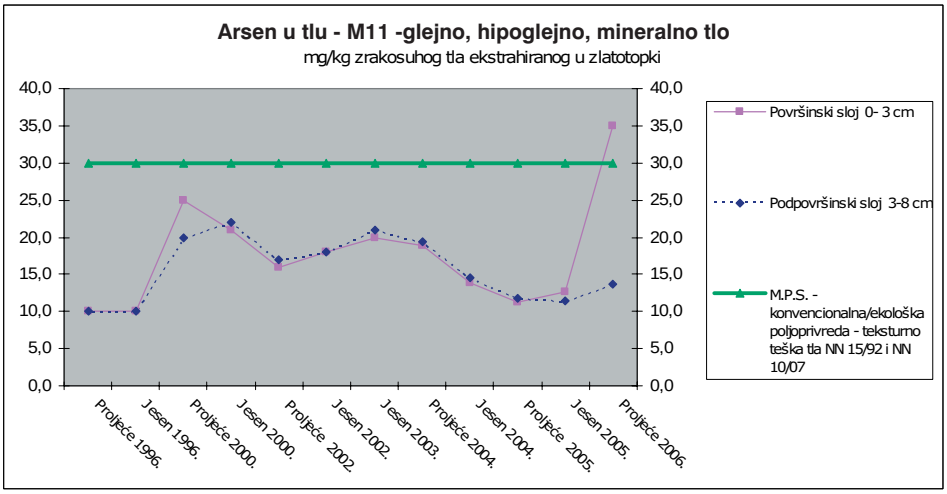
Slika 3. Maseni udjeli arsena u tlu izmjereni u zraku u česticama veličine PM_{10} u okolišu bušotine Molve 9, ng/m^3



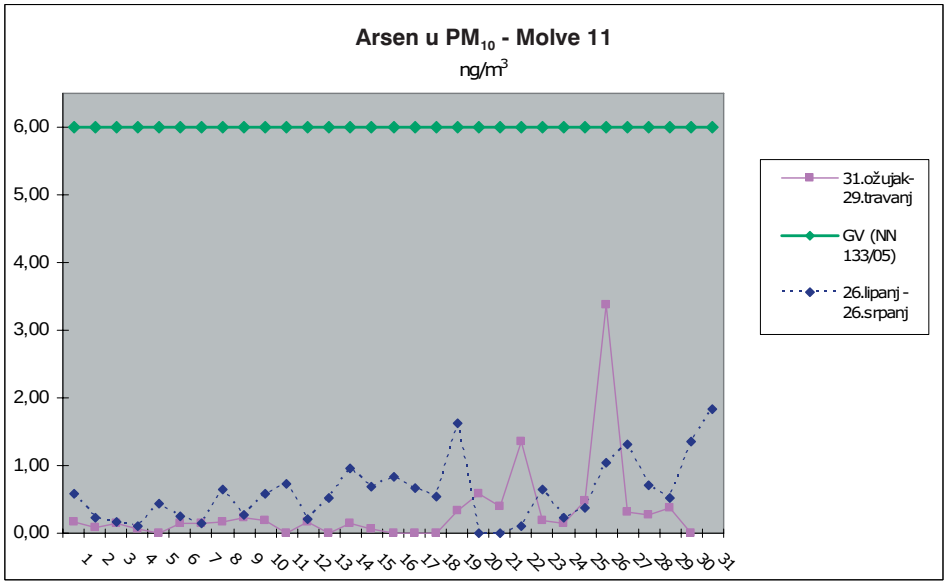
Slika 4. Maseni udjeli arsena u tlu izmjereni u okolišu bušotine Molve 10, mg/kg



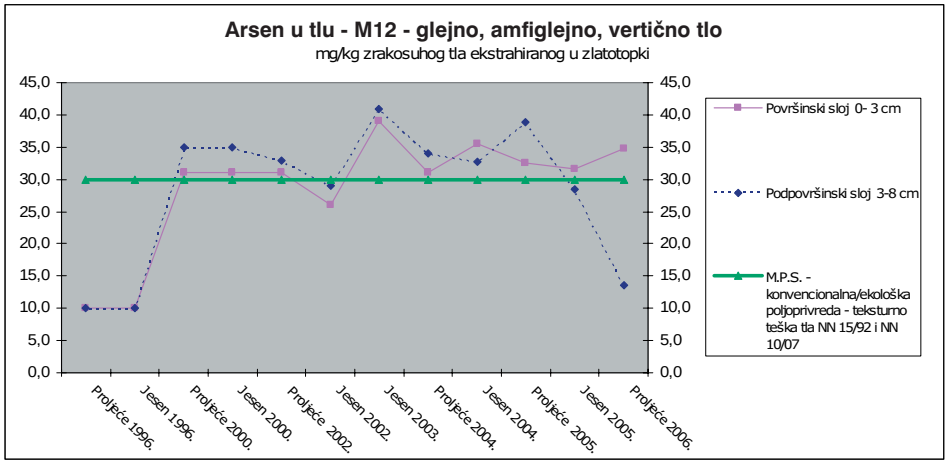
Slika 5. Masene koncentracije arsena izmjerene u zraku u česticama veličine PM_{10} u okolišu bušotine Molve 10, ng/m^3



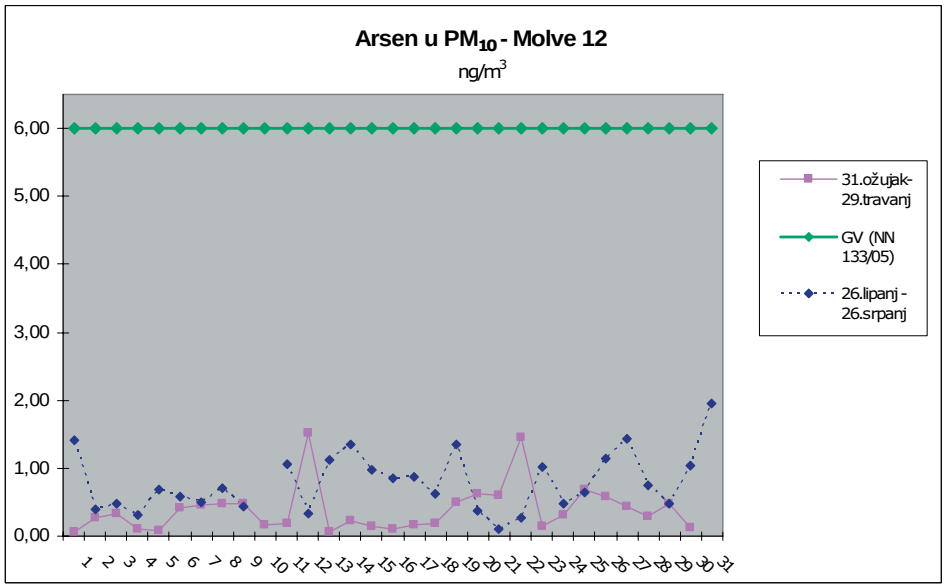
Slika 6. Masene koncentracije arsena u tlu izmjerene u okolišu bušotine Molve 11, mg/kg



Slika 7. Masene koncentracije arsena izmjerene u zraku u česticama veličine PM_{10} u okolišu bušotine Molve 11, ng/m^3



Slika 8. Maseni udjeli arsena u tlu izmjereni u okolišu bušotine Molve 12, mg/kg



Slika 9. Masene koncentracije arsena izmjerene u zraku u česticama veličine PM_{10} u okolišu bušotine Molve 12, ng/m^3

DISKUSIJA

Raspon srednjih mjesečnih masenih koncentracija arsena u zraku izmjerenih u okolišu bušotina M9, M10, M11 i M12 u travnju 2006. godine bio je od 0,32 ng/m^3 do 0,39 ng/m^3 te u srpnju 2006. godine bile su nešto više i kretale su se od 0,59 ng/m^3 do 1,14 ng/m^3. Raspon srednjih vrijednosti masenih koncentracija arsena u zraku izmjerenih za cjelokupni interval mjerenja bio je od 0,46 ng/m^3 do 0,76 ng/m^3. Sve izmjerene vrijednosti bile su znatno niže od granične vrijednosti masenih koncentracija arsena u PM_{10} u zraku od 6 ng/m^3 (Slike 3, 5, 7 i 9) što je granična vrijednost za jednogodišnji interval usrednjavanja.

Masene udjeli arsena izmjereni u površinskim i podpovršinskim slojevima tla na Regosolu uz M9 (Slika 2) i u tlu u okolišu bušotine M10 (Slika 4) u razdoblju od proljeća 1996. godine do proljeća 2006. godine bili su daleko ispod maksimalno prihvatljivog sadržaja (M.P.S.) od 20 mg/kg, odnosno 30 mg/kg tla. Samo jedna vrijednost mjerenja arsena izmjerena u proljeće 2006. godine u površinskom sloju tla u okolišu bušotine M11 (Slika 6) prelazila je M.P.S. od 30 mg/kg. Većina vrijednosti masenih udjela arsena izmjerenih u okolišu bušotina M9 (Slika 1) i M12 (Slika 8) u oba sloja tla prelazila je ili je bila vrlo blizu M.P.S. od Pravilnikom propisanih 30 mg/kg.

Prema istraživanju drugih autora rasponi masenih udjela arsena u PM_{10} i u tlu ovise o lokaciji i vremenu uzorkovanja. U Čileu (Gidhagen et al., 2002) provedena su jednogodišnja mjerenja arsena u česticama PM_{10} u zraku na sedam ruralnih lokacija. Cilj istraživanja bio je kvantificirati regionalni utjecaj industrije (emisije arsena iz rudnika/talionica bakra i zlata na kakvoću zraka u ruralnim područjima) kojih u Čileu ima osam. Na istih sedam lokacija gdje se provodio monitoring zraka uzorkovani su površinski (0 cm do 5 cm) i

podpovršinski (5 cm do 50 cm) uzorci tla. Izmjerene koncentracije arsena u zraku kretale su se od 2,4 ng/m^3 do 30,7 ng/m^3, s tim da na lokacijama udaljenim od industrije te vrijednosti nisu prelazile 5 ng/m^3. Najviša izmjerena koncentracije arsena u tlu dosezala je visokih 291 mg/kg.

U dvomjesečnom istraživanju u Grčkoj (Vassilakos et al., 2007) mjerene su koncentracije arsena u PM_{10} u zraku na dvije lokacije (ruralna i urbana) u jednom ljetnom i jednom zimskom mjesecu u 2003. godini. U ljetnom periodu, na obje lokacije, koncentracije arsena bile su ispod granice detekcije metode, dok su u zimskom periodu iznosile 4,62 ng/m^3 – 2,79 ng/m^3 u ruralnoj sredini te 14,7 ng/m^3 – 7,3 ng/m^3 u urbanoj sredini.

U Kini (Xie et al., 2006) je provedeno devetodnevno (ožujak 2004. g.) mjerenje koncentracije arsena u PM_{10} u zraku grada Taiyuana koji je poznat po industriji koja koristi ugljen kao gorivo. Masene koncentracije arsena bile su od 12 ng/m^3 do 83 ng/m^3, a srednja vrijednost iznosila je visokih 43 ng/m^3.

I u jugozapadnoj Španjolskoj provedeno je dvadesetpetodnevno istraživanje u 2001. godini i 2002. godini u blizini grada Huelva, poznatog po rudniku/talionici bakra (Rodas et al., 2007). Koncentracije arsena izmjerene u PM_{10} u zraku u 2001. godini bile su od 1,6 ng/m^3 do 29,4 ng/m^3, a u 2002. godini od 1,3 ng/m^3 do 79,8 ng/m^3, dok su srednje vrijednosti koncentracija arsena izmjerenih u lebdećim česticama aerodinamičnog promjera manjeg od 10 μm iznosile za 2001. godinu 7,7 ng/m^3, a za 2002. godinu 9,9 ng/m^3.

ZAKLJUČCI

Raspon srednjih mjesečnih masenih koncentracija arsena u zraku izmjerenih u okolišu bušotina M9, M10, M11 i M12 u travnju 2006. godine kretale su se od 0,32 do 0,39 ng/m^3, a u srpnju 2006. godine bile su nešto više i kretale se od 0,59 do 1,14 ng/m^3. Raspon srednjih vrijednosti masenih koncentracija arsena u zraku izmjerenih za cjelokupni interval mjerenja kretao se od 0,46 do 0,76 ng/m^3. Sve izmjerene vrijednosti bile su znatno manje od granične vrijednosti masenih koncentracija arsena u PM_{10} u zraku od 6 ng/m^3 (Slike 3, 5, 7 i 9) što je granična vrijednost za jednogodišnji interval usrednjavanja.

Rezultati istraživanja sadržaja arsena kao onečišćenja u tlu na području oko Središnje plinske postaje (CPS) Molve u okviru programa trajnog motrenja stanja pokazuju relativno visok sadržaj arsena na pojedinim tipovima tala (glejno, amfiglejno, vertično), čije porijeklo i sadržaj na širem području valja tek utvrditi, ocijeniti stupanj rizika od njegova ulaska u hranidbeni lanac te predložiti zahvate usmjerene na suzbijanje negativnih učinaka ove pojave na prirodne biljne zajednice, odnosno konzumente hrane uzgojene na tlima s povišenim sadržajem ovog elementa.

ZAHVALE

Zahvalnost za promptno i korektno napravljene analize sadržaja arsena u analiziranim uzorcima tla dugujemo p*rof.dr.sc. Goranu Durnu* s Rudarsko geološko naftnog fakulteta, Sveučilišta u Zagrebu.

Ugodna je dužnost zahvaliti se i *gospodinu Ivi Popoviću, dipl.ing.,* djelatniku INA d.d. koji je svaki puta do sada zdušno prihvatio skrb nad ekipom u terenskom radu.

LITERATURA

Agency for Toxic Substances and Diseases Registry, Department of Health and Human Services, Public Health Service. 2005. Arsenic. CAS#: 7440-38-2 (http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp2-c1-b.pdf)

Bašić, Ferdo; Kisić, Ivica; Zgorelec, Željka; Mesić, Milan; Vuković, Ivana; Sajko, Krunoslav; Jurišić, Aleksandra, Trajno motrenje tala i ekosustava okoliša CPS Molve, 2006.

Bašić, Ferdo; Kisić, Ivica; Mesić, Milan; Vađić, Željka, Trajno motrenje tala na području utjecaja Središnje plinske postaje Molve, 2004.

Bašić, Ferdo; Kisić, Ivica; Mesić, Milan; Vađić, Željka, Trajno motrenje tala na području utjecaja Središnje plinske postaje Molve, 2003.

Bašić, Ferdo; Kisić, Ivica; Mesić, Milan, Motrenje tala na području utjecaja CPS Molve, 2001.

Bašić, Ferdo; Kisić, Ivica; Butorac, Anđelko, Trajno motrenje tala na području utjecaja CPS Molve , 1996.

Gidhagen L, Kahelin H, Schmidt-Thome P and Johansson C. Anthropogenic and natural levels of arsenic in PM_{10} in Central and Northern Chile, *Atmospheric Environment*, **36** (2002), pp 3803-3817.

Pravilnik o ekološkoj proizvodnji u uzgoju bilja i u proizvodnji biljnih proizvoda (NN 91/01)

Pravilnik o izmjenama i dopunama pravilnika o ekološkoj proizvodnji u uzgoju bilja i u proizvodnji biljnih proizvoda (NN 10/07)

Pravilnik o praćenju kakvoće zraka (NN 155/05)

Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja štetnim tvarima (NN 15/92)

Rodas DS, Campa AMS, Rosa JD, Oliveira V, Ariza JLG, Querol X and Alastuey A. Arsenic speciation of atmospheric particulate matter (PM_{10}) in an industrialized urban site in southwestern Spain, *Chemosphere,* **66** (2007), pp 1485-1493.

Šega K. 1999. Razvoj i prva ispitivanja uređaja za sakupljanje PM_{10} i $PM_{2.5}$. Zbornik radova drugog hrvatskog znanstveno-stručnog skupa "Zaštita zraka '99", Šibenik, str. 263-268.

Uredba o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku (133/05)

Vassilakos C, Verbos D, Michopoulos J, Maggos T and O'Connor CM. Estimation of selected heavy metals and arsenic in PM_{10} aerosols in the ambient air of the Greater Athens Area, Greece, *Journal of Hazardous Materials,* **140** (2007), pp 389-398.

Washington State Department of Health. 2003. Arsenic in the Environment. DOH Pub.# 333-057*,* pp 1-8 (http://www5.doh.wa.gov/ehp/oehas/fact%20sheets%20pdf/eph-arsenicfs-%206-10-03.pdf)

Xie R, Seip HM, Wibetoe G, Nori S and McLeod CW. Heavy coal combustion as the dominant source of particulate pollution in Taiyuan, China, corroborated by high concentrations of arsenic and selenium in PM_{10}, *Science of the Total Environment*, **370** (2006), pp 409-415.

PETI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '07
Zadar, 9-13. listopada 2007.

CAPPA

Ferenčić, M.[1], Jaković, L.[1], Filjar, D.[1] i Šimić, I.[1]

NOVE TEHNOLOGIJE U ZAŠTITI ZRAKA NA CPS MOLVE

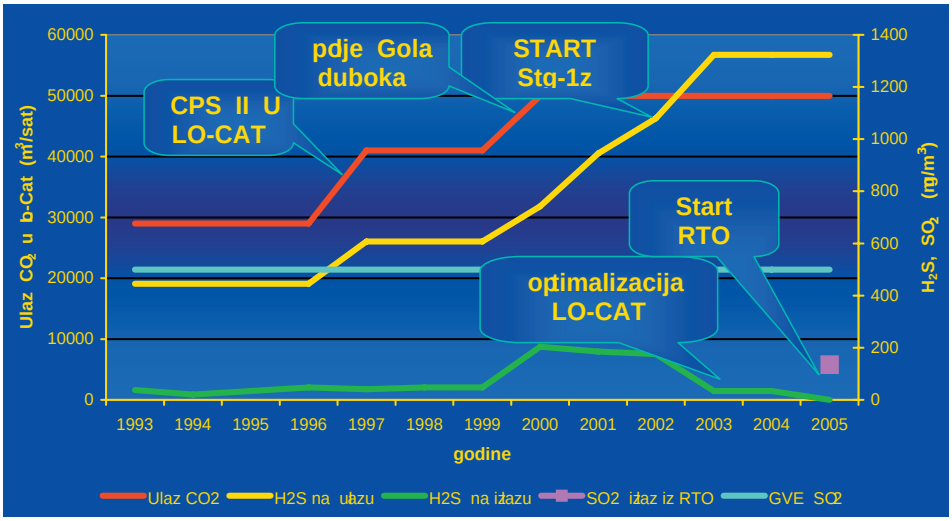
UVOD

Energetski resursi čine okosnicu razvoja svake zemlje. Da bi te resurse preveli u povoljne oblike korištenja, valja naći takva rješenja s pomoću kojih će se što manje zagađivati okoliš. Više takvih tehnoloških rješenja primjenjeno je i na procesnim postrojenjima za obradu prirodnog plina INA Naftaplina na pogonu Molve. Već pri projektiranju tih objekata vodila se briga o što manjem zahvaćanju u prostor i o zaštiti okoliša. Cijeli sustav obrade prirodnog plina na pogonu Molve koncipiran je tako da izdvojeni nusprodukti (štetne rimjese – slojna voda, ugljični dioksid, sumporovodik, merkaptani, živa) budu zbrinuti na takav način da nema nikakvih štetnih utjecaja na okoliš.
Dugogodišnji monitoring okoliša upravo to i potvrđuje.
Tehnološki procesi obrade obuhvaćaju: separaciju ulaznog plina, uklanjanje Hg, izdvajanje CO_2/H_2S, dehidraciju plina, ekstrakciju C_2+ komponenata. te oksidaciju H_2S u elementarni sumpor i kao najnoviji proces je proces regenerativne termičke oksidacije tj. spaljivanje tragova sumpornih spojeva u izlaznoj struji CO_2 iz Lo-Cat postrojenja pri 850°C.

ODSUMPORAVANJE KISELIH PLINOVA

Kiseli plinovi (CO_2/H_2S) izdvojeni na procesnim postrojenjima CPS Molve I, II i III odsumporavaju se u Lo-Cat postrojenju koje je izgrađeno u okviru CPS Molve III.
Lo-Cat postrojenje izgrađeno je isključivo s ciljem zaštite i očuvanja čovjekova okoliša (zraka), a svrha mu je iz smjese CO_2 i sumpornih spojeva izdvojiti H_2S i prevesti u elementarni sumpor u formi sumpornog mulja. Efikasnost rada Lo-Cat postrojenja tijekom 12 godišnjeg rada značajno se mijenjala ovisno o nizu čimbenika. (Ilustracija 1.)
Lo Cat postrojenje projektirano je za količinu CO_2 od 62000 m^3/h i ulaznu koncentraciju H_2S od 770 mg/m^3. Vremenom se ulazna koncentracija vodik sulfida značajno mijenjala od projektiranih 770 mg/m^3 do preko 1300 mg/m^3 (zadnjih 5 godina). Time je i izlazna koncentracija H_2S na ispustima iz apsorbera bivala sve veća, do 200 mg/m^3 pa i više.

[1] M. Ferenčić, L. Jaković, D. Filjar i I. Šimić, INA INDUSTRIJA NAFTE d.d., Istraživanje i proizvodnja nafte i plina, Sektor proizvodnje nafte i plina, Okrug PODRAVINA, Pogon Molve - Đurđevac, Basaričekova b.b., tel/fax 048 872 123, E-mail: mladen.ferencic@ina.hr



Ilustracija 1. Ulazni i izlazni parametri Lo-Cat procesa i RTO jedinice

Kako bi se povećala efikasnost rada Lo-Cat postrojenja poduzimano je niz aktivnosti: šaržno dodavanje KOH, rekonstrukcija sapnica u predapsorberima, rekonstrukcija distributora otopine u apsorberima, puštanje u rad sva tri apsorbera istovremeno, češće čišćenje punila, ugradnja sapnica na ispuste apsorbera. Razlozi ugradnje sapnica bili su da se poveća tlak reakcije u samim apsorberima sa 20 mbar na 60-80 mbar i drugi da se poveća izlazna brzina CO_2/H_2S na 60 – 80 m/s.

UGRADNJA SAPNICA
I ϕ 30“ → ϕ 14“
II ϕ 14“→ ϕ 10“

Svi ovi zahvati rezultirali su efikasnijim izdvajanjem vodik sulfida tako da se koncentracija smanjila na 15 – 30 mg/m^3, a ujedno i povećala proizvodnja elementarnog sumpora sa 1000 kg/dan na gotovo 1500 kg/dan. Proizvedeni sumporni kolač odvozi se u Petrokemiju Kutina gdje se koristi za proizvodnju sumporne kiseline.
Da bi se uklonili i preostali tragovi sumpornih spojeva u ispustu CO_2, izgrađeno je novo postrojenje za tzv. regenerativnu termičku oksidaciju - RTO (Regenerative Thermal Oxidiser).

TOPLINSKI OKSIDATORI - OPĆENITO

Toplinski oksidatori prenose sagorijevanje ugljikovodika na ugljični dioksid i vodu.
Reakcija se odvija na temperaturama u rasponu od 750°C do 850°C. To je uglavnom iznad temperature samozapaljenja većine otapala i drugih hlapljivih organskih spojeva (VOC), a odražava toplinu potrebnu da se održi reakcija kod razblaženih koncenetracija uz dodatne gubitke topline uvjetovane procesom.
Učinkovitost destrukcije kod ovog režima iznosi gotovo 100 %, uz pretpostavku adekvatnog dovoda kisika.

Postoje 3 vrste toplinskih oksidatora: **Izravno loženi, rekuperativni i regenerativni toplinski oksidatori.**
Toplinski oksidator s **izravnim loženjem** je zapravo komora za sagorijevanje s plamenikom i odgovarajućim sustavom nadzora. Ispuh iz izravno loženog oksidatora obično ima temperaturu izgaranja, bez primarne ili sekundarne regeneracije topline.
Koristi se kad regeneracija topline nije potrebna (npr. kad je gorivo za plamenik besplatno ili vrlo jeftino).
U mnogim slučajevima troškovi goriva za zagrijavanje procesnog medija na temperaturu sagorijevanja uvjetuju uključivanje neke vrste mehanizma za regeneraciju topline.
Rekuperativna kao i regenerativna tehnologija uključuju regeneraciju topline i detaljno se razmatraju u nastavku.
Kod odabira toplinskog oksidatora uglavnom odlučuje ekonomičnost. Usporedba kapitalnih i operativnih troškova je u funkciji uvjeta na ulazu procesa, potrebne efikasnosti uklanjanja i raznolikosti zadataka.
Kod odlučivanja između toplinskog i katalitičkog uređaja ulogu igraju i odredbe o plamenicima, utoliko što ograničavaju sposobnost katalitičkog sustava da radi na ***auto-termičkom*** principu (bez plina). Razlog tome je točka ponovnog paljenja plamenika na 720°C. Katalitičke bi se sustave moralo isključiti i pročistiti ukoliko bi šarža otapala bila nedovoljna da katalizator održi temperaturu. Uporaba direktnog injektiranja plina, kao način da se zaobiđe problem plamenika, također stvara poteškoće stoga što metan slabo izgara iznad katalizatora na temperaturi ispod 500°C. Time je ograničen odabir katalizatora, rastu operativn troškovi, a i smanjuje se sposobnost sustava za auto-termičko djelovanje.

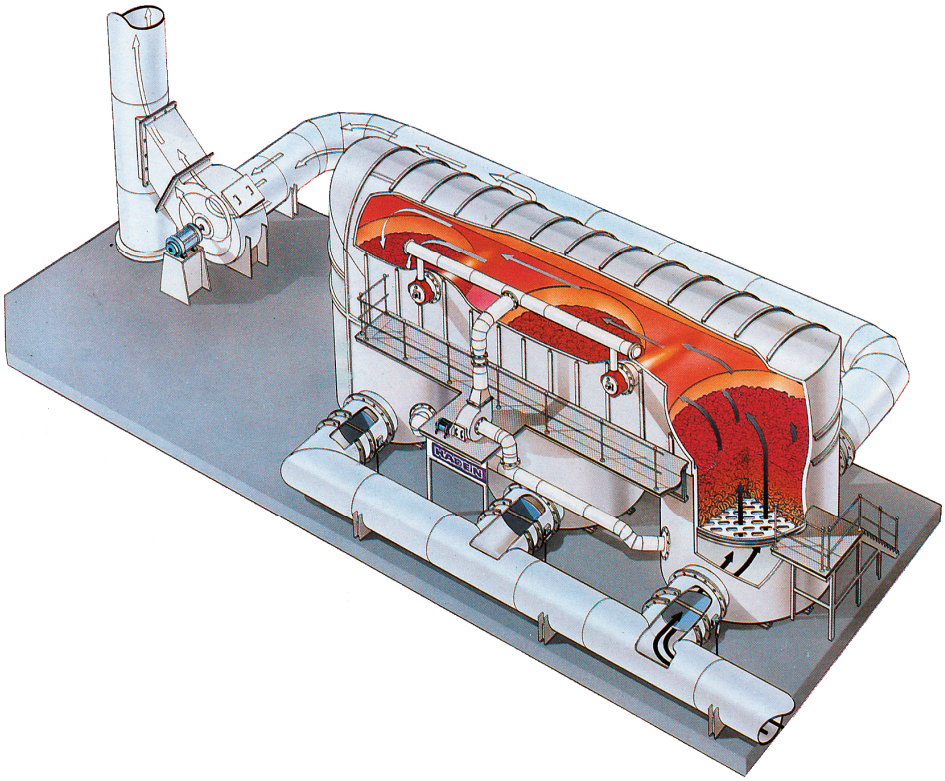
Rekuperativni sustavi

Konverzija hlapljivih organskih spojeva (VOC) u ugljični dioksid i vodenu paru ostvaruje se termičkom oksidacijom na temperaturama obično iznad 750°C.
Kod značajnih razina hlapljivih organskih spojeva, oslobođena toplina se može regenerirati, kako bi se poboljšala ekonomičnost sustava. Za regeneraciju topline, koja će poslužiti za pokrivanje drugih energetskih potreba, mogu se koristiti i sekundarni izmjenjivači topline.
Rekuperativni sustavi su zapravo bazni termički oksidatori s ugrađenim primarnim izmjenjivačima topline tipa «shell and tube» (plašt i cijev). Primarni izmjenjivač topline može regenerirati do 70 % topline dobivene iz plamenika ili oslobođene procesom oksidacije tako što zagrijava ulaznu struju i smanjuje opterećenje plamenika potrebno da se održi željena temperatura oksidacije (obično 750° - 800°C).
Predstavljaju jednostavan i ekonomičan način uništavanja VOC-a u uvjetima relativno visoke ulazne koncentracije, a posebno gdje se toplina može na koristan način regenerirati za druge procese.

Regenerativni sustavi

Regenerativno termički oksidator (RTO) je, zbog otpornosti i djelovanju uz visoku termičku efikasnost, najčešće korištena vrsta toplinskog oksidatora.
Toplinska učinkovitost jedinice kreće se u rasponu od 80 do 98 %, a uspješno savladava gotovo sve vrste dima. To znači da je moguće odvijanje rada na autotermičkom principu (bez primjene plamenika) u uvjetima ispuha koji sadrži značajni razinu hlapljivih organskih

spojeva (VOC). Kod nižih koncentracija, RTO još uvijek, zahvaljujući vrlo visokoj termičkoj učinkovitosti, djeluje krajnje ekonomično.
RTO koristi slojeve keramičkog medija za postizanje termičke učinkovitosti. U reguliranom ciklusu koriste se dva ili više slojeva, a djeluju naizmjenično na zagrijavanju ulaznog ili hlađenju izlaznog zraka (Ilustracija 2 i 3).

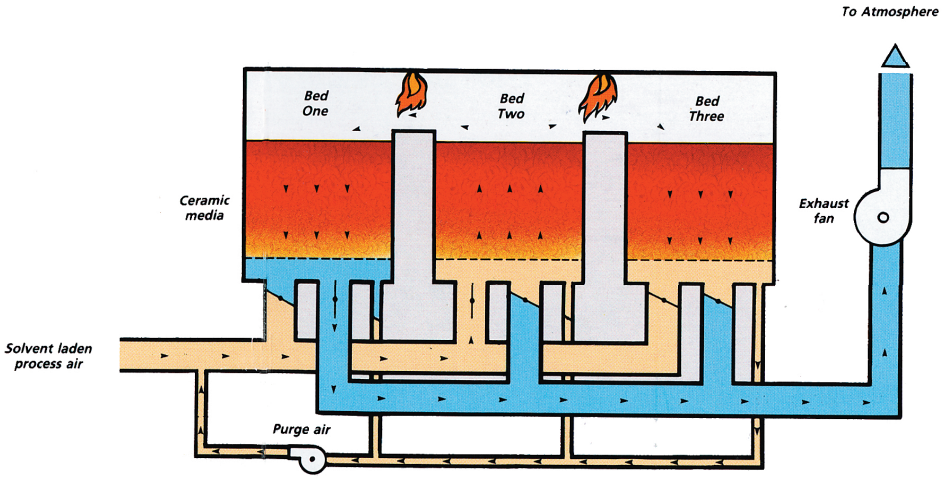


Ilustracija 2. Tok kretanja fluida unutar RTO jedinice

Sustavi s parnim brojem slojeva koriste se u uvjetima nižih koncentracija, dok se neparni broj slojeva, u kombinacij s pročišćavanjem (propuhivanjem), rabi kod viših koncentracija.
Na CPS Molve III ugrađena je RTO jedinica (Ilustracija 3) tako da su ispusti sa sva tri Lo-Cat apsorbera spojeni u istu, a nakon termičke oksidacije, pri 850 °C, kroz novi ispust (60 m visine), očišćeni CO_2 ispušta se u atmosferu. Sustav regenerativne termalne oksidacije RTO projektiran je za ulazni protok plina od 70.000 m^3/h s tlakom od 50 do 100 mbarg i ulaznom temperaturom 45 °C. Oksidacija se odvija uz dodavanje zraka u količini do 50.000 m^3/h na temperaturi od 850 °C u komori za spaljivanje i 3 komore s keramičkim punilima u ciklusima izmjene od 90 sekundi. (Ilustracija 4)
RTO jedinica je puštena u rad početkom srpnja ove godine, a izmjerene koncentracije emisije štetnih tvari u zrak (Tablica 1) su u okvirima projektiranih veličina.

Ilustracija 3. Novoizgrađena RTO jedinica na koju su spojeni ispusti Lo-Cat apsorbera (u pozadini)

Operating Cycle			
Phase	Outlet	Inlet	Purge
1	Bed 1	Bed 2	Bed 3
2	Bed 3	Bed 1	Bed 2
3	Bed 2	Bed 3	Bed 1



Ilustracija 4. Radni ciklusi RTO jdinice

Tablica 1. Projektirani i radni parametri rada RTO jedinice.

Parametar, mg/m^3	Zahtjevano, mg/m^3	Projektirano, mg/m^3	Stvarno izmjereno, mg/m^3
H_2S	5	2	0
RSH	20	1	0
SO_2	500	335	130
SO_3	10	6	0

SMANJENJE ŠTETNOG UČINKA NA OKOLIŠ

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.).
U više navrata kroz program «monitoringa» okoliša CPS Molve mjerena je koncentracija glavnih polutanata (H_2S, RSH, Hg) u zraku na mjernim stanicama koje se nalaze u krugu bušotina Mol-9, 10, 11, 12, 14 i CPS Molve. Zadnji rezultati mjerenja pokazuju bitno smanjenje imisije vodik sulfida što je sigurno rezultat rada RTO jedinice.

ZAKLJUČAK

Valja napomenuti da su već pri projektiranju i izgradnji uložena znatna financijska sredstava u pojedine objekte koji imaju ključnu ulogu u zaštiti okoliša (LO-CAT postrojenje, RTO jedinica, adsorberi žive, sustav za obradu otpadnih voda).
Tijekom 12 godišnjeg rada Lo-Cat postrojenja značajno su se promjenili projektirani parametri, uglavnom na gore. Da bi i u takovim uvjetima postrojenje radilo s visokom učinkovitosti, treba kontinuirano nadzirati i optimizirati proces što najčešće iziskuje i dodatne troškove.
Zadovoljenje zakonom definiranih graničnih vrijednosti emisija štetnih tvari u zrak svakako i nadalje mora biti od primarnog značaja. Efikasnost rada Lo-Cat procesa direktno je u svezi s imisijom štetnih tvari što potvrđuju i rezultati monitoringa okoliša.
S obzirom da Lo-Cat proces ne izdvaja učinkovito merkaptane (RSH), a niti 100% vodik sulfid, izgradnjom RTO (Regenerative Thermal Oxidiser) jedinice (projekt EBRD) emisija i ovih polutanata biti će smanjena gotovo na nulu.

PETI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '07
Zadar, 9-13. listopada 2007.

CAPPA

Borovac, M.[1] i Tišljar, I.[2]

ŽIVA U ATMOSFERI GRADA ĐURĐEVCA

Sažetak: *U radu je dat prikaz kakvoće zraka u gradu Đurđevcu u pogledu sadržaja žive. Mjerenja su vršena tijekom 2005. i 2006. godine na lokaciji gimnazije dr. Ivan Kranjčev, koja je sudjelovala u prikupljanju 24-satnih uzoraka .*
Za praćenje je odabrana lokacija grada Đurđevca zbog blizine pogona INA d.d.-CPS-Molve na čijim postrojenjima živa, koju sadrži prirodni plin predstavlja neželjenu primjesu.
Rezultati ispitivanja su statistički obrađeni i uspoređeni sa Uredbom o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka (NN 101/96) koja je bila važeća za mjerenja u 2005. godini kao i sa Uredbom o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku (NN 133/05) koja je važeća za 2006.godinu.
Mjerenja su pokazala da je tijekom 2005. godine došlo do prekoračenja PV (preporučene vrijednosti) koja je iznosila 0,01 μg/m³ dok su 2006. godine sva mjerenja bila ispod 1 μg/m³ što znači da nisu prešle GV (graničnu vrijednost) propisanu za živu u zraku.

Ključne riječi: *kakvoća zraka, živa, prirodni plin*

MERCURY IN THE ATMOSPHERE OF THE ĐURĐEVAC TOWN

Abstract: *The research paper shows the quality of air in the town of Đurđevac regarding mercury content.*
Measurements were taken during 2005 and 2006 in the area of Grammar school which took part in collecting the 24 hour samples.
The town of Đurđevac was chosen as the most appropriate location for the monitoring due to the close proximity of the INA d.d.-CPS Molve plants. The mercury, natural gas component, represents an unwanted admixture on these facilities.
The results of the research have been statistically handled and compared with the Air quality limit values Regulation (OG 101/96) which was valid for the measurements in 2005 as well as with the Air pollutants limit value Regulation (OG 133/05) which was valid for the measurements in 2006.
The measurements showed that during 2005 there was a LV exceedance coming to 0,01 μg/m³ while in 2006 all measurements were below 1 μg/m³ which means that they did not exceed the recommended limit values proscribed for mercury in air.

Keywords: *quality of air, mercury, natural gas*

[1] M. Borovac, Zavod za javno zdravstvo Koprivničko-križevačke županije, HRVATSKA
[2] I. Tišljar, Gimnazija dr. Ivan Kranjčev Đurđevac, HRVATSKA

UVOD

Praćenje sadržaja žive u zraku na lokaciji gimnazije dr. Ivana Kranjčeva u Đurđevcu smo vršili tijekom 2005. i 2006.g. Za praćenje je odabrana lokacija grada Đurđevca zbog blizine pogona INA d.d. – CPS Molve na čijim postrojenjima kod obrade plina živa predstavlja neželjenu primjesu. Živa se pri obradi plina uklanja radi sigurnog rada postrojenja kao i kvalitete prodajnog plina.

Projektno rješenje postrojenja osigurava gotovo potpuno uklanjanje žive iz plina. Prirodni plin na poljima duboke Podravine sadrži prosječno 1500μg Hg/m^3. Živa se uklanja kemisorpcijom pri čemu se živine pare apsorbiraju na površini ugljena, a potom živa reagira s impregniranim sumporom tvoreći netopljivi živin sulfit. Koncentracija žive u plinu na izlazu iz finog adsorbera bi trebala biti manja od 0,010 μg/m^3.

Živa je vrlo toksičan metal, prisutan u okolišu najčešće u obliku živinih para, organskih spojeva žive (najvažniji i najzastupljeniji je metilživa) i anorganskih spojeva žive (1).

Glavni prirodni izvor žive u okolišu su vulkanska aktivnost, gejziri, termalne vode, zemni plin isparavanje oceana i šumski požari. Zbog izrazite hlapljivosti žive poznat je globalni biogeokemijski ciklus žive koji uključuje emisiju živinih para iz tla i površinskih voda u atmosferu, transport atmosferom širom zemaljske kugle i ponovnu depoziciju u tlo, površinske vode, biljke i životinje.

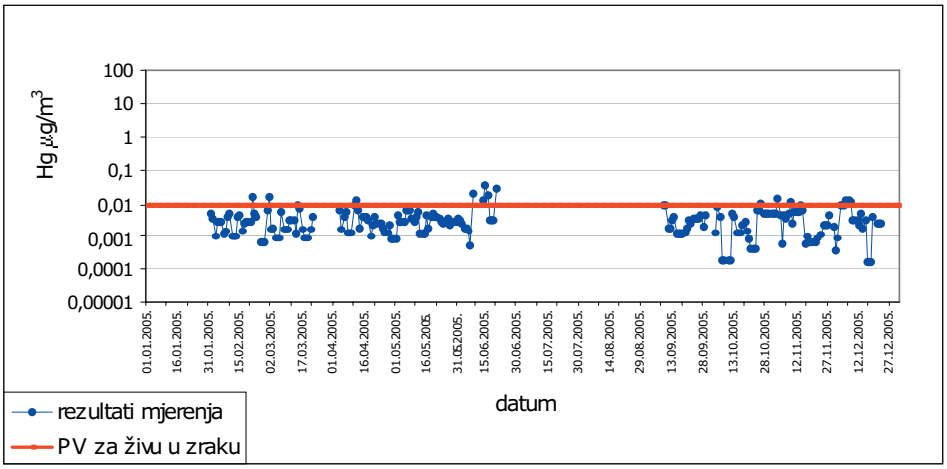
U današnjem civilizacijskom okružju sve veći problem postaje zagađenje zraka s obzirom na kontinuirani i dugotrajni utjecaj na zdravlje stanovništa. Milijun ljudi u svijetu svake godine umire ili ima ozbiljne zdravstvene probleme uzrokovane zagađenjem zraka, kao što su primjerice astma, kronične opstruktivne bolesti pluća, ostale respiratorne bolesti, kardiovaskularne bolesti i karcinomi. Glavni putovi unosa žive i njenih anorganskih i organskih spojeva su probavni trakt, pluća i koža (2). Kod ekspozicije elementarnoj živi u akutnim otrovanjima najviše ugrožen organ su pluća, u subakutnim otrovanjima mozak i bubreg, a kod kronične ekspozicije i mozak (3).

MATERIJALI I METODE

Uzorkovanje zraka je vršeno sa ZB1 Zambelli pumpom. Uzorci zraka su sakupljani s prostrujavanjem približno 2 m^3 zraka tijekom 24 sata, preko staklenih kiveta koje sadrže 200 mg Hopcalite sorbensa. Za određivanje sadržaja žive u zraku smo koristili modificiranu NIOSH metodu 6009 (4). Mjerenja sadržaja žive su vršena bezplamenom atomskom apsorpcijskom spektrometrijom na instrumentu AMA 254 kod valne duljine 253,65 nm. Uzorak se priprema za analizu tako što se u Hopcalite sorbens prvo dodaje koncentrirana dušična kiselina da bi se oksidirala živa te ne bi došlo do gubitaka, a zatim i koncentrirana kloridna kiselina. Nakon toga se otopina razrijedi sa destiliranom vodom i mjeri na prethodno kalibriranom instrumentu. Tako pripremljeni uzorak prvo ulazi u katalitičku cijev gdje dolazi do termičke razgradnje uzorka. Produkti razgradnje se zatim pomoću plina nosioca (kisik) unose u amalgamator koji sadrži zlato, gdje dolazi do selektivnog vezanja žive, a ostatak prolazi te nošen kisikom izlazi van instrumenta. Nakon toga se živa oslobađa sa amalgamatora kratkim zagrijavanjem te nošena kisikom mjeri kod 253,65 nm. Minimalno tri neotvorene staklene kivete iz iste šarže upotrebljavaju se kao slijepa proba.

REZULTATI

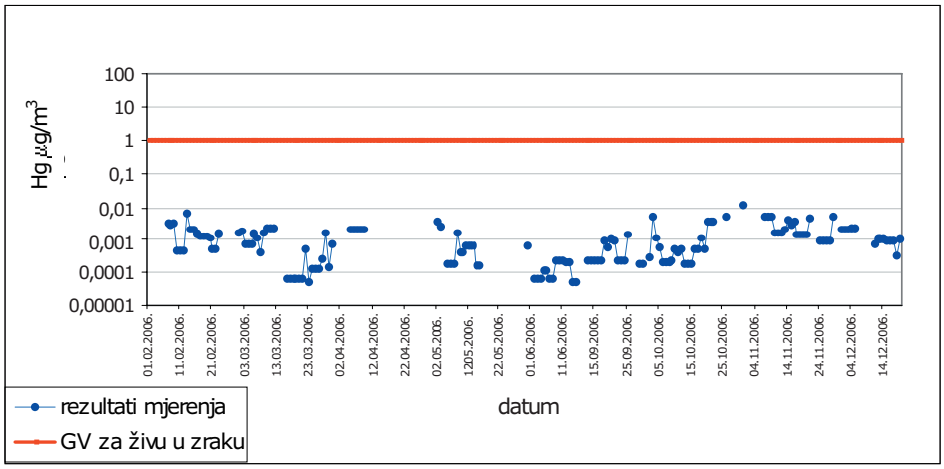
Rezultati srednjih dnevnih masenih koncentracija žive u zraku prikazani su na slici 1. za razdoblje 2005. god. i slici 2. za 2006. god. usporedno sa preporučenom (PV) i graničnom (GV) vrijednosti prema Uredbi koja je bila različita za svaku godinu. Srednje dnevne masene koncentracije žive u zraku su se kretale od 0,0002 µg/m^3 do 0,0360 µg/m^3 tijekom 2005. godine. U razdoblju mjerenja za 2006. godinu koncentracije žive u zraku su bile u rasponu od 0,0001 µg/m^3 do 0,0119 µg/m^3 .
U tablici 1. i 2. su prikazani sumarni rezultati mjerenja masenih koncentracija žive u 24-satnim uzorcima.



Slika 1. Sadržaj žive u zraku na mjernoj postaji gimnazije dr.Ivana Kranjčeva u Đurđevcu u periodu od 01.02.2005. - 23.12.2005. g.

Tablica 1. Sumarni rezultati mjerenja masenih koncentracija žive u 24 - satnim uzorcima zraka na lokaciji gimnazije Đurđevac u periodu od 01.02.2005. – 31.12.2005. g.

Broj mjerenja	220
Minimalna vrijednost µg Hg / m^3	0,0002
Maksimalna vrijednost µg Hg / m^3	0,0360
Srednja vrijednost µg Hg / m^3	0,0041
C95 - koncentracija od koje je 95% vrijednosti niže	0,0127
C98 - koncentracija od koje je 98% vrijednosti niže	0,0172



Slika 2. Sadržaj žive u zraku na mjernoj postaji gimnazije dr.Ivana Kranjčeva u Đurđevcu u periodu od 01.02.2006. - 31.12.2006.

Tablica 2. Sumarni rezultati mjerenja masenih koncentracija žive u 24 - satnim uzorcima zraka na lokaciji gimnazije Đurđevac u periodu od 01.02.2006. - 31.12.2006.

Broj mjerenja	150
Minimalna vrijednost µg Hg / m^3	0,0001
Maksimalna vrijednost µg Hg / m^3	0,0119
Srednja vrijednost µg Hg / m^3	0,0013
C95 - koncentracija od koje je 95% vrijednosti niže	0,0051
C98 - koncentracija od koje je 98% vrijednosti niže	0,0055

DISKUSIJA

Iz rezultata srednjih dnevnih masenih koncentracija žive na slici 1. za razdoblje 2005. godine je vidljivo da je došlo do prekoračenja preporučenih vrijednosti (PV= 0,010 µg/m^3) koje propisuje Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka (5).
Prekoračenja su bila u drugom(1x), trećem(1x), četvrtom(1x), šestom(5x), desetom(1x), jedanaestom(2x) i dvanaestom(3x) mjesecu, a kretala su se od 0,0110 do 0,0360 µg Hg/m^3. Najveće koncentracije žive (0,0130, 0,0180, 0,030, 0,0360 µg/m^3) kao i najveći broj prekoračenja (5x) su izmjerene u šestom mjesecu. U razgovorima sa djelatnicima INA – CPS Molve smo saznali da je u to vrijeme bio remont na postrojenjima koja uklanjaju živu iz plina pa se to može i na taj način tumačiti.
Na slici 2. je vidljivo da u 2006. godini nije došlo do prekoračenja granične vrijednosti (GV= 1 µg/m^3) koje propisuje Uredba o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku (6). Najveća koncentracija (0,0119µg/m^3) izmjerena je u desetom mjesecu. Možemo reći da nema značajnijih razlika u koncentracijama mjerenih tijekom cijele godine i da su u prosjeku niže u odnosu na rezultate mjerenja iz 2005. godine.

Iz tablice 1. je vidljivo da je minimalna vrijednost izmjerene žive bila 0,0002 μg/m^3, a maksimalna 0,0360 μg/m^3 u 2005. godini dok se iz tablice 2. vidi da je minimalna vrijednost izmjerene žive bila 0,0001 μg/m^3, a maksimalna 0,0119 μg/m^3 u 2006.godini. Isto tako je i srednja vrijednost u 2005. godini bila 0,0041 μg/m^3 te je i ona veća u odnosu na srednju vrijednost iz 2006. godine koja je iznosila 0,0013 μg/m^3 . Izmjerene srednje vrijednosti su ispod PV i GV. U 2005. godini 95.percentil vrijednost je iznosila 0,0127 μg/m^3 što je i PV po važećoj Uredbi dok je 98.percentil vrijednost iznosila 0,0172 μg/m^3 i nešto je viša od PV. U 2006. godini je 95.percentil vrijednost iznosila 0,0051 μg/m^3 a 98. percentil vrijednost 0,0055 μg/m^3 što je ispod GV po važećoj Uredbi.

ZAKLJUČAK

Koncentracije žive u zraku na području grada Đurđevca su bile više tijekom 2005. godine u odnosu na 2006. godinu. Isto tako zbog toga što je u 2005. godini bila važeća Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka (NN 101/96) došlo je do prekoračenja preporučenih vrijednosti koncentracije žive u zraku. Rezultati u 2006. godini ne prekoračuju granične vrijednosti koje propisuje Uredba o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku (NN 133/05) .Ova Uredba je usklađena sa važećim propisima u Europskoj uniji pa je zbog toga GV vrijednost sto puta veća od PV iz prethodne Uredbe. Prema rezultatima mjerenja tijekom 2006. godine možemo reći da je zadovoljen i postavljeni kriterij koncentracije žive (< 0,010 μg/m^3) na izlazu iz postrojenja za uklanjanje žive u plinu.
Zbog objektivnih razloga kao što su trajanje školske godine te tehničkih problema kod uzorkovanja nismo bili u mogućnosti vršiti mjerenja kontinuirano tijekom cijele godine što bi doprinjelo boljoj interpretaciji rezultata mjerenja.

LITERATURA

1. Ferguson Je. 1990., The Heavy elements: chemistry, environmetal impact and health effects, Oxford: Pergamon press, 1980.
2. World Health Organization, 1980., Recomended health-based limits in occupational exposure to heavy metals. Inorganic mercury, Geneva pp 113
3. World Health Organization, 1972. Evaluation of certain food additives and the contaminants: mercury, lead and cadmium, Tehnical report series No. 505
4. Niosh manual of analitycal methods, fourth edition, 15/8/94
5. Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka, Narodne novine br. 101 (1996), str. 4200
6. Uredba o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku, Narodne novine br. 133 (2005), str. 2468

PETI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '07
Zadar, 9-13. listopada 2007.

CAPPA

Šišović A.[1], Godec R.[1], Matić A.[2], Šega K.[1] i Bešlić I.[1]

USPOREDBA KONCENTRACIJA PAU MJERENIH NA DVA MJERNA MJESTA U ZAGREBU

Sažetak: *U radu su prikazani rezultati mjerenja masenih koncentracija policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAU) mjerenih u PM10 frakciji lebdećih čestica na dva mjerna mjesta u Zagrebu tijekom 2005. godine. Uzorci su sakupljani prosisavanjem velikih ili malih volumena zraka kroz filtre od staklenih ili kvarcnih vlakana. Koncentracija PM10 frakcije određivana je gravimetrijski, a analiza PAU rađena je na HPLC-u s fluorescentnim detektorom.*
Srednja godišnja vrijednost koncentracije PM10 frakcije bila je značajno viša na mjernom mjestu B (49,2 μg/m³), od one na mjernom mjestu A (38,3 μg/m³). Srednje godišnje vrijednosti koncentracija svih PAU na oba mjerna mjesta bile su vrlo sličnih razina. Srednja godišnja vrijednost koncentracije benzo(a)pirena (BaP) na mjernom mjestu A bila je 1,164 ng/m³, dok je na mjernom mjestu B iznosila 1,169 ng/m³. Uspoređujući ove rezultate s vrijednostima za BaP propisanima u Uredbi iz 1996. godine, vidljivo je da je srednja vrijednost koncentracije BaP na oba mjerna mjesta bila viša od PV (0,2 ng/m³), a niža od GV (2 ng/m³), pa možemo reći da je zrak s obzirom na BaP bio druge kategorije kakvoće. Ako rezultate usporedimo s vrijednostima propisanim u Uredbi iz 2005. godine, vidimo da je srednja godišnja vrijednost BaP-a na oba mjerna mjesta bila viša od GV (1 ng/m³) a niža od TV (2 ng/m³) (tolerantna vrijednost) pa je zrak i s obzirom na novu Uredbu bio druge kategorije kakvoće.

Ključne riječi: *PM10, benzo(a)piren uzorkivač malih i velikih volumen zraka, granična i tolerentna vrijednost*

COMPARISON OF PAH MASS CONCENTRATIONS IN ZAGREB AIR MEASURED AT TWO DIFFERENT LOCATIONS

Abstract: *This paper presents the results of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) mass concentrations measured in PM10 particle fraction at two different locations in Zagreb air, during 2005. Samples were collected by high or low volume samplers on glass or quartz filters. Concentrations of PM10 fraction were determined gravimetrically. The*

[1] A. Šišović, R. Godec, K. Šega i I. Bešlić, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska c. 2, Zagreb, HRVATSKA
[2] A. Matić, Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva RH, Zagreb, HRVATSKA

analysis of PAHs was performed using a high-performance liquid chromatograph (HPLC) and fluorescence detector.
The annual average mass concentration of PM10 fraction was statistically significant higher on site B (49.2 μg/m³), from those on site A (38.3 μg/m³). The annual average mass concentrations of all measured PAHs at both sites were very similar. The annual average BaP mass concentration at site A was 1.164 ng/m³, and on site B it was 1.169 ng/m³, and at both sites were higher than proposed value (0,2 ng/m³) and lower than limit value (2 ng/m³) set by the Ordinance on Recommended and Limit Air Quality Values in Croatia. It can be concluded that the air quality around both sites regarding BaP were in the 2nd category. If the results are compared with Ordinance from 2005 we can seen that the annual average BaP mass concentrations at both sites were higher than limit value (1 ng/m³) and lower than tolerant value (2 ng/m³), and we can concluded that the air around measuring sites also were in the 2nd category.

Keywords: *PM10, benzo(a)pyrene, low and high volume samplers, limit and tolerant value*

UVOD

Policiklički aromatski ugljikovodici (PAU) nastaju pri nepotpunom sagorjevanju fosilnih goriva i drugih organskih materijala. U zraku se nalaze u plinovitoj fazi i vezani na lebdeće čestice. PAU s manjim brojem benzenskih prstenova (2-3) obično se nalaze u plinovitoj fazi, dok se oni s više prstenova nalaze vezani na čestice, posebno one manjeg promjera (Baek S.O. i sur. 1992, Sheu i sur. 1997). PAU koji se nalaze vezani na čestice imaju više izraženo kancerogeno djelovanje, njihovo je uzorkovanje jednostavnije, pa se stoga češće određuju (Guidelines, 2000).
U zraku je pronađeno preko 500 različitih PAU, ali se najčešće određuje samo 10-15 najpoznatijih. Broj PAU koji će se određivati ovisi o metodi analize kao i granicama osjetljivosti metode (Lee i sur., 1981). Najpoznatiji PAU je benzo(a)piren, koji se najčešće određuje, ima najviše proučavano kancerogeno djelovanje i nalazimo ga u svim uzorcima.
Izvori PAU mogu biti prirodni (vulkanske erupcije, šumski požari) ili izazvani ljudskom aktivnošću (prerada nafte, proizvodnja koksa i razni industrijski procesi). Najveće količine PAU emitiraju se u okoliš iz industrijskih postrojenja. Glavni izvori PAU u gradovima u kojima nema industrije su kućna ložišta i promet, posebno ako se kao gorivo koriste drva i ugljen. Koncentracija ovisi o jačini emisije, vrsti goriva koje se koristi kao i klimatskim uvjetima (Harkov i Greenberg 1985).
Cilj rada je bio utvrditi da li postoji statistički značajna razlika u koncentracijama PM10 i PAU sakupljanih paralelno pomoću velikih i malih volumena zraka na dva mjerna mjesta u Zagrebu tijekom mjesec dana u svakom godišnjem dobu, kao i tijekom cijele godine.

MATERIJALI I METODE

Uzorkovanje PM10 frakcije lebdećih čestica

Uzorci PM10 frakcije sakupljani su prosisavanjem malih ili velikih volumena zraka, kroz filtre od staklenih ili kvarcnih vlakana, tijekom 24 sata. Na mjernom mjestu A (Institut) sakupljani su uzorci malih volumena zraka (cca 50 m³) pomoću Low Volume Sampler-a

firme Sven Leckel, dok su na mjernom mjestu B (Miramarska) uzorci velikih volumena zraka (cca 700 m^3) sakupljani pomoću Automatic HVS, DA 80 HTD, DIGITEL, uređaja. Mjerno mjesto A smješteno je u sjevernom dijelu grada, okruženo obiteljskim kućama s etažnim grijanjem najčešće na plin, u blizini prometnice srednjeg intenziteta prometa. Mjerno mjesto B nalazi se u centru grada u blizini križanja dviju relativno frekventnih prometnica.

Analiza uzoraka

Koncentracija PM10 frakcije lebdećih čestica određivana je gravimetrijski, dok je određivanje koncentracije PAU rađeno pomoću tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti (HPLC) s fluorescentnim detektorom.
Ekstrakcija uzoraka rađena je cikloheksanom u ultrazvučnoj kupelji. Uzorci su zatim centrifugirani da se uklone čestice koje bi mogle smetati kod analize, ispareni do suha i otapani u acetonitrilu (Šišović, Fugaš 1991). U tako pripremljenim uzorcima analizirani su ovi PAU: fluoranten (Flu), piren (Pir), benzo(a)antracen (BaA), krizen (Kri), benzo(b)fluoranten BbF, benzo(k)fluoranten BkF, benzo(a)piren (BaP) i benzo(ghi)perilen (BghiP).

REZULTATI I DISKUSIJA

U rezultatima su posebno obrađeni uzorci sakupljani tijekom mjesec dana u svakom godišnjem dobu, da bi pokazali koliko način sakupljanja uzoraka, godišnje doba, kao i položaj mjernog mjesta utječu na koncentraciju PAU i PM10 frakciju.
U tablici 1 prikazane su srednje vrijednosti masenih koncentracija mjerenih PAU i PM10 frakcije, na oba mjerna mjesta tijekom siječnja 2005. godine. Iz tablice je vidljivo da su srednje vrijednosti koncentracija svih mjerenih PAU bile više na mjernom mjestu B, ali razlika nije bila statistički značajna. Tako je na primjer koncentracija BaP na mjestu B iznosila 4,545 ng/m^3, dok je na mjestu A bila 3,446 ng/m^3. Najviše koncentracije na oba mjerna mjesta imao je Pir (6,971 ng/m^3 na A i 9,262 ng/m^3 na B). Koncentracija Kri na oba mjerna mjesta bila je gotovo identična (4,88 ng/m^3 i 4,72 ng/m^3). Srednja mjesečna vrijednost koncentracije PM10 na mjestu B iznosila je 88,8 µg/m^3 i bila je značajno viša ($P<0,01$) od one na mjestu A (55,2 µg/m^3). Povećane koncentracije PM10 i PAU na mjestu B vjerojatno su posljedica utjecaja ispušnih plinova automobila, budući da je mjerno mjesto smješteno u blizini relativno frekventnog raskršća.

Tablica 1. Statistički značajni parametri koncentracija PAU (ng/m^3) i PM10 (µg/m^3) mjerenih na oba mjerna tijekom siječnja 2005. godine

Mjerno mjesto	Statistički parametar	PAU (ng/m^3)								PM10 (µg/m^3)
		Flu	Pir	BaA	Kri	BbF	BkF	BaP	BghiP	
IMI (A)	N	28	28	28	28	28	28	28	28	28
	$C_{min.}$	0,551	0,674	0,257	0,294	0,343	0,159	0,257	0,710	12,6
	$C_{max.}$	21,935	23,399	11,800	11,313	10,075	5,044	10,064	10,480	154,6
	C	6,333	6,971	3,894	4,721	3,448	1,781	**3,446**	**3,905**	**55,2**
	STD	4,633	5,069	2,831	2,870	2,123	1,105	2,301	2,250	33,9
	SE	0,875	0,958	0,535	0,542	0,401	0,208	0,434	0,425	6,4

Mjerno mjesto	Statistički parametar	PAU (ng/m³)								PM10 (μg/m³)
		Flu	Pir	BaA	Kri	BbF	BkF	BaP	BghiP	
MIR (B)	N	28	28	28	28	28	28	28	28	28
	$C_{min.}$	1,408	1,295	0,432	0,570	0,881	0,423	0,570	0,812	31,2
	$C_{max.}$	27,651	30,631	13,558	15,596	11,347	5,380	13,282	12,841	175,0
	C	**9,156**	**9,262**	**5,279**	**4,884**	**4,127**	**2,112**	**4,545**	**4,813**	**88,8**
	STD	7,331	7,279	3,834	3,630	2,632	1,336	3,336	3,224	36,9
	SE	1,386	1,376	0,724	0,686	0,497	0,252	0,630	0,609	6,97
t		1,676	1,368	1,538	0,184	1,063	1,010	1,435	1,212	3,593

Srednje vrijednosti masenih koncentracija PAU i PM10 frakcije na oba mjerna mjesta tijekom travnja prikazane su u tablici 2. Vidljivo je da su srednje vrijednosti koncentracija svih PAU tijekom travnja bile više na mjestu A, (osim BaA) ali razlika je bila statistički značajna samo za BaP ($P<0,05$). Srednja vrijednost koncentracije BaP u travnju na mjestu A bila je 0,382 ng/m³, dok je na mjestu B iznosila 0,257 ng/m³. Srednja vrijednost koncentracije PM10 frakcije na mjestu B bila je 38,1 μg/m³ i bila je značajno viša ($P<0,05$) od one na mjestu A (29,2 μg/m³).

Tablica 2. Statistički značajni parametri koncentracija PAU (ng/m³) i PM10 μg/m³) mjerenih na oba mjerna tijekom travnja 2005. godine

Mjerno mjesto	Statistički parametar	PAU (ng/m³)								PM10 (μg/m³)
		Flu	Pir	BaA	Kri	BbF	BkF	BaP	BghiP	
IMI (A)	N	29	29	29	29	29	29	29	29	30
	$C_{min.}$	0,158	0,126	0,050	0,124	0,113	0,068	0,108	0,143	12,1
	$C_{max.}$	2,619	2,552	1,136	2,266	1,665	0,820	1,319	1,932	53,8
	C	**0,656**	**0,639**	**0,274**	**0,611**	**0,529**	**0,232**	**0,382**	**0,535**	**29,2**
	STD	0,484	0,500	0,235	0,477	0,349	0,159	0,259	0,416	12,9
	SE	0,090	0,093	0,044	0,089	0,065	0,030	0,048	0,777	2,35
MIR (B)	N	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	$C_{min.}$	0,043	0,039	0,047	0,060	0,099	0,047	0,052	0,155	13,4
	$C_{max.}$	1,524	1,395	1,239	1,606	1,377	0,535	0,734	1,339	76,5
	C	0,483	0,469	0,303	0,512	**0,435**	**0,193**	**0,257**	**0,488**	**38,1**
	STD	0,367	0,321	0,327	0,411	0,296	0,135	0,188	0,301	17,2
	SE	0,067	0,0586	0,061	0,075	0,054	0,0246	0,0343	0,055	3,14
t		1,944	1,547	0,388	0,853	1,113	1,015	2,118	0,496	2,296

U tablici 3 prikazane su srednje vrijednosti masenih koncentracija PAU i PM10, mjerenih na oba mjesta tijekom srpnja 2005 godine. Koncentracije svih PAU na oba mjerna mjesta bile su vrlo niske i sličnih razina. Srednja vrijednost koncentracije BaP na mjestu A iznosila je 0,052 ng/m³, dok je na mjestu B iznosila 0,043 ng/m³. Najvišu koncentraciju na oba

mjesta imao je BghiP, čija je koncentracija na mjestu A iznosila 0,139 ng/m^3, dok je na mjestu B iznosila 0.174 ng/m^3. Ova relativno viša koncentracija BghiP, na oba mjerna mjesta, a posebno na mjestu B u skladu je s nalazima autora koji smatraju da je BghiP relativno stabilan PAU (Butler i Chrosley 1981) kao i s autorima koji smatraju da je glavni izvor BghiP promet (Baek i sur 1992, Masclet i sur. 1986). Koncentracije PM10 na oba mjerna mjesta bila je slična. Na mjestu A iznosila je 27,5 μg/m^3, dok je na mjestu B iznosila 29,2 μg/m^3

Tablica 3. Statistički značajni parametri koncentracija PAU (ng/m^3) i PM10 μg/m^3) mjerenih na oba mjerna tijekom srpnja 2005. godine

Mjerno mjesto	Statistički parametar	PAU (ng/m^3)								PM10 (μg/m^3)
		Flu	Pir	BaA	Kri	BbF	BkF	BaP	BghiP	
IMI (A)	N	31	31	31	31	31	31	31	31	31
	$C_{min.}$	0,028	0,023	0,007	0,010	0,014	0,018	0,023	0,053	9,0
	$C_{max.}$	0,160	0,159	0,260	0,230	0,186	0,064	0,098	0,242	67,5
	C	**0,082**	**0,074**	**0,044**	**0,092**	**0,099**	**0,037**	**0,052**	**0,139**	**27,5**
	STD	0,033	0,032	0,058	0,050	0,037	0,012	0,021	0,052	16,1
	SE	0,006	0,006	0,010	0,009	0,007	0,002	0,004	0,009	2,88
MIR (B)	N	31	31	31	31	31	31	31	31	31
	$C_{min.}$	0,022	0,018	0,006	0,031	0,026	0,013	0,011	0,054	13,5
	$C_{max.}$	0,176	0,150	0,083	0,276	0,193	0,065	0,081	0,293	87,1
	C	**0,079**	**0,075**	**0,036**	**0,121**	**0,104**	**0,037**	**0,043**	**0,174**	**29,2**
	STD	0,037	0,035	0,019	0,058	0,040	0,013	0,017	0,071	15,9
	SE	0,007	0,006	0,003	0,010	0,007	0,002	0,003	0,013	2,86
t		0,336	0,013	0,079	0,304	0,061	0	0,147	0,036	0,246

Srednje vrijednosti masenih koncentracija PAU i PM10 frakcije, kao i ostali statistički značajni parametri dobiveni na oba mjerna mjesta tijekom listopada 2005. godine prikazani su u tablici 4.

Tablica 4. Statistički značajni parametri koncentracija PAU (ng/m^3) i PM10 μg/m^3) mjerenih na oba mjerna tijekom listopada 2005. godine

Mjerno mjesto	Statistički parametar	PAU (ng/m^3)								PM10 (μg/m^3)
		Flu	Pir	BaA	Kri	BbF	BkF	BaP	BghiP	
IMI (A)	N	31	31	31	31	31	31	31	31	31
	$C_{min.}$	0,226	0,201	0,027	0,152	0,244	0,082	0,138	0,164	16,2
	$C_{max.}$	2,496	2,118	2,568	4,355	6,450	2,835	5,926	2,748	89,4
	C	**0,783**	**0,778**	**0,858**	**1,206**	**1,487**	**0,690**	**1,423**	**1,131**	**47,8**
	STD	0,526	0,486	0,687	1,109	1,331	0,607	1,383	0,666	18,6
	SE	0,095	0,087	0,123	0,199	0,239	0,109	0,248	0,120	3,34

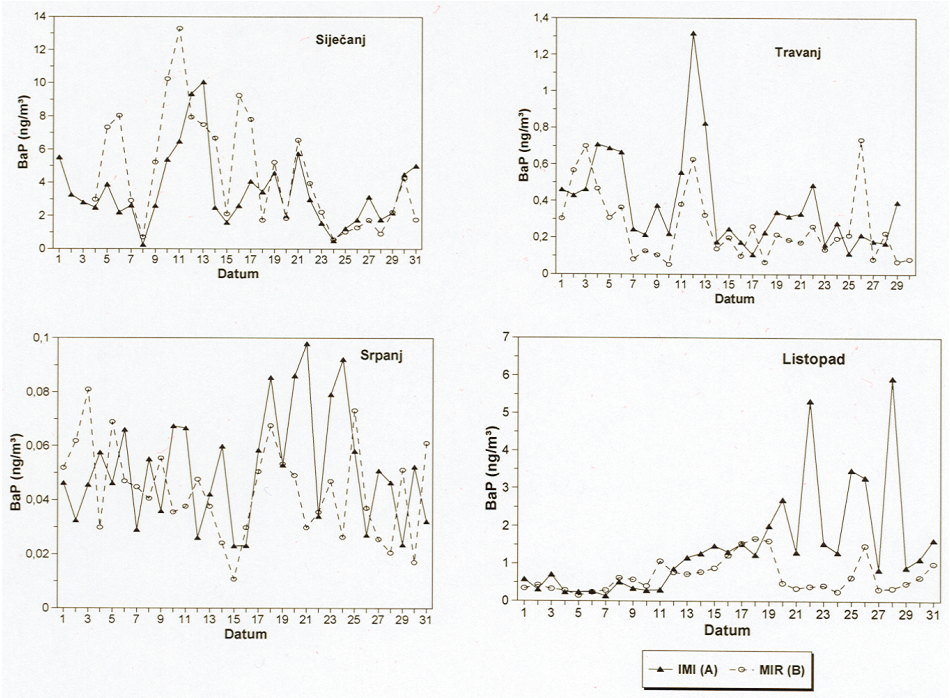
Mjerno mjesto	Statistički parametar	PAU (ng/m^3)								PM10 (μg/m^3)
		Flu	Pir	BaA	Kri	BbF	BkF	BaP	BghiP	
MIR (B)	N	31	31	31	31	31	31	31	31	31
	$C_{min.}$	0,177	0,108	0,069	0,151	0,233	0,104	0,151	0,350	26,6
	$C_{max.}$	2,008	1,822	1,295	2,621	2,245	0,898	1,667	2,539	96,2
	C	**0,600**	**0,572**	**0,429**	**0,848**	**0,809**	**0,355**	**0,665**	**0,991**	**58,5**
	STD	0,409	0,376	0,335	0,574	0,504	0,205	0,430	0,595	19,3
	SE	0,074	0,068	0,060	0,103	0,090	0,037	0,077	0,107	3,47
t		1,526	1,865	3,129	1,595	2,654	2,917	2,914	0,873	2,221

Koncentracija PM10 na mjestu B iznosila je 58,5 μg/m^3 i bila je statistički značajno viša ($P<0,05$) od one na mjestu A, gdje je iznosila 47,8 μg/m^3. Međutim, koncentracije svih mjerenih PAU su bile više na mjestu A. Koncentracije BaA i BaP bile su značajno više i na nivou značajnosti od 1% ($P<0,01$), dok je koncentracija BbF bila viša na nivou značajnosti od 5% ($P<0,05$). Srednja mjesečna koncentracija BaP na mjestu A iznosila je 1,423 ng/m^3, dok je na mjestu B iznosila 0,665 ng/m^3. Iako su koncentracije PM10 tijekom travnja i listopada bile više na mjestu B, koncentracije PAU su tijekom oba mjeseca bile više na mjestu A. Razlog vjerojatno leži u nekom povremenom lokalnom izvoru.

Slika 1 prikazuje varijacije dnevnih koncentracija BaP na oba mjerna mjesta tijekom siječnja, travnja, srpnja i listopada 2005. godine. Koncentracija BaP u prvoj polovici siječnja bila je viša na mjestu B, dok su u ostalim danima bile sličnih vrijednosti na oba mjesta. Najviša koncentracija izmjerena je 11. siječnja i iznosila je 13,282 ng/m^3. Dnevne koncentracije BaP tijekom travnja bile su više na mjestu A (osim tijekom pet dana). Najveća razlika u koncentracijama bila je 12. travnja, kada je koncentracija BaP na mjestu A bila 1,32 ng/m^3, dok je na mjestu B izmjereno 0,63 ng/m^3. Najviša koncentracija BaP na mjestu B iznosila je 0,734 ng/m^3. Koncentracije BaP tijekom srpnja na oba mjerna mjesta, bile su vrlo niske, a samo su povremeno bile više na mjestu A. Najveća razlika u koncentracijama BaP izmjerena je 21. srpnja. Na mjestu A iznosila 0,098 ng/m^3, dok je na mjestu B bila 3 puta niža i iznosila 0,030 ng/m^3. Razlog tome je vjerojatno neki lokalni izvor (paljenje korova, roštilja ili slično). Koncentracije BaP u prvih 19 dana listopada bile su vrlo sličnih vrijednosti, ali je krajem mjeseca koncentracija BaP na mjestu A značajno porasla. Moguće je da je došlo do naglog zahlađenja zraka, pa su stanari okolnih obiteljskih kuća upalili etažno grijanje.

U tablici 5 prikazane su srednje vrijednosti masenih koncentracija PAU i PM10 mjerenih na oba mjesta tijekom 343 dana u godini. Iako je srednja godišnja vrijednost koncentracije PM10 na mjestu B (49,2 μg/m^3) bila značajno viša ($P<0,01$) od one na mjestu A (38,3 μg/m^3), koncentracije svih mjerenih PAU bile su vrlo sličnih razina. Najnižu koncentraciju na mjestu A imao je BkF (0,610 ng/m^3), a najvišu Pir 1,909 ng/m^3. Rasponi koncentracija svih mjerenih PAU na mjestu B bili su gotovo identični onima na mjestu A.

Srednja godišnja vrijednost koncentracije BaP na mjestu A iznosila je 1,164 ng/m^3, dok je na mjestu B iznosila 1,169 ng/m^3. Iz toga je vidljivo da je srednja godišnja vrijednost bila viša od PV (0,2 ng/m^3), a niža od GV (2 ng/m^3), propisanih u Uredbi o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka (Uredba, 1996). U Uredbi iz 1996 godine bile su propisane i vrijednosti za 98. percentil (PV_{98} i GV_{98}). Izračunata 98. percentil vrijednost na oba mjerna



Slika 1. Varijacije dnevnih koncentracija BaP na oba mjerna mjesta tijekom siječnja, travnja, srpnja i listopada 2005. godine

mjesta bila je viša od PV_{98} (1 ng/m^3), a niža od GV_{98} (10 ng/m^3). i na osnovu ovih rezultata možemo zaključiti da je na oba mjerna mjesta, zrak bio II. kategorije kakvoće.
Ako rezultate usporedimo s vrijednostima propisanim u Uredbi o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku (Uredba, 2005), vidimo da je srednja godišnja vrijednost koncentracije BaP na oba mjerna mjesta bila viša od GV (1 ng/m^3) a niža od TV (tolerantna vrijednost) (2 ng/m^3), pa je zrak i s obzirom na novu Uredbu bio II. kategorije kakvoće.

Tablica 5. Statistički značajni parametri koncentracija PAU (ng/m^3) i PM10 (µg/m^3) mjerenih na oba mjerna tijekom 2005. godine

Mjerno mjesto	Statistički parametar	PAU (ng/m^3)								PM10 (µg/m^3)
		Flu	Pir	BaA	Kri	BbF	BkF	BaP	BghiP	
IMI (A)	N	343	343	343	343	343	343	343	343	343
	$C_{min.}$	0,012	0,010	0,007	0,010	0,011	0,010	0,011	0,027	5,0
	$C_{max.}$	21,935	23,399	11,800	13,601	10,075	5,044	10,348	10,480	196,0
	C	1,811	1,909	1,107	1,680	**1,227**	**0,610**	**1,164**	**1,159**	**38,3**
	C_{98}	13,702	15,368	7,367	9,734	6,272	3,212	**7,418**	5,596	120,6
	STD	3,276	3,487	1,871	2,451	1,622	0,842	1,807	1,497	27,9
	SE	0,177	0,188	0,101	0,132	0,088	0,045	0,098	0,081	1,51

Mjerno mjesto	Statistički parametar	PAU (ng/m^3)								PM10 (µg/m^3)
		Flu	Pir	BaA	Kri	BbF	BkF	BaP	BghiP	
MIR (B)	N	343	343	343	343	343	343	343	343	343
	$C_{min.}$	0,011	0,009	0,006	0,013	0,018	0,010	0,011	0,030	7,1
	$C_{max.}$	27,651	30,631	15,838	19,050	11,347	5,535	16,235	12,841	223,5
	C	1,876	1,900	1,179	1,652	1,128	0,557	1,169	**1,199**	**49,2**
	C_{98}	17,734	17,303	9,274	10,186	6,74	3,523	**7,948**	6,768	151,2
	STD	4,047	4,097	2,293	2,707	1,692	0,872	2,068	1,741	34,0
	SE	0,219	0,221	0,125	0,147	0,091	0,047	0,112	0,094	1,84
t		0,2291	0,0320	0,4467	0,1434	0,784	0,8096	0,0342	0,3224	4,5951

ZAKLJUČCI

Rezultati mjerenja PM10 i PAU na dva mjerna mjesta u Zagrebu, tijekom 2005. godine pokazuju, da su koncentracije PM10 frakcije tijekom siječnja, travnja i listopada bile više na mjestu B, dok je tijekom srpnja koncentracija PM10 na oba mjesta bila vrlo slična.
Koncentracije mjerenih PAU tijekom siječnja su bile više na mjestu B, tijekom travnja i listopada na mjestu A, dok su tijekom srpnja, na oba mjerna mjesta bile vrlo sličnih razina.
Iz rezultata je vidljivo da koncentracije PM10 i PAU pokazuju sezonske i prostorne varijacije, a ovise i o jačini lokalnog izvora.
Srednja godišnja vrijednost koncentracije PM10, bila je značajno viša na mjestu B ($P<0,01$), dok su srednje godišnje vrijednosti koncentracija mjerenih PAU na oba mjerna mjesta bile vrlo sličnih vrijednosti. Koncentracija BaP na mjestu A iznosila je 1,164 ng/m^3, a na mjestu B 1,169 ng/m^3. Iz rezultata je vidljivo da je srednja godišnja vrijednost BaP na oba mjerna mjesta bila viša od PV (0,2 ng/m^3) a niža od GV (2 ng/m^3), pa možemo reći da je okolni zrak s obzirom na BaP bio II kategorije kakvoće. Ako ove rezultate usporedimo s propisima iz 2005 godine, vidiljivo je da je srednja godišnja vrijednost BaP na oba mjerna mjesta bila viša od GV (1 ng/m^3), a niža od TV (2 ng/m^3) pa je zrak na oba mjerna mjesta i s obzirom na novu Uredbu bio II. kategorije kakvoće.

LITERATURA

Baek SO et al. 1991. A Review of Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, Fate and Behaviour, Water, Air and Soil Pollution, 60 (1991) 279-300.

Butler JD and Chrosley P. 1981. Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on soot particles. Atmos. Environ. 15, 91-94

Guidelines for Air Quality, WHO, Geneva, 2000.

Harkov R. and Greenberg A. 1985. Benzo(a)pyrene in New Yersey-Results from a twenty-seven-site study. JAPCA Vol.35, pp. 238-243.

Lee LM, Novotny VM, Bartle DK 1981. Analytical chemistry of polycyclic aromatic hydrocarbons . New York (NY) Academic Press Inc.

Masclet P, Mouvier G and Nikolau K. 1986. Relative decay indeks and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons, Atmos. Environ. Vol 20, pp.439-446.

Sheu H L et al. 1997. Particle bound PAH content in ambient air: Environmental Pollution. Vol. 96, pp. 369-382.

Šišović A, Fugaš M. 1991. Comparative evaluation of procedures for the determination of PAH in low-volume samples, Environ. Monitoring and Assesment. Vol. 18, pp. 235-241.

Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka 1996. Narodne novine br. 101, str 4198.

Uredba o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku 2005. Narodne novine br. 178 str 2467

PETI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '07
Zadar, 9-13. listopada 2007.

CAPPA

Kalinić, N.[1], Vađić, V.[1], Lambaša-Belak, Ž.[2], Žužul, S.[1] i Mihelčić, V.[3]

UKUPNA TALOŽNA TVAR I TEŠKI METALI NA PODRUČJU ŠIBENIKA I KATEGORIZACIJA KAKVOĆE ZRAKA PREMA STARIM I NOVIM PROPISIMA

Sažetak: *U razdoblju od 1998. do 2006. godine određivana je ukupna taložna tvar (UTT), na tri mjerne postaje na području grada Šibenika te na otoku Žaknju u nacionalnom parku Kornati. U mjesečnim uzorcima ukupne taložne tvari spektrometrijom atomske apsorpcije određeni su metali olovo, kadmij i talij. Srednje godišnje količine ukupne taložne tvari bile su od 47 mg m^{-2} d^{-1} do 559 mg m^{-2} d^{-1}, olova od 2 μg m^{-2} d^{-1} do 50 μg m^{-2} d^{-1}, kadmija od 0,10 μg m^{-2} d^{-1} do 1,35 μg m^{-2} d^{-1} i talija od 0 μg m^{-2} d^{-1} do 7,03 μg m^{-2} d^{-1}. U radu je prikazana kategorizacija kakvoće zraka prema starim i novim propisima s obzirom na ukupnu taložnu tvar i teške metale u njoj. Do kraja 2005. godine rezultati praćenja kakvoće zraka i kategorizacija okolnog području, s obzirom na stupanj onečišćenja, provodili su se prema Zakonu o zaštiti zraka iz 1995. godine i Uredbi o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka iz 1996. godine. U 2004. godini usvojen je Zakon o zaštiti zraka, krajem 2005. godine Uredba o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku te se od 1. siječnja 2006. godine kategorizacija zraka provodi prema novim propisima. Razlike u kategorizaciji kakvoće zraka na području grada Šibenika primjenom novih i starih propisa značajne su kod ukupne taložne tvari, dok kod olova, kadmija i talija nisu zabilježene razlike.*

Ključne riječi: *granične vrijednosti, preporučene vrijednosti, tolerantne vrijednosti, teški metali*

[1] N. Kalinić, V. Vađić i S. Žužul, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska c. 2, Zagreb, HRVATSKA

[2] Ž. Lambaša-Belak, Ured za prostorno uređenje, graditeljstvo i zaštitu okoliša, Šibenik, HRVATSKA

[3] V. Mihelčić, Nacionalni park Kornati, HRVATSKA

TOTAL DEPOSITED MATTER AND ITS HEAVY METAL CONTENT IN ŠIBENIK IN 1998-2006

Abstract: *This paper presents the results of monitoring total deposited matter (TDM) and its heavy metal (lead, cadmium, thallium) content at three sampling sites in Šibenik and at one site on the island of Žakanj in the National Park Kornati between 1998 and 2006. The total deposited matter was determined gravimetrically and metallic content using atomic absorption spectrometry. Annual mean concentrations of total deposited matter for the entire period of measurement ranged from 47 to 559 mg m^{-2} d^{-1}. Annual mean lead concentrations ranged from 2 to 50 μg m^{-2} d^{-1}, cadmium from 0.10 to 1.35 μg m^{-2} d^{-1}, and thallium from 0 to 7.03 μg m^{-2} d^{-1}. Set by Ordinance from 1996 lead and cadmium content in deposited matter were below the recommended values (100 μg m^{-2} d^{-1}; 2 μg m^{-2} d^{-1}) at all sites. Thallium content was above the recommended value, but under the limit value at all sampling sites. Till the end of 2005 the measurements and categorization of air quality were provided due to the Act of air protection from 1995 and the Ordinance from 1996, while after 2006 it was provided due to the new regulations. Differences in categorization of air quality in the city of Šibenik, according to the old and new regulations, were significant only for the total deposited matter, while for the lead, cadmium and thallium content they were not recorded.*

Keywords: *air quality, total deposited matter, recommended value, limit value*

UVOD

U ovom radu prikazani su rezultati određivanja količine ukupne taložne tvari i sadržaj metala (olova, kadmija i talija) u njoj, u razdoblju od 1998. do 2006. godine, na tri mjerne postaje (Ražine, Solaris i Vidici) na području grada Šibenika te na otoku Žaknju u nacionalnom parku Kornati.

Ukupne taložne tvari su sve one tvari u čvrstom, tekućem ili plinovitom stanju koje nisu sastavni dio zraka, a talože se gravitacijom ili ispiranjem s padavinama iz atmosfere na tlo. U taložnim tvarima prevladavaju čestice veličina od 20 μm do 40 μm (VDI, 1972), a prema nekim autorima to su već i čestice veličine od 10 μm do 20 μm (Noller, 1981).

Do 80-tih godina 20. stoljeća Šibenik je bio jaki industrijski centar (luka rasutog tereta, tvornica ferolegura - TEF i tvornica lakih metala - TLM, šibenska luka bila je među najvećima u bivšoj državi, no došlo je do gospodarskog pada), a u 90-ima TEF prestaje s radom (tvornica je uklonjena), a TLM, koji je znatno oštećen tijekom rata, znatno je smanjio proizvodne kapacitete. Mjerenja provedena nakon prestanka rada tih postrojenja pokazuju prisutnost onečišćujućih tvari karakterističnih za te grane industrije u tlu i vegetaciji (Kalinić, 2005).

Rezultati mjerenja ukupne taložne tvari te metala olova, kadmija i talija uspoređeni su s hrvatskim propisima o kakvoći zraka.

MATERIJALI I METODE

Atmosferska taložna tvar sakupljena je uređajem po Bergerhoffu (VDI, 1972). Trajanje uzorkovanja iznosi 30 dana ± 2 dana. Ukupna taložna tvar određena je tako da je kišnica isparena, a ostatak je određen gravimetrijski (Lodge, 1988). Sadržaj olova, kadmija i talija u svim uzorcima određen je metodom plamene spektrometrije atomske apsorpcije (Solar 969 AAS).

REZULTATI I DISKUSIJA

U tablici 1 prikazane su srednje godišnje i najviše mjesečne količine ukupne taložne tvari (mg m^{-2} d^{-1}) za cijelo razdoblje mjerenja na širem području Šibenika, dok su isti parametri za količine olova, kadmija i talija u ukupnoj taložnoj tvari prikazani u tablicama 2, 3 i 4.

Tablica 1. Srednje godišnje i najviše mjesečne količine ukupne taložne tvari (mg m^{-2} d^{-1}) u Šibeniku

Godina	Solaris		Ražine		Vidici		Kornati	
	C	C_M	C	C_M	C	C_M	C	C_M
1998.	559	1509			244	873		
1999.	122	302	47	93	111	355	89	174
2000.	91	350	116	208	122	375	78	121
2001.	106	220	195	511	148	271	90	193
2002.	129	216	117	449	124	180	86	193
2003.	73	207	53	105	99	287	47	86
2004.	76	165	78	179	203	1119	48	165
2005.	114	229	96	175	126	324	79	144
2006.	65	141	69	110	160	607	66	162

C – srednja godišnja količina UTT; C_M – najviša mjesečna količina UTT

Tablica 2. Srednje godišnje i najviše mjesečne količine olova u ukupnoj taložnoj tvari i (μg m^{-2} d^{-1}) u Šibeniku

Godina	Solaris		Ražine		Vidici		Kornati	
	C	C_M	C	C_M	C	C_M	C	C_M
1998.	31	78			32	48		
1999.	15	38	10	15	23	53	5	8
2000.	11	28	26	52	31	75	6	13
2001.	8	14	20	47	18	36	5	10
2002.	10	23	23	93	29	50	3	9
2003.	9	48	12	44	24	75	3	24
2004.	9	22	12	24	50	443	3	4
2005.	12	24	12	26	15	29	11	24
2006.	6	17	11	25	13	44	2	5

C – srednja godišnja količina Pb u UTT; C_M – najviša mjesečna količina Pb u UTT

Tablica 3. Srednje godišnje i najviše mjesečne količine kadmija u ukupnoj taložnoj tvari (μg m^{-2} d^{-1}) u Šibeniku

Godina	Solaris		Ražine		Vidici		Kornati	
	C	C_M	C	C_M	C	C_M	C	C_M
1998.	1,19	3,22			1,35	8,37		
1999.	0,59	1,23	0,53	1,23	0,70	1,97	0,57	0,83
2000.	0,48	1,07	0,72	2,52	0,77	1,75	0,39	1,01
2001.	0,50	0,98	0,88	1,45	0,63	1,14	0,63	2,11
2002.	0,61	1,07	0,76	1,53	0,87	1,94	01,56	1,03
2003.	0,08	0,27	0,16	0,59	0,43	1,85	0,10	0,37
2004.	0,36	0,83	0,48	1,23	0,97	1,97	0,39	0,79
2005.	0,62	1,32	0,48	1,20	0,66	1,35	0,75	1,78
2006.	0,16	0,77	0,23	0,89	0,27	0,83	0,34	0,95

C – srednja godišnja količina kadmija u ukupnoj taložnoj tvari
C_M – najviša mjesečna količina kadmija u ukupnoj taložnoj tvari

Tablica 4. Srednje godišnje i najviše mjesečne količine talija u ukupnoj taložnoj tvari (μg m^{-2} d^{-1}) u Šibeniku

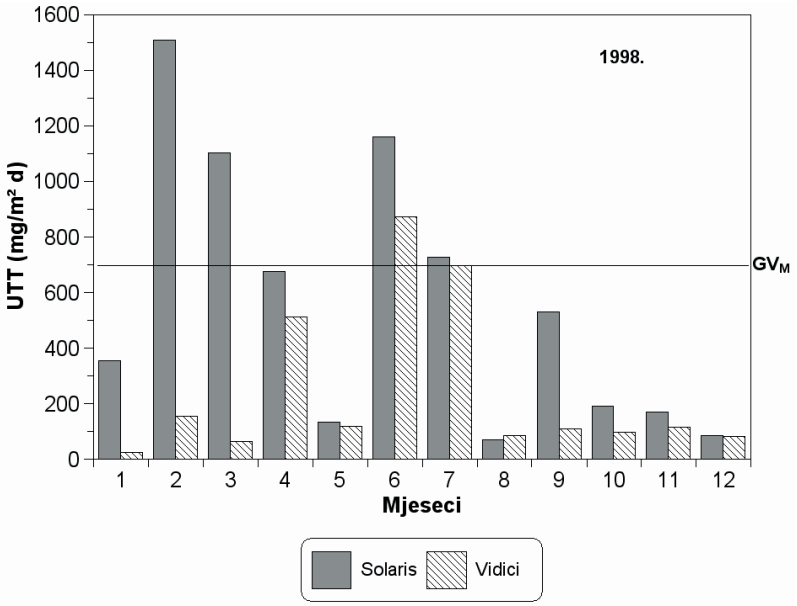
Godina	Solaris		Ražine		Vidici		Kornati	
	C	C_M	C	C_M	C	C_M	C	C_M
1998.	2,55	4,62			2,95	4,40		
1999.	1,78	11,6	0,66	1,36	2,50	11,97	1,48	2,71
2000.	1,72	9,75	2,21	6,92	4,18	14,77	1,21	2,80
2001.	2,98	13,14	7,03	13,91	5,81	10,58	6,22	11,91
2002.	2,12	5,75	2,91	8,24	2,94	5,84	1,99	3,96
2003.	0,48	4,89	0,64	2,21	1,81	8,68	0	0
2004.	1,13	3,63	1,34	3,23	3,48	21,11	1,56	3,88
2005.	2,18	4,46	2,39	4,43	2,40	5,40	1,80	3,85
2006.	0,63	4,71	0,81	3,35	0,89	3,97	0,17	0,84

C – srednja godišnja količina Tl u UTT; C_M – najviša mjesečna količina Tl u UTT

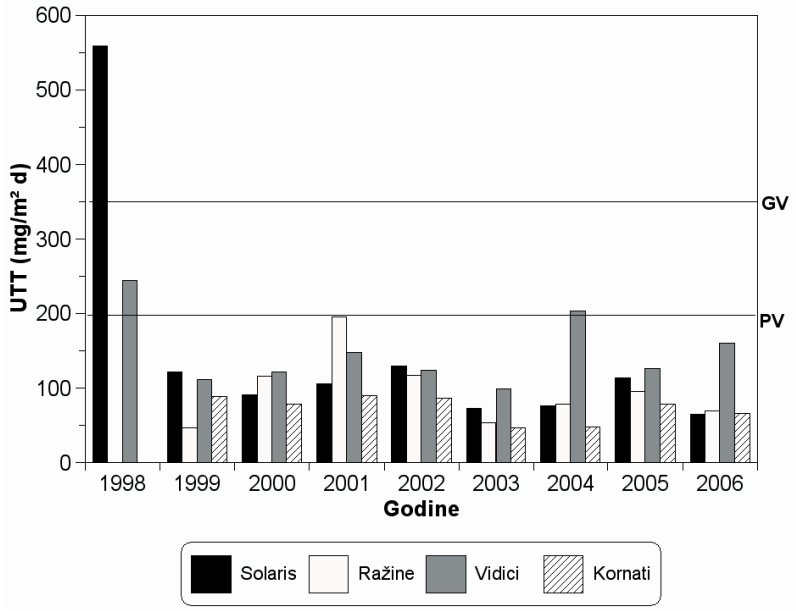
Najviše mjesečne količine ukupne taložne tvari na mjernim postajama Solaris i Vidici izmjerene 1998. godine prikazane su na slici 1, dok slika 2 prikazuje kretanje srednjih godišnjih količina ukupne taložne tvari (mg m^{-2} d^{-1}) na području Šibenika za cijelo razdoblje mjerenja.

Prema Uredbi o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka (Uredba, 1996) preporučene (PV) i granične vrijednosti (GV) služile su, za ocjenu kakvoće zraka, svrstavanje područja u kategorije prema razini onečišćenja zraka i upravljanje kakvoćom zraka. Preporučene vrijednosti kakvoće zraka predstavljaju konačni cilj za sva naseljena područja, a ne smiju se nikada doseći u čistim i zaštićenim područjima. Granične vrijednosti kakvoće zraka predstavljaju etapni cilj za gradska i industrijska područja u kojima su prekoračene GV (opterećena područja).

U Zakonu o zaštiti zraka koji je donio Sabor Republike Hrvatske 2004. godine i u Uredbi o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku koju je krajem 2005. godine donijela Vlada Republike Hrvatske uvode se pojmovi: granična vrijednost (GV) i tolerantna vrijednost (TV). Granična vrijednost je granična razina onečišćenosti ispod koje, na temelju znanstvenih spoznaja, ne postoji, ili je najmanji mogući rizik štetnih učinaka na ljudsko zdravlje i/ili okoliš u cjelini i jednom kada je postignuta ne smije se prekoračiti. Tolerantna vrijednost je granična vrijednost uvećana za granicu tolerancije.



Slika 1. Najviše mjesečne količine ukupne taložne tvari na mjernim postajama Solaris i vidici tijekom 1998. godine



Slika 2. Srednje mjesečne količine ukupne taložne tvari na području grada Šibenika u razdoblju od 1998. do 2006. godine

Kategorizacija šireg područja grada Šibenika s obzirom na stupanj onečišćenosti zraka ukupnom taložnom tvari i metalima u njoj prikazana je u tablicama 5, 6, 7 i 8.
Uspoređujući provedenu kategorizaciju područja Šibenika s obzirom na stupanj onečišćenja zraka ukupnom taložnom tvari (tablica 5) za cijelo razdoblje mjerenja prema starim i novim propisima uočljive su razlike u kategoriji kakvoće zraka 1998.i 2004. godine. Dok je prema staroj Uredbi na mjernim postajama Solaris i Vidici 1998. godine zrak bio III. kategorije kakvoće zraka, prema novoj Uredbi za isto mjerno razdoblje na postaji Solaris je II. kategorije kakvoće, a na postaji Vidici I. kategorije te također i 2004. godine na mjernoj postaji Vidici prelazi iz III. u I. kategoriju s obzirom na stupanj onečišćenosti zraka ukupnom taložnom tvari. Tijekom cijelog razdoblja mjerenja količine olova i kadmija u ukupnoj taložnoj tvari ni na jednoj mjernoj postaji nisu prelazile PV po starim propisima, odnosno GV po novim te je okolni zrak s obzirom na olovo i kadmij u ukupnoj taložnoj tvari bio I. kategorije kakvoće (tablice 6 i 7).
Do prelaska PV dolazilo je kod talija u ukupnoj taložnoj tvari povremeno na svim mjernim postajama te je tada okolni zrak s obzirom na talij u ukupnoj taložnoj tvari bio II. kategorije kakvoće.
Intezivnijom gradnjom tijekom 2001. godine (poznato je da je cement jedan od glavnih izvora onečišćenja talijem) (WHO, 1996) mogu se djelomično objasniti izmjerene vrijednosti talija. Tijekom 2003. i 2006. godine ni na jednoj mjernoj postaji nije dolazilo do prelaska PV pa je okolni zrak s obzirom na talij u ukupnoj taložnoj tvari bio neznatno onečišćen, na razini I. kategorije kakvoće (tablica 8). Prema novoj Uredbi također je dolazilo do prelaska GV te je okolni zrak bio II. kategorije na istim mjernim postajama za iste godine mjerenja. Može se zaključiti da je s obzirom na količinu talija u ukupnoj taložnoj tvari, prema novoj i staroj Uredbi, okolni zrak bio I. i II. kategorije kakvoće.

Tablica 5. Kategorizacija područja Šibenika s obzirom na stupanj onečišćenja zraka ukupnom taložnom tvari prema starim i novim propisima

Stari propisi			
Godine	**I kategorija C<PV**	**II kategorija PV<C<GV**	**III kategorija C>GV**
1998.			▲ ▼
1999.	▲ ● ▼ ■		
2000.	▲ ● ▼ ■		
2001.	▲ ● ▼ ■		
2002.	▲ ● ▼ ■		
2003.	▲ ● ▼ ■		
2004.	▲ ● ■		▼
2005.	▲ ● ▼ ■		
2006.	▲ ● ▼ ■		
Novi propisi			
Godine	**I kategorija C<GV**	**II kategorija GV<C<TV**	**III kategorija C>TV**
1998.	▼	▲	
1999.	▲ ● ▼ ■		
2000.	▲ ● ▼ ■		
2001.	▲ ● ▼ ■		
2002.	▲ ● ▼ ■		
2003.	▲ ● ▼ ■		
2004.	▲ ● ▼ ■		
2005.	▲ ● ▼ ■		
2006.	▲ ● ▼ ■		

▲ - Solaris ● - Ražine ▼ - Vidici ■ - Kornati

Tablica 6. Kategorizacija područja Šibenika s obzirom na stupanj onečišćenja zraka olovom u ukupnoj taložnoj tvari prema starim i novim propisima

Stari propisi			
Godine	**I kategorija C<PV**	**II kategorija PV<C<GV**	**III kategorija C>GV**
1998.	▲ ▼		
1999.	▲ ● ▼ ■		
2000.	▲ ● ▼ ■		

Stari propisi			
Godine	**I kategorija C<PV**	**II kategorija PV<C<GV**	**III kategorija C>GV**
2001.	▲ ● ▼ ■		
2002.	▲ ● ▼ ■		
2003.	▲ ● ▼ ■		
2004.	▲ ● ▼ ■		
2005.	▲ ● ▼ ■		
2006.	▲ ● ▼ ■		
Novi propisi			
Godine	**I kategorija C<GV**	**II kategorija GV<C<TV**	**III kategorija C>TV**
1998.	▲ ▼		
1999.	▲ ● ▼ ■		
2000.	▲ ● ▼ ■		
2001.	▲ ● ▼ ■		
2002.	▲ ● ▼ ■		
2003.	▲ ● ▼ ■		
2004.	▲ ● ▼ ■		
2005.	▲ ● ▼ ■		
2006.	▲ ● ▼ ■		

▲ - Solaris ● - Ražine ▼ - Vidici ■ - Kornati

Tablica 7. Kategorizacija područja Šibenika s obzirom na stupanj onečišćenja zraka kadmijem u ukupnoj taložnoj tvari prema starim i novim propisima

Stari propisi			
Godine	**I kategorija C<PV**	**II kategorija PV<C<GV**	**III kategorija C>GV**
1998.	▲ ▼		
1999.	▲ ● ▼ ■		
2000.	▲ ● ▼ ■		
2001.	▲ ● ▼ ■		
2002.	▲ ● ▼ ■		
2003.	▲ ● ▼ ■		

Stari propisi			
Godine	**I kategorija C<PV**	**II kategorija PV<C<GV**	**III kategorija C>GV**
2004.	▲ ● ▼ ■		
2005.	▲ ● ▼ ■		
2006.	▲ ● ▼ ■		
Novi propisi			
Godine	**I kategorija C<GV**	**II kategorija GV<C<TV**	**III kategorija C>TV**
1998.	▲ ▼		
1999.	▲ ● ▼ ■		
2000.	▲ ● ▼ ■		
2001.	▲ ● ▼ ■		
2002.	▲ ● ▼ ■		
2003.	▲ ● ▼ ■		
2004.	▲ ● ▼ ■		
2005.	▲ ● ▼ ■		
2006.	▲ ● ▼ ■		

▲ - Solaris ● - Ražine ▼ - Vidici ■ - Kornati

Tablica 8. Kategorizacija područja Šibenika s obzirom na stupanj onečišćenja zraka talijem u ukupnoj taložnoj tvari prema starim i novim propisima

Stari propisi			
Godine	**I kategorija C<PV**	**II kategorija PV<C<GV**	**III kategorija C>GV**
1998.		▲ ▼	
1999.	▲ ● ■	▼	
2000.	▲ ■	▼ ●	
2001.		▲ ● ▼ ■	
2002.	■	▲ ● ▼	
2003.	▲ ● ▼ ■		
2004.	▲ ● ■	▼	
2005.	■	▲ ● ▼	
2006.	▲ ● ▼ ■		

Novi propisi			
Godine	**I kategorija C<GV**	**II kategorija GV<C<TV**	**III kategorija C>TV**
1998.		▲ ▼	
1999.	▲ ● ■	▼	
2000.	▲ ■	▼ ●	
2001.		▲ ● ▼ ■	
2002.	■	▲ ● ▼	
2003.	▲ ● ▼ ■		
2004.	▲ ● ■	▼	
2005.	■	▲ ● ▼	
2006.	▲ ● ▼ ■		

▲ - Solaris ● - Ražine ▼ - Vidici ■ - Kornati

ZAKLJUČAK

Količine ukupne taložne tvari tijekom 9-godišnjeg razdoblja mjerenja samo su na na dvije mjerne postaje 1998. i jednoj mjernoj postaji 2004. godine prelazile graničnu vrijednost, a padajući trend je znakovit na svim mjernim postajama. Količine olova i kadmija u ukupnoj taložnoj tvari na svim mjernim postajama bile su niske i ispod preporučenih, odnosno graničnih vrijednosti po novoj Uredbi tijekom cijelog razdoblja mjerenja.

Količina talija u ukupnoj taložnoj tvari povremeno je na svim mjernim postajama bila viša od PV te je okolni zrak s obzirom na talij u ukupnoj taložnoj tvari bio II. kategorije kakvoće. Tijekom 2003. i 2006. godine to nije zabilježeno ni na jednoj mjernoj postaji te je okolni zrak s obzirom na talij u ukupnoj taložnoj tvari bio neznatno onečišćen, na razini I. kategorije kakvoće. Može se zaključiti da je okolni zrak s obzirom na količine talija u ukupnoj taložnoj tvari, prema novoj i staroj Uredbi, bio I. i II. kategorije kakvoće na istim mjernim postajama, za iste godine mjerenja.

Interpretacijom dobivenih rezultata svih parametara uočeno je da je nepostojanje tolerantne vrijednosti za ukupnu taložnu tvar i teške metale u njoj značajan nedostatak Uredbe iz 2005. godine.

LITERATURA

Kalinić N, Hršak J, Vađić V, Lambaša-Belak Ž, Mihelčić V i Perković B. 2005. Fluoride content in soil and vegetation, Bull Environ. Contam. Toxicol. Vol. 75, pp 157-162.

Lodge Jr, SP. (Ed). 1988. Methods of Air Sampling and Analysis, 3rd Ed, ISC Lewis, Chelsea MI, pp 440-445.

Noller BN, Bloom H, and Arnold AP. 1981, Technical report No. 3: Review of Dana on Heavy Metals in Ambient Air in Australia.

Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka, NN br. 101/1996.
Uredba o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku, NN 133/2005., str. 2467.
VDI Richtlinie 2119 Blatt 2, VDI-Handbuch Reinhaltung die Luft, 1972, 1-4.
WHO, Environmental Health Criteria 182, Thallium, Geneve ,1996.

PETI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '07
Zadar, 9-13. listopada 2007.

CAPPA

Avirović, G.[1], Šiklušić, S.[1], Živković, N.[1] i Leaković, S.[1]

IMISIJSKE KONCENTRACIJE SUMPOROVODIKA NA KUTINSKOM PODRUČJU

Sažetak: *Mjerenja koncentracija sumporovodika klasičnim poluautomatskim metodama u zraku grada Kutine provode se s kraćim prekidima od 1976. godine. Prosječne godišnje vrijednosti u razdoblju 1991. - 2006. g bile su manje od 1,8 μg/m³ tj. ispod granične vrijednosti. Vrijednosti imisijskih koncentracija sumporovodika su prekoračivale propisanu graničnu vrijednost (98-i percentil, C_{98}) u 1998.g. pa je za tu godinu, sukladno važećim propisima, kakvoća zraka kutinskog područja bila svrstana u III. kategoriju. Poduzete tehničko-tehnološke mjere u procesu proizvodnje čađe, najznačajnijeg industrijskog emitera sumporovodika na kutinskom području, rezultirale su prihvatljivom kakvoćom zraka grada Kutine za sumporovodik u razdoblju nakon 1998. g. Primjenom strožijih novopropisanih kriterija za ocjenu kakvoće zraka za sumporovodik, temeljem satnih koncentracija koje se mjere na državnoj mjernoj postaji od 2005. g., kutinsko područje ponovno je svrstano u III. kategoriju tj. u prekomjerno onečišćeno. U radu su prikazani trend srednjih godišnjih koncentracija sumporovodika utvrđenih klasičnim mjerenjima lokalne monitorinške mreže i rezultati automatskih mjerenja dobiveni na državnoj mjernoj postaji u 2005. i 2006.g. Analizirana je i povremena pojava prekoračenja graničnih i tolerantnih vrijednosti za sumporovodik u razdoblju od 01. siječnja do 08. srpnja 2007. g. Realizacija projekta spaljivanja otpadnih plinova proizvodnje čađe na baklji trajno će riješiti problem onečišćavanja zraka kutinskog područja sumporovodikom iz ovog industrijskog izvora.*

Ključne riječi: *sumporovodik, proizvodnja čađe, trend koncentracija, kakvoća zraka, kategorizacija kakvoće zraka*

HYDROGEN SULFIDE AIR CONCENTRATION OF KUTINA AREA

Abstract: *Measurements of hydrogen sulfide immission concentrations in Kutina area have been performed by clasical semi-automatic method with shorter interruptions since 1976. In 1991 to 2006 period the mean annual hydrogen sulfide concentrations were lower than 1,8 μg/m³ i.e. less than limit value. Values of hydrogen sulfide immission concentration exceeded the limit value (98th percentile-C_{98}) in 1998. According to Croatian regulation*

[1] G. Avirović, S. Šiklušić, N. Živković i S. Leaković, Petrokemija d.d. Tvornica gnojiva, Kutina, Hrvatska

air quality in Kutina area in this year was 3rd category. After 1998 acceptable air quality in Kutina area for hydrogen sulfide was achieved as a result of technological measures undertaken in carbon black process production to reduce hydrogen sulfide emission.
Air quality in Kutina area in 2005 based on hourly concentrations oh hydrogen sulfide measured at national measuring station and new legal air quality standards was 3rd category or excessively polluted area.
The paper present trend of mean annual hydrogen sulfide immission concentration determined at local monitoring network as well as results of automatic measurement performed at national measuring station in 2005 and 2006. Analysis of hourly measurement results for hydrogen sulfide for January to 8th July 2007 period that exceeded legal air quality standards is carried out.
Realization of project of tail gas combustion of carbon black production would finally remove problem with hydrogen sulfide pollution in Kutina area.

Keywords: *hydrogen sulfide, carbon black production; trend of concentrations, air quality, air quality categorization.*

UVOD

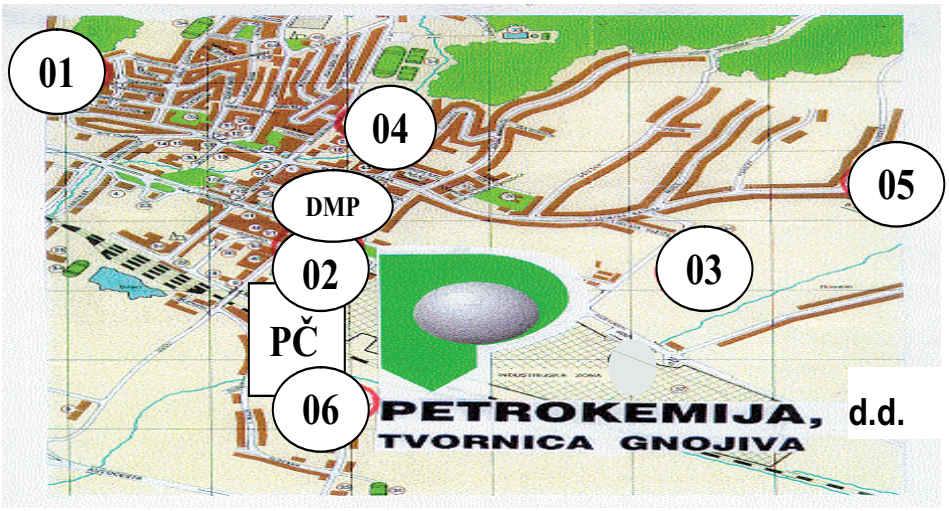
Petrokemija d.d. sa svojim osnovnim djelatnostima proizvodnje mineralnih gnojiva, čađe, proizvoda na bazi bentonitnih glina i sekundarnih proizvoda ima značajan utjecaj na kakvoću zraka grada Kutine.
U ukupnoj emisiji u zrak iz Petrokemije d.d. najzastupljeniji je staklenički plin, ugljikov dioksid (CO_2) s učešćem od 94%, zatim ugljikov monoksid (CO) 4,6% i ostala specifična onečišćenja 1,4% [KEO, 2006.]. U emisiji ostalih onečišćujućih tvari zastupljen je amonijak (NH_3) sa 32,3%, dušikov dioksid (NO_2) sa 21,3%, sumporov dioksid (SO_2) sa 27,1%, metan (CH_4) sa 10,7%, sumporovodik (H_2S) sa 2,4%, fluorovodik (HF) sa 0,1% te prašina sirovina i gotovih proizvoda sa oko 6,1%.
Poseban problem u onečišćavanju zraka kutinskog područja predstavljaju specifična onečišćenja kao npr. amonijak, fluoridi i sumporovodik. Najznačajniji izvor emisije sumporovodika u zrak kutinskog područja je proizvodnja čađe.
Otpadni plin iz reaktora u procesu proizvodnje čađe je nisko kalorični plin sa visokim sadržajem vlage, a sadrži vodik, okside ugljika (CO, CO_2), sumporovodik (H_2S) te u tragovima sumporov dioksid i okside dušika. Sastav otpadnog plina mijenja se ovisno o tipu proizvoda i sadržaju sumpora u sirovini (visoko aromatsko ulje). U procesu proizvodnje čađe Petrokemije d.d. reaktorski otpadni plinovi se za sada ne spaljuju iako je njihovo spaljivanje obveza prema nacionalnim propisima [Uredba, 2007.]. U mnogim državama spaljivanje otpadnog plina je standardni zahtjev obrade od kojega se izuzimaju izvanredne situacije, pokretanje, zaustavljanje procesa i razdoblje promjene tipa proizvoda iako ima postrojenja kojima je dozvoljeno kontinuirano ispuštanje otpadnog plina bez spaljivanja [Draft Reference Document on Best Avialable Techniques, 2006]. Spaljivanjem otpadnog plina u proizvodnji čađe riješit će se problem emisije sumporovodika ali će doći do povećanja emisije sumporovog dioksida i dušikovih oksida.
Temeljem izmjerenih imisijskih koncentracija donosi se ocjena o kakvoći zraka što je podloga u procesu donošenja potrebnih mjera poboljšanja stanja, zaštiti zdravlja stanovništva ali i u planiranju daljnjeg gospodarskog razvoja grada.

MONITORING KAKVOĆE ZRAKA GRADA KUTINE

Praćenje kakvoće zraka grada Kutine provodi se klasičnim mjerenjima od 1976.g., a od 2004.g. i automatskim kontinuiranim mjerenjima na državnoj mjernoj postaji (DMP) Kutina (http://zrak.mzopu.hr/) sukladno nacionalnom programu [Program, 2002]. Mjerne postaje za mjerenje kakvoće zraka uspostavljene 1980.godine proglašene su postajama lokalne monitorinške mreže na kojoj se provodi mjerenje imisijskih koncentracija općih (NO_2, SO_2, dim, ukupna taložna tvar-UTT) ali i za kutinsko područje specifičnih onečišćujućih tvari kao NH_3, H_2S i HF [Odluka, 2007.]. Program mjerenja prikazan je Tablicom 1., a prostorni raspored postaja Slikom 1.

Tablica 1. Program mjerenja kakvoće zraka-lokalna mreža grada Kutine

Oznaka	Lokacija mjerne postaje	*Onečišćujuća tvar*
01	Dom zdravlja	NH_3, NO_2, F^-, dim (čađa), UTT
02	Vatrogasni dom	NH_3, NO_2, F^-, SO_2, **H_2S**, dim (čađa), UTT
03	Meteorološki krug	NH_3, NO_2, F^-, dim (čađa), UTT
04	Dom športova	NH_3, NO_2, F^-, dim (čađa)
05	Vatrogasni dom-Husain	NH_3, NO_2, F^-, dim (čađa), UTT
06	Krč	NH_3, NO_2, F^-, SO_2, **H_2S**, dim (čađa), UTT

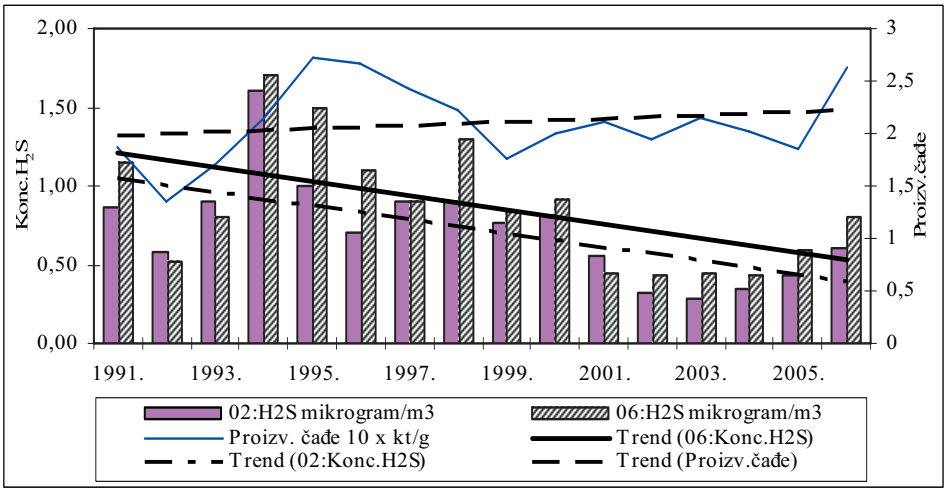


Slika 1. Raspored mjernih postaja za praćenje kakvoće zraka grada Kutine i lokacija proizvodnje čađe (PČ)

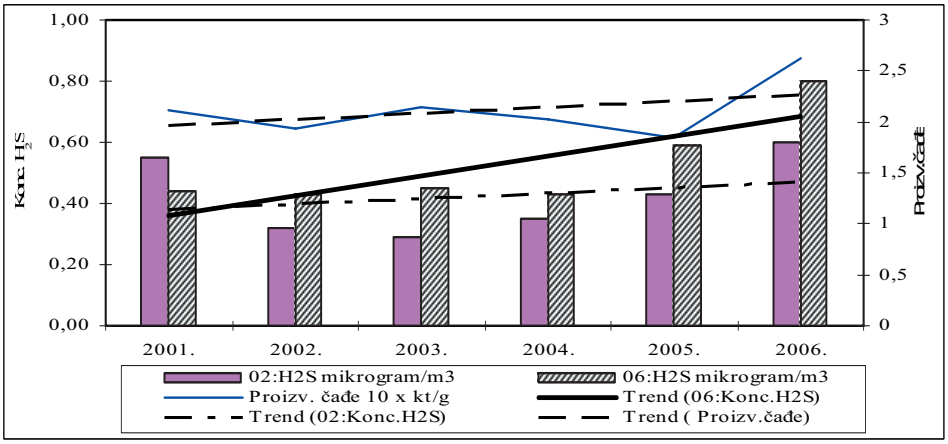
Na državnoj mjernoj postaji mjere se NO_2, SO_2, NH_3, H_2S, CO i lebdeće čestice - PM_{10}. Uzorkovanje sumporovodika u lokalnoj monitorinškoj mreži provodi se klasičnom poluautomatskom metodom 24-satnim prosisavanjem zraka kroz impregnirani filter papir. Koncentracija H_2S potom se određuje spektrofotometrijskom metodom [Vađić, 1977.].

KRETANJE KONCENTRACIJA SUMPOROVODIKA U ZRAKU GRADA KUTINE U RAZDOBLJU OD 1991. DO 2006. G.

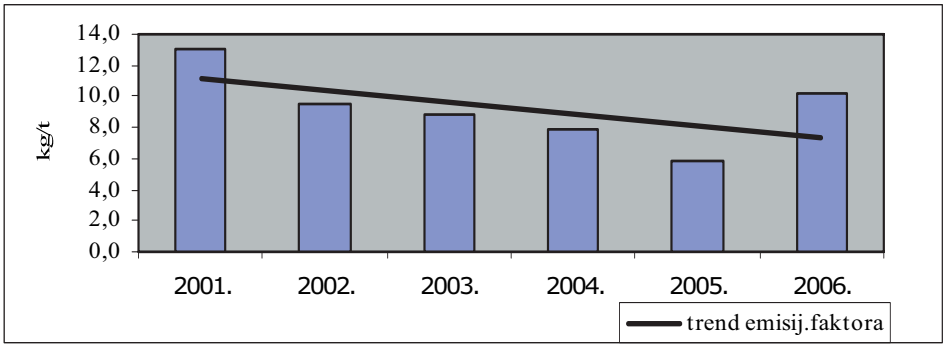
Trend imisijskih koncentracija H_2S po mjernim postajama u razdoblju od 1991. do 2006. g. bio je padajući dok je trend proizvodnje čađe u istom razdoblju bio rastući (Slika 2.). Vrijednosti srednjih godišnjih imisijskih koncentracija sumporovodika po mjernim postajama utvrđenih u razdoblju od 2001. do 2006. g. u odnosu na vrijednosti razdoblje 1991. do 2001.g. (Slika 2.) su bile znatno niže ali u oba slučaja ispod graničnih vrijednosti (GV). Međutim, trend imisijskih koncentracija za zadnjih šest godina je rastući i prati trend proizvodnje čađe (Slika 3.), a trend emisijskog faktora sumporovodika u proizvodnji čađe bio je padajući što govori o dobrom vođenju tehnološkog procesa (Slika 4.).



Slika 2. Srednje godišnje koncentracije sumporovodika za mjerne postaje "02" i "06" u zraku grada Kutina, godišnje proizvodnje čađe i trend za razdoblje 1991.-2006. (GV=2μg/m^3)



Slika 3. Srednje godišnje koncentracije sumporovodika za mjerne postaje "02 " i "06" u zraku grada Kutina, godišnje proizvodnje čađe i trend za razdoblje 2001.- 2006. (GV=2μg/m^3)



Slika 4. Kretanje emisijskog faktora sumporovodika u proizvodnji čađe Petrokemije d.d. u razdoblju od 2001. do 2006.g

KATEGORIZACIJA KAKVOĆE ZRAKA

Kategorizacija kakvoće zraka kutinskog područja za sumporovodik u razdoblju od 1996. do 2005.godine, primjenom tada važećih propisa, bila je I. kategorije (čist ili neznatno onečišćen zrak) odnosno II. kategorije (umjereno onečišćeni zrak) dok je III. kategorija zraka (prekomjerno onečišćen), bila utvrđena jedino u 1998.g. (Tablica 2.). Primjena kriterija "nove" Uredbe [Uredba, 2005] rezultirala je III. kategorijom kakvoće zraka kutinskog područja za sumporovodik ali samo temeljem satnih vrijednosti na državnoj mjernoj postaji (Tablica 3.) i to za relativno mali broj pojava prekoračenja tolerantnih 1-satnih vrijednosti npr. u 2006.g. 19 pojava 1-satnih prekoračenja [Petrokemija d.d., 2007]

Tablica 2. Kategorizacija kakvoće zraka za H_2S na području Grada Kutina po lokacijama mjernih postaja za razdoblje 1996. do 2005. g. prema "staroj" Uredbi [Uredba, 1996]

Godina	I kategorija C<PV	II kategorija PV<C<GV	III kategorija C > GV
1996.		02,06	
1997.		02,06	
1998.		02	06
1999.		02,06	
2001.		02,06	
2000.		02,06	
2002.		02,06	
2003.		02,06	
2004.		02,06	
2005.		DMP, 02,06	

Tablica 3. Kategorizacija kakvoće zraka za H_2S na području Grada Kutina po lokacijama mjernih postaja u 2005. g. i 2006. g. prema "novoj" Uredbi [Uredba, 2005]

Godina	I kategorija C<GV	II kategorija GV<C<TV	III kategorija C > TV
2005.	02,06		DMP*
2006.	02,06		DMP*

Legenda:
Oznake mjernih postaja prema izvještajima Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb: 02: Vatrogasni dom; 06: Krč; DMP: Državna mjerna postaja; C: Koncentracija; PV: Preporučena vrijednost; GV: Granična vrijednost kakvoće zraka; TV: Tolerantna vrijednost kakvoće zraka; *1- satne vrijednosti

ANALIZA PREKORAČENJA SATNIH GRANIČNIH (GV) I TOLERANTNIH VRIJEDNOSTI (TV) SUMPOROVODIKA U RAZDOBLJU 1.1.2007 - 8.7.2007. G.

Tijekom proteklih mjeseci 2007.g. (do zaključno 8. srpnja 2007. g.) prema mjerenjima državne mjerne postaje Kutina i nadalje su se povremeno pojavljivale satne koncentracije sumporovodika u zraku Kutine koje su prekoračivale TV (arhiva satnih koncentracija, http://zrak.mzopu.hr/). Pojave prekoračenja TV-1h i GV-1h za sumporovodik u razdoblju od 1.1.2007. do 8.7.2007. g. prikazane su Tablicom 4.

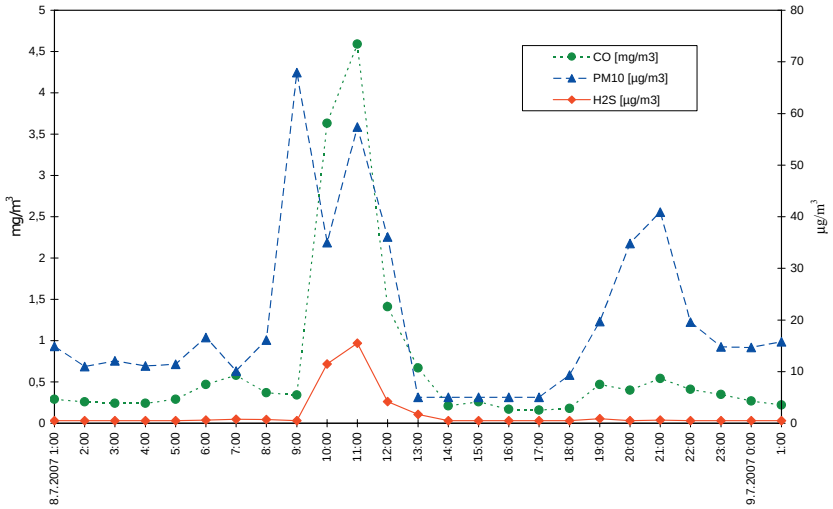
Analizom podataka utvrđeno je sljedeće:

- Najveći broj prekoračenja jednosatnih GV (7 slučaja) i TV (2 slučaja) bio je u travnju, a najveća 1-satna vrijednost od 15,5 $\mu g/m^3$ bila je utvrđena 8.7.2007. g. u 11:00 sati.
- Srednje dnevne vrijednosti nisu prekoračile graničnu vrijednost čak i u slučajevima pojave relativno visokih satnih vrijednosti koje se prekoračile granične odnosno tolerantne satne vrijednosti.
- Najčešća pojava prekoračenja bilježi se u prijepodnevnim satima (između 9 i 12 sati), a gotovo sve su utvrđene u vrijeme kada je preovladavo vjetar južnih smjerova što bi se obzirom na lokaciju postrojenja za proizvodnju čađe (PČ) u odnosu na državnu mjernu postaju (DMP) moglo dovesti u uzročno posljedičnu vezu (Slika 1.).
- Postaja je također u neposrednoj blizini prometnice te emisije iz prometa također doprinose imisijskim koncentracijama H_2S ali i koncentracijama CO i PM_{10} [Kourtidis, 2004]
- Pojave povišenih koncentracija sumporovodika prate povišenja koncentracija ugljik(II)oksida i čestica (PM_{10}) koje se istovremeno emitiraju iz proizvodnje čađe (Slika 5.)

Tablica 4. Analiza pojava koncentracija sumporovodika u zraku iznad satnih GV i TV prema mjerenjima državne mjerne postaje Kutina

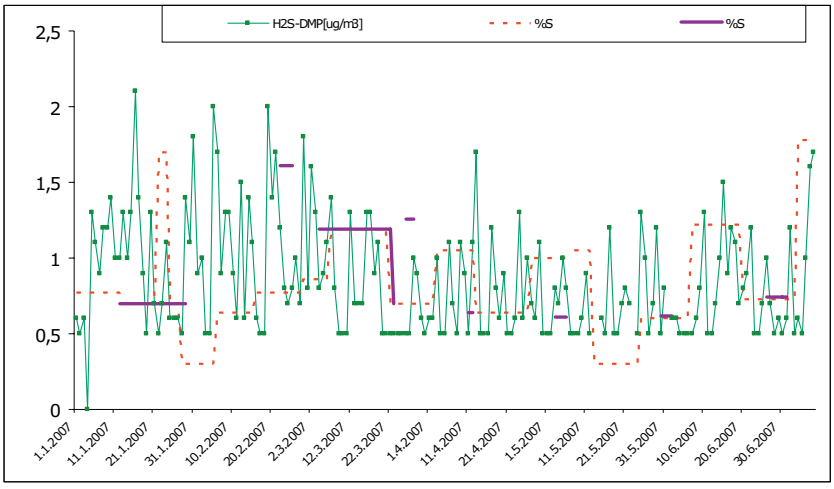
Mjesec - 2007. g.	Datum pojave	Cs-24h µg/m^3	Sat	Cs-1h µg/m^3	Vjetar		Broj sati iznad GV-1h	Broj sati iznad TV-1h
					brzina	*smjer*		
					m/s	*stup/smjer*		
Siječanj	15.1.07.	1,3	13:00	10,3	0,1	127,7 / JI	3	1
	31.1.07.	1,8	11:00	7,2	0,6	138,8 / JI		
			12:00	8,2	0,5	208,2 /JZ		
Veljača	5.2.07.	2,0	12:00	7,2	1,6	165,1 / J	3	0
	6.2.07.	1,7	14:00	7,5	2,0	178,9 / J		
	12.2.07.	1,5	20:00	8,8	1,9	172,6 / J		
Ožujak	2.3.07.	1,6	10:00	15,8	3,2	174,9 / J	2	1
	19.3.07.	1,1	10:00	7,5	2,6	159,1 / J		
Travanj	9.4.07.	1,1	11:00	9,00	0,4	206 / JZ	7	2
	13.4.07.	1,7	11:00	13,9	0,8	222,1 / JZ		
			12:00	7,7	0,6	124 / JI		
	17.4.07.	1,2	10:00	8,3	0,5	268,3 / Z		
	24.4.07.	1,3	10:00	9,1	0,4	184,9 / J		
	26.4.07.	1,0	10:00	8,4	0,6	228,2 / JZ		
	29.4.07.	1,1	10:00	11,5	0,3	220,8 / JZ		
Svibanj	17.5.07.	1,2	10:00	11	0,4	214,4 / JZ		
Lipanj	14.6.07.	1,0	9:00	8,2	0,6	205,4 / JZ	1	1
	17.6.07.	1,2	9:00	7,3	0,4	170,5 / J		
	18.6.07.	1,1	8:00	11,3	1,1	212 / JZ		
	22.6.07.	1,2	19:00	10,8	1,8	213,9 / JZ		
1.-8. srpanj	7.7.07.	1,6	10:00	7,9	0,9	172,8 / J	4	2
			11:00	8,0	0,5	256,3 / Z		
	8.7.07.	1,7	10:00	11,5	0,3	206,3 / JZ		
			11:00	15,5	0,5	177,2 / J		
GV (NN 133/05)-µg/m^3		5		7,0			7*	
TV (NN 133/05)-µg/m^3		n.d.		9,4			n.d	

Cs...srednja koncentracija; GV, TV ..granična vrijednost, tolerantna vrijednost; NN... Narodne novine; n.d. nije definirano; *... za razdoblje od jedne godine



Slika 5. Dnevni hod koncentracija H_2S, CO i PM_{10}

- Tehnološki parametri vođenja procesa proizvodnje čađe isključili su postojanje kratkotrajnih poremećaja koji bi rezultirali povećanim emisijama H_2S.
- U arhivi satnih podataka (http://zrak.mzopu.hr/) vidljivo je da svaka pojava nepovoljnog smjera vjetra iz južnog kvadranta nije uvijek bila i popraćena povećanim satnim imisijskim koncentracijama H_2S.
- Između sadržaja sumpora (% S) u korištenim uljnim sirovinama za proizvodnju čađe, što je u izravnoj vezi sa veličinom emisije H_2S iz proizvodnje čađe, i kretanja imisijskih koncentracija H_2S izmjerenih na DMP nije utvrđena značajnija korelacija izuzev u lipnju i promatranom razdoblju mjeseca srpnja 2007. g. (Slika 6.)



Slika 6. Kretanje dnevnih koncentracija sumporovodika izmjerenih na državnoj mjernoj postaji (µg/m^3) i sadržaja sumpora u uljnoj sirovi za proizvodnju čađe (%S) u razdoblju od 1.1.2007. do 8.7.2007.g.

ZAKLJUČCI I PREPORUKE

Kakvoća zraka kutinskog područja u 2005. i 2006. godini bila bi prema srednjim godišnjim i dnevnim vrijednostima prema važećoj Uredbi [Uredba, 2005] za sumporovodik I. kategorije. Manji broj pojava prekoračenja satnih tolerantnih vrijednosti svrstava ipak kutinsko područje u područje III. kategorije odnosno u prekomjerno onečišćeno.
U danima kada je utvrđeno i više pojava prekoračenja satnih TV srednje dnevne vrijednosti nisu prekoračile GV.
Proizvodnja čađe je dominantan, ali ne i jedini izvor emisije H_2S na kutinskom području.
Realizacijom projekta spaljivanja otpadnih plinova proizvodnje čađe (baklja) trajno će se riješiti onečišćavanje kutinskog područja sumporovodikom iz industrijskog izvora.
Do realizacije projekta "baklje" bilo bi dobro osigurati pristup 10-minutnim mjerenjima koncentracija sumporovodika, ugljik(II)oksida i čestica (PM_{10}) sa DMP – Kutina. Njihovo praćenja na postrojenju proizvodnje čađe omogućilo bi pravovremenu analizu tehnoloških parametara i eventualnog uzroka povećanih imisija.

LITERATURA

Draft Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals-Solids and Others industry, 2006, European IPPC Bureau

KEO. 2006. Katastar emisija u okoliš Petrokemije d.d.

Kourtidis K., et al., 2004, Substantial traffic emissions contribution to the global H_2S budget, *Geophysical Research Letters*. Vol. 31 (www.agu.org)

Odluka o određivanju lokacija postaja u lokalnoj mreži za praćenje kakvoće zraka na području grada Kutine, 2007, Službene novine Grada Kutina broj 4, str. 116

Petrokemija d.d., 2007, Kakvoća zraka na području djelovanja Petrokemije d.d – godišnji izvještaj

Program mjerenja kakvoće zraka u državnoj mreži za trajno praćenje kakvoće zraka, 2002, Nar.novine broj 43, str. 2133.

Uredba o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku, 2005., Nar. novine broj 133, str. 11154.

Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka, 1996., Nar. novine broj 101, str. 4198.

Uredba o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora, 2007, Nar.novine broj 21, str. 1675.

Vađić V., 1977. Prilog određivanju niskih koncentracija sumporovodika u zraku, Magistarski rad, Sveučilište u Zagrebu

PETI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '07
Zadar, 9-13. listopada 2007.

CAPPA

Čačković, M.[1], Vađić, V.[1], Šega, K.[1] i Bešlić, I.[1]

KVALITETA ZRAKA – SULFATI U LEBDEĆIM ČESTICAMA U ZRAKU ZAGREBA

Sažetak: *Povezanost između onečišćenja zraka, napose onečišćenja lebdećim česticama (LČ) i štetnih učinaka po zdravlje ljudi, smanjenja vidljivosti, erozivnog i korozivnog djelovanja na građevine, te štetnog djelovanja na životinjski i biljni svijet tema je mnogobrojnih istraživanja. Rezultati pokazuju da postoji bolja povezanost s frakcijama manjih veličina čestica i kiselih komponenti napose sulfata, stoga je mjerenje koncentracija frakcija čestica PM_{10} i $PM_{2,5}$ postalo uobičajeno u većini razvijenih zemalja svijeta, uključujući većinu zemalja Europe, te istiskuje i zamjenjuje mjerenje koncentracija i sastava ukupnih lebdećih čestica. S obzirom na to da su Uredbom o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka (N. N. 101, 1996.) bile propisane preporučene i granične vrijednosti samo za sulfate u ukupnim lebdećim česticama, pristupilo se prilagodbi nacionalnih propisa s važećim europskim standardima što je rezultiralo donošenjem Uredbe o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku (N. N. 133, 2005.), kojom su propisane granične vrijednosti za sulfate u PM_{10} frakciji čestica.*
U radu je dana ocjena kvalitete zraka s obzirom na onečišćenje zraka sulfatima u PM_{10} frakciji lebdećih čestica za razdoblje 1999. – 2006. godine.

Ključne riječi: *onečišćenje zraka, PM_{10}, sulfati, granična vrijednost*

AIR QUALITY – SULPHATE CONTENT IN PARTICULATE MATTER IN ZAGREB AIR

Abstract: *AAssociations between air pollution, especially particulate matter and different adverse health effects in humans, reduction of visibility and the soiling of buildings were the aim of numerous epidemiological studies. Even though significant association between total suspended particulate matter (TSP) and adverse health effects have been reported, much higher correlation levels were found for PM_{10} and $PM_{2,5}$ particle fractions and their constituents especially sulphates, their monitoring turned to be indispensable and routine procedure in developed countries. According that the national regulations Air Protection Act (OG No. 48/95), and Ordinance on Recommended and Limit Air Quality Values (OG No. 101/96), which defined recommended and limit values only for sulphates in TSP were*

[1] M. Čačković, V. Vađić, K. Šega i I. Bešlić, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb, Ksaverska c. 2

adopted, which resulted with new regulations Air Protection Act (OG No.178/04), and the Regulation on Limit Values of Pollutants in Ambient Air (OG No. 133/05), and limit values for sulphates in PM_{10} particle fraction.
This paper presents the air quality in Zagreb with respect to sulphate content in PM_{10} particle fraction in 1999 – 2006., with regard to the new regulations.

Keywords: *air pollution, PM_{10}, sulphates, limit value*

UVOD

Sulfati u zraku nastaju oksidacijom sumporova dioksida kao najraširenijeg općeg onečišćenja zraka koji u zrak dolazi kao produkt sagorijevanja fosilnih goriva (Brook, Wiebe, Woodhouse i dr., 1997, Wyers i Duyzer, 1997). Oksidacija SO_2 u zraku odvija se fotokemijski i katalitički i to: homogenim reakcijama u plinskoj fazi, heterogenim reakcijama u vodenim kapljicama i heterogenim reakcijama na lebdećim česticama (Khoeder, 2002). Oksidacija vodikova sulfida (H_2S) prisutnog u zraku također rezultira nastajanjem sulfata. Sulfati u zrak mogu dospjeti i emisijom dimnih plinova iz različitih tehnoloških procesa, kao i isparavanjem s površina mora. Prema podacima iz literature sulfati su uglavnom prisutni u sitnim česticama, odnosno u frakciji čestica $PM_{2,5}$ i čine najveći udio u masi čestica.
Istraživanja pokazuju da postoji povezanost između onečišćenja zraka lebdećim česticama i štetnih učinaka na zdravlje ljudi, smanjenja vidljivosti, erozivnog i korozivnog djelovanja na građevine, te štetnog djelovanja na životinjski i biljni svijet, pri čemu su veličina i kemijski sastav čestica važni čimbenici (Schwartz, 1994, Gamble i Lewis, 1996, Lippmann i Thurston, 1996, Harisson, Smith, Pio i dr., 1997, Levy, Hammit i Spengler, 1999, Lippmann i Thurston, 1996, Magari, Schwartz, Williams i dr., 2002). Kiselost aerosola jedan je od značajnijih čimbenika, a sulfati su najbolji surogat-pokazatelj za H^+ ione.
Određivanje sadržaja kiselih komponenti u lebdećim česticama u nas do kraja 1998. godine provođeno je uglavnom periodički i to u ukupnim lebdećim česticama. Analiziran je sadržaj sulfata (Gentilizza i Vađić, 1981, Gentilizza i Vađić, 1986), a rezultati pokazuju da prosječne godišnje vrijednosti masenih koncentracija nisu prelazile 20 $\mu g\ m^{-3}$.
Od kraja 1998. godine u nas se provode na jednoj mjernoj postaji kontinuirana usporedna mjerenja razina masenih koncentracija lebdećih čestica frakcija PM_{10} i $PM_{2,5}$, a time i sadržaja kiselih komponenti (klorida, nitrata i sulfata) u njima.
S obzirom da su prema Zakonu o zaštiti zraka (N. N. 48, 1995) i Uredbi o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka (N. N. 101, 1996) bile propisane preporučene i granične vrijednosti samo za sulfate u ukupnim lebdećim česticama, pristupilo se prilagodbi nacionalnih propisa s važećim europskim standardima što je rezultiralo donošenjem Zakona o zaštiti zraka (N. N. 178, 2004) i Uredbe o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku (N. N. 133, 2005), kojom su propisane granične vrijednosti za sulfate u PM_{10} frakciji čestica.
U radu je dana ocjena kvalitete zraka s obzirom na onečišćenje zraka sulfatima u PM_{10} frakciji lebdećih čestica za razdoblje 1999. – 2006. godine

MATERIJALI I METODE

Na mjernoj postaji smještenoj u sjevernom dijelu Zagreba uzorci čestica sakupljani su tijekom 24-satnih razdoblja od 1999. do 2006. godine. Uzorci čestica sakupljani su na membranske i kvarcne filtre uporabom impaktora, iz volumena od približno 100 m^3 zraka (Šega, 1999). Masena koncentracija čestica određena je gravimetrijski uporabom mikrovage Mettler Toledo MX 5. Nakon određivanja masene koncentracije čestica provedena je ultrazvučna ekstrakcija aniona iz čestica i odvajanje netopljivog dijela centrifugiranjem, a sadržaj u vodi topljivih sulfata određen je ionskom kromatografijom na uređaju DIONEX-DX 120.

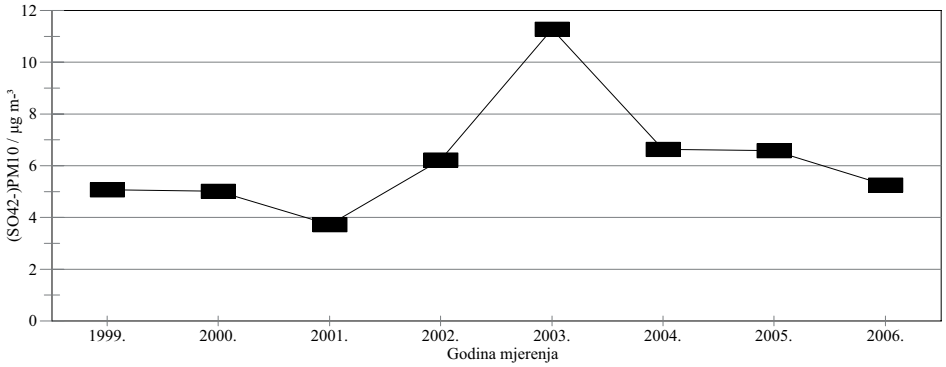
REZULTATI

Statistički parametri: broj uzoraka (N), obuhvat podataka (OP), srednja vrijednost (C_{sr}) standardna devijacija (STD), minimalna vrijednost (C_{min}), medijan (C_{50}), 95.percentil (C_{95}), 98.percentil (C_{98}) i maksimalna vrijednost (C_{max}) masenih koncentracija sulfata u PM_{10} frakciji čestica za svaku godinu mjerenja prikazani su u tablici 1.
Trend srednjih godišnjih koncentracija sulfata u PM_{10} frakciji čestica prikazan je na slici 1.
Učestalost pojavljivanja 24-satnih koncentracija sulfata u PM_{10} viših od granične vrijednosti GV prikazana je u tablici 2.
Kategorizacija područja s obzirom na stupanj onečišćenja zraka sulfatima u PM_{10} frakciji čestica tijekom mjernog razdoblja 1999. - 2006. prikazana je u tablici 3.

Tablica 1. Masene koncentracije sulfata (?g m^{-3}) u frakciji lebdećih čestica $PM_{10.}$

Mjerno razdoblje	N	OP (%)	C_{sr}	STD	C_{min}	C_{50}	C_{95}	C_{98}	C_{max}
1999.	281	76,98	5,07	4,01	0,49	3,90	11,01	18,69	30,22
2000.	366	100,00	5,01	3,94	0,37	4,16	10,10	11,69	28,94
2001.	365	100,00	3,72	3,01	0,19	2,96	7,41	9,93	20,22
2002.	365	100,00	6,22	4,70	0,88	4,91	14,43	21,29	35,53
2003.	359	98,36	11,28	7,55	0,50	9,52	22,41	27,91	49,85
2004.	357	97,81	6,63	4,94	0,81	5,38	17,16	22,22	38,48
2005.	364	99,73	6,58	6,43	0,42	4,75	12,96	15,46	57,20
2006.	363	99,45	5,25	5,57	0,48	3,77	9,29	11,58	44,01

(N) – broj uzoraka, (OP) – obuhvat podataka, (C_{sr}) – srednja vrijednost, (STD) – standardna devijacija, (C_{min}) – minimalna vrijednost, (C_{50}) – medijan, (C_{95}) – 95. percentil, (C_{98}) – 98.percentil, (C_{max}) – maksimalna vrijednost



Slika 1. Trend masenih koncentracija sulfata u PM_{10} frakciji čestica 1999. – 2006.

Tablica 2. Učestalost pojavljivanja visokih koncentracija sulfata u PM_{10} frakciji čestica (µg m^{-3}) u zraku tijekom mjernog razdoblja 1999. – 2006.

Mjerno razdoblje	**Učestalost pojavljivanja 24-satnih koncentracija sulfata u PM_{10} viših od GV (30 µg m^{-3}). GV ne smije biti prekoračena više od 7 puta tijekom kalendarske godine**	
	Broj dana	**%**
1999.	1	0,36
2000.	0	0,00
2001.	0	0,00
2002.	1	0,27
2003.	10	2,79
2004.	2	0,56
2005.	4	1,09
2006.	4	1,10

Tablica 3. Kategorizacija područja s obzirom na stupanj onečišćenja zraka sulfatima u PM_{10} frakciji čestica tijekom mjernog razdoblja 1999. - 2006.

Kritični pokazatelj	**Mjerno razdoblje**	**I kategorija C<GV**	**II kategorija GV<C<TV**	**III kategorija C>TV**
Sulfati u PM_{10}	**1999.**	+		
	2000.	+		
	2001.	+		
	2002	+		
	2003.		+	
	2004.	+		
	2005.	+		
	2006.	+		

DISKUSIJA

Rezultati mjerenja masenih koncentracija sulfata u PM_{10} frakciji čestica za razdoblje mjerenja od 1999. do 2006. godine statistički su obrađeni kako bi se mogla dati ocjena kvalitete zraka s obzirom na mjerena onečišćenja, a prema Uredbi o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku (N. N. 133, 2005). Iz rezultata je vidljivo da tijekom promatranog razdoblja mjerenja srednje godišnje vrijednosti masenih koncentracija sulfata u PM_{10} frakciji čestica nisu bile više od granične vrijednosti (20 μg m^{-3}) za godišnju vrijednost propisanu Uredbom (N. N. 133, 2005), a do prelaska GV (30 μg m^{-3}) za 24-satne vrijednosti došlo je tijekom godina 1999., 2002., 2004., 2005. i 2006. manje od 7 puta, odnosno tijekom 1 dana u 1999. i 2002., tijekom 2 dana u 2004. i 4 dana u 2005. i 2006. te je kvaliteta okolnog zraka s obzirom na sulfate u PM_{10} frakciji čestica bila I kategorije. Tijekom 2003. do prelaska GV (30 μg m^{-3}) za 24-satne vrijednosti došlo je više od 7 puta, odnosno tijekom 10 dana. S obzirom da je tijekom 2003. došlo do prekoračenja granične vrijednosti, a Uredba o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku ne propisuje tolerantnu vrijednost (TV) za mjerena onečišćenja, kvaliteta okolnog zraka s obzirom na onečišćenje sulfatima u PM_{10} frakciji čestica za 2003. godinu bila je II kategorije.

ZAKLJUČAK

Tijekom promatranog razdoblja mjerenja došlo je do prekoračenja granične vrijednosti za sulfate u PM_{10} frakciji čestica propisane Uredbom o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku (N. N. 133, 2005.), a tolerantna vrijednost (TV) za mjerena onečišćenja nije propisana, stoga se predlaže uskladiti postojeću Uredbu, a u svrhu što bolje mogućnosti ocjene kvalitete okolnog zraka s obzirom na onečišćenje sulfatima u PM_{10} frakciji čestica. S obzirom da Uredba o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku (N. N. 133, 2005.), propisuje graničnu vrijednost za frakciju čestica $PM_{2,5}$, a prema podacima iz literature i rezultata naših istraživanja odnosa masenih koncentracija sulfata između frakcija čestica PM_{10} i $PM_{2,5}$ (Čačković, Vađić, Šega, 2000, Čačković, Vađić, Šega i dr., 2005) vidljivo je da se gotovo cjelokupan sadržaj sulfata (87,6% do 93,5%) nalazi u frakciji čestica $PM_{2,5,}$ odnosno u respirabilnoj visoko rizičnoj frakciji lebdećih čestica, predlaže se uskladiti postojeću Uredbu i za sulfate u frakciji čestica $PM_{2,5}$, za koju je utvrđena bolja povezanost između masenih koncentracija i štetnih učinaka po zdravlje ljudi.

LITERATURA

Brook JR, Wiebe AH, Woodhouse SA, Andette CV, DannTF, Calagan S, Piechowski M, Dabek-Zlatorzynska E, Dloughy JF. 1997. Temporal and spatial relationships in fine particle strong acidity sulphate PM_{10} and $PM_{2,5}$ across multiple Canadian locations. Atmos. Environ. 32. pp 4223-4236.

Čačković M, Vađić V, Šega K. 2000. Sulphates, nitrates, and chlorides in particle fractions of different size. Arh. hig. rada toksikol. 51(2). pp 193-198.

Čačković M, Vađić V, Šega K, Bešlić I,. Sulfati, nitrati i kloridi u frakcijama čestica PM_{10} i $PM_{2,5}$ u zraku Zagreba. Zbornik radova Četvrti hrvatski znanstveno-stručni skup "Zaštita zraka '05", Zadar 2005., 167-174.

Gamble JF, Lewis RJ. 1996. Health and respirable particulate (PM_{10}) air pollution: A casual or statistical association. Environ Health Perspect 104: pp 838-850.

Gentilizza M, Vadjić V. 1981. Sulphur dioxide and sulphate in the air of two Zagreb suburban districts: Remetinec and Samobor. Arh. hig. rada toksikol. 32. pp 261-273.

Gentilizza M, Vadjić V. 1986. The relationship between the mass concentrations of sulphate and sulphur dioxide in air polluted with cement dust. Sci. Total Environ. 48. pp 231-237.

Harisson RM, Smith DJT, Pio CA, Castro LM. 1997. Comparative recoptor modelling study of airborne particulate pollutants in Birmingham (UK), Coimba (Portugal) and Lahore (Pakistan). Atmos Environ 32: pp3309-3321.

Kaneyasu N, Ohta S, and Murao N. 1995. Seasonal variation in the chemical composition of atmospheric aerosols and gaseous species in Sapporo, Japan. Atmos Environ 29: pp 1559-1568.

Khoder M I, 2002. Atmospheric conversion of sulfur dioxide to particulate sulfate and nitrogen dioxide to particulate nitrate and gaseous nitric acid in an urban area. Chemosphere 49: pp 675-684.

Levy JI, Hammit JK, and Spengler JD. 1999. Estimating the mortality impacts of particulate matter: what can be learned from between study variability. Environ Health Perspect 108: pp 109-117.

Lippmann M, and Thurston GD. 1996. Sulfate concentrations as an indicator of ambient particulate matter air pollution for health risk evaluation. J Expos Anal Environ Epidem 6: pp 123-146.

Magari SR, Schwartz J, Williams PL, Hauser R, Smith TJ, and Christiani DC. 2002. The Association of Particulate Air Metal Concentrations with Heart Rate Variability. Environ Health Perspect 110(9): pp 875-880.

Schwartz J. 1994. Air pollution and hospital admissions for elderly in Detroit, Michigan. American J Resp Crit Care Med 150: pp 648-655.

Šega K. 1999. Development and Assessment of PM_{10} and $PM_{2.5}$ Samplers. Procceedings of the Second Croatian Conference «Air Protection '99» pp 263-268. Šibenik, Croatia. Zagreb: Croatian Air Pollution Prevention Association.

Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka. 1996. Narodne novine br. 101.

Uredba o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku. 2005. Narodne novine br. 133.

Wyers GP, Duyzer JH. 1997. Micrometeorogical measurement of the dry deposition flux of sulphate and nitrate aerosols to coniferous forest. Atmos. Environ. 31. pp 333-343.

Zakon o zaštiti zraka. 1995. Narodne novine br. 48.

Zakon o zaštiti zraka. 2004. Narodne novine br. 174.

PETI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '07
Zadar, 9-13. listopada 2007.

Pehnec, G.[1], Vađić, V.[1] i Krmpotić, S.[2]

KATEGORIZACIJA ZRAKA U ZAGREBU S OBZIROM NA ONEČIŠĆENJE OZONOM – USPOREDBA STARIH I NOVIH PROPISA

Sažetak: *Prema Uredbi o ozonu u zraku donesenoj 2005. godine (NN 133/2005, str 2466) koja je donesena na temelju novog Zakona o zaštiti zraka (NN 178/2004, str. 3082) propisane su granične i tolerantne vrijednosti za koncentraciju ozona u zraku na temelju kojih se može provesti kategorizacija područja. Prema navedenoj Uredbi, za ozon je propisana granična vrijednost najviše dnevne osmosatne srednje vrijednosti, tolerantna vrijednost najviše dnevne osmosatne srednje vrijednosti te tolerantna vrijednost za vrijeme usrednjavanja 24 sata. Raniji propisi (Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka, NN 101/1996, str. 4198, Zakon o zaštiti zraka NN 48/1995, str. 1452) imali su propisane vrijednosti 98. percentila za vrijeme usrednjavanja 1 sat i 24 sata, ali nisu imali propisane vrijednosti za vrijeme usrednjavanja 8 sati. U ovom radu analizirani su rezultati mjerenja ozona tijekom cijele 2005. godine na dva mjerna mjesta u Zagrebu, smještenim u centru te u sjevernom dijelu grada. Mjerenja koncentracija ozona provedena su automatskim uređajima na temelju UV apsorpcije. Na oba mjerna mjesta provedena je kategorizacija područja s obzirom na onečišćenje ozonom, prema starim i novim propisima. Prema prijašnjoj Uredbi zrak je na obje mjerne postaje bio prve kategorije s obzirom na onečišćenje ozonom (čist ili neznatno onečišćen zrak). Prema novoj Uredbi o ozonu u zraku, kakvoća zraka u sjevernom dijelu kao i u centru grada bila je III. kategorije (prekomjerno onečišćen zrak).*

Ključne riječi: *granične vrijednosti, preporučene vrijednosti, tolerantne vrijednosti, uredba, zakon*

CATEGORIZATION OF AIR QUALITY IN ZAGREB WITH REGARD TO OZONE POLLUTION – THE COMPARISON OF OLD AND NEW REGULATIONS

Abstract: *According to the 2005 Ordinance on Ozone in the Air (NN 133/2005, p. 2466) and the new Air Protection Act (NN 178/2004, p 3082) the categorization of the area with*

[1] G. Pehnec i V. Vađić, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb, HRVATSKA
[2] S. Krmpotić, Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva RH, Zagreb, HRVATSKA

respect to ozone can be carried out on the basis of limit and tolerable values of ozone concentrations. According to the Ordinance, the following values are determined: limit value of the highest daily eight-hour average, tolerable value of the highest daily eight-hour average and tolerable value of 24-hour average. Earlier regulations (The Ordinance on Recommended and Limit Air Quality Values, NN 101/1996, p. 4198, Air Protection Act, NN 48/1995, p1452) defined recommended and limit values of 98th percentile for hourly and daily averages, but not for eight-hourly averages. This paper shows the results of ozone measurements from two measuring sites in Zagreb, placed in the center and in the northern part of the town. Measurements of ozone were provided over the whole 2005, using automatic devices based on UV absorption. Categorization of the area with respect to ozone pollution was carried out at both sites, according to the old and new regulations. According to the old Ordinance, at both measuring sites air quality was of the first category (clean air) while according to the new Ordinance on Ozone in the Air, air quality was of the third category at both sites (polluted air).

Keywords: *act, limit values, ordinance, recommended values, tolerant values*

UVOD

Ozon je sekundarno onečišćenje koje nastaje u fotokemijskim reakcijama dušikovih oksida, hlapivih organskih spojeva i ugljikova monoksida. Ozon štetno djeluje na ljudski organizam te može prouzročiti oslabljen vid, iritacije očiju, smanjen imunosustav, podraženost respiratornog trakta, nastajanje ili intenziviranje postojećih kroničnih bolesti pluća, te ostale zdravstvene učinke (WHO, 1987.; WHO, 2000.). Osim toga, kao jaki oksidans izaziva štete na materijalima i biljkama, te može smanjiti agronomsku produktivnost 5-15 % (WHO, 1987.).

U Zagrebu koncentracije ozona mjere se kontinuirano od 1999. godine na pet mjernih postaja smještenim u različitim dijelovima grada (Pehnec et al., 2003.) te od 2004. godine na postaji Zagreb-1 državne mreže za trajno praćenje kakvoće zraka (MZOPUG RH). Prema starom Zakonu o zaštiti zraka donesenom 1995.godine (Zakon, 1995.) te Uredbi o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka (Uredba, 1996.) za ozon su bile propisane preporučene i granične vrijednosti 98. percentila za vrijeme usrednjavanja 1 sat i 24 sata. Godine 2005. donesena je Uredba o ozonu u zraku (Uredba1, 2005.) te su sukladno novom Zakonu o zaštiti zraka (Zakon, 2004.) propisane granične i tolerantne vrijednosti za koncentraciju ozona u zraku na temelju kojih se može provesti kategorizacija područja. Prema navedenoj Uredbi, za ozon je propisana granična vrijednost najviše dnevne osmosatne srednje vrijednosti, tolerantna vrijednost najviše dnevne osmosatne srednje vrijednosti te tolerantna vrijednost za vrijeme usrednjavanja 24 sata.

Svrha ovog rada bila je na primjeru dvije mjerne postaje prikazati razlike koje nastaju kod kategorizacije područja prilikom primjene starih i novih propisa.

MATERIJALI I METODE

Koncentracije ozona mjerene su na dva mjerna mjesta u Zagrebu tijekom cijele 2005. godine. Jedno mjerno mjesto nalazilo se u sjevernom, stambenom dijelu grada s umjerenim

prometom (Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada) dok se drugo mjerno mjesto nalazilo u gusto naseljenom, prometnom centru grada (mjerna postaja MZOPUG 'Zagreb-1'). Na oba mjerna mjesta koncentracije ozona mjerene su automatskim uređajima HORIBA na temelju UV apsorpcije pri 254 nm.

REZULTATI

Na temelju prikupljenih podataka izračunati su 24-satni, 8-satni i satni prosjeci koncentracija ozona. U Tablici 1 prikazani su sumarni rezultati dnevnih (24-satnih) koncentracija ozona na obje mjerne postaje. Dnevni prosjeci koncentracija ozona kretali su se od 11 μg/m^3 do 168 μg/m^3 u sjevernom dijelu grada te od 8 μg/m^3 do 122 μg/m^3 u centru grada. Tablica 2 prikazuje sumarne rezultate satnih prosjeka dobivene na oba mjerna mjesta. Satne koncentracije ozona kretale su se od 0 μg/m^3 do 296 μg/m^3 u sjevernom dijelu grada te od 0 μg/m^3 do 183 μg/m^3 u centru grada. Na oba mjerna mjesta također je izračunat broj dana kada je najviši osmosatni pomični prosjek prelazio 120 μg/m^3 (tablica 3). Tijekom 2005. godine ta je vrijednost bila prekoračena 33 dana u centru grada, te 36 dana u sjevernom dijelu grada.

Tablica 1. Sumarni rezultati dnevnih koncentracija ozona (μg/m^3) na mjernim postajama u sjevernom dijelu grada te u centru grada tijekom 2005. godine

Mjerno mjesto	N	C_{min}	C	C_{98}	C_{max}	N>110	N>150
Sjever	343	11	42	108	168	4	2
Centar	358	8	48	102	122	2	0

N – broj uzoraka
C_{min} – najmanja vrijednost
C – srednja vrijednost
C_{98} – vrijednost 98. precentila
C_{max} – najviša vrijednost
N>110 – broj dana kada je dnevna koncentracija ozona bila viša od 110 μg/m^3
N>150 – broj dana kada je dnevna koncentracija ozona bila viša od 150 μg/m^3

Tablica 2. Sumarni rezultati satnih koncentracija ozona na mjernim postajama u sjevernom dijelu grada te u centru grada tijekom 2005. godine

Mjerno mjesto	N	C_{min}	C	C_{98}	C_{max}	N>180	N>240
Sjever	8131	0	43	143	296	55	12
Centar	8480	0	48	131	183	2	-

N – broj uzoraka
C_{min} – najmanja vrijednost
C – srednja vrijednost
C_{98} – vrijednost 98. precentila
C_{max} – najviša vrijednost
N>180 – broj dana kada je dnevna koncentracija ozona bila viša od 180 μg/m^3
N>240 – broj dana kada je dnevna koncentracija ozona bila viša od 240 μg/m^3

Tablica 3. Broj dana kada je najviša dnevna osmosatna vrijednost prelazila 120 μg/m^3

Mjerno mjesto	N>120
Sjever	36
Centar	33

N>120 - broj dana kada je najviša dnevna osmosatna vrijednost prelazila 120 μg/m^3

DISKUSIJA

Prema starom Zakonu o zaštiti zraka (Zakon, 1995.) i Uredbi o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka (Uredba, 1996.) donesenim u Hrvatskoj 1995. i 1996. godine, bile su propisane vrijednosti koje su služile za ocjenu kakvoće zraka. Zakon je predviđao vrijednosti na dvije razine, preporučene (PV) i granične (GV), na temelju kojih se određeno područje svrstavalo u kategorije po stupnju onečišćenosti zraka. Usporedbom rezultata dobivenih mjerenjem u razdoblju od najmanje godinu dana s PV i GV, područja su se se po stupnju onečišćenosti svrstavala u tri kategorije:
I. kategorija - čisti ili neznatno onečišćeni zrak (PV nisu prekoračene)
II. kategorija - umjereno onečišćen zrak (prekoračene su PV, ali nisu prekoračene GV)
III. kategorija - prekomjerno onečišćen zrak (prekoračene su GV).
Za ozon je Uredbom bila propisana preporučena vrijednost 98. percentila (PV_{98}) od 110 μg/m^3 za 24-satno vrijeme usrednjavanja i razdoblje praćenja od godine dana. To je značilo da, ako je zrak I. kategorije, tijekom jedne godine praćenja 24-satni prosjek koncentracija ozona smije prijeći 110 μg/m^3 samo u 2 % dana (7 dana od 365). Granična vrijednost 98. percentila (GV_{98}) za vrijeme usrednjavanja 24 sata iznosila je 150 μg/m^3, a za vrijeme usrednjavanja od 1 sata bila je propisana GV_{98} od 180 μg/m^3 (tablica 4).

Tablica 4. Preporučene (PV) i granične (GV) vrijednosti kakvoće zraka za ozon (μg/m^3) prema Uredbi o preporučenim i graničnim vrijednostima iz 1996. godine

Razdoblje praćenja	PV_{98}	GV_{98}	Vrijeme usrednjavanja
1 godina	110	150	24 sata
	-	180	1 sat

Prema podacima iz tablice 1 može se vidjeti da u centru grada kao i u sjevernom dijelu grada vrijednost 98. precentila za vrijeme usrednjavanja 24 sata nije prelazila preporučenu vrijednost PV_{98} (tablica 4) prema staroj Uredbi, premda su povremeno zabilježene vrijednosti više od 110 μg/m^3, a u sjevernom dijelu grada dva dana bilo je prekoračeno 150 μg/m^3. Za vrijeme usrednjavanja od 1 sata također niti na jednoj postaji nije bila prekoračena granična vrijednost 98. precentila (tablica 2) od 180 μg/m^3. To znači da je prema starim propisima na oba mjesta zrak bio I. kategorije s obzirom na onečišćenje ozonom, tj. čisti ili neznatno onečišćen zrak.
Novi Zakon o zaštiti zraka (Zakon, 2004.) donesen 2004. godine, prema razinama onečišćenosti s obzirom na propisane granične vrijednosti i tolerantne vrijednosti, utvrđuje sljedeće kategorije kakvoće zraka:

I. kategorija - čisti ili neznatno onečišćen zrak - nisu prekoračene granične vrijednosti kakvoće zraka (GV) niti za jednu onečišćujuću tvar

II. kategorija - umjereno onečišćen zrak - prekoračene su (GV) za jednu ili više onečišćujućih tvari, a nisu prekoračene tolerantne vrijednosti (TV) za jednu ili više onečišćujućih tvari)

III. kategorija - prekomjerno onečišćen zrak - prekoračene su tolerantne vrijednosti (TV) za jednu ili više onečišćujućih tvari

Granična vrijednost, GV - koncentracija ozona u zraku ispod koje se, prema sadašnjim znanstvenim saznanjima, ne očekuju izravni štetni učinci na zdravlje ljudi i/ili okoliš u cjelini. Ovaj cilj treba postići dugoročno, osim tamo gdje se ne može postići razmjernim mjerama, kako bi se osigurala učinkovita zaštita zdravlja ljudi i okoliša;
Tolerantna vrijednost, TV - razina utvrđena s ciljem dugoročnog otklanjanja mogućnosti štetnih učinaka na ljudsko zdravlje i/ili okoliš u cjelini i koju, gdje je to moguće, treba postići u utvrđenom roku; tolerantna vrijednost dobije se ako se GV uveća za razinu tolerancije.
Granične i tolerantne vrijednosti propisane Uredbom o ozonu u zraku (Uredba1, 2005.) prikazane su u tablicama 5 i 6.

Tablica 5. Tolerantne vrijednosti (ciljne vrijednosti) za ozon

CILJ	VRIJEME USREDNJAVANJA	TOLERANTNA VRIJEDNOST (CILJNA VRIJEDNOST)	DATUM DOSEZANJA TOLERANTNE VRIJEDNOSTI (CILJNE VRIJEDNOSTI)
Zaštita zdravlja ljudi	Najviša dnevna osmosatna srednja vrijednost *	120 μg/m^3 ne smije se prekoračiti više od 25 dana po kalendarskoj godini, usrednjeno na tri godine	2010
Zaštita zdravlja ljudi	Srednja dnevna vrijednost (0-24h)	110 μg/m^3 ne smije se prekoračiti više od 7 puta po kaledarskoj godini	2010

*Najviša dnevna osmosatna srednja vrijednost koncentracije bira se ispitivanjem osmosatnih pomičnih srednjih vrijednosti, izračunatih iz podataka dobivenih po satu i ažuriranih svaki sat. Svaka tako izračunata osmosatna srednja vrijednost pripisuje se danu na koji završava, tj. prvo razdoblje izračuna za bilo koji dan bit će razdoblje od 17:00 sati prethodnoga dana do 01:00 sat toga dana; zadnje razdoblje izračuna za bilo koji dan bit će razdoblje od 16:00 sati do 24:00 toga dana.

Tablica 6. Granične vrijednosti (dugoročni ciljevi) za ozon

CILJ	VRIJEME USREDNJAVANJA	GRANIČNA VRIJEDNOST	DATUM DOSEZANJA DUGOROČNOG CILJA
Zaštita zdravlja ljudi	Najviša dnevna osmosatna srednja vrijednost unutar kalendarske godine	120 μg/m^3	–

Uredba o ozonu u zraku definira pojam granične i tolerantne vrijednosti na drugačijii način od Zakona o zaštiti zraka iz 2004. godine (Zakon, 2004.) i Uredbe o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku (Uredba2, 2005.) te izjednačuje pojmove tolerantna i ciljna vrijednost. Nadalje, u novoj Uredbi o ozonu u zraku propisane su granične i tolerantne vrijednosti za vrijeme usrednjavanja od 8 sati. Međutim, za vrijeme usrednjavanja 24 sata postoji samo tolerantna ali ne i granična vrijednost, što znači da Uredbom nije zadan kriterij kojim bi se kakvoća zraka svrstala iz prve u drugu kategoriju. Prema Uredbi, ako je tolerantna vrijednost za vrijeme usrednjavanja 24-sata (110 μg/m^3) prekoračena više od sedam puta zrak je treće kategorije. Budući da Uredbom o ozonu nije propisana granična vrijenost za vrijeme usrednjavanja 24 sata, uzima se da je zrak II. kategorije ako je 110 μg/m^3 prekoračeno samo jednom tijekom godine. Prema tome, s obzirom na vrijeme usrednjavanja 24 sata na mjernom mjestu u centru i u sjevernom dijelu grada (tablica 1), prema novim propisima zrak bi bio druge a ne prve kategorije, jer je 110 μg/m^3 prekoračeno 2 puta u centru te 4 puta u sjevernom dijelu grada. Za vrijeme usrednjavanja 1 sat ovom Uredbom nisu propisane nikakve vrijednosti, već je to propisano Uredbom o kritičnim razinama onečišćujućih tvari u zraku (Uredba3, 2005.). Upozoravajuća razina za ozon je 180 μg/m^3 što odgovara prijašnjoj graničnoj vrijednosti GV_{98} (tablica 4). Kritična razina za ozon je 240 μg/m^3 a prekoračenje kritične razine mora se mjeriti ili predviđati za tri uzastopna sata. Novom Uredbom o ozonu propisane su granične i tolerantne vrijednosti za vrijeme usrednjavanja 8 sati, što u ranijim propisima nije postojalo (tablice 5 i 6). Ako je osmosatni pomični prosjek prekoračio 120 μg/m^3 samo jedan dan tijekom kalendarske godine, zrak je II. kategorije, a ako je prekoračeno više od 25 dana tijekom godine zrak je treće kategorije. Najviši osmosatni pomični prosjek bio je viši od 120 μg/m^3 ukupno tijekom 33 dana u centru grada, te 36 dana u sjevernom dijelu grada (tablica 3) što znači da je na oba mjesta zrak bio III. kategorije s obzirom na onečišćenje ozonom (tablica 7).

Tablica 7. Kategorizacija zraka u Zagrebu s obzirom na onečišćenje ozonom prema starim i novim zakonskim propisima

	I. kategorija	II. kategorija	III. kategorija
Stara Uredba	●■		
Nova Uredba			●■

● – sjever; ■ – centar

ZAKLJUČAK

Donošenjem novih propisa vezanih uz kategorizaciju područja s obzirom na onečišćenje ozonom došlo je do značajne promjene u tumačenju istih rezultata. Prema starim propisima zrak je tijekom 2005. godine na obje mjerne postaje smještenim u centru i u sjevernom dijelu Zagreba bio I. kategorije (čisti ili neznatno onečišćen zrak). Prema novim propisima, zrak je na obje mjerne postaje bio III. kategorije (prekomjerno onečišćen zrak). Do ove razlike došlo je zbog uvođenja graničnih i tolerantnih vrijednosti za 8 satne pomične prosjeke kao i zbog svrstavanja 24 satnog prosjeka od 110 $\mu g/m^3$ u tolerantnu a ne graničnu vrijednost.

LITERATURA

MZOPUG RH, http://zrak.mzopu.hr/glavni.asp.

Pehnec G, Vađić V and Hršak J. 2005. Measurements of ozone concentrations in Zagreb. *Environmental Monitoring & Assessment*. Vol. 105, pp 165-74.

Uredba. 1996. Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka, *Narodne Novine* 101/1996, str. 4198.

Uredba1. 2005. Uredba o ozonu u zraku, *Narodne novine* 133/05, str. 2466

Uredba2. 2005. Uredba o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku, *Narodne novine* 133/05, str. 2467.

Uredba3. 2005. Uredba o kritičnim razinama onečišćujućih tvari u zraku, *Narodne novine* 133/05, str. 2468.

WHO. 1987. Ozone and other photochemical oxidants. *Air Quality Guidelines for Europe NO.23*. Copenhagen: WHO, pp 315-326.

WHO. 2000. *Guidelines for Air Quality*, Geneva: WHO.

Zakon. 1995. Zakon zaštiti zraka, *Narodne novine* 48/1995, str.1452.

Zakon. 2004. Zakon o zaštiti zraka, *Narodne novine* 178/04, str. 3082

PETI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '07
Zadar, 9-13. listopada 2007.

CAPPA

Vasiljević, R.[1], Mihaljinec, M.[1] i Vulinović, S.[1]

OPAŽANJE KAKVOĆE ZRAKA U OKVIRU PROJEKTA MONITORING PRI SANACIJI ODLAGALIŠTA JAKUŠEVEC U VREMENSKOM RAZDOBLJU OD 2001. DO 2005. GODINE

Sažetak: *U članku su prezentirani rezultati praćenja kakvoće zraka u vremenskom razdoblju od 2001. do 2005. godine od strane ECOINA-e na tri mjerne postaje locirane u trokutnom rasporedu oko odlagališta otpada "Prudinec/Jakuševec". Pokazatelji praćeni automatskim analizatorima su: vodikov sulfid (H_2S), merkaptani, amonijak (NH_3), sumporov dioksid (SO_2), dušikov dioksid (NO_2) i lebdeće čestice. Dobiveni rezultati su grafički prezentirani kao srednje godišnje vrijednosti, te je izvršena kategorizacija područja s obzirom na stupanj onečišćenosti zraka u skladu sa hrvatskim zakonima.*

Ključne riječi: *Mjerna postaja, automatski analizator, odlagalište, kvaliteta zraka, dominantno onečišćenje.*

MONITORING OF AIR QUALITY IN THE FRAMEWORK OF THE MONITORING PROJECT WITH REMEDIATION OF THE JAKUŠEVEC DUMPSITE IN TIME PERIOD FROM 2001. TO 2005.

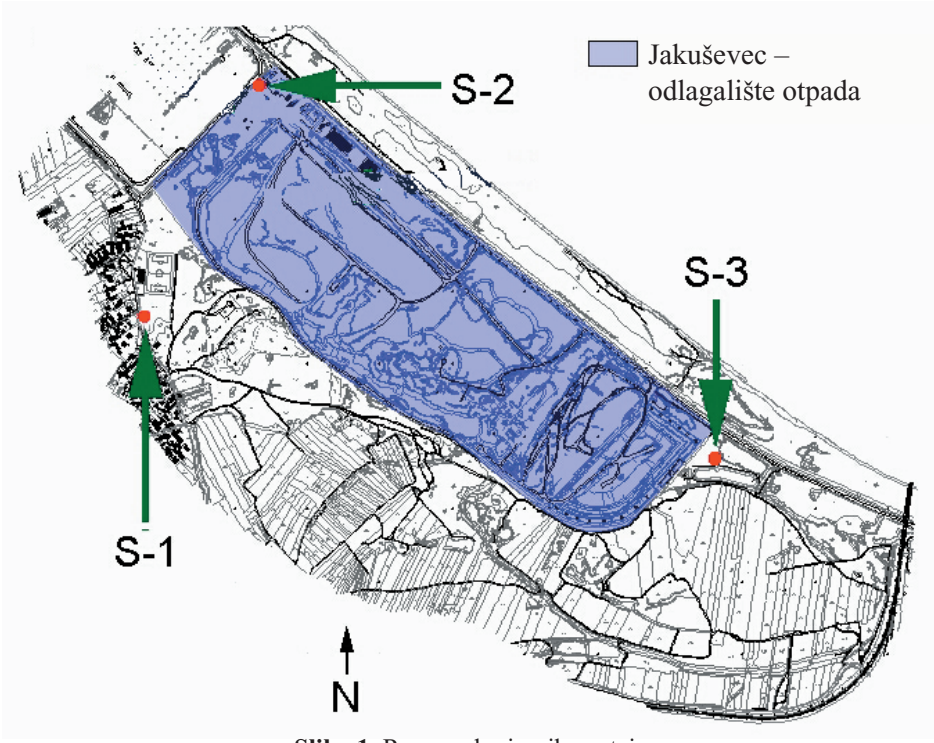
Abstract: *Results of air quality monitoring during the time period from 2001 to 2005 on three measuring stations, that are located in triangle disposition around "Prudinec/Jakuševec" dumpsite, are presented in the article. Indicators measured with automatic analysers are: hydrogen sulphide (H_2S), mecaptans, ammonia (NH_3), sulphur dioxide (SO_2), nitrogen dioxide (NO_2) and flowing particles. Obtained results are presented in graphs as average annual values, considering air pollution area categorization was done in accordance to Croatian law.*

Keywords: *Measuring station, automatic analyser, dumpsite, air quality, dominant pollution.*

[1] R. Vasiljević, M Mihaljinec i S. Vulinović, ECOINA d.o.o. Zagreb, SR Njemačke 10

UVOD

U sklopu projekta sanacije odlagališta "Prudinec /Jakuševec" predviđeno je mjerenje kakvoće zraka u neposrednoj okolini odlagališta. Opažanje kakvoće zraka vrši se na tri mjerne postaje koje su postavljene u trokutni raspored oko odlagališta (Slika 1). Sve tri mjerne postaje sadržavaju online analizatore za kontinuirano mjerenje sljedećih parametara: vodikov sulfid (H_2S), merkaptani, amonijak (NH_3), sumporov dioksid (SO_2), dušikov dioksid (NO_2) i lebdeće čestice. U ovom radu su prikazani rezultati praćenja kakvoće zraka s obzirom na parametre koji su praćeni automatskim analizatorima od 2001. do 2005. godine. Osim automatskih analizatora, svaka mjerna postaja sadrži i opremu za uzorkovanje metala u lebdećim česticama, žive, ukupne taložne tvari, te opremu za uzorkovanje fluorida i klorida. Ovi pokazatelji su praćeni od strane Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada, Jedinice za higijenu okoline.



Slika 1. Raspored mjernih postaja

OPREMA I PRIBOR

Tri mjerne postaje u kojima su smješteni analizatori za praćenje, jednake su po veličini, dizajnu i opremljenosti. Svaka postaja opremljena je klimatizacijom i grijanjem, električnom instalacijom te sistemom za uzorkovanje zraka. Sistem za uzorkovanje zraka sastoji se od borsilikatnog stakla s vanjskom zaštitnom pokrovnom cijevi i poklopcem za kišu od nehrđajućeg čelika. Uzorak se neprekidno uvlači pomoću ventilatora. Svaki pojedini analizator (SO_2, NO_X, H_2S, TRS, NH_3 i TEOM) uzima svoj uzorak odvojenim kanalima

iz glavnog ulaza. Tehničko rješenje sistema za uzorkovanje napravljeno je prema ÖNORM 5852. Uzorkovanje se vrši kontinuirano.

REZULTATI MJERENJA

Prema Zakonu o zaštiti zraka (NN 48/95) i Uredbi o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka (NN 101/96, NN 2/97) uvedene su dvije razine graničnih onečišćenja: Preporučene vrijednost (PV) i Granične vrijednosti (GV). Preporučene i granične vrijednosti služe kao osnova za ocjenu kakvoće zraka, svrstavanje područja u kategorije prema razini onečišćenja zraka i upravljanje kakvoćom zraka. Rezultati mjerenja su bili obrađeni i prezentirani u godišnjim izvješćima za 2001. [1], 2002. [2], 2003. [3], 2004. [4] i 2005. [5] godinu.

1. Amonijak – NH_3

Amonijak je bio praćen u vremenskom razdoblju od siječnja 2001. g. do lipnja 2005. godine. Tijekom promatranog razdoblja koncentracije amonijaka na sve tri mjerne postaje su bile ispod preporučene vrijednosti (PV = 30 $\mu g/m^3$). Zrak je s obzirom na amonijak, na sve tri mjerne postaje bio I kategorije kakvoće. Iako mjerene vrijednosti pokazuju trend opadanja koncentracije, kategorizaciju za 2005. godinu treba uzeti uvjetno zato što je razdoblje mjerenja bili duplo kraće (181 dan) od propisanog zakonom (365 dana).

2. Vodikov sulfid – H_2S

Prekoračenje srednje godišnje koncentracije vodikovog sulfida iznad granične vrijednosti (GV = 2 $\mu g/m^3$) zabilježeno je na postaji S2 u 2001., te na postajama S1 i S2 u 2003. godini. Ostale vrijednosti su bile ispod granične vrijednosti (Slika 2). Potrebno je napomenuti da je prema uredbi o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka (NN 101/96), za vodikov sulfid mjerodavna granica mirisa, te se vrijednost daje samo na razini granične vrijednosti od 2 $\mu g/m^3$.

3. Dušikov dioksid – NO_2

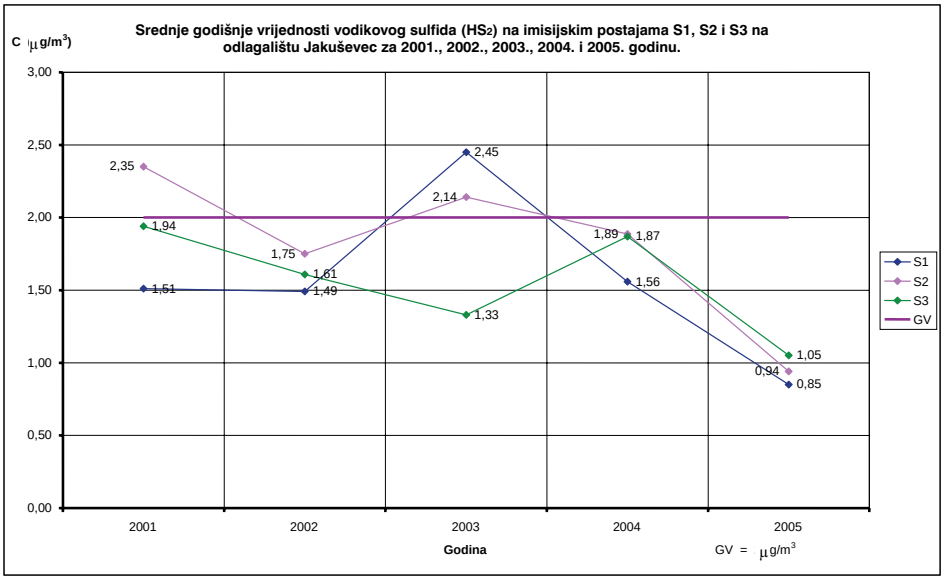
Tijekom promatranog razdoblja koncentracije dušikovog dioksida na sve tri mjerne postaje su bile ispod preporučene vrijednosti (PV = 40 $\mu g/m^3$). Tijekom promatranog razdoblja mjerene vrijednosti pokazuju trend opadanja koncentracije.

4. Sumporov dioksid – SO_2

Tijekom promatranog razdoblja koncentracije sumporovog dioksida na sve tri mjerne postaje su bile ispod preporučene vrijednosti (PV = 50 $\mu g/m^3$). Tijekom promatranog razdoblja mjerene vrijednosti pokazuju mali porast koncentracije.

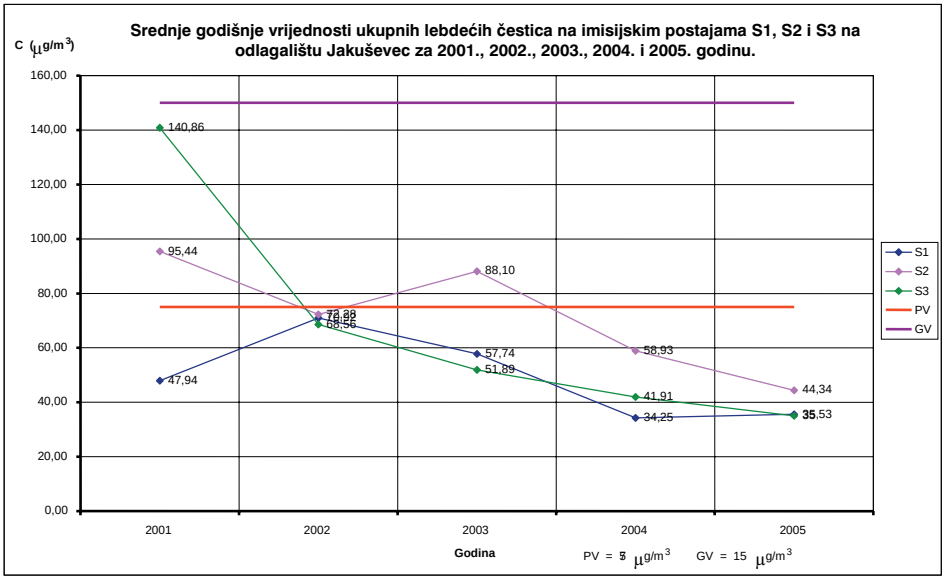
5. Ukupne lebdeće čestice

Srednje godišnje koncentracije lebdećih čestica iznad preporučene vrijednosti (PV = 75 $\mu g/m^3$) su bile zabilježene 2001. godine na mjernim postajama S2 i S3, te 2003. godine na



Slika 2. Grafički prikaz srednjih godišnjih vrijednosti koncentracije vodikovog sulfida na imisijskim postajama S1, S2 i S3.

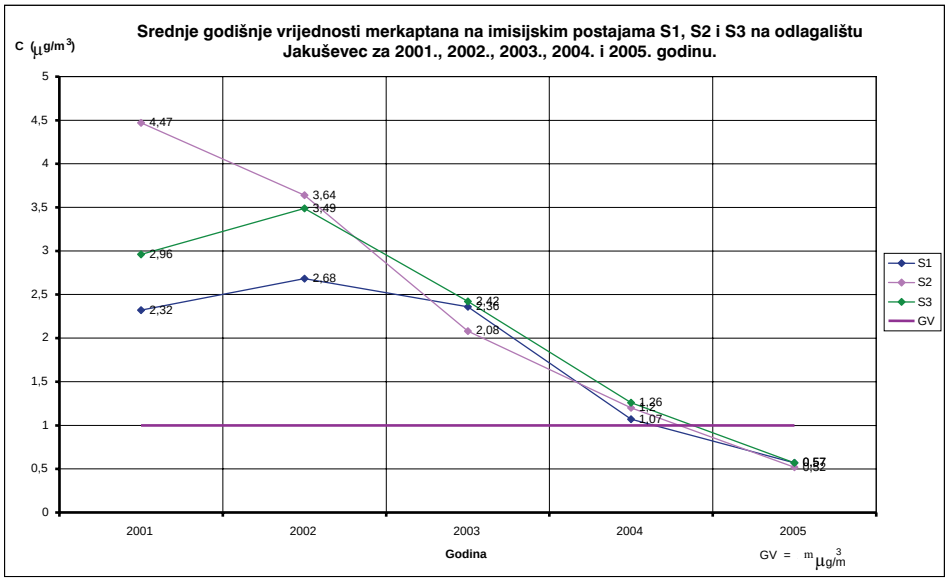
mjernoj postaji S2. Tijekom promatranog razdoblja mjerene vrijednosti pokazuju trend opadanja koncentracije ukupnih lebdećih čestica (Slika 3).



Slika 3. Grafički prikaz srednjih godišnjih vrijednosti koncentracije ukupnih lebdećih čestica na imisijskim postajama S1, S2 i S3.

6. Merkaptani

Tijekom razdoblja mjerenja od 2001. do 2004. godine, okolni zrak ostao je u istoj kategoriji kakvoće zbog srednje godišnje vrijednosti koja je na sve tri mjerne postaje bila iznad propisane GV (1 μg/m^3). Prema uredbi o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka (NN 101/96), za merkaptane je mjerodavna granica mirisa, te se vrijednost daje samo na razini granične vrijednosti koja iznosi 1 μg/m^3. Na sve tri postaje zabilježen je kontinuirani pad koncentracije merkaptana, tako da je 2005. godine, zrak s obzirom na merkaptane bio prve kategorije kakvoće (Slika 4). Od početka mjerenja koncentracije merkaptana su pale više od pet puta na stanicama S1 i S3, te skoro deset puta na stanici S2.



Slika 4. Grafički prikaz srednjih godišnjih vrijednosti koncentracije merkaptana na imisijskim postajama S1, S2 i S3.

DISKUSIJA REZULTATA

Prema Zakonu o zaštiti zraka (NN 48/95) [6] i Uredbi o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka (NN 101/96, NN 2/97) [7] kategorizacija područja prema stupnju onečišćenja zraka utvrđuje se nakon najmanje jedne godine praćenja okolnog zraka. Prema stupnju onečišćenja zraka područja se mogu svrstati u tri kategorije:

I. kategorija – čist ili neznatno onečišćen zrak, nisu prekoračene preporučene vrijednosti (PV) kakvoće zraka, odnosno granične vrijednosti (GV) prema novoj uredbi.

II. kategorija – umjereno onečišćen zrak, prekoračene su PV a nisu prekoračene granične vrijednosti (GV) kakvoće zraka. Prema novoj uredbi, prekoračene su GV, ali nisu prekoračene tolerantne vrijednosti (TV) kakvoće zraka

III. kategorija – prekomjerno onečišćen zrak, prekoračene su granične vrijednosti (GV) kakvoće zraka, odnosno tolerantne vrijednosti (TV) prema novoj uredbi.

Tijekom razdoblja mjerenja od 2001. do kraja 2005. godine. zapaža se konstantan pad parametara zagađenja na sve tri imisione postaje. U 2004. godini vrijednosti svih mjerenih parametara su pale ispod granične vrijednosti, odnosno zrak je na većinu parametara bio I i na neke parametre II kategorije, što znači da je uočeno značajno poboljšanje kakvoće zraka na mjerenom području u zadnje četiri godine. U 2005. godini zrak je s obzirom na sve parametra koji su te godine bili mjereni bio prve kategorije kakvoće. Obzirom na merkaptane od 2001. do 2004. godine, okolni zrak je najduže ostao u istoj kategoriji kakvoće zbog srednje godišnje vrijednosti koja je na sve tri mjerne postaje bila iznad propisane GV (1 μg/m^3). Navedeno potvrđuje ranije doneseni zaključak da, su merkaptani predstavljali dominantno onečišćenje zraka oko odlagališta otpada Prudinec/Jakuševec [8]. Na sve tri postaje od 2002. g zabilježen je trend konstantnog opadanja koncentracije, tako da je 2005. godine koncentracija merkaptana na sve tri postaje je bila ispod granične vrijednosti i zrak je prešao u prvu kategoriju kakvoće. Od početka mjerenja koncentracije merkaptana su pale više od pet puta na stanicama S1 i S3, te skoro deset puta na stanici S2. Prema Uredbi o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku (NN 133/2005) [9], kategorizacija područja prema stupnju onečišćenja zraka također se utvrđuje nakon najmanje jedne godine praćenja okolnog zraka. Iako je kategorizacija bila rađena prema staroj uredbi (NN 101/96, NN 2/97), s obzirom na srednje godišnje vrijednosti, zrak bi ostao u istoj kategoriji kakvoće.

LITERATURA

[1] ECOINA (2002) Opažanje kakvoće zraka, godišnje izvješće za 2001. godinu. Fond stručne dokumentacije ECOINA d.o.o.

[2] ECOINA (2003) Opažanje kakvoće zraka, godišnje izvješće za 2002. godinu. Fond stručne dokumentacije ECOINA d.o.o.

[3] ECOINA (2004) Opažanje kakvoće zraka, godišnje izvješće za 2003. godinu. Fond stručne dokumentacije ECOINA d.o.o.

[4] ECOINA (2005) Opažanje kakvoće zraka, godišnje izvješće za 2004. godinu. Fond stručne dokumentacije ECOINA d.o.o.

[5] ECOINA (2006) Opažanje kakvoće zraka, godišnje izvješće za 2005. godinu. Fond stručne dokumentacije ECOINA d.o.o.

[6] Narodne novine (1995): Zakon o zaštiti zraka (NN 48/95)

[7] Narodne novine (1996): Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka (NN 101/96)

[8] Bradić, D., Vasiljević, R., Mihaljinec, M. i Suknaić, M. (2002): opažanje kakvoće zraka u okviru projekta monitoring pri sanaciji odlagališta jakuševec Zbornik radova VII Med. simp. gosp. otpadom, Zagreb.

[9] Uredba o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku (NN 133/2005)

PETI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '07
Zadar, 9-13. listopada 2007.

Bolte, T.[1], Turšič, J.[1], Šegula, A.[1] in Gomišček, B.[2]

PRIMERJALNE MERITVE DELCEV V SLOVENIJI

Povzetek: *Nedoseganje standardov povezanih z onesnaženjem z delci PM_{10} je značilno za mnoga večja mesta v Evropi. Za urbane predele je značilna tako večja naseljenost kot tudi koncentracija prometa in industrijske dejavnosti. Povišane koncentracijami delcev, njihova časovno in prostorska prazdelitev so bili obravnavani v številnih raziskavah. Študije so pokazale tudi na povezavo med povišanimi koncentracijami delcev ter zdravjem ljudi. Za učinkovit nadzor nad onesnaženjem zraka je zato pomembno poznavanje sestave delcev ter posameznih virov. Strategija za zmnjšanje koncentracij delcev je lahko učinkovita le, če so viri delcev poznani in ustrezno ovrednoteni. Za doseganje te naloge so v zadnjem času na razpolago številne tehnike npr. analiza glavnih osi (Principal Component Analysis), kemijska bilanca (Chemical Mass Balance), pozitivna matrična faktorizacija (Positive Matrix Factorisation), analiza trajektorij in postopek po Lenschow-u.*
V tem prispevku smo se osredotočili na detailno kemijsko karakterizacijo delcev PM_{10}. Delce smo vzorčevali na štirih različnih lokacijah (Ljubljana, Maribor, Trbovlje in Iskrba). Pri interpretaciji rezultatov smo se poslužili analiz trajektorij in ostalih relevantnih meteoroloških ter ekoloških podatkov. Za oceno prispevka posameznih virov smo uporabili multivariantne statistične tehnike.

Ključne besede: *atmosferski delci, PM_{10}, referenčni merilnik, kemijska sestava, porazdelitev po virih*

SOURCES OF PM_{10} CONCENTRATION LEVELS IN SLOVENIA

Abstract: *Non-attainment of air quality standards regarding particulate matter is frequently observed in many cities in Europe. Urban areas contain a large concentration of people and also anthropogenic industrial and traffic activities. Several reports revealed elevated concentration levels of PM, its spatial and temporal distribution as well as significant correlation between particulate matter levels and adverse effects on human health. Therefore, it is great importance to understand chemical composition and source appor-*

[1] T. Bolte, J. Turčić in A. Šegula, Agencija Republike Slovenije za okolje, Vojkova 1b, SI-1000 Ljubljana, Slovenija
[2] B. Gomišček, Univerza v Mariboru, Fakulteta za organizacijske vede, Kidričeva 55a, SI-4000 Kranj, Slovenija

tionment in order control air pollution in these areas. For preparation of effective abatement strategies to reduce particulate matter levels, it is necessary to obtain contributions of different sources. Several techniques are available for this task. However, the most widely used are Principal Component Analysis, Chemical Mass Balance, Positive Matrix Factorisation, back-trajectory analysis, Lenschow approach.
The present study is focused on detailed chemical characterization of PM_{10} sampled at three different locations (Ljubljana, Maribor and Trbovlje) in Slovenia followed by detailed interpretation of data using back trajectories and other relevant meteorological data. Non-attainment of air quality standards regarding particulate matter is frequently observed in many cities in Europe. Urban areas contain a large concentration of people and also anthropogenic industrial and traffic activities. Several reports revealed elevated concentration levels of PM, its spatial and temporal distribution as well as significant correlation between particulate matter levels and adverse effects on human health. Therefore, it is great importance to understand chemical composition and source apportionment in order control air pollution in these areas. For preparation of effective abatement strategies to reduce particulate matter levels, it is necessary to obtain contributions of different sources. Several techniques are available for this task. However, the most widely used are Principal Component Analysis, Chemical Mass Balance, Positive Matrix Factorisation, back-trajectory analysis, Lenschow approach.
The present study is focused on detailed chemical characterization of PM_{10} sampled at three different locations (Ljubljana, Maribor and Trbovlje) in Slovenia followed by detailed interpretation of data using back trajectories and other relevant meteorological data. For source identification multivariate statistical technique will be applied.

Keywords: *particulate matter PM_{10}, reference instrument, chemical composition, source apportionment*

UVOD

Atmosferski delci oziroma aerosoli so drobni in tekoči delci, ki so suspendirani v plinski fazi. Del delcev, ki so prisotni v zraku, je nastal kot posledica direktnih emisij (primarni delci), drugi pa so posledica različnih procesov v onesnaženi atmosferi. Sekundarni delci, ki nastajajo kot posledica različnih fizikalno-kemijskih procesov v plinski ali tekoči fazi so običajno manjši od 1 μm. Primarni delci, ki nastajajo zaradi erozije zemeljske skorje in izhlapevanja morskih kapljic, so običajno večji od 1 μm. Delci, ki izvirajo iz različnih procesov imajo posledično tudi različno kemijsko sestavo, obliko in fizikalne lastnosti. Aerosole povezujemo z boleznimi respiratornega sistema, klimatskimi spremembami in eutrofikacijo okolja.
V letu 2002 je bila sprejeta *Uredba o žveplovem dioksidu, dušikovih oksidih, delcih in svincu v zunanjem zraku (Ur.l.RS; št.52/02)*. Posebnost tega predpisa je tudi, da je v danem merilnem obdobje kratkotrajna mejna vrednost sicer lahko presežena, vendar ne večkrat kot je to določeno. *Pravilnik o monitoringu kakovosti zunanjega zraka* (Ur.l.RS, št. 36/2007) določa merila in tehnike merjenja ter druge tehnike ocenjevanja onesnaženosti zunanjega zraka. Meritve je potrebno izvajati po metodah (referenčne metode), ki so predpisane v smernicah. Le tako so meritve med posameznimi državami primerljive. Vse mejne vrednosti s spremenljivim preseganjem so navedene v Preglednici 1.

Preglednica 1. Predpisane mejne vrednosti za delce PM_{10}.

	Časovni interval merjenja	Mejna koncentracija
Mejne koncentracije		
24-urna mejna koncentracija za varovanje zdravja ljudi	24 ur	50 $\mu g/m^3$ PM_{10} je lahko presežena največ 35-krat v koledarskem letu
Letna mejna koncentracija za varovanje zdravja ljudi	Koledarsko leto	40 $\mu g/m^3$ PM_{10}
Dolgoročno naravnane vrednosti		
24-urna mejna koncentracija za varovanje zdravja ljudi	24 ur	50 $\mu g/m^3$ PM_{10} je lahko presežena največ 18-krat v koledarskem letu
Letna mejna koncentracija za varovanje zdravja ljudi	Koledarsko leto	20 $\mu g/m^3$ PM_{10}

V prispevku predstavljamo pilotni projekt, ki je potekal v Sloveniji na štirih različnih merilnih mestih: Ljubljana, Maribor, Trbovlje in Iskrba. Značilnosti merilnih mest so prikazane v preglednici 2. Glavni namen naloge je bil definirati prispevke posameznih virov PM_{10}.

Preglednica 2. Značilnosti merilnih mest, kjer smo izvajali omenjeni projekt.

Merilno mesto	Tip območja	Značilnost območja	Tip merilnega mesta
Ljubljana Bežigrad	mestno	Stanovanjsko/poslovno	ozadje
Maribor	mestno	Stanovanjsko/poslovno	prometno
Trbovlje	mestno	Stanovanjsko/industrijsko	prometno
Iskrba	podeželsko	naravno	ozadje

Vzorčenje smo izvajali z referenčnim merilnikom Leckel. Poleg tega so potekale še sledeče meritve: kontinuirno spremljanje delcev PM_{10} (TEOM merilnik), SO_2, NO_x in O_3. Na vseh merilnih mestih so potekale tudi meteorološke meritve. Meritve smo izvedli v dveh obdobjih-zimskem in poletnem.

METODE

Referenčni merilnik – LECKEL – LVS3

Referenčni vzorčevalnik je avtomatski vzorčevalnik (Sequential Sampler), z nizkim volumskim pretokom (2,3 m^3/h). V magazinu je 15 filtrov, ki jih vzorčevalnik sam menja ob določenem datumu in uri, ki ju nastavimo. Vzorčevanje poteka običajno 24 ur. Medij za zbiranje delcev

je filter, ki je lahko iz različnega materijala (stekleni, kvarčni, teflonski, celulozni). Za gravimetrično analizo so najprimernejši stekleni filtri, za analize težkih kovin in ionov pa se navadno uporabljajo kvarčni filtri. Ker smo filter v našem primeru uporabili za kemijske analize smo kot medij za zbiranje delcev uporabili kvarčne filter Whatman, premera 47 mm.

Tehtanje filtrov

Ročno gravimetrično metodo smo izvajali v skladu s standardom SIST EN12341:2005. To pomeni tehtalno sobo v kateri so sledeči pogoji: relativna vlaga 50 % ± 5 % in temperatura 20°C ± 1°C. Filtre smo kondicionirali 48 ur pri zgoraj navedenih pogojih. Za tehtanje smo uporabili Sartorius tehtnico z možnostjo odčitka na 10 µg natančno. Pred samim tehtanjem smo delovanje tehtnice preverili s kalibracijsko utežjo (0,2000 g). Tehtali smo tudi kontrolne filtre, ki so ves čas v tem prostoru, izpostavljeni tem pogojem. S tem smo preverili kontaminacijo v prostoru. Stehtane filtre smo hranili v označenih petrijevke in v posebnih hladilnih torbah, da je vpliv temperature in ostalih dejavnikov čim manjši.
Po končanem vzorčenju smo filtre zopet kondicionirali 48 ur pri zgoraj navedenih pogojih. Iz razlike v masi pred in po vzorčenju ter pretoka zraka skozi filtre smo izračunali koncentracijo delcev.

Kemijska analiza

Pred kemijsko analizo smo filtre s prebijačem razdelili na tri podvzorce. Prvi podvzorec smo uporabili za analizo ionov, drugi filtrer smo razklopili po postopku skladnem s SIST EN 14902 in določili vsebnost posamezbih elementov v sledovih. Na tretjem podvzorcu pa je bila opravljena analiza vsebnosti elementarnega in organskega ogljika. V preglednici 3 so prikazne uprabljene analizne metode.

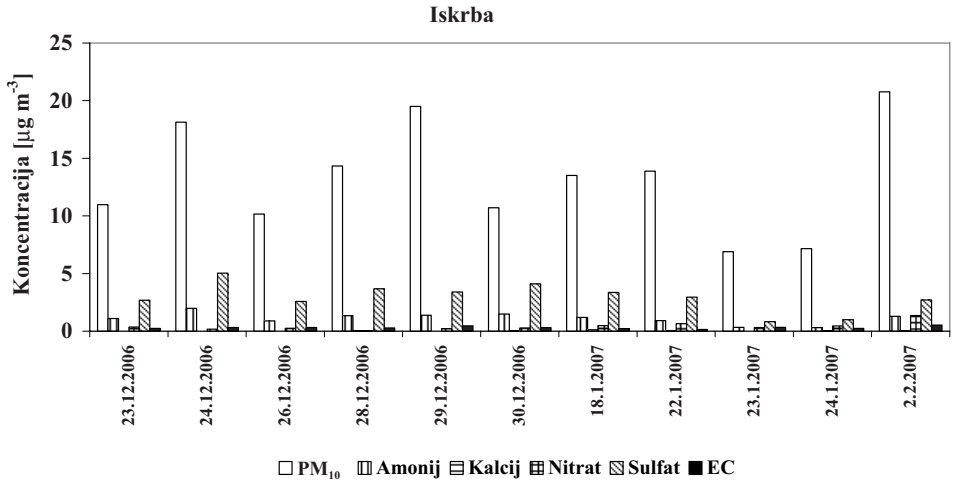
Preglednica 3. Uporabljene metode za analizo delcev.

Kationi: Na^+, K^+, NH_4^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}	Ionska kromatografija
Anioni: Cl^-, NO_3^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2}	Ionska kromatografija
Kovine: Al, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Sr, Cd, Sb, Ba, Tl, Pb	ICP-MS SIST EN 14902
Oblike ogljika: OC, EC, TC	Termo-optična metoda NIOSH 5040

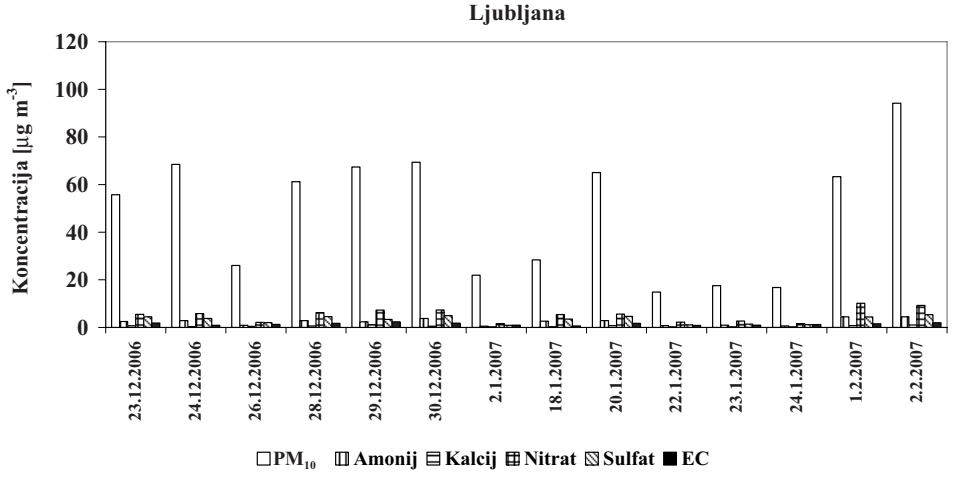
REZULTATI IN RAZPRAVA

Področje delcev ureja Uredba o žveplovem dioksidu, dušikovih oksidih, delcih in svincu v zunanjem zraku (Ur.l.RS, št.52/2002). Zakonsko predpisana je mejna 24-urna vrednost za PM_{10}, ki za leto 2005 znaša 50 µg/m^3 in je lahko presežena 35-krat v koledarskem letu. Če je omenjena vrednost presežena več kot 35-krat v letu je potrebno izdelati plane in programe za zmanjšanje koncentracije PM_{10}. Ker je število preseganj na večini merilnih

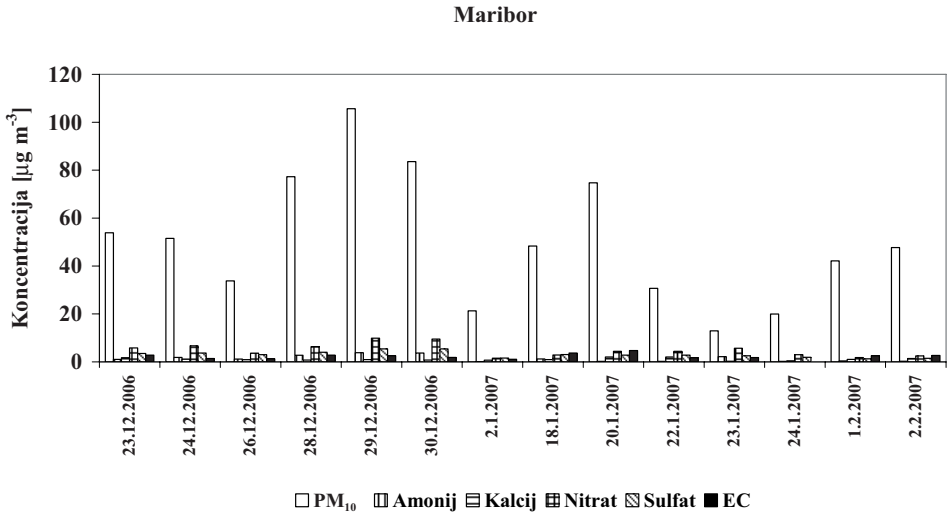
mest v Sloveniji višje od dovoljenega števila preseganj, je potrebno izdelati plane in programe za zmanjšanje oz. doseganje predpisanih omejitev. Za izdelavo planov in programov je potrebno definirati vire (vrsta in prispevek posameznega vira oz. skupine virov). To pa lahko naredimo s poznavanjem kemijske sestave delcev in s kasnejšo statistično obdelavo podatkov. Na slikah 1 do 3 so prikazane koncentracije PM_{10}, NO_3^-, SO_4^{2-}, Ca^{2+}, NH_4^+ in elementarnega ogljika na posemznih merilnih mestih v zimskem obdobju, v preglednici 3 pa povprečne koncentracije posameznih komponent.



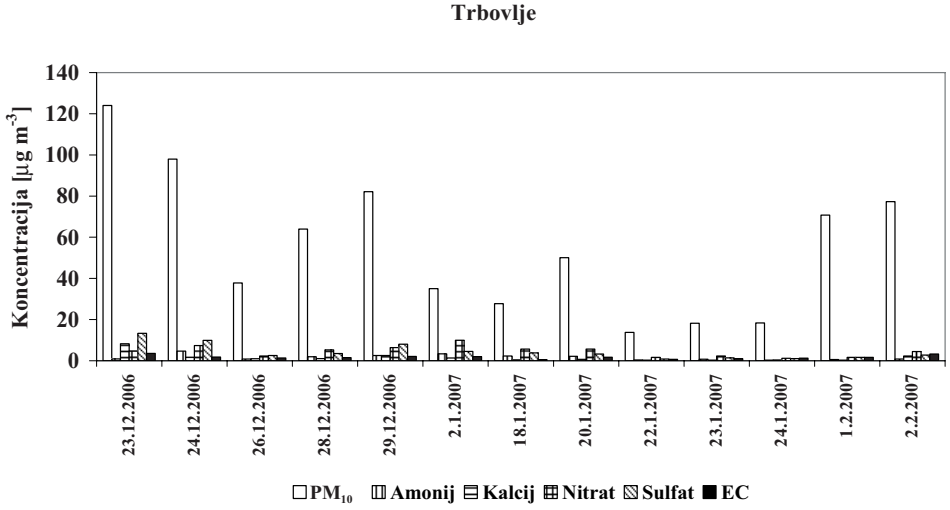
Slika 1. Koncentracije PM_{10}, NO_3^-, SO_4^{2-}, Ca^{2+}, NH_4^+ in elementarnega ogljika na merilnem mestu Iskrba v zimskem obdobju.



Slika 2. Koncentracije PM_{10}, NO_3^-, SO_4^{2-}, Ca^{2+}, NH_4^+ in elementarnega ogljika na merilnem mestu Ljubljana-Bežigrad v zimskem obdobju.



Slika 3. Koncentracije PM_{10}, NO_3^-, SO_4^{2-}, Ca^{2+}, NH_4^+ in elementarnega ogljika na merilnem mestu Maribor v zimskem obdobju.



Slika 4. Koncentracije PM_{10}, NO_3^-, SO_4^{2-}, Ca^{2+}, NH_4^+ in elementarnega ogljika na merilnem mestu Trbovlje v zimskem obdobju.

Preglednica 4. Povprečne koncentracije posameznih komponent na merilnih mestih v zimskem obdobju.

Komponenta	Iskrba	Ljubljana	Maribor	Trbovlje
Na (μg m^{-3})	0,14	0,48	0,71	0,42
NH_4^+ (μg m^{-3})	1,11	2,33	1,34	1,72
K^+ (μg m^{-3})	0,17	0,48	0,55	0,51
Mg^{2+} (μg m^{-3})	0,01	0,07	0,34	0,12
Ca^{2+} μg m^{-3})	0,02	0,52	1,08	1,66
NO_3^- (μg m^{-3})	0,41	5,19	4,85	4,44
Cl^- (μg m^{-3})	0,02	0,71	1,15	0,46
SO_4^{2-}(μg m^{-3})	2,94	3,26	3,03	4,47
EC (C, μg m^{-3})	0,31	1,41	2,38	1,72
OC (C, μg m^{-3})	3,85	12,5	14,8	15,8
Cr (ng m^{-3})	3,23	13,2	4,48	3,66
Mn (ng m^{-3})	1,61	15,1	22,0	26,7
Ni (ng m^{-3})	3,23	7,21	2,99	3,72
Cu (ng m^{-3})	2,50	27,2	39,3	19.9
Zn (ng m^{-3})	32,3	66,9	86,1	48,3
As (ng m^{-3})	0,85	0,90	1,66	1,98
Cd (ng m^{-3})	0,17	0,66	0,69	0,56
Tl (ng m^{-3})	0,02	0,03	0,17	0,65
Pb (ng m^{-3})	3,57	23,6	27,7	16,7

Za posamezne lokacije smo med komponentami, ki smo jih določali, izračunali tudi medsebojne korealcije. Za merilno mesto Maribor smo dobili visoke koralacije med Fe, Ni, Cu, Cr, Mn, Zn in V. Ti elementi so povezani z emisijami iz prometa. Za lokacijo Trbovlje smo visoko ujemanje dobili za Cd, SO_4^{2-}, Ca, Mg, Al, Sr, Tl in As, kar kaže na povezavo z industrijo, povezano s predelavo mineralov (cementarna).

ZAKLJUČKI

Cilj omenjenega projekta je ovrednostiti vire delcev PM_{10}, kar je osnova za izdelavo planov in programov, ki jih mora vsaka država članica EU izdelati v primeru preseganj PM_{10} in posredovati Evropski komisiji.

Korelacije med elementi nam kažejo na tipično prometno lokacijo v primeru merilnega mesta Maribor. Korelacije na merilnem emstu Trbovlje pa kažejo na povezavo z cementno industrijo.

LITERATURA

Gomišček B., Hauck H., Stopper S., Preining O. (2004). *Atmos. Environm*. 38, 3917-3934.

Lenschow P., Abraham H. J., Kutzner K., Lutz M., Preuß J. D., Reichenbächer W. (2001). *Atmos. Environm*. 35, 123-133

Paatero P., Trapper U. (1994). *Environmetrics* 5, 111-126.

Pope C. A. (2000). *Aerosol Sci. Technol.* 32, 4-14

Thurston G. D., Spengler J. D. (1985). *Atmos. Environm*. 19, 9-25

Shelly Eberly, EPA PMF 1.1 User´s Guide, June 30, 2005

E. Mèszŕros.1999, Fundamentals of atmospheric aerosol chemistry, Akadèmiai Kiadò, Budapest.

J. Colls, 2002, Air Pollution, second edition, London and New YORK

PETI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '07
Zadar, 9-13. listopada 2007.

Pašalić, G.[1], Kovačević, Z.[2] i Smolčić, I.[3]

EMISIJE ONEČIŠĆUJUĆIH TVARI IZ POSTROJENJA ZA TERMIČKU OBRADU OPASNOG OTPADA

Sažetak: *Jedna od metoda zbrinjavanja opasnog otpada je termička obrada koja omogućuje rješavanje velike količine materijala različitog sastava i ujedno iskorištavanje njegove energetske vrijednost u obliku toplinske ili električne energije. Danas se pri termičkoj obradi otpada koriste postupci koji daju prihvatljivu razinu čvrstog ostatka i prihvatljivu emisiju plinova. Da bi emisija onečišćujućih tvari u otpadnim plinovima bila sukladna zakonom propisanim vrijednostima, danas se u tu svrhu upotrebljavaju uređaji, koji sa pratećim sadržajima, čine kompletno postrojenje za čišćenje dimnih plinova. Suvremene metode čišćenja dimnih plinova omogućuju vrlo veliku efikasnost uklanjanja štetnih komponenti iz otpadnih plinova.*
U radu je opisano Postrojenje za termičku obradu otpada Herbos Sisak, jedino u Republici Hrvatskoj, koje zadovoljava sve zakonske propise. Naglasak je dan na čišćenju dimnih plinova i rezultate mjerenja emisija onečišćujućih tvari sukladno Uredbi o graničnim vrijednostima emisija iz stacionarnih izvora.

Ključne riječi: *termička obrada otpada, čišćenje dimnih plinova, emisije*

POLLUTANT EMISSIONS FROM HAZARDOUS WASTE THERMAL TREATMENT PLANTS

Abstract: *One of the methods for disposal of hazardous waste is thermal treatment, which enables the disposal of large quantities of waste of various composition and at the same time the transformation of its energetic value in the form of thermal energy or electricity. Today the thermal treatment of waste includes procedures which result in an acceptable level of solid rest and acceptable emission of gases. In order for the pollutant emission in exhaust gases to be consistent with the values prescribed by law, today for this purpose appliances are used which together with accompanying equipment make a complete plant for the treatment of flue gases. Recent methods of cleaning flue gases enable a very high efficiency of removal of harmful components from exhaust gases.*

[1] G. Pašalić, IPZ UNIPROJEKT MCF d.o.o., Zagreb
[2] Z. Kovačević, METROALFA d.o.o. Zagreb
[3] I. Smolčić, HERBOS d.d. Sisak

In this paper the thermal treatment plant for hazardous waste at Herbos, Sisak is described, which is the only such plant in the Republic of Croatia which complies with all national legislation. Special emphasis is laid on flue gas treatment and the measured results according to the Regulation on Limit Values of Pollutant Emissions from Stationary Sources into the Air.

Keywords: *Thermal treatment of waste, flue gas treatment, emissions*

UVOD

U cjelovitom sustavu gospodarenja otpadom, termička obrada je neizbježna, s tim da se termički obrađuje samo onaj otpad koji se nije mogao reciklirati i materijalno iskoristiti. U Republici Hrvatskoj trenutno nedostaju osnovna i prateća infrastruktura za zbrinjavanje opasnog otpada. Za obradu opasnog otpada koriste se djelomično:

- energetski objekti snage veće od 3 MW (postrojenja za otapala, muljeve, ulja itd.);
- cementare;
- postrojenja termičke obrade u gospodarskim objektima;
- postrojenja termičke obrade otpada u vlastitim tehnološkim procesima;
- duboke bušotine isključivo za otpad iz naftnog rudarenja.

Jedino postrojenje za termičku obradu opasnog otpada koje zadovoljava sve zakonske propise trenutno je Postrojenje za termičku obradu otpada Herbos Sisak. U postrojenju se spaljuje pesticidno onečišćena ambalaža (15 01 10*), a kapacitet mu je 2000 t/g. Osim onečišćene ambalaže, postrojenje je u mogućnosti termički obraditi i druge vrste opasnog otpada (opasni medicinski otpad, droga, otapala i dr.)

Tablica 1. Postrojenja za termičku obradu opasnog otpada [4]

Naziv	Vrsta otpada	Kapacitet (t/god)
Klinička bolnica Dubrava Zagreb	opasni medicinski	~ 800
Opća bolnica Vinkovci	opasni medicinski	~ 150
Druge bolnice	opasni medicinski	~ 750
Herbos Sisak	opasni	2.000
UKUPNO u pogonu	opasni	3.700

Izvor: Strategija gospodarenja otpadom RH

POSTROJENJE ZA TERMIČKU OBRADU

Postrojenje za termičku obradu otpada Herbos d.d., Sisak radi na principu pirolize [1]. Termička obrada otpada odvija se u sljedećim fazama:

- priprema i doziranje otpada
- zagrijavanje i isplinjavanje otpada u primarnoj komori
- miješanje sa zrakom, potpaljivanje i izgaranje nastalih plinova u sekundarnoj komori
- hlađenje dimnih plinova (iskorištavanje otpadne topline plinova u izmjenjivaču topline)
- pročišćavanje dimnih plinova (otklanjanje onečišćujućih tvari).

Usitnjeni otpad se deponira u spremniku iz kojeg se trakastim odnosno pužnim transporterom dozira u primarnu komoru. Posebni otpad, kao npr. infektivni bolnički otpad, pakiran je u hermetički zatvorene plastične posude koje se moraju skladištiti u klimatiziranom prostoru temperature do 5 °C. U primarnu komoru izgaranja infektivni otpad se dozira pomoću hidrauličnog potisnog klipa. Energetski vrijedan tekući otpad (otapala i sl.), dozira se u sekundarnu komoru izgaranja kroz namjenski plamenik i služi kao dodatno gorivo za održavanje minimalne temperature izgaranja.

Radna temperatura u primarnoj komori iznosi 500-850 °C, ovisno o vrsti otpada koji se termički obrađuje. U samoj komori ostvareni su podstehiometrijski uvjeti, tj. primarni zrak se dodaje u takvoj količini da se gorenjem razvija toplina samo za isplinjavanje otpada. Kruti ostaci izgaranja koji preostaju u primarnoj komori (oko 2-5 % od ulazne količine) odvajaju se u kontejner za pepeo.

U sekundarnoj komori izgaranja (termoreaktoru), u zoni miješanja sa sekundarnim zrakom, ostvaruje se optimalna goriva smjesa plinova i zraka čije se zapaljivanje vrši pomoću dodatnih plamenika. Potpuno izgaranje u termoreaktoru postiže se dovođenjem tercijarnog zraka i pravilnim miješanjem na visokim temperaturama 850-1200 °C.

U slijedećem stupnju je potrebno visokotemperaturne dimne plinove koji izlaze iz termoreaktora, a prije postupka pročišćavanja, ohladiti na primjerenu temperaturu. Hlađenje je izvedeno u dva stupnja. Vrući dimni plinovi prvo prolaze kroz izmjenjivač topline gdje se toplinska energija dimnih plinova koristi za zagrijavanje vode. U drugom stupnju je ugrađen grijač sekundarnog zraka za izgaranje, te tako se i taj dio energije dimnih plinova vraća u sekundarnu komoru izgaranja (termoreaktor), što ima za posljedicu smanjenje potrošnje dodatnog goriva na minimum (ovisno o energetskoj vrijednosti otpada), te tako posredno smanjuje pogonske troškove postrojenja.

Za čišćenje dimnih plinova koristi se suhi postupak pročišćavanja. Prednost suhog postupka pročišćavanja je rad bez otpadnih voda koje su u mokrom postupku nužno zlo, a obrada otpadnih voda je zahtjevan i skup postupak. Za smanjenje emisije dušikovih oksida predviđena je recirkulacija dimnih plinova i postupak selektivne nekatalitičke redukcije. Recirkulacijom se smanjuje temperatura izgaranja u sekundarnoj komori izgaranja na 1050 do 1100 °C, i time emisija dušikovih oksida. Redukcija dušikovih oksida temelji se na doziranju amonijaka ili otopine uree u dimne plinove temperature 900 do 1000 °C. Pri tom se dušikovi oksidi raspadaju na dušik i vodenu paru.

Emisija kiselih komponenata u dimnim plinovima (HCl, HF, SO_2) smanjuje se postupkom polusuhe (semi-dry) apsorpcije. Pri tom se dimni plinovi prvo kondicioniraju s vodom i ujedno ohlade na radnu temperaturu pročišćavanja. Iza toga slijedi uštrcavanje i miješanje kalcijevog hidroksida u praškastom obliku u dimne plinove u reakcijskom stupu.

Emisija praškastih čestica suhe apsorpcije raspršenog vapna smanjuje se u vrećastom filtru. Filtar radi na principu izlučivanja praškastih čestica na filtarskim vrećama koje se regeneriraju komprimiranim zrakom. Odstranjene praškaste čestice se sakupljaju u donjem konusnom dijelu filtra.

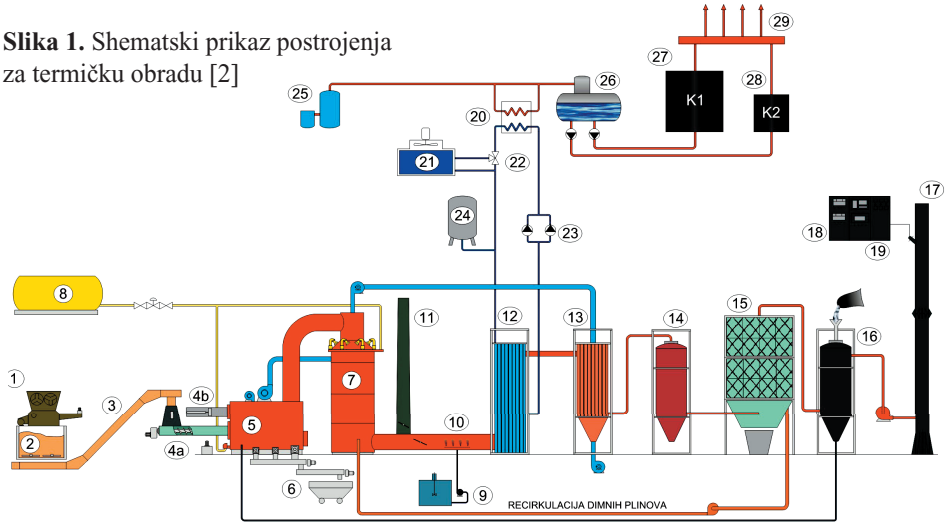
Zadnji stupanj pročišćavanja dimnih plinova vrši se u adsorberu s aktivnim ugljenom. Dimni plinovi temperature 120 - 150 °C ulaze u uređaj preko lamelne pregrade i prolaze kroz aktivni ugljen. Polutanti iz dimnih plinova dolaze u dodir s aktivnim ugljenom na kojeg se adsorbiraju i kemijski vežu. Pri tom se odstranjuju dioksini i furani, a dodatno se vežu i kloridi i fluoridi u plinskoj fazi. Učinkovitost uređaja određuju vrsta i fizikalne karakteristike punila, te vrijeme zadržavanja u uređaju.

Pročišćeni dimni plinovi se preko ventilatora dimnih plinova otsisavaju i kroz dimnjak puštaju u atmosferu.

MJERENJE EMISIJA

Temeljem Uredbe o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora (NN 21/07) mjerenje emisije onečišćujućih tvari provodi se prvim, povremenim, kontinuiranim i posebnim mjerenjem na ispustu stacionarnog izvora. Prvo mjerenje onečišćujućih tvari mora se obaviti tijekom probnog rada stacionarnog izvora, a prije dobivanja uporabne dozvole za taj stacionarni izvor, ali najkasnije dvanaest mjeseci od dana puštanja u probni rad. Emisija SO_2, NO_2, CO, krutih čestica, TOC, HCl, HF, temperatura, volumni udio kisika, tlak, emitirani maseni protok i udio vodene pare u otpadnim plinova kod spalionica otpada utvrđuje se kontinuiranim mjerenjem. Emisija teških metala te dioksina i furana u otpadnim plinovima kod spalionica otpada utvrđuje se povremenim mjerenjem.

Slika 1. Shematski prikaz postrojenja za termičku obradu [2]



1. usitnjavanje otpada
2. dnevni spremnik usitnjenog otpad
3. transporter
4. uređaj za doziranje
   a) usitnjenog ambalažnog otpada
   b) bolničkog otpada
5. primarna komora
6. automatsko odšljakivanje
7. sekundarna komora
8. dodatno gorivo
9. doziranje amonijaka/urea
10. denox uređaj
11. sigurnosni dimnjak
12. izmjenjivač topline
13. grijač zraka
14. reaktor
15. vrećasti filtar
16. adsorber
17. dimnjak
18. sustav za upravljanje i nadzor
19. kontinuirano mjerenje emisija
20. grijač napojne vode
21. zračni hladnjak
22. reg. ventil temperature povrata
23. regulacijska crpka
24. ekspanzijski modul
25. kemijska priprema vode
26. spremnik napojne vode
27. parni kotao (10 t/h)
28. parni kotao (5 t/h)
29. razdjelnik pare

Kontinuirano mjerenje

Cijeli proces pouzdano vodi i nadzire računalni upravljački sustav. Postrojenje se vodi automatski, pa je ljudski faktor u upravljanju postrojenjem smanjen na minimum. Vizualizacija rada postrojenja s prikazom njegovih komponenti i radnih parametara na monitoru omogućuje jednostavno i pregledno praćenje procesa. U opseg nadzora spadaju i uređaji za neprekidno mjerenje emisije dimnih plinova. U slučaju da se emisijske vrijednosti približavaju zakonski propisanim graničnim vrijednostima, računalo prvo pokuša uravnotežiti proces, a u slučaju prekoračenja emisijskih vrijednosti postrojenje se samostalno zaustavlja.
Automatsko uzorkovanje/mjerenje plinova obavlja se FTIR-CEM sistemom proizvođača JCT Analysentechnik GmbH, Austrija.

Tablica 2. Rezultati kontinuiranog mjerenja emisija

Date	Time	H2O	CO2	CO	NO	NO2	SO2	HCl	HF	CH4	NH3	NOx as
22.4.2007	16:26:49	5.00	3.14	0.79	22.87	8.38	2.07	3.23	0.22	0.71	0.00	43.44
22.4.2007	16:27:50	4.92	3.12	0.86	22.88	8.54	1.86	2.87	0.06	0.75	0.00	43.63
22.4.2007	16:28:51	4.94	3.03	0.77	22.57	7.64	2.55	2.61	0.26	0.76	0.00	42.24
22.4.2007	16:29:52	5.10	3.04	0.61	21.64	6.55	1.71	2.83	0.18	0.76	0.00	39.73
22.4.2007	16:30:53	5.20	3.24	0.82	21.10	8.18	1.61	3.17	0.26	0.78	0.00	40.53
22.4.2007	16:31:55	5.21	3.40	0.84	21.02	9.78	1.98	2.81	0.00	0.87	0.00	42.01
22.4.2007	16:32:56	5.10	3.37	0.59	20.98	7.70	1.71	2.81	0.22	0.82	0.00	39.87
22.4.2007	16:33:57	4.96	3.52	0.77	21.52	6.44	1.33	3.46	0.29	0.46	0.00	39.44
22.4.2007	16:34:58	5.04	3.53	1.12	20.61	5.35	2.25	3.21	0.15	0.48	0.00	36.96
22.4.2007	16:35:59	5.16	3.60	0.97	21.61	7.66	3.27	3.28	0.23	0.60	0.00	40.79
22.4.2007	16:37:00	4.59	3.07	0.62	18.78	7.92	3.13	2.57	0.06	0.63	0.00	36.72
22.4.2007	16:38:02	3.34	2.13	0.88	10.79	6.97	2.79	0.87	0.14	0.61	0.00	23.51
22.4.2007	16:39:03	3.35	2.16	0.81	12.49	7.23	1.99	1.23	0.00	0.63	0.00	26.38
22.4.2007	16:40:04	3.28	2.02	0.64	9.87	8.00	2.27	1.06	0.12	0.81	0.00	23.13
22.4.2007	16:41:05	4.59	3.02	0.72	17.68	11.86	2.44	2.19	0.28	1.03	0.00	38.97
22.4.2007	16:42:06	5.13	3.38	0.50	20.82	13.00	2.99	2.65	0.02	1.14	0.00	44.92
22.4.2007	16:43:08	4.47	2.84	0.52	17.29	11.94	2.70	2.19	0.10	1.04	0.00	38.45
22.4.2007	16:44:09	4.36	2.74	0.43	17.13	11.71	2.93	2.12	0.24	1.00	0.00	37.97
22.4.2007	16:45:10	3.21	1.91	0.41	9.18	9.03	2.69	1.49	0.06	0.82	0.00	23.10
22.4.2007	16:46:11	3.14	1.87	0.24	9.48	8.23	2.45	1.37	0.11	0.86	0.00	22.76
22.4.2007	16:47:12	3.60	2.18	0.09	16.71	9.40	0.64	1.30	0.22	0.88	0.00	35.01
22.4.2007	16:48:14	4.67	2.80	0.51	18.70	9.72	3.82	2.56	0.20	0.95	0.00	38.39
22.4.2007	16:49:15	5.05	2.99	0.52	20.67	9.44	3.40	2.79	0.16	0.95	0.00	41.14
22.4.2007	16:50:16	5.00	2.96	0.52	19.31	9.15	3.94	3.09	0.07	0.96	0.00	38.75
22.4.2007	16:51:17	4.24	2.53	0.45	16.26	5.72	3.02	2.01	0.22	0.62	0.00	30.65
22.4.2007	16:52:19	4.62	2.94	0.53	17.70	4.54	2.71	2.67	0.29	0.56	0.00	31.68
22.4.2007	16:53:20	3.35	2.06	0.35	11.02	3.54	2.55	1.83	0.23	0.39	0.00	20.43
22.4.2007	16:54:21	5.04	3.15	0.54	21.07	3.29	3.22	3.09	0.08	0.41	0.00	35.59
22.4.2007	16:55:22	3.55	2.13	0.50	16.17	3.30	0.39	1.47	0.14	0.34	0.00	28.08
22.4.2007	16:56:24	3.43	1.96	1.14	12.01	4.35	3.10	1.68	0.00	0.47	0.00	22.77
22.4.2007	16:57:25	3.33	1.82	0.69	11.28	4.89	1.57	1.36	0.00	0.63	0.00	22.19
22.4.2007	16:58:26	3.91	2.20	0.41	17.46	5.48	0.69	1.75	0.22	0.72	0.00	32.24
22.4.2007	16:59:27	5.19	3.03	0.80	22.62	1.73	3.14	3.59	0.18	0.53	0.00	36.41
22.4.2007	17:00:28	4.02	2.28	0.50	18.37	0.00	1.51	1.96	0.33	0.26	0.00	28.17
22.4.2007	17:01:30	3.42	1.88	0.43	13.27	0.00	2.80	1.52	0.12	0.31	0.00	20.34
22.4.2007	17:02:31	3.41	1.84	0.09	16.95	0.87	1.49	1.18	0.18	0.26	0.00	26.86
22.4.2007	17:03:32	4.27	2.28	0.23	20.11	1.95	3.44	2.46	0.28	0.53	0.00	32.78
22.4.2007	17:04:33	4.68	2.50	0.61	17.97	1.17	3.48	2.18	0.23	0.53	0.00	28.72
22.4.2007	17:05:34	4.74	2.49	0.43	18.58	2.23	4.12	2.87	0.30	0.53	0.00	30.72
22.4.2007	17:06:36	3.42	1.64	0.20	11.33	2.30	2.94	1.43	0.27	0.54	0.00	19.68
22.4.2007	17:07:37	3.41	1.62	0.28	11.56	2.66	2.61	1.47	0.18	0.56	0.00	20.38
22.4.2007	17:08:38	3.43	1.64	0.00	16.18	3.67	0.18	1.21	0.23	0.49	0.00	28.49
22.4.2007	17:09:39	4.86	2.39	0.40	19.64	4.57	4.56	2.71	0.24	0.68	0.00	34.68
22.4.2007	17:10:40	5.54	2.71	0.49	21.99	5.20	4.28	3.37	0.19	0.74	0.00	38.91
22.4.2007	17:11:41	5.39	2.61	0.34	20.04	5.07	3.73	3.49	0.07	0.89	0.00	35.79
22.4.2007	17:12:43	4.81	2.30	0.38	17.91	5.21	3.75	2.79	0.11	0.71	0.00	32.67
22.4.2007	17:13:44	4.73	2.28	0.20	18.41	4.78	3.60	2.62	0.28	0.72	0.00	33.01

Mjerenje koncentracije čestica prašine obavlja se D-RX 250 mjernim uređajem, Durag GmbH, Njemačka. Osim mjerenja koncentracije čestica uređaj mjeri temperaturu dimnih plinova, protok i tlak.
Za mjerenje koncentracije ukupnih ugljikovodika koristi se analizator Thermo Fid Mess&analysentechnik, GmbH, Njemačka.

Prvo mjerenje

- SO_2, $NO+NO_2$, O_2, CO, CO_2
  Uzorkovanje: Prijenosni plinski analizator PG-250 - HORIBA
  Princip analize SO_2, CO, CO_2 – Ne-disperzna IR apsorpcija (NDIR) prema ISO 7935:1997,
  Princip analize $NO+NO_2$ – Kemiluminiscencija (CLD) prema EN 14792:2005 i ISO 10849:1996
  Princip analize O_2 – Galvanski članak prema ISO 12039:2001
- Krute čestice
  uzorkovanje: Sistem za izokinetičko uzorkovanje **čestica** ZAMBELI 6000 Isoplus br. 0112, br. umjernice 147, izveden prema nacionalnom i međunaradnom standardu ISO 9096:1997, EPA, UNICHEM i UNI 10169; gravimetrijskom metodom, **brzina strujanja** sa pitoovom cijevi, metoda mjerenje tlaka, **temperatura** metoda NiCr-Ni termopar.
  analiza: Analitička vaga točnosti 0,1 mg, proizvođača METTLER tip H20 tv.br. 302909, umjernica br. 1236/M
- PCDD/F
  uzorkovanje: SiO_2 – filter (s dodatkom 200 pg uzorkovanog standarda 13C12-PCDD/F-EN 1948-1, pogl. 3.7) + kondezat + adsorbent XAD-2. (sistemom za izokinetičko uzorkovanje ZAMBELI 6000). Hlađenje staklenog sistema za uzorkovanje je obavljeno hladnjakom za hlađenje i kondeziranje dimnih plinova WM 15, Zambelli, ser.br. 20305.
  analiza: Metoda: EN 1948-2 (ekstrakcija i čišćenje) i EN 1948-3 (analiza HRGC/HR-MS)
- HCl i HF
  uzorkovanje: Apsorpcija u destiliranoj vodi prema EN 1911-1.
  analiza: anorganski spojevi klora (kloridi – Cl^-) Metoda: EN 1911-3(IC)
  anorganski spojevi fluora (fluoridi – F^-) Metoda: VDI 2470, Bl.1, poglavlje 4.2(ISE)
- Hg
  uzorkovanje: Apsorpcija u otopini 1% $KMnO_4$ u 10% H_2SO_4 prema VDI 3868, Blatt 2
  analiza: Metoda: EN 13211, poglavlje 7.8 i 7.9 (AAS HP)
- Metali (Cd, Tl, As, Co, Ni, Se, Sb, Cu, Sn, Cr, Mn, Pb, V, Zn)
  uzorkovanje : Uzorkovanje na **kvarcni filtar 47 mm** sistemom za uzorkovanje **čestica** ZAMBELI 6000 Isoplus br. 0112, br. umjernice 147, izveden prema nacionalnom i međunaradnom standardu ISO 9096:1997, EPA, UNICHEM i UNI 10169; gravimetrijskom metodom, **brzina strujanja** sa pitoovom cijevi, metoda mjerenje tlaka.
  analiza: Metoda: EN 14385, pogl. 8.7 (ICP/MS)
- Organske tvari u obliku pare ili plina, izraženih kao ukupni ugljik
  uzorkovanje: Plinski analizator Ratfish R-50.
  Princip analize plamena ionizacija (FID).

Tablica 3. Rezultati mjerenja emisija [3]

		Izmjerene vrijednosti	GVE
Kisik	%	13,8	
Volumna emisija plinova	m_N^3/h	1661	
Temperatura emisije plinova	^OC	114	
Krute čestice	mg/m_N^3	0,37	10
Dušikov oksid kao NO_2	mg/m_N^3	126,7	400
Sumpor (IV) oksid kao SO_2	mg/m_N^3	1,15	50
Ugljik (II) oksid (CO)	mg/m_N^3	8,3	50
Klorovodik (HCl)	mg/m_N^3	0,866	10
Fluorovodik (HF)	mg/m_N^3	< 0,05	1
Organski ugljik – u obliku pare ili plina	mg/m_N^3	< 2,16	10
Cd i Tl	mg/m_N^3	<0,00345	0,05
Hg	mg/m_N^3	< 0,000442	0,05
Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V i Sn	mg/m_N^3	< 0,0152	0,5
Dioksini i furani (PCDD i PCDF)	ng/m_N^3	< 0,00146	0,1

Izvor: INSPEKT d.o.o.

ZAKLJUČAK

Postrojenje za termičku obradu otpada Herbos Sisak potpuno zadovoljava zakonske propise i ujedno rješava dio problema zbrinjavanja opasnog otpada. Kapacitet postrojenja omogućava, osim zbrinjavanja ukupno nastale pesticidno onečišćene ambalaže u RH, zbrinjavanje odnosno termičku obradu određene količine i drugih vrsta opasnog otpada (bolnički, energetski vrijedan tekući otpad-otapala i dr.).

Rezultati kontinuiranog i povremenog mjerenja emisija pokazuju visoku učinkovitost sustava za čišćenje dimnih plinova, odnosno vrijednosti emisijskih koncentracija su daleko ispod zakonom dozvoljenih.

Na osnovu rezultata mjerenja može se reći da Postrojenje za termičku obradu ima neznatan, odnosno prihvatljiv utjecaj na okoliš.

LITERATURA

European Commision, Integrated Pollution Prevention and Control, Draft Reference Document on the Best Available Techniques for Waste Incineration, European IPPC Bureau, March 2004.

ENERKON d.o.o., Rekonstrukcija spaljivaonice pesticidno onečišćene ambalaže-Glavni projekt tehnološko-strojarski dio, Zagreb 2001.

INSPEKT d.o.o. Izvještaj o ispitivanju i analizama emisija onečišćujućih tvari u zrak iz postrojenja za termičku obradu otpada

Strategija gospodarenja otpadom Republike Hrvatske

Uredba o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora, Narodne novine 21/07

PETI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '07
Zadar, 9-13. listopada 2007.

CAPPA

Špirić, Z.[1], Frontasyeva, M. V.[2], Stafilov, T.[3], Barandovski, L.[3], Gundorina, S. F.[2], Ostrovnaya, T. M.[2], Bukovec, D.[4] i Mesić, Z.[1]

MAHOVINE KAO BIOINDIKATORI ONEČIŠĆENJA ZRAKA

Sažetak: *U suradnji sa znanstvenicima iz Rusije i Makedonije, tijekom 2006. godine, u Hrvatskoj su sakupljena 92 uzorka mahovina koji će poslužiti kao pokazatelji kakvoće (onečišćenja) zraka na istraživanom prostoru. Uzorci su obrađeni i analiziraju se u Rusiji (multielementna Instrumental Neutron Aktivacijska Analiza – INAA) i Makedoniji (plamena – FAAS i elektrotermička – ETAAS atomska apsorpcijska spektrometrija).*
Ovim istraživanjima, koja se provode u okviru znanstveno-istraživačkog projekta ***"Bioindikacija onečišćenja zraka u terestričkim ekosustavima"****, a istovremeno su i dio programa i aktivnosti Radne grupe za učinke na okoliš Konvencije o dalekosežnom prekograničnom onečišćenju zraka UNECE (LRTAP konvencija – ICP Vegetacija), po prvi puta se metoda biomonitoringa mahovinama koristi za mjerenje i proučavanje onečišćenja zraka na području cijele Republike Hrvatske.*

Ključne riječi: *mahovina, biomonitoring, onečišćenje zraka*

MOSS AS BIOINDICATOR OF AIR POLLUTION

Abstract: *As the result of prosperous collaboration with scientists from Russia and Macedonia, 92 samples of moss have been collected in Croatia during the year 2006. These samples will serve as indicators of air quality (pollution) on the area explored. The samples have been processed and analyzed in Russia (multielemental Instrumental Neutron epithermal activation analysis – ENAA) and Macedonia (flame – FAAS and electrotermic atomic absorption spectrometry – ETAAS).*
With help of these researches the method of biomonitoring with moss is being used for the first time in purpose of measurement and study of air pollution on the entire territory of

[1] Z. Špirić i Z. Mesić, Oikon – Institute for Applied Ecology, Avenija V. Holjevca 20, Zagreb, Croatia
[2] M. V. Frontasyeva, S. F. Gundorina i T. M. Ostrovnaya, Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia
[3] T. Stafilov i L. Barandovski, Institute of Chemistry – Faculty of Science, St. Cyril and Methodius Univ., Skopje, Republic of Macedonia
[4] D. Bukovec, Croatian Natural History Museum Zagreb, Croatia

Republic Croatia. These researches are conducted within the project of scientific research ***"Bioindication of air pollution within terrestrial ecological systems"****, and which are at the same time the part of the programs and activities of the Working Group on Effects under the Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution (CLRTAP) which covers the UN/ECE (United Nations Economic Commission for Europe).*

Keywords: *Air Quality/Pollution, biomonitoring, moss*

UVOD

Onečišćenje zraka postaje sve izraženiji ekološki ali i zdravstveni i ekonomski problem današnjice. Pri tome, posebno je naglašen, ali i još uvijek nedovoljno istražen, problem povezan sa onečišćenjem zraka teškim metalima, tj. efektima dugotrajne izloženosti (čak i vrlo niskim koncentracijama) i istovremenom djelovanju mješavine teških metala [1.] kao i problem dalekosežnog prekograničnog onečišćenja zraka.

Uz stvaranje stimulativnog poslovnog i znanstvenog okruženja koje će poticati razvoj i primjenu "čistih tehnologija" i mjera energetske učinkovitosti, kao i povećanje korištenja obnovljivih izvora, jedan od glavnih temelja strategije upravljanja kakvoćom zraka je u multidisciplinarnim istraživanjima i sustavnom praćenju kakvoće zraka radi pravodobne identifikacije i smanjenja zdravstvenih i ekoloških rizika. Da bi se prikupili vjerodostojni rezultati i informacije o stanju kao i o prostornoj i vremenskoj razdiobi i trendovima onečišćenja zraka, potrebno je osigurati stalno sakupljanje i mjerenje reprezentativnih uzoraka na velikom broju lokacija kroz dugo vremensko razdoblje. Taj koncept je organizacijski, tehnički i posebice financijski izuzetno zahtjevan. Rješenje je u korištenju ekstremno osjetljivih bioloških indikacijskih organizama i primjeni biomonitoringa. Naime, u posljednje vrijeme u svijetu, zbog izrazitih prednosti koje između ostalog ističu značajno pojednostavljenje i smanjenje troškova provedbe monitoringa uz visoku razinu pouzdanosti rezultata mjerenja, pored klasičnih analitičkih postupaka, za mjerenje koncentracija onečišćujućih tvari u zraku koriste se i alternativne metode, poput biomonitoringa mahovinama i/ili lišajevima. To zato jer kod biomonitoringa nije potrebna brojna, složena i skupa oprema za sakupljanje, obradu, transport, skladištenje i čuvanje uzoraka, kao ni intenzivan terenski i laboratorijski rad, a značajno je smanjena i mogućnost pogrešaka.

Poznato je da mahovine i lišajevi mogu pružiti brojne informacije o onečišćujućim tvarima koje su prisutne u zraku jer ih vrlo brzo apsorbiraju i trajno akumuliraju. Mahovine i lišajevi nemaju sustav korijenja i zbog toga je kod njih unos onečišćujućih tvari isključivo iz zraka dok je iz drugih sastavnica okoliša (tlo, voda) zanemariv.[2.] Uporabom mahovina/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.[3.] Pored toga, korištenje multielementne Instrumental Neutron Aktivacijske Analize (INAA) koja je standardna metoda kod provedbe biomonitoringa, omogućuje istovremenu, vrlo pouzdanu i preciznu detekciju svih prisutnih onečišćenja.[4.]

Premda se ideja korištenja pogodnih bioindikatorskih organizama (mahovina/lišaj) za mjerenje atmosferske depozicije teških metala i drugih onečišćenja pojavila, razvija i primjenjuje od kasnih šezdesetih godina prošlog stoljeća, još uvijek nisu usvojeni i ne postoje standardni protokoli bioloških metoda praćenja kakvoće zraka. To se smatra

najvažnijom preprekom ugradnji biomonitoringa u obvezujuće zakonske propise, a time i glavnim ograničavajućim čimbenikom njihovog intenzivnijeg korištenja. No zbog velikih i dokazanih prednosti, koristi i važnosti primjene biomonitoringa, posebice kao nezamjenjivog alata za procjenu kakvoće zraka na lokalnoj, regionalnoj ali i na globalnoj skali, kao i napora koje međunarodna znanstvena zajednica ulaže u standardizaciju metoda i postupaka,[5] očekuje se da ova prepreka u najskorije vrijeme bude prevladana i da metode bioindikacije uskoro budu uključene u nacionalne i međunarodne strategije upravljanja kakvoćom zraka.

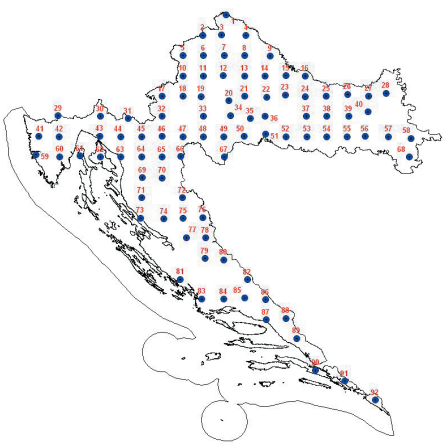
MATERIJALI, METODE I REZULTATI ISTRAŽIVANJA

Temeljem modificirane EMEP mreže[6] (kvadranti 23x23 km^2) i Protokola ICP Vegetation za teške metale[7], određene su lokacije za sakupljanje/uzorkovanje mahovina radi laboratorijskih istraživanja i analize prisutnih onečišćenja zraka na području cijele Republike Hrvatske. Protokolom je predviđeno sakupljanje 1.5 uzoraka mahovina na 1000 km^2 pa su za kopneni dio Hrvatske (56.594 km^2), nakon što su izdvojene točke koje su se nalazile na područja od visokog rizika od mina i minsko sumnjivom području (stanje minski sumnjivih površina na prostoru Republike Hrvatske - 1.010 km^2)[8] određene 92 točke, Slika 1. a.b. Uzorkovanje mahovina se, uz stručnu pomoć kolega iz Makedonije na terenu, planiralo i provelo prema procedurama opisanim u priručniku UNECE ICP Vegetation. Važna preporuka je da se uzorkovanje provede u meteorološki stabilnom "suhom dijelu godine". Radi toga je i početak aktivnosti, sa planiranom dinamikom sakupljanja 3-4 uzorka dnevno i predvidivim trajanjem sakupljanja svih uzoraka od mjesec dana, bio planiran za početak kolovoza 2006. Nažalost, tijekom cijelog kolovoza 2006. bilo je neuobičajeno promjenljivo i nestabilno vrijeme za to doba godine što je u mnogome tehnički i organizacijski otežalo, ali i značajno produžilo i poskupilo troškove uzorkovanje. Bilo je česte kiše i pljuskova s grmljavinom, i u unutrašnjosti i na Jadranu. U cijelom kolovozu oborine je bilo više, a ponegdje i znatno više od prosjeka. Količine oborina kretale su se od 120% prosjeka u Dubrovniku do 367 % u Komiži na otoku Visu. Oborinske prilike bile su uglavnom u kategoriji **vrlo kišno**, na manjim područjima bilo je **ekstremno kišno**. Mjesečne količine oborine bile su rekordno visoke za kolovoz u Ogulinu, Zadru i Pargu.[9]

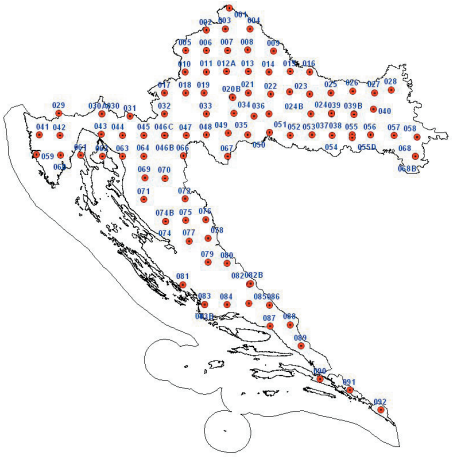
a) b)

Slika 2. Uzorci mahovina prikupljeni a) na lokaciji 27. i b) na lokaciji 44.

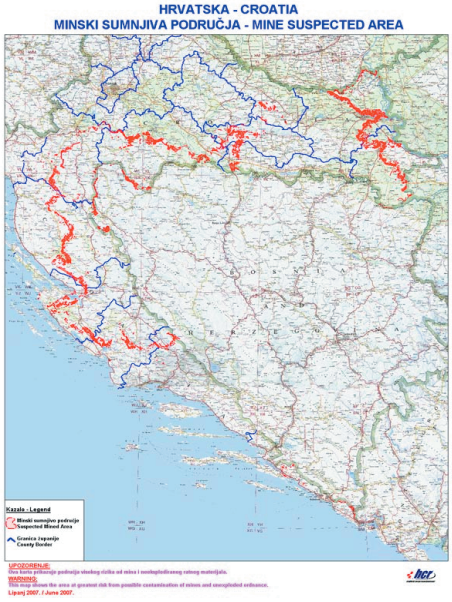
Unatoč brojnim poteškoćama i problemima vezanim za rad na terenu, prije svega uzrokovanih lošim meteorološkim uvjetima, treba konstatirati da je sakupljanje svih uzoraka mahovina uspješno obavljeno na svim predviđenim lokacijama (Slika 2. a. i b.), s minimalnim odstupanjem od unaprijed odabranih lokacija radi specifičnih zahtjeva i značajki svake pojedine lokacije, Slika 1c., i da su svi uzorci priređeni za laboratorijske analize koje su u tijeku.



a)



b)



c)

Slika 1. a) Lokacije na kojima je planirano uzorkovanje mahovina,
b) Stanje minski sumnjivih površina na prostoru Republike Hrvatske
c) Lokacije na kojima su uzorkovane mahovine u RH

ZAKLJUČAK

Biološki indikatori (lišajevi) u ocjeni kakvoće zraka za sada su se u Hrvatskoj koristili samo preliminarno i ograničeno, s ciljem testiranja tih metoda za praćenje i procjenu utjecaja djelatnosti naftnog rudarstva na okoliš (za potrebe poduzeća INA d.d.), s posebnim naglaskom na živu kao onečišćujuću tvar.[10] Oikon je prvi u Hrvatskoj prepoznao potrebu i važnost sustavnog razvijanja znanstvenih, organizacijskih i tehničkih kapaciteta za provedbu ekološkog biomonitoringa u Hrvatskoj. [11] Biomonitoring nikako ne isključuje "klasične" analitičke instrumentalne tehnike i nije konkurentna već komplementarna i "podupiruća" metoda u sustavnom i cjelovitom praćenju stanja i trendova onečišćenja okoliša/zraka. Stoga, provedba istraživanja opisanih u ovome radu, samo uz rezultate drugih multidisciplinarnih istraživanja, osigurava potpune i pouzdane podatke o kakvoći zraka na prostoru cijele Hrvatske što će omogućiti pravovremeno prepoznavanje, bolje razumijevanje i smanjenje ekoloških i zdravstvenih rizika povezanih sa onečišćenjem zraka.
Rezultati istraživanja biomonitoringa mahovinama, kada budu dovršene analize INAA i AAS omogućit će:

- kvalitativnu i kvantitativnu karakterizaciju onečišćenja zraka (posebice teškim metalima) u Hrvatskoj.
- utvrđivanje izvora kao i lokacija koje su izložene značajnom onečišćenju zraka
- prikaz rezultata standardnim geoinformatičkim i geostatističkim metodama
- pomoć u boljem razumijevanju i nadzoru prekograničnog onečišćenja
- usporedbu i nadopunjavanje sa rezultatima sličnih istraživanja

Kontakti i suradnja sa međunarodnom znanstvenom zajednicom ostvarena na provedbi ovoga projekta omogućit će prijenos znanja i razvoj kapaciteta za provedbu biološkog monitoringa u Hrvatskoj kao i pravovremenu i učinkovitu prilagodbu nacionalnih propisa i standarda iz područja onečišćenja zraka europskim.

ZAHVALE

Rad je rezultat istraživanja u okviru znanstveno-istraživačkog projekta **"Bioindikacija onečišćenja zraka u terestričkim ekosustavima" -** u okviru Programa **"Onečišćenja i radioaktivnost u okolišu" -** koji financira Ministarstvo znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske ugovorom 273–0222 882– 2698.
http://zprojekti.mzos.hr/public/c-prikaz_det.asp?psid=4%2D03&offset=40&ID=1765

LITERATURA

1. Špirić Z.: Istraživanje teških metala u krvi školske djece u okviru projekta PHIME EU FP6, 14. Motovunska ljetna škola: Procjena i upravljanje rizicima u zdravstvenoj ekologiji i javnom zdravstvu**,** Škola narodnog zdravlja "Andrija Štampar" Motovun, 1-3.7.2007.
2. Frontasyeva M.V., Steinnes E.: Epithermal neutron activation analysis for studying the environment. Harmonization of Health Related Environmental Measurements Using Nuclear and Isotopic Techniques, IAEA, 1997, p. 301–311.

3. Horvat M., Jeran Z., Špirić Z., Jačimović R., Miklavčić 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. Frontasyeva M.V., Pavlov S.S.: Analytical Investigations at the IBR-2 reactor in Dubna. *Preprint of JINR*, E14-2000-177, Dubna, 2000 (submitted to the Proc. VIII Int. Seminar on Interaction of Neutrons with Nuclei (Dubna, May 17-20, 2000.)

5. Kostka-Rick R.: Standardisation in Bioindication - The VDI-Guideline Series, 3rd International Workshop on Biomonitoring of Atmospheric Pollution (with emphasis on trace elements, September 21-25, 2003, Bled, Slovenia

6. http://www.emep.int/grid/index.html

7. International Cooperative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops: Heavy metals in European mosses: 2005/2006 survey, Monitoring manual, February 2005 http://icpvegetation.ceh.ac.uk/publications.htm

8. http://www.hcr.hr/hr/minskaSituacija.asp i osobna komunikacija (g. Oto Jungwirth, 2007.)

9. Meteorološki i hidrološki bilten, godina XX, br. 8. kolovoz 2006. ISSN 1334-3025 http://klima.hr/razno.php?id=publikacije&param=bilteni

10. Horvat M., Jeran Z. and Špirić Z.: Biomonitoring of mercury in air at INA- Naftaplin Gas Treatment Plant, Molve, Croatia, Zaštita zraka 97, Prvi hrvatski znanstveno-stručni skup, Crikvenica, 16-18. listopada 1997.

11. Špirić Z., Kušan V., Mesić Z., Frontasyeva M.V., Gundorina S.F., Ostrovnaya T.M.: The Moss survey 2006 in the Republic of Croatia, the 20th UNECE ICP Vegetation Task Force Meeting in Dubna, Russia, 5-9 March 2007.

PETI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '07
Zadar, 9-13. listopada 2007.

CAPPA

Hercog, P.[1], Čepelak, D.[2], Čulig, J.[2] i Puntarić, D.[2]

OSIGURANJE KVALITETE MJERENJA NA AUTOMATSKIM POSTAJAMA ZA PRAĆENJE KAKVOĆE ZRAKA

Sažetak: *Osiguranje kvalitete mjerenja na instrumentima za kontinuirano praćenje kakvoće zraka zbog specifičnosti samih mjerenja i prirode podataka od izuzetne je važnosti. Kontinuirana mjerenja podrazumjevaju da se svi koraci analitičkog procesa, od uzorkovanja preko mjerenja, a često i objavljivanja neslužbenih rezultata odvijaju automatski bez prisutnosti analitičara. Ovo postavlja dodatne zahtjeve za osiguranje kvalitete u svim koracima analitičkog procesa.*

U ovom radu prikazani su rezultati kontrole kvalitete mjerenja na postaji za automatsko praćenje kakvoće zraka proizvođača Environnement S.A. smještenoj u Mirogojskoj 16 i to na instrumentima za mjerenje dušikovih oksida AC32M i ugljičnog monoksida CO12M, te usporedni rezultati mjerenjenja lebdećih čestica PM10 dobiveni na instrumentu MP101M u istoj postaji te postajama iz Državne mreže za praćenje kakvoće zraka u Zagrebu.

Pod kontrolom kvalitete mjerenja podrazumjevamo stalno provjeravanje funkcioniranja instrumenata kroz periodičko provjeravanje, putem kalibracijskih plinova. Rezultati dugoročne preciznosti mjerenja na instrumentima AC32M i CO12M pokazuju vrijednosti RSD ispod 5% za oba instrumenta kada su redovito provjeravani sa nultim zrakom i kalibracijskim plinom u točki 80% od mjernog područja. Također su prikazani i rezultati kratkoročne preciznosti za oba instrumenta te linearnosti i točnosti za AC32M.

Uspoređivanjem srednjih vrijednosti lebdećih čestica za 24 satna vremena usrednjavanja sa tri postaje iz Državne mreže u Zagrebu i postaje ZZJZGZ u Mirogojskoj kroz više mjeseci, dobivena su izuzetno dobra preklapanja trendova rasta i pada koncentracija, kako u vršnim, tako i u niskim koncentracijama.

Pored klasičnih metoda osiguranja kvalitete putem praćenja funkcionalnosti i kvalitete mjerenja instrumenata, pokazali smo da se korisne informacije o kvaliteti mjerenja mogu dobiti i usporedbom rezultata mjerenja sa više automatskih postaja.

Ključne riječi: *osiguranje kvalitete mjerenja, dušikov dioksid, ugljikov monoksid, lebdeće čestice, usporedbe mjerenja u Zagrebu*

[1] P. Hercog, Agencija za zaštitu okoliša, 10 000 Zagreb, HRVATSKA
[2] D. Čepelak, J. Čulig i D. Puntarić, Zavod za javno zdravstvo grada Zagreba, Mirogojska c. 16, 10 000 Zagreb, HRVATSKA

UVOD

Osiguranje kvalitete mjerenja na instrumentima za kontinuirano praćenje kakvoće zraka zbog specifičnosti samih mjerenja i prirode podataka od izuzetne je važnosti. Kontinuirana mjerenja podrazumjevaju da se svi koraci analitičkog procesa od uzorkovanja preko mjerenja, a često i objavljivanja neslužbenih rezultata odvijaju automatski bez prisutnosti analitičara. Ovo postavlja dodatne zahtjeve na osiguranje kvalitete u svim koracima analitičkog procesa.
Osnovni postupci za ispunjavanje ovih zahtjeva dijele se na redovito održavanje ispravnosti instrumenata, provjeru funkcionalnosti mjernog sustava kao i kvalitete samih mjerenja.
Redovito odžavanje instrumenata obavlja se po standardnom operativnom postupku (SOP) utvrđenom vremenskom rasporedu koji je definiran uputama proizvođača opreme i zahtjevima normiranih metoda.
Dio postupaka provjere kvalitete mjerenja provodi se tijekom validacije metode, dok se dio obavlja rutinski prema planu osiguranja kvalitete mjerenja. Dinamika i sadržaj ovih postupaka definirani su SOP-jem usklađenim sa zahtjevima normiranih metoda.
Svrha ovog rada je prikazati dio rezultata dobivenih validacijom metoda i rutinskim provjerama u sklopu plana osiguranja kvalitete mjerenja. Pored gore spomenutih metoda ovim radom želimo pokazati da se korisne informacije o kvaliteti mjerenja mogu dobiti i usporedbom rezultata mjerenja sa više automatskih postaja.

MATERIJAL I METODE

Postaja za monitoring kakvoće zraka smještena je u sjevernom rezidencijalnom dijelu grada Zagreba (Gauss-Krüger koordinate: 050-76-794 N; 055-76-542 E; nadmorska visina 175 m) više od 5 m udaljena od prometnice sa srednjim intenzitetom prometa, a cca 400 m od raskrižja prometnica sa većim intenzitetom prometa. Postaje MZOPUG-a s kojima su uspoređivani rezultati mjerenja smještene su u Zagrebu (Z-1: raskrižje Vukovarske i Miramarske, Z-2: Dubrava-raskrižje Maksimirske i Mandlove ulice i Z-3: Dugave-raskrižje Sarajevske ulice i Kauzlarićevog prilaza). Lebdeće čestice PM10 na sve četiri postaje mjerene su metodom apsorpcije beta zračenja (Automated Equivalent Method), NO_2 je mjeren metodom kemiluminiscencije (Automated Reference Method) na instrumentu AC32M, CO je mjeren metodom IR spektroskopije (Automated Reference Method) na instrumentu CO12M.
Kao referentni plinovi korišteni su certificirani plinovi tvrtke Messer razrjeđivani certificiranim kalibratorom Sonimix.
Dugoročna preciznost izražena je kao RSD(%) od rutinskih provjera span-a kroz više mjeseci.
Kratkoročna preciznost izražena je kao RSD(%) od 10 vrijednosti referentnih plinova na koncentraciji od 80% od maksimuma mjernog područja.
Linearnost je izražena kao faktor korelacije izračunat iz srednjih vrijednosti po pet pojedinačnih mjerenja na koncentracijama NO od 0, 100, 300 i 459 ppb.
Točnost je izražena kao srednje iskorištenje (%) iskorištenja dobivenih mjerenjima koncentracija NO od 50, 80, 100, 200, 300 i 459 ppb.
Kao vrijednosti PM 10 koje su se uspoređivale korištene su 24 satne koncentracije sa postaje ZZJZGZ u Mirogojskoj i 24 satne koncentracije sa postaja MZOPUG-a dostupne na internetu.

REZULTATI I DISKUSIJA

Provjere dugoročne preciznosti instrumenta za mjerenje NO pokazala su RSD od 1,83% **(Tablica 1.)** dok je vrijednost RSD za CO 2,41% **(Tablica 2)**.

Tablica 1. Dugoročna preciznost za instrument AC 32M

Tablica dugoročne preciznosti (51 dan)	
INSTRUMENT AC 32M	
CILJANA VRIJEDNOST (ppb)	370
dana	konc. (ppb)
15.06.2005.	363
21.06.2005.	358
28.06.2005.	365
30.06.2005.	373
04.07.2005.	374
14.07.2005.	373
04.08.2005.	360
AVG	***366,57***
SD	***6,70***
RSD %	***1,83%***

Tablica 2. Dugoročna preciznost za instrument CO 12M

Tablica dugoročne preciznosti (55 dana)	
INSTRUMENT CO12 M	
CILJANA VRIJEDNOST (ppm)	4,982
dana	konc. (ppm)
02.04.2004.	5,010
14.04.2004.	4,851
22.04.2004.	5,144
05.05.2004.	4,822
14.05.2004.	4,995
25.05.2004.	4,908
AVG	***4,955***
SD	***0,1192***
RSD%	***2,41%***

Provjere kratkoročne preciznosti instrumenta za mjerenje NO pokazala su RSD od 1,02% **(Tablica 3.)** dok je vrijednost RSD za CO 1,87% **(Tablica 4)**.

Tablica 3. Kratkoročna preciznost za instrument AC 32M

Tablica kratkoročne preciznosti	
INSTRUMENT AC 21 M	
CILJANA VRIJEDNOST 400 ppb	
mjerenje br.	konc. (ppb) nakon 2 min.
1	390
2	392
3	390
4	391
5	404
6	392
7	393
8	394
9	396
10	394
AVG	***393,31***
SD	***4,03***
RSD%	***1,02***

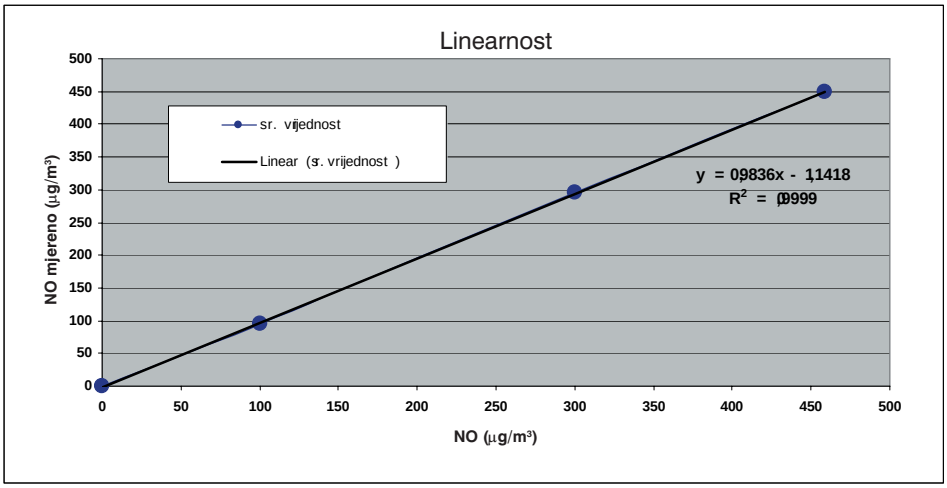
Tablica 4. Kratkoročna preciznost za instrument CO 12M

Tablica kratkoročne preciznosti	
INSTRUMENT CO12 M	
CILJANA VRIJEDNOST 4909	
mjerenje br.	konc. (ppb) nakon 2 min.
1	4927
2	4865
3	4955
4	4805
5	5021
6	4867
7	5056
8	4831
9	4795
10	4984
AVG	***4910,6***
SD	***91,77***
RSD%	***1,87***

Ispitivanje linearnosti instrumenta za mjerenje NO dala su kao rezultat faktor korelacije 0.99997 **(Tablica 5. i Slika 1.).**

Tablica 5. Linearnost za instrument AC 32M

Konc. (ppb)	Izmjerena koncentracija (ppb)					sr. vrijednost
0	0,34	0,051	0,01	0,08	0,05	0,11
100	91,03	97,35	94,55	96,45	95,9	95,06
300	294,6	294,7	297,4	294,4	295,1	295,24
459	448,1	450,4	450,1	451,8	449,5	449,98
Faktor korelacije	**0,99997**					



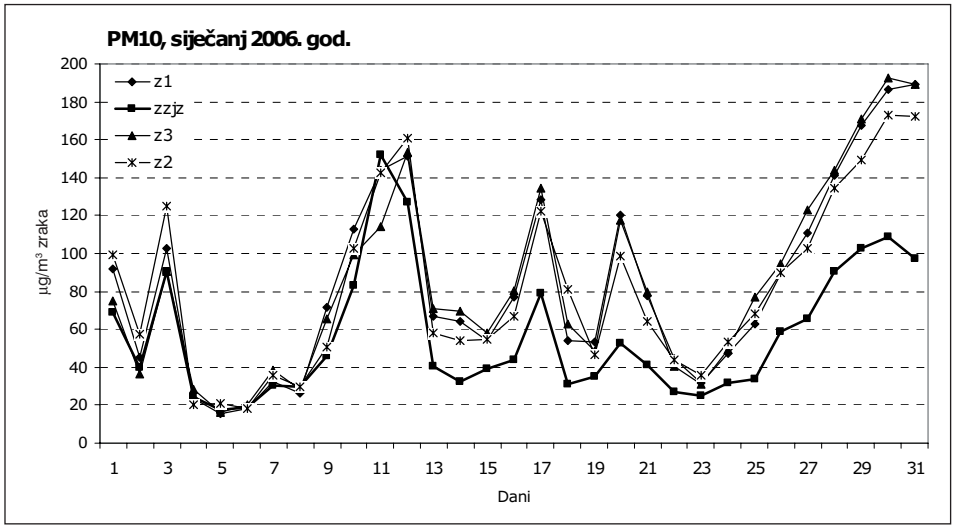
Slika 1. Regresijski pravac

Ispitivanje točnosti instrumenta za mjerenje NO dala su kao rezultat srednje iskorištenje od 100,69% **(Tablica 6.)**.

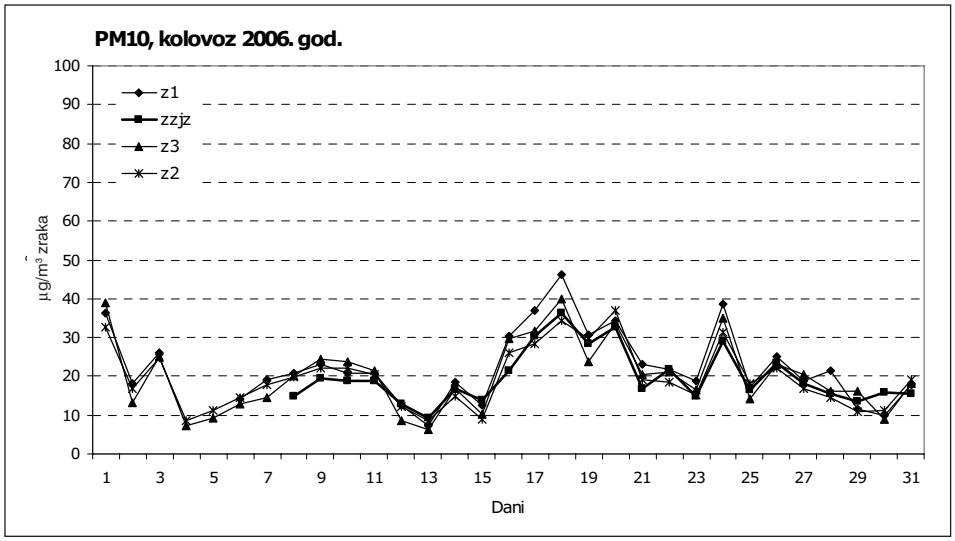
Tablica 6. Linearnost za instrument AC 32M

C	1	2	3	avg	iskorištenje
50	49,85	50,06	49,4	49,77	99,54%
80	79,36	80,37	81,1	80,28	100,35%
100	99,91	99,17	100,1	99,73	99,73%
200	202,7	203,2	201,7	202,53	101,27%
300	303,4	304,2	303	303,53	101,18%
459	468,1	470,3	466,9	468,43	102,06%
srednje iskorištenje					**100,69%**

Uspoređivanjem srednjih vrijednosti lebdećih čestica za 24 satna vremena usrednjavanja sa tri postaje iz Državne mreže u Zagrebu i postaje ZZJZGZ u Mirogojskoj kroz više mjeseci dobivena su izuzetno dobra preklapanja trendova rasta i pada koncentracija, kako u vršnim, tako i u niskim koncentracijama (**Slika 2. i 3.)**. U praksi se pokazalo, da uz uobičajene mjere osiguranja kvalitete mjerenja, ovakvo uspoređivanje rezultata može biti od izuzetne koristi prilikom evaluacije rezultata kod izrade mjesečnih i godišnjih izvješća. Naime, bitno odstupanje jednog od instrumenata u apsolutnoj vrijednosti ili u trendu sasvim sigurno bi otvorilo pitanje validnosti rezultata za taj period.



Slika 2. Usporedbe vrijednosti 24 satnih koncentracija PM10 u siječnju 2006.



Slika 3. Usporedbe vrijednosti 24 satnih koncentracija PM10 u kolovozu 2006.

ZAKLJUČCI

– Za mjerenja kakvoće zraka potrebno je izuzetnu pažnju posvetiti osiguranju kvalitete mjerenja
– Rezultati validacije metoda odnosno funkcionalnosti mjernih sustava za instrumente AC32M i CO12M zadovoljavaju zahtjeve regulative RH, normiranih metoda i specifikaciju proizvođača opreme
– Rezultati rutinskih provjera kakvoće mjerenja (dugoročna preciznost) potvrđuju kvalitetu mjernih rezultata i SOP-jem definiranih programa održavanja opreme i osiguranja kvalitete mjerenja
– Usporedba rezultata mjerenja sa više postaja može dodatno olakšati posao validacije podataka prilikom izrade mjesečnih i godišnjih izvješća.

LITERATURA

Pravilnik o praćenju kakvoće zraka (NN 155 / 2005)

PETI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '07
Zadar, 9-13. listopada 2007.

CAPPA

Radič, H.[1], Turšič, J.[1], Kovačevič, M.[1] in Veber, M.[2]

VPLIV RAZLIČNE PRIPRAVE VZORCA NA DOLOČEVANJE NEKATERIH ELEMENTOV V SLEDOVIH V DELCIH PM_{10}

Povzetek: *Elementi v sledovih se v atmosferi pojavljajo kot posledica naravnih in antropogenih emisij. Glavni antropogeni viri elementov v sledovih so izgorevanje fosilnih goriv in lesa, ter visokotemperaturni industrijski procesi in sežigalnice. Naravni viri pa obsegajo različne procese, ki povzročajo razgradnjo mineralov zemeljske skorje, gozdne požare in emisije iz morja. Povišane koncentracije atmosferskih delcev imajo negativen vpliv na človekovo zdravje. Toksikološke študije so pokazale na povezavo med vsebnostjo posameznih elementov v sledovih v atmosferskih delcih in vnetjem respiratornega in/ali kardiovaskularnega sistema. Za določevanje elementov v sledovih v atmosferskih delcih se uporabljajo različne priprave vzorcev. Najpogostejši način je razklop filtrov s pomočjo mikrovalovne peči. Namen našega prispevka je bila določitev vodotopnega deleža nekaterih elementov v sledovih v delcih in primerjava z dvema različnima razklopoma. Izkoristke uporabljenih razklopov smo preverili s standardnim referenčnim materialom. Med analiziranimi elementi v sledovih so bili izrazito dobro topne v vodi V, Zn, As in Cd, najmanj pa Cr, Ni, Tl in Pb. Primerjava med uporabljenima razklopoma v mikrovalovni peči je pokazala, da so Tl, Cr, Ni in Sb v delce izredno stabilno vezani, saj so pri razklopu s HNO_3 in H_2O_2 v precejšnjem deležu ostali vezani na osnovo. Ekstrahirali so se šele pod izjemno ostrimi pogoji (mešanica HF, HCl in HNO_3).*

Ključne besede: *PM_{10}, elementi v sledovih, priprava vzorca, vodotopni delež, urbani aerosoli*

DETERMINATION OF SELECTED TRACE ELEMENTS IN PM_{10} USING DIFFRENT SAMPLE PREPARATION

Abstract: *Trace elements are released into the atmosphere as a result of anthropogenic and natural emissions. The main anthropogenic sources are combustions of fossil fuels and wood, as well as high temperature industrial processes and waste incineration. Na-*

[1] H. Radič, J. Turšič i M. Kovačevič, Kemijski inštitut Ljubljana, Hajdrihova 19, Ljubljana, Slovenija

[2] M. Veber, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerza v Ljubljani, Aškerčeva cesta 5, Ljubljana, Slovenija

tural emissions result from a variety of processes acting on crustal minerals, from forest fires and the oceans. There is a general agreement on the existence of significant relation between airborne particulate matter and adverse effects on human health. Toxicological studies have frequently implicated the metal content as a possible harmful component of atmospheric particles. Many different methods exist for sample preparation of ambient particulate matter before determination of the content of trace elements. One of the widely used is microwave- assisted digestion of filter based samples. The aim of our work was to determine the fraction of water soluble trace elements and compare it to the amounts of metals obtained with two different digestion procedures. The recoveries of used digestion procedures were tested by certified reference material. Among analyzed trace elements the highest water soluble fraction was obtained for V, Zn, As and Cd, while the lowest for Cr, Ni, Tl and Pb. The comparison between two applied digestion procedures showed that Cr, Ni, Sb in Tl are strongly bounded to sample matrix.

Keywords: *PM_{10}, trace elements, sample preparation, soluble fraction, urban aerosols*

UVOD

Kemijska sestava delcev in njihova koncentracija sta odvisni od velikosti delcev, časa in lokacije. Velik vpliv imajo oddaljenost od izvorov, velikost emisijskih virov, efektivnost procesov odstranjevanja in meteorološki pogoji. Delci v atmosferi poleg nekaterih glavnih komponent (NO_3^-, SO_4^{2-}, NH_4^+, Cl^-, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, elementarnega ogljik) vsebujejo še številne substance, ki so prisotne le v sledovih (številne organske spojine, toksične kovine). Elementi v sledovih se v atmosferi pojavljajo kot posledica naravnih in antropogenih emisij. V atmosferi imajo te komponente pomembno vlogo, saj sodelujejo pri tvorbi oblakov, vplivajo na klimatske pogoje, vidnost in uravnavajo kemijske reakcije v vodni fazi. Glavni antropogeni viri elementov v sledovih so izgorevanje fosilnih goriv in lesa, ter visokotemperaturni industrijski procesi in sežigalnice. Naravni viri pa obsegajo različne procese, ki povzročajo razgradnjo mineralov zemeljske skorje, in obsegajo izbruhe vulkanov, erozijo in vetrove. K naravnim izvorom prištevamo še gozdne požare in emisije iz morja.

Povišane koncentracije atmosferskih delcev imajo negativen vpliv na človekovo zdravje. Toksikološke študije so pokazale na povezavo med vsebnostjo posameznih elementov v sledovih v atmosferskih delcih in vnetjem respiratornega in/ali kardiovaskularnega sistema. Pri tem imajo pomembno vlogo vodotopni deleži posameznih kovin (npr. As, Ni, Pb, Cu, Zn).

Za določevanje elementov v sledovih v atmosferskih delcih se uporabljajo različne priprave vzorcev. Najpogostejši način je razklop filtrov s pomočjo mikrovalovne peči. Za razklop se uporabljajo različne kombinacije kislin, kar za posamezne elemente lahko vodi do različnih izkoristkov. Posebno problematični so elementi, ki so vezani v organsko ali silikatno osnovo.

Namen našega prispevka je bila določitev vodotopnega deleža nekaterih elementov v sledovih v delcih in primerjava z dvema različnima razklopoma (razklop po standardu SIST EN 14902 in razklop z mešanico HF, HCl in HNO_3). Izkoristke uporabljenih razklopov smo preverili s standardnim referenčnim materialom SRM 1648 (Urban Pariculate Matter).

MATERIALI IN METODE

Vzorčevanje delcev PM_{10} je bilo izvedeno na merilnem mestu Ljubljana-Bežigrad z referenčnim vzorčevalnikom Leckel (LVS3) v marcu in aprilu 2006. Uporabljeni so bili kvarčni filtri, ki so bili pred vzorčevanjem žarjeni na temperaturi 500 °C. Kondicioniranje in tehtanje filtrov pred in po vzorčevanju je potekalo v skladu s standardom EN 12341. Pred kemijsko analizo smo s posebnim prebijačem pripravili tri podvzorce. Za določevanje vodotopnega deleža smo prvi izsek iz filtra 30 min ekstrahirali v 10 mL Milli-Q vode s pomočjo ultrazvočne kopeli. Prvi razklop smo izvedli v skladu s standardom SIST EN 14902 (Ambient Air Quality – Standard method for measurement of Pb, Cd, As and Ni in the PM10 fraction of suspended particulate matter). Razklop je potekal v mikrovalovni peči s pomočjo koncentrirane HNO_3 in 30 % H_2O_2. Drugi razklop je bil prav tako izveden v mikrovalovni peči. Potekal je v prisotnosti koncentrirane HNO_3, koncentrirane HCl in HF (1+4). Po končanem razklopu smo mešanici dodali še nasičeno raztopino H_3BO_3 in s tem kompleksirali presežen HF. Za preverjanje izkoristka obeh razklopov smo uporabili standardni referenčni material (SRM 1648 Urban Particulate Matter). Meritve izbranih elementov v sledovih (V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Sb, Tl in Pb) smo izvedli z ICP-MS. Za merjenje smo izbrali sledeče izotope m/z: ^{51}V, ^{53}Cr, ^{55}Mn, ^{60}Ni, ^{63}Cu, ^{66}Zn, ^{75}As, ^{111}Cd, ^{121}Sb, ^{205}Tl, ^{206}Pb, ^{207}Pb in ^{208}Pb. V premeru Pb smo koncentracije izračunali kot povprečje meritev pri izbranih izotopih. Kot interni standard so bili uporabljeni Y, Sc, Ge in Gd. Za odstranitev poliatomskih interferenc je bila uporabljena kolizijsko-reakcijska celica s He.

REZULTATI

Rezultati analize certificiranega referenčnega materiala po razklopi skladnem s SIST EN 14902 in razklopu z mešanico HF, HCl in HNO_3 so prikazani v tabeli 1. V standardu so za posamezne elemente predpisani izkoristki – za Pb in Cd med 90 in 110 %, za As in Ni pa med 85 in 115 %. Iz tabele je razvidno, da izmerjene vrednosti ustrezajo tem zahtevam. Po razklopu s pomočjo koncentrirane HNO_3 in 30 % H_2O_2 so bili izkoristki za Mn, Cu, Zn, As, Cd in Pb nad 90 %, nekoliko slabši so bili za V in Ni (~ 85 %). Najbolj je od certificirane vrednosti odstopala vrednost za Cr, saj je bila izmerjene vrednost približno za faktor štiri nižja od certificirane. V primerjavi z razklopom po SIST EN 14902 so bili izkoristki z mešanico HF, HCl in HNO_3 za vse elemente, ki smo jih določevali, višji od 80 %. Najbolj se je izkoristek izboljšal pri Cr (iz 24 na 81 %) in pri Sb (iz 55 na 81 %). Izkoristek razklopa je bil boljši tudi v primeru V, Mn in Ni. Vrednost za Tl ni certificirana. Izmerjene vrednosti po različnih razklopih SRM 1648 pa so pokazale, da so v primeru razklopa z mešanico HF, HCl in HNO_3 izmerjene vrednosti približno 3-krat višje od tistih izmerjenih po standardnem postopku.

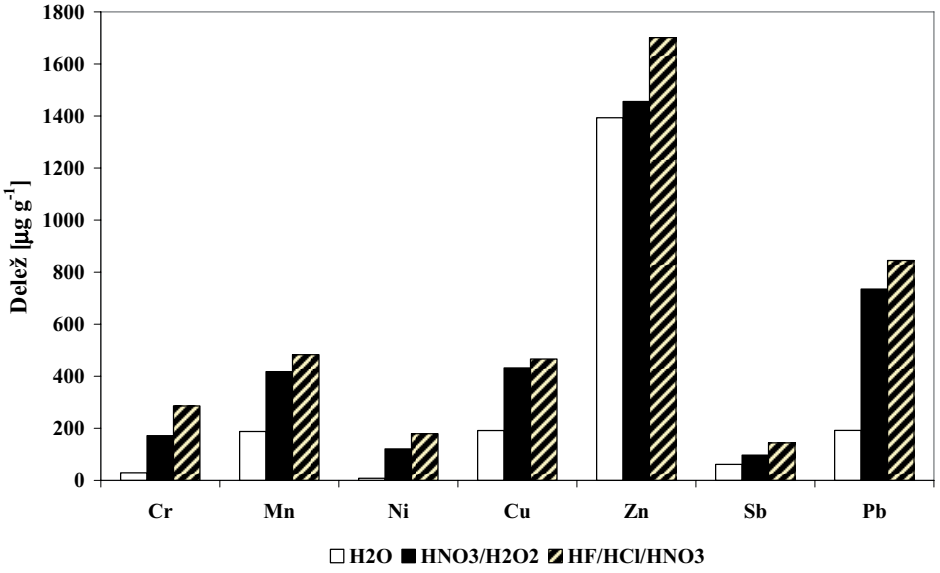
Pred določevanjem elementov v sledovih po različnih postopkih smo preverili homogenost filtrov. V ta namen smo vse tri podvzorce analizirali s postopkom skladnim s standardom. Relativne standardne deviacije so bile pri večini izmerjenih elementov manjše od 5 %. Odstopali so le Ni, Tl in Pb. Najvišja relativna standaradna deviacija je bila izmerjena v primeru Ni (14 %). Koncentracije Tl v delcih so izredno nizke, tako da lahko nekoliko večje odstopanje med posameznimi izseki pripišemo višji merilni negotovosti pri analizah blizu meje kvantitativne določitve. Pri Ni smo večje odstopanje izmerjenih vrednosti

Tabela 1. Primerjava dveh različnih razklopov za certificirani referenčni material SRM 1648 (Urban Particulate Matter). Prikazane so povprečne vrednosti in izkoristki glede na certificirano vrednost.

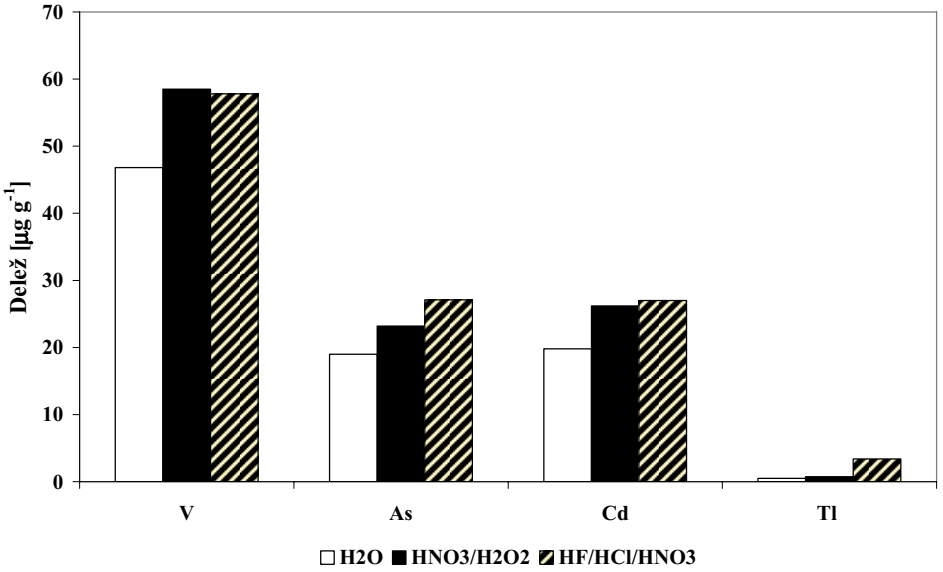
Element	Certificirana vrednost [µg g^{-1}]	Izmerjena vrednost SIST EN 14902 [µg g^{-1}]	Izkoristek SIST EN 14902 [%]	Izmerjena vrednost HF, HCl, HNO_3 [µg g^{-1}]	Izkoristek HF, HCl, HNO_3 [%]
V	127 ± 7	106	83	111	87
Cr	403 ± 12	98	24	320	81
Mn	786 ± 17	743	93	770	97
Ni	82 ± 3	72	88	75	91
Cu	609 ± 27	569	93	540	88
Zn	4760 ± 140	4567	96	4370	92
As	115 ± 10	123	107	109	95
CD	75 ± 7	76	102	67	90
Sb	45	25	55	36	81
Tl	/	2	/	7	/
Pb	6550 ± 80	6269	96	6270	96

opazili že pri slepem filtru. Ker so izmerjene koncentracije za omenjeno kovino nizke, lahko sklepamo, da na višjo relativno standardno deviacijo lahko precej vpliva že nehomogena porazdelitev Ni v samem filtru. Visoko relativno deviacijo v primeru slepega filtra smo izmerili tudi za Zn. Ker pa so koncentracije Zn v delcih precej višje od Ni, se nehomogenost filtra ni izrazila pri odstopanjih med posameznimi izseki filtra z depozitom delcev. Pri Pb je višja relativna standardna deviacija verjetno odraz tako nehomogenosti samega filtra kot tudi depozita delcev. Preverjanje homogenosti filtrov je pokazalo, da filtre lahko razdelimo na podvzorce in nato posamezen podvzorec uporabimo za različne priprave vzorca.

Na slikah 1 in 2 so prikazani koncentracije posameznih elementov v delcih PM_{10} po treh različnih pripravah. Zelo dobro topni v vodi so Zn, As, V in Cd. V primeru Mn, Cu in Sb je topnost v vodi približno 40 %. Med analiziranimi elementi so izrazito netopni v vodi Cr, Ni, Tl in Pb. Toksične kovine, ki so dobro topne v vodi, so najbolj obremenjujoče za človeka in ostalo živo naravo. Med analizirani elementi so bili Tl, Cr, Ni in Sb najbolj stabilno vezani na osnovo, saj se po razklopu s HNO_3 in H_2O_2 precejšen delež ni ekstrahiral. Za te kovine je najbolj ustrezen razklop v prisotnosti HF, ki lahko razklopi tudi v silikate vezane elemente.

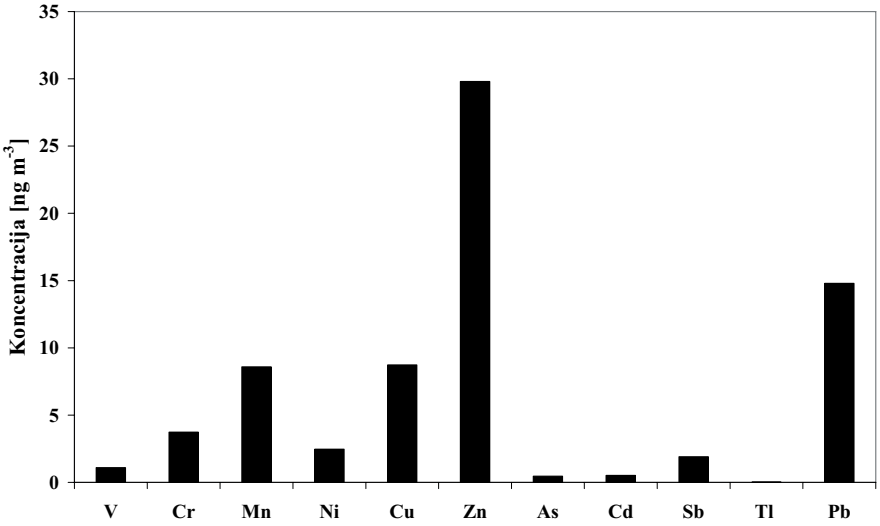


Slika 1. Deleži Cr, Mn, Ni, Cu, Zn Sb in Pb v delcih PM_{10} po različnih pripravah – vodotopni delež, delež po razklopu skladnem s standardom SIST EN 14902 in delež po razklopu z mešanico HF, HCl in HNO_3.



Slika 2. Deleži V, As, Cd in Tl v delcih PM_{10} po različnih pripravah – vodotopni delež, delež po razklopu skladnem s standardom SIST EN 14902 in delež po razklopu z mešanico HF, HCl in HNO_3.

Povprečne koncentracije posameznih elementov v delcih PM_{10} po razklopu skladnem s SIST EN 14902 so prikazane na sliki 3.



Slika 3. Povprečne koncentracije elementov v sledovih v delcih PM_{10} po razklopu skladnem s SIST EN 14902.

V obravnavanem obdobju je bilo med analiziranimi elementi največ Zn, precej nižje koncentracije so bile izmerjene za Pb, Cu in Mn, najmanj pa je bilo v delcih PM_{10} Tl, As in Cd. Primerjava z raziskavo, ki je bila izvedena na Dunaju je pokazala, da so koncentracije za večino obravnavanih elementov v Ljubljani in na Dunaju primerljive. Izjema je le Cr, ki je bil v višji koncentraciji izmerjen v Ljubljani.

LITERATURA

Allen A G, Nemitz E, Shi J P, Harrison R M, Greenwood J C. 2001. Size distributions of trace metals in the atmospheric aerosols in the United Kingdom, *Atmospheric Environment*, vol. 35, pp 4581-4591.

Hauck H, Berner A, Frischer T, Gomišček B, Kundi M, Neuberger M, Puxbaum H, Preining O. 2004. A dual site study of $PM_{2.5}$ and PM_{10} aerosol chemistry in larger region of Vienna, Austria, *Atmospheric Environment*, vol. 38, pp 3949-3958.

Heal M R, Hibbs L R, Agius R M, Beverland I J. 2005. Total and water-soluble trace metal content of urban background PM_{10} and $PM_{2.5}$ and black smoke in Edinburgh, UK, *Atmospheric Environment,* vol. 39, pp 1417 – 1430.

Mészáros E. 1999. Fundamentals of atmospheric aerosol chemistry, Akadémiai Kiadó, Budapest.

Perkney N J., Davidson C I. 2005. Determination of trace elements in ambient aerosol samples, *Analytica Chimica Acta,* vol. 430, pp 269-277.

Pope C A. 2000. Review: Epidemiological basis for particulate air pollution health standards, *Aerosol Science and Technology*, vol. 32, pp 4-14.

PETI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '07
Zadar, 9-13. listopada 2007.

CAPPA

Krmpotić, D.[1] i Krmpotić, S.[2]

UTJECAJ URBANOG ONEČIŠĆENJA ZRAKA ČESTICAMA PM_{10} NA ZDRAVLJE STARIJIH OSOBA

Sažetak: *Urbano onečišćenje zraka u europskim zemljama karakteriziraju onečišćujuće tvari vezane uz promet. Iz pregleda literature se vidi da postoji povezanost između onečišćenja zraka česticama PM_{10} i akutnih respiratornih infekcija (ARI) u osjetljivoj skupini stanovništva starije životne dobi. Epidemiološke studije o akutnim učincima (dnevne srednje koncentracije) i o učincima dugotrajne izloženosti (godišnje srednje koncentracije) su pokazale štetne učinke na zdravlje povezane s razinom onečišćenja zraka unutar vrijednosti postojećih smjernica. Međutim, granična razina onečišćenja zraka ispod koje se ne očekuju učinci na zdravlje nije znanstveno utvrđena. Stoga preporučene vrijednosti u smjernicama Svjetske zdravstvene organizacije (SZO) ne osiguravaju u potpunosti zaštitu zdravlja stanovništva. U radu je prikazana posljednja nadopuna smjernica SZO za kakvoću zraka iz 2005. godine s osvrtom na onečišćenje zraka česticama PM_{10}.*

Ključne riječi: *PM_{10}, onečišćenje zraka, zdravstveni učinci, respiratorne infekcije, kakvoća zraka*

THE IMPACT OF PM_{10} PARTICULATE URBAN AIR POLLUTION ON HEALTH IN THE ELDERLY

Abstract: *Urban air pollution in Europe is characterized by traffic-related pollutants. The literature review shows association between PM_{10} particulate air pollution and acute respiratory infections (ARI) in elderly susceptible population subgroups. Epidemiological studies on both short-term effects (based on daily average concentrations) and long-term effects (based on annual average concentrations) provided evidence for adverse health effects associated with air pollutant levels below regulatory guidance values. However, a threshold below which no adverse health effects would be expected has not been scientificly identified. Therefore, the guideline values recommended by WHO cannot fully protect public health. In this paper, an attempt was made to look at WHO air quality guidelines upadated 2005 with regard to PM_{10} particulate air pollution.*

Keywords: *PM_{10}, air pollution, health effects, respiratory infections, air quality guidelines*

[1] D. Krmpotić, Klinika za plućne bolesti "Jordanovac", Zagreb
[2] S. Krmpotić, Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva

UVOD

Poznate su epizode onečišćenja zraka iznad kritične razine povezane s porastom morbiditeta i mortaliteta kao što je drastičan primjer londonskog zimskog smoga od 5. do 10. prosinca 1952. godine kada je pojačano grijanje na drva i ugljen stanovništva Londona zbog izrazito hladne i dugotrajne zime dovelo do ispuštanja ogromnih količina sumporova dioksida (7 puta veće koncentracije), crnog dima (3 puta veće koncentracije) te katrana iz kućanskih ložišta. Tzv. zimski smog nastaje za hladnog i mirnog vremena s malom brzinom vjetra u zraku ispunjenom maglom u spoju dima, odnosno lebdećih čestica i sumporova dioksida. U današnje vrijeme urbano onečišćenje zraka karakteriziraju znatno niže koncentracije sumporova dioksida nego u prošlim razdobljima, a prevladava onečišćenje zraka lebdećim česticama i fotokemijsko onečišćenje koji su povezani s prometom (prema engl. traffic-related air pollution). U velikim gradovima su motorna vozila glavni izvor emisije lebdećih čestica, dušikovih oksida i ugljikova monoksida. Fotokemijski smog (tzv. ljetni smog) sadrži visoke koncentracije ozona, a nastaje za toplog sunčanog vremena s pojačanim sunčevim zračenjem, višim temperaturama zraka i malom brzinom vjetra u fotokemijskoj reakciji djelovanjem sunčevog svjetla na prekursore NO_2 i hidrokarbone koji se oslobađaju sagorijevanjem goriva iz motornih vozila.

Lebdeće čestice (engl. particulate matter, PM) su mješavina organskih i anorganskih čestica suspendiranih u zraku, a ispuštaju se u okoliš u procesu sagorijevanja goriva u prometu, abrazijom guma (prašina na cesti) te u industrijskoj proizvodnji. S praktičnog aspekta se dijele na čestice PM_{10} (aerodinamičnog dijametra manjeg od 10 μm), koje penetriraju u donje dišne putove, čestice $PM_{2.5}$ (aerodinamičnog dijametra manjeg od 2.5 μm) te ultrafine čestice (manje od 100 nm) koje mogu doprijeti u alveolarne prostore pluća. Čestice PM_{10} predstavljaju mješavinu solidnih i likvidnih komponenata suspendiranih u zraku. Sastoje se od ultrafinih čestica koje najvećim dijelom nastaju u prometu, teških metala, nitrata, sulfata, prašine različitog geološkog porijekla donesene vjetrom te bioloških sastojaka kao što su endotoksin, spore i aeroalergeni. Biološki učinci čestica PM_{10} zbog heterogenog i kompleksnog kemijskog sastava ovisno o izvorima emisije te geološkim, klimatskim i aerobiološkim karakteristikama okoliša, nisu u potpunosti poznati i predmet su znanstvenog istraživanja.

Obrana pluća od udahnutih lebdećih čestica i plinovitih polutanata sastoji se od prirođenih mehanizama kao što su aerodinamska filtracija, mukocilijarni klirens, transport čestica, detoksikacija pomoću alveolarnih makrofaga te prirođene i stečene imunološke otpornosti. Animalna istraživanja su pokazala da čestice PM_{10} imaju proinflamatorne učinke uključujući epitelne stanice pluća i alveolarne makrofage. Pretpostavlja se da se proinflamatorni mehanizmi temelje na djelovanju dvaju važnih sastojaka čestica PM_{10}: metala i ultrafinih čestica. Obje komponente imaju ulogu u nastanku oksidativnog stresa i indukciji citokina od strane epitelnih stanica i makrofaga. Ultrafine čestice imaju sposobnost najdublje penetracije u dišne putove, a zbog svoje brojnosti prekrivaju veliku površinu pluća izazivajući upalu te slabljenje imunološkog sustava. U obrani protiv virusa od posebnog su značenja alveolarni makrofagi, koji imaju sposobnost fagocitoze virusnih partikla i produkcije interferona koji sprečava replikaciju virusa. Osim toga makrofazi odstranjuju debris virusom inficiranih stanica te prezentiraju virusne antigene T limfocitima, te na taj način, uz postojeći humoralni odgovor B limfocita, mogu potaknuti celularni imuni odgovor kao što je stvaranje citotoksičnih T limfocita, koji uništavaju stanice inficirane virusom. U eksperimentalnim toksikološkim modelima je dokazano da čestice PM_{10} mogu poremetiti funkciju

imunološkog sustava u obrani od virusnih i bakterijskih infekcija dišnih putova, s posebnim naglaskom na oštećenje fagocitoze alveolarnih makrofaga koju uzrokuju ultrafine čestice (Stone, 2000).

Dosadašnja istraživanja upućuju da je onečišćenje zraka potencijalno odgovorno za povećani morbiditet i mortalitet starijih osoba od bolesti dišnih putova uključujući akutne respiratorne infekcije (ARI). ARI su najčešći uzrok hospitalizacija bolesnika zbog pogoršanja KOPB-a. Pretpostavlja se da je povećana osjetljivost starije dobne skupine stanovništva na onečišćenje zraka povezana s progresivnim oštećenjem plućne funkcije u procesu starenja. Starije osobe pokazuju smanjenje odgovora akutne faze i aktivnosti citotoksičnih stanica te pojačanu apoptozu stanica, što upućuje na smanjeni imunološki odgovor. Osim toga nalazi se povećano deponiranje čestica PM_{10} u dišnim putovima zbog promjena u ventilaciji perifernih dišnih putova uvjetovanih životnom dobi, a to znači da veće količine čestica PM_{10} u dišnim putovima potencijalno pojačavaju štetne biološke učinke onečišćenja zraka u starijih osoba. U tijeku starenja nastaje trajni upalni proces u dišnim putovima uz oslobađanje slobodnih radikala i sniženu razinu antioksidansa, koji se može pogoršati nakon izlaganja onečišćenju zraka. Međutim, mehanizam toksičnog djelovanja određenih onečišćujućih tvari, koji dovodi do takvog dodatnog oštećenja dišnih putova u starijih osoba, nije u potpunosti razjašnjen. Sukladno istraživanjima na animalnim modelima, koja su pokazala da sa starenjem razina antioksidansa glutationa (GSH) opada, pretpostavlja se da je oslabljena antioksidativna obrana i smanjenje adaptacijskih kapaciteta u starijih osoba moguće objašnjenje osjetljivosti starije dobne skupine na onečišćenje zraka (Sandström i sur., 2003).

PREGLED EPIDEMIOLOŠKIH ISTRAŽIVANJA

Epidemiološka istraživanja provedena u Americi i Europi ukazala su na povezanost koncentracija onečišćujućih tvari u zraku unutar postojećih standarda kakvoće zraka, koje su znatno ispod onih zabilježenih za vrijeme po zdravlje opasnih epizoda, s porastom mortaliteta i morbiditeta bolesnika s kardiorespiratornim bolestima.

Akutni učinci (prema engl. acute effects, short-term effects) se odnose na povezanost dnevnih prosječnih koncentracija onečišćujućih tvari u zraku s mortalitetom i morbiditetom osjetljivih skupina stanovništva. U osjetljive skupine stanovništva se ubrajaju bolesnici s kroničnom opstruktivnom plućnom bolesti (KOPB), astmom, koronarnom bolesti, poremećajima srčanog ritma, te djeca i starije osobe. Učinci dugotrajne ekspozicije (prema engl. long-term effects) se odnose na povezanost godišnjih prosječnih koncentracija onečišćujućih tvari u zraku s respiratornim simptomima. Čestice PM_{10} mogu izazvati pogoršanje respiratornih simptoma i smanjenje plućnih funkcija.

Akutni učinci urbanog onečišćenja zraka na zdravlje istraživani su u okviru projekta „Air Pollution and Health: a European Approach" (APHEA). To je europska multicentrična epidemiološka studija u kojoj je korištena ogromna baza zdravstvenih podataka i mjerenja onečišćenja zraka prikupljenih u prvoj fazi u 10 europskih zemalja s ukupno preko 25 milijuna stanovnika u 15 europskih gradova. Radi komparabilnosti rezultata istraživanja provedena je standardizacija analitičkih metoda i postavljene su smjernice za prikupljanje podataka na područjima gradova s različitim geografskim, klimatskim, ekološkim i socioekonomskim karakteristikama. Hitne hospitalizacije i mortalitet odabrani su kao relevantni indikatori akutnih učinaka onečišćenja zraka na zdravlje. Procjena ekspozicije stanovništva onečišćenju zraka

se temelji na mjerenjima centraliziranih monitoringa (mjernih postaja), a dobiveni rezultati istraživanja na velikom broju ispitanika uz kontroliranje confounding faktora, prvenstveno meteoroloških parametra, pomoću sofisticiranih statističkih metoda imaju statističku mogućnost otkrivanja manjih učinaka onečišćenja zraka u okviru razina važećih nacionalnih i internacionalnih smjernica za kvalitetu zraka. U okviru tog istraživanja utjecaja urbanog onečišćenja zraka na zdravlje utvrđena je, između ostalog, povezanost koncentracija čestica PM_{10} s povećanjem mortaliteta i broja hospitalizacija zbog respiratornih bolesti. S epidemiološkog aspekta, relativni rizici zdravstvenih učinaka čestica PM_{10} (porast od nekoliko postotaka za svako povećanje koncentracije čestica PM_{10} od 10 μg m^{-3}) su u usporedbi s drugim faktorima rizika relativno mali, ali su nasuprot tome, zbog sveprisutne izloženosti stanovništva onečišćenju česticama PM_{10} učinci na zdravlje veliki osobito stanovništva velikih gradova.

U drugoj fazi projekta APHEA2 je bilo uključeno 29 europskih gradova s više od 43 milijuna stanovnika. U okviru te studije nađen je rast ukupnog mortaliteta svih dobnih skupina od 0,6 % za svako povećanje koncentracije čestica PM_{10} od 10 μg m^{-3} (Katsouyanni, 2001). Slični rezultati su dobiveni u istraživanju "National Morbidity, Mortality, Air Pollution study" (NMMAPS) u Sjedinjenim američkim državama u kojem je nađeno da za svako povećanje dnevne koncentracije čestica PM_{10} od 10 μg m^{-3} poraste ukupni mortalitet za 0,5 % (Samet, 2000). Kako je u APHEA2 studiji porast postotka mortaliteta u starijoj dobnoj skupini bio veći, starije osobe (≥ 65 godina) su prepoznate kao osjetljiva skupina stanovništva s rastom mortaliteta od 0,8 % (95 % CI) za svako povećanje dnevne koncentracije čestica PM_{10} od 10 μg m^{-3} (Aga, 2003).

Epidemiološka istraživanja hitnih hospitalizacija osoba starijih (≥ 65 godina) zbog pogoršanja KOPB-a su pokazala da broj hospitalizacija poraste za 1,5 % za svako povećanje koncentracije PM_{10} od 10 μg m^{-3} (Zanobetti, 2000). Zanobetti i sur. su također našli da se broj hospitalizacija zbog kardiovaskularnih bolesti skoro udvostruči u slučaju istovremeno prisutnih respiratornih infekcija.

SMJERNICE ZA KVALITETU ZRAKA SVJETSKE ZDRAVSTVENE ORGANIZACIJE

Smjernice Svjetske zdravstvene organizacije (SZO) predstavljaju stručnu podršku za smanjenje utjecaja onečišćenja zraka na zdravlje i pružaju informacije za donošenje politike, propisa i ciljeva u području upravljanja kakvoćom zraka. Smjernice SZO publicirane 2005. godine predstavljaju nadogradnju ili dopunu drugog izdanja Smjernica iz 2000. godine (Air quality guidelines for Europe, 2nd ed. Copenhagen, World Health Organization Regional Office for Europe, 2000) i izrađene su na temelju novih znanstvenih i epidemioloških spoznaja. Odnose se na četiri onečišćujuće tvari: lebdeće čestice, ozon, dušikov dioksid i sumporov dioksid. Za ostale onečišćujuće tvari primjenjuju se smjernice iz 2000. godine. Kada se govori o lebdećim česticama u Smjernicama Svjetske zdravstvene organizacije se naglašava da postoji evidentan rizik utjecaja na zdravlje i pri nižim koncentracijama lebdećih čestica koje su zabilježene u gradovima razvijenih zemalja. Međutim istraživanja nisu odredila razine ispod kojih štetan utjecaj ne postoji te stoga i vrijednosti koje daju same smjernice ne mogu u potpunosti zaštititi zdravlje ljudi. S obzirom da u današnje vrijeme većina sustava za trajno praćenje kakvoće zraka mjeri koncentracije lebdećih čestica PM_{10} one su predmet i većine epidemioloških studija. PM_{10} pred-

stavljaju masu čestica koje udišemo u respiratorni trakt i u stvari sadrže čestice veličine između 2,5 i 10 mikrona i fine čestice manje od 2,5 mikrona.
Prema poznatim zdravstvenim učincima potrebno je uzeti u obzir smjernice za kratkotrajnu (24-satnu) i dugotrajnu (godišnju) izloženost onečišćenju zraka za $PM_{2,5}$ i PM_{10}. Važeće smjernice za lebdeće čestice $PM_{2,5}$ i PM_{10} za 24-satno vrijeme usrednjavanja i vrijeme usrednjavanja od godine dana su:

Onečišćujuća tvar	Smjernica
$PM_{2.5}$	10 μg/m^3 (srednja godišnja vrijednost)
	25 μg/m^3 (srednja dnevna vrijednost)
PM_{10}	20 μg/m^3 (srednja godišnja vrijednost)
	50 μg/m^3 (srednja dnevna vrijednost)

Pored navedenih smjernica određeni su na temelju epidemioloških studija i prelazni ciljevi (engl. interim targets) za sve četiri onečišćujuće tvari. Prelazni ciljevi predloženi su kao određeni postepeni koraci za progresivno smanjenje onečišćenja zraka i trebali bi se primjenjivati u područjima gdje je onečišćenje visoko. Ti ciljevi predstavljaju prijelaz od visokih koncentracija onečišćujućih tvari u zraku koje imaju ozbiljan utjecaj na zdravlje prema nižim koncentracijama. Ako se ti ciljevi dostignu očekuje se znatno smanjenje rizika pojavljivanja akutnih i kroničnih zdravstvenih učinaka onečišćenja zraka. Postizanje smjernica trebao bi biti krajnji cilj upravljanja kakvoćom zraka i smanjenjem zdravstvenih rizika u svim područjima.
S druge strane svaka zemlja ima postavljene standarde kakvoće zraka koji su u Republici Hrvatskoj sadržani u Zakonu o zaštiti zraka (Narodne novine 178/04) i pod zakonskim propisima koju su doneseni temeljem zakona i koji direktno reguliraju područje kakvoće zraka, a koji su usklađeni sa EU direktivama koje reguliraju područje kakvoće zraka – Okvirnom direktivom i četiri direktive kćeri.
Uredbom o graničnim vrijednostima kakvoće zraka (NN 133/05) propisane su granične i tolerantne vrijednosti za PM_{10} i $PM_{2,5}$ u zraku. U smislu navedene uredbe razumijeva se:

– razina onečišćenosti: koncentracija onečišćujuće tvari u zraku ili njeno taloženje na površine u određenom vremenu;
– granična vrijednost (GV): granična razina onečišćenosti ispod koje, na temelju znanstvenih spoznaja, ne postoji, ili je najmanji mogući, rizik štetnih učinaka na ljudsko zdravlje i/ili okoliš u cjelini i jednom kad je postignuta ne smije se prekoračiti;
– granica tolerancije: postotak granične vrijednosti za koji ona može biti prekoračena pod za to propisanim uvjetima;
– tolerantna vrijednost (TV): granična vrijednost uvećana za granicu tolerancije;
– PM_{10}: frakcija lebdećih čestica koja prolazi kroz ulaz sakupljača propisano normom HRN EN 12341 s 50 %-tnom učinkovitošću odstranjivanja čestica aerodinamičkog promjera 10 mikrona;

Granične i tolerantne vrijednosti koncentracija onečišćujućih tvari u zraku s obzirom na zdravlje ljudi koje propisuje Uredba su:

Onečišćujuća tvar	Vrijeme usrednjavanja	Razina granične vrijednosti (GV)	Učestalost dozvoljenih prekoračenja	Razina tolerantne vrijednosti (TV)	Brojčana vrijednost razine tolerantne vrijednosti za godinu *N* iz razdoblja 2006. – 2010. (za II. fazu PM_{10} za godinu N iz razdoblja 2011. – 2015.)	Datum dosezanja granične vrijednosti
PM_{10} I. faza	24 sata	50 μg m^{-3}	GV ne smije biti prekoračena više od 35 puta tijekom kalendarske godine	75 μg m^{-3} (TV ne smije biti prekoračena više od 35 puta tijekom kalendarske godine)	75 – 5 (N – 2006)	31. prosinca 2010.
	1 godina	40 μg m^{-3}	–	60 μg m^{-3}	60 – 4 (N – 2006)	31. prosinca 2010.
PM_{10} II. faza[(1)]	24 sata	50 μg m^{-3}	GV ne smije biti prekoračena više od 7 puta tijekom kalendarske godine)	50 μg m^{-3} (TV ne smije biti prekoračena više od 35 puta tijekom kalendarske godine)	–	31. prosinca 2015.
	1 godina	20 μg m^{-3}	–	30 μg m^{-3}	30 – 0,5 (N – 2011)	31. prosinca 2015.
$PM_{2,5}$	1 godina	25 μg m^{-3}	-	30 μg m^{-3}	30 – 0,5 (N – 2006)	31. prosinca 2015.

[(1)] Indikativne granične vrijednosti koje treba revidirati na temelju budućih informacija o utjecaju na zdravlje ljudi i okoliš, tehničkoj raspoloživosti i iskustvu s primjenom graničnih vrijednosti iz prve faze.

ZAKLJUČAK

Dosadašnja epidemiološka istraživanja donijela su znanstvene dokaze o akutnim učincima urbanog onečišćenja zraka česticama PM_{10} u osjetljivim skupinama stanovništva, iako granična vrijednost onečišćenja ispod koje se ne očekuje štetni utjecaj na zdravlje do sada nije znanstveno utvrđena.

S javnozdravstvenog aspekta, relativni rizici zdravstvenih učinaka čestica PM_{10} (za porast koncentracije PM_{10} od 10 μg m^{-3}) u usporedbi s drugim epidemiološkim faktorima rizika su relativno mali, ali nasuprot tome, zbog sveprisutne izloženosti stanovništva utjecaj onečišćenja zraka na zdravlje može biti od velikog značenja za stanovništvo osobito velikih gradova. Na temelju znanstvenih i epidemioloških dokaza izrađene su i nadopunjene Smjernice za kvalitetu zraka Svjetske zdravstvene organizacije u svrhu poboljšanja i zaštite zdravlja stanovništva.

LITERATURA

Stone V. Environmental air pollution. Am J Respir Crit Care Med 2000; 162: S44-S47.

Sandström T, Frew AJ, Svartengren M, Viegi G. The need for a focus on air pollution research in the elderly. Eur Respir J 2003; 21: S92-S95.

Katsouyanni K, Touloumi G, Samoli E, i sur. Confounding and effect modification in the short-term effects of ambient particles on total mortality: Results from 29 European cities within the APHEA2 project. Epidemiology 2001; 12: 521-31.

Samet JM, Dominici F, Curriero FC, i sur. Fine particulate air pollution and mortality in 20 US cities, 1987-1994. N Engl J Med 2000; 343: 1742-49.

Aga E, Samoli E, Touloumi G, i sur. Short-term effects of ambient particles on mortality in the elderly: results from 28 cities in the APHEA2 project. Eur Respir J 2003; 21: S29-S33.

Zanobetti A, Schwartz J, Dockery DW. Airborne particles are a risk factor for hospital admissions for heart and lung disease. Environ Health Perspect 2000; 108: 1071-77.

WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. Global update 2005. http://www.euro.who.int/air/activities/20050222_2

Zakonu o zaštiti zraka (Narodne novine 178/04)

PETI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '07
Zadar, 9-13. listopada 2007.

CAPPA

Nola, I. A.[1], Žuškin, E.[1] i Doko Jelinić, J.[1]

RESPIRACIJSKI STATUS LISTONOŠA U ODNOSU NA ATMOSFERSKE UVJETE

Sažetak: *Onečišćenje zraka je stalno prisutan problem, poglavito u urbanim sredinama i industrijskim zonama. Trend onečišćenja zraka u Gradu Zagrebu unutar dvadeset godina, pokazuje smanjenje koncentracija sumpor dioksida i dima u zraku što je rezultiralo poboljšanjem kakvoće zraka koja je od 1992. godine I kategorije koja se bilježi od 1992. godine. Razina ukupnih lebdećih čestica kao i koncentracija dušikova dioksida prelaze preporučene vrijednosti tijekom svih godina mjerenja, te utječu na kakvoća zraka koja je II kategorije u svim dijelovima grada.*

U ovom radu prikazan je respiracijski status listonoša koji su prosječno šest sati dnevno izloženi atmosferskim onečišćenjima i različitim meteorološkim uvjetima.

Respiracijski status ispitivan je u 136 listonoša bilježenjem respiracijskih simptoma i mjerenjem plućne funkcije. Prevalencija kroničnih respiracijskih simptoma uspoređivana je s rezultatima dobivenima ispitivanjem 87 radnika kontrolne skupine koji nisu izloženi atmosferskim onečišćenjima na radnom mjestu. Uočena je statistički značajno viša prevalencija kroničnog bronhitisa i sinusitisa u listonoša u odnosu na kontrolnu skupinu ($p<0,01$). Analiza logističkom regresijom kroničnih respiracijskih simptoma listonoša pokazuje značajan učinak pušenja ($p<0,001$), osim kod profesionalne astme. Listonoše pušači imali su statistički značajno veću prevalenciju kroničnog kašlja, kroničnog iskašljaja, kroničnog bronhitisa, kao i sinusitisa, nego listonoše nepušači ($p<0,01$). Visoka prevalencija akutnih simptoma koji se razvijaju tijekom radnog vremena uočena je i u listonoša pušača i nepušača. Prosječne vrijednosti ventilacijskih testova u listonoša pušača i nepušača bile su značajno niže od normalnih, posebice FEF25. Multivariatna analiza parametara plućne funkcije pokazuje značajan učinak duljine zaposlenosti.

Na osnovi dobivenih rezultata zaključujemo da je ispitivana skupina listonoša razvila respiracijske simptome vezano uz naviku pušenja, ali i da je slabljenje plućne funkcije povezano sa duljinom zaposlenosti odnosno izloženosti atmosferskim uvjetima.

Ključne riječi: *atmosfersko onečišćenje, respiracijski simptomi, pušenje*

[1] I. A. Nola, E. Žuškin, J. Doko Jelinić, Škola narodnog zdravlja „Andrija Štampar" Medicinski fakultet Sveučilište u Zagrebu

UVOD

Ljudi su svakodnevno izloženi niskim koncentracijama kemijskih tvari, prirodnih i onih koje je izradio čovjek. Iako mnoge od tih tvari mogu biti toksične pri višim razinama, tipična izloženost je mnogo ispod razina na kojima se uočavaju učinci atmosferskih zagađenja (Silkworth i Brown 1996).

Tijekom svakog udisaja ljudski respiracijski sistem unosi smjesu čestica, para i dimova koje nalazimo u atmosferi (Morgan 1986).

Najvažniji atmosferski zagađivači su plinovi nadražljivci – sumporni dioksid, dušikov dioksid i ozon, kao i raspršene čestice, kiseli aerosoli, ugljik monoksid i olovo (Wanner 1993, Folinsbee 1992).

Radnici u mnogim industrijama izloženi su svaki dan niskim koncentracijama mnogih različitih kemijskih substanci, i to prirodnih i onih koje je izradio čovjek. Mnoge od tih substanci mogu biti toksične u visokim koncentracijama, međutim tipična izloženost je niža od one za koju je poznato da može izazvati štetne učinke na dišne putove. Ipak, neka istraživanja upućuju da čak i normalne razine zagađenja zraka (ispod postojećih smjernica i standarda) mogu imati učinke na funkciju pluća, razvoj akutnih respiracijskih simptoma, pa čak i na smrtnost.

Stoga možemo reći da je neosporna uloga zagađenog zraka u uzrokovanju povećane prevalencije kroničnih respiracijskih bolesti, posebice astme (Brunekreef i sur. 1995).

Samim time, zagađenost zraka predstavlja važan čimbenik rizika za zdravlje ljudi (Bates 1995).

Statistički podaci pokazuju porast morbiditeta i smrtnosti uzrokovanih bolestima nastalih uslijed zagađenosti zraka u visoko razvijenim zemljama u posljednjim desetljećima.

Budući listonoše u Hrvatskoj provedu 80-90% svog radnog vremena dostavljajući poštu oni ulaze u skupinu visoke rizičnosti s obzirom na izloženost zagađenom zraku i različitim atmosferskim uvjetima. Njihov posao zahtjeva boravak na otvorenom pa su tako tijekom cijele godine izloženi visokim ili niskim temperaturama, vlažnim uvjetima te povišenim koncentracijama štetnih plinova i prašina (Kleinman i sur. 1981, Schwartz 1992, Bates 1995, Peters i sur. 1997).

Kako u literaturi ne postoje podaci o zdravstvenom stanju listonoša, posebno o respiracijskoj funkciji tih osoba, a obzirom na nepovoljne uvjete rada u kojima listonoše obavljaju svoj posao, svrha rada je bila ustanoviti da li će oni razviti oštećenje ventilacijske funkcije pluća u odnosu na odgovarajuću kontrolu.

METODE

Kronični respiracijski simptomi bilježeni su Upitnikom britanskog savjeta za medicinska istraživanja s pridodanim pitanjima o profesionalnoj astmi (WHO 1986, Maestrelli i sur. 1992, Godnić-Cvar 1995).

Kod svih ispitanika bilježeni su detaljna radna anamneza i podaci o navici pušenja.

Korištene su slijedeće definicije:

Kronični kašalj ili iskašljaj: kašalj i/ili iskašljaj najmanje tri mjeseca u godini.

Kronični bronhitis: kašalj i iskašljaj najmanje 3 mjeseca u godini i ne manje od dvije uzastopne godine.

Stupnjevi dispneje: stupanj 3 – pomanjkanje zraka pri hodanju s drugim ljudima, normalnim korakom, na ravnom tlu, stupanj 4 – pomanjkanje zraka pri hodanju vlastitim korakom po ravnom tlu.

Profesionalna astma: ponavljani napadi dispneje, stezanje u prsima, oštećenje plućne funkcije obstruktivnog tipa dijagnosticirano fizikalnim pregledom i spirometrijskim mjerenjima tijekom izloženosti na radnom mjestu (pad FEV1 veći od 15%), a potvrđeno medicinskim zapisima.

Mjerenje ventilacijskog kapaciteta provedeno je kod svih listonoša bilježenjem krivulje maksimalnog ekspiracijskog protoka i volumena (MEFV) na prijenosnom spirometru Atospiror-Hi (Chest Co., Tokyo, Japan). Spirometar je svaki dan kalibriran za vrijednosti volumena.

Na krivulji maksimalnog ekspiracijskog protoka i volumena (MEFV) očitavane su vrijednosti forsiranog vitalnog kapaciteta (FVC), forsiranog ekspiracijskog volumena u prvoj sekundi (FEV1), te maksimalnog ekspiracijskog protoka pri 50% i zadnjih 25% vitalnog kapaciteta (FEF50, FEF25).

Mjerenja su provođena u jutro, tijekom radnog vremena. Testiranje je vršeno u skladu s preporukama Quanjer-a i suradnika (1993). Bilježene su najmanje tri MEFV krivulje za svakog ispitanika i najbolja vrijednost od tri tehnički zadovoljavajuće MEFV krivulje uzeta je kao rezultat testa. Rezultati su se unosili u Upitnik. Izmjerene vrijednosti ventilacijskog kapaciteta uspoređivane su s normalnim vrijednostima za našu populaciju prema Mustajbegović i suradnici (1998).

Statistička obrada sastojala se od standardne deskriptivne analize, provjere statističkih hipoteza i regresijskih analiza. Usporedba grupa i analiza povezanosti kvantitativnih (ventilacijske funkcije) i kvalitativnih (pušenje) pokazatelja provedena je standardnim dvostranim t-testom za zavisne uzorke. Analiza povezanosti kvalitativnih pokazatelja (respiracijski simptomi i grupe) provedena je na temelju kontingencijskih tablica primjenom x^2-testa uz provjeru da su očekivane učestalosti veće od 5. Povezanost ventilacijskih funkcija s pušenjem i godinama zaposlenosti raščlanjena je primjenom multivarijatne linearne regresije. Modeliranje učestalosti respiracijskih simptoma u ovisnosti o dobi, godinama zaposlenosti i pušenju provedeno je logističkom regresijom. Za sve obrade granica statističke značajnosti postavljena je na $p<0,05$. Analize su provedene na osobnom računalu primjenom statističkih paketa SAS i Statistica.

REZULTATI

Tablica 1 prikazuje strukturu grupa listonoša (N=136) i kontrolne skupine (N=87) za koje je ispitivana prevalencija kroničnih respiracijskih simptoma. Iz podataka je vidljivo da su obje skupine bile kompatibilne u odnosu na spol, dob, godine zaposlenosti i naviku pušenja.

Tablica 1. Struktura grupa listonoša (N=136) i kontrolne skupine (N=87) za koje je ispitivana prevalencija kroničnih respiracijskih simptoma.

Grupa	Prosječna dob (godine)	Prosječna visina (cm)	Prosječne godine zaposlenosti
Listonoše N=136	43 ±8	174 ±7	20 ±7
Kontrolna skupina N=87	42 ±7	173 ±7	21 ±8
p (x^2, df=1)	NS	NS	NS

NS = razlika koja nije statistički značajna ($p>0,05$)

Tablica 2. Prevalencija kroničnih respiracijskih simptoma u 136 listonoša i 87 radnika kontrolne skupine.

Grupa	Kronični kašalj	Kronični iskašljaj	Kronični bronhitis	Dispneja	Profesionalna astma	Stezanje u prsima	Sinusitis
Listonoše N=136	42 30,9%	34 25,0%	34 25,0%	13 9,6%	1 0,7%	5 3,7%	53 38,9%
Kontrolna Skupina N=87	16 18,4%	14 16,1%	12 13,8%	4 4,6%	0 0%	0 0%	2 2,3%
P (x^2, df=1)	0,0381	0,1144	0,0436	0,1733	0,4228	0,0705	0,0001

Tablica 2 prikazuje prevalenciju kroničnih respiracijskih simptoma u listonoša i pripadajuće kontrolne skupine. Prevalencija kroničnog kašlja (30,9%), kroničnog bronhitisa (25,0%) i sinusitisa (38,9%) je statistički značajno veća kod listonoša u odnosu na kontrolnu skupinu (18,4%; 13,8%; 2,3%) ($p<0,05$; $p<0,05$; $p<0,01$). Samo jedan listonoša (0,7%) žalio se je na simptome profesionalne astme.

Tablica 3. Prevalencija kroničnih respiracijskih simptoma u 136 listonoša s obzirom na naviku pušenja.

Listonoše	Kronični kašalj	Kronični iskašljaj	Sinusitis
Pušači N=64	29 45,3%	25 39,1%	34 53,1%
Nepušači N=72	13 18,1%	9 12,5%	19 26,4%
P (x^2, df=1)	0,0006	0,0004	0,0014

Tablica 3 prikazuje prevalenciju kroničnih respiracijskih simptoma u listonoša u odnosu na naviku pušenja. Ovdje se može uočiti statistički značajno veća prevalencija kroničnog kašlja (45,3%), kroničnog iskašljaja (39,1%) i sinusitisa (53,1%) u listonoša koji su pušači u usporedbi sa listonošama koji ne puše (18,1%; 12,5%; 26,4%) ($p<0,001$).

Tablica 4. Kronični respiracijski simptomi u odnosu na dob, duljinu zaposlenosti i naviku pušenja u 136 listonoša – logistička regresija.

Respiracijski simptomi	Logistička regresija	Odds ratio pušenje*
Kronični kašalj	-2,3244 + 0,0230 x godine – 0,0109 x zaposlenost + 1,3943 x pušenje	4,032
Kronični iskašljaj	-2,6723 + 0,0223 x godine – 0,0132 x zaposlenost + 1,5562 x pušenje	4,741
Kronični bronhitis	-2,6723 + 0,0223 x godine – 0,0132 x zaposlenost + 1,5562 x pušenje	4,741

Respiracijski simptomi	Logistička regresija	Odds ratio pušenje*
Astma	-16,5456 + 0,1371 x godine – 0,1962 x zaposlenost + 0,9675 x pušenje	1,00
Dispnea	-7,4233 + 0,1379 x godine – 0,0833 x zaposlenost + 1,3824 x pušenje	3,984
Nosni katar	-1,5380 – 0,0164 x godine + 0,0655 x zaposlenost + 1,3187 x pušenje	3,739
Sinusitis	-1,2765 – 0,0048 x godine + 0,0212 x zaposlenost + 1,2233 x pušenje	3,399

*Odds ratio za povećanje indeksa pušenja za 1 Regresijski koeficijenti statistički su značajni samo za naviku pušenja ($p<0,001$), osim kod astme.

Tablica 4 prikazuje analizu logističkom regresijom pojedinačnih kroničnih respiracijskih simptoma u odnosu na dob, duljinu zaposlenosti i naviku pušenja u listonoša.
Odds ratio (relativan odnos) je za sve simptome (izuzevši astmu) bio statistički značajan za pušenje, ali ne za dob ili duljinu zaposlenosti.

Vrijednosti ventilacijskog kapaciteta listonoša pušača i nepušača izračunate su kao srednja vrijednost ± SD i prikazane u tablici 5. Iz rezultata je vidljivo da je plućna funkcija u odnosu na normalu smanjena kod svih ispitanika. Gotovo sve izmjerene vrijednosti ventilacijskog kapaciteta značajno su niže nego normalne vrijednosti, izuzevši vrijednosti za FEV1 u nepušača ($p>0,05$). Srednja vrijednost FEF25 bila je osobito snižena u odnosu na predviđene (pušači: 68,5%, nepušači: 74,2%).

Tablica 6 prikazuje rezultate regresijske analize sa vrijednostima duljine zaposlenosti i pušenja kao zavisnim varijablama i parametrima plućne funkcije kao testiranim varijablama. Iz rezultata se vidi da je duljina zaposlenosti visoko značajan parametar u odnosu na plućnu funkciju. Naime, ako se u regresijsku analizu dodaju i vrijednosti za dob, učinak duljine zaposlenosti više nije značajan. To ukazuje na visoku korelaciju između dobi i zaposlenosti ($r=0,92487$). U ovoj analizi pušenje se nije izlučilo kao značajan parametar s obzirom na vrijednosti plućne funkcije.

Analiza izmjerenih pojedinačnih vrijednosti ventilacijskog kapaciteta kao postotka normale otkriva da su vrijednosti FVC bile niže od 70% od normalnih za našu populaciju kod 9 radnika (6,7%), vrijednosti FEV1 bile su snižene na manje od 70% od normale kod 4 radnika (2,9%), vrijednosti FEF50 bile su snižene na manje od 70% od normale kod 40 radnika (29,4%) i vrijednosti FEF25 bile su snižene na manje od 70% od normale kod 80 radnika (58,8%).

Tablica 5. Ventilacijski kapacitet u 136 listonoša pušača i nepušača.

Navika pušenje	Prosječna dob (godine)	Prosječna visina (cm)	Prosječne godine zaposlen.	Izmjeren L	FVC Normalan L	**Razlika P**	Izmjeren L	FVC Normalan L	**Razlika P**	Izmjeren L	FVC Normalan L	**Razlika P**
Pušači N=64	41 ±7	176 ±7	18 ±6	4,33 ±0,83	4,87 ±0,55	**<0,01**	3,70 ±0,70	3,86 ±0,46	**<0,01**	4,33 ±1,28	5,28 ±0,44	**<0,01**	1,74 +0,60	2,54 +0,28	**<0,01**
Nepušači N=72	45 ±8	175 ±7	22 ±8	4,19 ±0,82	4,64 ±0,51	**<0,01**	3,61 ±0,72	3,64 ±0,44	**NS**	4,28 ±1,26	5,03 ±0,44	**<0,01**	1,75 ±0,69	2,36 ±0,29	**<0,01**

NS = razlika koja nije statistički značajna (p>0,05)

Tablica 6. Regresijska analiza ventilacijskog testa u 136 listonoša – dob isključena.

Test	Varijable	DF	Procijena parametra	Standardna Greška	T za H_O: parametar=0	Prob>(T)	F	DF1	DF2	p	R^2
FVC	KONSTANTA	1	4,822880	0,20139739	23,947	0,0001					
	ZAPOSLENOST	1	-0,029270	0,00821660	-3,562	0,0005					
	PUŠENJE	1	0,024030	0,14008091	0,172	0,8641					
							6,940	2	133	0,0014	0,0809
FEV1	KONSTANTA	1	4,312206	0,16877486	25,550	0,0001					
	ZAPOSLENOST	1	-0,032344	0,00688566	-4,697	0,0001					
	PUŠENJE	1	-0,045987	0,11739050	-0,384	0,7015					
							11,359	2	133	0,0001	0,1331
FEF50	KONSTANTA	1	5,570303	0,30001213	18,567	0,0001					
	ZAPOSLENOST	1	-0,059337	0,01223987	-4,848	0,0001					
	PUŠENJE	1	-0,203787	0,20867188	-0,977	0,3305					
							11,778	2	133	0,0001	0,1377
FEF25	KONSTANTA	1	2,461718	0,15085166	16,319	0,0001					
	ZAPOSLENOST	1	-0,032744	0,00615443	-5,320	0,0001					
	PUŠENJE	1	-0,148080	0,10492410	-1,411	0,1605					
							14,157	2	133	0,0001	0,1631

DF = stupnjevi slobode
DF1 = broj varijabli
DF2 = broj ispitanika – broj varijabli - 1
R^2 = proporcija objašnjene varijance

DISKUSIJA

Najčešći respiracijski poremećaji nastali zbog atmosferskih onečišćenja su oni koji su uzrokovani djelovanjem plinova nadražljivaca i raspršenih čestica na mukozne membrane i respiracijske organe. Posljedice su upale očiju, nosa i ždrijela, slabljenje plućne funkcije, povećanje osjetljivosti na respiracijske infekcije, pogoršanje kroničnih respiracijskih bolesti i povećan broj posjeta hitnoj službi, kao i hospitalizacije uslijed kroničnih respiracijskih bolesti npr. astme (Devalia i sur. 1994). Ispitivana skupina listonoša je bila izložena onečišćenjima izazvanim i prometom kao što je slučaj i sa drugim radnicima koji provode radno vrijeme na cesti, izvan zgrada. Naši rezultati dobiveni ispitivanjem respiracijskih simptoma pokazuju značajno veću prevalenciju kroničnih respiracijskih simptoma u skupini listonoša u odnosu na kontrolnu skupinu. Slično tome, Žuškin i suradnici (1996b) izvjestili su o visokoj prevalenciji akutnih i kroničnih respiracijskih simptoma u hrvatskih čistača ulica koji su bili značajno viši u usporedbi s kontrolnom grupom radnika koji nisu na radnom mjestu izloženi atmosferskim onečišćenjima. Ovi poremećaji su, naravno, i pod utjecajem drugih čimbenika kao što su genetska osnova, imunosni problemi, alergije, izloženost zagađivačima na radnom mjestu, stil života povezan s aktivnostima, a naročito pušenje (Lippman i Lioy 1985, Wanner 1993). Naša ispitivanja su također uzela u obzir naviku pušenja kao čimbenik koji pogoduje razvoju kroničnih respiracijskih simptoma. Dobiveni rezultati pokazuju značajno veću prevalenciju kroničnih respiracijskih simptoma u skupini listonoša pušača u odnosu na listonoše nepušače. Analiza logističkom regresijom izlučila je pušenje kao statistički značajan čimbenik za razvoj pojedinih respiracijskih simptoma, dok se dob ispitanika ili duljina zaposlenosti nisu pokazali kao značajan čimbenik. Slične rezultate (koji povezuju respiracijske simptome s navikom pušenja) nalazimo i u radovima koje potpisuju Densen i suradnici (1967), Lundback i suradnici (1994). Međutim, rezultati drugih autora pokazuju izloženost atmosferskim onečišćenjima kao glavni čimbenik odgovoran za razvoj respiracijskih simptoma (Flodin i sur. 1995, Flodin i sur. 1996).
Leikauf i suradnici (1995) ukazuju na moguću vezu između zagađenosti zraka u okolišu i pogoršanja stanja bolesnika s astmom. Povećan rizik od astme povezan sa povećanjem koncentracije ozona u okolišu u kojem se nalazi bolesnik opisali su Greer i suradnici (1993). Kod skupine ispitivanih listonoša samo se jedan žalio na simptome astme povezane s radnim mjestom budući su se simptomi javili dvije godine nakon što je počeo raditi kao listonoša. Taj ispitanik je nepušač. Naime, među ispitivanom skupinom listonoša 47,1% bili su pušači.
Vrijednosti ventilacijskog kapaciteta listonoša pušača i nepušača pokazuju da je u obje skupine plućna funkcija u odnosu na odgovarajuću normalu smanjena jer su gotovo sve izmjerene vrijednosti ventilacijskog kapaciteta bile značajno niže nego normalne vrijednosti. Postojanje značajnih razlika između izmjerenih vrijednosti FEF50 i FEF25 i normalnih vrijednosti upućuje na početne opstruktivne promjene ventilacijske funkcije pluća u srednjim i malim dišnim putovima. Budući da su slične promjene utvrđene u listonoša pušača i nepušača može se pretpostaviti da su takve promjene rezultat atmosferskih onečišćenja kojima su listonoše izloženi tijekom radnog vremena. Naime, i regresijska analiza kojom su testirani parametri plućne funkcije s obzirom na duljinu zaposlenosti i naviku pušenja izlučila je duljinu zaposlenosti kao visoko značajan čimbenik. Sukladno tome Xu i suradnici (1991) izvjestili su da povećanje koncentracije SO_2 može rezultirati smanjenjem FEV1 i FVC. Međutim Barnes (1994) izvješćuje da normalne razine zagađenja zraka vjerojatno ne dovode do pogoršanja simptoma astme i plućnih funkcija.

Moguće je da kombinacija više atmosferskih zagađivača može imati veće učinke na funkcije dišnih putova nego izloženost jednom zagađivaču. Također, rezultati ovog rada upućuju na mogući sinergistički učinak dugotrajne izloženosti niskim koncentracijama atmosferskih onečišćenja i navike pušenja na respiracijsku funkciju listonoša.

LITERATURA

Barnes PJ. Air pollution and asthma. Postgrad Med J 1994;70:319-25.

Bates DV. Adverse health impact of air pollution – continuing problems. Scand J Work Environ Health 1995;21:405-11.

Brunekreef B, Dockery DW, Krzyzanowski M. Epidemiologic studies on short-term effects of low levels of major ambient air pollution components. Environ Health Perspect 1995;103:3-13.

Densen PM, Jones EW, Bass HE, Breuer J. A survey of respiratory disease among New York city postal and transit workers. Environ Research 1967;1:265-86.

Devalia JL, Rusznak C, Davies RJ. Air pollution in the 1990s – cause of increased respiratory disease? Respir Med 1994;88:241-44.

Flodin U, Jonsson P, Ziegler J, Axelson O. An epidemiologic study of bronchial asthma and smoking. Epidemiology 1995;6:503-05.

Flodin U, Ziegler J, Jonsson P, Axelson O. Bronchial asthma and air pollution at workplaces. Scand J Work Environ Health 1996;22:451-56.

Folinsbee LJ. Human health effects of air pollution. Environ Health Perspect 1992; 100:45-56.

Godnić-Cvar J. How to confirm occupational asthma. Int Arch Occup Environ Health 1995;67:79-84.

Greer JR, Abbey DE, Burchette RJ. Asthma related to occupational and ambient air pollutants in nonsmokers. JOM 1993;35:909-15.

Kleinman MT, Linn WS, Bailey RM, Anderson KR, Whynot JD, Medway DA, Hackney JD. Human exposure to ferric sulfate aerosol: effects on pulmonary function and respiratory symptoms. Am Ind Hyg Assoc J 1981;42:298-304.

Leikauf GD, Kline S, Albert RE, Baxter CS, Bernstein DI, Bernstein J, Buncher CR. Evalution of a possible association of urban air toxics and asthma. Environ Health Perspect 1995;103:253-71.

Lippmann M, Lioy PJ. Critical issues in air pollution epidemiology. Environ Health Perspect 1985;62:243-58.

Lundback B, Stjernberg N, Nystrom L, Forsberg B, Lindstrom M, Lundback K, Jonsson E, Rosenhall L. Epidemiology of respiratory symptoms, lung function and important determinants. Tubercle Lung Disease 1994;75:116-26.

Maestrelli P, Baur X, Bessot JC, Cirla A, Gervais P, Godnić-Cvar J, et al. Guidelines for the diagnosis of occupational asthma. Clin Exper Allergy 1992;22:103-08.

Morgan WKC. The respiratory effects of particles, vapours, and fumes. Am Ind Hyg Assoc J 1986;47:670-73.

Mustajbegović J, Žuškin E, Kern J, Dečković-Vukres V, Borčić-Konjarek Lj. Normalne vrijednosti ventilacijske funkcije pluća poljoprivrednih radnika u sjevernoj hrvatskoj. Liječ Vjes 1998;120:323-26.

Peters A, Wichmann HE, Tuch T, Heinrich J, Heyder J. Respiratory effects are associated with the number of ultrafine particles. Am J Respir Crit Care Med 1997;155:1376-83.

Quanjer PH, Tammeling GJ, Cotes JE, Pedersen OF, Peslin R, Yernault JC. Lung volumes and forced expiratory flows. Report of the working part "Standardization of lung function tests", European community for steel and coal. Eur Respir J 1993;6:5-40.

Silkworth JB, Brown JF. Evaluating the impact of exposure to environmental contaminants on human health. Clin Chem 1996;42:1345-49.

Schwartz J. Air pollution and the duration of acute respiratory symptoms. Arch Environ Health 1992;47:116-22.

Wanner HU. Effects of atmospheric pollution on human health. Experientia 1993;49:754-58.

World Health Organisation. Early detection of occupational disease. Geneva, 1986:35-39.

Xu X, Dockery DW, Wang L. Effects of air pollution on adult pulmonary function. Arch Environ Health 1991;46:198-206.

Žuškin E, Schachter EN, Mustajbegović J, Kern J, Bradić V. Respiratory findings in workers not exposed to air pollutants. J Occup Environ Med 1996a;38:912-19.

Žuškin E, Mustajbegović J, Schachter EN, Kern J, Pavičić D, Budak A. Airway function and respiratory symptoms in sanitation workers. J Occup Environ Med 1996b;38:522-27.

PETI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '07
Zadar, 9-13. listopada 2007.

Čuljak, Z.[1], Kolarević, M.[1], Santo, V.[1] i Valek, M.[1]

REZULTATI MJERENJA KONCENTRACIJE PELUDI AMBROZIJE U GRADU OSIJEKU OD 2002.-2006. GODINE

Sažetak: *Alergijske bolesti u stalnom su porastu i poprimaju epidemijski karakter osobito u razvijenim zemljama zapada. Takav trend zapažen je i na području Osječko-baranjske županije, poglavito alergija na pelud ambrozije.*
2001. godine započeta su mjerenja koncentracije peludi ambrozije, dok se od 2002. godine provodi monitoring peludi i drugih alergogenih biljaka za područje grada Osijeka. Mjerenje se vrši Burchard-ovim volumetrijskim aparatom, a izražava se brojem peludnih zrnaca po m^3.
Pelud ambrozije prisutna je u zraku od početka kolovoza do kraja rujna s maksimalnom koncentracijom koncem kolovoza do sredine rujna.
Kontinuirano praćenje koncentracije peludi u zraku omogućiti će izradu regionalnog peludnog kalendara i na taj način unaprijediti dijagnostiku i pravodobno liječenje oboljelih, planiranje preventivnih akcija košnje i time doprinijeti sveobuhvatnom rješavanju ovog javnog-zdravstvenog problema.

Ključne riječi: *Alergija, ambrozija, peludni kalendar*

AMBROSIA POLLEN CONCENTRATION MEASURED IN OSIJEK AMBIENT AIR FROM 2002.-2006.

Abstract: *Allergic diseases are increasing from day to day, they are geting an epidemic character; especially in developed countries. This kind of rising trend has been registered in Osijek, and many people are allergic to ragweed pollen.*
The monitoring of ragweed pollen concentration in ambient air of the city area started in 2001., and monitoring of other alergic plants started in 2002. The measurement executed by Burchard seven day recording volumetric spore trap and the results expressed according to the number of pollen grains in m^3 of air.
Ragweed pollen has been found in ambient air from the beginning of August till the end of September with peak concentration during the last week of August or beginning of September.

[1] Z. Čuljak, M. Kolarević, V. Santo i M. Valek, Zavod za javno zdravstvo Osječko-baranjske županije, Osijek, HRVATSKA

Continuous pollen grain concentration monitoring in ambient air will enable the creation of the regional pollen calendar.
The calendar itself will suport early diagnosis of the illnes, early medical treatment, planning of preventive actions and final solution of this public health problem.

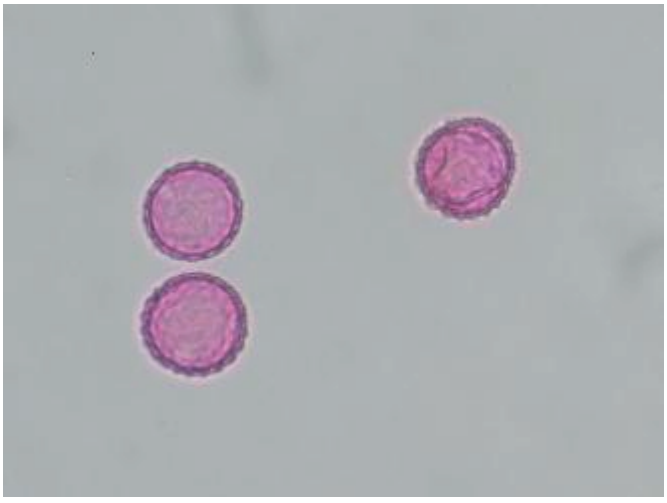
Keywords: *Allergy, Ragweed, Pollen calendar.*

UVOD

Ambrosia artemisiifolia L. je samonikla biljka porijeklom iz južnih predjela Sjeverne Amerike, gdje uspijeva na termofilnim pješčanim tlima stepsko prerijskih područja. Od godine 1600., zbog kolonizacije, širila se na sjever Amerike, uglavnom uz ljudska naselja, gdje je istiskivala prirodnu vegetaciju.
S prometnom povezanošću Amerike i Europe proširila se i na Europski kontinent. Pretpostavlja se da je sjeme ove biljne vrste doneseno u Europu transportom pšenice 1863. godine, ali ima i podataka koji upućuju na to da je unesena u Europu sa sjemenom lucerne. Europom se intenzivnije počela širiti nakon I. svjetskog rata.
U Hrvatskoj je prvi put uočena još 1941. godine, na području Podravine, Posavine i Slavonije. Kako se u Hrvatskoj u većem broju pojavila nakon Drugog Svjetskog rata, tj. nakon dolaska partizana, nazvali su je «partizanka». Tijekom godina proširila se je i na Dalmaciju i Istru, no najviše problema s ovom biljnom vrstom ima kontinentalni dio zemlje - Slavonija i Baranja, posebice prostori između Save i Drave (1).
Danas je nalazimo kao korov u kukuruzu, soji, suncokretu, duhanu, krumpiru, šećernoj repi, povrću, voćnjacima i vinogradima, te na raznim ruderalnim staništima: uz putove, duž vodotoka, uz željezničke pruge, pokraj nasipa, na neobrađenim poljoprivrednim zemljištima, u zapuštenim vrtovima i na gradilištima.
Ambrozija je uspravna, jednogodišnja biljka. Odrasla biljka naraste u prosjeku do visine 150 cm (može biti od 0,2 do 2,5 m). Ima vretenast korijen. Stabljika je tupo četverouglasta, može biti nerazgranata do grmoliko razgranata, glatka do grubo dlakava (Slika 1.).

Slika 1. *Ambrosia artemisiifolia* L.

Listovi imaju kratku peteljku. Obično su dugi 4-10 cm, jajolikog su oblika, dlakavi te višestruko perasto razdijeljeni. Listovi smješteni niže na stabljici su nasuprotni, dok su listovi s gornjih dijelova biljke naizmjenično raspoređeni na stabljici. Na mladim biljkama listovi su svijetlo zeleni do blago žućkasto-zeleni, dok su na starijim biljkama listovi sivkasto-zelene boje.
Sadržavaju do 200 cvjetova. U svakom je cvijetu obilje žutih peludnih zrnaca, pa jedna biljka može stvoriti od 5,5 do 10 grama peludnog praha ili do 8 000 000 peludnih zrnaca (Slika 2.).



Slika 2. Peludna zrnca biljke *Ambrosia artemisiifolia* L.

Ambrozija je prilagodljiva i otporna biljka, kojoj pogoduje suha klima i otvoreni okoliš. Od klimatskih uvjeta temperatura je najznačajniji čimbenik koji utječe na nicanje ambrozije. U našim krajevima, ovisno o klimatskim uvjetima, ambrozija niče sredinom travnja, a cvatnja joj započinje krajem srpnja i traje sve do početka prvih mrazeva.
Ambrozija je poznata kao jedan od najvažnijih uzročnika peludne hunjavice i alergijske astme, od kojih u Hrvatskoj pati oko 13 posto građana, a najugroženija su područja Slavonije i Baranje.

MATERIJALI I METODE

Istraživanje se fokusiralo na disperziju, transport, te prikupljanje i fiksiranje lebdećih čestica u zraku, sa naglaskom na pelud kritosjemenjača poglavito alergogenih.
Za prikupljanje peludi u zraku korišten je Burchard-ov volumetrijski aparat (Slika 3.) (Burchard Volumetric Spore Trap) za kontinuirano sedmodnevno uzorkovanje sa ugrađenom volumnom pumpom protoka 10L/min. Isti aparat sa drugim nastavkom se koristio i za jednodnevno uzorkovanje (Slika 4), te omogućio utvrđivanje promjene koncentracije u toku dana.
Uređaj je postavljen 15 m iznad tla, udaljen od visokih zgrada ili sličnih prepreka.

Determinacija peludnih zrnaca i izračunavanje koncentracije u m^3 se vrši brojenjem peludnih zrnaca pod mikroskopom pod povećanjem od 400x (2, 3, 4).
Obradom dobivenih podataka utvrđuje se u kojem je razdoblju dana koncentracija peludnih zrnaca bila najveća.

Slika 3. Burchard-ov volumetrijski aparat (Burchard Volumetric Spore Trap)

Slika 4. Nastavak za jednodnevno uzorkovanje peludi

REZULTATI

Obradom podataka dobivenih u razdoblju od 2002-2006 godine (Tablica 1.) (5) utvrđeno je da pelud našeg najjačeg i najčešćeg alergena (biljke iz roda *Ambrosia*) već sredinom kolovoza prelazi granicu od 30 zrnaca u m^3, što je koncentracija koja izaziva alergijske reakcije kod alergičnih ljudi. Maksimalna koncentracija je krajem kolovoza ili početkom rujna.

Tablica 1. Prikaz mjerenja koncentracije peludi biljke *Ambrosia artemisifoliia* od 2002.-2006. godine.

Godina	Vrijeme trajanja polinacije (dani)	Broj dana sa konc. >30/m^3	Max. dnevna konc./m^3	Datum
2002	104	25	227	31.08.2002
2003	109	31	250	29.08.2003.
2004	96	26	189	26.08.2004.
2005	118	31	364	30.08.2005.
2006	99	30	987	03.09.2006.

DISKUSIJA

Mjerenja pokazuju da polinacija biljke *Ambrosia artemisifoliia* traje svake godine oko tri mjeseca, s tim da je oko 30 dana koncentracija peludi veća od 30 zrnaca u m^3. Maksimalna dnevna koncentracija peludi ambrozije je bila najviša 2006. i iznosila je rekordnih 987 zrnaca u m^3 zraka. Tijekom mjerenja koncentracija peludi ambrozije ustanovljeno je svake godine da su najviše koncentracije peludi krajem kolovoza i početkom rujna. Na rezultate mjerenja koncentracije utječu meteorološke prilike, ruža vjetrova, te mjere koje se provode u cilju smanjenja površina zakorovljenih sa ambrozijom. Tijekom suhih i vjetrovitih dana koncentracije su više, dok kiša znatno smanjuje koncentraciju peludi u zraku.
U cilju podizanja kvalitete života alergičara ZZJZ Osijek u suradnji sa Udrugom za borbu protiv alergijskih bolesti proveo je i niz drugih aktivnosti: održana su edukacijska predavanja u osnovnim školama, među komunalnim redarima o načinu prepoznavanja biljke, te nastanku i prevenciji liječenja alergijskih bolesti, provedena je podjela edukacijskih letaka, održano je niz sastanaka sa poduzećima zaduženim za održavanje cesta, nasipa HŽ, inkasatorima u cilju da se mjere košnje nasipa usklade sa vremenom cvjetanja ambrozije i nastavljena je međunarodna suradnja i izmjena podataka sa gradovima u Mađarskoj i Srbiji.

ZAKLJUČCI

Iako je bilo za očekivati da će se stanje nakon donošenja Naredbe o poduzimanju mjera obveznog uklanjanja ambrozije iz svibnja 2004. poboljšati i u budućnosti rezultirati efikasnim suzbijanjem ambrozije, sprečavanjem njezina širenja i smanjenjem broja alergičnih osoba, izmjerene koncentracije alergogene peludi tijekom 2006. ukazuju na alarmantnu situaciju. Stoga je potrebno da se na području cijele Osječko-baranjske županije potiču i

financijski podržavaju tehničke akcije uklanjanja ambrozije i drugih korova, da se radi na širenju svijesti o potrebi uklanjanja ambrozije oko okućnica građana, te da se inspekcijski organi aktivnije uključe u rješavanje ovog problema.

LITERATURA

1. www.plivazdravlje.hr
2. Reille M, 1999. Pollen et spores d´Europe et d´Afrique du nord. Marseille: Laboratorie de botanique historique et palynologie
3. Dafni A, Hesse M, Pacini E, 2000. Pollen and Pollination. New York, Wien: Springer-Verlag
4. Punt W, Blackmore S, Hoen P.P, 1995. The northwest European Pollen Flora, VII. Amsterdam: Elsevier science
5. The British Aerobiology Federation, 1995. A Guide to Trapping and Counting. Great Britain: Kimberly Clark Ltd.

PETI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '07
Zadar, 9-13. listopada 2007.

Alebić-Juretić, A.[1]

PUTEVI (ili STRAMPUTICE) AKREDITACIJE INSTRUMENTALNIH METODA ZA PRAĆENJE KAKVOĆE ZRAKA

Sažetak: *U radu su prikazani problemi pri akreditaciji automatskih metoda za praćenje kakvoće zraka na primjeru kemiluminiscentne metode za praćenje NOx u zraku. Istaknuti su organizacijski nedostaci, poput neopstojanja umjernog laboratorija za validaciju instrumenata, nepostojanje nacionalnog laboratorija za provođenje međulaboratorijskih poredbenih ispitivanja, neusklađenost normi i tehničkih karakteristika opreme.*

Ključne riječi: *akreditacija, vanjski zrak, normirane metode*

WAYS (OR BY-WAYS) IN ACCREDITATION PROCEDURE OF INSTRUMENTAL METHODS FOR AIR QUALITTY MONITORING

Abstract: *The paper deals with the dificulties in attempts to carry out the accreditation of methods for ambient air monitoring with analysers, namely for NO/NOx determination by chemiluminiscence method. As found difficulties intitutional gaps are identified, namely nonexistence of national reference laboratory aimed to calibrate the equipment, carry out the interlaboratoty test measurements and descrepancy of technical characteristics with proposed standards.*

Keywords: *accreditation, ambient air, standard methods*

UVOD

O pojmu "akreditacija" počelo se u Zavodu raspravljati već sredinom devedesetih, nakon što su doneseni novi zakoni koji su definirali obavezu uvođenja europskih normi. S ciljem upoznavanja norme, tada HRN EN 45001, inžinjersko osoblje Zdravstveno-ekološkog odjela Nastavnog Zavoda za javno zdravstvo krenulo je u dodatnu izobrazbu putem seminara. Prvo upoznavanje s tom normom o ustrojstvu laboratorija, kasnije preimenovanom u HRN EN 17025, započelo je rečenicama: "Ukoliko želite nešto izvoziti u EU..." i "Odluka o akreditaciji laboratorija je dobrovoljna a donosi je Uprava laboratorija..." Te su se rečenice ponavljale u uvodnim predavanjima svakog od seminara kojeg je bilo neophod-

[1] A. Alebić-Juretić, Nastavni Zavod za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije, Rijeka

no proći u vezi akreditacije, npr. Validacije analitičkih metoda i/ili Unutrašnje neovisne ocjene. No što ako laboratorij nema proizvod koji želi izvesti u EU? Analiza je ipak usluga, a ne proizvod, i nemamo baš mnogo mogućnosti za izvoz u EU. I ako odluka mora biti dobrovoljna, ima li smisla donositi je pod pritiskom (bilo kakve vrste)?
I već ti uvodni seminari ukazali su na moguće probleme pri pokušaju primjene te norme na područje ispitivanja kakvoće zraka. Npr. postavilo se pitanje kako čuvati uzorak zraka potrebna 3 mjeseca ako se on pri analizi čitav potroši? Da o analizatorima ne govorimo.

METODE

O akreditaciji metoda za ispitivanje onečišćenja zraka izvjesno se vrijeme nije razmišljalo, dok nije došao Zakon o zaštiti zraka (Zakon, 2004), gdje se spominjala takva obaveza, a koja je potvrđena i donošenjem Pravilnika o praćenju kakvoće zraka (Pravilnik, 2005) gdje su navedene normirane metode za praćenje pojedinih polutanata, dok je Pravilnikom o izdavanju dozvole ili suglasnosti za obavljajnje djelatnosti praćenja kakvoće zraka i praćenja emisija u zrak iz stacionarnih izvora (Pravilnik, 2006) određen čak i rok do kojeg se laboratorij trebaju krenuti u postupak akreditiracije: 30.06.2007. Ova zakonska legislativa ukinula je "dobrovoljnu odluku svakog laboratorija" o provođenju postupka akreditacije. Odnosno, dobrovoljna je metoda prešla zakonskim odredbama u prisilnu. No, iz tog se okvira ne može, i što dalje?

REZULTATI I DISKUSIJA

Norma HRN EN 17025:2005 preporučuje primjenu normiranih metoda. Kako je već prijavljena akreditacija Zdravstveno-ekološkog odjela, krenulo se u potragu za normiranim metodama. U katalogu hrvatskih normi nađene su četiri, i odnosile su se na uređaj za sakupljanje uzoraka zraka (HRN ISO 4912:1997), na određivanje kiselih plinova potenciometrijskom titracijom (HRN ISO 4220:1997), određivanje SO_2 metodom TCM/pararozaanilin metodom (HRN ISO 6767:1990) te Metoda za određivanje NO / NOx kemiluminiscencijom (HRN ISO 7996). Ova posljednja metoda činla nam se prikladnom za prijavu akreditacije.
No, Pravilnik o praćenju onečišćenja zraka (Pravilnik, 2005) donio je čitav niz normiranih metoda, među njima i noviju metodu za određivanje NO/NOx. Spisak metoda navedenih u spomenutom pravilniku upućen je u Normoteku Hrvatskog mjeriteljskog društva odakle je stigao odgovor da:

1. to nisu naše norme, jer još nisu donesene.

Kako bi dočekali spremno donošenje novih normi, pribavljen je primjerak nove EN 14211 metode za određivanje NO/NOx kemiluminiscencijom. Već na prvi pogled nova je norma izgledala puno složenije, umjesto prijašnjih devet, sadržavala je sedamdesetak stranica u kojoj je bio opisan niz testova za tzv, Type approaval test, te određivanje mjerne nesigurnosti temeljem 20-ak parametara. Norma također predviđa da te testove provodi za to određeno tijelo, odnosno umjerni laboratorij, no:

2. takvog umjernog laboratorija kod nas još nema

Tijekom posjete Agenciji za zaštitu okoliša u Ljubljani (ARSO) vidjeli smo da je u njihovom sastavu i laboratorij za umjeravanje plinova koji je dobio akreditaciju za to područje, kao i za umjeravanje analizatora nakon približno 4 godine rada na njegovom osnivanju.

Norma HRN EN 17025 u svojoj točki 5.6. predviđa provjeru rada interkalibracijom. Kako se u vrijeme pripreme za akreditaciju planirala organizacija jedne takve interkalibracije u SZO uredu u Njemačkoj, poslan je upit o mogućnosti našeg sudjelovanja. Odgovoreno je da:

3. nema mjesta za sudjelovanje u interkalibraciji,

što je na neki način bilo i očekivano jer je u pozivu predviđeno sudjelovanje po dvije osobe iz svake države, odnosno za nacionalne laboratorije, međutim:

4. kod nas nema nacionalnog laboratorija

Stoga se, samo uz pomoć ovlaštenog servisera, prišlo validaciji stare metode HRN ISO 7996:1997 i za tu je priređena dokumentacija. Unatoč tome što je krajem 2006.doneseno više metoda za ispitivanje vanjskog zraka, među njima i HRN EN 14211:2006 za određivanje NO/NOx kemiluminiscencijom, stara norma nije povučena, pa je zadržana u konačnoj prijavi za akreditaciju.
Upravo zbog mogućnosti povlačenja norme, u dogovoru s ocjeniteljima pokušalo se provesti validaciju prema novoj HRN EN 14211:2006. U tu svrhu zatraženo je od dobavljača *Type approval test* za postojeći analizator te upit da li može zadovoljiti novu normu. U odgovoru koji je stigao navedeno je da:

5. *Type approval test* postoji samo za instrumente koji su proizvedeni nakon donošenja norme EN 14211

Naš je analizator proizveden 2002.god ., te se na njega nova norma ne odnosi.
Iz primjera *Type approaval test*-a vidljivo je da to radi ovlašteni, u ovom slučaju akreditirani umjerni laboratorij i da uzima u obzir svih 20 parametara pri izračunu mjerne nesigurnosti. Uz takav dokument provjera rada instrumenta sastoji se od Lack of fit testa (testa linearnosti) i testa efikasnosti konvertera, što je uz provjeru nepropusnosti nekih ventila u području djelovanja ovlaštenog servisera.
Nakon ovih saznanja, kao i nakon uvida da oprema koja se koristila pri pokušaju validacije instrumenta po toj novoj metodi ne udovoljava novim uvjetima, validacija metode izvršena je po staroj HRN ISO 7996:1997.

ZAKLJUČAK

Nakon svih naših i stranih iskustava, očito je da se nova metoda HRN EN 14211:2006 može primjeniti samo na nove generacije instrumenata proizvedene nakon 2005 kad je norma donesena. Za starije analizatore i dalje mora važiti HRN ISO 7996:1997, te se ta norma ne smije povući dokle god ima instrumenata starijih generacija.
Hrvatska akreditacijska agencija prihvatila je dokumentaciju za validaciju metode prema HRN ISO 7996:1997.
Umjeravanje i interkalibracija automatskih analizatora doista je potrebna. No, prema stečenim iskustvima, zahtjev za akreditaciju metoda, odnosno laboratorija stigao je preuranjeno, barem 3-4 godine koliko bi bilo potrebno za formiranje nacionalnog umjernog laboratorija, ako se danas krene tim putem.

PRILOG

Što znači akreditacija jedne metode za mjerenje onečišćenja vanjske atmosfere za dobivanje ovlaštenja Ministarstva zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva prema Pravilniku o izdavanju suglasnosti za praćenje kakvoće zraka (Pravilnik, 2006)? Prema nekim tumačenjima ovlašteni laboratoriji mogu izvoditi samo metode za koje su akreditirani.
To je suprotno europskim iskustvima, gdje imamo svjedočanstva slovenskih i austrijskih kolega po struci. Čitava djelatnost laboratorija nije akreditirana, već eventualno samo pojedine metode (npr. Dahle et al., 2003), no laboratoriji imaju puno šire područje rada. Čak i neki vodeći europski laboratoriji u ispitivanju zraka nisu akreditirani prema EN ISO 17025: npr. JRC iz Ispre, Italija, kao jedan od sedam udruženih europskih laboratorija (URL, 2007), ili NILU, vodeći europski institut za praćenje onečišćenja zraka iz Norveške (URLa, 2007). Mislim da bi se i u ovom pogledu trebali izjednačiti s europskim kolegama

LITERATURA

Dahle S, Savinov VM, Matishov GG, Evenset A, Naes K (2003) Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in bottom sediments of the Kara Sea shelf, Gulf of Ob and Yenisei Bay, Sci Total Environ, 306: 57-71.

Pravilnik o praćenju kakvoće zraka. 2005. Nar. Novine, broj 155., str. 8159

Pravilnik o izdavanju dozvole ili suglasnosti za obavljanje djelatnosti praćenja kakvoće zraka i praćenja emisija u zrak iz stacionarnih izvora. 2006. Nar. Novine, broj 79., str. 5445

URL: http://www.jrc.ec.europa.eu/ (16.07.2007)

URLa: http://www.nilu.no (16.07.2007)

Zakon o zaštiti zraka. 2004. Nar. Novine, broj 155., str. 8159

PETI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '07
Zadar, 9-13. listopada 2007.

CAPPA

Premec, K.[1]

UMJERAVANJE ANALIZATORA OZONA S OSVRTOM NA MJERENJA U GRADIŠTU I MAKARSKOJ

Sažetak: *Ozon, iako manjinski sastojak atmosfere, ima značajan učinak na čitav živi svijet na Zemlji. Izravno antropološko djelovanje može dovesti do sniženih koncentracija ozona u stratosferi, a povišenih koncentracija u prizemnom graničnom sloju. Takve neuravnotežene situacije mogu uzrokovati poremećaj radijacijske ravnoteže Zemlje, te dovesti do niza štetnih učinaka na različite materijale, biljke, ali i na ljudsko zdravlje.*
Iako su se prva mjerenja prizemnog ozona na našem području pojavila još krajem 19. stoljeća, intenzivnije praćenje stanja prizemnog ozona započinje tek krajem 20. stoljeća. Državni hidrometeorološki zavod je započeo s mjerenjima na lokacijama Daruvar i Ogulin, da bi zbog reprezentativnosti, 2006. godine mjerenja bila preseljena na nove lokacije, Gradište i Makarska. Kao mjerni sustavi koriste se analizatori ozona koji rade na principu UV apsorpcije, opremljeni GSM modemom za izravnu komunikaciju i prijenos podataka u bazu u Zagreb. U cilju osiguranja pouzdanosti i kvalitete podataka, paralelno s mjerenjima na terenu, u laboratoriju je uspostavljen sustav za umjeravanje analizatora ozona. Sustav se sastoji od generatora čistog zraka, pumpe i primarnog etalona za prizemni ozon TEI 49C PS. Mjerna sljedivost osigurana je umjeravanjem u akreditiranom laboratoriju, u Pragu.
S obzirom da je Meteorološki laboratorij započeo proces akreditacije prema normi HRN EN ISO/IEC 17025, ovim radom se nastoji dati prikaz metoda mjerenja, umjeravanja i procjene mjerne nesigurnosti, te prikazati preliminarne rezultate mjerenja na novim lokacijama.

Ključne riječi: *prizemni ozon, umjeravanje, metode mjerenja*

OZONE ANALYZER CALIBRATION AND AN OVERVIEW OF MEASUREMENTS IN GRADISTE AND MAKARSKA

Abstract: *Ozone, minor atmospheric constituent, has an important impact on the whole living world on the Earth. Direct anthropological activities can lead to the lower ozone concentrations in the stratosphere and higher in the surface boundary layer. Such imbalanced situations can cause Earth radiation balance disturbances and lead to many harmful impacts on different materials, plants and human health as well.*

[1] K. Premec, Državni hidrometeorološki zavod, Zagreb, Hrvatska

First surface ozone measurements in Croatia had started at the end of 19th century, but most intense monitoring of surface ozone begun at the end of 20th century. Meteorological and Hydrological Service of Croatia has started surface ozone measurements in Daruvar and Ogulin, but due to the better representativeness, in 2005 measurements have moved to the new locations, Gradiste and Makarska. UV photometric ozone analyzers are used for measurements. They are additionally equipped with GSM modem for direct communication and data transfer to the data base in Zagreb. To assure reliability and data quality, laboratory calibration system has established. The system consists of zero air generator, pump and the primary standard for surface ozone, TEI 49C PS. Measurement traceability is achieved by calibration in the accredited laboratory in Prague.
Due to the fact that Meteorological Laboratory has started the accreditation process according to the standard HRN EN ISO/IEC 17025, in these papers there is an endeavour to give an overview of calibration methods and measurement uncertainty assessment and to show preliminary results of the measurements on the new locations.

Keywords: *surface ozone, calibration, measurement methods*

UVOD

Ozon pri tlu predstavlja onečišćivač (često nazivan fotosmog) i u povećanim koncentracijama uzrokuje niz štetnih učinaka na žive organizme. Dovodi do smanjenja fotosintetskih reakcija kod biljaka, uzrokuje starenje materijala i blijeđenje boja. Kod ljudi izaziva teškoće respiratornog sustava, što može uzrokovati prerano starenje pluća i oštećenje desne strane srca. Uzrokuje i pojačanje astme, iritaciju grla i sluznice nosa, te kašalj i glavobolju. Zbog toga postoji stalna potreba za poboljšanjem mjerenja prizemnog ozona.
Mjerenja prizemnog ozona u Hrvatskoj obavljana su još krajem 19. stoljeća i to Schoenbeinovom metodom. Podaci mjerenja s prijelaza 19. na 20. stoljeće analizirani su u ovisnosti o vremenskim stanjima (Drapczynski, 1908), a Montsourisovom regresijom konvertirani u volumne udjele kako bi bili lakše usporedivi s današnjim podacima. Usporedbe daju gotovo dvostruko povećanje u sedamdesetim godinama 20. stoljeća (Lisac, 1991). Intenzivnija mjerenja prizemnog ozona započinju tek krajem 20. stoljeća.
Državni hidrometeorološki zavod (DHMZ) je 1999. godine uspostavio mjerenja na lokacijama Ogulin i Daruvar. Analizirane vrijednosti su u najvećem broju slučajeva bile ispod graničnih vrijednosti i pokazivale su karakterističan dnevni i godišnji hod za ruralna područja. Minimalne vrijednosti su se javljale prilikom izlaska Sunca te u hladnom dijelu godine, a maksimalne u ranim poslijepodnevnim satima te u toplom dijelu godine.
Kako bi se dobila bolja reprezentativnost i stekao uvid u vrijednosti ozona u ruralnim sredinama, početkom 2006. godine mjerenja su premještena na nove lokacije, Gradište (kod Županje) i Makarska.
Za navedena mjerenja DHMZ je u okviru Meteorološkog laboratorija uspostavio sustav umjeravanja mjerila prizemnog ozona, kako za svoje potrebe, tako i za potrebe drugih korisnika.
S obzirom na štetan učinak ozona, Uredbom Vlade RH (NN 133/05), definirane su granične vrijednosti (GV) i tolerantne vrijednosti (TV) za prizemni ozon:

GV (Zaštita zdravlja ljudi) – 120 μg/m^3 (8h srednjak)
TV8h (Zaštita zdravlja ljudi) – 120 μg/m^3 (8h srednjak)
TV24h (Zaštita zdravlja ljudi) – 110 μg/m^3 (24h srednjak)

2010. godina će biti prva godina čiji podaci će se koristiti za izračunavanje sukladnosti s tolerantnim, odnosno graničnim vrijednostima.

MATERIJALI I METODE

Metode mjerenja

Zbog velikog biološkog značaja, primjenjivane su različite metode i tehnike za određivanje prizemnog ozona. Ranije su se koristile tzv. pasivne integrirajuće tehnike (Schoenbein, Indigo, "Rubber" metoda) kod kojih se promatrala promjena boje ili stanja tvari, te aktivne integrirajuće tehnike (NBKI, Thiosulfatna, Arsenitna metoda) kod kojih se ozon određivao pomoću kemijske reakcije oksidacije jodida u jod. Danas se koriste tzv. "IN SITU" metode (kemiluminiscencija, UV apsorpcija) od kojih je metoda UV apsorpcije najupotrebljavanija. Osnova ove metode je apsorpcija UV zračenja na ozonu. Široki spektar apsorpcije ozona ima maksimum na 253,7 nm, a tu je najjača emisijska linija niskotlačne živine lampe. Također je kod te valne duljine najveća spektralna osjetljivost cezij-telur vakuum UV diode. Analizator ozona koji koristi tu metodu u osnovi mjeri relativno slabljenje UV zračenja između uzorka zraka s ozonom i bez ozona (TEI), a koncentracija ozona se određuje prema Lambert-Beer-ovom zakonu:

$$C = \frac{1}{\alpha L} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \tag{1}$$

I – intenzitet UV zračenja u uzorku zraka s ozonom
I_0 – intenzitet UV zračenja u uzorku zraka bez ozona
α – apsorpcijski poprečni presjek ozona kod 253,7 nm (cm^2/molekule), kod standardnog tlaka i temperature (1013,25 hPa, 273,15 K)
C – koncentracija ozona (molekule/cm^3)
L – duljina cijevi (cm)

Na lokacijama Gradište i Makarska nalaze se analizatori ozona TEI 49C. Podaci mjerenja, kao minutni srednjaci bilježe se u internu memoriju analizatora, zajedno sa svim pripadnim tehničkim podacima oko statusa instrumenta.
Svakih sat vremena posebna programska podrška pod nazivom "OzonCentar.exe" osigurava putem GSM modema prijenos svih podataka iz interne memorije analizatora uključujući alarmne situacije, u DHMZ u Zagreb, gdje se obavlja kontrola, verifikacija i arhiviranje u bazu minutnih, desetminutnih i satnih srednjaka. Osim toga programska podrška proizvođača "TEI.EXE" omogućuje izravan nadzor i dijagnostiku rada instrumenta u svakom trenutku.

Umjeravanje analizatora ozona

Osnovni etalon za prizemni ozon je UV-fotometar, Standard Reference Photometer (SRP), koji je dizajnirao i kasnije distribuirao američki Institut za standarde i tehnologiju (NIST-National Institute of Standards and Technology). Etalon koji održava NIST nosi oznaku SRP-2.

Da bi se osigurala usporedivost mjerenja u različitim državama, Svjetska meteorološka organizacija (WMO – World Meteorological Organization) uspostavila je Svjetski umjerni centar (World Calibration Center) za prizemni ozon, koji održava EMPA (Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research), u Duebendorfu, kod Zuricha. Primarni etalon tog centra je SRP-15 i on se u redovitim umjernim intervalima umjerava s etalonom SRP-2. Osim svjetskog, uspostavljeni su i regionalni umjerni centri od kojih je nama najbliži u Pragu, gdje se umjerava primarni standard DHMZ-a, TEI 49C PS.
Umjeravanja mjerila prizemnog ozona u DHMZ-u provode se u laboratoriju, a kontrola rada na mjernim lokacijama. Laboratorijski sustav umjeravanja sastoji se od generatora čistog zraka (TEI 111) koji daje čisti zrak u primarni standard, te primarnog standarda TEI 49C PS, koji generira zrak s različitim vrijednostima ozona za analizator ozona koji se umjerava. Za kontrolu rada na terenu koristi se generator ozona TEI 156, koji je umjeren s primarnim standardom TEI 49C PS. Umjeravanje se sprovodi jednom godišnje u laboratoriju, a kontrola rada jednom godišnje na mjernoj lokaciji. Metoda umjeravanja koju koristi Meteorološki laboratorij je ona objavljena u TEI Instruction Manual-u, odnosno u normi ISO 13964, umjerava se kod 6 umjernih točaka, a na početku i kraju umjeravanja provjerava se vrijednost 0.

Mjerna nesigurnost

Kod umjeravanja vrlo je važan parametar koji opisuje rasipanje vrijednosti koje bi se razumno mogle pripisati mjernoj veličini, a naziva se mjerna nesigurnost. Ona se sastoji od nesigurnosti tipa A, koji se određuje statističkim metodama i tipa B koji se određuje na drugi način. Proširena mjerna nesigurnost za faktor pokrivanja k izračunava se prema relaciji:

$$U = k\sqrt{u_A^2 + u_B^2} \tag{2}$$

Meteorološki laboratorij je odredio procjenu mjerne nesigurnosti za svoj sustav što je osnovni preduvjet za akreditaciju prema normi HRN EN ISO/IEC 17025.

REZULTATI

Procjena mjerne nesigurnosti

Određivanje mjerne nesigurnosti tipa A provodi se usporedbom s drugim standardom i primjenom analize linearne regresije na rezultate, dok je mjerna nesigurnost tipa B sastavljena od elemenata definiranih u tablici 1:

$$u_B = \sqrt{u_{PS}^2 + u_p^2 + u_T^2 + u_\Delta^2} \tag{3}$$

Proširena mjerna nesigurnost je:

$$U = 2\sqrt{(0{,}4\,ppb)^2 + (1{,}3\%)^2}$$

DHMZ koristi analizatore ozona koji zadovoljavaju preporuke EMPA-e (Hofer, 1998).

Tablica 1. Sastavnice mjerne nesigurnosti za umjeravanje mjerila prizemnog ozona

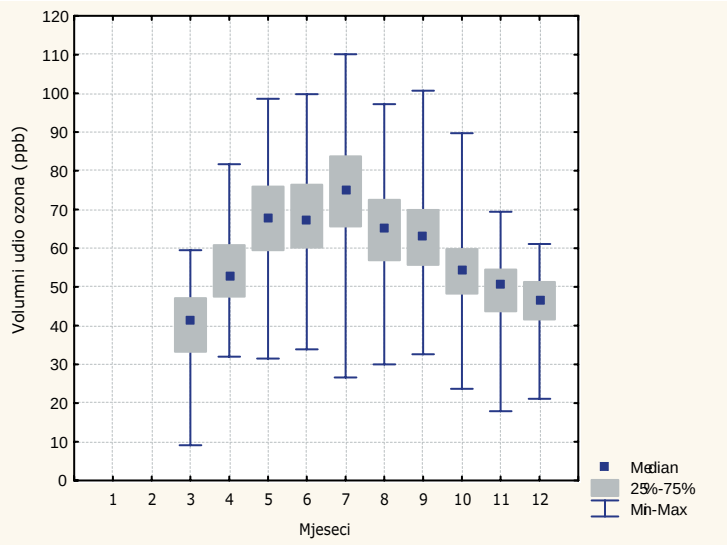
Nesigurnost	Razlog nesigurnosti	Tip	Određivanje nesigurnosti
u_A	Rezolucija osjetnika	A	Umjeravanje, statistička analiza
uPS	Nesigurnost TEI 49C PS-a	B	Rezultat umjeravanja TEI 49C PS-a
uT	Nesigurnost prilagodbe	B	Određivanje maksimalne devijacije
up	Nesigurnost prilagodbe	B	Određivanje maksimalne devijacije
uΔ	Neidealna usporedba	B	Preostale devijacije između PS i SRP-a

Analizatori ozona su umjereni prije uspostave na terenu, a rezultati umjeravanja su unešeni u memoriju analizatora preko koeficijenta nagiba i pomaka (offset).

Rezultati mjerenja

Mjerenja prizemnog ozona na novim lokacijama započela su 2006. godine, u Makarskoj u veljači, a u Gradištu u travnju. Visina uzimanja uzorka zraka iznosi 3 m za Makarsku i 8 m za Gradište.

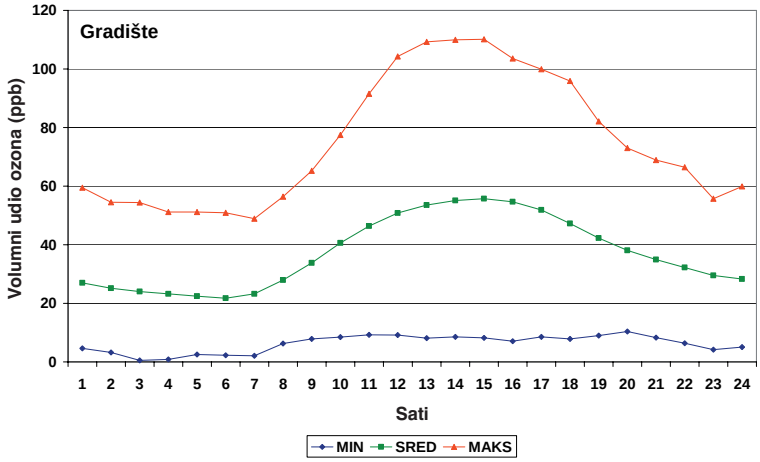
Prikupljeni podaci za 2006. godinu pokazuju izrazit godišnji hod na obje lokacije. Najviše vrijednosti i najviše mjesečne promjenjivosti podataka uočavaju se u srpnju (slika 1), dok prema hladnom dijelu godine vrijednosti prizemnog ozona opadaju.



Slika 1. Godišnji hod prizemnog ozona u Makarskoj

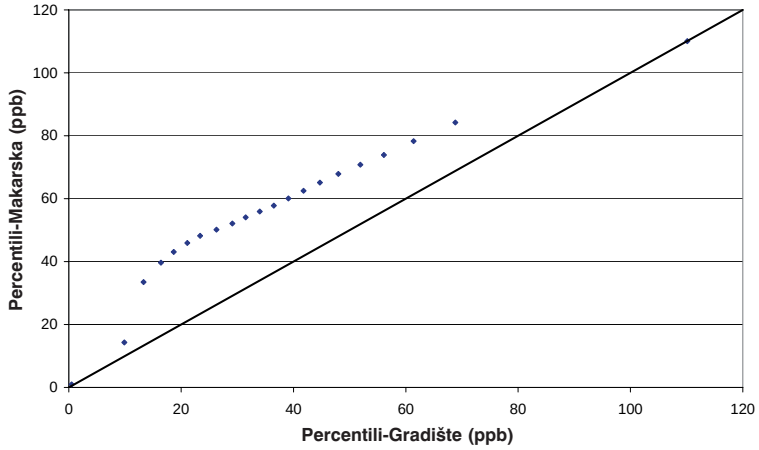
Na fotokemijsku produkciju prizemnog ozona, karakterističnu za ruralna područja, upućuje i srednji dnevni hod (slika 2). Minimalne vrijednosti su oko 7 sati dok se maksimalne pojavljuju uglavnom u 14 ili 15 sati. U Makarskoj se najviše dnevne vrijednosti pojavljuju cijelo poslijepodne, između 13 i 18 sati. Dnevne varijacije izraženije su u Gradištu, i iznose oko 40 ppb, dok je u Makarskoj dnevni raspon uglavnom oko 20 ppb. Slična dnevna

promjenjivost prizemnog ozona uočena je i prilikom kampanjskog mjerenja u Makarskoj koje je sproveo Institut Ruđer Bošković, 1990. (Jeftić, 1990), ali su maksimumi bili značajno niži nego 2006. godine. Apsolutni satni maksimumi u istom iznosu od 110 ppb zabilježeni su 24. srpnja u 13 sati u Makarskoj, te 29. srpnja u 15 sati u Gradištu.



Slika 2. Srednji dnevni hod prizemnog ozona u Gradištu

Za cijelo promatrano razdoblje prosječna vrijednost ozona u Gradištu iznosi 36 ppb, a u Makarskoj 58 ppb. Vrijednosti prizemnog ozona u Makarskoj su za približno 20 ppb više od onih u Gradištu, a najveća razlika se uočava između 2. decila i medijana (slika 3). Razdioba podataka ozona u Gradištu slična je logaritamsko normalnoj razdiobi, dok oni iz Makarske više sliče normalnoj razdiobi sa središnjom vrijednosti 55 ppb.



Slika 3. Odnos percentila prizemnog ozona u Gradištu i Makarskoj

Iako će se Uredba (NN 133/05) primjenjivati tek od 2010. u tablici 2. su prikazani rezultati za 2006. godinu. U Gradištu je ukupno u 13 dana prekoračena tolerantna vrijednost za zaštitu

ljudi izračunata iz dnevnih srednjaka, a u 76 dana granična vrijednost. Broj dana s prekoračenom graničnom vrijednošću je za 100 veći u Makarskoj nego u Gradištu. Uz to, toleranta vrijednost je prekoračena čak za 1 dan više nego je to bio slučaj s graničnom vrijednošću.

Tablica 2. Broj dana s premašenim GV i TV24h, Uredba (NN 133/05) u 2006. godini

Mjesec	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
Gradište												
GV	/	/	/	10	20	12	21	6	7	0	0	0
TV24h	/	/	/	0	3	0	10	0	0	0	0	0
Makarska												
GV	/	/	0	12	28	30	30	30	28	15	3	0
TV24h	/	/	0	12	27	30	30	31	26	14	4	3

ZAKLJUČCI

Zbog velikog biološkog djelovanja prizemnog ozona, a u cilju osiguranja pravodobnih informacija o mogućim štetnim koncentracijama prizemnog ozona, DHMZ je uspostavio mjerenja na reprezentativnim lokacijama koje pokrivaju istočnu (Gradište) i južnu (Makarska) Hrvatsku. Mjerenja se obavljaju analizatorima ozona (TEI 49C) koji koriste metodu UV apsorpcije, a izravna veza putem GSM modema osigurava stalan nadzor mjerenja.
Kako bi se osigurala sljedivost, te time i kvaliteta mjerenja, DHMZ je u sklopu Meteorološkog laboratorija uspostavio sustav umjeravanja mjerila prizemnog ozona u laboratoriju, te kontrolu na mjernoj lokaciji. Primarni standard TEI 49C PS redovito je umjeravan u Regionalnom umjernom centru za prizemni ozon, u Pragu.
Procijenjena mjerna nesigurnost je obavezan dio u pripremi udovoljavanja zahtjevima norme HRN EN ISO/IEC 17025, te pokretanja samog postupka akreditacije pri Hrvatskoj akreditacijskoj agenciji. Osiguravanjem akreditacije Meteorološki laboratorij bi trebao steći status nacionalno i međunarodno prepoznatljivog i konkurentnog subjekta na području mjerenja prizemnog ozona. Navedeni status trebao bi pridonijeti poboljšanju i većoj učinkovitosti raspoloživih mjernih resursa prizemnog ozona u Republici Hrvatskoj, racionalizirati troškove skupih inozemnih umjeravanja i spriječiti štetne implikacije koje se mogu javiti kao posljedica neumjerenih mjerila.
Analizirani podaci mjerenja u Gradištu i Makarskoj pokazuju karakteristike ruralnog područja, gdje uglavnom dominira fotokemijska produkcija ozona. Više vrijednosti, uz manju varijabilnost, na Jadranu u skladu su s nekim ranijim kampanjskim mjerenjima. Okvirna analiza prekoračivanja graničnih i tolerantnih vrijednosti ukazuje na veću opasnost za zdravlje ljudi na Jadranu, ali za konačnu ocjenu su potrebne detaljnije analize poznavanja pozadinskih koncentracija, te transporta zraka.

LITERATURA

CAPMoN, 1997: Ozone measurements, Standard Operating Procedures Manual, Environment Canada, Atmospheric Environment Service

Drapczynski, V. 1908: O utjecaju barometričkih minima i maksima na meteorologičke elemente u Zagrebu, Tisak Dioničke tiskare

Hofer, P. Et al. 1998: Traceability, Uncertainty and Assessment Criteria of Surface Ozone Measurement, EMPA-WCC Report 98/5

HRN EN ISO/IEC 17025: 2006: Opći zahtjevi za osposobljenost ispitnih i umjernih laboratorija

ISO 13964, 1998: Air quality – Determination of ozone in ambient air – Ultraviolet photometric method

Jeftić, J. 1990: Troposferski ozon, Metodologija analize mjerenja i obrade podataka, Magistarski rad, Sveučilište u Zagrebu, Postdiplomski studij prirodnih znanosti

Lisac, I. Grubišić, V. 1991, An analysis of surface ozone data measured at the end of the 19th century in Zagreb, Yugoslavia, Atmospheric Environment, Vol. 25A, 481-486

NN 133/05, 2005: Uredba o ozonu u zraku

TEI, TEI 49C UV Photometric O_3 Analyzer, Instruction Manual

WMO, 1996: Guide on sampling and analysis tecniques for cehmical constituents and physical properties in air and precipitation as applied at stations of the Global Atmosphere Watch, WMO-No. 999

WMO, 1996: Guide to Meteorological Instruments and Methods of Observations

PETI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '07
Zadar, 9-13. listopada 2007.

CAPPA

Godec, R.[1], Šišović, A.[1], Bešlić, I.[1], Šega, K.[1] i Vađić, V.[1]

POLICIKLIČKI AROMATSKI UGLJIKOVODICI U ZRAKU OKOLICE PLINSKOG POLJA MOLVE

Sažetak: *Uzorci PM_{10} frakcije lebdećih čestica sakupljani su prosisavanjem malog volumena zraka (~7m^3/24h), kroz filtar od kvarcnih vlakana. Svaki uzorak je sakupljan tijekom pet do sedam dana na dva mjerna mjesta u okolici plinskog polja Molve. Uzorkovanje je provedeno tijekom proljetnog (travnja) i ljetnog (srpnja) razdoblja 2006. godine. Masene koncentracije PM_{10} frakcije određene su gravimetrijskom metodom, dok je analiza PAU rađena tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti (HPLC) s fluorescentnim detektorom. Mjereni su sljedeći PAU: fluoranten (Flu), piren (Pir), benzo(a)antracen (BaA), krizen (Kri), benzo(b)fluoranten (BbF), benzo(k)fluoranten (BkF), benzo(a)piren (BaP), benzo(ghi)perilen (BghiP) i indeno(1,2,3-cd)piren (Ind). Srednje vrijednosti masenih koncentracija svih PAU izmjerena u travnju na mjernom mjestu A bile su neznatno više nego na mjernom mjestu B, dok su u srpnju na oba mjerna mjesta bile podjednake. Srednja vrijednost koncentracije BaP izmjerenog u travnju na mjernom mjestu A iznosila je 0,156 ng/m^3, a na mjernom mjestu B 0,129 ng/m^3, dok su u srpnju srednje vrijednosti bile znatno niže i na oba mjerna mjesta iznosile su 0,022 ng/m^3. Iako je uzorkovanje provedeno samo tijekom dva mjeseca, iz rezultata dobivenih mjerenjem vidljivo je da je koncentracija BaP bila znatno niža od PV (0,2 ng/m^3, Uredba iz 1996.), ali i ispod GV (1 ng/m^3, Urebda iz 2005.), pa možemo zaključiti da je zrak u okolici plinskog polja Molve bio prve kategorije kakvoće.*

Ključne riječi: *benzo(a)piren, PM_{10} frakcija lebdećih čestica, masena koncentracija, granična vrijednost, tolerantna vrijednost.*

POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN THE AIR NEAR GAS-FIELD MOLVE

Abstract: *Small-volume air samples (~7m^3/24h) of airborne PM_{10} particle fraction were collected on quartz fibre filters. Samples were collected at two sites near the gas field Molve, Croatia, for five to seven days. Sampling was conducted in April and in July of 2006. Mass concentrations of PM_{10} fractions were determined by gravimetry while PAHs were analysed using a HPLC with fluorescent detector, including: fluoranthene (Flu), pyrene (Pyr), benzo (a) anthracene (BaA), chrysene (Cry), benzo (b) fluoranthene (BbF), benzo (k) fluoranthene (BkF), benzo (a) pyrene (BaP), benzo (ghi) perylene (BghiP) and*

[1] R. Godec, A. Šišović, I. Bešlić, K. Šega i V. Vađić, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska c. 2, Zagreb, Hrvatska

indene (1,2,3-cd) pyrene (Ind). Mean concentrations of all PAHs at site A were slightly higher than at site B. Mean BaP concentration measured at site A, in April was 0.156 ng/m^3, and at site B 0.129 ng/m^3 while July BaP means were about 0.022 ng/m^3 at both sites. Although sampling was conducted during two months only, mass concentration of BaP was lower than recommended value (0.2 ng/m^3, according to Croatian 1996 regulation), as well below limit value (1 ng/m^3, according to Croatian 2005 regulation), so we may conclude that air near gas field Molve was of acceptable quality in respect to BaP.

Keywords: *Benzo (a) pyrene, PM_{10} particle fraction, mass concentration, limit value, tolerant value.*

UVOD

Policiklički aromatski ugljikovodici (PAU) predstavljaju veliku skupinu organskih spojeva koji sadrže dva ili više spojenih aromatskih prstena, koji se sastoje samo od atoma ugljika i vodika. PAU nastaju uslijed nepotpunog sagorijevanja ili pirolize organskih tvari, za vrijeme industrijskih procesa i drugih aktivnosti. PAU također nastaju i kao posljedica prirodnih procesa kao što je karbonizacija tijekom šumskih požara i vulkanskih erupcija (Šišović i dr., 2005). Od nekoliko stotina PAU najvažniji je benzo(a)piren, koji se često koristi kao indikator za prisutnost PAU u zraku. Eksperimentalnim ispitivanjima benzo(a)piren je pokazao različite toksične efekte, a i drugi PAU također imaju izražen kancerogeni i mutageni potencijal (Park i dr., 2007). Cilj rada bio je istražiti da li centralna plinska stanica Molve emitira PAU u zrak i tako onečišćuje okolni zrak.

MATERIJALI I METODE

Sakupljanje uzoraka

Uzorci PM_{10} frakcije lebdećih čestica (čestice aerodinamičkog promjera manjeg od 10 μm) sakupljani su pomoću uzorkivača malog volumena zraka. Uzorci su sakupljani na filtar od kvarcnih vlakna promjera 47 mm pomoću MiniVol portable air sampler-a (Airmetrics, USA) uz protok zraka od 0,300 m^3/h. Tjedni uzorci su sakupljani u okolici plinskog polja Molve na dva mjerna mjesta MOL-9 (A) i MOL-10 (B), tijekom travnja i srpnja 2006. godine. Mjerno mjesto A nalazi se oko 500 m sjeveroistočno od centralne mjerne stanice, dok se mjerno mjesto B nalazi oko 1000 m južno. Masene koncentracije PM_{10} frakcija određene su gravimetrijski. Nakon uzorkovanja uzorci PM_{10} frakcije, zamotani u Al-foliju, čuvani su u hladnjaku na -18 ˚C do analize.

Analiza uzoraka

Priprema uzoraka za analizu PAU sastoji se od nekoliko faza:

- uzorci lebdećih čestica ekstrahirani su cikloheksanom u ultrazvučnoj kupelji tijekom jednog sata
- nakon ekstrakcije uzorci su centrifugirani da bi se uklonili ostaci filtar papira i sitnih čestica koje bi mogle smetati kod daljnje analize
- pročišćeni ekstrakt je zatim isparen do suha u struji dušika i otopljen u acetonitrilu

- analiza PAU rađena je pomoću tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti (HPLC), uporabom uređaja VARIAN ProStar, s fluorescentnim detektorom, sa promjenjivom valnom dužinom pobuđivanja i emisije fluorescencije (Šišović i Fugaš, 1991).

Mjereni su sljedeći PAU: fluoranten (Flu), piren (Pir), benzo(a)antracen (BaA), krizen (Kri), benzo(b)fluoranten (BbF), benzo(k)fluoranten (BkF), benzo(a)piren (BaP), benzo(ghi)perilen (BghiP) i indeno(1,2,3-cd)piren (Ind).

REZULTATI I DISKUSIJA

U tablici 1 prikazane su srednje vrijednosti masenih koncentracija svih PAU izmjerenih u travnju na mjernim mjestima A i B. Srednje vrijednosti nekih PAU na mjernom mjestu A neznatno su više od onih na mjestu B, osim Flu i Ind. Srednja vrijednost koncentracije Pir u travnju iznosila je 0,308 ng/m^3 na mjernom mjestu A dok na mjernom mjestu B srednja vrijednost iznosila je 0,268 ng/m^3. U tom razdoblju najveći raspon koncentracija imao je Pir, (od 0,062 ng/m^3 (A) do 0,716 ng/m^3 (B)). Najvišu izmjerenu koncentraciju u travnju na oba mjerna mjesta imao je Kri (oko 0,720 ng/m^3). BaA je imao najnižu izmjerenu koncentraciju u tom razdoblju koja je iznosila 0,015 ng/m^3 (A). Rasponi koncentracija BaP na oba mjerna mjesta bili su slični i kretali su se od oko 0,040 ng/m^3 do 0,352 ng/m^3.
Statistički parametri masenih koncentracija PAU (ng/m^3) izmjerenih u srpnju 2006. godine prikazani su u tablici 2. Najvišu izmjerenu koncentraciju imao je BbF od 0,100 ng/m^3 (B), a najnižu BaA koja je iznosila 0,001 ng/m^3 (B). Najveću razliku u koncentracijama u tom razdoblju imao je BbF, na mjernom mjestu A gdje je koncentracija iznosila 0,047 ng/m^3, dok je na mjernom mjestu B iznosila 0,100 ng/m^3. Najveći raspon koncentracija zabilježen je kod BbF na mjernom mjestu B, a kretao se od 0,028 ng/m^3 do 0,100 ng/m^3.

Tablica 1. Statistički parametri masenih koncentracija PAU (ng/m^3) izmjerenih u travnju 2006. godine.

Mjerno mjesto	*Statistički parametri*	*PAU*								
		Flu	*Pir*	*BaA*	*Kri*	*BbF*	*BkF*	*BaP*	*BghiP*	*Ind*
A	N	7	7	7	7	7	7	7	7	7
	C_{min}	0,067	0,062	0,015	0,094	0,055	0,026	0,040	0,041	0,026
	C_{max}	0,252	0,712	0,254	0,720	0,603	0,248	0,352	0,212	0,182
	C	0,144	0,308	0,095	0,253	0,245	0,093	0,156	0,106	0,079
	STD	0,066	0,198	0,072	0,199	0,162	0,068	0,093	0,050	0,046
	SE	0,025	0,075	0,027	0,075	0,061	0,026	0,035	0,019	0,017
B	N	7	7	7	7	7	7	7	7	7
	C_{min}	0,078	0,084	0,023	0,075	0,060	0,026	0,049	0,031	0,049
	C_{max}	0,409	0,716	0,301	0,725	0,580	0,211	0,331	0,269	0,319
	C	0,168	0,268	0,088	0,232	0,232	0,076	0,129	0,096	0,118
	STD	0,107	0,203	0,090	0,208	0,157	0,058	0,091	0,078	0,083
	SE	0,040	0,077	0,034	0,079	0,059	0,022	0,034	0,029	0,031

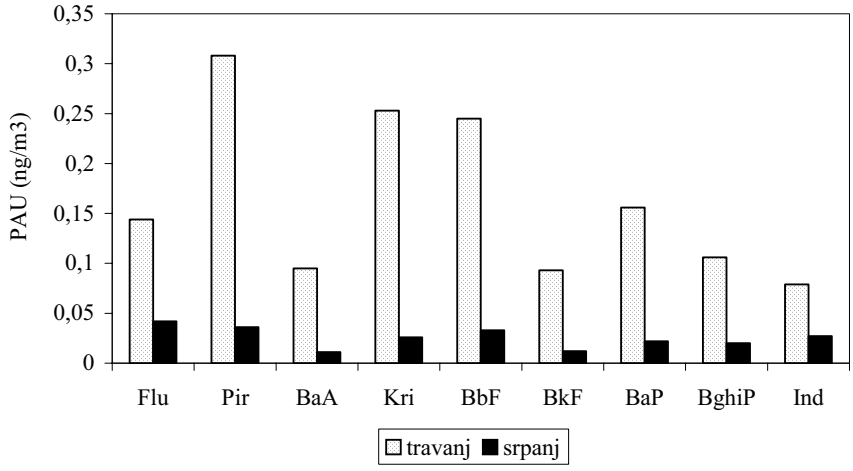
N – broj uzoraka; C_{min} – minimalna vrijednost; C_{max} – maksimalna vrijednost, C – srednja vrijednost; STD – standardna devijacija; SE – standardna pogreška

Tablica 2. Statistički parametri masenih koncentracija PAU (ng/m^3) izmjerenih u srpnju 2006. godine.

Mjerno mjesto	*Statistički parametri*	*PAU*								
		Flu	***Pir***	***BaA***	***Kri***	***BbF***	***BkF***	***BaP***	***BghiP***	***Ind***
A	N	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	C_{min}	0,025	0,025	0,006	0,017	0,014	0,009	0,014	0,017	0,015
	C_{max}	0,055	0,066	0,025	0,048	0,047	0,018	0,031	0,026	0,049
	C	0,042	0,036	0,011	0,026	0,033	0,012	0,022	0,020	0,027
	STD	0,011	0,015	0,007	0,011	0,011	0,004	0,006	0,004	0,012
	SE	0,005	0,007	0,003	0,005	0,005	0,002	0,003	0,002	0,005
B	N	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	C_{min}	0,014	0,025	0,001	0,021	0,028	0,008	0,010	0,015	0,019
	C_{max}	0,072	0,066	0,014	0,058	0,100	0,024	0,033	0,033	0,041
	C	0,039	0,036	0,008	0,037	0,059	0,016	0,022	0,024	0,032
	STD	0,020	0,015	0,005	0,015	0,024	0,005	0,008	0,006	0,008
	SE	0,009	0,007	0,002	0,007	0,011	0,002	0,004	0,007	0,004

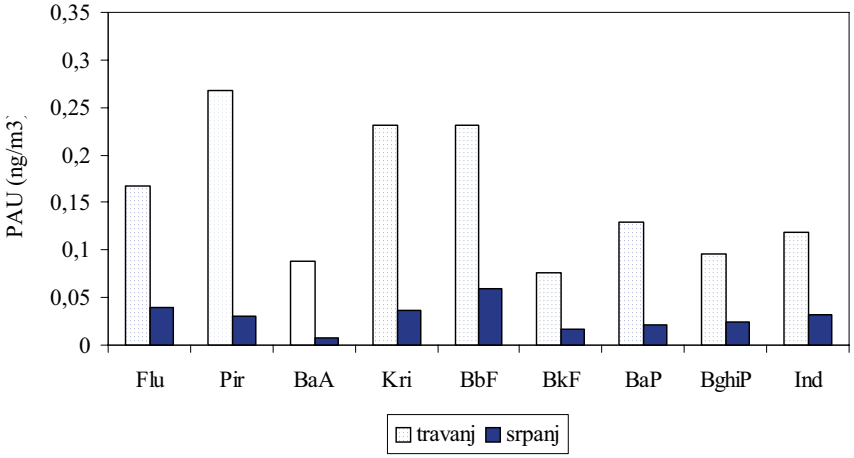
N – broj uzoraka; C_{min} – minimalna vrijednost; C_{max} – maksimalna vrijednost, C – srednja vrijednost; STD – standardna devijacija; SE – standardna pogreška

Srednje vrijednosti masenih koncentracija PAU na mjernom mjestu A tijekom travnja i srpnja 2006. godine prikazane su na slici 1. Najveću razliku između srednjih vrijednosti koncentracija u travnju i srpnju imao je Pir (0,036 ng/m^3 (srpanj) i 0,308 ng/m^3(travanj)), a najmanju razliku imao je Ind (0,079 ng/m^3 (srpanj) i 0,027 ng/m^3(travanj)).



Slika 1. Srednje vrijednosti masenih koncentracija PAU na mjernom mjestu A tijekom travnja i srpnja 2006. godine.

Srednje vrijednosti masenih koncentracija PAU na mjernom mjestu B tijekom travnja i srpnja 2006. godine prikazane su na slici 2. Najveću razliku u koncentracijama u travnju i srpnju na mjestu B imao je Pir 0,036 ng/m^3 (srpanj) i 0,268 ng/m^3(travanj).



Slika 2. Srednje vrijednosti masenih koncentracija PAU na mjernom mjestu B tijekom travnja i srpnja 2006. godine.

Uspoređujući srednje vrijednosti koncentracija PAU mjerenih tijekom proljetne i ljetne sezone vidljivo je da su koncentracije u travnju i do 10 puta više nego u srpnju. Srednja vrijednost BaA u travnju je iznosila je 0,095 ng/m^3 (A) i 0,088 ng/m^3 (B) dok su u srpnju srednje vrijednosti iznosile 0,011 ng/m^3 (A) i 0,008 ng/m^3 (B).Srednja vrijednost koncentracije BaP u travnju na mjernom mjestu A iznosila je 0,156 ng/m^3, a na mjernom mjestu B 0,129 ng/m^3 dok su u srpnju na oba mjerna mjesta iznosile 0,022 ng/m^3 (slika 1 i 2).
Na temelju Zakona o zaštiti zraka (N.N., broj 48, 1995.) i po Uredbi o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka (N.N., broj 101, 1996.) granična vrijednost (GV) za BaP iznosila je 2ng/m^3, dok je preporučena vrijednost (PV) bila 0,2 ng/m^3. Iako je uzorkovanje provedeno samo tijekom dva mjeseca iz rezultata dobivenih mjerenjem vidljivo je da je koncentracija BaP bila znatno niža od PV, pa možemo zaključiti da je zrak u okolici plinskog polja Molve bio prve kategorije.
Na temelju Zakona o zaštiti zraka (N.N., broj 178, 2004) i po Uredbi o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku s obzirom na zdravlje ljudi (N.N., broj 133, 2005) granična vrijednost za BaP iznosi 1 ng/m^3, a tolerantna vrijednost 2 ng/m^3. I prema takvoj podjeli zrak u okolici plinskog polja Molve spada u prvu kategoriju.
U tablici 3 prikazani su podaci za izmjerene masene koncentracije lebdećih čestica aerodinamičkog promjera PM10. Raspon masenih koncentracija u travnju je bio od 10,6 µg/m^3 do 33,1 µg/m^3, dok je u srpnju bio od 15,6 µg/m^3 do 44 µg/m^3. Uspoređujući njihove masene koncentracije mjerene tijekom travnja i srpnja vidljivo je da su u srpnju bile neznatno više nego u travnju.

Tablica 3. Statistički parametri masenih koncentracija PM10 frakcije (μg/m^3) izmjerenih na mjernim mjestima A i B tijekom travnja i srpnja 2006. godine.

Mjerno mjesto	*Statistički parametri*	*travanj*	*srpanj*
A	N	7	5
	C_{min}	11	24
	C_{max}	33	44
	C	19	33
	STD	6,41	6,96
	SE	2,42	3,11
B	N	7	5
	C_{min}	17	16
	C_{max}	28	39
	C	21	27
	STD	3,45	8,5
	SE	1,3	3,8

N – broj uzoraka; C_{min} – minimalna vrijednost; C_{max} – maksimalna vrijednost, C – srednja vrijednost; STD – standardna devijacija; SE – standardna pogreška

ZAKLJUČAK

Srednje vrijednosti masenih koncentracija svih PAU na oba mjerna mjesta tijekom travnja bile su relativno niske. Najnižu koncentraciju na oba mjerna mjesta imao je BaA, a najvišu Kri. Koncentracije svih PAU tijekom srpnja na oba mjerna mjesta bile su još niže. Srednja vrijednost koncentracije BaP izmjerenog u travnju na mjernom mjestu A iznosila je 0,156 ng/m^3, a na mjernom mjestu B 0,129 ng/m^3, dok su u srpnju srednje vrijednosti bile znatno niže i na oba mjerna mjesta iznosile su 0,022 ng/m^3. Iako je uzorkovanje provedeno samo tijekom dva mjeseca iz rezultata dobivenih mjerenjem, vidljivo je da je koncentracija BaP bila znatno niža od PV (0,2 ng/m^3, Uredba iz 1996.), ali i ispod GV (1 ng/m^3, Uredba iz 2005.), pa možemo zaključiti da je zrak u okolici plinskog polja Molve bio prve kategorije kakvoće.

LITERATURA

Park S S, Kim Y J, Kang C H. 2007, Polycyclic aromatic hydrocarbons in bulk PM2.5 and size-segregated aerosol particles samples measured in an urban environment, *Environ. Monit. Assess.,* Vol 128, pp 231-240.

Šišović A, Fugaš M. 1991, Comparative evaluation of procedures for the determination of PAH in low-volume samples, *Environ. Monit. Assess.,* Vol 18, pp 235-241.

Šišović A, Vadjic Z, Šega K, Bešlić I, Vadjic V. 2005, Comparison between PAH mass concentrations measured in PM10 and PM2.5 particle fractions, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.,* Vol 75, pp 121-126.

Uredba o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku 2005, *Nar. novine*, broj 133, pp 2467.

Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka 1996, *Nar. novine*, broj 101.

Zakon o zaštiti zraka 1995, *Nar. novine*, broj 48.

Zakon o zaštiti zraka 2004, *Nar. novine*, broj 178, pp 3082.

PETI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '07
Zadar, 9-13. listopada 2007.

CAPPA

Šojat, V.[1], Hrabak-Tumpa, G.[1], Borovečki, D.[1] i Gliha, Z.[1]

KEMIJSKA SVOJSTVA I SASTAV OBORINE U HRVATSKOM PRIOBALJU

Sažetak: *Oborina je uz meteorološke čimbenike, jedan od znakovitih pokazatelja donosa onečišćenja iz udaljenih izvora emisija.*
U ovom radu na temelju dnevnih uzoraka oborine prikazana su kemijska svojstva (kiselost), glavni ioni te količina oborine, na uglavnom ruralnim mjernim mjestima, koja se nalaze u sklopu mreže meteoroloških postaja u hrvatskom priobalju - Rijeka, Zadar, Split, Komiža na otoku Visu i Dubrovnik, u razdoblju od 2002. do 2006. godine. Uzorci oborine prikupljani su otvorenim uzorkovačem, tzv.bulk metoda a analize su provedene standardnim elektrokemijskim metodama (pH-kiselost i električna vodljivost) i primjenom ionske kromatografije (anioni i kationi). O količini oborine i koncentracijama pojedinih glavnih iona, te brojnim meteorološkim čimbenicima, ovisi i štetno taloženje na razne ekosustave, osobito vode - podzemne, kopnene i morske, šume, tlo i ostala materijalna dobra. Najveće onečišćenje putem oborinskog taloženja u promatranom razdoblju zabilježeno je u Rijeci.
Kakvoća okoliša je značajna za razne grane gospodarskog razvoja, te kod planiranja i provođenja politike zaštite okoliša na nacionalnoj i međunarodnoj razini, stoga je sustavno praćenje kakvoće zraka potrebno prilagoditi Europskim normama i propisima.

Ključne riječi: *oborina, taloženje, onečišćenje, zaštita okoliša*

CHEMICAL CHARACTERISTICS AND QUALITY OF PRECIPITATION IN CROATIAN COAST

Abstract: *This work shows chemical characteristics (acidity), major ions and amount of precipitation, based on daily precipitation samples obtained mostly on rural measure spots, included in meteorological stations net scattered through the coast (Rijeka, Zadar, Split, Komiža and Dubrovnik), for the period from 2002 till 2006. Precipitation samples are gathered with open sampler, by so called bulk method, and analysis have been performed with standard electrochemical procedures (pH – acidity and electric coductivity) and by applying ionic chromatography (anions and cations).*
Harmful deposition on different eco systems, especially waters, soil and other material goods depends on precipitation amount, specific ion concentrations, and numerous me-

[1] V. Šojat, G. Hrabak-Tumpa, D. Borovečki i Z. Gliha, Državni hidrometeorološki zavod, Zagreb, HRVATSKA

teorological factors. Highest pollution by precipitation deposition for the observed period has been noted in Rijeka.

Keywords: *precipitation, deposition, pollution, environmental protection*

UVOD

Republika Hrvatska je, preko Državnog hidrometeorološkog zavoda, članica Svjetske meteorološke organizacije (od 8. studenog 1992. godine), koja koordinira međunarodne programe EMEP, GAW i MED-POL, u svezi sustavnog praćenje pozadinskog onečišćenja, daljinskog i prekograničnog onečišćenja. Svrha sustavnog praćenja kakvoće zraka je pronalaženje dugoročnih promjena razine globalnih koncentracija štetnih tvari i uočavanje utjecaja na ekosustave i klimu određenog područja. Sadašnja mreža postaja za praćenje kakvoće zraka, koja uz veće ili manje izmjene datira od 1971. godine, nalazi se u sustavu državne mreže meteoroloških postaja. Od 1981. godine datira sustavno prikupljanje dnevnih uzoraka oborine otvorenim uzorkovačem tzv.bulk metodom. Za provjeru kakvoće rada tj. osiguranja odgovarajuće točnosti rezultata analitičkih laboratorija koji sudjeluju u međunarodnim programima, provode se međulaboratorijska poredbena ispitivanja, koju koordinira Svjetska meteorološka organizacija (WMO) preko svojih referentnih laboratorija (NILU-CCC EMEP, Norway i ASRC - Universiti at Albany,USA,GAW). Program mjerenja na sadašnjoj mreži ekoloških postaja u RH prema međunarodnim zahtjevima je nedostatan. Zbog toga je Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva u suradnji s DHMZ-om osmislilo novu Državnu mrežu postaja za trajno praćenje kakvoće zraka (DMP) na području Republike Hrvatske. Radi se na Projektu uspostave - pripremne faze DMP za pozadinsko sustavno praćenje kakvoće zraka u ruralnim područjima, u području nacionalnih parkova i u zaštićenom području parkova prirode.

Globalno onečišćenje okoliša brojnim štetnim i otrovnim tvarima manje je ili više pogubno za razne ekosustave, osobito vode -podzemne, kopnene ili morske, šume, tla kao i za ostala materijalna dobra. Znatan udio onečišćenja odnosi se na unos atmosferskog onečišćenja putem suhog - gravitacijskog taloženja (ponekad i više od 50%) i mokrog - oborinskog taloženja – kisele kiše. Kakvoća oborine, uz ostale stalno prisutne štetne tvari iz atmosfere – lebdeće čestice (PM_{10}, $PM_{2,5}$), teški metali, dušikovi oksidi izraženi kao NO_2, prizemni ozon – O_3, sumporov dioksid – SO_2, nemetanski hlapivi organski spojevi i dr., daje uvid u ukupno onečišćenje istraživanog područja, što je značajno za razne grane gospodarstva te kod planiranja i provođenja politike zaštite okoliša na nacionalnoj i međunarodnoj razini.

Ovo ukazuje na nužnost očuvanja okoliša zbog ekološke, ekonomske i društvene važnosti.

MATERIJALI I METODE

Dnevni uzorci oborine prikupljani su otvorenim uzorkovačem, tzv.bulk metodom, a analize su provedene standardnim elektrokemijskim metodama (pH - kiselost i električna vodljivost) i primjenom ionske kromatografije (anioni i kationi), ionkromatograf tvrtke Dionex, DX500. Analiza kiselosti tj. određivanje pH-vrijednosti i električne vodljivosti

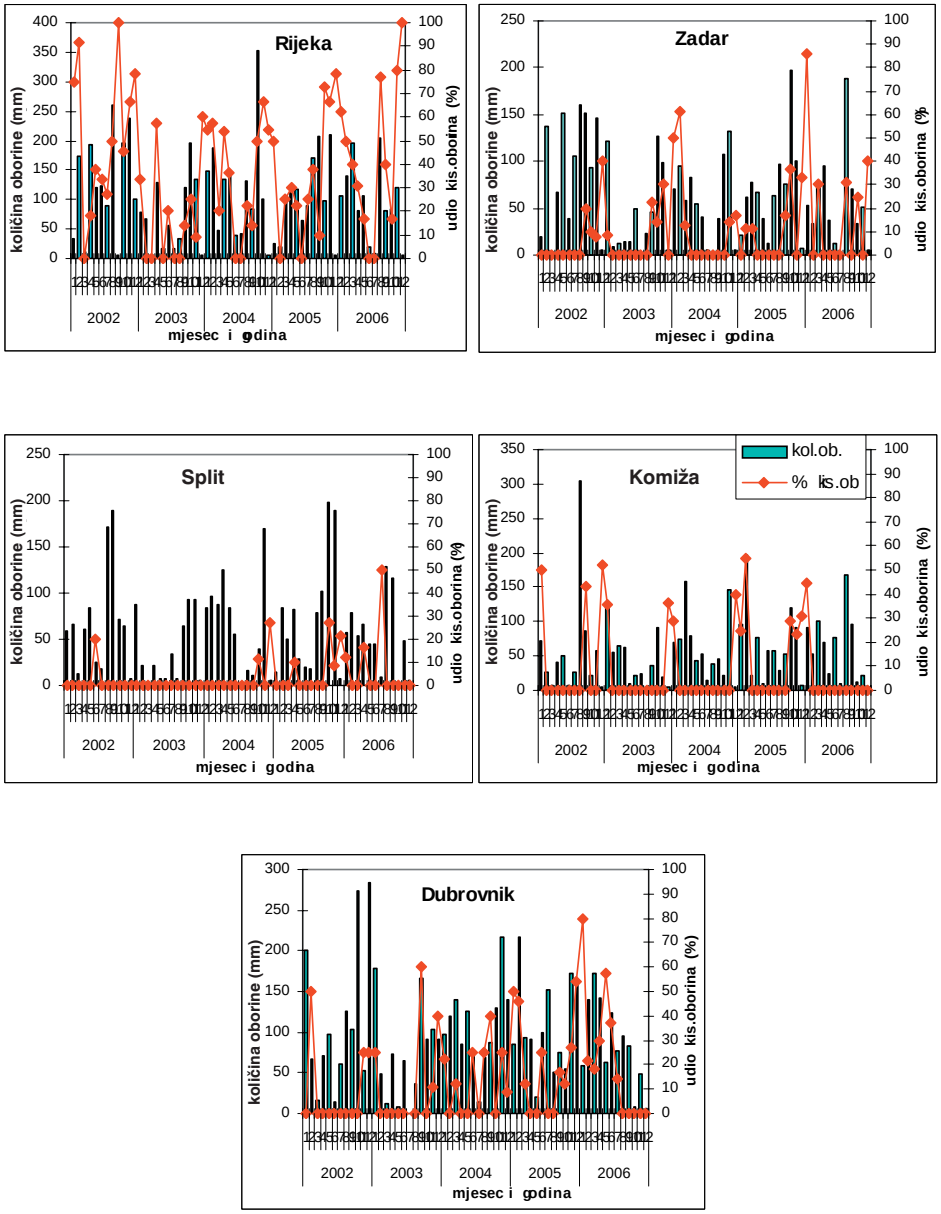
provodi se standardnim elektrokemijskim metodama (pH-metar i konduktometar tvrtke Radiometer) a za određivanje ostalih glavnih iona, aniona i kationa, koristi se ionska kromatografija – ionski kromatograf tvrtke DIONEX, DX500.

REZULTATI

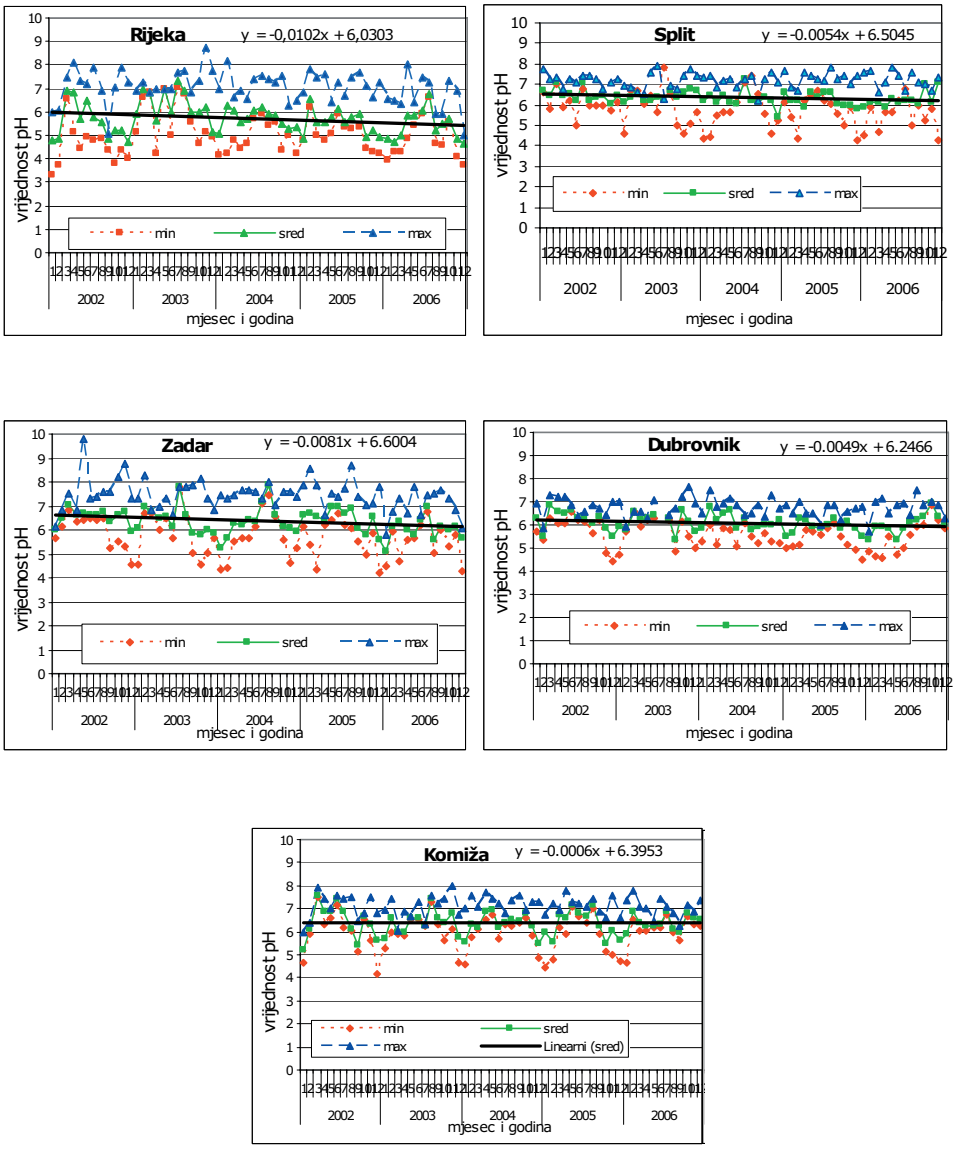
Osnovna svrha određivanja kiselosti tj. pH vrijednosti i kemijskog sastava oborine je utvrđivanje količine (mg/L) pojedine komponente koja taloženjem štetno djeluje na razne ekosustave, zdravlje ljudi i materijalna dobra.
Dosadašnja sustavna istraživanja kakvoće oborine DHMZ mreže postaja datiraju od 1981. godine a upućuju na veće ili manje opterećenje pojedinih područja kiselim oborinskim taloženjem. U ovom radu, prema dnevnim uzorcima oborine prikupljene otvorenim uzorkovačem tzv. *bulk metodom*, prikazan je udio kiselih oborina (ostali glavni ioni, anioni i kationi tj. sulfati, nitrati, kloridi, amonijak, natrij, kalij, kalcij i magnezij, nalaze se u ekološkoj bazi podataka DHMZ) te njihove pH vrijednosti razdoblja 2002. - 2006. godine za područja: Rijeka, Zadar, Split, Komiža i Dubrovnik.

Kiselost oborine

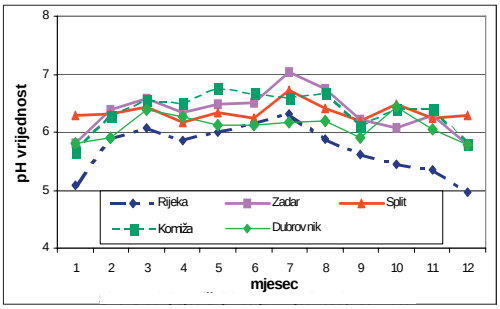
Udio kiselih oborina, u odnosu na ukupan broj oborenih oborina, najveći je na području Rijeke (u promatranom je razdoblju bilo ukupno 36,7 % oborina koje su bile kisele) a najmanji na području Splita gdje je udio kiselih oborina bio samo 3,4 % (slika 1.).
U pojedinim mjesecima sve pale oborine na području Rijeke bile su kisele ali je potrebno posebno istaknuti da je riječ, uglavnom o mjesec ima s malom količinom oborine (npr. rujan 2002., prosinac 2006.) a je tu, najvjerojatnije, superponirano i ispiranje iz atmosfere. Izuzetak je mjesec veljača 2002. godine u kojem je palo ukupno 173 mm oborine ali je tog mjeseca bilo 92 % oborina s oznakom "kiselo".
Na području Splita postoji jako malo oborina koje imaju pH vrijednost ispod 5,6. Najveći broj kiselih kiša bilo je u srpnju 2006. godine (50 %) ali je i tada palo samo 7,3 mm oborine i to u dva dana.
Posebno je potrebno istaknuti da na svim promatranim postajama postoji lagani trend sve većeg "zakiseljavanja" oborine a najizrazitiji je na području Rijeke. Vrijednost pH najmanje se mijenja na području Dubrovnika (slika 2).
Promatrajući vrijednosti pH svih postaja cijelog promatranog 5-godišnjeg razdoblja (slika 3.) područje Rijeke ima najveću kiselost oborine (srednja godišnja vrijednost pH iznosi 5,72) a slijedi ga područje Dubrovnika (sa 6,09) te Komiže. Područje Zadra ima najmanji broj oborina koje nose oznaku "kisela" a srednja vrijednost pH iznosi 6,35.



Slika 1. Mjesečna količina oborine i udio kisele oborine, 2002.-2006.



Slika 2. Godišnji hod mjesečne količine oborine i udio kisele oborine, 2002-2006.



Slika 3. Srednji godišnji hod pH vrijednosti, 2002.-2006.

Taloženje glavnih iona

Na slici 4. dan je prikaz srednjeg mjesečnog taloženja glavnih iona u promatranom 5-godišnjem razdoblju.

Najveće vrijednosti taloženje **klorida** dobivene su za područje Dubrovnika i to tijekom zime (kada su i najveće količine oborine a i najvećim dijelom su povezane uz južno strujanje). Srednje godišnje taloženje klorida ovog područja iznosi 26800 mg m^{-2}. Na području Zadra taloženje klorida je za 10000 mg m^{-2} manje, na području Komiže (u prosjeku) tri puta manje (8300 mg m^{-2}), Splitu deset puta manje (3100 mg m^{-2}) a na području Rijeke potrebno je očekivati godišnje taloženje klorida u iznosu od 3200 mg m^{-2}.

Taloženje **sulfata** iz oborine, također je najveće tijekom zimskih mjeseci a najveće je na području Dubrovnika (prosječno godišnje 2250 mg m^{-2}). Područje Rijeke ima u prosjeku 1000 mg m^{-2} manje godišnje taloženje, a područje Zadra oko 1600 mg m^{-2}. Najmanje je na području Komiže: do 1000 mg m^{-2}.

Taloženje **dušika** u obliku nitrata, najveće je na području Rijeke (godišnje taloženje putem oborine treba očekivati do 1300 mg m^{-2}), dva puta manje na području Dubrovnika (600 mg m^{-2}), tri puta manje na području Komiže (400 mg m^{-2}) a namanje treba očekivati na području Splita (300 mg m^{-2}).

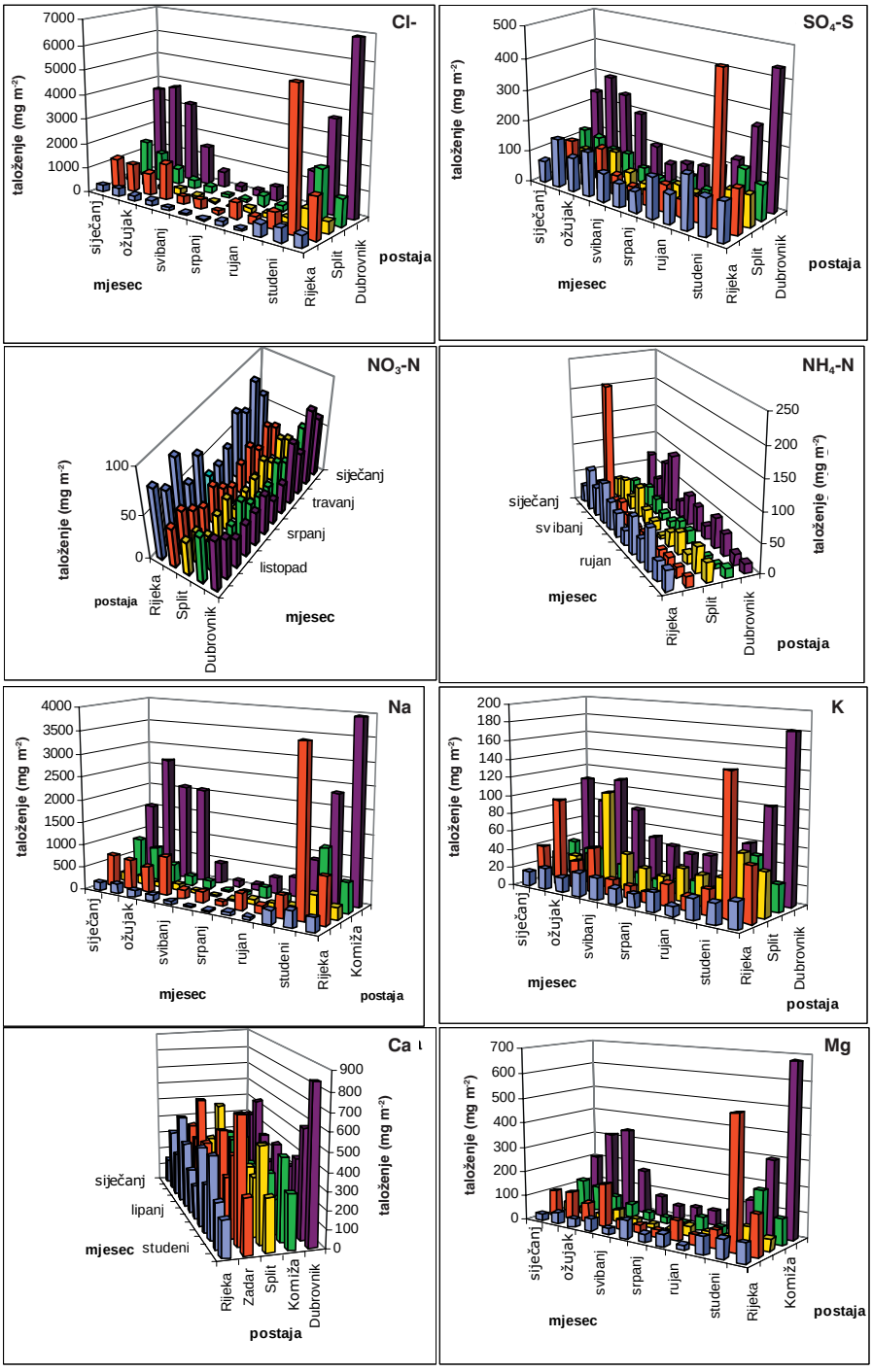
Taloženje **amonijaka** gotovo je jednako na području Rijeke i Dubrovnika (oko 530 mg m^{-2}) a najmanje je na Komiži: 215 mg m^{-2}.

Taloženje **natrija** gotovo je zanemarivo tijekom ljetnih mjeseci. Najveće je na području Zadra (meteorološka postaja nalazi se na samoj morskoj obali gdje se tijekom godine putem oborine može se istaložiti oko 9000 mg m^{-2} natrija) u odnosu na postaje Split (koja se nalazi na vrhu Marjana na nadmorskoj visini od 122 m) i Rijeka (postaja je daleko od obale – sjeverno od obilaznice na također visini od 120 m) gdje je godišnja količina taloženjem četiri puta manja, oko 1700 mg m^{-2}. Mjerna postaja Komiža, na nadmorskoj visini od samo 20 m ima godišnje taloženje natrija od 5000 mg m^{-2}.

Taloženje **kalija** najveće je na području Dubrovnika – do 1000 mg m^{-2}. Dva puta manje je na području Splita i Zadra a tri puta manje na području Komiže i Rijeke (300 mg m^{-2} odnosno 240 mg m^{-2}).

Taloženje **kalcija** ima malu varijabilnost kako mjesečnog tako i godišnjeg (godišnje se na području Dubrovnika treba očekivati 5000 mg m^{-2}, Zadra 4500 mg m^{-2}, Rijeke, Splita i Komiže 3500 mg m^{-2}).

Godišnje taloženje **magnezija** je od 2500 mg m^{-2} (Dubrovnik) do 400 mg m^{-2} (Split). Godišnje je Zadar opterećen s 1400, Komiža s 830 mg m^{-2} a Rijeka sa 600 mg m^{-2} magnezija.



Slika 4. Srednje mjesečno taloženje (mg m^{-2}) po pojedinim postajama, 2002.-2006.

ZAKLJUČAK

Dobiveni podatci upućuju na veće ili manje neprekidno zakiseljavanje ekosustava, na što su osobito osjetljivi šumski i vodeni ekosustavi, kao i tla, te ostala materijalna dobra, npr. spomenici kulture i drugo. Zakiseljavanje povlači za sobom niz sekundarnih posljedica kao što su rastvorljivost teških kovina, hranjivih materija, te njihov prijelaz u tekuću fazu koja dalje prodire kroz tla do podzemnih voda i pri tome može doći do njihovog onečišćavanja.
Taloženje (mg m^{-2}) onećišćujućih tvari iz atmosfere ovisi o količini oborine (mm odnosno L m^{-2}), njezinom kemijskom sastavu, tj. koncentraciji aniona i kationa (mg L^{-1}) te o brojnim meteorološkim čimbenicima. U svezi održivog razvitka treba nastaviti sustavno praćenje atmosferskog onečišćenja, ali u okviru projekata te uz što bolju međusobnu suradnju stručnjaka i znanstvenika raznih profila uvođenjem modernijih metoda istraživanja koje preporučuje i propisuje i međunarodna zajednica, a što je u skladu s programom Državne mreže postaja za trajno praćenje kakvoće zraka u Republici Hrvatskoj.

LITERATURA

Alebić-Juretić, A., V. Šojat, 1998.: Chemical Composition of Rainwater Collected at two Sampling Sites in the City of Rijeka, Arhives of Industrial Hygiene and Toxicology, Vol. 49, No.3, Institute for Medical Research and Occupational Healt, Zagreb, Croatia, 245-250, UDC 613-6, ISSN 0004-1254

Đuričić, V., V. Šojat, S. Vidič, S. Guerzoni, 2001: Atmospheric Input of Inorganic Nitrogen to the Adriatic Sea, Atmospheric Transport and deposition of Pollutants in to the Mediterranean SEA, Final Reports on Research Projects, MAP Technical Report Series, No.133 UNEP/MAP, Athens, 86-112

Hanssen, Jan Erik, Jan Schaug, Arne Semb,1996: EMEPmanual for sampling and chemical analysis, NILU, EMEP/CCC-Report1/95, Kjeller, Norway, March 1996.

Međunarodna norma ISO 5667-8. (1993): Kakvoća vode - Uzorkovanje, 8. Dio: Smjernice za uzorkovanje oborine, ISO 5667-8

Šojat, V., S.Vidič, G. Hrabak-Tumpa, D. Borovečki, 1996: Acid precipitation in Kvarner Area Region, Inter. Congres, Energy and the Environment, Opatija – Croatia, October 23-25, Hrvatsko udruženje za sunčevu energiju Rijeka, 471-478, UDK 620.91 + 504.06/(063)8082) = 862 = 20, ISBN 953-96054-6-6

Šojat V., Borovečki D., Gliha Z., 2001.: Usporedba taloženja onečišćenja iz atmosfere metodom otvorenog i automatskog uzorkovača oborine na meteorološkoj postaji Zadar, Zbornik radova, Treći hrvatski znanstveno - stručni skup: Zaštita zraka 01, Šibenik, 26.-29.rujan, Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka Zagreb, 241-248, UDK 504.3.06(063), ISBN 953-6609-02-9.

Šojat, V., D. Borovečki, Z. Gliha, 2003.: Kakvoća oborinske vode na području Republike Hrvatske, Zbornik radova – 3. Hrvatska konferencija o vodama – Hrvatske vode u 21. stoljeću, Osijek, 28-31.svibnja, Hrvatske vode, Zagreb, 471-478.

Šojat,V., G. Hrabak-Tumpa, D.Borovečki, Z.Gliha, 2005.: Lebdeće čestice i oborinsko taloženje, Zbornik radova, Četvrti hrvatski znanstveno-stručni skup: Zaštita zraka 05, Zadar, 12-16. rujan, Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka Zagreb, 227-234, UDK 504.3.06(063), ISBN 953-6609-04-5

Šojat,V., D. Borovečki,V. Đuričić, 1999.: Atmosferski unos anorganskog dušika u hrvatsko priobalje, Zbornik radova – 2. Hrvatska konferencija o vodama: Hrvatske vode – od Jadrana do Dunava, Dubrovnik, 19-22. svibnja, Hrvatske vode, Zagreb, 311-318,

Šojat,V., G. Hrabak-Tumpa, D. Borovečki, Z. Gliha, 2006.: Kisele kiše i količina oborine, Zbornik radova - II.znanstveni skup "Prirodoslovna istraživanja riječkog područja" s međunarodnim sudjelovanjem, Rijeka, 14. – 15. lipnja 2006., Prirodoslovni muzej Rijeka

Tikvić I., Seletković Z., Šojat,V., Žnidarić G., 2002.: Depositions from precipitation in the forest ecosystem of pedunculate oak and their possible impacts on the stability of the lowland forests in Croatia, Ekologia (Bratislava), Vol. 22, Supplement 1/2003. pp 351-356.

PETI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '07
Zadar, 9-13. listopada 2007.

Gliha, Z.[1], Borovečki, D.[1] i Šojat, V.[1]

POREDBENA LABORATORIJSKA ISPITIVANJA DUŠIK-DIOKSIDA

Sažetak: *U sklopu državne mreže meteoroloških postaja, nalazi se i mreža za sustavno praćenje kakvoće zraka, putem mokrog - oborinskog taloženja i dušik dioksida iz zraka, prema nacionalnim i međunarodnim programima (EMEP, MED-POL, GAW/WMO). Za provjeru kakvoće rada tj. osiguranja odgovarajuće točnosti rezultata analitičkih laboratorija koji sudjeluju u međunarodnim programima provode se međulaboratorijska poredbena ispitivanja, koja koordinira Svjetska meteorološka organizacija (WMO), preko svojih referentnih laboratorija. Za provedbu EMEP programa referentni laboratorij se nalazi u Norveškoj (Norwegian Institute for Air Research, NILU, Kjeller).*
U radu su prikazani rezultati poredbenih ispitivanja i odstupanja od točne vrijednosti, za razdoblje od 1999. do 2006. godine.
Rezultati ovih poredbenih ispitivanja bili su u granicama odstupanja od 5%, što upućuje na ocjenu osposobljenosti analitičkog laboratorija – vrlo dobar.

Ključne riječi: *NO_2, poredbena ispitivanja, onečišćenje*

INTERLABORATORY COMPARISON – NO_2

Abstract: *Inside the national meteorological stations net, exist air quality systematic monitoring network. Air quality is monitored by wet precipitation deposition and dušik dioksida from air, according to national and international programs (EMEP, MEDD-POL, GAW/WMO). In order to test work quality, i.e. to ensure data accuracy of analytic laboratories which participate in international programs, interlaboratoratory comparisons are performed. Those comparisons are coordinated by World Meteorological Organization, through its referent laboratories. For EMEP program, referent laboratiories is located in NILU, Kjeler, Norway.*
This work shows comparison results and deviations, for 1999 to 2006 period.
DHMZ has been measuring NO_2 for more than 25 years, and it has been in the data quality system since 1999.

Keywords: *NO_2, comparison, pollution*

[1] Z. Gliha, D. Borovečki i V. Šojat, Državni hidrometeorološki zavod, Zagreb, HRVATSKA

UVOD

Državni hidrometeorološki zavod već više od 25 godina sustavno prati kakvoću zraka putem mokrog oborinskog taloženja i plinovitih komponenata iz atmosfere. Od 1994. god nalazi se u sustavu provjere kakvoće podataka za oborinu a za NO_2 od 1999. godine.
Od plinovitih komponenata zadnjih desetak godina prate se samo koncentracije dušik dioksida na dvanaest mjernih postaja u pretežno ruralnom području, u svezi procjene utjecaja raznih izvora emisije na lokalnoj, regionalnoj i globalnoj razini. Dušik dioksid je jedan od glavnih pokazatelja kakvoće zraka na istraživanom području. Dosadašnja istraživanja pokazuju da su njegove koncentracije veće u urbanom središtu (osobito od prometa), nego u ruralnim područjima (Šojat i dr., 2003. i 2004.). Koncentracije dušik dioksida mogu znatno varirati ovisno o zemljopisnoj poziciji mjerne postaje, intenzitetu emisija koje variraju tijekom dana, a do određenog stupnja ovise i o meteorološkim čimbenicima. Dušikovi spojevi, osobito dušik dioksid, štetno i toksično djeluju na materijale, vegetaciju a osobito je dokazano njegovo štetno djelovanje na respiratorni sustav čovjeka, osobito djece (Šimić, D. i dr. 2002). Toksičnost dušik dioksida ovisi o koncentraciji, a još se pojačava porastom temperature zraka i prisutnošću ostalih stalno prisutnih štetnih i otrovnih spojeva u atmosferi koji se nalaze u obliku čestica raznih veličina. Atmosferom kruže dvije vrste čestica – taložne, čiji je promjer veći od 10 mikrometara i manji od 10 mikrometara – lebdeće čestice, koje su i najopasnije za zdravlje pučanstva. Dušikovi oksidi ($NO_{1,2}$), i ostale prisutne tvari u atmosferi više ili manje utječu i na kiselost oborine (pH), stoga praćenju njihovih koncentracija u plinovitom obliku kao i iz lebdećih čestica treba posvetiti veću pozornost.
Rezultati rada analitičkog laboratorija, temelj su za daljnja istraživanja na području kakvoće zraka, za brojne druge grane gospodarstva, te je stoga neophodna i njihova kvaliteta. Za tu provjeru, tj. uspostavu nadzora rada u analitičkom laboratoriju za sustavno praćenje kakvoće zraka, potrebno je i sudjelovanje u laboratorijskim poredbenim ispitivanjima – nacionalnim i međunarodnim. DHMZ od 2005. godine sudjeluje i u međunarodnom projektu NitroEurope Integrated Project, koji se bazira na uzorkovanju dušikovih spojeva u plinovitom obliku i u lebdećim česticama tzv. DELTA sistemom (DEnuder for Long - Term Atmospheric sampling, EMEP). DELTA sistemi postavljeni su na CarboEurope postajama, a Kemijski laboratorij DHMZ-a je jedan od pet referentnih laboratorija koji pripremaju i analiziraju uzorke na slijedećim postajama u Europi: Portugal - 2 postaje, Ukrajina, Italija - 3, Rusija, Češka Republika, Mađarska, Poljska i Švicarska - 2 postaje.

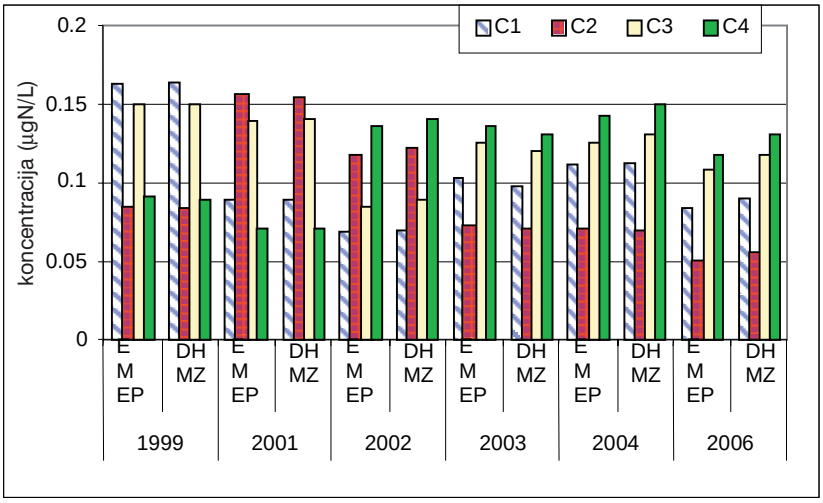
MATERIJALI I METODE

Kemijsko-analitički laboratorij Državnog hidrometeorološkog zavoda sudjeluje od 1999. godine u međunarodnim poredbenim ispitivanjima NO_2 jednom godišnje, koje organizira EMEP (Co - operative Programme for Monitoring and Evaluation of Long Range Transmission of Air Pollutants in Europe, NILU- Norway).
Kako se međulaboratorijskim poredbenim ispitivanjima analiziraju sintetski uzorci nepoznate koncentracije, dobiveni rezultati su ocjena uspješnosti svakog pojedinog učesnika i samog laboratorija u radu. Osposobljenost laboratorija ocjenjuje se kao vrlo dobra ukoliko su odstupanja od stvarne vrijednosti manja ili jednaka 5%, dobra ako su odstupanja između 5 -10%. Ukoliko su odstupanja u razredu 10-20 % laboratorij je u ocjeni “treba poboljšati”a odstupanja veća od 20% nisu prihvatljiva.

Uzorci su analizirani spektrofotometrijski, modificiranom Saltzman-ovom metodom (Hanssen at all), na spektrofotometru UV/VIS Hελios.

REZULTATI

Tijekom šest poredbenih ispitivanja od 1999. do 2006. godine (za 2000. i 2005. nije bilo uzoraka) analizirano je 28 sintetskih uzoraka NO_2. Koncentracije sintetskih uzoraka NO_2-N su bile na razini koncentracija zraka ruralnog područja. Na slici 1. prikazani su rezultati poredbenih ispitivanja od 1999. do 2006. godine, a u tablici 1. nalazi se prikaz odstupanja dobivenih vrijednosti koncentracija prema referentnoj vrijednosti.



Slika 1. Rezultati poredbenih ispitivanja NO_2-N, 1999.-2006.god.

Tablica 1. Relativne pogreške (%) u test analizi dušik dioksida

	1999.	2001.	2002.	2003.	2004.	2006.
C1 %	-0,617	2,272	-1,471	3,921569	-0,89286	6,666667
C2 %	2,353	0,641	-2,542	4,054054	2,816901	8,928571
C3 %	0	-1,439	-3,53	4	-4	8,474576
C4 %	3,297	0	-3,704	2,962963	-4,92958	9,230769

Rezultati naših analiza dušik dioksida (NO_2-N) tijekom svih šest poredbenih ispitivanja bili su u granicama odstupanja od 5%, što upućuje na ocjenu osposobljenosti analitičkog laboratorija - vrlo dobar.

ZAKLJUČAK

Dobiveni rezultati međulaboratorijskih poredbenih ispitivanja ukazuju na vrlo dobar rad u kemijsko-analitičkom laboratoriju DHMZ-a s obzirom na odstupanja unutar 5% u od-

nosu na zadane vrijednosti. Za potpuno provođenje nacionalnog kao i međunarodnih programa za praćenje kakvoće zraka (EMEP, MED-POL i GAW/WMO, NEUIP), potrebno je u Državnoj mreži postaja za trajno praćenje kakvoće zraka (DMP) na području RH, uspostaviti nove metoda praćenje među koje spada i dušik dioksid, a prema propisima i normama EU.

LITERATURA

Hanssen Jan Erik, Jan Schaug, Arne Semb,1996: EMEPmanual for sampling and chemical analyssis, NILU, EMEP/CCC-Report1/95, Kjeller, Norway, March 1996.

Šojat V, Hrabak-Tumpa G, Gelo B, Borovečki D, Gliha Z, 2003: NO_2 levels in Croatian air from 1992 to 2001, Proceedings, The 14th International Conference, Air Quality - Assessment and Policy at Local, Regional and Global Scales, Dubrovnik, Croatia, 6 – 10 October 2003., pp. 393-401.

Šojat V, Hrabak-Tumpa G, Alebić-Juretić A, Matković N, 2004.: Koncentracija NO_2 i meteorološki čimbenici, Međunarodni kongres – Energija i okoliš, Opatija, 27.-29. listopad 2004., str. 47-55.

Šimić D, Pavlović M, Šega K, Hršak J, Vađić V, Šojat V., 2002: Air Pollution and Mortality in Erderly Urban Population, ITI 2002, Proceedings of the 24-th International Conference on Information Technology Interfaces, Cavtat, June 24 – 27.

Šimić D, Pavlović M, Šega K, Hršak J, Vađić V, Šojat V, 2002: Air Pollution and Mortality in Erderly Urban Population, ITI 2002, Proceedings of the 24-th International Conference on Information Technology Interfaces, Cavtat, June 24 – 27. 2002, pp. 15-117.

The nineteenth intercomparison of analytical methods within EMEP MEP/CCC-Report 1/2002.

The twentieth intercomparison of analytical methods within EMEP MEP/CCC-Report 8/2003.

The twenty-first intercomparison of analytical metods within EMEP MEP/CCC-Report 6/2004.

Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva, 2005. “Pravilnik o praćenju kakvoće zraka” (na temelju čl. 49. Zakona o zaštiti zraka – NN, br. 178/04).

PETI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '07
Zadar, 9-13. listopada 2007.

CAPPA

Gliha, Z.[1], Šojat, V.[1] i Borovečki, D.[1]

ODREĐIVANJA KATIONA U UZORCIMA OBORINA PRIMJENOM IONSKE KROMATOGRAFIJE – VALIDACIJA METODE

Sažetak: *U validaciji i primjeni analitičkih metoda, kalibracija je jedan od uobičajenih koraka. Kako bi odgovorili na pitanje odgovara li odabrana metoda namijenjenoj svrsi, potrebno je osmisliti i provesti kalibracijski eksperiment te statistički procijeniti dobivene rezultate.*

Svrha ovoga rada je prikazati postupak kalibracije i statističku procjenu značajki metode za određivanje kationa u uzorcima oborina primjenom ionske kromatografije. prema metodi HRN EN ISO 14911:1998 i uputama Svjetske meteorološke organizacije (EMEP/CCC-Report, 1966). U radu je na primjeru određivanja natrija prikazano utvrđivanje mjernog područja, ispitivanje linearnosti, analiza linearne regresije odnosno izračunavanje parametara kalibracijskog pravca, odsječka i nagiba, izračunavanje faktora korelacije, rezidualnog standardnog odstupanja za linearnu kalibracijsku krivulju, standardnog odstupanje za metodu, te koeficijent varijacije metode. Uz navedeno prikazano je i određivanje granice detekcije i granice kvantifikacije metode te procjena relativne standardne nesigurnosti kalibracijskog pravca. Rezultati statističke procjene prikazani su tabelarno i grafički.

Ključne riječi: *onečišćenje, oborina, validacija metode, kalibracija, ionska kromatografija*

DETECTING CATIONS IN PRECIPITATION SAMPLES APPLYING IONIC CHROMATOGRAPHY-VALIDATING THE METHOD

Abstract: *Calibration is one of the standard procedures in validation and application of analytic methods.*

To find out does the chosen method fits its purpose, it is necessary to think out and carry out calibration experiment and statistically evaluate obtained data.

This work presents calibration procedure and statistical evaluation of the ionic chromatography method for kathions in precipitation samples, following the instructions of HRN EN ISO 14911:1998. and WMO. This work, uses the sodium example to show detection of measure area, linearity testing, analysis of linear regression is calculation of calibration straight line parameters, sections and inclination, calculation of the correlation, residual

[1] Z. Gliha, V. Šojat i D. Borovečki, Državni hidrometeorološki zavod, Zagreb, HRVATSKA

deviation for linear calibration curve, standard deviation for method and variation coefficient of the method. Next to mentioned above, it shows border of detection, border of quantification of the method and relative standard insecurity of calibration straight line. Results of statistical analysis are shown in tables and graphically.

Keywords: *pollution, precipitation, validation method, calibration, ion chromatography.*

UVOD

Na mreži meteoroloških postaja Državnog hidrometeorološkog zavoda sakupljaju se dnevni uzorci oborine i zraka u svrhu sustavnog praćenja pozadinskog i daljinskog prijenosa onečišćenja. Uzorci se dostavljaju u kemijski laboratorij gdje se standardnim analitičkim metodama provode daljnja ispitivanja, tj. analize dnevnih uzoraka dušik dioksida – NO_2 (Borovečki D., 2001), i oborine na glavne ione (anioni i kationi).
Ispitivanje kationa u dnevnim uzorcima oborina obavlja se primjenom ionske kromatografije prema metodi HRN EN ISO 14911: 1998 i uputama Svjetske meteorološke organizacije (WMO). Određivanje kationa provodi se usporedbom s retencijskim vremenima standardnih otopina, a koncentracija se određuje iz kalibracijskog pravca. Kalibracija metode obuhvaća kalibraciju za ione natrija, amonijaka, kalija, kalcija i magnezija. Zbog broja navedenih pokazatelja koji se kalibriraju i količine dobivenih podataka, statistička obrada provodi se korištenjem programa Excel.

MATERIJALI I METODE

Kalibracija i analize uzoraka se provode na Ion kromatografu DX 500, Tvrtke Dionex. Uvjeti za izvođenje mjerenja su slijedeći:
Kolona: CS12A 4 x 250 mm Analitička kolona
Predkolona: CG12A 4 x 50 mm
Eluens: 20 mN metansulfonska kiselina
Protok eluensa: 1,0 ml/min
Injektirani volumen: 50 uL
Radni tlak: 1200 PSI
Detektor: CD 20 Konduktometrijski
Supresor: Cation-Self Regenerating Suppressor CSRS ultra II 4 mm.
Certificirani standatdi tvrtke Merck.

REZULTATI

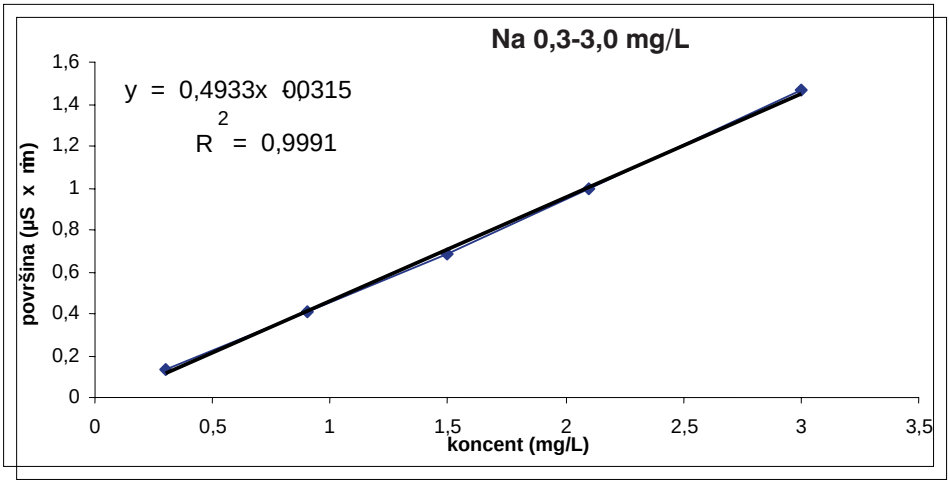
1. Kalibracija

U radu su prikazani rezultati kalibracije za radno području od 0,3 do 3,0 mg Na/L. Iz certificirane referencijske tvari Merck 1000 mg Na/L ± 5 mg Na/L, pripremljen je primarni standard iz kojeg je razrjeđivanjem pripremljeno pet otopina koncentracije 0,3; 0,9; 1,5; 2,1; i 3,0 mg Na/L. Pripremljene kalibracijske otopine mjerene su na svakom koncentracijskom nivou po tri puta, a rezultati su prikazani u Tablici 1.

Tablica 1. Rezultati kalibracije natrija u radnom području od 0,3 do 3,0 mg Na/L

Broj kal. otopina i	Koncentracija kal. otopina x_i (mg/L)	Površina µS x min				
		y_i 1	y_i 2	y_i 3	y_i sr.vrij.	RSD (%)
1	0,3	0,1301	0,1324	0,1312	0,1312	0,8765
2	0,9	0,4110	0,4133	0,4125	0,4122	0,2832
3	1,5	0,6874	0,6892	0,6897	0,6887	0,1756
4	2,1	0,9915	0,9963	0,9943	0,9940	0,2425
5	3,0	1,4668	1,4668	1,4662	1,4644	0,2492

Dobivene vrijednosti podvrgnute su analizi linearne regresije da se dobiju nagib (b) baždarne funkcije i odsječak na osi y (a) koji opisuju linearnu korelaciju između koncentracije x kao nezavisne varijable i izmjerene vrijednosti y kao zavisne varijable (HRN ISO 8466-1, 1990).



Slika 2. Grafički prikaz analize linearne regresije

Linearna baždarna funkcija dana je jednadžbom: y = bx + a
Nagib (b) i odsječak (a) baždarne funkcije računaju se prema jednadžbama:

$$b = \frac{\sum_{i=1}^{N}(x_i - x_{sr.})x(y_i - y_{sr.})}{\sum_{i=1}^{N}(x_i - x_{sr.})^2} \qquad a = y_{sr} - bx_{sr}$$

Tablica 2. Izračun koeficijenata kalibracije primjenom Excela

i	c=Xi	x_i^2	Pov. Y_i	Y_i x Y_i	Xi x Xi	$(ukupnox_i)^2$
1	0,3	0,09	0,131233	0,017222	0,03937	
2	0,9	0,81	0,412267	0,169964	0,37104	
3	1,5	2,25	0,688767	0,4744	1,03315	
4	2,1	4,41	0,994033	0,988102	2,08747	
5	3	9	1,4644	2,144467	4,3932	
ukupno	7,8	16,56	3,6907	3,79415	7,92423	60,84

b = 0,493337
a = -0,03147

2. Rezidualno standardno odstupanje kalibracijskog pravca

Koeficijenti (a i b) daju procjenu stvarne funkcije, koja je ograničena neizbježnom nesavršenošću mjerenja. Preciznost procjene se kvantificira rezidualnim standardnim odstupanjem, s_y koje je mjera rasipanja vrijednosti oko baždarne krivulje.
Rezidualno standardno odstupanje s_y za linearnu kalibracijsku krivulju računa se prema izrazu:

$$u(x_o) = \frac{S}{b}\sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(x_o - \bar{x})^2}{S_{xx}}} \qquad S_{xx} = \sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2$$

Tablica 3. Izračun rezidualnog standardnog odstupanja s_y

i	c- x_i	sr.vrij.pov.y_i	y_i izračunata	y_i - y_i izr.	($_i$ - y_i izr.)^2
1	0,3	0,131233	0,116535	0,014698	0,000216
2	0,9	0,412267	0,412537	-0,00027	7,32E-08
3	1,5	0,688767	0,70854	-0,01977	0,000391
4	2,1	0,994033	1,004542	-0,01051	0,00011
5	3	1,4644	1,448546	0,015854	0,000251
srednjak	**1,56**	**0,73814**		**ukupno**	**0,000969**

s_y = 0,017971

3. Standardno odstupanje metode

Standardno odstupanje metode računa se prema izrazu:

$$s_{xo} = s_y/b = \mathbf{0,036428}$$

4. Koeficijent varijacije metode

Koeficijent varijacije metode računa se prema izrazu:

$$V_{xo} = (s_{xo} / x_{sr}) \times 100 = \mathbf{2{,}335105\ \%}$$

5. Granica detekcije i granica kvantifikacije metode

Na temelju dobivenih podataka za rezidualno standardno odstupanje kalibracijske krivulje i vrijednosti za nagib (b) krivulje izračunata je granica detekcije i granica kvantifikacije metode.

Granica detekcije (GD)

$$GD = 3{,}3 \times sy/b = \mathbf{0{,}120211}$$

Granica kvantifikacije (GK)

$$GK = 10 \times sy/b = \mathbf{0{,}364276}$$

6. Relativna standardna nesigurnost kalibracijskog pravca

Relativna standardna nesigurnost kalibracijskog pravca računa se prema izrazu:

$$u(x_o) = \frac{S}{b}\sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(x_o - \bar{x})^2}{S_{xx}}} \qquad S_{xx} = \sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2$$

Tablica 4. Izračunate vrijednosti

parametar	vrijednost
a	-0,03147
b	0,493337
x_{sr}	1,56
p	3
n	15
S_{xx}	3,219324
S	0,017971
x_0	1,45
$u_{(x0)}$	0,023
$u_{(x0)}/x_0$	0,016

U uzorku oborine mjerenom tri puta (p) dobivena je vrijednost za koncentraciju (x_0)1,45 mg Na/L. Za izmjerenu koncentraciju od 1,45 mg/L standardna nesigurnost ($u_{(x0)}$) je 0,023 mg/L, a relativna standardna nesigurnost ($u_{(x0)}/x_0$) je 0.016.

Dobivena relativna standardna nesigurnost kalibracijskog pravca jedna je od sastavnica za procjenu mjerne nesigurnosti rezultata dobivenih određivanjem koncentracije natrija u uzorcima oborine.

ZAKLJUČAK

Provođenje kalibracije sastavni je dio validacije metode. Rezultati dobiveni kalibracijom daju nam uz ostale i vrijedne informacije o granici detekcije i granici kvantifikacije metode, a izračun relativne standardne nesigurnosti kalibracijskog pravca važna je sastavnica za procjenu mjerne nesigurnosti ispitnih rezultata.

LITERATURA

EMEP/CCC_Report 1/95-NILU,0_7726, March 1966, EMEP manual for sampling and chemical analysis (.) Norvegian Institute for Air Research, Kjeller, Norway

Borovecki D, Gliha Z, Sojat V., 2001: Međulaboratorijska provjera metoda za analizu iona u oborini; Treći hrvatski znanstveno-stručni skup; Zaštita zraka ’01

HRN ISO 8466-1: Water Quality – Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics – Part 1; Statistical evaluation of the linear calibration function (ISO 8466-1:1990)

HRN EN ISO 14911, 2001: Kakvoća vode – Određivanje otopljenih Li^+, Na^+, NH_4^+, K^+, Mn^{2+}, Ca^{2+},Mg^{2+}, Sr^{2+}, i Ba^{2+} ionskom kromatografijom – Metoda za vode i otpadne vode (ISO 14911:1988; EN ISO 14911:1999)

PETI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '07
Zadar, 9-13. listopada 2007.

CAPPA

Pašalić, G.[1] i Nuić, V.[2]

EMISIJE PRAŠINE IZ KAMENOLOMA

Sažetak: *Eksploatacija tehničko građevnog kamena može biti značajan izvor emisija čestica prašine u okoliš. Tijekom procjene o utjecaju na okoliš potrebno je odrediti mogući utjecaj na okoliš te predložiti mjere zaštite i program monitoringa. Jedan od načina procjene utjecaja je izračun emisije kamenoloma kao difuznog izvora, korištenjem emisionih faktora i softverskih paketa za izračun rasprostiranja. Naravno rezultati izračuna/modeliranja su samo okvirni te služe kao podloga za određivanje načina i obima mjerenja imisijskih koncentracija.*
U radu su opisani glavni izvori emisija prašine na kamenolomu tehničko građevnog kamena, izračun emisije korištenjem emisionih faktora i prikazan je pretpostavljeni doseg čestica prašine u okoliš, uzimajući kamenolom kao plošni izvor.

Ključne riječi: *kamenolom, emisija, čestice prašine*

DUST EMISSIONS FROM THE QUARRIES

Abstract: *Exploatation of rubble could be a significant source of dust emissions. During environmental impact assessment it is necessary to identify potential environmental impacts and to suggest protection measures as well as a monitoring program. One of the methods of impact assessment is to calculate emission values from quarries as diffuse sources, by using emission factors and software applications for calculating the spread. Of course, the calculation/modeling results are only indicative and serve as a basis for determining the manner and volume of immission concentration measurement.*
In the paper, major sources of dust emissions in the rubble quarry, and emission calculation using emission factors are described, and the anticipated range of dust particulates in the environment is presented, taking the quarry as an area source.

Keywords: *quarry, emission, dust particulates*

[1] G. Pašalić, IPZ Uniprojekt MCF d.o.o., Zagreb
[2] V. Nuić, NUING d.o.o. Zagreb

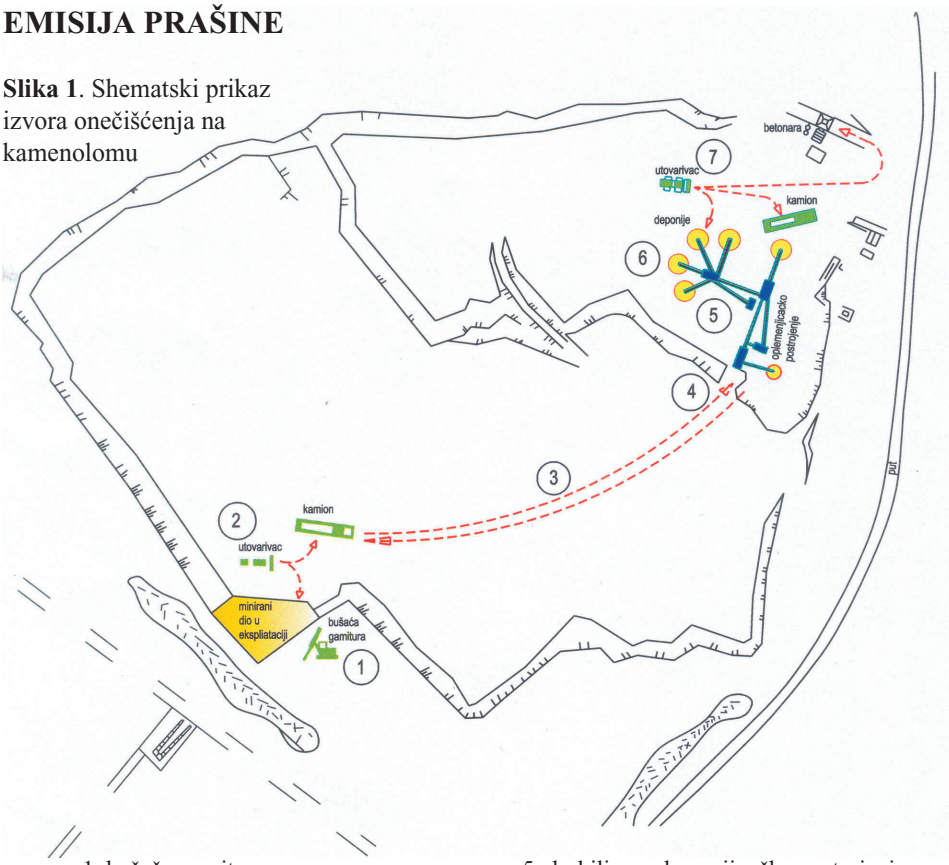
UVOD

Eksploatacija i oplemenjivanje, tj. proizvodnja tehničko-građevnog kamena je površinski zahvat koji, osim narušavanja krajobraza, na samoj lokaciji opterećuje okoliš bukom i prašinom. Glavni negativni utjecaji na okoliš nastaju u raznim fazama:

- otvaranjem eksploatacijskog polja,
- tijekom eksploatacije kamena,
- zbog mogućih ekoloških nezgoda,
- nakon prestanka iskorištavanja.

Jedan od najznačajnijih utjecaja koji nastaje tijekom eksploatacije je emisija prašine. Kako bi se mogle odrediti mjere zaštite okoliša potrebno je odrediti mogući utjecaj na okoliš. Jedan od načina je izračun emisije prašine sa kamenoloma kao difuznog izvora, korištenjem emisionih faktora te računalnih programa.

EMISIJA PRAŠINE



Slika 1. Shematski prikaz izvora onečišćenja na kamenolomu

1. bušača garnitura
2. utovarač
3. unutarnji transport kamionom
4. istovar
5. drobilica-oplemenjivačko postrojenje
6. deponije gotovih proizvoda
7. utovarač – utovar gotovih proizvoda

Eksploatacija tehničko-građevnog kamena utjecat će na kakvoću zraka emisijom lebdećih čestica/prašine radom strojeva i postrojenja. Izvori emisija su:

- bušenje minskih bušotina i miniranje,
- proces utovara mineralne sirovine u kamione na otkopnom frontu i istovara u postrojenje za oplemenjivanje odnosno na deponijima gotovog proizvoda,
- vožnja kamiona internim prometnicama,
- oplemenjivanje mineralne sirovine,
- skladištenje oplemenjene sirovine – frakcije kamenog agregata.

REZULTATI

Proračunom su obuhvaćeni najznačajniji izvori emisije prašine, a to su oplemenjivačko postrojenje, transport, utovar/istovar te deponija kamenih frakcija. Miniranje, kao izvor emisije prašine, nije obuhvaćeno proračunom, budući da je to povremeni izvor (desetak puta godišnje) lokalnog značaja, jer se najveći dio emitirane prašine dispergira unutar eksploatacijskog polja. Za ocjenu utjecaja na okoliš najznačajnije su čestice manje od 10 μm (PM_{10}) dok će krupnije čestice utjecati na kakvoću zraka kroz povećanje ukupne taložne tvari (UTT).
Količina emisije lebdećih čestica izračunata je korištenjem emisijskih faktora [2].

Oplemenjivačko postrojenje:

$$E = K \cdot Q / N$$

K – koeficijent
Q – kapacitet
N – sati rada

Korišteni faktori: drobljenje: $PM_{2,5}$ 0,00005; PM_{10} 0,0012; PM_{30} 0,0018
sijanje: $PM_{2,5}$ 0,000025; PM_{10} 0,0043; PM_{30} 0,0083

Kretanje kamiona:

$$E = K(S/12)^a \, (W/3)^b / (M/0{,}2)^c \, (365 - p) / 365 \text{ (kg/h)} \qquad (1.)$$

E – emisija
K – koeficijent
S – sadržaj praha
W – prosječna masa kamiona
M – sadržaj vlage
P – broj dana s oborinama višim od 0,1 mm u godini

Korišteni faktori: $PM_{2,5}$ 0,51; PM_{10} 0,51; PM_{30} 1,69

Emisija u procesima utovara i istovara:

$$E = 0{,}0016K(v/2{,}2)^{1,3} / (M/2)^{1,4} \text{ (kg/h)} \qquad (2.)$$

E – emisija
K – koeficijent

v – brzina vjetra
M – sadržaj vlage

Korišteni faktori: $PM_{2,5}$ 0,11; PM_{10} 0,35; PM_{30} 0,74

Emisija s deponije:

$$E = K \cdot P \cdot N \cdot KR \,/\, 1000 \text{ (kg/h)} \qquad (3.)$$

K – koeficijent
P – srednja površina deponije
N – broj deponija
KR – koeficijent redukcije

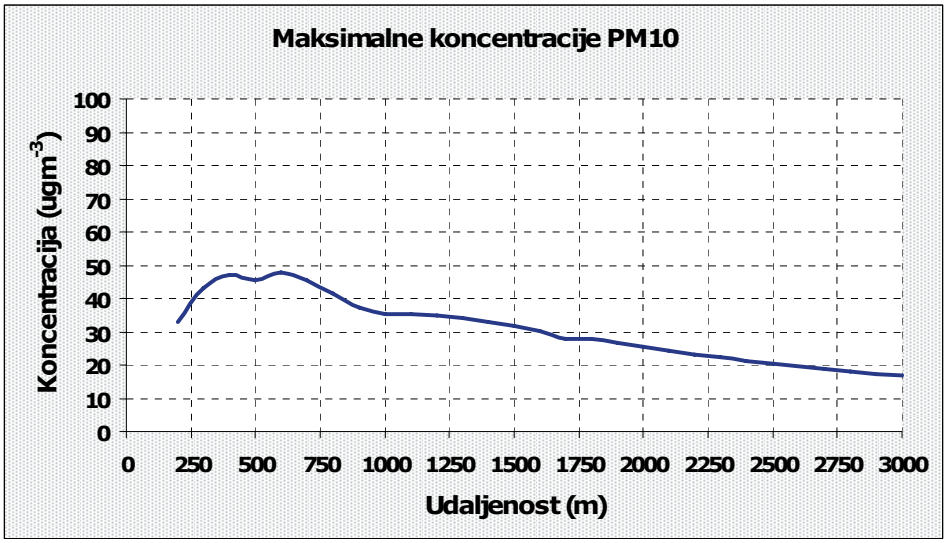
Korišteni faktori: PM_{10} 0,3

U proračunu je pretpostavljen kamenolom ukupne površine 15000 m^2 s godišnjom proizvodnjom tehničko-građevnog kamena od 100.000 m^3. Kod oplemenjivačkog postrojenja računalo se sa primarnim, sekundarnim i tercijarnim drobljenjem te sa dvije faze sijanja. Kod proračuna emisija uzrokovanih transportom, pretpostavljen je kamion mase 30 t te utovarač mase 20 t. Pretpostavljena duljina transporta mineralne sirovine kamionom je 0,32 km, a duljina manevra utovarača po 1 t je 0,04 km.
Pretpostavljeno je 6 deponija gotovih proizvoda sa srednjom površinom 177 m^2.

Tablica 1. Rezultati proračuna emisije čestica [1]

Izvor emisije	Satna emisija (kg/h)		
	$PM_{2,5}$	**PM_{10}**	**PM_{30}**
Oplemenjivanje	0,014	3,059	11,048
Utovar / istovar	0,138	0,438	0,926
Transport	0,342	0,342	1,084
Deponij		0,032	
UKUPNO	0,494	3,871	13,059

Proračun emisija lebdećih čestica obavljen je za najnepovoljniji slučaj odnosno za slučaj kada su svi značajni izvori u punom radu. Vrijednosti dobivene proračunom korištene su za proračun rasprostiranja lebdećih čestica.
Proračun rasprostiranja lebdećih čestica izveden je korištenjem matematičkog modela SCREEN3 (US EPA) [3]. Rezultat proračuna su maksimalne satne koncentracije u odnosu na udaljenost od izvora. Proračun je rađen za difuzni plošni izvor uz izbor svih kombinacija brzine vjetra i stabilnosti atmosfere. Zbog primjene tzv. konzervativne tehnike u modelu, rezultati se mogu smatrati kao "*worst case*" odnosno kao najnepovoljniji slučaj. Budući da kod plošnog modela nije moguće koristiti opciju orografije okolnog terena, orografija se može djelomično simulirati relativnom razlikom nadmorske visine izvora i receptora.
Maksimalne satne koncentracije PM_{10} očekuju se na udaljenosti od 600 m od sredine plošnog izvora odnosno 300 m od ruba eksploatacijskog polja i iznose 47 μgm^{-3}.



Slika 2. Rezultati proračuna disperzije lebdećih čestica PM_{10}

Vezano za taloženje čestica, u proračun su uzete čestice srednjih veličina (PM_{30}) koje se uglavnom istalože unutar 200-500 m od izvora. Uz izračunatu emisiju od 13,06 μgm^{-3}, maksimalna prizemna koncentracija iznosi 160 μgm^{-3} na udaljenosti 250 m od granice eksploatacijskog polja odnosno dnevna količina ukupne istaložene prašine iznosi 60 μgm^{-3} što daje dnevnu količinu od 83 $mgm^{-2}d^{-1}$.

ZAKLJUČAK

Prilikom eksploatacije tehničko-građevnog kamena jedan od najbitnijih utjecaja na okoliš je emisija čestica prašine. Da bi se procijenio utjecaj kamenoloma na okoliš glede emisije prašine moguće je, prije početka rada, koristeći emisijske faktore te empirijske formule izračunati količinu emitiranih čestica sa svakog pojedinog izvora te kamenoloma kao jedinstvenog plošnog izvora. Također je moguće, na osnovu rezultata proračuna, korištenjem računalnih modela, procijeniti doseg emitiranih čestica.

Na osnovu rezultata moguće je odrediti mjere zaštite kojima će se emisija smanjiti na najmanju moguću mjeru odnosno na količinu prihvatljivu za okoliš.

Budući da su emisioni faktori određeni na osnovu dugogodišnjih mjerenja te da su računalni modeli ograničeni u nekim segmentima, rezultate izračuna možemo gledati samo kao procjenu tj. kao dobru osnovu za određivanje programa monitoringa odnosno za uspostavu postaja za trajno mjerenje koncentracija prašine u okolišu kamenoloma.

LITERATURA

Studija o utjecaju na okoliš "Eksploatacija tehničko-građevnog kamena u eksploatacijskom polju Veprštak na području općine Tisno, IPZ Uniprojekt MCF, 2006.

EPA Compilation of Air Pollutant Emission Factors, AP-42.

EPA SCREEN 3, Air Quality Model.

PETI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '07
Zadar, 9-13. listopada 2007.

CAPPA

Marović, G.[1], Senčar, J.[1] i Franić, Z.[1]

RADIOAKTIVNE TVARI U ZRAKU U SVJETLU POSTOJEĆIH PROPISA

Sažetak: *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, gamaspektrometrijskim analizama, kao i specifičnim radiokemijskim analizama. Najznačajniji izvor radioaktivnih tvari u zraku još su uvijek atmosferske nuklearne eksplozije iz početka 1960-tih godina. Nuklearna nesreća u Černobilju prouzročila je znatnije povećanje količine radioaktivnih tvari u zraku samo 1986. godine, no te količine nisu dosegle vrijednosti iz početka šezdesetih godina prošloga stoljeća. Zakon o zaštiti od ionizirajućeg zračenja i sigurnosti izvora ionizirajućeg zračenja, kao i Pravilnici koji slijede iz njega, definira i propisuje najmanju efektivnu dozu koju smije primiti pojedini stanovnik Republike Hrvatske od izvora ionizirajućeg zračenja koji su uključeni u djelatnosti s izvorima ionizirajućeg zračenja. Efektivna doza definirana je sumom doza od vanjskog ozračenja i doza primljenih unošenjem radionuklida udisanjem i gutanjem. Također definira akcijske i intervencijske razine za početak intervencija radi akutnog ozračenja organa/tkiva ili radi kroničnog ozračenja ili radi zadržavanja ljudi u kućama/zatvorenim prostorima. Zakon i Pravilnici slijede pozitivnu međunarodnu praksu i preporuke IAEA i ICRP. Usprkos stalnom prisustvu radioaktivnih tvari, aktivnosti u proteklih godina nikada nisu premašile zakonom dopuštene vrijednosti, niti se primakle vrijednostima akcijskih razina.*

Ključne riječi: *Radioaktivna tvar, ionizirajuće zračenje, efektivna doza, akcijska i intervencijska razina*

RADIOACTIVE MATTER IN AIR IN THE CONTEXT OF EXISTING REGULATIONS

Abstract: *Long-term investigations of radioactive matter in air in Croatia started in 1961 as a significant part in an extended and still ongoing monitoring programme of radioactive contamination of human environment in Croatia. Radiation and radioactive substances are natural and permanent features of the environment, and thus the risks associated with radiation exposure can only be restricted, not eliminated entirely. Additionally, the use of human made radiation is widespread. Within the scope of systematic investigations of the*

[1] G. Marović, J. Senčar i Z. Franić, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb, HRVATSKA

environment, the Radiation Protection Unit of the Institute for Medical Research and Occupational Health in Zagreb have been conducting measurement of exposure dose rates of background radiation in the air, as well as measurement and analysis of alfa, beta or gamma radionuclides by specific radiochemical analyses and spectrometric measurements.
The Law on protection of ionising radiation and safety of sources of ionising radiation and related regulations define and stipulate the smallest effective dose that is allowed for the professionals as well as members of general public in the Republic of Croatia. The Croatian legislative is coherent with positive international recommendations given by International Commission on Radiological Protection (ICRP) and International Atomic Energy Agency (IAEA), but still needs harmonization with European Acquis communautaire.
Despite of constant presence of radioactive matter in air, exposure dose rates of background radiation in the air, as well as activity concentrations of monitored radionuclides have never exceeded the action limits prescribed by the laws.

Keywords: *Radioactive matter, ionizing radiation, effective dose, action and intervention level*

UVOD

Istraživanja i praćenja radioaktivnih tvari u zraku dio su sustavnih istraživanja radioaktivnosti okoliša. Radioktivne tvari bilo one prirodnog (terestrijalnog ili kozmogenog) podrijetla ili stvorene ljudskom djelatnošću sastavni su dio biosfere. Atmosferske nuklearne eksplozije iz početka 1960-tih godina još su uvijek najznačajniji izvor radioaktivnih tvari u zraku. Značajni porast količine radioaktivnih tvari u zraku prouzročila je nuklearna nesreća u Čornobilju samo 1986. godine. Već sljedećih godina količina je radiaktivnih tvari u zraku opet pala na predčornobiljske vrijednosti (Franić Z. i sur. 1997.).
U Jedinici za zaštitu od zračenja Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada u Zagrebu svakodnevno se provode mjerenja brzine ekspozicijske doze osnovnoga zračenja, skupljanje dnevnih, mjesečnih ili višemjesečnih uzoraka zraka (kao i drugih uzoraka iz životne sredine: oborina, voda, tala, mlijeka i druge hrane) za provođenje mjerenja ukupne beta aktivnosti, gamaspektrometrijska mjerenja, specifičnih analiza različitih alfa i beta emitera.
Svako povećanje brzine ekspozicijske doze i/ili ukupne ß 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.
Efektivnom dozom izražava se rizik izlaganja ionizirajućem zračenju uzimajući u obzir različitu biološku učinkovitost različitih vrsta ionizirajućeg zračenja i različitu osjetljivost tkiva i organa ljudskog tijela s obzirom na ionizirajuće zračenje. Efektivna je doza definirana sumom doza od vanjskog ozračenja i doza primljenih unošenjem radionuklida udisanjem i gutanjem.
Zakon o zaštiti od ionizirajućeg zračenja i sigurnosti izvora ionizirajućeg zračenja *(Narodne novine 64/06*), kao i Pravilnici koji su njegov sastavni dio, slijede pozitivnu međunarodnu praksu i preporuke Međunarodne agencije za atomsku energiju (MAAE-IAEA) i Međunarodne komisije za zaštitu od zračenja (ICRP).(IAEA Safety Fundamentals No. SF-1; ICRP Publication 60)

Suradnici Jedinice za zaštitu od zračenja Instituta uključeni su od osnivanja kako u rad na monitoringu, tumačenjima i objašnjavanju procjenjenih doza, tako i u rad na stvaranju zaokružene pravne regulative zaštite od zračenja, bilo da se radi o implementaciji svjetskih/međunarodnih standarda (principa zaštite od zračenja) u postojeću pravnu praksu, bilo da se radi o definiranju novih preporuka za poboljšanje provedbene prakse zaštite od zračenja.

RASPRAVA

U svjetlu novih spoznaja ali i dugogodišnjih saznanja o utjecaju ionizirajućeg zračenja na stanovništvo, ali i na svekoliki okoliš, provedeno je redefiniranje izloženosti zračenju, pri čemu čovjek, pojedinac izložen zračenju, postaje taj za kog se proračunava, procjenjuje rizik izloženosti zračenju.

Shodno tome IAEA Safety Series No.115: International Basic Safety Standards for Protection against Ionizing Radiation and for the Safety of Radiation Sources rezultat je dugogodišnjih napora znanstvenika iz područja zaštite od zračenja na oživotvorenju međunarodno priznatih harmoniziranih principa zaštite od zračenja i sigurnosti izvora zračenja. Ti osnovni principi su podloga i postojećeg Zakona o zaštiti od ionizirajućeg zračenja i sigurnosti izvora ionizirajućeg zračenja (*Narodne novine 64/06*).

Tako Pravilnik o granicama izlaganja ionizirajućem zračenju te o uvjetima izlaganja u posebnim okolnostima i za provedbe intervencija u izvanrednom događaju (*Narodne novine 125/06*) definira akcijske razine (iznos doze ili koncentracije aktivnosti kod koje se mora obavezno započeti provedba intervencije radi akutnog ozračenja organa/tkiva ili kroničnog ozračenja ili radi zadržavanja ljudi u kućama/zatvorenim prostorima).

Pojedini stanovnik ne smije u jednoj godini primiti efektivnu dozu višu od 1 mSv od izvora ionizirajućeg zračenja koji su uključeni u djelatnosti s izvorima ionizirajućeg zračenja. Za izložene radnike (radnike uključene u djelatnosti s izvorima ionizirajućeg zračenja) efektivna doza ne smije u normalnim uvjetima tijekom rada biti veća od 100 mSv u razdoblju od pet uzastopnih godina (uvjet: da ni u jednoj godini petogodišnjeg razdoblja nije efektivna doza veća od 50 mSv).

Ukupno je ozračenje (ukupna efektivna doza (E)) iskazano kao zbroj efektivne doze od vanjskog ozračenja u određenom razdoblju ($H_p(d)$) i očekivane efektivne doze od unutarnjeg izlaganja ionizirajućem zračenju zbog unosa radionuklida u organizam (gutanjem i udisanjem j- tog radionuklida) u istom razdoblju.

$$E = H_p(d) + \sum_j e(g)_{j,ing} \cdot I_{j,ing} + \sum_j e(g)_{j,inh} \cdot I_{j,inh}$$

gdje je

E - ukupna efektivna doza u određenom razdoblju

$H_p(d)$ - efektivna doza od vanjskog ozračenja u određenom razdoblju

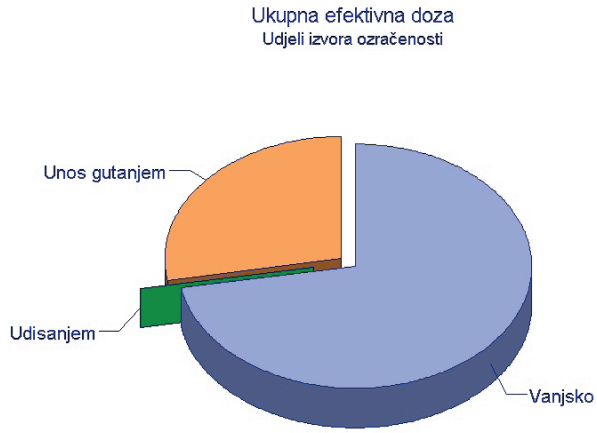
$e(g)_{j,ing}$ - očekivana efektivna doza po jedinici aktivnosti gutanjem unesenog radionuklida vrste j u tijelo osobe iz skupine starosne dobi g

$I_{j,ing}$ - aktivnost gutanjem unesenog radionuklida vrste j u određenom razdoblju

$e(g)_{j,inh}$ - očekivana efektivna doza po jedinici aktivnosti udisanjem unesenog radionuklida vrste j u tijelo osobe iz skupine starosne dobi g

$I_{j,inh}$ - aktivnost udisanjem unesenog radionuklida vrste j u određenom razdoblju

Tako je npr. za 2006. godinu procjenjena ukupna efektivna doza za odraslog stanovnika Zagreba temeljem vrijednosti izračunate efektivne doze od vanjskog ozračenja (1,07 mSv), procijenjene su očekivane efektivne doze od unutarnjeg izlaganja ionizirajućem zračenju unosom radionuklida (^{137}Cs, ^{90}Sr, ^{7}Be, ^{226}Ra, ^{40}K) u organizam gutanjem (412,8 μSv) i udisanjem (7,3 nSv) (Marović G. i sur. 2007.). Slika 1. prikazuje udjele pojedinih izvora izloženosti zračenju u ukupnoj efektivnoj dozi za prosječnog odraslog stanovnika Zagreba tijekom 2006. godine.

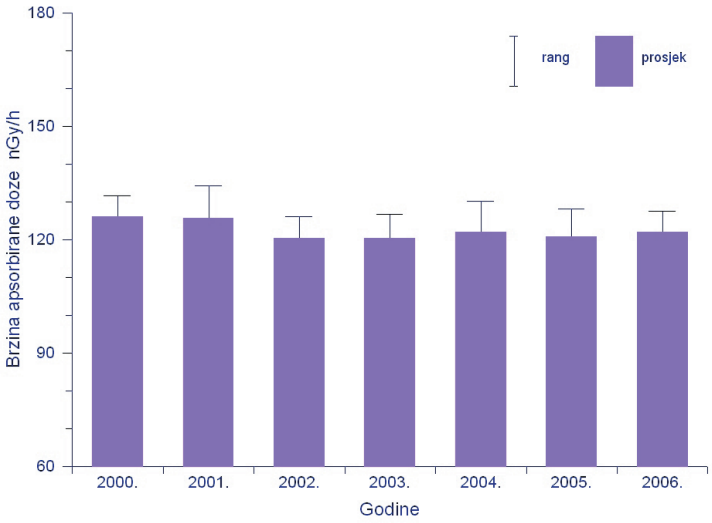


Slika 1. Udjeli pojedinih izvora izloženosti u ukupnj efektivnoj dozi

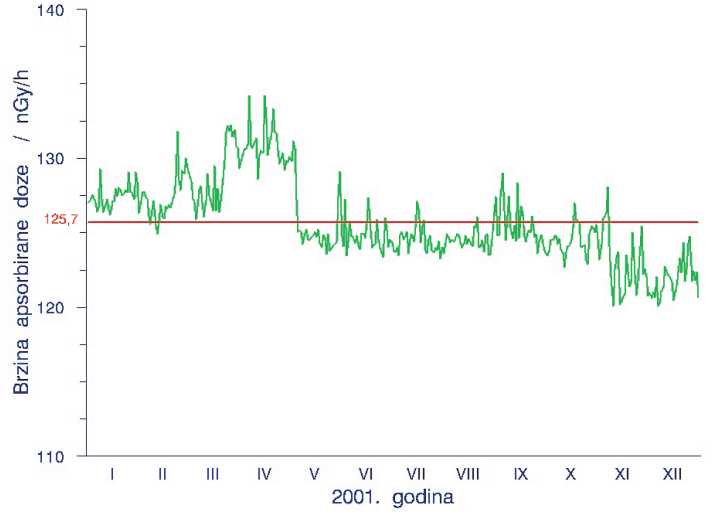
Udio efektivne doze od vanjskoga ozračenja u ukupnoj očekivanoj efektivnoj dozi je najveći (72,162 %). Procijenjena očekivana efektivna doza od unutarnjeg izlaganja ionizirajućem zračenju unosom radionuklida udisanjem za odraslog čovjeka je neznatna (postotni je udio svega 5E-6 %). Ta se situacija mijenja u uvjetima izvanrednog događaja i nuklearnih/radioloških nezgoda i nesreća. Tada se odnosi mijenjaju osobito za pojedince - izložene radnike ili za radnike koji rade na intervencijama za vrijeme izvanrednog događaja. I te su aktivnosti podložne ograničenjima zaštite od zračenja i definirane su Pravilnikom o granicama izlaganja ionizirajućem zračenju te o uvjetima izlaganja u posebnim okolnostima i za provedbe intervencija u izvanrednom događaju (*Narodne novine 125/06*).

Za prosječnog stanovnika Republike Hrvatske u normalnoj situaciji procijenjuje se ukupna efektivna doza od ionizirajućeg zračenja temeljem svih dostupnih podataka; podataka svakodnevnih mjerenja brzine ekspozicijske doze i provodenih određivanja alfa, beta i gama radionuklida u skupljanjenim uzorcima. Kako udio efektivne doze od vanjskog ozračenja predstavlja najveći doprinos ukupnoj efektivnoj dozi, praćenje vanjskog ozračenja i zamjećene promjene u brzini ekspozicijske i izračunate apsorbirane doze indicira moguću promjenu u ukupnoj efektivnoj dozi. Prosječne vrijednosti brzine asposrbirane doze u posljednjih nekoliko godina u Zagrebu na lokaciji Instituta prikazano je na slici 2.

Maksimalna vrijednost brzine apsorbirane doze izmjerena je 7. travnja 2001. godine (134,19 nGy/h), i to je samo 6,8% više od prosječne vrijednosti za 2001. godinu. Na slici 3. prikazano je kretanje brzine apsorbirane doze tijekom te 2001. godine. (Marović G. i sur. 2002.)

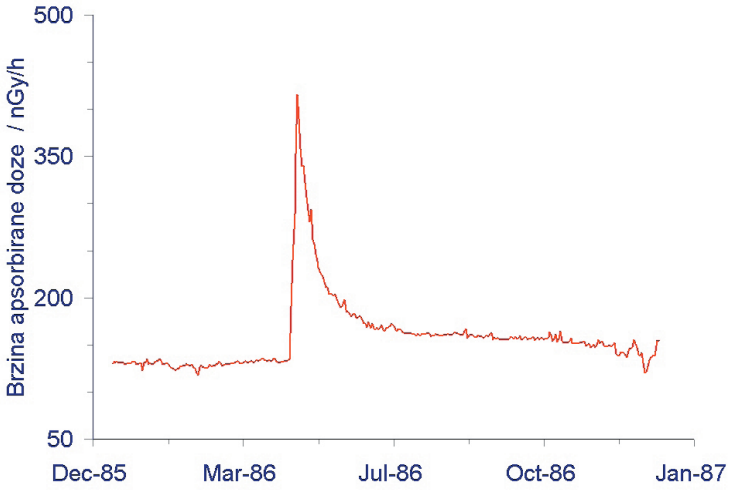


Slika 2. Prosječne godišnje brzine apsorbirane doze u Zagrebu



Slika 3. Brzina apsorbirane doze u Zagrebu tijekom 2001. godine

Nekoliko viših vrijednosti izmjerenih tijekom ožujka i travnja 2001. godine nisu predstavljale ni desetpostotno povećanje prosjeka za 2001. godinu, a te vrijednosti nisu ni u vrijeme provođenja mjerenja predstavljale povećanje koje bi trebalo izvijestiti u skladu s preporukama Evropske komisije (trenutno trostruko povećanje brzine ekspozicijske doze je predznak potencijalnog nenadanog početka izvanrednog događaja). Za uporedbu, slika 4. prikazuje kretanje brzine apsorbirane doze tijekom 1986. godine kada je došlo do nuklearne nesreće u Černobilju (26. travnja 1986. godine).



Slika 4. Brzina apsorbirane doze tijekom 1986. godine

ZAKLJUČAK

Dugogodišnja mjerenja brzine ekspozicijske doze pokazuju da su sve izmjerene vrijednosti u dvjetisućitima na razini predčornobiljskih vrijednosti. Samo u vrijeme čornobiljske nesreće (1986. godine) došlo je do znatnijeg povećanja količine radioaktivnih tvari u zraku. Budući da izmjerene vrijednosti nisu ni približne vrijednostima koje bi najavile početak izvanrednog događaja (trostruko povećanje) možemo zaključiti da uprkos stalnom prisustvu radioaktivnih tvari u zraku, okolišu, izmjerene aktivnosti i procijenjene efektivne doze u proteklih nekoliko godina nisu premašile zakonom dopuštene vrijednosti niti se približile vrijednostima definiranima kao akcijske razine.

LITERATURA

Franić Z, Cesar D, Marović G, Senčar J. Radiaoactive mater in the Zagreb air from 1961 to 1996. Hrv Meteor Časopis 1997;32:51-58.

Fundamental Safety Principles. IAEA Safety Standards for protecting people and the environment. IAEA Safety Fundamentals No. SF-1, IAEA, Vienna, 2006.

ICRP Publication 60: 1990 Recommendations of the International Commission on Radiological Protection. ICRP, Oxford: Pergamon Press. Annals of ICRP1991; 21(1-3).

International Basic Safety Standards for Protection against Ionizing Radiation and for the Safety of Radiation Sources. IAEA Safety Series No.115, IAEA, Vienna, 1996.

Marović G. i sur. Rezultati mjerenja radioaktivnosti životne sredine u Republici Hrvatskoj. Izvješće za 2001. godinu. IMI-CRZ-75, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb, 2002.

Marović G. i sur. Rezultati praćenja stanja radioaktivnosti životne sredine u Republici Hrvatskoj. Izvješće za 2006. godinu. IMI-CRZ-85, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb, 2007.

Pravilnik o granicama izlaganja ionizirajućem zračenju te o uvjetima izlaganja u posebnim okolnostima i za provedbe intervencija u izvanrednom događaju (Narodne novine 125/06)

Zakon o zaštiti od ionizirajućeg zračenja i sigurnosti izvora ionizirajućeg zračenja (Narodne novine 64/06)

PETI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '07
Zadar, 9-13. listopada 2007.

CAPPA

Šišović, A.[1], Vađić, V.[1] i Pehnec, G.[1]

RAZINE KONCENTRACIJA ŽIVE U OKOLICI ODLAGALIŠTA OTPADA

Sažetak: *U radu su prikazani rezultati mjerenja koncentracija žive na tri mjerna mjesta u okolici odlagališta otpada tijekom 2002., 2003. i 2004. godine. Za mjerenje koncentracije žive korištena je ISO 6978 metoda. Analiza žive rađena je metodom bezplamene spektrometrije atomske apsorpcije. Srednje godišnje vrijednosti masenih koncentracija žive tijekom 2002. godine bile su najniže na mjernom mjestu S1, gdje je srednja godišnja vrijednost iznosila 0,010 μg/m³, dok je na mjernom mjestu S2 iznosila 0,011 μg/m³, a na mjernom mjestu S3 0,015 μg/m³. Iz ovoga se može zaključiti da je zrak na mjernom mjestu S1 bio I, dok je na ostala dva mjerna mjesta bio II kategorije kakvoće. Tijekom 2003. godine došlo je do porasta koncentracija ljeti na sva tri mjerna mjesta pa je okolni zrak bio II kategorije kakvoće. U 2004. godini koncentracija žive na sva tri mjerna mjesta bila je niža i kretala se od 0,008 do 0,010 μg/m³, tako da je zrak bio I kategorije kakvoće.*

Ključne riječi: *aerosoli, živine pare, preporučena vrijednost, granična vrijednost, onečišćenje zraka*

MERCURY MASS CONCENTRATION LEVELS IN THE VICINITY OF WASTE DUMP

Abstract: *This paper presents the results of mercury concentration measurements at three measuring sites in the vicinity of waste dump Jakuševec over the period 2002, 2003 and 2004. The measurements were performed by using ISO 6798 method. During 2002 the annual mercury mass concentrations were the lowest at the measuring site S1, where they were 0.010 μg/m³, while at the measuring site S2 they were 0.011 μg/m³ and at the measuring site S3 they were 0.015 μg/m³. The conclusion is, the measuring site S1 was in the 1st category, while the two other sites were in the 2nd category of air quality. In 2003 mercury concentrations increased during summer at all three sites and the air was in the 2nd category. In 2004 mercury mass concentrations ranged from 0.008 to 0.010 ng/m³ at all three sites and the air was in the 1st category.*

Keywords: *aerosols, mercury vapours, recommended value, limit value, air pollution*

[1] A. Šišović, V. Vađić i G. Pehnec, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska c. 2, Zagreb

UVOD

Živa je uz olovo najstariji poznati toksični element. Ako se unese u organizam, može poremetiti njegovo funkcioniranje i privremeno ili trajno oštetiti neke organe. Živa se u atmosferu emitira kao elementarna, anorganska i organska živa u obliku para i aerosola. U atmosferu dolazi kao rezultat prirodnih procesa i ljudske djelatnosti. Od prirodnih izvora najčešće se spominju vulkanske erupcije i isparavanje žive s površine tla i vode. Ipak, glavni izvori žive su rudnici i topionice žive, tvornice koje u preradi koriste živu i njene spojeve te spaljivanje i obrada otpada (1). Živu nalazimo u vodi, tlu, sedimentu i biljkama pa je stoga ima u gotovo svoj ljudskoj hrani. Pri sobnoj temperaturi lako isparava. Povišenje temperature za svakih 10 ˚C daje približno dvostruko veću koncentraciju žive u atmosferi.
U ovom radu prikazani su rezultati mjerenja koncentracije žive u okolici odlagališta otpada. Uzorci su sakupljani tijekom 2002., 2003. i 2004. godine. Cilj rada bio je utvrditi vremenske, prostorne i sezonske varijacije koncentracija žive tijekom promatranog razdoblja te kategorizirati zrak s obzirom na Uredbu iz 1996. i Uredbu iz 2005. godine.

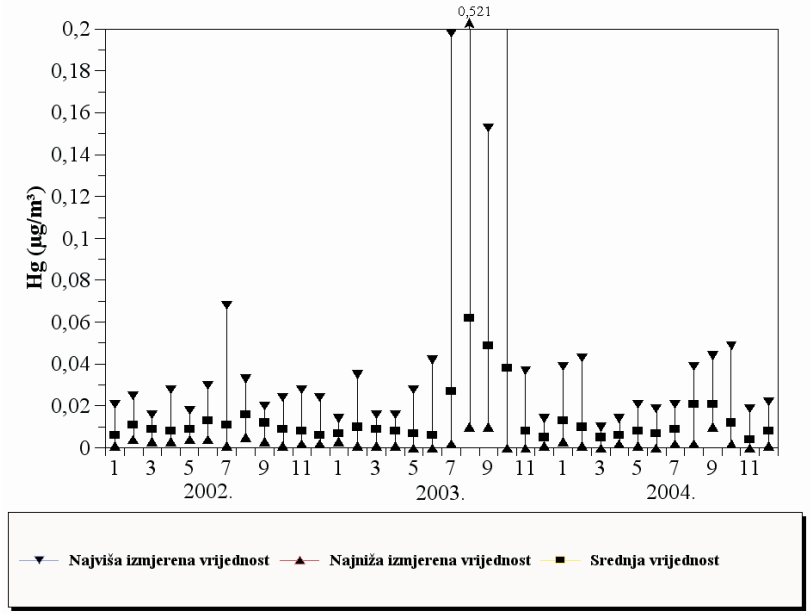
MATERIJALI I METODE

Sakupljanje i analiza uzoraka

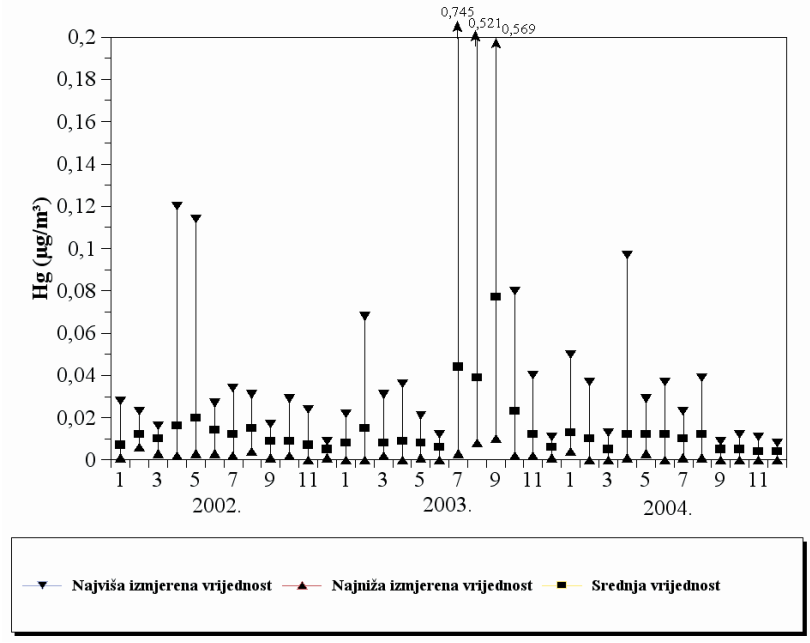
Uzorci žive sakupljani su na tri mjerna mjesta u okolici odlagališta otpada. 24-satni uzorci sakupljani su prosisavanjem malih volumena zraka kroz membranski filtar koji služi za uzorkovanje aerosola žive. Živine pare sakupljane su u plinske ispiralice u kojima se nalazi apsorpcijska otopina (2). Analiza uzoraka sastoji se od dva dijela. Posebno se radi analiza žive sakupljene na membranski filtar i one u ispiralici. Membranski filtar s uzorkom čestica uroni se u apsorpcijsku otopinu kako bi se živini spojevi otopili. Živa se u apsorpcijskoj otopini oksidira do živa(II)iona. Višak permanganata reducira se s hidroksilaminom. Živini ioni reduciraju se s kositar(II)kloridom do elementarne žive, a oslobođene živine pare, u struji pročišćenog zraka, odvode se kroz ćeliju atomskog apsorpcijskog spektrofotometra (AAS). Analiza žive rađena je bezplamenom spektrometrijom atomske apsorpcije, a intenzitet apsorbancije mjeri se kod 253,7μm. Na isti način analiziraju se i uzorci živinih para sakupljeni u ispiralici. Zbroj vrijednosti dobivenih analizom čestica i onih dobivenih analizom živinih para predstavlja ukupnu živu koja je prisutna u zraku.

REZULTATI I DISKUSIJA

Na slikama 1-3 prikazane su srednje mjesečne vrijednosti masenih koncentracija žive te minimumi i maksimumi izmjerenih dnevnih koncentracija u svakom mjesecu, tijekom 2002., 2003. i 2004. godine, na svakoj mjernoj postaji.
Slika 1 prikazuje rezultate mjerenja žive na mjernom mjestu S1 tijekom 2002., 2003. i 2004. godine.
Srednje mjesečne vrijednosti koncentracija žive tijekom 2002. godine varirale su od 0,006 μg/m^3 u siječnju i prosincu do 0,016 μg/m^3 u kolovozu. Maksimalna dnevna koncentracija izmjerena je u srpnju i iznosila je 0,068 μg/m^3. Tijekom 2003. godine srednje mjesečne vrijednosti u prvih šest mjeseci bile su niske i kretale su se od 0,006-0,010 μg/m^3. Tijekom ljetnih mjeseci koncentracije su bile osjetno više i varirale su od 0,027-0,062 μg/m^3. Najviša



Slika 1. Srednje mjesečne vrijednosti koncentracija žive na mjernom mjestu S1 tijekom 2002., 2003. i 2004. godine



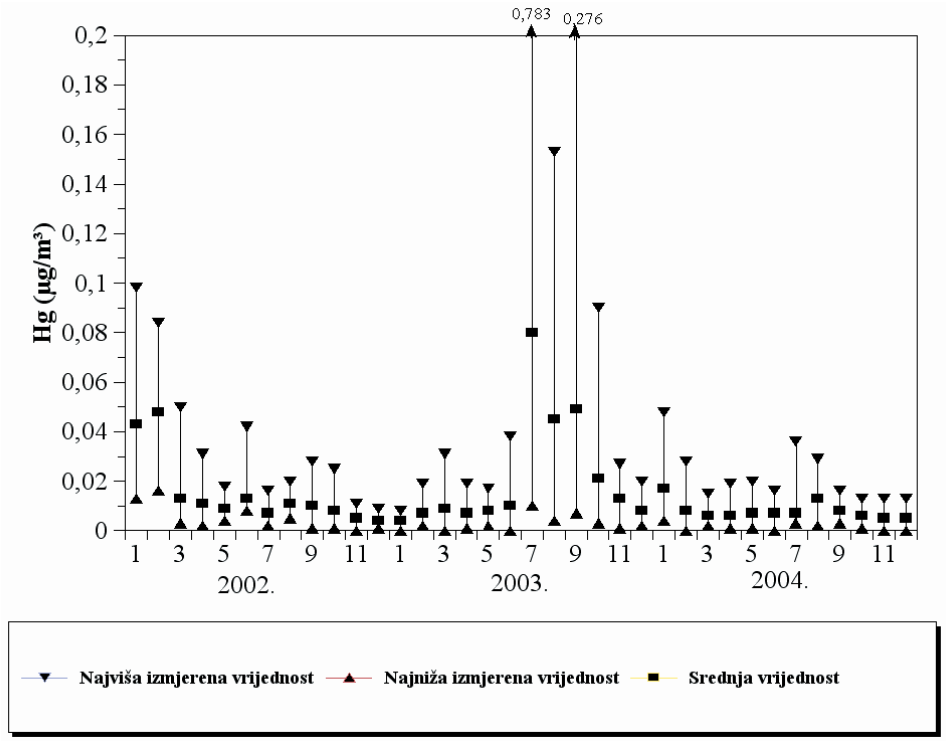
Slika 2. Srednje mjesečne vrijednosti koncentracija žive na mjernom mjestu S2 tijekom 2002., 2003. i 2004. godine

dnevna koncentracija izmjerena je u kolovozu i iznosila je 0,521 μg/m^3. Koncentracije žive tijekom 2004. godine bile su niže i kretale su se od 0,004 μg/m^3 u studenom do 0,021 μg/m^3 u kolovozu i rujnu. Najviša dnevna koncentracija izmjerena je u listopadu i iznosila je 0,049 μg/m^3.

Srednje mjesečne vrijednosti koncentracija žive, na mjernom mjestu S2, tijekom 2002., 2003. i 2004. godine prikazane su na slici 2. U 2002. godini kretale su se od 0,005 μg/m^3 u prosincu do 0,020 μg/m^3 u svibnju. Najviša dnevna koncentracija izmjerena je u travnju i iznosila je 0,120 μg/m^3. Tijekom prvih šest mjeseci 2003. godine koncentracije žive na mjernom mjestu S2 varirale su od 0,006 μg/m^3 u lipnju do 0,015 μg/m^3 u veljači. Tijekom ljetnih mjeseci koncentracije su bile osjetno više i kretale su se od 0,039 μg/m^3 u kolovozu do 0,077 μg/m^3 u rujnu. Najviša dnevna koncentracija izmjerena je u srpnju i iznosila je 0,745 μg/m^3. Srednje mjesečne koncentracije žive u prvom dijelu 2004. godine kretale su se od 0,010 μg/m^3 do 0,013 μg/m^3, osim u ožujku kada je srednja vrijednost bila 0,005 μg/m^3. Tijekom ostalih mjeseci koncentracije su bile niske i varirale su od 0,004 μg/m^3 do 0,005 μg/m^3. Najviša dnevna koncentracija izmjerena je u travnju i iznosila je 0,097 μg/m^3.

Slika 3 prikazuje rezultate mjerenja žive na mjernom mjestu S3 tijekom 2002., 2003. i 2004. godine.

Najviše srednje mjesečne koncentracije žive tijekom 2002. godine bile su u siječnju i veljači i iznosile su 0,043 μg/m^3, odnosno 0,048 μg/m^3. Maksimalna dnevna koncentraci-



Slika 3. Srednje mjesečne vrijednosti koncentracija žive na mjernom mjestu S3 tijekom 2002., 2003. i 2004. godine

ja žive izmjerena je u siječnju i iznosila je 0,098 μg/m^3. Tijekom ostalih mjeseci koncentracije su bile osjetno niže i varirale su od 0,004 μg/m^3 do 0,005 μg/m^3. I na mjernom mjestu S3 koncentracije žive u prvom dijelu 2003. godine bile su relativno niske, dok su u ljetnim mjesecima bile osjetno više i kretale su se od 0,021 μg/m^3 u listopadu do 0,080 μg/m^3 u srpnju, kada je izmjerena i najviša dnevna koncentracija žive koja je iznosila 0,783 μg/m^3. U 2004. godini najviša dnevna koncentracija žive izmjerena je u siječnju i iznosila je 0,048 μg/m^3, a srednja mjesečna je bila 0,017 μg/m^3. Koncentracije žive u ostalim mjesecima (osim kolovoza) kretale su se od 0,005 μg/m^3 do 0,008 μg/m^3.
U tablici 1 prikazani su sumarni podaci koncentracija žive mjerene na sve tri mjerne postaje tijekom tri godine (2002.-2004.).
Tijekom 2002. godine srednja godišnja vrijednost žive na mjernom mjestu S1 bila je 0,010 μg/m^3, na mjernom mjestu S2 0,011 μg/m^3, dok je na mjernom mjestu S3 iznosila 0,015 μg/m^3. Najviše srednje godišnje vrijednosti bile su u 2003. godini i kretale su se od 0,020 μg/m^3 na mjernom mjestu S1 do 0,022 μg/m^3 na mjernom mjestu S3.

Tablica 1. Sumarni podaci koncentracija žive (μg/m^3) u zraku na mjernim postajama oko odlagališta otpada za razdoblje 2002.-2004. godina

Godina	Oznaka mjerne postaje	N	C	98. percentil	Raspon
2002.	S1	365	0,010	0,027	0,001-0,068
	S2	363	0,011	0,032	n.d-0,120
	S3	350	0,015	0,058	n.d-0,098
2003.	S1	360	0,020	0,124	n.d-0,521
	S2	361	0,021	0,113	n.d-0,745
	S3	363	0,022	0,117	n.d-0,783
2004.	S1	365	0,010	0,035	n.d-0,049
	S2	360	0,009	0,033	n.d-0,097
	S3	358	0,008	0,029	n.d-0,048

N – broj uzoraka; C – srednja godišnja vrijednost

Tijekom 2004. godine koncentracija žive na sva tri mjerna mjesta bila je znatno niža pa je u odnosu na predhodnu 2003. godinu došlo do značajnog pada srednje godišnje vrijednosti na sva tri mjesta i varirala je od 0,008 do 0,010 μg/m^3.

Tablica 2. Kategorizacija područja u okolici odlagališta otpada s obzirom na stupanj onečišćenja zraka živom za razdoblje 2002.-2004. godina prema Uredbi iz 1996. godine

Godina	Oznaka mjerne postaje	I kategorija C<PV	II kategorija PV<C<GV	III kategorija C>GV
2002.	S1	+		
	S2		+	
	S3		+	
2003.	S1		+	
	S2		+	
	S3		+	
2004.	S1	+		
	S2	+		
	S3	+		

U tablici 2 dani su podaci o kategorizaciji područja u okolici odlagališta otpada s obzirom na stupanj onečišćenja zraka živom, za razdoblje 2002.-2004. godine. Prema Uredbi o preporučenim (PV) i graničnim (GV) vrijednostima kakvoće zraka iz 1996. godine (3) PV za živu iznosila je 0,010 μg/m^3, dok je GV od 1 μg/m^3 dana s opaskom da se odnosi samo na zrak u prostorijama, a da se zbog opasnosti od pretvorbe i prodiranja žive u vodu i tlo ne mogu dati granične vrijednosti za vanjski zrak. Međutim, u revidiranim graničnim vrijednostima Svjetske zdravstvene organizacije (4) dana je granična vrijednost za živu u vanjskom zraku koja iznosi 1 μg/m^3. U Uredbi o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku iz 2005. godine (5), koja je usklađena s europskim propisima, vrijednost od 1 μg/m^3 prihvaćena je kao granična vrijednost.

Iz tablice 2, koja je rađena prema Uredbi iz 1996. godine, vidljivo je da je u 2002. godini zrak u okolici mjernog mjesta S1 bio I kategorije kakvoće, dok je u okolici mjernog mjesta S2 i S3 bio II kategorije kakvoće. Tijekom 2003. godine zrak je u okolici sva tri mjerna mjesta bio II kategorije kakvoće. U 2004. godini došlo je do pada koncentracija žive na sva tri mjerna mjesta pa je okolni zrak bio I kategorije kakvoće.

ZAKLJUČAK

Tijekom 2002. godine zrak je u okolici mjernog mjesta S1 bio I, dok je u okolici mjernih mjesta S2 i S3 bio II kategorije kakvoće.

Tijekom ljetnih mjeseci 2003. godine izmjerene su relativno visoke dnevne koncentracije žive, što je povećalo srednju godišnju vrijednost, koja se kretala od 0,020 do 0,022 μg/m^3 pa je zrak u okolici sva tri mjerna mjesta bio II kategorije kakvoće.

U 2004. godini došlo je do značajnog pada koncentracije žive na sva tri mjerna mjesta, srednja godišnja vrijednost koncentracija žive nije prelazila PV (0,010 μg/m^3) pa je okolni zrak iz II kategorije kakvoće 2003. godine, u 2004. godini prešao u I kategoriju kakvoće.
Uspoređujući dobivene srednje godišnje vrijednosti s Uredbom iz 1996. godine vidljivo je da je kategorija okolnog zraka varirala u ovisnosti o mjernom mjestu i godini mjerenja. Međutim, ako dobivene vrijednosti usporedimo s vrijednostima propisanim u Uredbi iz 2005. godine, u kojoj je granična vrijednost za živu od 1 μg/m^3 sto puta viša od preporučene vrijednosti (0,010 μg/m^3) propisane u Uredbi iz 1996. godine, zrak bi na sva tri mjerna mjesta tijekom sve tri godine mjerenja bio I kategorije.
Primjenom nove Uredbe ubuduće, bitno će se promijeniti kategorizacija područja s obzirom na živu, jer će vjerojatno zrak najčešće biti I kategorije, što nije u redu, budući da se zna da je živa relativno toksičan metal.

LITERATURA

1. Petersen G, Iverfeldt A and Munthe J. Atmospheric Mercury Species over Central and Northern Europe. Model Calculations and Comparison with Observations from the Nordic Air and Precipitation Network for 1987 and 1988. Atmos. Environ. 1995; **29**:47-67.
2. ISO 6978 International Standard Natural Gas – Determination of mercury, International Organization for Standardisation, 1992, Geneva, Switzerland.
3. Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka, Nar. novine broj 101 (1996), str. 4198.
4. Guidelines for Air Quality, WHO, Geneva, 2000.
5. Uredba o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zrak**,** Narodne novine br. 133/2005., str. 2467.

PETI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '07
Zadar, 9-13. listopada 2007.

CAPPA

Kezele, N.[1], Klasinc, L.[1], Arh, G.[2], Šorgo, G.[1], Kovač, E.[1] and Pompe, M.[2]

MEASUREMENT OF VOC AT MALI LOŠINJ

INTRODUCTION

There is no doubt that many urban areas and rural regions experience excessive concentrations of oxidants in the atmosphere during summer months. The main contributor to such kind of pollution is ozone formed in the atmosphere from its precursors under the influence of solar radiation. The most important ozone precursors are volatile organic compounds (VOC) and nitrogen oxides (NOx). Depending on their mutual concentrations ozone is formed according to NOx or VOC limited regimes. The rule of thumb is that photochemical processes in the urban environment follow VOC limited regimes; on the other hand processes are controlled by NOx concentrations in the rural environment.
However, this rule can not be applied to the coastal region without any additional consideration. There are no big urban agglomerations in the region, but especially during the summer months substantial NOx emissions can be assigned to tourist migrations.
Beside indirect effect of VOCs on oxidation capacity of the atmosphere, some organic compounds have also direct toxic effect on human health like benzene. Therefore measurements of VOCs in the urban atmosphere are covered by two EU directives, that is, Directive 2000/69/EC of the European Parliament and of the Council of 16 November 2000 relating to limit values for benzene and carbon monoxide in ambient air and Directive 2002/3/EC of the European Parliament and of the Council of 12 February 2002 relating to ozone in ambient air.
The aim of this work was to measure diurnal cycles of various VOCs and to see how these concentrations comply with current EU legislation. At the same time VOC ratio was used to estimate a "medium distance" of sampling sites from vehicular emission sources.

EXPERIMENTAL

Stainless steel adsorption cartridges were used for VOC preconcentration. The cartridges were filled by the following absorbents: Tenax TA (160 mg), Carbotrap (80 mg) and Carbosieve S-III (290 mg). The sorbent sections and tube ends were separated with inert glass wool plugs. Conditioning of the cartridges was performed for 16 hours at 390°C under a flow of helium 6.0 (35 ml/min).

[1] N. Kezele, L. Klasinc, G. Šorgo and E. Kovač, The Rudjer Boskovic Institute, Zagreb, Croatia
[2] G. Arh, M. Pompe, Faculty of Chemistry and Technology, University of Ljubljana, Slovenia

A Chrompack Al_2O_3/KCl capillary column was used for the separation of C2 to C8 VOCs. Absorption tubes were thermally desorbed at 350°C for 10 min and the VOCs were pre-focused in stainless steel trap cooled by liquid nitrogen (Fig 1.). After the initial desorption, the cryo-trap was heated to 100°C and the VOCs were injected to the separation column. Initial temperature of 50°C was retained for 5 min then it was linearly increased to 200°C by 3°C/min and retained there for 20 min.

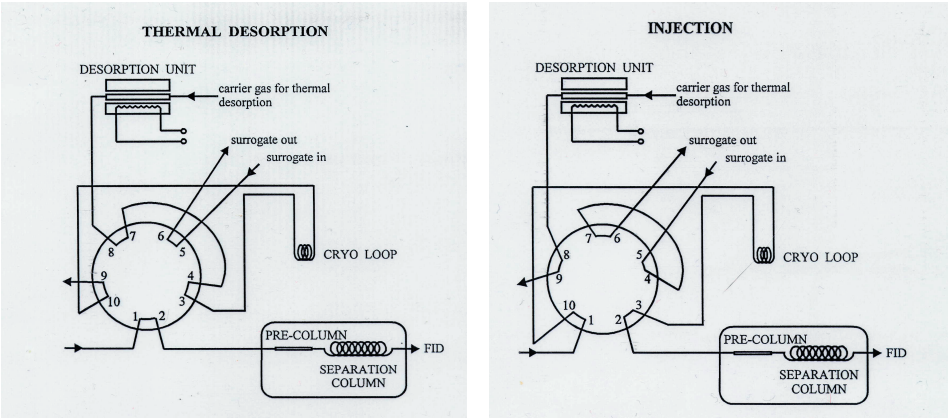


Fig 1. Modified gas chromatographs for the determination of VOCs in the air

RESULTS AND DISCUSSION

VOC were measured at Mali Lošinj during the summer 2005. Diurnal cycles of selected VOCs are shown in Fig. 2. Lower concentrations were observed during the noon time which is probably the consequence of higher photochemical activity and therefore higher removal rates. The toluene/benzene ratio was found to vary between 1 and 3 (Fig. 2).
It was estimated that the traffic-equivalent distance for the sampling side at Mali Lošinj is approximately 2 up to 20 hours by using the Gelencser et al. procedure. The procedure was introduced by Gelencser et al. in 1997 and is defined as daylight hours required to convert the source emission ratio into the site ratio assuming steady-state OH radical concentration. The ration toluene vs. benzene was used to characterize the "distance" of the sampling site from traffic-originated emission sources. It is calculated by:

$$t = \frac{\ln\left(\frac{r_s}{r_E}\right)}{(k_B - k_T)C_{OH}}$$

r_S, r_E are the site ratio and the source emission ratio.

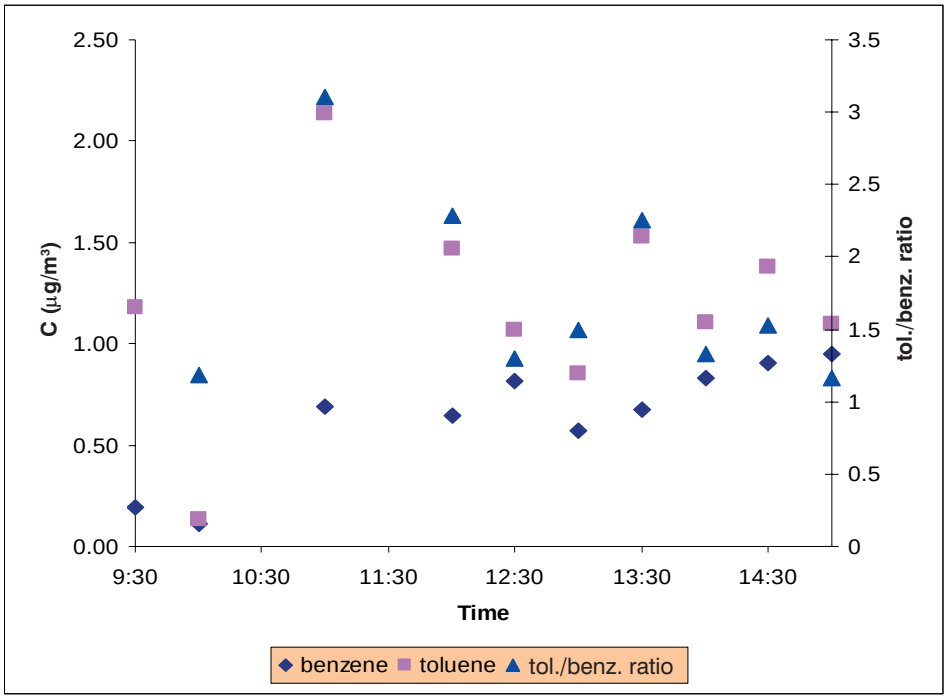


Fig. 2. Diurnal variation of benzene and toluene at Mali Lošinj

CONCLUSIONS

The first measurements of VOCs were done at the eastern Adriatic coast. An estimated traffic-equivalent distance showed huge variations. Therefore no reliable conclusion can be done regarding the limiting factors that control photochemical processes in this region.

Further studies will be needed to lower current uncertainty of the measurements. On the other hand new source emission ratios should be used since the new regulations reduced benzene and other BTX content in the gasoline. The current benzene levels are within the target EU values for ambient air quality directives.

REFERENCES

Gelencser, A.; Siszler, K.; Hlavay, J. Environ. Sci. Technol. 1997, 31, 2869-2872.

PETI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '07
Zadar, 9-13. listopada 2007.

CAPPA

Šorgo, G.[1], Kezele, N.[1], Cvitaš, T.[1,2] i Klasinc, L.[1]

STANDARDI KVALITETE ZRAKA ZA OZON: KAKO IH DEFINIRATI I DOSEGNUTI

Sažetak: *Razmatrana je hrvatska Uredba o ozonu u zraku iz 2005. godine i analizirane su vrijednosti izmjerene tijekom dugoročnih mjerenja na dvije postaje: u Zagrebu na Institutu Ruđer Bošković, i na Medvednici (postaja Puntijarka 980 m iznad mora). Dok vrijednosti za Zagreb pokazuju da prekoračenja tolerantne vrijednosti neće biti česta, na postaji Puntijarka ona su redovita. Za takve stanice pod utjecajem slobodne troposfere i daljinskog transporta vrijednosti propisane spomenutom Uredbom nisu prikladne. Potrebne su detaljnije analize mjernih podataka za veći broj stanica u Europi da se odaberu tolerantna i granična vrijednost kako bi se zaista mogle i postići.*

Ključne riječi: *standardi kvalitete zraka, ozon, onečišćenje zraka*

AIR QUALITY STANDARDS FOR OZONE: HOW TO BE DEFINED AND ACHIEVED

Abstract: *The Croatian air quality standards for ozone in ambient air set by the rule from 2005 have been assessed on the basis of monitoring results at two stations for which long-term ozone data are available. One is in the city of Zagreb at the Ruđer Bošković Institute (Zagreb-IRB) and the other is on the Mountain Medvednica (Medvednica-Puntijarka). While the values for Zagreb in the period 1992 through 1994 show that the requirements set by the Rule will rarely be exceeded, these requirements will hardly ever be met at the elevated site on Medvednica 980 m above sea level. For such monitoring sites under the influence of the free troposphere and long-range transport the critical values set by the Rule are inadequate. Detailed analyses of data acquired at a larger number of similar sites in Europe are required before achievable values for a tolerated and limiting value can be set.*

Keywords: *air quality standards, ozone, air pollution*

[1] G. Šorgo, N. Kezele, T. Cvitaš i L. Klasinc, Institut Ruđer Bošković, Bijenička 54, Zagreb, HRVATSKA

[2] T. Cvitaš, Kemijski odsjek, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb, HRVATSKA

UVOD

Već desetak godina američka Agencija za zaštitu okoliša (Environmental Protection Agency, EPA) pokušava promijeniti važeći nacionalni standard kvalitete zraka u okolišu za ozon od prosječnog volumnog udjela 0,08 ppm tijekom 8 sati na nižu vrijednost. Postoje naime rezultati koji pokazuju štetne efekte po zdravlje ljudi već ispod te vrijednosti. Time bi se približili najstarijem standardu za ozon, onom Svjetske zdravstvene organizacije (WHO) koji svaki jednostani udjel veći od 0,06 ppm smatra štetnim za zdravlje. Hrvatska Uredba o ozonu u zraku (Uredba) od 3. studenoga 2005., koja je stupila na snagu 1. siječnja 2006. u skladu je s takvim razmišljanjima i predviđa za ozon dvije vrste vrijednosti, tj. tolerantnu (ciljnu) vrijednost i graničnu (dugoročno ciljnu) vrijednost.
Za tolerantnu vrijednost uredba razlikuje najvišu dnevnu osmosatnu srednju vrijednost od 120 μg/m^3 koja se ne smije prekoračiti više od 25 dana po godini tijekom 3 godine i srednju dnevnu vrijednost (0 - 24 sata) od 110 μg/m^3 koja se ne smije prekoračiti više od 7 puta godišnje. Te bi se ciljne vrijednosti trebale dostići do 2010. godine.
Za graničnu vrijednost koja predstavlja najviši osmosatni prosjek tijekom kalendarske godine od 120 μg/m^3 datum dosezanja nije postavljen.
Osim zaštite zdravlja ljudi Uredba predviđa i tzv. AOT40 vrijednosti koje se računaju iz jednosatnih prosjeka u razdoblju od 8 do 22 sata u danu tijekom svibnja do srpnja i to od 18 000 μg h/m^3 usrednjen preko 5 godina za tolerantnu vrijednost a od 6000 μg h/m^3 za graničnu vrijednost. Američko dugogodišnje iskustvo s mnogo tisuća mjernih postaja pokazuje da se postojeći standard ne postiže u Kaliforniji, Teksasu, Lujzijani i nizu istočnih država u SAD i da je jednostavnio sniženje vrijednosti od 80 ppb na recimo 60 ppb bez analize kako se i koliko često ta vrijednost prekoračuje bilo prenagljeno i traže do ožujka 2008. najbolje rješenje za budući standard.
Ovaj rad predstavlja analizu podataka koje smo dugoročnim mjerenjem volumnog udjela prizemnog ozona u zraku prikupili u odnosu na zahtjeve postavljene Uredbom iz 2005. godine. Dugoročna mjerenja postoje za postaju na Medvednici (Puntijarka) od 1989. do 2007. godine i od 1988. do 1994. godine u Zagrebu (Institut Ruđer Bošković).

METODA MJERENJA

Na postajama Medvednica-Puntijarka i Zagreb-IRB ozon je kontinuirano praćen automatskim monitorima tipa Dasibi 1008 AH i Environment SA41M i O341M. koji su redovito kalibrirani. Podaci su pohranjeni kao jednominutni ili trominutni prosjeci, dok su za obradu preračunati na jednosatne prosjeke volumnog udjela ozona.

REZULTATI I DISKUSIJA

Zanimljivo je istaknuti da u trogodišnjem periodu od 1992 do 1994 u Zagrebu zadane tolerantne vrijednosti nisu prekoračene. U tom smislu Zagreb predstavlja grad u kome prizemni ozon ne bi trebao biti rizik za zdravlje ljudi. Maksimalni dnevni osmosatni prosjek od 60 ppb (120 μg/m^3) prekoračen je 15 dana 1992. godine, 24 dana 1993. i 10 dana 1994. godine. Brojevi bi možda bili malo veći da nije bilo ispada u mjerenjima (oko 13 % vremena), ali ipak nije vjerojatno da se ciljna vrijednost često premašuje.

Možda će nekima biti neobično da je stanje na 980 m visokom mjestu Puntijarki na Medvednici bitno lošije. Iako mnogi Zagrepčani odlaze na Medvednicu na "svježi zrak", što se ozona tiče stanje je tamo znatno nepovoljnije. Tolerantna vrijednost prekoračuje se 50 % više vremena nego što je predviđeno standardom: za 2004. godinu 28 dana, za 2005. godinu čak 44 dana, a za 2006. godinu 42 dana u odnosu na toleriranih 25 dana u godini. Trogodišnji prosjek od 38 dana znatno je veći od 25 dana a teško je zamisliti kako bismo stanje na Medvednici mogli promijeniti. Visoke vrijednosti na Medvednici obično su povezane sa zapadnim vjetrom tako da je stanje pod jakim utjecajem prekograničnog transporta. No, uzmemo li da Europa djeluje zajednički u tom pogledu još uvijek ostaje izvanredno teško djelovati tako da se ta razina smanji. I dugoročna granična vrijednost je jasno još češće prekoračena na Puntijarki: 19 dana 2004., 40 dana 2005. i 36 dana 2006. godine u odnosu na propisanih 7 dana.

U zadnjih 100 godina čovjek je počeo utjecati na sastav atmosfere ne samo u malim lokalnim razmjerima nego već i globalno. Iskustva iz sredine prošlog stoljeća posebno u Londonu pokazala su da čovjekov utjecaj na sastav zraka ponekad poprima takve razmjere da postaje štetan za ljudsko zdravlje pa i da može izazvati smrt posebno u osjetljivijem dijelu pučanstva. Pojavljuje se pojam kvalitete zraka i kao posljedica potreba definiranja onečišćenja zraka i graničnih vrijednosti iznad kojih se počinju zapažati utjecaji na kvalitetu okoliša, tj. ne samo na život ljudi nego utjecaj na sav živi svijet i korisne materijale. Granične se vrijednosti odnose na graničnu dozu koja se može smatrati da nema štetnog utjecaja na ljudsko zdravlje. To je obično umnožak koncentracije ili udjela tog sastojka u zraku i vremena izloženosti. Za mnoge sastojke je jednostavno definirati granične vrijednosti samo srednjim vrijednostima koncentracije tijekom određenog vremenskog razdoblja. Koncentracija nekog sastojka u zraku funkcija je dovoda tog sastojka iz izvora i odvoda sastojka iz atmosfere. Čovjekova aktivnost od početka industrijalizacije počinje utjecati upravo na te izvore i odvode.

Kada se radi o sastojku koji se unosi u atmosferu ljudskom aktivnosti, tj. kada su izvori antropogeni, njegova se koncentracija u zraku može relativno lagano kontrolirati direktnim djelovanjem na glavne izvore. Posve je drugačije kada se radi o sastojcima koji imaju prirodne izvore, koji u atmosferi sudjeluju u mnogim procesima prije nego dolazi do odvoda iz atmosfere. Takvi su sastojci npr. ugljikov dioksid, ozon i sitne čestice u obliku aerosolova. Prikazani podaci, iako dosta limitirani, ukazuju na to da je Uredba možda dobro primjenjiva na urbane sredine ali nipošto za povišene stanice koje su pod većim utjecajem slobodne troposfere i daljinskog transporta.

ZAKLJUČCI

Uredba o ozonu u zraku donijeta je na temelju Europskih propisa i relativno dobro odrazuje stanje u urbanim sredinama. Međutim stanje na povišenim mjestima redovito će naizgled djelovati bitno lošije jer ne dolazi do razgradnje ozona u jutarnjim i večernjim satima. Propisi temeljeni na osmosatnim prosjecima će na takvim mjestima biti češće prekoračivani. Predlaže se da se ispita stanje i usporedi s Uredbom na većem broju stanica u Europi.

ZAHVALA

Mjerenja su omogućena financijskim sredstvima dobivenih od MZOŠ (MZT) u sklopu projekta 0098030.

LITERATURA

Environmental Protection Agency. 40 CFR Part 50. EPA-HQ-OAR-2005-0172; FRL-RIN 2060-AN24. National AMbient Air Quality Standards for Ozone. http://pubs.acs.org/cen/news/85/i06/8506standard.html

Uredba o ozonu u zraku. http://www.nn.hr/clanci/sluzbeno/2005/2466.htm