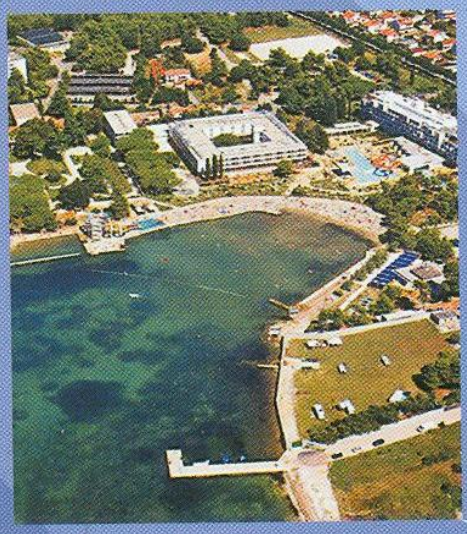
HRVATSKO UDRUŽENJE ZA ZAŠTITU ZRAKA
CROATIAN AIR POLLUTION PREVENTION ASSOCIATION

ŠESTI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP

ZAŠTITA ZRAKA '09

SIXTH CROATIAN SCIENTIFIC AND PROFESSIONAL ASSEMBLY

AIR PROTECTION '09



Zbornik radova
Proceedings

ZADAR - BORIK, 14.-19. rujan 2009.
ZADAR - BORIK, Croatia, September 14-19, 2009

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

Recenzenti
Znanstveno-stručni odbor

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

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

Naklada:
300 primjeraka

ISBN 978-953-6609-06-2

CIP zapis dostupan u računalnom katalogu
Nacionalne i sveučilišne knjižnice u Zagrebu pod brojem 713318.

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

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP

ZAŠTITA ZRAKA '09

ZBORNIK RADOVA

Zadar – Borik, 14. – 19. rujan 2009.

Pokrovitelji:
Ministarstvo znanosti, obrazovanja i športa
Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva
Fond za zaštitu okoliša i energetsku učinkovitost

Znanstveno-stručni odbor:
Krešimir Šega – predsjednik
Vera Santo – dopredsjednik
Mirjana Čačković
Krunoslav Premec
Anica Šišović
Zdravko Špirić
Solveg Kovač

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

Savjetodavni odbor:
Radovan Fuchs
Nikola Ružinski
Vinko Mladineo
Ana Lucić-Vrdoljak
Ivan Čačić
Zdravko Mužek

KAZALO

Uvodna riječ **11**

Uvodna predavanja

Jasenka Nećak i Mirela Barbalić

Postojeće hrvatsko zakonodavstvo u području zaštite zraka i veza s EU direktivama **15**

Zdenko Franić, Slobodan Galjanić i Dragica Križanec

Akreditacija laboratorija i ciljevi kvalitete na području zaštite zraka **33**

Fedor Valić

Azbest – jučer, danas, sutra **41**

N. Zečević, D. Barta, D. Čuzela i I. Puh

Primjena filter vreća sa PTFE membranom u specijalno dizajniranom ciklofiltru za odvajanje krutih čestica prašine uljno-pećnih čađa od otpadnih procesnih plinova **61**

Smanjenje razina onečišćenja zraka – odraz ulaganja industrije u zaštitne mjere

Jurij Čretnik

General Principles of Emission Monitoring **77**

Željko Jurić, M. Tot

Analiza mogućnosti smanjenja emisije SO_2 i NOX u termoelektranama na ugljen **87**

Andrea Hublin

Provedba mjera za smanjenje emisija stakleničkih plinova održivim gospodarenjem otpadom **95**

Goran Pašalić

Emisije i način zbrinjavanja odlagališta plinova **103**

Željko Keliš, Ana Lončarić Božić i Gorazd Škof
Monitoring i smanjenje emisije SO_2 pri proizvodnji klinkera 111

Jagoda Doko Jelinić
Kakvoća zraka u aluminijskoj industriji 119

Grozdana Avirović, Nevena Živković i Vladimir Fresl
Smanjenje emisije ukupne praškaste tvari iz procesa proizvodnje glina 127

Ksenija Papa i Josipa Hećimović
Ovisnost kakvoće zraka o tehničkim i tehnološkim promjenama tvornice cementa Našicecement 141

Jagoda Doko Jelinić, Darik Šarić i Iskra Aleksandra Nola
Kakvoća zraka u Aluminij d.d. Mostar 149

Gordana Marović, Zdenko Franić i Jasminka Senčar
Radiološka komponenta onečišćenja zraka pri radu termoelektrane na ugljen 157

Ana Špehar i Sanja Kalambura
Osnove rada biofiltera 165

Monitoring – mjera za pokretanje postupaka za poboljšanje kakvoće zraka

Ana Alebić-Juretić, Tomislav Cvitaš i Leo Klasinc
30 godina praćenja kakvoće zraka u Riječkom zaljevu – od "snap-shot" do kontinuiranih mjerenja 171

Gordana Pehnec, Vladimira Vađić, Mirjana Čačković, Silva Žužul
Koncentracije dušikovog dioksida i ozona u zraku Zagreba od 1999. do 2008. godine 179

Ivan Bešlić i Krešimir Šega
Važnost ispravnog odabira položaja mjernih postaja pri određivanju razina onečišćenja zraka lebdećim česticama u Zagrebu 187

Ranka Godec, Mirjana Čačković, Krešimir Šega i Ivan Bešlić
Razine masenih koncentracija ugljika u zraku Zagreba 195

Mirjana Čačković, Vladimira Vađić, Krešimir Šega i Ivan Bešlić

Razine masenih koncentracija kiselih komponenti u frakcijama čestica PM_{10} i $PM_{2,5}$ u zraku Zagreba za razdoblje 1999.-2008. 205

Zdravko Špirić, Višnja Šojat, Vesna Đuričić, Enio Jungwirth, Marina Frontasyeva, Trajce Stafilov, Dunja Borovečki i Zlatica Gliha

Rezultati analiza dnevnih uzoraka oborina i mahovina sakupljenih na VP "Eugen Kvaternik" u Slunju 213

Ankica Čavlović, R. Beljo Lučić, Ivan Bešlić i M. Jug

Istraživanje pouzdanosti fotometrijske metode za određivanje masene koncentracije čestica drvne prašine 219

Vladimira Vađić i Silva Žužul

Razine metala u PM_{10} česticama u zraku Zagreba 227

Silva Žužul, Vladimira Vađić i Krešimir Šega

Arsen u zraku grada Zagreba 235

Anica Šišović, Vladimira Vađić, Martina Šilović, Krešimir Šega i Ivan Bešlić

Koncentracije PAU mjerene u blizini prometnica 241

Mirjana Čačković, Vladimira Vađić, Krešimir Šega i Ivan Bešlić

Kisele komponente u frakcijama čestica PM_{10}, $PM_{2,5}$ i PM_1 u zraku 249

Ivan Bešlić i Krešimir Šega

Doprinos daljinskog transporta ukupnom onečišćenju lebdećim česticama na području grada Zagreba 257

Krešimir Šega

Masene koncentracije frakcije lebdećih čestica PM_1 u atmosferi grada Zagreba . 265

Ana Alebić-Juretić

Koncentracije ozona na području Riječkog zaljeva 273

Gordana Pehnec, Vladimira Vađić, Leo Klasinc i Glenda Šorgo

Koncentracije ozona i vodikovog peroksida u zraku izračunate pomoću kemijskog modela 279

Renata Peternel, L. Srnec, Predrag Hercog i D. Gajnik

Meteorološka mjerenja – temelj za izradu matematičko-statističkog modela distribucije peluda u zraku 287

Zoran Kovačević, Ksenija Papa i E. Žerjal:
Mjerenje emisije organskih tvari u obliku plina i pare, izražene kao ukupni ugljik i sumpor dioksida prilikom korištenja dvije vrste goriva iz cementne peći u cementari Našicecement d.d., Našice 293

D. Peroš, A. Ivandić i B. Pucar
Rezultati mjerenja koncentracije peludi ambrozije na području grada Zadra u razdoblju od 2006. do 2008. godine 299

Magdalena Sikora, Zdenka Šušić, Vera Santo i Marina Valek
Kretanje koncentracije peludi lijeske (*corylus*), johe (*alnus*) i breze (*betula*) u Osijeku (2007.-2008.) 305

Ana Alebić
Usporedba lokalne kvalitete zraka na temelju mjerenja ozona 311

Gordan Golja
Imisijska mjerenja koncentracija benzena 317

Snježana Herceg Romanić i Darija Kožul
Razine organoklorovih spojeva u zraku u desetogodišnjem razdoblju 323

Ivona Herljević i D. Puntarić
Koncentracija ozona u gradu Zagrebu u periodu 2004-2008. godine 329

Marina Mileta, Višnja Šojat, T. Likso, Dunja Borovečki i Zlatica Gliha
Rosa u priobalju: količine i kvaliteta 333

Palma Orlović-Leko, Z. Kozarac, B. Ćosović, M. Plavšić i S. Strmečki
Desetogodišnje praćenje organske tvari u oborinama na području grada Zagreba 339

Višnja Šojat, Gordana Hrabak-Tumpa, Dunja Borovečki i Zlatica Gliha
Usporedba oborinskog taloženja onečišćenja na području Ličko-senjske, Brodsko-posavske i Osiječko-baranjske županije 345

Zakoni i propisi

Vedran Vađić i Nina Zovko
Informacijski sustav o kakvoći zraka – (ISKZ) 355

Andrea Hublin, Iva Švedek, Duška Šaša, Davor Vešligaj, Višnja Grgasović i Jasenka Nećak

Uspostava nacionalnog sustava praćenja emisija stakleničkih plinova u Republici Hrvatskoj 363

D. Pavlović

Poljoprivreda, okoliš – zaštita zraka i tla 371

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

Novi zakonski propisi i kvaliteta zraka – slučaj INA-pogona Mlaka u Rijeci 377

Krunoslav Premec

Implementacija sustava upravljanja u umjerni laboratorij za ozon 383

Jasenka Nećak, Solveg Kovač, Vladimir Jelavić i Davor Vešligaj

Planski dokumenti zaštite i poboljšanja kakvoće zraka u Republici Hrvatskoj 391

Azbest u zraku

Krešimir Šega

Strategija uzorkovanja u svrhu određivanja koncentracije azbestnih vlakana u zraku 401

Ivančica Trošić i Ivan Pavičić

Određivanje azbestnih vlakana u zraku optičkom mikroskopijom 403

UVODNA RIJEČ

"Mjere za smanjenje onečišćenja zraka" predstavljaju osnovnu temu VI. Hrvatskog znanstvenog-stručnog skupa pod nazivom "Zaštita zraka '09" u organizaciji Hrvatskog udruženja za zaštitu zraka.

Smanjivanje razina onečišćenja zraka zahtijeva poduzimanje niza dobro usmjerenih i koordiniranih postupaka. Studije utjecaja na okoliš propisuju mjere koje sprječavaju prekomjerno zagađivanje okoliša iz novosagrađenih postrojenja. No za postizanje istog cilja, potrebno je ulagati znatna sredstva u starija, već postojeća postrojenja. Rezultati praćenja kakvoće zraka u razdoblju prije i nakon provođenja zaštitnih mjera (za pojedina industrijska postrojenja, prometne koridore, odlagališta otpada, pri promjeni vrste goriva i sl.), ukazuju na moguće poboljšanje kakvoće zraka na nekom području te omogućavaju inspekcijskim službama kontrolu i ocjenu nastalih promjena na osnovi zakoni i propisa. Teme Skupa su:

1. Smanjenje razina onečišćenja zraka – odraz ulaganja industrije u zaštitne mjere
2. Monitoring – mjera za pokretanje postupaka za poboljšanje kakvoće zraka
3. Zakoni i propisi
4. Azbest u zraku

Broj prijavljenih sudionika skupa, a posebice broj od 49 radova koji su prikazani u ovom zborniku pokazuje visoku razinu interesa kao i veliku važnost odabrane tematike za Republiku Hrvatsku. Uz iskustvo s prethodno održanih skupova, to su razlozi naše vjere u uspjeh i ovog skupa. Svim učesnicima želimo uspješna izlaganja, plodonosne rasprave, korisne izmjene iskustava te ugodno druženje.

Vladimira Vađić i Krešimir Šega

Uvodna predavanja

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.

CAPPA

Nećak, J.[1] i Barbalić, M.[1]

POSTOJEĆE HRVATSKO ZAKONODAVSTVO U PODRUČJU ZAŠTITE ZRAKA I VEZA S EU DIREKTIVAMA

Sažetak: *Temeljni pravni dokumenti koji definiraju politiku i mjere za zaštitu i poboljšanje kakvoće zraka u Republici Hrvatskoj su Zakon o zaštiti okoliša (NN 110/07) i Zakon o zaštiti zraka (NN 178/04). Zakon o zaštiti zraka propisuje donošenje niza provedbenih propisa kojima se između ostalog utvrđuje: način ocjene kakvoće zraka, način praćenja kakvoće zraka, praćenje emisija, granične vrijednosti emisija iz stacionarnih izvora, granične i kritične vrijednosti onečišćujućih tvari u zraku, zahtjevi na tehničke uređaje i gorivo, nadzor provedbe, zahtjevi za kvalitetu podataka i mjerenja. U cilju daljnjeg usklađivanja hrvatskog zakonodavstva s pravnom stečevinom EU Hrvatski sabor je u svibnju 2008. godine donio Zakon o izmjenama i dopunama Zakona o zaštiti zraka (NN 60/2008) koji je stupio na snagu 5. lipnja 2008. godine. Zakon o zaštiti zraka (NN 178/04) izmijenjen je i dopunjen u dijelu koji se odnosi na usklađivanje odredbi s novim Zakonom o zaštiti okoliša (NN 110/2007) te se daje pravni okvir za provedbu Kyotskog protokola uz Okvirnu konvenciju UN o promjeni klime. Vlada Republike Hrvatske donijela je sljedeće dokumente i provedbene propise od značaja za zaštitu zraka i zaštitu klime: Plan zaštite i poboljšanja kakvoće zraka u Republici Hrvatskoj za razdoblje 2008.-2011. godine (NN 61/08), Plan raspodjele emisijskih kvota stakleničkih plinova u Republici Hrvatskoj (NN 76/09), Uredbu o određivanju područja i naseljenih područja prema kategorijama kakvoće zraka (NN 68/08), Uredbu o emisijskim kvotama za određene onečišćujuće tvari u Republici Hrvatskoj (NN 141/08), Uredbu o emisijskim kvotama stakleničkih plinova i načinu trgovanja emisijskim jedinicama (NN 142/08) i Uredbu o provedbi fleksibilnih mehanizama Kyotskog protokola (NN 142/08). Donošenjem ovih provedbenih propisa u potpunosti je završen prijenos pravne stečevine EU koji je donesen do kraja 2007. godine u hrvatsko zakonodavstvo u području upravljanja kakvoćom zraka i zaštitom klime.U međuvremenu, Europski parlament i Vijeće usvojili su u svibnju 2008. godine novu Direktivu o kakvoći okolnog zraka i čistijem zraku za Europu (Direktiva 2008/50/EZ), koju su države članice EU dužne prenijeti u svoje zakonodavstvo do 11. lipnja 2010. godine. Pored toga, EU priprema donošenje nove IPPC direktive koja će uključiti i odredbe za velike uređaje za loženje, izmjene direktiva o kakvoći tekućih naftnih goriva, terminala i benzinskih postaja te nove direktive u području zaštite klime. U članku je dan prikaz Zakona o zaštiti*

[1] Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva, Zagreb, HRVATSKA

zraka i provedbenih propisa donesenih u razdoblju 2007-2009. godine te provedba hrvatskog zakonodavstva u području zaštite zraka. Poseban osvrt daje se na novu Direktivu Europske unije o kakvoći okolnog zraka i čišćem zraku za Europu.

Ključne riječi: *Zakon o zaštiti zraka, acquis communitaire*

EXISTING CROATIAN LEGISLATION IN THE FIELD OF AIR QUALITY AND LINK TO EU DIRECTIVES

Abstract: *Basic legal documents defining policy and measures for air quality protection and improvement in the Republic of Croatia are the Environmental Protection Act (OG 110/07) and Air Protection Act (OG 178/04, 60/08). The Air Protection Act prescribes the adoption of a number of implementing regulations governing, among others: air quality assessment, air quality monitoring, emission monitoring, emission limit values of emissions from stationary sources, limit and critical levels of pollutants in the air, requirements on technical facilities and fuel, inspection and quality of measurement data. Aiming at further harmonization of Croatian legislation with the EU acquis, the Croatian Parliament adopted in May 2008 the Act on Amendments to the Air Protection Act (OG 60/08), which entered into force on 5 June 2008. The Air Protection Act (OG 178/04) was amended to be harmonized with the new Environmental Protection Act (OG 110/07) and provides a legal framework for the implementation of the Kyoto Protocol and the United Nations Framework Convention on Climate Change.The Croatian Government passed the following documents and implementation regulations in the field of air quality: Air Quality Protection and Improvement Plan in the Republic of Croatia for 2008 – 2011 (OG 61/08), Plan on allocation of greenhouse gas emission quotas in the Republic of Croatia (National Allocation Plan) (OG 76/09), Regulation on designation of zones and agglomerations according to categories of air quality (OG 68/08), Regulation on emission quotas for certain pollutants in the Republic of Croatia (OG 141/08), Regulation on implementation of the Kyoto Protocol flexible mechanisms (OG 142/08) and Regulation on greenhouse gas emission quotas and the method of emission allowance trading (OG 142/08). By adoption of these regulations the transposition into and harmonization of national legislation with EU legislation which was adopted up to the end of 2007 in the field of air quality and climate change was completed. In the meantime, the European Parliament and Council adopted in May 2008 the Directive on quality of ambient air and cleaner air for Europe (Directive 2008/50/EC). EU countries are obliged to transpose it into national legislation by 11 June 2010. Furthermore, in the EU preparation of a new IPPC directive including provisions on large combustion plants is in progress, as well as the modification of directives on fuel quality, terminals and gas stations and a new directive on climate change. In this paper an overview of the Air Quality Act and implementing legislation adopted in period 2007 to 2009 is presented, as well as the implementation of Croatian legislation in the field of air quality.*

Keywords: *Air Protection Act, acquis communitaire*

UVOD

Direktiva Vijeća 96/62/EZ od 27. rujna 1996. o procjeni i upravljanju kakvoćom vanjskog zraka i direktive kćeri 1999/30/EZ, 2000/69/EZ, 2002/3/EZ i 2004/107/EZ u potpunosti su prenesene u hrvatsko zakonodavstvo Zakonom o zaštiti zraka (NN 178/04), Uredbom o utvrđivanju lokacija postaja u državnoj mreži za trajno praćenje kakvoće zraka (NN 04/02), Programom mjerenja kakvoće zraka u državnoj mreži za trajno praćenje kakvoće zraka (NN 43/02), Uredbom o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku (NN 133/05), Uredbom o ozonu u zraku (NN 133/05), Uredbom o kritičnim razinama onečišćujućih tvari u zraku (NN 133/05), Pravilnikom o praćenju kakvoće zraka (NN 155/05), Pravilnikom o izdavanju dozvole ili suglasnosti za obavljanje djelatnosti praćenja kakvoće zraka i praćenja emisija iz stacionarnih izvora (NN 79/06) i Uredbom o određivanju područja i naseljenih područja prema kategorijama kakvoće zraka (NN 68/08).

Pravilnikom o razmjeni informacija o podacima iz mreža za trajno praćenje kakvoće zraka (NN 135/06) i Uredbom o informacijskom sustavu zaštite okoliša (NN 68/08) uređeni su uvjeti za provedbu Odluke Komisije 2001/752/EZ kojom se dopunjuju dodaci Odluke 97/101/EZ kojom se uspostavlja uzajamna razmjena informacija i podataka dobivenih od mreža i pojedinačnih postaja koje mjere onečišćenost zraka među državama članicama i Odluke Komisije 2004/224/EZ kojom se propisuju postupci za dostavljanje informacija o planovima ili programima koji se zahtijevaju prema Direktivi 96/62/EZ u odnosu na granične vrijednosti za određene onečišćujuće tvari u vanjskom zraku.

Direktiva 2001/81/EZ o nacionalnim gornjim granicama emisije za pojedine atmosferske onečišćujuće tvari u potpunosti je prenesena u hrvatsko zakonodavstvo Uredbom o emisijskim kvotama za određene onečišćujuće tvari u Republici Hrvatskoj (NN 141/08).

Vlada Republike Hrvatske usvojila je u svibnju 2008. godine *Plan zaštite i poboljšanja kakvoće zraka u Republici Hrvatskoj za razdoblje od 2008. do 2011. godine* (NN 61/08). Planom se određuju kratkoročne mjere s ciljem zaštite i poboljšanja kakvoće zraka, a obuhvaća pitanja emisije štetnih tvari (uključujući stakleničke plinove i tvari koje oštećuju ozonski sloj) te kakvoću zraka u naseljima s ciljem zaštite zdravlja ljudi. Plan se odnosi i na međunarodne obveze Hrvatske u području kakvoće zraka i emisija onečišćujućih tvari.

Vlada Republike Hrvatske je u prosincu 2008. godine prihvatila Nacionalni plan za provedbu Stockholmske konvencije o postojanim organskim onečišćujućim tvarima (NN 145/08) i Plan smanjivanja emisija sumporovog dioksida, dušikovih oksida i krutih čestica kod postojećih velikih uređaja za loženje i plinskih turbina na području Republike Hrvatske (NN 151/08) sukladno obvezi iz Uredbe o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora (NN 21/07, 150/08).

Hrvatski sabor je u svibnju 2008. godine donio Zakon o izmjenama i dopunama Zakona o zaštiti zraka (NN 60/08). Zakon o zaštiti zraka iz 2004. godine izmijenjen je i dopunjen u dijelu koji se odnosi na usklađivanje odredbi s novim Zakonom o zaštiti okoliša (NN 110/07) te se daje pravni okvir za provedbu Kyotskog protokola i pravne stečevine EU iz područja zaštite klime. Izmjenama i dopunama Zakona o zaštiti zraka stvoren je i pravni temelj za prijenos nove Direktive 2008/50/EZ Europskoga parlamenta i Vijeća od 21. svibnja 2008. o kakvoći zraka i čistijem zraku za Europu.

Pravna stečevina iz područja zaštite klime prenesena je u hrvatsko zakonodavstvo Zakonom o zaštiti okoliša, Zakonom o zaštiti zraka i provedbenim propisima: Pravilnikom o dostupnosti podataka o ekonomičnosti potrošnje goriva i emisiji CO_2 novih osobnih automobi-

la (NN 120/07), Uredbom o praćenju emisija stakleničkih plinova u Republici Hrvatskoj (NN 1/07), Uredbom o emisijskim kvotama stakleničkih plinova u Republici Hrvatskoj (NN 142/09), Uredbom o provedbi mehanizama Kyotskog protokola (NN 142/08) i Planom raspodjele emisijskih kvota stakleničkih plinova u Republici Hrvatskoj (NN 76/09).
Hrvatski sabor je u svibnju 2008. godine donio *Zakon o potvrđivanju Protokola o suzbijanju zakiseljavanja, eutrofikacije i prizemnog ozona uz Konvenciju o dalekosežnom prekograničnom onečišćenju zraka iz 1979. godine (NN-MU 04/08)*. Cilj Protokola je nadzor i smanjenje emisija sumpora, dušikovih oksida, amonijaka i hlapivih organskih spojeva, uzrokovanih antropogenim djelovanjem i 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.

PROVEDBA PROPISA IZ PODRUČJA ZAŠTITE ZRAKA

Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva (MZOPUG) središnje je tijelo državne uprave nadležno za provedbu i nadzor zaštite i poboljšanja kakvoće zraka na nacionalnoj razini. MZOPUG je nadležno tijelo i za suradnju sa ostalim zemljama članicama i Europskom komisijom.
U svrhu učinkovitog upravljanja kakvoćom zraka MZOPUG u suradnji sa nadležnim središnjim tijelima državne uprave izrađuje planove zaštite i poboljšanja kakvoće zraka te akcijske planove, nacionalne programe i nacionalna izvješća u cilju ispunjenja obveza preuzetih međunarodnim ugovorima iz područja zaštite zraka te je nadležno tijelo za praćenje provedbe tih dokumenata u Republici Hrvatskoj. Dokumente donosi Vlada Republike Hrvatske.
Za potrebe ostvarenja ciljeva tih dokumenata i uvid u stanje kakvoće zraka prvo Izvješće o stanju kakvoće zraka za područje Države za razdoblje od četiri godine planira se donijeti do kraja 2012. godine.
Upravljanje kakvoćom zraka na regionalnoj i lokalnoj razini obavljaju županije odnosno Grad Zagreb koji donose program zaštite i poboljšanja kakvoće zraka za svoje područje. Pregled statusa dokumenata zaštite okoliša odnosno zaštite zraka po županijama dan je u tablici: 1.

Tablica 1. Pregled statusa dokumenata zaštite okoliša odnosno zaštite zraka po županijama

Županija	Program zaštite okoliša	Izvješće o stanju zaštite okoliša	Izvješće o stanju zaštite zraka	Program zaštite zraka
Zagrebačka	Studeni 2003	Prosinac 2005	-	Prihvaćen u prosincu 2007 (za razdoblje 2008-2012)
Krapinsko-Zagorska	Listopad 1997	-	Izvješće o mjerenjima – 2007	-

Tablica 1. nastavak

Županija	Program zaštite okoliša	Izvješće o stanju zaštite okoliša	Izvješće o stanju zaštite zraka	Program zaštite zraka
Sisačko-Moslavačka	Prosinac 2003 Nacrt (za razdoblje 2009-2012), na javnoj raspravi od 2009	Veljača 2003 (2004-2007)	2007	
	Grad Sisak (2008-2012)		Godišnje izvješće	Grad Sisak, prihvaćen u svibnju 2007
	Grad Petrinja za 2009 (22.12.2008)			
				Grad Kutina 2008
Karlovačka	-	2004	2004	-
Varaždinska	Listopad 2007 (za razdoblje 2007-2010)	2002-2005	-	Nacrt (za razdoblje 2009-2012), na javnoj raspravi
Koprivničko-Križevačka	Ožujak 2006	Lipanj 2004	-	Prihvaćen u lipnju 2008 (za razdoblje 2008-2012)
Bjelovarsko-Bilogorska	Lipanj 2003	Ožujak 2007	-	-
Primorsko-Goranska	2006-2009			
	Prosinac 2002	2009	2009	
	Općina Kostrena – travanj 2009 (2008-2012)			
Ličko-Senjska	Prosinac 2005 (za razdoblje 2006-2009)	Lipanj 2004	-	-
Virovitičko-Podravska	2003	Studeni 2004	2006-2008	

Tablica 1. nastavak

Županija	Program zaštite okoliša	Izvješće o stanju zaštite okoliša	Izvješće o stanju zaštite zraka	Program zaštite zraka
Brodsko-Posavska	Siječanj 2003	Veljača 2005	-	-
Zadarska	Lipanj 2006	Lipanj 2006	-	-
Osječko-Baranjska	Prosinac 2005	Prosinac 2004	2006	
Šibensko-Kninska	-	-	-	-
Vukovarsko-Srijemska	Svibanj 2007	Prosinac 2006	2007	-
Splitsko-Dalmatinska	Veljača 2008 ("Služeni glasnik županije", No. 1A/08)	2007	2007	Prihvaćen u veljači 2009
Istarska	Svibanj 2006	2006	2008	Prihvaćen u 2006
Grad Zagreb	1999			Prihvaćen u veljači 2009

Gradsko, odnosno općinsko vijeće donosi program zaštite i poboljšanja kakvoće zraka za područje grada, odnosno općine u kojem je razina onečišćenosti zraka iznad tolerantnih vrijednosti. Ove programe donijeli su za sada gradovi Rijeka i Sisak.
U slučaju kada je određen stacionarni izvor uzrok prekomjerno onečišćenog zraka, gradska skupština odnosno općinsko vijeće donosi odluku o izradi sanacijskog programa za taj stacionarni izvor, rok u kojem se mora izraditi te rokove provedbe sanacijskog programa. Za takve slučajeve do danas su sanacijski programi doneseni u gradu Sisku i Kutini. Skrećemo pozornost na kaznenu odredbu članka 92. Zakona o zaštiti zraka koja propisuje novčanu kaznu od 100.000 do 300.000 kuna za grad i općinu ako ne donese program zaštite i poboljšanje kakvoće zraka za svoje područje u kojem je razina onečišćenosti iznad dopuštenih tolerantnih vrijednosti.

PRAĆENJE KAKVOĆE ZRAKA

Praćenje i upravljanje kakvoćom zraka obavlja se na dvije razine, državnoj i lokalnoj.

Državna mreža za praćenje kakvoće zraka

MZOPUG je od 2004. godine započelo s aktivnostima uspostave državne mreže za praćenje kakvoće zraka za potrebe praćenja pozadinskog onečišćenja, regionalnog i prekograničnog daljinskog prijenosa te mjerenja u okviru međunarodnih obveza Države, mjerenja onečišćenosti zraka u područjima kulturnog i prirodnog nasljeđa te za mjerenja onečišćenosti zraka u naseljima i industrijskim područjima. Temeljem Zakona o zaštiti zraka, Državni hidrometeo-

rološki zavod će od 1. siječnja 2010. godine obavljati poslove praćenja kakvoće zraka u postajama iz državne mreže za praćenje kakvoće zraka: prikupljanje podataka, provjeru kakvoće mjerenja i podataka, obradu i prikaz rezultata, dostavu podataka u informacijski sustav zaštite zraka, održavanje i servisiranje postaja i opreme te izgradnju novih postaja u državnoj mreži. Državna mreža za trajno praćenje kakvoće zraka još je u uspostavljanju. Od predviđene 22 postaje na teritoriju Države u razdoblju od 2003. do 2007. uspostavljeno je 8 automatskih mjernih postaja u naseljenim i industrijskim područjima. Uspostava kompletne mreže postaja za mjerenje pozadinskog (ruralnog) onečišćenja te regionalnog i prekograničnog prijenosa (7) i mjerenje kakvoće zraka u područjima kulturnog i prirodnog nasljeđa (5) planirana je do kraja 2009. godine, u okviru provedbe PHARE 2006 projekta.
Odabir lokacija postaja u državnoj mreži usklađen je s kriterijima odabira lokacija na mikrorazini sukladno direktivama EU. Parametri praćenja kakvoće zraka po lokacijama dani su u tablici 2.

Tablica 2. Parametri praćenja kakvoće zraka po postajama u državnoj mreži dani su u sljedećoj tablici:

Postaja	Parametri kakvoće zraka
I. GRADSKE POSTAJE – NASELJENA I INDUSTRIJSKA PODRUČJA	
Zagreb-1	SO_2, NO_2, CO, O_3 (od veljače 2003-travnja 2006); UVB zračenje, meteorološki parametri, Analizator PM_{10} benzen (+prekursori ozona: toluen, o-ksilen i m+p-ksilen) koncentracije Pb,Cd, Mn i Ni te policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH) iz uzoraka ukupnih lebdećih čestica (ULČ, 2003. i 2004. godina) Koncentracije metala Pb, Cd, Mn, Ni iz uzoraka PM_{10} i PAH od 2005. do 2007. godine Koncentracije metala Pb, Cd, As i Ni iz uzoraka PM_{10} i PAH u 2008. godini i dalje PAH-ovi koji se mjere: benzo(a)pyren, benzo(a)antracen, benzo(b) fluoranten, benzo(j)fluoranten, benzo(k)fluoranten, indeno(1,2,3-cd) piren, dibenzo(ah)antracen
Zagreb-2	SO_2, NO_2, CO, $PM_{10,}$ meteorološki parametri
Zagreb-3	SO_2, NO_2, CO, O_3 (od travnja 2006. na dalje), PM_{10}, meteorološki parametri
Rijeka-1	SO_2, NO_2, CO, H_2S, PM_{10}, meteorološki parametri Koncentracije metala Pb, Cd, As i Ni iz uzoraka PM_{10} i PAH u 2008. godini i dalje PAH-ovi koji se mjere: benzo(a)pyren, benzo(a)antracen, benzo(b) fluoranten, benzo(j)fluoranten, benzo(k)fluoranten, indeno(1,2,3-cd) piren, dibenzo(ah)antracen benzen (+prekursori ozona: toluen, o-ksilen i m+p-ksilen)
Rijeka-2	SO_2, NO_2, CO, O_3, PM_{10}, UVB zračenje, meteorološki parametri

Tablica 2. nastavak

Sisak	SO_2, NO_2, CO, H_2S, PM_{10}, meteorološki parametri te koncentracije Pb, Cd, Ni i policikličkih aromatskih ugljikovodika iz uzoraka PM_{10} (od 2007) PAH-ovi koji se mjere: benzo(a)pyren, benzo(a)antracen, benzo(b) fluoranten, benzo(j)fluoranten, benzo(k)fluoranten, indeno(1,2,3-cd) piren, dibenzo(ah)antracen benzen (+prekursori ozona: toluen, o-ksilen i m+p-ksilen)
Kutina	SO_2, NO_2, CO, NH_3, H_2S, PM_{10}, meteorološki parametri
Osijek	SO_2, NO_2, CO, PM_{10}, meteorološki parametri Benzen (+prekursori ozona: toluen, o-ksilen i m+p-ksilen)
II. RURALNE – POSTAJE ZA MJERENJE POZADINSKOG I PREKOGRANIČNOG PRIJENOSA – U IZGRADNJI	
Desinić	O_3, PM_{10} i $PM_{2,5}$ (masa i razlučivanje kemijskog sastava), meteorološki parametri, UV-B zračenje, SO_2, NO_2, CO, analizator BTX (benzen, toluen, etilbenzen, o-p-m ksilen)
Bilogora	PM_{10} i $PM_{2,5}$ (masa i razlučivanje kemijskog sastava), meteorološki parametri
Višnjan	O_3, hlapivi organski spojevi (ketoni i aldehidi), PM_{10} i $PM_{2,5}$ (masa i razlučivanje kemijskog sastava), meteorološki parametri, UV-B zračenje
Zavižan	PM_{10} i $PM_{2,5}$ (masa i razlučivanje kemijskog sastava),
Ravni kotari	O_3, PM_{10}, $PM_{2,5}$ (masa i razlučivanje kemijskog sastava), meteorološki parametri
Komiža	O_3, PM_{10}, $PM_{2,5}$, meteorološki parametri
Žarkovica	O_3, PM_{10} i $PM_{2,5}$ meteorološki parametri, UV-B zračenje
Slavonski Brod (u izgradnji)	SO_2, NO_2, CO, O_3, H_2S, PM_{10}, $PM_{2,5}$, meteorološki parametri
III. POSTAJE ZA MJERENJE KAKVOĆE ZRAKA U ZAŠTIĆENIM PODRUČJIMA – U IZGRADNJI	
Dugi otok	PM_{10} i $PM_{2,5}$ meteorološki parametri, UV-B zračenje
Delta Neretve	O_3, PM_{10} i $PM_{2,5}$ (masa i razlučivanje kemijskog sastava, meteorološki parametri
Plitvička jezera	O_3, VOC, SO_2, NO_2, CO, PM_{10} i $PM_{2,5}$ (masa i razlučivanje kemijskog sastava, meteorološki parametri
Parg	PM_{10} i $PM_{2,5}$ (masa i razlučivanje kemijskog sastava), meteorološki parametri, UV zračenje
Kopački rit	O_3, PM_{10} i $PM_{2,5}$ meteorološki parametri, UV-B zračenje, BTX (benzen, toluen, etilbenzen, o-p-m ksilen)

Lokalne mreže za praćenje kakvoće zraka

Na lokalnoj razini mrežu postaja za praćenje kakvoće zraka (lokalne mreže) određuje predstavničko tijelo jedinice lokalne i područne (regionalne) samouprave, donosi program mje-

renja razine onečišćenosti i osigurava uvjete njegove provedbe. Županija, Grad Zagreb, gradovi i općine, na temelju ocijenjene razine onečišćenosti zraka uspostavlja lokalnu mrežu za praćenje kakvoće zraka na svom području ako su razine onečišćenosti zraka više od graničnih vrijednosti propisanih Uredbom o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku i Uredbom o ozonu u zraku. Postaje koje se uspostavljaju u lokalnim mrežama moraju udovoljiti kriterijima propisanim Pravilnikom o praćenju kakvoće zraka.
U 2007. godini mjerenja su na lokalnoj razini provedena u 10 županija na ukupno 86 mjernih mjesta kako je prikazano u tablici 3.

Tablica 3. Mjerenje kakvoće zraka na lokalnoj razini

Županija	Lokacija	Broj mjernih mjesta	Parametri koji se mjere u okolnom zraku
Bjelovarsko-bilogorska	Grad Bjelovar – gradske postaje	3	SO_2
Grad Zagreb	Gradske postaje	7 6 6 1 1 1	SO_2, NO_2, PM_{10}, O_3, NH_3 $PM_{2,5}$
Istarska	Gradske postaje (Raša, Koromačno, Pula, Plomin Ruralno područje (Sv. Katarina, Ripenda, Pićan)	6 6 1 1 4 2	SO_2, NO_2, PM_{10}, O_3 SO_2, NO_2, O_3, PM_{10}, $PM_{2,5}$ Formaldehid, fenoli
Karlovačka	Gradska postaja	3	SO_2
Osječko-baranjska	Gradske postaje	3	SO_2
Primorsko-goranska	Rijeka (centar, Mlaka, Kostrena), Bakar, Krasica, Urinj, Paveki, martinšćica, Viševec, Jezero Vrana, Delnice, Kraljevica, Opatija, Njivice, Omišalj	22	SO_2, NO_2, CO, O_3, H_2S, NH_3, PM_{10}, koncentracije Pb i Cd u UTT, benzen, ksilen, toluen, meteorološki parametri
Sisačko-moslavačka	Gradske postaje	3	SO_2, NO_2, H_2S, NH_3, PM_{10}, koncentracije Pb, Cd, Hg, Ni te As u UTT, merkaptani, benzen, fluoridi, meteorološki parametric

Tablica 3. nastavak

Županija	Lokacija	Broj mjernih mjesta	Parametri koji se mjere u okolnom zraku
Splitsko-dalmatinska	Gradske postaje (Split, Kaštel Sućurac, Solin)	4 3	SO_2, NO_2 PM_{10} i $PM_{2,5}$, UTT
Šibensko-kninska	Gradska postaja	1	SO_2, NO_2
Zadarska	Gradska postaja	2	SO_2, NO_2

Plinovita živa povremeno je mjerena na dvije lokacije:
- u Virovitičko-podravskoj županiji, na lokaciji Molve mjerena je povremeno živa u okolnom zraku od 1995. do 1999. godine,
- u Gradu Zagrebu, u okolici odlagališta otpada Jakuševec mjerena je povremeno živa u okolnom zraku od 1997. do 2004. godine.

Kritične razine

Sustav dojave o pojavi prekoračenja kritičnih razina uspostavljen je od 2007. godine preko Službe 112 Državne uprave za zaštitu i spašavanje. Na postajama u državnoj mreži kada analizatori zabilježe prekoračenje kritične razine alarmira se telefonskim putem i SMS porukom Služba 112 koja odmah obavještava imenovanog inspektora zaštite okoliša i nadležnu osobu u gradu ili općini u kojoj je došlo do prekoračenja kritične razine.
Sukladno *Uredbi o kritičnim razinama onečišćujućih tvari u zraku*, u slučaju prekoračenja kritične razine za sumporov dioksid izražen kao SO_2 i dušikove okside izražene kao NO_2 u zraku i upozoravajuće ili kritične razine za ozon u zraku poglavarstvo Grada Zagreba, grada i općine na čijem je području došlo do prekoračenja dužno je poduzeti propisane posebne mjere zaštite zdravlja ljudi i okoliša te odrediti način njihovog provođenja prema Planu intervencija u zaštiti okoliša.
Poglavarstvo Grada Zagreba, grada i općine dužno je o pojavi prekoračenja kritične i upozoravajuće razine osigurati obavješćivanje javnosti posredstvom medija više puta tijekom dana. Poglavarstvo Grada Zagreba, grada i općine posredstvom medija objavljuje prestanak kritične razine i upozoravajuće razine.

STRUČNI POSLOVI PRAĆENJA KAKVOĆE ZRAKA

Stručne poslove praćenja kakvoće zraka u Republici Hrvatskoj obavljaju pravne osobe registrirane za tu djelatnost i koje imaju dozvolu ili suglasnost MZOPUG. Temeljem Zakona o zaštiti zraka od 1. siječnja 2010. godine ove poslove moći će obavljati pravna osoba koja raspolaže mjernom opremom za obavljanje poslova praćenja kakvoće zraka prema metodama ispitivanja (mjerenja) propisanim Pravilnikom o praćenju kakvoće zraka i koja je stručno i tehnički osposobljena/akreditirana prema zahtjevu norme HRN EN ISO/IEC 17025.
Do kraja svibnja 2009. godine tri laboratorija (zavodi za javno zdravstvo) završila su postupak pri Hrvatskoj akreditacijskoj agenciji (HAA) za stručno tehničku osposobljenost/

akreditaciju prema zahtjevima norme HRN ENISO/IEC 17025 za određene mjerne metode, a sedam laboratorija (zavodi i druge pravne osobe) je u postupku akreditacije. Devet laboratorija koji još imaju suglasnost prema propisu koji je donesen na temelju Zakona o zaštiti okoliša iz 1994. godine, prema trenutnim podacima nisu pokrenuli postupak akreditacije.
Laboratoriji koji obavljaju mjerenja kakvoće zraka odgovorni su i za QA/QC proceduru. Provjeru provedbe točnosti mjerenja, interne kontrole kvalitete i pogodnosti primijenjene metode provodit će HAA kroz redovite nadzorne preglede (audit) prema izdanoj potvrdi o stručno-tehničkoj osposobljenosti ili potvrdi o akreditaciji.

OCJENJIVANJE KAKVOĆE ZRAKA, PLANOVI I PROGRAMI

Na državnoj razini MZOPUG osigurava ocjenjivanje kakvoće zraka i razvrstavanje teritorija države na zone i aglomeracije, a procjenu razine onečišćenosti zraka obavljaju stručne institucije. Pri izboru stručne institucije jedan od uvjeta je suglasnost MZOPUG za obavljanje stručnih poslova izrade elaborata i studija.
Na lokalnoj razini upravni odjeli županija nadležni za poslove zaštite okoliša osiguravaju ocjenjivanje onečišćenosti zraka i primjenu određenih metoda procjene, sukladno Zakonu o zaštiti zraka i provedbenim propisima.
U 2007. godini, za potrebe MZOPUG, DHMZ je izradilo prvu procjenu kakvoće zraka na teritoriju Države. Za ove potrebe DHMZ je koristio proračune iz EMEP-ovih modela daljinskog prekograničnog prijenosa onečišćujućih tvari te smjernice Europske agencije za okoliš i Europske komisije *"Izvješće o preliminarnoj procjeni u okviru EZ direktiva o kakvoći zraka* (Guidance report on preliminary assessment under EC air quality directives) i *"Smjernice o procjeni u okviru EZ direktiva o kakvoći zraka (Guidance on assessment under the EU air quality directives)".* Navedeni dokument korišten je i za izradu Plana zaštite i poboljšanja kakvoće zraka u Republici Hrvatskoj za razdoblje od 2008. do 2011. godine kojeg je Vlada Republike Hrvatske donijela u lipnju 2008. godine. Planom je tako teritorij Države razgraničen na zone i aglomeracije prema razinama onečišćenosti zraka. Planom su također utvrđene mjere koje je potrebno provesti u aglomeracijama u kojima dolazi do prekoračenja tolerantnih vrijednosti odnosno do prekoračenja graničnih vrijednosti. Planom su utvrđeni i rokovi provedbe mjera te nositelji provedbe mjera.
Temeljem raspoloživih podataka o emisijama onečišćujućih tvari u 2005. i 2006. godini, podataka o mjerenjima razina onečišćujućih tvari u zraku u 2005. i 2006. godini i/ili podacima proračuna matematičkim modelima, Republika Hrvatska je prostorno razgraničena u 7 područja/zona i 6 naseljenih područja/aglomeracija-urbanih i industrijski razvijenih područja (tablica 4., slika 1.).
Za svako područje procijenjena je razina koncentracija za svaku onečišćujuću tvar, ako su za to postojali izmjereni i/ili modelirani podaci. U područjima gdje nema podataka iz mjerenja, procjena je izvršena na osnovi rezultata modela, podataka o emisijama onečišćujućih tvari i drugim čimbenicima. Budući da je broj mjernih postaja za praćenje kakvoće zraka nedovoljan za potpunu ocjenu stanja na području Hrvatske, u prvoj procjeni nisu obuhvaćeni svi parametri s jednakom težinom. Najveća težina dana je mjerenim podacima, dok su ostale informacije koristile kao pomoćno sredstvo.

Tablica 4. Prostorni obuhvat pojedinih zona/područja

Područje	Obrazloženje
HR 1	Osječko-baranjska županija (izuzimajući Grad Osijek), Vukovarsko-srijemska županija, Brodsko-posavska županija, Požeško-slavonska županija, Virovitičko-podravska županija
HR 2	Bjelovarsko-bilogorska županija, Koprivničko-križevačka županija, Krapinsko-zagorska županija, Varaždinska županija, Međimurska županija, Zagrebačka županija (izuzimajući Grad Zagreb)
HR 3	Karlovačka županija, Sisačko-moslavačka županija (izuzimajući gradove Kutinu i Sisak)
HR 4	Istarska županija
HR 5	Primorsko-goranska županija (izuzimajući grad Rijeku) i Ličko-senjska županija
HR 6	Zadarska županija i Šibensko-kninska županija
HR 7	Splitsko-dalmatinska županija (izuzimajući Grad Split) i Dubrovačko-neretvanska županija

Slika 1. Područja (zone) i naseljena područja (aglomeracije)

Analiza podataka pokazala je da je onečišćenost zraka s obzirom na sumporov dioksid, dušikove okside, lebdeće čestice PM10, ugljikov monoksid, benzen i koncentraciju ozona dovoljno niska u svim zonama (1-7), tako da su sva područja/zone svrstana u I. kategoriju kakvoće zraka. Međutim, analiza podataka koji su dobiveni proračunski (EMEP modelom) s obzirom na ozonski parametar AOT40, odnosno s obzirom na koncentracije ozona iznad praga od 40 μg/m^3 u razdoblju svibanj-srpanj, cijelo područje Hrvatske je pod povećanim rizikom za vegetaciju jer je broj sati izloženosti za vegetaciju povišenim koncentracijama ozona iznad propisane granice.

Unutar područja identificirano je 6 naseljenih područja/aglomeracija: Zagreb, Sisak, Kutina, Rijeka, Osijek i Split. U ovim aglomeracijama (koja uključuju i industrijska područja) situacija je složenija. Ta su naseljena područja većim dijelom u prvoj kategoriji kakvoće zraka s obzirom na sumporov dioksid, ugljikov monoksid i benzen, te s obzirom na ostale parametre ili u drugoj (NO2, ozon) ili u trećoj kategoriji (lebdeće čestice, H_2S, SO_2) kakvoće zraka, ovisno o blizini lokalnih izvora onečišćenja (rafinerija nafte u Sisku i Rijeci, Tvornica čađe u Kutini). Karakteristično je da su naseljena područja u drugoj ili trećoj kategoriji kakvoće zraka s obzirom na lebdeće čestice (PM_{10}).

Općenito se može reći da je, osim u naseljenim područjima i industrijskim sredinama, stanje kakvoće zraka zadovoljavajuće i najvećim dijelom I. kategorije kakvoće zraka. Izuzetak su koncentracije ozona u ljetnim mjesecima kada dolazi do prekoračenja AOT40.

Uzimajući u obzir sve navedene analize i parametre onečišćenja, te podatke o mjerenjima kakvoće zraka u 2007. godini, kada je opaženo određeno povećanje prosječnih koncentracija određenih onečišćujućih tvari u urbanim i industrijskim centrima, u tablici 5. dano je razgraničenje teritorija države prema kategorijama kakvoće zraka.

Tablica 5. Razine onečišćenosti po pojedinim zonama i aglomeracijama

Oznaka područja (zone) i naseljenog Područja (aglomeracije)	**Razina onečišćenosti kakvoće zraka**	
	onečišćujuće tvari (osim ozona)	**Ozon***
HR 1	I	II (AOT40)
HR 2	I	II (AOT40)
HR 3	I	II (AOT40)
HR 4	I	II (AOT40)
HR 5	I	II (AOT40)
HR 6	I	II (AOT40)
HR 7	I	II (AOT40)
HR ZG	I, II (PM_{10}, NO_2), III (PM_{10})	II (AOT40)
HR RI	I, II (NO_2,PM_{10}) III (H_2S, PM_{10}, NO_2)	II (AOT40)

Tablica 5. nastavak

Oznaka područja (zone) i naseljenog Područja (aglomeracije)	Razina onečišćenosti kakvoće zraka	
	onečišćujuće tvari (osim ozona)	Ozon*
HR ST	I, II	II (AOT40)
HR OS	I, II (PM_{10})	II (AOT40)
HR SI	I, II (PM_{10}) III (H_2S)	II (AOT40)
HR KT	I, II (PM_{10})	II (AOT40)

* razina onečišćenosti za ozon odnosi se na vegetaciju i preliminarnog je karaktera.

INFORMIRANJE I IZVJEŠĆIVANJE

Temeljem *Zakona o zaštiti okoliša* Agencija za zaštitu okoliša (AZO) uspostavlja, vodi, razvija, koordinira i održava Informacijski sustav zaštite okoliša. Informacijski sustav zaštite okoliša je niz međusobno informacijski povezanih elektroničkih baza podataka i izvora podataka o stanju, opterećenjima pojedinih sastavnica okoliša, pritiscima na okoliš, prostornim obilježjima i drugim podacima i informacijama važnim za praćenje stanja okoliša na nacionalnoj razini.
Sukladno *Zakonu o zaštiti zraka* Informacijski sustav o kakvoći zraka sastavni je dio Informacijskog sustava zaštite okoliša i sadrži: podatke o kakvoći zraka iz državne i lokalnih mreža, podatke o emisijama izvora onečišćivanja zraka, podatke o emisijama izvora koji utječu na promjenu klime, podatke o tvarima koje oštećuju ozonski sloj, podatke o kakvoći proizvoda, mjere i programe za zaštitu i poboljšanje kakvoće zraka, mjere i programe za zaštitu promjene klime, mjere i programe za zaštitu ozonskog sloja, podatke o prekoračenju kritičnih razina i mjere zaštite ljudi i okoliša u takvim prilikama, podatke o pravnim osobama koje obavljaju djelatnost praćenja kakvoće zraka i emisija, podatke iz katastra onečišćivanja okoliša, podatke o provedenom inspekcijskom nadzoru, podatke o izrečenim prekršajima, druge podatke važne za kakvoću zraka.
Od navedenih propisanih baza, vezano uz praćenje kakvoće zraka AZO je u 2008. godini započela sa uspostavom baze "Podaci o kakvoći zraka iz lokalnih mreža". U tijeku je povezivanje lokalnih mreža u ovu centralnu bazu. U tijeku je i prilagodba Baze na internet sučelje čime će podaci biti dostupni i široj javnosti.
Podaci o kakvoći zraka iz državne mreže dostupni su javnosti od 2005. godine na internetskim stranicama Ministarstva (http:/mzopu.zrak.hr), a godišnje izvješće o praćenju kakvoće zraka u državnoj mreži izrađuje AZO u okviru godišnjeg izvješća o kakvoći zraka u Republici Hrvatskoj. Godišnje izvješće AZO objavljuje na svojoj internetskoj stranici.
Obvezne podatke i raspoložive podatke potrebne za razmjenu informacija priprema AZO na temelju podataka koji se dostavljaju do 30. travnja tekuće godine za proteklu kalendarsku godinu u informacijski sustav o kakvoći zraka. AZO osigurava razmjenu raspoloživih informacija o kakvoći zraka s međunarodnim organizacijama i organizacijama drugih

država. Podatke Agencija za zaštitu okoliša prevodi u jedan od sljedećih formata: ISO 7168 drugi unaprijeđeni format, NASA-AMES 10001/1010, DEM (1) kompatibilnom formatu ili u DEM bazi podataka. Za sada, AZO je započela s prijenosom podataka o ozonu u Europsku agenciju za okoliš.
Podaci o mjerama i programima za zaštitu i poboljšanje kakvoće zraka se od 2008. godine prikupljaju u sklopu Baze dokumenata održivog razvitka i zaštite okoliša. Ostali podaci i informacije vezani uz kakvoću zraka redovito se prikupljaju.

NOVA DIREKTIVA EUROPSKE UNIJE ZA KAKVOĆU ZRAKA

Direktiva 2008/50/EZ o kakvoći okolnog zraka i čišćem zraku za Europu stupila je na snagu u lipnju 2008. te će od 11. lipnja 2010. zamijeniti Direktive 96/62/EZ, 1999/30/EZ, 2000/69/EZ, 2002/3/EZ i Odluku Vijeća 97/101/EZ.
Direktivom se utvrđuju mjere čiji je cilj:

- utvrditi ciljeve (granične vrijednosti, ciljne vrijednosti, kritične razine, cilj smanjenja izloženosti PM2,5 i obveza u pogledu koncentracija izloženosti, dugoročni cilj za ozon i pragovi uzbunjivanja) kakvoće okolnoga zraka kako bi se izbjegli, spriječili odnosno smanjili štetni učinci na zdravlje ljudi i okoliš u cjelini;
- procijeniti koncentracije imenovanih onečišćujućih tvari u atmosferi na temelju zajedničkih metoda i kriterija;
- dobiti odgovarajuće informacije o koncentracijama o kakvoći okolnoga zraka radi suzbijanja onečišćenja i drugih neželjenih pojava u zraku, pratiti dugoročne trendove i poboljšanja koja proizlaze iz nacionalnih i zajedničkih mjera te osigurati da se te informacije stave na raspolaganje javnosti;
- održavati kakvoću okolnoga zraka tamo gdje je dobra, a u drugim je slučajevima poboljšati;
- promicati povećanu suradnju među država članica na smanjivanju onečišćenja zraka.

Ciljevi su definirani za skup reguliranih onečišćujućih tvari (PM10 i PM2,5, dušikov dioksid, dušikovi oksidi, sumporov dioksid, benzen, ugljikov monoksid, ozon, benzo(a)piren i teški metali Pb, As, Ni, Cd).
Direktivom se propisuju: odgovornosti, uspostavljanje zona i aglomeracija, procjena kakvoće zraka u odnosu na SO2, NO2, NOx, lebdeće čestice, olovo, benzen i CO (način procjene, kriteriji procjene, točke uzorkovanja, referentne metode mjerenja), upravljanje kakvoćom zraka (zahtjevi kada su razine niže od graničnih vrijednosti, granične vrijednosti i pragovi upozorenja za zaštitu zdravlja ljudi, kritične razine, ciljano smanjenje izloženosti PM2,5 na nacionalnoj razini za zaštitu zdravlja ljudi, ciljna vrijednost i granična vrijednost PM2,5 za zaštitu zdravlja ljudi, zahtjevi u zonama i aglomeracijama gdje koncentracije ozona prekoračuju ciljne vrijednosti i dugoročne ciljeve, zahtjevi u zonama i aglomeracijama gdje koncentracije ozona zadovoljavaju dugoročne ciljeve, mjere potrebne u slučaju prekoračenja pragova obavješćivanja ili upozorenja, onečišćenja iz prirodnih izvora, prekoračenja koja s emogu pripisati zimskom posipavanju cesta pijeskom ili solju, odgoda krajnjih rokova za postizanje sukladnsoti i iznimke od obveze primjene određenih graničnih vrijednosti), planovi za kakvoću zraka (kratkoročni akcijski planovi, prekogranično onečišćenje zraka), podaci i izvješćivanje (obavješćivanje javnosti, prijenos podataka i izvješćivanje, provedbene mjere), odbor, te prijelazne i završne odredbe.

Granične vrijednosti za zaštitu zdravlja ljudi dane su u tablici 6. te za PM2,5 u tablicama 7., 8., 9. i 10.

Tablica 6. Granične vrijednosti za zaštitu zdravlja ljudi

Razdoblje mjerenja prosjeka	Granična vrijednost	Granica tolerancije	Datum do kojeg treba postići graničnu vrijednost
Sumporov dioksid			
Jedan sat	350 μg/m^3, ne smije se prekoračiti više od 24 puta u kalendarskoj godini	150 μg/m^3 (43 %)	- (1)
Jedan dan	125 μg/m^3, ne smije se prekoračiti više od 3 puta u kalendarskoj godini	Nema	- (1)
Dušikov dioksid			
Jedan sat	200 μg/m^3, ne smije se prekoračiti više od 18 puta u kalendarskoj godini	50 % na datum 19. srpnja 1999., s tim da se 1. siječnja 2001. i svakih 12 mjeseci nakon toga smanjuje za jednake godišnje postotke, kako bi se do 1. siječnja 2010. dostiglo 0 %	1. siječnja 2010.
Kalendarska godina	40 μg/m^3	50 % na datum 19. srpnja 1999., s tim da se 1. siječnja 2001. i svakih 12 mjeseci nakon toga smanjuje za jednake godišnje postotke, kako bi se do 1. siječnja 2010. dostiglo 0 %	1. siječnja 2010.
Benzen			
Kalendarska godina	5 μg/m^3	5 μg/m^3 (100 %) na datum 13. prosinca 2000., s tim da se 1. siječnja 2006. i svakih 12 mjeseci nakon toga smanjuje za 1 μg/m^3, kako bi se do 1. siječnja 2010. dostiglo 0 %	1. siječnja 2010.

Tablica 6. nastavak

Razdoblje mjerenja prosjeka	Granična vrijednost	Granica tolerancije	Datum do kojeg treba postići graničnu vrijednost
Ugljični monoksid			
najviša dnevna osmosatna srednja vrijednost(2)	10 mg/m^3	60 %	- (1)
Olovo			
Kalendarska godina	0,5 µg/m^3 (3)	100 %	- (1)
PM_{10}			
Jedan dan	50 µg/m^3, ne smije se prekoračiti više od 35 puta u kalendarskoj godini	50 %	- (1)
Kalendarska godina	40 µg/m^3	20 %	- (1)

(1) Već na snazi od 1. siječnja 2005.

Tablica 7. Ciljna vrijednost za PM2,5

Razdoblje mjerenja prosjeka	Ciljna vrijednost	Datum do kojeg treba postići ciljnu vrijednost
Kalendarska godina	25 µg/m^3	1. siječnja 2010.

Tablica 8. Granična vrijednost za PM2,5

Razdoblje mjerenja prosjeka	Granična vrijednost	Granica tolerancije	Datum do kojeg treba postići graničnu vrijednost
1. STUPANJ			
Kalendarska godina	25 µg/m^3	20 % na datum 11. lipnja 2008., s tim da se sljedećeg 1. siječnja i svakih 12 mjeseci nakon toga, smanjuje za jednake godišnje postotke, kako bi se do 1. siječnja 2015. dostiglo 0 %	1. siječnja 2015.
2. STUPANJ(1)			
Kalendarska godina	20 µg/m^3		1. siječnja 2020.

Tablica 9. Ciljano smanjenje izloženosti na nacionalnoj razini za PM2,5

Ciljano smanjenje izloženosti u odnosu na pokazatelja prosječne izloženosti AEI za 2010. godinu		**Godina do koje treba ostvariti ciljano smanjenje izloženosti**
Početna koncentracija u µg/m^3	**Ciljano smanjenje u postotku**	**2020.**
< 8,5 = 8,5	0 %	
> 8,5 - < 13	10 %	
= 13 - < 18	15 %	
= 18 - < 22	20 %	
≥ 22	Sve odgovarajuće mjere za dostizanje 18 µg/m^3	

Tablica 10. Obveza koja se odnosi na koncentraciju izloženosti PM2,5

Obveza koja se odnosi na koncentraciju izloženosti	**Godina do koje treba postići vrijednost određenu obvezom**
20 µg/m^3	2015.

Pred Ministarstvom zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva, koje izrađuje nacrte propisa, je nova zadaća, a to je prijenos direktive u hrvatsko zakonodavstvo.

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.

Franić, Z.[1], Galjanić, S.[2] i Križanec, D.[2]

AKREDITACIJA LABORATORIJA I CILJEVI KVALITETE NA PODRUČJU ZAŠTITE ZRAKA

Sažetak: *Učinkovita interakcija tehničkog zakonodavstva, mjeriteljstva, standardizacije i akreditacije unutar sustava infrastrukture kvalitete preduvjet je ostvarivanja sigurnosti proizvoda i usluga te zaštite ljudi i okoliša. U radu je prikazana važnost infrastrukture kvalitete, na nacionalnoj i međunarodnoj razini za monitoring kvalitete zraka te zaštitu zraka i općenito okoliša s posebnim naglaskom na akreditaciju. Prikazano je stanje akreditacije laboratorija koji se bave ispitivanjem kvalitete zraka.*

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

LABORATORY ACCREDITATION AND QUALITY OBJECTIVES IN AIR PROTECTION

Abstract: *Efficient interaction of technical legislation, metrology, standardization and accreditation within the system of quality infrastructure is precondition for assurance of safety of goods and services well as protection of humans and environment. In the paper is presented importance of quality infrastructure on national and international levels while the special interest is paid on accreditation. Situation regarding the accreditation of laboratories in the field of air protection is presented.*

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

[1] Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska cesta 2, pp 291, HR-10000 Zagreb, Hrvatska, E-mail: franic@imi.hr

[2] Hrvatska akreditacijska agencija, Ulica grada Vukovara 78, HR-10000 Zagreb, Hrvatska, E-mail: slobodan.galjanic@akreditacija.hr i dragica.krizanec@akreditacija.hr

UVOD

Suvremeni globalizacijski procesi svjetskog gospodarstva gotovo se isključivo zasnivaju na infrastrukturi kvalitete. Dobra infrastruktura kvalitete uvjet je napretka gospodarstva te otvaranja novih radnih mjesta, a onda i ostvarivanja većeg društvenog blagostanja. Pokazalo se da društvene zajednice, odnosno države, s učinkovitim javnim strukturama, posebice onim koje se odnose na infrastrukturu kvalitete, u međunarodnim odnosima bolje artikuliraju i promiču svoje interese. Posljedično, uspostavljanje uvjeta za što bolju interakciju tehničkog zakonodavstva (tehnički propisi), mjeriteljstva, standardizacije i akreditacije unutar sustava infrastrukture kvalitete jest osnovni zadatak svake učinkovite zakonodavne i izvršne vlasti s ciljem osiguravanja sigurnosti proizvoda i usluga, zaštite okoliša te, 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, kao formalno priznavanje određenih kompetencija, npr. osposobljenosti laboratorija da obavlja neka ispitivanja. Akreditaciju dodjeljuje nezavisno akreditacijsko tijelo, koje i samo mora svoju osposobljenost dokazati vlastitom akreditacijom. U Republici Hrvatskoj takvo akreditacijsko tijelo jest Hrvatska akreditacijska agencija – HAA.

Glavne karakteristike akreditacije jesu:

- priznavanje tehničke kompetencije,
- specifično područje akreditacije,
- ocjenjuje se osoblje, vještine i znanje, oprema i provedba postupaka ispitivanja,
- ocjenu vode tehnički visokokompetentni ocjenitelji,
- 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 u pravilu dobrovoljno područje i svaki subjekt sam procjenjuje hoće li mu to donijeti neku tržišnu prednost.

Sve je raširenija praksa da zahtjev za akreditacijom uđe u neki zakonski akt (dakle u zakonima uređeno područje) kao dokaz stručne i tehničke osposobljenosti ispitnih ili umjernih laboratorija. Posljedično, akreditacijska tijela surađuju s tijelima državne uprave ocjenjujući osposobljenost različitih laboratorija, certifikacijskih i inspekcijskih tijela za potrebe provedbe različitih propisa. To se ocjenjivanje odnosi na propise kojima su preuzete direktive tzv. novoga pristupa za sigurnost industrijskih proizvoda kao i na propise iz područja sigurnosti hrane, zaštite od buke, praćenja kakvoće zraka i sl.

CILJEVI KVALITETE NA PODRUČJU ZAŠTITE ZRAKA

Na području zaštite zraka ciljevi kvalitete proizlaze iz dva ključna dokumenta:

– Nacionalne strategije zaštite okoliša koju je usvojio Hrvatski sabor 25. siječnja 2002., i
– Zakona o zaštiti zraka iz 2004. godine (NN 178/2004) uz njegove izmjene i dopune iz 2008. godine (NN 60/2008).

U Nacionalnoj strategiji zaštite okoliša stoji da Republika Hrvatska mora:

– uskladiti postojeću legislativu s EU i prema preuzetim međunarodnim obvezama,
– smanjiti emisije štetnih tvari u skladu s postojećom legislativom (osobito smanjenje emisije iz prometa) i
– revidirati i nadograditi sustav praćenja (motrenja) emisija i kakvoće zraka.

U skladu s Nacionalnom strategijom zaštite okoliša, a kako stoji u Zakonu o zaštiti zraka, u cilju zaštite i poboljšanja kakvoće zraka nužno je:

– utvrđivanje i ostvarivanje mjera u području zaštite i poboljšanja kakvoće zraka kako bi se izbjegle, spriječile ili smanjile štetne posljedice po ljudsko zdravlje, kakvoću življenja i okoliš u cjelini,
– očuvanje kakvoće zraka ako je zrak čist ili neznatno onečišćen te njezino poboljšavanje u slučajevima onečišćenosti,
– sprječavanje i smanjivanje onečišćivanja koja utječu na oštećivanje ozonskog sloja i promjenu klime,
– uspostaviti, održavati i unaprjeđivati cjeloviti sustav upravljanja kakvoćom zraka na teritoriju Države,
– procjenjivanje i pribavljanje odgovarajućih podataka o kakvoći zraka na temelju standardiziranih metoda i mjerila i osiguravanje njihove dostupnosti javnosti,
– izvršenje obveza preuzetih međunarodnim ugovorima i sporazumima kojih je Država strankom te sudjelovanje u međunarodnoj suradnji u području zaštite i poboljšanja kakvoće zraka.

PREGLED AKTIVNOSTI U HAA VEZAN UZ POSTUPKE AKREDITACIJE LABORATORIJA ZA ISPITIVANJE ZRAKA

Na temelju Zakona o zaštiti zraka Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva donijelo je u srpnju 2006. godine Pravilnik o izdavanju dozvole ili suglasnosti za obavljanje djelatnosti praćenja kakvoće zraka i praćenja emisija u zrak iz stacionarnih izvora. U Pravilniku su navedeni uvjeti za izdavanje dozvole pravnim osobama koje obavljaju djelatnost praćenja kakvoće zraka i praćenja emisije u zrak iz stacionarnih izvora. Jedan od uvjeta je stručno-tehnička osposobljenost laboratorija prema zahtjevima norme HRN EN ISO/IEC 17025.

Prva ocjenjivanja laboratorija provedena su u okviru projekta CARDS 2004 „Razvoj nacionalnog mjeriteljstva, normizacije, ocjene sukladnosti i sustava akreditacije“, s ocjeniteljima i ekspertima iz Poljske i Slovenije, a paralelno se provodila i edukacija domaćih ocjenitelja, u suradnji sa slovenskom akreditacijskom agencijom. U prosincu 2008. godine u HAA održan je prvi sastanak radne skupine “ Laboratoriji za ispitivanje zraka” čiji Poslovnik o radu obuhvaća:

– izradu dokumenata (pravila, uputa) kao pomoć ocjeniteljima i laboratorijima za implementaciju pojedinih odredba (zahtjeva) HRN EN ISO/IEC 17025, HRS CEN/TS 15675, HRN EN 15259 i drugih normi u vezi s ispitivanjima u području kvalitete zraka,
– sudjelovanje u izradi kvalifikacijskih kriterija i programa izobrazbe ocjenitelja,

– informiranje i sudjelovanje u programima međulaboratorijskih ispitivanja prema međunarodno priznatim kriterijima (ISO Guide 43, dokumenti ILAC, EA),
– organiziranje zajedničkih ocjenjivanja uz sudjelovanje domaćih i stranih ocjenitelja,
– praćenje rada tehničkog odbora HZN/TO 146 i
– praćenje propisa iz područja zaštite zraka.

Temeljem odluke EA (*European Cooperation for Accreditation*) donesene na generalnoj skupštini 2008. godine, akreditacijsko tijelo u ocjeni laboratorija za emisije prema zahtjevima HRN EN ISO/IEC 17025 mora koristiti i dokument CEN/TS 15675 koji tehničkim specifikacijama nadopunjuje zahtjeve norme EN ISO/IEC 17025.
Navedena specifikacija prihvaćena je u Hrvatskom zavodu za norme (HZN) u prosincu 2008. godine kao HRN CEN/TS 15675, a Odbor za izobrazbu u HAA je već proveo, u okviru CARDS 2004 projekta, jednodnevni seminar pod naslovom „*Requirements of CEN/TS 15675*".
Struktura specifikacije slijedi strukturu norme, međutim pojedini tehnički zahtjevi su prilagođeni specifičnom području za emisije onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora i tako slijedi:

5. Tehnički zahtjevi
  5.2 Osoblje(Dodatak B-kriteriji za osoblje koje provodi mjerenje emisije-osposobljenost osoblja-ključni aspekt)
  5.3 Uvjeti smještaja i okoliša (EN 15259 - zahtjevi za sigurnost i korektno izvođenje mjerenja)
  5.4 Ispitne metode i validacija
    5.4.5 Validacija metoda (CEN/TS 14739 - specificira proces validacije)
    5.4.6 Procjena mjerne nesigurnosti (EN ISO 14956, EN ISO 20988 - upute za procjenu mjerne nesigurnosti)
  5.5 Oprema - sigurno rukovanje i transport, provjera ispravnosti i funkcionalnosti prije ispitivanja, dano u aneksu E
  5.7 Uzorkovanje
    Mjerenje emisije sastoji se od planiranja, uzorkovanja, analize i izvještaja rezultata (EN 15259)

PREGLED STANJA POSTUPAKA LABORATORIJA ZA ISPITIVNJE ZRAKA

U Tablici 1 prikazan je pregled stanja postupaka koji se vode u HAA vezano uz laboratorije koji se bave ispitivanjem emisija i imisija u zrak.

Tablica 1. pregled stanja postupaka koji se vode u HAA vezano uz laboratorije koji se bave ispitivanjem emisija i imisija u zrak

Broj prijavljenih laboratorija			**Broj ocjenjenih laboratorija**			**Broj akreditiranih laboratorija**			**Broj laboratorija koji čekaju odluku**		
E	E/I	I	E	E/I	I	E	E/I	I	E	E/I	I
14	**3**	**4**	**10**	**1**	**3**	**2**	**0**	**3**	**3**	**1**	**0**

E - emisije; I - imisije; E/I - emisije i imisije. Podaci se odnose na stanje dana 2009-07-01.

Iz tablice je vidljivo da je od prijavljenih laboratorija (21) do sada akreditirano oko 25%. Kako bi se navedeni podaci stavili u perspektivu, valja napomenuti da je HAA je do početka srpnja 2009. godine izdala ukupno 145 akreditacija.

OSIGURAVANJE KVALITETE PRAĆENJA KAKVOĆE ZRAKA

Važan zahtjev norme HRN EN ISO/IEC 17025:2007 jest osiguravanje kvalitete ispitivanja odnosno ispitnih rezultata. Osiguravanje kvalitete u djelatnostima vezanim uz praćenja kakvoće zraka i upravljanje kvalitetom zraka kroz program nacionalnog monitoringa najuže je povezano 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.

Također, pri tome je važno dostatnu pažnju posvetiti izražavanju mjerne nesigurnosti provedenih mjerenja odnosno ispitivanja.

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. norme 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. norme 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).

ZAKLJUČAK

U Republici Hrvatskoj 5 laboratorija koji se bavi problematikom zaštite imaju 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 one koji se odnose na zaštitu zraka.

U postupku dodjele ovlaštenja za rad različitih laboratorija u zakonima propisanim područjima, uključujući i one 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

Comitée Européen de Normalisation (CEN). CEN/TS 15675 Air quality - Measurement of stationary source emissions - Guidelines for the elaboration of standardised methods. CEN, 2007

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 29. lipnja 2009) na adresi: <http://www.ilac.org/ilacarrangement.html>

Narodne novine – Međunarodni ugovori. Zakon o potvrđivanju sporazuma o stabilizaciji i pridruživanju između Republike Hrvatske i europskih zajednica i njihovih država članica. NN 14/2001. Zagreb: Narodne novine.

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

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. Nacionalna strategija zaštite okoliša. NN 46/2002. Zagreb: Narodne novine.

Narodne novine. Zakon o zaštiti zraka. NN 178/2004. Zagreb: Narodne novine.

DD CEN/TS 15675:2007: Air quality. Measurement of stationary source emissions. Application of EN ISO/IEC 17025:2005 to periodic measurements

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.

Longhurst J.W.S, Beattie C.I., Chatterton T.J., Hayes E.T., Leksmono N.S. and Woodfield. N.K. Local air quality management as a risk management process: Assessing, managing and remediating the risk of exceeding an air quality objective in Great Britain. Environment International 32, 934–947: 2006.

Narodne novine. Zakon o zaštiti okoliša. NN 110/2007. Zagreb: Narodne novine.

Narodne novine. Zakon o izmjenama i dopunama Zakona o zaštiti zraka. NN 60/2008. Zagreb: Narodne novine.

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

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.

CAPPA

Valić, F.[1]

AZBEST – JUČER, DANAS, SUTRA*

Sažetak: *Prikazan je pregled vrsta azbestnih vlakana, njihovih svojstava koja negativno djeluju na zdravlje, uključujući dimenzije i bioperzistenciju, štetne zdravstvene učinke, te povijest svjetskog zakonodavstva koje je dovelo do zabrane svih vrsta azbesta u Europskoj Uniji, koja je upravo stupila na snagu. Dan je i pregled studija niza međunarodnih organizacija o toksikologiji azbesta i stavova najvažnijih međunarodnih organizacija prema uporabi azbesta. Glavna je pozornost usmjerena na probleme koji unose nesigurnost u današnje kvantitativne ocjene rizika od azbestnih vlakana: 1. Jednaka opasnost od svih vrsta azbesta?; 2. Učinci vlakana "s pragom izloženosti" ili "bez praga izloženosti"?; 3. Pogreške ocjenjivanja razina izloženosti azbestu u prošlosti; 4. Nesigurnost i nespecifičnost modela ocjenjivanja rizika. Raspravlja se o najnovijoj situaciji u vezi s Roterdamskom konvencijom, te o najnovijim promjenama graničnih vrijednosti praktički svih vrsta azbestnih vlakana.*

Ključne riječi: *Amfiboli, krizotil, bioperzistencija, ocjenjivanje rizika, granične vrijednosti*

ASBESTOS – YESTERDAY, TODAY, TOMORROW*

Abstract: *The paper gives a review of asbestos fibres, their most important properties, including dimensions and biopersistence, adverse health effects, and history of world legislations which brought about the ban of all types of asbestos in the European Union (EU) which has recently been inacted. A review is also given of the main relevant toxicological studies of some international organizations and their approach to the asbestos problem. The main focus is on unresolved issues which introduce uncertainties into the quantitative risk assessments: 1. Are all asbestos types equally hazardous? 2. Are the health effects threshold or nonthreshold effects? 3. Errors in estimates of past exposures; 4. Uncertainties and unspecifities of risk assessment models. The latest development regarding the application of the Rotterdam Convention and the most recent alterations of the threshold levels of asbestos fibres in the air are discussed in the paper.*

Keywords: *amphiboles, chrysotile, biopersistence, risk assessment, threshold values*

---

[1] Škola narodnog zdravlja "Andrija Štampar", Medicinski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, HRVATSKA

* Glavni dijelovi ove publikacije dio su pozvanog uvodnog izlaganja na sastanku Zrak 2009 u Zadru.

* The author has been invited to present parts of this paper as one of the introductory presentations at the Meeting Air2009 in Zadar, Croatia.

UVOD

Organizatori ovog sastanka su zatražili da prezentiram jedno od uvodnih izlaganja i to o povijesti uporabe azbesta, o zamjeni tog tehnološki vrlo dragocjenog materijala i o današnjoj odnosno sutrašnjoj situaciji u vezi s azbestom u svijetu, a dakako i u našoj zemlji. Posebno bih trebao naglasiti aktivnosti nekoliko međunarodnih organizacija kao što su Svjetska zdravstvena organizacija (SZO), Međunarodna organizacija rada (MOR), neke istaknute američke organizacije te Europska Unija (EU).

VRSTE AZBESTA

Azbest je ime dano skupini vlaknatih minerala koji se pojavljuju u zemljinoj kori. Dvije su osnovne skupine azbesta: serpentini i amfiboli. Jedina vrsta azbesta u skupini serpentina koja je bila dugo u komercijalnoj uporabi je krizotil (bijeli azbest). Krizotil je pokrivao više od 90% ukupne svjetske uporabe. Glavne komercijalno važne vrste azbesta amfibolne skupine bili su krokidolit odnosno krocidolit (plavi azbest) i amozit (smeđi azbest) te antofilit koji se upotrebljavao jedino u Finskoj. Iz tih se materijala izrađivalo tisuće korisnih proizvoda od kojih neke nije ni danas lako potpuno zamijeniti.

SVOJSTVA VLAKANA AZBESTA I ZDRAVSTVENI UČINCI

Vlakna azbesta odlikuju se visokom otpornošću na rastezanje, fleksibilnošću i trajnošću te otporom provođenju topline i zvuka. Nisu zapaljiva i nisu kemijski reaktivna.
Krizotil. Visoka otpornost na vlak, visoka savitljivost, dobra predivost, otpornost na alkalije, ali slabija otpornost na kisele medije
Amozit. Visoka otpornost na toplinu i savitljivost, ali manja otpornost na jake kiseline i lužine; manja savitljivost od krizotila i krocidolita; manja predivost od krizotila.
Krocidolit. Najjači od svih azbestnih vlakana; visoka savitljivost i otpornost na kiseline.
Tridesetih godina 20. stoljeća počelo se uočavati da vlakna azbesta, ako se udišu, mogu uzrokovati vrlo teške bolesti – azbestozu, rak pluća i neizbježno smrtonosan mezoteliom pleure (poplućnice) pa i peritoneuma (potrbušnice). U to rano vrijeme te se bolesti smatralo isključivo profesionalnima, ali 80-tih godina prošloga stoljeća javljaju se sumnje da ta vlakna mogu ugroziti i opću populaciju. Objavljene su matematičkim modelima izračunate prognoze tisuća smrti od mezotelioma u SAD-u, nekim europskim zemljama i na Novom Zelandu (Peto et al, 1981; Peto et al, 1999; Kjellstrom i Smartt, 2000; Bourdes et al, 2000; Banaei et al, 2000; Coggon, 1999). Kako u to vrijeme nije bio poznat nijedan drugi uzročnik mezotelioma, sve se te smrti pripisalo djelovanju azbesta, mada to nikada nije bilo definitivno dokazano. Kao posljedica došlo je do tendencije zabrane uporabe azbesta. Time je postalo prioritetom poznavanje toksičnosti odnosno karcinogenosti vlakana koja bi azbest mogla zamijeniti.

PROIZVODNJA

Dvadesetipet zemalja u svijetu eksploatiralo je sirovi azbest, a više od 100 zemalja izrađivalo proizvode koji sadrže azbest. Svjetska je proizvodnja dosegla preko 5 milijuna tona godišnje, ali je od 1970-tih postepeno opadala (Landrigan *et al*, 1999).

Tablica 1. Proizvodi u kojima se može naći azbesta

Proizvodi	Uporaba
Ploče i cijevi od azbest-cementa	Opskrba vodom i kanalizacijske cijevi Ravne i valovite ploče velikog formata Fasadne i krovne ploče malog formata Materijal za zaštitu od požara Kemijski tankovi Električni prekidači
Frikcijski proizvodi	Obloge za automobilske spojke Obloge za kočnice Industrijski frikcijski materijali
Azbestni papiri i kartoni	Podlošci za toplinsku izolaciju Izolacija električnih žica Industrijski filtri Sastavni dijelovi malih kućanskih aparata Podne obloge Komponente za pakiranje
Tekstilni azbestni proizvodi	Odjeća za zaštitu od topline i požara Zavjese za zaštitu od požara
Azbestni pusteni proizvodi	Izolacija od buke Podlošci Pločice za stropove i podove
Drugi azbestni proizvodi	Brtvila Boje, premazi i ljepila

GLAVNA SVOJSTVA VLAKANA POVEZANA SA ZDRAVSTVENIM UČINCIMA

Glavna svojstva azbestnih vlakana povezana s incidencijom i težinom bolesti su promjer i duljina vlakna, trajnost u dišnom sustavu (bioperzistencija) i vrsta azbesta. Zdravstveni rizik ovisi i o tehnološkom procesu: ista vrsta azbestnog vlakna može biti povezana s različitim rizicima u različitim industrijama. Na primjer, relativni rizik krizotila za karcinom pluća znatno je veći u tekstilnoj industriji nego u proizvodnji azbest-cementa.
Kako su štetni zdravstveni učinci posljedica udisanja vlakana, logično je da samo vlakna koja su udahnuta i deponirana u dišnom sustavu mogu prouzročiti bolest. Samo vlakna tanja od 3 μm (aerodinamski promjer oko 10 μm) mogu ući u provodne dišne putove. Dulja azbestna vlakna su opasnija od kraćih.

DEPOZICIJA I UKLANJANJE VLAKANA

Samo teško topljiva odnosno netopljiva vlakna deponirana u određenim područjima dišnog sustava i tamo neko vrijeme zadržana mogu uzrokovati fibrogene i karcinogene promjene. Vlakna deponiraju u dišnom sustavu istim mehanizmima kao kompaktne čestice, tj. iner-

cijskom depozicijom, gravitacijskom sedimentacijom i difuzijom. Međutim, vlakna dodatno deponiraju i intercepcijom. Do depozicije tim mehanizmom dolazi kada jedan od krajeva vlakna nošena strujnicom zraka dotakne bilo koju površinu u dišnom sustavu, uključujući i nosne dlačice. Vjerojatnost depozicije intercepcijom veća je za dulja vlakna, jer je u tom slučaju i veća vjerojatnost da će kraj vlakna dotaći površinu koju centar vlakna ne bi dotakao.

Netopljiva se vlakna iz dišnog sustava uklanjaju istim mehanizmima kao kompaktne čestice, tj. filtracijom, mukocilijarnim transportom i fagocitiranjem. Pri tome međutim, treba naglasiti da se kratka vlakna (<5 μm) učinkovito uklanjaju iz pluća fagocitiranjem, dok dulje vlakno pojedini makrofag ne može fagocitirati.

TEŠKO TOPLJIVA VLAKNA

Četiri su glavne skupine takvih vlakana, kako je prikazano u tablici 2 (Valić, 2004).

Tablica 2. Teško topljiva/netopljiva vlakna

Prirodna mineralna vlakna	Umjetna mineralna vlakna	Sintetska organska vlakna	Vlakna vegetabilnog podrijetla
– azbest (krizotil, amozit, krocidolit) – erionit – volastonit – atapulgit – sepiolit	– staklena – mineralna (šljakna, kamena) – keramička – ugljena/grafitna – fosfatna	– poliamidi (najlon, perlon, kevlar) – poliolefini (ulstron, meraklon) – poliesteri (dakron, diolen, tergal, terilen, trevira) – poliuretan (likra) – poliakrilonitril (akrilon, orlon, leakril) – politetrafluoroetilen (teflon) – polivinil alkohol	– celulozna

Azbest je prvo vlakno učinci kojega su izazvali znatnu zabrinutost. U klasifikaciji karcinogena Međunarodne agencije za istraživanje raka (IARC) svrstan je u skupinu definitivnih humanih karcinogena (IARC 1). Glavni učinci azbestnih vlakana – fibroza, karcinom bronha i mezoteliom pleure/peritoneuma izazvali su takvu zabrinutost da je primjena azbesta u mnogim državama danas već potpuno zabranjena. Među tim zemljama je i Europska Unija (EU) koja je 1999. godine donijela direktivu o donošenju obvezatne odluke o potpunom isključivanju azbesta u zemljama članicama najkasnije do 2005. godine. Do 15. travnja 2006. godine trebalo je uskladiti odgovarajuća nacionalna provedbena zakonodavstva (EU Commission Directive, 1999).

AZBESTNA VLAKNA U PITKOJ VODI I HRANI

Nema konzistentnog pokazatelja veze između unošenja azbesta pitkom vodom i/ili hranom i nastajanja karcinoma ni u istraživanjima na životinjama niti u epidemiološkim istraživanjima na ljudima (tablica 3).

Tablica 3. Zaključci nekih međunarodnih organizacija o zdravstvenim učincima azbesta u vodi za piće (EHC 53, 1986; EHC 203, 1998)

Godina	Organizacija	Zaključak
1986.	Međunarodni program za sigurnost od kemijskih tvari (IPCS)	"Do sada provedena istraživanja dala su malo uvjerljivih dokaza povezanosti između azbesta u javnoj vodoopskrbi i nastajanja raka".
1987.	Međunarodna agencija za istraživanje raka (IARC)	"Nema jasne povezanosti azbestnih vlakana u vodi za piće s porastom raka"
1995.	Komisija Europske zajednice (CEC)	"Što se tiče azbesta Znanstveni odbor za hranu CEC i SZO su zaključili da nema dovoljno znanstvenih dokaza koji bi ukazali da progutani azbest može uzrokovati štetne zdravstvene učinke u zahvaćenoj populaciji"..''Zbog toga azbest nije naveden u Direktivi Savjeta CEC koja se odnosi na kakvoću vode namijenjene ljudskoj uporabi ili u novom prijedlogu Komisije u vezi s tim problemom".
1996.	SZO	"Iako je azbest poznati inhalacijski karcinogen za ljude, raspoložive epidemiološke studije ne podupiru hipotezu da je povećani rizik od raka povezan s unošenjem azbesta u organizam vodom za piće. Štaviše, u opsežnim studijama o ishrani životinja azbest nije konzistentno povećavao incidenciju tumora u gastrointestinalnom traktu. Stoga nema konzistentnog uvjerljivog dokaza da je oralno unešeni azbest opasan za zdravlje i zaključeno je da nije potrebno odrediti graničnu vrijednost za azbest u vodi za piće". Opaska: Azbest je naveden među kemijskim tvarima koje nemaju zdravstveno značenje u koncentracijama koje se normalno nalaze i vodi za piće.

U eksperimentalnim studijama rabilo se visoke doze azbesta – čak do 250 mg/tjedan ili 1% azbesta u hrani (u jednoj studiji čak 10%!). Doza od 250 mg/tjedan bila bi ekvivalentna 70 puta većoj količini od one unošene vodom u studiji s najjače onečišćenom vodom za piće, a doza od 1% azbesta u hrani praktički milijun puta. Treba naglasiti da ni u jednoj od tih studija nije nađen definirani odnos doze i odgovora. U epidemiološkim studijama

nije ustanovljen definirani odnos između incidencije ili mortaliteta od raka gastrointestinalnog trakta i razine azbesta u pitkoj vodi u 15 studija provedenih na populacijama Sjeverne Amerike od kojih je u nekim koncentracija azbestnih vlakana bila i do 200 milijuna vlakana/L vode (EHC 53, 1986).

IZLOŽENOST AZBESTU U ZGRADAMA

U znatnom broju zgrada analiziralo se razinu ekspozicije azbestnim vlaknima stanovnika, nadglednika u kućama i radnika na održavanju. U tablici 4. su rezultati određivanja koncentracija azbestnih vlakana u ambijentalnom gradskom zraku i javnim zgradama, prikazani u *Environmental Health Criteria Documents*, EHC 53 i 203).

Tablica 4. Srednje koncentracije azbesta u različitim okolinama

Razdoblje	Okolina	Zemlja	Koncentracija azbestnih vlakana (f/mL)
Prije 1985.	Ambijentalni gradski zrak	Austrija, Kanada, Njemačka, Južna Afrika, SAD	<0,0001-0,01
Nakon 1985.	Ambijentalni gradski zrak	Kanada, Italija, Japan, Slovačka, Švicarska, UK, SAD	0,0001-0,02
Prije 1985.	Javne zgrade	Kanada, Njemačka	<0,01
Nakon 1985.	Javne zgrade	Belgija, Kanada, Slovačka, UK, SAD	0,00005-0,0045

Samo 0,67% vlakana u unutarnjem zraku bilo je duže od 5 μm.
Izvor: sažeto iz podataka prikazanih u EHC br. 53 i 203

Koncentracije azbestnih vlakana u zgradama mjerene u Kanadi i Njemačkoj bile su do najviše 0,01 f/mL (EHC 53, 1986), a novije srednje vrijednosti rezultata dobivenih iz Belgije, Kanade, Slovačke, UK i SAD bile su između 0,00005 i 0,0045 f/mL (EHC 203, 1998). U publikaciji Instituta za zdravstvene učinke SAD (HEI, 1991), koja iznosi ekstenzivnu analizu literature o azbestu u javnim, komercijalnim i stambenim zgradama, nalaze se srednje vrijednosti za azbest u školskim zgradama 0,00038-0,00051 f/mL, a posebno srednje vrijednosti za 171 školu, 10 stambenih zgrada i 50 javnih i komercijalnih zgrada 0,00011, ispod granice detekcije i 0,00006 f/mL.
Glavne preporuke IPCS skupine eksperata za smanjenje azbesta u zgradama (IPCS/WHO, 1989) bile su:

– Uporabu štrcanog azbesta i izolacijski materijal niske specifične težine treba svuda u svijetu izbjegavati.
– Treba inspekcijom identificirati prisutnost krhkog materijala koji sadrži azbest i u situacijama u kojima emisija vlakana može biti značajni rizik treba provesti inkapsuliranje.
– Uklanjanje materijala koji sadrži azbest treba poduzimati samo ako nema zadovoljavajuće alternative.

NEKA NERAZJAŠNJENA PITANJA U VEZI S AZBESTNIM VLAKNIMA

Do danas je ostalo još nekoliko nerazriješenih pitanja u vezi s azbestnim vlaknima:

1. Jesu li sve vrste azbesta jednako opasne za zdravlje?

Najveći broj autora, pa i državnih odnosno međunarodnih administracija, uvijek su smatrali da je krizotil manje opasan od amfibola. Manjina se s time ne slaže. Posebno se s time ne slažu američke državne agencije EPA (Agencija za zaštitu okoliša) i OSHA (Administracija za sigurnost i zdravlje) i međunarodno nevladino udruženje Ramazzini Society. Autor ovoga izlaganja navodi niz indikacija u korist tzv. 'krizotilne' hipoteze ("karcinogeni rizik za čovjeka postaje prihvatljiv pri dovoljno niskoj razini izloženosti čistom krizotilu") i 'amfibolne' hipoteze ("pri niskim razinama izloženosti krizotilu postoji karcinogeni rizik samo uz istodobnu prisutnost amfibola").
Već 1977. godine je skupina eksperata Komisije europskih zajednica (CEC) zaključila da se rizik od mezotelioma smanjuje od krocidolita preko amozita do krizotila (CEC, 1977). Jedna konzultacija SZO o granicama profesionalne ekspozicije (WHO, 1989) zaključuje: "Studije na ljudima ukazuju na manji rizik karcinoma pluća od izloženosti krizotilu nego krocidolitu ili amozitu. Pleuralni mezoteliomi su bili posljedica ekspozicije svim vrstama azbestnih vlakana, ali studije na ljudima pokazuju mnogo niži rizik u ekspoziciji krizotilu nego krocidolitu ili amozitu. Peritonejski mezoteliom može biti posljedica ekspozicije krocidolitu i amozitu, ali vjerojatno ne krizotilu". Radna skupina koju sam vodio u Rimu o smanjenju azbesta u okolišu (IPCS/WHO, 1989) zaključuje: "U svakoj situaciji prednost treba dati kontroliranju onečišćenja zraka amfibolnim azbestnim vlaknima (krocidolit, amozit, tremolit)". I u zadnjoj evaluaciji SZO 1998. godine (EHC 203, 1998) složili smo se s prethodnom evaluacijom iz 1986. (EHC 53, 1986) da je "rizik od mezotelioma u osoba izloženih krizotilu manji od rizika uz ekspoziciju krocidolitu ili amozitu". Ima međutim i znanstvenika i administratora koji se ne slažu s ocjenom o značajnoj razlici u opasnosti između ekspozicija različitim vrstama azbesta. To se odražava u različitim pristupima u donošenju graničnih vrijednosti. Jasno je da granična vrijednost za amfibole mora biti niža nego za krizotil ako je rizik od ekspozicije prvom viši (tablica 6). Tablica pokazuje te razlike u nizu država članica EU, kako ih je prikazala Komisija Europskih zajednica (CEC, 1996). Dok su granice ekspozicije više za krizotil nego za druge vrste azbesta u Belgiji, Francuskoj, Grčkoj, Italiji, Nizozemskoj, Španjolskoj, Vel. Britaniji pa i u EU, nema te razlike u Austriji, Danskoj, Finskoj ili Njemačkoj. Prestižna američka ustanova *American Conference of Governmental Industrial Hygienists* (ACGIH) je također različito ocijenila krizotil i amfibole (ACGIH, 1996). Međutim, OSHA (OSHA, 1994) ne prihvaća taj pristup baš kao i EPA koja je pokušala zabraniti sve tipove azbesta (tablica 5).

Tablica 5. Granične vrijednosti (f/mL) za profesionalnu ekspoziciju azbestu

Izvor	Krizotil	Amozit	Krocidolit
Hrvatska (1992/93) (NN, 1992/93)	2	1	0,5
SZO (1989)	1	<1	<1
ACGIH (1995/96)	2	0,5	0,2
EPA (1989)	zabrana	zabrana	zabrana
OSHA (1994)	0,1	0,1	0,1

Tablica 6. Granične vrijednosti (f/mL) za profesionalnu ekspoziciju krizotilu u usporedbi s drugim vrstama azbesta (CEC, 1996)

Država	Krizotil	Druge vrsta azbesta
Austrija	0,15	0,15
Danska	0,3	0,3
Finska	0,3	0,3
Njemačka	0,15	0,15
Belgija	0,5	0,15
Francuska	0,3	0,1
Grčka	1,0	0,5
Holandija	0,3	0,1
Italija	0,6	0,2
Španjolska	0,6	0,3
Velika Britanija	0,5	0,2
Europska zajednica	0,6	0,3

Pod utjecajem OSHA-e ACGIH je u svoju listu graničnih vrijednosti od 2001. godine uvrstio za sve tipove azbesta granicu 0,1 f/mL.
Tablica 7. pokazuje nekonzistentni pristup EPA-e u vezi karcinogenog potencijala različitih azbestnih vlakana. K_L pokazuje karcinogeni potencijal ekspozicije azbestnim karcinogenima; K_L je ocijenjeno povećanje rizika od jednogodišnje ekspozicije jediničnoj koncentraciji od 1 f/mL. Vrijednosti iz tablice 7 jasno pokazuju da je karcinogeni rizik daleko najniži u ekspoziciji samo krizotilu s jednom iznimkom krizotila u proizvodnji tekstila. Ekspozicija samo amozitnim vlaknima uzrokuje znatno veći rizik kao što je to i s kombiniranom ekspozicijom amfibolima i krizotilu.

2. Jesu li zdravstveni učinci azbestnih vlakana učinci s pragom izloženosti (*threshold effects*) ili učinci bez praga (*non-threshold effects*)?

Što se tiče praga izloženosti u vezi s azbestnim vlaknima, posebno s obzirom na karcinogene učinke, jednaka je dilema kao i u slučaju drugih karcinogena. Dok neki autori smatraju da se karcinogeneza u osnovi također vlada prema zakonima toksikologije te da i za njih postoji prag, tj. razina izloženosti ispod koje neće doći do karcinogenih učinaka, drugi smatraju da za karcinogene općenito nema praga te da i najniža razina izloženosti može dovesti do karcinogenih učinaka. Prema novijem razvoju sve se više prihvaća da u slučaju epigenetskih karcinogena treba prihvatiti postojanje praga, a u slučaju genotoksičnih vjerojatno ne (Valić, 2000a). U pitanju djelovanja pojedinih vrsta azbesta danas se često pretpostavlja da jedino za krizotil možda postoji prag, u najmanju ruku praktički prag izloženosti. To znači da postoje tako niske izloženosti čistom krizotilu ispod kojih se

Tablica 7. Vagane geometrijske sredine koeficijenata K_L *

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

*Modificirane vrijednosti EPA-e (US EPA, 1986)

ni eksperimentalno niti epidemiološki ne može utvrditi karcinogeno djelovanje ekspozicije. Autor se ovoga pregleda u nizu publikacija kritički osvrnuo na danas priznate modele prognoze učinaka azbesta dokazujući u različitim kombinacijama da su pogreške predviđanja tih modela nekoliko redova veličina te da se uz njihovu uporabu mogu dobiti granične vrijednosti koje se u praksi uopće ne mogu realizirati (Valić, 1991).

Sve azbestom uzrokovane bolesti ovise o dozi: što je viša koncentracija i trajanje ekspozicije, to će biti viša prevalencija bolesti i mortalitet. Međutim, oblik krivulje doza-odgovor uz niske doze, tipične za ekspoziciju opće populacije, nije poznat. Mišljenja se razilaze o tome je li odnos doza-odgovor u području niskih doza linearan ili ne. Praktički je nemoguće mjeriti učinke tako niskih doza bilo epidemiološki, bilo eksperimentalno. Zato se u kvantitativnim ocjenama rizika upotrebljavaju matematičke ekstrapolacije na niske doze koje nose pogreške nekoliko redova veličine. U nekoliko sam publikacija kritizirao takve ekstrapolacije već 1988. (Valić, 1988) i opet 1991. (Valić, 1991) i 1993. (Valić, 1993). Ekstrapolacija najčešće upotrebljavanim linearnim odnosom u ishodište koordinata znači da nema praga izloženosti, tj. da i najniža ekspozicija azbestu može uzrokovati rizik od bolesti i smrti. Drugi, međutim, vjeruju da postoji ekspozicija barem krizotilu ispod koje neće biti patoloških učinaka ili da će učinci biti tako rijetki da ne mogu biti epidemiološki otkriveni. Kako se negativne učinke ne može dokazati u praktičkim ocjenama rizika, pitanje ostaje nerazjašnjeno.

Jedna ekspertna skupina CEC je zaključila (CEC, 1977): "Nemoguće je doći do pouzdane kvantitativne ocjene rizika od malignoma u općoj populaciji. Možda postoji razina izloženosti (već postignuta o upćoj populaciji) gdje je rizik zanemarljivo malen".
Evaluacija IPCS/WHO u 1986. (EHC 53, 1986) bila je: "U općoj se populaciji rizik od mezotelioma i plućnog karcinoma ne može pouzdano kvantificirati, ali je vjerojatno tako nizak da ga se ne može otkriti. Pušenje je važan etiološki faktor u nastajanju karcinoma pluća u općoj populaciji. Rizik za azbestozu je praktički nula".
U zadnjoj IPCS/WHO evaluaciji vlakana (EHC 203, 1998) se tvrdi da za karcinogeni rizik od krizotila prag izloženosti nije bio utvrđen.Gotovo se svi slažu da za amfibole nema praga. Još postoji neslaganje o tome postoji li prag ili u najmanju ruku praktički prag za krizotil. Studije su limitirane na samo dvije industrijske kohorte s relativno čistom ekspozicijom krizotilnim vlaknima. Te studije uključuju rudare u rudnicima Quebeca (McDonald *et al*, 1993; Liddell, 1994; Gibbs *et al*, 1994; McDonald i McDonald, 1997; McDonald *et al*, 1997; Liddell *et al*, 1997; McDonald, 2001; McDonald i McDonald, 1996) i tekstilne radnike u Južnoj Karolini (Dement i Wallingword, 1990; Dement *et al*, 1994; Dement i Brown, 1994; Stayner *et al*, 1997). Tablica 8. pokazuje standardizirani mortalitet od karcinoma pluća u rudara Quebeca u razdoblju 1976.-1988.(Liddell, 1994) u odnosu na izloženost do dobi od 55 godina i standardizirani mortalitet od karcinoma pluća u tekstilnih radnika zaposlenih u Južnoj Karolini između 1940. i 1990. (Dement i Brown, 1994).

Tablica 8. Mortalitet od karcinoma pluća u odnosu na kumulativnu ekspoziciju (Liddell, 1994; Dement i Brown, 1994)

Rudari			**Tekstilni radnici**		
Izloženost f/ml x god.	**Smrti Op/Oč**	**Stand. mortalitet**	**Izloženost f/ml x god.**	**Smrti Op/Oč**	**Stand. mortalitet**
<10	36/31,4	1,14	<1,4	7/7,6	0,92
10<33	28/25,3	1,11	1,4-2,7	4/5,5	0,73
33<99	33/31,3	1,05			
99<198	39/24,4	1,60	2,7-6,9	15/62	2,4
198<330	26/22,8	1,14	6,9-27,0	10/5,1	1,96
330<660	32/28,3	1,13	27-110	16/5,2	3,08
660<990	20/7,3	1,15	110-274	18/2,2	8,18
			>274	2/02	10,00
990<1320	16/10,7	1,50			
1320<3300	42/25,4	1,65			
>3300	22/7,2	3,04			

Op – opaženo; Oč – očekivano

Nema indikacije trenda u standardiziranom mortalitetu u 7 najnižih kategorija izloženosti u rudara (<10-<990 f/mL x god.). Standardizirani mortalitet bio je povišen u 3 najviše

razine, tj. uz kumulativnu izloženost >990 f/mL x god. Potpuno različiti su rezultati dobiveni u tekstilnih radnika u Južnoj Karolini. Nađen je konzistentni porast rizika od karcinoma pluća s povećanom kumulativnom ekspozicijom u svim kategorijama kumulativne ekspozicije >2,7 f/mL x god. Uspoređujući jako visoki koeficijent smjera od 0,021 po f/mL x god. u tekstilnih radnika s vrlo niskim koeficijentom od 0,0005 po f/mL x god. u rudara Quebeca, autori analize zadnjeg odgovora (Stayner *et al*, 1997) pripisuju ovu veliku razliku višoj proporciji karcinogenih dugih vlakana u proizvodnji tekstila. Na temelju rezultata koji su dobiveni u radnika Quebeca, autori (Liddell, 1994; McDonald i McDonald,1997; McDonald, 2001) su zaključili da krizotil nije bio uzrok karcinoma pluća osim uz vrlo visoke razine izloženosti iznad 25-30 f/mL, što je znatno više od današnjih ekspozicija i uz vrlo slabe uvjete. Može li nalaz da nije bilo trenda u standardiziranom mortalitetu u 7 kategorija rudara najnižih ekspozicija biti uzet kao temelj za zaključak da postoji praktički prag za krizotil? (Gibbs, Valić, Browne, 1994).

Situacija s mezoteliomima je drugačija. Standardni mortaliteti u određenom broju zemalja pokazivali su značajni porast. Rezultati nekih evaluacija izazvali su paniku. Britanske (Peto, 1999; Coggon, 1999), francuske (Banaei, 2000), one iz SAD (Collegium Ramazzini, 1995; Carbone, Rizzo i Pass, 2000) te iz Novog Zelanda (Kjellstrom i Smartt, 2000) predvidjele su u budućim tisućljećima tisuće smrti od mezotelioma godišnje. Smatralo se da je znatna proporcija dijagnosticiranih mezotelioma posljedica ekspozicije azbestnim vlaknima bez objektivnog dokaza za to i bez diferenciranja vrsta vlakana. Upozoravalo se i na činjenicu da su opisani i drugi uzročnici mezotelioma pri čemu treba posebno upozoriti na moguću ulogu virusa majmuna SV 40 koji po nekim navodima može uzrokovati mezoteliom i u ljudi koji nisu izloženi azbestu.

Kako je razdoblje latencije za razvoj mezotelioma između 30 i 50 godina, to znači da su smrti od mezotelioma posljedica izloženosti smjesama krizotila i amfibola u dalekoj prošlosti, kada su razine ekspozicije bile neprispodobivo više nego što su to današnje. Nemoguće je evaluirati bi li današnje, znatno niže, ekspozicije čistom krizotilu uzrokovale slične posljedice.

3. Nesigurnosti procjenjivanja rizika
Pogreške u ocjeni azbestnih ekspozicija u prošlosti

Tehnike mjerenja ekspozicije u prošlosti nisu specificirale azbestna vlakna nego su rabile gravimetrijske koncentracije ukupnih čestica u zraku (izražene u mg/m^3) ili, kasnije, brojčane koncentracije čestica (ne vlakana) izražene u milijunima čestica u kubnoj stopi zraka (mppcf). Dakle, metode u dalekoj prošlosti određivale su sve čestice u zraku od kojih su vlakna bila samo manjinska frakcija. Kako se zbog duge latencije moralo uzeti u obzir ekspozicije iz daleke prošlosti, autori su pretvarali te koncentracije u koncentracije kasnije definiranih vlakana rabeći niz matematičkih konverzija. Te su se konverzije temeljile na sumnjivim pretpostavkama i aproksimacijama i uključivale su pogreške nekoliko redova veličina u povijesne matematičke ocjene ekspozicije vlaknima. Već sam davno upozorio da su kvantitativna ocjenjivanja rizika u prošlosti, a posebno ekstrapolacije na niske doze za predviđanje mortaliteta ili morbiditeta u populacijama koje su bile eksponirane daleko nižim razinama, vrlo nesigurna.

Kao primjer, pogreške jedne takve konverzije prikazujem u tablici 9.

Tablica 9. Primjer pogrešaka pri preračunavanju gravimetrijski izraženih koncentracija azbestnih vlakana (10 ng/mL) u koncentracije izražene kao broj vlakana u mililitru (f/mL) (Pott, 1978)

Promjer (μm)	Duljina (μm)	f/mL
2,0	40	32
1,0	10	500
0,25	5	16.000
0,03	0,63	8,200.000

Tablica pokazuje da zrak s koncentracijom azbestnih vlakana 10 ng/mL može sadržavati 32 f/mL, ako je promjer 2,0 μm i duljina 40 μm, dok može sadržavati 8,200.000 f/mL vlakana promjera 0,03 μm i duljine 0,63 μm. Pogreške u konverziji težinskih koncentracija ukupnih čestica nepoznate raspodjele veličina u brojčane koncentracije vlakana definirane frakcije po veličini tako su velike da dobiveni rezultati postaju besmisleni.

Nesigurnosti i nespecifičnosti modela

U tablici 10. prikazane su ocjene rizika od letaliteta uzrokovanog mezoteliomima pri koncentraciji azbestnih vlakana 0,0004 f/mL za ispitanike u dobi od 73 godine. Ocjene su izračunate poznatom jednadžbom NRC/NAS (*National Research Council of the US National Academy of Sciences*) $L = C (konc.) (dob)^K$, pri čemu L označava prekomjerni broj smrti na milijun stanovnika, a C i K su koeficijenti dobiveni iz epidemioloških studija. Tablica pokazuje da je broj izračunatih prekomjernih smrti bio 0,2-60.000 na milijun stanovnika, dajući 300.000 kao izračunati odnos između najnižeg i najvišeg broja smrti na milijun stanovnika, što čini takvo ocjenjivanje rizika besmislenim.

Tablica 10. Ocjene rizika od smrti uzrokovanih mezoteliomom u sedam studija jednadžbom $L = C(0,0004) (73)^K$ – (NRC/NAS, 1984)

C	K						
	2,6	3,0	3,2	3,5	3,8	4,0	5,0
$0,85 \times 10^{-8}$	0,2	1,3	3,0	11	41	97	7.000
$2,53 \times 10^{-8}$	0,7	4	9	34	120	290	21.000
$7,22 \times 10^{-8}$	2	11	26	96	350	820	60.000

Neprihvatljivost praktičke aplikacije nekih procjena rizika

Već davno sam ukazao na implikacije i praktičke neprihvatljivosti rezultata nekih od poznatih objavljenih rizika od azbesta (Valić,1988; Valić, 1993). Tablica 11. pokazuje moja izračunavanja graničnih vrijednosti za azbest u zraku na temelju takvih ocjena rizika. Na jednom sastanku eksperata SZO predložen je ocijenjeni rizik za pušače (mezoteliom 12×10^{-5}, rak pluća 16×10^{-5} kao gornje granice broja očekivanih smrti na 100.000 stanovnika) uz srednju koncentraciju azbestnih vlakana u zraku 500 f/m^3. Uzimajući 1 x

10^{-5} kao prihvatljivi rizik [prihvatljivi rizik iz Smjernica za kakvoću vode SZO (WHO, 1984)], izračunata je MDK 18 f/m^3. Uz ocijenjeni rizik od 13,5 x 10^{-5} za nepušače i isti prihvatljivi rizik (1 x 10^{-5}) dobiveni MDK je 37 f/m^3. Uzimajući u obzir prevladavajuće koncentracije koje se nalaze u zraku seoskih područja bez specifičnih izvora azbesta (do 100 f/m^3) (IPCS/WHO, 1986), te granične vrijednosti ukazuju da bi u područjima bez ikakvih specifičnih emisija azbesta bilo potrebno gotovo šesterostruko smanjenje sadašnjih razina azbesta, što je praktički nemoguće realizirati.

Tablica 11. Ocijenjeni rizik od ekspozicije azbestu pri koncentraciji od 500 f/m^3 i izračunate granične vrijednosti uz pretpostavljeni prihvatljivi rizik od 1 x 10^{-5}

Sastanak eksperata SZO (WHO, 1986)	*Rizik (pušači)*: 12 x 10^{-5} (mezoteliom) + 16 x 10^{-5} (rak pluća) = 28 x 10^{-5} MDK uz prihvatljivi rizik 1 x 10^{-5}: 500/28 ~ **18 f/m^3** *Rizik (nepušači):* 12 x 10^{-5} (mezoteliomi) + 1,5 x 10^{-5} (rak pluća) ~ 13,5 x 10^{-5} MDK uz prihvatljivi rizik 1 x 10^{-5} : 500/13,5 ~ **37 f/m^3**
Smjernice za kakvoću zraka (WHO, 1987)	*Rizik (30% pušača):* 1 x 10^{-4} (mezoteliomi) + 1 x 10^{-5} (rak pluća) ~ 11 x 10^{-5} MDK uz prihvatljivi rizik 1 x 10^{-5}: 500/11 ~ **45 f/m^3**

Najčešće izmjerene koncentracije azbesta: u seoskim područjima <100 f/m^3; u gradskim područjima <100-10.000 f/m^3

IMA LI UPORABA BILO KOJE VRSTE AZBESTA BUDUĆNOST?

Kao što je spomenuto, već davne 1986. godine MOR je preporučio prestanak uporabe krocidolita, dok je 1989. godine jedna ekspertna skupina SZO (WHO,1989) preporučila zabranu uporabe krocidolita i amozita. Uzimajući to u obzir, kao i još tada široko rasprostranjenu uporabu krizotila u svijetu, od IPCS/SZO je zatraženo da posebno ocijeni učinke krizotilnog azbesta uzimajući u obzir eksperimentalne i epidemiološke podatke, ali uz ekspoziciju manje ili više čistom krizotilu odnosno u najmanju ruku krizotilu sa što manje primjese amfibola. S time u vezi sazvali smo sastanak 41 znanstvenika s objavljenim priznatim radovima o toj problematici (Gibbs, Valić, Browne, 1994). Nakon toga, 1998. godine objavljena je četvrta međunarodna evaluacija SZO/IPCS o vlaknima, u kojoj smo uzimajući u obzir i podatke iz detaljnog izvještaja o prije spomenutom sastanku, analizirali 483 do tada objavljene svjetske publikacije o svojstvima i učincima vlakana krizotila. Navodim glavne zaključci naše evaluacije (WHO/IPCS, 1998):

"Potvrđuje se ocjena prve IPCS/SZO evaluacije vlakana azbesta da je rizik od mezotelioma u ekspoziciji krizotilu manji nego u ekspoziciji krocidolitu ili amozitu. Visoke nekontrolirane miješane ekspozicije krizotilu i amfibolima uzrokovale su znatan broj bolesti i smrti. Postoji dosta definirani odnos ekspozicije i učinka za fibrozu, karcinom pluća i mezoteliome.

Azbestoza nastaje nakon produljene ekspozicije razinama 5-20 f/mL. Što se tiče raka pluća, postoji interakcija između pušenja i krizotila koja je viša od aditivne, a niža od multiplikativne. Koeficijent smjera linearnog odnosa doze i učinka znatno se razlikuje pri

raznim tehnološkim procesima. Uz ekspoziciju krizotilnim vlaknima izrazito je najviši rizik pri proizvodnji krizotilnog tekstila (koeficijenti 0,01-0,03), dok su mnogo manji u proizvodnji krizotilnog cementa (koeficijenti 0,0003-0,0006) i pri rudarenju krizotila (koeficijenti 0,0006-0,0017). Proporcija broja smrti koje se mogu pripisati mezoteliomima varira pri rudarenju i proizvodnji od 0% do 0,8%. Kako komercijalni krizotil često sadržava vlaknasti amfibol tremolit, postavljena je hipoteza da je za mezoteliom pretežno odgovoran tremolit.

Značajna razlika između učinaka vlakana krizotila i amfibola temelj je uvođenja "krizotilne hipoteze" i "amfibolne hipoteze". Po prvoj, rizik postaje prihvatljiv uz dovoljno nisku ekspoziciju krizotilu, a po drugoj, karcinogeni rizik pri niskim koncentracijama krizotila postoji samo ako su prisutni i amfiboli. Skupina znanstvenika koju vodi C. McDonald tvrdi da je karcinogeni rizik ekspozicije komercijalnom krizotilu uz današnje razine ekspozicije zanemarivo malen, a da je preostali rizik od amfibola tremolita koji se pojavljuje kao onečišćenje krizotila. Oni u svojoj kohorti od preko 11.000 rudara krizotila iz Quebeca opisuju 25 slučaja mezotelioma među rudarima u regiji Thetford Mines, a samo 8 iz velikog rudnika u gradu Asbestos. Proporcija tremolita u krizotilu bila je tri puta viša u prvoj nego u drugoj regiji. U regiji u kojoj je sadržaj tremolita bio tri puta viši našli su značajno povišene prevalencija mezotelioma i karcinoma pluća. U rudnicima u kojima je sadržaj tremolita bio tri puta niži našli su malo ili uopće nisu našli povišeni rizik. Daleko viša bioperzistencija tremolita u usporedbi s krizotilom je za njih još jedan dodatni razlog da interpretiraju svoje nalaze kao uzrokovane tremolitom. Međutim, skupina iz bolnice Mount Sinai (Landrigan *et al*, 1999) se s tom interpretacijom ne slaže, jer su u određenom broju osoba s mezoteliomom u plućima otkrili samo krizotilna vlakna. Kontroverza se nastavlja.

Zaključeno je da nije nedvojbeno utvrđen prag za karcinogeni rizik; zato treba krizotil zamijeniti u slučajevima kada postoje manje opasni zamjenski materijali. Posebno su opasni mrvljivi materijali visokog potencijala oslobađanja vlakana koji se često rabe u građevinarstvu".

POVIJEST ZAKONODAVSTVA

EPA je već 1989. godine donijela odluku o zabrani uporabe bilo koje vrste azbesta u SAD (EPA, 1989). Međutim, 1991. jedan od apelacijskih sudova SAD-a poništio je tu odluku s obrazloženjem da EPA nije analizirala druge mogućnosti da postigne prihvatljivu razinu rizika, a posebno da nije ocijenila rizike koji bi nastali uvođenjem predloženih zamjenskih materijala od kojih su neki karcinogeni (*Corrosion proof fittings v*. EPA, 1991). To se posebno odnosilo na zabranu azbest-cementnih cijevi za opskrbu vodom i odvodnju i na materijale za automobilske kočnice i spojke.

Komisija Europskih zajednica donijela je 1991. godine odluku o zabrani uporabe svih amfibola i određenih skupina proizvoda krizotila dopuštajući, međutim, uporabu tada najvažnijih proizvoda koji sadržavaju krizotil – azbest- cement, frikcijske materijale i izolacijske materijale specifične težine veće od 1 g/mL (EU, 1991). U međuvremenu su neke europske države donijele odluku o potpunoj zabrani azbesta. Vlade tih zemalja uspjele su nakon godina političkih sukoba postići da EU prihvati stav o potpunoj zabrani uporabe i krizotila do 2.005/2006. godine (EU, 1999). Dakako da je ta odluka važeća samo za zemlje članice.

Odluka američkog Apelacijskog suda protiv zabrane azbesta i odluka EU o zabrani i krizotila dovele su do novih rasprava u kojima se i danas nepomirljivo sukobljavaju dvije skupine svjetskih znanstvenika od kojih jedna smatra da još nema opravdanih razloga za potpunu zabranu krizotila, a druga smatra da bi trebalo donijeti zabranu za sve vrste azbesta koja bi uključila sve zemlje svijeta.
U dvije sam publikacije detaljno analizirao sadašnju situaciju. Navodim rezultate koji dovode do zaključka da za krizotil vjerojatno postoji praktički prag. Međutim, naglašavam da i krizotil može uz određene uvjete izloženosti uzrokovati vrlo teške bolesti pa i smrt, te da ga zbog toga treba zamijeniti materijalima manje toksičnosti odnosno karcinogenosti, ako takvi postoje (Valić, 2002a; Valić, 2002b). Naglašavam da je i u znanstvenom obrazloženju odluke o zabrani krizotila EU (EU, 1999), u ocjeni njezina Znanstvenog odbora navedeno da za sve predložene zamjene – vlakna polivinil alkohola, celuloze i para-aramida (iz skupine poliamida) – postoje indikacije da su također toksične odnosno karcinogene. Time se EU praktički suprotstavlja davnoj preporuci ILO-a "da zamjenu azbesta odnosno proizvoda koji ga sadržavaju, drugim materijalima ili proizvodima, ovlaštena ustanova treba ocijeniti neopasnom ili manje opasnom". U publikacijama objavljenima u svjetskoj literaturi izražava se nepovjerenje između onih koji su za i onih koji su protiv zabrane. Već su se u literaturi pojavile sumnje da su neki znanstveni podatci bili uvjetovani financijskom potporom industrija ili zemalja koje proizvode azbestne proizvode, dok su drugi upozorili na to da su potpunu zabranu podupirale industrije ili zemlje koje proizvode odnosno izvoze zamjenske materijale za azbest. I tu se dilema nastavlja...

ROTTERDAMSKA KONVENCIJA

U rujnu 1998. 165 zemalja je u Rotterdamu donijelo Rotterdamsku konvenciju o postupku pristanka za uključivanje opasnih kemikalija i pesticida u međunarodnu trgovinu (Zakon o potvrđivanju Rotterdamske konvencije o postupku prethodnog pristanka za određene opasne kemikalije i pesticide u međunarodnoj trgovini, 2007). Da bi stupila na snagu Konvenciju je trebalo usvojiti 50 zemalja, koji je uvjet ispunjen u veljači 2004. godine. Konvencijom upravljaju Program Ujedinjenih naroda za okoliš (UNEP) i Organizacija UN za prehranu i poljoprivredu (FAO). Program uključuje postupak "dobrovoljnog prethodnog pristanka" (*Prior Informed Consent,* PIC). UNEP i FAO promoviraju međunarodnu trgovinu tako da zaštićuju zdravlje čovjeka i okoliš od potencijalnih šteta. Vođenje prethodnog pristanka utvrđeno je izmjenjenim Londonskim smjernicama UNEP-a za razmjenu podataka o kemikalijama u međunarodnoj trgovini i Međunarodnim kodeksom ponašanja u raspodjeli i uporabi pesticida FAO. Drugim riječima, Konvencija pokriva pesticide i industrijske kemikalije koje su u zemljama članicama bile zabranjene ili znatno ograničene u svrhu zaštite zdravlja i okoliša. Konvencija ima Konferenciju stranaka kojom rukovode izvršni direktor UNEP-a i glavni direktor FAO-a. Konferencija, među inim, usvaja poslovnik i financijska pravila. Konferencija odlučuje i o izboru kemikalija koje treba podvrgnuti postupku Prethodnog pristanka na temelju prijedloga Odbora za provjeru kemikalija. Konferencija ima i Tajništvo koje dogovara sjednice Konferencije i njenih pomoćnih tijela i pruža im usluge prema potrebi. Tajništvo svakih šest mjeseci dostavlja strankama sinopsis u međuvremenu primljenih prijedloga odnosno novih podataka U prilogu 3. Zakona u kojem je popis kemikalija koje podliježu postupku Prethodnog

pristanka su aktinolit, antofilit, amozit, krocidolit i tremolit, ali nema krizotila, jer prijedlog što su ga dale EU i Čile 2002. godine da ga se uključi u taj popis nije dobio dovoljan broj glasova. Neslužbeno sam dobio informaciju da ni ove godine taj prijedlog na sastanku Konferencije nije usvojen (usmeno priopćenje). To znači da iz naše Liste opasnih kemikalija čiji je promet zabranjen odnosno ograničen (Lista opasnih kemikalija, 2006) od vrsta azbesta nije uključen samo krizotil.
Prema informacijama koje sam dobio od kanadskog Instituta za krizotil (Chrysotile Institute, 2004), potpisnici Rotterdamske konvencije su zatražili SZO da provede znanstvenu ocjenu publikacija o krizotilu, objavljenih nakon zadnjeg EHC 203 o azbestnim vlaknima.

NOVE GRANIČNE VRIJEDNOSTI

U tablici 12. prikazane su maksimalno dopustive koncentracije (MDK) vlakana azbesta iz Pravilnika o MDK štetnih tvari u atmosferi radnih prostorija i prostora i o biološkim graničnim vrijednostima (Pravilnik o MDK, 92/1993) te dopustive koncentracije vlakana azbesta iz novog Pravilnika o graničnim vrijednostima izloženosti opasnim tvarima pri radu i biološkim graničnim vrijednostima (Pravilnik o graničnim vrijednostima, 2009).

Tablica 12. MDK vlakana azbesta 1993. i 2009.

Vrsta azbesta	CAS broj	MDK 1993.(f/mL)	MDK 2009. (f/mL)*
Azbest-aktinolit	77536-66-4	2	0,1
Azbest-antofilit	77536-67-5	0,2	0,1
Azbest-krizotil	12001-29-5	2	0,1
Azbest-krokidolit	12001-28-4	0,2	0,1
Azbest-grunerit (amozit)	12172-73-5	0,5	0,1
Azbest-tremolit	77536-68-6	0,1	0,1

*Te se vrijednosti prema prilogu II. Pravilnika o graničnim vrijednostima izloženosti opasnim tvarima pri radu i biološkim graničnim vrijednostima (NN 12/2009) primjenjuju od 1. siječnja 2011. godine

Europska Unija je desetljećima primjenjivala različite granične vrijednosti za vlakna praktički svake vrste azbesta. Objavila je niz vlastitih publikacija u kojima se naglašavalo razlike u težini zdravstvenih učinaka između pojedinih vrsta azbesta, a posebno između amfibola i krizotila pa i unutar skupine amfibola, što je dakako moralo dovesti do različitih graničnih vrijednosti. U novom pristupu granične su vrijednosti svih azbestnih vlakana bez iznimke jednake – 0,1 f/mL, što je prepisano i u našoj novoj Listi graničnih vrijednosti. Da te drastične promjene u stavu prema učincima vlakana azbesta nisu utemeljene na znanstveno prihvatljivim postulatima nije samo moje mišljenje, izraženo u publikacijama od kojih sam niz citirao i u ovom članku, nego i iskreno izraženo mišljenje Znanstvenog odbora za toksičnost, ekotoksičnost i okoliš EU pri uvođenju zamjenskih vlakana za azbest (SCTEE, 1998a; SCTEE, 1998b; EU Comm Dir, 1999).

ZAKLJUČAK

Teško je danas prognozirati budućnost vlakana azbesta u svijetu. Ako ta vlakna nemaju budućnosti, a potrebe za njima postoje, pozornost treba upraviti prema predloženim "zamjenskim" i "biotopljivim" vlaknima. Kako za prve danas gotovo nema graničnih vrijednosti, treba ih donijeti, kao što treba i normirati metode njihova sakupljanja i mjerenja. Druga, biotopljiva, vlakna se zbog topljivosti ne zadržavaju u dišnom sustavu pa ne izazivaju promjene koje su posljedica perzistencije, tj. dugotrajnog zadržavanja vlakana u dišnom sustavu.

LITERATURA

ACGIH. 1996. Occupational exposure limits 1995/1996. Cincinnati, OH: American Conference of Governmental Industrial Hygienists.

Banaei A, Auvert B, Goldberg M, Gueguen A, Luce D, Goldberg S. 2000. Future trends in mortality of Frenchmen from mesothelioma. *Occup Environ Med*. Vol. 57, pp. 488-94.

Bourdes V, Boffetta P, Pisani P. 2000. Environmental exposure to asbestos and risk of pleural mesothelioma: review and meta-analysis. *Eur J Epidemiol.* Vol. 16, pp. 411-17.

Carbone M, Rizzo P, Pass H. 2000. Simian virus 40: the link with human malignant mesothelioma is well established. *Anticancer Res*. Vol. 20, 875-7.

Chrysotile Institute. 2004. Briefing Note. Rotterdam Convention consultation.

CEC. 1977. Public health risks of exposure to asbestos. Bruxelles: Commission of the European Communities.

CEC. 1996. Communication 426. Bruxelles: Commission of the European Communities.

Coggon D. 1999. Occupational cancer in the United Kingdom. *Environ Health Perspect*. Vol. 107 (suppl.2), pp.239-44.

Collegium Ramazzini. 1995. Updating the epidemiology of asbestos disease. Proceeding Annual Ramazzini Days. *Med Lav*. Vol. 86, 388-500.

Corrosion proof fittings v. EPA. 1991. 1947 F2d 1201 (Fifth Cir)

Dement J M, Wallingford K M. 1990. Comparison of phase contrast and electron microscopic methods for evaluation of occupational asbestos exposures. *Appl Occup Environ Hyg*. Vol 5, 242-7.

Dement J M, Brown D P. 1994. Lung cancer mortality among asbestos textile workers: A review and update. *Ann Occup Hyg*. Vol. 38, 535-32.

Dement J M, Brown D P, Okun A. 1994. Follow-up study of chrysotile asbestos textile workers: cohort mortality and case contro analyses. *Am J Ind Med*. Vol. 26, 431-47.

EHC 53. 1986. Asbestos and other natural mineral fibres. Valić F. responsible officer. Environmental Health Criteria. WHO: Geneva.

EHC 203. 1998. Chrysotile Asbestos. Valić F, responsible officer. Environmental Health Criteria. WHO: Geneva.

EU Commission Directive 91/659/EEC. 1991. Official J L. 363. 31/12/1991, pp. 36-8.

EU Commission Directive 1999/77/EC. 1999. Official J L. 207.06/08, pp 18-20.

EU Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment (SCTEE). 1998a. Position on human health risks from chrysotile. Plenary Meeting. February 1998. Bruxelles. Available from: URL: http://europa.eu.int/comm/ford/fs/sc/sct/out05_en.html

EU Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and Environment (SCTEE). 1998b. Opinion on chrysotile asbestos and candidate substitutes. Plenary Meeting. September 1998. Bruxelles. Available from: URL: http://europa.eu.int/comm/ford/fs/sc/sct/out05_en.html

European Commision, Directorate General III (Industry). 1999. Detailed explanatory note on the background to the EU Commision Directive 1999/77/EC. Available from: URL: http://europa.eu.int/comm/dgo3/directs/dg3c/asbestos/asbdetainote.htm

Gibbs G W, Valić F, Browne K, eds. 1994. Health risks associated with chrysotile asbestos. *Ann Occup Hyg.* Vol. 38, 399-426.

HEI. 1991. Asbestos in Public and Commercial Buildings, Pitsburgh: Health Effects Institute.

IPCS/WHO. 1986. Asbestos and other natural mineral fibres. EHC 53. Valić F, responsible officer. Geneva: World Health Organization.

IPCS/WHO. 1989. Reduction of asbestos in the environments. Valić F, responsible officer. Geneva: Word Health Organization.

IPCS/WHO. 1998. Chrysotile asbestos. EHC 203. Valić F, responsible officer. Geneva: World Health Organization

Kjellstrom T, Smartt P. 2000. Increased mesothelioma incidence in New Zealand: the asbestos cancer epidemic has started. *New Zealand Med J*. Vol. 113, pp 485-90.

Landrigan P J, Nicholson W J, Suzuki Y, Ladou J. 1999. The hazards of chrysotile asbestos: a critical review. *Industrial Health*. Vol. 37(3), pp 271-80.

Liddell F D K. 1994. Cancer mortality in chrysotile mining and milling: exposure-response. *Ann Occup Hyg.* Vol 38, 519-23.

Lista opasnih kemikalija čiji je promet zabranjen odnosno ograničen. NN br. 17, 2006.

McDonald J C, McDonald A D. 1996. The epidemiology of mesothelioma in historical context. *Eur Respir J*. Vol. 9, 1932-42.

McDonald A D, Case B W, Churg A *et al*. 1997. Mesothelioma in Quebec chrysotile miners and millers: epidemiology and etiology. *Ann Occup Hyg*. Vol. 41, 707-19.

McDonald J C, Liddell F D K, Dufresne A, McDonald A D. 1993. The 1891-1920 birth cohort of Quebec chrysotile miners and millers: mortality 1976-1988. *Br J Ind Med*. Vol 50, 1072-81.

McDonald J C, McDonald A D. 1997. Chrysotile, tremolite, and carcinogenicity. *Ann Occup Hyg.* Vol. 41, 699-705.

McDonald J C. 2001. Carcinogenity of fibrous tremolite in workplace and general environments. In: 2001 EPA Asbestos Health Effects Conference. Oakland, KA: available from URL: http://www.epa.gov/swerrims/ahec

National Research Council , US National Academy of Sciences (NRC/NAS). Asbestiform fibres: non-occupational health risks. Washington, DC: National Academy Press, 1984.

OSHA. 1994. Occupational exposure to asbestos; final rule. *Federal Register*. Vol. 59, 40964-41158.

Peto J, Henderson B E, Pike M C. 1981. Trends in mesothelioma incidence and the forecast epidemic due to asbestos exposure during world war II. In *Quantification of occupational cancer. Banbury Report 9,* Peto J and Schneiderman M, eds. Cold Spring Harbor, NY: Cold Spring Harbor Laboratory, pp. 71-72.

Peto J, Decarly A, La Vecchia C, Levi F, Negri E. 1999. The European mesothelioma epidemic. *Br J Cancer.* Vol. 79: pp 566-672.

Pott F. 1978. Some aspects of the dozimetry and of carcinogenic potency of asbestos and other fibrous dusts. *Staub-Reinhalt Luft*. Vol. 38, 486-90.

Pravilnik o maksimalno dopustivim koncentracijama štetnih tvari u atmosferi radnih prostorija i prostora i o biološkim graničnim vrijednostima. 1992/93. NN 92, 2098-111.

Pravilnik o graničnim vrijednostima izloženosti opasnim tvarima pri radu i biološkim graničnim vrijednostima. NN 13, 2009.

Stayner L, Smith R, Bailer J *et al*. 1997. Exposure-response analysis of risk of respiratory-diseases associated with occupational exposure to chrysotile asbestos. *Occup Environ Med*. Vol. 54, 646-52.

US EPA. 1986. Airborne asbestos health assessment update. EPA/600/8-84/003F. Washington, DC: Environmental Protection Agency.

US EPA. 1989. Asbestos manufacture, importation, processing and distribution in commerce, prohibitions. Final Rule. *Federal Register*. Vol. 54/132, 29462-513.

Valić F. 1988. Risk assessment of non-occupational asbestos exposure – can it be done? *Arh Hig rada Toxicol*. Vol. 39, 499-505.

Valić F. 1991. Some health aspects of environmental asbestos exposure. Proceedings of the AIA/NIOSH International Colloquium on Dust Measurement Techniques and Staregy. Budapest: National Institute of Occupational Health/Asbestos International Association, pp. 24-45.

Valić F. 1993. Influence of exposure conversions and activity-specific exposure-response relationships on the chrysotile asbestos risk assessment. In: Gibbs G W, Dunnigan J, Kido M, Higashi T, eds. Health risks from exposure to mineral fibres: an international perspective. North York, NY-Ontario: Captus Press Inc, pp. 129-35.

Valić F. 2000a. Rak i ocjena rizika – kvantitativni pristup. Arh Hig Rada Toksikol. Vol. 51 (supl.) 31-42.

Valić F. 2002b. The asbestos dilemma: I. Assessment of risk. *Arh Hig Rada Toxicol*. Vol. 53, 153-67.

Valić F. 2002c. The asbestos dilemma: II. The ban. Arh Hig Rada Toksikol. Vol. 53, 203-11.

Valić F. 2004. Lebdeća vlakna. *Gospodarstvo i okoliš*. Vol. 66, 53-9.

WHO. 1984. Guidelines for drinking water quality. Geneva: World Health Organization.

WHO. 1989. Occupational exposure limits for asbestos. Geneva: World Health Organization.

WHO/EURO. 1986. Asbestos. Final meeting on air quality guidelines for the European region. Copenhagen: WHO/EURO.

WHO/EURO. 1987. Air quality guidelines for EURO. WHO Regional Publications, European Series No.23. Copenhagen: WHO/EURO.

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.

Zečević, N.[1], Barta, D.[1], Čuzela, D.[2] i Puh, I.[2]

PRIMJENA FILTER VREĆA SA PTFE MEMBRANOM U SPECIJALNO DIZAJNIRANOM CIKLOFILTRU ZA ODVAJANJE KRUTIH ČESTICA PRAŠINE ULJNO-PEĆNIH ČAĐA OD OTPADNIH PROCESNIH PLINOVA

Sažetak: *Prilikom industrijskog procesa proizvodnje uljno-pećne čađe, u zrak se emitiraju otpadni procesni plinovi koji uz plinovite onečišćujuće tvari sadrže i krute čestice prašine uljno-pećnih čađa. Na postrojenju za proizvodnju uljno-pećne čađe Petrokemije d.d. postoji šest ispusta otpadnih procesnih plinova u zrak. Prije svakog ispusta instalirana je procesna oprema za filtriranje otpadnih procesnih plinova. Učinkovitost filtriranja prvenstveno ovisi o konstrukcijskoj izvedbi opreme te odabranoj tehnologiji filtriranja. Blizina naselja, kakvoća zraka kutinskog područja s obzirom na lebdeće čestice PM10 i obveza tvrtke za stalnim unaprjeđenjem stanja okoliša nameću potrebu iznalaženja sve boljih mjera smanjenja emisija krutih čestica prašine uljno-pećnih čađa u zrak. Radi tog razloga dizajnirana je specijalna konstrukcija ciklofiltra za odvajanje krutih čestica prašine uljno-pećnih čađa od otpadnih procesnih plinova uz primjenu filter vreća s PTFE membranom. Specijalna konstrukcija ciklofiltra odnosi se na kombinaciju centrifugalnog taložnika i vrećastog "pulse-jet" filtra. Kombinacijom dviju tehnika odvajanja krutih čestica prašine uljno-pećnih čađa od otpadnih procesnih plinova osigurava se maksimalna učinkovitost filtriranja od 99,9 %. U konstrukcijskom dijelu vrećastog filtra koriste se filter vreće najnovije generacije sa ugrađenim PTFE membranama uz primjenu čišćenja pomoću stlačenog zraka. Tehnologija filtriranja pomoću PTFE membrana osigurava učinkovitost filtriranja od maksimalno 5 mgNm^{-3} krutih čestica prašine uljno-pećnih čađa u pročišćenim izlaznim otpadnim procesnim plinovima. Učinkovitost filtriranja prati se kontinuiranim mjerenjem emisije krutih čestica prašine uljno-pećnih čađa u pročišćenim izlaznim otpadnim procesnim plinovima putem automatskog neekstraktivnog uređaja. Ostvarena tehnologija filtriranja poslužiti će kao osnova za ugradnju filter vreća s PTFE membranom u glavne procesne filtre čime će se osigurati poboljšana zaštita zraka grada Kutine s obzirom na lebdeće čestice PM10.*

Ključne riječi: *uljno-pećna čađa, ciklofilter, PTFE membrana, lebdeće čestice PM10, zrak*

[1] Petrokemija d.d., Profitni centar Proizvodnja čađe, Kutina, HRVATSKA

[2] Tegus d.o.o., Zagreb, Hrvatska

APPLICATION OF PTFE MEMBRANE FILTER BAGS IN SPECIAL DESIGNED CYCLOFILTER FOR SEPARATION OF OIL-FURNACE CARBON BLACK DUST PARTICLES FROM TAIL PROCESS GASSES

Abstract: *During the oil-furnace carbon black industrial production in the air is emitting the tail process gasses which besides of gasses pollutants include oil-furnace carbon black dust particles. In the Carbon black plant production, Petrokemija d.d. there are six exhaust stacks in the air for tail process gasses. Each of them has process equipment for the cleanning tail process gasses. Efficiency of cleanning is mainly depending of equipment construction and technology of cleanning. Vicinity of town, quality of air on region of Kutina regarding to the floating particles PM10 and company responsibility for further improvment of the enviroment try to find even better measure for decreasing the emmision of oil-furnace carbon black dust particles in the air. Due of that it was designed special construction of cyclofilter for separation of oil-furnace carbon black dust particles from tail process gasses by using the PTFE membrane filter bags. Special construction of cyclofilter is designated on combination of centrifugal percipitator and filter. Combination of the last mentioned techniques for separation of oil-furnace carbon black dust particles fom tail gasses it provides 99,9 % efficiency of filtration. In construction part of the filter there are installed the newest generation of PTFE membrane filter bags with the application of jet pulse cleanning. PTFE membrane filter bags technology of filtration provides filtration efficiency for oil-furnace carbon black dust particles in the tail process gasses of maximum 5 mgNm^{-3}. The filtration efficiency is monitoring by the automatic continous measurement of the oil-furnace carbon black dust particles in the tail process gassses with the help of in situ electronic probe. The accomplished filtration technology is the base for the installation of the PTFE membrane filter bags in the main process filters which will be provide the better protection of the air in the town Kutina regarding to the floating particles PM10.*

Keywords: *oil-furnace carbon black, cyclofilter, PTFE membrane, floating particles PM10, air*

UVOD

Industrijskim uljno-pećnim postupkom proizvodnje, čađe nastaju nekompletnim sagorjevanjem plinovitih ili tekućih ugljikovodika. Potrebna energija za nekompletno sagorjevanje ugljikovodične sirovine osigurava se oksidacijom prirodnog plina i jednim dijelom ugljikovodične sirovine predgrijanim zrakom. Nastale čestice uljno-pećne čađe nalaze se u smjesi sa otpadnim procesnim plinovima. Da bi se uljno-pećna čađa iskoristila kao krajnji proizvod, potrebno ju je odvojiti od otpadnih procesnih plinova, povećati nasipnu masu te adekvatnim postupkom prevesti u granulirani oblik.

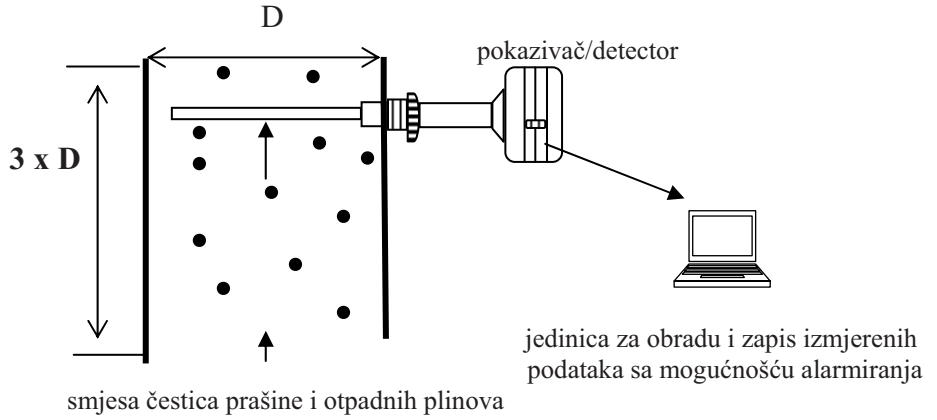
Odvajanje uljno-pećne čađe od otpadnih procesnih plinova provodi se u prvom stupnju putem centrifugalnih taložnika, a nakon toga vrećastim filtrima. Centrifugalni taložnici, odnosno cikloni koriste se kao pred-odvajači ili aglomeracijski cikloni u kojima dolazi do odvajanja najvećeg dijela krutih čestica prašine uljno-pećnih čađa od otpadnih procesnih

plinova. Svrha odvajanja ciklonom postizanje je ograničene aglomeracije krutih čestica prašine uljno-pećnih čađa, odnosno učinkovitije odvajanje u vrećastim filtrima.
Potpuno odvajanje preostalih krutih čestica prašine uljno-pećnih čađa od otpadnih procesnih plinova provodi se pomoću vrećastih filtra. Sustav vrećastog filtra s obzirom na princip čišćenja dijeli se na sustav s protutlakom i "pulse-jet" sustav. Sustav sa protutlakom u fazi čišćenja filter vreća koristi pročišćene otpadne procesne plinove, dok "pulse-jet" sustav koristi stlačeni zrak. Prednost "pulse-jet" filtra veća je specifična površina za filtriranje, tako da u odnosu na filter s protutlakom mogu biti konstruirani manji za isti kapacitet filtriranja. Nedostatak istih je veće mehaničko naprezanje na filter vrećama, odnosno kraći životni vijek[1].
Filter vreće obično su izrađene od staklenih vlakana ili poliesterskog materijala. S obzirom na princip filtriranja filter vreće dijele se na ne-membransku dubinsku filtraciju i membransku površinsku filtraciju. Kod ne-membranske dubinske filtracije koriste se filterski materijali izrađeni od staklenih vlakana ili poliestera površinski obrađene grafitom i silicijem, dok se kod membranske površinske filtracije koristi najnovija tehnika obrade staklenih i poliesterskih vlakana PTFE membranom. Vrijeme života takvih filter vreća je od dvije do pet godina ovisno o procesnim uvjetima rada i masenom sadržaju sumpora u ugljikovodičnoj sirovini. Zaostali sadržaj krutih čestica prašine uljno-pećnih čađa u pročišćenim otpadnim procesnim plinovima varira ovisno o tipu uljno-pećne čađe i primjenjenim filter vrećama. Kod ne-membranske dubinske filtracije postižu se vrijednosti emisija krutih čestica prašine uljno-pećnih čađa u području od 30 do 50 $mgNm^{-3}$, dok se kod membranske površinske filtracije uz primjenu PTFE membrana postižu maksimalne vrijednosti od 5 $mgNm^{-3}$ [2,3].
Kako bi se postigla maksimalna učinkovitost odvajanja krutih čestica prašine uljno-pećnih čađa od otpadnih procesnih plinova, dizajnirana je specijalna konstrukcija ciklofiltra. Specijalna konstrukcija ciklofiltra odnosi se na kombinaciju centrifugalnog taložnika i "pulse-jet" filtra. Kod "pulse-jet" filtra primjenjena je najnovija tehnologija filtriranja pomoću filter vreća izrađenih od poliestera uz primjenu PTFE membrana.

MATERIJALI I METODE

Učinkovitost specijalne konstrukcije ciklofiltra te ugrađenih filter vreća s PTFE membranom automatski se provjerava putem neekstraktivnog uređaja za kontinuirano mjerenje masene koncentracije krutih čestica prašine uljno-pećnih čađa u izlaznim otpadnim procesnim plinovima[4,6,7,8].
Osim toga, kao dodatna provjera učinkovitosti obavljeno je prvo mjerenje masene koncentracije krutih čestica prašine uljno-pećnih čađa ručnom ekstraktivnom izokinetičkom gravimetrijskom metodom[5,6,7,8].
Za automatsko neekstraktivno kontinuirano mjerenje masene koncentracije krutih čestica prašine uljno-pećnih čađa u izlaznim otpadnim procesnim plinovima koristi se elektrodinamički uređaj DT270 – PCME Ltd[9]. Uređaj je opremljen sondom i mikroprocesorom za obradu i zapis izmjerenih podataka te generiranje alarma u slučaju prekoračenja graničnih vrijednosti emisija u zrak. Uređaj radi na principu kontinuiranog međusobnog kontakta krutih čestica prašine uljno-pećnih čađa u izlaznim otpadnim procesnim plinovima i mjerne sonde. Ostvareni kontakt uzrokuje stvaranje prijenosa malog električnog naboja, od-

nosno strujnog signala koji se računalno obrađuje. Baždarenjem uređaja[5] ostvaruje se direktno proporcionalni odnos između generiranog strujnog signala i masene koncentracije krutih čestica prašine uljno-pećnih čađa u izlaznim otpadnim procesnim plinovima. Uređaj je ugrađen u izlazni kanal otpadnih procesnih plinova na udaljenosti od tri promjera od početka izlaznog kanala. Na slici 1. prikazan je princip mjerenja masene koncentracije krutih čestica prašine uljno-pećnih čađa u izlaznim otpadnim procesnim plinovima putem elektrodinamičkog uređaja DT270.



Slika 1. Princip automatskog kontinuiranog neekstraktivnog mjerenja masene koncentracije krutih čestica prašine uljno-pećnih čađa u izlaznim otpadnim procesnim plinovima putem elektrodinamičkog uređaja DT270.

Ekstraktivno ručno izokinetičko gravimetrijsko određivanje masene koncentracije krutih čestica prašine uljno-pećnih čađa u izlaznim otpadnim procesnim plinovima provedeno je pomoću sustava za uzorkovanje krutih čestica Zambeli 6000 Isoplus[4]. Dok je samo određivanje masene koncentracije provedeno laboratorijskom gravimetrijskom metodom.

REZULTATI I DISKUSIJA

Radi specifičnih karakteristika krutih čestica prašine uljno-pećnih čađa prilikom odvajanja od otpadnih procesnih plinova kao što je ljepljenje na stijenke uređaja za odvajanje te vrlo malog stupnja učinkovitog odvajanja, konstrukcija ciklofiltra prilagođena je na način da se postigne 99,9 %-tno odvajanje, odnosno maksimalna izlazna masena koncentracija krutih čestica prašine uljno-pećnih čađa od 5 $mgNm^{-3}$. Da bi se navedeno postiglo dizajniran je ciklofilter koji predstavlja kombinaciju centrifugalnog taložnika i vrećastog "pulse-jet" filtra.

Kod centrifugalnih taložnika krute čestice odvajaju se od smjese otpadnih procesnih plinova putem jake centrifugalne sile. Sastoje se od vertikalnog cilindra sa konusnim dnom, tangencijalnog ulaza u gornjoj zoni te izlaznog dijela za odvojene čestice prašinu u dnu konusa. Ulazna smjesa otpadnih procesnih plinova i krutih čestica prolazi kroz spiralnu putanju oko i prema doljnjem cilindričnom dijelu. Razvijena centrifugalna sila u nastalom

vrtlogu nastoji pomaknuti krute čestice radijalno prema stijenci konusa centrifugalnog taložnika. Nakon toga, krute čestice koje dođu do stijenke konusa talože se prema doljnjem dijelu konusa odakle se prazne zvjezdastim dozatorom. Dakle, centrifugalni taložnik, odnosno ciklon u osnovi je uređaj za odvajanje u kojem se umjesto relativno slabe gravitacijske sile koja djeluje vertikalno koriste jake centrifugalne sile koje djeluju radijalno. Centrifugalna sila F_c kod radijusa ciklona r jednaka je $mv_{\tan}^2/rg_c$.
Omjer centrifugalne sile F_c prema sili gravitacije F_g naziva se faktor odvajanja, a definiran je izrazom:

$$\frac{F_c}{F_g} = \frac{mv_{\tan}^2 / rg_c}{mg / g_c} = \frac{v_{\tan}^2}{rg} \tag{1}$$

m – masa krutih čestica
v_{tan} – tangencijalna brzina krutih čestica prašine
g – gravitacija
g_c – gravitacijski faktor proporcionalnosti

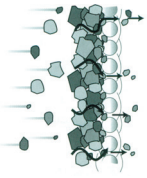
Krute čestice koje ulaze u ciklon radijalno se ubrzavaju. Međutim, sila na krutu česticu nije konstantna radi promjene radijusa r te radi toga što se tangencijalna brzina unutar vrtloga mijenja sa vrijednošću r i sa udaljenošću s obzirom na ulaz. Izračun putanja krutih čestica izuzetno je težak, pa se radi toga učinkovitost ciklona obično pretpostavlja iz empirijskih odnosa. Učinkovitost obaranja ciklona raste sa gustoćom krutih čestica, dok se smanjuje kako temperatura smjese otpadnih procesnih plina raste radi povećanja viskoziteta plina. Učinkovitost je također ovisna i o tangencijalnoj brzini krutih čestica prašine $v_{\tan}$[10].
U slučaju filtracije pomoću filterskog materijala dolazi do uklanjanja krutih čestica iz smjese tekućine ili plina prolaskom iste kroz filtrirajući materijal pri čemu dolazi do taloženja krutih čestica. Smjesa tekućine ili plina i krutih čestica prolazi kroz filterski materijal pomoću razlike tlaka koja se javlja duž materijala. Tijekom procesa filtracije otpori volumnom protoku smjese rastu sa vremenom pri čemu dolazi do začepljenja filterskog materijala. Glavni čimbenici tijekom filtracije su brzina protoka kroz filter te pad tlaka duž radne jedinice. Kako vrijeme prolazi tijekom procesa filtracije, dolazi do pojave smanjene brzine protoka ili do povećanja pada tlaka, odnosno do smanjene učinkovitosti filtriranja. Filtracija se s obzirom na princip filtriranja i čišćenja filterskog materijala može podjeliti na dubinsku ne-membransku filtraciju i površinsku membransku filtraciju.
Kod dubinske ne-membranske filtracije dolazi do stvaranja primarnog "kolača" krutih čestica prašine (početni sloj krutih čestica prašine) na površini filterskog materijala te akumulacije krutih čestica prašine unutar istog. Početni sloj krutih čestica prašine permanentno je uhvaćen unutar tkanine materijala. Na taj način krute čestice prašine postaju sastavni dio filterskog materijala spriječavajući volumni protok te povečavajući pad tlaka duž filterskog materijala.
U slučaju površinske membranske filtracije dolazi do sakupljanja svih krutih čestica prašine na površini filterskog materijala, pri čemu nema potrebe za formiranjem primarnog "kolača". Da bi se izbjeglo stvaranje primarnog "kolača" filterski materijal mora na sebi sadržavti PTFE membranu. PTFE membrana je glatka i mikroporozna pri čemu dopušta izvrsno obrušavanje "kolača" krutih čestica prašine u cilju smanjivanja otpora prolaska

otpadnih procesnih plinova. U usporedbi sa standardnim materijalom, PTFE membrana posjeduje manju permeabilnost što uzrokuje održavanje manjeg pada tlaka te veće volumne protoke otpadnih procesnih plinova.
U procesu filtracije krute čestice najvećim dijelom zadržavaju se na primarnom "kolaču", odnosno PTFE membarni te filterskom materijalu, dok vrlo mali dio izlazi u atmosferu sa pročišćenim otpadnim procesnim plinovima. Ukupni pad tlaka je zbroj pada tlaka na filterskom materijalu te primarnom "kolaču", odnosno PTFE membrani. Ukoliko je p_a ulazni tlak, p_b izlazni tlak i p' tlak na granici između "kolača", odnosno PTFE membrane i filterskog materijala, tada je ukupni pad tlaka Δp jednak:

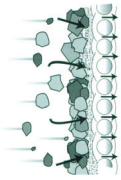
$$\Delta p = p_a - p_b = (p_a - p') + (p' - p_b) = \Delta p_c + \Delta p_m \quad (2)$$

Δp_c – pad tlaka duž "kolača"/PTFE membrane
Δp_m – pad tlak duž filterskog materijala

Dakle, radi karakterističnih svojstava PTFE membrane vrijednost p' znatno je manja u usporedbi sa primarnim "kolačom" krutih čestica prašine što uzrokuje manji ukupni pad tlaka tijekom procesa filtracije, odnosno učinkovitiju filtraciju[10]. Osim toga, radi svojstva glatkoće i mikroporoznosti PTFE membrana sposobna je za filtraciju podmikronskih krutih čestica prašine, što osigurava maksimalnu izlaznu masenu koncentraciju krutih čestica prašine od 5 mgNm^{-3}. Na slici 2. prikazana je razlika između dubinske ne-membranske filtracije sa stvaranjem primarnog "kolača" krutih čestica prašine i površinske membranske filtracije pomoću ugrađene PTFE membrane[2]. Kod površinske membranske filtracije sa PTFE membranom prikazane na slici 2.B. vidljiva je pravilna struktura PTFE membrane koja omogućava veću učinkovitost filtriranja, za razliku od dubinske ne-membranske filtracije gdje otvorena struktura filterskog materijala dopušta krutim česticama prašine i podmikronskim česticama slobodan prolaz.

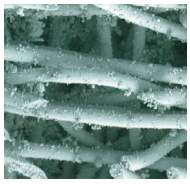


dubinska filtracija

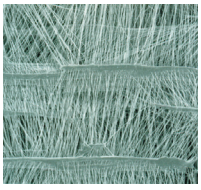


površinska filtracija sa PTFE membranom

A.



dubinska filtracija

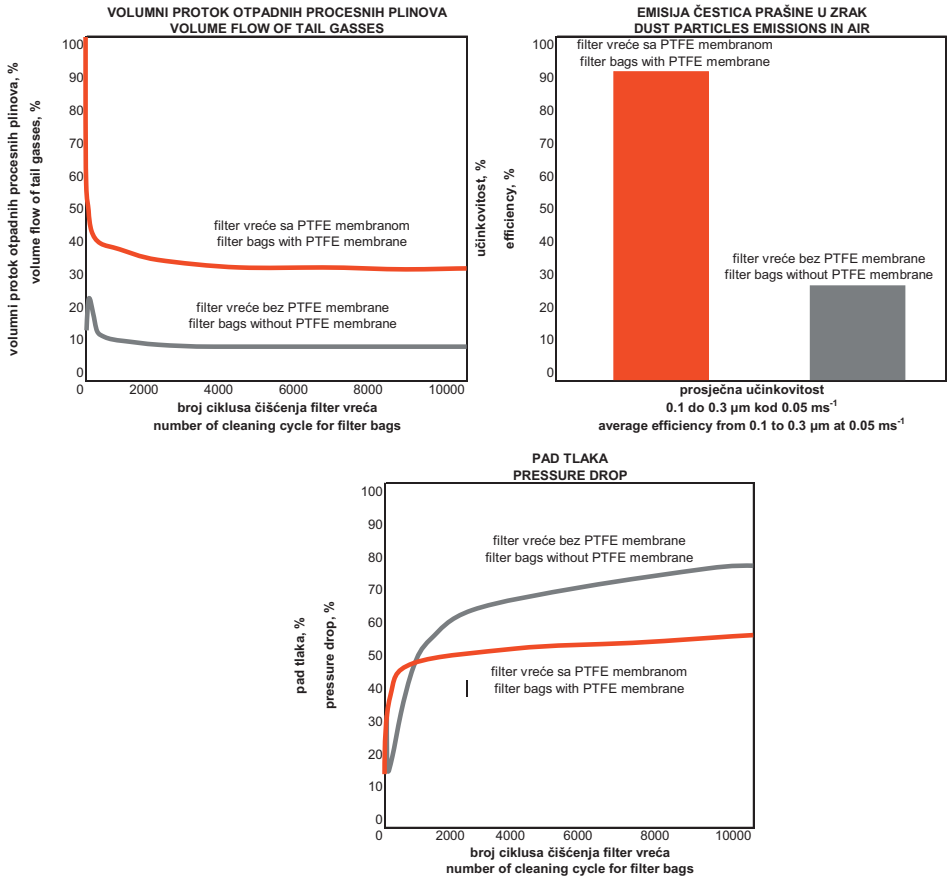


površinska filtracija sa PTFE membranom

B.

Slika 2. Razlika između dubinske filtracije pomoću primarnog "kolača" krutih čestica prašine i površinske filtracije pomoću PTFE membrane (A. shematski prikaz, B. mikroskopski prikaz)[2].

Na slici 3. također je prikazana usporedba između primjene uobičajenog filterskog materijala koji koristi primarni "kolač" krutih čestica prašine i filterskog materijala koji sadrži PTFE membranu. Prikazana je usporedba između volumnog protoka otpadnih procesnih plinova, emisije čestica prašine u zrak i ukupnog pada tlaka[3].
Kombinacija opisana dva principa odvajanja krutih čestica prašine iz smjese otpadnih procesnih plinova poslužila je kao osnova za projektiranje specijalno dizajniranog ciklofiltera.
Namjena specijalno dizajniranog cklofiltera otprašivanje je kritičnih točaka u proizvodnom procesu proizvodnje uljno-pećne čađe kao što su: pužni transporter, pneumatski transport mokre granulacije, fluidizacijski hladnjak, elevator, sitasti separator te sustav pakiranja i otpreme uljno-pećne čađe u granuliranom obliku.



Slika 3. Usporedba uobičajenih filter vreća bez PTFE membrane i filter vreća s PTFE membranom u dijelu volumnog protoka otpadnih procesnih plinova, emisije krutih čestica prašine u zrak i ukupnog pada tlaka[3].

Konstrukcijski dio ciklofiltra u kojem se nalaze filter vreće s PTFE membranom je pravokutnog oblika, dok je dio centrifugalnog taložnika stožastog oblika s dovoljno velikim kutom nagiba kako bi se maksimalno izbjeglo taloženje krutih čestica prašine uljno-pećne čađe. Navedene dva dijela međusobno su spojena prirubničkim spojem sa specijalnom brtvom radi sprječavanja propuštanja u atmosferu. Ulaz smjese otpadnih procesnih plinova i krutih čestica prašine uljno-pećnih čađa tangencijalno je u centrifugalni taložnik. Tangencijalni ulaz konstruiran je na način da se postigne maksimalna ulazna brzina smjese otpadnih procesnih plinova i krutih čestica prašine uljno-pećnih čađa, kako bi se postigla maksimalna učinkovitost odvajanja krutih čestica te rasterećenje dijela vrećastog filtra. Uz navedeni ulaz na središnjem dijelu gdje se nalaze smještene filter vreće s PTFE membranom nalazi se otvor sa slijepom prirubnicom kao eventualni drugi ulaz smjese otpadnih procesnih plinova i krutih čestica prašine uljno-pećnih čađa, ukoliko se u radu pokaže potreba rasterećenja doljnjeg tangencijalnog ulaza. Osim navedenog, doljnji konusni dio centrifugalnog taložnika dodatno je opremljen sa četiri radijalno razmještene mlaznice kroz koje postoji mogućnost upuhivanja stlačenog zraka u točno definiranim vremenskim razmacima, kako bi se dodatno omogućilo čišćenje stijenki konusa od nataložene uljno-pećne čađe u prahu. Neoborena krute čestice prašine uljno-pećnih čađa završavaju u filter vrećama s PTFE membranom, gdje se dešava 99,9 % učinkovito odvajanje otpadnih procesnih plinova od krutih čestica uljno-pećnih čađa. Pročišćeni otpadni procesni plinovi sa maksimalnim masenim sadržajem krutih čestica prašine uljno-pećnih čađa od 5 $mgNm^{-3}$ izlaze kroz dimovod u atmosferu. Sve površine ciklofiltra koje dolaze u kontakt sa otpadnim procesnim plinovima i krutim česticama prašine uljno-pećnih čađa izrađene su od nehrđajućeg čelika AISI 304. Filterske vreće s PTFE membranom instalirane su na žičane košare također izrađene od nehrđajućeg materijala. Čišćenje filterskih vreća s PTFE membranom provodi se impulsom stlačenog zraka iz kolektora putem elektromagnetskih ventila. Upravljanje ciklofiltrom (radom elektromagnetskih ventila) provodi se putem elektronskog mikroprocesorskog programatora. Održavanje radnog tlaka u ciklofiltru, odnosno čišćenje filter vreća s PTFE membranom elektronski mikroprocesorski programator može provoditi na dva načina. Prvi način je upuhivanje stlačenog zraka u točno određenim vremenskim intervalima, dok je drugi način vezan za održavanje zadane vrijednosti ukupne razlike tlaka unutar ciklofiltra.

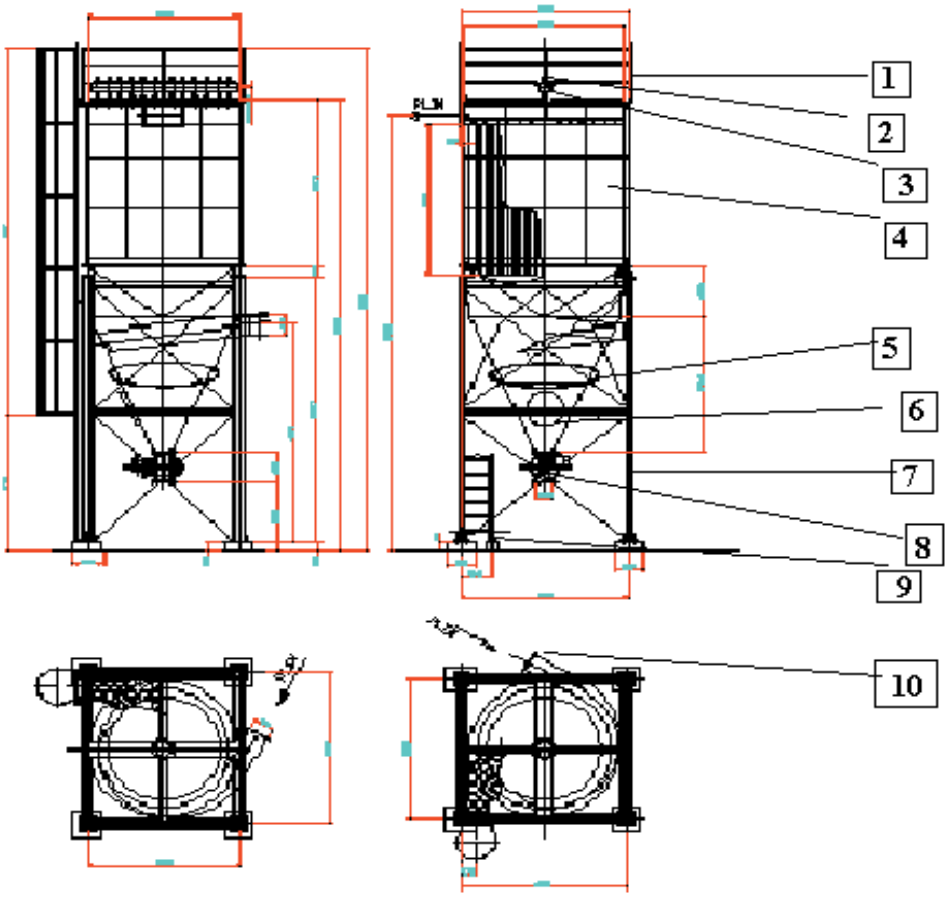
Zamjena filter vreća s PTFE membranom provodi se sa čiste strane ciklofiltra u izlaznoj komori kroz poklopce na krovu ciklofiltra, do kojeg se dolazi penjalicom od elevacije 0.0 m.

Transport smjese otpadnih procesnih plinova i krutih čestica prašine uljno-pećnih čađa sa mjesta koje je potrebno otprašivati provodi se putem ventilatora specijalno dizajniranog za navedenu namjenu.

Shematski prikaz konstruiranog ciklofiltra, gdje je vidljiva kombinacija centrifugalnog taložnika sa tangencijalnim ulazom i dijela "pulse-jet" filtra sa ugrađenim filter vrećama prikazana je na slici 4.

Tehnički podaci konstruiranog ciklofiltra prikazani su u tablici 1. gdje su vidljivi svi bitni procesni i konstrukcijski podaci dizajniranog ciklofiltra za postizanje učinkovitog odvajanja.

Međutim, radi stalne sigurnosti u ispravan rad ciklofiltra te osiguranja zaštite zraka u izlaznom dimovodnom kanalu provodi se automatsko kontinuirano neekstraktivno mjerenje masenih koncentracija krutih čestica prašine uljno-pećnih čađa u izlaznim pročišćenim otpadnim procesnim plinovima.



Slika 4. Shematski prikaz konstruiranog ciklofiltra. (1. zaštitna ograda, 2. elektromagnetski ventil, 3. kolektor stlačenog zraka za čišćenje filter vreća sa PTFE membranom, 4. kučište ciklofiltra, 5. kolekor stlačenog zraka za čišćenje konusa centrifugalnog taložnika, 6. kontrolni otvor, 7. nosiva čelična konstrukcija, 8. zvjezdasti dozator, 9. penjalice, 10. tangencijalni ulaz smjese otpadnih plinova i krutih čestica prašine uljno-pećne čađe u ciklofilter.)

U tablici 3. prikazane su prosječne mjesečne vrijednosti masenih koncentracija krutih čestica prašine uljno-pećnih čađa u izlaznim pročišćenim otpadnim procesnim plinovima u vremenskom periodu od lipnja 2008. do ožujka 2009. Izmjerene prosječne mjesečne vrijednosti masenih koncentracija krutih čestica prašine uljno-pećnih čađa u izlaznim pročišćenim otpadnim procesnim plinovima dobivene su iz izmjerenih prosječnih dnevnih vrijednosti koje su dobivene iz izmjerenih važećih polusatnih vrijednosti. Tijekom navedenog perioda mjerenja proizvodna linija 48100 bila je ukupno 4024 sata u proizvodnji pri čemu je izmjereno ukupno 8048 važećih polusatnih masenih koncentracija krutih čestica prašine različitih vrsta uljno-pećnih čađa (N 220, N 330, N 375) u izlaznim pročišćenim otpadnim procesnim plinovima. Iz prikazanih rezultata vidljivo je da niti jedna izmje-

rena važeća prosječna polustana vrijednost masenih koncentracija krutih čestica prašine uljno-pećnih čađa ne prelazi graničnu vrijednost emisije od 50 $mgNm^{-3}$. Isto tako vidljivo je da niti jedna izmjerena važeća polusatna vrijednost masenih koncentracija krutih čestica prašine uljno-pećnih čađa ne prelazi graničnu vrijednost emisije od ukupno 5 $mgNm^{-3}$ zadanu specifikacijom instaliranih filter vreća s PTFE membranom. U navedenom periodu mjerenja izmjerena je maksimalna vrijednost masene koncentracije krutih čestica prašine uljno-pećne čađe od 4.7 $mgNm^{-3}$, minimalna vrijednost iznosila je 0.9 $mgNm^{-3}$, dok je ukupna prosječna vrijednost iznosila 3.4 $mgNm^{-3}$.
Isto tako iz priloženih rezultata vidljivo je izvrsno slaganje između automatskog kontiniuranog neekstraktivnog mjerenja i ekstraktivnog ručnog izokinetičkog gravimetrijskog mjerenja.

Tablica 1. Procesno-tehnički podaci ciklofiltra za odvajanje krutih čestica prašine uljno-pećne čađe od otpadnih procesnih plinova.

Smjesa za filtriranje	**Čestice prašine uljno-pećne čađe + otpadni procesni plinovi**
V (otpadnog procesnog plina) / (m^3h^{-1} kod 100 °C)	max. 12500
p (otpadnog procesnog plina na ulazu u ciklofilter) / mbar	1013
t (otpadnog procesnog plina na ulazu u ciklofilter) / °C	100 do 150
γ (čestice prašine uljno-pećne čađe na ulazu u cilofilter) / (gm^{-3})	32 do 56
γ (čestice prašine uljno-pećne čađe na izlazu iz cilofiltra) / ($mgNm^{-3}$)	0 do 10
Filterska površina / m^2	219
Specifično filtersko opterećenje / ($mmin^{-1}$)	0.95
Dimenzija filter vreća / mm	Ø 160 x 3000
n (filter vreća) / kom	144
Materijal filter vreća	Poliester laminiran PTFE membranom
Radni tlak ciklofiltra / mbar	15 do 20
Medij za čišćenje filter vreća	stlačeni zrak
p (stlačeni zrak) / bar	6
V (potrošnja stlačenog zraka) / Nm^3min^{-1}	0.35

Tablica 2. Masena koncentracija čestica prašine uljno-pećne čađe u pročišćenim otpadnim procesnim plinovima dobivena ekstraktivnim izokinetičkim gravimetrijskim mjerenjem.

	1. mjerenje	**2. mjerenje**	**3. mjerenje**	**Prosjek**	
Promjer dimovodnog kanala / mm				380 x 630	
φ (vodene pare u izlaznom pročišćenom otpadnom plinu) / vol. %	0.04	0.04	0.04	**0.04**	
t (otpadnih procesnih plinova) / °C	77.9	78.0	79.1	**78.0**	
A (dimovodnog kanala) / m^2	0.752	0.752	0.752	**0.752**	
v (otpadnog procesnog plina u dimovodnom kanalu) / ms^{-1}	2.30	2.58	2.54	**2.47**	
V (otpadnog plina u dimovodnom kanalu – radni uvjeti) / m^3h^{-1}	6224	6982	6874	**6693**	
V (otpadnog plina u dimovodnom kanalu) / Nm^3h^{-1}	4667	5234	5137	**5012**	
φ (O_2 u pročišćenom otpadnom plinu) / vol..%	20.9	20.9	20.9	**20.9**	
φ (CO_2 u pročišćenom otpadnom plinu) / vol. %	> 0.1	> 0.1	> 0.1	**> 0.1**	
V (uzorkovanog pročišćenog otpadnog plina – radni uvjeti) / m^3	0.150	0.150	0.130	**0.143**	
V (uzorkovanog pročišćenog otpadnog plina – radni uvjeti) / Nm^3	0.144	0.144	0.125	**0.138**	
t (mjerila otpadnog plina) / °C	11	11	12	**11.3**	
m (čestica prašine uljno-pećne čađe) / mg	0.200	0.300	0.200	**0,233**	
γ (čestica prašine uljno-pećne čađe) / $mgNm^{-3}$	1.4	2.1	1.6	**1,7**	GVE / $mgNm^{-3}$
					50
Q (čestica prašine uljno-pećne čađe) / gh^{-1}	6.47	10.89	8.25	**8.54**	Q_{GVE} / gh^{-1}
					1 000
$\frac{Q_E \text{ (emitiranih čestica prašine uljno – pećne čađe) / } gh^{-1}}{Q_G \text{ (graničnih čestica prašine uljno – pećne čađe) / } gh^{-1}}$	0.00647	0.01089	0.00825	**0.00854**	

Tablica 3. Prosječne mjesečne vrijednosti masenih koncentracija krutih čestica prašine uljno-pećnih čađa u izlaznim pročišćenim otpadnim procesnim plinovima u vremenskom periodu od lipnja 2008. do ožujka 2009. dobivene automatskim kontinuiranim neekstraktivnim mjerenjem.

mjesec/ godina	radni sati / h	broj uzoraka	vrsta uljno-pećne čađe	γ_{min} / mgNm^{-3}	γ_{max}/ mgNm^{-3}	$\gamma_{prosjek}$ / mgNm^{-3}
Lipanj 2008.	663.17	1326	N 220	1,2	4,7	4,0
Srpanj 2008.	737.99	1476	N 220; N 330; N 375	1,7	3,4	2,8
Kolovoz 2008.	348.05	696	N 330	1,4	4,4	3,8
Rujan 2008.	370.66	742	N 220	0,9	4,2	3,7
Listopad 2008.	637.00	1274	N 220	1,0	4,0	3,0
Studeni 2008.	399.16	798	N 220	1,1	3,9	3,1
Prosinac 2008.	462.59	925	N 220	1,2	3,7	3,5
Siječanj 2009.	0.00	0	-	-	-	-
Veljača 2009.	0.00	0	-	-	-	-
Ožujak 2009.	405.38	811	N 220; N 330	1,3	4,1	3,4
Ukupno	4024.00	8048	Prosjek	1,2	4,0	3,4

ZAKLJUČAK

Posebnom konstrukcijom ciklofiltra koja predstavlja kombinaciju centrifugalnog taložnika i "pulse-jet" filtra u kojem se koriste filter vreće s PTFE membranom ostvarena je učinkovitost filtriranja s obzirom na masenu koncentraciju krutih čestica prašine uljno-pećnih čađa u izlaznim pročišćenim otpadnim procesnim plinovima od 5 mgNm^{-3}.

Budući da na postrojenju za proizvodnju uljno-pećne čađe u Kutini osim navedenog ciklofiltra postoji još pet ispusta na kojima se ostvaruje emisija u zrak krutih čestica prašine uljno-pećnih čađa, primjenjena tehnologija filtriranja pomoću filter vreća s PTFE membranom poslužila je kao pilot projekt za dokazivanje učinkovitosti filtriranja. Ostvareni

rezultati dali su izvrsnu osnovu za buduću zamjenu konvencionalnih filter vreća bez PTFE membrane sa filter vrećama s PTFE membranom.
Nakon ugradnje filter vreća s PTFE membranom u preostalih pet jedinica za pročišćavanje otpadnih procesnih plinova, osim što se očekuje znatni utjecaj na poboljšanje kvalitete lokalnog zraka grada Kutine s obzirom na lebdeće čestice PM_{10}, očekuju se i značajni efekti uštede električne energije u dijelu čišćenja filter vreća sustavom protutlaka.

Popis simbola

A	površina
D	promjer
F_c	centrifugalna sila
F_g	gravitacijska sila
g	gravitacija
g_c	gravitacijski faktor proporcionalnosti
GVE	granična vrijednost emisije
LVE	granična vrijednost emisije
m	masa krutih čestica
n	broj komada
N	normalni uvjeti (101325 Pa i 273,15 K)
p	tlak
p_a	ulazni tlak
p_b	izlazni tlak
p'	tlak na granici između "kolača"/PTFE membrane i filterskog materijala
PM10	aerodinamički promjer krutih čestica do 10 mikrona
PTFE	politetrafluoroetilen
Q	maseni protok
Q_E	emitirani maseni protok
Q_G	granični maseni protok
Q_L	granični maseni protok
r	radijus
t	temperatura
V	volumen
v_{tan}	tangencijalna brzina krutih čestica prašine
$Ø$	promjer
φ	volumni postotak
Δp	ukupni pad tlaka
Δp_c	pad tlaka duž "kolača"/PTFE membrane
Δp_m	pad tlak duž filterskog materijala
γ	masena koncentracija

LITERATURA

J.B. Donnet, R.C. Bansal, M.J. Wang, Carbon Black, Second Edition Revised and Expanded, Science and Technology, New York, 1993.

BHA Parts and Services Catalog, Baghouses, Precipitators

GORE Filtration Products Catalog

HRN ISO10155:1997; HRN EN13284-2:2004. Određivanje masenih koncentracija krutih čestica – automatsko praćenje masenih koncentracija čestica.

HRN ISO 9096:1997; HRN EN13284-1:2001. Određivanje masene koncentracije krutih čestica – ručna gravimetrijska metoda

Narodne novine 01/2006. Pravilnik o praćenju emisija onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora.

Narodne novine 21/2007. Uredba o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora.

Narodne novine 178/2004 Zakon o zaštiti zraka.

DT270 Particulate Emissions Monitoring Systems, User Manual, 2001.

W.L. McCabe, J.C. Smith, P. Harriott, Unit Operations of chemical Engineering, Fourth Edition, McGraw-Hill International Editions, Chemical Engineering Series, Singapore, 1985.

Smanjenje razina onečišćenja zraka – odraz ulaganja industrije u zaštitne mjere

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.

Čretnik, J.[1]

GENERAL PRINCIPLES OF EMISSION MONITORING

Abstract: *The importance of environment protection is growing, and with it, more and more emphasis is given to environmental monitoring. In the following article the general principles of monitoring are presented with stress on emission monitoring.*

Keywords: *General principles of monitoring, emission monitoring, continuous monitoring, discontinuous monitoring, self monitoring, BREF, QA/QC.*

INTRODUCTION

Human activities have great influence on the environment; therefore it is very important that the best available techniques are used, including the monitoring. Multiple benefits of monitoring can be achieved only if the data are reliable and comparable and they have been obtained from an appropriate quality monitoring program.

GENERAL PRINCIPLES OF INDUSTRIAL MONITORING

There are three types of industrial monitoring:

- process monitoring is monitoring of physical and chemical parameters of the process in order to confirm, using process control and optimization techniques, that the plant performance is within the range considered appropriate for its correct operation;
- emission monitoring is monitoring of industrial emissions at source, i.e. monitoring of releases from the plant to the environment and
- impact monitoring is monitoring of pollutant's levels within the environs of the plant and its area of influence, and the effects on the ecosystems.

There are two main reasons why monitoring is included in the IPPC Directive requirements:

- compliance assessment: monitoring is needed to identify and quantify the plant's performance, thereby allowing the authorities to check compliance with the conditions in the permit;
- periodic environmental reporting to the competent authorities: monitoring is needed to generate information for reports on environmental performances of industries (IPPC, E-PRTR, etc.).

[1] RACI, Ljubljana, SLOVENIA

Monitoring is a useful investment with wide practical benefits. These benefits can only be fully achievable, when the data are reliable and comparable and when they have been obtained from an appropriate quality monitoring program. Compliance monitoring can be carried out by competent authority (regulator), operators, or third-party contractors acting on behalf of competent authority (regulator) or operator. There is no consistent division between "authority responsibilities" and "operator responsibilities". The IPPC Directive provides for requirements for operator's monitoring to be specified in the (environmental) permit. Usually, competent authorities rely to large extent on "self monitoring" by operator. They audit the operator's arrangements and carry out more limited monitoring programs themselves to provide independent checks where necessary. These monitoring programs may be subcontracted to a third-party contractor, at the operator's expense, and may be performed without notice. Self monitoring is monitoring of industrial emissions by the operator of an industrial installation, according to an appropriate, defined and agreed sampling program and according to recognized measurement protocols (norms or demonstrated analytical methods or calculation/estimation methods). Operators may also contract an appropriate external body to perform the self monitoring on their behalf. Self monitoring has potential advantages against monitoring carried out by the authorities, because it can use operator's own knowledge of their processes, it encourages operators to take responsibility for their emissions and it can be relatively cost-efficient. Regulator shall confirm the quality of the data, in order to increase the public confidence, by use of appropriate quality assurance procedures. Regulator shall establish and set appropriate quality requirements, and consider a range of safeguards (QA/QC), i.e. standard methods of measurements, certified instruments, certification of personnel and accredited laboratories. For self monitoring activities, the use of recognized quality management system and periodic checks by an external accredited laboratory instead of formal own accreditation can be appropriate.

DIFFERENT APPROACHES OF MONITORING

There are various approaches to monitor a parameter:

I. direct measurements,
II. surrogate parameters,
III. mass balance,
IV. calculations and
V. emission factors.

When choosing one of these approaches of monitoring, balance between the availability of the method, reliability, level of confidence, costs and the environmental benefits shall be made. Selection of the parameters to be monitored depends on the production processes, raw material and the chemicals used in the plant.

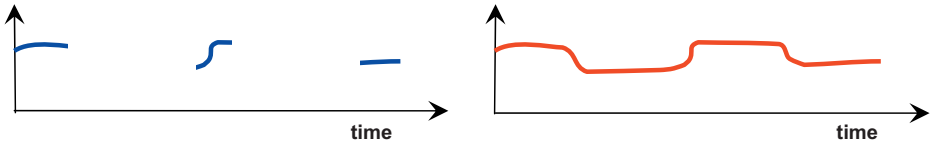


Figure 1. Results of discontinuous (left) and continuous (right) monitoring.

I. Direct measurements: Monitoring techniques for direct measurements (Fig. 1) are continuous and discontinuous monitoring. Continuous monitoring techniques have the advantage over discontinuous measurement techniques by providing a greater number of data points. Therefore they provide data that are statistically more reliable and can highlight periods of adverse operating conditions for both control and evaluation purposes.
Two types of **continuous monitoring** techniques can be considered:

- fixed in-situ (in-line, non extractive) continuous reading instruments. Such measuring cell is placed into the duct. These instruments do not need to withdraw any sample to analyze it;
- fixed on-line (extractive, ex-situ) continuous reading instruments. These types of instrumentation continuously extract samples of emission along a sampling line, transport them to an on-line measurement station, where the samples are analysed continuously. The measurement station is placed away from the duct, and therefore care shall be taken that the sample integrity is maintained along the line. This type of equipment often requires certain pre-treatment of the sample.

In-situ measurement is always performed directly in the stack under actual process conditions (water vapour!). Two types of in-situ measurement are distinguished (Fig. 2): point and line measurement.

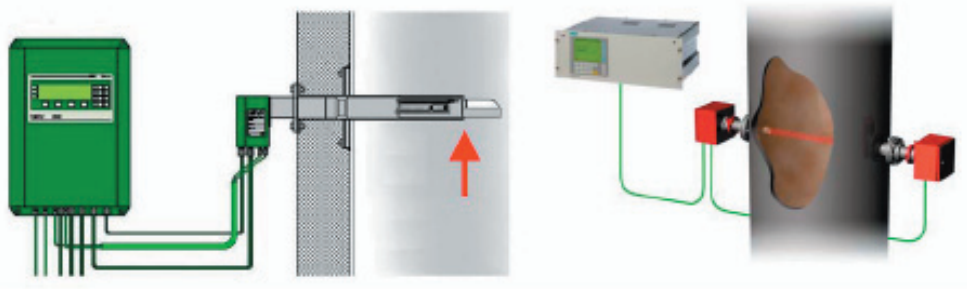


Figure 2. Point (left) and line (right) in-situ measurement.

Extractive measurement always extracts samples from the duct, pipe or stream. Three types can be considered (Fig. 3):

- **dry gas measurement:** water vapour is removed from the sample before it is analyzed (O_2, CO, NO, SO_2, ...) with removal of water vapour by condensation using cooling system or through elimination within a permeation drier;
- **wet gas measurement:** sample with water vapour is analyzed (TOC, NH_3, HCl, HF, ...);

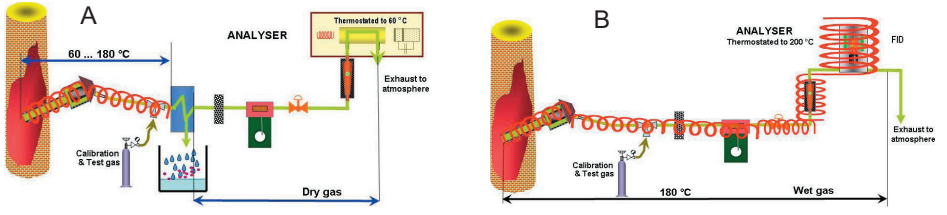


Figure 3. Principle of dry (A) and wet (B) extractive gas measurements.

- **dilution gas measurement:** sample is continuously diluted with inert gas in order to lower the sample gas dew point, to avoid heated sample gas handling system and to enable measurement of explosive gas mixtures with non-Ex analysers. It also enlarges the analyser's measuring range and changes the response time.

Three types of **discontinuous monitoring** techniques can be considered:

- instruments used for periodic campaigns. These instruments are portable and are carried to and set up at the measurement location. They are appropriate for checking and also for calibration;
- laboratory analyses of samples taken by fixed in-situ (in stack) or by fixed on-line (extractive, out stack) samplers. These samplers withdraw the sample continuously and collect it in a container. From this container a portion is later analyzed, giving a mean concentration over the total volume accumulated in container. The amount of sample withdrawal can be proportional to time or flow;
- laboratory analyses of spot samples. A spot sample is an instantaneous sample taken from the sampling point. The quantity of sample taken shall be large enough to provide a detectable/quantifiable amount of emission parameter. The sample is then analysed in the laboratory providing a spot result, which is representative only of the time at which the sample was taken.

II. Surrogate parameters: Surrogate parameter is a measurable or calculable quantity which can be closely related, directly or indirectly, to conventional direct measurements of pollutants, and which may therefore be monitored and used instead of the direct pollutants values for some practical purposes. The use of surrogates, used either individually or in combination with other surrogates, may provide a sufficiently reliable picture of the nature and proportions of the emission. Categories of surrogate parameters are quantitative, qualitative or indicative surrogates.

III. Mass balances: Mass balances can be used for an estimation of the emissions to the environment from a site, process or piece of equipment. The procedure normally accounts for inputs, accumulations, outputs and the generation or destruction of the substance of interest, and the difference is accounted for as a release to the environment. Mass balances are only applicable in practice when accurate input, output and uncertainties of quantities can be determined.

IV. Calculations: Theoretical and complex equations or models can be used for estimating emissions from industrial processes. Estimations can be made by calculations based on physical/chemical properties of the substances and on mathematical relationships. The use of models and related calculations require available corresponding input data.

V. Emission factors: Emission factors are numbers that can be multiplied by an activity rate or by throughput data from a facility in order to estimate the emissions from the facility. They are applied on the assumption that all industrial units of the same product line have similar emission patterns. These factors are widely used for determination of charges at small installations. In absence of other information, default emission factors can be used to provide an estimate of the emissions. Emission factors are obtained from European and American sources (EPA, CORINAIR, UNICE, OECD, etc.). Emission factors need reviewing and shall be approved by authorities when used for emissions estimations.

MONITORING REGIMES

The frequency at which the parameter is monitored varies widely according to the needs and risks to the environment and according to the monitoring approach taken. For monitoring regime the risk of exceeding ELV shall be considered. Corresponding monitoring regimes are (Fig. 4):

1. occasional once per month to once per year,
2. regular to frequent once to three times per day to once per week,
3. regular to frequent once per day to once per week,
4. intensive continuous or high frequency sequential sampling is appropriate, 3– to 24–times per day.

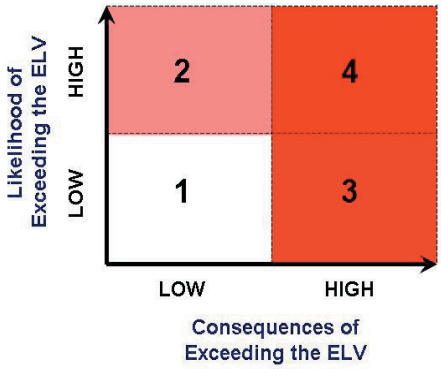


Figure 4. Monitoring regimes.

EXPRESSION OF EMISSION LIMIT VALUES AND MONITORING RESULTS

There are different types of units applied to emissions:

- concentrations units, i.e. mass per unit of volume: mg/m^3 or volume per unit of volume: % (vol. %), 10^{-6} (vpm);
- units of load over time, i.e. short time base: kg/h, kg/day or long time base: t/year;
- specific units and emission factors, which are based on the unit of product: kg/t or based on the unit of input: g/GJ or efficiency of abatement equipment (mass balance): % = g/g = in/out;
- thermal effect units, temperature: ºC, K or heat per unit of time (power): W;
- other emission value units: velocity: m/s or flow rate: m^3/s;
- standardized units: data given in reports are standardized data, which are standardized to a particular temperature and pressure. For emission monitoring systems standardization of the pollutant mass concentration to reference standard conditions (0 ºC, 1013 hPa, dry gas) is required. This means that the raw gas mass concentration, which is given by analysers, shall be corrected according to equation given in Fig 5.

Emission limit values are usually given for half-hour and daily values. Therefore from raw data (sampling at least every 10 seconds) short-term average values shall be calculated

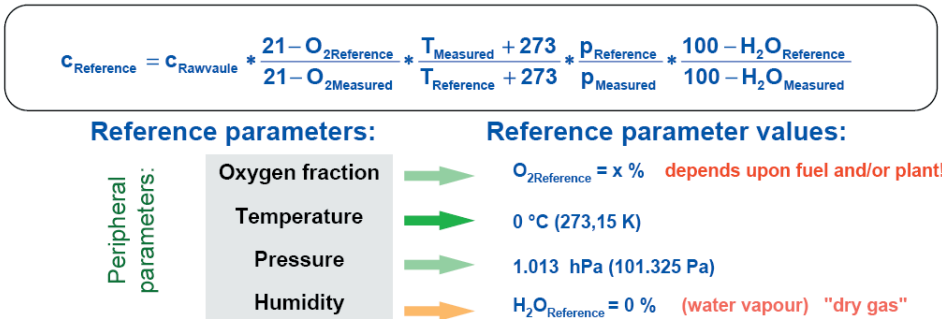


Figure 5. Conversion to reference standard conditions.

and from them long-term average values. These values are then used for evaluation and also mass emission calculation (Fig. 6).

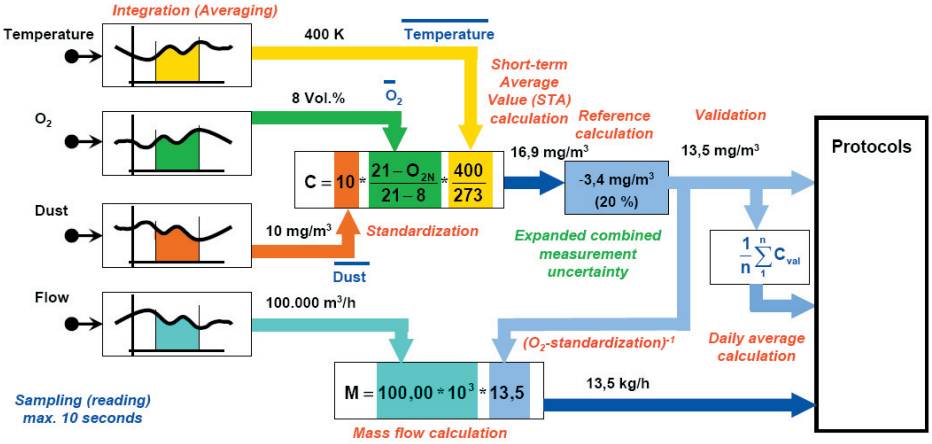


Figure 6. Emission value evaluation and mass flow calculation.

MONITORING TIME CONSIDERATIONS

Several timing considerations are relevant for monitoring requirements:

- time when samples and/or measurements are taken refers to the point in time at which the sampling and/or measurements are performed;
- averaging time refers to the time over which a monitoring result is taken as representative of the average load or concentration of the emission (in continuous monitoring calculating an average from all results produced during the period; sampling over the whole period (continuous or composite sample) to produce a single measurement result; taking a number of spot samples over the period and averaging the result obtained);
- frequency refers to the time between individual samples and/or measurements or group of measurements of a process emission. Frequency is generally divided into continuous and discontinuous monitoring.

Process type A in Fig. 7 represents very stable process. The time when samples are taken is not important since results are very similar irrespective of when the samples are taken. The average time is also not so important since whatever time we choose (e.g. half hour, one hour) the mean values are also very similar. The frequency could therefore be discontinuous because the result would be similar, independent of the time between them. Process type B in Fig. 7 represents a typical example of a cyclic or batch process. The time when samples are taken and the average time should be restricted to the periods when the batch process is in operation. The frequency could be ether discontinuous or continuous. Process type C in Fig. 7 represents a relatively stable process with occasional short but high peaks, which contribute very little to the cumulative total emissions. Whether the ELV shall focus on the peaks or on the total amount depends entirely on the nature/potential hazard of emissions. If harmful effects can occur due to short-term pollutant impacts then it is important to control the peaks rather then the cumulative load. When focused on peaks the time when samples are taken is important. A very short averaging time is used for controlling the peaks, and a longer averaging time is used for controlling the total amount. A high frequency (e.g. continuous) is more suitable for controlling the peaks. Process type D in Fig. 7 represents a highly variable process. Whether the ELV shall focus on the peaks or on the total amount depends entirely on the nature/potential hazard of emissions. If harmful effects can occur due to short term pollutant impacts then it is important to control the peaks rather then the cumulative load. The time when samples are taken is very important. A very short averaging time is used for controlling the peaks, and a longer averaging time is used for controlling the total amount. A high frequency (e.g. continuous) is likely to be necessary, since a lower frequency is likely to produce non-reliable results.

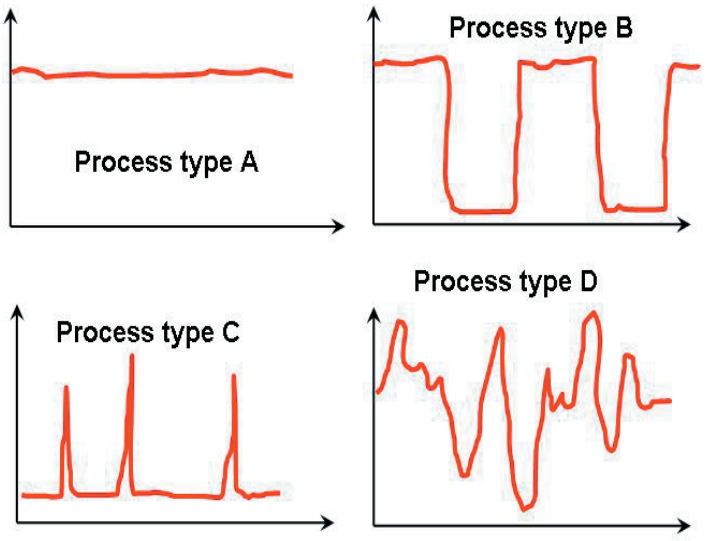


Figure 7. Process types: A very stable, B batch, C stable with peaks and D variable.

MEASUREMENT UNCERTAINTIES

When monitoring is applied for compliance checking it is particularly important to be aware of measurement uncertainties during the whole monitoring process. Uncertainties need to be estimated and reported together with the result, so that compliance assessment can be carried out thoroughly. Measurement results are given by the equation:

$$Y = y \pm U \tag{1}$$

where $U = k * u$ and $u = \sqrt{u_s^2 + u_n^2}$. Y is a result (measurand), y is the best estimate of the value, U is an expanded uncertainty, k is a coverage factor (**1,96** (≈ 2) for 95 % confidence interval),u is a measurement uncertainty, u_s is a systematic error, u_r is a random error.

COMPLIANCE ASSESSMENT

This generally involves a statistical comparison between the measurements, or summary statistics estimated from the measurements, the uncertainty of the measurements and the emission limit value or equivalent requirements. The result of the comparison of measured value with the ELV, taking into account the associated uncertainty, can be assigned to one of three categories (Fig. 8):

- compliant: the measured value is less than the ELV, even when the value is increased by the uncertainty;
- borderline: the measured value is between (ELV – uncertainty) and (ELV + uncertainty);
- non-compliant: the measured value is more than the ELV, even when the value is decreased by the uncertainty.

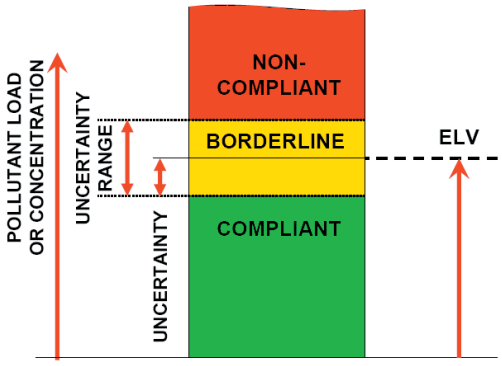


Figure 8. Compliance assessment.

VALUES UNDER THE LIMIT OF DETECTION

Measurement methods normally have limitations regarding the lowest concentration that can be detected (LOD - limit of detection). In general, it is good practice to use a measurement method with detection limit of not more than 10 % of the ELV set for the process.

There are five different possibilities for handling values below the LOD for mass flow calculation:

1. measured value is used in calculations,
2. LOD is used in calculations,
3. 50 % LOD is used in calculations,
4. (100 % – A) * LOD is used in calculations (A is % of samples below LOD),
5. zero (0) is used in calculations.

None of them have been singled out as the preferred option.
Limit of detection (LOD) is the lowest detectable amount of a compound and limit of quantification (LOQ) is the lowest quantifiable amount of a compound.
OUTLIERS are results deviating significantly from other in a measurement series and which cannot be assigned to the operation of a facility or process (e.g. Grubbs' test).

MONITORING REQUIREMENTS

Requirements shall cover all relevant aspects of monitoring (ELV):

1. legal and enforceable status of the monitoring requirement,
2. pollutant or parameter being limited,
3. location for sampling and measurements,
4. timing requirements of sampling and measurements,
5. feasibility of limits with regard to available measurement methods,
6. general approach to the monitoring available for relevant needs,
7. technical details of particular measurement methods,
8. self monitoring arrangements,
9. operational conditions under which the monitoring is to be performed,
10. compliance assessment procedures,
11. reporting requirements,
12. quality assurance and control requirements (QA/QC),
13. arrangements for the assessment and reporting of exceptional emissions.

TOTAL EMISSIONS

Total emissions of an industrial installation or unit include end-of-pipe emissions (at normal operation), diffuse & fugitive emissions (at normal operation) and exceptional emissions (at abnormal conditions). Channelled or end-of-pipe emissions are normal emissions of pollutant into the environment through any kind of stack or pipe, regardless of the shape of its cross-section. Diffuse emissions are emissions arising from direct contact of volatile or light dusty substances with the environment under normal operating circumstances. Fugitive emissions are emissions into the environment resulting from gradual loss of tightness of a piece of equipment designed to contain an enclosed fluid (fugitive emissions are subset of diffuse emissions). Exceptional emissions are emissions arising when there is an event that deviates from regular operation (foreseeable and unforeseeable conditions).

MONITORING DATA PRODUCTION CHAIN

The practical value of the measurements and the monitoring data depends on their reliability – the degree of confidence that can be placed in the results, and their comparability – their validity to be compared to other results from other plants, sectors, regions or countries. Therefore, it is important to ensure the appropriate reliability and comparability of the data by consecutive data production chain steps:

1. flow measurement,
2. sampling (representative in time and space with no change in composition),
3. storage, transport and preservation of samples,
4. sample treatment,
5. sample analysis,
6. data processing (data reduction) and
7. reporting the data (summary of the results).

REPORTING THE MONITORING RESULTS

Reporting the monitoring results involves summarizing and presenting monitoring results, related information and compliance findings in an effective way. Following items shall be considered:

- requirements and audiences for the report (legislation, environment performances, evidence, inventories, emission trading, charging, public interest, etc.),
- responsibilities for producing the report (reports for individual or groups of installations; regional or national reporting),
- scope of the report (type of situation, timing requirements, location),
- type of report (local or basic reports, national or strategic reports, specialized reports),
- good reporting practice (data collection, data management, presentation of results) and
- quality considerations (readily available and accurate).

COST OF EMISSION MONITORING

Optimization of emission monitoring costs shall be undertaken whenever possible, but always without losing sight of overall monitoring objective. Cost-effectiveness of the monitoring may be improved by applying some actions including selecting appropriate quality performance requirements, optimizing the number of parameters, optimizing the monitoring frequency, complementing routine monitoring by special studies, etc. The BATNEEC (The best available techniques not entailing excessive costs!) principle shall be used to balance the environmental benefits against financial expense.

LITERATURE

BREF, IPPC, Reference Document on the General Principles of Monitoring, July 2003.

Integrated Pollution Prevention and Control, Directive **2008/1/EC (old** 96/61/EC**).**

European Pollutant Release and Transfer Register, Regulation (EC) No 166/2006.

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.

CAPPA

Jurić, Ž.[1] i Tot, M.[1]

ANALIZA MOGUĆNOSTI SMANJENJA EMISIJE SO_2 I NO_X U TERMOELEKTRANAMA NA UGLJEN

Sažetak: *U radu je dan pregled tehnologija za smanjenje emisije SO_2 i NO_x iz termoelektrana na ugljen. Prikazane su odabrane komercijalno zastupljene tzv. najbolje raspoložive tehnologije (BAT tehnologije). Uporaba BAT tehnologija za smanjenje emisije proizlazi iz obveza prema Konvenciji o prekograničnom onečišćenju zraka na velikim udaljenostima, Protokolu o suzbijanju zakiseljavanja, eutrofikacije i prizemnog ozona, protokolima o smanjenju emisije SO_2 i NO_x te iz dvije EU direktive i to: tzv. LCP direktiva 2001/80/EZ o ograničenju emisija određenih onečišćujućih tvari u zrak iz velikih postrojenja za loženje i tzv. IPPC direktiva 96/61/EZ o cjelovitom sprečavanju i nadzoru onečišćenja okoliša. Mogući doprinos BAT tehnologija na smanjenje emisija SO_2 i NO_x prikazan je na primjeru ugljenom ložene termoelektrane u Plominu.*

Ključne riječi: *smanjenje emisije, BAT tehnologija, termoelektrana na ugljen*

ANALYSIS OF POSSIBILITIES FOR SO_2 AND NO_X EMISSION REDUCTION IN COAL FIRED THERMAL POWER PLANTS

Abstract: *The article gives overview of SO_2 and NO_x emission reduction technologies for coal fired thermal power plants. Chosen Best Available Techniques (BAT), commercially approved, are presented. Usage of BAT technologies are recommended by the Long-term Convention on Long-range Transboundary Air Pollution, the Protocol to Abate Acidification, Eutrophication and Ground-level Ozone, protocols concerning SO_2 and NO_x control, as well as two EU directives: LCP Directive 2001/80/EC on the Limitation of Emissions of Certain Pollutants into Air from **L**arge **C**ombustion **P**lants and IPPC Directive 96/61/EC on **I**ntegrated **P**ollution **P**revention and **C**ontrol. Possible contribution of BAT technologies on SO_2 and NO_x emission reduction is shown on the example of coal fired thermal power plant in Plomin.*

Keywords: *Emission Reduction, BAT Technology, Coal Fired Thermal Power Plant*

[1] Energetski institut Hrvoje Požar, Zagreb, Hrvatska

UVOD

Krajem sedamdesetih godina, donošenjem Konvencije o prekograničnom onečišćenju zraka na velikim udaljenostima (CLRTAP) u Ženevi, počinje se sustavno analizirati utjecaj čovjeka na okoliš. Analize ukazuju na značajan doprinos antropogenih emisija iz energetskog sektora na zakiseljavanje, eutrofikaciju i prizemni ozon. U cilju ublažavanja antropogenog utjecaja na zrak i ostale sastavnice okoliša, ograničavaju se emisije u zrak iz stacionarnih izvora, a paralelno se razvijaju i tehnologije za smanjenje emisija.

MEĐUNARODNE OBVEZE I ZAKONSKA REGULATIVA U HRVATSKOJ

Donošenjem Konvencije o prekograničnom onečišćenju zraka na velikim udaljenostima uređuju se obveze država stranaka u vezi s poduzimanjem aktivnosti radi smanjenja emisija onečišćujućih tvari u zrak, pa tako i emisija SO_2 i NO_x, te prekograničnog transporta onečišćenja. Kao potpora Konvenciji formiran je niz radnih grupa koje se bave pitanjima emisije, strategije, tehnikama smanjenja emisije, modeliranjem onečišćenja, monitoringom i učincima u okolišu. Hrvatska je ratificirala CLRTAP konvenciju 1992. godine (Narodne novine – Međunarodni ugovori, broj 1/92).

Pod okriljem Konvencije doneseno je 8 protokola. Za energetski sektor je najznačajniji Protokol o suzbijanju zakiseljavanja, eutrofikacije i prizemnog ozona. Ovim Protokolom se ograničava emisija SO_2, NO_x, NMVOC i NH_3 (eng. Multi-Pollutant) u cilju smanjenja zakiseljavanja, eutrofikacije i prizemnog ozona (eng. Multi-Effect). Hrvatska je ratificirala Protokol u svibnju 2008. godine i obvezala se smanjiti emisiju sumporovog dioksida (SO_2) za 61 posto, ne-metanskih hlapivih organskih spojeva (NMVOC) za 14 posto, a amonijaka (NH_3) za 19 posto do 2010. godine u odnosu na 1990. godinu. Pored toga emisiju dušikovih oksida (NO_x), potrebno je održati ispod razine emisije iz 1990. godine. Nacionalni ciljevi smanjenja emisije SO_2 i NO_x u okviru Strategije zaštite okoliša preuzeti iz ovog su Protokola.

Proces približavanja Europskoj uniji zemljama kandidatima otvara nove izazove u zaštiti okoliša. EU zahtijeva detaljno uređenje svih pitanja zaštite okoliša, uz brojne zakonske, administrativne i fiskalne mjere. U pogledu ograničavanja emisije SO_2 i NO_x potrebno je u nacionalno zakonodavstvo implementirati NEC[1] direktivu 2001/81/EZ o nacionalnim gornjim granicama emisije za pojedine onečišćujuće tvari (u skladu s MPME protokolom), IPPC[2] direktivu 96/61/EZ o cjelovitom sprečavanju i nadzoru onečišćenja okoliša, kao i LCP[3] direktivu 2001/80/EZ o ograničenju emisija određenih onečišćujućih tvari u zrak iz velikih postrojenja za loženje. Republika Hrvatska je u završnoj fazi prilagodbe vlastitog zakonodavstva u području zaštite zraka i ograničavanja emisija kako na nacionalnoj razini, tako i na razini pojedinih postrojenja.

TEHNOLOGIJE ZA SMANJENJE EMISIJA SO_2 I NO_X

Tehnike smanjenja emisije, i odgovarajuće tehnologije, se dijele prema onečišćujućoj tvari čiju emisiju smanjuju na tehnologije za smanjenje emisije SO_2, NO_x i čestica, a u posljed-

[1] National Emission Ceilings
[2] Integrated Pollution Prevention and Control
[3] Large Combustion Plants

njih 30-tak godina razvijaju se i tehnologije za smanjenje emisije CO_2. Prema njihovom smještaju dijele se na tehnologije koje se primjenjuju prije izgaranja, na mjestu izgaranja i nakon izgaranja. Tehnologije koje se primjenjuju prije izgaranja uglavnom uključuju čišćenje ugljena ili primjenu kvalitetnijeg goriva s niskim sadržajem sumpora, vlage i pepela. Tehnologije koje se koriste na mjestu izgaranja uključuju gorionike s niskom emisijom NO_x i ubrizgavanje upijača u ložište. Tehnologije koje se koriste nakon izgaranja su mokro i suho odsumporavanje, selektivna katalitička i nekatalitička redukcija, elektrostatski i vrećasti filtri, i drugo. Odabrane tehnike smanjenja emisije SO_2 i NO_x, koje se mogu smatrati "najboljim raspoloživim tehnikama" (eng. *Best Available Techniques – BAT*) za termoelektrane, sukladno IPPC direktivi (96/61/EZ), navedene su u tablici 1.

Tablica 1. Odabrane BAT tehnologije za smanjenje emisija SO_2 i NO_x

Onečišćujuća tvar	Razmatrane BAT tehnike	Stupanj odvajanja (%)		
		SO_2	NO_x	Čest.
Sumpor dioksid (SO_2)	– Mokri postupak s vapnom/vapnencem	< 98	–	> 50
	– Mokri postupak s amonijakom	90	–	–
	– Ispiranje morskom vodom	< 99	–	10-80
	– Dvo-alkalni mokri postupak	85-95	–	–
	– Mokri postupak s karbonatnom sodom	70-90	–	–
	– Suho ispiranje raspršivanjem	70-98	–	–
	– Suho ubrizgavanje u ložište	50-70	–	–
	– Wellman Lord postupak	90-98	–	–
	– Mokri postupak s MgO	90-98	–	–
Dušikovi oksidi (NO_x)	– Selektivna katalitička redukcija	–	< 95	–
	– Selektivna nekatalitička redukcija	–	oko 50	–
	– Primarne mjere	–	40-60	–

Međusobno se BAT tehnike razlikuju u ovisnosti o veličini uređaja za loženje, njegovom opterećenju tijekom godine (broju radnih sati) i korištenom gorivu. Važan element za ocjenu prihvatljivosti pojedine tehnologije je, uz efikasnost smanjenja emisija i troškove implementacije tehnologije, izbjegavanje problema s onečišćenjem voda, sa stvaranjem krutog otpada, s povećanom emisijom ostalih onečišćujućih tvari i utroškom energije. Primjena odgovarajućih tehnika smanjenja emisije može znatno smanjiti emisije te pomoći u ostvarivanju preuzetih i očekivanih obveza, kako domaćih u okviru nacionalne zakonske regulative tako i u okviru međunarodnih konvencija i protokola.

DOPRINOS PRIMJENE MJERA SMANJENJU EMISIJE SO_2 I NO_X IZ TE PLOMIN

Na lokaciji TE Plomin, nalaze se dva bloka, ložena ugljenom prašinom i namijenjena isključivo proizvodnji električne energije. TE Plomin 1 izgrađena 1970. godine i sastoji se od kondenzacijskog bloka nominalne snage 120 MW_e, kojeg čine parni kotao i kondenzacijska parna turbina. Zbog problema u eksploataciji snaga na pragu iznosi oko 100 MW_e. TE Plomin 2, nominalne snage 210 MW_e, je puštena u pogon 2000. godine. Radi se također o kondenzacij-

skom bloku. Oba bloka su opremljena elektrostatskim filtrima za izdvajanje krutih čestica, dok je odsumporavanje dimnih plinova (mokri postupak s vapnencem) primijenjeno samo na novijem bloku 2. Nakon izdvajanja čestica (Plomin 1 i 2) i odsumporavanja (Plomin 2), dimni plinovi se ispuštaju u atmosferu kroz zajednički dimnjak, visine 340 metara. Postojeći blokovi 1 i 2 su opremljeni sustavom za kontinuirano mjerenje emisija u zrak.

Kako je blok 1 star već gotovo 30 godina, potrebno je pripremiti zamjenu starog bloka novim. Ukoliko se realiziraju poslovni planovi HEP-a, Plomin 1 bi radio do kraja 2014. godine, a od 2015. godine bi u pogon trebao ući novi blok Plomin C (500 MW_e). Novi blok trebao bi biti opremljen BAT tehnologijama za smanjenje emisije SO_2 i NO_x. S obzirom na predviđeni koncept za TE Plomin C-500, očekuje se ugradnja mokrog postupka apsorpcije koji koristi vapnenac ($CaCO_3$) kao apsorbent. To će osigurati da koncentracije SO_x budu manja od 120 mg/m^3 u dimnim plinovima nakon odsumporavanja, što je znatno manje od važeće granične vrijednosti emisije (200 mg/m^3) prema Uredbi o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora (Narodne novine, br. 140/97, 105/02, 108/03, 100/04, 21/07), koja je u potpunosti usklađena s LCP direktivom. Emisija dušikovih oksida (NO_x) iz TE Plomin C-500 će se primarnim i sekundarnim mjerama svesti na razinu od maksimalno 80 mg/m^3 (GVE je 200 mg/m^3). Primarnim mjerama predviđa se stroga kontrola izgaranja i to ugradnjom posebnih gorionika s niskom emisijom NO_x. Predviđeni pretičak zraka bi bio manji od 1 u prvoj fazi, a ostatak zraka bi se ubacivao u ložište preko posebnih otvora (tzv. OFA[4] sustav) smještenih iznad gorionika. Na taj način bi se smanjila emisija NO_x na razinu od 400 mg/m^3. Nakon provedbe primarnih mjera predviđena je i selektivna katalitička redukcija (SCR[5]), koja će osigurati da koncentracije NO_x u dimnim plinovima budu manje od 80 mg/m^3 (GVE je 200 mg/m^3).

Tehno-ekonomski parametri odabranih tehnologija za smanjenje emisije SO_2 i NO_x prikazani su u tablici 2. Ukupni investicijski troškovi odabranih tehnologija za smanjenje emisije SO_2 i NO_x u zrak iznosili bi od 173 do 320 EUR/kW, što iznosi od 12 do 21 posto ukupne cijene termoelektrane na ugljen uz pretpostavku investicijskog troška od 1500 EUR/kW, bez tehnologije za izdvajanje i skladištenje CO_2.

Tablica 2. Tehno-ekonomske karakteristike odabranih tehnologija za smanjenje emisija

Tehnologija	Efikasnost (%)			Investicijski troškovi (EUR/kW)
	SO_2	NO_x	Čestice	Nova TE
Mokri postupak s vapnencem	< 98	–	> 50	120-210
Primarne mjere (nisko-NO_x gorionici i OFA)	–	40-60	–	3-10
Selektivna katalitička redukcija	–	< 95	–	50-100

U cilju sagledavanja doprinosa primjene BAT tehnologija dan je pregled emisija SO_2 i NO_x iz TE Plomin 1 i 2 za razdoblje od 2005. do 2007. godine, a također je izrađena i projekcija emisija do 2030. godine. U proračunima su korišteni službeni podaci HEP-a o emisijama

[4] OFA – Over Fire Air

[5] SCR – Selective Catalytic Reduction

onečišćujućih tvari u zrak te o količini i karakteristikama izgaranog goriva u TE Plomin 1 i 2, za razdoblje od 2005. do 2007. godine. Radi se o podacima prijavljenima u okviru *Katastra emisija u okoliš* za 2005. i 2006. godinu, odnosno *Registra onečišćivanja okoliša* za 2007. godinu. U oba postojeća bloka TE Plomin specifični volumen suhih dimnih plinova iznosi 8,93 m^3/kg, što je potrebno poznavati za određivanje faktora emisije.
Projekcije emisije SO_2 i NO_x su određene za projekcijsko razdoblje do 2030. godine, uz pretpostavku prestanka rada TE Plomin 1 krajem 2014. godine i ulaska u pogon TE Plomin C-500 početkom 2015. godine. Za proračun emisije NO_x iz TE Plomin 1 i 2 korišteni su prosječni faktori emisije za razdoblje od 2005. do 2007. godine. Emisije SO_2 u TE Plomin 1 je određena uz pretpostavljeni sadržaj sumpora u ugljenu od 0,54 posto (kao u 2005. i 2006. godini prema KEO obrascima) i 10 posto samoodsumporavanje, dok je za TE Plomin 2 pretpostavljena koncentracija SO_2 u suhim dimnim plinovima u iznosu od 120 mg/m^3. Za novi blok C-500 na lokaciji TE Plomin, projekcije emisije SO_2 i NO_x određene su uz korištene maksimalne garantirane koncentracije onečišćujućih tvari u dimnim plinovima (120 mg/m^3 za SO_2 i 80 mg/m^3 za NO_x). Parametri rada blokova na lokaciji TE Plomin, za povijesno (2005.-2007.) projekcijsko (do 2030.) razdoblje, prikazane su u tablicama 3 i 4.

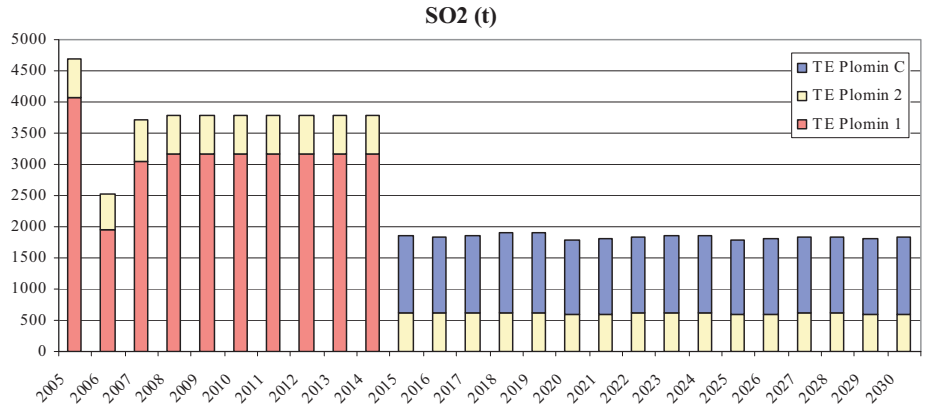
Tablica 3. Emisije SO_2 i NO_x iz TE Plomin 1 i 2, godine 2005.-2007.

	Ogrjevna vrijednost	**Specifični potrošak**	**Potrošnja ugljena**	**FE**		**Emisije**	
				SO_2	**NO_x**	**SO_2**	***NO_x***
	MJ/kg	***MJ/kWh***	***10^3 t***	***g/GJ***		***t***	
2005. godina							
TE Plomin 1	24,21	11,47	287,33	585,1	319,9	4.069,0	2.225,0
TE Plomin 2	24,22	10,20	626,00	40,3	102,0	612,0	1.547,0
2006. godina							
TE Plomin 1	24,63	11,47	198,02	399,8	282,5	1.950,0	1.378,0
TE Plomin 2	24,63	10,20	638,00	37,0	91,3	581,0	1.434,0
2007. godina							
TE Plomin 1	24,50	11,47	328,00	379,8	176,4	3.053,1	1.417,5
TE Plomin 2	24,50	10,20	568,00	46,9	103,0	653,1	1.434,0

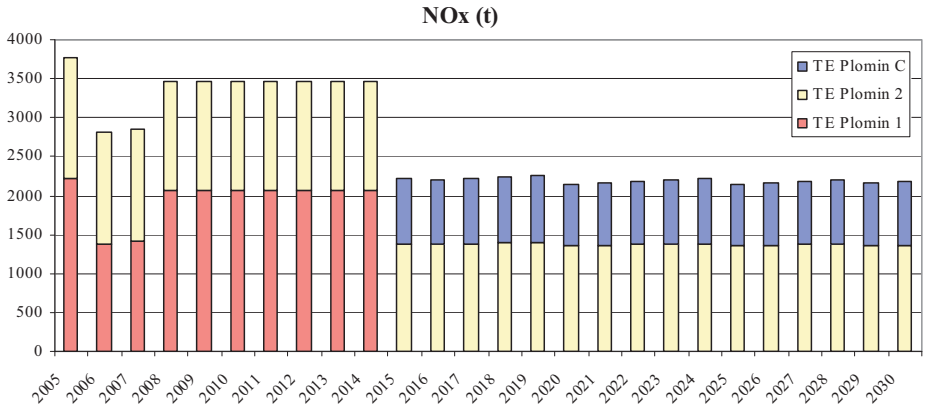
Tablica 4. Parametri rada blokova u TE Plomin u projekcijskom razdoblju

	Ogrjevna vrijednost	**Specifični potrošak**	**Faktor emisije**	
			SO_2	**NO_x**
	MJ/kg	**MJ/kWh**	**g/GJ**	
TE Plomin 1 (2008.-2014.)	25	11,47	388,8	259,6
TE Plomin 2 (2008.-2030.)	25	10,20	42,9	96,6
TE Plomin C (2015.-2030.)	25	8,56	574,1	42,9

Projekcije emisija SO_2 i NO_x iz TE Plomin (1, 2 i C), određene uz primjenu faktora emisije prikazanih u tablici 4 i očekivanu potrošnju ugljena modeliranu WASP modelom, prikazane su na slikama 1. i 2. Ulaskom u pogon novog bloka C-500 u TE Plomin i izlaskom starog bloka 1, emisije SO_2 i NO_x znatno bi se smanjile. Emisija SO_2 bi se prepolovila, dok bi misija NO_x bila manja za oko 35 posto.



Slika 1. Projekcija emisije SO_2 iz TE Plomin, do 2030. godine



Slika 2. Projekcija emisije NO_x iz TE Plomin, do 2030. godine

ZAKLJUČAK

Paralelno s razvojem tehnologija za smanjenje emisije u zrak pooštravaju se i zahtjevi koji se postavljaju pred postrojenja. Na primjeru TE Plomin, može se vidjeti da ulazak u pogon novog bloka C-500 i izlazak starog bloka Plomin 1, uz povećanje instalirane snage za gotovo 400 MW_e i proizvedene električne energije više od dva puta, ne vodi nužno i do povećanja emisija SO_2 i NO_x. Primjenom odgovarajućih BAT tehnologija, emisija SO_2 bi se prepolovila budući da dimni plinovi iz bloka TE Plomin 1 nisu tretirani procesom od-

sumporavanja, dok bi novi blok C-500 i TE Plomin 2 koristili mokri postupak s vapnencem. Emisija NO_x bi bila manja za oko 35 posto, uz pretpostavku primjene primarnih mjera i selektivne katalitičke redukcije za smanjenje emisije NO_x u novom bloku C-500.
Smanjenje emisija SO_2 i NO_x iz TE Plomin ima za posljedicu i smanjenje koncentracija SO_2 i NO_x u atmosferi u okolici termoelektrane. Budući da je NO_x jedan od uzročnika pojave troposferskog (prizemnog) ozona i koncentracije ozona na lokaciji oko TE Plomin bi bile manje. Sukladno navedenom, može se tvrditi da bi zamjena starog bloka TE Plomin 1 s novim blokom TE Plomin C-500, uz uvjet ugradnje predviđenih tehnologija za smanjenje emisije SO_2 i NO_x, povoljno utjecala na kakvoću zraka u okolici termoelektrane, odnosno ne bi došlo do prelaska u nižu kategoriju kakvoće zraka.

LITERATURA

EKONERG, 2007., *Program smanjenja emisija SO_2, NO_X i krutih čestica u zrak i usklađivanje postojećih velikih uređaja za loženje i plinskih turbina s graničnim vrijednostima emisije*, Hrvatska elektroprivreda, Zagreb

Energetski institut Hrvoje Požar, 2009., *Strateška procjena energetskog značaja i javnog interesa izgradnje zamjenskog bloka TE Plomin C-500*, Hrvatska elektroprivreda, Zagreb

Environmental Resources Management, 1996, *Revision of the EC Emission Limit Values for New Large Combustion Installations (> 50 MW_{th})*, London

Feretić D., Tomšić Ž., Škanata D., Čavlina N., Subašić D., 2000., *Elektrane i okoliš*, Zagreb

World Bank Technical Paper, 1995, *Clean Coal Technologies for Developing Cou*ntries, Washington, D.C.

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.

Hublin, A. [1]

PROVEDBA MJERA ZA SMANJENJE EMISIJA STAKLENIČKIH PLINOVA ODRŽIVIM GOSPODARENJEM OTPADOM

Sažetak: *Mjere za kontrolu i smanjenje emisija stakleničkih plinova u sektoru gospodarenja komunalnim otpadom, kao integralni dio strategije sektora, predstavljaju i mjere za postizanje nacionalnih ciljeva smanjenja emisija stakleničkih plinova koje je Republika Hrvatska preuzela u okviru Kyotskog protokola. Zbog izraženog međusektorskog utjecaja, mjerama iskorištavanja materijalnih i energetskih potencijala komunalnog otpada i odlagališnog plina mogu se ostvariti značajni potencijali smanjenja emisija stakleničkih plinova. Poticanjem korištenja obnovljivih izvora energije i energetske učinkovitosti ostvaruje se značajan doprinos u ukupnom smanjenju emisija stakleničkih plinova. Ostvarivanjem hijerarhijskog koncepta gospodarenja otpadom, uz korištenje tehnoloških postupaka za oporabu komunalnog otpada i odlagališnog plina, cjelokupno gospodarenje komunalnim otpadom potrebno je uskladiti s načelima održivog razvoja i ekološke prihvatljivosti. Politika klimatskih promjena treba biti jedan od ključnih čimbenika u ostvarivanju održivog razvoja u Republici Hrvatskoj, a gospodarski razvoj oslonac u ublažavanju klimatskih promjena.*

Ključne riječi: *gospodarenje komunalnim otpadom, Kyotski protokol, smanjenje emisija stakleničkih plinova*

ENFORCEMENT OF THE GREENHOUSE GAS MITIGATION MEASURES WITH SUSTAINABLE WASTE MANAGEMENT

Abstract: *Climate change mitigation measures in municipal waste management sector, as an integral part of sectoral strategies, also represent measures for achievement of national objectives towards greenhouse gas emission reduction. That have great importance in the perspective of Croatian obligations concerning to Kyoto Protocol. Considerable greenhouse gas emission reduction potential can be achieved due to marked cross-sectoral impact. It can be done by implementation of measures for material and energy recovery of municipal solid waste and landfill gas. Significant contribution in the total greenhouse*

[1] EKONERG – Institut za energetiku i zaštitu okoliša, d.o.o., Koranska 5, 10000 Zagreb, HRVATSKA

gas emission reduction is accomplished by utilization of renewable energy sources end energy efficiency. The concept of waste management hierarchy, with utilization of techniques for municipal waste and landfill gas recovery, is implemented. Accordingly, municipal waste management should be adjusted with the principles of sustainable development and ecological acceptability. Climate change policy should be one of the key factors in the achievement of sustainable development in the Republic of Croatia with the economy development as support in climate change mitigation.

Keywords: *Municipal waste management, Kyoto Protocol, greenhouse gas emission mitigation*

UVOD

Ublažavanje klimatskih promjena i sprečavanje negativnih utjecaja što ih uzrokuju klimatske promjene jedna je od najvažnijih globalnih zadaća u zaštiti okoliša. Pitanje klimatskih promjena na globalnom planu rješava se Okvirnom konvencijom Ujedinjenih naroda o promjeni klime (UNFCCC). Republika Hrvatska je 1996. godine ratificirala UNFCCC (NN-Međunarodni ugovori, 02/96) te kao država Priloga I preuzela obvezu da će održati emisije stakleničkih plinova na razini iz 1990. godine. Ratifikacijom Kyotskog protokola (NN-Međunarodni ugovori, 05/07) Republika Hrvatska se obvezala na smanjenje emisija stakleničkih plinova za 5 posto u odnosu na baznu 1990. godinu, tijekom razdoblja obveze od 2008. do 2012. godine.

U Četvrtom izvješću Međuvladinog tijela za klimatske promjene[1] predočene su znanstvene spoznaje o klimatskim promjenama, utjecajima i mjerama prilagodbe, informacije o smanjenjima emisija potrebnim za postizanje različitih razina stabilizacije stakleničkih plinova u atmosferi te potencijali smanjenja emisija stakleničkih plinova. Smjernice UNFCCC-a za nacionalna izvješća[2] nalažu od država Priloga I da izrade projekcije 's mjerama' koje obuhvaćaju trenutno prihvaćene i provedene politike i mjere. Države Priloga I mogu izraditi i projekcije 's dodatnim mjerama' koje obuhvaćaju planiranu politiku i mjere.

Pitanje smanjenja emisija stakleničkih plinova vezano je uz sve gospodarske djelatnosti u Republici Hrvatskoj, a značajan ekonomski potencijal za smanjenje emisija stakleničkih plinova postoji u svim sektorima. Projekcijama emisija analizira se mogućnost stabilizacije i smanjenja emisija stakleničkih plinova nakon 2012. godine. U tu svrhu izrađen je dokument 'Scenariji smanjenja emisija stakleničkih plinova za Post-Kyotsko razdoblje do 2020., s pogledom na 2030. i 2050. godinu' koji će služiti u pregovorima o opsegu obveza smanjenja emisija stakleničkih plinova u razdoblju nakon onog utvrđenog Kyotskim protokolom. Prema definiranim obvezama i ciljevima, razdoblje do 2050. godine može se razdvojiti na: razdoblje ispunjenja obveza prema Kyotskom protokolu (2008. – 2012.), razdoblje ublaženje porasta emisija (2012. – 2020.) i razdoblje stabilizacije i smanjenja emisija (2020. – 2050.).

Ostvarivanje i održavanje cjelovitog sustava gospodarenja komunalnim otpadom potrebno je usmjeriti prema maksimalnom izbjegavanju/smanjenju nastajanja otpada i njegovog utjecaja na ljudsko zdravlje, okoliš i klimu. Važna sastavnica je usklađivanje sa europskim

[1] Fourth Assessment Report, IPCC 2007

[2] FCCC/CP/1999/7

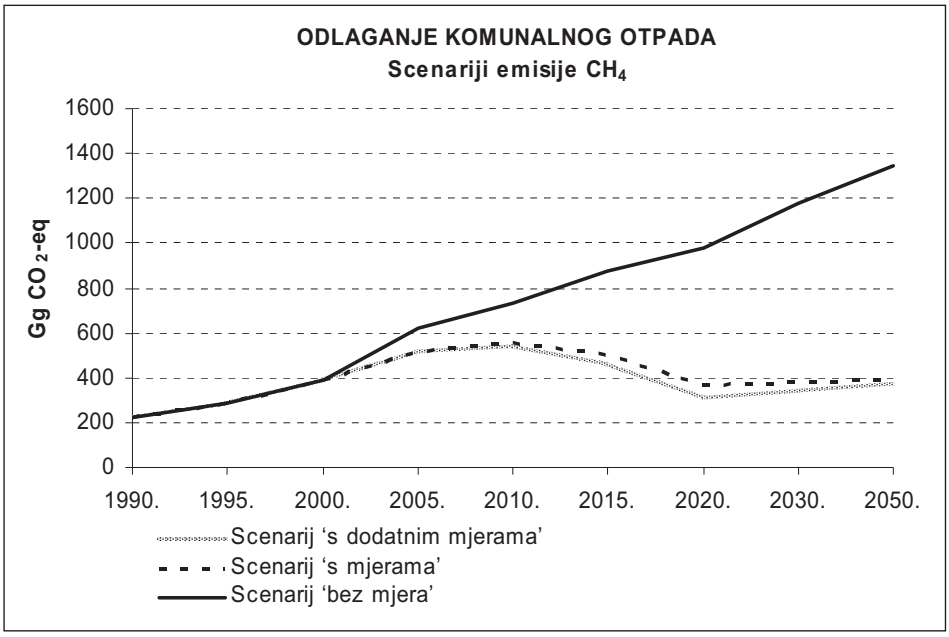
standardima i zahtjevima. Strategijom gospodarenja otpadom Republike Hrvatske (NN 130/05) i Planom gospodarenja otpadom u Republici Hrvatskoj (NN 85/07) utvrđena je dinamika implementacije mjera iskorištavanja materijalnih i energetskih potencijala komunalnog otpada i odlagališnog plina, koje ujedno predstavljaju i mjere za smanjenje emisija stakleničkih plinova. Korištenjem komunalnog otpada kao alternativnog goriva u energetici i industriji te upotrebom odlagališnog plina za dobivanje energije povećava se udio proizvedene energije iz obnovljivih izvora, s ciljem da se gospodarenje komunalnim otpadom uskladi s načelima održivog razvoja.
Ispunjenje obveza prema Kyotskom protokolu i provedba mjera za ublažavanje klimatskih promjena imat će značajan utjecaj na održivi razvoj u Republici Hrvatskoj. Politiku i mjere za smanjenje emisija stakleničkih plinova potrebno je integrirati u nacionalnu razvojnu politiku, uz stvaranje poticajnog okruženja za provedbu mjera.

SCENARIJI SMANJENJA EMISIJA STAKLENIČKIH PLINOVA U GOSPODARENJU KOMUNALNIM OTPADOM

Projekcije emisije metana (CH_4) iz gospodarenja komunalnim otpadom uključuju bilanciranje emisije uslijed razgradnje krutog komunalnog otpada odloženog na odlagališta. Za proračun godišnje emisije CH_4 iz odlagališta otpada primjenjuje se metodologija propisana od strane znanstvenog tijela[3] UNFCCC. Razgradnjom organskog otpada u odlagalištu CH_4 se emitira kroz dulji vremenski period pa se za pouzdaniju procjenu emisije koristi kinetički model raspadanja prvog reda (*First Order Decay*). Količina i sastav otpada, uvjeti u odlagalištu, postupci koji se primjenjuju pri odlaganju otpada, temperatura, vlaga, koncentracija kisika, atmosferski tlak i meteorološki uvjeti imaju značajan utjecaj na brzinu razgradnje organskog otpada. U ukupnoj emisiji stakleničkih plinova u Republici Hrvatskoj u 2007. godini udio emisije CH_4 iz odlagališta komunalnog otpada iznosi oko 2%.
Osnovni cilj hijerarhijskog koncepta gospodarenja komunalnim otpadom je smanjivanje količine otpada koji će se trajno odložiti i koji će biti inertan, kako bi što manje ugrožavao okoliš, klimu i ljudsko zdravlje. Ovaj se koncept svodi na tri osnovna hijerarhijska načela: izbjegavanje, vrednovanje, odlaganje (poredanih po važnosti), a sadrži najvažnije mjere gospodarenja krutim komunalnim otpadom.
Scenarij 'bez mjera' (*business-as-usual, BAU)* gospodarenja komunalnim otpadom pretpostavlja kontinuirani porast krutog komunalnog otpada koji će se s vremenom postupno smanjivati zbog djelovanja mjera izbjegavanja nastajanja i smanjivanja količine otpada na izvoru i količine odloženog otpada, povećanja količine odvojeno skupljenog i recikliranog otpada te većeg obuhvata stanovništva organiziranim skupljanjem komunalnog otpada.
Scenariji smanjenja emisija stakleničkih plinova ('s mjerama' i 's dodatnim mjerama') gospodarenja komunalnim otpadom pretpostavljaju uključivanje mjera usmjerenih 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[4].

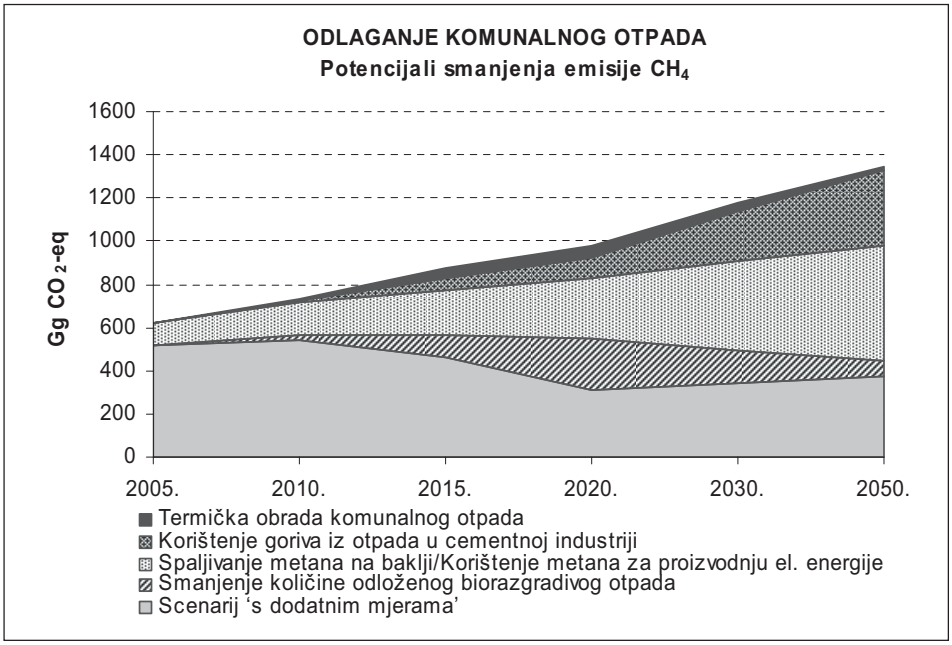
[3] Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC
[4] Landfill Directive 99/31/EC

Direktivom o odlaganju otpada propisano je skupljanje odlagališnog plina te njegova obrada i/ili korištenje sa svih odlagališta koja primaju biorazgradivi otpad. Skupljeni plin koji se ne može koristiti za proizvodnju energije potrebno je spaliti na baklji. Termičkom obradom i/ili suizgaranjem goriva iz 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. Jedan od ciljeva Plana gospodarenja otpadom u Republici Hrvatskoj je energetsko iskorištavanje otpada. U sklopu regionalnih i županijskih centara gospodarenja otpadom, koja će predstavljati centralna mjesta za obradu i odlaganje otpada, koristit će se tehnološki postupci za oporabu komunalnog otpada i odlagališnog plina.
Scenariji 's mjerama' i 's dodatnim mjerama' u gospodarenju komunalnim otpadom pretpostavljaju uključivanje sljedećih mjera: Smanjenje količine odloženog biorazgradivog otpada, Spaljivanje metana na baklji/Korištenje metana za proizvodnju električne energije i Korištenje goriva iz otpada u cementnoj industriji (scenarij 's mjerama') te Termičku obradu komunalnog otpada (scenarij 's dodatnim mjerama'). Projekcije emisije CH_4 iz odlaganja komunalnog otpada prikazane su na slici 1.



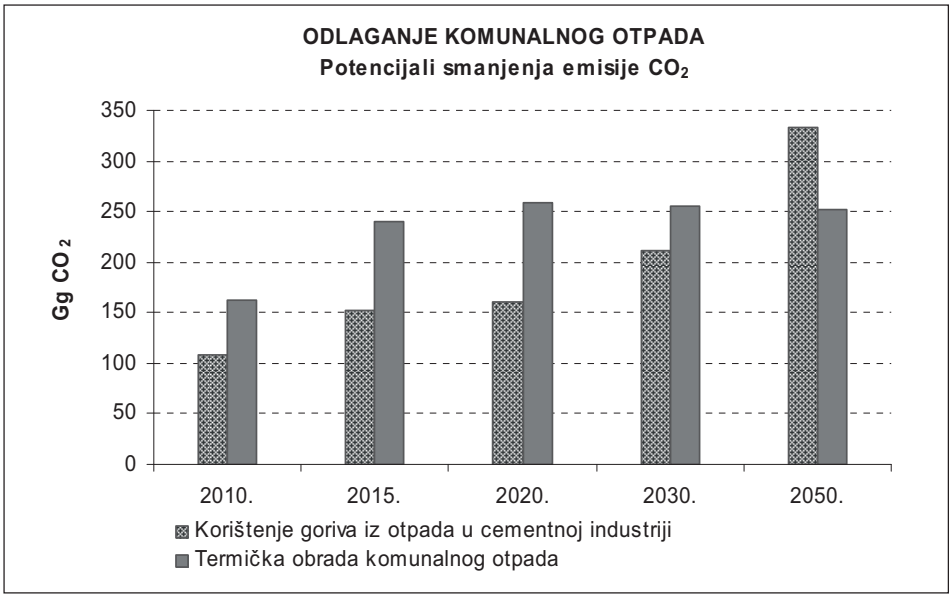
Slika 1. Projekcije emisije CH_4 iz odlaganja komunalnog otpada

Potencijali smanjenja emisije CH_4 do 2050. godine (izraženi u Gg CO_2-eq), koji se mogu ostvariti primjenom mjera uključenih u scenarije 's mjerama' i 's dodatnim mjerama', prikazani su na slici 2.



Slika 2. Potencijali smanjenja emisije CH_4 (Gg CO_2-eq) iz odlaganja komunalnog otpada

Primjenom navedenih mjera istovremeno se smanjuje emisija CO_2 zbog supstitucije fosilnog goriva (slika 3), što se bilancira u sektoru energetike.



Slika 3. Potencijali smanjenja emisije CO_2 (Gg CO_2) iz odlaganja komunalnog otpada

Projekcije za razdoblje do 2050. uključuju vrlo mnogo nesigurnosti. EU je već danas odredila indikativni cilj smanjenja emisija za 50% u odnosu na 1990. godinu, a to su usvojile i neke države članice. Prema projekcijama, u Hrvatskoj se tek nakon 2020. godine može računati na značajnije smanjenje emisija stakleničkih plinova. Projekcije emisija[5] pokazuju da se scenarijem 's mjerama' emisije stakleničkih plinova smanjuju u odnosu na scenarij 'bez mjera' u 2020. godini za 11%, a sa scenarijem 's dodatnim mjerama' (Održivi scenarij) za 19%[6]. Dodatno smanjenje emisija u 2020. moglo bi se ostvariti primjenom skupljih domaćih mjera i korištenjem fleksibilnih mehanizama Kyotskog protokola (*CDM, JI, ET*[7]*).*

U sektoru gospodarenja otpadom analizirane su mjere kojima se mogu smanjiti emisije stakleničkih plinova uz niske troškove ili bez troškova. Jedna od značajki vezanih uz njihovu provedbu je regulirano područje gospodarenja otpadom. Dosljednom primjenom zakonskih propisa koji se temelje na načelima hijerarhijskog koncepta gospodarenja komunalnim otpadom moguće je spriječiti emisije stakleničkih plinova. Druga značajka je prihvatljivost zahvata (kao što su postrojenje za termičku obradu otpada ili regionalni/županijski centri gospodarenja otpadom) od strane lokalne zajednice, gdje postoje jaki otpori izgradnji ovakvih objekata, odnosno naglašen je sociološki karakter problema. Određene mjere za smanjenje emisije imaju međusektorski i sinergijski učinak, kao što je primjerice korištenje goriva iz otpada u cementnoj industriji. Primjenom mjere smanjuje se količina otpada koji se odlaže na odlagališta a također i količina fosilnog goriva, najčešće ugljena, koji izgara u cementarama.

U 2020. godini ukupni potencijal smanjenja emisija stakleničkih plinova u sektoru gospodarenja komunalnim otpadom iznosi 1081 Gg CO_2-eq, od toga se 419 Gg CO_2-eq odnosi na supstituciju fosilnog goriva (bilancira se u energetici) i 662 Gg CO_2-eq na smanjenje emisije metana. Ukoliko se promatra samo smanjenje emisije metana, doprinos u ukupnom smanjenju emisija stakleničkih plinova za 2020. godinu, koji se može postići primjenom mjera uključenih u scenarije 's mjerama' i 's dodatnim mjerama', iznosi oko 7%.

ZAKLJUČAK

Provedbom mjera uključenih u scenarije gospodarenja komunalnim otpadom smanjuju se štetni utjecaji klimatskih promjena. Korištenjem komunalnog otpada kao obnovljivog izvora energije smanjuje se ovisnost o fosilnom gorivu te se uz ekološke ostvaruju i ekonomske koristi zbog smanjene potrošnje fosilnog goriva. Ostvarivanjem hijerarhijskog koncepta cjelokupno gospodarenje komunalnim otpadom usklađuje se s načelima održivog razvoja i ekološke prihvatljivosti. Primjenom mjera uključenih u scenarije 's mjerama' i 's dodatnim mjerama' pridonosi se ostvarenju nacionalnih ciljeva smanjenja emisija stakleničkih plinova.

---

[5] Ukupne projekcije emisija stakleničkih plinova prikazane su u dokumentu "Scenariji smanjenja emisija stakleničkih plinova za 'Post-Kyotsko' razdoblje do 2020., s pogledom na 2030. i 2050. godinu".

[6] U mjerama smanjenja nije uzet u obzir ponor zbog uklanjanja ugljika sekvestracijom u šumsku biomasu.

[7] CDM (Clean Development Mechanisms) – projekti čistog razvoja; JI (Joint Implementation) – projekti zajedničke provedbe; ET (Emission Trading) – trgovanje emisijama.

LITERATURA

Anić Vučinić A, Hublin A, Ružinski N. 2008. Smanjenje emisije stakleničkih plinova implementacijom Plana gospodarenja otpadom u RH, *Zbornik radova XXI. međunarodnog znanstvenog skupa o energiji i zaštiti okoliša - Energija i okoliš 2008,* Rijeka: Hrvatski savez za sunčevu energiju, str. 35-42.

Hublin A. 2008. Energetski potencijal otpada – smjernica regionalnog koncepta održivog razvoja, *Zbornik radova X. međunarodnog simpozija Gospodarenje otpadom Zagreb 2008,* Zagreb: Gospodarstvo i okoliš d.o.o., str. 69 – 76.

Hublin A, Anić Vučinić A. 2008. Održivo gospodarenje komunalnim otpadom – energetska, ekološka i ekonomska korist, *Zbornik radova znanstveno-stručnog skupa Tehnologije zaštite zraka,* Zagreb: Akademija tehničkih znanosti Hrvatske, str. 109 – 115.

Hublin A, Vešligaj D. 2008. *The Role of Municipal Solid Waste as Renewable Energy Source in the Implementation of Greenhouse Gases Mitigation Measures, Proceedings of the 1st European Business Forum on Renewable Energy Sources, Intelligent Energy - Europe Programme*, Zagreb: Croatian Chamber of Economy, Industry and Technology Department, pp 267-274.

Hublin A, Vešligaj D, Jelavić V. 2007. *Doprinos gospodarenja komunalnim otpadom provedbi politike ublažavanja klimatskih promjena u Republici Hrvatskoj, Zbornik radova 5. hrvatskog znanstveno-stručnog skupa Zaštita zraka '07, Zagreb: Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka, str. 95 – 102.*

Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva 2009. Scenariji smanjenja emisija stakleničkih plinova za 'Post-Kyotsko' razdoblje do 2020. s pogledom na 2030. i 2050. godinu, EKONERG, Zagreb

Ministry of Environmental Protection, Physical Planning and Construction 2009. National Inventory Report 2009, Croatian greenhouse gas inventory for the period 1990-2007, EKONERG, Zagreb

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', EKONERG, Zagreb

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.

CAPPA

Pašalić, G.[1]

EMISIJE I NAČIN ZBRINJAVANJA ODLAGALIŠNIH PLINOVA

Sažetak: *U radu su prikazana osnovna svojstva odlagališnog plina te procjena količina koje nastaju tijekom rada odlagališta otpada. Vezano za emisiju prikazani su načini smanjivanja odnosno zbrinjavanja odlagališnog plina te mogućnost energetskog iskorištavanja.*

Ključne riječi: *odlagališni plin, otplinjavanje, energetsko iskorištavanje*

EMISSIONS AND POSSIBLE TREATMENT OF LANDFILL GAS

Abstract*: In this article are shown basically characteristics of landfill gas and approximately quantities which were generated during the landfill is active. Regarding gas emissions it was shown the way or reducing/treatment landfill gas and possibilities for energy using.*

Keywords: *landfill gas, energy using, entgasung*

UVOD

Pod pojmom odlagališni plin podrazumijevaju se svi plinovi koji nastaju iz odloženog otpada na odlagalištu. Budući da je u komunalnom otpadu najviše zastupljen kućni otpad koji sadrži veliki dio razgradive organske tvari, u tijelu odlagališta se odvijaju različiti procesi fizikalne, kemijske i biološke prirode. Proces biorazgradnje otpada i nastajanje odlagališnog plina provodi se u pet osnovnih faza: Hidroliza (aerobna razgradnja), Hidroliza i fermentacija (prelaz u anaerobne uvjete), Acetogeneza, Metanogeneza (najvažnija faza u stvaranju odlagališnog plina) i Oksidacija (konačna faza u razgradnji otpada započinje od trenutka kada završe reakcije anaerobne razgradnje).
Sastav i količina odlagališnog plina u direktnoj su vezi sa sastavom otpada i uvjetima u kojima se nalazi tijelo odlagališta. Do danas je u odlagališnom plinu evidentirano sveukupno 557 različitih sastojaka. Najzastupljeniji su metan i ugljični dioksida koji čine približno 94% ukupne količine plina, dok preostalih 6% otpada na vodik, sumporovodik i još čitav niz sastojaka koji su prisutni u većim ili manjim količinama. Odlagališni plin

[1] IPZ Uniprojekt MCF d.o.o., Zagreb

ima negativan učinak na atmosferu, ljude i okoliš, koji se očituje u pojačavanju "efekta staklenika", povećanoj opasnosti za zdravlje ljudi te povećanoj opasnosti od požara i eksplozije na odlagalištu i oko odlagališta.

SASTAV ODLAGALIŠNOG PLINA

Biorazgradivi otpad organskog porijekla odložen na odlagalištima podliježe različitim mikrobiološkim procesima razgradnje pri čemu se stvaraju razne vrste plinova. Mikroorganizmi koji razgrađuju otpad (bakterije, alge, gljivice, plijesni i dr.) za rast i razmnožavanje trebaju određene uvjete, kao npr. prikladnu vlažnost, temperaturu, pogodan udio C, O i N, određenu pH-vrijednost. Razgradnja organskog dijela odloženog otpada praćena je stvaranjem plinova. Plin koji je prisutan u aerobnoj fazi (prva faza nakon odlaganja otpada) sadrži O_2 i N_2, tj. sličan je sastavu zraka. U ovoj fazi (uz prisustvo kisika) kao plinoviti produkti biorazgradnje stvaraju se CO_2 i H_2O. Kako se kisik troši, sve više prevladavaju anaerobni uvjeti. Kad prevladavaju anaerobni uvjeti O_2 se smanjuje gotovo do nule, a N_2 na manje od 1 %. Glavni produkti anaerobne razgradnje su CO_2 i CH_4. Anaerobna razgradnja odvija se u dvije faze. U prvoj fazi djeluju fakultativni mikroorganizmi (mogu živjeti s kisikom ili bez njega) koji stvaraju jednostavne organske kiseline, kao npr. octenu (CH_3COOH), propionsku (C_2H_5COOH), pirogrožđanu ($CH_3COCOOH$) i dr. te razne alkohole. U drugoj fazi počinju djelovati metanogene bakterije. One žive u uvjetima bez kisika, te razgrađuju jednostavne organske kiseline i alkohole do konačnih produkata: CO_2 i CH_4.
Primjer aerobne i anaerobne razgradnje prikazan je sljedećim formulama:

Aerobna razgradnja

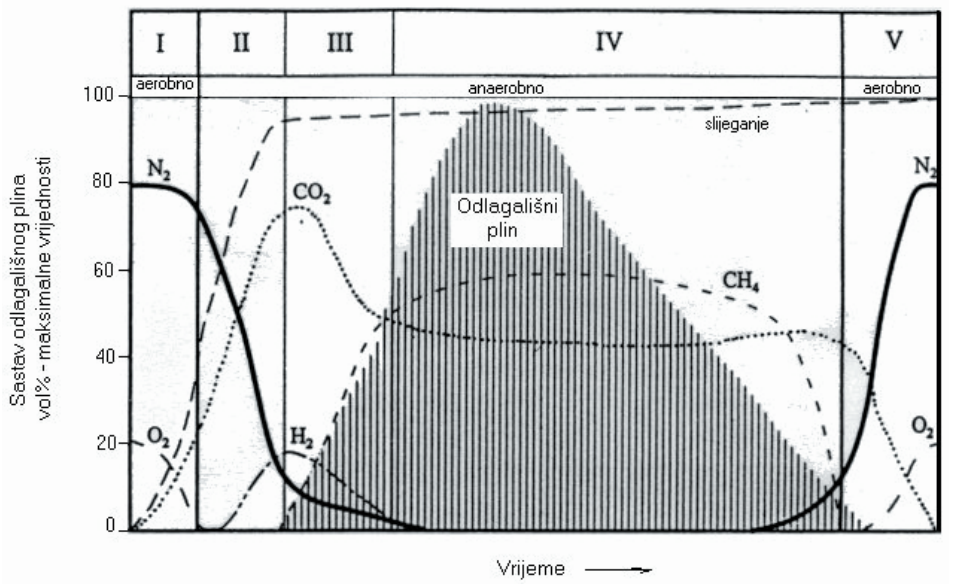
$$org.\ tvar + nutrijenti + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + NO_3^- + PO_4^{3-} + SO_4^{2-} + nove\ stanice + (\Delta H / kJ) \quad (1)$$

$$\text{npr. } C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O + \left(-\Delta H / kJ\right) \quad (2)$$

Anaerobna razgradnja

$$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2 \quad (3)$$

Plinovi koji se stvaraju prilikom aerobne i anaerobne razgradnje organskih tvari na odlagalištima mogu posredno ili neposredno utjecati na okoliš. U najvećoj količini prisutni su CH_4 i CO_2, dok u manjoj H_2S, NH_3, N_2, razni aldehidi, merkaptani, amini, sulfidi, plinoviti niži ugljikovodici, te heksan, heptan i oktan i dr. Prosječni sastav odlagališnog plina mijenja se ovisno o uvjetima pod kojima se nalazi odlagalište, te fazi razgradnje otpada.



Slika 1. Sastav odlagališnog plina

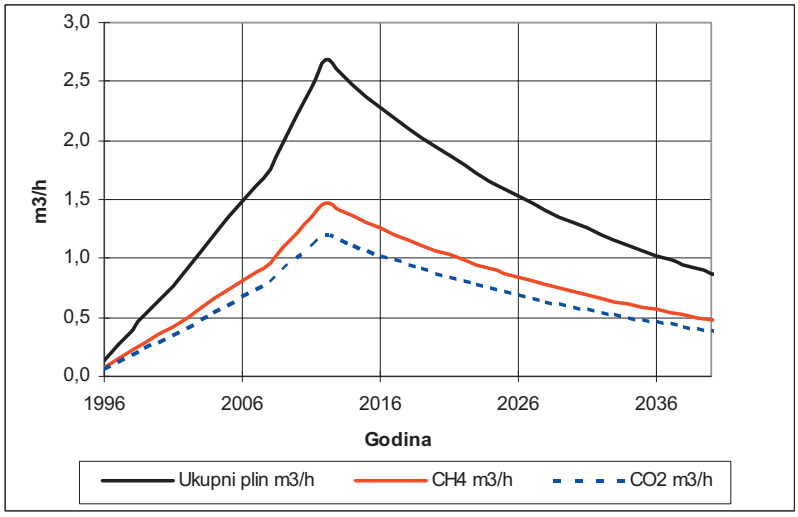
KOLIČINA ODLAGALIŠNOG PLINA

Nastanak plinova zbog mikrobiološke razgradnje otpada može se definirati matematičkim modelom

$$dV / dt = V_0 \cdot e^{-kt} \tag{4}$$

gdje je:
V - volumen plina
t - vrijeme
k - vremenska konstanta razgradnje
V_o - volumen plina koji nastane razgradnjom 1 t otpada.

Kada se spomenuti model nadopuni dodatnim korekcijskim faktorima, moguće je procijeniti količinu odlagališnog plina koji će nastajati na odlagalištu. Osnovni faktori koji utječu na količinu odlagališnog plina su: karakteristike otpada, temperatura, pH-vrijednost i sadržaj vlage na odlagalištu, obuhvatnost kontroliranog skupljanja plina, koncentracije soli (kao što su sulfati i nitrati) i dr.
Količina plinova koja se stvara na odlagalištu može se izračunati i ovisi prije svega o sastavu otpada, odnosno, o udjelu organskih tvari u otpadu. Kao primjer, na slici 2. prikazana je procjena količina CH_4 i CO_2, koja se stvara i koja će se dalje stvarati na odlagalištu otpada Cjepidlake u općini Đulovac, za razdoblje od 1996.-2044. godine. (količine su određene programskim paketom Landfill Gas Emissions Model (LandGEM), Version 2.01 (US EPA).



Slika 2. Procjena količina plinova koja se stvarala i stvarati će se na odlagalištu otpada "Cjepidlake" u narednom razdoblju

Slika prikazuje stvaranje odlagališnih plinova za vrijeme trajanja stabilne anaerobne faze, pri čemu je omjer $CH_4 : CO_2 = 55\ \% : 45\ \%$. Ovaj omjer plinova uzet je kao prosjek za tu fazu, a rezultat je dugogodišnjih ispitivanja na odlagalištima.

EMISIJA ODLAGALIŠNOG PLINA

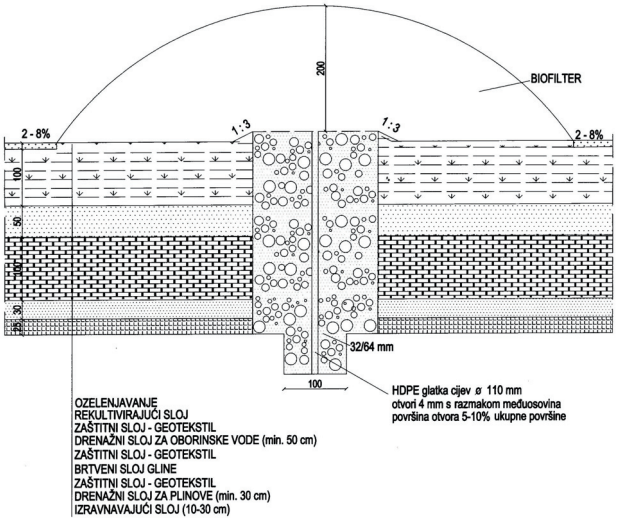
Za metan i ugljični dioksid, kao glavne sastojke odlagališnog plina, nisu propisane granične vrijednosti emisija. Ako se javljaju u povećanoj koncentraciji treba ih obraditi, odnosno energetski iskoristiti. Stvarno nastajanje metana samo je dio teoretski proračunate količine. Uzrok tome je da se veliki dio organskog ugljika kada je u topivom obliku, kao što su jednostavne kiseline i alkoholi, ispere. Dakle, najveći dio ugljika odloženog na odlagalištu su složeni organski spojevi, dok ugljik napušta odlagalište kao CH_4 i CO_2 ili kao organsko opterećenje u procjednoj vodi.
Glavne komponente odlagališnog plina metan (CH_4) i ugljikov dioksid (CO_2), plinovi su bez boje i mirisa. Sa aspekta utjecaja na atmosferu oba spadaju u skupinu stakleničkih plinova koji pridonose globalnim klimatskim promjenama tj. globalnom zatopljavanju, odnosno njihova emisija nije bitna za opterećenje zraka u užem području odlagališta otpada, nego se ona razmatra samo sa stanovišta nacionalne emisije. Na kakvoću zraka u užem područje odlagališta otpada mogu utjecati neki od manjinskih sastojaka odlagališnog plina neugodna mirisa (npr. sumporovodik, merkaptani i sl.).

NAČINI OTPLINJAVANJA

Pasivno otplinjavanje

Pasivno otplinjavanje predviđa otplinjavanje odlagališnog prostora pomoću ugradnje okomitih šljunčanih kanala promjera od oko 100 cm koji se nalaze na međusobnoj uda-

ljenosti cca 30m. Pri zatvaranju odlagališta na gornju plohu šljunčanih kanala ugrađuje se biofiltar od rahlog komposta, debljine 2 m.



Slika 3. Shematski prikaz odzračnika

Princip biofiltara zasniva se na prolasku razvijajućih plinova kroz filtracijski medij, najčešće sloj zrelog komposta, tla ili pijeska, a postoje i određene recepture prirodnih materijala (korijenje bjelogoričnog i crnogoričnog drveća, borova kora i sl. s visokim omjerom C/N do 350 te poroznosti od 250 do 450 kg/m^3). Prolaskom plinova kroz ove slojeve događaju se usporedno dva procesa: sorpcija (adsorpcija ili absorpcija) te biooksidacija. Na taj način biofiltarski sloj, svojim fizikalno-kemijskim svojstvima, služi za opskrbu mikroorganizama hranjivim tvarima i solima. Time plinovi, pa tako i oni neugodnog mirisa (npr. amonijak, sumporovodik), služe kao izvor energije ili su im potrebni u izgradnji vlastite biomase.
Ulogu biofiltara može imati i bioalgen, kao prirodni, organski ionski izmjenjivač koji na aktivnim mjestima na sebe veže molekule plinova koji razvijaju neugodne mirise. Također, prirodni zeoliti su također učinkoviti u uklanjanju amonijaka.

Aktivno otplinjavanje

Pod terminom aktivno otplinjavanje, podrazumijeva se sustav za prikupljanje odlagališnog plina te njegovo spaljivanje sa ili bez iskorištenja energije. U sklopu sustava može se koristiti otvorena i zatvorena plinska stanica s bakljom. Osnovna karakteristika otvorenih plinskih stanica s bakljom je da sagorijevaju odlagališni plin otvorenim plamenom. Osnovna razlika i glavna prednost zatvorenih plinskih stanica u odnosu na otvorene baklje je da kod zatvorenih postoji potpuna kontrola sagorijevanja. Zatvorene plinske stanice s bakljom sagorijevaju odlagališni plin u vertikalnim cilindričnim (rjeđe pravokutnim) komorama u čijoj su osnovici smješteni plamenici. Osnova samog procesa sagorijevanja odlagališnog plina prikazana je jednadžbom.

$$CH_4 + 2O_2 + 7{,}52N_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 7{,}52N_2 + toplina + svjetlost \quad (5)$$

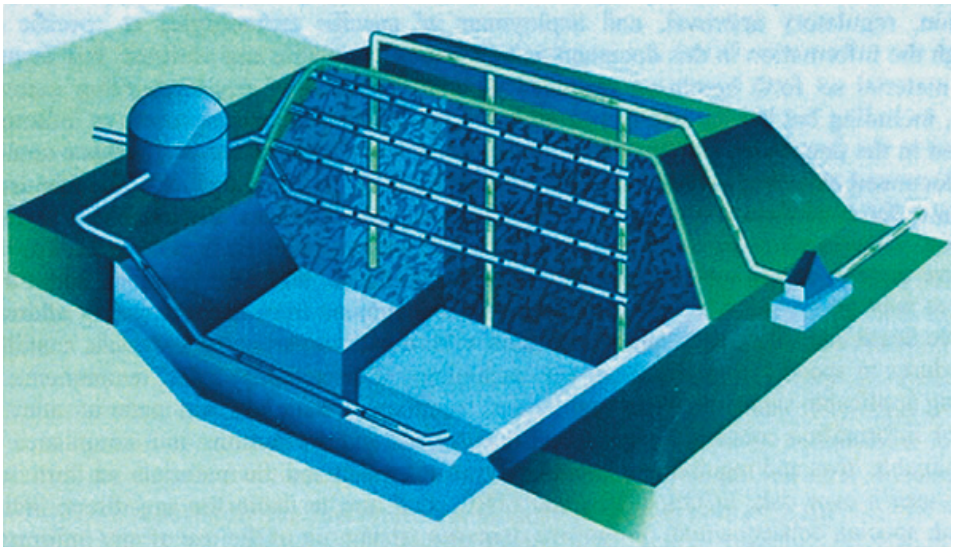
Osnovni zahtjevi koji se, osim niske emisije, postavljaju pred plinske stanice su fleksibilnost u radu i niski zahtjevi za održavanjem.

Slika 4. Plinska stanica

Slika 5. Baklja

Bioreaktorsko odlagalište

Ovaj sustav se razlikuje od konvencionalnog sistema otplinjavanja u činjenici da se odlagališni plin ne spaljuje na baklji nego se skuplja i iskorištava za proizvodnju električne energije. Sustav za otplinjavanje tijela odlagališta metanogene frakcije sastoji se od sustava horizontalnih drenažnih cijevi i vertikalnih plinskih bunara te spojnog cjevovoda i postrojenja za iskorištavanje proizvedenog bioplina.



Slika 6. Shematski prikaz mreže horizontalnih cijevi i vertikalnih bunara

Odlagališni plin koji se koristi za proizvodnju električne energije sakuplja se iz tijela odlagališta biorazgradive komponente. Postrojenje za proizvodnju električne energije iz bioplina je sa plohom za odlaganje povezano preko mreže cjevovoda, preko kojih se iz tijela odlagališta izvlači plin. Postrojenje se sastoji od plinske stanice i osnovnog modula (motor i generator). Preko plinske stanice se plin izvlači iz tijela otpada i usmjerava na osnovni modul gdje se preko motor-generatora stvara električna energija.

PRAĆENJE EMISIJE

Pravilnikom o načinima i uvjetima odlaganja otpada, kategorijama i uvjetima rada za odlagališta otpada (NN 117/07) propisano je da je potrebno osigurati sustav sakupljanja odlagališnog plina koji se mora obraditi i koristiti. Ako se sakupljeni odlagališni plinovi ne mogu upotrijebiti za dobivanje energije, treba ih spaliti na području odlagališta ili spriječiti njihovu emisiju u zrak. Istim Pravilnikom propisana je kontrola emisija u zrak iz odlagališta. Mjerenja koncentracije odlagališnih plinova u zrak obuhvaćaju: mjesečna mjerenja koncentracije CH_4, CO_2 i O_2 u odlagališnom plinu za vrijeme rada odlagališta, a nakon zatvaranja svakih 6 mjeseci. Mjerenje ostalih odlagališnih plinova (H_2S i H_2) provodi se ovisno o sastavu odloženog otpada ili ako je to propisano u dozvoli za obavljanje djelatnosti odlaganja otpada.

ZAKLJUČAK

Odlagališta otpada, uslijed svog rada, značajan su izvor emisija plinova. Glavne komponente odlagališnog plina (metan i ugljikov dioksid) ne opterećuju okoliš u užem području odlagališta, ali obzirom da spadaju u skupinu stakleničkih plinova, pridonose globalnim klimatskim promjenama. U užem području odlagališta na kakvoću zraka mogu utjecati neki od nosioca neugodnih mirisa kao što su sumporovodik, merkaptani i sl.

Zakonska je obaveza osigurati sustav sakupljanja odlagališnog plin odnosno spriječavanje njegove emisije u zrak. Za manja odlagališta, gdje je količina odlagališnog plina nedovoljna za energetsko iskorištavanje, najjednostavnija metoda je pasivno otplinjavanje odnosno kontrolirano provođenje plina kroz biofiltar nakon kojeg je emisija prihvatljiva za okoliš. Aktivno otplinjavanje odnosno spaljivanje plina na baklji predviđeno je kod većih količina odlagališnog plina.

Budući da je mogućnost energetskog iskorištavanja odlagališnog plina velika, kod projektiranja novih odlagališta obavezno se predviđa proizvodnja električne energije korištenjem motora s unutarnjim sagorijevanjem, plinskih turbina ili gorivih ćelija.

LITERATURA

IPZ Uniprojekt TERRA, (2008.), Studija o utjecaju na okoliš sanacije i zatvaranja odlagališta otpada “Cjepidlake”, Đulovac

Herenda J., Odlagališni plin u funkciji sanacije i izgradnje odlagališta komunalnog otpada s osvrtom na plinske stanice s bakljiom, VIII međunarodni simpozij gospodarenja otpadom, Zagreb 2004.

Mustapić N., Mogućnost energetskog iskorištavanja odlagališnog plina, (2008), Sigurnost 50, str. 113-122

Landfill Gas Emissions Model (LandGEM), Version 3.02 User’s Guide, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Washington DC, 2005.

Pravilnik o načinima i uvjetima odlaganja otpada, kategorijama i uvjetima rada za odlagališta otpada (NN 117/07)

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.

Keliš, Ž.[1], Lončarić Božić, A.[2], Škof, G.[3] i Butković, G.[1]

MONITORING I SMANJENJE EMISIJE SO_2 PRI PROIZVODNJI KLINKERA

Sažetak: *U radu će biti prikazani rezultati mjerenja emisija SO_2 iz dviju cementara. Mjerenja emisija u zrak su obavljana prilikom direktnog i indirektnog rada procesa za proizvodnju klinkera. Peći koriste kao gorivo ugljen te alternativna goriva. Primijenjene tehnike mjerenja emisija SO_2 u zrak su: metoda HRN ISO 7935:1997 – automatska mjerna metoda NDIR i standardna referentna metoda HRN EN 14791:2006 – apsorpcija SO_2 te analiza metodom ionske kromatografije. Također je data količina sumpora koja ulazi u proces proizvodnje klinkera. Rezultati mjerenja ukazuju da je pri direktnom radu peći emisijama SO_2 veća nego pri indirektnom radu peći, te je također veća u slučaju većeg sadržaja "organskog" i piritnog sumpora u sirovinskoj smjesi. Sadržaj sumpora u gorivu ne utječe značajno na emisiju SO_2. Rezultati mjerenja SO_2 su uspoređeni sa propisanim vrijednostima definiranih Uredbom o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora, (Narodne novine br. 21/07 i 150/08) i Directivom 2000/76/ES o spaljivanju otpada koja opisuje i suspaljivanje otpada u cementnoj industriji.*

Ključne riječi: *SO_2, indirektni rad, direktni rad, emisije, granična vrijednost emisija, klinker*

MONITORING AND EMISSION REDUCTION OF SO_2 IN CLINKER PRODUCTION

Abstract: *In this work we present the results of SO_2 emissions measurements in two cement kilns. Emission measurements were carried out during the direct and combined working mode of the process for the production of clinker. Coal and alternative fuels were used in kilns. Used techniques for emission measurements SO_2: method HRN ISO 7935:1997 – automatic method NDIR and Standard Referent Method HRN EN 14791:2006 – SO_2 absorption and analysis with ion chromatography method. The quantity of sulphur which enters the process is also presented in this work. The concentrations of SO_2 during the direct working mode were higher than during the combined working mode. Also, the concentrations of SO_2 were higher if larger amount of organic and pyrite sulphur was present in kiln feed. The content of sulphur does not have influence on SO_2 emissions. The*

[1] Metroalfa d.o.o., Zagreb
[2] Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb
[3] Zavod za zdravstveno varstvo, Maribor

results of SO_2 emission measurements are compared with limit values defined by Regulation on limit values of pollutant emission from stationary sources into air (Official Gazette No 21/07, and No. 150/08), and EU Directive No. 2000/76/ES on incineration of waste (also covers co-incineration in cement plants).

Keywords: *SO_2, combined work, direct work, emission, limit value, clinker*

UVOD

Peći za proizvodnju klinkera mogu biti značajni izvori emisija SO_2. Obzirom na uobičajeno veliku visinu dimnjaka peći SO_2 se transmitira ne samo na lokalnoj razini nego i na regionalnoj razini – dalekosežne emisije.

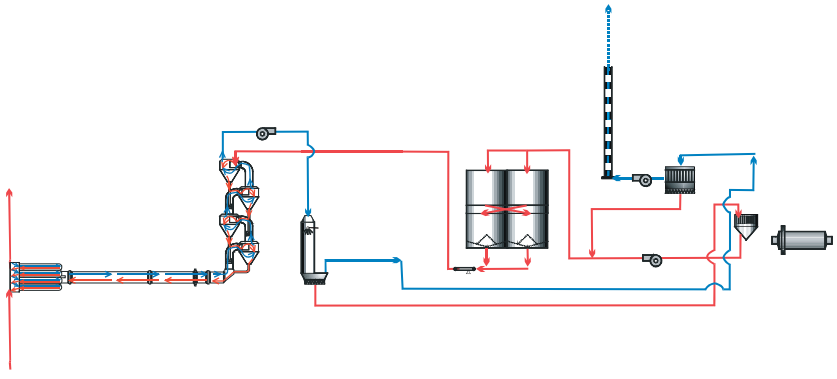
Mjerenje emisija SO_2 iz tehnološkog procesa dobivanja cementa je zakonski regulirano Uredbom o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora, (Narodne novine br. 21/07 i 150/08). Granična vrijednost emisije (GVE) za SO_2 pri suspaljivanju je 400 mg/m^3 prema čl.143. Na europskoj razini mjerenje emisija SO_2 i GVE za SO_2 je regulirano Europskom direktivom br. 2000/76/ES o spaljivanju otpada koja opisuje i suspaljivanje otpada u cementnoj industriji.

U radu će biti prikazani rezultati mjerenja emisija SO_2 iz 2 peći za proizvodnju klinkera. Kod obje peći se koristi suhi postupak za proizvodnju klinkera.

Monitoring emisija u zrak su obavljana prilikom direktnog i indirektnog rada peći za proizvodnju klinkera pri radu i sa alternativnim gorivima. Primijenjene tehnike mjerenja emisija SO_2 u zrak su: metoda HRN ISO 7935:1997 - prijenosni plinski analizator HORIBA PG-250 i referentna metoda HRN EN 14791:2006 – apsorpcija SO_2 te analiza sulfatnog aniona metodom ionske kromatografije.

U peć za proizvodnju klinkera se šaržira sirovinsko brašno, gorivo (ugljen + alternativna goriva). Sva alternativna goriva, osim guma, se šaržiraju preko gorionika. Gume se šaržiraju na ulaznoj glavi peći.

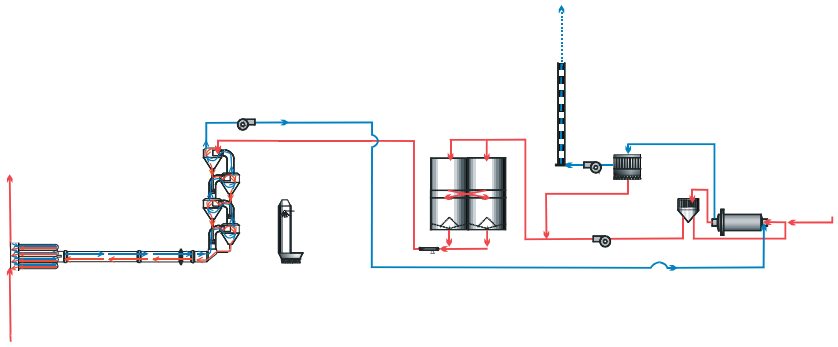
Proces pečenja sirovine (dobivanje cementnog klinkera) se odvija u dva režima rada: **direktni i indirektni.** U **direktnom** režimu rada (Slika 1), u slučaju kada mlin sirovine nije u radu, plinovi iz rotacijske peći na putu prema vrećastom filtru ne prolaze kroz mlin, već idu kroz rashladni toranj.



Slika 1. Shematski prikaz direktnog režima rada procesa

Rashladni toranj je specijalna komora u kojoj se dimni plinovi miješaju sa raspršenim kapima vode s ciljem da im se smanji temperatura na onu potrebnu za nesmetan rad vrećastog filtra. Isparena voda, zajedno sa ostalim vrelim plinovima iz rotacijske peći, odlazi do vrećastog filtra, dimnjaka i na kraju odlazi u atmosferu.

U **indirektnom** režimu rada (Slika 2), plinovi iz rotacijske peći na putu prema vrećastom filtru prolaze kroz mlin sirovine. U ovom slučaju plinovi služe za sušenje sirovinske smjese, a ujedno se i hlade do temperature potrebne za nesmetan rad vrećastog filtra. U mlinu sirovina intenzivnim miješanjem i usitnjavanjem čestica sirovine dolazi do stalnog obnavljanja i uvećanja aktivne površine $CaCO_3$. Relativna vlažnost zraka u mlinu sirovine je veoma velika, što je pogodno za apsorpciju SO_2 i stvaranja $CaSO_3$.



Slika 2. Shematski prikaz indirektnog režima rada procesa

REZULTATI MJERENJA

U nastavku su prikazani rezultati mjerenja na dvije peći pri indirektnom i direktnom režimu rada. Uz rezultate mjerenja prikazani su i sastav goriva te količina elementarnog sumpora koji ulazi u proces.

Tablica 1. Rezultati mjerenja za Peć za proizvodnju klinkera 1

						GVE
Datum mjerenja		17.09.2007	18.09.2007.	18.10.2008.	18.10.2008	
Režim rada		indirektni	direktni	indirektni	direktni	
Alternativna goriva		DA	DA	DA	DA	
Kisik	%	12,7	7,1	13,3	10,9	
Ugljik (IV) oksid	%	13,5	> 20	13,0	17,2	
Volumna emisija plinova	m_N^3/h	267601	155492	287743	239511	
Temp. emisije dimnih plinova	^oC	153	171	135	167	
Sumpor (IV) oksid (SO_2)	mg/m_N^3	**28**	**58**	**4,66***	**8,59***	400
	kg/h	5,7	11,5	0,94	1,89	

* rezultati su dobiveni primjenom standardne referentne metode

Tablica 2. Rezultati mjerenja za Peć za proizvodnju klinkera 2

						GVE
Datum mjerenja		04.06.2008.	27.05.2008.	25.09.2008.	25.03.2009.	
Režim rada		direktni	direktni	indirektni	indirektni	
Alternativna goriva		DA	DA	DA	DA	
Kisik	%	12,7	11,7	13,7	14,2	
Ugljik (IV) oksid	%	13,5	16,4	11,5	11,9	
Volumna emisija plinova	m_N^3/h	239441	218227	264358	227800	
Temp. emisije dimnih plinova	^oC	98,1	119,7	111,5	109	
Sumpor (IV) oksid (SO_2)	mg/m_N^3	**5,4**	**6,7**	**3,0**	**4,8***	400
	kg/h	1,125	1,244	0,528	0,678	

* rezultati su dobiveni primjenom standardne referentne metode

Tablica 3. Sastav goriva i proizvodni kapacitet - Peć za proizvodnju klinkera 1

Komponente	Energetski udio (%) 17.09.2007.	Energetski udio (%) 18.09.2007.	Energetski udio (%) 18.10.2008.	Energetski udio (%) 18.10.2009.
Energetski ugljen	99,36	99,36	62,2	62,2
Petrol koks	-	-	25,3	25,3
Gume	0,66	0,66	12,5	12,5
Sirovinska smjesa	140 t/h	140 t/h	138 t/h	138 t/h
Režim rada	indirektni	direktni	indirektni	direktni

Tablica 4. Sastav goriva i proizvodni kapacitet - Peć za proizvodnju klinkera 2

Komponente	Energetski udio (%) 06.04.2008.	Energetski udio (%) 27.05.2008.	Energetski udio (%) 25.09.2008.	Energetski udio (%) 25.03.2009.
Energetski ugljen	54,8	67,0	67,0	67,6
Petrol koks	19,2	14,4	14,4	16,5
Gume	9,8	5,2	5,2	6,5
Drvena prašina	3,7	3,9	3,9	-
Otpadna ulja	6,4	6,2	6,2	6,0
RDF (gorivi dio iz industrijskog i komunalnog otpada)	6,2	3,3	3,3	3,4

Tablica 4. nastavak

Komponente	Energetski udio (%) 06.04.2008.	Energetski udio (%) 27.05.2008.	Energetski udio (%) 25.09.2008.	Energetski udio (%) 25.03.2009.
Ukupno goriva	10,0 t/h	9,6 t/h	10,1 t/h	9,06 t/h
Sirovinska smjesa	106 t/h	102 t/h	107 t/h	100 t/h
Režim rada	direktni	direktni	indirektni	indirektni

Tablica 5. Udio sumpora (%) - Peć za proizvodnju klinkera 1

Datum	Udio S (%) klinker	Udio S (%) sirovinska smjesa	Udio S (%) energetski ugljen	Udio S (%) gume	Udio S (%) filterska prašina
17.09.2007.	0,160	0,128	0,136	1,5	0,136
18.09.2007.	0,140	0,104	0,140	1,5	0,132
18.10.2008.	-	-	-	-	-
18.10.2008.	-	-	-	-	-

Tablica 6. Udio sumpora (%) - Peć za proizvodnju klinkera 2

Datum	Udio S (%) klinker	Udio S (%) sirovinska smjesa	Udio S (%) energetski ugljen	Udio S (%) gume	Udio S (%) filterska prašina
06.04.2008.	0,69	0,29	1,70	1,5	1,27
27.05.2008.	0,72	0,29	1,52	1,5	0,93
25.09.2008.	0,71	0,32	1,78	1,5	1,56
25.03.2009.	0,75	0,30	1,65	1,5	1,32

ANALIZA REZULTATA

Iz rezultata mjerenja prikazanih u tablici 1 i 2 vidljivo je da su emisije SO_2 veća pri direktnom radu peći, odnosno da se propuštanjem dimnih plinova preko mlina sirovine obavlja pročišćavanje dimnih plinova. Također, u slučaju većeg sadržaja organskog ili piritnog sumpora u sirovinskoj smjesi, je moguća veća emisija SO_2. Evidentan je veći sadržaj sumpora u filterskoj prašini od sirovinske smjese. Sadržaj sumpora u gorivu (ugljen) ne utječe značajno na emisiju SO_2, a također niti sadržaj sumpora u alternativnom gorivu.
U procesima izgaranja postoje dva načina stvaranja SO_2:

– oksidacijom u gorivu prisutnog sumpora ("gorivni" SO_2),
– oksidacijom sumpora u sirovini ("sirovinski" SO_2).

Goriva i sirovinska smjesa mogu u svom sastavu imati i određene količine anorganskog sumpora u obliku sulfata alkalijskih i zemnoalkaljskih metala, prije svega $CaSO_4$, K_2SO_4 i Na_2SO_4.

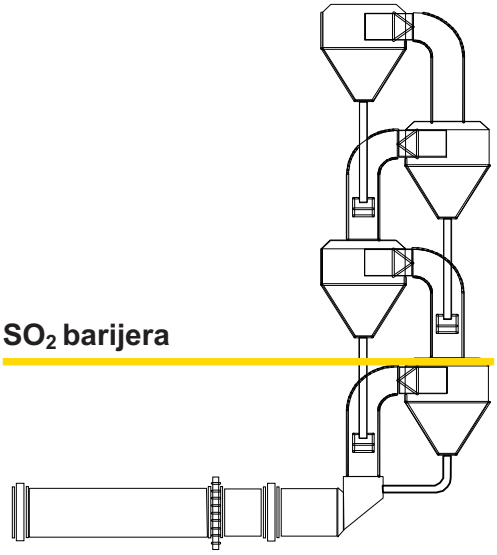
Sumpor, kako u gorivu tako i u sirovini, može biti organski (vezani), piritni, ili već spomenuti sulfatni sumpor. Na dovoljno visokoj temperaturi i u prisustvu dovoljnih količina kisika cjelokupni sadržaj sumpora prelazi u SO_2. Ovaj proces se može prikazati slijedećom ireverzibilnom reakcijom:

$$C_xH_yS_z + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + SO_2 \quad (1)$$

Goriva mogu sadržati značajne količine metalnih sulfida naročito pirita (Fe_2S), prilikom čega se javlja značajna mogućnost njegove oksidacije u SO_2. Oksidacija pirita se može prikazati slijedećom ireverzibilnom reakcijom:

$$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2 \quad (2)$$

Organski sumpor i sulfidi, kao što su pirit, oksidiraju do SO_2 pri temperaturama od 300 do 550 °C. U gornjim dijelovima predgrijača, gdje prevladavaju upravo ove temperature, skoro cjelokupni (organski i piritni) sumpor iz sirovine se oksidira do SO_2. Tako nastali SO_2 ne dospijeva u peć, već jedan odlazi sa strujom dimnih plinova, a drugi reagira sa prisutni $CaCO_3$ i CaO. U nižim dijelovima predgrijača, gdje se temperatura sirovine kreće između 700-850 °C, a plinova 850-1050 °C, SO_2 se još bolje apsorbira jer dolazi do kalcinacije, jer se mijenja omjer $CaCO_3$ i CaO na stranu CaO. Istovremeno nastali $CaSO_3$ će se oksidirati do $CaSO_4$. U ovom dijelu predgrijača se apsorbira SO_2 iz predgrijača i onaj SO_2 koji eventulno dolazi iz peći. Ovo područje se naziva SO_2 "barijere". Veći dio SO_2 nastalog od sirovine se apsorbira u ovom području.



Slika 3. Položaj SO_2 barijere u ciklonskom predgrijaču

Apsorpcijom SO_2 stvoreni $CaSO_3$ (kao i $CaSO_4$) se zajedno sa sirovinom dalje kreće kroz zonu kalcinacije, i usputno se sve više i više oksidira u $CaSO_4$. Tako, se veći dio $CaSO_3$ do zone sinteriranja pretvoren u termički stabilan $CaSO_4$ i ugrađen u klinker. Međutim, isto-

vremeno i manji dio $CaSO_3$ (koji dotad nije prešao u $CaSO_4$), već u zoni kalcinacije počinje delimično raspadati, a pri kraju prelazne zone, gdje je temperatura sirovine ≈1045 °C se i potpuno raspada:

$$CaSO_3 \leftrightarrow CaO + SO_2 \quad (3)$$

Tako, jedan dio oslobođenog SO_2 odlazi, sa ostalim plinovima do SO_2 "barijere", gdje su uvjeti optimalni za ponovnu apsorpciju SO_2 formiranjem $CaSO_3$ te daljom oksidacijom u $CaSO_4$.

Dio SO_2, oslobođen raspadom $CaSO_3$ u prelaznoj zoni, u prisustvu kisika reagira sa alkalijskim oksidima (K_2O, Na_2O), formiranim u toj zoni. Tako nastaju termički stabili alkalnijski sulfati (K_2SO_4, Na_2SO_4, $3K_2SO_4{\cdot}Na_2SO_4$). Reakcije apsorpcije SO_2 alkalijskim oksidima može se prikazati reakcijama:

$$Alk_2O + SO_2 \leftrightarrow Alk_2SO_3 \; ; \; 2Alk_2SO_3 + O_2 \leftrightarrow 2Alk_2SO_4 \quad (4)$$

Jednom formirani alkalni sulfati se dalje ne mijenjaju, i kao takvi bivaju ugrađeni u klinker. Na kraju, u zonu sinteriranja prethodno absorbiran SO_2 dolazi pretežno u obliku $CaSO_4$ (zajedno sa $CaSO_4$ iz sirovine), koji u ovoj zoni dostiže temperaturu i do 1420 °C. Na ovoj temperaturi moguć je i njegov raspad:

$$CaSO_4 \leftrightarrow CaO + SO_2 + O_2 \quad (5)$$

Međutim, kako bi se u rotacijskoj peći osiguralo što efikasnije izgaranje goriva, i što efikasnija oksidacija (u $CaSO_4/Alk_2SO_4$) za klinker štetnih $CaSO_3/Alk_2SO_3$, neophodno je postojanje "suvišak" kisika (zraka) u sustavu, odnosno treba osigurati tzv. oksidirajuću sredinu u peći. Ovaj "suvišak" zraka će usporiti, ili u potpunosti spriječiti, gornju reakciju raspada $CaSO_4$.

ZAKLJUČAK

Rezultati mjerenja ukazuju da je emisijama SO_2 veća pri direktnom radu peći, odnosno da se propuštanjem dimnih plinova preko mlina sirovine obavlja pročišćavanje dimnih plinova.

Također, u slučaju većeg sadržaja organskog ili piritnog sumpora u sirovinskoj smjesi, je moguća veća emisija SO_2. Sadržaj sumpora u gorivu (ugljenu) ne utječe značajno na emisiju SO_2, a također niti sadržaj sumpora u alternativnom gorivu. Jedan dio SO_2, koji se ne apsorbira u mlinu sirovine se apsorbira u vrećastom filteru, što dokazuje i analiza filterske prašine (sadržaj sumpora je veći u filtarskoj prašini nego u sirovinskoj smjesi).

Pravilnim izborom sirovine, sa manjim sadržajem "organskog" i piritnog sumpora, te pročišćavanjem dimnih plinova preko mlina sirovine i filtar vreća mogu se zadovoljiti propisane vrijednosti iz Uredbe i Directive 2000/76/ES.

LITERATURA

Uredba o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora NN21/07 i NN150/08

Dvokut-ecro d.o.o., Metroalfa d.o.o.: Izvještaji o mjerenjima emisija onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora I-21-13/1-07, I-289-13/3-08, I-520-13/1-08

Metroalfa d.o.o.: Izvještaji o mjerenjima emisija onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora I-738-13/2-08, I-856-13/1-08, I-520-13/1-08, I-279-13/1-09

SO_2 Emissions from Cement Kilns – Josef H. Waltisberg – Holcim Group Support ltd – Corporate Tehnical Services

Directive 2000/76/ES of the European Parlament and of the council of 4. december 2000 on the incineration of waste

Control Technology Analysis – Carolinas Cement Company LLC, Castle Hayne, North Carolina Plant – February 25, 2008

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.

CAPPA

Doko Jelinić, J.[1]

KAKVOĆA ZRAKA U ALUMINIJSKOJ INDUSTRIJI

Sažetak: *Aluminijska industrija je jedna od najvećih industrija u svijetu s godišnjom proizvodnjom aluminija većom od 50 milijuna tona. Zbog svojstava aluminij ima vrlo široku primjenu. Tehnologija proizvodnje aluminija nije se umnogome promijenila od 1886. kada je počela njegova industrijska primjena. Tijekom godina, razvoj tehnološkog procesa se odnosio na usavršavanje konstrukcije elektrolitičkih peći, poboljšanje fizikalno kemijskih svojstava elektrolita, automatskoj regulaciji pojedinih tehnoloških parametara, mehaniziranjem radnih operacija. U svim fazama proizvodnje zrak radnih prostora onečišćen je kemijskim štetnostima koje se oslobađaju u radni okoliš iz sirovina ili nastaju uslijed tehnoloških postupaka prerade tih sirovina i njihovim kemijskim reakcijama. Najčešća plinovita onečišćenja u zraku su: fluorovodik, sumpor dioksid, ugljik monoksid, ugljik dioksid, dušik dioksid, klor i policiklički aromatski ugljikovodici, a od aerosola prašine aluminijevog oksida-glinice, kriolita, silicijeva dioksida i fluorida te dimovi i oksidi metala. Najveći broj štetnosti se oslobađa pri elektrolizi glinice iz elektrolitskih kupke, njih 26. Među njima spojevi fluora predstavljaju najznačajniju profesionalnu izloženost, od kojih je svakako najvažniji plin fluorovodik. Emisija fluorida dekadama je smatrana najznačajnijim onečišćenjem zraka pri elektrolizi glinice. Danas, usprkos znatnom povećanju proizvodnje, suvremeni uređaji za pročišćavanje anodnih plinova reduciraju emisiju fluorida (0.3 do 1 kg/t proizvedenog aluminija), policikličkih aromatskih ugljikovodika i drugih plinova. Proces proizvodnje aluminija odgovoran je i za emisiju 1% svih stakleničkih plinova uzrokovanih ljudskom aktivnošću.*

Ključne riječi: *aluminijska industrija, kakvoća zraka, plinovi, prašina*

ALUMINIUM INDUSTRY AND AIR QUALITY

Abstract: *Aluminium industry is one of the largest industries in the world with annual production of aluminium more than 50 million tons. Aluminium as the pure metal or in alloys has many properties that make it useful in a wide range of applications. It has produced since 1886, and in the 1900 annual output of aluminium was one thousand tonnes. The aluminium industry makes a significant contribution to the global economy as well as to many individual national economies in over 30 countries. In all phases of*

[1] Medicinski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Škola narodnog zdravlja "Andrija Štampar", Zagreb, HRVATSKA

aluminium manufacturing various chemical hazards are released into the work environment from the raw materials used for obtaining aluminium and its technological processing. The highest numbers of pollutants are generated by electrolysis from pots. The pot fume emissions are complex, and 26 substances to which exposure may occur have been listed. Among them, fluorides (dusts and gas from electrolyte bath), dusts (alumina and calcined coke), gasses (hydrogen fluoride, sulphur dioxide, carbon monoxide and dioxide, nitrogen dioxide), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and fumes from evaporation and condensation of aluminium and its oxides are outstanding. For many decade fluoride emissions were considered to be a single most important pollutant from aluminium smelters. Today, majority of plants are used modern control equipment with efficient gas collection and wet/dry scrubbing systems that remove and recycle 96-99% of all emissions from the pots. The process of manufacturing aluminium is responsible for 1% of the global human-induced greenhouse gas emissions.

Keywords: *aluminium industry, chemical hazards, air quality*

UVOD

Aluminijska industrija je jedna od najvećih industrija u svijetu s godišnjom proizvodnjom primarnog aluminija većom od 34 milijuna tona i 16.4 milijuna tona iz recikliranog metala, što ga svrstava na drugo mjesto po proizvodnji među svim metalima (International Aluminium Institute, 2008.).

Aluminijska industrija značajan je kontributor globalne ekonomije kao i mnogih nacionalnih ekonomija u preko 30 zemalja. Proizvodi se širom svijeta, na gotovo svim kontinentima (Slika 1). Broj direktno zaposlenih u aluminijskoj industriji je više od milijun ljudi, a indirektno i četiri puta više. U Europi, aluminijska industrija zapošljava 235 000 djelatnika (International Aluminium Institute).

Slika 1. Proizvodnja aluminija u svijetu

Na prostorima jugoistočne Europe aluminij se proizvodi u Bosni i Hercegovini, Rumunjskoj, Srbiji, Crnoj Gori i Sloveniji. Proizvodnja aluminija u Republici Hrvatskoj počela je na šibenskom području 1937. godine u Lozovcu s kapacitetom od 3.200 t/god. Za vrijeme rata (1991-1992) tvornica je razorena i proizvodnja aluminija je zaustavljena. Izgradnjom Tvornice valjanih i prešanih poluproizvoda započela je 1955. prerada aluminija i u okviru svoje djelatnosti nudi sve vrste poluproizvoda od aluminijskih slitina: blokove, trupce, silumine, odljevke, limove, trake, folije, profile, šipke, cijevi i žicu 8 **(**Planinić i sur. 1980). Veliki aluminijski gigant nalazi se u Bosni i Hercegovini Mostaru. *Aluminij d.d. Mostar* jedna je od rijetkih tvornica, koja je nakon rata i ratnih razaranja (1991.-1996.) obnovila i modernizirala proizvodnju. Danas, zahvaljujući modernoj tehnologiji, suvremenoj opremi, stručnosti i iskustvu zaposlenih, Aluminij d.d. Mostar je izrastao u vodećeg svjetskog proizvođača aluminija s godišnjom proizvodnjom od 126 000 tona aluminija visoke kvalitete, čistoće do 99.9% (Doko Jelinić i sur. 2008).

Aluminij, zbog svojih svojstava, male specifične težine, električne i toplinske vodljivosti, reflektiranja svjetlosti i topline, čvrstoće (kada je u legurama), otpornosti na koroziju ima vrlo široku primjenu u građevinarstvu, avioindustriji, autoindustriji, astronautici i velikom broju drugih djelatnosti. Danas je komercijalna izrada zrakoplova, nezamisliva bez aluminija, posebice nakon primjene novih tehnika zavarivanja i spajanja aluminijskih elemenata. Velike količine aluminija koriste se za izradu industrijske ambalaže u obliku folija, zatvarača, spremnika hrane i biljnih proizvoda, a također i za izradu kuhinjskog pribora. Aluminij se koristi i kao aditiv u životnim namirnicama, posebice u slatkišima zbog postojanosti boje i bolje dekoracije.

TEHNOLOGIJA PROIZVODNJE ALUMINIJA

Tehnologija proizvodnje aluminija, koja je dobila ime po svojim izumiteljima Hall–Heroult-ov postupak, nije se umnogome promijenila od 1886. kada je počela njegova industrijska primjena. Na početku 20. stoljeća proizvodnja aluminija iznosila je 1000 tona International Aluminium Institute). Tijekom godina razvoj tehnološkog procesa se odnosio na usavršavanje konstrukcije elektrolitičkih peći, poboljšanje fizikalno kemijskih svojstava elektrolita, uvođenje automatske regulacije pojedinih tehnoloških parametara mehaniziranjem i radnih operacija posluživanja peći, što je nedvojbeno utjecalo i na razinu onečišćenja i kakvoću zraka radnih prostora.

Proizvodnja aluminija odvija se u dvije faze: u prvoj fazi vrši se odvajanja čistog aluminijeva oksida (glinice) iz prirodnih sirovina (boksita) odgovarajućim postupcima, uglavnom Byerovim postupkom, a druga faza je dobivanje aluminija elektrolizom aluminijeva oksida u rastaljenom kriolitu Na_3AIF_6. Elektroliza se vrši u elektrolitičkim pećima koje se sastoje od anodnog dijela, katodnog dijela i električnih provodnika. Proces elektrolize se provodi na temperaturi od oko 970°C. Aluminij se izlučuje na katodi i pada na dno ćelije, a na anodi se oslobađa ugljik dioksid i ugljik monoksid. Dobiveni aluminij sadrži primjese drugih metala (titanija, bakra i cinka) i silicija. Daljnje pročišćavanje vrši se pretaljivanjem aluminija u induktivnim električnim pećima tako da se talina aluminija drži nekoliko sati na temperaturi od 700°C kako bi primjese isparile ili isplivale na površinu, a pročišćeni aluminij ispušta se na dnu. Za dobivanje aluminija visoke čistoće provodi se naknadna elektrolitička rafinacija.

U tehnologiji izdvajanja aluminija iz glinice koriste se dvije vrste peći: Søderberg-ove peći i peći koje koriste predpečene anode. Søderberg-ove peći koriste sirove anode koje se kontinuirano tijekom elektrolitičkog procesa peku u nepokrivenim ćelijama uz kontinuirano dodavanje nove svježe anodne paste. Tijekom elektrolize glinice u atmosferu radnih prostorija emitira se visoka koncentracija plinova, prvenstveno policikličkih aromatskih ugljikovodika. U tehnologiji koja koristi predpečene anode, anode se proizvode u zasebnim pogonima izvan procesa elektrolize glinice, a mijenjaju se nakon što se istroše. Ova tehnologija ima sve veću primjenu pri proizvodnji aluminija zbog smanjene emisije policikličkih aromatskih ugljikovodika. Osnovne sirovine za proizvodnju anoda su petrolkoks i smola od kojih se postupcima drobljenja, mljevenja, miješanja i prešanja formiraju sirove anode, koje se ovisno o vrsti tehnologije dalje pripremaju za uporabu (Carta i sur. 2004).

KEMIJSKE ŠTETNOSTI

U svim fazama proizvodnje aluminija zrak radnih prostora onečišćen je kemijskim štetnostima koje se oslobađaju u radni okoliš iz sirovina za dobivanje aluminija ili nastaju uslijed tehnoloških postupaka prerade tih sirovina i njihovim kemijskim reakcijama. Razine onečišćenja u zraku najčešće ovise o tehnologiji koja se koristi i starosti opreme. I drugi čimbenici poput ventilacije, temperature procesa, postupaka rukovanja materijalima, opreme koja se koristi pri radu, održavanje strojeva i čistoća pogona utječu na emisiju plinova i aerosola u radni okoliš.

Fluorovodik (HF), sumpor dioksid (SO_2), ugljik monoksid (CO), ugljik dioksid (CO_2), dušik dioksid (NO_2), klor (Cl), policiklički aromatski ugljikovodici (PAU) su najčešća plinovita onečišćenja. Od aerosola u zraku značajno su prisutne prašine aluminijevog oksida-glinice (Al_2O_3), kriolita (Na_2AlF_6), silicij dioksida (SiO_2) i fluorida te dimovi koji nastaju isparavanjem i kondenzacijom aluminija kao i oksidi aluminija i drugih metala koji se oslobađaju pri obradi tekućeg aluminija (Benke i sur. 1988, Burgess 1995). Najveći broj štetnosti oslobađa se pri elektrolizi glinice iz elektrolitskih kupke, njih 26 (Walker 1977).

Emisija fluorida dekadama je smatrana najznačajnijim onečišćenjem zraka pri elektrolizi glinice. Izdvajaju se u obliku aerosola i plinova. Plinoviti oblici fluora su fluorovodik (HF), tetrafluorometan (CF_4), tetrafluorosilikat (SiF_4) i tetrafluoroetan C_2F_6, a od aerosola prisutni su natrijev fluorid (NaF), aluminijev fluorid (AlF_3) i kriolit (natrij heksafluoroaluminat (Na_3AlF_6). Spojevi fluora su najznačajnija profesionalna izloženost u proizvodnji aluminija. Među njima svakako je najvažniji fluorovodik, a visoke koncentracije ovog plina prisutne su u svim fazama proizvodnje aluminija. Dopustive vrijednosti fluorovodika teško je postići uobičajenim tehnološkim mjerama zaštite, što potvrđuju i radovi norveških autora gdje je izmjerena koncentracija fluorovodika bila u rasponu od 0.2 do 5.7 ppm (Romundstad i sur. 1999). U razdoblju od 1940. do 1955. godine ispuštanje fluorida u radni okoliš iznosilo je 12 do 15 kg na tonu proizvedenog aluminija, u razdoblju od 1955-1975., tzv. II generaciji tvornica elektrolize glinice, emisija fluorida je iznosila 2 do 6 kg po toni aluminija. Danas, usprkos znatnom povećanju proizvodnje, na tonu proizvedenog aluminija ispušta se znatno manje fluorida 0.3 do 1 kg na tonu proizvedenog aluminija (International Aluminium Institute). Danas, većina modernih tvornica širom svijeta opremljena je suvremenim uređajima

za suho i mokro pročišćavanje anodnih plinova koji učinkovito uklanjaju 96-99% svih emisija iz peći. U Norveškoj, vodećem proizvođaču aluminija u Europi, emisija fluorida je iznosila 0.4 kg po toni aluminija, usprkos povećanju proizvodnje od 185 000 tona 1960. godine na 1 030 000 tona 2000. godine (Romundstad i sur. 1999). Ovisno o klimatskim uvjetima i trajanju izloženosti fluoridi mogu imati značajan učinak na okoliš, na okolnu floru i faunu. Time je i opasnost od emisije fluorida na okolnu floru i faunu velikim dijelom eliminirana. Kako pokazuju rezultati ispitivanja širom svijeta, vegetacija koja raste u neposrednoj blizini aluminijske industrije, brzo se obnavlja kada se emisija fluorida smanji na 1kg po toni aluminija (Westberg i sur. 1997). Biljke su najosjetljivije na djelovanje fluorida. Kao biološki pokazatelj uspješnosti tih nastojanja, mnoge tvornice aluminija su okružene zelenim površinama i farmama. Uz kontrolu kakvoće zraka potrebno je redovito provoditi kontrolu kakvoće tla i vode.

Plinovi tetrafluorometan CF4 i heksafluoroetan C2F6 oslobađaju se u malim količinama za vrijeme anodnog učinka kada je koncentracija glinice u kupki kriolita reducirana. Ovi plinovi kemijski su inertni, ali imaju veliki učinak na globalno zagrijavanje. Proces proizvodnje aluminija je odgovoran za emisiju 1% svih stakleničkih plinova uzrokovanih ljudskom aktivnošću (Romundstad i sur. 1999), a elektrolitička redukcija glinice odgovorna je za emisiju ukupno 90% tetrafluorometana i 65% svih heksafluoroetana u atmosferu širom svijeta (International Aluminium Institute). Ovi dugoživući polutanti zadržavaju se u atmosferi i do 10 000 godina. Njihov utjecaj na globalno zagrijavanje je 6.5 do 9.2 puta veći od ugljik dioksida, glavnog stakleničkog plina. Zahvaljujući modernizaciji tehnološkog procesa proizvodnje aluminija emisija ovih plinova reducirana je za 39% (IPS/SEEN/TNI Report 2001).

Policiklički aromatski ugljikovodici (PAU), emitiraju se u atmosferu tijekom proizvodnje samih anoda u izdvojenom procesu te za vrijeme samog elektrolitičkog procesa posebice kada se koriste Søderberg-ove peći. U zraku radnih prostorija prisutni su kao plinovi i kao čestice. Mjerenja pokazuju da je izloženost policikličkim aromatskim ugljikovodicima znatno niža kada se pri redukciji glinice koriste predpečene anode. Emisija PAU iz peći s pedpečenim anodama iznosi 0,05 kg po toni aluminija dok pri korištenju Søderberg-ovih peći iznosi 0.25 kg po toni proizvedenog aluminija (Romundstad i sur. 1999). Tipičan predstavnik PAU-a je benzo(a)piren i njegova ambijentalna koncentracija ne prelazi 0,9 ng/m^3. Razine koncentracija benzo(a)pirena koji se ispuštaju izvan tvornice ovise o starosti tvornica. Nove modernizirane tvornice ispuštaju u zrak benzo(a)piren u koncentracijama 0,05 do 0,1 ng/m^3, dok stare tvornice znatno više 2 do 35 ng/m^3 (Westberg i sur. 2001). Praćenje koncentracija PAU-a u zatvorenim prostorima i vanjskoj atmosferi je važno zbog njihovog karcinogenog djelovanja na ljude (IARC).

Ugljični dioksid, plin koji nastaje pri spajanju ugljika iz anoda i kisika iz aluminij oksida u rastaljenom elektrolitu, goriva koje se koristi u pećima za pečenje i ljevaonici. U proizvodnji aluminijskih ciklusa generira se oko 12 tona ugljičnog dioksida po toni aluminija (International Aluminium Institute). Porast ukupne emisije ugljičnog dioksida zabilježen je od 1985. godine kada je iznosio oko 2 milijarde tona, na oko 3 milijarde tona u 2003. godini. Ipak, posljednjih desetak godina aluminijska industrija reducirala je emisiju ugljik dioksida oko 10% razvojem i uporabom moderne tehnologije (International Aluminium Institute).

Od sumpornih spojeva u atmosferi radnih prostora tijekom proizvodnje aluminija oslobađaju se sumpor dioksid (SO_2), ugljik sulfid (CS), ugljik disulfid (CS_2), natrij sulfat (Na_2SO_4) i

različiti sulfiti. Među njima, sumpor dioksid je najvažniji jer se oslobađa u značajnoj koncentraciji, a nastaje sagorijevanjem sumpora iz koksa pri pečenju anoda i njenim trošenjem u ćeliji. Uporaba katrana s niskim postotkom sumpora u proizvodnji anoda znatno je pridonijela smanjenju emisije sumpornih spojeva u okoliš(Westberg i sur. 2001).
Prašina je prisutna u svim fazama proizvodnje aluminija, a njen sadržaj ovisi o sastavu sirovina koje se koriste pri tehnološkom procesu pojedinih pogona. Oko 80% prašine nastaje pri redukciji glinice u elektrolitskim pećima, a sadrži uglavnom spojeve fluora, kriolita i glinice koji nastaju isparavanjem kupke. Pri čišćenju i obradi tekućeg aluminija u radni okoliš se oslobađa prašina i oksidi metala (magnezija, bakra, cinka, natrija). Prašina koksa i katrana i prašina ugljika dominantne su pri proizvodnji anoda. Posljednjih godina sve se veća pažnja posvećuje ultrafinim česticama, veličine ispod 100 nm, a uglavnom ih formiraju plinoviti prekursori, pri hlađenju otopljene mase kada se vrši zamjena anoda.

UČINCI NA ZDRAVLJE

Štetni učinci plinova i aerosola mogu se očitovati na plućima, koži i središnjem živčanom sustavu zaposlenih. Udisanjem i akumulacijom u plućima prašine aluminija i dima oksida aluminija može se razviti pneumokonioza aluminoza (Taiwo i sur. 2006, Abramson i sur.1989). Uz prašinu aluminija postoji istodobna izloženost fluoridima, te je moguć nastanak astme, nazvane «potroom astma» (Chandrasekaran 2001). Prije gotovo dva desetljeća istraživanja u Skandinaviji pokazala su važnu ulogu fluorida u razvoju astme kod radnika tvornice aluminija koji rade uz elektrolitske ćelije (Sjogren 1996). Na koži radnika često se razvija dermatitis, karakteriziran edemom, eritemom, a ponekad i erozijama kože. Štetni učinci na središnji živčani sustav očituju se poremećajima ponašanja, tremorom, poteškoćama u kretanju te poremećajima pamćenja i koncentracije (Racette i sur. 2001).

LITERATURA

Abramson ML, Wlodarizyk JH, Saunders NA, Hensley J. Does aluminium smelting cause lung cancer. Am Rev Resp Dis.1989;139:1042-57.

Benke G, Abramson M, Sim M. Exposures in the alumina and primary aluminium industry: an historical review. Ann Occup Hyg 1988;42:173-89.

Burgess W: Recognition of health hazards in industry: a review of materials and processes. 2nd edn. New York: John Wiley & Sons, 1995:13–20.

Carta P, Aru G, Cadeddu C et al.: Mortality for Pancreatic Cancer Among Aluminium Smelter Worker in Sardinia, Italy. G Ital Med Lav Erg 2004;26:83-9.

Chandrasekaran NK. Welding and heath–a practical perspective. Ind.J Occup Environ Med. 2001;5:166-68.

Doko Jelinić J Lasić I, Nola IA, Žuškin E, Ramić S. Hazardous agents in anode manufacture. Arh Hig rada Toksikol 2008;59(2):73-9.

International Aluminium Institute. About aluminium. Production. [displayed 11. September 2008]. Available at http://www.world-aluminium.org/

International Agency for Research on cancer (IARC). IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk to human. Vol 34: Polynuclear aromatic compounds,

part 3, Industrial exposures in aluminium production, coal gasificatin, coke production and steel founding. Lyon:IARC, 1984:36-64.

IPS/SEEN/TNI Report 2001.Behind the Shining, Aluminium's Dark Side World Aluminium Organization; Tomago Aluminium website.

Planinić H, Šarić M, Šoše M. Tehnologija zanimanja (skripta). Energoinvest ZO Aluminij 1980.

Racette BA, McGeeMinnich L, Moerlein SM, Mink JW, Videen TO, Perlmutter JS. Welding related Parkinsonism-clinical features, treatment and pathophysiology. Neurology. 2001:56;8-13.

Romundstad P, Haldorsen T, Ronneberg A. Exposure to Pah and fluoride in aluminum reduction plant in Norway: Historical estimation of exposure using process parameters and industrial hygiene measurements. Am J Ind Med 1999;35:164-74.Sim M, Benke G: World and work: Hazards and control in aluminium potrooms. Occup Environ Med 2003; **60**: 989-992.

Sjogren B. Effects on the nervous system among welders exposed to aluminum and manganese. Occupy and Envy Med. 1996;53:49-53.

Taiwo OA, Sircar KD, Slade MD et al: Incidence of asthma among aluminum workers J Occup Environ Med 2006; 48(3): 275-262. Thomassen Y, Koch W, Dunkhorst W, Ellingsen DG, Skaugset NP,

Jordbekker L, Drablos PA, Weinbruch S. Ultrafine particles at workplaces of a primary aluminium smelter. J Environ Monitor. 2006;8:127-33.

Walker TJ. Hydrogenic aspects of aluminium reduction. In. Hughes JP, ed Health protection in Primary Aluminium Production. London. International Primary Aluminium Institute, 1977; 23-29.

Westberg HB, Selden AI, Bellander T. Emissions of some organochlorine compounds in experimental aluminium degassing with hexachloroethane. Appl Occup Environ Hyg. 1997;12(3):178-83.

Westberg HB, Selden AI, Bellander T. Exposure to chemical agents in Swedish aluminum foundries and aluminum remolding plants. A comprehensive survey. Appl Occup Environ Hyg. 2001;16: 66-77.

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.

CAPPA

Avirović, G.[1], Živković, N.[1] i Fresl, V.[1]

SMANJENJE EMISIJE UKUPNE PRAŠKASTE TVARI IZ PROCESA PROIZVODNJE GLINA

Sažetak: *Prema mjerenjima Državne mjerne postaje Kutina-1 od 2005.g. pa nadalje kutinsko područje je obzirom na koncentracije lebdećih čestica (PM_{10}) svrstano u umjereno, a u 2008.g. u prekomjerno onečišćeno područje. Uz globalne doprinose (npr. pješčane oluje, požari, vulkanske aktivnosti i sl.) na lokalnoj razini prisutni su industrijski emiteri praškastih tvari, ali i emisije iz prometa i kućnih ložišta. U ukupnoj emisiji onečišćujućih tvari u zrak (NH_3, NO_2, SO_2, H_2S, HF i praškasta tvar) iz proizvodnih postrojenja Petrokemije d.d. emisija praškaste tvari zastupljena je u udjelu od 9%, od čega oko 94% iz postrojenja za proizvodnju gnojiva, 2% iz postrojenja za proizvodnju čađe te oko 4% iz postrojenja proizvodnje glina. Tijekom 2007.g. odnosno 2008.g. ostvareno je smanjenje emisija ukupne praškaste tvari iz otpadnih plinova proizvodnje glina zamjenom filtar vreća na pojedinačnim ispustima učinkovitijim filtar patronama odnosno učinkovitijim vrećastim filtrima. Zamjenom filtra na ispustima u proizvodnji glina smanjena je emisija ukupne praškaste tvari ispod propisanih graničnih vrijednosti. U radu je prikazana izmjerena emisija ukupne praškaste tvari uz različite tipove filtra kao i razine onečišćenosti zraka kutinskog područja lebdećim česticama (PM_{10}) u zadnje četiri godine. Prodiskutiran je i pristup određivanja emisijskih graničnih vrijednosti u postupku utvrđivanja objedinjenih uvjeta zaštite okoliša u odnosu na važeće nacionalne propise i pridružene granične vrijednosti „najboljim raspoloživim tehnikama".*

Ključne riječi: *proizvodnja glina, emisija ukupne praškaste tvari, filtar vreće, lebdeće čestice*

REDUCTION OF TOTAL PARTICULATE MATTER EMISSION FROM BENTONITE PRODUCTION PROCESS

Abstract*: According to the monitoring results of the Kutina-1 national measuring station since 2005, the Kutina area was classified in view of suspended matter concentrations (PM_{10}) as moderately, and in 2008 as exceedingly polluted area. Next to global contributions (e.g. dust storms, fires, volcano activities and the like), there were local industrial emitters of particulate matter as well as emissions from traffic exhausts and house fires. The share of particulate matter emissions from Petrokemija production plants in total*

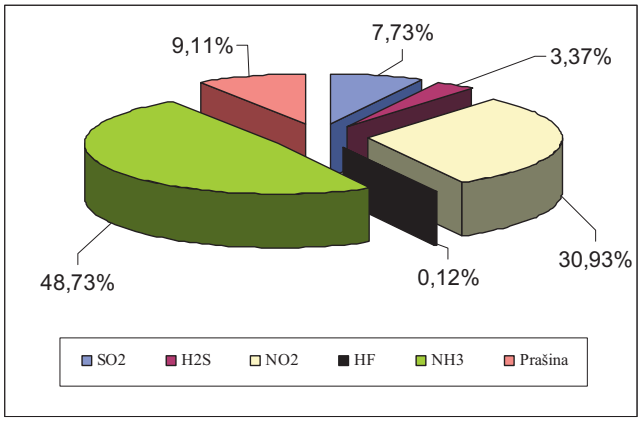
[1] Petrokemija, d.d., Aleja Vukovar 4, 44 320 Kutina, Hrvatska

pollutant emissions in the air (NH_3, NO_2, SO_2, H_2S, HF and particulate matter) is 9%. Out of the 9% about 94% comes from fertilizer production, 2% from carbon black plant and about 4 % from bentonite production.In the course of 2007 and 2008, the total particulate matter emissions from waste gases coming from bentonite production were reduced as a result of bag filters replacement at some outlets with more efficient ones. In this way the total particulate matter emission was reduced to a level below the prescribed limit values. This paper shows the measured emissions of total particulate matter with various types of filters and degrees of pollution of the Kutina area with this pollutant for the last four years. An approach to determination of emission limit values in IPPC permit as compared to the actual national regulations and associated emission limit values to 'Best Available Techniques' were also discussed.

Keywords: *bentonite-clay production, total particulate matter emission, bag filters, suspended matter*

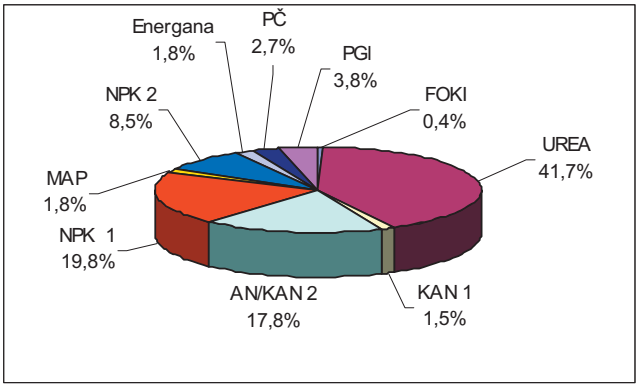
UVOD

Grad Kutina primjer je industrijsko-urbane sredine kojom dominira veliki industrijski kompleks Petrokemija d.d. koji je smješten u neposrednoj blizini naselja. Petrokemija d.d. sa svojim osnovnim djelatnostima proizvodnje mineralnih gnojiva, čađe, proizvoda na bazi bentonitnih glina i sekundarnih proizvoda ima značajan utjecaj na okoliš. Glavni aspekti djelovanja na okoliš su ispuštanje u vode, emisija onečišćujućih tvari u zrak i postupanje s otpadom.
U ukupnoj emisiji u zrak iz proizvodnih procesa Petrokemije d.d. prema mjerenjima najzastupljenija je emisija stakleničkih plinova (ugljikova dioksid-CO_2, metan-CH_4, didušikov oksid-N_2O) s učešćem od 95,4 %, zatim slijedi ugljikov monoksid (CO) s 3,8 % i ostala specifična onečišćenja s 0,8 %. Udio pojedinih onečišćujućih tvari u ukupnoj emisiji ostalih specifičnih onečišćenja (amonijak – NH_3, dušikov dioksid – NO_2, sumporov dioksid – SO_2, sumporovodik – H_2S, fluorovodik – HF i praškasta tvar – prašina) prikazan je slikom 1. [ROO, 2007].



Slika 1. Udio onečišćujućih tvari u emisiji specifičnih onečišćenja Petrokemije d.d. (bez emisije ugljikovih spojeva)

Emisija praškaste tvari (prašine) zastupljena je s oko 9 % od čega je udio emisije iz proizvodnje glina oko 4 % (Slika 2.).



Slika 2. Udio pojedinih postrojenja Petrokemije d.d. u emisiji prašine

Emisijske koncentracije prašine na ispustima Profitnog centra Proizvodnje glina prekoračivale su propisanu GVE što je bio razlog da se pristupi poboljšanju pročišćavanja otpadnih plinova, bez obzira na relativno niski udio ovih emisija u ukupnoj emisiji Petrokemije d.d. Koncentracije lebdećih čestica u zraku (PM_{10}) prema mjerenjima Državne mjerne postaje u razdoblju od 2005. – 2008. povremeno su prekoračivale propisane granične i tolerantne vrijednosti (GV i TV), a kakvoća zraka kutinskog područja za lebdeće čestice (PM_{10}) bila je svrstana u II. (umjereno onečišćeni zrak) odnosno III. kategoriju (prekomjerno onečišćen zrak).

PROIZVODNI PROCESI PROIZVODNJE GLINA

Proizvodnja glina Petrokemije d.d. obuhvaća:

– postrojenje za proizvodnju alkalno aktiviranih bentonita (npr. Bentoplast 30) i proizvodnju stelja za kućne ljubimce (Postrojenje MLINA 1)
– postrojenje za proizvodnju ljevačkih dodataka (npr. Inakol S)
– postrojenje za proizvodnju dodataka stočnoj hrani (npr. Benural S)

Glavna sirovina je sirova bentonitna glina koja sadrži 50-80 % minerala montmorillonita prema čijem sadržaju se glina vrednuje i kategorizira kako u geološkom tako i u primjenskom smislu. Montmorillonit je mineral glina iz grupe smektita tj. alumosilikat kojeg karakterizira struktura silicijskih tetraedara i aluminijskih oktaedara. Sadašnja proizvodnja glina iznosi 25.000 t/god.

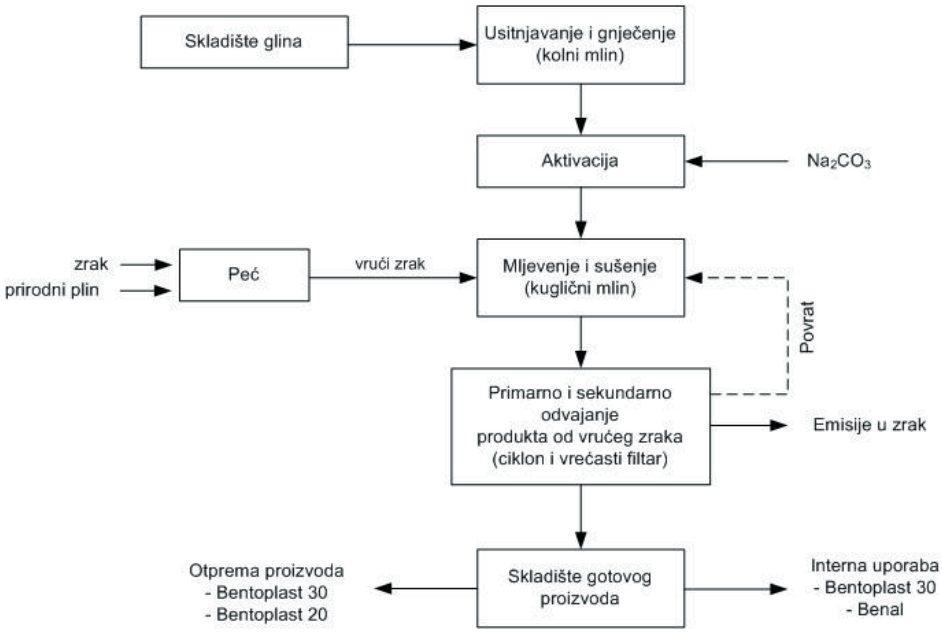
Osnovni tehnološki procesi u proizvodnji glina su usitnjavanje, mljevenje, sušenje i miješanje praškastih i granuliranih komponenti te je emisija prašine u zrak glavni aspekt okoliša ove proizvodne djelatnosti. Za pročišćavanje otpadnih plinova, koji su po svom osnovnom sastavu prašinom onečišćeni zrak, primijenjeni su sustavi otprašivanja koji se sastoje od centrifugalnog taložnika (ciklon) i vrećastih filtra i filtar patrona. Na postrojenjima za proizvodnju alkalno aktiviranih bentonita, Inakola i Benurala dolazilo je do pojave prekoračenja propisanih graničnih vrijednosti emisije te se je pristupilo mjerama smanjenja emisije koje su uključivale zamjenu postojećih filtra s učinkovitijim izvedbama kao i poboljšanje učinkovitosti postojećih.

Proizvodnja alkalno aktiviranih bentonita

Za proizvodnju alkalno aktiviranih bentonita koristi se bentonitna glina koja sadrži minimalno 70 % minerala montmorillonita. Bentonitna glina se usitnjava gnječenjem i protiskuje kroz perforirano dno kolnog mlina. Tako usitnjena bentonitna glina se miješa s natrijevim karbonatom (Na_2CO_3) pri čemu dolazi do ionske izmjene tj. Ca, Mg bentonit prelazi u Na-bentonit. Taj proces se naziva aktivacija, a može se prikazati jednadžbom:

$$(Ca, Mg)montmorillonit + Na_2CO_3 \rightarrow Na - montmorillonit + (Ca, Mg)CO_3 \quad (1.)$$

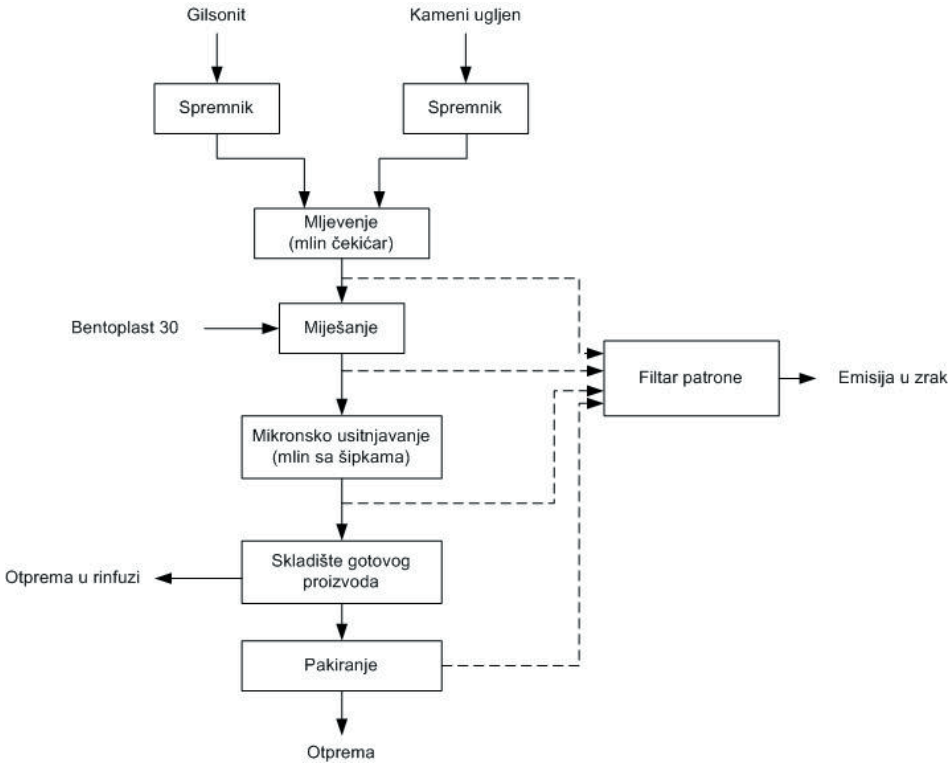
Aktivirana glina se miješa s povratom iz košarastog separatora (frakcija > 63μm), a potom se usitnjava u kugličnom mlinu u koji paralelno sa sirovinom ulazi i vrući zrak pa se, osim usitnjavanja, u kugličnom mlinu odvija proces sušenja sirovine. Produkt usitnjavanja, zajedno s vrućim zrakom izvlači se iz mlina u košarasti separator. Uloga košarastog separatora je odvajanje frakcije koji zadovoljava kriterije gotovog proizvoda (< 63μm) od frakcije koja ne zadovoljava kriterije gotovog proizvoda i koja se vraća u mlin na ponovno usitnjavanje. Separatorom odvojeni produkt i djelomično ohlađeni zrak ulazi u ciklon gdje se odvija primarno odvajanje produkta od zraka te hlađenje zraka. Ohlađeni zrak s manjom količinom neizdvojenog produkta ulazi u vrećasti filtar u kojem se odvija sekundarno odvajanje produkta od zraka. Produkt izdvojen u ciklonu i vrećastom filtru sakuplja se u prihvatnom spremniku i predstavlja gotovi proizvod.
Slika 3. prikazuje blok dijagram proizvodnje alkalno aktiviranih bentonita (uključujući i proizvodnju stelje za kućne ljubimce)



Slika 3. Blok dijagram proizvodnje alkalno aktiviranih bentonita

Proizvodnja ljevačkih dodataka (Inakol)

Proizvodnja Inakola S bazira se na tri sirovine: gilsonitu, kamenom ugljenu i vlastitom proizvodu – Bentoplast 30.
Iz spremnika sirovina gilsonit i kameni ugljen se dozira na usitnjavanje u mlin čekićar. Nastala usitnjena smjesa miješa se prema recepturi u miješalici s Bentoplastom 30. Smjesa Bentoplasta 30, gilsonita i kamenog ugljena u mlinu sa šipkama mikronski se usitnjava. Usitnjena smjesa predstavlja gotov proizvod koji se naziva Inakol. Proizvodi se otpremaju u rinfuzi ili pakirani u vreće. Zajednički sustav otprašivanja za emitiranu prašinu iz tehnološkog procesa proizvodnje Inakola (usitnjavanje, mljevenje, miješanje, otprema i pakiranje proizvoda) čine filtar patrone. Na Slici 4. prikazan je blok dijagram proizvodnje ljevačkih dodataka.

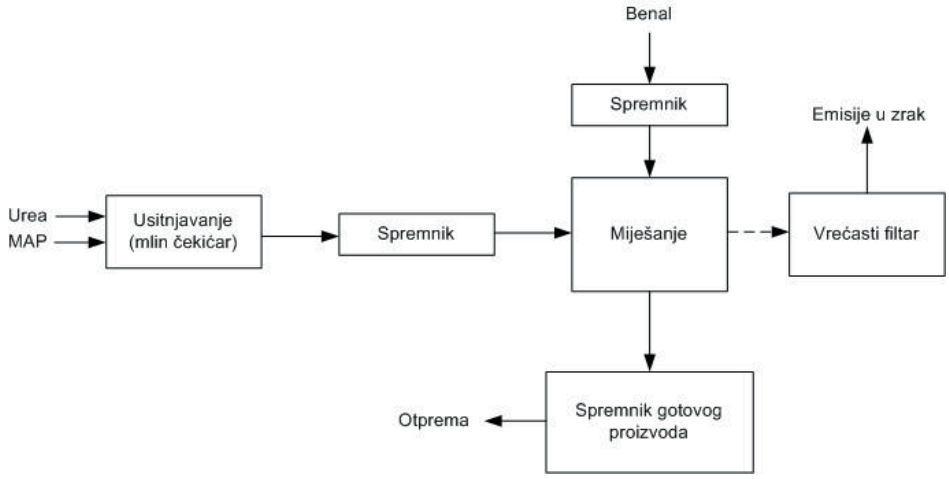


Slika 4. Blok dijagram proizvodnje ljevačkih dodataka – Inakola

Proizvodnja dodataka stočnoj hrani (Benural)

U proizvodnji dodataka stočnoj hrani kao sirovine koriste se Benal (aktivirana bentonitna glina), UREA i MAP (monoamonijev fosfat).
Sirovine UREA i MAP granula većih od 1 mm se usitnjavaju u mlinu čekićaru, potom se miješaju s Benalom u mješaču. Izmiješane komponente se skladište u spremniku gotovog

proizvoda . Proizvod se pakira i otprema uvrećan u vreće od 45 kg ili u velike vreće (big bag) od 1000 kg. Sustav za otprašivanje onečišćenog zraka sastoji se od vrećastih filtra s pneumatskim istresanjem vreća. Slika 5. prikazuje blok dijagram proizvodnje dodataka stočnoj hrani.



Slika 5. Blok dijagram proizvodnje dodataka stočnoj hrani – Benurala

PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH PLINOVA U PROCESIMA PROIZVODNJE GLINA

U postrojenjima u Proizvodnji glina pročišćavanje onečišćenog zraka, kao što je već navedeno u opisima procesa, podrazumijeva uklanjanje prašine iz struje onečišćenog zraka pomoću vrećastog filtra (Bentonit i Benural) i filtar patrona (Inakol).

Sustav otprašivanja

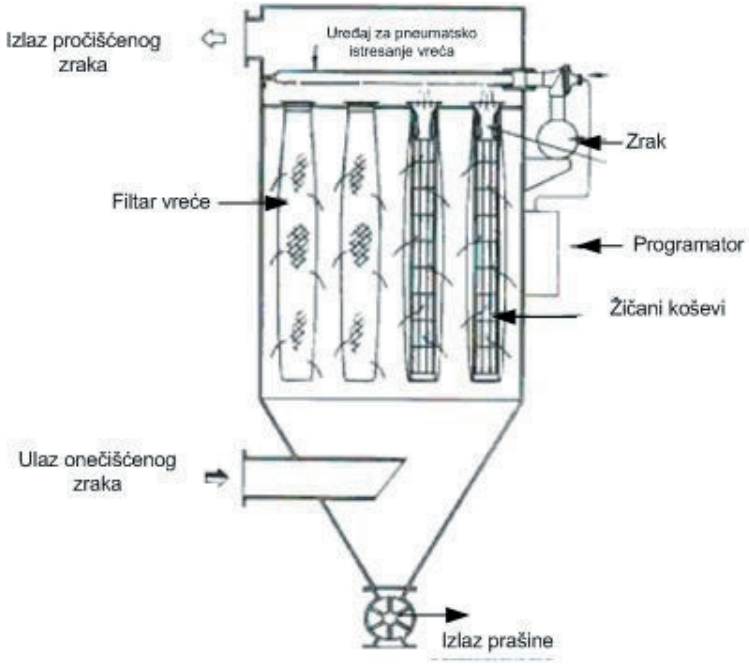
Završno pročišćavanje onečišćenog zraka prije njegovog ispuštanja u atmosferu pomoću filtar vreća ili patrona, a temelji se na djelovanju površinske ili adhezijske sile. Pročišćavanje se odvija pomoću prirodnih ili sintetskih tkanina. Princip pročišćavanja može se podijeliti u dvije faze:

- prva faza: zadržavanje dijela čestica prašine koje su veće od veličine pora filtarskog sredstva uslijed djelovanja privlačnih sila, formiranje filtarskog kolača,
- druga faza: uklanjanje čestica manjih od veličine pora filtarskog sredstva uslijed formiranog filtarskog kolača.

Glavni dijelovi sustava otprašivanja s pneumatskim istresanjem vreća/patrona su:
kućište s nosivom konstrukcijom

- filtarske vreće/patrone
- instrument za mjerenje otpora
- uređaj za pneumatsko čišćenje vreća/patrona

Kućište s nosivom konstrukcijom služi za smještaj filtarskih vreća/patrona, instrumenta za mjerenje otpora i uređaja za pneumatsko stresanje vreća/patrona. Na kućište je montiran konus koji je pomoću cijevi spojen s prihvatnim spremnikom gotovog proizvoda. Čestice prašine se direktno istresaju u konus, odakle se odvode u spremnik gotovog proizvoda. Sa strane konusa ugrađen je nastavak za dovod smjese zraka i čestica prašine koji je izveden tako da se što prije izvrši izdvajanje čestica prašine iz onečišćenog zraka. Na gornjem dijelu kućišta nalazi se elektromagnetni i pneumatski ventil koji se preko programatora uključuju i otvaraju vezu između ispušnih cijevi i kolektorske pneumatske cijevi. Tu se još nalazi prostor za pročišćen zrak i ispušne cijevi za pneumatsko čišćenje vreća/patrona. Na čelu gornjeg dijela kućišta nalazi se otvor za izlaz pročišćenog zraka koji je spojen s ventilatorom, koji stvara podtlak u sustavu i transportira pročišćeni zrak u atmosferu. U unutrašnjosti kućišta smještene su filtarske vreće, koje su navučene na žičane koševe koji su obješeni na posebnim cijevima koje služe za dovod zraka za pročišćavanje vreća (Slika 6.). U slučaju patrona žičani koševi nisu potrebni jer patrone sadrže svoju konstrukciju i kao takve se ugrađuju u unutrašnjost kućišta (Slika 7.)



Slika 6. Vrećasti filtar

Slika 7. Filtar patrone

Prolazu zraka kroz vreću/patronu suprotstavlja se određeni otpor (Δp, mm vodenog stupca) kojeg mora savladati ventilator. Otpor nije konstantan i ovisi o gustoći smjese zraka i čestica, osobinama čestica prašine, debljini sloja nataložene prašine na vreći/patroni i osobinama vreća/patrona, tj. materijala od kojeg su napravljene. Taj otpor je glavni pokazatelj rada sustava za pročišćavanje i koristi se za kontrolu njegovog stanja.
Skupljanjem čestica prašine na vrećama/patronama raste otpor što ima za posljedicu smanjenje učinkovitosti ventilatora. S druge strane filtracija je uspješnija ukoliko je na vrećama/patronama istaložena određena količina prašine iz razloga što ta količina prašine predstavlja dodatni filtar (filtarski kolač) i tako povećava učinkovitost filtracije.
Najučinkovitije otprašivanje postiže se uz otpor u rasponu od 100 do 150 milimetara vodenog stupca tj. između donje i gornje granice otpora. Kod otpora iznad 150 milimetara vodenog stupca, vreće/patrone su zasićene, emisija je u porastu i potrebno ih je zamijeniti.
Uređaj za pneumatsko istresanje vreća/patrona sastoji se od dvije cjeline:

- elektromagnetno – pneumatskog ventila i
- programatora

Elektromagnetno – pneumatski ventil omogućava energičan protok zraka. Kroz njega prolazi očišćen zrak od ulja i vode pod pritiskom između 7 i 8 bara. Dužina perioda između dva istresanja može biti između 3 i 180 sekundi, dok dužina perioda jednog istresanja iznosi između 0,2 i 10 sekundi. Programator, osim vremenskog releja, ima mogućnost uključivanja i isključivanja preko tlačnog konektora koji je vezan za mjerilo otpora i uključuje ili isključuje programator ovisno o trenutnom otporu u uređaju. U ovom procesu, programator je stalno uključen, a istresanje je vremenski programirano tako da je dužina perioda između dva stresanja 3 sekunde, a dužina perioda jednog istresanja iznosi 0,2 sekunde.
Udar zraka valovito putuje od vrha do dna filtarske vreće valovito ih odiže sa žičane rešetke i tako istresa nataloženu prašinu s površine vreće.

Kod odabira filtar vreće/patrone najvažniji je pravilan odabir filtarske tkanine, a pri tome treba imati u vidu osnovne osobine koje ju karakteriziraju:

- poroznost
- veličina pore
- otpor
- propusnost za zrak
- sposobnost primanja prašine

Poroznost je mjera za cjelokupni volumen zraka, koji je zatvoren u porama jedinice volumena tkanine. Poroznost je obrnuto proporcionalna s otporom, što znači da veća poroznost ima za posljedicu manji otpor zraka.

Otpor se definira kao razliku tlaka ispred i iza filtarske tkanine. Otpor predstavlja zbroj otpora same tkanine i otpora istaloženog sloja prašine.

Propusnost je količina zraka koja protječe u jedinici vremena pri stalnoj razlici tlaka, kroz jedinicu površine. Mjerna jedinica poroznosti je $m^3/(m^2h)$.

Sposobnost primanja prašine je ona količina prašine koju tkanina može primiti, a da njene filtarske sposobnosti ne oslabe. Izražava se u g/(mh).

Osim ovih karakteristika bitno je znati koju temperaturu tkaninski materijal može podnijeti, jer na povišenim temperaturama može doći do pregaranja filtarskih vreća/patrona, dok pri nižim temperaturama, odnosno pri dostizanju točke rosišta i prilikom povećavanja vlage u struji plina dolazi do začepljenja i cementacije pora tkanine.

Prednosti filtar vreća i patrona su u njihovoj velikoj učinkovitosti i mogućnosti izdvajanja i najfinijih čestica, kao i sposobnost djelomičnog uklanjanja teških metala i kiselih plinova.

Za izradu filtarskih vreća/patrona koriste se razna tekstilna vlakna, a najpoznatija su: poliester, polipropilen, aramid, poliakrilnitril, staklena vlakna, polivinilkloridi, pamuk, vuna.

Ventilator koji dovodi zrak u vrećasti filtar može biti ispred ili iza filtra. U opisanom procesu ventilator je iza vrećastog filtra pa se cijeli sustav nalazi pod podtlakom.

Karakteristike korištenih filtar vreća su:

- propusnost za zrak kod 200 Pa iznosi 150 $l/dm^2/min$,
- specifična težina vreća je između 475 i 525 g/m^2,
- maksimalna kontinuirana otpornost na temperaturu iznosi 125 °C.
- tekstilno platno: poliakrilnitril

Karakteristike korištenih filtar patrona su:

- propusnost za zrak kod 200 Pa iznosi 110-150 $l/dm^2/min$,
- specifična težina vreća je između 475 i 525 g/m^2,
- maksimalna kontinuirana otpornost na temperaturu iznosi 150 °C,
- tekstilno platno: poliester

EMISIJA PRAŠINE U ZRAK I UDOVOLJAVANJE PROPISANIM GRANIČNIM VRIJEDNOSTIMA

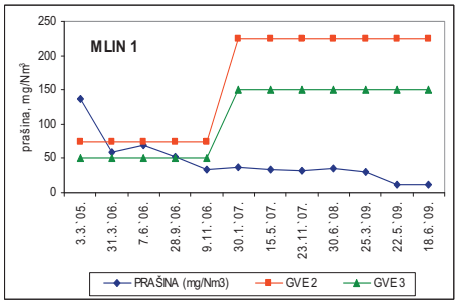
Tablicom 1. prikazan je raspon koncentracija pojedinačnih mjerenja emisije prašine po postrojenjima PC Proizvodnje glina u posljednjih nekoliko godina u usporedbi s graničnim vrijednostima emisije (GVE) [Uredba, 2007]. Granične vrijednosti emisije prašine koje se primjenjuju za vrednovanje emisije iz proizvodnje glina mijenjaju se ovisno o masenom protoku.

Tablica 1. Emisija prašine po postrojenjima u PC Proizvodnja glina

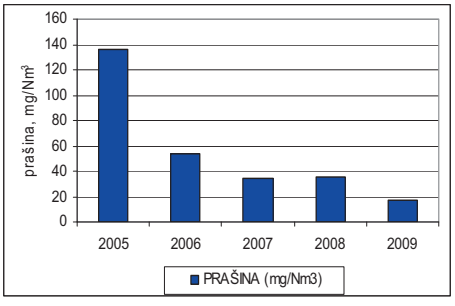
Postrojenje	Ispust	Godina	Emisija prašine, mg/Nm^3	GVE 1 mg/Nm^3	GVE 2 mg/Nm^3	GVE 3 mg/Nm^3	Napomena
BENTONIT	Mlin 1	2005. 2006. 2007. 2008. 2009.	136,4 34,1-69,5 32,0-36,5 35,5 11,2-29,6	150 150 450 450 450	75 75 225 225 225	50 50 150 150 150	Ugradnja učinkovitijih filtar vreća u 2007.g. i 2008.g.
BENURAL	Dimnjak Benurala	2006. 2007. 2008. 2009.	122,4-350,5 215,9-457,2 8,2-28,8 14,0	150 150 450 450	75 75 225 225	50 50 150 150	Ugradnja učinkovitijih filtar vreća u 2008.g.
INAKOL	Dimnjak Inakola	2006. 2007. 2008. 2009.	115,2-669,2 5,7-695,6 8,6-12,9 3,0	150 150-450 150 150	75 75-225 75 75	50 50-150 50 50	Ugradnja filtar patrona u rujnu 2007.g.

GVE 1 (na snazi do 31.12.2009); GVE 2 (na snazi od 31.12.2009. do 31.12.2015.); GVE 3 (na snazi nakon 31.12.2015.g.)

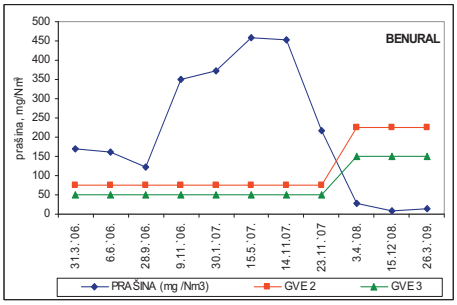
Kretanje emisijskih koncentracija (mg/Nm^3) pojedinačnih mjerenja emisije prašine u usporedbi s graničnim vrijednostima emisije za postrojenja PC Proizvodnje glina prikazane su na Slikama 8., 9. i 10. dok su srednje godišnje vrijednosti emisijskih koncentracija prašine (mg/Nm^3) prikazane Slikama 8.a, 9.a i 10. a.



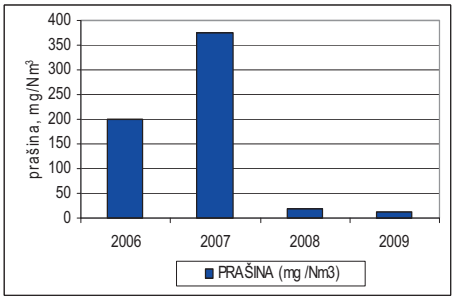
Slika 8. Emisijske koncentracije (mg/Nm^3) pojedinačnih mjerenja emisija prašine MLIN 1



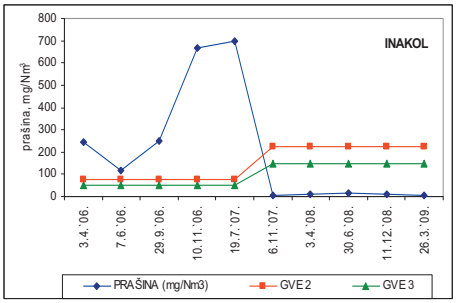
Slika 8 a. Srednje godišnje emisijske koncentracije prašine (mg/Nm^3) MLIN 1



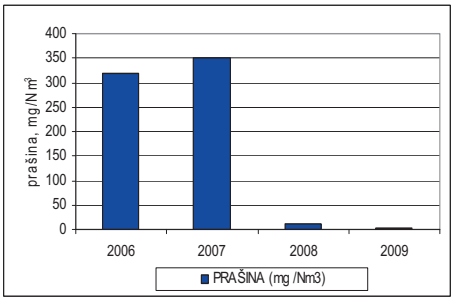
Slika 9. Emisijske koncentracije (mg/Nm^3) pojedinačnih mjerenja emisija prašine BENURAL



Slika 9 a. Srednje godišnje emisijske koncentracije prašine (mg/Nm^3) BENURAL



Slika 10. Emisijske koncentracije (mg/Nm^3) pojedinačnih mjerenja emisija prašine INAKOL



Slika 10 a. Srednje godišnje emisijske koncentracije prašine (mg/Nm^3) INAKOL

Prema rezultatima mjerenja prikazanima u Tablici 1. i slikama 8., 9. i 10. vidljivo je da je na ispustima BENURAL i INAKOL dolazilo do prekoračenja važeće GVE 1 u 2006.i 2007. godini, a u 2006. godini na ispustu MLIN 1 nesukladnosti s propisanim kriterijem nastupila bi u nadolazećem razdoblju tj. nakon 2009. odnosno 2015.g.
Nakon poboljšanja sustava otprašivanja odnosno pročišćavanja onečišćenog zraka tijekom 2007.g. (MLIN 1, Inakol) i 2008.g. (MLIN 1, Benural) emisije su ispod GVE koje će vrijediti nakon 31.12.2009. odnosno 31.12.2015.g.

KAKVOĆA ZRAKA KUTINSKOG PODRUČJA ZA LEBDEĆE ČESTICE PM_{10}

Praćenje kakvoće zraka grada Kutine za lebdeće četice PM_{10} sustavno se provodi od 2005.g. automatskim kontinuiranim mjerenjima na državnoj mjernoj postaji (DMP) Kutina 1 (http://zrak.mzopu.hr/) sukladno nacionalnom programu [Program, 2002].
Primjenom propisanih kriterija kategorizacije kakvoće zraka [Uredba, 2005], a temeljem podataka mjerenja u razdoblju od 2005. do 2008.godine na državnoj mjernoj postaji (DMP Kutina 1) kutinsko područje je za lebdeće čestice PM_{10} bilo II. kategorije kakvoće tj. umjereno onečišćeno u 2006. i 2007.g., a III. kategorije kakvoće zraka tj. prekomjerno

onečišćeno u 2005. i 2008.g. (Tablica 2.). [Izvještaj, 2007; Izvještaj, 2007; Izvještaj, 2008]
Za područja s III. kategorijom kakvoće zraka koju karakterizira pojava prekoračenja TV iznad dopuštenog broja obvezna je provedba mjera sanacije.
Sukladno Uredbi [Uredba, 2005] tolerantna vrijednost, TV za 24 –satne koncentracije PM_{10} se smanjuje za 5 μg/m^3 za svaku godinu, a početna vrijednost je 75 μg/m^3 u 2006.g
U razdoblju od 2005.-2008.g. najveći broj prekoračenja TV utvrđen je u 2008.g., što je u korelaciji s pooštrenjem propisanog kriterija. Istovremeno je u toj godini izmjerena najniža 24-satna maksimalna koncentracija. Srednja godišnja koncentracija u 2008.g. je niža od onih u 2005.i 2006 g., a nešto viša od one u 2007.g. (Tablica 2.)
Primjenom kriterija za tolerantnu vrijednost iz 2006.g. kutinsko područje bi u 2008.g. bilo svrstano u II. kategoriju kakvoće zraka što govori o tome da u stvarnosti nije došlo do povećanja emisije i znatnijeg pogoršanja kakvoće zraka kutinskog područja (Tablica 3.). Mjere poboljšanja poduzete na ispustima s relativno malim udjelom u ukupnoj emisiji prašne nisu značajnije doprinijele poboljšanju kakvoće zraka tj. nisu svrstale kakvoću zraka ovog područja u I. kategoriju, već je vrijednost poduzetih mjera i opravdanost ovih ulaganja vidljiva u smislu udovoljavanja propisanim dugoročnim GVE kao i kriterijima emisije prašine za najbolje raspoložive tehnike (NRT).
Ostali izvori emisije praškaste tvari Petrokemije d.d., s daleko većim udjelom u ukupnoj emisiji praškaste tvari od one iz Proizvodnje glina udovoljavaju dugoročnim GVE. Mjere poboljšanja na ovim ispustima u odnosu na provedene mjere u Proizvodnji glina su tehničko-ekonomski zahtjevnije što utječe na određivanje prioriteta u njihovoj provedbi.

Tablica 2. Ocjena kakvoće zraka kutinskog područja za PM_{10}

Godina	24-satne koncentracije							Kategorija kakvoće zraka
	C	GV/TV μg/m^3 (C god)	N	C_M μg/m^3	BP GV/TV	GV/TV μg/m^3 (C 24 h)	BDP GV/TV	
2005.*	46	40/60	332	304	105/39	50/75	35/35	III. kategorija
2006.	42	40/60	358	177	101/33	50/75	35/35	II. kategorija
2007.	36	40/56	355	127	68/21	50/70	35/35	II. kategorija
2008.	39	40/52	354	115	86/48	50/65	35/35	III. kategorija

Legenda:
N – broj podataka u kalendarskoj godini; C – srednja koncentracija za navedeno razdoblje (godina dana), C_M – najveća koncentracija u kalendarskoj godini; GV- granična vrijednost (Uredba …NN 133/05); TV- tolerantna vrijednost (Uredba …NN133/05); BP – broj prekoračenja; BDP – broj dopuštenih prekoračenja
*… ocjena 2005.g. prema Uredbi [Uredba, 2005]

Tablica 3. Prikaz broja prekoračenja 24-satnih koncentracija tolerantne vrijednosti u odnosu na kriterij tolerantne vrijednosti iz 2006.g.

Godina	24-satne koncentracije			Kategorija kakvoće zraka
	BP GV/TV	GV/TV µg/m³ (C 24 h)	BDP GV/TV	
2005*.	105/39	50/75	35/35	III. kategorija
2006.	101/33	50/75	35/35	II. kategorija
2007.	68/15	50/75	35/35	II. kategorija
2008.	86/30	50/75	35/35	II. kategorija

Legenda:
GV – granična vrijednost (Uredba …NN 133/05); TV – tolerantna vrijednost (Uredba …NN133/05);
BP – broj prekoračenja; BDP – broj dopuštenih prekoračenja
*… ocjena 2005.g. prema Uredbi [Uredba, 2005]

ZAKLJUČAK

Pravilnim izborom „end-of-pipe“ rješenja u smislu kontrole emisije prašine može se udovoljiti propisanim kriterijima u proizvodnji glina uz prihvatljiva ulaganja.
Učinak provedene mjere nije značajno utjecao na poboljšanje kakvoće zraka što je i očekivano s obzirom na relativno niski udio ovog izvora u ukupnoj emisiji prašine iz Petrokemije d.d.
Učinak ostvarenog poboljšanja kroz odabir učinkovitijih sustava otprašivanja u kategorizaciji zraka izostao je između ostaloga i zbog pooštrenja kriterija za tolerantnu vrijednost.
Primjena kriterija najbolje raspoloživih tehnika (NRT), što je uvjet iz postupka utvrđivanja objedinjenih uvjeta zaštite okoliša, nameću obvezu stalne primjene sve učinkovitijih rješenja zaštite zraka.

LITERATURA

ROO. 2007. Registar emisija u okoliš Petrokemije d.d.

Program mjerenja kakvoće zraka u državnoj mreži za trajno praćenje kakvoće zraka, 2002, Narodne novine broj 43, str.2138

Uredba o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku, 2005., Narodne novine broj 133, str.11157

Uredba o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora, 2007, Narodne novine broj 21, str. 1679

Buić, Z., 2005. Modeliranje procesa proizvodnje bentonitne gline, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu

Izvještaj o kakvoći zraka državne mreže za trajno praćenje kakvoće zraka u Republici Hrvatskoj za 2005.godinu, AZO, 2007.

Izvještaj o kakvoći zraka državne mreže za trajno praćenje kakvoće zraka u Republici Hrvatskoj za 2006.godinu, AZO, 2007.

Izvještaj o kakvoći zraka državne mreže za trajno praćenje kakvoće zraka u Republici Hrvatskoj za 2007.godinu, AZO, 2008.

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.

CAPPA

Papa, K.[1] i Hećimović, J.[1]

OVISNOST KAKVOĆE ZRAKA O TEHNIČKIM I TEHNOLOŠKIM PROMJENAMA TVORNICE CEMENTA NAŠICECEMENT

Sažetak: *Stanica za praćenje kakvoće zraka u Zoljanu, 2,5 km udaljena od tvornice cementa Našicecement, prati rad tvornice od druge polovice 2003. godine. U razdoblju od početka rada stanice do kraja 2008. godine postupno su povećavani kapaciteti proizvodnje tvornice. Osim navedenoga, od druge polovice 2007. godine započelo se s korištenjem alternativnih goriva – otpadnih guma i otpadnih ulja. Postavljena stanica je tijekom navedenog razdoblja pratila kakvoću zraka te bilježila promjene sljedećih parametara: PM10, teških metala, dušikovih oksida, sumporovog dioksida i meteoroloških parametara. Stanica je kontejnerskog tipa s opremom proizvođača Horiba. S obzirom na to da je stanica udaljena od same tvornice, podaci o mjerenjima dostavljaju se do centralne jedinice opremljene računalom s odgovarajućih softverom i pisačem putem GSM mreže. Validaciju podataka vrši ovlaštena kuća. U radu se iznose kompletni rezultati za razdoblje od početka rada stanice do kraja 2008. godine te se daje usporedba s tehničkim i tehnološkim promjenama u tvornici i emisijama u zrak, kao i iskustva s kalibracijom mjerne opreme i održavanjem stanice.*

Ključne riječi: *automatska mjerna stanica, kakvoća zraka, kapacitet proizvodnje, emisija u zrak*

AIR QUALITY DEPENDENCE ON TECHNICAL AND TECHNOLOGICAL CHANGES IN NAŠICECEMENT CEMENT FACTORY

Abstract: *An automatic measuring station for continuous emission measurement located in Zelman, 2.5 kilometers away from Našicecement cement factory, has monitored the work of Našicecement since the second half of 2003. During the period from the beginning of the station's work until the end of 2008 the factory's production capacities have been gradually increasing. In addition to that, alternative fuels - waste rubber and waste oil – began to be used in the second half of 2007. During the specified period the station monitored air quality and recorded changes to the following parameters: PM10, heavy*

[1] NEXE GRUPA, Našicecement d.d., Našice, HRVATSKA

metals, nitrogen oxides, sulfur dioxide and meteorological parameters. The station is a container containing Horiba equipment and the measurements have been taken since its installation in 2003. Since the station is 2,5 km away from the factory the data are transferred to the central unit inside the factory through a GSM network. The central unit is a computer equipped with appropriate software. Validation of data is done by an authorized company. The paper presents the complete results for the period starting from the beginning of the station's work until the end of 2008, and provides a comparison with the technical and technological changes in the factory, and with the emissions into the air. Experience with the calibration of measurement equipment, as well as with the station's maintenance is also presented.

Keywords: *Automatic measuring station, air quality, production capacity, emissions into the air*

UVOD

Prilikom prelaska sa zemnog plina na ugljen kao glavni toplinski energent, Rješenjem Ministarstva zaštite okoliša tvornica cementa Našicecement d.d. je dobila obavezu nabaviti i instalirati automatsku mjernu stanicu za kontinuirano mjerenje ukupnih lebdećih čestica, ukupne taložne tvari, dušikovih oksida, sumporovog dioksida i meteoroloških parametara.

Tijekom 2003. izvršena je rekonstrukcija postrojenja za proizvodnju klinkera čime se povećao kapacitet proizvodnje klinkera.

Našicecement d.d. je u 2007. godini uveo upotrebu alternativnih goriva s ciljem smanjenja troškova energije i uključivanja u rješavanje nacionalnog problema zbrinjavanja otpada. Time se postiže dvostruka korist: tvornica dobiva energiju neophodnu za rad i proizvodnju, a otpad se zbrinjava na puno prihvatljiviji način od odlaganja ili spaljivanja u spalionicama. Kao alternativna goriva koristimo otpadne automobilske gume i otpadna ulja.

MATERIJALI I METODE

Mjerna oprema za mjerenje onečišćujućih plinova se sastoji od:

- SO_2 analizatora APSA-360 čiji je detekcijski princip ultraljubičasta luminiscencija. Mjere se emitirane duljine fluorescencije koje se PMT detektorom prevode u električni signal koji određuje vrijednost koncentracije SO_2 u uzorku.
- NO_x analizatora APNA-360 čiji je osnovni detekcijski princip kemoluminiscencija koja podrazumijeva reakciju NO sa ozonom.
- FH-62 I-R analizatora lebdećih čestica koji koristi radiometrijski princip beta-zračenja pomoću metode kompenzacije dvije zrake.
- Meteoroloških senzora za određivanje smjera i brzine vjetra odnosno temperature i relativne vlažnosti
- Dataloggera
- Centralne stanice.

Održavanje mjerne opreme se provodi u točno određenim vremenskim razmacima ovisno o kojem dijelu opreme se radi.

U cijeli paket opreme je uključen i software za prikupljanje i obradu podataka: centralni program IDAZRW i Data Communication Server. Dobiveni podaci se mogu naknadno analizirati te arhivirati.
Održavanje mjerne opreme i i validaciju podataka obavlja ovlaštena tvrtka.

REZULTATI

Program mjerenja sadržava kontinuirano mjerenje ukupnih lebdećih čestica (PM10), dušikovih oksida (NO_x) te sumporovog dioksida (SO_2).
Ocjenjivanje razine onečišćenosti zraka izvedeno je sukladno Članku 16. i 18. Zakona o zaštiti zraka (NN 178/04) te Članku 5. i Tablici 1. Uredbe o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku (NN 133/05).

Tablica1. Rezultati kakvoće zraka u periodu 2005-2008. na stanici za praćenje kakvoće zraka Zoljan

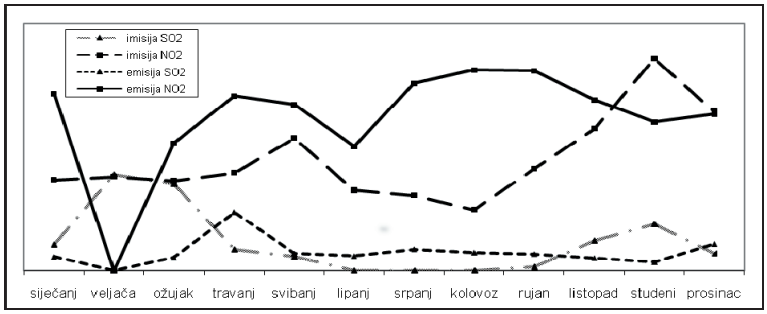
	2005.			2006.			2007.			2008.		
Statistički parametar/ onečišćujuća tvar	**SO_2 µg/m³**	**NO_2 µg/m³**	**PM10 µg/m³**	**SO_2 µg/m³**	**NO_2 µg/m³**	**PM10 µg/m³**	**SO_2 µg/m³**	**NO_2 µg/m³**	**PM10 µg/m³**	**SO_2 µg/m³**	**NO_2 µg/m³**	**PM10 µg/m³**
Srednja vrijednost satnih vremena usrednjavanja	2,11	8,13	29,26	3,59	9,26	28,34	4,59	-	20,85	2,44	4,38	26,13
Srednja vrijednost 24 satnih vremena usrednjavanja	2,05	8,13	29,44	3,57	9,23	28,18	4,61	-	20,58	4,36	2,30	26,21
Postotak valjanih rezultata satnih vremena usrednjavanja (%)	94	98	62	85	62	39	92	0	81	86	81	89
Postotak valjanih rezultata 24 satnih vremena usrednjavanja (%)	99	98	62	86	63	39	96	0	80	85	85	89
Broj prekoračenja satnog GV	0	0	-	0	0	-	0	0	-	0	0	-
Broj prekoračenja satnog TV	0	0	-	0	0	-	0	0	-	0	0	-

Tablica 1. nastavak

	2005.			2006.			2007.			2008.		
Statistički parametar/ onečišćujuća tvar	**SO_2 μg/m³**	**NO_2 μg/m³**	**PM10 μg/m³**	**SO_2 μg/m³**	**NO_2 μg/m³**	**PM10 μg/m³**	**SO_2 μg/m³**	**NO_2 μg/m³**	**PM10 μg/m³**	**SO_2 μg/m³**	**NO_2 μg/m³**	**PM10 μg/m³**
Broj prekoračenja 24 satnog GV	0	0	26	0	0	15	0	0	11	0	0	39
Broj prekoračenja 24 satnog TV	0	0	9	0	0	5	0	0	4	0	0	16
Kategorija kakvoće zraka	prva	prva	druga	prva	prva	druga	prva	nema validnih podataka	druga	prva	prva	druga

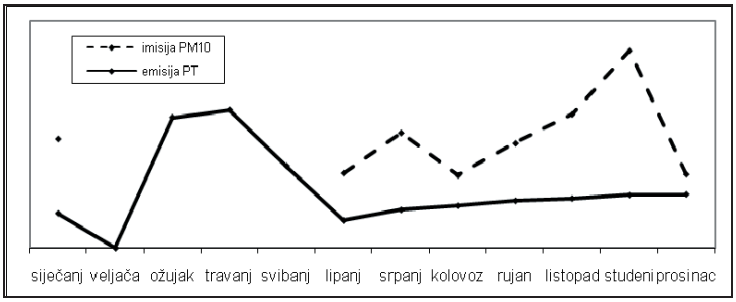
DISKUSIJA

Na Slici 1. je dana usporedba kretanja vrijednosti emisija izmjerenih uređajem za kontinuirano mjerenje emisija na vrećastom otprašivaču rotacijske peći i vrijednosti koje su zabilježene na stanici za praćenje kakvoće zraka za 2005. godinu.



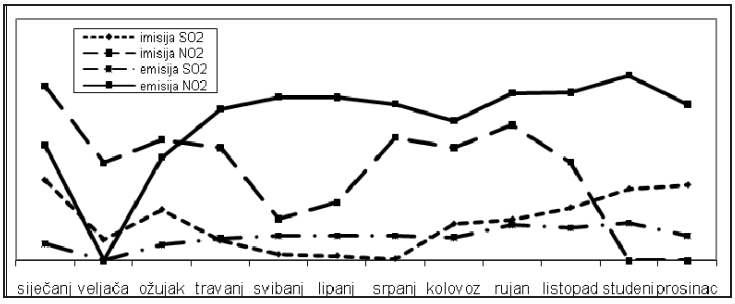
Slika 1. Usporedba trendova emisije SO_2, NO_2 i imisije u 2005.

Veličine emisija NO_2 koje nastaju u procesu proizvodnje klinkera su značajne, te imaju i veći utjecaj na okoliš od emisija SO_2 koje su (zbog korištenog ugljena sa niskim sadržajem sumpora) niske, što se dobro vidi iz slike 1. Usporedbom trendova emisija i imisija NO_2 vidljivo je kako vrijednosti utvrđene na stanici za praćenje kakvoće zraka prate vrijednosti imisija.
Na Slici 2. je prikazan odnos između vrijednosti emisije praškastih tvari (PT) i imisije lebdećih čestica (PM10). Trend dobiven obradom podataka sa stanice se djelomično poklapa sa trendom emisija na vrećastom otprašivaču peći, što pokazuje da većina onečišćenja zraka lebdećim česticama djelomično potječe i od rada tvornice.



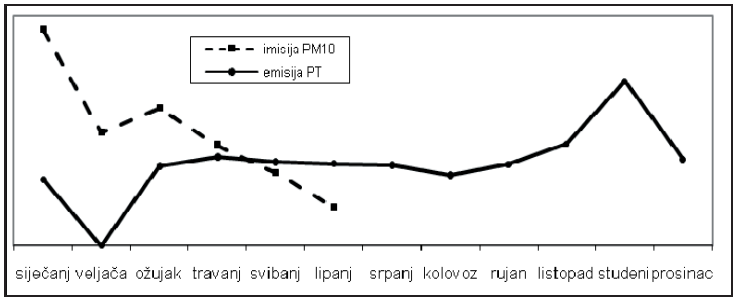
Slika 2. Usporedba trendova emisije PT i imisije u 2005.

Na Slici 3. i 4. je dana usporedba kretanja vrijednosti emisija izmjerenih uređajem za kontinuirano mjerenje emisija na vrećastom otprašivaču rotacijske peći i vrijednosti koje su zabilježene na stanici za praćenje kakvoće zraka za 2006. godinu.



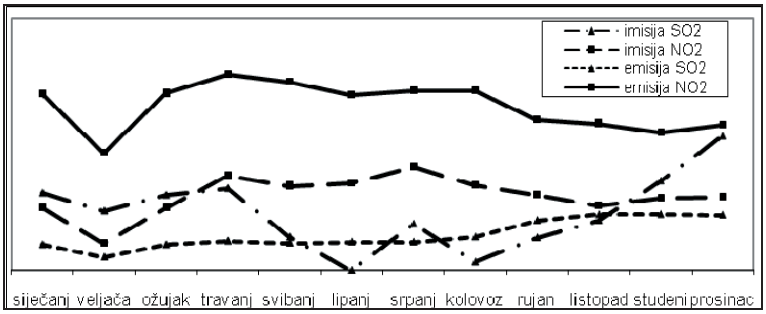
Slika 3. Usporedba trendova emisije SO_2, NO_2 i imisije u 2006.

Zbog tehničkih problema u radu instrumenata i sustava za prikupljanje i prijenos podataka te pogrešne kalibracije instrumenta za mjerenje NO_2 (09.10.2006.) postotak valjanih podataka niti za jednu onečišćujuću tvar nije zadovoljavajući. Najviše podataka nedostaje u drugom dijelu godine. Usprkos tome za sve tri onečiščujuće tvari napravljena je kategorizacija kakvoće zraka iz dostupnih validnih podataka.
Usporedbom trendova emisija i imisija za 2006. vidljivo je kako vrijednosti utvrđene na stanici za praćenje kakvoće zraka prate vrijednosti imisija.



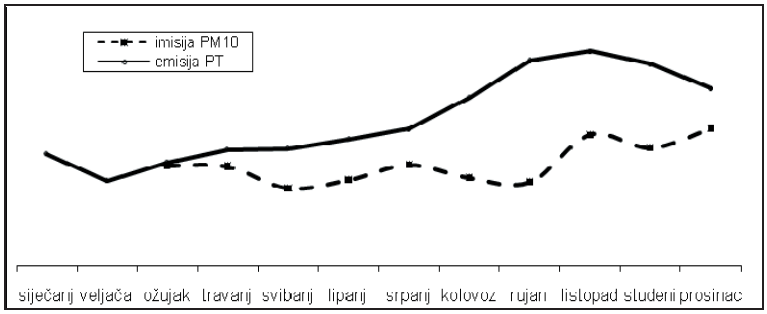
Slika 4. Usporedba trendova emisije PT i imisije u 2006.

Na Slici 5. je dana usporedba kretanja vrijednosti emisija izmjerenih uređajem za kontinuirano mjerenje emisija na vrećastom otprašivaču rotacijske peći i vrijednosti koje su zabilježene na stanici za praćenje kakvoće zraka za 2007. godinu.



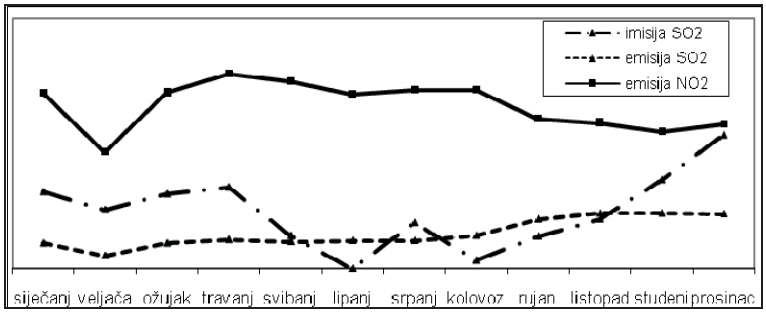
Slika 5. Usporedba trendova emisije SO_2, NO_2 i imisije u 2007.

Prilikom validacije podataka za NO_2 ustanovljena je gruba greška u radu instrumenta. Naime iz QC podataka kao i iz kritičko logičke procjene rezultata sasvim je razvidno da je instrument bio greškom operatera krivo rekalibriran u 2006. godini (što je rezultiralo izuzetno visokim rezultatima. Iz tehničke dokumentacije postaje kao i iz podataka o umjeravanju vidljivo je da nakon godišnjeg servisa i kalibracije u siječnju i veljači 2008. instrument ispravno odgovara na nulti i span plin tijekom svakodnevnih provjera te su podatci nakon kalibracije valjani. Mjerni podatci za NO_2 dobiveni u periodu 01.01. do 31.12. 2007. ocjenjeni su kao nevalidni i nisu se uzimali u obzir kod obrade podataka. Sljedeći problem bila je komunikacija sa postajom te za PM10 tijekom cijele godine. U originalnoj bazi podataka ne postoje podatci već su korišteni podatci dobiveni izravnim skidanjem podataka sa instrumenta. Podatci za PM10 u ovom periodu nalaze se u obliku srednjaka polusatnih vremena usrednjavanja u excel formatu i korišteni su za izračun srednjaka satnih i 24 satnih vremena usrednjavanja. Nakon toga uključeni su u daljnju obradu. Mjerenja SO2 zadovoljavaju traženi obuhvat podataka. Iako mjerenja PM10 nema u potpunosti zadovoljavajući obuhvat zbog obuhvata vrlo bliskog ciljanom u ovom izvješću ipak je izvršena kategorizacija zraka. Kategorizacija zraka s obzirom na onečišćenje dušičnim dioksidom zbog gore navedenog problema sa mjernim podatcima nije napravljena.

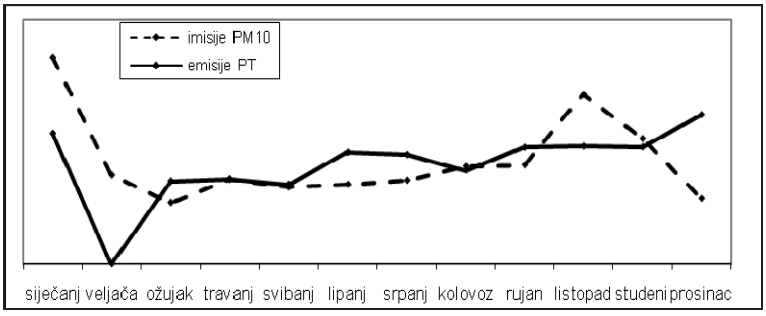


Slika 6. Usporedba trendova emisije PT i imisije u 2007.

Mjerni podatci za NO_2 dobiveni u periodu 01.01. do 05.02. 2008. ocjenjeni su kao nevalidni i nisu se uzimali u obzir kod obrade podataka. Sljedeći problem bila je komunikacija sa postajom te za PM10 u periodu od 01.01. do 16.4 2008. u originalnoj bazi podataka ne postoje podatci već su korišteni podatci dobiveni izravnim skidanjem podataka sa instrumenta. Podatci za PM10 u ovom periodu nalaze se u obliku srednjaka polusatnih vremena usrednjavanja u excel formatu i korišteni su za izračun srednjaka satnih i 24 satnih vremena usrednjavanja. Nakon toga uključeni su u daljnju obradu.
Iako niti jedan od mjernih parametara nema u potpunosti zadovoljavajući obuhvat zbog obuhvata vrlo bliskog ciljanom i dobre pokrivenosti tijekom godine u ovom izvješću ipak je izvršena kategorizacija zraka.



Slika 7. Usporedba trendova emisije SO_2, NO_2 i imisije u 2008.



Slika 8. Usporedba trendova emisije PT i imisije u 2008.

Usporedbom trendova emisija i imisija za 2008. vidljivo je kako vrijednosti utvrđene na stanici za praćenje kakvoće zraka prate vrijednosti imisija.

ZAKLJUČCI

Praćenjem kakvoće zraka u okolici tvornice cementa Našicecement d.d. je uočen utjecaj emisije dušikovih oksida na okoliš. Vrijednosti te emisije su daleko ispod GV i ne narušavaju kvalitetu zraka na tom području što se odnosi na 2005., 2006. i 2008. godinu, dok se za 2007. godinu ne može dati takva usporedba zbog pogrešne kalibracije instrumenta.
Utjecaj emisije SO_2 nije utvrđen.

Također, uočen je utjecaj emisije prašine na okoliš. Broj prekoračenja GV nije prekoračen više od 35 puta godišnje u periodu 2005-2007. osim u 2008., ali zbog povremenog prekoračenja TV za PM 10 narušena je kakvoća zraka.
Zbog tehničkih problema u radu instrumenata i sustava za prikupljanje i prijenos podataka te pogrešne kalibracije instrumenta zahtjevi za minimalan obuhvat podataka od 90 % je jedino zadovoljen u 2005. godini.

LITERATURA

HORIBA, Priručnik Air pollution monitor AP-360 Series

EKONERG 2009, Godišnje izvješće o rezultatima praćenja kakvoće zraka na automatskoj postaji za praćenje kakvoće zraka Našice-Zoljan, u 2005. godini

EKONERG 2009, Godišnje izvješće o rezultatima praćenja kakvoće zraka na automatskoj postaji za praćenje kakvoće zraka Našice-Zoljan, u 2006. godini

EKONERG 2009, Godišnje izvješće o rezultatima praćenja kakvoće zraka na automatskoj postaji za praćenje kakvoće zraka Našice-Zoljan, u 2007. godini

EKONERG 2009, Godišnje izvješće o rezultatima praćenja kakvoće zraka na automatskoj postaji za praćenje kakvoće zraka Našice-Zoljan, u 2008. godini

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

Zakon o zaštiti zraka (NN 178/04)

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.

CAPPA

Doko Jelinić, J.[1], Šarić, D.[2] i Nola, I. A.[1]

KAKVOĆA ZRAKA U ALUMINIJ D.D. MOSTAR

Sažetak: *Cilj rada je prikazati utjecaj modernizacije postojećih postrojenja i uvođenje novih tehnologija na kakvoću zraka radnog okoliša u tvornici Aluminij d.d., Mostar. U tu svrhu uspoređivani su rezultati obveznih periodičkih mjerenja kemijskih štetnosti u radnim prostorijama pogona Anoda, Elektroliza i Ljevaonica provedeni prije i nakon modernizacije. Od kemijskih štetnosti mjerene su koncentracije prašine, fluorovodika, ugljik monoksida, ugljik dioksida, sumpor dioksida, dušik dioksida i fenola. Mjerenja koncentracija kemijskih štetnosti vršena su na istim radnim mjestima i istim metodama. Prije modernizacije, rezultati mjerenja kakvoće zraka, pokazuju povišene koncentracije prašina i plinova u svim pogonima. Najveći broj štetnosti u koncentracijama većim od maksimalno dopustivih vrijednosti izmjeren je u pogonu Elektroliza. Rezultati mjerenja nakon modernizacije pokazuju poboljšanje kakvoće zraka u radnim prostorima, zbog smanjenja prisutnosti prašina i plinova u koncentracijama iznad dopustivih. Međutim, i nakon modernizacije, fluorovodik u pogonu Elektroliza ostaje problem iako su prisutne koncentracije djelomično smanjene. Na kakvoću zraka u Ljevaonici najveći problem predstavljaju povećane koncentracije klora. Modernizacijom je smanjena prisutnost kemijskih štetnosti u zraku radnih prostorija ali postojećom tehnologijom nije ih moguće u potpunosti ukloniti.*

Ključne riječi: *aluminijska industrija, modernizacija, kemijske štetnosti*

AIR QUALITY IN ALUMINIJ MOSTAR

Abstract: *The aim of this study was to show the impact of modernization of aluminium production on air quality of working environment in the factory Aluminij Mostar. Periodical measurements of chemical substances, dust and gases, i.e. carbon monoxide, carbon dioxide, sulphur dioxide, hydrogen fluoride, nitrogen dioxide phenol and chlorine were performed at the same workplaces using the same methods, before, and after modernization plants Anode, Electrolysis and Cast house. The measured values were compared with the recommended Occupational safety and health standards. The concentration of total dust and gases were above the recommended standards in 59.6% (170/285) of the samples before modernization.*

[1] Medicinski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Škola narodnog zdravlja "Andrija Štampar", Zagreb, HRVATSKA

[2] Pfizer, Zagreb, HRVATSKA

The largest number of hazard in high concentrations above the maximum recommended values was measured in Electrolysis. After modernization, presence of dust and gases was significantly reduced. High concentrations of hydrogen fluoride have remained the primary pollutant in Electrolysis plant and chlorine in Cast house. The modernization of the factory has considerably reduced the amount of harmful substances at work environment in the Aluminij Mostar.

Keywords: *aluminium industry, modernization, dust, gases*

UVOD

Aluminij d.d., Mostar jedna je od rijetkih tvornica u jugoistočnoj Europi, koja je nakon ratnih razaranja (1991-1996) obnovila proizvodnju i uvela novu tehnologiju. Proizvodnja primarnog aluminija i aluminijskih legura kreće od proizvodnje tekućeg aluminija elektrolizom glinice i odvija se po pogonima kao zasebnim tehnološkim cjelinama: Anoda, Elektroliza i Ljevaonica (www.aluminij.ba). Usporedno s ponovnim oživljavanjem tvornice, pokrenute su djelatnosti na modernizaciji svih pogona. U pogonu Anoda uvedeno je kompjuterizirano doziranje smole, zamijenjen je sustav vođenja vatre i kontrole procesa pečenja, a za obradu anodnog ostatka koristi se poluautomatski uređaj. Modernizacijom svojih elektrolitskih ćelija *Aluminij* je dobio najmoderniju tehnologiju proizvodnje tekućeg aluminija. Uvedena je tehnologija točkastog probijanja, i doziranja glinice i aluminij fluorida u elektrolitske ćelije, automatska regulacija međupolarne udaljenosti kao i kompjuterizirano upravljanje, praćenje i nadzor svih parametara rada. Time se postiže značajna ušteda energije, sirovina, repromaterijala, a povećava kapacitet proizvodnje do 20%. Nekadašnje elektrolitske ćelije AP-140 kA zamijenjene su novim, tipa Val-185 kako bi se primijenila nova tehnologija. U Ljevaonici su modernizirane peći za prijem i lijevanje tekućeg metala. Modernizacijom tehnološkog procesa nastoji se pridonijeti ne samo kvaliteti proizvoda i profitu, već i kvaliteti radnog okoliša i kakvoći zraka što potvrđuje certifikat ISO 14001 koji Aluminij d.d. posjeduje od 1999. godine (www.aluminij.ba).

Zahvaljujući modernoj tehnologiji, suvremenoj opremi, stručnosti i iskustvu zaposlenih, Aluminij d.d. Mostar je izrastao u vodećeg svjetskog proizvođača aluminija s godišnjom proizvodnjom od 126 000 tona aluminija visoke kvalitete i čistoće do 99.9% (Doko Jelinić i sur. 2005).

U svrhu zaštite zdravlja radnika u tvornici Aluminij redovito se provodi monitoring kemijskih i fizikalnih štetnosti u radnom okolišu prema zakonskim propisima (Zakon o Zaštiti na radu SR BiH 1990), a na osnovi rezultata tih mjerenja, procjenjuje se kakvoća zraka kroz prisutnost i koncentracije kemijskih štetnosti koje predstavljaju rizik od oštećenja zdravlja zaposlenih (Pravilnik o načinu i postupku vršenja periodičkih pregleda i ispitivanja iz oblasti Zaštite na radu 1991).

Svrha ovog rada je procijeniti utjecaj novih tehnologija i modernizacije postojećih postrojenja na kakvoću zraka u radnim prostorijama tvornice Aluminij d.d. Mostar.

MATERIJALI I METODE

Za procjenu utjecaja modernizacije na kakvoću zraka radnih prostora pogona Anoda, Elektroliza i Ljevaonica korišteni su rezultati obveznih periodičkih mjerenja u Aluminij d.d. Mostar, prije i nakon modernizacije tehnološkog procesa. Mjerenja prisutnosti i koncentracije prašine (ukupne i respirabilne), fluorovodika (HF), ugljik monoksida (CO), ugljik dioksida (CO_2), sumpor dioksida (SO_2), dušikova oksida (N_2O), difluorosulfida (F_2S), i izvršena su u istim radnim prostorima, na istim radnim mjestima i istim metodama. Rezultati ispitivanja dobiveni su kao srednja vrijednost tri pojedinačna mjerenja. Dobivene vrijednosti mjerenja prašine i plinova nakon modernizacije uspoređene su s rezultatima mjerenja načinjenim prije obnove i modernizacije tvornice.

Uzorci prašine u zraku radnog okoliša uzimani su aparatom Aerosol Monitor (Model 8520, Dust Trak, TSI Incorporated, Shoreview, MN, USA). Koncentracija prašine izražena je kao ukupna prašina i kao respirabilna frakcija (nakon modernizacije) u mg/m³. Izmjerene vrijednosti koncentracija uspoređene su s Pravilnikom (Maksimalno dopuštene koncentracije škodljivih gasova, para i aerosola u atmosferi radnih prostorija i radilišta. 35/1971).

Prisutnost plinova i njihove koncentracije mjerene su univerzalnim uređajem za detekciju i mjerenje emisijskih i imisijskih plinova u atmosferi radnog okoliša MIRAN SapphIRE -100/100c (Franklin; MA, USA). Mjerena je prisutnost plinova: ugljik monoksida (CO), ugljik dioksida (CO_2), sumpor dioksida (SO_2), fluorovodika (HF), dušikova oksida (N_2O), difluorosulfida (F_2S) i njihove koncentracije. Izmjerene vrijednosti koncentracija, izražene u ppm, uspoređene su s maksimalno dopustivim koncentracijama preporučenih Pravilnikom (Maksimalno dopuštene koncentracije škodljivih gasova, para i aerosola u atmosferi radnih prostorija i radilišta 1971).

REZULTATI

Rezultati mjerenja koncentracija prašine i plinova prije modernizacije u pogonu Anoda pokazali su da od ukupno 119 mjerenja, u 51 mjerenju (42.86%) izmjerene koncentracije su bile iznad dopustivih vrijednosti. Koncentracije prašine prelazile su maksimalno dopustive koncentracije (MDK) u 73% mjerenja, a na pojedinim mjestima izmjerene vrijednosti bile su i 8 puta veće od MDK.Koncentracije ugljik dioksida iznad MDK izmjerene su u 30.4% uzoraka, ugljik monoksid u 39.3% uzoraka, sumpor dioksida u 35.0% uzoraka i fluorovodik 40.0% uzoraka (Tablica 1). Od policikličkih aromatskih ugljikovodika mjeren je fenol čije su koncentracije prelazile MDK u 45.5% mjerenja.

Nakon modernizacije prisutnost prašine i plinova u zraku radnih prostora je znatno smanjena a izmjerene koncentracije prelazile su MDK u svega 10.12% (16/158) mjerenja. Nakon modernizacije mjerena je osim ukupne prašine i koncentracija respirabilne prašine. Koncentracije respirabilne prašine veće od MDK zabilježene su u svega 5 mjerenja. Sumpor dioksid i dalje je bio prisutan u prekomjernim koncentracijama (30%) dok su u svim mjerenjima koncentracije ugljik dioksida i ugljik monoksida bile ispod MDK. I razina fenola je znatno snižena, samo u jednom mjerenju vrijednosti su bile više od MDK (Tablica 1)

Tablica 1. Rezultati mjerenja koncentracija prašine i plinova u zraku pogona Anoda prije i nakon modernizacije

Štetnosti	Prije modernizacije		Nakon modernizacije		MDK
	Raspon	n>MDK/N %	Raspon	n>MDK/N %	
Ukupna prašina	3.2 – 126.7	17/27 73.0	2.7 – 50.2	5/14 35.7	15 mg/m^3
Resp. prašina	–	–	0.02 – 25.9	5/72 41.7	5 mg/m^3
Ugljik dioksid	0 – 10970	7/23 30.4	109 – 2160	0/19 0	5000 ppm
Ugljik monoksid	0 – 65	9/23 39.3	0 – 10.6	0/17 0	50 ppm
Sumpor dioksid	0 – 20.0	7/20 35.0	0.02 – 14.3	3/10 30.0	4 ppm
Fluorovodik	0.8 – 12.0	6/15 40.0	0 – 6.4	2/15 13.3	2.5 ppm
Fenol	0 – 6.3	5/11 45.5	0 – 4.4	1/11 9/1	1.2 ppm

N= ukupan broj uzoraka
n = broj uzoraka koncentracija viša od MDK
MDK = maksimalno dozvoljena koncentracija

Tablica 2. Rezultati mjerenja koncentracija prašine i plinova u pogonu Elektroliza prije i nakon modernizacije

Štetnosti	Prije modernizacije		Nakon modernizacije		MDK
	Raspon	n>MDK/N %	Raspon	n>MDK/N %	
Ukupna prašina	14.1 – 158.6	21/24 87.5	3.1 – 140.0	7/27 25.9	15 mg/m^3
Resp. prašina	–	–	1.18 – 37.0	13/32 40.6	5 mg/m^3
Ugljik dioksid	109 – 14200	15/21 71.4	0.0 – 2700	0/25 0	5000 ppm
Ugljik monoksid	10.0 – 258.0	16/21 76.2	0.0 – 29.8	0/25 0	50 ppm
Sumpor dioksid	1.7 – 28.2	15/23 65.2	0.0 – 9.3	5/25 20.0	4 ppm
Fluorovodik	1.9 – 24.1	22/24 91.7	0.12- 16.9	24/29 82.7	2.5 ppm
Fenol	0.75 – 4.1	6/11 54.5	–	–	1.2 ppm

N= ukupan broj uzoraka; n = broj uzoraka koncentracija viša od MDK
MDK= maksimalno dozvoljena koncentracija

Prije modernizacije u pogonu Elektroliza koncentracija prašine i svih mjerenih plinova prelazile su MDK u 78.8% (95/113) mjerenja. Među plinovima, koncentracija fluorovodika veća od MDK izmjerena je u 91.7% mjerenja, a najveća koncentracija fluorovodika izmjerena je kod otvorenih ćelija i iznosila je 24.1 ppm. Izmjerene koncentracije ugljik monoksida i ugljik dioksida prelazile su MDK u više od 70% mjerenja, a sumpor dioksida u 65.2% mjerenja (Tablica 2).
Modernizacijom pogona značajno se smanjio broj onečišćenja čije koncentracije prelaze maksimalno dopustive vrijednosti 30.15% (49/163), a razine povećanih koncentracija za pojedine štetnosti smanjile su se i do deset puta. Izmjerene koncentracije ugljik monoksi-

da i ugljik dioksida bile su ispod MDK, a sumpor dioksid u 20% mjerenja iznad dopuštenih vrijednosti. Međutim, koncentracija fluorovodika veća od MDK izmjerena je u 85.7% mjerenja. Najveće koncentracije fluorovodika izmjerene su kod otvorenih ćelija i 2 do 8 puta su veće od MDK. Kada su poklopci zatvoreni koncentracija fluorovodika je znatno manja i iznosi do 3.3 ppm (Tablica 2).

Tablica 3. Rezultati mjerenja koncentracija prašine i plinova u pogonu Ljevaonica prije i nakon modernizacije

Štetnosti	Prije modernizacije		Nakon modernizacije		MDK
	Raspon	n>MDK/N %	Raspon	n>MDK/N %	
Ukupna prašina	3.9 – 46.8	7/14 50.0	12.3 – 39.0	1/12 8.3	15 mg/m^3
Resp. prašina	–	–	0.1 – 11.0	17/22 77.3	5 mg/m^3
Ugljik dioksid	980 – 11900	4/12 33.3	360 – 11370	1/14 7.1	5000 ppm
Ugljik monoksid	0.9 – 68.0	10/21 46.7	0 – 15.0	0/13 0	50 ppm
Sumpor dioksid	2.2 – 5.9	2/3 66.7	0.6 – 2.16	0/12 0	4 ppm
Fluorovodik	0 – 3.9	1/3 33.3	0.3 – 1.9	0/12 0	2.5 ppm
Klor	–	–	0 – 3.6	5/7 71.4	0.5 ppm

N= ukupan broj uzoraka; n = broj uzoraka koncentracija viša od MDK
MDK = maksimalno dozvoljena koncentracija

Povećane koncentracije sumpor dioksida i prašine u pogonu Ljevaonica prije modernizacije izmjerene su pri najvećem broju mjerenja (50.0% odnosno 66.7%). Nakon modernizacije njihova prisutnost, kao i koncentracije ugljik dioksida, fluorovodika znatno su smanjene. Rezultati mjerenja pokazuju da najveći problem predstavljaju povećane koncentracije klora i respirabilne prašine, u više od 70% mjerenja, kojih mjerenja prije modernizacije nisu provedena (Tablica 3).

RASPRAVA

Modernizacija tehnološkog procesa u pogonima Anoda, Elektroliza i Ljevaonica tvornice Aluminij, Mostar znatno je utjecala na kakvoću zraka radnih prostorija. Prisutnost štetnih tvari u koncentracijama koje prelaze maksimalno dopustive vrijednosti značajno je smanjena, a koncentracija pojedinih štetnosti smanjena je i do 10 puta. Zbog same prirode procesa dobivanja aluminija nije moguće u potpunosti eliminirati sve štetne tvari postojećom tehnologijom (Westberg i sur. 2001). Rezultati mjerenja kakvoće zraka u moderniziranim pogonima Aluminija, komparabilni su s rezultatima mjerenja najmodernih tvornica u svijetu (Westberg i sur. 2001, Romundstad i sur 1999).
U pogonu *Elektroliza* modernizacijom elektrolitskih ćelija, koja je uslijedila nakon obnove tvornice, smanjena je koncentracija fluorovodika. Plin fluorovodik i dalje je prisutan u radnom okolišu *Elektrolize* u koncentracijama štetnim za zdravlje zaposlenih, ali izmjerene koncentracije, u pravilu su se prepolovile u odnosu na mjerenja prije modernizacije.

Postupak elektrolize glinice poznat je po mnogostrukim i teško rješivim onečišćenjima zraka što pokazuju i istraživanja u aluminijskoj industriji u Švedskoj (Westberg i sur. 2001). Prije modernizacije koncentracije fluorovodika prelazile su dozvoljene vrijednosti na svim mjernim mjestima, a najviše razine izmjerene su uz ćelije (otvorene i zatvorene). Uz otvorene ćelije, pri zamjeni i zasipanju anoda vrijednosti fluorovodika su prelazile maksimalno dopustive i do deset puta. Tako visokim koncentracijama fluorovodika doprinosili su i rasklimani poklopci koji su nedovoljno brtvili te omogućavali isparavanje plina. Mjerenja vršena nakon modernizacije pokazuju povećanu koncentraciju fluorovodika na 82.3% izmjerenih mjesta u koncentracijama koje su znatno manje od vrijednosti dobivenih mjerenjem prije modernizacije. Kada su ćelije zatvorene vrijednosti fluorovodika su uglavnom oko maksimalno dopustivih dok su kod otvorenih ćelija te vrijednosti bile 2 do 6.5 puta veće od dozvoljenih. Dopustive vrijednosti fluorovodika teško je postići uobičajenim tehnološkim mjerama zaštite, što potvrđuju i radovi norveških autora gdje je izmjerena koncentracija fluorovodika bila u rasponu od 0.2 do 5.7 ppm. Naše izmjerene vrijednosti znatno su veće u usporedbi s rezultatima koje je dobio Pierre i sur. i za mjerenja kod otvorenih i zatvorenih ćelija (Pierre i sur. 1999).

Primjenom najnovije tehnologije proizvodnje pečenih anoda, koju sada koristi Aluminij d.d. Mostar, koncentracije policikličkih aromatskih ugljikovodika u atmosferi radnih prostora znatno su manje od MDK (10), za razliku od koncentracija tih spojeva koji se ispuštaju pri korištenju Soderbeng-ovih anoda (Farant i sur. 1998, Westberg i sur. 1997). Smola je glavni izvor policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAU) koji se oslobađaju u okoliš pri proizvodnji sirovih anoda. Smatra se da u ovoj fazi ispari oko 80% svih ukupnih isparivih komponenti. Nivo PAU uglavnom ovisi o kvaliteti anoda i tehnologiji proizvodnje anoda. Pri proizvodnji pečenih anoda emisija PAU je 0.05 kg po toni proizvedenog aluminija, dok pri korištenju Soderbeng anoda u atmosferu se ispušta oko 25 kg na tonu aluminija. Posljednjih godina nivo PAU je znatno reduciran. Najnovija tehnologija proizvodnje pečenih anoda emitira PAU manje od 0.01 kg na tonu proizvedenog aluminija (Westberg i sur. 2001).

Također, zahvaljujući poduzetim koracima u modernizaciji tehnoloških procesa prisutnost plinova dušik dioksida, sumpor dioksida i ugljikovih spojeva: ugljik monoksida i ugljik dioksida prema posljednjim mjerenjima svedena je na minimum. Uporaba katrana s niskim postotkom sumpora u proizvodnji anoda također pridonosi smanjenju emisije spojeva sumpora u radne prostore (Farant i sur. 1998). Primjena modernih uređajima za pročišćavanje anodnih plinova kojima se uklanja 96-99% svih emisija iz ćelija (Westberg i sur. 2001).

Prisutnost prašina (ukupna i respirabilna prašina) kao i izmjerene razine koncentracija znatno su reducirane u svim pogonima. Prašina koja sadrži spojeve fluora, glinicu i ugljik prisutna je svugdje u atmosferi radnih prostora Elektrolize, međutim, nakon modernizacije koncentracije iznad dopustive razine izmjere se kada su ćelije otvorene. Prije poduzetih tehničkih zahvata visoke koncentracije prašine su izmjerene na svim mjestima tijekom čitave smjene. Kompjuterizirano doziranje smole u pogonu Anoda utjecalo je na nižu razinu prašine sa sadržajem sitnih čestica koksa i smole, ugljika. Pri obradi tekućeg aluminija oslobađa se u zrak prašina koja sadrži glinicu, azbest i metale (magnezij, bakar, kalcij, cink, natrij), posebice respirabilna frakcija, međutim, poboljšanjem tehnološkog procesa koji se sada koristi izmjerene koncentracije su znatno manje (Doko Jelinić i sur. 2005).

Osim skrbi za čistoću zraka unutar radnih prostorija tvornice, sukladno zakonskim odredbama i primjerima dobre prakse u svijetu, Aluminij d.d. Mostar skrbi i o kakvoći zraka izvan tvorničkog kruga. Tvornica je okružena ozelenjenim površinama, voćnjacima, vinogradima i mini farmama na površini većoj od 400 000 m² gdje se kakvoća zraka, tla i vode redovito nadzire (Doko Jelinić i sur. 2005).

LITERATURA

Aluminium Mostar www.aluminij.com. Accessed: 21.02.2009.

Aluminij, informativno –stručni list 2006 23-5.

Doko Jelinić J, Mustajbegović J, Brajković M. Occupational medicine in war and peace: How aluminium factory can protect people and environment. Croat Med J 2005; 46(5):721-23.

Doko Jelinić J, Mustajbegović J, Žuškin E, Lukić J, Ćavar J, Ivanković A. Managing health and safety at work in aluminium production: case study of aluminium production factory; Mostar, Bosnia and Herzegovina. Croat Med J 2005;46(5):838-47.

Doko Jelinić J Lasić I, Nola IA, Žuškin E, Ramić S. Hazardous agents in anode manufacture. Arh Hig rada Toksikol 2008;59(2):73-9.

Zakon o Zaštiti na radu SR Bosne i Hercegovine. Službeni list 22/1990.

Farant JP, Gariepy M. Relationship between benzo(a)pyrene and individual polycyclic aromatic hydrocarbons in a Soderberg primary aluminium smelter. Am Ind Hyg Assoc J. 1998;59:758-65.

Maksimalno dopuštene koncentracije škodljivih gasova, para i aerosola u atmosferi radnih prostorija i radilišta. III izdanje Jugoslovenski zavod za normizaciju. Jugoslovenski standard. JUS.Z.BO.001. Službeni list SFRJ 35/1971.

Pravilnik o načinu i postupku vršenja periodičkih pregleda i ispitivanja iz oblasti Zaštite na radu. Službeni list SR Bosne i Hercegovine 2/1991.

Pierre F, Diebold F, Baruthio F. Biomonitoring of aluminium in production workers In: Priest ND, O'Donnell TV. Managing health in the aluminium industry. London: Middlesex University Press; 1999:68-87.

Romundstad P, Haldorsen T, Ronneberg A. Exposure to PAH and fluoride in aluminium reduction plant in Norway: Historical estimation of exposure using process parameters and industrial hygiene measurements. Am J Ind Med. 1999;35:164-74.

Westberg HB, Selden AI, Bellander T. Exposure to chemical agents in Swedish aluminum foundries and aluminum remolding plants. A comprehensive survey. Appl Occup Environ Hyg. 2001;16: 66-77.

Westberg HB, Selden AI, Bellander T. Emissions of some organochlorine Compounds in experimental aluminium degassing with hexachloroethane. Appl Occup Environ Hyg. 1997;12(3):178-83.

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.

CAPPA

Marović, G.[1], Franić, Z.[1] i Senčar, J.[1]

RADIOLOŠKA KOMPONENTA ONEČIŠĆENJA ZRAKA PRI RADU TERMOELEKTRANE NA UGLJEN

Sažetak: *Termolektrane na ugljen primjer su proizvodnje otpadnih tvari (lebdeći pepeo, pepeo i šljaka...) kojima je tehnološkim postupcima povišena prirodna radioaktivnost. Sustavna praćenja radiološke situacije u i oko TE Plomin, kao i u njezinom okolišu, dio su istraživanja koja provodi Jedinica za zaštitu od zračenja Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada. Do početka devedesetih godina termoelektrana je koristila isključivo domaće ugljene koji sadrže veće količine prirodne radioaktivnosti, pa je i odloženi materijal (šljaka i pepeo) karakteriziran visokim sadržajem uranija. Danas je rad termoelektrane uvjetovan uporabom uvoznih ugljena s manjom količinom prirodne radioaktivnosti i podliježe propisima kako onima iz područja zaštite od zračenja tako i onima iz zaštite zraka. U radu je prikazano praćenje efektivne doze zračenja koju pojedinac primi tijekom određenog vremena zbog inhalacije zraka koji sadrži lebdeće čestice kontaminirane radioaktivnim tvarima.*

Ključne riječi: *prirodna radioaktivnost, tehnološki povišena prirodna radioaktivnost, termoelektrana na ugljen, efektivna doza zračenja*

RADIOLOGICAL COMPONENT OF AIR POLLUTION AROUND A COAL FIRED POWER PLANT

Abstract: *Systematic investigations of radioactive contamination of the Croatian environment by anthropogenic fission products as well as by naturally occurring radioactive material (NORM) have been carried out by the Radiation Protection Unit of the Institute for Medical Research and Occupational Health in Zagreb since 1963. Coal-fired power plants are one of the sources of technologically enhanced naturally occurring materials. As the coals ores contain naturally occurring radionuclides, especially the members of the uranium and thorium radioactive chains, utilizing these materials in various industries only enhances their natural radioactivity in residual waste. Consequently, the resulting activity concentrations of natural radionuclides in waste material could be several times higher than in the adjacent soil. In the period when the plant utilized mostly coal from the*

[1] Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb, Ksaverska cesta 2, HRVATSKA

local mines, the deposited waste material was characterized by relatively higher radioactivity level. After imported coal had completely replaced domestic coal, the measured radionuclide concentrations of the uranium series in deposited waste materials had significantly decreased and complied with both the radiation protection and air quality regulations. The paper also gives data on the effective radiation dose received by an individual over a certain period of time due to inhalation of air containing airborne particulate matters contaminated with radioactive materials.

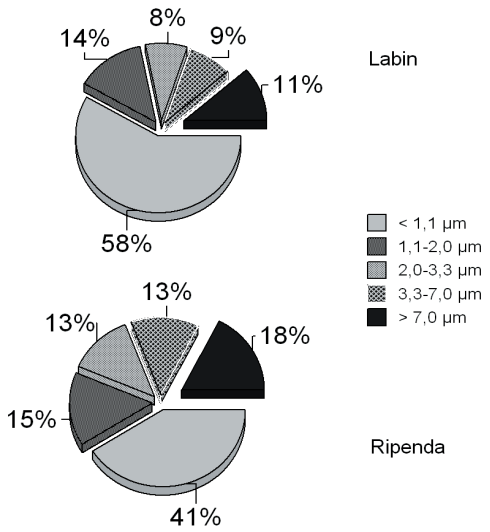
Keywords: *Natural radioactivity, technologically enhanced natural radioactivity, coal fired power plant, effective radiation dose*

UVOD

Termoelektrane na ugljen i njihov utjecaj na ljude i okoliš, predmet su sustavnog istraživanja i praćenja puteva širenja prirodnih radionuklida tijekom proizvodnje, prerade i odlaganja otpada s povišenom prirodnom radioaktivnosti. Svi ugljeni sadrže prirodnu radioaktivnost: uranov i torijev prirodni radioaktivni niz. Sagorijevanjem ugljena u termoelektrani, prirodni radionuklidi iz ugljena koncentriraju se u šljaki i pepelu i to pet do deset puta od njihove prvobitne koncentracije, što ovisi o vrsti i aktivnosti ugljena, te tehnološkom rješenju termoelektrane. Samo manji dio pepela ispušta se kroz dimnjak, a ostatak se odlaže na odlagalište. Odloženi materijal definira se kao TENORM (*Technologically Enchanced Naturally Occuring Radioactive Material*) jer su tehnološkim postupkom u preostaku početnog materijala povišene koncentracije aktivnosti prirodnih radionuklida (^{238}U, ^{235}U i ^{226}Ra). Prisutni prirodni radionuklidi zbog dugog vremena poluraspada (npr. ^{226}Ra: $T_{1/2}$=1600 godina) ostaju trajna opasnost, postaju izvorom produžene izloženosti radioaktivnosti i time potencijalno ozbiljan ekološki i zdravstveni problem. Posljedično tomu, koncentracija prirodnih radionuklida na odlagalištima nekoliko je puta veća nego u okolnom tlu.
Jedinica za zaštitu od zračenja Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada u Zagrebu već nekoliko desetljeća provodi praćenja stanja radioaktivnosti unutar i oko termoelektrane Plomin. Do početka devedesetih godina korišteni su isključivo ugljeni iz lokalnih ugljenokopa (jame Koromačno, Ripenda, Tupjak) s visokim sadržajem radioaktivnosti i visokim postotkom sumpora (10-14%). Veliki je problem na odlagalištu bilo rasipanje i raspršivanje pepela i šljake te njihovo raznošenje vjetrom i oborinama u okoliš. Krajem osamdesetih i početkom devedesetih godina 20. stoljeća provedena je djelomična sanacija odlagališta nasipavnjem i do 60 cm zemlje na dijelove odlagališta koji nisu više bili u funkciji nasipavanja novih količina pepela i šljake. Kako su domaći ugljenokopi zatvoreni, danas se za rad termoelektrane koriste isključivo ugljeni iz uvoza, s malim udjelom sumpora (oko 1%) i niskom radioaktivnosti (ugljeni iz Jugoistočne Azije, Indonezije, Kolumbije, Južne Afrike). Početkom 2000-tih provedena je potpuna sanacija odlagališta. Rezultati znanstvenih spoznaja korišteni su prilikom sanacije odlagališta pepela i šljake, a koriste i u izradi kriterija pri odabiru uvoznih sirovina, jedan od uvjeta jest i manja količina prirodne radioaktivnosti u ugljenu. Tako, izmjerene koncentracije prirodnih radionuklida uvoznih energetskih ugljena koji se danas koriste u termelektrani na ugljen pokazuju povoljniji odnos prirodnih radionuklida tako da je sav otpadni pepeo podoban za uporabu u graditeljstvu odnosno u cementnoj industriji.

RASPRAVA

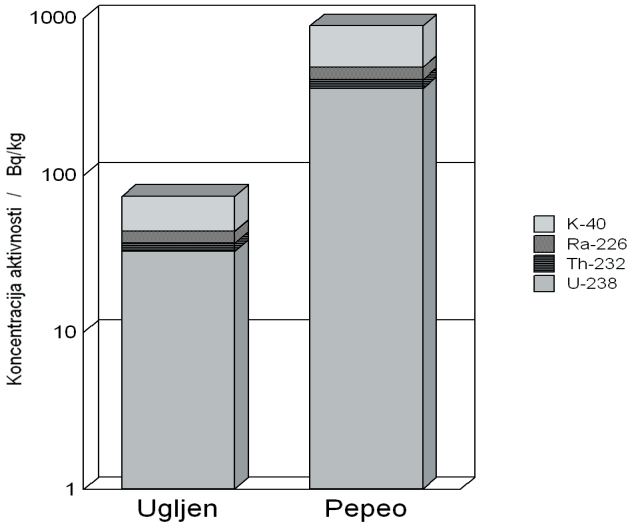
Do početka devedesetih godina termoelektrana je koristila isključivo domaće ugljene; prosječne aktivnosti uranija bile su veće za faktor 10-15, aktivnosti ^{226}Ra za faktor 10-12, dok su aktivnosti torija i kalija bile nešto niže ili u skladu s aktivnostima koje nalazimo i u drugim ugljenima u svijetu Odloženi je materijal (šljaka i pepeo) karakteriziran visokim sadržajem uranija i radija (Marović, 1986). Tadašnjim intenzivnim istraživanjima na različitim udaljenostima od termoelektrane određeni su smjerovi širenja prirodne radioaktivnosti u okoliš, prvenstveno emisijom, kao i disperzijom prašine s odlagališta pepela i šljake, a određene su i kritične lokacije. Na lokaciji udaljenoj svega 4 km zračne linije od termoelektrane koncentracija lebdećih čestica aerodinamičkog promjera manjeg od 7,0 μm predstavljala je 42 % od ukupne ispuštene koncentracije lebdećih čestica. Najsitnije čestice pepela imale su najveći domet. Najviše koncentracije prirodnih radionuklida iz emisije termoelektarane u zraku izmjerene su u neposrednoj blizini termoelektrane. Na lokacijama naseljenih mjesta, Labin i Ripenda, u blizini termoelektrane, izmjerene su koncentracije lebdećih čestica različitih veličina. Raspodjela lebdećih čestica po veličini prikazana je na slici 1. za obje lokacije.



Slika 1. Raspodjela lebdećih čestica po veličini na lokacijama Labin i Ripenda

Zbog miješanja visokoaktivnog ugljena koji je prvotno trošila termoelektrana s ugljenima iz drugih rudnika s manjim postotkom sumpora, uranija i potomaka mjerenja ukupne alfa aktivnosti zraka pokazala su tendenciju smanjenja koncentracije u lebdećim česticama što se pripisivalo manjim emisijama radionuklda iz termoelektrane. (Marović, 1986)
Vrijednosti specifičnih aktivnosti alfa i beta emitera u pepelu i šljaki pale su na vrijednosti koje su bile ispod granice koja karakterizira pepeo i šljaku kao niskoaktivni radioaktivni otpad. To je omogućilo da nova odlaganja pepela i šljake na odlagalište budu izuzeta iz strogog nadzora, a u skladu sa zakonom. (Marović, 1999: Marović, 2004)

Danas se u termolektrrani koriste isključivo uvozni ugljeni koji uz neznatnu količinu sumpora imaju i manju količinu prirodne radioaktivnosti. Prosječne vrijednosti koncentracija uranija, torija, radija i kalija u ugljenima uvezenima tijekom 2000-tih prikazane su na slici 2.



Slika 2. Koncentracije aktivnosti ugljena uvezenih tijekom 2000-tih i pepela nastalih njihovim izgaranjem

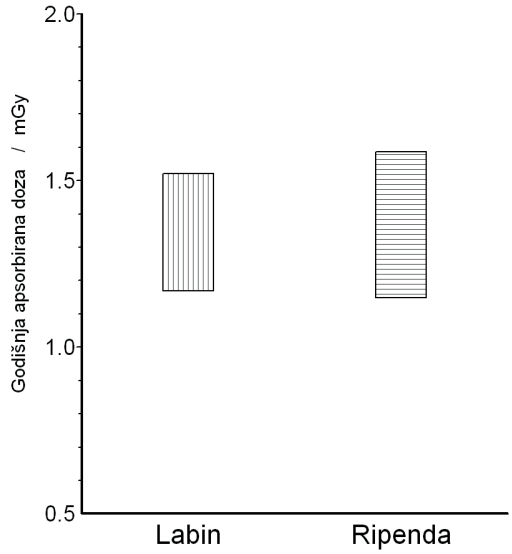
U normalnim okolnostima mogući putevi izlaganja različitim radionuklidima prisutnim u okolišu jesu:

- vanjska izloženost ionizirajućem zračenju (relevantna veličina brzina apsorbirane doze u zraku, odnosno iz brzine doze izračunata ekvivalentna doza za promatrano vremensko razdoblje)
- inhalacija (unos radioaktivnog materijala udisanjem u promatranom vremenskom razdoblju – procijenjena efektivna doza od unosa udisanjem)
- ingestija (unos radioaktivnog materijala gutanjem u promatranom vremenskom razdoblju – procijenjena efektivna doza od unosa gutanjem)

Suma svega navedenog predstavlja procijenjenu efektivnu dozu za pojedinca iz stanovništva ili za maksimalno izloženog pojedinca dok za okoliš možemo diskutirati samo o vanjskoj izloženosti (sumirati sve izvore koji doprinose brzini doze zračenja u okolišu).

Temeljem dugogodišnjih mjerenja brzina ekspozicijske doze na različitim lokacijama u Istri izračunata prosječna godišnja aporbirana doza za Istru iznosi: 1,27 ± 0,20 mGy.

Za Labin i Ripendu kao mjesta izdvojena u prijašnjim istraživanjima (Labin kao najnaseljenije mjesto u neposrednoj blizini termoelektrane, Ripenda kao mjesto potencijalno veće izloženosti utjecaju termoelektrane zbog svog položaja) vrijednosti su prikazane na slici 3.



Slika 3. Raspon godišnje apsorbirane doze u Labinu i Ripendi u posljednjih desetak godina

Prosječnim godišnjim vrijednostima apsorbirane doze (ekvivalentne doze za vanjsko ozračenje) potrebno je pridodati i efektivne doze od potencijalnog unutrašnjeg ozračenja uslijed unosa radioaktivnih tvari u organizam čovjeka, bilo udisanjem bilo gutanjem. Za prostor oko TE Plomin od posebne je važnosti unos udisanjem. Efektivna doza koju pojedinac primi tijekom određenog vremena zbog inhalacije zraka koji sadrži lebdeće čestice kontaminirane radioaktivnim tvarima ovisi o koncentraciji lebdećih čestica u zraku, koncentraciji aktivnosti pojedinih radionuklida u lebdećim česticama i volumenu udahnutog zraka. Stoga se efektivna doza izražava jednadžbom:

$$E(T) = V \times T \times C \times \sum_{n} D_n^{cf} A_n$$

gdje su:

E efektivna doza u Sievertima (Sv) koju pojedinac primi udisanjem tijekom vremena T,

V dnevni volumen udahnutog zraka, što prema ICRP referentnom čovjeku (ICRP Publication 23, 1975) iznosi 22,8 m^3 uz pretpostavku osam sati laganog rada, osam sati ostalih djelatnosti i osam sati odmora,

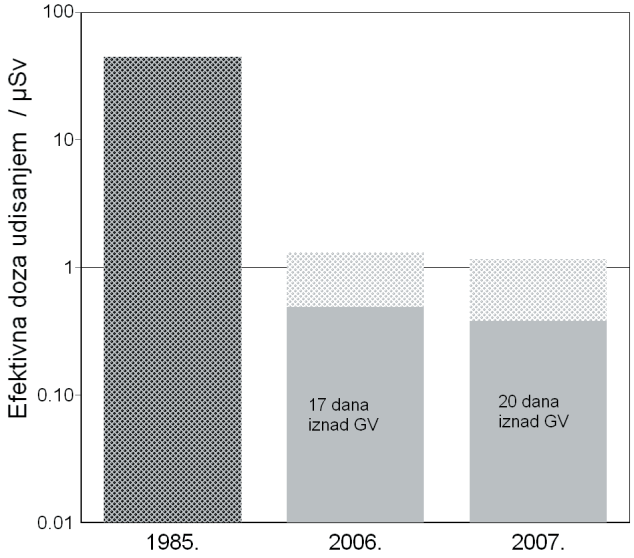
T vremenski period za koji se doza računa (dani),

C koncentracija lebdećih čestica u zraku (kgm^{-3}),

D_n^{cf} dozni konverzijski faktor za inhalaciju za radionuklid n, odnosno effektivna doza po jediničnom unosu, koja konvertira udahnutu aktivnost u efektivnu dozu ($SvBq^{-1}$) (IAEA, Safety Series No.115, 1996.) i

A_n koncentracija aktivnosti radionuklida n u lebdećem pepelu ($Bqkg^{-1}$).

Prilikom procjene efektivnih doza koje bi primio pojedinac udisanjem zraka, vrijednosti koncentracije lebdećih čestica u zraku na različitim udaljenostima od same termoelektrane uzete su iz mjerenja koja su 1983-1985. godine uz suradnike Jedinice za zaštitu od zračenja proveli suradnici Jedinice za higijenu okoline IMI-a. Tijekom 2006. i 2007. godine provedena su u Ripendi mjerenja koncentracije lebdećih čestica aerodinamičkog promjera manjeg od 10 μm (PM_{10}). (IMI-CRZ-86, 2007; IMI-CRZ-88, 2008). Koncentracije aktivnosti prirodnih radionuklida u lebdećim česticama izmjerene su tijekom mjerenja provedenih 1983-1985. godine. Također su procijenjene i iz rezultata mjerenja radioaktivnosti uvoznih ugljena namijenjenih radu TE Plomin i podataka o količini, granulaciji i sadržaju pepela nastalog nakon spaljivanja tog ugljena. Efektivne doze primljene udisanjem za odraslog pojedinca na području Ripende prikazane su na slici 5.



Slika 5. Efektivne doze zračenja udisanjem,
$H_{ef,inh}$, za odraslog pojedinca na području Ripende

Na slici 5. posebno je označen doprinos procijenjenoj efektivnoj dozi udisanjem dio izračunat za 17 dana u 2006. godini i 20 dana u 2007. godini kada je koncentracija lebdećih čestica PM_{10} bila veća od 50 μgm^{-3}, što je granična vrijednost (GV), od kojih je čak šest dana u 2006. godini koncentracija bila veća od 75 μgm^{-3}, dok je u 2007. godini bilo osam dana od dvadeset kada su koncentracije PM_{10} bile veće i od 75 μgm^{-3}.
Dodamo li dozi od vanjske izloženosti procjenjenu efektivnu dozu udisanjem razvidno je da se situacija u posljednjih dvadesetak godina promijenila na bolje. Od 1,9% udjela efektivne doze udisanjem u ukupnoj dozi u 1985. godini do 0,10% i 0,09% u Ripendi 2006. i 2007. godine, uz maksimalu koncentraciju aktivnosti lebdećeg pepela i uz sedamnaest odnosno dvadeset dana maksimalne koncentracije lebdećih čestice PM_{10}. Situacija je još i bolja uporedi li se sa stanjem prije 1985. godine kada su se rabili samo domaći, istarski ugljeni i kad je u račun procijenjene efektivne doze uvrštena maksimalna koncentracija

aktivnosti prirodnih radionuklida u pepelima, pa se udio procjenjene efektivne doze udisanjem popeo na gotovo 10%.
U ovakvoj procjeni efektivne doze udisanjem nedostaju elementi unosa udisanjem kozmogenih radionuklida (^{7}Be) i onih fisijskih koji još uvijek borave u biosferi (^{137}Cs, ^{90}Sr) kao posljedica nuklearnih pokusa i eksplozija u atmosferi ili nuklearnih nesreća u okolišu, npr. Černobiljska nuklearna nesreća.

ZAKLJUČNE NAPOMENE

Uporaba uvoznih ugljena s manjim količinama prirodne radioaktivnosti i tehnološka poboljšanja unutar i oko termoelektrane doprinijela su da se radiološki utjecaj elektrane na ljude i okoliš uvelike smanjio. Učinak u zraku prisutne prirodne radioaktivnosti na ljude, kao efektivne doze primljene udisanjem, može se iskazati jedva kao jedan promil ukupne efktivne doze koju primi odrasli stanovnik labinštine. Potrebno je međutim i u buduće s vremena na vrijeme provoditi cjelovita istraživanja i kontrolna mjerenja raspodjele količine lebdećih čestica po veličini aerodinamičkog presjeka kao i određivanje njihove radioaktivnosti kako bi se testirao i potvrdio primijenjeni model procjene pri izračunavanju efektivne doze primljene udisanjem.

LITERATURA

IMI-CRZ-86, 2007.Godišnji izvještaj o praćenju kakvoće zraka na području Republike Hrvatske, Izvještaj za 2006.godinu. IMI Zagreb.

IMI-CRZ-88, 2008.Godišnji izvještaj o praćenju kakvoće zraka na području Republike Hrvatske, Izvještaj za 2007.godinu, IMI Zagreb.

International Commission on Radiological Protection (ICRP).1975. Report of the Task Group on Reference Man. ICRP Publication 23., Pergamon Press, Oxford.

International Atomic Energy Agency (IAEA), 1996. International Basic Safety Standards for Protection against Ionizing Radiation and for the Safety of Radiation Sources. Safety Series No. 115, IAEA

Marović G. and Senčar J. Assessment of radioecological situation of a site contaminated by technologically enhanced natural radioactivity in Croatia. Journal of radioanalytical and nuclear chemistry. 1999; 241(3):569-574.

Marović G., Senčar J., Kovač J. and Prlić I. Improvement of the radiological environmental situation due to remedial actions at the coal-fired power plant. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemis*try*.2004;261(2): 451-455.

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.

CAPPA

Špehar, A.[1] i Kalambura, S.[2]

OSNOVE RADA BIOFILTRA

Sažetak: *U procesima termičke obrade nusproizvoda životinjskog podrijetla, kao i u mnogim drugim tehnološkim procesima kod kojih se obrađuju razgradivi materijali organskog podrijetla, dolazi do stvaranja plinova specifičnog mirisa, kao što su amonijak i sumporovodik. Nastali plinovi se prije ispuštanja u atmosferu mogu obraditi na način da se njihova koncentracija bitno smanji. Jedan od načina pročišćavanja otpadnog zraka je putem biofiltra, koja se tehnologija sve više upotrebljava. U radu je prikazan sastav i princip rada biofiltra kao i potrebni uvjeti za njegov učinkovit rad.*

Ključne riječi: *biofiltar, otpadni zrak, pročišćavanje*

PRINCIPLES OF WORK OF A BIOFILTER

Abstract: *Gases of particular odour such as ammonia and hydrogen sulphide are being generated in the processes of thermical treatment of animal by–products as well as in other tehnological processes treating degradable materials of organic origin. Produced gases can be purified in one way to reduce their concentration before discharging in the athmosphere. One of the ways of waste air purification is with the usage of a biofilter, which technology is being increasingly used. The paper presents the structure and principle of operation of the biofilter as well as conditions needed for its effective work.*

Keywords: *biofilter, waste air, purification*

[1] AGROPROTEINKA d.d., Sesvetski Kraljevec, HRVATSKA
[2] Veleučilište Velika Gorica, Velika Gorica, HRVATSKA

SASTAV BIOFILTRA

Biofiltri (Slika 1.Biofiltar) omogućavaju pročišćavanje svih vrsta otpadnog zraka, koji uključuju zagađivače zraka koji su biorazgradivi. Biološka razgradivost je omogućena djelovanjem mikroorganizmima koji se nalaze unutar organskog medija biofiltra.

Slika 1.

Biofiltar je betonske konstrukcije unutar koje se nalazi protočno dno s plastičnom rešetkom (Slika 2. Plastična konstrukcija) iznad koje se nalaze dva sloja organske mase.

Slika 2.

Prvi sloj je potporni medij sadržan od rascijepanog drveća ili njegove kore (Slika 3. Drveno iverje – bor) čija je visina 25 – 45 cm.

Slika 3.

Drugi organski sloj su obično kokosova vlakna ili vlaknasti treset (Slika 4. Kokosova vlakna) koji se stavljaju na potporni medij u visini od jednog metra, a služi za nastajanje mikroorganizama i spremnik hranjivih tvari.

Slika 4. Kokosova vlakna

PRINCIP RADA BIOFILTRA

Biofiltar je povezan s ventilacijskim sustavom pogona u kojem nastaje otpadni zrak. Prije pročišćavanja otpadnog zraka putem biofiltra, potrebno je obraditi otpadni zrak da bi se uklonile masnoće i čestice sadržane u njemu i to prolaskom kroz struju vode. Nakon toga otpadni zrak prolazi kroz protočno dno, te dalje kroz organske slojeve na kojem se štetne tvari sadržane u otpadnom zraku sorbiraju i razgrađuju pomoću mikroorganizama. Za optimalne uvjete rasta mikroorganizama potrebno je pravilno održavanje biofiltra.

UVJETI UČINKOVITOG RADA BIOFILTRA

Vremenski i prostorno konstantan sadržaj vlage u slojevima biofiltra je temeljna pretpostavka za djelotvornu razgradnju. Sadržaj vode u materijalu biofiltra bi trebao iznositi 40-60%. Biofiltar mora biti dimenzioniran na način da kod određenog strujanja otpadnog zraka ne dođe do preopterećenja, te bi strujanja zraka trebalo biti vremenski konstantno. U biofiltru pH vrijednost bi trebala biti u neutralnom području pH= 6-8. Većina biofiltra radi u području između 15 i 35°C, u kojem području je bolja razgradnja, a još uvijek je dobra topivost velikog broja plinova sadržanih u otpadnom zraku.

ZAKLJUČAK

Biofiltar kao jedan od nekoliko tehnoloških postupaka za pročišćavanje otpadnog zraka sve se više primjenjuje u procesima obrade razgradivog materijala organskog podrijetla. Tehnologija je jednostavna. Budući se proces odvija djelovanjem mikroorganizama materijal biofiltera se neprestano obnavlja što je još jedna od prednosti ovakvog načina pročišćavanja otpadnog zraka.

LITERATURA

Fisher, K., Bardtke, D., Eitner, D., Homas, J., Janson, O., Kohler, H., Sabo, F., Schirz, St. Biologische Abluftreinigung : Anwendungsbeispiele, Moglichkeiten ind Grenzen fur Biofilter und Biowascher. Band 212 der Reihe Kontakt und Studium, expert-Verlag, 1990.

www.bbk.dk/animal%rendering.html

www.a-bap.de/biofilter.php

www.bbe.umn.edu/extens/faq/biofilterfaq.html

Monitoring – mjera za pokretanje postupaka za poboljšanje kakvoće zraka

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.

CAPPA

Alebić-Juretić, A.[1], Cvitaš, T.[2,3] i Klasinc, L.[2]

30 GODINA PRAĆENJA KAKVOĆE ZRAKA U RIJEČKOM ZALJEVU – OD "SNAP-SHOT" DO KONTINUIRANIH MJERENJA

Sažetak: *Od svojih začetaka sredinom 19 st., turizam (u Opatiji) i industrija (u Rijeci) bili su prisiljeni na suživot na području Riječkog zaljeva. Drugi val industrijalizacije tog područja krajem šezdesetih i u sedamdesetima XX st. kojom su izgrađeni novi pogoni u Kostreni, Bakru, na otoku Krku i obližnjem Plominu, bitno je narušio kvalitetu života na tom području zbog prekomjernog onečišćenja zraka sredinom osamdesetih. Smanjena proizvodnja u poratnom razdoblju, korištenje čišćih goriva te nadasve vladine mjere (zatvaranje koksare) dovele su do smanjenja onečišćenja zraka sredinom devedesetih koji se uglavnom nastavlja i do današnjih dana. Stoga današnja kvaliteta zraka, s najnižim ikad izmjerenim vrijednostima za pojedine parametre, predstavlja nulto stanje prije izgradnje planiranih industrijskih postrojenja (LNG terminala, nove željezničke pruge). Uz suradnju s Institutom za medicinska istraživanja, prva mjerenja onečišćenja zraka na području grada započela su 1973 godine da bi se ubrzo proširila na industrijsko područje Bakarskog zaljeva i Kostrene. Istovremeno, LKKAK je 1977 započeo je s mjerenjima ozona na otoku Krku, prije izgradnje petrokemije na tom području, da bi nastavio višegodišnjim (do 1983) snap-shotovima u Rijeci, Bakru i na otoku Krku. U radu su uspoređeni rezultati snap-shotova s rezultatima kasnijih kontinuiranih mjerenja.*

Ključne riječi: *Riječki zaljev, onečišćenje zraka, "snap-shot" mjerenja, dugotrajna mjerenja*

THIRTY YEARS OF AIR QUALITY ASSESSMENT WITHIN RIJEKA BAY AREA-FROM "SNAP-SHOTS" TO LONG-TERM MONITORING

Abstract: *In the proximity of the important Northern Adriatic harbour Rijeka a famous recreation and tourist destination has been established in the last two centuries. This resort area was environmentally compromised in the late 1970s when big industrial com-*

[1] Nastavni Zavod za javno zdravstvo, Rijeka, HRVATSKA
[2] Institut "Ruđer Bošković", Laboratorij za kemijsku kinetiku i atmosfersku kemiju (LKKAK) Zagreb, HRVATSKA
[3] Prirodoslovni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, HRVATSKA

plexes were erected in the eastern industrial zone and the nearby island Krk. That caused a severe deterioration of air quality during the 1980s. Subsequent to the independence of Croatia in 1991 its government and environmental authorities took steps to close the dirtiest and put under better control the other polluters. Beginning with a one year of ozone monitoring in Omišalj in 1977 performed to determine the background pollution in the region every year the LKKAK performed and reported results of snap-shot measurements at several locations (Rijeka, Bakar, Omišalj, Punat). At the same time the routine air quality measurements were established and are still today the responsibility of the Teaching Institute of Public Health Rijeka. We report here the main findings concerning the three decades of air quality assessment in the Rijeka bay especially in view of recent plans for expanding the port, build a new railway and oil pipeline to Rijeka, locate a LNG terminal at Omišalj and others.

Keywords: *Bay of Rijeka, air pollution, "snap-shots" mesurements, long-term monitoring*

UVOD

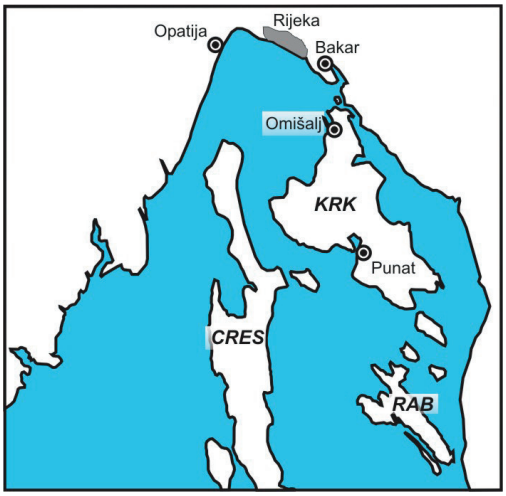
Riječki zaljev na neki način ima dugo iskustvo tzv. održivog razvoja, budući da su se istovremeno u drugoj polovini XIX stoljeća istovremeno razvijala industrijska Rijeka i turistička Opatija. (Slika 1.). Druga industrijalizacija istog područja šezdesetih i sedamdesetih godina XX stoljeća (proširenje kapaciteta rafinerije i izgradnja TE Rijeka u Urinju, izgradnja koksare u Bakru i petrokemije na Krku, uz izgradnju obližnje TE Plomin na ugljen) ozbiljno je narušila ekološke uvjete Riječkog zaljeva, tako da je Rijeka bila grad s najvećim onečišćenjem zraka sredinom osamdesetih. Početkom rata došlo je do zatvaranja pojedinih pogona, a nakon rata vladinom odlukom zatvorena je koksara u Bakru, te se započelo sa striktnijom kontrolom zagađivača. Uz uporabu sve čišćeg goriva to je rezultiralo znatnim smanjenjem onečišćenja zraka sredinom devedesetih, a trend smanjenja vidljiv je i danas. Planirana buduća izgradnja ovog područja (nova luka, novi naftovod, izgradnja terminala za ukapljeni prirodni plin) predstavljaju novu potencijalnu opasnost po onečišćenje zraka ovog područja.

Prva mjerenja onečišćenja zraka započela su 1973. godine u gradu Rijeci, uz pomoć Instituta za medicinska istraživanja, i uključivala su određivanje SO_2, dima te ukupne taložne tvari klasičnim kemijskim metodama. Ta su mjerenja proširena početkom osamdesetih na područje Bakarskog zaljeva. Istovremeno je Institut "Ruđer Bošković" 1977. godine proveo jednogodišnje mjerenje ozona na području Omišlja da bi se utvrdilo tzv. "nulto stanje" prije početka rada buduće petrokemije na Krku, te započeo sa "snap-shot" mjerenjima SO_2, NOx, CO, O_3, CH_4 i NMVOC, PAU i olova na nekoliko lokacija (Rijeka, Bakar, Omišalj, Punat). Ovo su bila prva mjerenja izvedena analizatorima na području Riječkog zaljeva, a nastavljena su tek 2000, kad je Nastavni Zavod za javno zdravstvo uspostavio prvu mrežu automatskih postaja za praćenja kakvoće zraka na području Hrvatske. Modernizacijom 2003. godine mreža je proširena, a započelo se i sa prikazivanjem on-line podataka na web stranici Zavoda (http://zzjzpgz.hr).

U ovom su radu prikazani rezultati kratkotrajnih "snap-shot" mjerenja te kasnijih kontinuiranih mjerenja SO_2, NO_2, O_3, Pb i PAU na tri lokacije: Rijeka, Bakar i Omišalj.

MATARIJALI I METODE

Lokacije mjerenja
Lokacija postaja prikazana je na Slici 1:
Rijeka – lokacija se nalazi u zgradi Zavoda , u stambenom dijelu grada, nasuprot luke i na cca 500 m istočno od pogona rafinerije na Mlaki.
Omišalj – naselje na otoku Krku, u čijoj je blizini izgrađena petrokemijska industrija
Bakar – priobalno naselje gdje je od 1979. do 1994. godine radila koksara, a sada je tu još luka za rasuti teret.



Slika 1. Lokacije mjerenja u Riječkom zaljevu

Metode mjerenja

"Snap-shot" mjerenja su izvršena: 23.-26.09.1978. (Cvitaš i Klasinc, 1979.), 10.-13.09.1979. (Novak i Sabljić, 1981.), 16.-25.09.1980. (Ruščić i Srzić, 1981.), 09.-13.09.1981 (Kovač i Marčec, 1983.), 10.-11.09.1982 i 06.12.10.1983. Pri snap-shot mjerenjima koristili su se analizatori:

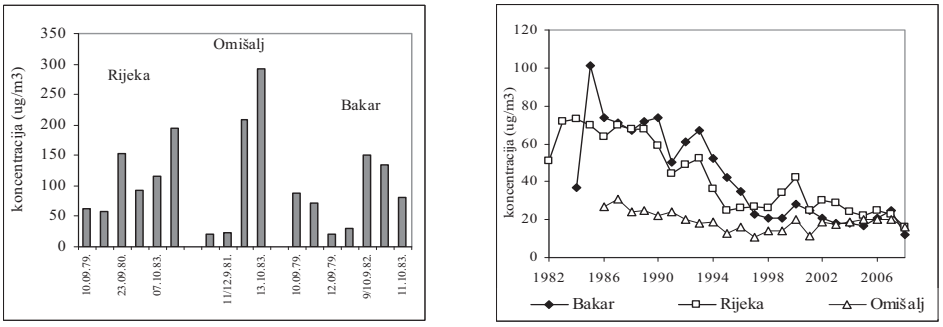
- SO_2, Bendix 8302, koji se osnivao na fotometriji luminiscencije pri izgaranju sumpora u vodikovom plamenu
- NO, Bendix 8101C , koji se osnivao na kemiluminiscenciji reakcije NO s O_3
- O_3, Bendix 8002, koji se bazirao na kemiluminiscenciji O_3 s etenom
- THC i metana, Bendix 8201, koji se bazirao na CG uz FID detektor

PAU i Pb određeni su iz ukupnih lebdećih čestica koje su sakupljene na filterima sa staklenim vlaknima (No. 8., Schleiher&Schull) pomoću uzorkivača velikih volumena zraka. PAU su ekstrahirani u benzenu, odijeljeni pomoću dvodimenzionalne TLC i kvantificirani fluorescentnom spektroskopijom (Farrand Mark 1). Olovo je određeno iz istih filtera ekstrakcijom u HCl te pomoću AAS.
U dugotrajnim mjerenjima prosječne dnevne koncentracije SO_2 određene su acidimetrijskom metodom (WHO, 1976.), NO_2 modifikacijom Saltzmann-ove metode (Perry i Young,

1977.). Koncentracije Pb najprije su određene AAS uz grafitnu kivetu nakon Soxhlet ekstrakcije filtera u 3M HCl i H_2O_2 (Alebić-Juretić i Klasinc, 1988.), a kasnije se prešlo na ekstrakciju smjesom HCl+HNO_3 (van Loon, 1985.) u ultrazvučnoj kupelji. Metoda za određivanje PAU preuzeta je od Instituta "Ruđer Bošković", dok su se od 1988. pojedini PAU određivali ekstrakcijom filtera pomoću cikloheksana u ultrazvučnoj kupelji, čišćenjem ekstrakta na koloni sa silikagelom te kvantitativnim određivanjem na HPLC uz UV detektor (Alebić-Juretić, 1994.).

REZULTATI I DISKUSIJA

Prosječne dnevne koncentracije SO_2 snap-shot i srednje godišnje koncentracije dugotrajnih mjerenja prikazani su na slici 2a i b.

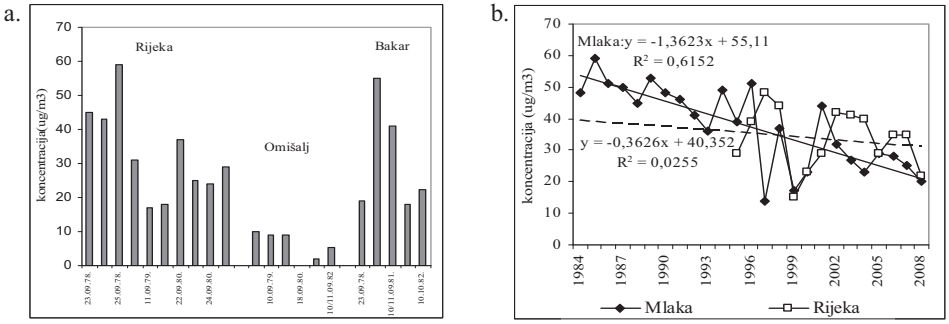


Slika 2. a. Srednje dnevne koncentracije SO_2 dobivene snap-shot mjerenjima i b. Prosječne godišnje koncentracije u dugotrajnim mjerenjima

Sa slike je vidljivo da rezultati snap-shot mjerenja ukazuju na trend porasta srednjih dnevnih koncentracija od kraja sedamdesetih do sredine osamdesetih, što je u skladu s porastom srednjih godišnjih koncentracija u istom razdoblju. U Omišlju su tijekom snap-shot mjerenja izmjerene vrlo visoke koncentracije, no te su se razine mjerile povremeno i u kasnijim razdobljima. Nakon maksimalnih vrijednosti tijekom sredine osamdesetih, izrazit pad koncentracija SO_2 slijedi od početka devedesetih, i danas se prosječne godišnje koncentracije na sve tri lokacije kreću oko 20 μg/m^3, što je vrijednost s početka mjerenja krajem sedamdesetih. Iako uvijek niske, koncentracije SO_2 u Omišlju pokazuju lagani trend porasta od 2002. god., što je vjerovatno posljedica obnove proizvodnje posljednjih godina.

Profil satnih koncentracija SO_2 i NO_2 u Rijeci dobiven tijekom snap-shot mjerenja 1983. god. s visokim satnim koncentracijama od 250-300 μg/m^3 izmjerenim u ranim popodnevnim satima, ukazuje na industriju kao dominantan izvor ovih zagađujućih tvari. Današnji dnevni profil satnih koncentracija oba polutanta ukazuje na promet kao dominantan izvor NO_2, s maksimumom NO_2 u ranim jutarnjim i sekundarnim maksimumom u popodnevnim satima, dok su koncentracije SO_2 niske i ne pokazuju neku pravilnost.

Srednje dnevne koncentracije NO_2 dobivene tijekom snap-shot mjerenja pokazuju znatno više koncentracije u Rijeci i Bakru, s trendom pada, u odnosu na Omišalj. Kontinuirana mjerenja NO_2 na Mlaki također pokazuju trend pada za cca 50%, dok se na lokaciji Zavo-

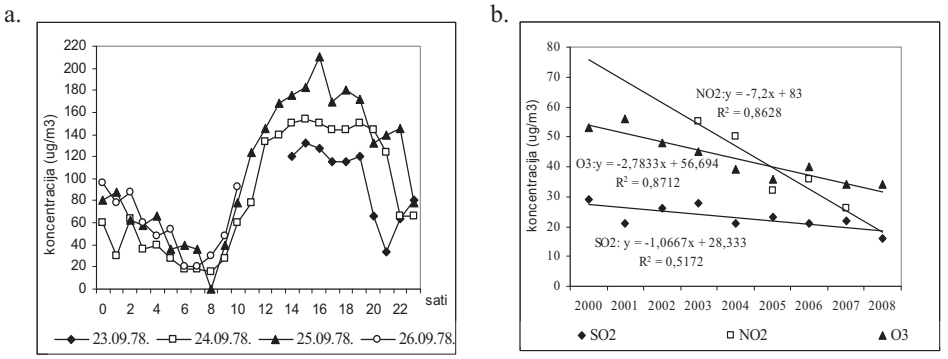


Slika 3. a. Prosječne dnevne koncentracije NO_2 dobivene snap-shot mjerenjima, b. trend srednjih godišnjih koncentracija NO_2

da, gdje su mjerenja NO_2 započela 1995., taj trend pada puno blaži, unatoč većem padu koncentracija NO_2 krajem devedesetih i manjem od 2002. godine. Iako su industrijske emisije NOx smanjene, povećani promet u gradu vjerojatan je uzrok takvom kretanju koncentracija NO_2 u centru Rijeke (Zavod). Značajniji trend pada koncentracija NO_2 registrira se od 2003. godine, kada je kada se započelo mjerenjima NO_2 analizatorom.

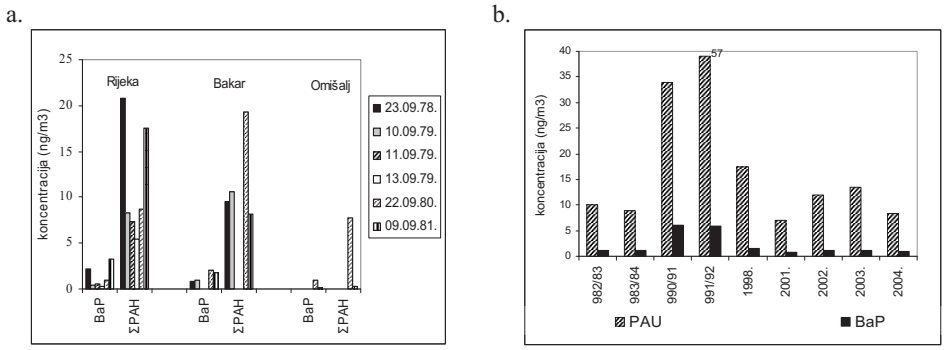
Tijekom snap-shotova izvršena su i prva mjerenja ozona na području Riječkog zaljeva. Koncentracije ozona izmjerene tim prigodama npr. u Puntu (Slika 4a) vrlo su visoke za mjesec rujan u odnosu na vrijednosti koje se danas mjere. Kontinuirana mjerenja ozona započela su u Rijeci tek 1999. godine, i od tada srednje godišnje koncentracije ozona pokazuju stalan pad (Slika 4b). Isti trend pada koncentracije ozona već se dvadesetak godina bilježi na visinskoj stanici na Puntjarki (Cvitaš i sur, 2003.), koja kontinuirano radi od 1991., i ima najdulji vremenski niz ozona u Hrvatskoj, što govori u prilog da se radi o regionalnoj pojavi, iako se u pojedinim dijelovima Europe bilježi ponovni porast ozona.

Ekstrapolacijom izmjerenih maksimalnih trosatnih vrijednosti za Rijeku u posljednjih 9 godina od kad se mjeri ozon, dobivene maksimalne satne koncentracije za 1978. godinu u razini su izmjerenih u Puntu iste godine. Ova aproksimacija ipak ima ograničenje, a to je da nemamo podataka kad je započeo trend smanjenja koncentracije ozona na ovom području.



Slika 4. a. Dnevni profil satnih koncentracija ozona izmjeren u Puntu tijekom snap-shot mjerenja; b. Trend srednjih godišnjih koncentracija ozona (te NO_2 i SO_2) u Rijeci

Koncentracije olova i PAU također su određene snap-shot mjerenjima, dok su rutinska mjerenja ovih polutanata započela 1994, odnosno 2001. Prema očekivanju, u Rijeci i Bakru dobivene su višestruko više koncentracije PAU u odnosu na Omišalj. Dobivene koncentracije u razini su vrijednosti kasnijih povremenih mjerenja i slijede trend produkata sagorijevanja, u prvom redu SO_2, s maksimumom početkom devedesetih. Krajem devedesetih započinje trend pada, tako da su u zadnjoj godini mjerenja ULČ, koncentracije PAU bile u razini vrijednosti iz početka osamdesetih.



Slika 5. Koncentracije BaP i ukupnih PAU dobivenih a. Snap-shot i b. kasnijim povremenim i stalnim mjerenjima

Jedina razlika u rezultatima snap-shot i kasnijih kontinuiranih mjerenja nađena je kod olova. Rezultati kontinuiranog određivanja olova AAS s grafitnom kivetom dali su znatno niže vrijednosti od onih dobivenih snap-shot mjerenjima. Moguće je da su rađeni plamenom AAS koja ima manju osjetljivost.

ZAKLJUČAK

Iako kratkotrajna, snap-shot mjerenja izvršena krajem sedamdesetih i početkom osamdesetih dala su dobru procjenu onečišćenja zraka Riječkog zaljeva, prije izgradnje petrokemijske industrije na otoku Krku. Izuzetak su koncentracije olova, za koje se pokazalo da su bile previsoke. Primjenjene mjere za smanjenje onečišćenja zraka dovele su do toga, da su danas koncentracije ispitivanih polutanata iste ili najniže od početka mjerenja, te mogu poslužiti kao tzv. "nulto stanje" prije daljnje industrijalizacije (LNG terminal, nova željeznička pruga i naftovod). No, budući monitoring morao bi obuhvaćati CH_4, CO, CO_2, i VOC, za koje jedva da postoje rezultati mjerenja.

LITERATURA

Alebić-Juiretić A. 1994. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere of Rijeka (Croatia). Fresenius Environ. Bull. 3, 89-94.

Alebić-Juretić A, Klasinc L. 1988. Polycyclic aromatic hydrocarbons and metals in the urban atmosphere of Rijeka, Yugoslavia. L'Igiene Moderna, 90, 761-722.

Cvitaš T, Klasinc L. 1979. An air-pollution snap-shot at the Kvarner Bay in 1978. Zastita atmosfere 15, 13-16.

Cvitaš T, Kezele N, Klasinc L. 2003. Boundary layer ozone measurements in Croatia. In: Lindskog, A. (ed) *TOR2 Final Report*, ISS GSF Munich, pp. 95-98.

Kovač B, Marčec R. 1983. An air-pollution snap-shot at the Kvarner Bay in 1981. Kem. Ind. (Zagreb) 32, 569-574

Novak I, Sabljić A. 1981. An air-pollution snap-shot at the Kvarner Bay in 1979. Kem. Ind. (Zagreb) 30, 5-8.

Perry R, Young R. 1977. *Handbook of Air Pollution Analysis*, Chapman and Hall, London, pp. 267-70.

Ruščić B, Srzić D. 1981. An air-pollution snap-shot at the Kvarner Bay in 1980. Nafta 32, 641-646.

Van Loon J C. 1985. *Selected Methods of Trace Analysis: Biological and Environmental Samples.* Wiley&Sons, New York, pp. 270-272.

WHO, 1976. *Selected methods of measuring air pollutants*. In: WHO Offset Publication, No.24, WHO, Geneva, pp.45-46.

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.

CAPPA

Pehnec, G.[1], Vađić, V[1]., Čačković, M.[1] i Žužul, S.[1]

KONCENTRACIJE DUŠIKOVOG DIOKSIDA I OZONA U ZRAKU ZAGREBA OD 1999. DO 2008. GODINE

Sažetak: *Ozon (O_3) je sekundarno onečišćenje koje nastaje djelovanjem sunčevog zračenja na dušikov dioksid (NO_2). Razine ozona u vanjskom zraku osim o koncentraciji NO_2 i intenzitatu sunčevog zračenja ovise i o koncentracijama spojeva poput hlapljivih ugljikovodika, ugljikovog monoksida i slobodnih radikala. Zbog toga je na smanjenje koncentracija ozona u zraku teže utjecati, a mjere za poboljšanje kakvoće zraka s obzirom na ozon odnose na uglavnom na smanjenje razina njegovih prekursora. U Zagrebu se koncentracije NO_2 mjere kontinuirano na pet mjernih mjesta od 1994. godine, a koncentracije ozona od 1999. godine. U ovom radu prikazani su rezultati mjerenja NO_2 i O_3 u razdoblju od 1999. do 2008. godine na mjernom mjestu smještenom u centru Zagreba. U promatranom razdoblju srednje godišnje koncentracije NO_2 bile su između 43,1 μg m^{-3} i 50,9 μg m^{-3}, a ozona između 19,4 μg m^{-3} i 33,9 μg m^{-3}. Maksimalna dnevna vrijednost NO_2 iznosila je 132,5 μg m^{-3}, a ozona 196 μg m^{-3}. U radu su analizirane varijacije oba onečišćenja tijekom promatranog desetogodišnjeg razdoblja kao i njihovi međusobni odnosi.*

Ključne riječi: *onečišćenje zraka, promet, sezonske varijacije*

NITROGEN DIOXIDE AND OZONE CONCENTRATIONS IN THE AIR OF ZAGREB FROM YEARS 1999 TO 2008

Abstract: *Ozone (O_3) is a secondary pollutant formed by the action of sunlight on nitrogen dioxide (NO_2). Ozone levels depend on NO_2 concentrations and on the intensity of solar radiation, as well as on the concentrations of volatile hydrocarbons, carbon monoxide, and free radicals. This is why it is difficult to reduce ozone levels in the air. Measures for improving air quality are largely limited to reducing its precursor levels. In Zagreb, NO_2 and O_3 concentrations have been measured continuously at five measuring sites from 1994 and 1999, respectively. This paper presents the results of NO_2 and O_3 measurements at one location in the centre of Zagreb for the period 1999-2008. Over that period, annual NO_2 concentrations ranged between 43.1 μg m^{-3} and 50.9 μg m^{-3}, while*

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

annual ozone concentrations were between 19.4 μg m^{-3} and 33.9 μg m^{-3}. Maximum daily values for NO_2 and O_3 were 132.5 μg m^{-3} and 196 μg m^{-3}, respectively. This paper analyses the time variations of both pollutants over the mentioned period and their relationships.

Keywords: *air pollution, seasonal variations, traffic*

UVOD

Dušikov dioksid (NO_2) je onečišćenje koje nastaje sagorijevanjem goriva te je prisutan u ispušnim plinovima automobila. U urbanim sredinama razine NO_2 povezane su s frekvencijom prometa motornih vozila (UNEP/WHO, 1997.). Ozon (O_3) je plin koji je prirodno prisutan u stratosferi, dok se u nižim slojevima atmosfere smatra onečišćenjem. U troposferi ozon nastaje fotolizom dušikovog dioksida prema reakcijama:

$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O^{\bullet}$$

$$O^{\bullet} + O_2 \rightarrow O_3$$

Nastali ozon zatim reagira s NO dajući ponovno NO_2:

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$$

Međutim u zraku u kojem su prisutni spojevi poput CO i hlapljivih ugljikovodika ta je ravnoteža poremećena te dolazi do povećanja koncentracija ozona (WHO, 1987.). Zbog toga je na smanjenje koncentracija ozona u zraku teško utjecati, a mjere za poboljšanje kakvoće zraka s obzirom na ozon odnose na uglavnom na smanjenje razina njegovih prekursora. U Zagrebu se koncentracije NO_2 mjere kontinuirano na pet mjernih mjesta od 1994. godine, a koncentracije ozona na istim lokacijama od 1999. godine. Dosadašnji rezultati su pokazali da koncentracije O_3 i NO_2 u centru grada povremeno premašuju vrijednosti propisane hrvatskim propisima za zaštitu zraka.

MATERIJALI I METODE

Koncentracije ozona i dušikovih oksida mjerene su na mjernom mjestu smještenom u središtu Zagreba. Mjerno mjesto nalazilo se u gusto naseljenom dijelu grada s visokom frekvencijom prometa. Uzorci su sakupljani u razdoblju od 1.1.1999. (od 1.3. 1999. za ozon) do 31.12.2008. godine.

Uzorci ozona sakupljani su tijekom 24 sata prosisavanjem zraka kroz karbonatnu alkalnu otopinu natrijevog nitrita. Protok kroz apsorpcijsku otopinu bio je između 0,2 i 0,5 L min^{-1}. Nitritni ion reagira s ozonom dajući nitrat. Koncentracija ozona određena je na temelju mjerenja nastalog nitratnog aniona. Nitrat je analiziran na ionskom kromatografu Dionex DX-120 uz konduktometrijsku detekciju (Pehnec i sur., 2003).

Sakupljanje uzoraka NO_2 u zraku provedeno je pomoću pasivnih sakupljača razvijenih u Jedinici za higijenu okoline Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada. Sakupljač je izrađen od tvrde plastike u obliku valjka, duljine difuzijskog puta 4,70 cm i apsorpcijske površine 7,07 cm^2. Apsorpcijski medij je filtar papir Whatman 1 impregniran 50 %-tnom otopinom trietanolamina u acetonu. Sakupljači su izlagani zraku u prosjeku 24 h, odnosno 72 h na dane tjednog odmora. Nakon ekstrakcije izloženog filtar papira te dodatka reagensa (sulfanilamid + N-1-naftil-etilen-diamin-dihidroklorid) na spektrofotometru se mjerio intenzitet nastalog obojenja pri 540 nm (UNEP/WHO, 1994.).

REZULTATI

Sumarni rezultati mjerenja masenih koncentracija dušikovog dioksida i ozona u centru Zagreba od 1.1. 1999. do 21.12.2008. godine prikazani su u tablicama 1 i 2.

Tablica 1. Sumarni rezultati mjerenja 24-satnih masenih koncentracija NO_2 (μg m^{-3}) u centru Zagreba u razdoblju od 1.1.1999. do 31.12.2008. godine

Godina	N	C_{min}	C	C_{50}	C_{max}	STD	N>80	N>120
1999	358	3,7	43,5	41,6	97,9	14,0	5	0
2000	364	17,8	44,3	43,5	105,7	13,7	5	0
2001	364	12,6	44,0	42,2	126,8	14,5	8	1
2002	363	10,5	44,9	42,3	99,5	14,2	10	0
2003	364	13,1	50,9	48,3	127,0	15,2	12	3
2004	365	23,7	49,6	46,5	132,5	15,6	16	2
2005	365	5,8	46,4	45,1	88,9	13,2	7	0
2006	362	20,1	45,9	45,5	122,6	13,2	4	1
2007	363	9,5	45,9	45,3	90,9	13,7	8	0
2008	366	11,7	48,2	46,4	111,2	15,1	12	0
1999.-2008.	3634	3,7	46,4	45,0	132,5	14,5	87	7

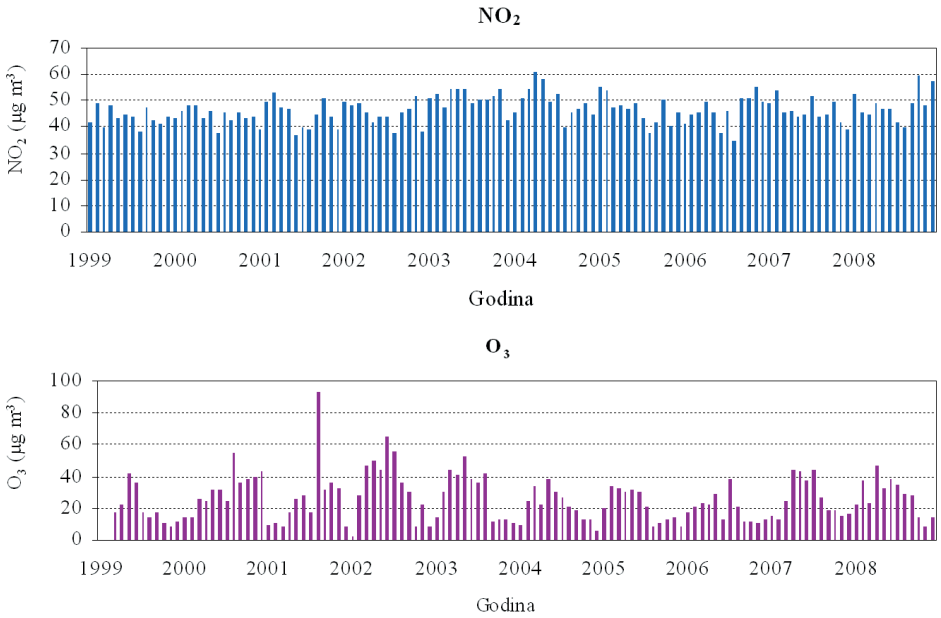
N – broj uzoraka
C_{min} – najmanja dnevna vrijednost
C – srednja godišnja vrijednost
C_{50} – median
C_{max} – najviša dnevna vrijednost
STD – standardna devijacija
N>80 – broj dana s koncentracijom većom od 80 μg m^{-3}
N>120 – broj dana s koncentracijom većom od 120 μg m^{-3}

Tablica 2. Sumarni rezultati mjerenja 24-satnih masenih koncentracija O_3 (μg m^{-3}) u centru Zagreba u razdoblju od 1.3.1999. do 31.12.2008. godine

Godina	N	C_{min}	C	C_{50}	C_{max}	STD	N>110
1999	246	3,3	20,5	13,8	121,8	19,0	1
2000	305	2,0	31,5	26,0	193,9	25,3	4
2001	339	1,5	25,8	15,8	196,3	29,8	8
2002	341	0,5	33,9	26,4	180,4	28,5	4
2003	354	0,0	29,1	20,0	163,4	25,3	8
2004	356	0,0	21,1	15,4	136,2	18,6	2
2005	357	0,0	20,9	16,4	103,2	16,5	0
2006	358	2,8	19,4	17,3	84,5	13,0	0
2007	343	2,7	26,7	21,5	95,4	16,4	0
2008	360	0,0	27,1	24,1	87,7	17,4	0
1999.-2008.	3359	0	25,6	19,1	196,3	22,1	27

N – broj uzoraka
C_{min} – najmanja dnevna vrijednost
C – srednja godišnja vrijednost
C_{50} – median
C_{max} – najviša dnevna vrijednost
STD – standardna devijacija
N>110 – broj dana s koncentracijom većom od 110 μg m^{-3}

Slika 1 prikazuje kretanje srednjih mjesečnih koncentracija oba onečišćenja. Podaci su također analizirani s obzirom na sezonske varijacije. Tablica 3 prikazuje masene koncentracije NO_2 i O_3 grupirane i obrađene po godišnjim dobima. Izračunat je linearni korelacijski koeficijent između 24-satnih koncentracija ozona i dušikovog dioksida, a posebno su razmatrani dani kada je koncentracija ozona prelazila 110 μg m^{-3}. Međusobna ovisnost koncentracija NO_2 i O_3 na dane kada su izmjerene razine ozona više od 110 μg m^{-3} prikazana je na slici 2.

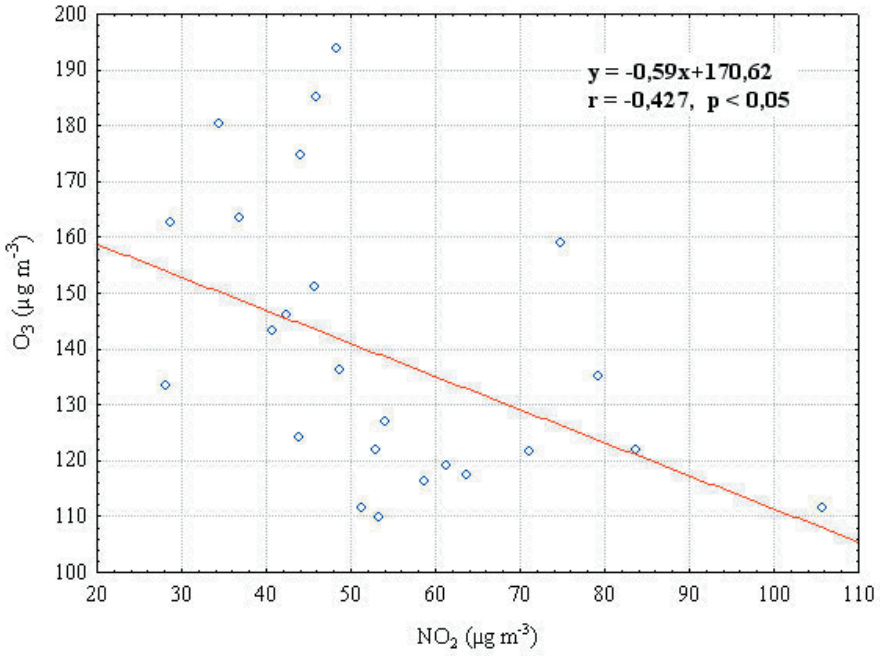


Slika 1. Srednje mjesečne koncentracije NO_2 i O_3 u centru Zagreba od 1999. do 2008. godine

Tablica 3. Masene koncentracije NO_2 i O_3 u centru Zagreba analizirane po godišnjim dobima, za cijelo razdoblje 1999.-2008. godine

Onečišćenje	Godišnje doba	N	C	STD	N>GV
NO_2 (μg m^{-3})	Proljeće	906	47,2	14,4	25
	Ljeto	917	43,8	14,3	14
	Jesen	916	46,8	14,4	26
	Zima	895	47,8	14,5	22
O_3 (μg m^{-3})	Proljeće	888	35,1	23,1	11
	Ljeto	865	29,1	25,4	12
	Jesen	856	15,9	15,7	3
	Zima	750	21,5	17,2	1

N – broj uzoraka
C – srednja sezonska vrijednost
STD – standardna devijacija
N>GV – broj dana s koncentracijom većom od GV (80 μg m^{-3} za NO_2, 110 μg m^{-3} za O_3)



Slika 2. Korelacija između koncentracija NO_2 i O_3 na dane kada je koncentracija ozona prelazila 110 µg m^{-3}

DISKUSIJA

U razdoblju od 1.1.1999. do 31.12.2008. godine 24-satni prosjeci masenih koncentracija NO_2 u centru Zagreba kretali su se između 3,7 µg m^{-3} i 132,5 µg m^{-3} (tablica 1). Godišnji prosjeci bili su između 43,5 µg m^{-3} (1999. godina) i 50,9 µg m^{-3} (2003. godina). U tablici 1 prikazan je također i broj dana kada je dnevna vrijednost NO_2 prelazila 80 µg m^{-3} i 120 µg m^{-3}. Te vrijednosti predstavljaju graničnu (GV) i tolarantnu (TV) vrijednost za NO_2 prema Uredbi o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku (Uredba1, 2005), s tim da se TV za NO_2 od 2006. umanjuje svake godine za 5 µg m^{-3}. U ovom radu GV i TV vrijednosti nisu korištene za kategorizaciju kakvoće zraka s obzirom na onečišćenje dušikovim dioksidom, a prema Zakonu o zaštiti zraka (Zakon, 2004.), već su korištene za otkrivanje uzroka pojave visokih razina ozona u zraku te prilikom analize sezonskih varijacija onečišćenja. Koncentracije dušikovog dioksida prekoračile su 80 µg m^{-3} tijekom svih godina mjerenja barem četiri dana u godini, a najviše prekoračenja bilo je tijekom 2004. godine (16 dana).
U promatranom desetogodišnjem razdoblju srednje godišnje koncentracije ozona kretale su se od 19,4 µg m^{-3} (2006. godine) do 33,9 µg m^{-3} (2002. godine). 24-satni prosjeci masenih koncentracija O_3 bili su zmeđu 0 i 196,3 µg m^{-3} (tablica 2). Najviše vrijednosti ozona izmjerene su u kolovozu 2000. i 2001. godine. U razdoblju od 1.3.1999. do 31.12.2008. granična vrijednost za ozon od 110 µg m^{-3} bila je prekoračena ukupno 27 puta (Uredba2, 2005.). Ta je vrijednost bila prakoračena čak 8 puta tijekom 2001. i 2003. godine, dok u posljednje četiri godine mjerenja nija bila niti jednom prekoračena.

Srednje mjesečne koncentracije dušikovog dioksida tijekom cijelog razdoblja mjerenja kretale su se od 34,9 μg m^{-3} do 60,8 μg m^{-3}, a srednje mjesečne koncentracije ozona bile su između 2,2 μg m^{-3} i 93,0 μg m^{-3}.(slika 1). Oba onečišćenja pokazala su sezonske varijacije. Koncentracije ozona bile su povišene u proljetnim i ljetnim mjesecima, a najniže u jesen i zimi, dok su koncentracije NO_2 pokazale najniže vrijednosti tijekom ljetnih mjeseci. Prema razultatima prikazanim u tablici 3, u prosjeku su najniže vrijednosti NO_2 bile izmjerene tijekom ljetnih mjeseci (43,8 μg m^{-3}), a najviše zimi (47,8 μg m^{-3}). Rezultati ANOVA testa između godišnjih doba pokazali su da se ljetne koncentracije NO_2 statistički značajno razlikuju od koncentracija tijekom ostalih godišnjih doba, dok između jesenskih, zimskih i proljetnih razina NO_2 ne postoji statisitčki značajna razlika. Ukupno tijekom svih deset godina granična vrijednost od 80 μg m^{-3} bila je prekoračana 14 puta ljeti te između 22 i 26 puta tijekom ostalih godišnjih doba (tablica 3). Kod ozona u prosjeku su najviše vrijednosti izmjerene tijekom proljeća (35,1 μg m^{-3}) i ljeta (29,1 μg m^{-3}). Pronađena je statisitčki značajna razlika između svih godišnjih doba. Sumarno, tijekom deset godina granična vrijednost od 110 μg m^{-3} bila je prekoračena najčešće ljeti (12 puta) i u proljeće (11 puta). S obzirom na fotokemijsko nastajanje ozona, očekivalo se da će najviše vrijednosti biti izmjerene tijekom ljetnih mjeseci kada je intenzitet sunčevog svjetla najjači. Prosječno više vrijednosti u proljeće u odnosu na ljeto posljedica su pojave proljetnih maksimuma u nekim godinama (u mjesecu travnju i lipnju), vjerojatno zbog intruzije ozona iz stratosfere.

Izračunat je linearni korelacijski koeficijent između 24-satnih koncentracija NO_2 i O_3 za cijelo razdoblje. Dobivena je slaba pozitivna korealcija ($r=0,12$, $p<0,05$), statistički značajna zbog velikog broja analiziranih podataka (N=3316). Posebno su analizirani dani kada su koncentracije ozona bile visoke te su prelazile graničnu vrijednost od 110 μg m^{-3}. Na slici 2 može se vidjeti da je za dane kada je koncentracija ozona prelazila 110 μg m^{-3} pronađena statistički značajna negativna korelacija ($r=-0,427$, $p<0,05$) između koncentracija O_3 i NO_2. Samo tijekom dva dana bile su istovremeno prekoračene granične vrijednosti i za ozon i za NO_2 (16.8.2000. i 7.5.2003.). Negativna korelacija između O_3 i NO_2 upućuje na zaključak da se NO_2, koji uglavnom potječe iz ispušnih plinova automobila, fotolizom razgradio dajući O_3, ali su se u reakciju uključili i drugi reaktivni spojevi (slobodni radikali) te nije došlo do ponovnog nastanka NO_2 preko reakcije ozona s NO.

ZAKLJUČCI

Mjerenja dušikovog dioksida i ozona u centru Zagreba tijekom deset godina pokazala su da kod oba onečišćenja postoje sezonske varijacije. NO_2 ljeti pokazuje statistički značajno niže koncentracije u odnosu na ostala godišnja doba. Ozon pokazuje u prosjeku najviše koncentracije u proljetnim mjesecima, dok do prekoračenja GV od 110 μg m^{-3} najčešće dolazi u ljetnim mjesecima. Analiza dana kada su koncentracije ozona prekoračile 110 μg m^{-3} pokazala je da u te dane postoji statistički značajna negativna korelacija između NO_2 i O_3. Dobiveni rezultati upućuju na složenost mjera za smanjene razine ozona u zraku, jer samo smanjenje razina NO_2 ne bi smanjilo razine O_3. Ovo istraživanje ukazuje na nužnost kontinuiranog praćenja i ostalih prekursora ozona (CO, hlapljivi ugljikovodici).

LITERATURA

Pehnec G; Vađić V, Hršak J. 2003. Comparison of active and passive mesurement of ozone in Zagreb air. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. Vol. 70 (2): 343-350.

UNEP/WHO, GEMS/AIR (1994) *Methodology Reviews, Vol. 4: Passive and Active Sampling Methodologies for Measurement of Air Quality*, UNEP/WHO, Geneva.

UNEP/WHO, 1997. Oxides of Nitrogen, Geneve, United Nations Environment Programme and the World Health Organization.

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.

WHO, 1987. Ozone and other photochemical oxidants. *Air Quality Guidelines for Europe NO.23*. Copenhagen: WHO, pp 315-326.

Zakon, 2004. Zakon o zaštiti zraka, *Narodne novine* 178/04, str. 3082

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.

CAPPA

Bešlić, I.[1] i Šega, K.[1]

UTJECAJ POLOŽAJA MJERNIH POSTAJA PRI ODREĐIVANJU RAZINA ONEČIŠĆENJA ZRAKA LEBDEĆIM ČESTICAMA U ZAGREBU

Sažetak: *Višegodišnje određivanje vrijednosti prosječnih dnevnih koncentracija lebdećih čestica i određivanje njihovog kemijskog sastava provedeno je na više mjernih postaja u gradu Zagrebu. Statistička obrada prikupljenih podataka omogućuje procjenu masenih udjela pojedinih onečišćujućih tvari u uzorcima lebdećih čestica kao i potencijalnih dominantnih izvora onečišćenja. Istraživanje je pokazalo različit utjecaj tipova vremena na razine onečišćujućih tvari u ovisnosti o položaju mjernih postaja.*

Ključne riječi: *ULČ, PM_{10}, tip vremena, faktorska analiza*

INFLUENCE OF MEASURING SITE LOCATION ON DETERMINATION OF PARTICLE AIR POLLUTION LEVELS IN ZAGREB

Abstract: *Determination of airborne particle concentrations and their chemical composition were performed on daily basis over a long period at several measuring sites in Zagreb, Croatia. Statistical evaluation of obtained data enables the assessment of the particular pollutant mass portion, as well as enables the specification of dominant local air pollution sources. The results of this investigation pointed out the influence of various weather types on air pollution levels depending on the measuring site location.*

Keywords: *TSP, PM_{10}, weather type, factor analysis*

UVOD

Za dobivanje relevantnih podataka o razinama onečišćenja zraka na nekom prostoru u svrhu procjene utjecaja na zdravlje ljudi, nužno je posvetiti posebnu pažnju položaju mjerne postaje.

Urbane sredine obilježene su industrijskim postrojenjima kao lokalnim dominantnim izvorima pojedinih onečišćujućih tvari. Visoka gustoća prometa uzrok je visokih razina olova u lebdećim česticama i povišenim koncentracijama dušikovih oksida u zraku. Uske

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

gradske ulice omeđene visokim zgradama pogoduju stvaranju efekta kanjona (canyon effect) pri kojem se javlja pojačano gomilanje onečišćenja na relativno malom prostoru zbog otežanog ili onemogućenog provjetravanja.
U ovom radu prikazani su rezultati istraživanja utjecaja tipa vremena na razine onečišćujućih tvari u zraku u ovisnosti o položaju mjerne postaje uz uvažavanje navedenih obilježja urbanih sredina i sa ciljem procjene pogodnog položaja mjerne postaje.

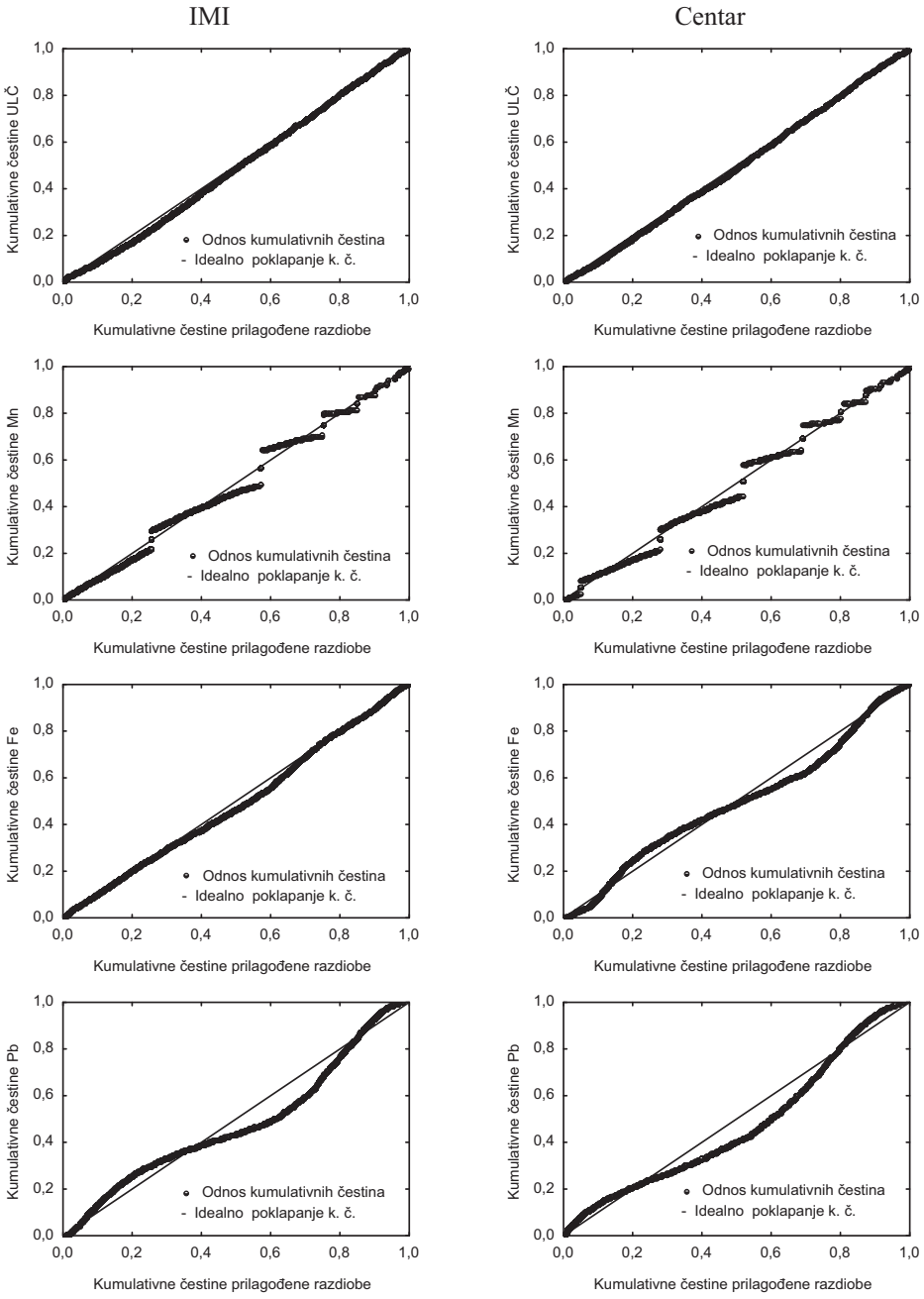
MATERIJALI I METODE

Uzorci ukupnih lebdećih čestica dnevno su sakupljani u razdoblju od 1985. do 2003. godine na dvije mjerne postaje. Mjerna postaja IMI smještena je na južnim obroncima Medvednice u dvorištu Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada u pretežno rezidencijalnom dijelu grada obilježenim kućnim ložištima i umjerenom gustoćom prometa. Mjerna postaja Centar smještena je u strogom centru grada obilježenim visokom gustoćom prometa. Uzorci su sakupljani na membranske filtre Millipore promjera 100 mm prosisavanjem 250 m^3 zraka. Iz sakupljenih uzoraka dnevno su određivane koncentracije metala metodom atomske apsorpcijske spektroskopije (AAS). Za ovo istraživanje korištene su koncentracije Mn, Pb i Fe.
Tijekom trogodišnjeg razdoblja od 2000. do 2002. godine na mjernoj postaji IMI sakupljani su dnevni uzorci frakcija lebdećih čestica PM_{10} na filtre od kvarcnih vlakana Whatman QMA promjera 47 mm prosisavanjem 50 m^3 zraka. Iz sakupljenih uzoraka dnevno su metodom atomske apsorpcijske spektroskopije (AAS) određivane koncentracije Mn, Pb i Cd.
Prije obrade podataka dobivenih višegodišnjim sakupljanjem uzoraka lebdećih čestica nužno je provesti neke statističke postupke u svrhu procjene upotrebe pravilnih statističkih metoda. Niz podataka s normalnom razdiobom pogodan je za primjenu parametarskih statističkih metoda koje su korištene za istraživanje statističke značajnosti utjecaja vremenskih prilika (tipa vremena) na razine onečišćenja zraka.
Također, slične razdiobe niza podataka pojedinih onečišćujućih tvari ukazuju na konstantan udio pojedine onečišćujuće tvari u uzorcima lebdećih čestica.
Faktorska analiza najčešće se koristi za procjenu potencijalno istih dominantnih izvora pojedinih onečišćujućih tvari u zraku. U ovom radu nisu određivani dominantni izvori pojedine onečišćujuće tvari uporabom faktorske analize već je istraživan utjecaj položaja mjerne postaje na grupiranje faktorskih opterećenja koncentracija onečišćujućih tvari.

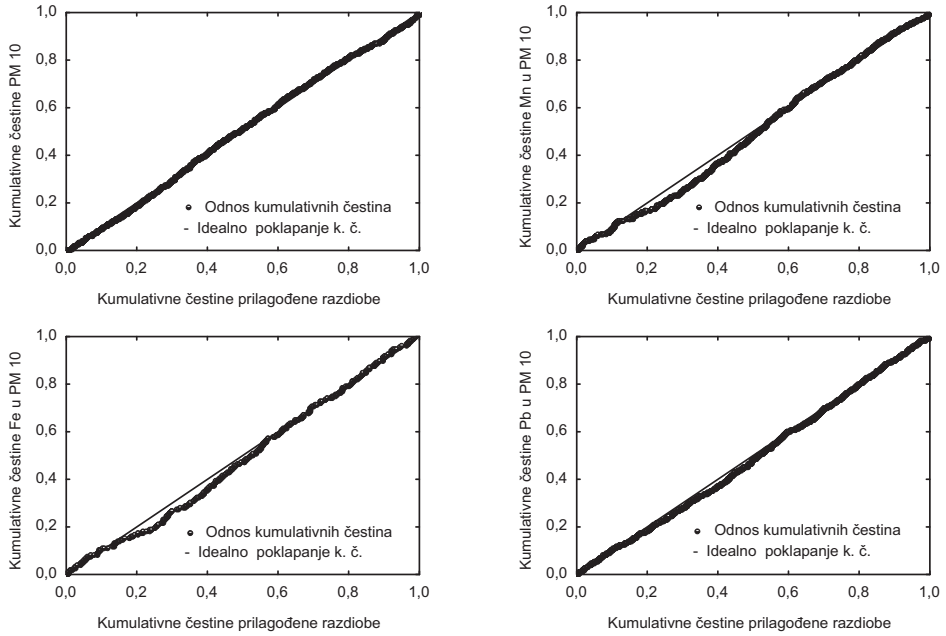
REZULTATI I DISKUSIJA

Na slici 1 prikazane su razdiobe koncentracija ULČ i metala Mn, Pb, Fe i Cu sadržanih u uzorcima ULČ sakupljenih na mjernim postajama IMI i Centar u razdoblju od 1985. do 2003. godine.
Izuzev koncentracija olova, koncentracije ostalih onečišćujućih tvari se statistički značajno razdjeljuju po log-normalnoj razdiobi. Navedeni rezultati su u skladu s dosadašnjim istraživanjima te su logaritmirane vrijednosti koncentracija pogodne za upotrebu parametarskih statističkih metoda. Izlomljenost razdioba koncentracija mangana na obje mjerne postaje rezultat su slabe razlučivosti AAS metode pri određivanju niskih koncentracija.

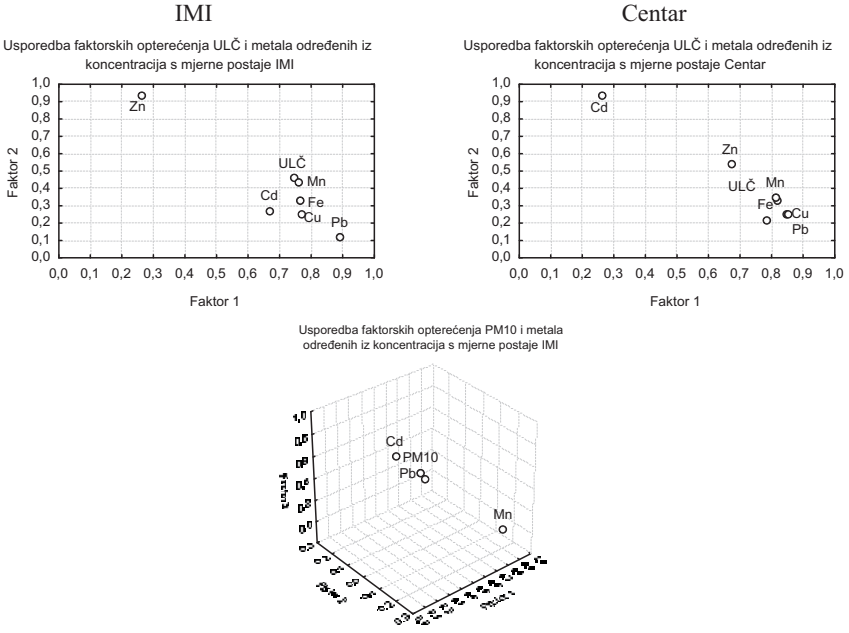
Interpolacijom rezultata opravdano je zaključiti da se koncentracije mangana razdjeljuju po log-normalnoj razdiobi i ukazuju na konstantan udio mangana u uzorcima ukupnih lebdećih čestica tijekom dugog niza godina. Suprotno rečenom, koncentracije olova na obje mjerne postaje ne razdjeljuju se prema log-normalnoj razdiobi te je upitan konstantan udio olova u uzorcima ULČ tijekom dugog niza godina. Koncentracije željeza različito se razdjeljuju za isti vremenski period na različitim mjernim postaja. Razlog toga leži u različitim obilježjima smještaja mjernih postaja i doprinosa pojedinih izvora onečišćenja.
Odgovor na različite razdiobe koncentracija mangana i olova u uzorcima ULČ dan je slikom 2 koja prikazuje razdiobe koncentracija frakcije sitnih čestica PM_{10} i metala sadržanih u njima. Koncentracije mangana sadržanog u frakcijama sitnih čestica ne razdjeljuju se po log-normalnoj razdiobi i ukazuju na pretežito pojavljivanje mangana u frakcijama krupnih čestica. Suprotno tome, koncentracije olova statistički značajno se razdjeljuju po log-normalnoj razdiobi kao i koncentracije PM_{10} što ukazuje na prisutnost olova u sitnim frakcijama lebdećih čestica. Ranija istraživanja masenih udjela koncentracija olova u različitim frakcijama lebdećih čestica potvrđuju ovu tezu.
Rezultati faktorske analize prikazani su na slici 3.
Faktorska opterećenja koncentracija ULČ i mangana na obje mjerne postaje vrlo su bliska što upućuje na konstantan udio mangana u frakcijama krupnijih lebdećih čestica. Potvrda tome su i različita faktorska opterećenja koncentracija PM_{10} i koncentracija mangana sadržanog u frakciji PM_{10}. Usporedbom faktorskih opterećenja olova s faktorskim opterećenjima koncentracija ULČ i PM_{10} potvrđuju prisutnost olova u najsitnijim frakcijama lebdećih čestica.
Usporedbom rezultata faktorske analize koncentracija određenih na mjernim postajama IMI i Centar primjećuje se snažnija grupiranost faktorskih opterećenja koncentracija metala i ULČ određenih na mjernoj postaji Centar. Razlog tome leži u nemogućnosti razlučivanja dominantnih izvora onečišćenja pojedinim metalom zbog samog položaja mjerne postaje. U okolini navedene mjerne postaje zabilježena je visoka gustoća prometa. Prolaskom vozila izražena je kontinuirana resuspenzija postojeće prašine s glatke podloge uz onemogućeno raspršenje onečišćenja zbog visokih okolnih zgrada. Navedeni efekti rezultiraju dugotrajnom zadržavanju onečišćenja na istom mjestu. Na taj način je onemogućena zadovoljavajuća vremenska rezolucija koncentracija onečišćenja i određivanje dominantnih izvora pojedinih onečišćujućih tvari
Usporedba koncentracija ULČ i metala određenih na dvije mjerne postaje ukazuje na očekivano više razine onečišćenja zraka na mjernoj postaji Centar. Najviše razine onečišćenja očekuju se tijekom vremenskih stanja obilježenim stabilnom atmosferom i visokim tlakom zraka koji pogoduju akumulaciji onečišćenja. Na mjernoj postaji IMI najviše vrijednosti koncentracija ULČ i svih metala očekuju se tijekom jugoistočnog tipa vremena. Na mjernoj postaji Centar najviše vrijednosti koncentracija olova i željeza očekuju se tijekom grebena visokog tlaka. Slično ponašanje primijećeno je i za koncentracije cinka, kadmija i bakra (rezultati nisu prikazani u ovom radu). Razlog tomu leži upravo u smještaju mjerne postaje. Greben visokog tlaka je prijelazno stanje tijekom kojeg su učestale pojave vjetra i konvektivnog dizanja zraka. U takvim vremenskim uvjetima postojeća prašina s glatke podloge ponovno se diže u zrak te se uz oslabljeno ili onemogućeno provjetravanje uzrokovano visokim okolnim zgradama dugo zadržava u atmosferi. Navedena obilježja rezultiraju visokim koncentracijama pojedinih metala tijekom grebena visokog tlaka.



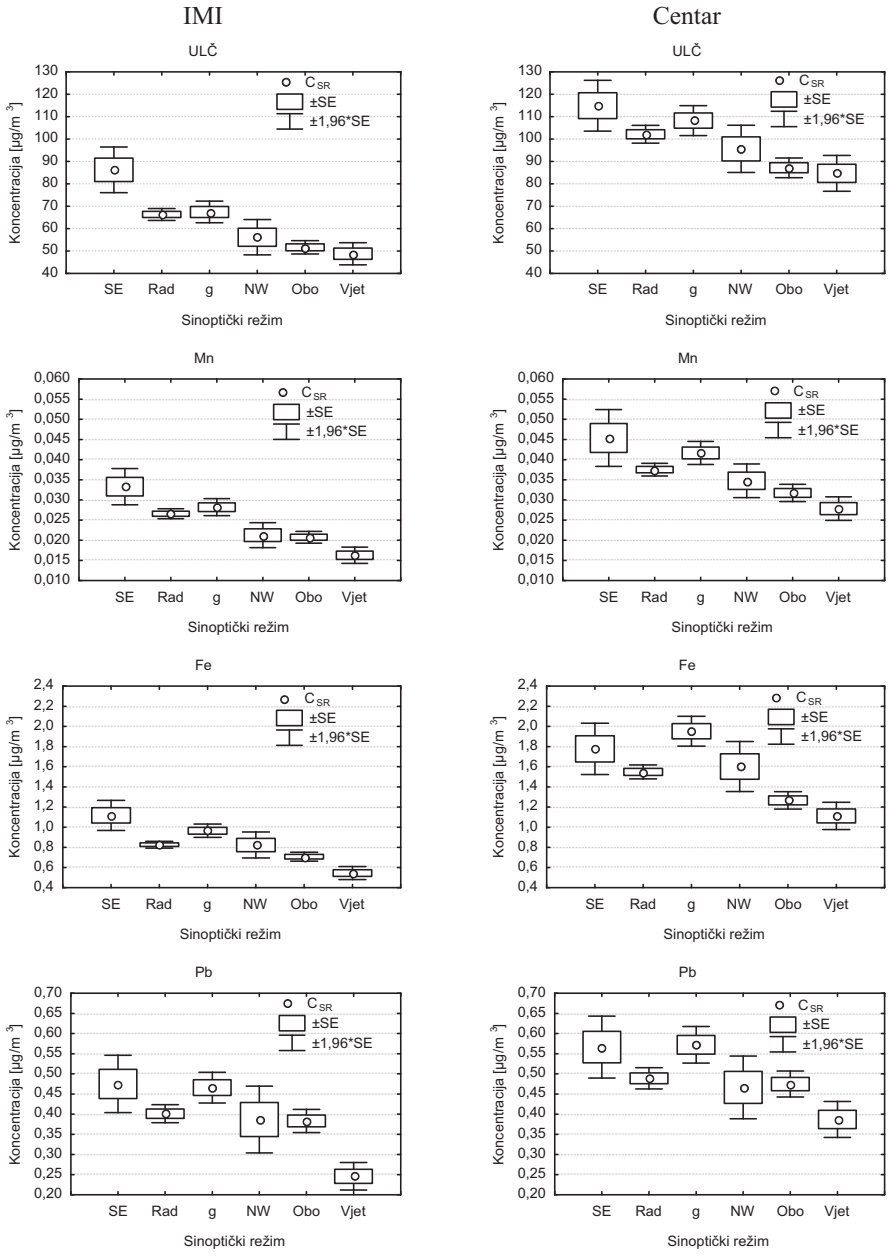
Slika 1. Usporedba razdiobi koncentracija ULČ i metala na mjernim postajama IMI i Centar za razdoblje od 1985 do 2002. godine s prilagođenom log-normalnom razdiobom.



Slika 2. Usporedba razdiobi koncentracija frakcije PM10 i metala na mjernoj postaji IMI za razdoblje od 2000 do 2003. godine s prilagođenom log-normalnom razdiobom.



Slika 3. Rezultati faktorske analize koncentracija ULČ, frakcije PM_{10} i teških metala na mjernoj postaji IMI i Centar



Slika 4. Utjecaj tipa vremena na srednje vrijednosti i raspršenja koncentracija ULČ i metala određenih iz dnevnih uzoraka na mjernim postajama IMI i Centar.

ZAKLJUČAK

Razdiobe koncentracija ULČ, frakcije PM_{10} i u njima sadržanih metala ukazuju na različite masene udjele pojedinih metala u ovisnosti o položaju mjerne postaje i veličine lebdećih čestica.

Više razine koncentracija onečišćujućih tvari na mjernoj postaji Centar u usporedbi s mjernom postajom IMI potvrđuju potrebu za kontrolom kvalitete zraka u samom centru Zagreba. No, rezultati faktorske analize ukazuju na otežano utvrđivanje osnovnih lokalnih izvora onečišćenja pojedinih metala u strogom centru grada zbog učestale resuspenzije istaložene prašine uzrokovane vjetrom i prolaskom vozila.

Istraživanjem je utvrđena i različita ovisnost razina koncentracija o vremenskim stanjima u zavisnosti o položaju mjernih postaja. Najviše koncentracije lebdećih čestica i metala na mjernoj postaji IMI očekuju se tijekom jugoistočnog tipa vremena a na mjernoj postaji Centar tijekom grebena visokog tlaka.

LITERATURA

Šega K, Bešlić I. Health impact assessment of black smoke and airborne particulates on Zagreb population. In: Haguenor JM, Rambaud JM, editors. Air pullution and environmental health; 2006; Lille: APPA; 2006. p. 166.

Sternbeck J, Sjodin A, Andreasson K. Metal emisions from road traffic and the influence of resuspension - result from two tunels studies. Atmospheric Environment. 2002;36:4735-4744.

Čačković M, Šega K, Vađić V, Bešlić I. Correlation between metallic and acid components in high-risk particle fraction in Zagreb air. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 2006;76(6):1014-1020.

Đorđević D, Mihajlidi-Zelić A, Relić D. Differentiation of the contribution of local resuspension from that of regional and remote sources on trace elements content in the atmospheric aerosol in the Mediterranean area. Atmospheric Environment. 2005 Nov;39(34):6271-6281.

Kourtidis KA, Ziomas I, Zerefos C, Kosmidis E, Symeonidis P, Christophilopoulos E, et al. Benzene, toluene, ozone, NO2 and SO2 measurements in an urban street canyon in Thessaloniki, Greece. Atmospheric Environment. 2002 Nov;36(34):5355-5364.

Reimann C, Filzmoser P. Normal and lognormal data distribution in geochemistry: death of a myth. Consequences for the statistical treatment of geochemical and environmental data. Environmental Geology. 2000 Jul;39(9):1001-1014.

Fulgosi A. Faktorska analiza. Zagreb: Školska knjiga 1988.

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.

CAPPA

Godec, R.[1], Čačković, M.[1], Šega, K.[1] i Bešlić, I.[1]

RAZINE MASENIH KONCENTRACIJA UGLJIKA U ZRAKU ZAGREBA

Sažetak: *U radu su prikazani rezultati mjerenja masenih koncentracija ugljika (elementni ugljik EC i organski ugljik OC) u frakcijama čestica PM_{10} i $PM_{2,5}$ u zraku Zagreba. Uzorci čestica sakupljani su tijekom 24-satnih razdoblja na dvije mjerne postaje u zimskom razdoblju mjerenja (siječanj/veljača 2009.). Uzorci su sakupljani na filtre od kvarcnih vlakana prosisavanjem malih volumena zraka (50-100 m^3). Masene koncentracije PM_{10} i $PM_{2,5}$ frakcija čestica određene su gravimetrijski, a sadržaj ugljika metodom termičko-optičke transmitacije (TOT). Rezultati pokazuju više razine masenih koncentracija ugljika u lebdećim česticama na mjernoj postaji s većom gustoćom prometa u odnosu na mjernu postaju s manjom gustoćom prometa.*

Ključne riječi: *EC, OC, omjer OC/EC, PM_{10}, $PM_{2,5}$.*

LEVELS OF CARBON MASS CONCENTRATIONS IN ZAGREB AIR

Abstract: *This paper shows the results of measurement of carbon mass concentrations (elemental carbon EC and organic carbon OC) in PM_{10} and $PM_{2,5}$ fractions in Zagreb air. Samples of particulate matter were collected on two sampling sites in winter (January/February 2009.) during 24 hour periods. Small-volume air samples (50 – 100 m^3) of airborne particles were collected on quartz filters. PM_{10} and $PM_{2,5}$ mass concentrations were determined gravimetrically and carbon content in particulate matter was determined using thermal-optical transmittance method (TOT). The results show that carbon mass concentrations in airborne particles during investigated period were higher at the measuring station characterized by higher traffic density.*

Keywords: *EC, OC, OC/EC ratio, PM_{10}, $PM_{2,5}$.*

[1] Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska c. 2, Zagreb, HRVATSKA

UVOD

Lebdeće čestice predstavljaju jedno od glavnih onečišćenja zraka u gradskim područjima. Sadrže veliki broj organskih i anorganskih spojeva među kojima i spojeve ugljika. Izvori lebdećih čestica kao i ugljika u njima mogu biti prirodni (požari, erupcije vulkana) i antropogeni (promet, industrija) (Watson i dr. 2002). Prema podacima iz literature lebdeće čestice imaju štetno djelovanje na okoliš, a napose na ljudsko zdravlje (Wilson i dr., 2002, Watson i dr., 2002). Ugljik u lebdećim česticama dijeli se na elementni (EC), organski (OC) i karbonatni ugljik (CC), koji zajedno čine ukupni ugljik (UC) (Na i dr., 2004). Elementni ugljik (EC) nastaje nepotpunim sagorijevanjem fosilnih goriva i izravno se emitira u atmosferu. EC je nehlapiv pri atmosferskim uvjetima, apsorbira svjetlost valnih duljina od blisko infracrvenog do blisko ultraljubičastog područja, a nazivamo ga još čađa ili crni ugljik ili ugljik koji apsorbira svijetlo (Chen i dr., 2004, Castro i dr., 1999, Han i dr., 2007). Spojevi ugljika (OC) s kisikom, vodikom i dušikom se nazivaju organskom tvari u lebdećim česticama (Chen i dr., 2004, Na i dr., 2004). Najčešći koeficijent preračunavanja OC u organsku tvar za gradska područja iznosi 1,4, a u literaturi nalazimo raspon od 1,3-3,2 (Turpin i dr., 2000).
Svrha ovoga rada je bila odrediti razine masenih koncentracija EC i OC u PM_{10} i $PM_{2,5}$ frakcijama lebdećih čestica na različitim mjernim mjestima u Zagrebu tijekom zimskog razdoblja mjerenja 2009.

MATERIJALI I METODE

Sakupljanje i analiza uzoraka

Uzorci PM_{10} (lebdeće čestice aerodinamičkog promjera manjeg od 10 μm) i $PM_{2,5}$ (lebdeće čestice aerodinamičkog promjera manjeg od 2,5 μm) frakcija lebdećih čestica sakupljani su tijekom 24-satnih razdoblja na dvije mjerne postaje u zimskom razdoblju mjerenja (siječanj/veljača 2009.). Mjerna postaja A smještena je u sjevernom dijelu grada s umjerenom gustoćom prometa, dok je mjerna postaja B smještena u južnom dijelu grada s visokom gustoćom prometa.
Uzorci su sakupljani na filtre od kvarcnih vlakana (Pall Tissuequartz 2500QAT-UP), prethodno žarenih tijekom 3h na 900 ºC. Na mjernoj postaji A uzorci su sakupljani prosisavanjem 100 m^3 zraka kroz filtre promjera od 90 mm. Na mjernoj postaji B uzorci su sakupljanim prosisavanjem 50 m^3 zraka kroz filtar promjera 47 mm. Sakupljanje uzoraka na mjernoj postaji A provodilo se tijekom svih sedam dana u tjednu, a na mjernoj postaji B samo radnim danima.
Masene koncentracije PM_{10} i $PM_{2,5}$ frakcija čestica određene su gravimetrijski sukladno propisanim normama (HRN EN 12341, 2006, HRN EN 14907, 2005). Sadržaj ugljika određen je na Carbon Aerosol analizatoru (Sunset Laboratory - http://www.sunlab.com) metodom termičko-optičke transmitacije (TOT) (Birch i Cary, 1996).

REZULTATI

Masene koncentracije ugljika u PM_{10} i $PM_{2,5}$ frakcijama lebdećih čestica na mjernoj postaji A prikazane su u Tablici 1. Isti parametri za mjernu postaju B prikazani su u Tablici 2.

Tablica 1. Masene koncentracije ugljika (μg/m^3) u PM_{10} i $PM_{2,5}$ frakcijama lebdećih čestica na mjernoj postaji A tijekom zimskog razdoblja 2009. godine.

Onečišćujuća tvar	N	γ	STD	γ_{min}	γ_{max}
PM_{10}	54	55,5	29,2	16,0	146,7
OC	54	14,5	9,0	2,5	43,8
EC	54	1,9	1,0	0,4	4,3
UC	54	16,4	9,4	2,9	46,9
OC/EC	54	8,6	5,3	1,9	23,5
$PM_{2,5}$	52	44,6	21,5	14,8	106,6
OC	52	10,9	6,2	2,0	31,0
EC	52	1,5	0,7	0,4	3,8
UC	52	12,4	6,5	2,4	33,3
OC/EC	52	8,0	4,3	2,1	19,5

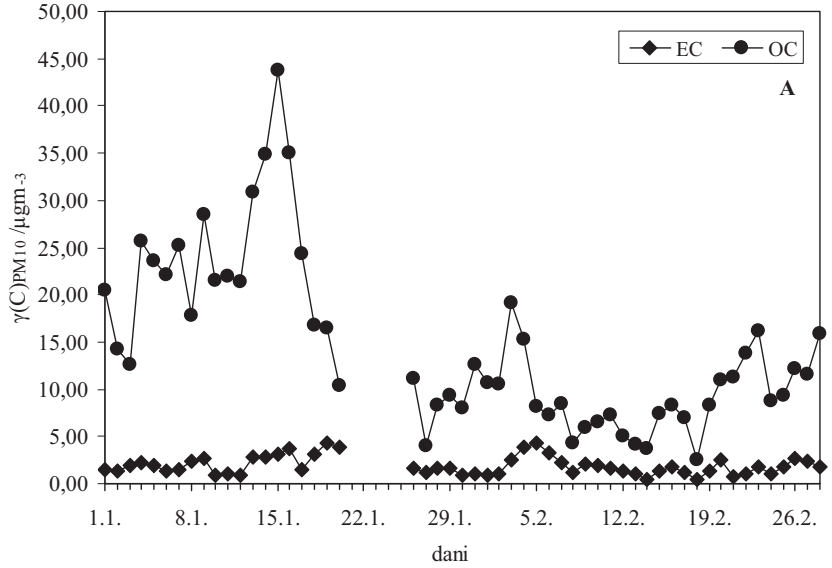
N – broj uzorka, γ – srednja vrijednost
STD – standardna devijacija, γ_{min} – minimalna vrijednost
γ_{max} – maksimalna vrijednost, EC – elementni ugljik
OC – organski ugljik, UC – ukupni ugljik
OC/EC – omjer masenih koncentracija organskog i elementnog ugljika

Tablica 2. Masene koncentracije ugljika (μg/m^3) u PM_{10} i $PM_{2,5}$ frakcijama lebdećih čestica na mjernoj postaji B tijekom zimskog razdoblja 2009. godine.

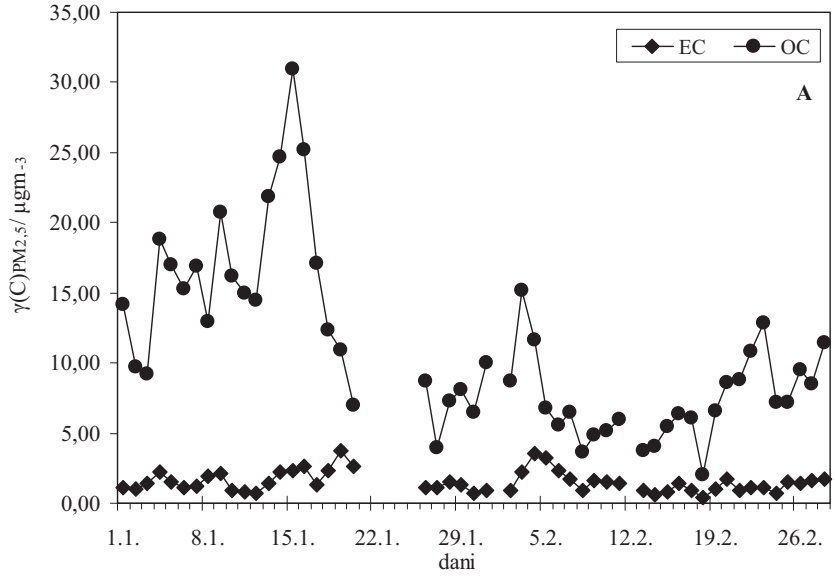
Onečišćujuća tvar	N	γ	STD	γ_{min}	γ_{max}
PM_{10}	40	69,0	38,5	17,4	180,8
OC	40	21,5	15,8	3,1	78,4
EC	40	2,5	1,4	1,0	7,8
UC	40	24,1	16,1	4,8	81,1
OC/EC	40	9,7	7,4	1,9	32,2
$PM_{2,5}$	40	54,3	30,5	14,5	160,7
OC	40	19,9	14,6	3,4	76,4
EC	40	2,2	1,0	0,9	5,3
UC	40	22,0	14,8	4,9	78,9
OC/EC	40	9,8	6,4	2,2	30,1

N – broj uzorka, γ – srednja vrijednost
STD – standardna devijacija, γ_{min} – minimalna vrijednost
γ_{max} – maksimalna vrijednost, EC – elementni ugljik
OC – organski ugljik, UC – ukupni ugljik
OC/EC – omjer masenih koncentracija organskog i elementnog ugljika

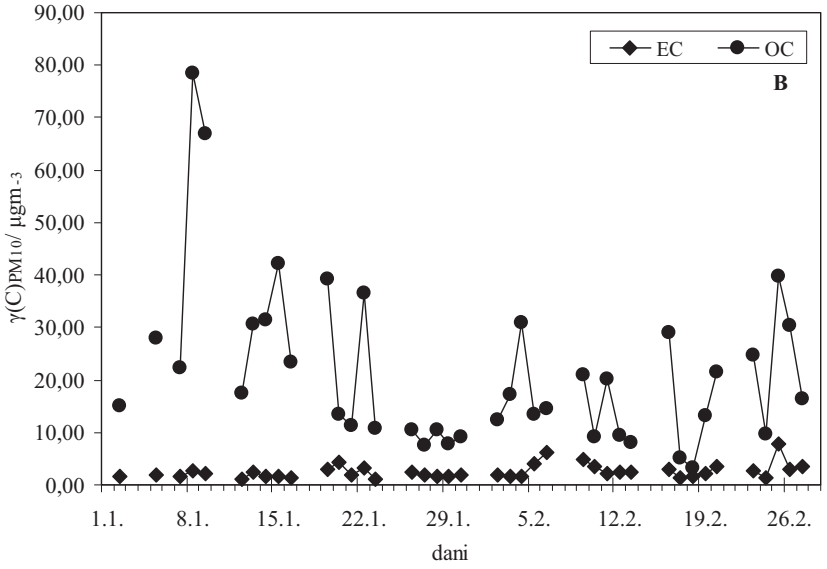
Kretanje srednjih dnevnih masenih koncentracija ugljika u PM_{10} frakciji lebdećih čestica na mjernoj postaji A prikazano je na Slici 1, a u $PM_{2,5}$ frakciji lebdećih čestica na Slici 2. Isti parametri za mjernu postaju B prikazani su na Slikama 3 i 4.



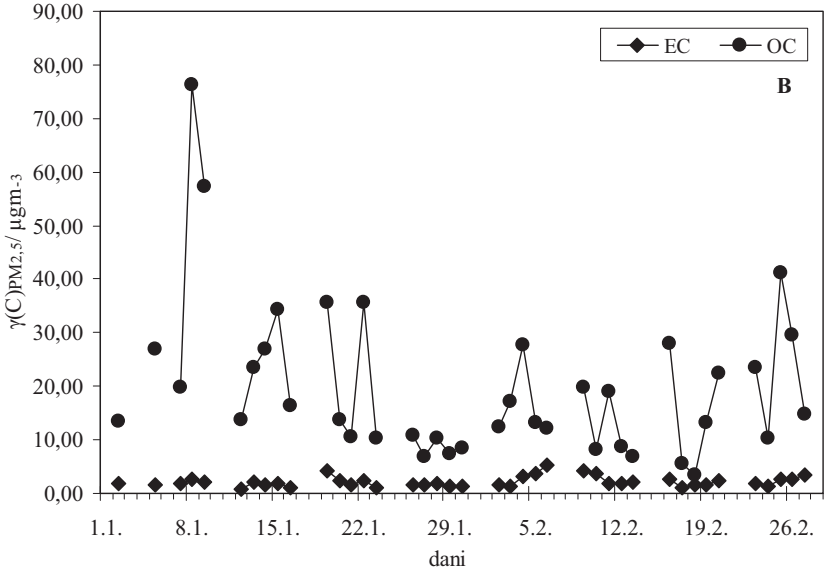
Slika 1. Kretanje srednjih dnevnih koncentracija ugljika u PM_{10} frakciji lebdećih čestica na mjernoj postaji A tijekom zimskog razdoblja 2009. godine



Slika 2. Kretanje srednjih dnevnih koncentracija ugljika u $PM_{2,5}$ frakciji lebdećih čestica na mjernoj postaji A tijekom zimskog razdoblja 2009. godine.

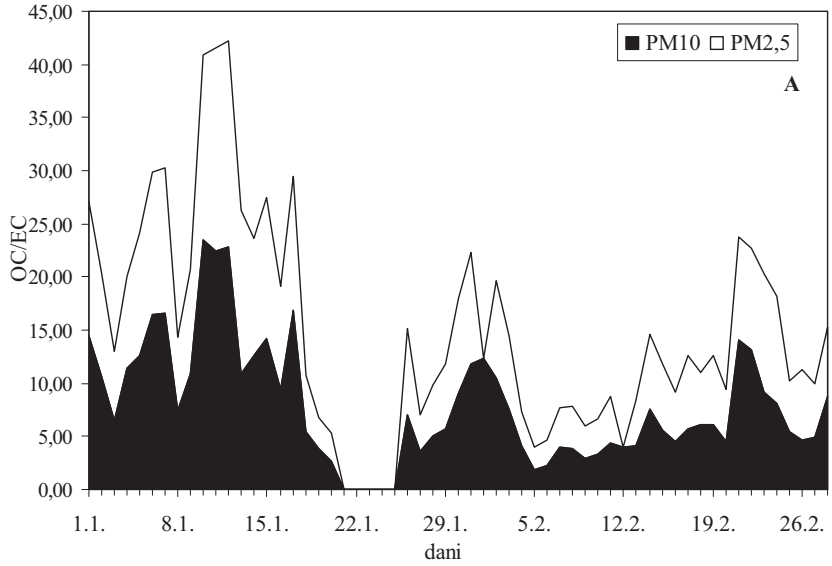


Slika 3. Kretanje srednjih dnevnih koncentracija ugljika u PM_{10} frakciji lebdećih čestica na mjernoj postaji B tijekom zimskog razdoblja 2009. godine.

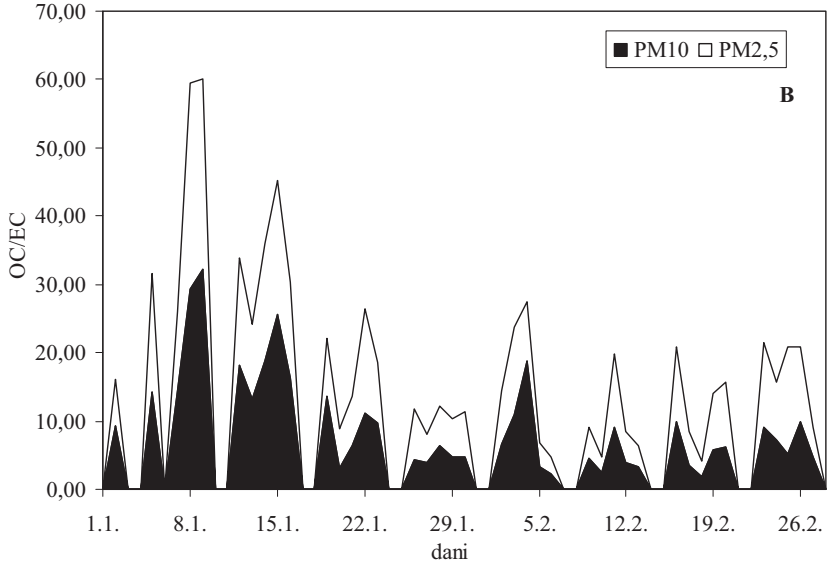


Slika 4. Kretanje srednjih dnevnih koncentracija ugljika u $PM_{2,5}$ frakciji lebdećih čestica na mjernoj postaji B tijekom zimskog razdoblja 2009. godine.

Kretanje srednjih dnevnih vrijednosti omjera koncentracija OC/EC u PM_{10} i $PM_{2,5}$ frakciji lebdećih čestica na mjernoj postaji A prikazano je na Slici 5. Isti parametri za mjernu postaju B prikazani su na Slici 6.

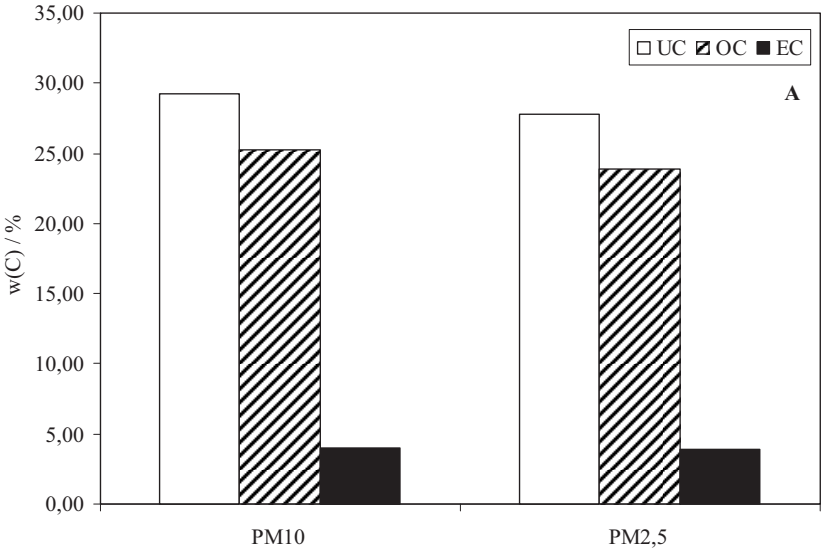


Slika 5. Kretanje srednjih dnevnih vrijednosti omjera koncentracija OC/EC u PM_{10} i $PM_{2,5}$ frakciji lebdećih čestica na mjernoj postaji A tijekom zimskog razdoblja 2009. godine.

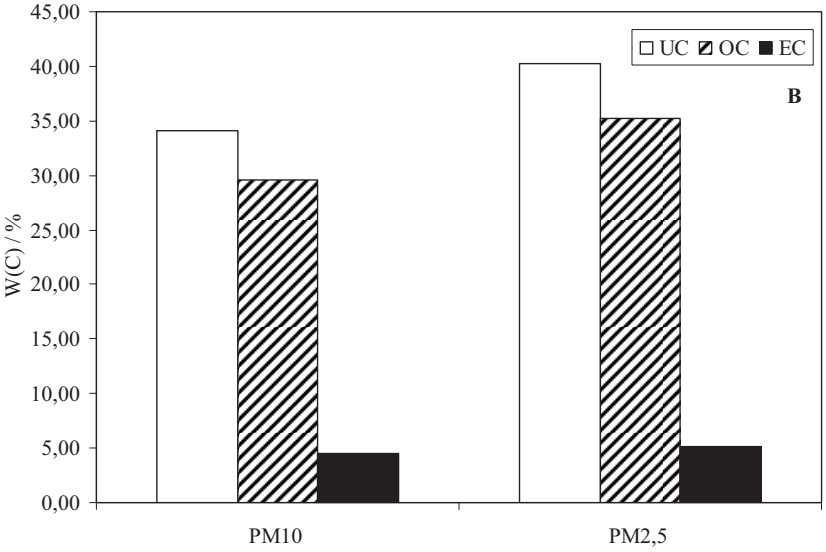


Slika 6. Kretanje srednjih dnevnih vrijednosti omjera koncentracija OC/EC u PM_{10} i $PM_{2,5}$ frakciji lebdećih čestica na mjernoj postaji B tijekom zimskog razdoblja 2009. godine.

Maseni udjeli ugljika u PM_{10} i $PM_{2,5}$ frakcijama lebdećih čestica na mjernoj postaji A tijekom zimskog razdoblja 2009. prikazani su na Slici 7, a isti parametri za mjernu postaju B prikazani su na Slici 8.



Slika 7. Maseni udjeli ugljika u PM_{10} i $PM_{2,5}$ frakcijama lebdećih čestica na mjernoj postaji A tijekom zimskog razdoblja 2009. godine.



Slika 8. Maseni udjeli ugljika u PM_{10} i $PM_{2,5}$ frakcijama lebdećih čestica na mjernoj postaji B tijekom zimskog razdoblja 2009. godine.

DISKUSIJA

Rezultati mjerenja razina masenih koncentracija OC i EC u PM_{10} i $PM_{2,5}$ frakcijama čestica u zraku Zagreba izmjerenih na mjernim postajama A i B pokazuju da su više vrijednosti izmjerene na postaji B koja je smještena u južnom dijelu grada u neposrednoj blizini prometnice s visokom frekvencijom prometa. Također iz rezultata je vidljivo da su razine masenih koncentracija OC značajno više u usporedbi s razinama EC u obje frakcije čestica i na obje mjerne postaje.

Prosječne vrijednosti omjera masenih koncentracija OC/EC u PM_{10} frakciji čestica za postaju A i B iznosile su 8,6 i 9,7 dok su za $PM_{2,5}$ frakciju čestica te vrijednosti bile 8,0 i 9,8 što je u dobrom slaganju s podacima iz literature (Na i dr., 2004).

Iz rezultata je vidljivo da je doprinos ukupnog ugljika UC (OC + EC) ukupnoj masi PM_{10} i $PM_{2,5}$ frakcija čestica na postaji A bio 29,2% i 27,8%, dok je za postaju B iznosio 34,1% i 40,2%. Udjeli masenih koncentracija ugljika u masi obje frakcije čestica za obje postaje bili su OC > EC.

Udio OC i EC u UC za frakciju PM_{10} na postaji A bio je 88,5% i 11,5%, a na postaji B 89,5% i 10,5%. Za frakciju $PM_{2,5}$ taj udio iznosio je 87,9% i 12,1% na postaji A dok je za postaju B doprinos OC i EC ukupnom ugljiku (UC) bio 90,2% i 9,8%.

Više razine masenih koncentracija, masenih udjela ugljika (EC i OC), te više vrijednosti omjera koncentracija OC/EC u obje frakcije lebdećih čestica na mjernoj postaji B moguća su posljedica veće gustoće prometa što za posljedicu ima i veću emisiju mjerenih onečišćenja u zrak od one na mjernoj postaji A.

ZAKLJUČAK

Mjerenja ugljika u PM_{10} i $PM_{2,5}$ frakcijama lebdećih čestica u zraku Zagreba na dvije mjerne postaje s različitom gustoćom prometa pokazala su više razine masenih koncentracija ugljika, više udjele ugljika (EC i OC) te više vrijednosti omjera koncentracija OC/EC u obje frakcije čestica na mjernoj postaji B, što može biti posljedica veće gustoće prometa nego na postaji A. Kako je ovo tek početak mjerenja ugljika u lebdećim česticama do sada u nas, mjerenja je potrebno nastaviti, a svako daljnje istraživanje dat će nam više podataka za procjenu mogućih štetnih utjecaja mjerenih onečišćenja na okoliš i ljudsko zdravlje.

LITERATURA

Birch ME and Cary RA 1996. Elemental Carbon-Based Method for Monitoring Occupational Exposures to Particulate Diesel Exhaust. *Aerosol Science and Technology* , Vol 25, pp 221-241.

Castro LM, Pio CA, Harrison RM *et al.* 1999. Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic concentrations. *Atmospheric Environment*, Vol 33, pp 2771-2781.

Chen LW, Chow JC, Watson JG, *et al*. 2004. Modeling reflectance and transmittance of quartz-fiber filter samples containing elemental carbon particles: Implications for thermal/optical analysis. *Aerosol Science*, Vol 35, pp 765-780.

Han Y, Cao J, Chow JC, *et al.* 2007. Evaluation of the thermal/optical reflectance method for discrimination between char- and soot – EC. *Chemosphere*, Vol 69, pp 569-574.

HRN EN 12341 2006. Kakvoća zraka – Određivanje PM_{10} frakcije po veličini lebdećih čestica – Referentna metoda i terensko ispitivanje u svrhu dokazivanja jednakovaljanosti mjernih metoda (EN 12341:1998).

HRN EN 14907 2005. Kvaliteta vanjskog zraka – Standardna gravimetrijska metoda za određivanje $PM_{2,5}$ masene frakcije lebdećih čestica (EN 14907:2005).

Na K, Sawant AA, Song C, *et al.* 2004. Primary and secondary carbonaceous species in the atmosphere of Western Riverside Country, California. *Atmospheric Environment,* Vol 38, pp 1345-1355.

Turpin BJ, Saxena P, and Andrews E 2000. Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects. *Atmospheric Environment*, Vol 34, pp 2983-3013.

Watson JG, Zhu T, Chow JC, *et al.* 2002. Receptor modeling application framework for particle source apportionment. *Chemosphere,* Vol 49, pp 1093-1136.

Wilson WE, Chow JC, Claiborn C, *et al.* 2002. Monitoring of particulate matter outdoors. *Chemosphere*, Vol 49, pp 1009-1043.

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.

CAPPA

Čačković, M.[1], Vađić, V.[1], Šega, K.[1] i Bešlić, I.[1]

RAZINE MASENIH KONCENTRACIJA KISELIH KOMPONENTI U FRAKCIJAMA ČESTICA PM_{10} I $PM_{2,5}$ U ZRAKU ZAGREBA ZA RAZDOBLJE (1999. – 2008.)

Sažetak: *Mjerenje frakcija čestica PM_{10} i $PM_{2,5}$ postalo je uobičajeno u većini razvijenih zemalja svijeta, uključujući većinu zemalja Europe, te istiskuje i zamjenjuje mjerenje koncentracija i sastava ukupnih lebdećih čestica. U radu su prikazani rezultati desetgodišnjih kontinuiranih mjerenja sadržaja u vodi topljivih klorida, nitrata i sulfata u frakcijama čestica PM_{10} i $PM_{2,5}$ u zraku Zagreba. Uzorci čestica sakupljani su na mjernoj postaji smještenoj u sjevernom dijelu Zagreba tijekom 24-satnih razdoblja od 1999. do 2008. godine. Sadržaj u vodi topljivih klorida, nitrata i sulfata određen je ionskom kromatografijom na uređaju DIONEX-DX 120.*

Ključne riječi: *onečišćenje zraka, lebdeće čestice, kloridi, nitrati, sulfati*

LEVELS OF MASS CONCENTRATIONS OF ACIDIC COMPONENTS IN PM_{10} AND $PM_{2,5}$ PARTICLE FRACTIONS IN ZAGREB AIR DURING THE PERIOD 1999 - 2008

Abstract: *This paper presents the results of 10 years (1999 – 2008) continuous measurement of major acidic anions chlorides, nitrates, and sulphates in PM_{10} and $PM_{2.5}$ particle fractions in Zagreb air in relation to their mass concentrations, mass ratio of pollutants and prediction of relative importance of pollutant sources. Twenty-four-hour samples of PM_{10} and $PM_{2.5}$ particle fractions were collected in the northern residential part of Zagreb, at the distance of approximately 20 metres from the road with moderate to high traffic density. For anion content measurement we used a Dionex DX-120 ion chromatograph equipped with suppressed conductivity detection, a Dionex AS14: 4mm Analytical Column and AG14: 4mm Guard Column.*

Keywords: *air pollution, airborne particles, chlorides, nitrates, sulphates*

[1] Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb, Ksaverska c. 2

UVOD

Epidemiološka istraživanja pokazuju da postoji povezanost između onečišćenja zraka i štetnih učinaka na sve elemente okoliša (Schwartz, 1994, Gamble i Lewis, 1996, Lippmann i Thurston, 1996, Harisson, Smith, Pio i dr., 1997, Levy, Hammit i Spengler, 1999, Bourotte et al. 2007; Wang and Shooter 2001), pri čemu su veličina i kemijski sastav čestica važni čimbenici (Lippmann i Thurston, 1996, Magari, Schwartz, Williams i dr., 2002). Mjerenje frakcija čestica PM_{10} i $PM_{2,5}$ postalo je uobičajeno u većini razvijenih zemalja svijeta, uključujući većinu zemalja Europe, te istiskuje i zamjenjuje mjerenje koncentracija i sastava ukupnih lebdećih čestica. Početkom 1999. godine u nas započelo se s kontinuiranim mjerenjima razina masenih koncentracija lebdećih čestica frakcija PM_{10} i $PM_{2,5}$, a time i sadržaja kiselih komponenti (klorida, nitrata i sulfata) u njima.
U radu su prikazani rezultati desetgodišnjih kontinuiranih mjerenja sadržaja u vodi topljivih klorida, nitrata i sulfata u frakcijama čestica PM_{10} i $PM_{2,5}$ u zraku Zagreba.

MATERIJALI I METODE

Na mjernoj postaji smještenoj u sjevernom dijelu Zagreba uzorci čestica sakupljani su tijekom 24-satnih razdoblja od 1999. do 2008. 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), srednja vrijednost (C), medijan (C_{50}) i 98. percentil (C_{98}) masenih koncentracija klorida u PM_{10} i $PM_{2,5}$ frakcijama čestica za svaku godinu mjerenja prikazani su u tablici 1. Isti parametri za masene koncentracije nitrata prikazani su u tablici 2, a za sulfate u tablici 3.
Kretanje srednjih godišnjih masenih koncentracija aniona u frakcijama čestica PM_{10} i $PM_{2,5}$ prikazano je na slici 1 za kloride, na slici 2 za nitrate i na slici 3 za sulfate.
Profili aniona odnosno omjeri masenih koncentracija nitrata i sulfata u frakcijama čestica PM_{10} i $PM_{2,5}$ prikazani su na slici 4.

Tablica 1. Masene koncentracije klorida u PM_{10} i $PM_{2,5}$ frakcijama lebdećih čestica

Razdoblje mjerenja	$Cl^-_{(PM10)}$ / ($\mu g/m^3$)				$Cl^-_{(PM2,5)}$ / ($\mu g/m^3$)			
	N	C	C_{50}	C_{98}	N	C	C_{50}	C_{98}
1999.	281	0,32	0,24	1,00	285	0,27	0,23	0,86
2000.	366	0,36	0,24	1,69	366	0,30	0,21	1,27
2001.	365	0,35	0,26	1,17	363	0,32	0,27	0,96

Razdoblje mjerenja	$Cl^-_{(PM10)}$ / (μg/m³)				$Cl^-_{(PM2,5)}$ / (μg/m³)			
	N	C	C_{50}	C_{98}	N	C	C_{50}	C_{98}
2002.	365	0,45	0,32	1,94	360	0,34	0,27	0,96
2003.	359	1,00	0,87	3,05	76*	0,40	0,35	1,13
2004.	357	0,49	0,38	1,58	-	-	-	-
2005.	364	0,35	0,21	1,71	364	0,36	0,25	1,27
2006.	364	0,21	0,06	1,33	364	0,13	0,05	0,80
2007.	363	0,20	0,12	0,97	362	0,13	0,09	0,56
2008.	360	0,18	0,11	0,95	359	0,12	0,08	0,57

N - broj rezultata, C - srednja vrijednost, C_{50} - medijan, C_{98} – 98. percentil, * - (01.01.-20.03.)

Tablica 2. Masene koncentracije nitrata u PM_{10} i $PM_{2,5}$ frakcijama lebdećih čestica

Razdoblje mjerenja	$NO_3^-{}_{(PM10)}$ / (μg/m³)				$NO_3^-{}_{(PM2,5)}$ / (μg/m³)			
	N	C	C_{50}	C_{98}	N	C	C_{50}	C_{98}
1999.	281	2,77	2,09	10,70	285	2,28	1,59	9,15
2000.	366	3,73	2,53	13,67	366	3,14	1,98	12,68
2001.	365	2,84	1,95	10,40	363	2,52	1,56	9,85
2002.	365	4,64	3,27	17,13	365	4,25	2,72	14,33
2003.	359	9,28	6,79	31,80	76*	10,02	8,85	25,81
2004.	357	4,66	3,25	16,63	-	-	-	-
2005.	364	4,70	3,00	18,96	364	4,66	3,03	18,29
2006.	364	3,41	1,84	13,60	364	2,87	1,38	13,03
2007.	363	3,06	2,24	11,14	362	2,43	1,49	9,41
2008.	360	3,18	1,83	14,28	359	2,39	1,25	11,05

N - broj rezultata, C - srednja vrijednost, C_{50} – medijan, C_{98} – 98. percentil, * - (01.01.-20.03.)

Tablica 3. Masene koncentracije sulfata u PM_{10} i $PM_{2,5}$ frakcijama lebdećih čestica

Razdoblje mjerenja	$SO_4^{2-}{}_{(PM10)}$ / (μg/m³)				$SO_4^{2-}{}_{(PM2,5)}$ / (μg/m³)			
	N	C	C_{50}	C_{98}	N	C	C_{50}	C_{98}
1999.	281	5,07	3,90	18,69	285	4,85	3,76	15,64
2000.	366	5,01	4,16	16,03	366	4,94	4,01	18,70
2001.	365	3,72	2,96	13,78	363	3,85	2,94	13,74
2002.	365	6,22	4,91	20,27	364	6,35	5,13	20,46
2003.	359	11,28	9,52	33,50	76*	11,97	8,85	40,07
2004.	357	6,63	5,38	21,57	-	-	-	-

Tablica 3. nastavak

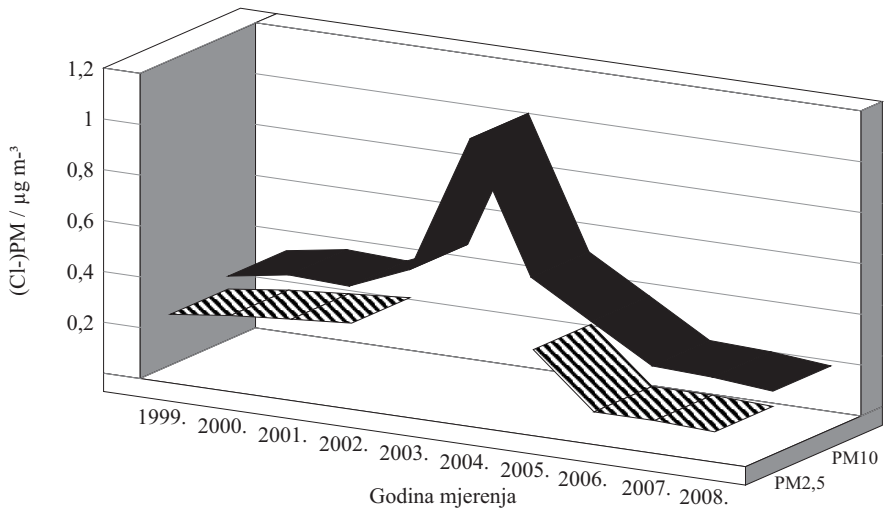
Razdoblje mjerenja	$SO_4^{2-}_{(PM10)}$ / (μg/m³)				$SO_4^{2-}_{(PM2,5)}$ / (μg/m³)			
	N	C	C_{50}	C_{98}	N	C	C_{50}	C_{98}
2005.	364	6,58	4,75	23,80	364	7,26	5,32	27,21
2006.	363	5,25	3,77	24,20	364	4,82	3,45	22,44
2007.	362	4,28	3,28	15,90	362	3,71	2,96	12,11
2008.	360	4,36	3,04	15,79	359	3,86	2,73	13,19

N - broj rezultata, C - srednja vrijednost, C_{50} – medijan, C_{98} – 98. percentil, * - (01.01.-20.03.)

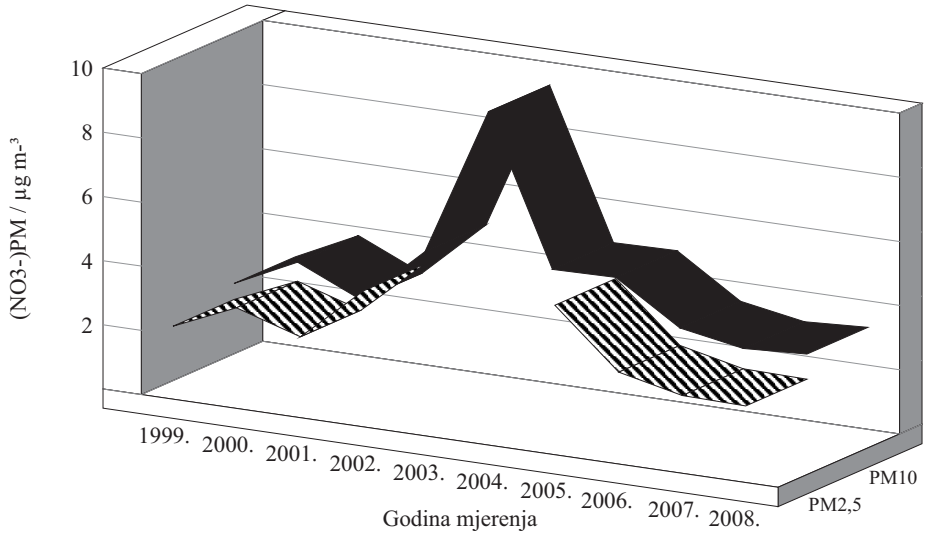
Iz rezultata mjerenja masenih koncentracija klorida, nitrata i sulfata u PM_{10} i $PM_{2,5}$ frakcijama čestica za razdoblje mjerenja od 1999. do 2008. je vidljivo da su tijekom promatranog razdoblja mjerenja srednje godišnje vrijednosti masenih koncentracija klorida, nitrata i sulfata u PM_{10} frakciji čestica bile u rasponu od 0,18 μg m^{-3} do 1,00 μg m^{-3} za kloride, od 2,77 μg m^{-3} do 9,28 μg m^{-3} za nitrate i od 3,72 μg m^{-3} do 11.28 μg m^{-3} za sulfate. Najviša srednja godišnja vrijednost za sva tri aniona bila je 2003. godine, a nakon toga vidljiv je njihov pad.

Zbog tehničkih razloga tijekom promatranog razdoblja mjerenja došlo je do prekida uzorkovanja frakcije čestica $PM_{2,5}$ i to u 2003. i 2004. godini. Razine srednjih godišnjih vrijednosti masenih koncentracija klorida, nitrata i sulfata u $PM_{2,5}$ frakciji čestica za razdoblja od 1999. do 2002. godine te od 2005. do 2008. godine bile su najviše u 2005. i iznosile su 0,36 μg m^{-3} za kloride, 4,66 μg m^{-3} za nitrate i 7,26 μg m^{-3} za sulfate.

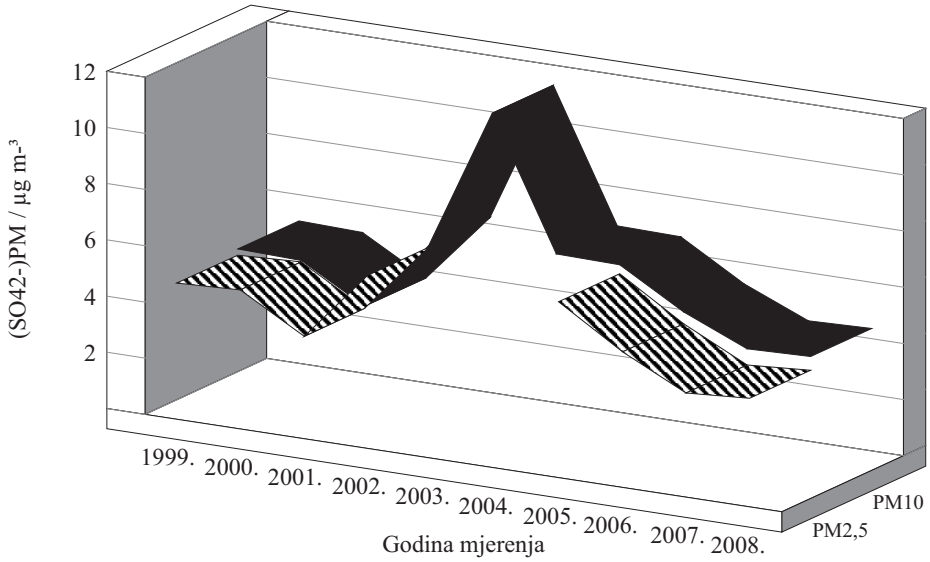
Ocjenu kvalitete zraka s obzirom na mjerena onečišćenja, a prema Uredbi o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku (N. N. 133, 2005) može se dati samo za sulfate u PM_{10} frakciji čestica s obzirom da Uredba o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku propisuje samo granične vrijednosti za sulfate u PM_{10} frakciji čestica.



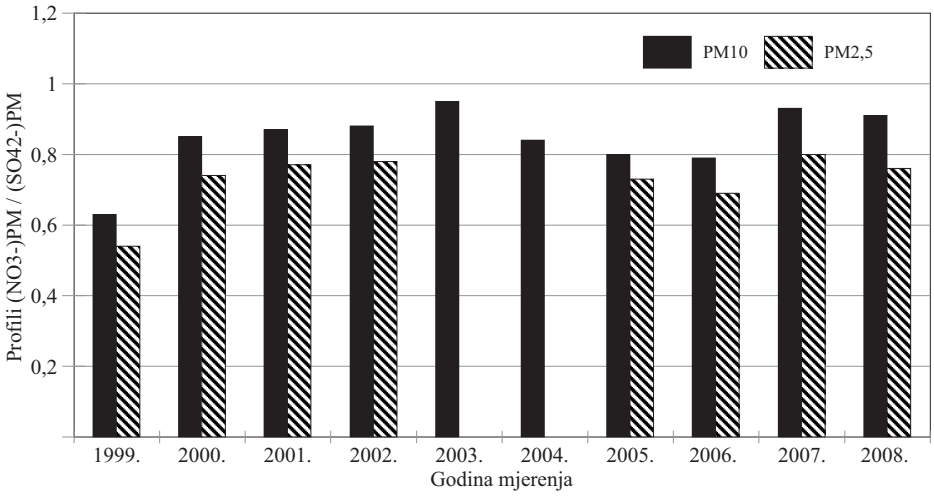
Slika 1. Kretanje srednjih godišnjih masenih koncentracija klorida u PM_{10} i $PM_{2,5}$ frakcijama čestica za razdoblje mjerenja 1999. – 2008.



Slika 2. Kretanje srednjih godišnjih masenih koncentracija nitrata u PM_{10} i $PM_{2,5}$ frakcijama čestica za razdoblje mjerenja 1999. – 2008.



Slika 3. Kretanje srednjih godišnjih masenih koncentracija sulfata u PM_{10} i $PM_{2,5}$ frakcijama čestica za razdoblje mjerenja 1999. – 2008.



Slika 4. Omjer masenih koncentracija nitrata i sulfata u PM_{10} i $PM_{2,5}$ frakcijama čestica za razdoblje mjerenja 1999. – 2008.

RASPRAVA

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., 2006., 2007., i 2008. manje od 7 puta 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.

Rezultati omjera masenih koncentracija $(NO_3^-)/(SO_4^{2-})$ u obje frakcije čestica upućuju na značajan doprinos mobilnog izvor onečišćenja ukupnoj masi čestica (Xiao i Liu, 2004).

ZAKLJUČCI

Razine masenih koncentracija klorida, nitrata i sulfata u PM_{10} i $PM_{2,5}$ frakcijama čestica tijekom promatranog razdoblja mjerenja od 1999. do 2008. godine varirale su s vremenom bez tendencije rastućeg ili padajućeg trenda.

S obzirom na mjerena onečišćenja, a prema Uredbi o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku (N. N. 133, 2005) ocjena kvalitete zraka može se dati samo za sulfate u PM_{10} frakciji čestica s obzirom da Uredba o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku propisuje samo granične vrijednosti za sulfate u PM_{10} frakciji čestica.

Tijekom promatranog razdoblja mjerenja kvaliteta okolnog zraka s obzirom na onečišćenje sulfatima u PM_{10} frakciji čestica bila je I kategorije osim u 2003. godini kada je kvaliteta okolnog zraka bila II kategorije.
Rezultati omjera masenih koncentracija $(NO_3^-)/(SO_4^{2-})$ u obje frakcije čestica upućuju na značajan doprinos mobilnog izvora onečišćenja ukupnoj masi čestica.

LITERATURA

Bourotte C, Curi-Amarante AP, Forti MC, Pereira LAA, Braga AL, Lotufo PA (2007) Association between ionic composition of fine and coarse aerosol soluble fraction and peak expiratory flow of asthmatic patients in Sao Paulo city (Brazil). Atmos Environ 41:2036-2048

Gamble JF, Lewis RJ. 1996. Health and respirable particulate (PM10) air pollution: A casual or statistical association. Environ Health Perspect 104: pp 838-850.

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.

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 graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku. 2005. Narodne novine br. 133.

Wang H, Shooter D (2001) Water soluble ions of atmospheric aerosols in three New Zealand cities: seasonal changes and sources. Atmos Environ 35:6031-6040.

Xiao H.-Y, Liu C.-Q. 2004. Chemical characteristics of water-soluble components in TSP over Guiyang, SW China, 2003. Atmos Environ 38:6297-6306.

Zakon o zaštiti zraka. 2004. Narodne novine br. 174.

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.

Špirić, Z.[1], Šojat, V.[2], Đuričić, V.[2], Jungwirth, E.[3], Frontasyeva, M.[4], Stafilov, T.[5], Borovečki, D.[2] i Gliha, Z.[2]

REZULTATI ANALIZA DNEVNIH UZORAKA OBORINA I MAHOVINA SAKUPLJENIH NA VP "EUGEN KVATERNIK" U SLUNJU

Sažetak: *Rezultati kemijskih analiza dnevnih uzoraka oborine kao i rezultati biomonitoringa pogodnim bioindikacijskim vrstama (mahovina, lišaj, gljiva), osiguravaju pouzdane podatke o kakvoći zraka na istraživanom prostoru ali su istovremeno i pokazatelj atmosferskog onečišćenja iz udaljenih izvora emisija tj. dalekosežnog prekograničnog prijenosa onečišćujućih tvari zrakom. Rezultati istraživanja koja su provedena na vojnom poligonu "Eugen Kvaternik" u Slunju tijekom 2007. potvrđuju da sustavno praćenje kakvoće zraka omogućuje bolje razumijevanje utjecaja prekograničnog prijenosa onečišćujućih tvari i pouzdaniju procjenu utjecaja promjena razine koncentracija štetnih tvari u zraku na ekosustave istraživanog prostora.*

Ključne riječi: *kakvoća zraka, oborine, biomonitoring mahovinama, vojni poligon "Eugen Kvaternik" u Slunju*

THE RESULTS OF ANALYSIS OF DAILY RAINFALL PATTERNS AND MOSS COLLECTED ON THE VP "EUGEN KVATERNIK IN SLUNJ

Abstract: *The results of chemical analysis of samples of daily precipitation as well as the results of biomonitoring by using suitable bioindication species (moss, lichen, fungi), provide reliable data on air quality in the study area but are also an indicator of environmental pollutants from distant sources of long-term emissions and cross-border transfer of air pollutants. Results of the research on the military base, "Eugen Kvaternik" in Slunj during 2007. confirm that the systematic monitoring of the air quality allows better understanding of cross-border transfer of pollutants - Long-Range Transboundary Air*

[1] Oikon - Institut za primijenjenu ekologiju, Zagreb
[2] DHMZ- Odsjek za praćenje kakvoće zraka
[3] Ministarstvo obrane Republike Hrvatske - Institut za istraživanje i razvoj obrambenih sustava
[4] Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Russia
[5] Institute of Chemistry - St. Cyril and Methodius Univ., Skopje, Republic of Macedonia

Pollution, and assessing the impact of long-term change of the level of concentration of pollutants on the research area ecosystems. The researches are conducted with a special focus on environmental aspects of military activities in purpose of collecting and studying data, which are necessary and important for the evaluation of the status and trends of the air quality in the military base.

Keywords: *air quality, precipitation, biomonitoring of moss, military polygon "Eugen Kvaternik" Slunj*

ZNAČAJKE VP "EUGEN KVATERNIK" U SLUNJU

Vojno vježbalište (poligon) „Eugen Kvaternik" u neposrednoj blizini Slunja predstavlja ekološki vrlo osjetljivu sredinu, kojoj moramo prilaziti s velikom pažnjom, posebice iz razloga jer je dio sebi svojstvenog krškoga zemljišta (terena).
U geološkom smislu područje vojnog vježbališta je rubni dio regionalne strukturne jedinice poznate kao „Dinarik" (1). U hidrološkom smislu nalazi se unutar sliva Promišljanske Mrežnice. Izgrađeno je od mezozojskih (jurskih i krednih), vapnenaca, dolomita i dolomitnih breča. Međusobna izmjena pojedinih litoloških članova (vapnenaca i dolomita), uz „fosilne" i recentne rasjedne zone, omogućila je i dozvoljava razvoj na opće poznatih krških fenomena. Teren je morfološki raščlanjen s neznatnim visinskim odstupanjima osim pojedinih topografski izraženijih točaka po rubovima vježbališta, koje u biti predstavlja plitku kršku zavalu. Od ostalih površinskih krških oblika ističu se vrtače, ponikve i škrape, te korito rijeke Mrežnice. Kemijskim i mehaničkim trošenjem vapnenaca (manje) i dolomita (više) nastaje tlo obogaćeno humusnim tvarima. Dakle, tlo na poligonu mahom ovisi o utjecaju atmosferilija površini izloženih stijena. (2). Kako je područje tektonski razlomljeno i oblikovano u propusnim i oštećenim stijenama (vapnenci), to ne postoje stalni nadzemni tokovi (vlaga se duže zadržava samo u vrtačama ispunjenim crvenicom) do izražaja dolazi toliko osebujna krška podzemna cirkulacija vode.
Samonikle šume pokrivaju veći dio poligona ovisno o nagibu terena i debljini tla (srednje duboka i plitka tla), tako da možemo govoriti o prekrivenom ili tzv. „zelenom kršu". Tlo regulira šumsku vegetacijsku raznolikost, a kako ono nije veće debljine lako nastaje njezina degradacija. Ogoljele stijene i u njihovom podnožju humusno tlo predstavljaju ugodno stanište za razvoj nižih biljnih vrsta (gljive, lišajevi, mahovine, paprati).
Konačno, uzevši u obzir geomorfološke odlike zemljišta, njegovu propusnost, podzemnu cirkulaciju vode i izvore, vegetacijski pokrov, skromni pedološki pokrov i atmosfersku nestabilnost može se lako doći do zaključka da svaka antropogena aktivnost donosi rizik, koji se može u lančanom nizu negativno odraziti na ovakav složeni ekološki sustav. U cilju otklanjanja mogućnosti njegove ugroze i ciljane kontrole aktivnosti na vojnom vježbalištu izrađeno je niz studija utjecaja na okoliš, te napisano nekoliko radova (npr. 3.), a i ovaj je rad jedan od doprinosa utvrđivanja stvarnoga stanja (4).

REZULTATI ANALIZA DNEVNIH UZORAKA OBORINA I MAHOVINA

Oborine su, uz druge meteorološke čimbenike, jedan od najvažnijih pokazatelja atmosferskog onečišćenja iz udaljenih izvora emisija. Rezultati kemijskih analiza dnevnih uzoraka

oborine kao i rezultati biomonitoringa pogodnim bioindikacijskim vrstama (mahovina, lišaj, gljiva) koji se vrlo često koristi i za **praćenje dalekosežnog prekograničnog prijenosa onečišćujućih tvari zrakom,** osiguravaju pouzdane podatke o kakvoći zraka na istraživanom prostoru.

U svezi praćenja kakvoće zraka na području RH i na ovom području je uspostavljena mjerna postaja koja uz meteorološke čimbenike prati i atmosfersko onečišćenje, putem mokrog – oborinskog taloženja kao i suhog-gravitacijskog. Od 1981.god. na području Republike Hrvatske se kakvoća oborine prati na 20 postaja, metodom otvorenog uzorkovača tzv., bulk metoda, a na dvije postaje-Gospić i Slavonski Brod i automatskim uređajem, podatci se nalaze u bazi ekoloških podataka DHMZ-a. Za praćenje donosa onečišćujućih tvari putem oborinskog taloženja prikupljaju se dnevni uzorci oborine automatskim uzorkovačem EIGENBRODT (wet-only sampler). Uzorci oborine se prikupljaju u meteorološkom terminu tj., od 07 sati jednog dana do 07 sati slijedećeg dana. Dnevni uzorci oborine analiziraju se na glavne ione i to standardnim elektrokemijskim metodama. 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 (sulfati, kloridi i nitrati) i kationa (amonijak kao NH4+-N, natrij, kalij, kalcij i magnezij), koristi se ionska kromatografija - ion kromatograf tvrtke DIONEX, DX500.

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.

Kakvoća okoliša je značajna za razne grane gospodarskog održivog razvitka, 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. 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. 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 - University at Albany, USA, GAW).

Globalno onečišćenje okoliša brojnim štetnim i otrovnim tvarima manje je ili više pogubno za razne ekosustave, osobito vode - podzemne, kopnene ili morske, šume, tla (naročito u „zelenom kršu“) 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, sumpor 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 i praćenja okoliša zbog zdravstvene, ekološke, ekonomske i društvene važnosti što je od posebne važnosti na objektima poput vojnih vježbališta.

Uzorkovanja i analize dnevnih uzoraka oborine (kiša, snijeg) na ovoj mjernoj postaji datiraju od listopada 2007. Rezultati analiza pH vrijednosti tj, kiselosti upućuju na kontinu-

irano zakiseljavanje ovog područja. (i desetgodišnja mjerenja, od 1981-1991. na Plitvičkim jezerima također su ukazala na stalno prisutan veliki udio kiselih kiša).
Naime, analiza uzoraka oborine s mjerne postaje na vojnom poligonu "Eugen Kvaternik" u Slunju u listopadu 2007. godine pokazuje veliku kiselost oborine. Od 15 uzoraka, njih 13 je imalo pH vrijednost manju od 5.6 što je granica za kiselost oborine, odnosno gotovo 87% ukupne mjesečne količine oborine u listopadu je bilo kiselo. Srednja mjesečna pH vrijednost bila je 4.87, a najniža čak 3.65.
U studenom je cjelokupna oborina na području Slunja bila kisela, sa srednjom pH vrijednošću od 4.87 kao i u listopadu, a najniža pojedinačna vrijednost iznosila je 4.21 u uzorku zanemarive količine. Svi uzorci sakupljeni tijekom prosinca 2007. okarakterizirani su kao kiseli, jer im je pH vrijednost bila manja od 5.6. Srednja mjesečna pH vrijednost iznosila je u prosincu 4.89, a najniža je bila 4.53.
Koncentracije glavnih iona u oborini bila je niska. U svim je uzorcima najviša bila koncentracija kalija, premda niti ona nije bila osobito visoka. Ipak, zbog najviše koncentracije kalijevih iona u oborini, u prosincu je prevladavalo i najveće taloženje kalija.
U okviru znanstveno-istraživačkog projekta **«Bioindikacija onečišćenja zraka u terestričkim ekosustavima"** u Hrvatskoj, prema karti izrađenoj temeljem EMEP mreže, kvadranti 23x23 km^2, određena su mjesta sakupljanja/uzorkovanja mahovina radi laboratorijskih istraživanja i analize prisutnih onečišćenja (5-6). Od ukupno 92 planirane lokacije, jedna od točaka za uzorkovanje mahovina nalazi se unutar vojnog vježbališta „Eugen Kvaternik" u Slunju.
Laboratorijskim analizama u okviru ovih istraživanja, tj. kombinacijom korištenja Instrumental neutron-aktivacijske analize (INAA) i atomske adsorpcijske spektrofotometrije (AAS) dobiveni su rezultati koncentracija 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**) među kojima su i oni koje je moguće povezati i sa specifičnim sredstvima, streljivom, naoružanjem i opremom koja se koristi kao i aktivnostima koje se provode na vojnom vježbalištu. (3.).

Tablica 1. Rezultati istraživanja u uzorcima mahovina sa vojnog poligona „Eugen Kvaternik" u Slunju (konvcentracija u ppm)

Uzorak	Na	K	Ca	As	Se	Br	Rb	Sb	Cs	La	Ce	Sm	Au	Th
Cro – 065 ppm	149	0,98	0,53	0,15	<0,1	1,3	11	0,08	0,1	0,61	0,8	0,08	0,003	0,099

ZAKLJUČAK

Rezultati praćenja kvalitete zraka na području vojnog poligona "Eugen Kvaternik" u Slunju u istraživanom razdoblju pokazuju da je oborina na tom području bila uglavnom kisela, sa srednjom pH vrijednošću manjom od 5.0. Koncentracije glavnih iona u oborini su u prosjeku bile niske, uglavnom ispod 1 $mgdm^{-3}$, sa iznimkom kada je bilo nekoliko situacija sa povećanom koncentracijom iona sulfata, nitrata i amonija, koji ukazuju na antropogeno porijeklo, najvjerojatnije zbog početka sezone loženja. U istim je danima zabilježeno povećanje koncentracija tih tvari na širem području (na postajama Ogulin, Karlovac i Gospić, pa

čak i Zavižan i Puntijarka) iz čega se može zaključiti da se radi o regionalnom onečišćenju atmosfere. Količina ukupne taložne tvari, kao i količina teških metala olova i kadmija u ukupnoj taložnoj tvari bili su u promatranom razdoblju daleko ispod preporučenih vrijednosti. Također, rezultati laboratorijskih istraživanja mahovina sakupljenih na lokaciji vojnog vježbališta „Eugen Kvaternik“ u Slunju, pokazuju da u njima tijekom istraživanog razdoblja nije utvrđena prisutnost povećanih koncentracija štetnih / toksičnih tvari.

Na temelju rezultata analiza dnevnih uzoraka oborina i mahovina sakupljenih na VP “Eugen Kvaternik” u Slunju može se zaključiti da nije bilo značajnijeg negativnog ili štetnog utjecaja vojnog poligona na okolno područje. Međutim, treba naglasiti da su u ovome radu prikazani rezultati vremenski i prostorno ograničenih istraživanja. Za donošenje konačne pouzdane ocjene kakvoće zraka korištenjem bimonitoringa, primjerice, bilo bi potrebno prikupiti uzorke tijekom četiri vegetacijske sezone sa većeg broja lokacija uzorkovanja i to posebice sa najugroženijih točaka prije, tijekom kao i nakon većih vojnih aktivnosti koje se odvijaju na prostorima vojnog vježbališta “Eugen Kvaternik” u Slunju.

Proučavanjem i analizom rezultata ovih istraživanja, želi se upozoriti na važnost sustavnog ekološkog monitoringa i pronalaženja i primjene 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.

LITERATURA

Herak, M. (1986): Anew Concept of Geotectonics of the Dinarides. *Acta Geologica*, 16/1, 1 - 42, Zagreb.

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.

Špirić, Z. & Jungwirth, E. (2007): Istraživanje kakvoće zraka na vojnom vježbalištu „Eugen Kvaternik“ u Slunju. Peti hrvatski znanstveno-stručni skup s međunarodnim sudjelovanjem „Zaštita zraka 2007.“, (09.-13. 10. 2007.), *Zbornik*, 137-142, Zadar.

Studije - Fond stručne dokumentacije MORH – IROS

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.

Spiric Z., Frontasyeva M.V., Stafilov T., Enimiteva V., Bukovec D., Mesic Z.: Environmental and health consequences of mercury air pollution, Cell Biol Toxicol (2008) 24 (Supple 1): S104-S105.

ZAHVALA

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

Rad je priređen na temelju “Analiza rezultata praćenja kvalitete zraka na VP “Eugen Kvaternik” u Slunju” - izvještaj o rezultatima praćenja kvalitete zraka za prva četiri mjeseca rada izrađen u Odsjeku istraživanja kakvoće zraka Odjela istraživanja i modeliranja

atmosferskih procesa Službe meteoroloških istraživanja i razvoja Državnog hidrometeorološkog zavoda, Grič 3, 10000 Zagreb, na temelju Ugovora br. M3-0603-06-234 od 8. studenog 2006. Klasa: 351-01/06-01/6, Ur.br: 512M3-0603-06-234 i točke B9 "Dinamičkog plana izvršenja usluga" od 23. studenog 2006. potpisanih od strane Državnog hidrometeorološkog zavoda i Ministarstva obrane Republike Hrvatske.
Rad je također rezultat istraživanja u okviru znanstveno-istraživačkog projekta **„Bioindikacija onečišćenja zraka u terestričkim ekosustavima" koji** financira **Ministarstvo znanosti**, obrazovanja i športa Republike Hrvatske; ugovor 273 – 0222 882 – 2698. kao i Ugovora o znanstvenim istraživanjima u okviru bilateralnog sporazuma o suradnji između OIKON - Instituta za primijenjenu ekologiju, Zagreb i Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia (FLNP) Dubna, Rusija.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors express their gratitude to Z. Mesic and personal from the military base "Eugen Kvaternik" in Slunj for their help in collecting of moss and daily rainfall samples.
"Analysis of the results of monitoring air quality at the VP Eugen Kvaternik in Slunj" is a report on the results of monitoring air quality for the first four months of work completed at the Department of Air Quality Research Department of research and modeling of atmospheric processes Services meteorological research and development of the State Hydro meteorological Institute, Gric 3, 10000 Zagreb, on the basis of the Contract no. M3-0603-06-234 8 November 2006. Class: 351-01/06-01/6, Ur.br: 512M3-0603-06-234 and points B9 "dynamic plan execution services" of 23 November 2006. signed by the State Hydro meteorological Institute and the Ministry of Defense of the Republic of Croatia.
Also, this paper is the result of research within the scientific-research project "Bioindication of air pollution in terrestrial Ecosystems" – Partnership Program "Pollution and radioactivity in the environment", funded by the Ministry of Science, Education and Sports of the Republic of Croatia through contract No. 273-0222 882-2698. The survey was conducted within the bilateral agreement on scientific cooperation between Joint Institute for Nuclear Research (JINR) from Frank Laboratory of Neutron Physics (FLNP) Dubna, Russia and Oikon Ltd. - Institute for Applied Ecology, Zagreb, Croatia.

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.

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

ISTRAŽIVANJE POUZDANOSTI FOTOMETRIJSKE METODE ZA ODREĐIVANJE MASENE KONCENTRACIJE ČESTICA DRVNE PRAŠINE

Sažetak: *Za određivanje masene koncentracije lebdećih čestica u zraku sve češće se primjenjuje fotometrijska metoda. Prema normi NIOSH 0600 i NIOSH priručniku analitičkih metoda o fotometrijskom mjerenju, prije primjene fotometrijske metode nužno je odrediti korekcijski faktor za određivanje masene koncentracije svake vrste prašine. Korekcijski faktor određuje se kao omjer masene koncentracije čestica određenih gravimetrijskom metodom i fotometrijskom metodom. Učinkovitost fotometrije ovisi o fizikalnim svojstvima čestica određenoga materijala tj. o vrsti, veličini i obliku čestice te njezinu indeksu refleksije. U radu je prezentirano istraživanje pouzdanosti fotometrijske metode za određivanje masene koncentracije drvnih čestica s obzirom da svojstva čestica drvne prašine znatno variraju ovisno o vrsti drva, sadržaju vode u obrađivanom drvu, vrsti mehaničke obrade i drugim činiteljima koji utječu na svojstva drvnih čestica. Na radnim mjestima u pogonima mehaničke obrade drva, parketariji i stolariji skupljani su uzorci inhalabilne frakcije drvne prašine suhe hrastovine (N=15), sirove hrastovine (N=18), suhe bukovine (N=23), sirove bukovine (N=14), sirove jelovine (N=10) i iverice (N=10).*

Rezultati istraživanja pokazali su veliko rasipanje izračunatih korekcijskih faktora. Srednje vrijednosti korekcijskih faktora za pojedine vrste drvne prašine statistički su signifikantno različite. Takvi rezultati ukazuju na složenost primjene fotometrijske metode za određivanje masene koncentracije drvne prašine. S propisanim graničnim vrijednostima izloženosti radnika drvnoj prašini usporedive su jedino gravimetrijski određene masene koncentracije iz 8 sati skupljanog uzorka. Fotometrijska metoda određivanja masene koncentracije inhalabilnih drvnih čestica može poslužiti za određivanje kratkotrajne izloženosti te kao pomoćna metoda u analizi vremenskog profila izloženosti radnika drvnoj prašini.

Ključne riječi: *fotometrijska metoda, gravimetrijska metoda, masena koncentracija, suha i sirova drvna prašina, korekcijski faktor.*

[1] Šumarski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, HRVATSKA
[2] Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb, HRVATSKA

RELIABILITY RESEARCH OF PHOTOMETRIC METHOD FOR WOOD DUST MASS CONCENTRATION DETERMINATION

Abstract: *Photometric method for determination of particles mass concentration become more often used method. According to the NIOSH 0600 Norm and NIOSH Manual of Analytical Methods for photometric measurement, correction factor must be determined before measuring mass concentration of different types of dust. The correction factor is defined as the ratio of mass concentration obtained by the gravimetric method and mass concentration obtained by the photometric method. The efficiency of photometric method depends on physical properties of precise particles – type, dimension, particle shape and refractive index of particles. The aim of the research was to investigate the reliability of using photometric method for determination of wood dust mass concentration but influenced by properties of wood particles - wood species, moister content in processed wood, type of mechanical process and other influence factors on properties of wood particles. The samplers of inhalable wood dust was collected in several plants of mechanical processing at working places during machining of wet oak-wood (N=18), dry oak-wood (N=15), wet beech-wood (N=14), dry beech-wood (N=23) wet fir-wood (N=10) and particleboard (N=10). The result of research shows high dispersion of obtained correction factors. The mean values of correction factors for each type of wood dust are statistic significantly different. Such results present the usage complexity of photometric method for determination of wood dust mass concentration. Only the results of 8-hour measurements of mass concentration by gravimetric methods can be compared with limit values of aerosol mass concentration. However, the determination of mass concentration of inhalable wood dust by photometric 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.*

Keywords: *photometry, gravimetric methods, mass concentration, wet and dry wood dust, correction factor*

UVOD

Veliki 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). Bukovina i hrastovina su dvije najzastupljenije vrste drva u nas, sudjelujući i do 60 % u ukupnoj domaćoj proizvodnji namještaja.

Za određivanje masene koncentracije lebdećih čestica pa tako i masene koncentracije drvne prašine, pored uobičajene gravimetrijske metode, sve se više koristi fotometrijska metoda. No, treba imati u vidu da su jedino gravimetrijskom metodom izmjerene vrijednosti usporedive s propisanim graničnim vrijednostima i to one dobivene 8 satnim skupljanjem uzoraka osobnim skupljačima (Councile directive 2004/37/EC).

Brojni su autori istraživali primjenu fotometrijske metode određivanja masene koncentracije inhalabilnih, torakalnih i respirabilnih čestica (Koch et al. 1999; Koch et al. 2002; Rando[1] et al. 2005; Rando[2] et al. 2005; Tatum 2002). Istraživan je utjecaj fizikalnih svoj-

stava čestice - oblika čestice i indeksa refleksije (O'Shaughnessy and Slagley 2002) te utjecaj relativne vlažnosti okolnog zraka na rezultate fotodetekcije (Thomas and Gebhart 1994; Lanki et al. 2002).
Složenost problematike određivanja masene koncentracije drvne prašine fotometrijskom metodom posljedica je različitih svojstava vrsta drva te različitog sadržaja vode u drvnom materijalu iz kojeg nastaje drvna prašina. Sve to značajno utječe na učinkovitost fotometrijske metode koja ovisi o fizikalnim svojstvima čestica materijala (vrsti, veličini i obliku čestice te njezinu indeksu refleksije).
Fotometrijska metoda primjenjiva je uz korištenje korekcijskog faktora prethodno određenog za svaku vrstu čestica.
Cilj je rada istražiti pouzdanost fotometrijske metode za određivanje masene koncentracije drvne prašine različitih vrsta drva pri specifičnim sadržajima vode u drvu.

MATERIJALI I METODE

Uzorci za određivanje korekcijskog faktora uređaja za kontinuirano određivanje masene koncentracije drvne prašine u zraku skupljani su u pilani, doradnome pilanskom pogonu, u parketariji i stolarskoj radionici. Trupci koji se obrađuju u pilani mogu imati, ovisno o vrsti drva, i preko 100 % sadržaja vode dok obratci u parketariji sadrže 8-12 % vode.
U vrijeme uzimanja uzoraka obrađivala se samo jedna vrsta drva ili drvnoga materijala u suhome ili sirovom stanju. Mjerenja su provedena pri mehaničkoj obradi suhe i sirove hrastovine, suhe i sirove bukovine, sirove jelovine te pri obradi iverice.
Uzorkovanje je trajalo ukupno 151 sat i 30 minuta a provedeno je kroz 21 radni dan. Prosječno trajanje skupljanja parova uzoraka metodom gravimetrije odnosno fotometrije iznosilo je od 40 minuta pri obradi suhog drva do 110 minuta pri obradi sirovog drva. Tijekom uzorkovanja nije bilo većih odstupanja u temperaturi i vlažnosti okolnoga zraka.
Korekcijski faktor uređaja za kontinuirano određivanje masene koncentracije dobiven je kao omjer masene koncentracije određene gravimetrijskom i fotometrijskom metodom (uređaj za kontinuirano mjerenje masene koncentracije lebdećih čestica modela Split II proizvođača SKC, *Dorset*, UK, 2006). Kućište uređaja za fotometriju povezano je sa sisaljkom proizvođača Casella (*Bedford*, UK, 2001) podešenom na protok zraka koji iznosi 2 l/min (EN ISO 10882-1:2001). Držač filtra IOM oblikovan je prema standardu za skupljanje inhalabilne frakcije (čestice veličine do 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 fotometriju lebdećih četica primijenjene su upute NMAM Method 0600 (*NIOSH Manual of Analitical Methods*, *The National Institute for Occupational Safety and Health*). Za postizanje pouzdanosti kontinuiranog mjerenja tim uređajem korekcijski se faktor određuje iz srednje vrijednosti dobivene iz najmanje deset ponavljanja. Korekcijski faktor određuje se prema formuli:

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

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

Uređaj za kontinuirano određivanje masene koncentracije 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*).

Pri određivanju masene koncentracija drvne prašine gravimetrijskom metodom (ZH 1/120.41) vaganje je obavljeno uporabom mikrovage METTLER-TOLEDO MX-5, koja ima mogućnost preciznog mjerenja i očitavanja vrijednosti do 10^{-6} grama, s mjernom nesigurnošću od $2 \cdot 10^{-6}$ grama. Kao medij za skupljanje uzoraka drvne prašine uporabljeni su kvarcni filtri (Whatman QM-A) promjera 25 mm. S obzirom na higroskopnost materijala, filtri su kondicionirani na stalnu vlažnost u eksikatoru tijekom 24 sata prije vaganja (prije i nakon uzimanja uzorka).

Statistička razlika između korekcijskih faktora dobivenih pri obradi različitih materijala testirana je Studentovim testom a pod pretpostavkom homogenosti varijanci. U slučaju nehomogenosti varijanci korištena je neparametarska analiza Mann-Whitney u-testom (McClave i Dietrich, 1988). Normalnost je distribucije korekcijskih faktora određena usporedbom dobivenih vrijednosti "*p*" iz triju po jačini različitih testiranja sa razinom značajnosti testa $p = 0,05$. Međusobna zavisnost podataka masenih koncentracija dobivenih gravimetrijski odnosno fotometrijski testirana je Spearmanovim testom korelacije. Statističke analize napravljene su statističkim softverom - STATISTICA 6.0.

REZULTATI S DIKUSIJOM

Rezultati testiranja korelacije gravimetrijski i fotometrijski masenih koncentracija dobivenih Spearmanovim testom pokazali su postojanje zavisnosti kod svih vrsta drva osim za sirovu bukovinu (tablica 1). Isto tako postoji i pozitivna korelacija za ukupne podatke ($\rho = 0,724$, $p = 0,000$) pri čemu povećanjem gravimetrijski dobivenih masenih koncentracija c_g povećavaju se fotometrijski dobivene masene koncentracije c_f.

Tablica 1. Rezultati usporedbe gravimetrijski (c_g) odnosno fotometrijski (c_f) dobivenih masenih koncentracija za sve vrste drva (Spearmanov test korelacije)

Vrsta drva	ρ	p
Bukovina, suha	0,79	0,00
Bukovina, sirova	0,28	0,34
Hrastovina, suha	0,77	0,00
Hrastovina, sirova	0,55	0,02
Jelovina, sirova	0,76	0,01
Iverica	0,9	0,00

ρ - koeficijent korelacije, p - razina značajnosti.

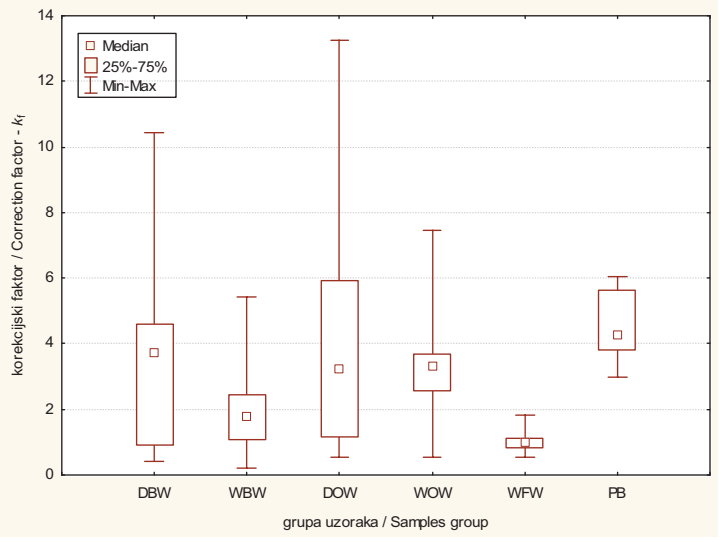
U tablici 2 prikazana je srednja vrijednost gravimetrijski c_g odnosno fotometrijski c_f određene masene koncentracije, srednja vrijednost i medijan korekcijskih faktora k_f te standardna devijacija korekcijskih faktora SDV_k.

Tablica 2. Rezultati gravimetrijskog i fotometrijskog određivanja masene koncentracije inhalabilnih čestica

Vrsta drvnih čestica	*n*	c_g	c_f	k_{sr}	SDV_k	$medijan_k$
		Mg/m³				
Jelovina, sirova	10	0,39	0,40	**1,0**	0,35	0,98
Bukovina, sirova	14	0,81	0,49	**2,1**	1,47	1,79
Hrastovina, sirova	18	1,07	0,33	**3,4**	1,59	3,33
Bukovina, suha	23	1,74	0,58	**3,8**	2,70	3,72
Hrastovina, suha	15	1,93	0,49	**4,4**	3,92	3,22
Iverica	10	12,38	2,87	**4,5**	1,00	4,26

n – broj uzoraka za određenu vrstu obrađivanog materijala, c_g – srednja vrijednost masene koncentracije određene gravimetrijski, c_f – srednja vrijednost masene koncentracije određene fotometrijski, k_{sr} – srednja vrijednost korekcijskog faktora, SDV_k – standardna devijacija korekcijskih faktora.

Rezultati provedenih istraživanja pokazali su najbolju učinkovitost fotometrijske metode pri obradi sirove jelovine (k_{sr}=1,0) a najlošiju učinkovitost odnosno najveće korekcijske faktore pri obradi suhe hrastovine (k_{sr}=4,4) i iverice (k_{sr}=4,5). Dobiveni korekcijski faktori upućuju na nužnost određivanja i korištenja različitih korekcijskih faktora za određivanje masene koncentracije lebdećih drvnih čestica pri obradi različitih vrsta drva i drvnih materijala i različitoga sadržaja vode. Veći korekcijski faktori dobiveni su za određivanje zaprašenosti pri obradi suhog drva, a manji pri obradi sirovog drva za istu vrstu drva. Slika 1 pokazuje raspodjelu vrijednosti korekcijskih faktora određenih za sve uzorke. Iz slike se vidi sličnost rasipanja podataka za parove suha bukovina – suha hrastovina i sirova bukovina - sirova hrastovina, za koje vrijedi jednakost varijanci i primjena t-testa za usporedbu. Vidljiva su i manja rasipanja podataka za sirovo drvo negoli za suho drvo.



Slika 1. Dijagram raspodjele korekcijskih faktora za korištenje fotometrijske metode

Statističkim testiranjem nezavisnih varijabli F-testom provjerava se jednakost varijanci skupova testiranih uzoraka što je preduvjet za korištenje t-testa. Provjerom jednakosti varijanci pokazalo se da većina parova korekcijskih faktora nema statistički jednake varijance zbog čega je u tim slučajevima korišteno neparametarsko testiranje rangovima. Tablicom 3 prikazane su razine signifikantnosti *p* rezultata F-testa za usporedbu varijanci korekcijskih faktora za različite skupine uzoraka.

Tablica 3. Rezultati statističkog testiranja jednakosti varijanci za korekcijske faktore različitih skupina uzoraka (F-test)

Razina signifikantnosti – *p* F-testa	**Iverica**	**Jelovina sirova**	**Hrastovina sirova**	**Hrastovina suha**	**Bukovina sirova**
Bukovina suha	0,00	0,00	0,03	0,12	0,03
Bukovina sirova	0,24	0,00	0,79	0,00	
Hrastovina suha	0,00	0,00	0,00		
Hrastovina sirova	0,15	0,00			
Jelovina sirova	0,01				

Statističkim testiranjem korekcijskih faktora nije pokazana signifikantna razlika među svim skupinama uzoraka. Razlog tomu je relativno veliko rasipanje dobivenih korekcijskih faktora uzrokovano najvjerojatnije pogreškama pri određivanju vrlo malih masenih koncentracija gravimetrijskom metodom. Statističkim testiranjem dobivene su signifikantne razlike korekcijskih faktora pri obradi jelovine i ostalih skupina uzoraka te pri obradi sirove bukovine i ostalih skupina uzoraka. Signifikantna razlika korekcijskih faktora pokazala se i pri obradi iverice u odnosu na obradu drva u sirovom stanju (Tablica 4).

Tablica 4. Rezultati statističke usporedbe korekcijskih faktora za različite skupine uzoraka (t-test)

Razina signifikantnosti – *p*	**Iverica**	**Jelovina sirova**	**Hrastovina sirova**	**Hrastovina suha**	**Bukovina sirova**
Bukovina suha	0,14	0,01	0,48	0,58	0,08
Bukovina sirova	0,00	0,02	0,03	0,09	-
Hrastovina suha	0,27	0,00	0,91	-	-
Hrastovina sirova	0,05	0,00	-	-	-
Jelovina sirova	0,00	-	-	-	-

ZAKLJUČAK

Raspršivanje svijetlosti od čestice definirano je njenim oblikom i veličinom odnosno indeksom refleksije a upravo svojstva čestice drvne prašine znatno variraju ovisno o vrsti drva, sadržaju vode u obrađivanom drvu, vrsti mehaničke obrade i drugim činiteljima

koji utječu na svojstva drvnih čestica. Rezultati istraživanja primjene fotometrijskog određivanja masene koncentracije pokazali su veliko rasipanje izračunatih korekcijskih faktora. Srednje vrijednosti korekcijskih faktora za pojedine vrste drvne prašine statistički su signifikantno različite. Takvi rezultati ukazuju na složenost primjene fotometrijske metode za određivanje masene koncentracije drvne prašine.

Metoda fotometrije ne može biti zamjena za gravimetrijsku metodu određivanja masene koncentracije lebdećih čestica. Rezultati fotometrije ne mogu se uspoređivati s propisanim graničnim vrijednostima izloženosti radnika drvnoj prašini s kojima su usporedivi jedino rezultati gravimetrijski određivane masene koncentracije 8-satno skupljanih 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

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.

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.

McClave J, Dietrich FH. 1988. Statistics. Dellen Publisher Company, San Francisco.

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.

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.

Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften, Zentralstelle für Unfallverhütung und Arbeitsmedezin, ZH 1/120.41, 1989.

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.

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.

CAPPA

Vađić, V.[1] i Žužul, S.[1]

RAZINE METALA U PM_{10} ČESTICAMA U ZRAKU ZAGREBA

Sažetak: *Praćenje metala olova, kadmija i mangana u PM_{10} česticama provodi se u Zagrebu od 1999. godine na jednoj mjernoj postaji u sjevernom dijelu grada. U radu su prikazani trendovi koncentracija tijekom 10 godina mjerenja. Koncentracije olova pokazuju izraziti padajući trend s obzirom na porast uporabe bezolovnog benzina tijekom godina praćenja. Srednje godišnje koncentracije mangana i kadmija u PM_{10} česticama nemaju izraženi trend tijekom 10-godišnjih mjerenja, već su zabilježene varijacije u razinama koncentracija. S određivanjem olova, kadmija i mangana u PM_{10} česticama započelo se 2006. godine u Zagrebu na pet mjernih postaja, i to u centru grada te u njegovom sjevernom, južnom, istočnom i zapadnom dijelu. Na istim mjernim postajama započelo se 2007. godine s određivanjem arsena i nikla u PM_{10} česticama. U radu su prikazani rezultati određivanja Pb, Mn i Cd tijekom tri te As i Ni tijekom dvije godine mjerenja na svih pet mjernih postaja.*

Ključne riječi: *olovo, kadmij, mangan, arsen, nikal, PM_{10} čestice, bezolovni benzin,*

LEVELS OF METALS IN PM_{10} PARTICLES IN ZAGREB AIR

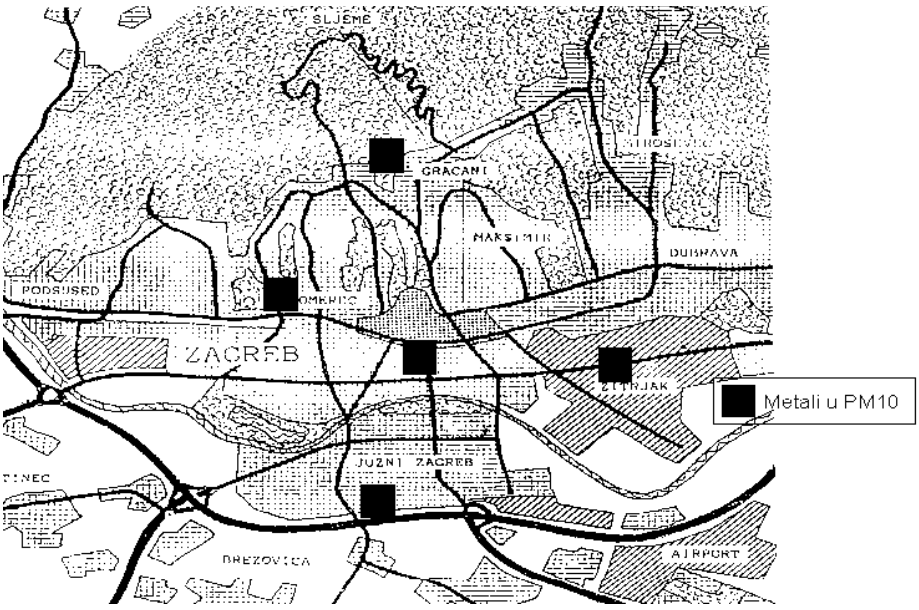
Abstract: *Monitoring of lead, cadmium, and manganese in PM_{10} particles has started in 1999 at one measuring site located in the northern part of Zagreb. This paper presents trends of lead, cadmium, and manganese concentrations in PM_{10} particles during a 10-year period of monitoring (1999-2009). The obtained data show a decreasing trend of lead in PM_{10} particles over ten years which coincides with increased consumption of lead-free gasoline. Annual mean concentrations of cadmium and manganese in PM_{10} particles did not have a marked trend over the 10 years, but showed minor variations. Since 2006, monitoring of lead, cadmium, and manganese in PM_{10} particles has involved four more city locations, beside the northern part, that is the city centre, its western, eastern, and southern part. At the same five measuring sites, monitoring of arsenic and nickel in PM_{10} particles has started in 2007. This paper also presents the results of a three-year monitoring of lead, cadmium, and manganese and two-year monitoring of arsenic and nickel at these five locations.*

Keywords: *lead, cadmium, manganese, arsenic, nickel, PM_{10} particles, lead-free gasoline*

[1] Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska c. 2, Zagreb, Hrvatska

UVOD

Praćenje ukupnih lebdećih čestica započelo je u Zagrebu 1971. godine, na tri mjerne postaje. Budući da su epidemiološke studije pokazale štetne učinke olova i mangana u ukupnim lebdećim česticama na zdravlje ljudi, iste se godine u Zagrebu započelo s određivanjem koncentracija olova i mangana u ukupnim lebdećim česticama. Koncentracije kadmija u ukupnim lebdećim česticama određivale su se u Zagrebu od 1984. godine.
Spoznajom o štetnosti lebdećih čestica, ovisno o veličini čestica i sukladno Direktivi europske komisije (Council Directive, 1999), započelo se 1999. godine s određivanjem lebdećih čestica aerodinamičkog promjera manjeg od 10 μm (PM_{10}). Iste godine započelo se s određivanjem olova, mangana i kadmija u PM_{10} česticama, na jednoj mjernoj postaji u sjevernom dijelu Zagreba. Mjerenja su provođena u okviru istraživačkog projekta.
U Republici Hrvatskoj na snazi je bio Zakon o zaštiti zraka iz 1995. godine (Zakon, 1995.) i Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka iz 1996. godine (Uredba, 1996.), u kojima su bile dane PV i GV za ukupne lebdeće čestice i olovo, mangan i kadmij u ukupnim lebdećim česticama te su se prema važećim zakonskim propisima do kraja 2005. godine za praćenje kakvoće zraka u Zagrebu određivale ukupne lebdeće čestice i metali olovo, mangan i kadmij u ukupnim lebdećim česticama.
Donošenjem novog Zakona o zaštiti zraka 2004. godine (Zakon, 2004.) i Uredbe o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku (Uredba, 2005.), 2006. godine, u Republici Hrvatskoj prestalo se s određivanjem ukupnih lebdećih čestica. U Zagrebu se 2006. godine započelo s određivanjem metala olova, mangana i kadmija u PM_{10} česticama na pet mjernih postaja smještenih u centru grada te u njegovom sjevernom, južnom, zapadnom i istočnom dijelu. Od 2007. godine na istim mjernim postajama započelo se s određivanjem arsena i nikla, sukladno EU propisima. Položaj mjernih postaja prikazan je na slici 1.



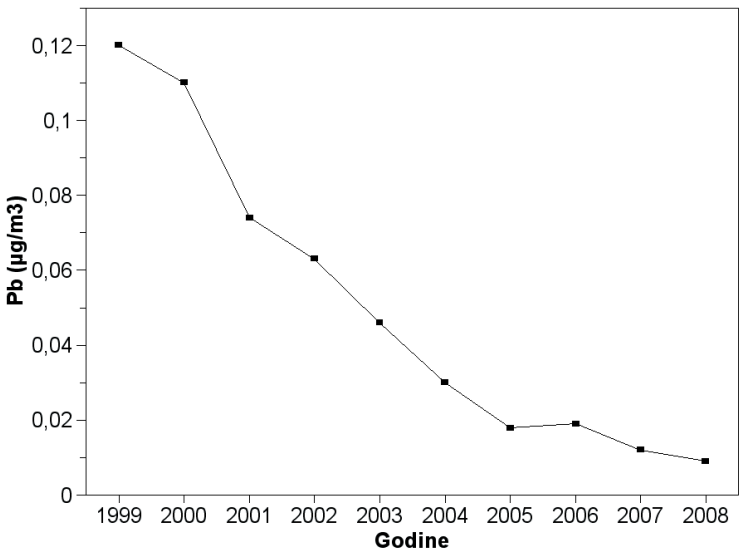
Slika 1. Položaj mjernih postaja

UZORAK I METODA

Uzorci PM_{10} čestica sakupljani su tijekom 24 sata iz približnog volumena zraka od 100 m^3. Nakon što se gravimetrijski odredi masa PM_{10} čestica, uzorak se otopi u koncentriranoj dušičnoj kiselini, kiselina se ispari, a ostatak otopi u poznatom volumenu 1molarne otopine dušične kiseline i u toj otopini analiziraju se metali metodom spektrometrije atomske apsorpcije. Donje granice detekcije iznose:
Pb - 2,00 ng m^{-3}
Cd - 0,04 ng m^{-3}
Mn - 1,20 ng m^{-3}
As - 0,06 ng m^{-3}
Ni - 1,00 ng m^{-3}

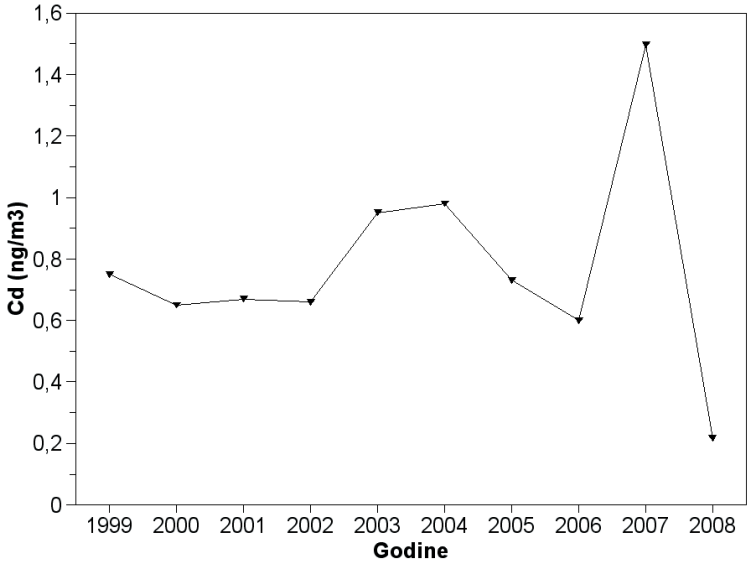
REZULTATI I DISKUSIJA

Na slici 2 prikazan je trend srednjih godišnjih koncentracija olova u PM_{10} česticama u sjevernom dijelu grada tijekom 10 godina mjerenja. Mjerenja pokazuju izrazito padajući trend koncentracija olova u zraku. U Republici Hrvatskoj bezolovni benzin počeo se koristiti 1991. godine, a udio potrošnje bezolovnog benzina povećavao se oko 5-10% svake godine te je njegov udio 2000. godine dosegao 70% (Fugaš et al., 2001.).
U Republici Hrvatskoj olovni benzin više se ne upotrebljava od 1. siječnja 2006. godine. Uporaba bezolovnog benzina ima najveći utjecaj na padajući trend koncentracija olova u zraku Zagreba.

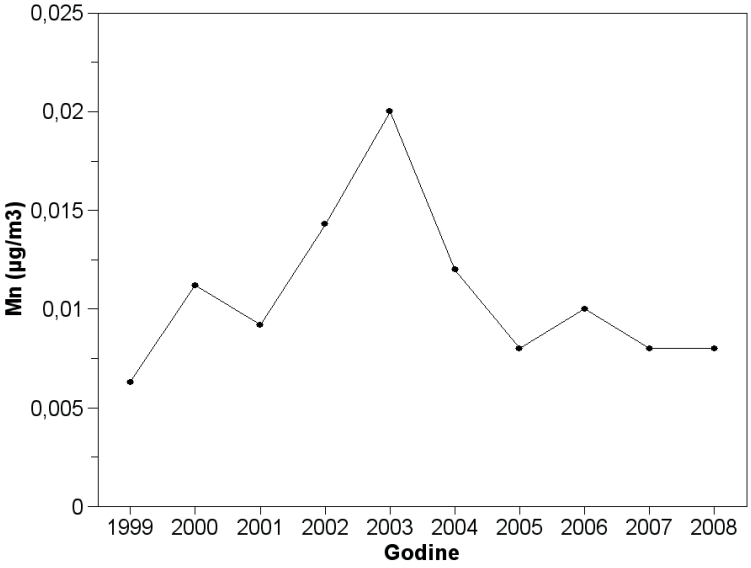


Slika 2. Kretanje srednjih godišnjih koncentracija olova u PM_{10} česticama u sjevernom dijelu Zagreba

Na slici 3 prikazan je trend srednjih godišnjih koncentracija kadmija u PM_{10} česticama izmjeren tijekom 10 godina u sjevernom dijelu grada. Na slici 4 prikazan je isti trend za mangan.

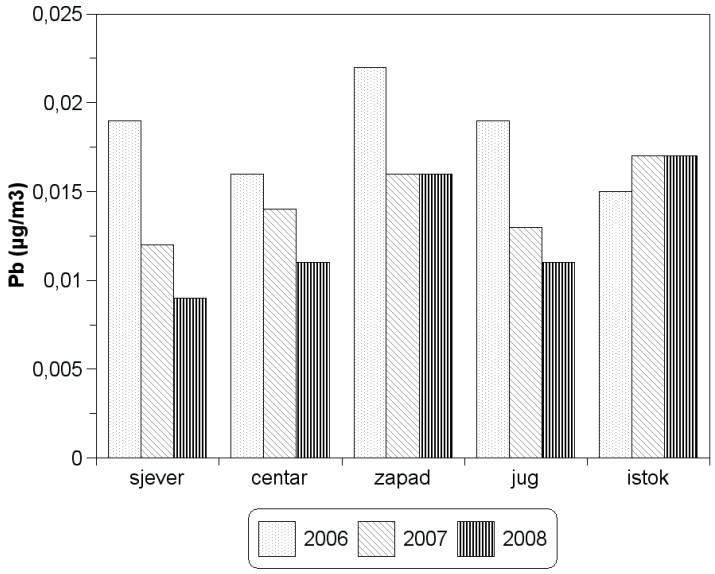


Slika 3. Kretanje srednjih godišnjih koncentracija kamija u PM_{10} česticama u sjevernom dijelu Zagreba



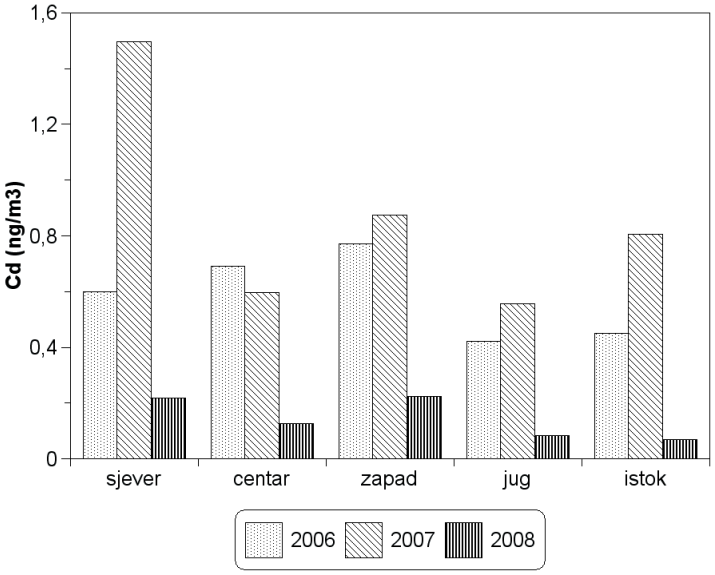
Slika 4. Kretanje srednjih godišnjih koncentracija mangana u PM_{10} česticama u sjevernom dijelu Zagreba

Dobiveni podaci pokazuju da kod kadmija i mangana ne postoji izraženi trend kretanja godišnjih koncentracija, već samo uobičajene varijacije u srednjim godišnjim koncentracijama.

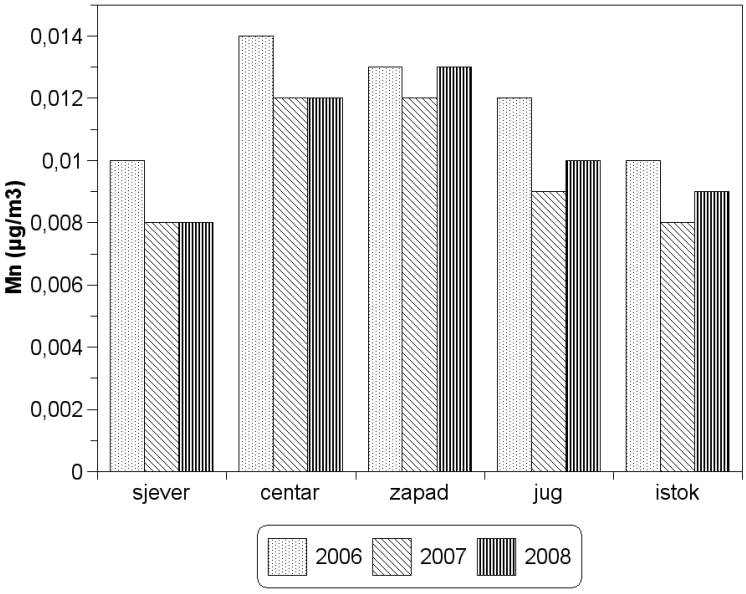


Slika 5. Srednje godišnje koncentracije olova u PM_{10} česticama u Zagrebu od 2006. do 2008. godine

Na slici 5 prikazane su srednje godišnje koncentracije olova u PM_{10} česticama izmjerene od 2006. do 2008. godine na pet mjernih postaja u Zagrebu. Na slici 6 prikazani su isti podaci za kadmij, a na slici 7 za mangan.



Slika 6. Srednje godišnje koncentracije kadmija u PM_{10} česticama u Zagrebu od 2006. do 2008. godine



Slika 7. Srednje godišnje koncentracije mangana u PM_{10} česticama u Zagrebu od 2006. do 2008. godine

Kod olova se primjećuje padajući trend koncentracija na postajama smještenim u sjevernom i južnom dijelu te u centru grada. U zapadnom dijelu grada srednje godišnje koncentracije izmjerene 2007. i 2008. godine bile su iste, ali niže od onih izmjerenih 2006. godine. U istočnom dijelu grada izmjerene koncentracije 2007. i 2008. godine bile su također iste, ali više od onih izmjerenih 2006. godine.

Kako se od 2006. godine isključivo upotrebljava bezolovni benzin, može se očekivati da više neće dolaziti do pada razina olova u zraku.

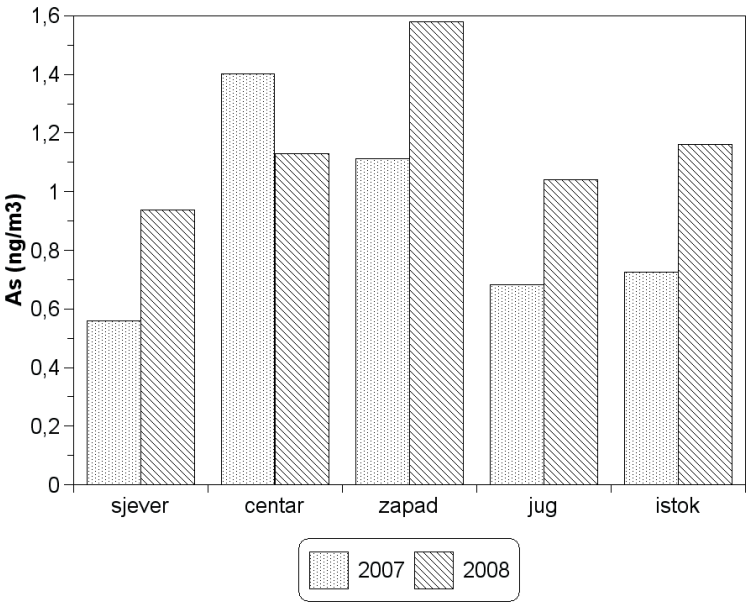
U centru grada najviše koncentracije kadmija u PM_{10} česticama zabilježene su 2006. godine, a na ostale četiri postaje tijekom 2007. godine. U 2008. godini na svim mjernim postajama srednje godišnje koncentracije kadmija bile su niže od onih izmjerenih 2006. i 2007. godine.

Kod mangana najviše srednje godišnje koncentracije izmjerene su 2006. godine, a 2007. i 2008. godine iste vrijednosti zabilježene su u centru i u sjevernom dijelu grada. U zapadnom, istočnom i južnom dijelu grada, vrijednosti izmjerene 2008. godine bile su više od onih izmjerenih 2007. godine.

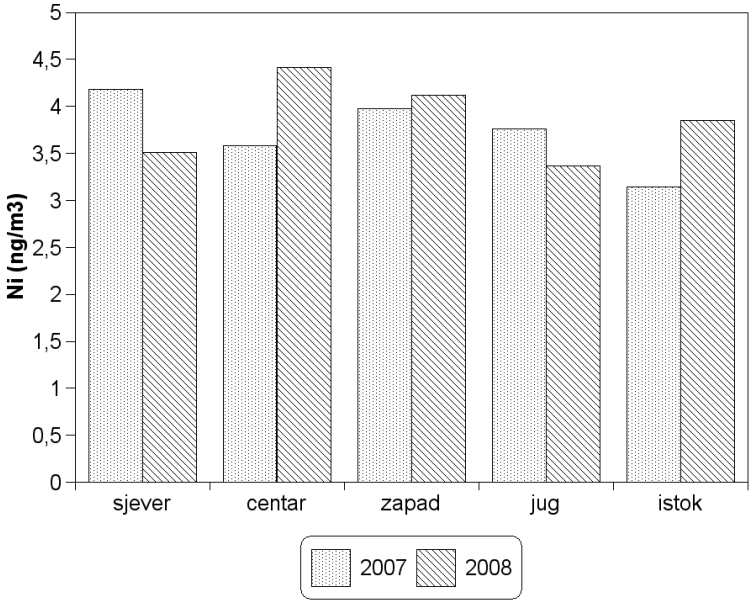
Na slici 8 prikazane su srednje godišnje koncentracije arsena u PM_{10} česticama izmjerene 2007. i 2008. godine na svih pet mjernih postaja. Na slici 9 prikazani su isti podaci za nikal.

Dvogodišnja određivanja arsena u PM_{10} česticama pokazuju u centru grada više vrijednosti 2007. godine od onih izmjerenih 2008. godine, a na ostale četiri postaje izmjerene vrijednosti bile su više tijekom 2008. godine.

Dvogodišnja određivanja nikla u PM_{10} česticama pokazuju više vrijednosti 2007. godine u sjevernom i južnom dijelu grada, dok su u centru te zapadnom i istočnom dijelu grada više vrijednosti izmjerene tijekom 2008. godine.



Slika 8. Srednje godišnje koncentracije arsena 2007. i 2008. godine



Slika 9. Srednje godišnje koncentracije nikla 2007. i 2008. godine

Usporedbom s GV prema Uredbi o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku, sve izmjerene vrijednosti svih metala bile su tijekom promatranog intervala praćenja niske

i nisu prelazile GV te je okolni zrak u Zagrebu s obzirom na metale u PM_{10} česticama bio I kategorije kakvoće.

ZAKLJUČAK

Praćenje metala u PM_{10} česticama pokazuje kod kadmija, mangana, arsena i nikla da su razine koncentracija bile niske te da su varirale tijekom godina praćenja bez naznake trenda pada ili porasta.

Modernizacijom voznog parka, u kojem je sve više vozila s katalizatorima i manjim negativnim utjecajem na okoliš, kao i promjenom vrste goriva, odnosno zbog postepenog, a od 1. siječnja 2006. godine i konačnog prelaska na uporabu bezolovnog benzina, došlo je do pada razina koncentracija olova u PM_{10} česticama. Kako u Republici Hrvatskoj olovni benzin više nije u uporabi, može se očekivati da će razine olova u zraku prestati padati te da će se njegove koncentracije, uz uobičajene varijacije, zadržati na vrlo niskim razinama.

LITERATURA

Council Directive 1999/30/EC, 1999. *Official Journal of the European Communities,* L 163/41.

Fugaš M, and Hršak J. 2001. Promet kao izvor onečišćenja zraka, Zbornik radova Simpozij "Ekologija i medicina u prometu", Zagreb.

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.

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

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

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.

CAPPA

Žužul, S.[1], Vađić, V.[1] i Šega, K.[1]

ARSEN U ZRAKU GRADA ZAGREBA

Sažetak: *U radu su prikazani rezultati mjerenja masenih koncentracija arsena u PM_{10} frakciji lebdećih čestica sakupljenih na mjernoj postaji smještenoj u centru Zagreba u razdoblju od 21. ožujka 2008. do 20. ožujka 2009. Uzorci su sakupljani uređajem za prosisavanje velikih volumena zraka (720 m^3) na kvarcne filtar papire tijekom 24 sata. Koncentracije arsena izmjerene su spektrometrijom atomske apsorpcije uz elektrotermičku atomizaciju. Rezultati pokazuju da su masene koncentracije arsena iznosile od 0,05 ng/m^3 do 4,42 ng/m^3, sa srednjom godišnjom vrijednosti od 0,59 ng/m^3. Koncentracije su se značajno razlikovale ($P<0,05$) među godišnjim dobima, sa najnižim vrijednostima izmjerenim tijekom ljeta, a najvišim u zimskom razdoblju.*

Ključne riječi: *onečišćenje zraka, PM_{10} frakcija lebdećih čestica, sezonske varijacije*

ARSENIC IN ZAGREB AIR

Abstract: *This paper presents measurements of mass concentrations of arsenic in PM_{10} particle fraction, collected in the centre of Zagreb from 21 March 2008 to 20 March 2009. Samples were collected using high volume samplers (720 m^3) on quartz filters over 24 hours. Arsenic was analysed using atomic absorption spectrometry with electrothermal atomisation. Mass concentrations of arsenic varied between 0.05 ng/m^3 and 4.43 ng/m^3, with the annual mean value of 0.61 ng/m^3. Concentrations significantly differed ($P<0.05$) between the seasons, showing lower values in the summer and higher in the winter.*

Keywords: *air pollution, PM_{10} particle fraction, seasonal variations*

UVOD

Arsen se u zraku nalazi vezan za lebdeće čestice, najčešće kao arsenit [As(III)] i arsenat [As(V)] (Sánchez-Rodas, 2007). Glavni izvori onečišćenja arsenom u Europi uzrokovani čovjekovom aktivnošću su: izgaranje goriva iz stacionarnih izvora, izgaranje ugljena u termoelektranama, izgaranje ulja u industrijskim kotlovima, proizvodnja željeza i čelika, proizvodnja ostalih metala pri povišenim temperaturama (ne-željezne talionice) i proizvodnja cementa (Pacyna, 2007). U gradskim i seoskim sredinama, gdje nema industrijskih izvora, koncentracije arsena uglavnom se povezuju s mineralnim česticama ili s transportom dugog dometa (Furusjö 2007, Hueglin 2005, Pakkanen 2003). Akutna i kronična

[1] Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb, Hrvatska

izloženost ljudi visokim koncentracijama arsena djeluje toksično i/ili kancerogeno na ljudski organizam. Dodatna istraživanja su potrebna da bi se procijenio rizik za ljudsko zdravlje pri izloženosti niskim koncentracijama (Mandal, 2002). U cilju izbjegavanja i smanjenja štetnih posljedica po ljudsko zdravlje, Europska komisija je 2005. godine donijela Uredbu kojom propisuje graničnu vrijednost za masenu koncentraciju arsena u PM_{10} frakciji lebdećih čestica od 6 ng/m^3 za vrijeme usrednjavanja od jedne godine (Directive 2004/107/EC, 2005). Iste godine i Hrvatska je donijela Uredbu sa istom graničnom vrijednosti za arsen (Uredba, 2005).
U ovom radu prikazani su prvi rezultati mjerenja arsena u PM_{10} frakciji lebdećih čestica u zraku grada Zagreba, sezonske varijacije masenih koncentracija kao i korelacije s drugim metalima.

MATERIJALI I METODE

Uzorci PM_{10} frakcije lebdećih čestica sakupljani su uređajem za prosisavanje velikih volumena zraka (720 m^3 u 24 sata) na mjernoj postaji smještenoj u centru Zagreba, na uglu Ulice grada Vukovara i Miramarske ceste. 24-satni uzorci sakupljani su kontinuirano, od 21. ožujka 2008. do 20. ožujka 2009. godine, na kvarcne filtar papire kondicionirane na konstantnu vlažnost (prije i nakon uzorkovanja). Masa lebdećih čestica određena je gravimetrijski, a metali (arsen, kadmij, nikal, olovo i mangan) su nakon ekstrakcije koncentriranom dušičnom kiselinom određeni spektrometrijom atomske apsorpcije.

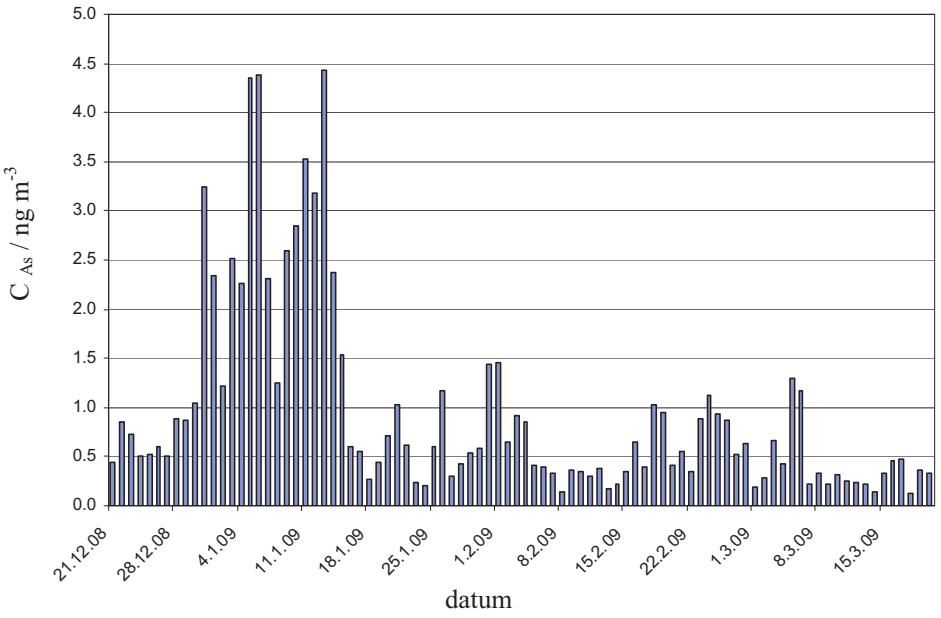
REZULTATI

U tablici 1. prikazani su rezultati masenih koncentracija arsena u PM_{10} frakciji lebdećih čestica izmjereni po sezonama i za cjelokupno razdoblje mjerenja. Proljeće obuhvaća podatke od 21. ožujka 2008. do 20. lipnja 2008., ljeto od 21. lipnja 2008. do 22. rujna 2008., jesen od 23. rujna 2008. do 20. prosinca 2008. i zima od 21. prosinca 2008. do 20. ožujka 2009. godine. Dnevne koncentracije arsena tijekom zimskog perioda mjerenja prikazane su na slici 1. U tablici 2. prikazane su koncentracije arsena, kadmija, mangana, nikla, olova i PM_{10} frakcije lebdećih čestica u različitim vremenskim periodima: u zimskom razdoblju najviših izmjerenih koncentracija arsena, u ostatku zimskog razdoblja mjerenja i u cjelokupnom razdoblju mjerenja. Korelacije između arsena i ostalih izmjerenih onečišćenja i prikazane su u tablici 3.

Tablica 1. Masene koncentracije arsena (ng/m^3) u PM_{10} frakciji lebdećih čestica.

	proljeće	ljeto	jesen	zima	ukupno
N	92	94	89	90	365
C	0.37	0.38	0.67	0.95	0.59
σ	0.20	0.33	0.48	0.99	0.63
C_{min}	0.09	0.05	0.11	0.12	0.05
C_{50}	0.33	0.29	0.54	0.57	0.40
C_{max}	1.24	2.35	2.45	4.42	4.42

N – broj uzoraka, C – srednja vrijednost, σ – standardna devijacija, C_{min} – minimalna vrijednost, C_{50} – medijan, C_{max} – maksimalna vrijednost.



Slika 1. Dnevne koncentracije arsena u zraku Zagreba tijekom zimskih mjeseci.

Tablica 2. Usporedba masenih koncentracija arsena, kadmija, mangana, nikla, olova (ng/m^3) i lebdećih čestica (μg/m^3) izmjerenih u različitim vremenskim periodima.

		31.12.2008. – 15.1.2009.	zima (osim 31.12.08. - 15.1.09)	cijela godina (osim 31.12.08. - 15.1.09)	cijelo razdoblje mjerenja
As	**N**	16	74	349	365
	C	2.77	0.56	0.49	0,59
	σ	1.03	0.32	0.37	0,63
	C_{max}	4.42	1.45	2.45	4,42
Cd	**N**	16	74	349	365
	C	0,72	0,39	0,31	0,33
	σ	0,43	0,27	0,29	0,31
	C_{max}	1,43	1,00	2,15	2,15
Mn	**N**	16	74	349	365
	C	10,20	12,10	11,05	11,01
	σ	4,09	7,88	6,57	6,48
	C_{max}	18,66	50,03	71,68	71,68

Tablica 2. nastavak

		31.12.2008. – 15.1.2009.	zima (osim 31.12.08. - 15.1.09)	cijela godina (osim 31.12.08. - 15.1.09)	cijelo razdoblje mjerenja
Ni	**N**	16	74	349	365
	C	6,70	2,59	1,99	2,19
	σ	4,89	2,21	1,52	2,03
	C_{max}	15,71	13,44	13,44	15,71
Pb	**N**	16	74	349	365
	C	11,75	7,72	8,43	8,57
	σ	4,65	6,82	8,03	7,94
	C_{max}	21,69	35,06	85,63	85,63
PM_{10}	**N**	16	74	349	365
	C	83,21	34,84	28,47	30,86
	σ	26,20	18,71	15,52	19,61
	C_{max}	145,97	118,56	118,56	145,97

N – broj uzoraka, C – srednja vrijednost, σ – standardna devijacija, C_{max} – maksimalna vrijednost.

Tablica 3. Korelacija između masenih koncentracija arsena i PM_{10} frakcije lebdećih čestica, kadmija, nikla, olova i mangana (r - Pearsonov koeficijent korelacije, P<0,01*).

	PM_{10}	**Cd**	**Ni**	**Pb**	**Mn**
As, cijela godina (N=365)	0,64*	0,43*	0,54*	0,24*	0,16*
As, zima (N=90)	0,63*	0,44*	0,55*	0,29	-0,05

DISKUSIJA

Rezultati pokazuju da su masene koncentracije arsena u zraku grada Zagreba u promatranom mjernom razdoblju bile niske i kretale su se od 0,05 ng/m^3 do 4,42 ng/m^3, sa srednjom godišnjom vrijednosti od 0,59 ng/m^3. Analiza varijance (ANOVA, P<0,01) pokazuje značajne sezonske razlike između svih godišnjih doba. Najniže vrijednosti izmjerene su tijekom ljetnog razdoblja mjerenja, a najviše tijekom zimskih mjeseci. Najviše koncentracije arsena izmjerene su u razdoblju od 31. prosinca 2008. do 15. siječnja 2009. godine. U tom periodu, koncentracije arsena bile su čak pet puta veće u odnosu na one izmjerene u ostatku zimskog razdoblja mjerenja i u odnosu na one izmjerene u ostatku godine. U tom razdoblju nije pronađena statistički značajna korelacija između arsena i ostalih mjerenih onečišćenja (razlog može biti i premali broj uzoraka, N=16). Usporedba koncentracija kadmija, mangana, nikla, olova i PM_{10} frakcije lebdećih čestica u razdoblju od 31.12.2008. do 15.1.2009. s ostatkom zimskog perioda mjerenja, kao i s ostatkom godine,

pokazuje da postoji značajna razlika (t-test, P<0,01) za sva onečišćenja osim za mangan. U tom je razdoblju izmjerena i maksimalna godišnja vrijednost za arsen, nikal i PM_{10} frakciju lebdećih čestica. U zimskom razdoblju mjerenja (N=90) nađena je korelacija između arsena i lebdećih čestica, kadmija i nikla na razini značajnosti P<0,01. Premda je statističkom obradom rezultata cijele godine (N=365) nađena i korelacija s olovom i manganom, koeficijent determinacije (r^2) je vrlo mali i objašnjava samo neznatan postotak zajedničke varijance.

Koncentracije arsena izmjerene u Europi kreću se od 0,2 do 1,5 ng/m^3 u seoskim područjima, 0,5 do 3 ng/m^3 u gradskim područjima i do 50 ng/m^3 u industrijskim područjima (Mandal, 2002). Matschullat (2000) je povišene koncentracije arsena zimi u istočnoj Njemačkoj objasnio povećanim izgaranjem ugljena u seoskim domaćinstvima i u termoelektrani. Povišene koncentracije arsena izmjerene u razdoblju od 31.12.2008. do 15.1.2009. ne mogu se obajsniti na taj način jer je period prekratak da bi se pripisao zimskom razdoblju loženja, a dominantan način grijanja u Zagrebu je plin i toplinska mreža toplana. Vjerojatnije je da je došlo do nekog lokalnog onečišćenja zraka arsenom ili je arsen došao od nekog udaljenog izvora transportom dugog dometa. Izgaranje ulja (među ostalim i lož ulja) glavni je izvor emisije nikla, a uz njega se oslobađaju i arsen i kadmij (Pacyna, 2007). Korelacija arsena s niklom i kadmijem tijekom zime, kao i duplo povišene koncentracije nikla u razdoblju povišenih koncentracija arsena upućuju na to da je mogući izvor arsena bilo upravo neko ložište gdje je izgaralo ulje.

ZAKLJUČCI

Razine arsena u zraku grada Zagreba u razdoblju od 21. ožujka 2008. do 20. ožujka 2009. godine bile su niske. Masene koncentracije značajno su se razlikovale između godišnjih doba, s najnižim vrijednostima ljeti, a najvišima zimi. Najviše vrijednosti arsena, izmjerene u razdoblju od 31.12.2008. do 15.1.2009. potječu od nekog lokalnog prolaznog izvora onečišćenja ili od transporta dugog dometa. Nađena je korelacija između arsena, PM_{10} frakcije lebdećih čestica, kadmija i nikla što upućuje na njihovu međusobnu povezanost i/ili na zajednički izvor onečišćenja.

LITERATURA

Directive 2004/107/EC of the european parliament and of the council. 2005. Official Journal of the European Union, L23/3, 26.1.2005.

Furusjö E, Sternbeck J i Cousins A.P. 2007. PM_{10} source characterization at urban and highway roadside locations. Science of the Total Environment, Vol. 387 str. 206-219.

Hueglin C, Gehrig R, Baltensperger U. i sur. 2005. Chemical characterisation of PM2.5 , PM10 and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland. Atmospheric Environment, Vol. 39 str. 637-651.

Mandal B.K. i Suzuki K.T. 2002. Arsenic round the world: a review. Talanta, Vol. 58 str. 201-235.

Matschullat J, Maenhaut W, Zimmermann F. i sur. 2000. Aerosol and bulk deposition trends in the 1990's, Eastern Erzgebirge, Central Europe. Atmospheric Environment, Vol. 34 str. 3213-3221.

Pacyna E.G, Pacyna J.M, Fudala J i sur. 2007. Current and future emissions of selected heavy metals to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe. Atmospheric Environment, Vol. 41 str. 8557-8566.

Pakkanen T.A, Kerminen V-M, Loukkola K. i sur. 2003. Size distributions of mass and chemical components in street-level and rooftop PM_1 particles in Helsinki. Atmospheric Environment, Vol. 37 str. 1673-1690.

Sánchez-Rodas D, Sánchez de la Campa A.M, de la Rosa J.D. i sur. 2007. Arsenic speciation of atmospheric particulate matter (PM10) in an industrialised urban site in southwestern Spain. Chemosphere, Vol. 66 str 1485-1493.

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

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.

CAPPA

Šišović, A.[1], Vađić, V.[1], Šilović, M.[1], Šega, K.[1] i Bešlić, I.[1]

KONCENTRACIJE PAU MJERENE U BLIZINI PROMETNICA

Sažetak: *Koncentracije policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAU) mjerene su u uzorcima PM_{10} frakcije lebdećih čestica. Uzorci su sakupljani prosisavanjem malih volumena zraka (oko 50 m^3) kroz filtre od staklenih ili kvarcnih vlakana, tijekom 24 sata. Uzorkovanje je provedeno tijekom ljetnog i zimskog razdoblja 2008. godine, na dva mjerna mjesta smještena u blizini prometnica s različitim intenzitetom prometa. Analiza PAU rađena je tekućinskom kromatografijom visoke djelotvotnosti (HPLC) s fluorescentnim detektorom. Srednje vrijednosti koncentracija svih mjerenih PAU, na oba mjerna mjesta tijekom ljetnog razdoblja bile su vrlo niske i sličnih razina. Srednja vrijednost koncentracije BaP na oba mjerna mjesta je bila 0,041 ng/m^3. Zimi su koncentracije svih PAU na oba mjerna mjesta bile znatno više. Koncentracije PAU na mjernom mjestu B, tj uz prometnicu s većim intenzitetom prometa bile su više od onih na mjestu A, ali je samo koncentracija BghiP bila viša na razini značajnosti od 5%. Srednja vrijednost BaP na mjestu B iznosila je 1,378 ng/m^3, dok je na mjestu A bila 1,147 ng/m^3.*

Ključne riječi: *onečišćenje zraka, utjecaj prometa, PM_{10}, BaP, mjerno mjesto*

PAH MASS CONCENTRATIONS IN THE VICINITY OF ROADS

Abstract: *PAH mass concentrations were measured in PM_{10} particle fraction. Samples were taken on glass or quartz filters using low-volume Sven Leckel samplers over 24 hours. Measurements were taken at two sampling sites near roads of different traffic intensity in the summer and winter of 2008. PAHs were analysed using a high-performance liquid chromatograph (HPLC) and a fluorescence detector. The average mass concentrations of all measured PAHs in the summer were very low and similar at both sampling sites. Average BaP mass concentrations at both sites were 0.041 ng/m^3. In the winter, concentrations of all PAHs were much higher at both sites. At site B, which is near a road with higher traffic intensity, PAH concentrations were higher than at site A, but only BghiP concentrations were significantly different ($P<0.05$). Average BaP mass concentration at site B was 1.378 ng/m^3, and at site A 1.174 ng/m^3.*

Key words: *air pollution, traffic, PM_{10}, BaP*

[1] Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska cesta 2 Zagreb, Hrvatska

UVOD

Policiklički aromatski ugljikovodici (PAU) nastaju pri nepotpunom sagorjevanju fosilnih goriva i drugih organskih materijala. U zraku je pronađeno preko 500 PAU, a najpoznatiji je benzo(a)piren (Gudelines, 2000). Glavni izvori PAU u gradovima u kojima nema industrije su kućna ložišta i promet. Koncentracija PAU ovisi o jačini emisije, vrsti goriva koje se koristi kao i klimatskim uvjetima (Harkov i Greenberg, 1985). Posljednjih godina je došlo do velikog porasta broja automobila, a time raste broj i koncentracija spojeva koji nastaju izgaranjem benzina i dizelskih goriva. Najčešća onečišćenja pri ovom izgaranju su lebdeće čestice, NO_2, hlapivi organski spojevi i PAU. Kemijski sastav i koncentracija pojedinog spoja, ne ovisi samo o osnovnom izvoru emisije (benzin, dizel ili plin), već i o ostalim parametrima (meteorološki uvjeti, starost i konstrukcija automobila i motora, navika vožnje, kao i širina i smjer prometnice (Han X., Naecher L.P., 2006). Veliki porast broja automobila posljednjih godina, posebno u zemljama u razvoju, kao i porast koncentracija različitih onečišćenja, utjecao je na mnoga istraživanja o povezanosti između prometa, koncentracije onečišćenja i izloženosti stanovništva. U mnogim je zemljama promet glavni izvor zagađenosti različitim spojevima pa tako i PAU (Baek 1991)
AO. Barakat je 2002. godine radio studiju utjecaja prometa na koncentraciju PAU u Aleksandriji, Egipat. Zaključio je da motori s dizelskim gorivom više doprinose ukupnoj koncentraciji PAU u gradovima).
U ovom su radu obrađeni rezultati mjerenja koncentracija PAU tijekom ljetnog (srpanj, kolovoz) kao i zimskog (studeni, prosinac) razdoblja 2008. godine, na dva mjerna mjesta u Zagrebu, smještena uz prometnice s različitim intenzitetom prometa. Cilj je bio pokazati da li i koliko promet utječe na koncentraciju PAU na tim mjestima u gradu Zagrebu. Osim toga u radu su uspoređivane koncentracije PAU mjerene 2008. s onima mjerenim 2002. godine na istim mjernim mjestima, u istim vremenskim razdobljima, (Šega i sur. 2003), da bi se vidjelo da li su se koncentracije PAU povećale, budući da se broj vozila a time i intenzitet prometa u Zagrebu od 2002. do 2008. godine jako povećao

MATERIJALI I METODE

Uzorkovanje PM_{10} frakcije lebdećih čestica

Uzorkovanje PM_{10} frakcije lebdećih čestica provedeno je istovremeno na dva mjerna mjesta, tijekom zimskog (studeni, prosinac) i ljetnog (srpanj, kolovoz) razdoblja mjerenja. Sakupljanje uzoraka na oba mjerna mjesta provedeno je pomoću Low Volume Samplera firme Sven Leckel, prosisavanjem oko 50 m^3 zraka kroz filtre od staklenih ili kvarcnih vlakana, tijekom 24 sata.
Mjerno mjesto A (IMI) smješteno je u sjevernom dijelu grada u blizini prometnice srednjeg intenziteta prometa, dok se mjerno mjesto B (Đorđićeva ulica) nalazi u centru grada u blizini prometnice s većim intenzitetom prometa.

Analiza uzoraka

Nakon pripreme uzoraka za analizu (Šišović, Fugaš, 1991.), analiza PAU rađena je pomoću tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti (HPLC) s fluorescentnim detektorom.

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), benzo(ghi)perilen (BghiP) i idenopiren (Ind).

REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati prikazuju statistički značajne parametre koncentracija PAU u uzorcima sakupljanim na dva mjerna mjesta tijekom ljetnog i zimskog razdoblja 2008. godine, kao i one sakupljane na istim mjestima tijekom istih razdoblja 2002. godine.

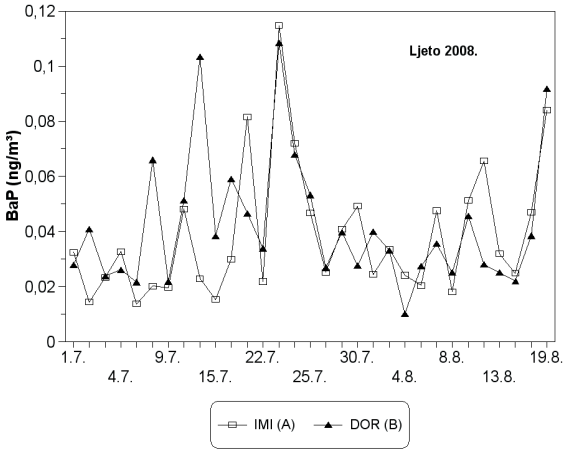
U tablici 1 prikazane su srednje vrijednosti masenih koncentracija PAU mjerenih na oba mjerna mjesta tijekom ljetnog (srpanj, kolovoz) razdoblja 2008. godine. Koncentracije svih PAU na oba mjerna mjesta bile su vrlo niske i sličnih razina. Srednja vrijednost koncentracije BaP na oba mjesta je bila oko 0,041 ng/m^3, dok je koncentracija BghiP na oba mjerna mjesta bila 0,051 ng/m^3. Najvišu srednju vrijednost na mjestu B imao je krizen, 0,102 ng/m^3.

Iako su koncentracije Flu i Pir na oba mjerna mjesta bile vrlo niske, dobivena je statistički značajna razlika u koncentracijama Flu i Pir između mjernih mjesta ($P<0,01$)**.** Razlog ovako niskim koncentracijama PAU ljeti na oba mjerna mjesta vjerojatno leži u činjenici da tijekom ljetnih mjeseci mnogi sugrađani odlaze na godišnji odmor, pa je promet znatno oslabljen. Osim toga koncentracije PAU ljeti su niže zbog nestabilnosti PAU, budući da oni pod utjecajem visokih temperatura ljeti, prelaze u plinovito stanje (Yamasaki i sur. 1982, Guo i sur. 2003), kao i zbog fotokemijske nestabilnosti ovih spojeva pod utjecajem ozona i UV zračenja (Greenberg 1989).

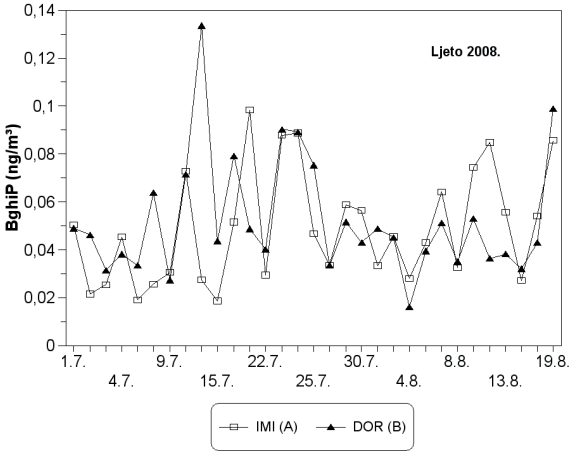
Tablica 1. Statistički značajni parametri koncentracija PAU (ng m^{-3}) mjerenih na oba mjerna mjesta tijekom ljetnog razdoblja 2008. godine

Mjerno mjesto	Statistički parametar	PAU (ng m^{-3})								
		Flu	**Pir**	**BaA**	**Kri**	**BbF**	**BkF**	**BaP**	**BghiP**	**Ind**
A (IMI)	N	34	34	34	34	34	34	34	34	34
	$C_{min.}$	0,002	0,001	0,002	0,013	0,004	0,008	0,014	0,019	0,012
	$C_{max.}$	0,041	0,030	0,064	0,116	0,169	0,099	0,115	0,098	0,108
	C	**0,011**	**0,008**	**0,011**	**0,041**	**0,051**	**0,025**	**0,041**	**0,051**	**0,040**
	STD	0,009	0,007	0,012	0,027	0,033	0,018	0,024	0,023	0,023
	SE	0,0015	0,0012	0,0020	0,0045	0,0056	0,0030	0,0042	0,0039	0,0040
B (ĐOR)	N	33	33	33	33	33	33	33	33	33
	$C_{min.}$	0,010	0,006	0,001	0,033	0,031	0,009	0,010	0,016	n.d.
	$C_{max.}$	0,058	0,063	0,055	1,152	0,150	0,076	0,108	0,134	0,104
	C	**0,023**	**0,021**	**0,013**	**0,102**	**0,060**	**0,025**	**0,040**	**0,051**	**0,034**
	STD	0,013	0,012	0,010	0,187	0,027	0,013	0,023	0,024	0,024
	SE	0,0023	0,0021	0,0018	0,0325	0,0047	0,0023	0,0040	0,0041	0,0042
t		4,561	5,228	0,628	1,864	1,267	1,072	0,0793	0,0080	1,0153

Slike 1 i 2 prikazuju varijacije dnevnih koncentracija BaP i BghiP na na oba mjerna mjesta tijekom ljetnog razdoblja. Vidljivo je da na oba mjerna mjesta koncentracije ovise o dnevnoj gustoći prometa na svakoj lokaciji i ne postoji povezanost među njima.
U tablici 2 prikazani su rezultati mjerenja koncentracija PAU tijekom zimskog (studeni, prosinac) razdoblja 2008. godine. Koncentracije svih PAU zimi znatno su više od onih ljeti. Srednje vrijednosti koncentracija svih PAU na mjernom mjestu B, više su od onih na mjestu A, ali je samo koncentracija BghiP bila viša na razini značajnosti od 5%. Koncentracija BaP na mjernom mjestu A iznosila je 1,147 ng/m^3, dok je na mjestu B bila 1,378 ng/m^3. Koncentracija Flu na mjestu A bila je 0,505 ng/m^3 a Pir 0,410 ng/m^3, dok je koncentracija Flu na mjestu B iznosila je 0,909 ng/m^3, a Pir 0 708 ng/m^3.



Slika 1. Varijacije dnevnih koncentracija BaP na dva mjerna mjesta tijekom ljetnog razdoblja 2008. godine

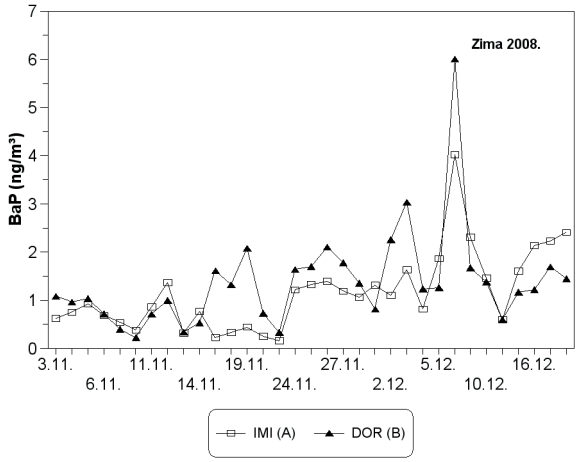


Slika 2. Varijacije dnevnih koncentracija BghiP na dva mjerna mjesta tijekom ljetnog razdoblja 2008. godine

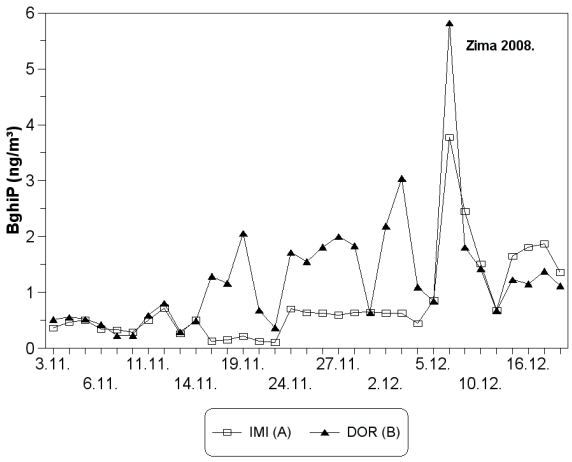
Tablica 2. Statistički značajni parametri koncentracija PAU (ng m^{-3}) mjerenih na oba mjerna mjesta tijekom zimskog razdoblja 2008. godine

Mjerno mjesto	Statistički parametar	PAU (ng m^{-3})								
		Flu	**Pir**	**BaA**	**Kri**	**BbF**	**BkF**	**BaP**	**BghiP**	**Ind**
A (IMI)	N	34	34	34	34	34	34	34	34	34
	$C_{min.}$	0,018	0,014	0,110	0,180	0,173	0,083	0,158	0,101	0,162
	$C_{max.}$	2,324	1,990	3,658	4,278	3,337	1,847	4,028	3,777	3,789
	C	**0,505**	**0,410**	**0,808**	**1,143**	**1,150**	**0,595**	**1,147**	**0,797**	**0,894**
	STD	0,511	0,437	0,728	0,877	0,702	0,381	0,799	0,755	0,763
	SE	0,088	0,075	0,125	0,150	0,120	0,065	0,137	0,129	0,131
B (ĐOR)	N	33	33	33	33	33	33	33	33	33
	$C_{min.}$	0,038	0,013	0,101	0,217	0,332	0,144	0,231	0,225	0,130
	$C_{max.}$	7,872	6,542	5,756	6,037	4,059	2,196	6,009	5,820	4,902
	C	**0,909**	**0,708**	**0,928**	**1,308**	**1,282**	**0,629**	**1,378**	**1,257**	**1,189**
	STD	1,385	1,156	1,001	1,074	0,696	0,383	1,023	1,045	0,8910
	SE	0,241	0,201	0,174	0,187	0,121	0,067	0,178	0,181	0,155
t		1,576	1,386	0,559	0,986	0,773	0,362	1,032	2,062	0,451

Slike 3 i 4 prikazuju varijacije dnevnih koncentracija BaP i BghiP na oba mjesta tijekom zimskog razdoblja. Koncentracije BaP na oba mjesta vrlo su sličnih razina osim sredinom mjeseca kada su nešto više na mjestu B. Koncentracija BghiP također je sredinom mjernog razdoblja bila viša na mjestu B.



Slika 3. Varijacije dnevnih koncentracija BaP na dva mjerna mjesta tijekom zimskog razdoblja 2008. godine



Slika 4. Varijacije dnevnih koncentracija BghiP na dva mjerna mjesta tijekom zimskog razdoblja 2008. godine

U tablici 3 prikazani su rezultati mjerenja koncentracija PAU mjerenih na mjernom mjestu A (IMI) tijekom ljetnog i zimskog razdoblja 2002. i 2008. godine. Koncentracije PAU ljeti 2002. godine bile su od 2 do čak 14 puta više, od onih 2008. Koncentracija BaP 2002.

Tablica 3. Statistički značajni parametri koncentracija PAU (ng m^{-3}) mjerenih na mjernom mjestu A (IMI) tijekom ljetnog i zimskog razdoblja 2002. i 2008. godine

Razdoblje mjerenja	Godina	Statistički parametar	PAU (ng/m³)					
			Flu	Pir	BbF	BkF	BaP	BghiP
Ljeto	2002.	N	34	34	34	34	34	34
		$C_{min.}$	0,028	0,012	0,038	0,025	0,010	0,030
		$C_{max.}$	0,273	0,310	0,648	0,255	0,294	0,509
		C	**0,078**	**0,088**	**0,0154**	**0,068**	**0,077**	**0,201**
	2008.	N	34	34	34	34	34	34
		$C_{min.}$	0,002	0,001	0,004	0,008	0,014	0,019
		$C_{max.}$	0,041	0,030	0,169	0,099	0,115	0,098
		C	**0,011**	**0,008**	**0,011**	**0,025**	**0,041**	**0,051**
Zima	2002.	N	48	48	48	48	48	48
		$C_{min.}$	0,64	0,64	0,62	0,01	0,63	0,44
		$C_{max.}$	21,93	26,26	6,67	3,35	17,65	10,60
		C	**3,54**	**3,68**	**2,26**	**1,05**	**3,11**	**2,90**
	2008.	N	34	34	34	34	34	34
		$C_{min.}$	0,018	0,014	0,173	0,083	0,158	0,101
		$C_{max.}$	2,324	1,990	3,337	1,847	4,028	3,777
		C	**0,505**	**0,410**	**1,150**	**0,595**	**1,147**	**0,797**

godine iznosila je 0,077 ng/m^3 i bila je oko 2 puta viša od one 2008. godine, kada je iznosila 0,041 ng/m^3. Koncentracija BghiP 2002. bila oko 4 puta viša i iznosila je 0,201 ng/m^3. Zimi je koncentracija BaP 2002. bila oko 3 puta viša od one 2008. godine, dok je koncentracija BghiP bila oko 4 puta viša. Najveće razlike u koncentracijama ljeti i zimi imali su Flu i Pir zimi, vjerojatno stoga što je došlo do zamjene vrste goriva za zagrijavanje prostora, a ljeti zbog velike nestabilnosti ovih spojeva.
Rezultati mjerenja koncentracija PAU na mjernom mjestu B (Đorđićeva) tijekom ljetnog i zimskog razdoblja 2002. i 2008. godine prikazani su u tablici 4. Ovdje je koncentracija BaP ljeti 2002. godine bila oko 3 puta viša od one 2008. godine, dok je koncentracija BghiP bila čak 8 puta viša i iznosila je 0,436 ng/m^3. Zimi je koncentracija BaP bila također 3 puta viša 2002. godine, dok je koncentracija BghiP bila oko 5 puta viša i iznosila je 3,44 ng/m^3. Iz ovoga možemo zaključiti da su na koncentraciju PAU u navedenim razdobljima osim prometa utjecali i drugi izvori, najvjerojatnije kućna ložišta na drva i ugljen, dok se sada za zagrijavanje prostora najčešće koristi plin.

Tablica 4. Statistički značajni parametri koncentracija PAU (ng m^{-3}) mjerenih na mjernom mjestu DOR (B) tijekom ljetnog i zimskog razdoblja 2002. i 2008. godine

Razdoblje mjerenja	Godina	Statistički parametar	PAU (ng/m^3)					
			Flu	Pir	BbF	BkF	BaP	BghiP
Ljeto	2002.	N	24	24	24	24	24	24
		$C_{min.}$	0,008	0,005	0,070	0,029	0,030	0,143
		$C_{max.}$	0,267	0,330	0,524	0,330	0,558	0,792
		C	0,097	0,109	0,243	0,109	0,129	0,436
	2008.	N	33	33	33	33	33	33
		$C_{min.}$	0,010	0,006	0,031	0,009	0,010	0,016
		$C_{max.}$	0,058	0,063	0,150	0,076	0,108	0,134
		C	**0,023**	**0,021**	**0,060**	**0,025**	**0,040**	**0,051**
Zima	2002.	N	37	37	37	37	37	37
		$C_{min.}$	0,53	0,60	0,54	0,29	0,69	0,94
		$C_{max.}$	16,69	15,98	7,44	25,84	18,35	8,50
		C	3,83	3,91	2,55	1,88	4,02	3,44
	2008.	N	33	33	33	33	33	33
		$C_{min.}$	0,038	0,013	0,332	0,144	0,231	0,225
		$C_{max.}$	7,872	6,542	4,059	2,196	6,009	5,820
		C	**0,909**	**0,708**	**1,282**	**0,629**	**1,378**	**1,257**

ZAKLJUČCI

Rezultati mjerenja koncentracija PAU tijekom ljetnog razdoblja 2008. godine, na dva mjerna mjesta u blizini prometnica s različitim intenzitetom prometa, pokazuju da su koncentracije svih mjerenih PAU bile niske i vrlo sličnih razina. Samo je koncentracija Flu i Pir bila statistički značajno viša na mjestu B tj. uz frekventnu prometnicu.

Tijekom zimskog razdoblja koncentracije svih PAU na oba mjerna mjesta bile su značajno više od onih ljeti. Zimi su koncentracije PAU bile više na mjestu B, ali je samo koncentracija BghiP bila značajno viša, na razini značajnost od 5%.
Uspoređujući rezultate mjerenja koncentracija PAU tijekom 2002. i 2008. godine vidimo da su koncentracije PAU tijekom ljeta i zime 2008. bile višestruko manje od onih mjerenih 2002. godine.
Rezultati ovih istraživanja pokazuju da su se koncentracije PAU na oba mjerna mjesta tijekom oba mjerna razdoblja smanjile. Razlog tome vjerojatno leži u

a) promjeni vrste i kvalitete goriva u kućnim ložištima zimi
b) ljeti kada kućna ložišta nemaju utjecaj na koncentraciju PAU, a promet je glavni izvor PAU, iako je intenzitet prometa povećan, koncentracije PAU na oba mjerna mjesta su niske. Razlog tome vjerojatno je u poboljšanju kvalitete izgaranja u motorima automobila, kao i nestabilnost PAU pri višim temperaturama i fotokemijska razgradnja pod utjecajem ozona i UV zračenja.

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.

Barakat AO., 2002. PAHs and petroleum biomarkers in the atmospheric environment of Aleksandria City, Egypt, Water Air Soil Pollut Vol. 139, pp 289-310.

Greenberg A. Phenomenological study of benzo(a)pyrene and cyclopenteno(cd)pyrene decay in ambient air using winter/summer comparison. Atmos Environ 1989;23: 2797-2799.

Guo H. i sur. 2003. Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong, Atmospheric Environment Vol. 7, pp 5307-5317.

Han X, Naecher, LP. 2006. A review of traffic-related air pollution exposure assessment studies in the developing world, Environment International Vol. 32, pp106-120.

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

Šega K. i sur. The 14th International Conference Air Quality-Assessment and Policy at Local, Regional and Global Scales , Dubrovnik, Croatia 6-10 October 2003, pp 761-769.

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.

WHO Regional Office for Europe, Air Quality Guidelines –second edition, Copenhagen, Denmark, 2000.

Yamasaki H, Kuwata K and Miyamoto H. 1982. Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons. Environ Science Technol.1982; 16: 189-194.

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.

CAPPA

Čačković, M.[1], Vađić, V.[1], Šega, K.[1] i Bešlić, I.[1]

KISELE KOMPONENTE U FRAKCIJAMA ČESTICA PM_{10}, $PM_{2,5}$ I PM_1 U ZRAKU

Sažetak: *U radu su prikazani rezultati preliminarnih usporednih kontinuiranih mjerenja sadržaja u vodi topljivih klorida, nitrata i sulfata u frakcijama čestica $PM_{10,}$ $PM_{2,5}$ i PM_1 u zraku Zagreba. Određene su razine masenih koncentracija, njihov međusobni odnos, udio pojedinog sastojka u sve tri frakcije čestica, kao i njihov ukupni doprinos masi čestica. Uzorci čestica sakupljani su na mjernoj postaji smještenoj u sjevernom dijelu Zagreba, a sadržaj u vodi topljivih klorida, nitrata i sulfata nakon ultrazvučne ekstrakcije određen je ionskom kromatografijom. Rezultati regresijske i korelacijske analize odnosa masenih koncentracija klorida, nitrata i sulfata između frakcija čestica PM_{10} i $PM_{2,5}$ pokazuju da se pretežan sadržaj klorida (61,4%), te gotovo cjelokupan sadržaj nitrata (89,9%) i sulfata (89,2%) nalazi u frakciji čestica $PM_{2,5}$ u odnosu na frakciju $PM_{10,}$ dok je za odnos masenih koncentracija klorida, nitrata i sulfata između frakcija čestica $PM_{2,5}$ i PM_1 utvrđeno da se sadržaj klorida (64,4%), nitrata (65,9%) i sulfata (64,5%) nalazi u frakciji čestica PM_1 u odnosu na frakciju $PM_{2,5}$. Ukupni doprinos mase aniona ukupnoj masi čestica bio je $PM_{2,5} > PM_1 > PM_{10}$. Mjerenja frakcije čestica PM_1 u zraku do sada kod nas nisu provođena, te su ovo prva takva istraživanja u nas.*

Ključne riječi: *onečišćenje zraka, lebdeće čestice, kloridi, nitrati, sulfati*

SULPHATES, NITRATES AND CHLORIDES IN PM_{10}, $PM_{2,5}$ AND PM_1 PARTICLE FRACTIONS IN ZAGREB AIR

Abstract: *This paper presents the results of measurements of acidic components (chlorides, nitrates, and sulphates) in PM_{10}, $PM_{2.5}$ and PM_1particle fractions in the city of Zagreb. Sampling was carried out continuously for period (14 November 2008 – 16 December 2008). Twenty-four-hour samples of PM_{10}, $PM_{2.5}$ and PM_1 were collected on quartz filters. Mass concentrations of measured particle fractions were determined by gravimetry. Acidic anions (chloride, nitrate and sulphate) were analysed using suppressed conductometric detection ion chromatography. Results show that the investigated pollutants were mainly presented in small size particle fraction. The most abundant species contributing to the PM_{10} mass were: nitrates > sulphates > chlorides, while the most contributing to the $PM_{2.5}$, and PM_1 mass were: sulphates ≥ nitrates > chlorides. The overall anion contribution to the PM mass were: $PM_{2.5} > PM_1 > PM_{10}$.*

Keywords: *air pollution, suspended particulates, chlorides, nitrates, sulphates*

[1] Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb, Ksaverska c. 2, HRVATSKA

UVOD

Kemijski sastav lebdećih čestica u zraku ovisan je o vrsti i svojstvima izvora, meteorološkim parametrima, godišnjem dobu, kao i o veličini i starosti samih čestica. Procesi oksidacije primarnih i sekundarnih onečišćenja, kao što su sumporov dioksid, dušikov dioksid i različiti ugljikovodici koji u atmosferu dospijevaju iz različitih izvora, a najznačajniji su posljedica ljudske aktivnosti, procesi sagorijevanja fosilnih goriva i promet nastaju lebdeće čestice koje u svom sastavu sadrže veliki broj različitih organskih i anorganskih spojeva i čađe (Brook, Wiebe, Woodhouse i dr., 1997, Wyers i Duyzer, 1997).
Povezanost između onečišćenja zraka, napose onečišćenja lebdećim česticama (LČ) i štetnih učinaka na sve elemente okoliša (Schwartz, 1994, Gamble i Lewis, 1996, Lippmann i Thurston, 1996, Harisson, Smith, Pio i dr., 1997, Levy, Hammit i Spengler, 1999), pri čemu su veličina i kemijski sastav čestica važni čimbenici (Lippmann i Thurston, 1996, Magari, Schwartz, Williams i dr., 2002) tema je mnogobrojnih istraživanja.
Mjerenje frakcija čestica PM_{10} i $PM_{2,5}$ postalo je uobičajeno u većini razvijenih zemalja svijeta, uključujući većinu zemalja Europe, a sve veća pozornost usmjerena je i na istraživanje razina i kemijskog sastava čestica još manjih veličina (Khoder i Hassan, 2008, Pey, Rodriguez, Querol i dr., 2008).
U radu su prikazani rezultati preliminarnih kontinuiranih mjerenja sadržaja u vodi topljivih klorida, nitrata i sulfata u frakcijama čestica $PM_{10,}$ $PM_{2,5}$ i PM_1 u zraku Zagreba. Istraživanja frakcije čestica PM_1 u zraku do sada kod nas nisu provođena, te su ovo prva takva istraživanja u nas.

MATERIJALI I METODE

Uzorci čestica sakupljani su na mjernoj postaji smještenoj u sjevernom dijelu Zagreba tijekom 24-satnih razdoblja od 14. studenog 2008. do 16. prosinca 2008. godine. Uzorci su sakupljani na filtre od kvarcnih vlakana uporabom impaktora, iz volumena od približno 50-100 m^3 zraka. Masena koncentracija čestica određena je gravimetrijski uporabom mikrovage Mettler Toledo MX 5. Sadržaj u vodi topljivih klorida, nitrata i sulfata određen je ionskom kromatografijom na uređaju DIONEX-DX 120 nakon ultrazvučne ekstrakcije aniona iz čestica i odvajanja netopljivog dijela centrifugiranjem.

REZULTATI

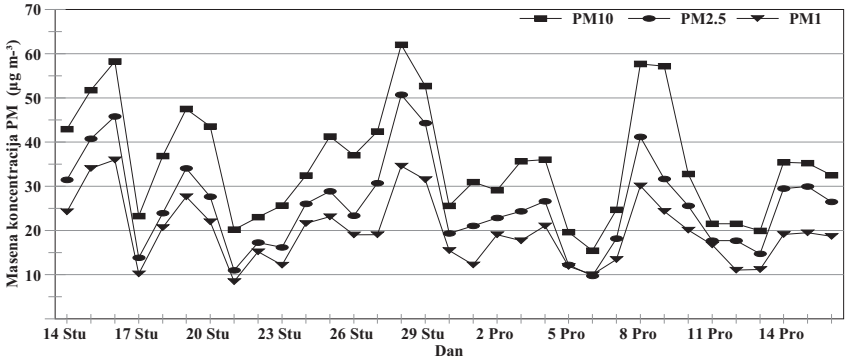
Statistički parametri: broj uzoraka (N), srednja vrijednost (C), standardna devijacija (SD), raspon (minimalna vrijednost - maksimalna vrijednost), medijan (C_{50}), masenih koncentracija $PM_{10,}$ $PM_{2.5}$ i PM_1 frakcija čestica, aniona klorida, nitrata i sulfata u sve tri frakcije te omjer masenih kocentracija nitrata i sulfata također za sve tri frakcije čestica prikazani su u tablici 1.

Tablica 1. Masene koncentracije mjerenih onečišćenja (μg m^{-3})

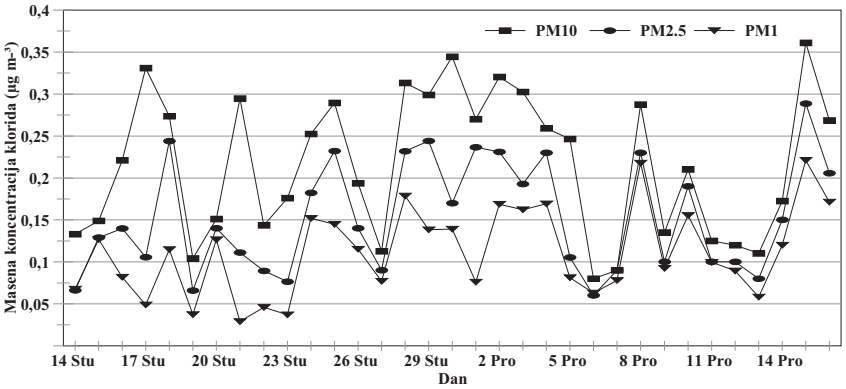
Statistički parametar	N	C ± SD	C_{50}	Raspon
PM_{10}	33	35,5 ± 12,7	35,2	15,4 – 62,1
Cl^-	33	0,22 ± 0,08	0,22	0,08 - 0,36
NO_3^-	33	3,92 ± 2,18	3,37	1,06 - 11,86
SO_4^{2-}	33	3,67 ± 2,52	2,91	0,89 - 11,35
$(NO_3^-)/(SO_4^{2-})$	33	1,19 ± 0,38	1,22	0,64 – 2,26
$PM_{2,5}$	33	25,9 ± 10,1	25,2	9,7 - 50,7
Cl^-	33	0,15 ± 0,07	0,14	0,06 - 0,29
NO_3^-	33	3,17 ± 1,98	2,94	0,71 - 10,56
SO_4^{2-}	33	3,25 ± 2,26	2,63	0,84 - 9,78
$(NO_3^-)/(SO_4^{2-})$	33	1,05 ± 0,35	0,96	0,62 – 1,90
PM_1	33	19,7 ± 7,4	19,1	8,4 – 36,0
Cl^-	33	0,11 ± 0,05	0,11	0,03 - 0,22
NO_3^-	33	2,31 ± 1,33	2,33	0,55 - 7,06
SO_4^{2-}	33	2,26 ± 1,47	1,69	0,75 - 6,34
$(NO_3^-)/(SO_4^{2-})$	33	1,12 ± 0,45	0,97	0,50 – 2,41

N – broj uzoraka C – srednja vrijednost SD – standardna devijacija C_{50} – medijan
$(NO_3^-)/(SO_4^{2-})$ - omjer masenih koncentracija

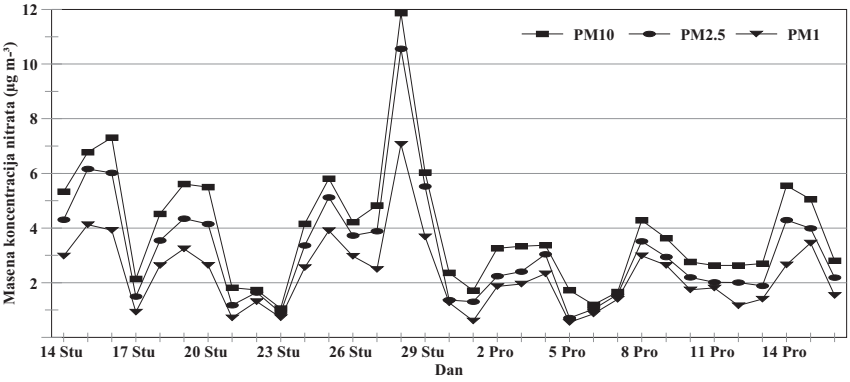
Kretanje srednjih dnevnih vrijednosti masenih koncentracija frakcija čestica PM_{10}, $PM_{2,5}$ i PM_1 prikazano je na slici 1. Isti parametar za masene koncentracije klorida u frakcijama čestica PM_{10}, $PM_{2,5}$ i PM_1 prikazan je na slici 2, za nitrate na slici 3 i za sulfate na slici 4.



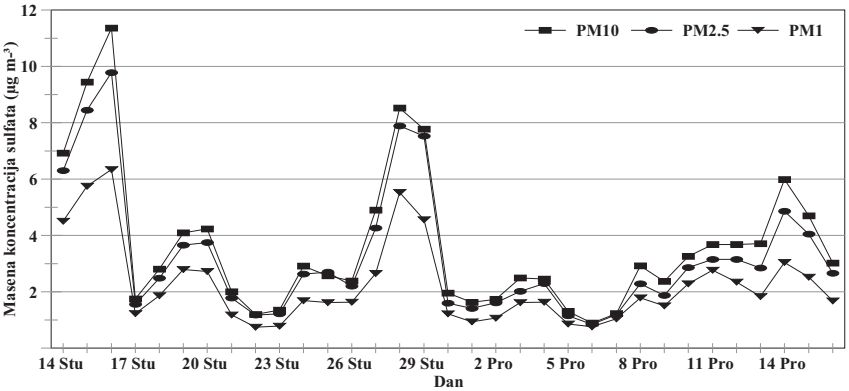
Slika 1. Kretanje srednjh dnevnih vrijednosti masenih koncentracija frakcija čestica PM_{10}, $PM_{2,5}$ i PM_1



Slika 2. Kretanje srednjih dnevnih vrijednosti masenih koncentracija klorida u frakcija čestica PM_{10}, $PM_{2,5}$ i PM_1



Slika 3. Kretanje srednjih dnevnih vrijednosti masenih koncentracija nitrata u frakcija čestica PM_{10}, $PM_{2,5}$ i PM_1



Slika 4. Kretanje srednjih dnevnih vrijednosti masenih koncentracija sulfata u frakcija čestica PM_{10}, $PM_{2,5}$ i PM_1

Rezultati regresijske i korelacijske analize odnosa između masenih koncentracija onečišćenja u frakcijama čestica PM_{10}, $PM_{2,5}$ i PM_1 prikazani su u tablici 2.
Povezanost između masenih koncentracija onečišćenja u PM_{10} frakciji čestica prikazana je u tablici 3, isti parameter za frakciju $PM_{2,5}$ u tablici 4 i za frakciju PM_1 u tablici 5.

Tablica 2. Odnos između masenih koncentracija onečišćenja ($\mu g\ m^{-3}$) u frakcijama čestica PM_{10}, $PM_{2,5}$ i PM_1

Onečišćenje	N	r	p	y = a + bx
PM	33 33	0,905 0,926	** **	$PM_{2,5} = -1,075 + 0,759*PM_{10}$ $PM_1 = 1,613 + 0,699*PM_{2,5}$
Cl^-	33 33	0,618 0,677	**	$(Cl^-)_{PM2,5} = 0,002 + 0,614*(Cl^-)_{PM10}$ $(Cl^-)_{PM1} = 0,013 + 0,644*(Cl^-)_{PM2,5}$
NO_3^-	33 33	0,981 0,961	** **	$(NO_3^-)_{PM2,5} = - 0,354 + 0,899*(NO_3^-)_{PM10}$ $(NO_3^-)_{PM1} = 0,216 + 0,659*(NO_3^-)_{PM2,5}$
SO_4^{2-}	33 33	0,991 0,979	** **	$(SO_4^{2-})_{PM2,5} = -0,028 + 0,892*(SO_4^{2-})_{PM10}$ $(SO_4^{2-})_{PM1} = 0,162 + 0,645*(SO_4^{2-})_{PM2,5}$

N – broj uzoraka r – koeficijent korelacije ** $p < 0,01$ y = a + bx – linearna regresija

Tablica 3. Korelacija između masenih koncentracija onečišćenja u PM_{10} frakciji čestica

Korelirane komponente	PM_{10}	Cl^-	NO_3^-
Cl^-	0,081		
NO_3^-	0,817**	0,011	
SO_4^{2-}	0,682**	0,086	0,810**

** $P < 0,01$

Tablica 4. Korelacija između masenih koncentracija onečišćenja u $PM_{2,5}$ frakciji čestica

Korelirane komponente	$PM_{2,5}$	Cl^-	NO_3^-
Cl^-	0,333		
NO_3^-	0,808**	0,275	
SO_4^{2-}	0,779**	0,151	0,805**

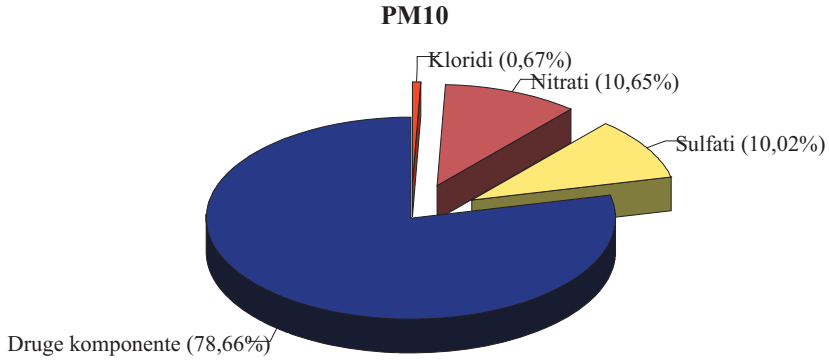
** $P < 0,01$

Tablica 5. Korelacija između masenih koncentracija onečišćenja u PM_1 frakciji čestica

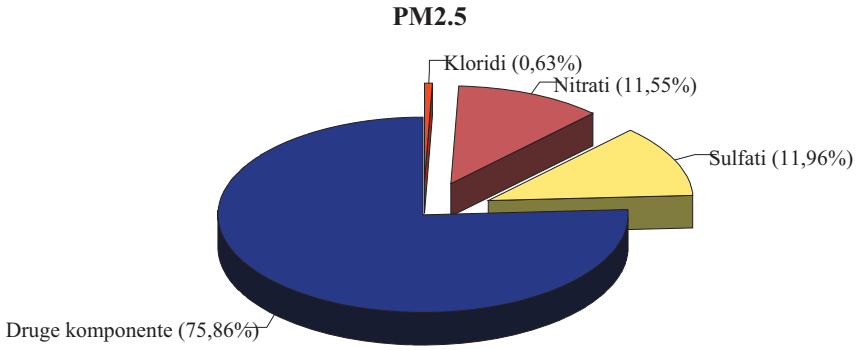
Korelirane komponente	PM_1	Cl^-	NO_3^-
Cl^-	0,376		
NO_3^-	0,873**	0,409*	
SO_4^{2-}	0,798**	0,090	0,764**

** $P < 0,01$ * $P < 0,05$

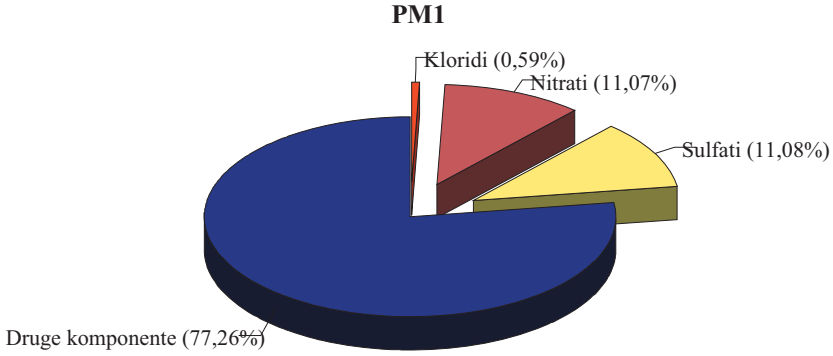
Udjeli mase klorida, nitrata i sulfata u ukupnoj masi čestica PM_{10} prikazani su na slici 5. Isti parameteri za frakcije čestica $PM_{2,5}$ i PM_1 prikazani su na slikama 6 i 7.
Ukupni doprinos mase aniona ukupnoj masi frakcija čestica PM_{10}, $PM_{2,5}$ i PM_1 prikazani su na slici 8.



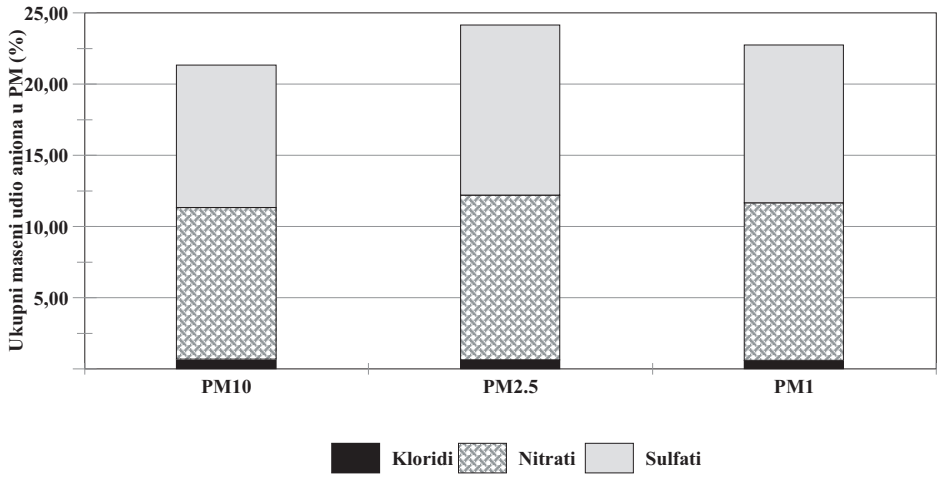
Slika 5. Doprinos mase aniona masi PM_{10} frakcije čestica



Slika 6. Doprinos mase aniona masi $PM_{2,5}$ frakcije čestica



Slika 7. Doprinos mase aniona masi PM_1 frakcije čestica



Slika 8. Ukupni doprinos mase aniona masi PM_{10}, $PM_{2,5}$ i PM_1 frakcija čestica

DISKUSIJA

Rezultati preliminarnih usporednih kontinuiranih mjerenja sadržaja u vodi topljivih klorida, nitrata i sulfata u frakcijama čestica $PM_{10,}$ $PM_{2,5}$ i PM_1 u zraku Zagreba pokazuju da su prosječne masene koncentracije aniona u $PM_{2,5}$ frakciji čestica slijedile niz: kloridi < nitrati < sulfati, dok je za frakcije PM_{10} i PM_1 taj niz bio: kloridi < sulfati < nitrati.
Rezultati regresijske i korelacijske analize odnosa masenih koncentracija klorida, nitrata i sulfata između frakcija čestica PM_{10} i $PM_{2,5}$ pokazuju da se pretežan sadržaj klorida (61,4%), te gotovo cjelokupan sadržaj nitrata (89,9%) i sulfata (89,2%) nalazi u frakciji čestica $PM_{2,5}$ u odnosu na frakciju $PM_{10,}$ dok je za odnos masenih koncentracija klorida, nitrata i sulfata između frakcija čestica $PM_{2,5}$ i PM_1 utvrđeno da se sadržaj klorida (64,4%), nitrata (65,9%) i sulfata (64,5%) nalazi u frakciji čestica PM_1 u odnosu na frakciju $PM_{2,5}$.
Iz rezultata korelacije između masenih koncentracija pojedine frakcije čestica i ispitivanih aniona, vidljiva je izrazita povezanost sulfata i nitrata u sve tri frakcije čestica kao i njihova pojedinačna povezanost s česticama, što upućuje na značajan doprinos istog izvora onečišćenja, najvjerojatnije prometa, a na što upućuju i prosječne vrijednosti omjera masenih koncentracija nitrata i sulfata u sve tri frakcije čestica.
Udjeli mase pojedinih aniona u ukupnoj masi čestica slijedili su niz: sulfati > nitrati > kloridi za PM_{10} frakciju te sulfati ≥ nitrati > kloridi za frakcije $PM_{2,5}$ i PM_1. Ukupni doprinos mase aniona ukupnoj masi čestica bio je $PM_{2,5} > PM_1 > PM_{10}$

ZAKLJUČCI

S obzirom da rezultati preliminarnih usporednih kontinuiranih mjerenja sadržaja u vodi topljivih klorida, nitrata i sulfata u frakcijama čestica $PM_{10,}$ $PM_{2,5}$ i PM_1 u zraku Zagreba pokazuju da se gotovo cjelokupan sadržaj mjerenih onečišćenja nalazi u česticama manjih

veličina, a podaci iz literature pokazuju da postoji bolja povezanost štetnih učinaka s frakcijama manjih veličina čestica i kiselih komponenti, mjerenja treba nastaviti u svrhu daljnjih istraživanja mogućih štetnih učinaka mjerenih onečišćenja na populaciju grada Zagreba, kao i donošenja normi za ocjenu kvalitete zraka s obzirom na mjerena onečišćenja.

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.

Gamble JF, Lewis RJ. 1996. Health and respirable particulate (PM10) air pollution: A casual or statistical association. Environ Health Perspect 104: pp 838-850.

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: pp 3309-3321.

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 MI, and Hassan SK. 2008. Weekday/weekend differences in ambient aerosol level and chemical characteristics of water-soluble components in the city centre. Atmos Environ 42 (32): pp 7483-7493.

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.

Pey J, Rodriguez S, Querol X, Alastuey A, Moreno T, Putuad JP, Van Dingenen R. 2008. Variations of urban aerosols in the western Mediterranean. Atmos Environ 42: pp 9052-9062.

Salomon PA, Salmon LG, Fall T, and Cass GR.1992. Spatial and temporal distribution of atmospheric nitric acid and particulate nitrate concentrations in the Los Angeles area. Atmos Sci and Technol 26: pp 1594-1601.

Schwartz J. 1994. Air pollution and hospital admissions for elderly in Detroit, Michigan. American J Resp Crit Care Med 150: pp 648-655.

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.

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.
CAPPA

Bešlić, I.[1] i Šega, K.[1]

DOPRINOS DALJINSKOG TRANSPORTA UKUPNOM ONEČIŠĆENJU LEBDEĆIM ČESTICAMA NA PODRUČJU GRADA ZAGREBA

Sažetak: *Frakcije sitnih lebdećih čestica zbog malih brzina sedimentacije dugo se zadržavaju u atmosferi te mogu prijeći velike udaljenosti i doprinijeti onečišćenju zraka na područjima vrlo udaljenim od svog izvora . U radu su prikazane razine koncentracija ukupnih lebdećih čestica (ULČ), frakcija PM_{10} i $PM_{2.5}$ te teških metala sadržanih u njima u ovisnosti o smjeru dolaska česti zraka proračunatih za mjernu postaju Puntijarka – Zagreb.*

Ključne riječi: *ULČ, PM_{10}, $PM_{2.5}$, teški metali*

CONTRIBUTION OF LONG-RANGE TRANSPORT ON PARTICLE MATTER POLLUTION LEVEL IN ZAGREB, CROATIA

Abstract: *Fine particles with their low sedimentation velocity can be retained in atmosphere during the long period. Thereby fine particles can pass very long distances and contribute to total air pollution far away from pollution sources. Concentrations of TSP, PM_{10}, $PM_{2.5}$ and their metallic composition in dependence of air mass back trajectory directions calculated for monitoring station Puntijarka-Zagreb are presented in this work.*

Keywords: *TSP, PM_{10}, $PM_{2.5}$, heavy metals*

UVOD

Pri istraživanju izvora onečišćenja zraka na nekom području, osim određivanja doprinosa industrije, prometa i ostalih poznatih lokalnih izvora, potrebno je provesti i istraživanja daljinskog transporta onečišćenja.

Onečišćujuće tvari emitirane iz velikih specifičnih izvora kao što su industrijske zone nošene zračnim strujama mogu prijeći velike udaljenosti i dospjeti na istraživano područje. Naglim industrijskim razvojem Kine i Indije primijećene su visoke razine onečišćenja na prostorima istočne i središnje Europe tijekom strujanja iz smjera istoka.

Osim velikih antropogenih izvora onečišćenja prisutni su i veliki prirodni izvori. Na našim prostorima zamijećene su povremene epizode prljavih kiša koje su rezultat dizanja praši-

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

ne iz Sahare i njen transport zračnim strujama na naše prostore. Također, velike morske površine izvor su sitnog morskog aerosola (sea spray) koji dospijeva duboko na kopno i pridonosi ukupnom ulaznom toku lebdećih čestica u zraku na nekom prostoru.
Za određivanje potencijalnih udaljenih izvora onečišćenja zraka utvrđuju se putanje česti zraka. Putanja česti predstavlja slijed položaja česti zraka u određenom vremenskom razmaku. Za određivanje putanje česti zraka koriste se rezultati numeričkih modela koji uz osnovne meteorološke elemente neophodno uključuju i polje vjetra.
Istraživanje ovisnosti koncentracija ukupnih lebdećih čestica (ULČ) i frakcija sitnih čestica te metala sadržanih u njima o smjeru dolaska česti zraka provodi se zadnjih nekoliko godina i za područje grada Zagreba. Svrha istraživanja je procjena doprinosa daljinskog transporta ukupnom onečišćenju zraka za područje grada Zagreba. Rezultati istraživanja prikazani su u ovom radu.

PODACI O ONEČIŠĆENJU ZRAKA I KORIŠTENE METODE

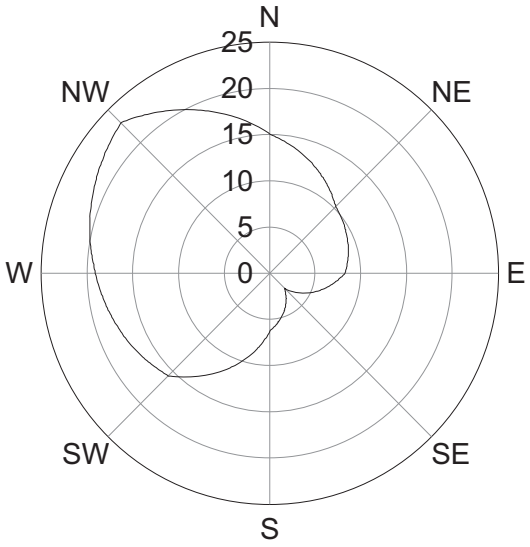
Daljinski transport onečišćenja istražuje se korištenjem podataka koji su dobiveni na pozadinskim mjernim postajama kako bi se smanjio ili uklonio utjecaj lokalnih izvora onečišćenja. U ovom radu korišteni su podaci sa mjerne postaje IMI smještene u dvorištu Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada. Mjerna postaja ne zadovoljava uvjete pozadinske mjerne postaje, no smještena je na južnim obroncima Medvednice i udaljena od direktnog utjecaja centra grada. Podaci uključuju dnevne vrijednosti koncentracija ULČ, frakcija PM_{10} i $PM_{2.5}$ te u njima sadržanih mangana, olova i kadmija. Dnevne vrijednosti koncentracija ULČ određivane su u razdoblju od 1985. do 2003. godine a frakcija PM_{10} i $PM_{2.5}$ u razdoblju od 2000. do 2002. godine. Uzorci ULČ sakupljani su na membranske filtre Millipore promjera 100 mm prosisavanjem 250 m^3 zraka, a uzorci frakcija PM_{10} i $PM_{2.5}$ na filtre od kvarcnih vlakana Whatman QMA promjera 47 mm prosisavanjem 50 m^3 zraka. Atomskom apsorpcijskom spektroskopijom (AAS) određivane su koncentracije metala iz sakupljenih uzoraka.
Za procjenu doprinosa daljinskog transporta korištene su EMEP[1]-ove dvodimenzionalne putanje česti zraka proračunate za meteorološku postaju Puntijarka za svaki dan kroz razdoblje od 1985. do 2003. godine. Meteorološka postaja Puntijarka smještena je blizu vrha Medvednice, na nadmorskoj visini od 988 m. Korištene putanje proračunavane su 96 sati unatrag s vremenskim korakom od 6 sati. Područje oko krajnje točke (Puntijarka) podijeljeno je po stranama svijeta u osam sektora. Uvjet za pridruživanje putanje određenom sektoru jest da se čest zraka minimalno 50% vremena nalazila unutar danog sektoru.

REZULTATI I RASPRAVA

Iz podataka o putanja česti zraka za područje grada Zagreba očito je da česti zraka najčešće dolaze iz sjeverozapadnog, a najrjeđe iz jugoistočnog smjera, što je prikazano slikom 1. S obzirom na dobivenu razdiobu, nužno je procijeniti ukupno opterećenje onečišćenjem u ovisnosti o smjeru dolaska česti zraka. Opterećenje za pojedini smjer određuje se mno-

[1] EMEP – Co-operative programme for monitoring and evaluation of the long-range transmissions of air pollutants in Europe. www.emep.int

ženjem relativne čestine dolaska česti zraka s omjerom srednje vrijednosti koncentracija iz zadanog smjera i srednje vrijednosti cjelokupnog niza podataka. Na slici 2 prikazane su razdiobe koncentracija pojedine frakcije lebdećih čestica u ovisnosti o smjeru dolaska česti zraka i odgovarajuće ukupno opterećenje onečišćenjem.



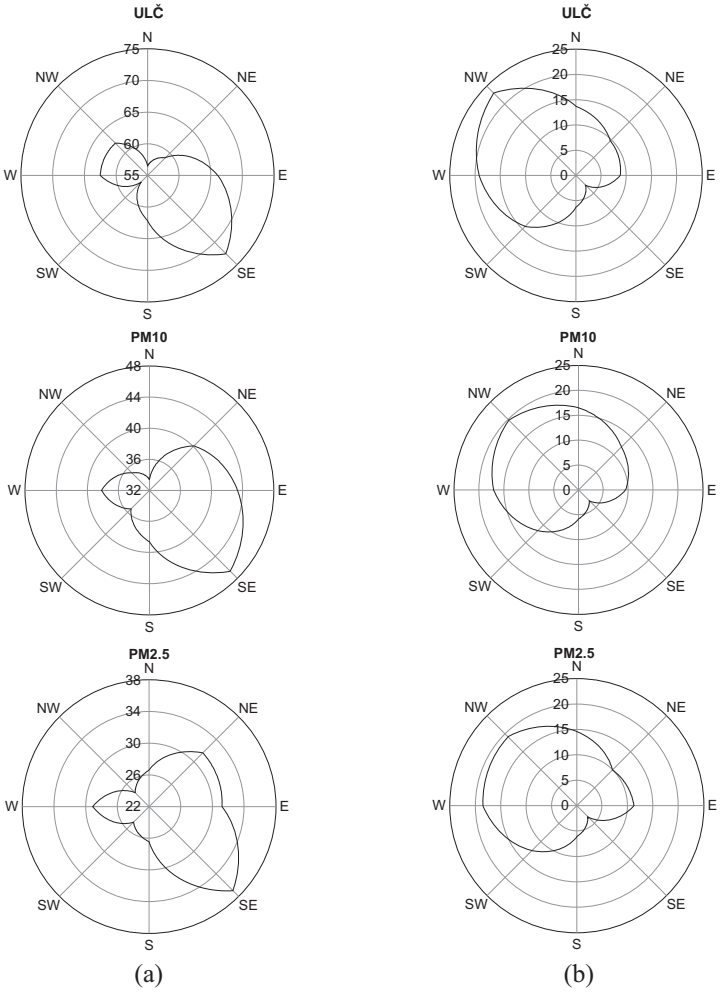
Slika 1. Razdioba čestina putanja česti zraka na izobarnoj plohi od 925 hPa prema smjerovima za mjernu postaju Puntijarka u razdoblju od 1985. do 2004. godine.

Usprkos određenim najvišim koncentracijama onečišćenja tijekom strujanja iz smjera jugoistoka, najviše opterećenje onečišćenjem za sve tri frakcije čestica zabilježeno je iz smjera sjeverozapada. Dobiveni rezultati opravdavaju smještaj industrijske zone jugoistočno od centra grada. Najviše opterećenje onečišćenjem iz smjera sjeverozapada zabilježeno je za sve istraživane metale bez obzira na veličinu čestica. Navedeni rezultati nisu prikazani u ovom radu.

Slike 3, 4 i 5 prikazuju razdiobu koncentracija mangana, olova i kadmija sadržanih u ULČ te frakcijama PM_{10} i $PM_{2.5}$ u ovisnosti o smjeru dolaska česti zraka.

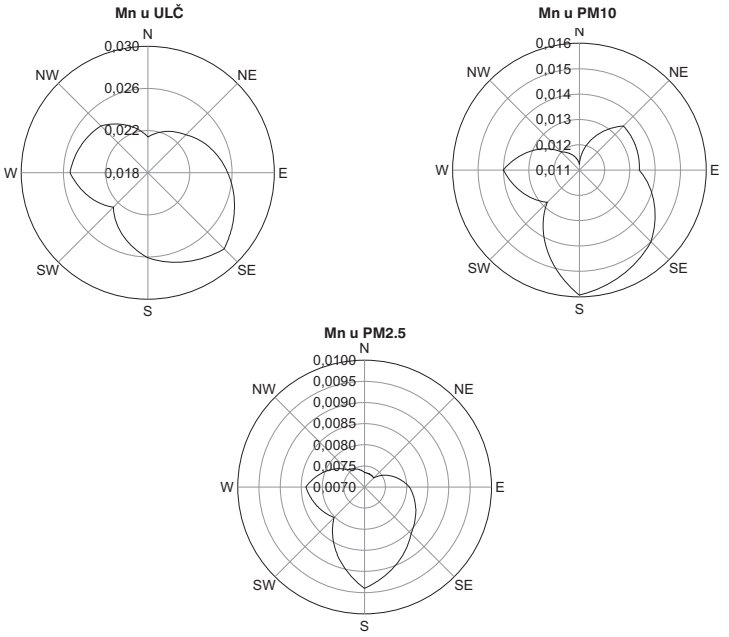
Razdiobe koncentracija lebdećih čestica bez obzira na veličinu čestica ukazuju na dominantne lokalne izvore onečišćenja lebdećim česticama na području grada. To su industrijska zona i centar grada smješteni jugoistočno, odnosno južno s obzirom na mjernu postaju. Povišene koncentracije tijekom strujanja iz smjera sjeveroistoka zabilježene su samo za koncentracije najsitnijih čestica ($PM_{2.5}$) što ukazuje na mogući značajan doprinos daljinskog transporta iz navedenog smjera.

Koncentracije metala sadržanih u pojedinim frakcijama lebdećih čestica ne razdjeljuju se na isti način kao koncentracije frakcija lebdećih čestica. Najviše koncentracije mangana sadržanog u ukupnim lebdećim česticama očekuju se tijekom strujanja iz smjera jugoistoka gdje je smještena industrijska zona. Najviše koncentracije mangana sadržanog u frakcijama sitnih frakcija možemo očekivati tijekom strujanja iz smjera juga gdje je smješten centar grada.

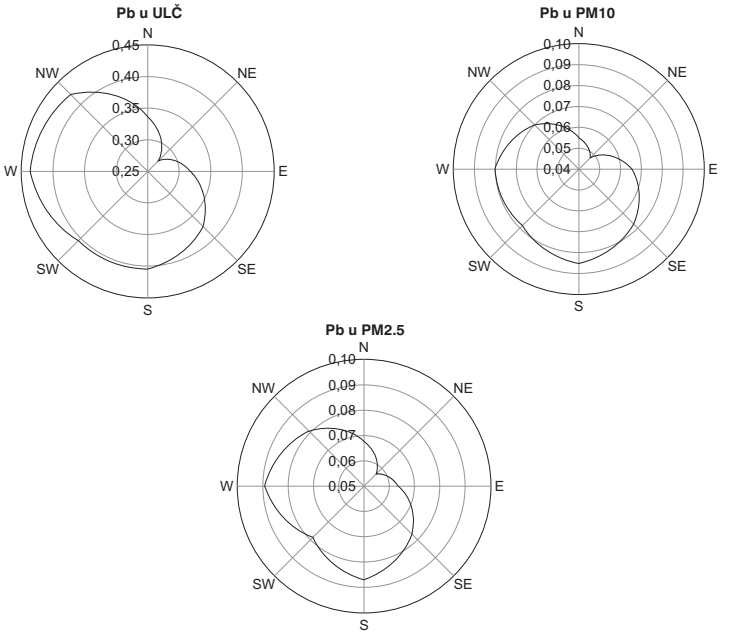


(a) (b)

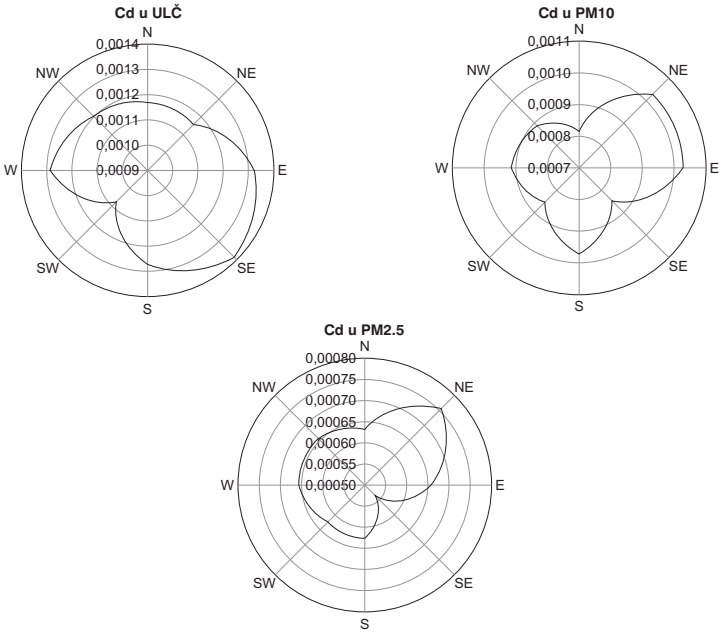
Slika 2. Razdioba koncentracija ULČ, PM_{10} i $PM_{2.5}$ po smjerovima dolaska česti zraka (**a**) i opterećenje onečišćenjem po smjerovima (**b**). Koncentracije su određene na mjernoj postaji IMI i izražene u $\mu g/m^3$ a opterećenja u %.



Slika 3. Razdioba koncentracija mangana sadržanog u ULČ, PM_{10} i $PM_{2.5}$ po smjerovima dolaska česti zraka. Koncentracije su određene na mjernoj postaji IMI i izražene u $\mu g/m^3$.



Slika 4. Razdioba koncentracija olova sadržanog u ULČ, PM_{10} i $PM_{2.5}$ po smjerovima dolaska česti zraka. Koncentracije su određene na mjernoj postaji IMI i izražene u $\mu g/m^3$.



Slika 5. Razdioba koncentracija kadmija sadržanog u ULČ, PM_{10} i $PM_{2.5}$ po smjerovima dolaska česti zraka. Koncentracije su određene na mjernoj postaji IMI i izražene u $\mu g/m^3$.

Najviše koncentracije olova zabilježene su tijekom strujanja iz južnih i zapadnih smjerova. Centar grada je vjerojatno osnovni izvor olova zbog visoke gustoće prometa. Visoke koncentracije olova iz smjera zapada ukazuju na mogući značajan utjecaju daljinskog transporta olova iz smjera sjeverne Italije. Potvrda takvog razmišljanja moguće je naći u EMEP-ovoj karti prostorne razdiobe emisije olova za područje Europe za 2000. godinu.
Najviše koncentracije kadmija sadržanog u ULČ zabilježene su tijekom strujanja iz smjera jugoistoka što ukazuje na industrijsku zonu kao osnovni izvor onečišćenja kadmijem.
Najviše koncentracije kadmija sadržanog u frakcijama sitnih čestica zabilježene su tijekom strujanja iz istočnog i sjeveroistočnog smjera. Zanimljivo je da su najniže koncentracije kadmija u navedenim frakcijama zabilježene iz jugoistočnog smjera gdje se nalazi industrijska zona.
Rezultati ukazuju na značajan doprinos daljinskog transporta onečišćenju kadmijem sadržanog u frakcijama sitnih čestica iz udaljenih izvora. EMEP-ove karte prostorne razdiobe emisije kadmija ukazuju na područje Poljske sa zabilježenim najvišim vrijednostima emisije kadmija za područje Europe.

ZAKLJUČAK

Rezultati istraživanja ukazuju na različite doprinose onečišćenju iz pojedinog smjera strujanja u ovisnosti o veličini čestica u kojima su sadržani teški metali. Razlog vjerojatno leži u različitim izvorima onečišćenja pojedinog metala kao i o duljini boravka sitnih čestica u atmosferi.

Industrijska zona i centar grada osnovni su lokalni izvori onečišćenja zraka za područje grada Zagreba. Razdioba koncentracija pojedinih metala sadržanih u frakcijama sitnih čestica ukazuju na značajan doprinos daljinskog transporta ukupnom onečišćenju zraka. Najviše razine olova zabilježene tijekom strujanja iz južnog i zapadnog smjera što ukazuje na područje Italije kao mogući daljinski izvor olova. Najviše koncentracije kadmija tijekom strujanja iz istočnog i sjeveroistočnog smjera ukazuju na prostor Poljske kao mogući daljinski izvor kadmija.

Za sveobuhvatnu ocjenu doprinosa daljinskog transporta ukupnom onečišćenju zraka na području grada Zagreba nužno je u istraživanje uključiti i druge onečiščujuće tvari sadržane u lebdećim česticama poput ostalih teški metala i kiselih komponenata (sulfati, nitrati i kloridi).

Također je potrebno uspostaviti pozadinsku mjernu postaju udaljenu od direktnog utjecaja lokalnih izvora onečišćenja u gradu Zagrebu.

LITERATURA

Pacyna J. Sources, particle size distribution and transport. In: Kouimtzis T, Samara C, eds. *Handbook of Environmental Chemistry, Airborne Particulate Matter*. Berlin, Heidelberg: Springer 1995.

Chellam S, Kulkarni P, Fraser MP. Emissions of organic compounds and trace metals in fine particulate matter from motor vehicles: a tunnel study in Houston, Texas. JAir Waste ManagAssoc. 2005;55(1):66-72.

Đorđević D, Mihajlidi-Zelić A, Relić D. Differentiation of the contribution of local resuspension from that of regional and remote sources on trace elements content in the atmospheric aerosol in the Mediterranean area. Atmospheric Environment. 2005 Nov;39(34):6271-6281.

Al-Momani IF, Gullu G, Eler U, Ortel E, Sirin G, Tuncel G. Long range transport of pollutants from Europe to the Eastern Mediterranean. Fresenius Environmental Bulletin. 1999 May-Jun;8(5-6):249-256.

Ansmann A, Bosenberg J, Chaikovsky A, Comeron A, Eckhardt S, Eixmann R, et al. Long-range transport of Saharan dust to northern Europe: The 11-16 October 2001 outbreak observed with EARLINET - art. no. 4783. Journal of Geophysical Research-Atmospheres. 2003 Dec 24;108(D24):4783.

Bajić A, Vidič S. Primjena metode analize trajektorija za potrebe praćenja stanja okoliša. Zaštita zraka ‘97; 1997: Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka; 1997. p. 415-422.

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.

Šega, K.[1] i Bešlić, I.[1]

MASENE KONCENTRACIJE FRAKCIJE LEBDEĆIH ČESTICA PM1 U ATMOSFERI GRADA ZAGREBA

Sažetak: *Provedena su prva mjerenja koncentracija frakcije lebdećih čestica PM1 na dva mjerna mjesta u Zagrebu. Uzorci čestica su sakupljani uređajima za sakupljanje uzoraka iz malih volumena zraka (LVS3 odnosno SEQ47/50) uz uporabu pripadajućih mlaznica za separaciju PM1 frakcije. Koncentracije na oba mjerna mjesta prate isti hod sugerirajući postojanje jedinstvenog oblaka aerosola nad gradom. Maseni udjeli PM1 u PM2.5 frakciji su iznosili 85% odnosno 75% ukazujući na različit doprinos krupnijih čestica s obzirom na lokaciju mjernog mjesta. Mjerenja je potrebno nastaviti kroz duže razdoblje te ujedno provoditi analizu sadržaja čestica s obzirom na kisele komponente, elementni i organski ugljik, sadržaj metala i policikličkih aromatskih ugljikovodika.*

Ključne riječi: *aerodinamički promjer, LVS3 uzorkivač, SEQ47/50 uzorkivač*

MASS CONCENTRATIONS OF PM1 PARTICLE FRACTION IN ZAGREB ATMOSPHERE

Abstract: *Preliminary PM1 aerosol fraction concentrations investigation were performed at two sampling sites in Zagreb. Samples were collected by means of small volume samplers (LVS3 and SEQ47/50) supplied with nozzles for PM1 sampling. Daily averages of PM1 concentrations follow the same pattern at both sampling sites thus suggesting the uniform aerosol system over the city. Proportions of PM1 in PM2.5 aerosol fraction at the sampling sites were 85% and 75% respectively showing different contribution of coarser particles regarding to the sampling site location. Investigation should be continued over longer period and the particle content regarding acid components, elemental and organic carbon, metals and polycyclic aromatic hydrocarbons should be investigated.*

Keywords: *aerodinamic diameter, LVS3 sampler, SEQ47/50 sampler*

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

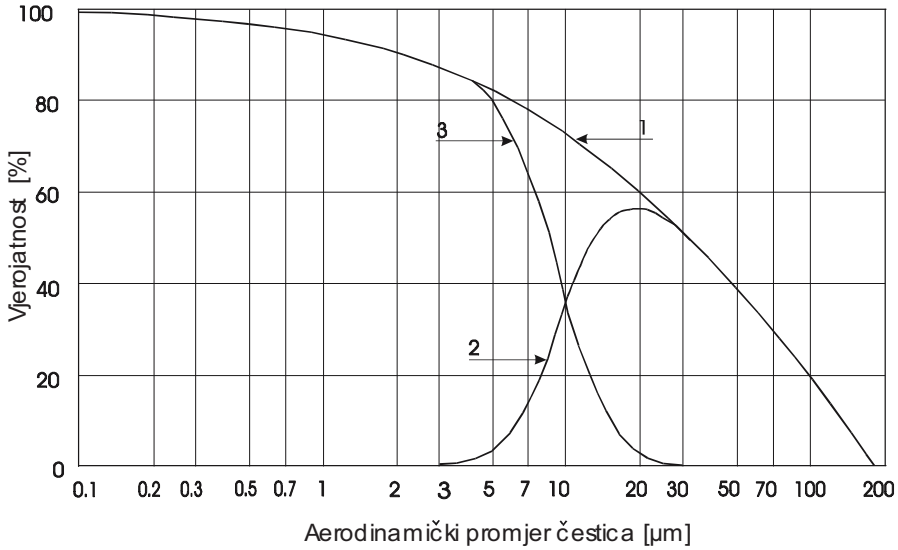
UVOD

Veličinu lebdeće čestice nužno je poznavati s obzirom na to da ona uvjetuje način njezinog gibanja, vrijeme njenog trajanja u lebdećem stanju te njezinu interakciju s okolinom (plinovima, drugim česticama, susjednim površinama). Individualne krute čestice, kao i agregati, aglomerati i flokulati krutih/tekućih čestica se oblikom značajno razlikuju od kugle, te je definiranje njihove veličine vrlo složen problem kojeg rješavamo dogovorom ovisno o problemu ili svojstvu koje izučavamo. Ista čestica mjerena različitim metodama poprima različite vrijednosti promjera, te je stoga važno uvijek naznačiti koja je metoda uporabljena.

Jedna od mjera veličine čestica je aerodinamički promjer čestica tj. promjer zamišljene kugle, jedinične gustoće, koja ima jednaku brzinu taloženja kao i promatrana realna čestica. S obzirom na to da su prodor, odvajanje i deponiranje čestica u dišnom sustavu ovisni o ovom promjeru, njega najviše koristimo u izučavanju onečišćenja zraka, te mjerne uređaje najčešće projektiramo prema tom parametru.

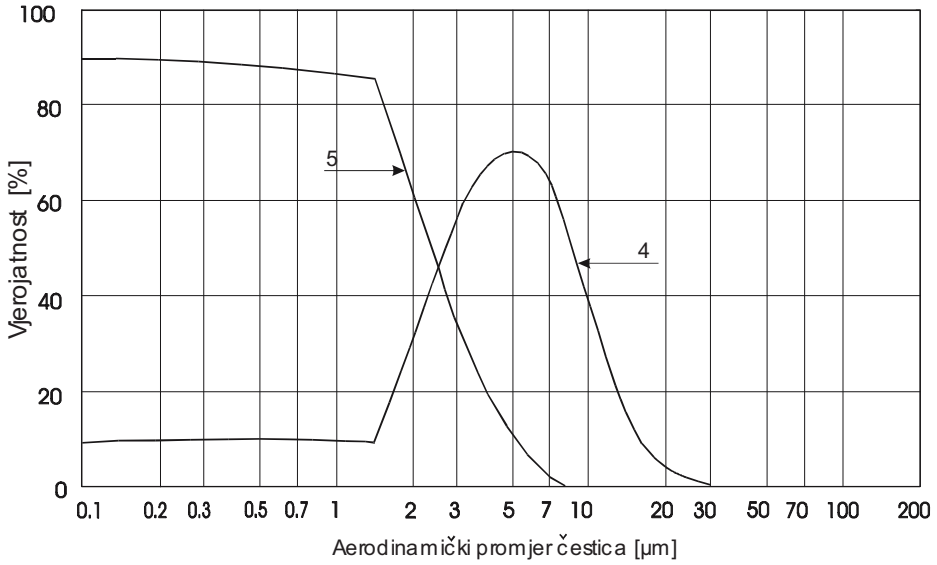
Dosadašnja mjerenja su pokazala da se depozicija čestica u respiratornom traktu može prikazati kao funkcija aerodinamičkog promjera čestica. Ti su rezultati razlog odustajanja od određivanja koncentracije ukupnih lebdećih čestica kao relevantnog podatka za ocjenu zdravstvenih učinaka te se prešlo na mjerenje koncentracija pojedinih frakcija po veličini.

U respiratornom traktu promatramo odvojena područja koja se međusobno razlikuju prema načinu eliminiranja, kao i vremenu zadržavanja čestica na mjestu deponiranja. Zrak se pročišćuje ulazeći u organizam prolaženjem kroz ulazni dio respiratornog trakta. Krupne čestice se impaktiraju na nosnim dlačicama ili talože na sluzokoži nosa, ždrijela i grla nakon čega se mehanički otklanjaju kihanjem, brisanjem nosa ili gutanjem. Manje čestice prodiru dublje u respiratorni trakt, u torakalnu regiju.



Slika 1. Vjerojatnost udisanja lebdećih čestica s obzirom na njihovu veličinu (1), te vjerojatnost deponiranja u ekstratorakalnoj (2) i torakalnoj regiji (3)

Tijekom vremena razvijeni su i korišteni različiti kriteriji bazirani na eksperimentalno dobivenim krivuljama penetracije čestica u pojedine dijelove dišnog sustava, ovisno o načinu udisanja. Danas koristimo kriterije propisane međunarodnim standardom (HRN ISO 7708:1998). Na Slici 1. su krivuljom *(1)* prikazane vjerojatnosti ulaska lebdećih čestica u dišni sustav s obzirom na njihovu veličinu. Dio čestica opisan krivuljom *(2)* deponira se u nosu i ždrijelu, dok preostali dio čestica *(3)*, prodire u torakalnu regiju. Na osnovi tih rezultata definirana je torakalna frakcija (PM10) za koju se propisuju granične vrijednosti koncentracija lebdećih čestica koje se odnose na odraslu zdravu populaciju. Slika 2. prikazuje deponiranje lebdećih čestica u traheo-bronhijalnom *(4)* i prodiranje čestica u alveolarno *(5)* područje. Na osnovi krivulje *(5)* definira se alveolarna respirabilna frakcija čestica (PM2.5) za koju se propisuju granične vrijednosti koje se odnose na djecu, bolesne i starije osobe (populacija visokog rizika). Prema navedenim vrijednostima propisani su kriteriji koje moraju zadovoljavati sakupljači uzoraka (HRN EN 12341, 2006).



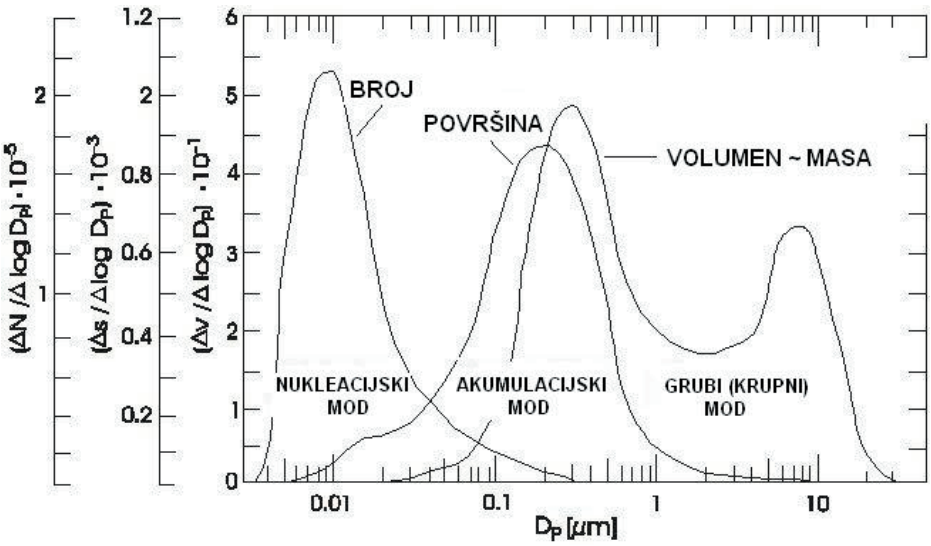
Slika 2. Depozicija lebdećih čestica u traheo-bronhijalno (4) i prodiranje u alveolarno područje dišnog sustava (5)

U prirodi najčešće nalazimo polidisperzne sustave, dok su monodisperzni aerosoli uglavnom umjetnog porijekla. Dok je svojstva i ponašanje monodisperznih aerosola zbog uniformnosti veličina, oblika i sastava čestica lako proračunavati i predvidjeti, polidisperzne sustave i njihova svojstva moguće je opisati samo statistički.

Polidisperzne aerosole i njihova svojstva opisujemo razdiobom čestica po veličini. Ovisno o promatranom parametru razdiobe istog aerosola (broj, promjer, površina, masa-volumen) će biti pomaknute, te ujedno promijenjenog oblika. Koncentracije atmosferskih lebdećih čestica u nekoj točki su fizikalni rezultat jednadžbe očuvanja mase onečišćujuće tvari (čestica) u kojoj uvažavamo procese nastanka, prijenosa, tran-

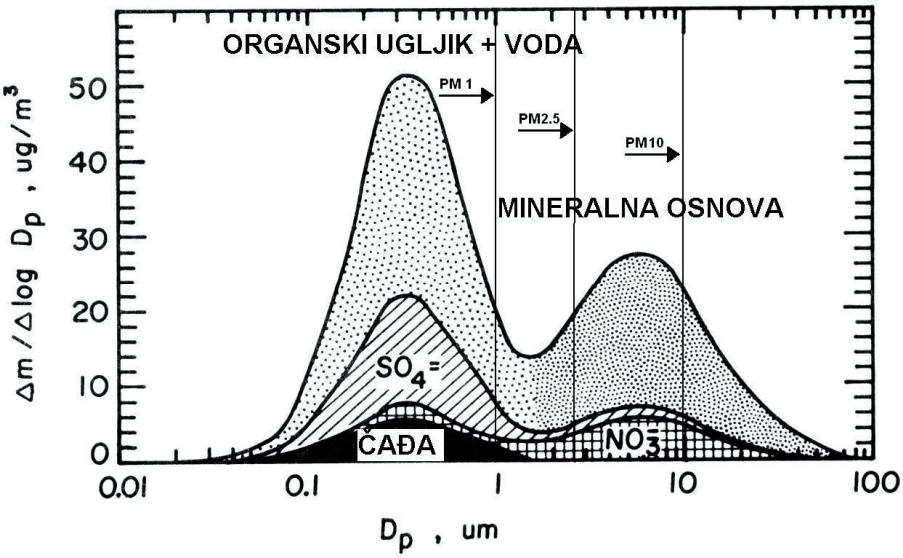
sformacije i taloženja čestica. Ti procesi prostorno i vremenski ovise o rasporedu izvora onečišćenja, oblika terena, promjenjivosti stanja atmosfere i sl. Ovi utjecaji objašnjavaju velike varijacije u sastavu i koncentraciji atmosferskih čestica na različitim lokacijama. Prema veličini lebdeće čestice grubo dijelimo u 3 kategorije: nukleacijski mod čestica promjera od 0,01 μm do 0,04 μm; akumulacijski mod čestica promjera od 0,1 μm do 1 μm; krupni mod čestica promjera od 5 μm do 50 μm (Whitby, 1973). Maksimum razdiobe brojnosti pridružen je nukleacijskom modu, maksimum razdiobe volumena ili mase krupnom modu, dok je maksimum razdiobe površinske prekrivenosti pridružen akumulacijskom modu koji je i najstabilniji, sve-prisutan, a sastoji se od čestica s najduljim životnim vijekom (Slika 3.).

Na Slici 4. prikazana je tipična razdioba kao i tipičan sastav atmosferskog aerosola (Junge 1963). Prvi mod predstavljaju sitne čestice, najčešće crno-smeđe boje. U kemijskom sastavu prevladavaju elementni ugljik, ugljikovodici, voda, te djelomice sulfati i nitrati. Drugi mod predstavljaju veće čestice, sive do sivo-žute boje u sastavu kojih prevladavaju silicij, aluminij, kalcij, djelomice sulfati i nitrati itd. Kvantitativni omjer ovih modova ovisi o sredini u kojoj se mjerenja provode. U gradskoj i industrijskoj okolini prevladavat će sitni mod, dok će šumama, poljima i pustinjama prevladavati krupni mod čestica.



Slika 3. Razdiobe veličina lebdećih čestica prema brojnosti, površini i volumenu. D_p je aerodinamički promjer čestice.

Shodno navedenom vidimo da definicija frakcije lebdećih čestica PM1 koja se sastoji od nukleacijskog i akumulacijskog moda čestica nije bazirana na fiziološkim i anatomskim značajkama dišnog sustava čovjeka, već prvenstveno na želji za zasebnim sakupljanjem i analiziranjem sadržaja čestica tih veličina bez "balasta" krupnog moda čestica koji je većinom mineralne osnove i pretežito lokalnog porijekla.



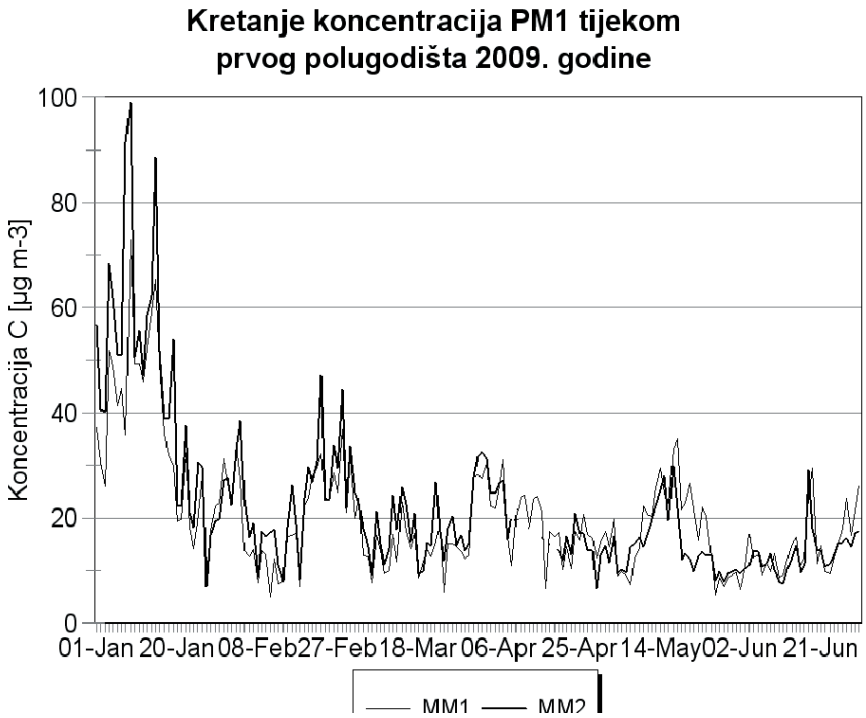
Slika 4. Sastav atmosferskih čestica s obzirom na njihovu veličinu

METODE

Sakupljanje 24-satnih uzoraka frakcije lebdećih čestica PM1 započelo je u siječnju 2009. godine na dva mjerna mjesta u Zagrebu, MM1 u sjevernom pretežno rezidencijalnom dijelu (Ksaverska cesta) te MM2 u strogom centru grada (Đorđićeva ulica). Korišteni su uređaji za sakupljanje uzoraka iz malih volumena zraka (LVS3 odnosno SEQ47/50) uz uporabu pripadajućih mlaznica za separaciju PM1 frakcije. Uzorci su sakupljani na filtre od kvarcnih vlakana promjera 47 mm uz protok zraka od 38 L min^{-1}. Mase uzoraka određivane su prema normi (HRN EN 14907, 2006) koja se odnosi na PM2.5 frakciju s obzirom na to da nije propisana norma za određivanje masenih koncentracija PM1 frakcije lebdećih čestica u zraku. Filtri su kondicionirani pri 20 °C i 45-55% RH te vagani u dva navrata prije (48 h + 24 h) i poslije uzorkovanja (48 h + 24 h). U ovom radu prikazani su rezultati dobiveni za prvo polugodište 2009. godine (1. siječnja -30. lipnja). Za određivanje odvaga korištena ja mikrovaga METTLER TOLEDO MX5 rezolucije 0,001 mg .

REZULTATI I DISKUSIJA

Shodno zahtjevima norme rezultati masenih koncentracija lebdećih čestica prikazani su uz uvjete koji su vladali pri sakupljanju i nisu korigirani s obzirom na temperaturu i tlak zraka. Izračunata proširena (k = 2) mjerna nesigurnost Uc pojedinog mjerenja kretala se unutar raspona od 2,005 μg m^{-3} do 3,228 μg m^{-3} za MM1, odnosno od 2,009 μg m^{-3} do 2,571 μg m^{-3} za MM2, dok su proširene mjerne nesigurnosti za srednje vrijednosti cijelog razdoblja mjerenja Up iznosile 0,279 μg m^{-3} za MM1, odnosno 0,549 μg m^{-3} za MM2. Kretanje dnevnih koncentracija tijekom prvog polugodišta 2009. godine PM1 na oba mjerna mjesta prikazano je na Slici 5.



Slika 5. Kretanje dnevnih koncentracija PM1 na oba mjerna mjesta tijekom prvog polugodišta 2009. godine

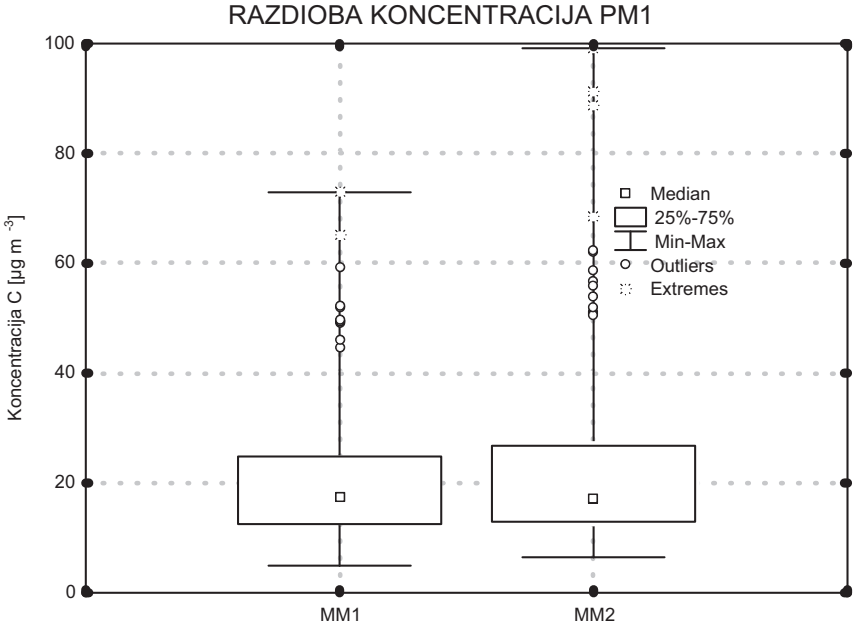
Iz slike je vidljivo da koncentracije na oba mjerna mjesta prate isti hod sugerirajući postojanje jedinstvenog oblaka aerosola nad gradom. Također je vidljiva sezonska ovisnost koncentracija s povišenim vrijednostima tijekom hladnog razdoblja. Osnovni statistički pokazatelji izmjerenog skupa podataka prikazani su u Tablici 1.

Tablica 1. Broj uzoraka i vrijednosti koncentracija [µg m^{-3}] osnovnih statističkih parametara izračunatih za oba mjerna mjesta

	MM1	MM2
N	180	168
C_{sred}	20,4	22,5
S_{dev}	11,6	15,9
Med	17,3	17,2
Min	4,9	6,5
Max	72,9	99,2

N-broj uzoraka; C_{sred} -srednja vrijednost koncentracije; S_{dev} – standardna devijacija
Med – medijan koncentracija; Min- najniža koncentracija; Max – najviša koncentracija

Razdiobe koncentracija tijekom prvog polugodišta prikazane su na slici 6. Iako bi se iz podataka prikazanih u Tablici 1. dalo zaključiti da su razdiobe slične, one se značajno razlikuju. Vrijednosti koncentracija izmjerenih na MM1 prilagođavaju se log-normalnoj razdiobi (što je za očekivati), dok je razdioba koncentracija izmjerenih na MM2 uža pri sredini i razvučenija pri rubovima.



Slika 6. Razdiobe koncentracija PM1 na mjernim mjestima MM1 i MM2 tijekom prvog polugodišta 2009. godine

Maseni udjel frakcije čestica PM1 u frakciji PM2.5 iznosio je (85,8±14,7)%za MM1, odnosno (75,0±10,0)% za MM2. Razlika u udjelu između mjernih mjesta je očita i ukazuje na to da na mjernom mjestu u centru grada postoji veći doprinos krupne frakcije čestica u PM2.5 u odnosu na sjeverni rezidencijalni dio grada, te da su moguće značajne razlike u sastavu čestica s obzirom na lokaciju mjernog mjesta. Na oba mjerna mjesta u pojedine dane taj doprinos potpuno iščezava, češće u sjevernom dijelu grada, i tada su koncentracije frakcija PM1 i PM2.5 približno jednake.

ZAKLJUČCI

Kretanje dnevnih koncentracija PM1 na oba mjerna mjesta pokazuje isti hod kao i postojanje sezonskih razlika u razinama koncentracija.

Udjeli frakcije PM1 u frakciji PM2.5 se razlikuju ukazujući na to da na mjernom mjestu u centru grada postoji veći doprinos krupne frakcije čestica u PM2.5 u odnosu na sjeverni rezidencijalni dio grada, te da su moguće značajne razlike u sastavu čestica s obzirom na lokaciju mjernog mjesta.

Da bi se postigli značajniji zaključci ova početna mjerenja treba nastaviti kroz duže razdoblje te ih upotpuniti određivanjem sadržaja čestica u frakciji PM1, prvenstveno kiselih komponenata, elementalnog i organskog ugljika, metala i policikličkih aromatskih ugljikovodika.

LITERATURA

HRN EN 12341:2006 Određivanje PM10 frakcije po veličini lebdećih čestica -- Referentna metoda i terensko ispitivanje u svrhu dokazivanja jednakovaljanosti mjernih metoda (EN 12341:1998)

HRN EN 14907:2006 Standardna gravimetrijska metoda za određivanje PM2,5 masene frakcije lebdećih čestica (EN 14907:2005)

HRN ISO 7708:1998 Definicije frakcija čestica po veličini za uzorkovanje radi ocjene utjecaja na zdravlje (ISO 7708:1995)

Junge Ch E. 1963, Air Chemistry and Radioactivity. Academic Press, New York

Whitby KT. On the multimodal nature of atmospheric aerosol size distributions. Particle Technology Lab. Publicatio, University of Minnesota, Minneapolis 1973;218.

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.

CAPPA

Alebić-Juretić, A[1].

KONCENTRACIJE OZONA NA PODRUČJU RIJEČKOG ZALJEVA

Sažetak: *Kontinuirano mjerenje ozona na području Riječkog zaljeva započelo je tek 1999. godine u Rijeci da bi se 2003. godine proširilo na još 5 postaja. U radu su prikazani rezultati mjerenja ozona na četiri postaje: u urbanoj Rijeci (Postaja 1), u turističkoj Opatiji (Postaja 2), industrijskoj zoni u Urinju, uz pogone INA rafinerije (Postaja 3) i u prigradskom naselju Krasica (Postaja 4) iznad industrijske zone u Kostreni. Na svim postajama uočljiv je trend pada koncentracija ozona, najmanje izražen u Rijeci, a najviše na Krasici. Dnevni profil satnih koncentracija ozona u Opatiji i Krasici pokazuje sekundarni maksimum u kasnim jutarnjim satima, što je posljedica lokalnog strujanja zraka morekopno. Sekundarni maksimum vidljiv je i u profilu mjesečnih koncentracija tijekom ožujka i/ili travnja, što je posljedica daljinskog transporta. Koncentracijske ruže ozona u Urinju (Postaja 3) i na Krasici (Postaja 4) poklapaju se s dominantnim smjerom vjetra na tim lokacijama, dok u Rijeci i Opatiji to nije slučaj. U promatranom razdoblju AOT_{40} vrijednosti kreću se u rasponu od nekoliko tisuća do 93.000 $\mu g*h\ m^{-3}$ u 2005. godini.*

Ključne riječi: *onečišćenje zraka, ozon, trend, koncentracijske ruže, AOT_{40}*

OZONE LEVELS IN THE RIJEKA BAY AREA

Abstract: *The continuous ozone monitoring in the Rijeka bay started only in 1999 in the city centre (Institute building) and was extended to five more sampling sites in 2003. The first evaluation of ozone at four selected sampling sites is given: urban Site 1, resort Site 2, industrial ("fence line") Site 3 and suburban Site 4 (above the eastern industrial zone). The lowest ozone level was found at Site 1, while the highest was obtained at the suburban Site 4, as expected. All sites exhibit decline in ozone concentrations, the most pronounced at suburban Site 4, while almost constant at resort site 2. The concentration roses for Site 3 and 4 agree with the prevailing wind directions, pointing to the coastal line, where the major pollution sources are located. In spite of dominant wind direction from N-NW sector, the dominant sector in concentration rose is SW at Site 1, while there is no distinct direction in the concentration rose at resort Site 2. Due to different meteorological conditions, the AOT_{40} values differ considerably, e.g. several thousands or up to 93.000 $\mu g*h/m^3$.*

Keywords: *air pollution, ozone, trends, concentration roses, AOT_{40}*

[1] Nastavni Zavod za javno zdravstvo, Rijeka, HRVATSKA

UVOD

Troposferski ozon posljedica je dva procesa: prirodnog i antropogenog, gdje nastaje kao sekundarni polutant u fotokemijskoj reakciji dušičnih oksida (NOx) i reaktivnih ugljikovodika pri povišenoj temperaturi i insolaciji. Stoga se više koncentracije ozona javljaju ljeti. Koncentracije ozona ovise o više faktora: o lokalnoj fotokemijskoj produkciji, o horizontalnom transportu na regionalnoj i sinoptičkoj razini, o vertikalnom transportu iz stratosfere te o njegovoj razgradnji na površinama i/ili u fotokemijskim reakcijama s NOx (Scuepbach et al, 1999) Izlaganje povišenim koncentracijama ozona može biti uzrokom pojačanoj hospitalizaciji zbog respiratornih bolesti: upale pluća, kroničnim obstruktinim respiratornim bolestima, astmi te alergijskom rinitisu (Ebi i Mc Gregor, 2008).
Zanimljivo da je ozon prvi polutant koncentracija kojeg se sustavno pratila od sredine šezdesetih godina 19. st. u Parizu (Anfossi i Sandroni, 1997), ali i u Zagrebu krajem 19. st. (Lisac i Grubisic, 1991), no iz posve drugog razloga. Tada se ozon smatrao indeksom zdravog zraka, budući da je visoka koncentracija ozona nosila malen rizik za epidemiju zaraznih bolesti (što je u osnovi točno, zbog dezinfekcijskih svojstava). Moderna mjerenja ozona na području Hrvatske započeo je Institut "Ruđer Bošković" 1975. godine, u početku samo tijekom ljeta.
Iako je mjerenje onečišćenja zraka na području Riječkog zaljeva započelo sredinom sedamdesetih, s prvim sustavnim mjerenjima ozona krenulo se tek 1999. godine s jednom postajom u cenru Rijeke, dok se 2003. god. ta mreža proširila na 5 dodatnih stanica, a danas ih ima deset. U ovom radu prikazani su rezultati mjerenja ozona na 4 postaje: urbanoj Rijeci (Postaja 1), turističkoj Opatiji (Postaja 2), industrijskom Urinju (Postaja 3) i prigradskoj Krasici (Postaja 4).

MATERIJALI I METODE

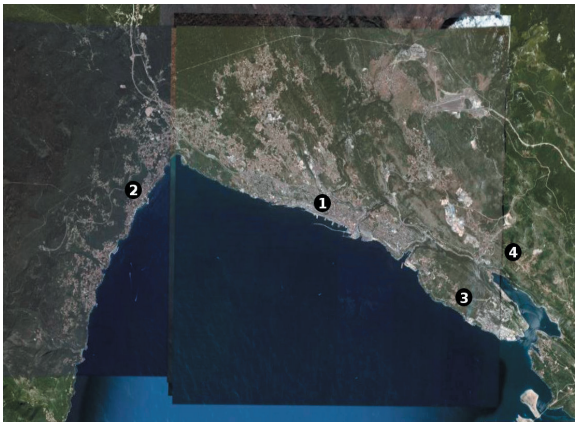
Lokacije mjernih postaja prikazane su na Slici 1:

Postaja 1 (Rijeka): Zgrada zavoda u širem centru grada, N 45^o 19' 54'' E14^o 25' 20'',20 m n/m

Postaja 2 (Opatija): turističko mjesto, 15 km zapadno od Rijeke, N 45^o 20' 12'' E 14^o 18' 24'', 40 m n/m

Postaja 3 (Urinj) : industrijska zona, 12 km istočno od Rijeka, N 45^o 12' 19'' E 14^o 31' 42'', 88 m n/m

Postaja 4 (Krasica): prigradsko naselje,15 km istočno od Rijeke, iznad industrijske zone, N 45^o 18' 30'' E 14^o 33' 06'' 186 m n/m

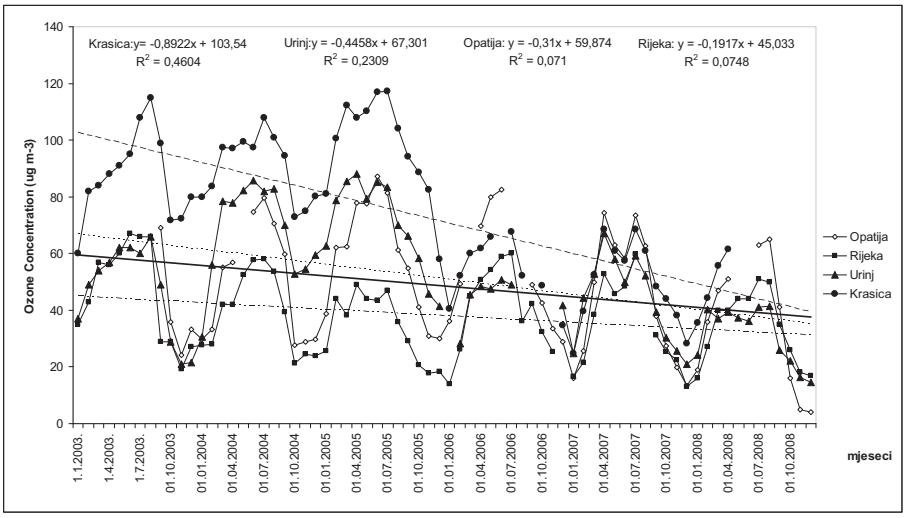


Slika 1: Lokacija mjernih postaja

Za praćenje koncentracija ozona na postajama 1 i 2 korišteni su analizatori API 200 (San Diego, USA) koji se baziraju na mjerenju apsorpcije UV zraka. Na postajama 3 i 4 koncentracije ozona pratile su se DOAS sistemom (AR500, Opsis, Švedska). Sve su postaje povezane telefonskom linijom na centralno računalo u Zavodu. Modularrni programski paket EnviMan (Opsis, Švedska) korišten je za prikupljanje i obradu podataka.

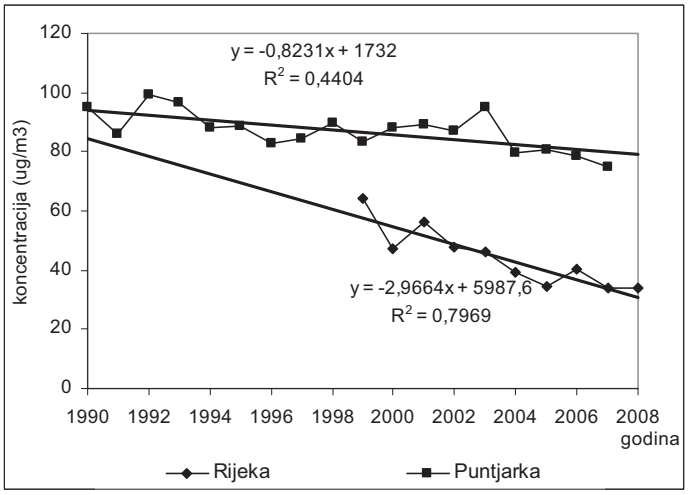
REZULATATI I RASPRAVA

Najviše koncentracije ozona dobivene su u prigradskoj postaji 4 (Krasica). Razlog tome je sama lokacija mjesta na povišenoj koti (186 m n/m), iznad noćnog sloja miješanja zraka, gdje se stvara rezervoar ozona. Prema očekivanju, najniža koncentracija ozona dobivena je u gradu (Postaja 1), gdje emisije polutanata iz industrije i prometa pridonose uklanjanju ozona.
Dnevni hod satnih koncentracija tipičan je za urbana područja na postajama 1 i 2, s jutarnjim i večernjim minimumom zbog povišenih koncentracija NOx iz prometa. Dnevni profil satnih koncentracija tijekom ljeta na lokacijama 2 i 4 pokazuje i sekundarni maksimum u kasnim jutarnjim satima, koji se pripisuje fotokemijskim procesima nedaleko izvora primarnih polutanata (Kovač i Cvitaš, 2007) i/ili strujanju more-kopno koje diže niže onečišćene slojeve zraka u visinu uzduž strmih padina, te na taj način pridonosi akumulaciji ozona na višim kotama (Sanz, 2004)
Sekundarni maksimum vidljiv je i na profilu mjesečnih koncentracija na postajama 1 i 4, a javlja se tijekom ožujka/travnja. Dok je ljetni maksimum (srpanj/kolovoz) posljedica produkcije ozona u onečišćenim područjima, porijeklo sekundarnih, proljetnih minimuma može biti dvojako: izmjena stratosfera/troposfera (Wang i sur., 2002), što je malo vjerovatno na malim nadmorskim visinama, i/ili daljinski transport ozona (Kim i sur., 2006) s juga. Ovaj drugi razlog je vjerojatniji budući da područje sjevernog Jadrana pod utjecajem zračnih masa koje zimi i u proljeće dolaze iz Afrike, donoseći saharski pijesak u vidu tzv. "žutih kiša" (Alebić-Juretić, 1994)



Slika 2: Kretanje srednjih mjesečnih koncentracija ozona u razdoblju 2003.-2008.

Srednje mjesečne koncentracije ozona na sve četiri postaje pokazuju trend pada u razdoblju 2003.-2008. (Slika 2). Isto vrijedi ako se razmotre prosječne godišnje koncentracije ozona tijekom svih 10 godina mjerenja u Rijeci (Slika 3). To je u skladu s rezultatima mjerenja ozona na Puntjarki kraj Zagreba, gdje se od 1990 konstantno bilježi pad ozona (Butković i sur, 2002). Kao je Puntjarka postaja na povišenoj koti (930 m/nm) i uglavnom van domašaja emisija iz Zagreba, trend pada ozona očito je regionalni fenomen. Trend pada koncentracija ozona je donekle iznenađujući jer se u pojedinim dijelovima Europe već uočava porast ozona u urbanim sredinama (ETC/ACC,2007).

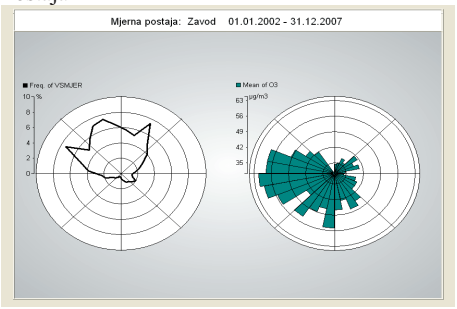


Slika 3: Trend srednjih godišnjih koncentracija ozona u Rijeci i Puntjarki

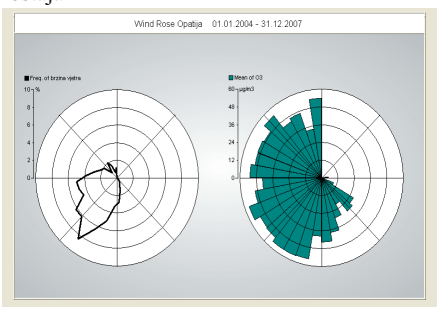
Koncentracijske ruže ozona slijede dominantni J-JI smjer vjetra na postajama 3 i 4 (Urinj i Kostrena), ukazujući na obalni pojas gdje su smješteni veliki onečišćivači. To nije slučaj s Opatijom, koja se nalazi u zavjetrini u odnosu na S-SI vjetrove, te nema izrazitog smjera donosa ozona. Uprkos dominantnom S-SZ vjetru u Rijeci, najviše koncentracije ozona dolaze iz JZ smjera. Općenito, povišene koncentracije ozona dolaze iz južnih smjerova, ukazujući kako na izvore prekursora ozona na obali, tako i na mogućnost daljinskog transpora i/ili recirkuliranja već onečišćenog zraka.

Već je u odsamdesetim godinama prošlog stoljeća utvrđen štetan utjecaj ozona na vegetaciju, u prvom redu žitarice. Manje je poznat utjecaj ozona na autohtono bilje određenog područja Europe. Za zaštitu bilja od štetnog utjecaja ozona donecsene su tzv. AOT_{40} vrijednosti (NN 133/05). U razdoblju 2003.-2007. ove se vrijednostio kreću se od 2000 μh m^{-3} u Rijeci do čak 93000 μh m^{-3} na Krasici. Petogodišnje prosječne vrijednosti AOT_{40} prelaze ciljnu vrijednost za zaštitu vegetacije od 18 000 μh m^{-3} u Opatiji (36 600 μh m^{-3}) i na Krasici (50 000 μh m^{-3}). Opatija je s druge strane poznata po svojoj bujnoj vegetaciji, koja barem naizgled ne izglada oštećena. Tome je mogući razlog zaštita lista mediretanske vegetacije voskom koji je štite od previsokih temperatura, insolacije i transpiracije, a možda i ozona. Prema podacima iz literature, izloženost epikutikulatnog voštanog sloja povišenim koncentracijama ozona (do 240 μg m^{-3}) izaziva izvjesnu morfološku promjenu (Barnes i sur, 1988), ili manji porast sadržaja alkana (Dixon i sur, 1997).

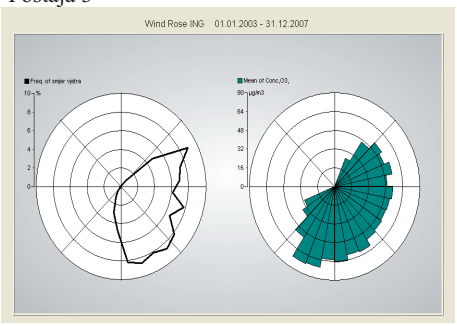
Postaja 1



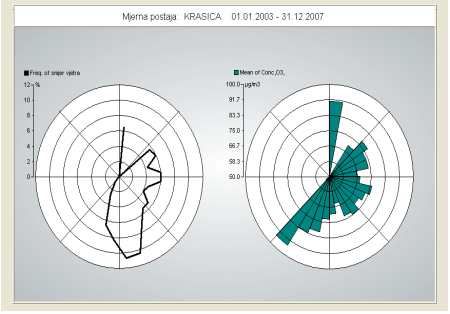
Postaja 2



Postaja 3



Postaja 4



Slika 4: Koncentracijske ruže ozona za četiri postaje

Iako se razina upozorenja od 180 μ m^{-3} rijetko dostiže, osim na Krasici, 8-satne pomične vrijednosti ozona prelaze graničnu vrijednost od 120 μ m^{-3} za više od 25 dana u godini, naročito u Opatiji i Krasici u razdoblju 2003.-2005. Na ovim je lokacijama ciljana vrijednost prijeđena i u trogodišnjim prosjecima (Tablica 1). Padom koncentracija ozona smanjuje se i broj takvih prekoračenja.

Tablica 1. Broj dana u godini kad 8-satni pomični prosjek prelazi GV od 120 μ m^{-3}

Lokacija	Opatija		Rijeka		Urinj		Krasica	
Godina	n>120	3-g sr.	n>120	3-g sr.	n>120	3-g sr.	n>120	3-g sr.
2003.			12		1		60	
2004.	18		1		8		89	
2005.	37		4	6	13	7	130	93
2006.	22	26	3	3	0	7	0	73
2007.	14	24	1	3	5	6	1	44
2008.	5	10	3	2	0	2	0	1

ZAKLJUČAK

Premda je u nekim dijelovima Europe opažen ponovni porast koncentracije ozona, rezultati mjerenja na području Riječkog zaljeva ukazuju na njegov daljnji pad. Kako se sličan trend pada opaža još od 1990. godine na Puntjarki, koja je najvećim dijelom van utjecaja emisija iz Zagreba, vjerojatno se radi o regionalnom fenomenu. Osim u Opatiji, koncen-

tracijske ruže ukazuju na lokalne izvore primarnih polutanata kao moguće izvore nastanka ozona, iako ni regionalni transport na ovom području nije zanemariv.
Petogodišnji prosjek AOT_{40} vrijednosti prelazi ciljanu vrijednost za zaštitu vegetacije nas u Opatiji i na Krasici. Opatija je poznata po svojoj bujnoj vegetaciji te je potrebno provjeriti relevantnost te spoznaje za takvo područje.
Onečišćenje ozonom najvećim dijelom ovise o meteorološkim uvjetima. Najveći broj dana kad je prijeđena ciljna vrijednost za zaštitu zdravlja ljudi od 120 μ m^{-3} opažena je 2005. godine, tijekom dugog vrućeg ljeta. Iznimka je Rijeka, gdje je taj maksimalni broj registriran tijekom vala vrućine u 2003. godine.
Prekoračenja ciljnih vrijednosti kako za vegetaciju tako i za ljudsko zdravlje zahtjeva daljnja ispitivanja.

LITERATURA

Alebić-Juretić A, 1994. Precipitation chemistry within Kvarner Bay area, Northern Adriatic (Croatia), 1984-1991, *Water, Air and Soil Pollution*, **78**, 343-357

Anfossi D, Sandroni S,1997. Ozone levels in Paris one century ago, *Atmospheric Environment*, **31**, 3481-3482

Barnes JD, Davison AW, Both TA,1988. Ozone accelerates structural degradation of epicutuicular wax on Norway spruce needles, *New Phytology*, 110, 309-318

Butković V, Cvitaš T, Džepina K, Kezele N, Klasinc L, 2002. Long-term ozone data analysis, *Croatica Chimica Acta,* 75, 927-933.

Dixon M, Le Thie OD, Garrec JP, 1997. An investigation into the effects of ozone and drought, applied singly and in combination, on the quantity and quality of the epicuticular wax of Norway spruce, *Plant Physiology and Biochemistry*, **35**, 447-454.

Ebi, KL, Mc Gregor G, 2008. Climate change, tropospheric ozone and particulate matter and health impacts, *Environmental Health Perspective*, doi: 10.1289/ehp.11463, at http://dx.doi.org/

ETC/ACC Technical paper 2007/1, Chapter 3.7. Ozone, p.38-53

Kim JH, Lee HJ, Lee SH, 2006. The characteristics of the tropospheric ozone seasonality observed from ozone soundings at Pohang, Korea, *Environmental Monitoring and Assessment*, **118**, 1-12

Kovač E, Cvitaš T, 2007. Boundary layer ozone in Osijek, eastern Croatia, *Geofizika (Zagreb)*, **24**, 117-122.

Lisac I, Grubišić V, 1991. An analysis of surface ozone data measured at the end of the 19th century in Zagreb, Yugoslavia, *Atmospheric Environment*, **25A**, 481-486.

Sanz M J, 2004. Tropospheric ozone in the Mediterranean Basin: Evidence of its effects, *EnviroNews Archives*, 10, Available on-line at: http://isebindia.com

Wang K-Y, Schellcross DE, Pyle JA, 2002. Seasonal variations and vertical movement of the tropopause in the UTLS region, *Annales Geophysicae*, **20**, 871-874

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.

CAPPA

Pehnec, G.[1], Vađić, V.[1], Klasinc, L.[2] i Šorgo, G.[2]

KONCENTRACIJE OZONA I VODIKOVOG PEROKSIDA U ZRAKU IZRAČUNATE POMOĆU KEMIJSKOG MODELA

Sažetak: *Volumni udjeli ozona i vodikovog peroksida izračunati su pomoću Master Mechanism (MM) modela, autora S. Madronicha (NCAR, Boulder, CO, USA). Master Mechanism je računalni program za atmosferski model jednodimenzionalne kutije ("box" model) koji iz inicijalnih količina atmosferskih plinova u zadanim, fiksnim ili promjenjivim fizikalnim uvjetima, omogućava promatranje daljnjeg tijeka reakcija na temelju izračunavanja odgovarajućih konstanata brzina reakcija. Konstante fotolize kemijskih reakcija izračunavaju se pomoću Tropospheric Ultraviolet Visible (TUV) programa istog autora. U ovom radu prikazano je kako promjene u volumnim udjelima NO_2, CO, benzena, toluena, ksilena i nekih hlapljivih ugljikovodika u zraku te promjene temperature i vlage utječu na razine ozona i vodikovog peroksida.*

Ključne riječi: *dušikovi oksidi, fotokemijski smog, Master Mechanism model, peroksidi, slobodni radikali*

OZONE AND HYDROGEN PEROXIDE CONCENTRATIONS IN AIR CALCULATED USING CHEMICAL MODEL

Abstract: *Ozone and hydrogen peroxide volume fractions were calculated using Master Mechanism (MM) model, author S. Madronich (NCAR, Boulder, CO, USA). Master Mechanism is atmospheric "box" model program, which on the basis of initial amounts of atmospheric gases and selected, either fixed or variable, conditions allows one to predict the time evolution of any reactive air composition as dictated by corresponding reaction rate constants and physical parameters. Photolysis coefficients were calculated using Tropospheric Ultraviolet Visible (TUV) program of the same author. This study analyses the relationships between changes in the initial conditions (volume fractions of NO_2, CO, benzene, toluene, xylene and some volatile organic compounds in air, air temperature and humidity) and levels of ozone and hydrogen peroxide in the air.*

Keywords: *free radicals, Master Mechanism model, nitrogen oxides, photochemical smog, peroxides*

[1] Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb, HRVATSKA
[2] Institut Ruđer Bošković, Zagreb, HRVATSKA

UVOD

Troposferski ozon (O_3) je onečišćenje zraka koje se počelo intenzivno promatrati od 50-tih godina prošlog stoljeća, nakon što je uočena pojava fotokemijskog smoga (WHO, 2000.). Ozon je osnovni sastojak fotokemijskog smoga no u njemu su prisutni i drugi spojevi poput dušikovih oksida, hlapljivih organskih spojeva, peroksi-spojeva i slobodnih radikala. Nastali reaktivni spojevi utječu na atmosfersku kemiju i oksidacijski kapacitet atmosfere, ali imaju i direktne štetne učinke na ljudsko zdravlje (WHO, 2000.; Pavlović i sur., 1994.; Oktay i sur., 2003.).

U troposferi ozon najčešće nastaje fotolizom dušikovog dioksida dok molekula H_2O_2 nastaje u plinovitoj fazi uglavnom rekombinacijom dvaju hidroperoksi (HO_2) radikala. Razine H_2O_2 indirektno ovise o razinama radikala OH pa je zbog svoje uloge u atmosferskoj kemiji vodikov peroksid predložen kao bolji indikator za atmosferski oksidacijski kapacitet od ozona (deZwart i sur., 1999.). Djelovanje O_3 kao jakog oksidansa na okoliš, kao i njegova uloga u fotokemijskom onečišćenju zraka su detaljno opisani u literaturi. Postoje brojni radovi s rezultatima mjerenja koncentracija ozona u troposferi, a ozon je također jedini oksidans koji se kontinuirano mjeri u Hrvatskoj. Međutim, mjerenja H_2O_2 u svijetu dosad su bila ograničena na svega nekoliko mjesta, uglavnom zbog teškoća pri mjerenju te skupe i složene opreme (Lazrus i sur., 1985.). Mjerenja u slojevima leda na Grenlandu pokazala su da su koncentracije H_2O_2 porasle u proteklih 200 godina, a najveći porast zabilježen je tijekom posljednjih 20 godina (Möller, 1999.).

S obzirom na to da su i ozon i vodikov peroksid sekundarna onečišćenja, njihove razine ovise o razinama njihovih prekursora. Zbog toga je svrha ovog rada bila ispitati pomoću kemijskog računalnog modela kako promjene u razinama pojedinih onečišćenja u zraku (NO_2, CO, benzen, toluen, ksilen (BTX), neki hlapljivi ugljikovodici) te promjene temperature i vlage utječu na razine ozona i vodikovog peroksida.

MATERIJALI I METODE

Master Mechanism (MM) je računalni program za atmosferski model jednodimenzionalne kutije ("box" model) koji na temelju inicijalnih količina atmosferskih plinova i zadanim, fiksnim ili promjenjivim fizikalnim uvjetima, omogućava promatranje daljnjeg tijeka reakcija (Madronich i Calvert, 1990.; Aumont i sur., 2000.). Model ne uključuje transport već opisuje reakcije koje se odvijaju u plinovitoj fazi određenog volumena zraka pod utjecajem sunčevog zračenja i uz zadane meteorološke parametre. Procesi poput vremenski ovisnog razrjeđenja zbog promjene visine graničnog sloja atmosfere (PBL), promjene temperature, vlažnosti i tlaka zraka, emisija i depozicija onečišćenja mogu se unaprijed zadati i uključiti u model. MM model omogućava predviđanje vremenskog razvoja reakcija na temelju izračunavanja odgovarajućih konstanata brzina reakcija. Izlazni podaci su iznosi volumnih udjela različitih kemijskih vrsta u ovisnosti o vremenu. Model je predviđen za kraća vremenska razdoblja (do pet dana).

Za modeliranje volumnih udjela ozona i peroksida u ovom radu korišten je NCAR Master Mechanism, verzija 2.4., autora Sashe Madronicha (NCAR, Boulder, Colorado), nadopunjen u travnju 2006. godine. Model uključuje oko 5000 reakcija između ~ 2000 vrsta, ali je u ovom radu bio reduciran na približno 2300 reakcija. Konstante fotolize kemijskih

reakcija indeksiranih u Master Mechanism modelu izračunate su pomoću Tropospheric Ultraviolet-Visible Modela (TUV), verzija 4.2 (svibanj 2003. godine) istog autora (TUV, 2009.; Madronich i Flöcke, 1998.)

TUV model je model koji opisuje prolazak sunčevog zračenja kroz atmosferu, računajući intenzitet i spektralnu razdiobu zračenja kroz raspršujuću i apsorbirajuću atmosferu. Model je napisan u FORTRAN 77 programu. To je jednodimenzijski model prikladan za računanje različitih veličina koje opisuju zračenje. Program omogućava unos velikog broja podataka o okolišu. Može se koristiti u području valnih duljina 121-750 nm za računanje spektralne ozračenosti, spektralne aktinične gustoće toka, koeficijenata fotodisocijacije kao i biološki učinkovite ozračenosti. Izlazni parametri prikazuju se kao funkcije valne duljine i nadmorske visine.

U ovom radu za modeliranje koncentracija O_3 i H_2O_2 uneseni su ulazni podaci navedeni u tablici 1. Kao inicijalne vrijednosti korištene su srednje dnevne vrijednosti O_3, H_2O_2, CO, H_2O, benzena, toluena i ksilena izmjerene 26. lipnja 2004. godine na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu. Računanja su provedena s upisanim prosječnim dnevnim hodom dušikovog monoksida (NO), dobivenim na temelju mjerenja NO tijekom lipnja 2004. godine na istoj lokaciji (Acker i sur. 2008). Za CO_2 bila je zadana prosječna vrijednost od 330 ppm. Prema podacima dostupnim u literaturi (Kalabokas i sur., 1997.) kao i na temelju preliminarnih mjerenja hlapljivih kratkolančanih ugljikovodika (VOC) na IRB-u u listopadu 2004. godine, u model su uneseni i inicijalni volumni udjeli C_2H_4, C_3H_6, CH_2O, CH_3CHO i CH_3COCH_3 u iznosima od 1 ppb. Promjene u visini graničnog sloja također su unesene u model prema vrijednostima pronađenim u literaturi (Jeričević i sur., 2004.). Visina graničnog sloja kretala se od 250 m tijekom noći do 1200 m u podne. Točnost MM modela ispitana je u ranijim istraživanjima usporedbom modeliranih i izmjerenih vrijednosti H_2O_2 i ozona. Ispitivanja točnosti su provedena tijekom ljeta 2004. godine u Zagrebu (Acker i sur., 2008.).

Tablica 1. Podaci o okolišu i početni uvjeti za TUV i MM modele korišteni za modeliranje razina ozona i vodikovog peroksida*

Parametar	Vrijednost
Zemljopisna širina	45,833°
Zemljopisna dužina	15,983°
Vremenska zona	1
Nadmorska visina	180 m
Albedo (refleksija od površine)	0,1
Optička debljina aerosola pri 550 nm	0,235
Raspršenje na lebdećim česticama	0,99
Volumna brojnost molekula / molek. cm^{-3}	$2{,}53\times10^{19}$
Temperatura zraka / °C	20,0
Tlak zraka / hPa	1003
Relativna vlažnost zraka / %	35,6
Ukupni ozon / DU**	335

Tablica 1. nastavak

Parametar		Vrijednost
Volumni udio / ppb	H_2O_2	0,26
	O_3	42,6
	NO_2	9,8
	CO	204
	CO_2	330
	Benzen	1,8
	Toluen	1,3
	Ksilen	2,8
	C_2H_4	1,0
	C_3H_6	1,0
	CH_2O	1,0
	CH_3CHO	1,0
	CH_3COCH_3	1,0

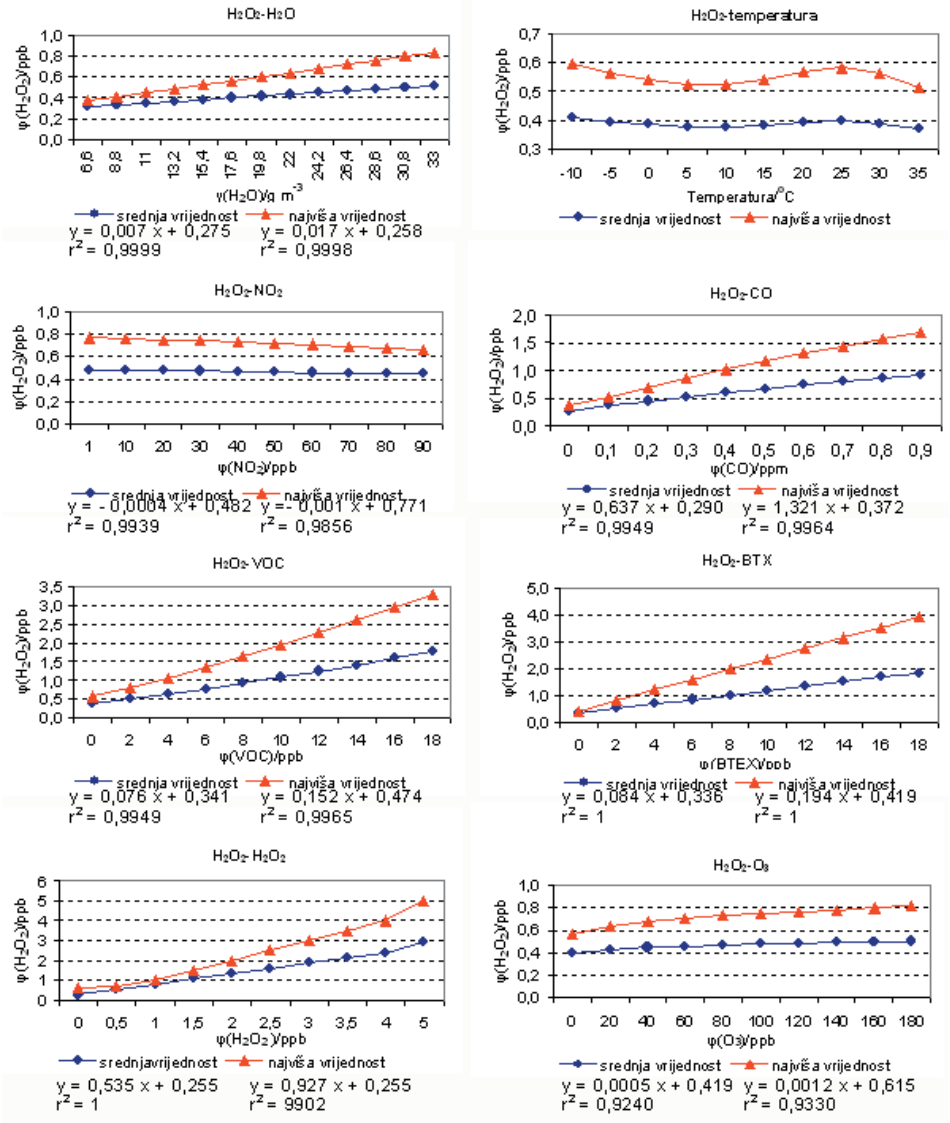
* podaci za lokaciju Institut Ruđer Bošković, Zagreb, za 26.6.2004.
**vrijednost je uzeta s NASA/TOMS
web stranice http://toms.gsfc.nasa.gov/ozone/ozone_v8.html

REZULTATI I DISKUSIJA

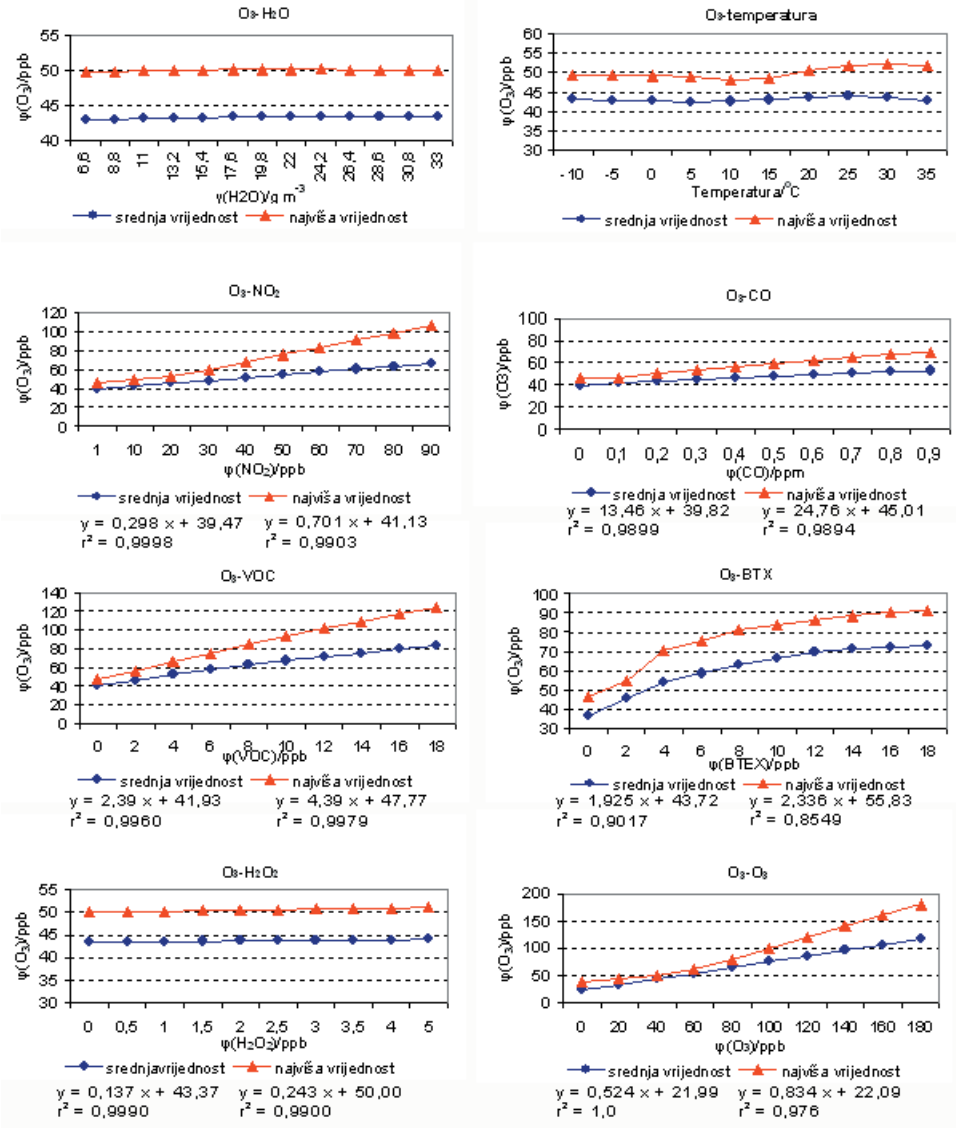
U ranijim istraživanjima usporedbom modeliranih i izmjerenih vrijednosti H_2O_2 i ozona na jednoj lokaciji u Zagrebu pronađeno je da tijekom sunčanih dana model procjenjuje najvišu satnu vrijednost H_2O_2 s relativnom razlikom manjom od 20 %, a ozon s razlikom manjom od 12.5 % za maksimalnu satnu vrijednosti te manjom od 25.3 % za prosječnu dnevnu vrijednost (Acker i sur., 2008.; Pehnec i sur., 2009.). Također je ustanovljeno da samo iz inicijalnih vrijednosti pojedinih onečišćenja model izračunava razine vodikovog peroksida znatno više od izmjerenih, a za ozon ne daje karakteristične dnevne varijacije. Osnovni razlog tome jest što je Master Mechanism "box" model (kutija) koji nema uključene procese transporta. U stvarnosti cijelo vrijeme u kutiji dolazi do unosa onečišćenja, naročito onih vezanih uz promet (dušikovi oksidi, CO, BTEX) koja pokazuju dnevne varijacije s maksimumima ujutro i poslijepodne. Da bi se uključio taj utjecaj u model je ovdje dodan dnevni hod dušikovog monoksida dobiven u prethodnim mjerenjima. U ovom radu za ispitivanje su izabrane vrijednosti izmjerene tijekom tipičnog ljetnog vedrog dana (26.6.2004.) na lokaciji na kojoj već postoji prethodni skup podataka o mjerenjima onečišćenja te gdje je i ranije pronađeno dobro slaganje izmjerenih i modeliranih vrijednosti (tablica 1).
Slike 1 i 2 prikazuju kako, na temelju opisanog modela, promjene pojedinih početnih koncentracija utječu na promjene razina H_2O_2 i O_3. Analiziran je naizmjence utjecaj svakog pojedinog parametra. Kod ispitivanja BTX i VOC, koncentracije svih ugljikovodika su istovremeno povećavane (npr. volumni udio VOC ili BTX od 5 ppb znači da su volumni udjeli svakog pojedinog ugljikovodika - benzen, toluen i ksilen, odnosno, C_2H_4, C_3H_6, CH_2O, CH_3CHO i CH_3COCH_3, iznosili 5 ppb). Kod ispitivanja utjecaja vlage na koncentracije H_2O_2 i O_3 u model su upisane masene koncentracije vode, tj. apsolutna vlaga u

zraku, ali u iznosima koji odgovaraju relativnoj vlažnosti zraka između 30 i 100 % pri 25 °C. Promatran je utjecaj na dvije vrijednosti, na srednju dnevnu vrijednost H_2O_2 i O_3 za ispitivani dan te na maksimalnu satnu vrijednost tijekom dana.

Na slici 1 se na temelju modela vidi da do linearnog porasta razina vodikovog peroksida u zraku dolazi usred porasta inicijalnih razina CO, VOC, BTX, H_2O_2 i O_3 te vlage u zraku. Pritom najmanji utjecaj imaju početne razine ozona. Kratkolančani (VOC) i aromatski (BTX) ugljikovodici doprinose približno jednako nastanku H_2O_2, a njihov utjecaj je izra-



Slika 1. Ovisnost volumnih udjela vodikovog peroksida o pojedinim parametrima procijenjena pomoću Master Mechanism modela



Slika 2. Ovisnost volumnih udjela ozona o pojedinim parametrima procijenjena pomoću Master Mechanism modela

ženiji pri nastajanju dnevnih maksimuma. Model je pokazao negativnu korelaciju između razina H_2O_2 i inicijalnih volumnih udjela NO_2.

Na slici 2 vidi se da do porasta razina ozona dolazi uslijed porasta inicijalnih koncentracija NO_2, CO, VOC, BTX, H_2O_2 i O_3. Pri tome svi spojevi osim BTX pokazuju linearnu ovisnost. Krivulja ovisnosti razina ozona o inicijalnim vrijednostima BTX može se opisati logaritamskom jednadžbom ($y = 36{,}35+29{,}83*\log(x)$, $r^2=0{,}994$, za srednju dnevnu

vrijednost, odnosno y = 46,27+36,96*log(x), r^2=0,986, za najvišu satnu vrijednost), premda se u ispitivanom koncentracijskom području još uvijek može aproksimirati linearnom jednadžbom. Na porast razina O_3 najmanji utjecaj imaju početne razine vodikovog peroksida. Na porast koncentracija najviše utječu inicijalne vrijednosti NO_2 i VOC, naročito na pojavu visokih satnih vrijednosti. Prema modelu, temperatura nije utjecala značajno niti na koncentracije H_2O_2 niti na koncentracije O_3. Krivulja ovisnosti ozona o apsolutnoj vlazi zraka nije linearna (polinom) ali je doprinos vlage zanemariv.

ZAKLJUČCI

Na temelju Master Mechanism modela može se zaključiti da do porasta razina koncentracija vodikovog peroksida u zraku dolazi uslijed porasta inicijalnih razina CO, VOC, BTX, H_2O_2 i O_3 te vlage u zraku, dok porast inicijalnih vrijednosti koncentracija NO_2 dovodi do smanjenja razina koncentracija H_2O_2. Do porasta razina koncentracija ozona dolazi ako su povišene inicijalne koncentracije NO_2, CO, VOC, BTX, H_2O_2 i O_3. Temperatura zraka nema značajni utjecaj pri nastajanju H_2O_2 i O_3.

LITERATURA

Acker K, Kezele N, Klasinc L, Möller D, Pehnec G, Šorgo G, Wieprecht W, Žužul,S. 2008. Atmospheric H_2O_2 measurement and modeling campaign during summer 2004 in Zagreb, Croatia. Atmospheric Environment. Vol. 42(10): 2530-2542.

Aumont B, Madronich S, Bey I, Tyndall G S. 2000. Contribution of secondary VOC to the composition of aqueous gaseous atmospheric particles: a modeling approach. Journal of Atmospheric Chemistry. Vol. 35: 59-75.

Jeričević A, Špoler Čanić K, Vidič S. 2004. The prediction of mixing height and stability in complex orography. Hrvatski Meteorološki Časopis. Vol. 39: 3-14.

Kalabokas P, Bartiz J G, Bomboi T, Ciccioli P, Cieslik S *et al*. 1997. Ambient atmospheric trace gas concentrations and meteorological parameters during the first BEMA measuring campaign on May 1994 at Castelporziano, Italy. Atmospheric Environment. Vol. 31: 67-77.

Lazrus A L, Kok G L, Gitlin S T,. Lind J A. 1985. Automated fluorometric method for hydrogen peroxide in atmospheric precipitation. Analytical Chemistry. Vol. 57: 917-922.

Madronich S, Calvert J G. 1990. Permutation reactions of organic peroxy radicals in the troposphere, Journal of Geophysical Research. Vol 95: 5697-5715.

Madronich S, Flocke J S.1998. The role of solar radiation in atmospheric chemistry, In: Boule P (Ed.) *Handbook of Environmental Chemistry*, Heidelberg, Springer-Verlag, p 1-26.

Möller D. 1999. Explanation for the recent dramatic increase of H_2O_2 concentrations found in Greenland ice cores. Atmospheric Environment. Vol. 33: 2435-2437.

Oktay M, Gülçin I, Küfrevioğlu i Ö. Í.. 2003. Determination of *in vitro* antioxidant activity of fennel (Foeniculum vulgare) seed extracts, Lebensm.-Wiss. U.-Technol. Vol. **36:** 263–271.

Pavlović M, Alebić-Juretić A, Klasinc L, Trinajstić N, Turk R, Kezele N. 1994. Čovjek, okoliš i ozon. Arhiv za higijenu rada i toksikologiju. Vol 45: 275-284.

Pehnec G, Klasinc L, Vađić V, Šorgo G. Estimation of ozone and peroxide levels in the air of Croatia. // Croatica chemica acta. 82 (2009), 2; u tisku.

TUV, 2009. Tropospheric Ultraviolet Visible Model, dostupno na http://cprm.acd.ucar.edu/Models/TUV/index.shtml

WHO. 2000. *Guidelines for air quality*, Geneva, WHO.

deZwart L L, Meerman H J, Commandeur L J N, Vermeulen N P E. 1999. Biomarkers of free radical damage - applications in experimental animals and in humans, review article. Free Radical Biology and Medicine Vol. 26: 202–226.

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.

Peternel, R.[1], Srnec, L.[2], Hercog, P.[3] i Gajnik, D.[4]

METEOROLOŠKA MJERENJA – TEMELJ ZA IZRADU MATEMATIČKO-STATISTIČKOG MODELA DISTRIBUCIJE PELUDA U ZRAKU

Sažetak: *Distribucija peluda u zraku razlikuje se vremenski i prostorno ovisno o lokacijama izvora i nekim meteorološkim parametrima. Cilj ovoga rada bio je utvrditi intradiurnalnu distribuciju ukupnog peluda u zraku, peluda pojedinih alergogenih taksona, eventualne razlike u intradiurnalnoj distribuciji peluda na mjernim postajama postavljenim na raznim visinama od tla, te utjecaj temperature, relativne vlažnosti, brzine i smjera vjetra na koncentracije peluda u zraku. Pelud se sakupljao sedmodnevnim volumetrijskim uzorkivačima tipa Hirst na dvije mjerne postaje u Zagrebu tijekom 2003. i 2005. godine, a meteorološki podaci su dobiveni od Državnog hidrometeorološkog zavoda. Rezultati su pokazali da je čak 50% peluda od ukupne 24 satne vrijednosti otpušteno u zrak u vremenskom intervalu od 10:00 do 16:00 sati na obje mjerne postaje u obje godine. Ovaj vremenski interval i veličina vršnih vrijednosti usko su povezani s višom temperaturom, nižom relativnom vlažnošću zraka kao i jugozapadnim smjerovima vjetra na području grada Zagreba. Provedena istraživanja su preliminarna i rađena su u svrhu pružanja adekvatnih informacija o distribuciji peluda u zraku osobama s razvijenom alergijom na pelud, a također predstavljaju temelj za izradu matematičko-statističkog modela distribucije peluda na ovom području.*

Ključne riječi: *aerobiološka istraživanja, alergogena pelud, distribucija peluda, meteorološki parametri.*

METEOROLOGICAL MEASUREMENTS – BASIS FOR MATEMATICAL AND STATISTICAL MODEL OF AIRBORNE POLLEN DISTRIBUTION

Abstract: *The knowledge of diurnal distribution and abundance of allergenic pollen types, their patterns and response to source position and weather is useful to correlate hay fever symptoms with the presence of allergenic pollen in the atmosphere. The aim of this study*

[1] Veleučilište Velika Gorica, Velika Gorica, HRVATSKA
[2] Državni hidrometeorološki zavod, Zagreb, HRVATSKA
[3] EKONERG - Institut za energetiku i zaštitu okoliša, Zagreb, HRVATSKA
[4] Zavod za javno zdravstvo zagrebačke županije, Zagreb, HRVATSKA

was to determine diurnal distribution of total airborne pollen, pollen of particular allergenic taxa, possible variation in diurnal pollen distribution at measuring sites placed at different heights, and effect of some meteorological parameters on airborne pollen concentrations. A 7-day Hirst-type volumetric pollen trap was used for pollen sampling. Qualitative and quantitative pollen analysis was performed under a light microscope (magnification x400). Total pollen of all plant taxa (Ambrosia sp., Betula sp., Cupressaceae, Urticaceae, Poaceae, Quercus sp., Fraxinus sp., Alnus sp., Corylus sp., Populus sp., Pinus sp., Picea sp.) observed showed a regular diurnal distribution at both sampling sites in both study years, with a rise in the pollen concentration recorded after 4.00 a.m. and 6.00 a.m., respectively. The peak pollen concentration occurred between 12.00 a.m. and 4.00 p.m., and the lowest diurnal pollen concentrations were recorded overnight. About 50% of the 24-h pollen concentration was released to the atmosphere between 10.00 a.m. and 4.00 p.m. The timing and size of diurnal peaks were closely related to high temperature, low humidity and south-west maximum wind direction.

Keywords: *aerobiological investigations, allergenic pollen, pollen distribution, meteorological parameters*

UVOD

Koncentracije peluda u zraku znatno variraju vremenski i prostorno, ovisno o lokaciji izvora, faktorima koji potpomažu otpuštanje peluda kao i faktorima koji ga raspršuju u zrak. Iako peludna zrnca mogu nošena zračnim masama putovati i do nekoliko stotina kilometara, koncentracije u zraku im naglo opadaju unutar nekoliko stotina metara od izvora otpuštanja. Na koncentracije peluda snažno utječe profil donjih dijelova atmosfere s naglaskom na strujanje zračnih masa, vlažnost i temperaturu zraka. Meteorološki faktori dakle kontroliraju disperziju čestica u zraku, pa tako i peluda i znatno utječu na njegovu koncentraciju u zraku (Käpylä 1981., Perez i sur. 2003.). Tipičan 24-satni uzorak peluda u zraku opisuju mnogi autori, kao i značaj informiranja o kretanjima koncentracija peluda, pacijentima koji boluju od alergije na neku vrstu peluda (Recio i sur. 2002.; Spieksma 1983.; Galan i sur. 1991.; Celenk i Bicakci 2005.).
Svrha ovoga rada bila je odrediti intradiurnalnu raspodjelu alergogenog peluda u zraku, na postajama sa različitom visinskom pozicijom uzorkivača od tla, te učinak najznačajnijih meteoroloških parametara za distribuciju peluda u zraku.

MATERIJAL I METODE

Mjerne postaje i uzorkovanje peluda

Analiza raspodjele peluda u zraku provodila se na peludu uzorkovanom u Zagrebu u razdoblju od veljače do listopada 2003. i 2005. godine. Zagreb je smješten u središnjem dijelu Hrvatske, te spada u područje s kontinentalnom klimom (prosječna godišnja temperatura iznosi 11,2°C, a prosječna godišnja količina padalina iznosi 883 mm; bazirano na dugoročnim prosjecima u referentnom razdoblju od 1961.-1990. godine) (Penzar 1976.). Pelud je uzorkovan kontinuirano, 7-dnevnim volumetrijskim uzorkivačem Hirst-ovog tipa (Hirst 1952.; Raynor 1979.). Tijekom 2003. godine, uzorkivač je bio smješten na krovu

zgrade Državnog hidrometeorološkog zavoda na Griču (Gauss-Krüger koordinate: 050-74-960 N, 055-75-940 E, nadmorska visina 157 m) na visini 19,7 m od tla. 2005. godine, uzorkivač je premješten na novu lokaciju (Mirogojska cesta; Gauss-Krüger koordinate: 050-76-794 N, 055-76-542 E, nadmorska visina 175 m, na visini 2,5 m od tla).

Analiza peluda

Uzorci za analizu su se pripremali prema standardiziranoj metodi (Ogden i sur. 1974.), a mikroskopirali pod povećanjen od 400x. Na svakom preparatu koji je obuhvaćao 24 satno uzorkovanje, analizirale su se 3 horizontalne linije (Dominguez i sur. 1991.). Koncentracija peluda se izražavala kao broj peludnih zrnaca/m^3 zraka. Analiziralo se 12 vrsta peluda sljedećih taksona (*Ambrosia*, *Betula*, Poaceae, *Alnus*, *Corylus*, Urticaceae, Cupressaceae, *Quercus*, *Fraxinus*, *Populus*, *Pinus* i *Picea*) selektiranih prema kriterijima učestalosti i alergijskom potencijalu (Peternel i sur. 2005.).

Meteorološki parametri

Meteorološki podaci uključeni u analizu uključivali su satne vrijednosti temperature i relativne vlažnosti zraka, te brzinu i smjer vjetra. Izvor podataka bio je Državni hidrometeorološki zavod u Zagrebu.

REZULTATI

Pelud izabranih biljnih taksona (*Ambrosia* sp., *Betula* sp., Cupressaceae, Urticaceae, Poaceae, *Quercus* sp., *Fraxinus* sp., *Alnus* sp., *Corylus* sp., *Populus* sp., *Pinus* sp., *Picea* sp.) na mjernoj postaji Grič/2003. god. ukupno čini postotni udio od 60.7%-68.8% u svim godišnjim dobima, kao i u godišnjem totalu, dok je raspon na mjernoj postaji Mirogojska/2005. god. nešto veći i iznosi od 49.5%-84.1%. Najveći postotak na obje postaje pripada peludu *Ambrosia* sp. u jesenskom razdoblju (rujan-studeni), zatim slijedi pelud biljaka iz porodice Urticaceae (lipanj-kolovoz), te Cupressaceae i *Betula* sp. (ožujak-svibanj). Zastupljenost peluda ostalih taksona ne prelazi 10%, s izuzetkom peluda Poaceae, *Quercus* sp. and *Populus* sp. na mjernoj postaji Mirogojska. Nešto je drugačija zastupljenost u godišnjim totalima s obzirom na mjerne postaje. Najveći % udio na postaji Grič čini pelud *Ambrosia* sp., dok na postaji Mirogojska, pelud *Betula* sp. (Tablica 1.).
Intradiurnalna raspodjela ukupnog peluda svih izabranih biljnih taksona pokazuje pravilnost na obje postaje u obje godine (2003. i 2005.). Vršna koncentracija na postaji Mirogojska zabilježena je između 12:00 i 14:00 sati (13.5% prosječne ukupne godišnje 24 satne koncentracije), a na postaji Grič između 14:00 i 16:00 sati (11.6% prosječne ukupne godišnje 24 satne koncentracije). Najniže intradiurnalne koncentracije su vidljive na obje postaje u noćnim i ranojutarnjim satima.
Analizirajući intradiurnalnu distribuciju peluda pojedinih taksona, kod svih taksona također primjećujemo pravilnost na obje mjerne postaje u obje godine. Najviše dnevne koncentracije se na mjernoj postaji Grič kod četiri taksona (*Corylus* sp., Cupressaceae, *Quercus* sp. i *Ambrosia* sp.) javljaju između 12:00 i 14:00 sati, kod tri taksona (*Picea* sp., *Fraxinus* sp. i Urticaceae) primjećen je pomak na 14:00 do 16:00 sati. Kod dva taksona (*Alnus* sp. i *Betula* sp.) vršne koncentracije se javljaju u večernjim satima 20:00 do 24:00

Tablica 1. Sezonski i godišnji udjeli (%) pojedinog tipa peluda u Zagrebu

Takson	Mjerna postaja-godina			
	Grič-2003 / Mirogojska-2005			
	Proljeće Ožu. – Svi. (%)	Ljeto Lip. – Kol. (%)	Jesen Ruj. – Stu. (%)	Godišnji total (%)
Ambrosia sp.	0,0 / 0,0	24,5 / 10,8	59,2 / 46,6	18,3 / 4,9
Betula sp.	12,4 / 14,7	0,0 / 0,0	0,0 / 0,0	11,8 / 22,3
Cupressaceae	15,7 / 24,0	0,6 / 0,2	0,0 / 0,0	8,6 / 18,1
Urticaceae	3,1 / 1,4	35,8 / 37,1	1,0 / 2,4	7,8 / 5,6
Poaceae	7,8 / 8,4	7,4 / 10,8	0,5 / 0,5	5,2 / 4,6
Quercus sp.	5,7 / 11,9	0,0 / 0,1	0,0 / 0,0	4,9 / 13,3
Fraxinus sp.	5,3 / 1,8	0,0 / 0,0	0,0 / 0,0	3,6 / 0,8
Alnus sp.	6,5 / 0,7	0,0 / 0,0	0,0 / 0,0	3,3 / 0,5
Corylus sp.	4,1 / 0,8	0,0 / 0,0	0,0 / 0,0	2,1 / 0,5
Populus sp.	3,2 / 13,8	0,0 / 0,0	0,0 / 0,0	1,8 / 8,8
Pinus sp.	1,5 / 1,6	0,1 / 0,5	0,0 / 0,0	0,7 / 0,6
Picea sp.	1,4 / 5,0	0,4 / 1,0	0,0 / 0,0	0,4 / 1,7

sata, dok su kod Poaceae između 10:00 i 12:00 sati. Slična je situacija na mjernoj postaji Mirogojska. Postotni udjeli peluda u vršnim koncentracijama kreću se između 10 i 20%. Najniže koncentracije kod većine taksona su u noćnim satima.

Pratili smo mjesečni uzorak intradiurnalnih raspodjela četiri meteorološka parametra (temperature i relativne vlažnosti zraka kao i brzine i smjera vjetra) te njihov utjecaj na intradiurnalnu raspodjelu peluda u zraku. Intradiurnalne raspodjele relativnih vlažnosti, temperatura i brzina vjetra gotovo su identične na obje postaje u svim mjesecima obje godine.

Na postaji Grič, najveća relativna vlažnost zraka u svim mjesecima (ožujak-rujan) zabilježena je u 7:00 sati (64-80%), a najmanja između 12:00 i 17:00 sati (40-53%), dok je na postaji Mirogojska najveća relativna vlažnost iznosila 70-90% (8:00 sati), a najmanja 42-69% (između 12:00 i 17:00 sati). Kod temperature zraka rasponi su veći, jer je taj parametar varijabilniji obzirom na godišnje doba, no intradiurnalna raspodjela vrlo je pravilna i obrnuto proporcionalna od raspodjele relativnih vlažnosti. Najniže vrijednosti (ožujak-rujan) $t\ min._{Grič}$=4.7-21.7°C / $t\ min._{Mirogojska}$=1.4-17.3°C zabilježene su u 6:00 /7:00 sati , a najviše između 14:00 i 16:00 sati ($t\ max._{Grič}$=12.4-30.3°C / $t\ max._{Mirogojska}$=9.9-25.4°C). Brzine vjetra kao najvarijabilniji parametar počinju rasti između 7:00 i 8:00 sati, da bi svoj maksimum imale između 12:00 i 17:00 sati. Distribucija je gotovo identična na obje postaje, samo su vrijednosti brzine vjetra dvostruko manje na postaji u Mirogojskoj, te ne prelaze 4 m/s. Prevladavajući smjerovi vjetra na obje postaje su jugozapadni i sjeveroistočni, s time da u razdoblju od 12:00 i 16:00 sati prevladavaju jugozapadni smjerovi. Izuzetak su jedino mjesec svibanj na postaji Grič i mjesec srpanj na postaji Mirogojska kada su u gore navedenom vremenskom razdoblju prevladavali sjeveroistočni smjerovi.

DISKUSIJA

Intradiurnalna raspodjela ukupnog peluda analiziranih taksona pokazuje tipičnu krivulju karakterističnu za većinu europskih zemalja, sa maksimalnim koncentracijama oko podneva, (Kasprzyk i sur. 2001.; Spieksma 1983.; Galan i sur. 1991.). Čak 50% peluda od ukupne 24 satne vrijednosti otpušteno je u zrak u vremenskom intervalu od 10:00 do 16:00 sati na obje mjerne postaje u obje godine. Identične vrijednosti zabilježene su za Malagu (Španjolska) u razdoblju od 1992.-97. (Recio i sur. 2002.). Analizirajući pojedine taksone, naši rezultati pokazuju da pelud većine taksona slijedi intradiurnalnu raspodjelu ukupnog peluda. Pelud Urticaceae ima karakteristične vršne koncentracije na obje postaje između 12:00 i 16:00 sati.

Vrijeme i veličina intradiurnalnih vršnih koncentracija usko je povezana sa višom temperaturom i manjom vlažnošću zraka, te sa jugozapadnim smjerom vjetra. Do sličnog zaključka su došle Emberlin i Norris-Hill (1991.), analizirajući pelud Urticaeae u centru Londona gdje se vršna koncentracija pojavila oko 18:00 sati u vrijeme puhanja zapadnih vjetrova, uz visoke temperature. Intradiurnalne koncentracije peluda Poaceae pokazuju maksimum između 10:00 i 12:00 sati, u danima kada temperatura zraka bila iznad 20°C, a minimum između 6:00 i 8:00 sati. Slična dinamika varijacije peluda opisana je i u Londonu (Steel 1983). Pelud breze ne pokazuje izraženiju vršnu koncentraciju tijekom dana, već pokazuje lagani porast prema noćnim satima, pa se takva distribucija može usporediti s distribucijom u Gdansku (sjeverna Poljska) (Latalowa i sur. 2005.). Käpylä (1984.) je zaključio da je ovakva situacija povezana sa jakom termalnom i mehaničkom turbulencijom. Pelud hrasta na mjernoj postaji Mirogojska također slijedi distribuciju opisanu za pelud breze sa značajnijim podizanjem koncentracija oko 15:00 sati, i s tendencijom daljneg porasta te maksimumom u noćnim satima u čemu se naši rezultati razlikuju od rezultata za Derby (UK) gdje se maksimalne koncentracije javljaju u 15:00 sati (Corden i sur. 1999.). Ako uzmemo u obzir intradiurnalnu distribuciju peluda većine taksona, vidljivo je da ona slijedi distribuciju temperature, relativne vlažnosti te brzine i smjerova vjetra. Prvo dolazi do porasta temperature između 6:00 i 7:00 sati, porasta brzine vjetra, zatim slijedi pad relativne vlažnosti između 7:00 i 8:00 sati, a u isto vrijeme dolazi do porasta koncentracije peluda. To možemo objasniti time što danju solarna radijacija zagrijava tlo te razvija turbulenciju koja predstavlja vertikalno miješanje zraka. Noću, gubitak topline ima značajne učinke na dinamičke procese u atmosferi, jer se turbulencija smanjuje. Smjerovi vjetra pri najvišim koncentracijama peluda uglavnom su jugozapadni, a pri najnižim, sjeverni. U svakom slučaju mogli bi zaključiti da intradiurnalna distribucija peluda većine taksona ovisi o meteorološkim parametrima, posebno usko vezano uz temperaturu, relativnu vlažnost zraka i smjerove i jačinu vjetra. Pojedini taksoni pokazuju odmak od uobičajenog uzorka što može biti posljedica prirodne dinamike otpuštanja peluda ili udaljenih lokacija s kojih se pelud transportira u atmosferi (Kapyla 1984.). Da bi se ustanovila čvršća povezanost utjecaja meteoroloških parametara na varijacije intradiurnalnih koncentracija peluda u zraku potrebno je istraživanje provoditi kroz duži vremenski period uz dodatak floristićkih istraživanja, kako bi se definirala područja zastupljena pojedinim biljnim taksonom te tako ustanovio i izvor peluda.

LITERATURA

Celenk S, Bicakci A (2005) Aerobiological investigation in Bitlis, Turkey. Ann Agric Environ Med 12: 87-93.

Corden J, Millington W (1999) A study of Quercus pollen in the Derby area UK. Aerobiologia 15(1): 29-37.

Dominguez E, Galan C, Villamandos F, and Infante F (1991) Handling and evaluation of the data from the aerobiological sampling. Monogr. REA/EAN 1: 1-18.

Emberlin J, Norris-Hill J (1991) Annual, daily and diurnal variation of Urticaceae pollen in north-central London. Aerobiologia 7: 49-57.

Galan C, Tormo R, Cuevas J, Infante F, Dominguez E (1991) Theoretical daily variation patterns of airborne pollen in the South-West of Spain. Grana 30: 201-209.

Hirst JM (1952) An automatic volumetric spore trap. Ann Appl Biol 39:257-265.

Käpylä M (1981) Diurnal variation of non-arboreal pollen in the air in Finland. Grana 20: 55-59.

Käpylä, M (1984) Diurnal variation of tree pollen in the air in Finland. Grana 23: 167-176.

Kasprzyk I, Harmata K, Myszkowska D, Stach A, Stepalska D (2001) Diurnal variation of chosen airborne pollen at five sites in Poland. Aerobiologia 17 (4): 327-345.

Latalowa M, Uruska A, Pedziszewska A, Gora M, Dawidowska A (2005) Diurnal patterns of airborne pollen concentration of the selected tree and herb in Gdansk (northern Poland).

Grana 44(3): 192-201.

Ogden EC, Raynor GS, Haynes JV, Lewis DM and Haines JH (1974) Manual for sampling airborne pollen. Hafner, New York.

Penzar B (1976) Klima makroregionalnih gradova SR Hrvatske In: Centralna naselja i gradovi SR Hrvatske, Školska knjiga, Zagreb, pp 163-191.

Perez CF, Gardiol JM, Paez MM (2003) Comparison of diurnal variation of airborne pollen in Mar del Plata (Argentina). Grana 42: 161-167.

Peternel R, Čulig J, Mitić B, Hrga I and Vukušić I (2005) Airborne pollen spectra at three sites in inland Croatia, 2003 Bot Bull Acad Sin 46: 53-59.

Raynor GS (1979) Sampling techniques. Aerobiology. The Ecological System Approach US/IBP Synthesis Series 10: 151-169.

Recio M, Trigo MM, Docampo S, Cabezudo B (2002) Estudio del ritmo intradiario del polen total en la atmosfera de Malaga durante los anos 1992-1997. Rea 7: 17-22.

Spieksma FTM (1983) Fluctuations in grass-pollen counts in relation to nightly inversion and air pollution potential of the atmosphere. Int J Biometeorol 27: 107-116.

Steel M (1983) Grass pollen in the atmosphere and its effect on hayfever. Weather 38: 130- 139.

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.

Kovačević, Z.[1], Papa, K[2] i Žerjal, E.[3]

MJERENJE EMISIJE ORGANSKIH TVARI U OBLIKU PLINA I PARE, IZRAŽENE KAO UKUPNI UGLJIK I SUMPOR DIOKSIDA PRILIKOM KORIŠTENJA DVIJE VRSTE GORIVA IZ CEMENTNE PEĆI U CEMENTARI NAŠICECEMENT d.d., NAŠICE

Sažetak: *U radu je opisano mjerenje emisije organskih tvari u obliku plina i pare, izražene kao ukupni ugljik (TOC) i sumpor dioksida (SO_2) iz cementne peći prilikom korištenja dvije vrste goriva. Prvi dan mjerenja se uz ugljen kao gorivo koristilo i alternativno gorivo (stare gume i otpadno ulje) u energetskom udjelu 15,8% što spada u suspaljivanje otpada. Drugi dan se kao gorivo koristio samo ugljen u energetskom udjelu 100%. Svrha rada je pokazati da suspaljivanje otpada ne utječe značajno na povećanje emisija mjerenih komponenti u zrak, već da je najveći izvor, odnosno uzrok emisija mjerenih komponenti u zrak sirovina i ugljen koji se koristi kao gorivo. Također se želi ukazati na problem propisane granične vrijednosti emisije (GVE) za navedene mjerene komponente za cementare koje suspaljuju otpad. GVE su propisane Uredbom o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u zrak (Narodne novine br. 21/07 i 150/08) te iste nisu u potpunosti u skladu s Europskom direktivom br. 2000/76/ES o spaljivanju otpada koja opisuje i suspaljivanje otpada u cementnoj industriji.*

Ključne riječi: *TOC, SO_2, cementna industrija, suspaljivanje otpada, emisije, granična vrijednost emisije*

[1] METROALFA d.o.o., Zagreb, HRVATSKA
[2] NAŠICECEMENT d.d., Našice, HRVATSKA
[3] ZAVOD ZA ZDRAVSTVENO VARSTVO, Maribor, SLOVENIJA

EMISSION MEASURMENT OF THE TOTAL ORGANIC CARBON (TOC) AND SULPHUR DIOXIDE (SO_2), USING TWO SORTS OF FUEL, FROM THE CEMENT KILNS IN CEMENT PLANT "NAŠICECEMENT" NAŠICE

Abstract: *This work describes emission measurement of the organic gaseous and vapours matter expressed as total organic carbon (TOC) and sulphur dioxide (SO_2) from the cement kilns, using two sorts of fuel. First day of measurement, besides coal, the alternative fuel (wasted tires and oils) has been burned, in energetic part of 15.8%, that was presumed to be a process of co-incineration of waste. Next day only coal has been burned, in energetic part of 100%. The point of this review is to prove that co-incineration of waste does not significantly cause the increase of pollutant substances into air, but the largest source of them is material and coal which is used as a fuel. Another point is to indicate to the problem of prescribed emission limit values (ELV) for measured substances for the cement co-incineration plants, which are defined by Regulation on limit values of pollutant emission from stationary sources into air (Official Gazette No. 21/07, and No. 150/08), and which is not completely in accordance to EU Directive No. 200/76/ES on incineration of waste (also covers co-incineration in cement plants).*

Keywords: *TOC, SO_2, cement industry, co-incineration of waste, emission, emission limit values*

UVOD

Mjerenje emisije onečišćujućih tvari u zrak za tehnološke procese dobivanja cementa pri suspaljivanju otpada zakonski je propisano Uredbom o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora (Narodne novine br. 21/07 i 150/08). Prema navedenoj Uredbi GVE (granična vrijednost emisije) prema čl.143. za postojeće tehnološke procese za SO_2 je 400 mg/m^3, dok je za organske tvari u obliku pare ili plinova izraženih kao ukupni organski ugljik 80 mg/m^3. Pravilnikom o praćenju emisija onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora (Narodne novine br. 01/06) propisan je način mjerenja emisija iz stacionarnih izvora, mjerni postupci i postupak vrednovanja rezultata.

Tvrtka Dvokut-ecro d.o.o. u suradnji s tvrtkom Metroalfa d.o.o. obavila je mjerenje emisija onečišćujućih tvari u zrak iz rotacijske-cementne peći 21. i 22.11.2007. godine. Dana 21.11.2007. obavljeno je mjerenje prilikom suspaljivanja otpada (stare gume i otpadno ulje), a 22.11.2007. obavljeno je mjerenje prilikom čega je kao gorivo korišten samo ugljen.

Svrha mjerenja je bila pokazati da suspaljivanje otpada ne utječe značajno na povećanje emisija mjerenih komponenti u zrak te da propisana GVE prema Uredbi za SO_2 i organske tvari u obliku plina i pare, izražene kao ukupni ugljik (TOC) nisu u potpunosti u skladu s Europskom direktivom br. 2000/76/ES o spaljivanju otpada koja opisuje i suspaljivanje otpada u cementnoj industriji.

ZAKONSKA REGULATIVA PREMA KOJOJ SE RADI MJERENJE

Mjerenje emisije onečišćujućih tvari u otpadnom plinu provedeno je temeljem čl. 143., 156., 162. i 163. Uredbe o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora, (Narodne novine br. 21/07 i 150/08).

MJERNA OPREMA I MJERNE METODE KORIŠTENE PRILIKOM MJERENJA

Organske tvari u obliku para ili plinova izražene kao ukupni organski ugljik (TOC) izmjerene su prijenosnim analizatorom za kontinuirano mjerenje ukupnih ugljikovodika RATFISCH, tip RS53-T. Metoda mjerenja je FID prema normi HRN EN 12619:2006 i HRN EN 13526:2006.
Sumporov dioksid izmjeren je prijenosnim plinskim analizatorom HORIBA, tip PG-250. Metoda mjerenja je ne-disperzna IR apsorpcija (NDIR) prema normi HRN ISO7935:1997.

REZULTATI MJERENJA

Dana 21.11.2007. obavljeno je mjerenje prilikom suspaljivanja otpada prilikom čega su se suspaljivale stare gume i otpadno ulje u energetskom udjelu od 15,8 % uz kapacitet od 170 t/h sirovine.
Dana 22.11.2007. obavljeno je mjerenje prilikom čega je kao gorivo korišten samo ugljen uz kapacitet od 150 t/h sirovine.

Tablica 1. Mjerene veličine i režim rada

Mjerene veličine	R. br.	Datum	Režim rada	Gorivo
Ukupna praškasta tvar, SO_2, NO_2, CO, VOC, HCl, HF, Hg, metali (Sb + As + Pb + Cr + Co + Cu +Mn + Ni + V), Cd+Tl, PCDD/F	I	21.11.2007.	Indirektni	ugljen+gume+ulje
	II	22.11.2007.	Indirektni	ugljen

Tablica 2. Korišteno gorivo prilikom mjerenja

	Kalorijska moć	% energetski udio
21.11.2007.		
5750 kg/h ugljen - kalcinator	6500 kcal/kg	84,2
3500 kg/h ugljen - peć	6500 kcal/kg	
1000 kg/h otpadno ulje - peć	8000 kcal/kg	11,2
0,500 t/h stare gume	6581 kcal/kg	4,6
22.11.2007.		
5160 kg/h ugljen - kalcinator	6881 kcal/kg	100
4370 kg/h ugljen - peć	6881 kcal/kg	

Tablica 3. Rezultati mjerenja-zbirna tablica

				GVE
Datum mjerenja		21.11.2007.	22.11.2007.	
Režim rada		indirektni	indirektni	
Gume+ulje		DA	NE	
Kisik	%	10,92	11,05	
Ugljik (IV) oksid	%	12,43	12,3	
Volumna emisija plinova	m_N^3/h	278641	260873	
Temperatura emisije plinova	^OC	121	113	
Ukupna praškasta tvar	mg/m_N^3	1,4	1,3	30
	kg/h	0,363	0,311	
Dušikov oksid kao NO_2	mg/m_N^3	625	1173	800 (2400)*
	kg/h	159,2	276,7	
Sumpor (IV) oksid kao SO_2	mg/m_N^3	581	557	400 (1200)*
	kg/h	148,3	119,7	
Ugljik (II) oksid	mg/m_N^3	1368	1252	
	kg/h	349	295,6	
Organski ugljik – u obliku pare ili plina	mg/m_N^3	187,6	178,0	80 (240)*
	kg/h	48,1	42,0	

* prema čl. 163. Uredbe GVE za postojeće stacionarne izvore smiju se prekoračiti najviše u trostrukom iznosu do 31. prosinca 2009. godine te nakon toga najviše 1,5 puta do propisanih rokova u čl. 162. Uredbe.

Mjerenje je obavljeno na dimnjaku cementne peći na ravnom dijelu ispusta iza ventilatora na visini 35 m od razine tla.

Tok plinova kroz mjernu ravninu je laminaran i mjerno mjesto je u skladu sa standardom ISO 10780 za automatsko i referentno (ručno) mjerenje brzine dimnih plinova.

Ukupno su provedene tri serije mjerenja. Rezultati mjerenja iskazani su u mg/m_N^3 i odnose se na 10 %-tni volumni sadržaj kisika u otpadnom plinu te Normalne uvjete (273 K i 101,3 kPa).

Iz rezultata mjerenja je vidljivo da koncentracije SO_2 i TOC-a ne odstupaju značajno bez obzira na vrstu goriva.

Uredbom o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u zrak (Narodne novine br. 21/07 i 150/08) propisane granične vrijednosti emisija za SO_2 i TOC za cementare koje suspaljuju otpad nisu u potpunosti u skladu s Europskom direktivom br. 2000/76/ES o spaljivanju otpada koja opisuje i suspaljivanje otpada u cementnoj industriji. U Europskoj direktivi br. 2000/76/ES za cementne peći koje suspaljuju otpad posebno su definirane granične vrijednosti u prilogu II stavci II.1. i stavci II.2 u kojoj su dane posebno dozvoljene granične vrijednosti za SO_2 i TOC. Prema stavci II.2 granična vrijednost za SO_2 je 50 mg/m^3, a za TOC 10 mg/m^3 uz napomenu da mjerodavno-nadležno tijelo može propisati drugu

graničnu vrijednost u slučaju da izmjerene vrijednosti SO_2 i TOC nisu rezultat suspaljivanja otpada. Uredbom je u čl. 143. stavak 3 propisana granična vrijednost za postojeće cementare, za SO_2 je 400 mg/m^3, a za TOC 80 mg/m^3. Navedeni stavak nije primjenjiv za sve cementare u Hrvatskoj zbog različitog sastava sirovine koje se koriste u proizvodnji klinkera. Sirovina koju koristi cementara Našicecement ima povećanu koncentraciju organske tvari i sumpora. Mjerenjem je dokazano da izmjerene koncentracije SO_2 i TOC koje su rezultat razlike između mjerenja kad se suspaljivao otpad i mjerenja kad se koristio samo ugljen zadovoljavaju granične vrijednosti od 50 mg/m^3 za SO_2 i 10 mg/m^3 za TOC.
U Republici Sloveniji u Uredbi o emisiji snovi v zrak iz sežigalnic odpadkov in pri sosežigu odpadkov št. 50/15.6.2001. koja je u potpunosti u skladu s Europskom direktivom br. 2000/76/ES u čl. 6. se definiranje GVE-a za SO_2 i TOC za cementnare propisuje na način da mistarstvo može propisati posebni GVE za SO_2 i TOC ako oni ne nastaju zbog suspaljivanja otpada.
Iz navedenog se može zaključiti da bi svaka cementara trebala imati posebno definiran GVE za SO_2 i TOC., a navedeno bi trebalo propisati nadležno tijelo.

ZAKLJUČAK

Mjerenja emisije sumpor dioksida (SO_2) i organske tvari u obliku plina i pare, izražene kao ukupni ugljik (TOC) prilikom korištenja dvije vrste goriva (ugljen i ugljen+otpadne gume+otpadno ulje) pokazala su da suspaljivanje otpada ne utječe značajno na povećanje emisija mjerenih komponenti u zrak, već da je najveći izvor, odnosno uzrok emisija mjerenih komponenti u zrak, sirovina i ugljen koji se koristi kao gorivo.
Predlaže se definiranje granične vrijednosti emisije (GVE) za SO_2 i TOC za cementare koje suspaljuju otpad i treba ih uskladiti prema Europskoj direktivi br. 2000/76/ES te možda izraditi posebni propis o emisiji onečišćujućih tvari u zrak pri spaljivanju i suspaljivanju otpada u kojem bi bilo definirano da nadležno tijelo određuje GVE za SO_2 i TOC za svaku cementaru posebno. Navedeno je napravila Republika Slovenija koja je članica EU-a s Uredbom o emisiji snovi v zrak iz sežigalnic odpadkov in pri sosežigu odpadkov št. 50/15.6.2001.
Također cementara Našicecement kroz postupak utvrđivanja objedinjenih uvjeta zaštite okoliša prema Uredbi o postupku utvrđivanja objedinjenih uvjeta zaštite okoliša (Narodne novine br. 114/08) može tražiti od nadležnog tijela promjene GVE za SO_2 i TOC.

LITERATURA

Uredba o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora (NN 21/07 i NN150/08).

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

Uredba o postupku utvrđivanja objedinjenih uvjeta zaštite okoliša (NN 114/08)

Dvokut-ecro d.o.o., Metroalfa d.o.o.: Izvještaj o o mjerenju emisija onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora prilikom loženja dvije vrste goriva br. I-59-13-07

Directive 2000/76/ES of the European parlament and of the council of 4. december 2000 on the incineration of waste

Uredbo o emisiji snovi v zrak iz sežigalnic odpadkov in pri sosežigu odpadkov, št. 50/15.6.2001

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.

Peroš-Pucar, D.[1], Ivandić, A.[1] i Pucar, B.[1]

REZULTATI MJERENJA KONCENTRACIJE PELUDI AMBROZIJE NA PODRUČJU GRADA ZADRA U RAZDOBLJU OD 2006.-2008. GODINE

Sažetak: *Tijekom trogodišnjeg provođenja Programa praćenja vrsta i koncentracije peludnih zrnaca u zraku na području grada Zadra i njegove okolice izmjerene koncentracije peludi ambrozije ukazuju na njezinu prisutnost u ovom dijelu Republike Hrvatske te ubrzano širenje prema zapadu. S obzirom na činjenicu da je pelud ambrozije izrazito jak alergen i da već manje koncentracije peludi u zraku mogu izazvati alergijske reakcije kod osjetljivih osoba, nesmetano širenje ove biljke predstavlja javno-zdravstveni problem. Za razliku od većine korovnih biljaka, ambrozija cvate krajem ljeta, a njezina pelud prisutna je u zraku već početkom kolovoza pa sve do kraja listopada. Maksimalne koncentracije peludnih zrnaca ove svojte bilježe se krajem kolovoza i početkom rujna. Mjerenja koncentracije peludnih zrnaca provode se Burkardovim volumetrijskim uzorkivačem, a koncentracija peludi se izražava se kao broj peludnih zrnaca u m^3 zraka. Na temelju rezultata ispitivanja zabilježen je porast broja peludnih zrnaca ambrozije na području grada Zadra. Kontinuirano praćenje koncentracije peludi ambrozije u zraku omogućuje pravovremeno obavješćivanje javnosti o njezinim koncentracijama u zraku, te omogućuje poduzimanje raznih akcija suzbijanja ambrozije na zadarskom području.*

Ključne riječi: *Ambrosia, pelud, aerobiologija*

AMBROSIA POLLEN CONCENTRATION MEASURED IN ZADAR AMBIENT AIR DURING INTERVAL 2006.-2008.

Abstract: *During the three year enforcement of The Program monitoring types and concentration pollen grains in the Zadar area, measured concentrations of Common Ragweed pollen (Ambrosia artemisiifolia) point on its presence in this part of Croatia and show rapid expand toward west. Regarding the fact that the ragweed pollen is extremely strong allergen and that even small concentrations in the air can cause allergic reactions for sensitive persons, spreading of this plant represent public health problem. Unlike most weed plants, ragweed bloom in the end of summer and its pollen is present in the air from the beginning of August till the end of October. The maximum concentrations of ragweed*

[1] Zavod za javno zdravstvo Zadar, Zadar, Hrvatska

pollen grains are measured in the end of August and the beginning of September. The measurements have been executed by Burkard seven day recording volumetric spore trap and the results have been expressed as the number of pollen grains in m^3 of air. Based on the results it is recorded increase of number of the ragweed pollen grains in the Zadar area. Continuous measuring of ragweed pollen concentration in the air enables warning general public about it's concentrations in the air, which allows undertaking different actions in integrating ragweed control in Zadar area.

Keywords: *Ambrosia, pollen, Aerobiology*

UVOD

Alergija je prekomjerna reakcija obrambenog sustava organizma na različite okolišne čimbenike. Pelud je jedan od najčešćih prirodnih alergena koji može uzrokovati ozbiljne zdravstvene poteškoće (alergije, alergijski rinitis pa čak i astmu). Tvari koje izazivaju alergijske reakcije nazivaju se alergeni, a vrlo često su to peludna zrnca različitih biljnih skupina (drveća, trava i korova). S obzirom da svaka biljka cvate u određenom vremenskom periodu u godini, alergije na peludna zrnca najčešće uzrokuju sezonske poteškoće.
Ambrozija (*Ambrosia artemisiifolia*) je korovna biljka porijeklom iz Sjeverne Amerike koja je u Europu prenesena sredinom 19. stoljeća, a na području Hrvatske je prvi put zabilježena 1941. godine. S obzirom da nije porijeklom s ovog područja, ambrozija nema prirodnih neprijatelja na području Europe te se upravo stoga nesmetano i brzo širi posvuda i to najčešće u smjeru istok- zapad. Ambrozija je jednogodišnja biljka koja cvate tijekom kasnog ljeta i početkom jeseni. Kako spada u anemofilne vrste, proizvodi ogromne količine peludnih zrnaca (smatra se da jedna biljka godišnje može proizvesti i do stotinu milijuna peludnih zrnaca). S obzirom da je peludno zrnca ambrozije sitno i lagano, ono može vjetrom putovati i do 300 km.
Na području grada Zadra aerobiološka se ispitivanja provode od ožujka 2006. godine u organizaciji Zavoda za javno zdravstvo Zadar. Prema podacima iz Opće bolnice Zadar, tijekom 2007. godine, na području grada Zadra među populacijom predškolske i školske dobi zabilježene su različite reakcije na aeroalergene. Tako je, od ukupnog broja zaprimljenih pacijenata mlađe dobne skupine njima 19,5% dijagnosticiran alergijski rinitis, 18,9% astma, 10,9% sinergija astme i alergijskog rinitisa, 6% bronhitisa te 7,5% kroničnog opstruktivnog bronhitisa.. Upravo stoga, vrlo je značajno i korisno vršiti sustavna aerobiološka ispitivanja jer podaci dobiveni ovom metodom uvelike mogu pomoći i liječnicima i pacijentima u preveniranju alergijskih reakcija među sve većim brojem stanovnika koji imaju poteškoća s alergijama na peludna zrnce.

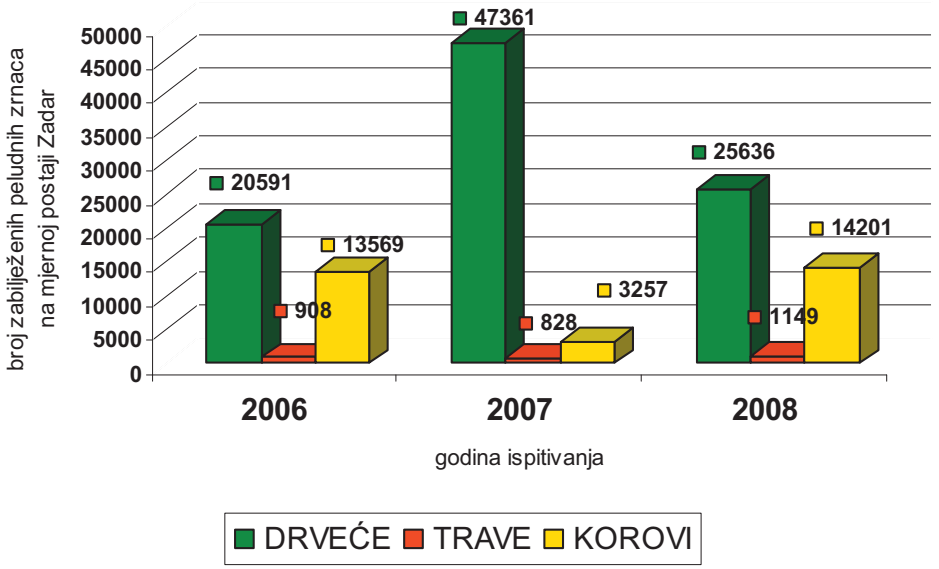
MATERIJALI I METODE

Skupljanje uzoraka se obavlja pomoću automatskog sakupljača spora (peludi) tipa Burkard za sedmodnevno nadziranje s ugrađenom vakuum pumpom. Uređaj je postavljen na jednoj od zgrada Opće bolnice Zadar na visini od 21m. Sakupljač usisava 10 L zraka u minuti kroz otvor veličine 14x2 mm koji se uvijek okreće u smjeru vjetra. Čestice promjera 2- 200 μm lijepe se na plastičnu traku koja je pričvršćena za bubanj sa satnim mehanizmom.

Bubanj napravi jedan puni krug u 7 dana (2mm/ 1h). Traka (premazana otopinom silikona) s prilijepljenim česticama se skida s bubnja i reže na segmente od 48 mm što odgovara vremenskom razdoblju od 24 h. Preparati se potom u laboratoriju izrađuju pomoću smjese polivinilnog alkohola (Gelvatol), fenola i glicerola obojane fuksinom. Preparati se analiziraju kvalitativno i kvantitativno pod mikroskopom pod povećanjem 400 puta a determinacija vrsta peludnih zrnaca vrši se pomoću referentnih preparata i postojećih ključeva za determinaciju. Rezultati se izražavaju kao broj peludnih zrnaca u m^3 zraka tijekom 24h.

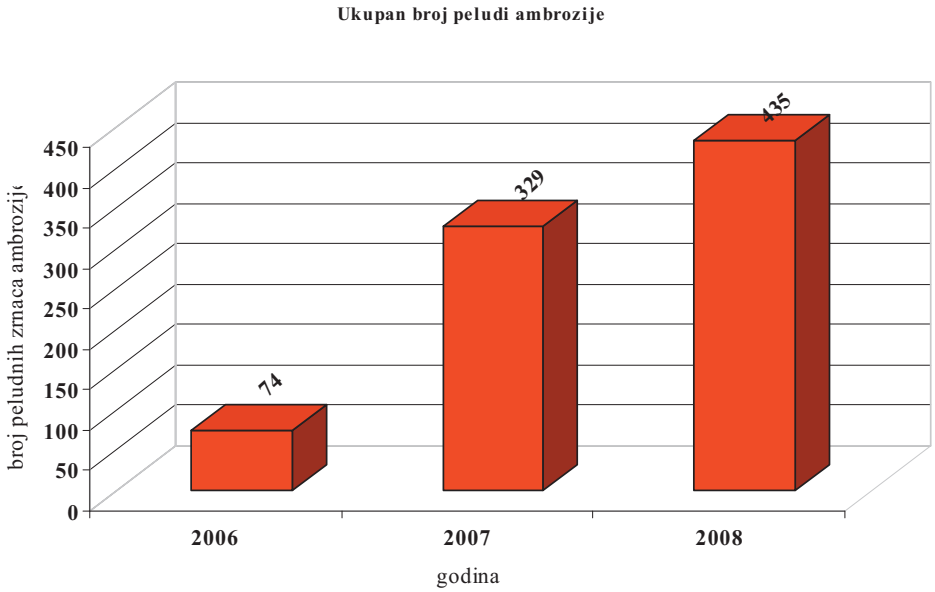
REZULTATI I DISKUSIJA

Tijekom trogodišnjeg mjerenja koncentracije peludi na području grada Zadra i njegove šire okolice uočena je dominacija peludi drveća i korova, dok je pelud trava nešto manje zastupljena (Slika 1).



Slika 1. Zastupljenost peludnih zrnaca unutar glavnih biljnih skupina zabilježenih na mjernoj postaji Zadar od 2006. do 2008. godine

Pored peludnih zrnaca biljnih svojti karakterističnih za mediteransko podneblje, zabilježena su i peludna zrnca alergogene biljke ambrozije s vidljivim trendom rasta (Slika 2). U 2006. godini vrijeme polinacije ambrozije trajalo je od 9.08.-8.11 (Tablica 1). U tom razdoblju zabilježena su ukupno 74 peludna zrnca ambrozije. Maksimalna koncentracija zabilježena je jednom u rujnu s koncentracijom od 33 peludna zrnca/m^3. Tijekom 2007. godine zabilježena su ukupno 329 peludna zrnca ambrozije. U 2007. godini već krajem srpnja započinje polinacija ambrozije kada se u zraku bilježe pojedinačna zrnca. Intenzivna polinacija javlja se krajem kolovoza i početkom rujna kada su i zabilježene koncentracije peludi više od 30 peludnih zrnaca/ m^3.

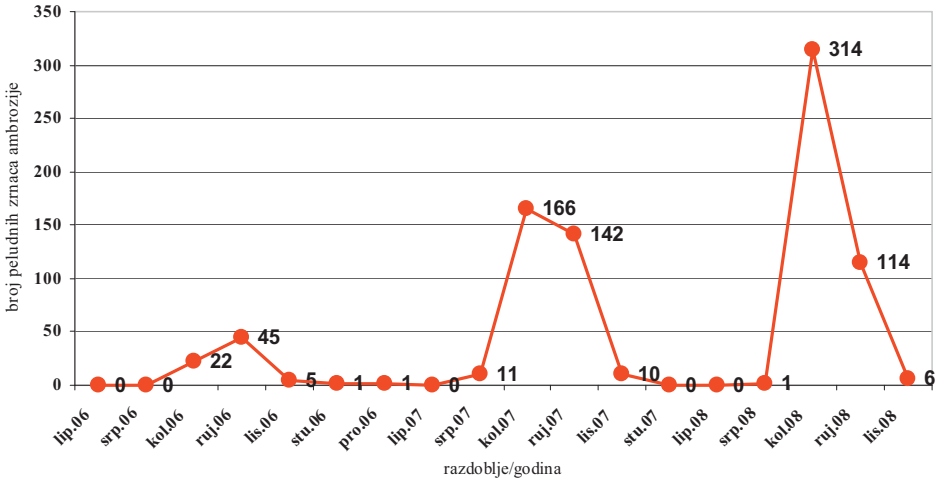


Slika 2. Dinamika kretanja peludnih zrnaca kroz trogodišnje razdoblje.

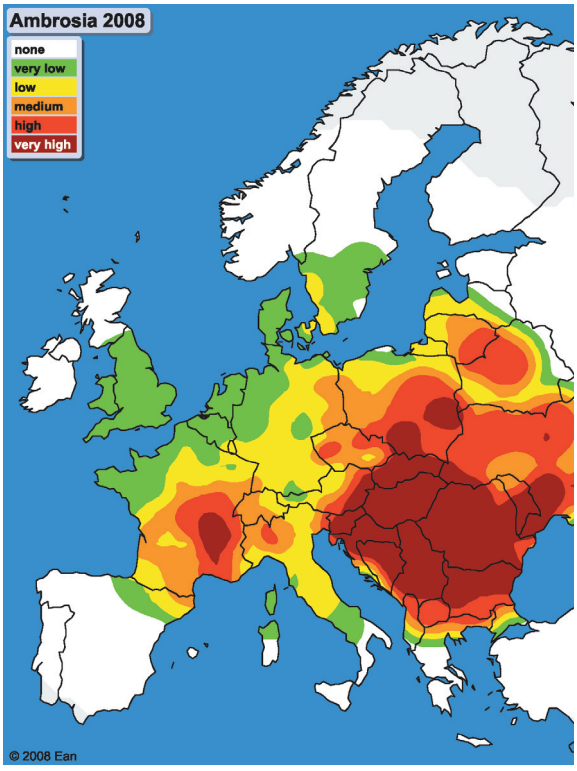
Tablica 1. Rezultati mjerenja koncentracije peludnih zrnaca ambrozije na području grada Zadra od 2006. do 2008. godine.

	2006.	**2007.**	**2008.**
Razdoblje polinacije	9.08.-8.11	24.07.-28.10.	2.08.-14.10
Koncentracija >30 zrnaca/m^3 (dani)	1	3	5
Najviša zabilježena koncentracija peludnih zrnaca/ m^3	33 (10.09.)	40 (03.09.)	76 (29.08)
Ukupan broj zabilježenih peludnih zrnaca	74	329	435

Prateći trend porasta, u 2008. godini zabilježeno je ukupno 435 peludnih zrnaca ambrozije (Slika 2). Vrijeme polinacije je trajalo od 2.08.-14.10. U tom razdoblju su u 5 navrata zabilježene visoke koncentracije peludi ambrozije (više od 30 peludnih zrnaca/ m^3). Maksimalna koncentracija zabilježena je 29.08. a iznosila je 76 peludnih zrnaca/ m^3. Dinamika kretanja peludi ambrozije kroz ispitivano razdoblje prikazana je na Slici 3.
Pregledom dnevnih koncentracija peludnih zrnaca ambrozije, najviše koncentracije su zabilježene u ranojutarnjim i prijepodnevnim satima u razdoblju od 6-12 sati.
Zavod za javno zdravstvo Zadar se 2007.god. priključio Europskoj aeroalergogenoj mreži – EAN (European Aeroallergen Netvork) koji prikuplja podatke koncentracije peludi ambrozije na području Europe. Zajedničkom suradnjom izrađena je karta rasprostranjenosti ambrozije na području Europe (Slika 4). Prema tim podacima Zadar zasada spada u područje s umjerenim koncentracijama peludi ambrozije.



Slika 3. Koncentracija peludnih zrnaca ambrozije na području grada Zadra od 2006. do 2008. godini



Slika 4. Rasprostranjenost ambrozije u Europi-2008. godine (prema podacima EAN-a)

ZAKLJUČAK

Iz navedenih podataka vidljivo je da je alergogena invazivna vrsta *Ambrosia artemisiifolia* prisutna na području grada Zadra i njegove okolice s trendom povećanja koncentracije. Zabilježene koncentracije peludi ambrozije nisu još toliko visoke kao u kontinentalnom dijelu Hrvatske te je pravovremenom edukacijom i upozoravanjem stanovništva grada Zadra i njegove okolice na postojanje ovog problema moguće na vrijeme spriječiti daljnje širenje ove biljke.

LITERATURA

Bucher E., Kofler V., Vorwohl G. i Ziegler E. 2004.Lo spettro pollinico dei mieli dell' Altro Adige. Agenzia provinciale per la protezione dell'ambiente e la tutela del lavoro-Laboratorio biologico.

Četvrti Hrvatski znanstveno-stručni skup, Zaštita zraka '05, Zbornik radaova

Korišteni podaci EAN-a (European Aeroallergen Network)

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.

Sikora, M.[1], Šušić, Z.[1], Santo, V.[1] i Valek, M.[1]

KRETANJE KONCENTRACIJE PELUDI LIJESKE (*CORYLUS*), JOHE (*ALNUS*) I BREZE (*BETULA*) U OSIJEKU (2007.-2008.)

Sažetak: *Alergije predstavljaju ozbiljan problem modernog društva. Cilj ovog istraživanja je bio usporediti koncentracije peludnih zrnaca rano-proljetnih vrsta drveća lijeske, johe i breze (Corylus, Alnus, Betula) u Osijeku tijekom 2007./08. Corylus i Alnus se svrstavaju u skupinu biljaka čija pelud ima visoka alergogena svojstva, dok pelud Betule ima vrlo visoka alergogena svojstva. Koncentracija peludi u atmosferi grada Osijeka mjerena je pomoću Burchard-ovog volumetrijskog aparata, a izražava se brojem peludnih zrnaca u metru kubnom zraka. Najduže vrijeme polinacije (103 dana) i najviše vrijednosti za ukupan godišnji broj peludnih zrnaca (5593) zabilježeno je za Brezu (Betula) u 2008. Brojke pokazuju da su ukupne godišnje koncentracije za tri promatrane vrste više tijekom vegetacijske sezone 2008. nego u vegetacijskoj sezoni 2007. Pelud navedenih biljnih vrsta prisutna je u atmosferi od veljače do lipnja.*

Ključne riječi: *alergija, Corylus, Alnus, Betula, pelud*

AMBROSIA POLLEN CONCENTRATION MEASURED IN OSIJEK AMBIENT AIR FROM 2002.-2006.

Abstract: *Allergic diseases are increasing from day to day, they are getting 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 allergic 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. Continuous pollen grain concentration monitoring in ambient air will enable the creation of the regional pollen calendar. The calendar itself will support early diagnosis of the illness, early medical treatment, planning of preventive actions and final solution of this public health problem.*

Keywords: *Allergy, Ragweed, Pollen calendar*

[1] Zavod za javno zdravstvo Osječko-baranjske županije, Osijek, F. Krežme 1, HRVATSKA

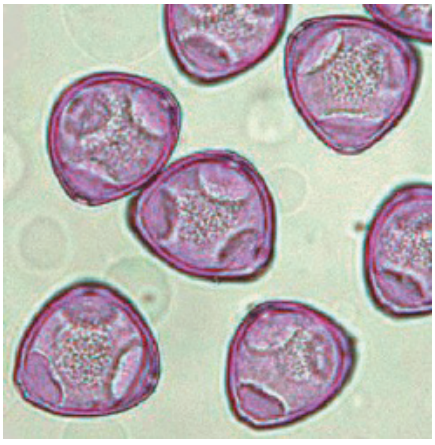
UVOD

Zrak koji udišemo sastoji se od velikog broja čestica različitog porijekla, oblika i veličine koje se nazivaju atmosferskim aerosolom. Virusi, bakterije, plijesni, spore mahovina, paprati, lišajeva, stanice algi i peludna zrnca čine biološki aerosol. Među biološkim aerosolom svakako treba izdvojiti peludna zrnaca koja uzrokuju veliki broj alergija. Peludna hunjavica ili alergijski rinitis, najčešći je oblik alergije koji ima svaka deseta osoba. Tipični simptomi koje uzrokuje cvjetni prah drveća, trava i korova su svrbež i suzenje očiju, kihanje i vodeni iscjedak iz nosa. Sezona alergija započinje već u rano proljeće, cvjetanjem drveća, a prve biljke koje cvjetaju, a čija pelud uzrokuje pojavu simptoma kod alergičara su lijeska (*Corylus*), joha (*Alnus*) i breza (*Betula*). Obična lijeska (Corylus avellana) je vrsta lijeske koja raste na područjima Europe i Azije (Slika 1). Obično je to grmolika biljka koja doseže 3-8 m visine, ali može narasti do čak 15 m. Biljka je listopadna, a njeni su listovi zaobljeni, dugi 6-12 cm i prekriveni malim dlačicama sa svake strane. Uzgaja se zbog plodova oraščića (lješnjak).

Cvijet se stvara vrlo rano u proljeće (veljača i ožujak), prije lišća. Svaki cvijet može biti muški ili ženski. Muški je cvijet žut i dugačak 5-12 cm i formira se već u jesen, a ženski vrlo mali, velikim dijelom skriven u pupoljku, samo s kratkim svijetlo-crvenim laticama. Jedna muška resa lijeske producira i do 4,000.000 peludnih zrnaca.

Veličina peludnog zrnca je 25,9-28,2 µm, međupolukutnog oblika sa tri otvora. Površina peludnog zrnca je izbrazdana (Slika 2). Pelud lijeske ima visoka alergogena svojstva.

Slika 1. *Coryllus avellana*

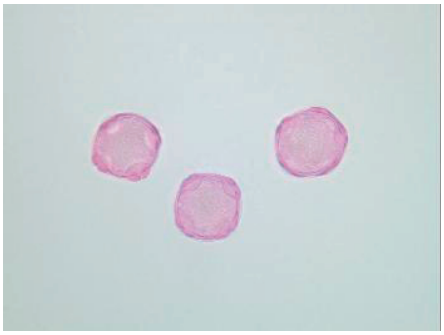


Slika 2. *Coryllus avellana* – peludno zrnce

Crna joha (Alnus glutinosa) raširena je po cijeloj Europi (Slika 3), raste pretežno u nizinama, uz obale rijeka, a ima je i uz planinske rijeke i potoke sve do 1000 metara nadmorske visine. Cvijeta prije listanja u veljači i ožujku. Muške su rese ljubičasto smeđe, 3-5 na vrhu izbojka. Ženske su rese sitne, na stapkama, po 3-4 u pazušcu listova. Cvijeta prije listanja u veljači i ožujku, zahtijeva malo više temperature za polinaciju od lijeske. Češeri su isprva zeleni, kasnije smeđi, s plosnatim, nešto okriljenim, crvenkasto-smeđim oraščićima.

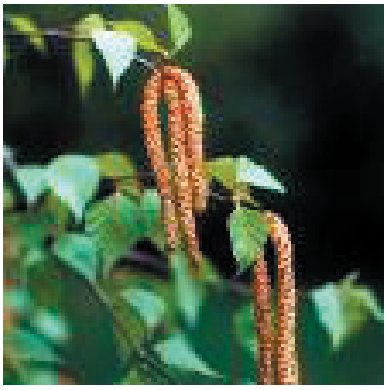
Peludna zrnca (Slika 4) su veličine 24,2 – 27,3 µm kutnog oblika sa 4-5 otvora. Pelud johe je umjerenih do jakih alergogenih svojstava.

Slika 3. *Alnus glutinosa*

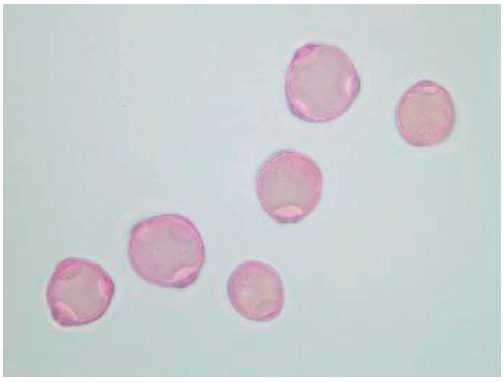


Slika 4. *Alnus glutinosa* – peludno zrnce

Obična breza (Betula pendula) naraste do 20 m, a u debljinu do 60 cm (Slika 5). Deblo je vitko, a kora bijela i glatka. Na starijim stablima, kora ima tamne pukotine. Izbojci su vitki, dugački, bradavičasto-žljezdasti i vise. Lišće je trokutasto ili romboidno, 3-7 cm dugo, dvostruko napiljeno, odozgo bradavičasto. Muške se rese pojavljuju u jesen, a ženske za listanja. Breza cvjeta paralelno sa listanjem tijekom ožujka, travnja i svibnja. Pokrovni su listovi ženskih cvjetova trolapi, kasnije okožnate, a otpadaju s plodne rese s plodovima. Plod je sićušni spljošteni oraščić s 2 postrana krilca, koja su šira od ploda.
Peludna zrnca su veličine 21-25 μm, kružnog i ovalnog oblika sa 4-5 otvora, najčešće 3 (Slika 6). Površina peludnog zrnca je izbrazdana. Pelud breze ima vrlo visoka alergogena svojstva i jedan je od glavnih uzročnika polinoza u proljetnom razdoblju.



Slika 5. *Betula pendula*



Slika 6. *Betula pendula* – peludno zrnce

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 7.)
(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 8), 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.
Obradom dobivenih podataka utvrđuje se u kojem je razdoblju dana koncentracija peludnih zrnaca bila najveća.

Slika 7. Burchard-ov volumetrijski aparat
(Burchard Volumetric Spore Trap)

Slika 8. Nastavak za jednodnevno uzorkovanje peludi

REZULTATI

Obradom podataka dobivenih u razdoblju od 2007.-2008. godine (Tablica 1.) zabilježeno je da najduže vrijeme polinacije (103 dana) i najviše vrijednosti za ukupan godišnji broj peludnih zrnaca (5593) ima breza (*Betula*). Vegetacijska sezona započinje u veljači cvjetanjem lijeske i johe, sezona se nastavlja cvjetanjem breze, koja cvjeta do početka lipnja. Vrijednosti koje premašuju 90 peludnih zrnaca po m^3 izazivaju pojavu simptoma kod alergičara. Najviša dnevna koncentracija peludnih zrnaca u promatranom razdoblju zabilježena je za brezu (837) 28.03.2008. godine.
Brojke pokazuju da su ukupne godišnje koncentracije za tri promatrane vrste više tijekom vegetacijske sezone u 2008. godini, nego u 2007. godini.

Tablica 1. Prikaz mjerenja koncentracije peludi drveća tijekom 2007. i 2008. godine.

Biljna vrsta	Godina	Vrijeme trajanja polinacije	Max. dnevna konc. /m^3	Datum max. dnevne konc.
Coryllus avellana	2007.	68 dana (29.01.-7.04.)	23	6.02.07.
	2008.	50 dana (4.02.-25.03.)	161	16.03.08.
Alnus glutinosa	2007.	48 dana (30.01.-19.03.)	15	12.02.07.
	2008.	50 dana (4.02.-25.03.)	302	19.02.08.
Betula pendula	2007.	103 dana (20.02.-3.06)	415	3.04.07.
	2008.	99 dana (20.02.-29.05.)	837	28.03.08.

DISKUSIJA

Mjerenja pokazuju da polinacija lijeske i johe traje svake godine oko dva mjeseca, a breze oko tri mjeseca. Na koncentraciju peludnih zrnaca u zraku značajan utjecaj imaju meteorološki čimbenici: atmosferska stabilnost, smjer i brzina vjetra i oborine. Tijekom suhih i vjetrovitih dana koncentracije su više, dok kiša znatno smanjuje koncentraciju peludi u zraku. Čak će i lagana kiša uzrokovati značajno smanjenje koncentracije biološkog aerosola. Vrijeme padanja kiše značajno je pri određivanju prosječne dnevne količine peludi u zraku. Ako kiša pada u jutro koncentracija peludi u zraku će cijeli dan biti niska, ako pada kasnije tijekom dana nakon suhog jutra, koncentracija peludi može biti i umjerena, a nekada čak i visoka.

ZAKLJUČCI

Obradom podataka dobivenih mjerenjem koncentracija peludi alergogegenih biljaka u zraku dobivaju se rezultati pomoću kojih se izrađuju peludni kalendari i alergijski semafori.
Peludni kalendar je obavijest o periodima cvatnje pojedinih biljaka u određenom području.
Alergijski semafor je način dnevnog izvještavanja o količini peludnih zrnaca u zraku određenog područja koji se obično pojavljuje u tisku ili u sredstvima javnog priopćavanja.
Poznavanje peludnog kalendara pomaže u predviđanju vremena pojave simptoma alergijskog rinitisa i astme što omogućuje da se pravodobno uvede odgovarajući način liječenja.

Istovremena procjena razine peludi u zraku i elemenata vremenske prognoze (temperatura, vlažnost, vjetrovi) može dati vrlo korisne bioprognostičke podatke koji omogućuju alergičnim bolesnicima planiranje dnevnih aktivnosti i odgovarajućih preventivnih postupaka.

LITERATURA

Dafni A, Hesse M, Pacini E, 2000. Pollen and Pollination. New York, Wien: Springer-Verlag

Punt W, Blackmore S, Hoen P.P, 1995. The northwest European Pollen Flora, VII.

Amsterdam: Elsevier science

Reille M, 1999. Pollen et spores d´Europe et d´Afrique du nord. Marseille: Laboratorie de botanique historique et palynologie

The British Aerobiology Federation,1995. A Guide to Trapping and Counting. Great Britain:

Kimberly Clark Ltd.

www.plivazdravlje.hr

www.zagreb.hršume.hr

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.

CAPPA

Alebić-Juretić, A.[1], Cvitaš, T.[2,3], Kezele, K.[2], Klasinc, L.[2], Kovač-Andrić, E.[4] i Šorgo, G.[2]

USPOREDBA LOKALNE KVALITETE ZRAKA NA TEMELJU MJERENJA OZONA

Sažetak: *Moguće štetno djelovanje po zdravlje ljudi i okoliš razlog je pojačanog interesa za onečišćenje zraka ozonom. Stoga je mnogo napora uloženo za iskazivanje kvalitete zraka u odnosu na ozon. Već je početkom devedesetih godina prošlog stoljeća predloženo da se omjer prosječne satne maksimalne i minimalne mjerene koncentracije ozona tijekom dana koristi kao indikator lokalne ljetne fotokemijske onečišćenosti (Cvitaš i Klasinc, 1993). Korak dalje u tom razmišljanju bio je definiranje dvaju indeksa fotokemijskog onečišćenja zraka tijekom godišnje sezone rasta (1. travnja - 30. rujna) na temelju satnih prosjeka mjerenja ozona i uzimanja u obzir propisa o graničnim vrijednostima za ozon (Cvitaš et al., 2009). Računalnim programom izračunati su indeksi fotokemijskog onečišćenja zraka za niz lokacija u Hrvatskoj te su uspoređeni dobiveni rezultati.*

Ključne riječi: *ozon, onečišćenje zraka, indeks fotokemijskog onečišćenja*

INTERCOMPARISON OF LOCAL AIR QUALITY BASED ON OZONE MEASUREMENTS

Abstract: *The possible harmful effects on human health and the environment were the reasons of the intensive studies of ozone pollution. There were several attempts to define the air quality based on ozone pollution. The average ratio of daily hourly maximum to minimum ozone concentrations was earlier suggested as a summer photochemical pollution indicator (Cvitaš and Klasinc, 1993). Along these lines two more indicators of photochemical air pollution during the growth season (1st April to 30th September) were proposed recently. These indicators are based on ozone concentration hourly averages and take into consideration the air quality standards for ozone (Cvitaš et al., 2009). A corresponding computer program for calculation of these indicators was used to compare recent levels of photochemical pollution at several locations in Croatia.*

Keywords: *ozone, air polution, photochemical pollution indicator*

[1] Nastavni Zavod za javno zdravstvo/Medicinski fakultet Rijeka, HRVATSKA
[2] Institut "Ruđer Bošković", Laboratorij za kemijsku kinetiku i atmosfersku kemiju (LKKAK) Zagreb, HRVATSKA
[3] Kemijski odsjek, Prirodoslovni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, HRVATSKA
[4] Prirodoslovni fakultet, Sveučilište u Osijeku, HRVATSKA

UVOD

Mjerenje prizemnog ozona u Hrvatskoj ima dugu tradiciju; prva mjerenja u Zagrebu krajem 19. stoljeća (Lisac i Grubišić, 1991) bila su vrijedan indikator za mjerenja 1973. godine (Božičević i sur., 1976; Cvitaš i sur., 1979) koja su pokazala da se volumni udjel ozona kroz 80 godina barem udvostručio. Slično, čak i drastičnije povećanje opaženo je na lokacijama za koje su također postojala mjerenja u 19. stoljeću tako da krajem 20. stoljeća više nije bilo sumnje da mnoga gradska i ruralna područja tijekom ljeta trpe od povećanih razina fotooksidansa pa i epizoda fotosmoga. To je dovelo do intenzivnijeg mjerenja i istraživanja fotokemijskog onečišćenja u svijetu. Utvrđeno je da ono uzrokuje razgradnju mnogih materijala, oštećenja biljaka i smanjenja prinosa (Musselman i Massman, 1999), zdravstvene teškoće ljudima od iritacije (Sarnet i Holguin, 2007) do respiratornih smetnji i kardiovaskularnih bolesti (Maitre i sur, 2006.) pa i povećanja smrtnosti (Zanobetti i Schwartz, 2008; Alebić-Juretić i sur, 2007). Veliki se napori od tada ulažu za smanjenje fotokemijskog onečišćenja, a obzirom da se ozon može najpouzdanije mjeriti većina preporuka za kvalitetu zraka temelji se na određivanju njegovog volumnog udjela ili koncentracije u zraku. Te preporuke mahom daju granične vrijednosti za satne i osam-satne prosjeke ili više njih tijekom dana ili kroz određeni vremenski period (Vlada Republike Hrvatske, 2005; USEPA, 2008). Premda pokazuju kada i koliko puta su te vrijednosti na nekom mjestu prekoračene one su manje podesne za karakterizaciju i međusobnu usporedbu raznih mjernih mjesta. Već smo ranije (Cvitaš i Klasinc, 1993) preporučili da se u tu svrhu koristi omjer maksimalne prema minimalnoj satnoj vrijednosti tijekom dana, odnosno srednja vrijednost tog prosjeka kroz dulje vrijeme npr. kroz sezonu rasta (1. travnja - 30. rujna). Korištenje tog omjera temelji se na činjenici da se na jako onečišćenom mjestu ne samo generira mnogo ozona nego i da prisutna onečišćenja reagiraju s njim što se vidi u naglom padu ozona kad zađe sunce. U tim reakcijama nastaju i reakcijski produkti ozona od kojih su mnogi puno štetniji i opasniji od njega pa se taj omjer pokazao dosta prikladan za rangiranje onečišćenosti fotooksidansima. Tako su mjerenja krajem 20. stoljeća za Hrvatsku dala vrijednosti npr. za Zagreb (16), Puntijarku (1,6), Rovinj (4,8), otok Iž (1,9), Hvar (2,7). (Cvitaš i sur., 1997)

U međuvremenu se pokazalo da bi u taj tzv. indikator onečišćenja (pollution indicator) trebalo ugraditi i ovisnost o ukupnom i prosječnom ozonu prisutnom na tim lokacijama, kao i o broju sati kad su i u kojoj mjeri bile prekoračene granične vrijednosti. To je učinjeno u radu Cvitaša i suradnika (Cvitaš i sur., 2009). Namjera nam je ovdje da koristeći taj pristup na temelju mjerenja iz 2000-tih godina usporedimo neka mjerna mjesta u Hrvatskoj, tj. izračunamo za njih indikatore fotokemijskog onečišćenja P_1 i P_2.

MATERIJALI I METODE

Lokacije i opis mjernih postaja:

1. Rijeka**:** zgrada Zavoda u širem centru grada, N 45^o 19’ 54’’ E 14^o 25’ 20’’, 20 m n/m, iznad vrlo prometne ceste koja dijeli luku od stambenog naselja
2. Opatija: turističko mjesto, 15 km zapadno od Rijeke, N 45° 20’ 12’’ E 14° 18’ 24’’, 40 mn/m
3. Puntijarka: visinska stanica sjeverno od Zagreba, N 45 54’ 32” E 15° 58’ 23”, 980 m n/m

4. Osijek: N 43° 31' 2" , E 18° 43' 15" , 90 m n/m; mjerna mjesta na sjeveru grada (Hotel Osijek 2002. i Tvrđa 2007.) blizu rijeke Drave na visini 50 odnosno 20 m n/m
5. Kopački rit: park prirode, N 45° 40' 19", E 18° 50' 59" , 82 m n/m.

Za praćenje koncentracija ozona na postajama korišteni su analizatori rad kojih se bazira na mjerenju apsorpcije UV zračenja (API 200 na postajama Rijeka i Opatija, Dasibi i Environement S.A. na ostalima). Za prikupljanje i obradu podataka sa stanica u Rijeci i Opatiji korišten je programski paket EnviMan (Opsis, Švedska).

REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati se odnose na sezonu rasta od 1. travnja do 30. rujna i dani su za stanice 1-5 u Tablici 1 i to:

– godina mjerenja
– broj izmjerenih prosječnih satnih vrijednosti, N
– srednja vrijednost prosječnih satnih volumnih udjela ozona za to razdoblje, $\overline{\varphi}$, iskazana dijelovima u milijardu (ppb)
– standardna devijacija prosječnih satnih volumnih udjela ozona, s_φ
– srednja vrijednost omjera dnevnih maksimalnih (φ_{max}) i minimalnih (φ_{min}) prosječnih satnih vrijednosti ($R = \overline{\varphi_{\max} / \varphi_{\min}}$)); ako je minimalna nula, uzima se vrijednost 0,4 ppb
– srednja vrijednost dnevnih maksimuma u tom razdoblju, $\overline{\varphi_{\max}}$
– broj sati prekoračenja granične vrijednosti od 80 ppb u tom razdoblju, t_{exc}, u satima
– indikator P_1, definiran kao $P_1 = R \cdot \overline{\varphi_{\max}} / \overline{\varphi}$
– indikator P_2, definiran kao $P_2 = R \cdot (1 + 168 \cdot t_{exc} / N)$
– literatura (izvor)

Tablica 1. Rezultati obrade podataka za ozon kroz sezone rasta (1. travnja - 30. rujna) na odabranim lokacijama

Lokacija/ god.	N	φ / ppb	s_φ / ppb	R	$\overline{\varphi_{\max}}$ / ppb	t_{exc} / h	P_1	P_2	Izvor
Rijeka									A-J
2001	4391	37,7	19	8,8	62	59	15	29	
2002	4233	31,7	16	6,7	53	20	11	12	
2003	3382	28,9	14	8,7	48	3	14	9,9	
2004	4285	25,3	13	13,9	43	0	24	14	
2005	4049	20,5	11	9,2	35	0	16	9,2	
2006	4283	25,2	14	12,5	43	0	25	15	
2007	1697	25,6	12	9,4	42	0	15	9,4	
2008	4283	21,9	11	12,5	36	0	21	13	
Opatija									A-J
2004	2976	34,3	15	9,4	54	14	15	17	
2005	4230	36,3	15	5,8	59	20	8,8	10	

Tablica 1. nastavak

Lokacija/ god.	N	φ / ppb	s_φ / ppb	R	$\overline{\varphi_{max}}$ ppb	t_{exc} / h	P_1	P_2	Izvor
2006	2504	34,9	16	7,2	53	6	11	10	
2007	3529	30,6	15	9,2	48	4	14	11	
2008	3372	26,7	14	11,9	44	1	20	13	
Puntijarka									CKK
2001	3927	50,5	12	1,8	60	6	2,1	2,2	
2002	3267	49,1	10	1,5	59	7	1,8	2,1	
2007	4152	44,0	11	1,6	53	3	2,0	1,8	
Osijek									
2002	3506	29,5	15	13,3	45	2	20	15	KC
2007	2583	30,1	17	16,1	50	4	27	20	K-A
Kopački rit									K-A
2008	3032	29,4	18	13,3	52	4	24	16	

A-J: (Alebić-Juretić, 2008); CKK: (Cvitaš i sur. 2009) ; KC: (Kovač, Cvitaš, 2007); K-A: (Kovač-Andrić, u pripremi)

Prema očekivanju gradovi Osijek i Rijeka pokazuju najveću fotokemijsku onečišćenost zraka, no iznenađuje ona u Kopačkom ritu koja gotovo da se ne razlikuje od one u gradu Osijeku. Izvori prekursora ozona u tom močvarnom području mora da se ne razlikuju znatnije od onih u gradu. Tijekom 2000. ozon se u Rijeci i Opatiji kao i na Puntijarki smanjivao. Na to ukazuje (Tablica 1) kako trend prosječnih volumnih udjela tako i onaj srednjih vrijednosti dnevnih maksimuma, ali i smanjenje trajanja prekoračenja granične vrijednosti od 80 ppb. Ovo posljednje je i razlog za opadanje vrijednosti indikatora P_2. Međutim, podaci ukazuju, premda dosta nepouzdano na temelju prekratkog niza godina, da indikator P_1 blago raste, što implicira veći udio i efekt reakcija ozona u zraku, tj. veće lokalno fotokemijsko onečišćenje, usprkos smanjenju vršnih vrijednosti za ozon kao i trajanja prekoračenja granične vrijednosti.

Prema očekivanju, najniži indeks P_1 dobiven je na Puntijarki, koja je uglavnom izvan dometa emisija polutanata iz Zagreba, gdje su i koncentracije ozona najviše. Pomalo neočekivano, najveći indeks P_1 dobiven je u Osijeku i Kopačkom ritu. Mogući razlog takvom stanju je da ovo područje ulazi u srednjoevropski prostor transporta polutanata, pa tako i ozona. Isto ponašanje pokazuje i indeks P_2.

Zbog smanjene antropogene emisije prekursora ozona u Europi je u razdoblju 1990-2002 registrirano smanjenje povišenih te povećanje pozadinskih koncentracija ozona (Delcloo and Backer, 2008). Sličan trend smanjenja koncentracija ozona registriran je u istom razdoblju na Puntijarki (Butković i sur., 2002), prvoj postaji za kontinuirano praćenje koncentracija ozona na području Hrvatske, druga je tek 1999. godine uspostavljena u Rijeci, Taj trend smanjenja nastavlja se na obje lokacije i do danas, a slijedi ga i Opatija (Alebić-Juretić, 2008), unatoč tome što u nekim dijelovima Europe koncentracije ozona ponovo rastu (ETC/AAC, 2007).

ZAKLJUČCI

Prema očekivanju gradovi Osijek i Rijeka pokazuju najveću fotokemijsku onečišćenost zraka no iznenađuje ona u Kopačkom ritu. Tijekom 2000-tih ozon se u Rijeci i Opatiji smanjivao. Najviše vrijednosti koncentracije ozona u zraku je zbog svoje nadmorske visine imala Puntijarka, ali je indikatori pravilno identificiraju kao lokaciju niskog fotokemijskog onečišćenja

ZAHVALA: Autori zahvaljuju Prof. dr. Darku Babiću, dr. Gordani Pehnec i Hasanu Muharemoviću na vrijednoj pomoći s programom i podacima. Ovaj je rad financiran sredstvima Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa (projekti br. 098-0982915-2947 i 062-0621341-0308).

LITERATURA

Alebić-Juretić A. 2008. Ozone levels in the Rijeka Bay Area, Northern Adriatic, Croatia, 1999-2007. *Proceedings of the HARMO 12 Conference, Hrvatski meteorološki časopis.* Vol. 43, pp 397-400.

Alebić-Juretić A, Cvitaš T, Kezele N, Klasinc L, Pehnec G i Šorgo G. 2007. Atmospheric particulate matter and ozone under heat - wave conditions: do they cause an increase of mortality in Croatia? *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. Vol. 79 (4), pp 468-471.

Božičević Z, Klasinc L, Cvitaš T i Gusten H. 1976. Photochemical formation of ozone in the lower level atmosphere of the city of Zagreb, *Staub - Reinhaltung der Luft*. Vol 36(9), pp 363-366

Butković V, Cvitaš T, Džepina K, Kezele N i Klasinc L. 2002. Long-term ozone data analysis, *Croatica Chemica Acta*. Vol. 75, pp 927-933.

Cvitaš T, Kezele N i Klasinc L. 2009. Boundary-layer ozone at Puntijarka (Croatia), *Geofizika (Zagreb)*, u pripremi za tisak.

Cvitaš T, Kezele N, Klasinc L i Šorgo, G. 2007: Ozone measurements at the mountain station Zavižan (Croatia) for 1997-2000. *Geofizika (Zagreb)*. Vol. 24, pp 109-116.

Cvitaš T, Kezele N, i Klasinc L. 1997. Boundary -layer ozone in Croatia, *Journal of Atmospheric Chemistry*. Vol. 28, pp 125-134.

Cvitaš T i Klasinc L. 1993. *Bolletino Geofisico*. Vol. 16, pp 521-527.

Cvitaš T, Gusten H i Klasinc L. 1979. Statistical association of the photochemical ozone concentrations in the lower atmosphere of Zagreb with meterological variables. *Staub - Reinhaltung der Luft*. Vol. 39(3), pp 92-95

ETC/ACC Technical paper 2007/1, Chapter 3.7. Ozone, pp. 38-53

Kovač-Andrić E, Šorgo G, Kezele N, Cvitaš T i Klasinc L. 2009. Photochemical pollution indicators - an analysis of 12 European monitoring stations. *Environmental Monitoring and Assessment*. DOI 10.1007/s10661-009-0969-7 (u tisku).

Kovač E i Cvitaš T. 2007. Boundary layer ozone in Osijek, eastern Croatia, *Geofizika (Zagreb)*. Vol. 24, pp 117-122.

Kovač-Andrić E, neobjavljeni podaci za disertaciju

Lisac I. i Grubišić V. 1991, An analysis of surface ozone data measured at the end of the 19th century in Zagreb, Yugoslavia. *Atmospheric Environment - Part A General Topics*. Vol. 25A (2), pp 481-486.

Maitre A, Bonneterre V, Huillard L, Sabatier P. i de Gaudemaris R. 2006. Impact of urban atmospheric pollution and coronary disease. *European Heart Journal.* Vol. 27, pp 2275-2284.

Musselman RC i Massman WJ. 1999. Ozone flux to vegetation and its relationship to plant response and ambient air quality standards. *Atmospheric Environment*. Vol 33, pp 65-73.

Sarnet JA i Holguin F. 2007. Asthma and air quality. *Current Opinion in Pulmonary Medicine*. Vol. 13, pp 63-66.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). 2008. Revised ozone air quality index. *Federal Register*. Vol. 73(60, March 27), pp 16436-16515.

Vlada Republike Hrvatske. 2005. Uredba o ozonu u zraku. http://www.nn.hr/clanci/sluzbeno/2005/2466.htm.

Zanobetti A i Schwartz J. 2008. Mortality displacement in the association of the ozone and mortality; An analysis of 48 cities in the United States, *American Journal of Respiratory and Critical Care*. Vol. 177, pp 184-189

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.

CAPPA

Golja, G.[1]

IMISIJSKA MJERENJA KONCENTRACIJA BENZENA

Sažetak: *Benzen je sistematiziran kao kancerogena tvar. Najveću opasnost izloženosti niskim koncentracijama benzena po zdravlje ljudi predstavlja mogućnost obolijevanja od leukemije. Ovaj rad predstavlja pregled mjerenja koncentracija benzena na različitim lokacijama u Republici Hrvatskoj (autocesta, odlagalište otpada, industrijska postrojenja).*

Ključne riječi: *benzen, promet, odlagalište otpada, industrija*

BENZENE CONCENTRATION MEASUREMENTS IN AMBIENT AIR

Abstract: *Benzene is carcinogenic and the major health risk associated to low level exposure of benzene is leukaemia. This paper presents measurements of benzene concentrations in ambient air at different locations in Croatia (highway, landfill, industry plant).*

Keywords: *Benzene, traffic, landfill, industry*

UVOD

Benzen je poznati genotoksični kancerogeni spoj i već godinama predstavlja veliki profesionalni rizik po zdravlje ljudi. Smanjenje korištenja benzena i posljedično smanjenje profesionalne izloženosti benzenu dovelo je do toga da visoke koncentracije benzena na radnom mjestu više ne predstavljaju ozbiljan problem osim u slučaju većih nesreća. Trenutno je zanimanje fokusirano na dugotrajnu izloženost niskim koncentracijama benzena u okolini i radnoj sredini.

Nije nađena uzročno – posljedična veza između koncentracije benzena i malignih oboljenja kod koncentracija benzena nižih od 1 ppb (3,2 μg/m^3). Međutim, nađeno je da postoji veza između izloženosti benzenu i leukemije pri koncentracijama u rasponu od 20 ppb do 50 ppb (64 – 164 μg/m^3) (Institute for Environment and Health, 1999).

U prošlosti se benzen široko koristio kao otapalo, uglavnom u industriji boja, kod uklanjanja boja, kod proizvodnje ljepila i denaturiranih alkohola. U želji za smanjenjem profesionalne izloženosti benzenu i u skladu sa sve strožim zakonima, smanjena je upotreba

[1] Dvokut ECRO, Zagreb

benzena kojega se danas kao otapalo koristi rijetko (samo 0,74 % ukupno proizvedenog benzena koristi se kao otapalo i to najviše u laboratorijima).
Emisije benzena u zrak su značajno povećane u periodu od 60-tih do 90-tih godina kao posljedica brzog porasta broja vozila. Oko 70 % emisije benzena potječe od cestovnog prometa (uglavnom od goriva) uključujući i gubitke nastale isparavanjem te emisije tijekom punjenja i sagorjevanja goriva.

INSTRUMENTARIJ I METODE

Sva mjerenja obavljena su Pokretnim ekološkim laboratorijem tvrtke Dvokut ECRO iz Zagreba. U radu je korišten analizator za mjerenje koncentracija benzena Syntech Spectras GC 955-600. Korištena norma je: Kvaliteta vanjskog zraka – Standardna metoda za mjerenje koncentracija benzena – 3. dio: Automatsko uzorkovanje prosisavanjem uz istovremenu analizu plinskom kromatografijom (HRN EN 14662-3:2007)

REZULTATI

Mjerenja koncentracija benzena u zraku provođena su na različitim lokacijama u Republici Hrvatskoj. U ovom radu je dan pregled nekoliko najznačajnijih mjerenja.
Granična vrijednost za benzen postoji samo za razdoblje usrednjavanja od 1 godine i iznosi 5 $\mu g/m^3$. Kako je po Uredbi[3] mjerenja potrebno provoditi neprekidno 1 godinu ovim mjerenjima dobiveni rezultati ne mogu se uspoređivati s Uredbom, ali mogu biti indikativni i ukazivati na stanje kakvoće zraka.

Benzen u okolini autoceste

Mjerenje je provedeno na 12 lokacija uzduž autoceste međusobno udaljenih 10 – 20 km. Na svakoj je lokaciji mjereno neprekidno po 5 dana ljeti i zimi. Sve su lokacije bile ruralne, s vrlo slabim lokalnim prometom te bez značajnijih izvora zagađenja u neposrednoj blizini. Rezultati su prikazani u Tablici 1. Vidljivo je da su koncentracije benzena više u zimskom nego u ljetnom periodu. Čestina i smjer vjetra nisu uzeti u obzir tako da se ne mogu dovesti u korelaciju udaljenost od autoceste i koncentracija benzena.

Tablica 1. Rezultati mjerenja u okolini autoceste A1

Lokacija	Udaljenost od autoceste, m	Usrednjene 24 satne koncentracije benzena, $\mu g/m^3$			
		Ljetni period		Zimski period	
		Raspon	Prosjek	Raspon	Prosjek
1	360	2,1 – 3,3	2,7	0,9 – 3,1	2,0
2	240	0,6 – 2,2	1,1	0,7 – 1,6	1,2
3	270	0,7 – 1,3	1,0	1,9 – 4,6	3,4
4	760	0,7 – 1,7	1,3	2,3 – 3,8	2,9

Tablica 1. nastavak

Lokacija	Udaljenost od autoceste, m	Usrednjene 24 satne koncentracije benzena, μg/m^3			
		Ljetni period		Zimski period	
		Raspon	Prosjek	Raspon	Prosjek
5	720	0,5 – 1,0	0,7	0,9 – 3,0	2,4
6	80	1,1 – 1,4	1,3	0,7 – 1,0	0,8
7	260	0,8 -1,3	1,0	1,0 – 1,3	1,2
8	920	0,5 – 1,2	0,8	0,9 – 2,0	1,6
9	550	0,7 – 1,2	1,0	1,2 – 2,1	1,5
10	140	0,4 – 0,6	0,5	0,3 – 1,6	0,8
11	230	1,1 – 1,4	1,3	0,6 – 2,0	1,3
12	100	1,2 – 1,6	1,5	2,2 – 2,9	2,6

Benzen na odlagalištu otpada

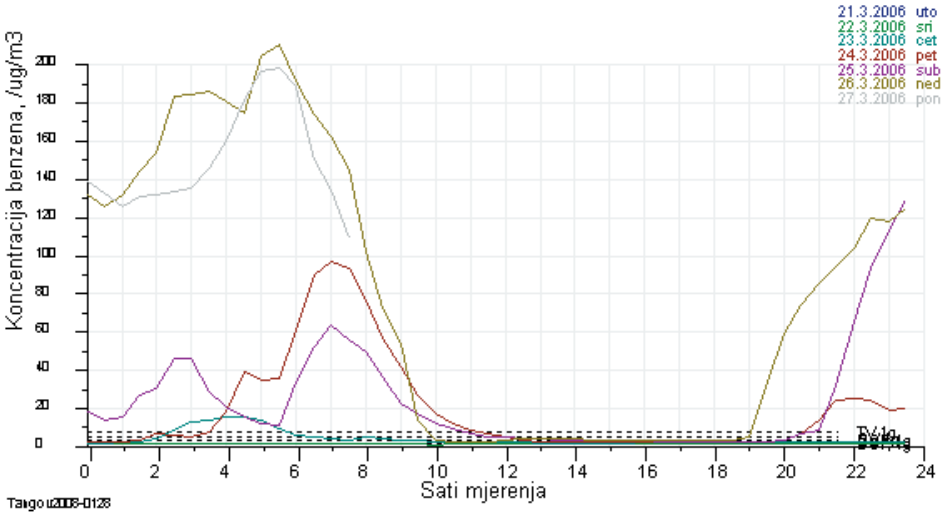
Koncentracije benzena su mjerene na udaljenosti približno 1000 metara udaljenoj od odlagališta komunalnog otpada na kojem je došlo do samozapaljenja. Zbog konfiguracije terena dolazilo je do kanaliziranja plinova nastalih izgaranjem. Kako se mijenjao smjer vjetra (ovisno o dobu dana ili noći) tako su se mjenjale i koncentracije benzena. Na Slici 1 je vidljivo da je danju vjetar puhao iz smjera suprotnog od smjera u kojem se nalazilo odlagalište, a noću iz smjera odlagališta. Stoga su danju koncentracije bile niže od 5 μg/m^3, a noću su rasle i preko 200 μg/m^3.

Benzen u okolini industrijskog postrojenja

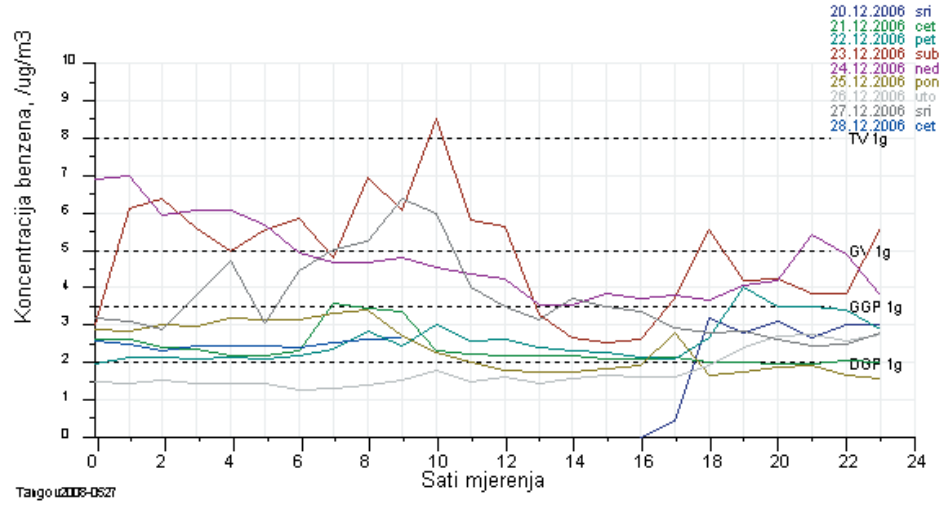
Koncentracije benzena su mjerene u urbanoj industrijskoj zoni gdje je smješteno više tvrtki iz različitih industrijskih grana. Također, značajan izvor zagađenja je i promet na okolnim cestama. Industrijska postrojenja su u funkciji 24 sata, 7 dana u tjednu. Izmjerene koncentracije benzena prikazene su na Slici 2. Srednja vrijednost za cijelo razdoblje mjerenja iznosila je 3,1 μg/m^3 a najviša 24-satna vrijednost 4,9 μg/m^3. Mjerenje je obavljeno kraj prvih kuća okrenutih prema industrijskoj zoni. Može se pretpostaviti da su radnici u industrijskoj zoni izloženi značajno višim koncentracijama benzena.

Benzen u okolini rafinerije nafte

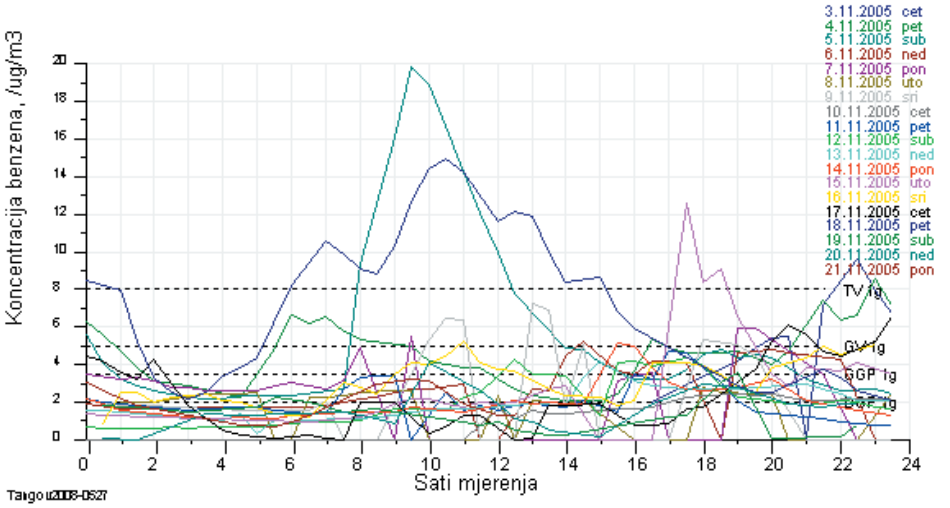
Zračna udaljenost od rafinerije do lokacije mjerenja iznosila je oko 1500 metara. Kao što se vidi na Slici 3. koncentracije benzena su se kretale u širokom rasponu što je zavisilo od smjera vjetra. Što je udaljenost od izvora zagađenja veća to je veći i raspon koncentracija koje se registriraju jer lakše dolazi do razrijeđenja emisija a i manja je vjerojatnost da će vjetar puhati direktno od izvora do mjesta na kojem se mjeri.



Slika 1. Koncentracije benzena u blizini odlagališta otpada na kojem je došlo do samozapaljenja za razdoblje od 24 sata. Svaka krivulja predstavlja jedan dan.



Slika 2. Koncentracije benzena u okolini industrijskog postrojenja za razdoblje od 24 sata. Svaka krivulja predstavlja jedan dan.



Slika 3. Koncentracije benzena u okolini rafinerije nafte za razdoblje od 24 sata. Svaka krivulja predstavlja jedan dan.

ZAKLJUČAK

Najveći zdravstveni rizik povezan s izloženošću niskim koncentracijama benzena je mogućnost obolijevanja od leukemije. Neka proučavanja (Wallace, 1996) ljudskog organizma pokazuju da leukemiju kod odraslih osoba može izazvati i kontinuirana izloženost koncentracijama benzena od 3,8 μg/m^3 do 42 μg/m^3. Za sada nema dokaza da se kontinuirana izloženost ovako niskim koncentracijama benzena u okolišu manifestira na još neki način po ljudsko zdravlje.

Granične vrijednosti koncentracija benzena u zraku propisane su Uredbom o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku (NN 133/05) i iznose 5 μg/m^3 za usrednjavanje od 1 godine. Prethodna Uredba iz 1996. propisivala je graničnu vrijednost od 2 μg/m^3 za 8 satni period. To znači da su danas dozvoljene više koncentracije benzena.

Mjerenja provedena u blizini različitih izvora benzena (promet na autocesti, plinovi izgaranja u slučaju akcidenta na odlagalištu otpada, industrijska i rafinerijska postrojenja) pokazuju da se koncentracije benzena mogu duže vrijeme zadržati na razinama koje mogu biti potencijalno opasne po zdravlje ljudi, prvenstveno u blizini velikih industrijskih ili rafinerijskih postrojenja te kod akcidenata, npr. zapaljenja odlagališta komunalnog otpada. Bitan faktor je trajanje izloženosti koncentracijama benzena. I dok promet autocestom vjerojatno ne predstavlja veliki rizik za stanovništvo koje živi u okolini, industrijska postrojenja emitiraju benzen znatno više tako da su koncentracije u okolini industrije nekoliko puta više od onih uz autocestu. Loše je što u oba slučaja izloženost niskim kocentracijama benzena traje neprekidno. Kod ekoloških akcidenata (npr. zapaljenje odlagališta otpada) može doći do visokih koncentracija benzena no one traju kratko vrijeme.

LITERATURA

Institute for Environment and Health. *IEH report on benzene in the environment. An Evaluation of exporuse of the UK general population and possible adverse effects. Report R12.* Leicester, UK: IEH, 1999.

Uredba o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku NN 133/05

Wallace L. Environmental exposure to benzene: an update. *Environ Health Perspect* 1996;104:1129-36

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.

CAPPA

Herceg Romanić, S.[1] i Kožul, D.[1]

RAZINE ORGANOKLOROVIH SPOJEVA U ZRAKU U DESETOGODIŠNJEM RAZDOBLJU

Sažetak: *Ispitane su razine postojanih organoklorovih spojeva, šest indikatorskih kongenera polikloriranih bifenila (PCB) i sedam organoklorovih pesticida (OCP) u zraku grada Zagreba na lokaciji Ksaverska cesta, i njihove promjene između 1997. i 2007. godine. Uzorci zraka uzorkovani su uvijek u istom razdoblju, listopad-studeni, 1997. godine, 1999. te 2007. godine. Kvalitativna i kvantitativna analiza provedena je plinskom kromatografijom visokog razlučivanja. U uspoređivanim razdobljima rasponi temperatura zraka bili su isti (0,9–14,3 °C u 1997., -0,6-14,6 °C u 1999. godini i -1.4-13,4 °C u 2007. godini). Svi analizirani OCP-i i šest indikatorskih kongenera PCB-a nađeni su u svim uzorcima. OCP-i su u rasponu su od 0,3 pg m^{-3} (DDD) do 31,5 pg m^{-3} (γ-HCH), a kongeneri PCB-a od 0,5 pg m^{-3} (PCB-180) do 35,6 pg m^{-3} (PCB-28). Razine organoklorovih spojeva tijekom prve dvije godine su se snizile ili ostale nepromijenjene (1997-1999). Značajnije sniženje razina svih mjerenih organoklorovih spojeva uočeno je poslije deset godina (1997-2007).*

Ključne riječi: *PCB, organoklorovi pesticidi, onečišćenje zraka*

ORGANOCHLORINE COMPOUND LEVELS IN AMBIENT AIR OVER TEN YEARS

Abstract: *Levels of persistent organochlorine compounds, six indicator polychlorinated biphenyl congeners (PCB), and seven organochlorine pesticides (OCP) were measured in ambient air collected at sampling point Ksaverska cesta in Zagreb in October-November 2007 and compared with measurements of samples collected in October - November 1997 and 1999.. Temperature ranges were similar (0.9 – 14.3 °C in 1997 vs -0.6 – 14.6 °C in 1999 and -1.4-13.4 °C in 2007). All analysed compounds were found in all samples. Concentrations of organochlorine pesticides were in the range from 0.3 pg m^{-3} (DDD) to 31.5 pg m^{-3} (γ-HCH). and six indicator PCBs levels ranged 0.5 pg m^{-3} (PCB-180) - 35.6 pg m^{-3} (PCB-28). From 1997 to 1999, organochlorine levels remained unchanged. From 1997 to 2007, however, these levels dropped significantly.*

Keywords: *PCB, OCP, air pollution*

[1] Jedinica za biokemiju i organsku analitičku kemiju, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska c. 2, HR-10001 Zagreb, Hrvatska

UVOD

Polikloriranibifenili (PCB) i organoklorovi pesticidi (OCP) pripadaju skupini postojanih organskih spojeva čija su svojstva postojanost, bioakumulacija, otrovnost, i imaju i sposobnost prijenosa zračnim masama na velike udaljenosti.
PCB-i i OCP-i posjeduju vrlo korisna svojstva za njihovu primjenu, ali zbog izrazite postojanosti dugotrajno zagađuju okoliš. Iako je njihova primjena u mnogim, naročito razvijenim zemljama zabranjena ili ograničena još sedamdesetih godina 20. stoljeća ovi spojevi su još uvijek prisutni u živom i neživom dijelu okoliša. Zrak kao dio okoliša vjerojatno je najznačajniji za raspodjelu i sudbinu PCB-a i OCP-a, jer je najčešće izložen unosu organoklorovih spojeva iz raznih izvora.
Svrha ovog rada bila je odrediti razine postojanih organoklorovih spojeva, PCB-a i OCP-a, u zraku grada Zagreba i ispitati njihove promjene između 1997. i 2007. godine. Uzorci zraka uzorkovani su na lokaciji Ksaverska cesta, uvijek u istim mjesecima, listopad-studeni, 1997., 1999. te 2007. godine.

MATERIJALI I METODE

Uzorci zraka u kojima su analizirani PCB-i i organoklorovi pesticidi sakupljani su na Ksaverskoj cesti u Zagrebu. U razdoblju listopad-studeni 2007. godine sakupljeno je 8 uzastopnih uzoraka. Zrak ($\approx 1000\ m^3$) je prosisavan kroz kvarcni filtar papir i poliuretansku spužvu (PUF). Spužva i filtar papir su prije upotrebe čišćeni u aparaturi po Soxhletu 12 sati (4 ciklusa u satu) 10 %-tnom smjesom dietil-etera u n-heksanu). Uzorci filtar papira i PUF-a zamatani su u aluminijsku foliju i po dopremi u laboratorij analizirani. Meteorološki podaci o tlaku i temperaturi dobiveni su od Državnog hidrometeorološkog zavoda. Uzorkovani volumeni zraka preračunati su na standardne okolnosti. U okviru ranijih istraživanja sakupljeni su uzorci iz 1997. i 1999. godine (Herceg Romanić i Krauthacker, 2000 i 2003).
Analizirani su sljedeći spojevi: sedam organoklorovih pesticida - heksaklorbenzen (HCB), alfa-,beta-, gama-heksaklorcikloheksan (α-,β-,γ-HCH), 1,1-diklor-2,2-di(4-klorfenil)eten (DDE), 1,1-diklor-2,2-di(4-klorfenil)eten (DDD), 1,1,1-triklor-2,2-di(4-klorfenil)etan (DDT); šest indikatorskih kongenera PCB-a: PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153 i PCB-180 (oznake prihvaćene od Međunarodne unije za čistu i primijenjenu kemiju). Od ukupno 209 kongenera PCB-a, najčešće se analizira navedenih šest indikatorskih kongenera PCB-a zbog njihove zastupljenosti u okolišu i komercijalnim smjesama PCB-a.
Nakon sakupljanja uzoraka zraka, poliuretanska spužva i filtar papir ekstrahirani su sa 650 mL smjese 5 % dietil-etera u *n*-heksanu u aparaturi po Soxhletu. Ekstrakcija je trajala 12 sati uz 4 ciklusa po satu. Ekstrakt je uparen u rotacionom uparivaču do ≈ 5 mL. Upareni ekstrakt čišćen je mućkanjem s 5 mL 96 %-tne sumporne kiseline, i zatim kromatografijom na višeslojnom stupcu (punjenom redom s 1 g silikagela, 2 g silikagela pomiješanog s 33 % 0,1 mol L^{-1} NaOH, 1 g silikagela, 4 g silikagela pomiješanog s 44 % H_2SO_4 (konc.) i 2 g silikagela). Spojevi su eluirani s 80 mL 4% dietil-etera u *n*-heksanu (v/v). Eluat je uparen do ostatka u slaboj struji dušika i otopljen u 1,0 mL *n*-heksana. Frakcioniranje je provedeno na koloni aktivnog ugljena (ENVI-Carb SPE tubes, 3 mL, 0,25 g, Supelco. USA), prva frakcija dobivena je eluiranjem s 20 mL smjese *n*-heksan/toluen (99:1, v/v),

i druga s 20 mL *n*-heksan/toluen (75:25, v/v). Prva frakcija sadržavala je organoklorove pesticide i šest indikatorskih PCB-a.

Kvalitativna i kvantitativna analiza provedena je na plinskom kromatografu "ATI UNICAM" 610 Series sa dvije kapilarne kolone od taljenog silicijevog dioksida ("Supelco", SAD): duljina kolone 60 m, unutarnji promjer 0,25 mm, stacionarna faza SPB-5, debljina filma 0,25 μm, temperatura kolone: početna temperatura 100 °C; porast temperature 4 °C / min do 240 °C, izotermno 50 minuta na 240 °C; i duljina kolone 30 m, unutarnji promjer 0,25 mm, stacionarna faza SPB-1701, debljina filma 0,25 μm, temperatura kolone: početna temperatura 110 °C; porast temperature 4 °C/min do 240 °C, izotermno 50 minuta na 240 °C. Plin nosilac: dušik. Temperatura detektora zahvata elektrona: 270 °C. Temperatura injektora: 250 °C. Prije plinskokromatografske analize uzorak je otopljen u 1,0 mL *n*-heksana i razrjeđivan *n*-heksanom prema potrebi. Evaluirani su oni spojevi koji su nađeni na obje kolone. Povrat analitičkog postupka je u rasponu između 56 % i 86 %, a relativna standardna devijacija između 15 % i 40 % (N=8). Granica određivanja je 0,3 pg m^{-3}.

REZULTATI I DISKUSIJA

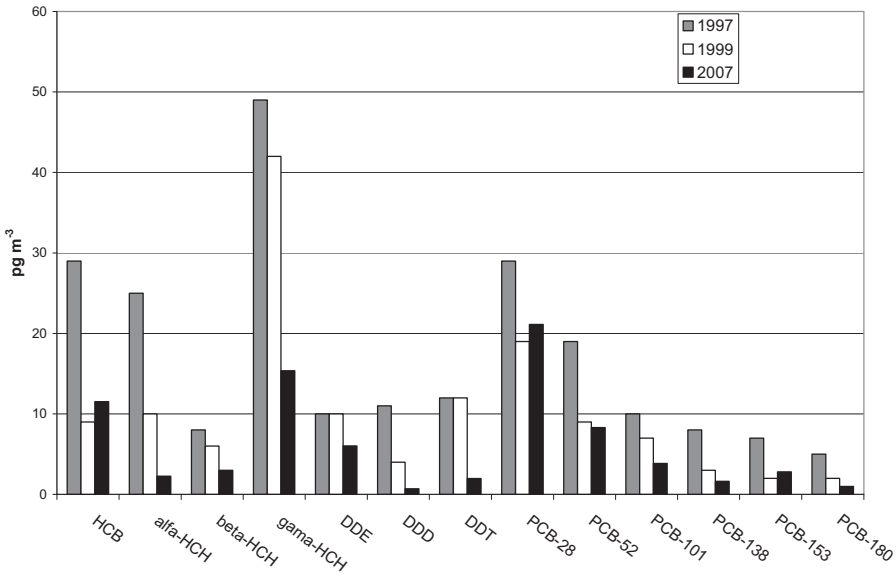
U Tablici 1**.** prikazane su razine organoklorovih spojeva u uzorcima zraka sakupljenih u Zagrebu, na lokaciji Ksaverska cesta. Svi analizirani spojevi nađeni su u svim uzorcima, OCP-i u rasponu su od 0,3 pg m^{-3} (DDD) do 31,5 pg m^{-3} (γ-HCH), a kongeneri PCB-a od 0,5 pg m^{-3} (PCB-180) do 35,6 pg m^{-3} (PCB-28). PCB-28 određen je u najvišoj koncentraciji, a medijani indikatorskih kongenera PCB-a slijede niz: PCB-28>PCB-52>PCB-101>PCB-153>PCB-138>PCB-180. Među OCP-ima, γ-HCH i HCB nađeni su u najvišim razinama, a medijani OCP-a slijede niz: γ-HCH>HCB>DDE>β-HCH>α-HCH>DDT>DDD. Omjer koncentracija α-HCH/γ-HCH često se koristi kao pokazatelj unosa lindana u okoliš. Omjer blizu 1 (ili manje) upućuje na nedavni unos lindana u okoliš. Raspon omjera masenih koncentracija dvaju izomera HCH-a α-HCH/γ-HCH je između 0,1 i 0,5, medijan iznosi 0,2. Omjer koncentracija DDE/DDT također se koristi kao pokazatelj unosa DDT-a u okoliš. Obzirom da je DDE razgradni metabolit DDT-a, nizak omjer upućuje na unos DDT-a u okoliš. Raspon omjera masenih koncentracija DDE/DDT je između 1,8 i 3,7, a medijan iznosi 2,8.

Tablica 1. Rasponi masenih koncentracija i medijani (γ / pg m^{-3}) OCP-a i PCB-a u uzorcima zraka u Zagrebu sakupljenih u razdoblju listopad-studeni 2007. (N=8). Medijani se nalaze u zagradama.

Organoklorovi pesticidi						
HCB	**α-HCH**	**β-HCH**	**γ-HCH**	**DDE**	**DDD**	**DDT**
7,1-24,0 (11,5)	1,3-5,4 (2,2)	1,9-5,4 (3,0)	2,8-31,5 (15,4)	2,0-15,9 (6,0)	0,3-3,1 (0,7)	0,6-6,2 (2,0)

Poliklorirani bifenili					
PCB-28	**PCB-52**	**PCB-101**	**PCB-138**	**PCB-153**	**PCB-180**
12,0-35,6 (21,1)	2,7-15,7 (8,3)	2,0-7,1 (3,9)	0,8-3,3 (1,6)	1,3-4,9 (2,8)	0,5-1,3 (1,0)

Promjene razina PCB-a i organoklorovih pesticida određene su usporedbom rezultata mjerenja u razdoblju od deset godine na lokaciji Ksaverska cesta. Rezultati su prikazani na Slici 1. Poznato je da koncentracije OCP-a i PCB-a u zraku karakteristično ovise o temperaturi. Naime, Oehme i sur. (1996) ustanovili su da su potrebne temperature više od 10 °C u dužem razdoblju da bi došlo do mjerljivog hlapljenja ovih spojeva iz sorbensa u okolišu u zrak. Zato je važno pri uspoređivanju razina u dužem razdoblju, uzorkovati zrak u istom godišnjem dobu kada su temperature slične. Uspoređeni su uzorci uzorkovani u razdoblju listopad-studeni 1997., 1999. i 2007. godine. U uspoređivanim razdobljima rasponi temperatura zraka bili su isti (0,9–14,3 °C u 1997., -0,6-14,6 °C u 1999. i -1,4-13,4 °C u 2007. godini). Usporedba medijana koncentracija iz 1997., 1999. i 2007. godine ukazuje na snižavanje razina svih analiziranih spojeva.



Slika 1. Usporedba medijana koncentracija (γ / pg m^{-3}) organoklorovih spojeva u zraku sakupljenom 1997. (N=13) (Herceg i Krauthacker, 2000), 1999. (N=14) (Herceg i Krauthacker, 2003) i 2007. godine (N=8).

Značajno snižavanje razina u desetogodišnjem razdoblju uočeno je sve spojeve, između 56% (PCB-52) i čak 94% (DDD). Izuzeci su PCB-28 i DDE, čije razine su se snizile za 27% odnosno za 40%.

Usporedimo li profile medijana koncentracija PCB-a i OCP-a u desetogodišnjem razdoblju uočava se razlika. Slijed medijana koncentracija PCB-a je isti tijekom deset godina, i slijede prethodno gore naveden niz. Profil OCP-a se mijenjao, a jedina sličnost jest ta, da je γ-HCH uvijek prisutan u najvišoj koncentraciji. U 1997. godini medijani OCP-a slijede niz: γ-HCH>HCB>α-HCH>DDT>DDD>DDE>β-HCH, a u 1999. godini: γ-HCH>DDT>DDE,α-HCH>HCB>β-HCH >DDD. Uočava se da je HCB 2007. ponovo na drugom mjestu kao i 1997. godine. Iz Slike 1. vidljivo je da su razine HCB u 2007. čak i porasle u odnosu na 1999. godinu.

Zatim, u uzorcima zraka iz 1997. (Herceg i Krauthacker, 2000) i 1999. godine (Herceg i Krauthacker, 2003) određeni su niski omjeri DDE/DDT (ispod i blizu 1) da bi se omjer DDE/DDT povisio u uzorcima iz 2007. godine. Nizak omjer DDE/DDT moguće je objasniti prijenosom DDT-a na velike udaljenosti iz krajeva gdje je još uvijek u upotrebi. Niski omjeri DDE/DDT određeni su i prijašnjih godina u Zagrebu u uzorcima kiše i snijega 1990./92. godine (Fingler i sur., 1994), borovim iglicama 1998. godine (Herceg i Krauthacker, 2004).
U usporedbi s razinama istih spojeva izmjerenim u uzorcima iz drugih zemalja uočeno je da su razine u uzorcima sakupljenim u Hrvatskoj u donjem dijelu raspona razina određenih u drugim zemljama (Halsall i sur., 1995; Wenzel i sur., 1997, Murayama i sur., 2003). Određene razine PCB-a i OCP-a u zraku u Zagrebu mogu se smatrati da su na razini općeg globalnog onečišćenja biosfere.

ZAKLJUČCI

Svi analizirani OCP-i i šest indikatorskih kongenera PCB-a nađeni su u svim uzorcima. OCP-i su u rasponu od 0,3 pg m^{-3} (DDD) do 31,5 pg m^{-3} (γ-HCH), a kongeneri PCB-a od 0,5 pg m^{-3} (PCB-180) do 35,6 pg m^{-3} (PCB-28). Značajno snižavanje razina u desetogodišnjem razdoblju uočeno je sve spojeve, između 56% (PCB-52) i čak 94% (DDD). Izuzeci su PCB-28 i DDE, čije razine su se snizile za 27% odnosno za 40%. Slijed medijana koncentracija PCB-a je isti tijekom deset godina, PCB-28 je prisutan u najvišoj, a PCB-180 u najnižoj razini. Profil OCP-a se mijenjao, a jedina sličnost jest ta, da je γ-HCH uvijek prisutan u najvišoj koncentraciji. Omjer α-HCH/γ-HCH je nizak (ispod 1) tijekom desetogodišnjeg razdoblja, dok je omjer DDE/DDT bio nizak u uzorcima iz 1997. i 1999. godine, a povisio se u uzorcima iz 2007. godine.

LITERATURA

Herceg Romanić S and Krauthacker B. 2000.Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in ambient air collected in Zagreb, Croatia. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* Vol. 64. pp 811-816.Herceg Romanić S and Krauthacker B. 2003.

Comparison of ambient air levels of PCBs and organochlorine pesticides at two sites in Zagreb, Croatia. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* Vol. 71 pp1034-1041.

Oehme M, Haugen JE, Schlabach M. 1996. Seasonal chenges and relations between levels of organochlorines in Arctic ambient air: First result of an allyear-round monitoring program at Ny-Alesund, Svalbard, Norway. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 30 pp 2294-2304.

Fingler S, Tkalčević B, Fröbe Z, Drevenkar V. 1994. Analysis of polychlorinated biphenyls, organochlorine pesticides and chlorophenols in rain and snow. *Analyst* Vol. 119 pp 1135-1140.

Herceg Romanić S and Krauthacker B. 2004. Distribution of organochlorine

compounds in pine needles collected at urban sites in Croatia. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* Vol. 72 pp 1203 – 1210.

Halsall CJ, Lee RMG, Coleman PJ, Burnett V, Harding-Jones P, Jones KC. 1995. PCBs in U.K. air. *Environ. Sci. Technol.* Vol 29 pp 2368-2376.

Wenzel K., Weißflog L, Paladini E, Gantuz M, Guerreiro P, Puliafito C, Schüürmann G. 1997. Immission paterns of airborne pollutants in Argentina and Germany II. Bio-monitoring of Organochlorine compounds and polycyclic aromatics. *Chemosphere* Vol 34 pp 2505-2518.

Murayama H, Takase Y, Mitobe H, Mukai H, Ohzeki T, Shimizu K, Kitayama Y. 2003. Seasonal change of persistent organic pollutant concentrations in air at Niigita area, Japan. *Chemosphere* Vol 52 pp 683-694.

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.

CAPPA

Herljević, I.[1] i Puntarić, D.[1]

KONCENTRACIJA OZONA U GRADU ZAGREBU U PERIODU 2004-2008 GODINE

Sažetak: *Ozon nastaje u gornjim slojevima atmosfere u stratosferi uz pomoć snažnog ultraljubičastog zračenja sa Sunca na visini između 15 i 55 kilometara. Prizemni ozon nastaje u nižim slojevima atmosfere i on je najčešće sastavni dio gradskog smoga i izaziva probleme dišnih organa kod ljudi i njega nazivamo još i onečišćivač atmosfere. Koncentracija ozona ovisi o omjeru koncentracija dušikova dioksida (NO_2) i dušikova monoksida (NO). Količina ozona u troposferi povećala se unazad 50 godina dvostruko, a samo u proteklih deset godina za deset posto, što je posljedica emisija ispušnih plinova vozila te drugih antropogenih izvora. Stvaranje povećanih koncentracija ozona tipično za urbana područja s gustim automobilskim prometom i jakom industrijom. U srednjoj Europi porast koncentracije ozona prosječno godišnje iznosi 0,5 – 2,0 %. Najveći porast koncentracije ozona u gradu Zagrebu u periodu od 2004. do 2008. godine zabilježen je u razdoblju od 2004. do 2005. godine i iznosio je 13,5%. Između 2005. i 2006. godine koncentracija se skoro nije promijenila, dok je 2007. godine zabilježen pad koncentracije u odnosu na 2006. od 17%. 2008. godine koncentracija je opet u porastu od 5,1% u odnosu na 2007. godinu. U ovom petogodišnjem razdoblju porast koncentracije ozona prosječno iznosi 0,9 %.*

Ključne riječi: *ozon, prizemni ozon, onečišćivač atmosfere, stratosfera, emisija ispušnih plinova*

OZONE CONCENTRATIONS IN CITY OF ZAGREB, 2004-2008

Abstract: *Ozone is formed in upper layers of atmosphere, known as stratosphere, by the reaction of high UV light from the Sun, between approximately 15 km and 55 km above the surface. Low level ozone is formed in lower layers of atmosphere and it is most often part of urban smog and causes respiratory problems in human population and it is known as air pollutant. Ozone concentration depends on concentration ratios of nitrogen dioxide (NO2) and nitrogen monoxide (NO). Concentration level of ozone in troposphere doubled in the last 50 years, and in the last 10 years increased by 10%, as a result of gaseous emission from vehicles and other anthropogenic sources. The increases of ozone*

[1] Zavod za javno zdravstvo "Dr. Andrija Štampar"

concentration are typical for urban areas with traffic–exposed sites and industrial areas. In the Central Europe progressive increase of the yearly concentration of ozone is between 0.5 – 2.0 %. The most progressive increase of ozone concentration in the city of Zagreb between 2004 - 2008 was noticed in the period between 2004 and 2005 and it was 13.5%. Between 2005 and 2006 concentration of ozone remained almost unchanged, while 2007 concentration levels were reduced by approximately 17% in comparison with 2006. During the 2008, concentration levels increased again by 5.1% in comparison with 2007. The average progressive increase of ozone concentration was 0.9 % in the last 5 years.

Keywords: *ozone, low level ozone, air pollutant, stratosphere, gaseous emission*

UVOD

Ozon (O_3) je alotrop kisika, a molekula mu se sastoji od 3 atoma kisika, za razliku od mnogo stabilnijeg diatomskog kisika (O_2). Ozon je plin jakog mirisa (osjeti se u zraku već pri volumnom udjelu 1 ppm), bezbojan je. U zemljinoj je atmosferi smješten u stratosferi na visini od 15 do 55 km iznad površine Zemlje. Štiti nas od štetnog ultraljubičastog zračenja. Nastaje od molekula kisika zbog djelovanja sunčevog zračenja.

Ozon koji nastaje u nižim slojevima atmosfere ili troposferski ozon sastavni je dio gradskoga smoga. Troposferski je ozon u neposrednom dodiru sa živim organizmima: ljudima, životinjama i biljkama. Lako reagira s drugim molekulama, oštećuje površinsko tkivo biljaka i životinja pa štetno djeluje na ljudsko zdravlje (dišne organe), biljne usjeve i šume. Nažalost, količina ozona u troposferi u stalnom je porastu.

Prizemni ozon nastaje u nižim slojevima atmosfere i on je najčešće sastavni dio gradskog smoga i izaziva probleme dišnih organa kod ljudi i njega nazivamo još i onečišćivač atmosfere. Koncentracija ozona ovisi o omjeru koncentracija dušikova dioksida (NO_2) i dušikova monoksida (NO).

Količina ozona u troposferi povećala se unazad 50 godina dvostruko, a samo u proteklih deset godina za deset posto, što je posljedica emisija ispušnih plinova vozila te drugih antropogenih izvora. Stvaranje povećanih koncentracija ozona tipično je za urbana područja s gustim automobilskim prometom i jakom industrijom. U srednjoj Europi porast koncentracije ozona prosječno godišnje iznosi 0,5 – 2,0 %.

MATERIJALI 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. Prizemni ozon mjeren je metodom UV fotometrije, instrumentom "Environnement S.A. Model 0342M"

REZULTATI

Tablica 1. Kretanje koncentracija ozona u gradu Zagrebu od 2004. do 2008. g.

Godina	Koncentacija O_3 (srednja vrijednost) ($\mu g/m^3$)
2004.	49
2005.	55,6
2006.	55,21
2007.	47,13
2008.	49,63

Najveći porast koncentracije ozona u gradu Zagrebu u periodu od 2004. do 2008. godine zabilježen je u razdoblju od 2004. do 2005. godine i iznosio je 13,5%. Između 2005. i 2006. godine koncentracija se skoro nije promijenila, dok je 2007 godine zabilježen pad koncentracije u odnosu na 2006. od 17%. 2008. godine koncentracija je opet u porastu od 5,1% u odnosu na 2007. godinu.

DISKUSIJA

Rezultati godišnjih varijacija 24-satnih koncentracija O_3 koji pokazuju više vrijednosti u ljetnom razdoblju, mogu se ponajprije objasniti utjecajem meteoroloških parametara (sve toplija ljeta s malim količinama oborina) na varijacije koncentracija ovog onečišćivača te utjecajem onečišćenja na ovom području (promet, mala i srednja ložišta). Ljeta su sve toplija, a znanstvenici su danas posve sigurni da je promjena klime u stvari posljedica neodgovornih ljudskih djelatnosti u atmosferi koje su uzrokovale i oštećenje ozonskog omotača. Sva ta međudjelovanja se najkraće mogu nabrojiti kao: korištenje i ispuštanje kemikalija u atmosferu što uzrokuje globalno zagrijavanje; oštećenje ozonskog omotača i utjecaj na klimu Zemlje. Potrebno je razlikovati dva procesa; u višem sloju atmosfere količina ozona se smanjuje, a u troposferi, u sloju atmosfere koji se nalazi uz površinu Zemlje do 10 km, koncentracija ozona se povećava usljed pojačanog zagađenja.

U srednjoj Europi porast koncentracije ozona prosječno godišnje iznosi 0,5 – 2,0 %.

Dok prisutnost ozona u gornjim slojevima atmosfere sprečava prodiranje smrtonosnih ultravioletnih zraka na Zemlju, nakupljanje ozona u donjim slojevima atmosfere izaziva brojne poteškoće na zdravlje ljudi.

Maksimum koncentracije ozona obično je u rano poslijepodne, jer se pri jakom Sunčevu zračenju pojačava nastanak ozona. Oko večeri se koncentracija ozona opet smanjuje s manjom količinom svjetla i temperature.

Slične rezultate pokazala je studija dnevnih i sezonskih varijacija O_3 u Delhiju.

ZAKLJUČAK

- Koncentracije prizemnog ozona (O_3) više su u ljetnom nego u zimskom periodu.
- Glavni uzrok porasta koncentracije ozona su sve toplija i sušnija ljeta.
- Uočljiv je utjecaj dvaju glavnih izvora onečišćenja na ovom području (promet, mala i srednja ložišta).
- Pojavom oborina dolazi do pada koncentracija onečišćivača u svim godišnjim dobima.

LITERATURA

Kukkonen, J., Salmi, T., Saari, H., Konttinen, M. and Kartastenpää, R. 1999. Review of urban air quality in Finland. Boreal. Environ. Resea. 4: 55-65.

Kukkonen, J., Konttinen, M., Bremer, P., Salmi, T. and Saari, H. 2000. The seasonal variation of urban air quality in northern European conditions. Internat. J. Environ. Pollut. 14(1-6): 480-487.

Hämekoski, K. and Salonen, R.O. 1996. Particulate matter in northern climate of Helsinki Metropolitan Area, Finland. In: Lee J, Phalen R (Eds): Proceedings of the Second Colloquium on Particulate Air Pollution and Human Health.

Johanson, C., Hadenius, A., Johanson, P.A. and Jonson, T. 1999. "SHAPE the Stockholm Study of Health Effects of Air Pollution and their Economic Consequences. Part I: NO2 and Particulate Matter in Stockholm-Concentrations and Population Exposure", AQMA Report, 6(98).

United States Environmental Protection Agency 1996. Air quality criteria for particulate matter. Research Triangle Park NC: USEPA.

Pope, C.A. and Dockery, D.W. 1999. Epidemiology of particle effects. In: Holgate ST, Samet JM, Koren HS (Eds): Air pollution and health, 673-706, London Academic Press.

Abbey, D.E., Hwang, B.L., Burchette, R.J., Vancuren, T. and Milss, P.K. 1995. Estimated Lonf-Term Ambient Concentrations of PM10 and Development of Respiratory Symptoms in Nonsmoking Population. Arc Environ Health 50(2):139-151.

Pope, C.A., Bates, D. and Raizenne, M. 1995. Health Effects of Particulate Air Pollution: Time for Reassessment? Environ Health Perspec 103: 472-480.

Peters, J.M. 1999. A study of 12 Southern California communities with differing levels and types of air pollution. II Effects on pulmonary function. American journal of respiratory and critical care medicine 159: 768-775.

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.

CAPPA

Mileta, M.[1], Šojat, V.[1], Likso, T.[1], Borovečki, D.[1] i Gliha, Z.[1]

ROSA U PRIOBALJU: KOLIČINE I KVALITETA

Sažetak: *Na nekoliko meteoroloških postaja na Jadranu postavljeni su rosomjeri koji mjere količine vode od rose. U radu su prikazane količine vode od rose, zatim doprinos rose u usporedbi s oborinom te kemijska analiza kiše i rose skupljene u Zadru. Obrađeni su podaci s meteorološke postaje Zadar i Komiža na otoku Visu. Maksimalne dnevne količine vode od rose iznosile su 20,0 L/m². Radi se o korištenju besplatnog, čistog i neiscrpnog izvora energije za kojeg su u Komiži oko 0,4 L/m² (godišnja količina je 9,3 mm), a u Zadru do 0,6 L/m² (godišnja količina je potrebna mala ulaganja). Kemijska analiza je pokazala da i voda od rose i kišnica po svom sastavu odgovaraju uvjetima za pitku vodu, osim za Mg^{2+} čija koncentracija je oko 6 puta veća od maksimalne vrijednosti. Međutim, rosa i kišnica se mogu još uvijek smatrati pitkima kao i izvorom vode.*

Ključne riječi: *rosa, kišnica, voda, atmosferska voda, rosomjer*

DEW ON THE ADRIATIC COAST: AMOUNTS AND QUALITY

Abstract: *Several meteorological stations located on the Adriatic coast have been chosen for installation dew condensers which are used for measurements of dew water yield. The paper presents the dew water yield, contribution of dew in comparison with rain and chemical analysis of rain and dew both collected at Zadar. Data for meteorological stations Zadar and Komiža on the island of Vis have been examined. Maximum daily yield of dew water are 0.4 l/m² and 0.6 l/m² for Komiža and Zadar, respectively. Mean annual dew yield is 9.3 mm at Komiža and almost double value at Zadar (20.0 mm). Dew harvesting requires a small financial investment but it can exploit a free, inexhaustible and environmental friendly water source. Both dew and rain water meets in average the WHO requirements for potable water, except for Mg^{2+} whose concentration is about 6 times higher than maximum value. However, dew and rain can be still considered as potable as well as a source of fresh water.*

Keywords: *dew, rain, water, atmospheric water, dew condenser*

[1] Državni hidrometeorološki, Zagreb, HRVATSKA

UVOD

Rosa je prirodni meteorološki fenomen. Nastaje iz vlage u atmosferi koja prelazi u tekuću vodu uslijed hlađenja zemlje (Muselli 2002; Monteith and Unsworth, 1990; Beysens, 2006). U novije vrijeme započelo je zanimanje i korištenje magle i rose kao vodnog resursa. Nedavna sistematska istraživanja koja uzimaju u obzir meteorološke parametre (smjer i brzinu vjetra, vlažnost, temperaturu zraka) u kombinaciji s pogodnim materijalom koji ne upija toplinu mogu skupiti dnevno do 0.6 L/m². U radu su prikazani podaci o količinama vode od rose i njenom kemijskom sastavu na meteorološkoj postaji Zadar te količine vode od rose u Komiži na otoku Visu. Razdoblje mjerenja je 2.5 godine tijekom 2003., 2004. i 2005. godine.

PODACI I METODOLOGIJA

Mjerna mjesta

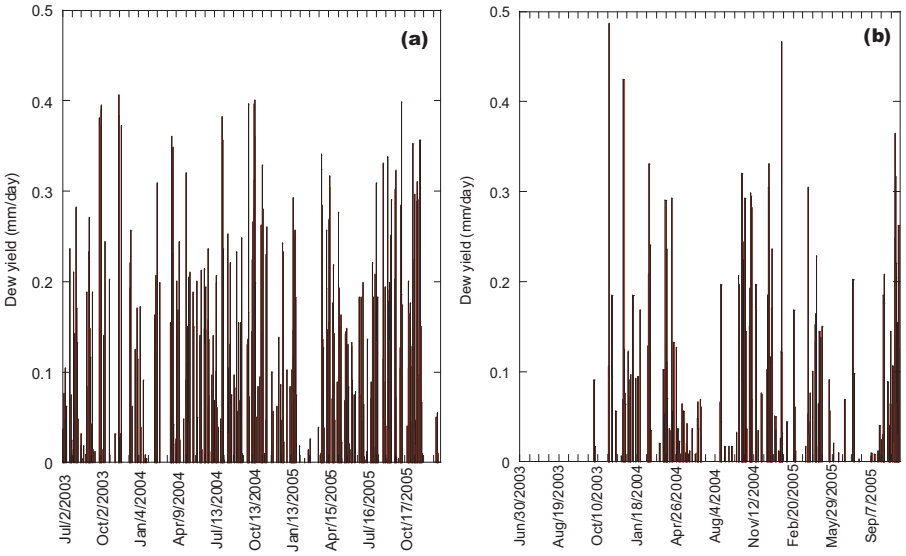
Mjerenje rose obavlja se na meteorološkim postajama Zadar i Komiža. Upravo su meteorološke postaje najpogodnije za takva mjerenja jer raspolažu istodobno s potrebnim podacima o drugim meteorološkim parametrima (temperatura zraka, relativna vlažnost, smjer i jačina ili brzina vjetra). Meteorološka postaja Zadar, koja je smještena na poluotoku Puntamika udaljena je oko 10 m od mora. Godišnja količima oborine iznosi 917 mm. Druga lokacija gdje se vrše mjerenja rose je meteorološka postaja u Komiži na otoku Visu. Komiža je malo ribarsko mjesto zaštićeno planinama i otvoreno prema moru.Komiža zbog svog položaja ima manje rose od ostalih mjesta na otoku Visu i nije najbolji izbor za navedeno mjerenje. Godišnja količina oborine iznosi 817 mm.

Metoda mjerenja

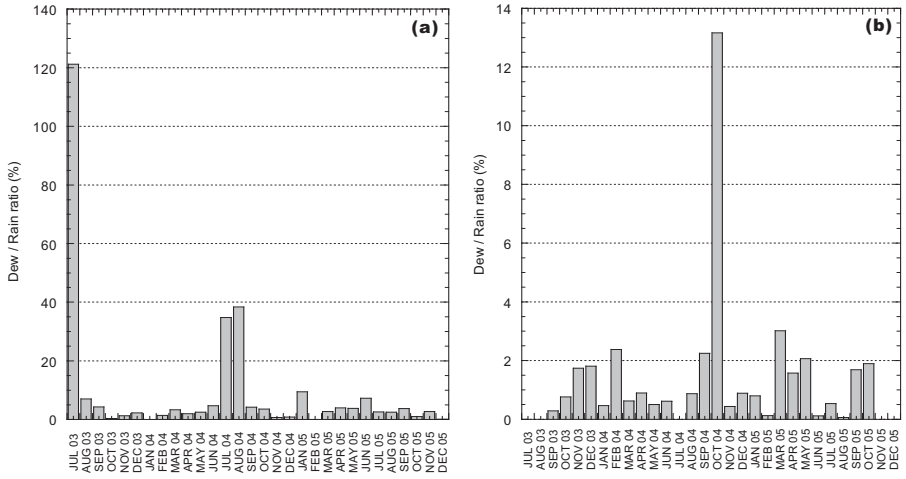
Rosa se sakuplja s rosomjerom (*dew condenser* ili *kondenzacijski kolektor*). Radi se o kolektoru od 1m x 1m nagnutog pod kutem od 30º prema horizontali (Slika 1). Prekriven je materijalom od bijelog polietilena. Količina rose se mjeri svakodnevno ujutro u 7 sati kao i oborina. Rosa i kiša se skupljaju u bočice od 0.5 l. Sadržaj bočica se ne filtrira.

Slika 1. Rosomjer (površine 1 m x 1m) u Zadru

REZULTATI

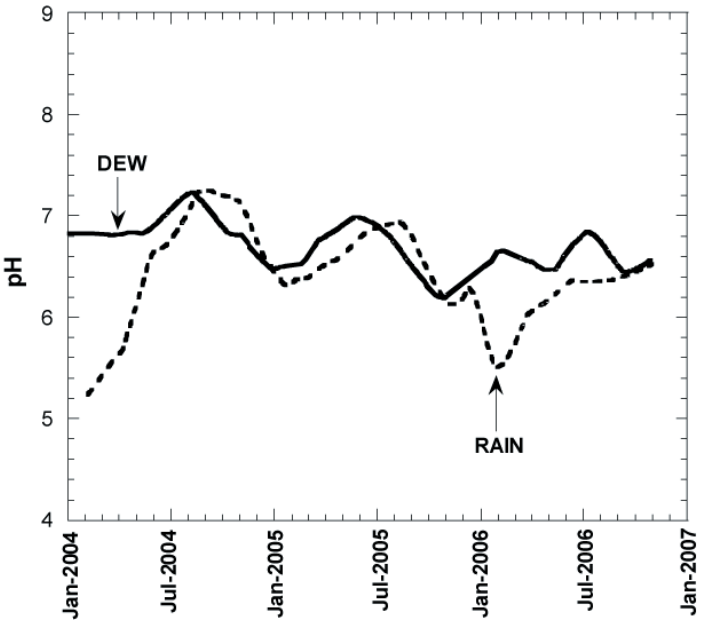


Slika 2. Dnevne količine vode od rose tijekom 2 ½ godišnjeg razdoblja u: a) Zadru, b) Komiži.



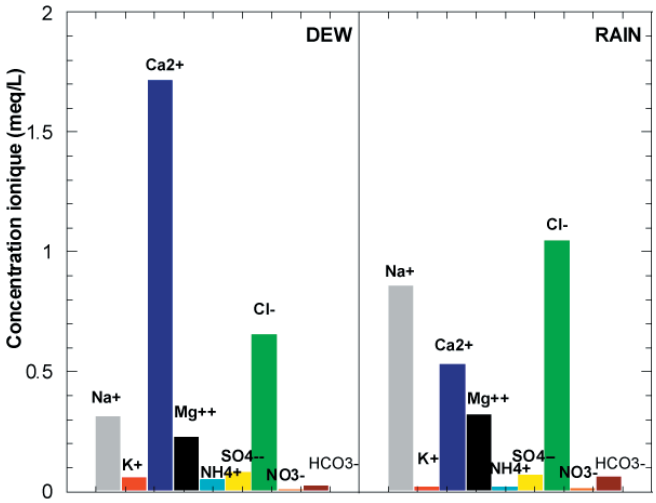
Slika 3. Mjesečne količine rose u % u usporedbi s oborinom u a) Zadru i b) Komiži

Srednja godišnja količina vode od rose iznosi 19.9 mm u Zadru i 9.3 mm u Komiži. Mjesečne količine vode od rose u % u usporedbi s mjesečnom količinom oborine prikazane su na slici 3. U ljetnim mjesecima (srpanj i kolovoz) doprinos vode od rose je iznimno važan i izraženiji je u Zadru s 34 % i 38 % u odnosu na oborinu. U Zadru količine rose u odnosu na oborinu su dostigle 120 %.).



Slika 4. Ph kod kiše i kod rose u razdoblju 2004-2006. u Zadru

Na slici 4. prikazano je različito ponašanje kiselosti vode kod kiše i rose dok na slici 5. koncentracija iona kod rose a) i kišnice b).



Slika 5. Koncentracija iona kod rose i kišnice

Slika 6. Skupljanje rose s krova na otoku Biševo. Maksimalna dnevna količina iznosila je 7.5 L/m² s krova površine 15 m².

ZAKLJUČAK

Na obali Jadrana i na otocima, ali i drugdje na Mediteranu skupljanje vode od rose može se koristiti kao alternativni vodni resurs u slučaju kada drugi izvori izostanu. Taj izvor vode osim što je besplatan, čist je i neiscrpan.

Osim što se može koristiti posebna folija za skupljanje rose koja sakupi najviše vode od rose budući da materijal ne upija toplinu, mogu se prilagoditi i krovovi kuća za skupljanje rose, i to bojanjem da površina bude glatka. Površine sa kojih se skupljala kišnica mogu se prilagoditi (npr. postavljanje folije) te skupljati i kišnicu i rosu.

Zanimljivo je istaknuti da u vrijeme suša kojih je bilo dosta tijekom prve dekade ovog stoljeća (ljeto 2003. te ljetna suša na jugu zemlje 2007. i 2008.), tj. i onda kada postoji manjak kiše, rosa omogućuje konzistentnu (ponekad i jedino dostupnu) količinu vode.

OPUR (International Organization for Dew Utilization) je organizacija sa sjedištem u Parizu koja se bavi korištenjem i mjerenjem rose. Zajedno s Državnim hidrometeorološkim zavodom Hrvatske, OPUR je postavio rosomjere i u Hrvatskoj.

Kemijska analiza je pokazala da i voda od rose i kišnica po svom sastavu odgovaraju uvjetima za pitku vodu, osim za Mg^{2+} kojeg je koncentracija oko 6 puta viša od maksimalne vrijednosti. Međutim, rosa i kišnica mogu se još uvijek smatrati pitkima kao i izvorom vode za piće, jer zadovoljavaju zahtjeve Svjetske zdravstvene organizacije (*World Health Organization*, *WHO*).

LITERATURA

D. Beysens, O. Clus, M. Mileta, I. Milimouk, M. Muselli, V.S. Nikolayev, "Collecting dew as a water source on small islands: the dew equipment for water project in Bisevo (Croatia)" Energy 32, pp. 1032-1037 (2007).

M. Muselli, D. Beysens, J. Marcillat, I. Milimouk, T. Nilsson, A. Louche, Dew water collector for potable water in Ajaccio (Corsica island, France). Atmos. Research, 2002, 64, 297–3.

G. Sharan, Dew Harvest to Supplement Drinking Water Sources in the Arid Coastal Belt of Kutch. Centre for Environmental Education, India, 2006

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.

CAPPA

Orlović-Leko, P.[1], Kozarac, Z.[2], Ćosović, B.[2], Plavšić, M.[2] i Strmečki, S.[2]

DESETOGODIŠNJE PRAĆENJE ORGANSKE TVARI U OBORINAMA NA PODRUČJU GRADA ZAGREBA

Sažetak: *U radu su prikazani rezultati desetogodišnjeg istraživanja organske tvari u oborinama koje su uzorkovane "bulk" metodom (suho i mokro taloženje), diskontinuirano od 1998. do danas na području grada Zagreba. Komentirani su slijedeći parametri : topljivi organski ugljik (DOC), površinski aktivne tvari (PAT), i kapacitet kompleksiranja za bakar (KKM).*

Ključne riječi: *oborine, otopljeni organski ugljik, površinski aktivne tvari, kapacitet kompleksiranja za bakar.*

ATMOSPHERIC ORGANIC MATTER IN THE BULK PRECIPITATION IN ZAGREB DURING THE LAST DECADE

Abstract: *In this paper results of ten-year measurements of organic matter in the bulk precipitation in Zagreb are presented. Sampling was carried out discontinuous from 1998 to the present. Dissolved Organic Carbon (DOC), Surface Active Substances (SAS) and complexing capacity values have been considered.*

Keywords: *bulk precipitation, Dissolved Organic Carbon (DOC), Surface Active Substances (SAS), and complexing capacity.*

UVOD

Atmosferske organske tvari su prisutne u plinskoj, vodenoj i čestičnoj frakciji. Kišom se najviše ispiru topljive polarne specije, zatim djelomično hlapljive komponente, a ispiranje hlapljivih organskih spojeva je vrlo nisko. Uklanjanje kišom atmosferskog organskog ugljika igra značajnu ulogu u globalnom ciklusu ugljika (Willey i dr., 2000). Otopljeni organski ugljik (DOC) je mobilna frakcija visoko polarnog, u vodi topljivog organskog ugljika, koji se definira veličinom čestica promjera < 0,45 ili 0,70 μm. Površinski aktivne tvari čine zna-

[1] Rudarsko-Geološko-Naftni fakultet, Zagrebu, HRVATSKA
[2] Institut "Ruđer Bošković", Zagreb, HRVATSKA.

čajnu frakciju DOC, a imaju važnu ulogu u raznim atmosferskim procesima koji se odražavaju i na klimatske promjene (Orlović-Leko i dr, 2004.; Ćosović i dr., 2007.; Orlović-Leko i dr., 2009.). DOC može stvarati komplekse s metalima u atmosferskim kapljicama, posebno s bakrom, i tako utjecati na kemizam atmosferske vode (Plavšić i dr., 2008.).

MATERIJALI I METODE

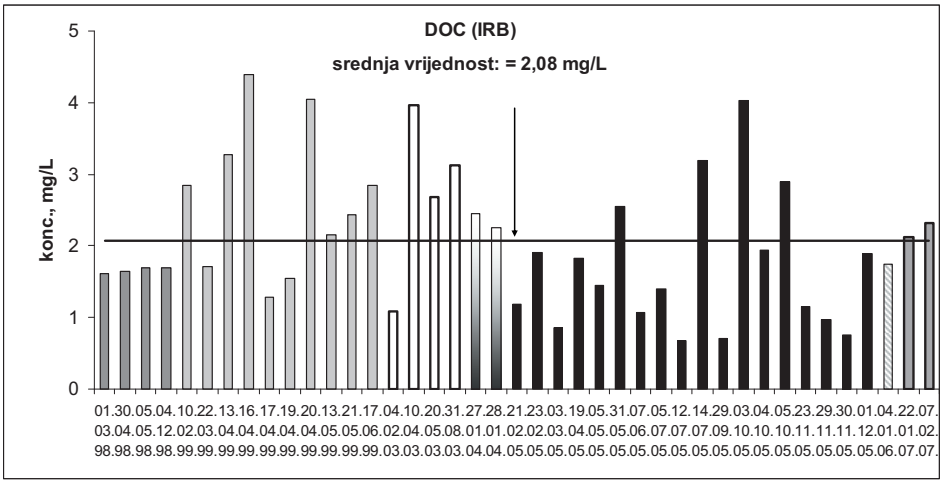
Oborine su uzorkovane metodom otvorenog uzorkovača, tzv. "bulk" metodi, koja podrazumijeva suho i mokro taloženje. Uzorkovanje je provedeno na dvije lokacije u gradu Zagrebu : na Institutu Ruđer Bošković (u sjevernom dijelu grada) i na terasi Rudarsko-geološko naftnog fakulteta (centar grada). Detaljan opis uzorkovanja je prikazan u ranijim radovima (Orlović-Leko i dr, 2004.; Orlović-Leko i dr., 2009). U ovom radu nisu razmatrani uzorci koji su imali volumen manji od 100 ml.
Otopljeni organski ugljik je određen postupkom visoke temperaturne katalitičke oksidacije s instrumentom tvrtke Shimadzu (Japan).
Površinska aktivnost je određena elektrokemijskom metodom (Orlović-Leko i sur., 2009). Za navedena mjerenja korišten je instrument μ-Autolab povezan sa GPES 4.6 softwarom (ECO-Chemie, Nizozemska).
Kapacitet kompleksiranja za bakar (KKM) je određen metodom voltametrije s anodnim otapanjem (ASV) na instrumentu μ-Autolab (ECO-Chemie, Nizozemska) uz korištenje automatske elektrode VA-663 (Metrohm, Švicarska).
Kiselost uzoraka mjerena je pH metrom, model Metrohm 691.

REZULTATI I DISKUSIJA

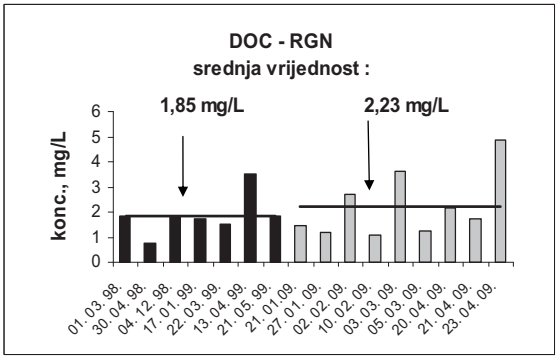
U oborinama, uzorkovanim povremeno od 1998. do 2007. u sjevernom dijelu grada Zagreba i u centru grada 1998/99. i 2009., određene su koncentracije topljivog organskog ugljika (DOC) i relativne koncentracije površinski aktivnih tvari (PAT). U pojedinim uzorcima određen je i kapacitet kompleksiranja metala.

Topljivi organski ugljik (DOC)

Izmjerene razine DOC u pojedinim uzorcima oborina (n = 41) prikazane su na slici 1 (postaja IRB, sjeverni dio grada) i na slici 2 (postaja RGNF, centar grada). Vrijednosti DOC u uzorcima s postaje IRB, u promatranom razdoblju, varirale su od niskih 0,67 mg/L do visokih 4,39 mg/L s prosječnom koncentracijom od 2,08±0.78 mg/L. Visoke vrijednosi DOC su izmjerene najčešće u travnju, u vrijeme vegetacije i ukazuju na značajan doprinos biogenih organskih tvari u obogaćivanju DOC koncentracija. Proljetni maksimum je prisutan i u uzorcima iz središta grada u različitim razdobljima mjerenja. Na ovoj postaji, u uzorcima iz 2009, DOC vrijednosti su se kretale od 1,08 mg/L do 4,86, prosječna vrijednost 2,23±1.005 mg/L. U uzorcima koji su uzorkovani deset godina ranije, 1998/99., izmjerene su nešto manje koncentracije DOC (od 0,78mg/L do 3,49 mg/L, prosječna vrijednost 1,85±0,47 mg/L). Značajno povećanje prometa, posebno na obližnjem parkiralištu, moglo je utjecati na trend rasta topljivog organskog ugljika s obzirom da su u urbanim sredinama ispušni plinovi motornih vozila glavni izvor organskih tvari.



Slika 1. Trend koncentracija DOC u oborinama uzorkovanim u sjevernom dijelu grada Zagreba.



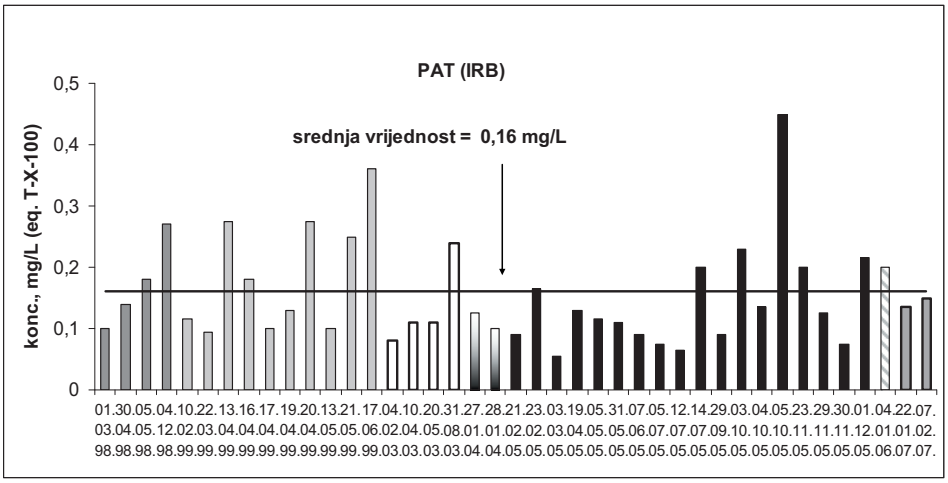
Slika 2. Trend koncentracija DOC u oborinama uzorkovanim u centru grada Zagreba.

Površinski aktivne tvari (PAT)

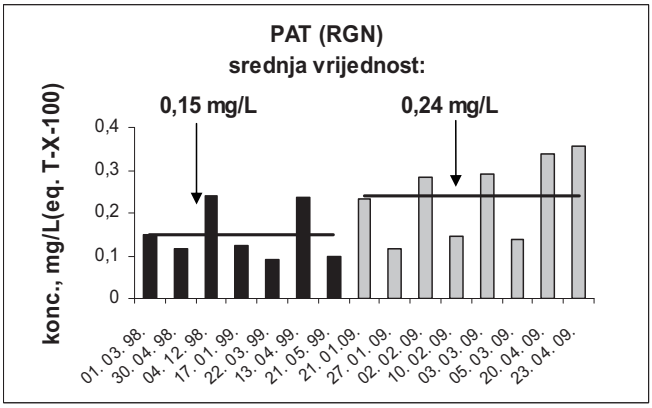
Površinki aktivna frakcija DOC u oborinama na postaji IRB nije pokazala trend smanjenja ili povećanja prema našim rezultatima (slika 3).

Relativne koncentracije PAT su se kretale od 0,055 mg/L eq. Tritona-X-100 do 0,45 mg/L eq. Tritona-X-100, s prosječnom koncentracijom od 0,16 ±0,065 mg/L eq. Tritona-X-100. Značajno visoke vrijednosti PAT u pojedinim uzorcima mogu se povezati s kiselim pH (uzorak od 17. 06. 99., pH = 3,8 i uzorak od 5. 10. 05., pH = 4.73.) (Orlović-Leko i dr, 2009).

Općenito, pH promatranih uzoraka na lokaciji IRB se kretao 3,8 < pH < 7,5, a udio kiselih kiša (pH < 5,6) je bio oko 73 %. Uočen je trend povećanja kiselosti oborine, ali ne i kod uzoraka iz centra grada gdje je udio kiselih oborina bio 41% (4,38<pH<7,2). Za predpostaviti je da su uzorci u centru grada bili više izloženi neutralizaciji kiselih sastojaka oborine iz suhog taloženja. U centru grada, izmjerene vrijednosti PAT su bile manje (od 0,09 mg/L eq.



Slika 3. Trend relativnih koncentracija PAT u oborinama uzorkovanim u sjevernom dijelu grada Zagreba.



Slika 4. Trend relativnih koncentracija PAT u oborinama uzorkovanim u centru grada Zagreba.

Tritona-X-10 do 0.24 mgL eq. Tritona-X-100, srednja vrijednost 0,15 mg/L eq. Tritona-X-100) u razdoblju 1998/99. od onih dobivenih u uzorcima deset godina kasnije (od 0,12 mg/L eq. Tritona-X-100 do 0,36 mg/L eq. Tritona-X-100, srednja vrijednost 0,24 mg/L eq. Tritona-X-100). Korelacija između DOC i PAT za sve uzorke na lokaciji RGNF je statistički značajna (r= 0,75) što može upućivati na isti izvor organskih komponenata ili istu jakost izvora (Kieber i dr., 2002). Za IRB uzorke, korelacija navedenih parametara je bila slabije izražena (r = 0,52).

Nije nađena korelacija DOC/količina oborine i PAT/količina oborine što znači da koncentracija organskih tvari nije kontrolirana razrijeđivanjem, a što su utvrdili i drugi autori (Kieber i dr., 2002.).

Kapacitet kompleksiranja bakra (KKM)

U uzorcima sakupljanim u periodu od 2003-2005. određen je kapacitet kompleksiranja (L_T) tj. količina organske tvari prisutne u uzorku koja može specifično vezati ione bakra, koji su poznati da stvaraju komplekse sa organskom tvari. Kako ovi uzorci kiše nisu mjereni filtrirani, određeni kapacitet kompleksiranja uključuje i moguću prisutnu partikularnu tvar na koju se ioni bakra mogu vezati. Kapacitet kompleksiranja uzoraka kiše mijenjao se između 0,007 μM Cu^{2+} i 0,586 μM Cu^{2+}. Najveći kapacitet izmjeren u uzorku iznosio je 0,586 μM Cu^{2+}, i to u uzorku snijega u veljači 2005. To bi se moglo dovesti u vezu s postojanjem čestica u tim uzorcima koje dodatno vežu ione bakra. Stabilnost bakarnih kompleksa može se uspoređivati kroz prividne konstante kompleksiranja (*log K*). Određene *log K* vrijednosti za sve uzorke su u rasponu 6,8 – 9,2. LogK vrijednosti su slične vrijednostima prividnih konstanta kompleksiranja za humusne tvari i melanoidine određene u radu Plavšić i sur., 2006.

Dodatna informacija o karakteristikama organskih liganada može se dobiti normaliziranjem vrijednosti kapaciteta kompleksiranja na vrijednosti otopljenog organskog ugljika (DOC) u istim uzorcima (L_T/DOC). Te vrijednosti daju informaciju o količini organskih liganada koji se mogu kompleksirati u odnosu na ukupnu prisutnu organsku tvar, a u našim istraživanjima kretale su se u rasponu od 0,01 μMCu^{2+}/ mg C – 0,48 μMCu^{2+}/ mg C. Uvid u kvalitetu liganda može se dobiti i normaliziranjem L_T na količinu PAT (količina površinski aktivnih tvari izražena kao eq.mg/L Tritona-X-100). Te vrijednosti su bile u rasponu od 0,1-6,4.

ZAKLJUČAK

Otopljeni organski ugljik **(**DOC), površinski aktivne tvari (PAT) i kapacitet kompleksiranja za bakar (KKM) su izmjereni u uzorcima oborina sakupljenim ″bulk″ metodom, periodično u posljednjih deset godina na području grada Zagreba. Jak lokalni utjecaj mjesta uzorkovanja vrlo je izražen u mjerenjima razina DOC i PAT koncentracija. Kod uzoraka iz centra grada je uočen trend povećanja koncentracija DOC I PAT u novije vrijeme zbog pojačanog prometa. Koeficijent korelacije između ovih parametara na spomenutoj lokaciji je statistički značajan (r= 0,76) što upućuje na isti izvor organskih tvari. Uzorci iz sjevernog dijela grada, manje izloženi emisiji ispušnih plinova iz motornih vozila, pokazali su veću osjetljivost na biogene komponente koje se pojačano emitiraju u vegetacijskoj sezoni. Koeficijent korelacije DOC/PAT kod ovih uzoraka je slabije izražen (r = 0,52). DOC može stvarati metalne komplekse, a naša mjerenja kapaciteta kompleksiranja s bakrom upućuju na postojanje različitih izvora i vrsta organskih liganada u uzorcima kiše i na činjenicu da svi oni ne doprinose u istoj mjeri kompleksiranju bakra u uzorcima.

ZAHVALE

Prikazani rezultati proizašli su iz znanstvenog projekta (“Priroda organske tvari, interakcije s mikrokonstituentima i površinama u okolišu”), provođenog uz potporu Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske.

LITERATURA

Ćosović B., Orlović-Leko, P., Kozarac, Z. Rainwater Dissolved Organic Carbon: Characterization of Surface Active Substances by Electrochemical Method. *Electroanalysis* 19, 2007, No. 19-20, 2077-2084.

Kieber, RJ, Peake, B, Willey, JD, Avery, GB. 2002. Dissolved organic carbon and organic acids in coastal New Zealand rainwater. Atmosph. Environ. Vol. 36, pp 3557-3563.

Orlović-Leko, P., Kozarac, Z. Ćosović, B. Surface active substances (SAS) and dissolved organic matter (DOC) in atmospheric precipitation of urban area of Croatia (Zagreb). *Water, Air and Soil Pollutio*.158 (1):str. 295-310, 2004.

Orlović-Leko, P.,Plavšić M., Bura-Nakić, E., Kozarac, Z; Ćosović, B. Organic matter in the bulk precipitations in Zagreb and Šibenik Croatia. *Atmospheric Environment 43*, 2009, 805-811.

Plavšić M., Lee C.,Ćosović,B.,2006, Copper complexing properties of melanoidins and marine humic material, Sci of Total.Environm., 366, 310-319.

Plavšić M., Orlović-Leko, P., Kozarac, Z; Bura-Nakić, E.; Strmečki, S; Ćosović, B. Complexation of copper ions in atmospheric precipitations in Croatia. *Atmospheric Research 87*, 2008, 80-87.

Willey, J.D., Kieber, R. J., Eyman, M. S., Brooks, G. 2000. Rainwater dissolved organic carbon: Concentrations and global flux. Global Biogeochem. Cycles., Vol 14 (1), pp 139-148.

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.

CAPPA

Šojat, V.[1], Hrabak-Tumpa, G.[1], Borovečki, D.[1] i Gliha, Z.[1]

USPOREDBA OBORINSKOG TALOŽENJA ONEČIŠĆENJA NA PODRUČJU LIČKO-SENJSKE, BRODSKO-POSAVSKE I OSIJEČKO-BARANJSKE ŽUPANIJE

Sažetak: *Oborina, vjetar, Sunčevo zračenje i temperatura mogu imati različiti utjecaj na stalnost i prijenos onečišćujućih tvari atmosferom. O količini oborine, njenim kemijskim svojstvima i sastavu ovisi kakvoća zraka a putem taloženja i utjecaj na brojne ekosustave – šume, tlo, vode i ostala materijalna dobra. U radu je, na temelju dnevnih uzoraka oborine napravljena usporedba količine oborine, broja dana s kiselim oborinama, taloženja sulfata, te anorganskog dušika iz nitrata i amonijaka u razdoblju od pet godina: od 2004. do 2008.godine. Obrađeni su podaci glavnih meteoroloških postaja (GMP) u Ličko-senjskoj županiji (Gospić i Zavižan koji je na Velebitu i nadmorskoj visini 1594 m), Brodsko-posavskoj županiji (Slavonski Brod) i u Osiječko-baranjskoj županiji (Osijek-Čepin) koje su, uglavnom, smještene u pretežno ruralnom području Hrvatske. Dobiveni podaci upućuju da je Ličko-senjska županija pod znatnim utjecajem kiselog oborinskog taloženja, dok su Brodsko-posavska i Osiječko-baranjska zbog manjih količina oborine više izložene suhom-gravitacijskom taloženju onečišćenja iz atmosfere, te su djelomično i pod utjecajem onečišćenja s poljoprivrednih površina i životinjskih farmi. Razmatrana područja su od velikog značaja kako za razvoj ekološkog turizma tako i ekološke poljoprivrede i stočarstva.*

Ključne riječi: *kisele oborine, taloženje, onečišćenje, zaštita okoliša, eko-turizam.*

COMPARISON OF PRECIPITATION POLLUTION DEPOSITION IN AREA OF LIČKO-SENJSKA, BRODSKO-POSAVSKA AND OSJEČKO BARANJSKA COUNTY

Abstract: *Precipitation, wind, solar radiation and temperature have different impact on continuity and transfer of the pollution substance in the atmosphere. Amount of precipitation, its chemical characteristics and compound affects the air quality, and by sedimentation influences number of ecosystems – forests, soil, waters and other natural goods. In this work amount of precipitation, acid rain, sulphate deposit and inorganic nitrogen from nitrates*

[1] Državni hidrometeorološki zavod, Zagreb, HRVATSKA

*and ammonia are being compared, for the five years period, from 2004 till 2008 year. Samples have been gathered on daily basis with open sampler method - so called **bulk** method. Data from the main meteorological stations in Ličko-Senjska county (Gospić and Zavižan/ Velebit, 1594 m, n/v, EMEP); Brodsko - posavska county (Slavonski Brod) and in Osječko – baranjska county (Osijek-Čepin) - which are all situated in rural areas, have been analysed. Acquired data suggest that Ličko-senjska County is under heavy influence of acid precipitations, while Brodsko-posavska and Osječko-baranjska County are more exposed to dry gravitational deposit of atmospheric pollution and pollution from agricultural areas and animal farms. Considered districts are of great importance for development eco-tourism as well as development of ecological agriculture and livestock.*

UVOD

Brojna istraživanja već su pokazala da je oborina jedan od znakovitih pokazatelja donosa onečišćenja i iz jako udaljenih izvora emisija. Oborine su jedan od značajnih meteoroloških čimbenika koje doprinose ukupnoj procjeni onečišćenja nekog područja (Šojat i dr., 2007; Šojat, Hrabak-Tumpa, Borovečki, Gliha,2003, Eškinja, Šoljić, Švel-Cerovečki, Šojat,1996., Šojat, Vidič,2003., Špoler-Čanić, Vidič, i dr. 2009.). Nekad se smatralo da je oborinska voda «čista", međutim, uslijed sve većeg onečišćenja atmosfere (a zatim i tla i voda) u urbanim a naročito u industrijskim i poljoprivrednim područjima, opaženo je da oborinska voda predstavlja znakovit izvor onečišćenja. Onečišćenje oborinske vode izravno ovisi o dužini sušnog razdoblja koje je predhodilo oborini, te o lokalnim i regionalnim izvorima emisije kao i utjecaju dalekosežnog prijenosa onečišćujućih tvari (Margeta, 2007).U svezi poboljšanja kakvoće zraka i okoliša općenito, na temelju članka 9. stavka 3. Zakona o zaštiti zraka, NN broj 178/04, Vlada RH je na sjednici održanoj 8. svibnja 2008. godine donijela **"**PLAN ZAŠTITE I POBOLJŠANJA KAKVOĆE ZRAKA U RH ZA RAZDOBLJE OD 2008. DO 2011. GODINE. Prema tom Planu, regionalno gledajući, RH (Republika Hrvatska) je u nepovoljnoj situaciji obzirom na problem zakiseljavanja, eutrofikacije i prizemnog ozona, koji samostalno, primjenom vlastitih mjera ne možemo trajno riješiti.U RH, kao i u većini drugih država u Europi, tek jedan dio ukupnog taloženja onečišćujućuh tvari i prizemnog ozona potječe iz vlastitih izvora. Stoga se postavlja cilj zajedničkog rješavanja ovih problema na razini Europe, provedbom obveza iz Gothenburškog protokola uz LRTAP konvenciju –Konvencija o dalekosežnom prekograničnom onečišćenju zraka. Rješavanje problema RH ovisi u najvećoj mjeri o smanjenju emisija u drugim državama, posebice susjednim, pa stoga Hrvatska mora biti zainteresirana za uspješnu provedbu obveza iz međunarodnih ugovora i održavati suradnju s drugim zemljama.

Klimatske promjene su dominantni globalni problem okoliša u 21. stoljeću. Učinci klimatskih promjena postaju sve više vidljivi i očituju se nizom pojava – promjenom temperature zraka, količine oborine, vodnih resursa, podizanjem razine mora, učestalosti ekstremnih meteoroloških prilika, promjenama u ekosustavu i biološkoj raznolikosti, poljoprivredi, šumarstvu, zdravlju te ekonomskim štetama.

U ovom radu razmatran je donos onečišćenja mokrim – oborinskim taloženjem na području županija koje su znakovite za razvoj ekoturizma kao i poljoprivrede a to su Ličko-senjska (GMP Gospić i Zavižan, EMEP projekt), Brodsko-posavska (GMP Slavonski Brod) i Osiječko-baranjska (GMP Osijek-Čepin) županije.

MATERIJALI I METODE

U Državnom hidrometeorološkom zavodu na glavnim meteorološkim postajama od 1981. godine redovito se provode mjerenja kemijskog sastava i svojstava oborine. U tu mrežu uključene su i visinske postaje Puntijarka na Sljemenu i Zavižan na Velebitu, čiji su podaci u međunarodnoj razmjeni u okviru EMEP programa LRTAP konvencije. U razdoblju od 1981.do 2004.obavljana su mjerenja na 31 a danas na 19 postaja (uglavnom GMP) u Hrvatskoj. Na svim postajama prikupljaju se dnevni uzorci metodom otvorenog uzorkovača, tzv.**bulk** metodom i u analitičkom laboratoriju DHMZ-a analiziraju na glavne ione, kiselost i električnu vodljivost s težištem na ione sulfata, nitrata i amonijaka koji su najodgovorniji za probleme zakiseljavanja i eutrofikacije okoliša. U razdoblju od 2004. do 2008. godine prikupljani su dnevni uzorci oborine odabranih postaja. Analize su provedene standardnim elektrokemijskim metodama (pH- kiselost, na pH-meteru PHM 93 Radiometer te električna vodljivost na konduktometru - CDM 210 RADIOMETER) i primjenom ionske kromatografije (anioni i kationi) na uređaju IC DX500 i ICS DX1000.

REZULTATI

Osnovna svrha određivanja kiselosti tj. pH vrijednosti i kemijskog sastava oborine je utvrđivanje količine pojedine komponente koja taloženjem dolazi do tla, a time i njezin utjecaj na razne ekosustave, zdravlje ljudi i materijalna dobra. Za razdoblje od 2004. do 2008. godine prikazan je udio kiselih oborina s obzirom na broj dana i količinu oborine, te hod godišnjeg taloženja klorida, sumpora određenog u obliku sulfata (SO_4-S), duška u obliku nitrata (NO_3-N) i amonijaka (NH_4-N).

Kiselost oborine

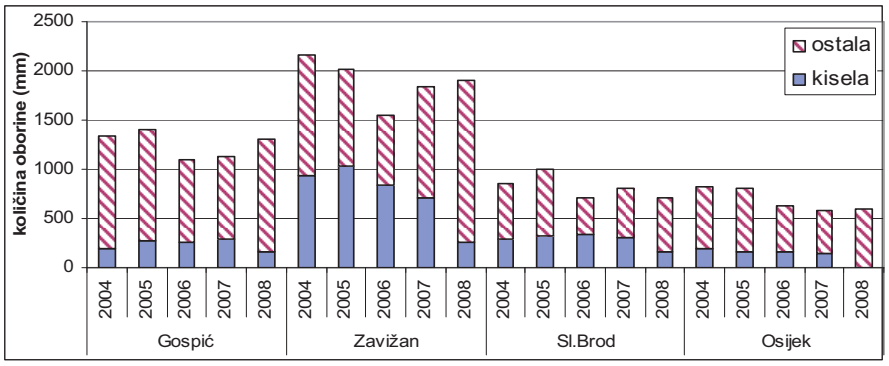
Dobiveni podaci upućuju na kontinuiranu prisutnost kiselih oborina (prema međunarodnom dogovoru to su one koje imaju vrijednost pH<5,6) na sve četri lokacije (Zavižan, Gospić, Slavonski Brod i Osijek-Čepin) u promatranom razdoblju od 2004. do 2008.godine. Kisele oborine se s većom ili manjom učestalosti pojavljuju u rasponu vrijednosti 3,0<pH<5,6. Uvid u trend kiselosti oborina prikazan je preko srednjih mjesečnih vrijednosti pH, a dobiven je pomoću statističke analize i izračunavanja jednadžbe regresije. Srednja mjesečna vrijednost pH u promatranom nizu od 5 godina, ima laganu tendenciju pada samo na području Zavižana dok je na ostale tri promatrane postaje lagani pozitivni trend (manja kiselost). Najveća srednja mjesečna vrijednost pH je na području Osijeka: 6,29 (a koja označava i najmanju kiselost oborine!), slijede Gospić sa 6,21, Slavonski Brod s 5,96 i Zavižan s vrijednošću od 5,92.

Znatno bolji uvid u udio kisele oborine u odnosu na ukupan broj dana s oborinom te količinu prikazan je u tablici 1.

Na području Slavonskog Broda i Osijeka, godišnja količina oborine znatno je manja nego li na području Like a naročito na vrhu Velebita ali je i znatno "čišća". Posebno se to odnosi na 2008. godinu kada je na području Osijeka bio samo jedan dan s "kiselom" oborinom s količinom od samo 7 mm. Tijekom 2005. godine na Zavižanu su 52 dana oborine bile "kisele" a ukupno je te godine 1034 mm oborine od 2016 mm oborine bilo kiselo!

Tablica 1. Kisele oborine na promatranim postajama u razdoblju od 2004. do 2008. godine u svezi količine i broja dana s oborinom koja je pala tijekom pojedine godine

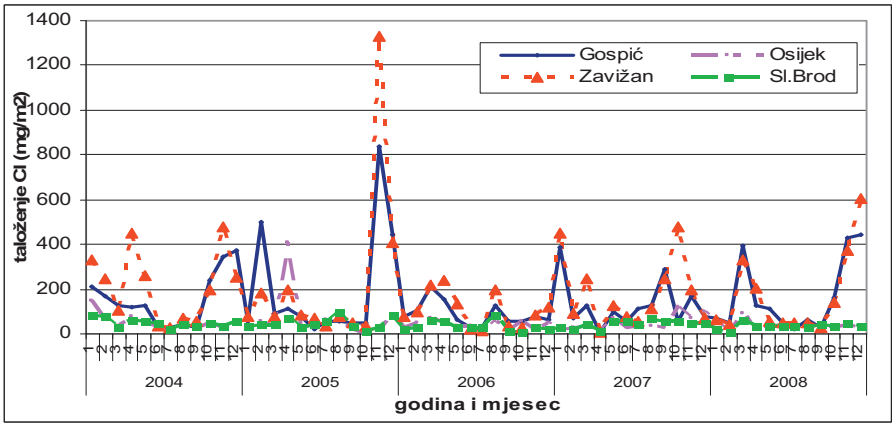
	Gospić						**Zavižan**					
	2004	**2005**	**2006**	**2007**	**2008**	**2004-08**	**2004**	**2005**	**2006**	**2007**	**2008**	**2004-08**
količina oborine - mm												
kisela	190,6	280	265,9	289,7	167,9	1194	934,2	1034	837,1	710,3	258,8	3774
ostala	1148	1129	827,8	835,8	1146	5087	1232	982,4	710,1	1126	1649	5700
ukupno	1339	1409	1094	1126	1314	6281	2166	2016	1547	1836	1908	9474
% kol. kis. obor	14,2	19,9	24,3	25,7	12,8	19,0	43,1	51,3	54,1	38,7	13,6	39,8
broj oborine												
kis. obor	14	17	18	27	17	92	51	52	50	39	21	213
ostala obor	117	115	103	104	122	561	93	87	58	86	133	457
% br. kis. obor	12,0	14,8	17,5	26,0	13,9	16,4	35,4	37,4	46,3	31,2	13,6	31,8
	Slavonski Brod						**Osijek - Čepin**					
količina oborine - mm												
kisela	282,8	328,3	341,1	310,3	162,5	1425	189,4	162,7	154,8	148,1	7,1	662,1
ostala	569,3	667,2	366,4	495,2	540	2638	635,4	648,9	471,2	437,3	591,6	2784
ukupno	852,1	995,5	707,5	805,5	702,5	4063	824,8	811,6	626	585,4	598,7	3447
% kol. kis. obor	33,2	33,0	48,2	38,5	23,1	35,1	23,0	20,0	24,7	25,3	1,2	19,2
broj oborine												
kis. obor	32	30	38	38	13	151	18	15	23	17	1	74
ostala obor	93	88	63	79	90	413	99	90	80	81	93	443
% br. kis. obor	25,6	25,4	37,6	32,5	12,6	26,8	15,4	14,3	22,3	17,3	1,1	14,3



Slika 1.Godišnje količine kisele i ostale oborine na promatranim postajama

Taloženje klorida

U promatranom je razdoblju od pet godina, godišnje taloženje klorida bilo od 411 mg m^{-2} (što je mokrim taloženjem putem oborine došlo na područje Slavonskog Broda 2008. godine) do 2622 mg m^{-2} (tijekom 2005. godine na području Zavižana) – slika 2.
Apsolutno najveća mjesečna količina taloženja klorida promatranog razdoblja izmjerena je tijekom studenog 2005. godine kada je, oborinskim taloženjem, palo ukupno 1329 mg m^{-2} na području Zavižana te 834 mg m^{-2} na području Gospića.



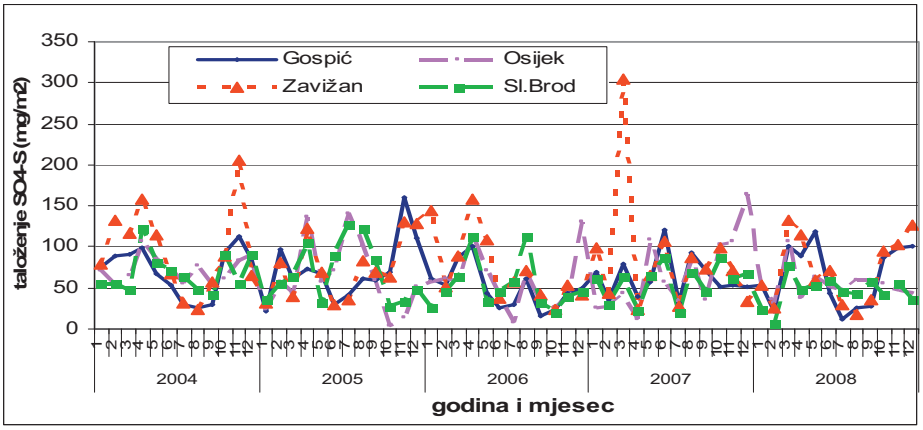
Slika 2. Godišnji hod mjesečnog taloženja **klorida** na promatranim područjima, 2004-2008. godina

Područje Slavonskog Broda obilježava malo taloženja klorida, i na mjesečnoj razini, najveće taloženje izmjereno je do 100 mg m^{-2} (kolovoz 2005. godine) .

Taloženje sulfata

Sumpor, određen u obliku sulfata (SO_4^{2-}-S) na promatranim područjima u svezi njegovog mjesečnog taloženja, prikazan je na slici 3.

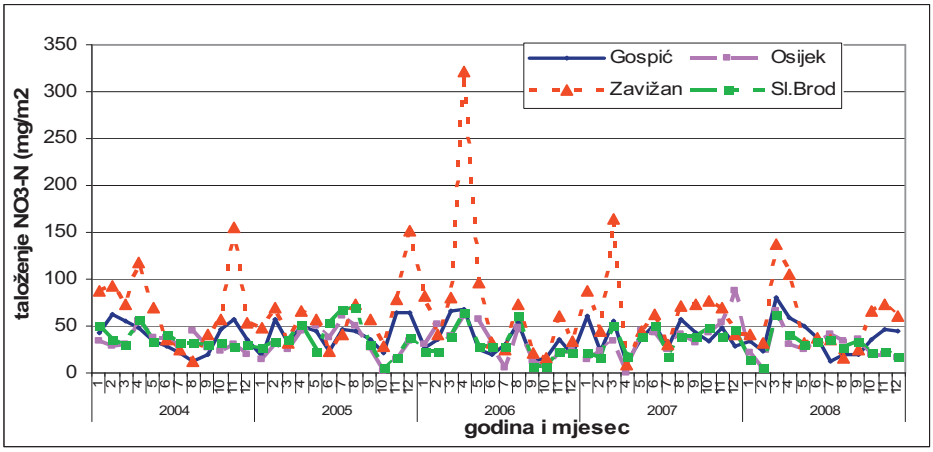
Godišnje taloženje sumpora bilo je, u promatranom razdoblju, od 545 mg m^{-2} (tijekom 2008. godine na području Slavonskog Broda) do 1140 mg m^{-2} (tijekom 2004. godine na području Zavižana).
Najveće mjesečno oborinsko taloženje zabilježeno je također na visinskom području Velebita – na Zavižanu 304 mg m^{-2} (u ožujku 2007. godine) te 206 mg m^{-2} (studeni 2004. godine).



Slika 3. Godišnji hodovi taloženja $\mathbf{SO_4^{2-}}$**-S** na promatranim postajama

Taloženje dušika

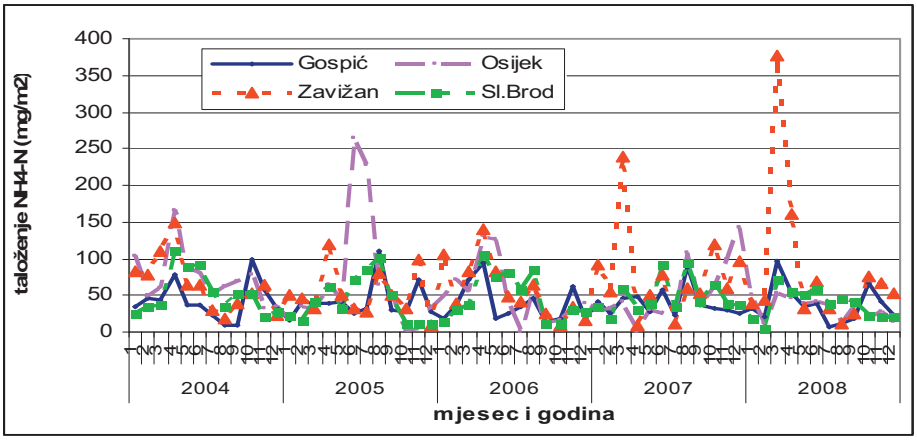
Taloženje duška u obliku nitrata (NO_3-N) na promatranim je mjestima prikazano slikom 4. Godišnji iznos taloženja iznosio je od 345 mg m^{-2} (gotovo isto tijekom 2008. godine na području Osijeka i Slavonskog Broda) do 880 mg m^{-2} (tijekom 2006. godine na području Zavižana).
Maksimalna mjesečna količina taloženja izmjerena je također na području Zavižana, 321 mg m^{-2} (travanj 2006. godine), te dvostruko manji iznosi u nekoliko navrata.



Slika 4. Godišnji hodovi taloženja $\mathbf{NO_3^-}$**-N** na promatranim postajama

Taloženje amonijaka

Godišnji hodovi taloženja amonijaka (NH_4^+-N) promatranih postaja prikazani su na slici 5. Godišnje taloženje iznosilo je od 381 mg m^{-2} (na području Osijeka 2008. godine) do 990 mg m^{-2} (na području Zavižana tijekom 2008. godine). Važno je napomenuti da je na području Osijeka tijekom 2004. godine bilo ukupno godišnje oborinsko taloženje amonijaka u iznosu od 871 mg m^{-2}.



Slika 5. Godišnji hodovi taloženja **NH_4-N** na promatranim postajama

Maksimalno mjesečno taloženje zabilježeno je na području Zavižana u iznosu od 377 mg m^{-2} (u ožujku 2008. godine) te 239 mg m^{-2} (istog mjeseca godinu prije). Posebno je potrebno napomenuti da je tijekom lipnja 2005. godine mjesečno taloženje amonijaka u Osijeku iznosilo 265 a slijedeći mjesec 227 mg m^{-2}.

ZAKLJUČAK

Podaci dobiveni na temelju dnevnih uzoraka oborine prikupljenih otvorenim uzorkovačem upućuju da je Ličko-senjska županija, osobito područje Zavižana-Velebit (EMEP-postaja) pod znatnim utjecajem kiselog taloženja onečišćujućih tvari. To je uglavnom posljedica regionalnih i prekograničnih emisija, što dokazuju meteorološki čimbenici. Područje Brodsko–posavske i Osiječko-baranjske županije također je opterećeno kiselim taloženjem, ali vjerojatno znatno više suhim – gravitacijskim taloženjem putem lebdećih čestica, zbog manje količine oborine koja je znakovita za spomenuto područje.

Za analizu opterećenja štetnim tvarima značajne su sve oborine, a jednako tako i utjecaj suhog taloženja - aerosola iz atmosfere. Zbog toga bi i taj utjecaj trebalo sustavno pratiti, tj. određivati čestice PM2,5 i PM10, kao i njihov kemijski sastav. Sustavno praćenje lebdećih čestica biti će omogućeno uspostavom nove Državne mreže postaja (DMP) za sustavno praćenje i upravljanje kakvoćom zraka na području Hrvatske (uz uspostavu DMP vezan je projekt Phare 2006, Twinning Ugovora 2006-0505-0502 Projekta "Establishment of Air Quality Monitoring and Management System").

S obzirom da su razmatrana područja od velikog značaja za razvoj ekoturizma i ekološke poljoprivrede, neophodno je pridržavati se EU direktiva – kodeksa, i ostalih normi (npr. «Kodeks dobre poljoprivredne prakse" je preporuka obvezujuća za posebno osjetljiva područja Republike Hrvatske, Izvješće Agencije za zaštitu okoliša).
Za planiranje politike održivog razvitka potrebno je veću pozornost usmjeriti na sustavno praćenje kakvoće zraka, tla i voda uz primjenu nacionalnih i međunarodnih propisa i normi. Republika Hrvatska je još uvijek u svom većem dijelu visokih vrijednosti okoliša, a to se odnosi i na navedene županije.

LITERATURA

Narodne novine. NN 178/04, 2008. Plan zaštite i poboljšanja kakvoće zraka u Republici Hrvatskoj za razdoblje od 2008. do 2011. godine (Vlada RH, 8. svibnja 2008.) Zagreb.

Margeta J, 2007. Oborinske i otpadne vode: teret onečišćenja i mjere zaštite, Sveučilište u Splitu, Građevinsko-arhitektonski fakultet, Split.

Međunarodna norma ISO 5667-8. 1993. Kakvoća vode - Uzorkovanje, 8. Dio: Smjernice za uzorkovanje oborine, ISO 5667-8, 1993, (E).

Špoler-Čanić K, Vidič S, Bencetić-Klaić Z. 2009. Precipitation chemistry in Croatia during the period 1981-2006. The Royal Society of Chemistry 2009, J.Environ.Monit., 2009. 11 pp 839-851.

Šojat V., Hrabak-Tumpa G., Borovečki D., Gliha Z., 2007. Kemijska svojstva i sastav oborine u hrvatskom priobalju, Zbornik radova, Peti hrvatski znanstveno-stručni skup– Zaštita zraka 07, Zadar-Borik, 09.-13., listopad, Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka Zagreb, 307-316.

Šojat V., Vidič S., 2003. Kvaliteta zraka i oborine; ZAVIŽAN - između snijega, vjetra i sunca, DHMZ i HMD, Zagreb 2003., 193-199.

Zakoni i propisi

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.

CAPPA

Vađić, V.[1] i Zovko, N.[1]

INFORMACIJSKI SUSTAV O KAKVOĆI ZRAKA – (ISKZ)

Sažetak: *Sukladno Zakonu o zaštiti okoliša, Zakonu o zaštiti zraka i podzakonskim propisima, Agencija za zaštitu okoliša razvija i vodi Informacijski sustav o kakvoći zraka (ISKZ), koji je sastavni dio Informacijskog sustava zaštite okoliša (ISZO), a nadzire ga Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva. Uspostava i funkcioniranje središnjeg Informacijskoga sustava zaštite okoliša na nacionalnoj razini jedan je od osnovnih zadataka i ciljeva Agencije za zaštitu okoliša. Konačni cilj razvoja i uspostave Informacijskog sustava o kakvoći zraka je da se svi postojeći podaci u Republici Hrvatskoj, koji se odnose na kakvoću zraka, emisije, podatke potrebne za ispunjenje međunarodnih obveza Republike Hrvatske (konvencija i protokola), te svi ostali podaci vezani uz zrak, kao sastavnicu okoliša, informacijski objedine i povežu u cjelinu. Time će se na jednom mjestu moći pristupiti svim podacima i informacijama potrebnim za cjelovito sagledavanje postojećeg stanja kakvoće zraka u Republici Hrvatskoj. To će omogućiti brzu analizu podataka, izradu stručnih analiza, pregleda i izvješća, te doprinijeti pravovremenom donošenju odluka o strategiji očuvanja i poboljšanja kakvoće zraka, kako na području Države, tako i na lokalnoj razini.*

Ključne riječi: *baze podataka, okoliš, zrak, emisije, kakvoća zraka*

AIR QUALITY INFORMATION SYSTEM – (AQIS)

Abstract: *According to Environmental protection act, Air protection act (Official Gazette No. 178/04, 60/08) and secondary legislation Air Quality Information System (AQIS) is led by the Croatian Environment Agency and supervised by the Ministry of Environmental Protection, Physical Planning and Construction. The Air Quality Information System is a constituent part of the Environmental Protection Information System (EPIS). Implementation of the central Environmental Protection Information System operating at national level is one of the basic tasks and goals of the Croatian Environment Agency. The final goal of developed and established Air Quality Information System is connecting and consolidating of all existing data in Croatia, concerning air quality, emissions, data necessary to meet the international obligations of Croatia (conventions and protocols) and all other data which relate to air as an element of environment. Therewith, all data and information necessary for a complete review of the current state of air quality in Croatia*

[1] Agencija za zaštitu okoliša, Zagreb, Hrvatska

will be at one place. This will enable quick data analysis, creation of scientific analysis, overviews and reports, and contribution of timely decision-making strategy on protection and improvement of air quality, at the state and local levels.

Keywords: *database, environment, air, emissions, air quality*

UVOD

Osnovne zadaće Agencije za zaštitu okoliša usmjerene su na prikupljanje, obradu i ujednačavanje podataka o okolišu, uspostavljanje Informacijskog sustava zaštite okoliša (ISZO) na nacionalnoj razini te izvještavanje prema tijelima državne uprave što omogućuje djelotvornije provođenje politike zaštite okoliša u Republici Hrvatskoj.
Zakonom o zaštiti okoliša (Zakon 2007) propisana je obveza Ministarstva zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva i Agencije za zaštitu okoliša da, u suradnji s drugim ministarstvima i državnim i županijskim upravnim tijelima te znanstveno-istraživačkim i drugim institucijama, uspostave ISZO.
Usvajanjem Uredbe o Informacijskom sustavu zaštite okoliša (Uredba 2008) Republika Hrvatska je ustanovila osnovni politički okvir za uspostavu jedinstvenoga ISZO-a. Uredba daje jasne smjernice obveznicima sustava što doprinosi smanjenju rizika daljnje fragmentacije i daljnjega razvoja odvojenih, nekompatibilnih sustava prikupljanja, obrade i toka podataka te time teško dostupnima za potrebe provedbe i planiranja politike održivoga razvoja Republike Hrvatske. Uredbom o ISZO propisani su sadržaj, metodološke osnove sustava, obveze, način dostavljanja podataka o okolišu za potrebe ISZO-a i način upravljanja podacima o okolišu.
Informacijski sustav zaštite okoliša predstavlja niz međusobno informacijski povezanih elektroničkih baza podataka i izvora podataka o stanju, opterećenjima pojedinih sastavnica okoliša, pritiscima na okoliš, prostornim obilježjima i drugim podacima i informacijama važnim za praćenje stanja okoliša na nacionalnoj razini.
Cilj uspostave ovoga sustava je usko povezivanje svih postojećih podataka i informacijskih tokova putem korištenja modernih alata kao što su Internet i satelitska tehnologija. Cilj je također osigurati pomak od izvještavanja u tiskanom obliku prema sustavu gdje su podaci dostupni korisnicima pri samome izvoru podataka na otvoren i transparentan način.

INFORMACIJSKI SUSTAV O KAKVOĆI ZRAKA

Prema Zakonu o zaštiti zraka (Zakon 2004, 2008) Informacijski sustav o kakvoći zraka, kao dio Informacijskog sustava zaštite okoliša za potrebe Ministarstva vodi Agencija za zaštitu okoliša. Podatke o kakvoći zraka iz Informacijskog sustava o kakvoći zraka Agencija za zaštitu okoliša razmjenjuje s međunarodnim tijelima sukladno obvezama iz međunarodnih ugovora i drugim međunarodnim obvezama.
Informacijski sustav o kakvoći zraka u AZO-u je u razvoju i sadrži:

– podatke o kakvoći zraka iz državne i lokalnih mreža,
– podatke o emisijama izvora onečišćivanja zraka,
– podatke o emisijama izvora koji utječu na promjenu klime,
– podatke o tvarima koje oštećuju ozonski sloj,
– podatke o kakvoći proizvoda,
– mjere i programe za zaštitu i poboljšanje kakvoće zraka,

– mjere i programe za zaštitu promjene klime,
– mjere i programe za zaštitu ozonskog sloja,
– podatke o prekoračenju kritičnih razina i mjere zaštite ljudi i okoliša u takvim prilikama,
– podatke o pravnim osobama koje obavljaju djelatnost praćenja kakvoće zraka i emisija,
– podatke iz registra onečišćivanja okoliša,
– podatke o provedenom inspekcijskom nadzoru,
– podatke o izrečenim prekršajima,
– druge podatke važne za kakvoću zraka.

Središnja tijela državne uprave i tijela jedinica lokalne i područne (regionalne) samouprave, pravne osobe koje imaju javne ovlasti, dužne su pravodobno i bez naknade osigurati podatke iz svoje nadležnosti, te druge podatke koji su potrebni za vođenje informacijskog sustava o kakvoći zraka.

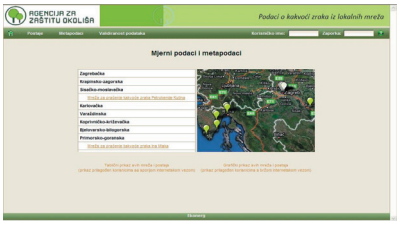
Podaci iz Informacijskog sustava o kakvoći zraka koriste se za razmjenu informacija o postajama u mreži za praćenje kakvoće zraka i tehnikama mjerenja, podataka dobivenih praćenjem kakvoće zraka u državnoj mreži i lokalnim mrežama, te podataka o emisijama iz izvora onečišćivanja zraka za potrebe izvješćivanja prema međunarodnim ugovorima i drugim međunarodnim obvezama.

BAZE PODATAKA

U Agenciji za zaštitu okoliša u Odjelu za kakvoću zraka do sada su razvijene i izrađene sljedeće baze podataka:

Baza podataka o kakvoći zraka iz lokalnih mreža

Vrsta baze SQL database
Godina izrade 2007./2008.
Status baze U upotrebi



Dostupnost baze	Javno dostupna na internet stranici Agencije na adresi http://lokalnemreze.azo.hr. Postoji mogućnost registracije korisnika.
Sadržaj	Unutar baze nalaze se dvije logičke cjeline podataka: • mjerni podaci, tj. pojedinačne satne „sirove“ i validirane mjerne vrijednosti dobivene automatskim kontinuiranim mjerenjem imisija, „meta“ podaci o mreži za praćenje kakvoće zraka (naziv, kratica, tip mreže, tijelo odgovorno za upravljanje, te obavijest o vremenu), podaci o postaji (naziv, lokacija, ime stručne institucije odgovorno za postaju, tijelo kojemu se podaci dostavljaju, ciljevi mjerenja, geografske koordinate, onečišćujuće tvari koje se mjere, meteorološki parametri, tip područja, tip postaje u odnosu na izvor emisija, mjerna oprema, značajke uzorkovanja i dr.); • izvješća: godišnja izvješća o provedenom mjerenju imisija

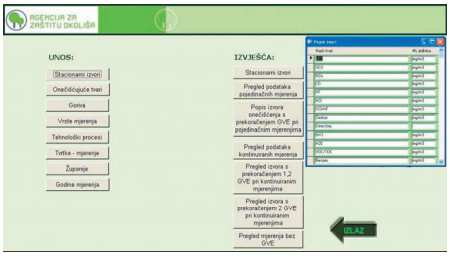
Podaci	Vlasnici/korisnici mjernih postaja, koji imaju uspostavljeno automatsko mjerenje imisija, dužni su osigurati kontinuirani prijenos podataka računalnom mrežom u Agenciju. Vlasnici/korisnici mjernih postaja koji nemaju uspostavljeno automatsko mjerenje dostavljaju Agenciji godišnja izvješća o kakvoći zraka. Baza se u skladu s tim kontinuirano ažurira.
Ciljani korisnici	Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva, Inspekcijske službe, upravna i javna tijela te znanstvena i stručna javnost.

Baza podataka o izvorima onečišćivanja zraka iz stacionarnih izvora

Vrsta baze
SQL database

Godina izrade
2007./2008.

Status baze
Baza je izrađena, u tijeku je testiranje i unos podataka.



Dostupnost baze	Nakon testiranja aplikacije i unosa podataka baza će biti dostupna na internet stranici Agencije.
Sadržaj	Unutar baze nalaze se dvije logičke cjeline podataka: • mjerni podaci, tj. pojedinačne satne (polusatne) „sirove“ mjerne vrijednosti dobivene kontinuiranim mjerenjem emisija, „meta“ podaci koji se tiču vlasnika / korisnika stacionarnih izvora (pravni subjekt, djelatnost, matični broj subjekta, kontakt informacije i dr.), podaci o stacionarnom izvoru (naziv, lokacija, postrojenje, pogon / kotao, snaga, gorivo, podaci o tehničkim značajkama izvora onečišćivanja, namjeni i vrsti mjerenja, emisijskim veličinama koje se mjere, mjernim mjestima, mjestu uzoraka i mjerenja); • izvješća: izvješća o povremenim mjerenjima emisija, godišnja izvješća o provedenom kontinuiranom mjerenju emisija te godišnja izvješća o emisijama onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora na području Republike Hrvatske.
Podaci	Vlasnici/korisnici stacionarnih izvora, koji imaju uspostavljeno kontinuirano mjerenje emisija, dužni su osigurati kontinuirani prijenos podataka računalnom mrežom u Agenciju. Vlasnici/korisnici stacionarnih izvora koji nemaju uspostavljeno kontinuirano mjerenje dostavljaju Agenciji izvješća o povremenom mjerenju emisija u zrak. Baza se u skladu s tim kontinuirano ažurira.
Ciljani korisnici	Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva, Inspekcijske službe, Uprava carine, ostala upravna i javna tijela te znanstvena i stručna javnost.

Baza podataka o emisijama hlapivih organskih spojeva

Vrsta baze SQL database
Godina izrade 2007.
Status baze U upotrebi

Dostupnost baze	Javno dostupna na internet stranici Agencije na adresi http://otapala.azo.hr. Postoji mogućnost registracije korisnika na više različitih razina.
Sadržaj	Baza sadrži podatke o vlasnicima/korisnicima postrojenja u kojima se koriste organska otapala ili proizvodi koji sadrže hlapive organske spojeve. U bazi su pohranjeni podaci o postrojenjima, odnosno o aktivnostima u kojima se koriste organska otapala, a za svako postrojenje unose se podaci potrebni za izračun bilance organskih otapala (vrste korištenih organskih otapala, potrošnja pojedinačnih otapala - t/god, ukupna godišnja količina korištenih organskih otapala - t/god. i dr.), kao i podaci o emisijama hlapivih organskih spojeva: emisije u otpadnim plinovima izražene u mg C/m^3, fugitivne emisije, ukupne izmjerene/izračunate emisije, način praćenja emisija, te podaci o postojanju tehnika smanjivanja emisija.
Podaci	Vlasnici/korisnici postrojenja u kojima se koriste organska otapala dostavljaju Agenciji godišnja izvješća o emisijama hlapivih organskih spojeva putem propisanog obrasca. U skladu s tim baza se kontinuirano ažurira.
Ciljani korisnici	Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva, Inspekcijske službe, Uprava carine, ostala upravna i javna tijela te znanstvena i stručna javnost.

Baza podataka o kakvoći proizvoda i opremi na terminalima i benzinskim postajama

Vrsta baze SQL database
Godina izrade 2007.
Status baze Baza je izrađena, u tijeku je testiranje i unos podataka.

Dostupnost baze	Nakon testiranja aplikacije i unosa podataka baza će biti dostupna na internet stranici Agencije.

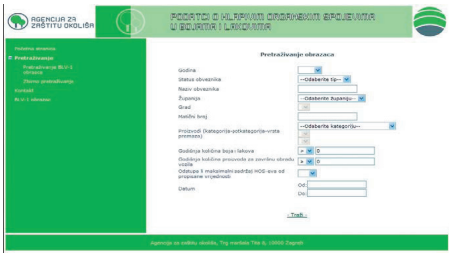
Sadržaj	Baza sadrži podatke o tekućim naftnim gorivima (količine tekućih naftnih goriva stavljenih u promet na domaće tržište po vrsti goriva, pojedinačnom subjektu i ukupno), o vlasnicima terminala i/ili benzinske postaje, osnovne podatke o benzinskim postajama i terminalima te podatke o tehničkim standardima zaštite okoliša od emisija hlapivih organskih spojeva koji nastaju skladištenjem i distribucijom benzena. U bazi se nalaze i mjesečni izvještaji o ispitivanju kakvoće goriva te izvještaji o obavljenim ispitivanjima značajki kakvoće tekućih naftnih goriva.
Podaci	Proizvođači/uvoznici/trgovci dostavljaju podatke mjesečno, odnosno godišnje Agenciji putem propisanih obrazaca. U skladu s tim baza se kontinuirano ažurira.
Ciljani korisnici	Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva, Inspekcijske službe, Uprava carine, ostala upravna i javna tijela te znanstvena i stručna javnost.

Baza podataka o hlapivim organskim spojevima u bojama i lakovima

Vrsta baze
SQL database

Godina izrade
2008.

Status baze
Baza je izrađena, u tijeku je testiranje i unos podataka.



Dostupnost baze	Nakon testiranja aplikacije i unosa podataka baza će biti dostupna na internet stranici Agencije.
Sadržaj	Baza sadrži podatke o proizvođačima/uvoznicima boja i lakova i proizvoda za završnu obradu vozila, maksimalni sadržaj hlapivih organskih spojeva i granične vrijednosti sadržaja hlapivih organskih spojeva propisane Uredbom, godišnje količine proizvedenih boja i lakova i proizvoda za završnu obradu vozila koji su stavljeni na tržište.
Podaci	Proizvođači/uvoznici dostavljaju godišnje podatke Agenciji putem propisanog obrasca. U skladu s tim baza se kontinuirano ažurira.
Ciljani korisnici	Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva, Inspekcijske službe, Uprava carine, ostala upravna i javna tijela te znanstvena i stručna javnost.

U Agenciji su također razvijene i uspostavljene baze: Registar onečišćavanja okoliša i Baza dokumenata održivog razvitka i zaštite okoliša.

Registar onečišćavanja okoliša je skup podataka o izvorima, vrsti, količini, načinu i mjestu ispuštanja, prijenosa i odlaganja onečišćujućih tvari i otpada u okoliš. Cilj je bio uspostaviti jedinstveni registar o ispuštanju, prijenosu i odlaganju onečišćujućih tvari i otpada u okoliš, u obliku javnosti dostupne baze podataka o onečišćivačima i ispuštanjima onečišćujućih tvari i otpada u okoliš (zrak, tlo i vodu) iz pojedinačnih izvora.
Baza dokumenata održivog razvitka i zaštite okoliša sadrži dokumente: strategije, planove, programe i izvješća, kao i ostale dokumente održivog razvitka i zaštite okoliša, što u širem smislu podrazumijeva dokumente koji se donose, odnosno koji su doneseni prema potrebnim propisima u pojedinim sektorima za pojedine sastavnice okoliša i opterećenja. Baza je dostupna na internet stranici Agencije na adresi http://dokumenti.azo.hr.

ZAKLJUČAK

Uspostavom i razvojem Informacijskog sustava o kakvoći zraka svi postojeći podaci u Republici Hrvatskoj koji se odnose na kakvoću zraka, emisije, podatke potrebne za ispunjenje međunarodnih obveza Republike Hrvatske (konvencija i protokola), te svi ostali podaci vezani uz zrak, kao sastavnicu okoliša, biti će informacijski objedinjeni i povezani u cjelinu. Time će se na jednom mjestu moći pristupiti svim podacima i informacijama potrebnim za cjelovito sagledavanje postojećeg stanja kakvoće zraka u Republici Hrvatskoj. To će omogućiti brzu analizu podataka, izradu stručnih analiza, pregleda i izvješća, te doprinijeti pravovremenom donošenju odluka o strategiji očuvanja i poboljšanja kakvoće zraka, kako na području Države, tako i na lokalnoj razini.
Informacijska baza ISKZ predstavljat će mjesto za brzi pristup podacima potrebnim za međunarodnu razmjenu podataka obvezom Države, te kao izvor za znanstveni i edukativan rad. Primjena modernih komunikacijskih tehnologija omogućit će svima zainteresiranima jednostavan i brzi pristup prikupljenim podacima, te tako ispuniti načela dostupnosti informacija i sudjelovanja javnosti u odlučivanju o okolišu.

LITERATURA

Uredba o Informacijskom sustavu zaštite okoliša (NN 68/08)

Zakon o zaštiti okoliša (NN 110/07)

Zakon o zaštiti zraka (NN 178/04, 60/08)

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.

Hublin, A.[1], Švedek, I.[1], Šaša, D.[1], Vešligaj, D.[1], Grgasović, V.[2] i Nećak, J.[2]

USPOSTAVA NACIONALNOG SUSTAVA PRAĆENJA EMISIJA STAKLENIČKIH PLINOVA U REPUBLICI HRVATSKOJ

Sažetak: *Zakon o zaštiti zraka (NN 178/04, 60/08) uređuje temeljna pitanja vezana uz zaštitu i poboljšanje kakvoće zraka kao i mjere za sprečavanje i smanjivanje onečišćenja koja utječu na promjenu klime. Uredbom o praćenju emisija stakleničkih plinova u Republici Hrvatskoj (NN 01/07) propisane su obveze i način praćenja emisija stakleničkih plinova u Republici Hrvatskoj. Nacionalnim sustavom za izračun i izvješćivanje o antropogenim emisijama iz izvora i uklanjanja pomoću ponora osigurava se razvidnost, dosljednost, usporedivost, potpunost i točnost inventara stakleničkih plinova, sukladno smjernicama i postupcima dobre prakse Međuvladinog tijela za klimatske promjene (Intergovernmental Panel on Climate Change). Republika Hrvatska je kao stranka Konvencije Ujedinjenih naroda o promjeni klime (United Nations Framework Convention on Climate Change) obvezna izrađivati godišnji inventar stakleničkih plinova. Proračunom su obuhvaćene emisije koje nastaju kao posljedica ljudskih djelatnosti. Inventar uključuje emisije direktnih stakleničkih plinova (ugljikovog dioksida, metana, didušikovog oksida, fluoriranih ugljikovodika i sumporovog heksafluorida) te indirektnih stakleničkih plinova (ugljikovog monoksida, dušikovih oksida, ne-metanskih hlapivih organskih spojeva i sumporovog dioksida). Izvori i ponori emisija stakleničkih plinova podijeljeni su u šest sektora – Energetika; Industrijski procesi; Uporaba otapala; Poljoprivreda; Korištenje zemljišta, promjena korištenja zemljišta i šumarstvo; Otpad. Pri izradi inventara stakleničkih plinova korištena je IPCC metodologija, a važna sastavnica inventara su postupci procjene nesigurnosti i kontrole kvalitete ulaznih podataka i rezultata proračuna, s ciljem povećanja kvalitete i pouzdanosti inventara.*

Ključne riječi: *Nacionalni sustav, emisija stakleničkih plinova, inventar, IPCC metodologija*

[1] EKONERG – Institut za energetiku i zaštitu okoliša, d.o.o., Koranska 5, 10000 Zagreb, HRVATSKA

[2] Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva, Ulica Republike Austrije 14, 10000 Zagreb, HRVATSKA

IMPLEMENTATION OF THE NATIONAL SYSTEM FOR GREENHOUSE GAS EMISSION MONITORING IN THE REPUBLIC OF CROATIA

Abstract: *Air Protection Act (OG 178/04, 60/08) regulates the basic issues regarding the protection and improvement of air quality and also measures needed for prevention and reduction of pollution which have an effect on climate change. The Regulation on Greenhouse Gas Emissions Monitoring in the Republic of Croatia (OG 01/07) stipulates obligations and means of greenhouse gas monitoring. The national system for calculation and reporting, in regard to anthropogenic emissions from sources and removals by sinks, ensures the consistency, comparability, completeness and accuracy of the greenhouse gas inventory according to the IPCC Guidelines and Good Practice Guidance. The Republic of Croatia, as a party to the United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC), is obligated to prepare an annual greenhouse gas emission inventory. The inventory includes emissions which are the result of anthropogenic activities and these refer to direct (carbon dioxide, methane, nitrous oxide, halogenated carbons, sulphur hexafluoride) and indirect greenhouse gases (carbon monoxide, nitrogen oxides, non-methane volatile organic compounds and sulphur dioxide). Greenhouse gas emission sources and sinks are divided into six main sectors – Energy; Industrial Processes; Solvent and Other Product Use; Agriculture; Land Use, Land-Use Change and Forestry; Waste. In the course of inventory preparation, IPCC methodology was used. The important part of the latter is uncertainty assessment of the calculation and verification of input data and results, aiming to increase the quality and reliability of the calculation.*

Keywords: *National system, greenhouse gas emission, inventory, IPCC methodology*

UVOD

Republika Hrvatska je 1996. godine ratificirala Okvirnu konvenciju Ujedinjenih naroda o promjeni klime, UNFCCC (NN-Međunarodni ugovori, 02/96). Hrvatska je kao zemlja u procesu prelaska na tržišno gospodarstvo preuzela obveze stranke Priloga I Konvencije, čime se obvezala da će održati emisije stakleničkih plinova na razini iz 1990. godine. Ratifikacijom Kyotskog protokola (NN-Međunarodni ugovori, 05/07) 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.

Odlukom 10/CP.11 Konferencije stranaka u Montrealu 2005. godine (COP 11), Hrvatskoj je dopušten određeni stupanj fleksibilnosti pri određivanju referentne visine emisija stakleničkih plinova u odnosu na povijesnu razinu. Na zasjedanju 12. Konferencije stranaka u Nairobiju 2006. godine (COP 12) donesena je Odluka 7/CP.12 kojom se Hrvatskoj dozvoljava dodatna emisija od 3,5 Mt CO_2-eq u baznoj 1990. godini, u svrhu provedbe obveza prema Konvenciji. Ratifikacijom Kyotskog protokola 2007. godine Hrvatski sabor je prihvatio Odluku 7/CP.12.

Sukladno obvezama prema Konvenciji stranke razvijaju, periodično nadopunjavaju i poboljšavaju, izdaju i omogućuju dostupnim Konferenciji stranaka nacionalni inventar antropogenih emisija iz izvora i uklanjanja ponorima svih stakleničkih plinova koji nisu pod nadzorom Montrealskog protokola, koristeći usporedive metodologije prihvaćene od

strane Konferencije stranaka. Prema zahtjevu Kyotskog protokola svaka stranka Priloga I ima obvezu uspostave Nacionalnog sustava praćenja emisija iz izvora i uklanjanja ponorima svih stakleničkih plinova koji nisu pod nadzorom Montrealskog protokola (u daljnjem tekstu: Nacionalni sustav). Nacionalni sustav uključuje sve institucionalne, pravne i postupovne mehanizme za izračun antropogenih emisija iz izvora i uklanjanje ponorima stakleničkih plinova te ima ulogu u izvješćivanju i arhiviranju podataka o inventaru stakleničkih plinova.

Uredbom o praćenju emisija stakleničkih plinova u Republici Hrvatskoj (NN 01/07) propisane su obveze i način praćenja emisija stakleničkih plinova u Republici Hrvatskoj. Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva je središnje nacionalno tijelo nadležno za vođenje Nacionalnog sustava. Provedba izvješćivanja je u nadležnosti Agencije za zaštitu okoliša, a za izradu inventara emisija stakleničkih plinova odgovoran je Ovlaštenik. Nacionalnim sustavom osigurava se razvidnost, dosljednost, usporedivost, potpunost i točnost inventara stakleničkih plinova, sukladno smjernicama i postupcima dobre prakse Međuvladinog tijela za klimatske promjene (*Intergovernmental Panel on Climate Change*).

Cjeloviti inventar antropogenih emisija/uklanjanja stakleničkih plinova za razdoblje od bazne 1990. do 2007. godine prikazan je u inventaru emisija stakleničkih plinova *National inventory report, NIR 2009*. Inventar je pripremljen u skladu s UNFCCC smjernicama za izvješćivanje o godišnjim inventarima, koje su prihvaćene odlukom COP-a (*Decision 18/ CP.8*). Pri izradi inventara stakleničkih plinova koristi se metodologija opisana u priručnicima: *Revised 1996 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories (IPCC Guidelines)* i *IPCC Good Practice Guidance and Uncertainty Management in National Greenhouse Gas Inventories (IPCC Good Practice Guidance)* sukladno *IPCC* smjernicama. Proračunom su obuhvaćene emisije koje nastaju kao posljedica ljudskih djelatnosti. Inventar uključuje emisije direktnih stakleničkih plinova - ugljikovog dioksida (CO_2), metana (CH_4), didušikovog oksida (N_2O), fluoriranih ugljikovodika (HFC, PFC) i sumporovog heksafluorida (SF_6) te indirektnih stakleničkih plinova - ugljikovog monoksida (CO), dušikovih oksida (NO_x), ne-metanskih hlapivih organskih spojeva (NMHOS) i sumporovog dioksida (SO_2).

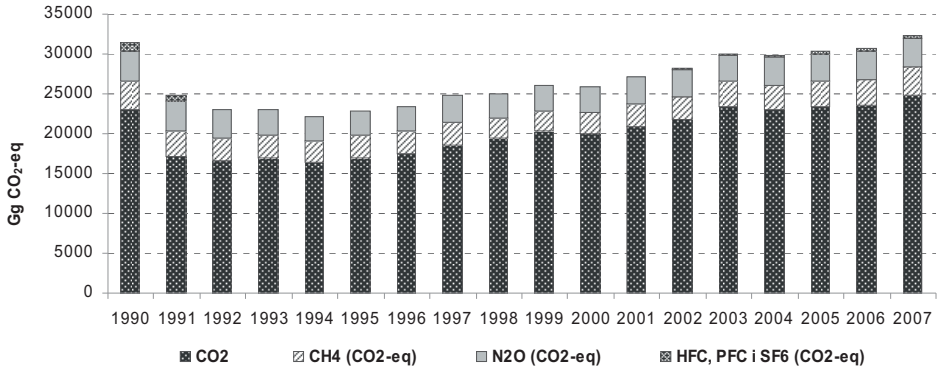
Izvori i ponori emisija stakleničkih plinova podijeljeni su u šest sektora – Energetika; Industrijski procesi; Uporaba otapala; Poljoprivreda; Korištenje zemljišta, promjena korištenja zemljišta i šumarstvo; Otpad. Važna sastavnica izrade proračuna je procjena nesigurnosti i verifikacija ulaznih podataka i rezultata, s ciljem povećanja kvalitete i pouzdanosti proračuna.

NACIONALNI INVENTAR STAKLENIČKIH PLINOVA

Proces pripreme inventara stakleničkih plinova obuhvaća nekoliko faza, koje započinju s prikupljanjem podataka te nastavljaju s procjenom emisija i rekalkulacijama u skladu s *IPCC* metodologijom i preporukama za poboljšanje proračuna (*ERT*[1] izvješća), kompilacijom inventara uključujući izvješće (*NIR*) i tablični prikaz emisija (*common reporting*

[1] Od uvođenja godišnjih tehničkih revizija nacionalnih inventara od strane tima Konvencije (*eng. expert review team, ERT*), Hrvatska je dosad prošla četiri revizije, *in-country* revizije 2004. i 2008. godine te centralizirane

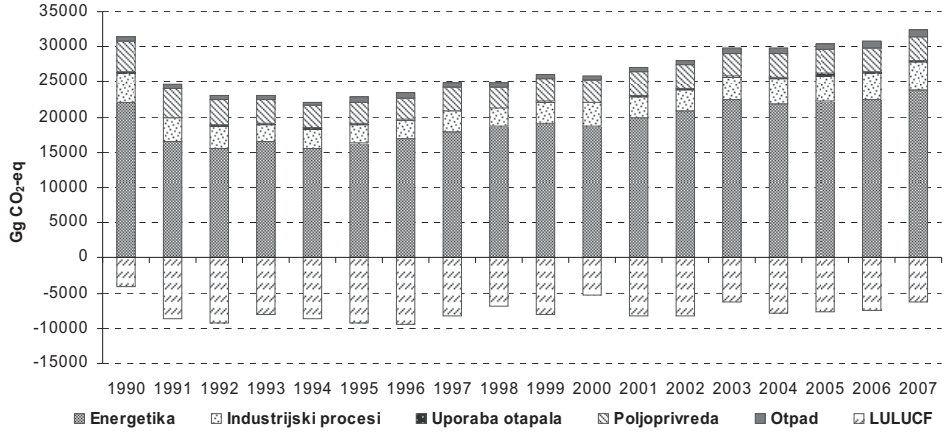
format, CRF) te usporedno provodeći opće i specifične postupke kontrole i osiguranja kvalitete, kako bi se osigurao integritet, ispravnost i kompletnost podataka.
NIR 2009 sadrži prikaz ukupnih emisija svih stakleničkih plinova, svedenih na ekvivalentnu emisiju CO_2. Budući da pojedini staklenički plinovi imaju različita svojstva zračenja te sukladno tome različito doprinose efektu staklenika, emisija svakog plina množi se s njegovim stakleničkim potencijalom (*Global Warming Potential, GWP*). Staklenički potencijal je mjera utjecaja nekog plina na staklenički efekt u odnosu na utjecaj CO_2 koji je dogovorno uzet kao referentna vrijednost. U slučaju uklanjanja (eng. *removals*) stakleničkih plinova, (npr. upijanje CO_2 prirastom drvne mase u šumama), govori se o ponorima (eng. *sinks*) stakleničkih plinova i iznos se prikazuje s negativnim predznakom.
Trend emisija po pojedinim stakleničkim plinovima (1990.-2007.) prikazan je na slici 1.



Slika 1. Trend emisija po pojedinim stakleničkim plinovima

CO_2 je najznačajniji staklenički plin antropogenog podrijetla. U 2007. emisija CO_2 bila je 7,6% veća nego 1990. Uklanjanja CO_2 ponorima bila su gotovo 51% veća u odnosu na ista 1990. Najveći porast emisije CO_2 zabilježen je u sektoru Energetika (Cestovni promet, Proizvodnja električne energije i topline) i Industrijski procesi (Proizvodnja amonijaka).
Emisija CH_4 bila je u 2007. godini 1,8% veća u odnosu na 1990., najvećim dijelom zbog porasta u sektorima Energetika i Otpad.
Emisija N_2O je u 2007. bila manja za 8,9% u odnosu na 1990. Pad emisije zabilježen je u sektoru Energetika (Industrija i graditeljstvo i Ostali sektori), Industrijski procesi (Proizvodnja dušične kiseline) i Poljoprivreda (N_2O emisije iz upravljanja stajskim gnojivom, Direktne emisije iz poljoprivrednih tala, Direktne N_2O emisije od životinja).
PFC spojevi emitirani su 1990. i 1991. tijekom proizvodnji primarnog aluminija, koja je prekinuta 1992. HFC spojevi se najvećim dijelom koriste kao zamjenski plinovi u rashladnim i klimatizacijskim sustavima, dok emisija SF_6 potječe iz rukovanja rasklopnom opremom. Doprinos F-plinova ukupnoj nacionalnoj emisiji stakleničkih plinova u 2007. iznosi 1,4%.
Ukupne emisije i uklanjanja stakleničkih plinova te njihov trend po sektorima (1990.-2007.) prikazan je na slici 2.

revizije 2005. i 2006. godine. Posljednja *in-country* revizija inventara, zajedno s revizijom Inicijalnog izvješća Republike Hrvatske prema Kyotskom protokolu, održana je od 20.–25. listopada 2008. godine u Zagrebu.



Slika 2. Trend emisija stakleničkih plinova, po sektorima

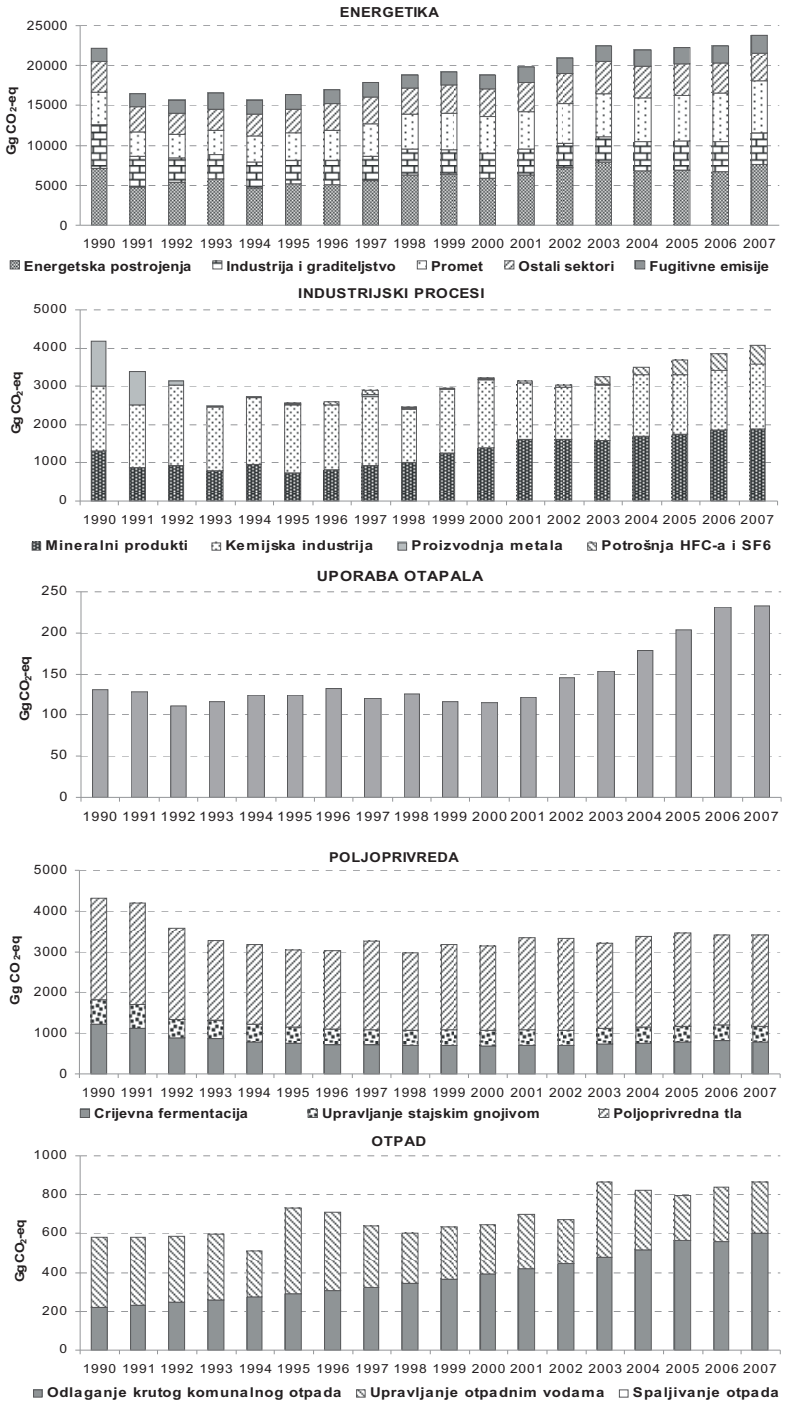
Najveći doprinos emisiji stakleničkih plinova u 2007. godini imao je sektor Energetika (73,5%), slijede Industrijski procesi (12,6%), Poljoprivreda (10,5%), Otpad (2,7%) te Uporaba otapala (0,7%). Ova struktura je, uz neznatne promjene, zadržana tijekom cijelog razdoblja 1990.-2007. Uklanjanje ugljikovog dioksida u sektoru Korištenje zemljišta, promjena korištenja zemljišta i šumarstvo[2] čini 19,5% ukupne emisije stakleničkih plinova u 2007. godini.

U 2007. godini emisije stakleničkih plinova iz sektora Energetika bile su 7,5% veće nego u 1990. U sektoru Industrijski procesi zabilježen je lagani pad emisija stakleničkih plinova, u 2007. emisije su bile 3% manje u odnosu na 1990. Emisije stakleničkih plinova iz sektora Uporaba otapala bile su u 2007. godini 78% veće nego 1990., najvećim dijelom zbog uključivanja detaljnijih podataka o aktivnostima u proračun. Emisije stakleničkih plinova iz Poljoprivrede imaju opadajući trend te su u 2007. bile 21% manje u usporedbi s 1990. Emisije stakleničkih plinova iz sektora Otpad stalno su se povećavale tijekom razdoblja od 1990.-2007. uslijed povećanja količine otpada, aktivnosti vezanih uz obradu otpadnih voda te spaljivanja otpada (u 2007. bile su 50 posto veće nego 1990.).

Trend emisija stakleničkih plinova po aktivnostima unutar sektora (1990.-2007.) prikazan je na slici 3.

Plan osiguranja i kontrole kvalitete te nesigurnosti vezane uz godišnje procjene emisija i trendove emisija procijenjeni su sukladno Smjernicama o dobroj praksi i upravljanju nesigurnošću nacionalnih inventara stakleničkih plinova *(Good Practice Guidance and Uncertainty Management in National GHG Inventories)*. Plan osiguranja i kontrole kvalitete je interni dokument koji služi za organiziranje, planiranje i provedbu postupaka osiguranja i kontrole kvalitete. Nesigurnost za svaku onečišćujuću tvar procijenjena je upotrebom *IPCC Tier 1* metode. Cjelovitost inventara procijenjena je temeljem *IPCC* metodologije, uz detaljan opis stanja izračuna emisija po aktivnostima i plinovima.

[2] Sektor Korištenje zemljišta, promjena korištenja zemljišta i šumarstvo (Land Use, Land-Use Change and Forestry, LULUCF)



Slika 3. Trend emisija stakleničkih plinova po aktivnostima unutar sektora

ZAKLJUČAK

Inventar emisija stakleničkih plinova zahtijeva kontinuirano unapređivanje ključnih elemenata. Za ostvarivanje ovog zahtjeva Hrvatska je izradila nacrt Strategije za unapređivanje inventara stakleničkih plinova[3]. Cilj ovog strateškog dokumenta je da prepozna nedostatke postojećeg inventara te da definira realne kratkoročne i dugoročne ciljeve za uspostavu efikasnog sustava za izradu inventara. Time će se omogućiti pravovremeno, točno, transparentno i dosljedno izvješćivanje, uzimajući u obzir nacionalne okolnosti, resurse te dostupne informacije.

LITERATURA

IPCC 2000. Good Practice Guidance and Uncertainty Management in National Greenhouse Gas Inventories, Japan

IPCC/UNEP/OECD/IEA 1997. Greenhouse Gas Inventory – Workbook, Revised 1996 IPCC Guidelines for National Greenhouse Inventories, Volume 2, United Kingdom

IPCC/UNEP/OECD/IEA 1997. Greenhouse Gas Inventory – Reference Manual, Revised 1996 IPCC Guidelines for National Greenhouse Inventories, Volume 3, United Kingdom

Ministry of Environmental Protection, Physical Planning and Construction 2009. National Inventory Report 2009, Croatian greenhouse gas inventory for the period 1990-2007, EKONERG, Zagreb

Ministry of Environmental Protection, Physical Planning and Construction 2008. Initial Report of the Republic of Croatia under the Kyoto Protocol, EKONERG, Zagreb

Ministry of Environmental Protection, Physical Planning, and Construction 2006. National GHG Inventory Improvement Strategy, u okviru projekta: Capacity Building for Improving the Quality of Greenhouse Gas Inventories (Europe and CIS region), EKONERG, Zagreb

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', EKONERG, Zagreb

Vlada Republike Hrvatske 2007. Uredba o praćenju emisija stakleničkih plinova u Republici Hrvatskoj (NN 01/07)

[3] Strategija za unapređivanje inventara stakleničkih plinova *National GHG Inventory Improvement Strategy* izrađena je u okviru UNDP/GEF-ovog projekta *Capacity Building for Improving the Quality of GHG Inventories (Europe and CIS Region)*.

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.

CAPPA

Pavlović, D.[1]

POLJOPRIVREDA, OKOLIŠ – ZAŠTITA ZRAKA I TLA

Sažetak: *Međunarodne obveze smanjenja štetnih emisija na zrak i tlo u odnosu na potrebe realizacije razvojnih programa poljoprivredne proizvodnje tijekom pregovaračkog procesa sa EU, mogu biti usklađene jačanjem mjera programa održivog razvoja, energetske učinkovitosti i institucionalne suradnje.*
Pojašnjenjem obveza u širem kontekstu primarnih proizvodnih sustava stvaraju se pretpostavke za potpuniju prilagodbu zahtjevima EU, koja će se u kasnijoj fazi dopunjavati specifičnostima iz prakse i uvjetima na terenu. Poljoprivredu, okoliš i onečišćenja iz poljoprivredne proizvodnje povezuje energetska učinkovitost i mogućnost dopunskog prihodovanja oporabom dijela industrijske poljoprivredne proizvodnje, smanjenjem troškova u zbrinjavanju ostataka iz proizvodnje, zapošljavanjem i kondicioniranjem stanja okoliša sukladno preporukama, direktivama i normama. Analizom stanja vezanih područja poljoprivrede i okoliša utvrđuje se dinamika aktivnosti u cilju postizanja visokog stupnja komplementarnosti različitih akcijskih programa EU i mogućnosti učinkovite provedbe projekata. Istovremeno uočeni nedostaci mogu biti pravovremeno detektirani i aplicirani novim projektima.

Ključne riječi: *projekti,norme EU, poljoprivreda, emisije onečišćujućih tvari,zaštita, zrak,voda, tlo*

AGRICULTURE, ENVIRONMENT – AIR AND SOIL PROTECTION

Abstract: *International obligation of reducing harmful emissions in the air and soil in regard to realizing developmental program of agricultural production during the EU negotiations, can be harmonized by empowering sustainable development program measures, energy efficiency and institutional cooperation. With* ***explanation of obligation*** *in broader context of primary product systems, premises for more complete EU demands adjustment are created. These premises will be upgraded with practice specificity and field conditions. Agriculture, environment and agricultural production pollution are related by energy efficiency and possibility of supplemental incoming by utilization of certain part of industrial agricultural production, reduction of production waste disposal*

[1] Ministarstvo zaštite okoliša i prostornog uređenja, Osijek, Hrvatska

expenses, employment and environment status conditioning in accordance with recommendations, directives and standards. ***Analysis*** *of related agriculture and environment areas helps to determine dynamics of activity in order to achieve high degree of complementarity of different EU programs and possibility efficient project implementation. In the same time, perceived deficiencies can be timely detected and applied through new project suggestions.*

Key words*: project, standards, EU, agriculture, polluting substance emission air, soil, water protection*

UVOD

Stanje poljoprivredno okolišnog segmenta i socio-ekonomskih pokazatelja koji pouzdano govore o zaštiti voda, zraka i tla RH vidljivo je u Izvješću Agencije zaštite okoliša. Najvećoj emisiji amonijaka u zrak pridonosi upravo sektor poljoprivrede sa 91%. Primjena i skladištenje organskih gnojiva, kao i njihov štetni utjecaj odvija se bez sustavnog praćenja i inspekcijskog nadzora. Stočarstvo i poljoprivreda glavni su antropogeni izvori metana RH. Prema Kyoto protokolu RH je u obvezi smanjiti emisije stakleničkih plinova do 2012. g. na 95% u odnosu na temeljnu godinu i emisije amonijaka za 19% do 2010.g. u skladu sa Zakonom o potvrđivanju protokola o suzbijanju zakiseljavanja, eutrofikacije i prizemnog ozona uz konvenciju o dalekosežnom prekograničnom onečišćenju zraka iz 1979.g. (NN. MU4/08, Gothemburški protokol).Istovremeno, Vlada posebnim razvojnim mjerama kapitalnog ulaganja i subvencijama vrlo intenzivno povećava proizvodnju, što prethodno navedene obveze čini teško izvedivim poslom. Izrada Nacionalnog poljoprivredno-okolišnog programa omogućava usmjeravanje poljoprivredne proizvodnje na "integriranu poljoprivredu" i održivi sustav integriranog gospodarenja okolišnim resursima. Npr. Litva i Češka su radi spoznaja o utjecaju poljoprivrednih, ekonomskih varijabli i indikatora na političke instrumente zaštite okoliša, kao i GLOBAL GAP Normi (Good Agricultural Practice), izradile poseban program održive poljoprivrede i održivog farmskog sustava "Sustainable Farming Systems in the New Member States", te JRC EC "Sustainable Agriculture and Soil Conservation (SoCo)".

Postavljeni okolišni standardi će biti provedivi uz velike teškoće jer je stupanj edukacije i obrazovanosti u poljoprivredi izuzetno nepovoljan 8,6% zaposlenih sa završenom srednjom školom i samo 0,5% sa višom školom ili fakultetom. Snažan trend depopulacije ruralnih dijelova sa uglavnom poljoprivrednom proizvodnjom i nepostojanje Nacionalnog poljoprivredno-okolišnog programa, doprinosi takvom stanju.

POLJOPRIVREDA I OKOLIŠ

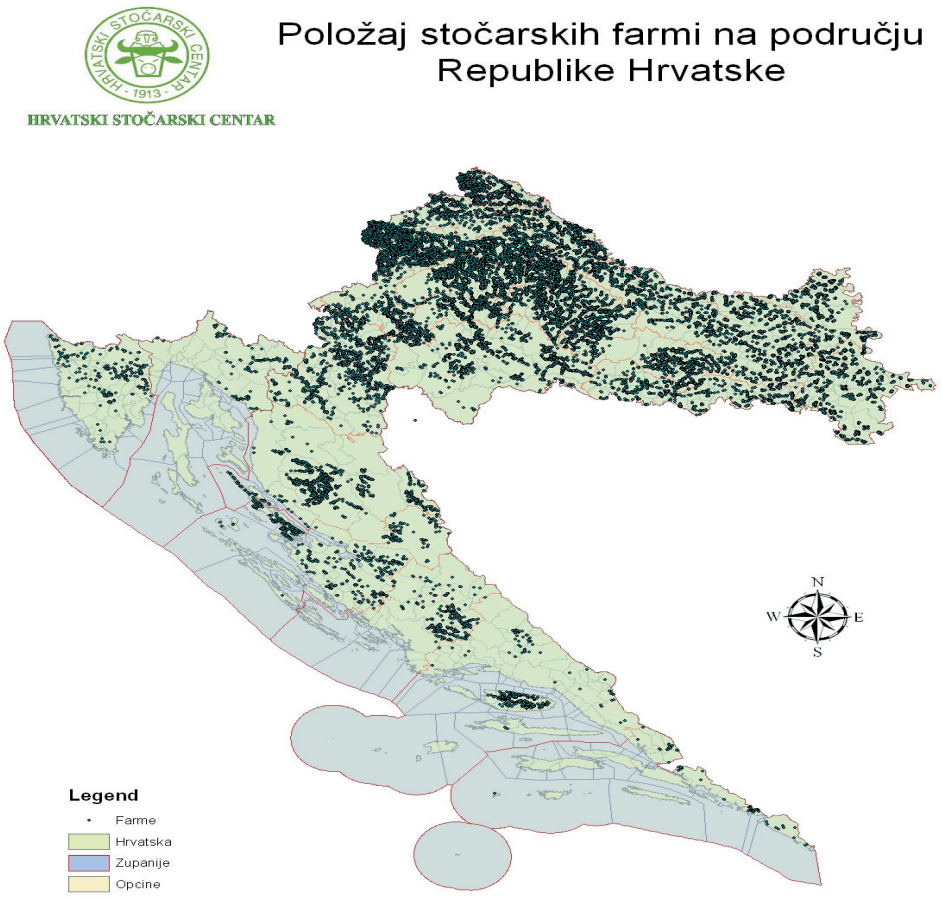
Pitanja zaštite okoliša ključne za sektor emisije amonijaka u zrak, emisije dušika i fosfora u zemlju s povezanim aspektima mirisa, prašine, te energije i vode uvjetovani su kombinacijom korištenja najbolje dostupne tehnike i prostora pod utjecajem aktivnosti postrojenja.

Kodeksom dobre poljoprivredne prakse u zaštiti okoliša od poljoprivredne proizvodnje, predviđene su minimalne odredbe i veliki proizvođači će osim osnovnih zahtjeva morati

ispunjavati vrlo složene uvjete o najboljim raspoloživim tehnikama iz referentnih dokumenata, objavljenim na European IPPC Bureau Sevilla (EIPPCB)**.**
Utvrđivanjem razina najboljih rezultata zaštite okoliša, na temelju dostupnih podataka biti će određena i tehnika za pojedina područja. U procesu prijenosa tehničko – tehnoloških iskustava veliku važnost imati će razmjena informacija na međunarodnoj razini o metodologijama utvrđenih referentnim dokumentima BAT (Best Available Techniques).
Tijela državne uprave institucionalnom suradnjom stvaraju učinkovit zakonodavni okvir instrumenata i mjera za unapređenje čistije proizvodnje, poticanjem korištenja obnovljivih izvora energije, oporabom organskog gnojiva i izbjegavanjem štetnih emisija u okoliš iz poljoprivredne proizvodnje.
Posebice je važna IPPC direktiva radi integriranog koncepta nadzora velikih industrijskih sustava i onečišćenja u cjelini **(Integrated Pollution Prevention and Control 96/61/EC)**.
Integriranim sustavom zaštite od onečišćenja izbjegavaju se štetne emisije u tlo, vode i zrak, potiče energetska učinkovitost i analiziraju mogućnosti smanjenja emisija korištenjem obnovljivih izvora energije.
Uvažavajući ciklus kruženju onečišćenja u okolišu "jučer u zraku – danas u tlu – sutra u vodi" značajna je degradacija tala zahvaćena erozijom poljoprivrednog zemljišta 48 %, a procesom jačeg zakiseljavanja 1,6 mil. kiselih tala RH.
Posebno osjetljiva područja RH uslijed zaštite tla i podzemnih voda od prekomjernog onečišćenja nitratima moraju provoditi "Načela dobre poljoprivredne prakse u zaštiti zraka". Preporuka je obvezujuća i valorizira međunarodne smjernice i standarde koji se koriste u izradi nacionalnih zakona, normi, regulativa i podzakonskih akata radi prevencije u zaštiti od onečišćenja iz poljoprivrede i osiguranju ispravnosti hranidbenog lanca, a sadrži:

Načela dobre poljoprivredne prakse u zaštiti zraka
Načela dobre poljoprivredne prakse u zaštiti tla
Načela dobre poljoprivredne prakse u zaštiti voda,
Načela dobre poljoprivredne prakse u zaštiti životinja.

Područja na koja će se odnositi "Kodeks" do danas nisu određena, ali uvažavajući iskustva drugih za očekivati je da će cjelokupni prostor RH biti zahvaćen primjenom Kodeksa dobre polj. prakse. Zbog navedenog Svjetska banka odobrila je Hrvatskoj darovnicu GEF-a (Global Environment Facility) i financiranje Projekta " Kontrola onečišćenja u poljoprivredi". Projekt promovira "Kodeks dobre poljoprivredne prakse" u provedbi smjernica EU smanjenjem difuznog onečišćenja dušičnim spojevima.
Planirani pilot projekti u Varaždinskoj, Osječko-baranjskoj i Vukovarsko-srijemskoj županiji pomoći će edukacij poljoprivrednih proizvođača primjenom tehničko-tehnoloških riješenja u zaštiti okoliša i podzemnih voda od onečišćenja. Pored jačanja poljoprivredno-okolišnog sektora, održive proizvodnje, povećanja sigurnosti hrane primjenom normi (GLOBAL GAP, Codex alimentarius, ISO 22000,14000) projekt pomaže Hrvatskoj u procesu pristupanja Europskoj uniji i usklađivanje s okolišnim direktivama.
Prilagodba će biti moguća za postrojenja koja će se moći tehnološki uskladiti sa okolišnim zahtjevima uz razumna financijska opterećenja i tehnička rješenja propisana vlastitim "vodičima" RH. Vodičima se omogućuje ubrzana provedba direktiva primjenom ne–financijskih mjera zaštite okoliša i postupno preuzimanje obveza ekonomski zahtjevnijih tehnoloških postupaka.



Potencijalnim poljoprivrednim investitorima vodič je naputak u pripremi financijskog okvira investicije za nove tehničko-tehnološke standarde zaštite okoliša već tijekom faze projektiranja, čime se izbjegavaju naknadni troškovi prilagodbe. Prihvaćanje korištenja nemodificiranih referentnih dokumenata u daljnjoj fazi provedbe može imati neželjene posljedice, ako se zbog organizacijskih i financijskih razloga tehnološke mjere ZO nerealiziraju.
Uslijed velikog pritiska za smanjenje emisija u zrak koje utječu na promjene u atmosferi precizno se utvrđuju tehnika već tijekom projektiranja i gradnje objekata na farmama. Kanali za prihvat gnojiva u objektu će se graditi "trapezno", otvori podnih konstrukcija za držanje životinja se smanjuju na najmanju mjeru, sadržaj vanjskih laguna za prihvat gnojiva se mora ozonirati, miješati, uzorkovati i pokrivati posebnim pokrivkama.
BREF-ovi(Best REFerence) ne uvode pravno obvezujuće norme, oni su namijenjeni pružanju informacija koje industriju, države članice i javnost usmjeravaju u pogledu ostvarivanja graničnih vrijednosti emisija (GVE) i potrošnje pri uporabi opisanih tehnika.
Svinjogojski, govedarski, peradarski i drugi objekti svoje proizvodno-tehničke, strojno-tehnološke postupke morati će uskladiti i sa energetskom učinkovitošću, provodeći stroge okolišne standarde u poljoprivrednoj proizvodnji.

Utjecaji poljoprivrede na okoliš uglavnom su vezani uz emisije amonijaka u zrak, emisije dušika i fosfora u tlo, površinske i podzemne vode, a proizlaze iz gnojiva životinjskog porijekla. Mjere za smanjivanje navedenih emisija nisu ograničene na načine skladištenja, obrade ili primjenu proizvedenog gnojiva, već obuhvaćaju mjere cijelim proizvodnim lancem, uključujući korake kojima je cilj smanjiti produkciju gnojiva, povećati EnU konverzijom i hranidbenim mjerama:

– uključuju hranidbu po fazama proizvodnog ciklusa,
– oblikovanje obroka na probavljivim/raspoloživim hranjivim tvarima, tj.primjenu prehrane s dodatkom aminokiselina i niskim udjelom bjelančevina
– primjena prehrane dodatkom enzima fitaze i niskim udjelom fosfora i/ili visoko probavljivih anorganskih fosfata u stočnoj hrani
– uporaba dodataka hrani za životinje radi povećanja učinkovitost stočne hrane, čime se poboljšava zadržavanje hranjivih tvari i smanjuje količina hranjivih tvari koje preostanu u gnojivu Itd.

U javnom predstavljanju nacrta "Plan raspodjele emisijskih kvota stakleničkih plinova u RH (2010-2012)" održanom u MZOPUG-u "Support for futher Aproximation of Croatian Legislation with Environmental Acquis"naznačene su:Mjere za smanjivanje emisija u zrak• Promjena goriva

• Zamjena koksa prirodnim plinom
• Korištenje obnovljivih biogenih goriva (Biomase, Bioplina, Biogoriva, Otpada)
• Energetska efikasnost
• Financijski mehanizmi

Strategija za otpad iz 2005. također navodi Austriju, Njemačku i dr. zemlje EU gdje su predložene mjere učinkovitog zbrinjavanja otpada iz poljoprivrede pored energetske učinkovitosti, pokazale izvanredne rezultate u zaštiti od onečišćenja i štetnog utjecaja Amonijaka, Fosfora, Dušika, Metana, Nitrata itd.

Opisane mjere tehnoloških postupaka namijenjene su zaštiti okoliša, te se Energetskom strategijom RH od 2008.-2020. samo podredno govori o poticanje EnU i OIE . Na osnovu podataka o stočarskoj proizvodnji iz 2005. godine, dnevna količina životinjskih ekskremenata u RH na bazi broja UG iznosi 784.015,26 m^3. (Kralik, D. 2007.),Anaerobnom fermentacijom ekskrementa toga broja životinja godišnje bi se moglo proizvesti 426.995.250,00 Nm^3 bioplina. Dugogodišnja iskustva u primjeni bioplinskih postrojenja pokazuju profitabilnost već kod 100 UG (Uvjetno Grlo je međunarodna oznaka za životinju težine 500 kg).

Projekt Biogas for Eastern Europe – (BiG>East) www.big-east.eu promovira proizvodnju i korištenje bioplina kao sigurnog i održivog izvora energije u nekoliko ciljanih zemalja južne i istocne Europe. Promocija se ostvaruje kroz prijenos znanja strucnjaka za bioplin zapadne Europe na poljoprivrednike, operatere postrojenja u proizvodnji bioplina i odgovorne osobe iz zemalja južne i istocne Europe. Od 2000. g. u Njemačkoj je na snazi zakon "Erneubare Energien Gesetz (EEG)" – Zakon o obnovljivim energentima za poticanje korištenja obnovljivih izvora energije. Razlozi za donošenje zakona bili su međunarodni Kyoto dogovor iz 1998.g. o smanjenju štetnih emisija stakleničkih plinova u zrak. Europska komisija i Njemačka postavili su cilj do 2010. udvostručiti korištenje energije iz obnovljivih izvora.

Tehnološkim povezivanjem postrojenja za proizvodnju bioplina na stočarske objekte gotovo u potpunosti se eliminira štetni efekti proizvodnje pretvarajući kogeneracijskim postupkom neželjene nusproizvode u humus, toplinu i plin. Procesom fermentacije živo-

tinjskog otpada u digestorima proizvodi se bioplin, struja, toplina eliminacijom 90% patogenih mikroorganizama i štetnih emisije u okoliš. Bioplinska postrojenja sprječavaju nekontrolirano oslobađanje metana, plina koji 20 puta više pospješuje „efekt staklenika" od ugljikova dioksida, što je česta pojava u sustavima kompostiranja koji se loše provjetravaju (Potočnik.,Lay, 2002).Zaključuje se da je opterećenje atmosfere sa CO_2 pri korištenju biomase kao goriva zanemarivo, budući da je količina emitiranog CO_2 prilikom izgaranja jednaka količini apsorbiranog CO_2 tijekom rasta biljaka (Domac 1997.).
Učinkovitost primjene mjera zaštite bioplinskim postrojenjima ograničena je udaljenošću od proizvodnih površina za deponiranje nastalog humusa, kapacitetom digestora i predviđenim tehnološkim postupkom razgradnje. U mezofilnim digestorima razgradnja sadržaja spremnika traje 40 dana, a u termofilnim završetak procesa fermentacije se odvija do 14 dana.
Energetsku učinkovitost neophodno je uvažavati u izradi prostornih planova, jer smještaj postrojenja u industrijske zone nije pogodno zbog manipulacije organske tvari potrebne za proizvodnju.
Bioplinska postrojenja lociraju se uz proizvodne subjekte dimenzionirane IPPC direktive radi svoje ekonomičnosti u proizvodnji velike količine organske tvari.

ZAKLJUČAK

Iznimno važni parametri uvažavaju se tijekom :

a) izračuna kapaciteta skladišnog prostora za deponiranje otpada na postrojenjima, (temeljem preporuka Kodeksa dobre poljoprivredne prakse i IPPC dir.)
b) izračuna raspoloživih tala u zbrinjavanju organskih gnojiva (Management plan u zbrinjavanju otpada iz proizvodnje),
c) izrade studija utjecaja na okoliš,
d) izrade poljoprivredno-okolišnog programa
e) izrade prostornih planova
f) inspekcijskog nadzora provedbe itd.

Analiziranje poduzetih mjera i rezultata u zaštiti okoliša, EC će putem vlastitog inspekcijskog nadzora imati realnu sliku o razini, vrsti porizvodnje i kontroli emisija iz proizvodnje u RH.
Iskustava drugih zemalja EU o pozitivnim učincima iz poljoprivrede u okoliš i objavljene analize stanja okoliša; AZO Sektorski pritisci 4. Poljoprivreda - zaštita okoliša u stočarstvu (podrazumijeva primjenu suvremenu tehnologiju proizvodnje, odgovarajući način gospodarenja i poticanja obnovljivih izvora energije, posebice u domeni spremanja, primjene i korištenja organskih gnojiva).

LITERATURA

Domac, J. (1998.) BIOEN, program korištenja energije iz biomase i otpada, Prethodni rezultati i buduće aktivnosti, energetski institut "Hrvoje Požar", Zagreb

Erlbeck, R. (2007.): Značaj obnovljivih izvora energije u obliku energetske mješavine-put bavarske , Zbornik radova; Obnovljivi izvori ebergije u Republici Hrvatskoj

Kralik, D., (2007): Potencijali Republike Hrvatske u proizvodnji bioplina, Poljoprivreda i Šumarstvo kao proizvođači obnovljivih izvora energije, Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti, Zbornik radova znanstvenog skupa, str. 181–189, Zagreb.

Potočnik,V., Lay ,V. (2002.): Obnovljivi izvori energije i zaštita okoliša u Hrvatskoj

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.

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

NOVI ZAKONSKI PROPISI I KVALITETA ZRAKA – SLUČAJ INA-POGONA MLAKA U RIJECI

Sažetak: *Pogoni INA Rafinerije nafte Rijeka na Mlaki na istoj se lokaciji nalaze od samog osnutka rafinerije 1883 godine i u međuvremenu je postala dio šireg centra grada. Zbog prekoračenja norme za vodikov sulfid 1999 godine, Poglavarstvo grada Rijeke donijelo je 2001 godine Program mjera za smanjenje onečišćenja zraka, što je poboljšalo stanje u narednim godinama, da bi se problem ponovo javio 2004. godine. Prvi pouzdani rezultati trenutnih koncentracija polutanata s AP Turnić dobiveni su tek krajem 2005 godine Naredne godine, primjenom nove Uredbe (NN 133/05), zbog prekoračenja satnih TV, područje AP Turnić je svrstano u III kategoriju kakvoće zraka prema SO_2 i H_2S. Primjenom odgovarajućih mjera u proizvodnji te plinifikacijom pogona, riješen je problem SO_2, no ostao je H_2S iz proizvodnih pogona, zbog čega je zadržana III kategorija zraka u 2007. godini. Poglavarstvo Grada zatražilo je daljnji program sanacije, no zbog neisplativosti, pogoni su prestali radom u rujnu 2008. Unatoč tome, u listopadu, početkom sezone grijanja uočeno je ponovo učestalo prekoračenje satnih GV i TV za H_2S. Uspoređujući koncentracijske ruže za H_2S, vidljivo je da je dominantan smjer donosa H_2S na stanicu u zadnjem tromjesečju 2008 godine zapad i sjever, što ukazuje na druge, manje izvore.*

Ključne riječi: *rafinerija nafte, sumporov dioksid, vodikov sulfid, granične vrijednosti*

NEW LEGISLATIVE AND AMBIENT AIR QUALITY – CASE OF THE INA – MLAKA PETROLEUM REFINERY

Abstract: *Since its foundation in 1883, the INA - petroleum refinery Rijeka facilities are situated at Mlaka. In the meantime, the refinery was surrounded by the new residence area of the expanding town, thus causing the nuisance to the nearby population due to bad smell. Because of the over pollution with H_2S, the Rijeka Municipality brought a Programme for air pollution reduction in the area surrounding the refinery facilities in 2001. The air quality improved in subsequent years, but the problem reappeared in 2004. The monitoring station Turnić, established within the Plan gave the first reliable results by the end of 2005. The application of the new Directive on ambient limit values in 2006 classi-*

[1] Nastavni Zavod za javno zdravstvo, Rijeka, HRVATSKA

fied this area as over polluted with H_2S and SO_2. The remedies undertaken within the refinery, and final switch to natural gas as a fuel solved the problem of SO_2 in 2007, but the area remained over polluted with H_2S. The Municipality obliged the refinery on further remedy steps, but as found financially unjustified, the refinery ceased its production in September 2008. In spite of that, the H_2S concentrations raised in October, simultaneously with the start of the heating season. Concentration roses indicated north and west directions as dominant H_2S sources, pointing to other sources than refinery.

Keywords: *petroleum refinery, sulphur dioxide, hydrogen sulphide, limit values*

UVOD

INA – Rafinerija nafte Rijeka, pogon Mlaka na toj se lokaciji nalazi od samog osnutka 1883 godine. Nekad na rubu grada, u međuvremenu se našla u njegovom centru, te je svojim neugodnim mirisom izazivala nezadovoljstvo okolnog stanovništva. Posljednjih desetak godina taj se problem pojačao, tako da je na osnovu prekoračenja graničnih vrijednosti za vodikov sulfid u 1999 godini, gradsko Poglavarstvo je 2001. godine donijelo «Program mjera za smanjenje onečišćenja zraka na utjecajnom području Rafinerije INA d.d. Maziva Rijeka» (SN,2001).

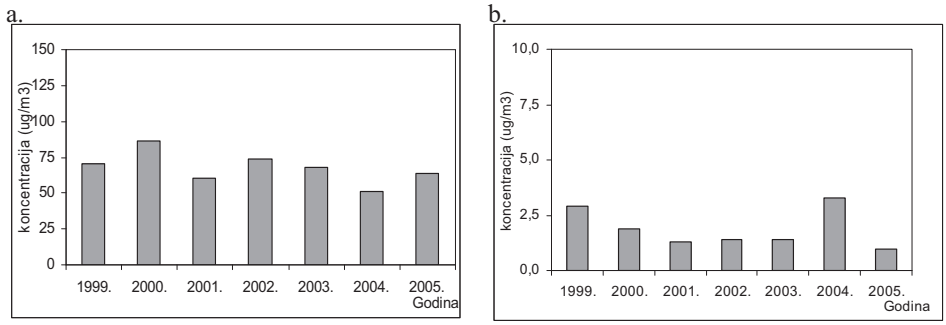
Program mjera za smanjenje onečišćenja iz pogona INA Mlaka

INA d.d. Maziva Rijeka je temeljem članka 40. tada važećeg Zakona o zaštiti zraka (NN, 1995) i rješenja Inspekcije zaštite okoliša donijela sanacijski program za smanjenje emisija vodik-sulfida iz rafinerijskih pogona. Program mjera sadržavao je :

1. prikaz postojećeg stanja onečišćavanja zraka na ugroženom području; uzroka onečišćenosti zraka; program njegova postupnog smanjivanja te ciljeve provedbe programa
2. mjere za smanjivanje emisije onečišćujućih tvari u zrak iz izvora u rafineriji INA d.d.
   a. tehničke mjere, tj poboljšanje stanja u postrojenju
   b. obavezu provođenja mjerenja posebne namjene i nabavku automatske stanice, što je ostvareno krajem 2002, ali je ona uključena u lokalnu mrežu tek krajem 2005, te
   c. posebnih mjera koje su obuhvaćale obvezu korištenja plina kao energenta u ljetnim mjesecima, kontrolu sirovine te prilagođavanje procesa rada njenom sastavu sirovine

Poduzete mjere dovele su do smanjenja onečišćenja zraka s vodikovim sulfidom no stanje se pogoršalo u 2004 godini kad je zrak opet bio III kategorije prema H_2S (Slika 1) zbog čega je gradsko poglavarstvo inzistiralo na daljnjim mjerama sanacije. Prema rezultatima mjerenja, područje Mlake bilo je u tom razdoblju II kategorije prema SO_2, kako po srednjoj godišnjoj, (Slika 1a) tako i po C_{98} vrijednosti, odnosno prekoračenju tada važeće dnevne norme (NN, 1996)

Svi bitni tehnički zahvati su realizirani do sredine 2005., i to: zatvoreni sustav otpreme bitumena s povratom parne faze; ugradnja stripera za uklanjanje neželjenih plinova iz otpadnih voda; zamjena procesne peći na vakuumdestilacijskom postrojenju. Nije izveden planirani sustav za sakupljanje i spaljivanje plinova iz spremnika bitumena. No, unatoč tome, Rafinerija je prestala u bitumen primješavati kemijske aditive za sprječavanje emi-



Slika 1. Srednje godišnje koncentracije a. SO_2 i b. H_2S na području Mlake (ul I. Sušnja)

sija vodikova sulfida, mjera koja se koristila kao supstitucija za navedeni sustav. Sve je to dovelo do ponovnog pogoršanja kakvoće zraka u 2006 i 2007 godini, što je evidentirano na AP Turnić, postavljenoj na lokaciji iznad samog pogona Mlake, oko 350 m sjeverozapadno od postojeće lokacije u ul Ivana Sušnja, ali mikroklimatski bitno drugačijom. Od 2006 godine na kakvoću zraka počela se primjenjivati nova Uredba o graničnim i tolerantnim vrijednostima (NN 133/05).

Stanje kakvoće zraka nakon primjene nove Uredbe o graničnim vrijednostima

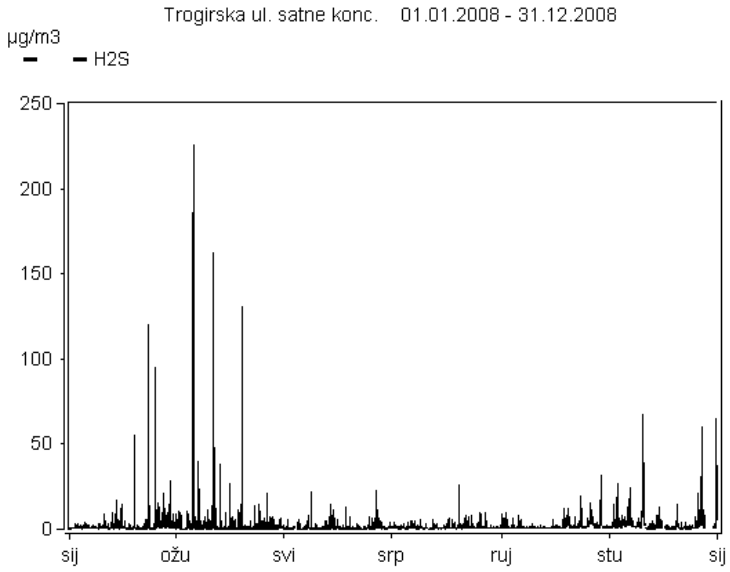
Novim Zakonom o zaštiti zraka (NN 78/04 i NN 60/08) i novom Uredbom o graničnim i tolerantnim vrijednostima (NN 133/05) kojom su uvedene granične i tolerantne vrijednosti za satne koncentracije i broj dopuštenih prekoračenja istih u godini dana, imalo je za posljedicu uvođenje strožih kriterija u klasifikaciji zraka. Naime, ukoliko pojedini polutant zadovolji GV za prosječnu godišnji i dozvoljeni broj prekoračenja dnevnih koncentracija, zbog prekoračenja TV za satne koncentracije određeno se područje svrstava u prekomjerno onečišćeno, tj. ima III kategoriju zraka.
Rezultati mjerenja sumporova dioksida i vodikova sulfida izvršena na AP Turnić u 2006-2008 prikazana su u tablici:

Tablica 1. Rezultati mjerenja SO_2 i H_2S na postaji AP Turnić (µg/m3)

Parametar	Csr	n>GVd	n>GVs	n>TVs	kategorija
SO_2					
2006	38	10	80	51	III
2007	23	1	19	9	I
2008	14	2	12	8	I
H_2S					
2006	2,5	40	580	410	III
2007	3,2	53	823	539	III
2008	2,0	25	366	265	III

Iako je srednja godišnja koncentracija SO_2 u 2006. godini zadovoljavala godišnju GV=50 μg/m^3, zbog velikog prekoračenja satne TV, to je područje klasificirano u III kategoriju zraka. Pažljivim vođenjem tehnološkog procesa, te konačnim prelaskom na plin kao energent, problem SO_2 je riješen u 2007 godini, te je zrak bio prve kategorije u odnosu na SO_2, s trendom pada srednjih godišnjih koncentracija.

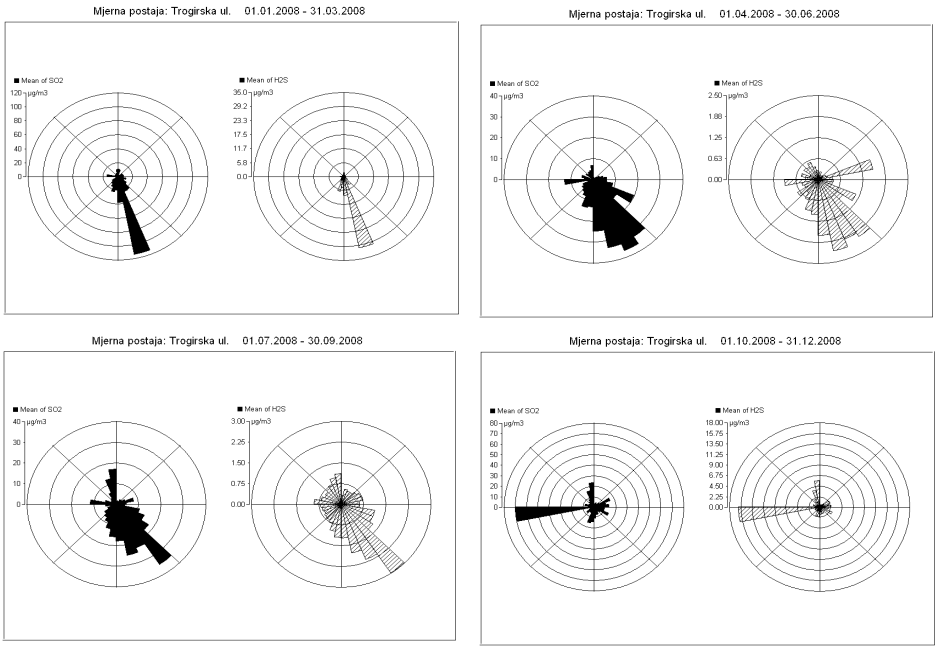
Primijenjene mjere nisu se pokazale efikasnim za smanjenje H_2S. Prelaskom na plin, ostale su i dalje prisutne emisije H_2S iz pogona. Iako su izmjerene povišene koncentracije H_2S bile niže od onih koje su potjecale iz izgaranja goriva, zbog vrlo niske GV I TV registriran je velik broj prekoračenja ovih normi, te je zrak zadržao III kategoriju kroz čitavo promatrano razdoblje, iako je u 2008. godini zabilježena najniža godišnja koncentracija, te najmanji broj prekoračenja dnevni i satnih GV i TV. Zbog procjene INA rafinerije nafte- Pogon Mlaka da daljnje mjere sanacije nisu ekonomski opravdane, pogon rafinerije nafte na Mlaki prestao je s radom u rujnu 2008. Iako je već u travnju opaženo smanjenje satnih koncentracija, početkom sezone loženja one su opet porasle (Slika 2)



Slika 2. Satne koncentracije H_2S na AP Turnić u 2008. godini

Analizom koncentracijskih ruža za H_2S po kvartalima (Slika 3), vidljivo je da su najveće koncentracije H_2S u prvom kvartalu dolazile iz smjera pogona INA – Mlaka (170-180^o), u II i III kvartalu koncentracije su niže, ali još uvijek dolaze iz južnih smjerova, sa područja INA

Mlake ali i luke. U četvrtom kvartalu, koncentracije H_2S su višestruko porasle, ali dolaze isključivo iz zapadnog smjera, što isključuje rafineriju kao izvor. Kako porast koncentracija H_2S prati i porast SO_2, to ukazuje na zajednički izvor- vjerojatno neku od obližnjih kotlovnica koja koristi lož ulje loše kvalitete s visokim sadržajem sumpora. Ista se situacija nastavila i u 2009. godini, tako da je po broju prekoračenja satne TV koja u 2009 iznosi 8,2 μg m^{-3}, područje Trogirske ul već može svrstati u III kategoriju kakvoće zraka.



Slika 3. Koncentracijske ruže SO_2 i H_2S na AP Turnić

Tablica 2. Prikaz graničnih vrijednosti za H_2S (µg/m3)

Granična vrijednost	1-sat	24 sata	1-godina
SZO	7*	150	2
US EPA			2
EPA Kalifornija	42		
Hawaji	35		
Novi Meksiko	14		
Massachusets		91	
Oklahoma		280	
Hrvatska	7**	5	2
EU	nema	norme	

* granica mirisa za 30-minutno uzorkovanje
** navedena je GV, za 2008 TV=8,8 (µg m^{-3})

Kako sve poduzete akcije s ciljem smanjenja koncentracija H_2S u zraku nisu pridonijele poboljšanju kakvoće zraka na Mlaki s obzirom na taj polutant, postavlja se pitanje prikladnosti normi za H_2S. Mali broj zemalja ima normu za H_2S, a pregled graničnih vrijednosti dan je u tablici 2.

Kao što je vidljivo iz tablice 2, jedino je naša norma za srednju godišnju vrijednost H_2S identična vrijednosti SZO i američke EPA-e, dok su granične vrijednosti za 1-satnu i 24-satnu vrijednost kod nas znatno strože. Iz tog razloga područje gdje se mjeri H_2S ana-

lizatorima lako prelazi u područje III kategorije zraka zbog prekoračenja satne tolerantne vrijednosti (TV=8,2 μg m^{-3} u 2009.). Kao što je vidljivo iz ovog primjera, zatvaranjem pogona na Mlaki uklonjen je veliki izvor H_2S-a, no kakvoća zraka se nije poboljšala, iako je došlo do smanjenja koncentracija H_2S u zraku.

Dosadašnji rezultati ukazuju da je izgaranje goriva najvjerojatniji uzrok povišenih koncentracija H_2S po zatvaranju INA- pogona Mlaka, no porast koncentracija ovog polutanta može se očekivati i zbog sve veće njegove emisije iz prometa zbog korištenja katalizatora. Upravo se emisijama H_2S-a iz prometa pripisuje povremena pojava neugodnih mirisa u velikim gradovima. Tako je, prema podacima iz literature (Kouktidis i sur, 2008) prosječna godišnja koncentracija H_2S u Solunu iznosila 8 μg m^{-3}, što je gotovo 3,5 puta više od vrijednosti koje su se mjerile na Mlaki u doba najvećeg onečićenja tim polutantom.

ZAKLJUČAK

Iznesena iskustva u mjerama za poboljšanje kakvoće zraka ukazuju da je u tu svrhu potrebno imati prikladne norme. Kako zatvaranje velikog izvora H_2S, unatoč smanjenju koncentracija, nije dovelo do prelaska u čišću klasu zraka, postavlja se pitanje prikladnosti važeće norme. Prema dosadašnjim iskustvima u praćenju imisijskih koncentracija H_2S, satna graničnu vrijednost od 42 μg m^{-3} koju je donijela EPA Kalifornije radi zaštite izloženog stanovništva od osjećaja nelagode i glavobolje, čini se prikladnijom (Maina Dept Hlth, 2006). Ova je vrijednost još uvijek puno niža od 283 μg m^{-3}, koji je Američka agencija za toksične tvari donijela kao «koncentraciju izloženosti bez značajnog rizika po zdravlje» na 278 μg m^{-3} za akutno djelovanje.

LITERATURA

Kourtidis K**,** Kelelis A, Petrakakis M, 2008. Hydrogen sulphide (H_2S) in urban ambient air, Atmos Environ, 42, 7476-7482

Maine Department of Health & Human Services. 2006. Ambient Air Guidelines for Hydrogen Sulfide, CAS Registry No:7783-06-4, Augusta, ME, USA.

Narodne Novine. 1995. Zakon o zaštiti zraka. Br. 48, str. 1452-1458

Narodne Novine.1996. Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka. Br.101, 4198-4200

Narodne Novine. 2004. Zakon o zaštiti zraka. Br. 178, str. 8159-8173

Narodne Novine. 2005. Uredba o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku, Br. 133, str. 11154-11160

Narodne Novine. 2008. Zakon o izmjenama i dopunama Zakona o zaštiti zraka. Br.60, str. 25-32

Službene novine Primorsko-goranske županije. 2001. Program mjera za smanjivanje onečišćavanje zraka na utjecajnom području rafinerije INA d.d. Maziva Rijeka. Broj 10, str. 810-816.

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.

CAPPA

Premec, K.[1]

IMPLEMENTACIJA SUSTAVA UPRAVLJANJA U UMJERNI LABORATORIJ ZA OZON

Sažetak: *Onečišćenje zraka kao sve veća prijetnja za život na Zemlji, potiče definiranje zakona i propisa, realizaciju mjerenja, pravodobno upozoravanje javnosti o štetnim učincima, te poduzimanje različitih mjera i nadzora u cilju smanjenja štetnih učinaka onečišćenja. Jedan od važnih sastojaka zraka, čije povišene koncentracije imaju niz štetnih učinaka na zdravlje čovjeka i na različite materijale, je ozon. Mjerenja ozona se u današnje vrijeme najčešće obavljaju pomoću analizatora ozona koji rade na principu UV fotometrije. Temelj kvalitetnih i pouzdanih podataka su redovita umjeravanja svih mjerila u neprekidnom mjerenju kvalitete zraka. Za njihov pouzdan rad, te osiguranje kontrole kvalitete, s mjeriteljskog stanovišta izuzetno je važno imati laboratorij za umjeravanje. Pouzdanost i kompetentnost rada laboratorija očituje se akreditacijom, koja se postiže tek nakon uvođenja i primjene sustava upravljanja prema normi HRN EN ISO/IEC 17025. Navedeni sustav upravljanja je uspostavljen u Samostalni odjel za umjerni laboratorij Državnog hidrometeorološkog zavoda, koji prema normama ISO 13964 i HRN EN 14625 obavlja umjeravanja i ispitivanja analizatora ozona. Način definicije i uspostave navedenog sustava, ispunjavanje pojedinih zahtjeva norme HRN EN ISO/IEC 17025, te osnovne razlike između normi ISO 13964 i HRN EN 14625 prikazani su u ovom radu.*

Ključne riječi: *Prizemni ozon, sustav upravljanja, laboratorij, norme*

QUALITY MANGEMENT SYSTEM IMPLEMENTATION IN CALIBRATION LABORATORY FOR OZONE

Abstract: *Air pollution as a great threat to life on the Earth, initiates different law regulations, measurement establishment, adequate warning of public about harmful impacts and undertaking of different measures and supervision to diminish harmful impacts of the air pollution. Ozone is a very important air constituent, whose increased concentrations have many harmful impacts on human health and different materials. Nowadays, ozone measurements are made by ozone analysers based on the UV photometry. Regular calibration of all instruments in air quality monitoring is a basis for a quality and reliability of the data. It is very important to establish calibration laboratory to achieve quality control and quality assurance, as well as reliable data. The proof of reliability and competence of laboratory*

[1] Državni hidrometeorološki zavod, Zagreb, HRVATSKA

work is accreditation, which is reachable after a quality management system is established according to the standard HRN EN ISO/IEC 17025. Quality management system based on this standard is already implemented in calibration laboratory of Meteorological and Hydrological Service of Croatia. Calibration laboratory calibrate and test ozone analysers according to the standards ISO 13964 and HRN EN 14625, respectively. The aim of these papers is to present how the quality management system was developed and implemented in the sense of fulfilling requirements of the standard HRN EN ISO/IEC 17025, and to highlight some differences between standards ISO 13964 and HRN EN 14625.

Key words: *Surface ozone, quality management system, laboratory, standards*

UVOD

Ozon je manjinski sastojak atmosfere, koji pri tlu nastaje kao rezultat fotokemijskih reakcija i/ili kao posljedica transporta zraka. U povećanim koncentracijama predstavlja onečišćivač koji može dovesti do smanjenja produktivnosti biljaka, starenja materijala, blijeđenja boja, te kod ljudi izazvati poteškoće u respiratornom sustavu, pojačati neke kronične bolesti, uzrokovati iritaciju očiju, sluznice nosa i grla, te kašalj i glavobolju. Mjerenja prizemnog ozona u Hrvatskoj započela su krajem 19. stoljeća tzv. Schoenbein-ovom metodom, a neki od tih podataka su konvertirani Montouris-ovom regresijom i uspoređeni s novijim mjerenjima (Lisac, 1991) ili analizirani u ovisnosti o vremenskim stanjima (Drapczynski, 1908). Zadnjih desetljeća 20. stoljeća mjerenja prizemnog ozona se šire na različite lokacije širom Hrvatske i sve više institucija se uključuje u mjerenja (Institut Ruđer Bošković, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Državni hidrometeorološki zavod (DHMZ), jedinice lokalne vlasti…). Mjerenja se uglavnom obavljaju analizatorima ozona koji mjere na principu UV (ultraljubičaste) fotometrije. Paralelno s razvojem mjerenja razvijan je i zakonodavni okvir za zaštitu zraka (NN 178/04, NN 60/08), definiran je Pravilnik o praćenju kakvoće zraka (NN 155/05) i propisane Uredba o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku (NN 133/05), te Uredba o kritičnim razinama onečišćujućih tvari u zraku (NN 133/05).
S ciljem implementacije zakonske regulative, osiguranja i kontrole kvalitete mjerenja, te osiguranja sljedivosti mjernih rezultata DHMZ-a, unutar Samostalnog odjela za umjerni laboratorij (SOUL) razvijen je sustav umjeravanja mjerila prizemnog ozona prema normama HRN EN ISO/IEC 17025 i ISO 13964, a vrednovanje novih instrumenata provodi se prema normi HRN EN 14625.

MATERIJALI I METODE

Uspješnost vođenja i upravljanja organizacije u cjelini ili organizacijske jedinice ostvaruje se kroz upravljanje i nadzor na sustavan i jednostavan način. Sustav upravljanja (ili ranije sustav upravljanja kvalitetom) predstavlja sustav za utvrđivanje politike i ciljeva, te za postizanje tih ciljeva (HRN EN ISO 9000). U laboratoriju sustav upravljanja obuhvaća sustave kao što su sustav kvalitete, te administrativni i tehnički sustav koji utječu na rad laboratorija. Za kreiranje sustava upravljanja u laboratoriju potrebno je ispuniti zahtjeve norme HRN EN ISO/IEC 17025, izradom potrebne dokumentacije i implementacijom sustava opisanog tom dokumentacijom. Za razvoj sustava upravljanja sve smjernice se mogu pronaći u normi HRN EN ISO/IEC 17025 uz dodatna pojašnjenja iz normi

HRN EN ISO 9000, HRN EN ISO 9001 i HRN EN ISO 9004. Tehnički zahtjevi su složeniji i njihovo ispunjavanje ovisi o tehničkim kompetencijama laboratorija, koje se mogu ostvariti u normiranom ili nenormiranom, ali validiranom radu. SOUL je razvio sustav upravljanja prema normi HRN EN ISO/IEC 17025, dok su tehnički uvjeti ispunjeni u skladu s normom ISO 13964.

REZULTATI

Sustav upravljanja

Dokumentacija sustava upravljanja SOUL-a izrađena je prema zahtjevima norme HRN EN ISO/IEC 17025. Zbog jednoznačnosti i jednoobraznosti dokumentacije prvi izrađeni dokument bila je radna uputa u kojoj su definirani načini izrade, oblikovanja, te jednoznačnog označavanja dokumenata. U skladu s tim smjernicama definirana je i daljnja dokumentacija sustava. Struktura uspostavljenog sustava upravljanja dijeli se na tri razine:

1. razina obuhvaća priručnik za kvalitetu (MLQM) koji je temeljni dokument SOUL-a. On daje sveobuhvatni opis cjelokupnog sustava i aktualnog stanja laboratorija, omogućuje koordinaciju svih aktivnosti i odgovornosti, te upućuje na detaljan opis svih aktivnosti koje su sadržane u dokumentaciji druge razine. Priručnik za kvalitetu odobrava ravnatelj DHMZ-a.
2. razina su postupci sustava upravljanja (MLQP) u kojima je opisana svrha, odgovornost i redoslijed aktivnosti za provedbu određenog posla.
3. razina su radne upute (MLWI), koje detaljno opisuju aktivnost za obavljanje određenog posla, unutarnji dokumenti (obrasci (MLQF), tehnička dokumentacija, specifikacije, upute, propisi) i vanjski dokumenti (nacionalne i međunarodne norme, zakoni, propisi, specifikacije kupaca ...).

Dokumentaciju druge i treće razine odobrava voditelj laboratorija.

Priručnik za kvalitetu je strukturiran tako da pokriva pet osnovnih poglavlja norme HRN EN ISO/IEC 17025:

1. Područje primjene - u kojem je opisana povijest laboratorija i područje djelatnosti
2. Izjava o politici kvalitete – koja opisuje neovisnost i nepristranost rada laboratorija, te implementaciju sustava upravljanja uz potrebu stalnog poboljšavanja. Izjava je javno obznanjena svim djelatnicima laboratorija i izvješena u svakoj laboratorijskoj prostoriji.
3. Nazivi i definicije – u kojem su objašnjeni pojmovi i kratice koje se koriste u dokumentaciji sustava upravljanja.
4. Zahtjevi koji se odnose na upravljanje – opisan je način ispunjavanja zahtjeva i referenciranje na temeljne postupke sustava upravljanja (upravljanje dokumentima, kupovanje usluga i potrepština, upravljanje nesukladnim radnjama, analiza i poboljšanja, upravljanje popravnim radnjama, preventivne radnje, upravljanje zapisima, unutrašnja neovisna ocjena, upravina ocjena).
5. Tehnički zahtjevi – u kojima je definirana tehnička kompetencija laboratorija i referenciranje na osnovne postupke za osiguranje rada (osoblje, sigurnost laboratorija i podataka, upravljanje mjernom opremom, sljedivost etalona, rukovanje mjerilima pri umjeravanju, upravljanje postupkom umjeravanja, procjena mjerne nesigurnosti, nadzor kvalitete umjeravanja).

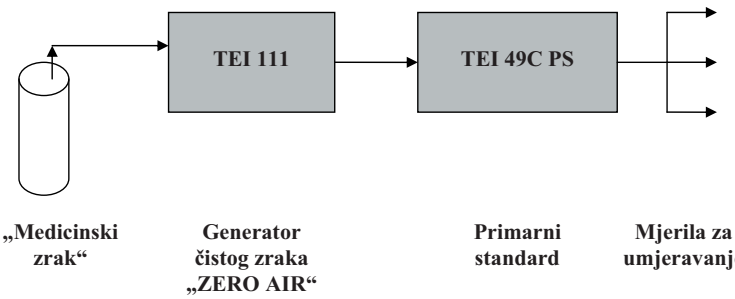
Dokumentacija nižih razina je pripremljena u skladu s priručnikom i detaljno opisuje provođenje određenih aktivnosti.

Umjeravanje analizatora ozona

Umjeravanje analizatora ozona u DHMZ-u obavlja se u skladu s definiranim postupkom sustava upravljanja koji je kreiran prema normi ISO 13964. Osnovni etalon za umjeravanje mjerila prizemnog ozona je standardni referentni fotometar (Standard Reference Photometer - SRP), razvijen u američkom Institutu za standarde i tehnologiju (NIST-National Institute of Standards and Technology). DHMZ zasad još ne posjeduje takav instrument, pa je razvijen sustav za umjeravanje analizatora ozona koji se sastoji od 3 osnovna dijela (slika 1).

1. boce pod tlakom (približno 150 bara) koje sadrže tzv. medicinski zrak
2. generator čistog zraka („ZERO AIR“) TEI 111 - koji osigurava čisti zrak za primarni etalon
3. primarni etalon TEI 49C PS – primarni standard koji uporabom čistog zraka generira potrebne koncentracije ozona.

Sustav funkcionira na taj način da medicinski zrak, čiji je tlak reduciran na 2 bara, prolazi kroz generator čistog zraka. Ugljeni i *Purafil* filtar uklanjaju iz medicinskog zraka SO_2, NO, NO_2 i hidrokarbonate, te osiguravaju tzv. „čisti zrak“ za primarni standard. U primarnom standardu ozon nastaje fotolitičkim procesom, prilikom emisije UV zračenja valne duljine 185 nm u „čisti zrak“. Ovisno o intenzitetu UV zračenja i protoku čistog zraka generiraju se različite koncentracije koje se zatim mjere u dvoćelijskom mjernom dijelu primarnog standarda na principu Beer- Lambertovog zakona. Takva izmjerena koncentracija predstavlja ulaz u analizator koji se umjerava. Postupak umjeravanja SOUL-a definira umjeravanje analizatora ozona generiranjem šest umjernih točaka, logaritamski raspoređenih preko mjernog područja, s provjerom koncentracije nula na početku i kraju umjeravanja. Umjeravanje se u laboratoriju provodi jednom godišnje, dok se redovita kontrola rada analizatora na postajama obavlja pomoću generatora ozona TEI 156 između dva laboratorijska umjeravanja. Generator ozona TEI 156 se umjerava prije i nakon uporabe na terenu pomoću primarnog standarda TEI 49C PS. S ciljem stalnog nadzora rada analizatora na terenu razvijena je programska podrška koja preko GSM terminala i GSM veze omogućuje u svakom trenutku izravno spajanje na analizator i provjeru njegovog rada u skladu s definiranim postupcima (prema CAPMoN, 1997.)



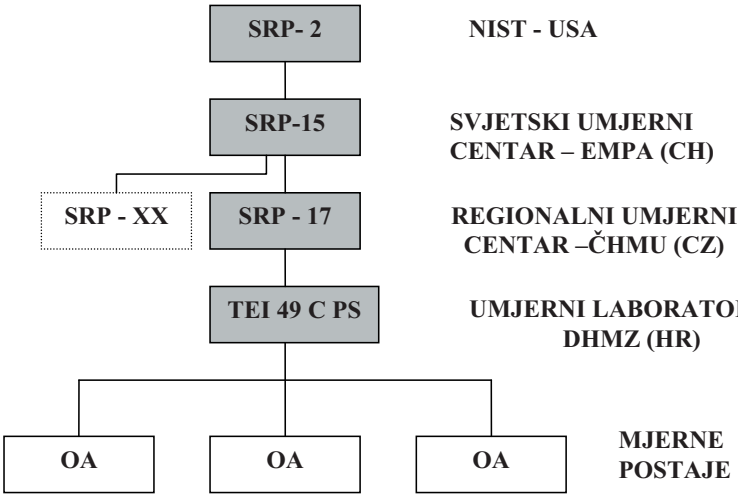
Slika 1. Shematski prikaz sustava za umjeravanje mjerila ozona u DHMZ-u

Mjerna sljedivost

Kako bi mjerenja bila ispravna, točna i usporediva potrebno je osigurati mjernu sljedivost, tj. svojstvo mjernog rezultata ili vrijednosti kojeg etalona po kojem se on može dovesti u vezu s navedenim referentnim etalonima (obično državnim ili međunarodnim) neprekinutim lancem usporedaba koje imaju utvrđene nesigurnosti. Sljedivost mjerenja prizemnog ozona (slika 2) počinje od američkog Instituta za standarde i tehnologiju (NIST- National Institute of Standards and Technology) u Gaithersburgu, koji održava standardni etalon SRP-2. Svjetska meteorološka organizacija je uspostavila svjetski umjerni centar za prizemni ozon u okviru švicarskih federalnih laboratorija za ispitivanje materijala i istraživanje (EMPA – Eidgenoessische Materialpruefungs und Forshungsanstalt) u Duebendorfu kraj Zuricha. EMPA obavlja umjeravanja pomoću etalona SRP-15 koji je umjeravan u NIST-u. Hrvatskoj najbliži regionalni centar za prizemni ozon nalazi se u češkom hidrometeorološkog zavodu (Česky Hidrometeorologicky Ustav – ČHMU) u Pragu, koji održava etalon SRP-17 i ima osiguranu sljedivost do svjetskog umjernog centra. Primarni standard DHMZ-a TEI 49C PS umjeravan je zadnjih godina u Pragu, s etalonom SRP-17.

Važni parametri za ocjenu stabilnosti i pouzdanosti primarnog standarda su vrijednosti pomaka nule (*zero offset*) i vrijednosti koeficijenta nagiba (*slope*). Umjeravanja primarnog standarda DHMZ-a od 2002. godine pokazuju da su vrijednosti pomaka nule kroz cijelo vrijeme unutar granica ±0,3 ppb oko stvarne vrijednosti 0 ppb. Ta je vrijednost čak 3 puta manja od one koju daju specifikacije proizvođača (TEI 49C PS User Manual). Vrijednosti nagiba su kroz cijeli promatrani period umjeravanja unutar granica 1,011 ± 0,005, što je višestruko točnije od specifikacija proizvođača. Temeljem navedenih činjenica može se zaključiti da je primarni standard DHMZ-a izuzetno stabilan etalon, što osigurava pouzdanost i kvalitetu umjeravanja analizatora ozona.

Navedena stabilnost samo je jedna od sastavnica mjerne nesigurnosti koja se izračunava prema Hofer, 1998. i kao proširena mjerna nesigurnost s faktorom pokrivanja k=2 iskazuje na potvrdama o umjeravanju.



Slika 2. Sljedivost mjerenja prizemnog ozona u DHMZ-u

Značaj i razlike normi ISO 13964 i HRN EN 14625

Obje navedene norme opisuju UV fotometrijsku metodu za određivanje ozona u vanjskom zraku i daju smjernice za način izvedbe i uvjete koje bi trebali zadovoljiti instrumenti koji rade na tom principu. Temeljna razlika tih dviju normi je ta što norma ISO 13964 opisuje i UV fotometrijsku metodu kao primarnu referentnu metodu za umjeravanje, dok su u normi HRN EN 14625 uz način realizacije UV fotometrijske metode opisani minimalni uvjeti za odabir analizatora ozona ispitivanjem tipnog odobrenja. Osim toga, norma ISO 13964 je međunarodna norma, nastala 1998., dok je HRN EN 14625 europska, odnosno i hrvatska norma, s prevedenom naslovnicom, izdana u Europi 2005. godine, a kod nas 2007. Područje primjene norme ISO 13964 je od 1 ppb do 1000 ppb, dok je norma HRN EN 14625 primjenjiva u rasponu od 0 do 250 ppb.
Sukladno tim razlika, SOUL koristi za umjeravanje i procjenu mjerne nesigurnosti umjeravanja normu ISO 13964, a za tipno ispitivanje analizatora i procjenu mjerne nesigurnosti mjerenja koristi normu HRN EN 14625.

ZAKLJUČCI

Povećana svijest o potencijalnim štetnim učincima povećanih koncentracija prizemnog ozona na ljude, biljke i materijale dovela je do razvoja zakonodavnog i normirnog okvira za praćenje i mjerenje koncentracija prizemnog ozona, te porast broja mjernih mjesta.
Sukladno definiranim zakonima, propisima i normama, DHMZ je u okviru SOUL-a razvio umjerni laboratorij za prizemni ozon. U skladu s normom HRN EN ISO/IEC 17025 razvijen je i u rad laboratorija implementiran sustav upravljanja. Tehnička kompetencija umjeravanja, te procjena mjerne nesigurnosti je osigurana primjenom norme ISO 13964, a tipno ispitivanje analizatora prije početka mjerenja i procjena mjerne nesigurnosti mjerenja primjenom norme HRN EN 14625.
Primarni etalon sustava umjeravanja DHMZ-a, UV fotometrijski primarni standard TEI 49C PS, redovito je umjeravan u svjetskom, odnosno regionalnom umjernom centru za prizemni ozon. Dosadašnji rezultati umjeravanja prikazuju iznimnu stabilnost etalona, te zajedno s uspostavljenom sljedivošću umjeravanja do svjetskog etalona u NIST-u osiguravaju temeljne mjeriteljske uvjete za kompetentan rad laboratorija.
Definirani kompletni sustav upravljanja, kontrola kvalitete i osiguranje kvalitete mjerenja prizemnog ozona jamči pouzdanost i usporedivost izmjerenih podataka. Daljnja potvrda kvalitete rada SOUL-a trebala bi uslijediti akreditacijom uspostavljenog sustava od strane Hrvatske akreditacijske agencije. Na taj način stekao bi se status nacionalno i međunarodno prepoznatljivog i konkurentnog subjekta na području mjerenja prizemnog ozona, što bi moglo pridonijeti poboljšanju učinkovitosti i većoj pouzdanosti mjerenja prizemnog ozona u Hrvatskoj.

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: 2007: Opći zahtjevi za osposobljenost ispitnih i umjernih laboratorija

HRN EN ISO 9000:2008: Sustavi upravljanja kvalitetom – Temeljna načela i terminološki rječnik

HRN EN ISO 9001:2009: Sustavi upravljanja kvalitetom – Zahtjevi

HRN EN ISO 9004:2003: Sustavi upravljanja kvalitetom – Upute za poboljšavanje sposobnosti

ISO 13964, 1998: Air quality – Determination of ozone in ambient air – Ultraviolet photometric method

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 178/04, 2004: Zakon o zaštiti zraka

NN 60/08, 2008: Zakon o izmjenama i dopunama zakona o zaštiti zraka

NN 155/05, 2005: Pravilnik o praćenju kakvoće zraka

NN 133/05, 2005: Uredba o ozonu u zraku

NN 133/05, 2005: Uredba o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku

NN 133/05, 2005: Uredba o kritičnim razinama onečišćujućih tvari u zraku

TEI, TEI 49C UV Photometric O_3 Analyzer, Instruction Manual

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.

CAPPA

Nećak, J.[1], Kovač, S.[1], Jelavić, V.[2] i Vešligaj, D.[2]

PLANSKI DOKUMENTI ZAŠTITE I POBOLJŠANJA KAKVOĆE ZRAKA U REPUBLICI HRVATSKOJ

Sažetak: *Usklađivanje s pravnom stečevinom EU iz područja zaštite okoliša zahtijeva sustavne institucionalne i organizacijske promjene te investicijska ulaganja u najbolje raspoložive tehnike, kako bi se udovoljilo postavljenim ciljevima u pogledu smanjivanja i sprječavanja štetnih utjecaja na sve sastavnice okoliša. U razdoblju do ulaska u EU Hrvatska mora imati razrađene planove djelovanja, uključujući i procjene troškova i koristi primjene zakonodavstva po pojedinim sektorima, kako bi mogla provoditi mjere na troškovno učinkovit način. Temeljem Zakona o zaštiti zraka (NN 178/04, 60/08) Vlada Republike Hrvatske donijela je sljedeće planske dokumente: Plan zaštite i poboljšanja kakvoće zraka u Republici Hrvatskoj za razdoblje od 2008. do 2011. godine (NN 61/08), Plan smanjivanja emisija sumporovog dioksida, dušikovih oksida i krutih čestica kod velikih uređaja za loženje i plinskih turbina na području Republike Hrvatske (NN 151/08), Nacionalni plan za provedbu Stockholmske konvencije o postojanim organskim onečišćujućim tvarima (NN 145/08) i Plan raspodjele emisijskih kvota stakleničkih plinova u Republici Hrvatskoj (NN 81/09). Do kraja 2009. godine planiraju se donijeti sljedeći dokumenti: Program postupnog smanjivanja emisija za određene onečišćujuće tvari koje uzrokuju zakiseljavanje, eutrofikaciju i prizemni ozon u Republici Hrvatskoj za razdoblje do kraja 2010. godine s projekcijama emisija za razdoblje od 2010. do 2020. godine i Plan djelovanja za smanjenje onečišćenja zraka prizemnim ozonom u područjima i naseljenim područjima Republike Hrvatske u kojima dolazi do prekoračenja graničnih vrijednosti. Adekvatna provedba planskih dokumenata na svim razinama u Republici Hrvatskoj doprinijet će značajnom smanjivanju emisija onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih i mobilnih izvora te postizanju prve kategorije kakvoće zraka na cjelokupnom teritoriju Republike Hrvatske što je i temeljni cilj zaštite i poboljšanja kakvoće zraka.*

Ključne riječi: *zaštita zraka, emisije, planovi i programi zaštite zraka*

[1] Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva, Ulica Republike Austrije 20, 10000 Zagreb, HRVATSKA

[2] EKONERG-Institut za energetiku i zaštitu okoliša, d.o.o., Koranska 5, 10000 Zagreb, HRVATSKA

PLANNING DOCUMENTS FOR PROTECTION AND IMPROVEMENT OF AIR QUALITY IN THE REPUBLIC OF CROATIA

Abstract: *Harmonization with the EU acquis in the field of air quality requires systematic institutional and organizational changes and financial investment in best available techniques (BAT), in order to fulfil the set objectives of reducing and preventing harmful effects on all environmental components. In the period until joining the EU the Republic of Croatia needs to have action plans in place, including financial estimates of costs and benefits of legislation implementation by various sectors, to be able to implement measures in a cost-effective way.*

Pursuant to the Air Quality Act (OG 178/04, 60/08), the Government of the Republic of Croatia passed various planning documents: Air quality protection and improvement plan in the Republic of Croatia for 2008 – 2011 (OG 61/08), Plan on reduction of emissions of sulphur dioxide, nitrogen oxides and particulate matter from major combustion plants and gas turbines in the territory of the Republic of Croatia (OG 151/08), National plan for the implementation of Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (OG 145/08) and Plan on allocation of greenhouse gas emission quotas in the Republic of Croatia (National Allocation Plan) (OG 76/09). By the end of 2009 adoption of the following documents is envisaged: Programme for progressive reduction of emissions for specific pollutants causing acidification, eutrophication and ground-level ozone in the Republic of Croatia for the period up to the end of 2010 with emission projections for the period from 2010 to 2020, as well as Action plan for reducing air pollution by ground-level ozone in zones and agglomerations in the Republic of Croatia in which exceedance of limit values occurs. Adequate implementation of planning documents at all levels in the Republic of Croatia will have an impact on considerable reduction of pollutants emission into the air from stationary and mobile sources, as well as reaching category I of air quality in the entire territory of the Republic of Croatia as a main goal of air quality protection and improvement.

Keywords: *Air protection, emissions, air quality plans and programmes*

1. UVOD

Nacionalna strategija zaštite okoliša s Nacionalnim planom djelovanja za okoliš (NEAP) (NN 46/02) polaze od potrebe da se stanje okoliša u Republici Hrvatskoj unaprijedi, te opredjeljenja da se to može ostvariti dogradnjom postojećeg sustava zaštite okoliša i obvezama Republike Hrvatske u budućnosti. Kao ciljevi navedeni su usmjeravanje k održivom razvoju; ulazak Republike Hrvatske u proces europskih integracija; uspostavljanje cjelovitog sustava praćenja i ocjene stanja okoliša; posebna zaštita nekih dijelova teritorija, a osobito Jadranskog mora; prilagodba klimatskim promjenama i uvođenju novih tehnologija.

Ključni sektori koji traže osobitu pažnju su kakvoća zraka, upravljanje komunalnim i opasnim otpadom te kakvoća pitke vode.

U Strategiji, u dijelu koji se odnosi na kakvoću, zraka prioriteti su dani sljedećim područjima:

A. uskladiti postojeće zakonodavstvo s EU i prema preuzetim međunarodnim obvezama,
B. smanjiti emisije štetnih tvari u skladu s postojećim zakonodavstvom (osobito smanjenje emisije iz prometa),
C. revidirati i nadograditi sustav praćenja (motrenja) emisija i kakvoće zraka.

U Nacionalnom Planu djelovanja na okoliš (NEAP) dani su primarni, temeljni i opći ciljevi zaštite zraka s općim uvjetima za ostvarivanje ciljeva.
U području zaštite zraka Republika Hrvatska je u potpunosti usklađena s pravnom stečevinom EU koja je bila na snazi do 1. siječnja 2008. godine.
U 2009. godini donesena je Strategija održivog razvitka (NN 30/09). Osnovna definicija održivog razvitka je razvitak koji zadovoljava potrebe današnjice, a pritom ne ugrožava potrebe budućih generacija. Održivi razvitak ostvaruje ravnotežu između zahtjeva za unapređivanjem kakvoće života (ekonomska sastavnica), za ostvarivanjem socijalne dobrobiti i mira za sve (socijalna sastavnica) te zahtjeva za očuvanjem sastavnica okoliša kao prirodnog dobra o kojima ovise i sadašnja i buduće generacije.
Neke od mjera za ostvarivanje ciljeva Strategije je i smanjiti emisije štetnih plinova, uzročnika fotokemijskog smoga i troposferskog ozona, ukinuti potrošnju tvari koje uništavaju ozonski omotač i provoditi programe unapređivanja kakvoće zraka; izrađivati programe zaštite zdravlja ljudi od nepovoljnih utjecaja onečišćenosti zraka u industrijskim i urbanim područjima.
Za udovoljavanje zahtjeva NEAP-a,, a sukladno Zakonu o zaštiti zraka (NN 178/04, 60/08) doneseni su sljedeći programi i planovi koji će svaki biti pojedinačno opisan u ovom radu.

2. PLANOVI I PROGRAMI ZAŠTITE ZRAKA

Zakonom o zaštiti zraka (NN 178/04, 60/08) određuju se mjere, način organiziranja, provođenja i nadzora zaštite i poboljšanja kakvoće zraka, kao dijela okoliša od općeg dobra, koji ima osobitu zaštitu Republike Hrvatske.
Na državnoj razini Vlada RH donosi Plan zaštite i poboljšanja kakvoće zraka koji određuje prioritetne ciljeve zaštite i poboljšanja kakvoće zraka u Državi. Plan se donosi za razdoblje od četiri godine.
Radi provedbe ispunjenja ugovornih obveza preuzetih međunarodnim ugovorima i sporazumima iz područja zaštite zraka, klime i ozonskog sloja donose se nacionalni akcijski planovi, nacionalni programi i nacionalna izvješća. Prijedlog nacionalnih akcijskih planova, nacionalnih programa i nacionalnih izvješća izrađuje Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva, a donosi Vlada.
Na lokalnoj razini Skupština županije, odnosno Gradska skupština Grada Zagreba donosi Program zaštite i poboljšanja kakvoće zraka koji je sastavni dio programa zaštite okoliša za područje županije, odnosno Grada Zagreba.
Gradsko, odnosno općinsko vijeće donosi Program zaštite i poboljšanja kakvoće zraka za područje grada odnosno općine u kojem je razina onečišćenosti zraka iznad tolerantnih vrijednosti (TV).
U području druge kategorije kakvoće zraka Gradska skupština Grada Zagreba, gradsko odnosno općinsko vijeće donosi Plan mjera za smanjivanje onečišćivanja zraka, kako bi se postupno postigle granične vrijednosti (GV).

U području treće kategorije kakvoće zraka Gradska skupština Grada Zagreba, gradsko odnosno općinsko vijeće donosi odluku o izradi sanacijskog programa za stacionarni izvor i rok u kojem se mora izraditi.

2.1. PLAN ZAŠTITE I POBOLJŠANJA KAKVOĆE ZRAKA U REPUBLICI HRAVTSKOJ ZA RAZDOBLJE OD 2008. DO 2011. GODINE (NN 61/08)

Plan zaštite i poboljšanja kakvoće zraka provedbeni je dokument Strategije zaštite zraka koja je sastavni dio Strategije zaštite okoliša. Svrha Plana je definiranje i razrada ciljeva i mjera po sektorima utjecaja sa prioritetima, rokovima i nositeljima provedbe mjera, s osnovnim ciljem zaštite i trajnog poboljšanja kakvoće zraka na području Republike Hrvatske, posebice na područjima gdje je kakvoća zraka treće i druge kategorije.
Planom predloženi ciljevi zaštite zraka su:

- postupno smanjenje onečišćenja zraka u cilju zaštite zdravlja, okoliša i materijalnih dobara;
- smanjenje emisije onečišćujućih tvari u cilju ispunjenja obveza prema međunarodnim ugovorima (regionalna onečišćenja, zaštita ozonskog sloja i ublaženje klimatskih promjena);
- kontinuirano unaprjeđivanje sustava za praćenje i izvješćivanje o emisijama i kakvoći zraka, posebice u pogledu osiguranja i kontrole kvalitete podataka;
- unaprjeđenje sustava za informiranje javnosti i dostupnosti informacija o pitanjima zaštite zraka;
- integriranje ciljeva politike zaštite zraka u sektorske strategije i planove, posebice glede pitanja smanjenja emisije stakleničkih plinova i Kyotskog protokola; i drugo.

Za određivanje prioriteta u pogledu provedbe ciljeva i mjera definiraju se mjerila, a primjena mjerila znači da će se prioritet davati onim ciljevima i mjerama koje djeluju na smanjenje emisija onečišćujućih tvari s najvećim stupnjem štetnog djelovanja na ljudsko zdravlje i koje istovremeno imaju kraći rok provedbe, osigurana financijska sredstva, izrađene potrebne stručne i administrativne podloge i koje pozitivno utječu na smanjenje ostalih onečišćujućih tvari, uključujući i smanjeni utjecaj na vode i tlo.
Za postizanje propisanih ciljeva dan je prikaz:

- **postojećih mjera** (popis horizontalnog zakonodavstva u području zaštite okoliša, zakonodavstva u području zaštite zraka, zakonodavne mjere s međusektorskim utjecajem – propisivanje kakvoće goriva)
- **dodatnih mjera za zaštitu i poboljšanje kakvoće zraka** (mjere i aktivnosti za preventivnu zaštitu kakvoće zraka, kratkoročne mjere pri riziku od prekoračenja kritičnih razina, mjere za postizanje tolerantnih vrijednosti, ako su prekoračene, mjere za postizanje graničnih vrijednosti ako su prekoračene, mjere za smanjivanje ukupnih emisija iz prometa, mjere smanjivanja nepovoljnih utjecaja zakiseljavanja, eutrofikacije i prizemnog ozona, mjere za smanjivanje emisije postojanih organskih onečišćujućih tvari i teških metala).

Također, prikazano je poglavlje koje se odnosi na smanjivanje emisije stakleničkih plinova, poticanja porasta energetske učinkovitosti i uporabu obnovljivih izvora energije.
Sukladno Planu ako se promatraju vrste onečišćujućih tvari koje se prate u lokalnim mrežama, može se reći da su danas u Hrvatskoj najrazvijenije lokalne mreže u Primorsko-goranskoj i Istarskoj županiji, te većim dijelom i u Gradu Zagrebu, zahvaljujući opredije-

ljenosti Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada da održi kontinuitet mjerenja i prati razvoj ovoga područja.
U 2006. godini mjerenja su provedena u 12 županija na ukupno 137 mjernih mjesta. Mjerenja se ne provode u 9 županija: Brodsko-posavskoj, Dubrovačko-neretvanskoj, Koprivničko-križevačkoj, Ličko-senjskoj, Međimurskoj, Požeško-slavonskoj, Varaždinskoj, Vukovarsko-srijemskoj i Zagrebačkoj županiji.

Mjere propisane planovima mjera za smanjivanje onečišćenja zraka

Program zaštite zraka s mjerama za njihovo smanjivanje izradili su gradovi Sisak u sklopu Programa zaštite zraka Sisačko-moslavačke županije, Kutina u okviru Programa zaštite okoliša (2008.–2012.) i grad Zagreb. Doneseni su Programi zaštite zraka za Koprivničko-križevačku županiju (2008.-2012.), Splitsko-dalmatinsku županiju, Istarsku županiju i Zagrebačku županiju (2008.-2012.).

Mjere propisane sanacijskim programima za područja u kojima je prekoračena tolerantna vrijednost kakvoće zraka

Sisak (naselje Caprag) - Sanacijski program za smanjenje emisija/imisija sumporovodika iz INA rafinerije nafte Sisak (2000.), Operativni plan za provedbu Sanacijskog programa za smanjenje emisija/imisija sumporovodika iz INA rafinerije nafte Sisak (2003.), te Sanacijski program za smanjenje emisija/imisija benzena iz INA rafinerije nafte Sisak (2006.).
U 2007. godini Gradsko vijeće grada Siska prihvatilo je Program zaštite i poboljšanja kakvoće zraka, za razdoblje do 2011. godine.
Rijeka (područje Mlaka) - Doneseni su: Program mjera za smanjivanje onečišćavanja na utjecajnom području rafinerije INA d.d. – Maziva Rijeka i Odluka o posebnim mjerenjima onečišćenja zraka (Službene novine Primorsko-goranske županije broj 10/01). Gradsko vijeće grada Rijeke 12. srpnja 2007. godine, ocijenilo je da se nove pojave prekomjernog onečišćavanja zraka poduzetim i zakonskim mjerama zaštite zraka ne mogu pouzdano i trajno spriječiti. Tim slijedom pokrenut je postupak za trajno zaustavljanje rada Rafinerije nafte Rijeka – Lokacija Mlaka do 1. siječnja 2010. godine.
Kutina - Tijekom 2007. godine Grad Kutina je putem svog Upravnog odjela za prostorno uređenje, zaštitu okoliša i kulturne baštine pokrenuo aktivnosti za izradu Plana mjera za smanjivanje onečišćivanja zraka u Gradu Kutini i Programa zaštite i poboljšanja kakvoće zraka u Gradu Kutini. Oba dokumenta su pripremljena u siječnju 2008. godine.
Prioritetne mjera za smanjivanje onečišćenja zraka sumporovodikom u proizvodnji čađe spaljivanjem plinova procesa proizvodnje čađe, definirane su u Sanacijskom programu kojeg je izradila Petrokemija Kutina u 2007. godini i za koje je Gradsko vijeće donijelo suglasnost. Program je realiziran u 2008. godini.

2.2. NACIONALNI PLAN ZA PROVEDBU STOCKHOLMSKE KONVENCIJE O POSTOJANIM ORGANSKIM ONEČIŠĆUJUĆIM TVARIMA (NN 145/08)

Konvencija o postojanim organskim onečišćujućim tvarima je usmjerena na smanjenje, i gdje je prikladno sprečavanje ispuštanja, 12 postojanih organskih spojeva (POO) u okoliš (aldrin, klordan, DDT, dieldrin, eldrin, heptaklor, heksaklorbenzen, mirex i toksafen, PCB-i, HCB, PCDD/PCDF). Njome se propisuju uvjeti koje svaka stranka Konvencije

treba ispuniti kako bi se postiglo ukidanje proizvodnje, uporabe, uvoza i izvoza postojanih organskih spojeva na globalnoj razini. Kao posljedica toga postiglo bi se značajno smanjenje ili potpuno uklanjanje ispuštanja tih spojeva u okolišu.
Republika Hrvatska je postala stranka 30. travnja 2007. godine (NN-MU 2/07).
Sukladno članku 5. Zakona o potvrđivanju Stockholmske konvencije, Republika Hrvatska dužna je izraditi nacionalni provedbeni plan u roku dvije godine od datuma stupanja na snagu ove Konvencije, te ga zatim provoditi kao dio plana provedbe obveza iz Stockholmske Konvencije. Nacionalni provedbeni plan dostavljen je u tajništvo Konvencije 12. ožujka 2009. godine.
Svrha Nacionalnog Plana za provedbu Stockholmske konvencije o postojanim organskim onečišćujućim tvarima je izrada mjera za smanjenje ispuštanja tvari u sve sastavnice okoliša i provođenje sustavnog monitoringa te donošenje planova, programa gospodarenja otpadom nastalim odlaganjem otpadnih postojanih organskih onečišćujućih tvari.
U Hrvatskoj je proizvodnja i uporaba pesticida zabranjena, ali se zbog njihovog korištenja u prošlosti, kao i zbog njihove postojanosti treba provesti cjelovit monitoring sastavnica okoliša.
Najvažnije mjere propisane Planom:

1) Smanjenje ili uklanjanje ispuštanja POPs spojeva iz područja njihove proizvodnje i uporabe (vremenski rok – 2009-2010)
2) Predviđene aktivnosti za smanjenje i uklanjanje ispuštanja PCDD/PCDF, HCB i PCB kao nus-proizvoda (vremenski rok 2009-2013)
3) Uspostava sustavnog monitoringa POPs spojeva u zrak, tlo, vodu (vremenski rok 2009-2015)

Planom su propisane mjere za razdoblje od 2009. do 2015. a Ministarstvo će ih provoditi u suradnji s drugim ministarstvima i izvješćivati Vladu, svake dvije godine, o ispunjavanju obaveza iz Plana.

2.3. PROGRAM SMANJIVANJA EMISIJA PREMA PROTOKOLU O SUZBIJANJU ZAKISELJAVANJA, EUTROFIKACIJE I PRIZEMNOG OZONA I PROTOKOLA O TEŠKIM METALIMA UZ KONVENCIJU O DALEKOSEŽNOM PREKOGRANIČNOM ONEČIŠĆENJU ZRAKA IZ 1979. GODINE (u pripremi)

Europska unija kao stranka Konvencije o dalekosežnom prekograničnom onečišćenju zraka iz 1979. godine (LRTAP konvencija) i njenih protokola donijela je propise kojima se, između ostalog, uređuje njihova provedba. Republika Hrvatska prenijela je u nacionalno zakonodavstvo čitav niz zakonskih i podzakonskih akata koji su usklađeni s europskim zakonodavstvom i međunarodnim ugovorima.
Republika Hrvatska je ratificirala Protokol o teškim metalima (NN-MU 05/07) i postala stranka od 5. prosinca 2007. (NN-MU 9/07). Protokol o suzbijanju zakiseljavanja, eutrofikacije i prizemnog ozona Republika Hrvatska je ratificirala u svibnju 2008 (NN-MU 04/08), postala je stranka Konvencije u siječnju 2009. godine (NN-MU 07/08).
U nacionalno zakonodavstvo prenesena je direktiva 2001/81/EZ o gornjim granicama emisije za pojedine onečišćujuće tvari kroz Uredbu o emisijskim kvotama za određene onečišćujuće tvari u Republici Hrvatskoj (NN 141/08). Ta je uredba instrument provedbe Gothenburškog protokola, osigurava uvođenje nacionalnih gornjih granica emisija za sumporni dioksid (SO_2), dušikove okside (NO_X), hlapive organske spojeve (HOS) i amo-

nijak (NH_3) i propisuje obvezu izrade projekcije emisija i nacionalni program za postupno smanjivanje emisija. Uredbom je postavljena emisijske kvote za onečišćujuće tvari, koje se moraju postići do 31. prosinca 2010. godine: sumporov dioksid 70 kilotona, dušikov dioksid 87 kilotona, amonijak 45 kilotona, hlapivi organski spojevi 90 kilotona.
Cilj Programa je odrediti mjere za smanjivanje emisija onečišćujućih tvari u zrak prema Protokolu o suzbijanju zakiseljavanja, eutrofikacije i prizemnog ozona i Protokolu o teškim metalima. Programom će se dati pregled stanja emisija onečišćujućih tvari po sektorima, projekcije emisija onečišćujućih tvari SO_2, NOx, HOS i NH_3 do 2010., 2015. i 2020. godine, projekcije mjera za smanjivanje emisija, utjecaj primjene mjera na smanjenje prekograničnog prijenosa onečišćenja i akcijski plan provedbe. Program se planira donijeti do kraja 2009. godine.

3. ZAKLJUČNE NAPOMENE

Provedbom planskih dokumenata u Republici Hrvatskoj smanjit će se emisije onečišćujućih tvari u zrak u svim gospodarskim sektorima kao i na području Republike Hrvatske sukladno preuzetim obvezama Republike Hrvatske iz ratificiranih međunarodnih ugovora te obvezama ukoliko proizlaze iz hrvatskih propisa. Praćenje emisije u razdoblju od 1990. do 2007. godine pokazuje smanjenje i stabilizaciju emisije za većinu onečišćujućih tvari (sumpor dioksid, amonijak, ugljični monoksid i za većinu teških metala) dok je blagi porast još prisutan za tvari koje velikim dijelom potječu od emisije prometa (dušikovi oksidi, hlapive organske tvari, krute čestice, cink, bakar). Na području Republike Hrvatske kakvoća zraka se poboljšava, te je onečišćenost zraka ograničena na nekoliko industrijsko urbanih lokaliteta, s time što pitanje lebdećih čestica i prizemnog ozona predstavlja najveći izazov za buduće razdoblje.

4. LITERATURA

(NN 46/02) Nacionalna strategiji zaštite okoliša s Nacionalnim planom djelovanja na okoliš (NEAP)

(NN 30/09) Strategija održivog razvoja

(NN 178/04, 60/08) Zakon o zaštiti zraka

(NN 61/08) Plan zaštite i poboljšanja kakvoće zraka u Republici Hrvatskoj za razdoblje od 2008. do 2011. godine

(NN 151/08)Plan smanjivanja emisija sumporovog dioksida, dušikovih oksida i krutih čestica kod velikih uređaja za loženje i plinskih turbina na području Republike Hrvatske

(NN 145/08) Nacionalni plan za provedbu Stockholmske konvencije o postojanim organskim onečišćujućim tvarima

(NN 110/07) Zakon o zaštiti okoliša

(NN 21/07, 150/08) Uredba o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora

Međunarodni ugovori

(NN-MU 11/06) Zakon o potvrđivanju Konvencije o postojanim organskim onečišćujućim tvarima; stupio na snagu za Republiku Hrvatsku 30. travnja 2007. godine

(NN-MU br. 05/07) Zakon o potvrđivanju Protokola o teškim metalima uz Konvenciju o dalekosežnom prekograničnom onečišćenju zraka iz 1979. godine; stupio na snagu za Republiku Hrvatsku 5. prosinca 2007. godine

(NN-MU br. 04/08) Zakon o potvrđivanju Protokola o suzbijanju zakiseljavanja, eutrofikacije i prizemnog ozona uz Konvenciju o dalekosežnom prekograničnom onečišćenju zraka iz 1979. godine; stupio na snagu za Republiku Hrvatsku 5. siječnja 2009. godine

Azbest u zraku

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.

CAPPA

Šega, K.[1]

STRATEGIJA UZORKOVANJA U SVRHU ODREĐIVANJA KONCENTRACIJE AZBESTNIH VLAKANA U ZRAKU

Sažetak: *Ukratko je prikazan sadržaj norme ISO 16000-7 "Strategija uzorkovanja u svrhu određivanja koncentracije azbestnih vlakana u zraku". Norma opisuje planiranje i provođenje sakupljanja uzoraka, odabir analitičke metode, izračun i prikaz rezultata mjerenja.*

Ključne riječi: *PCM, TEM, SEM*

SAMPLING STRATEGY FOR DETERMINATION OF AIRBORNE ASBESTOS FIBRE CONCENTRATIONS

Abstract: *Scope and content of the international standard ISO-1600-7 "Sampling strategy for determination of airborne asbestos fibre concentrations" is presented. The norm describes planning of measurements, sampling, choice of analytical method, calculation of the results and their presentation.*

Keywords: *PCM, TEM, SEM*

OPIS NORME

Međunarodni skup standarda ISO 16000 pod općim naslovom "Zrak u zatvorenim prostorima" sastoji se od 17 prihvaćenih normi (2007.), 4 norme u pripremi i još 5 normi koje su u planu. Pojedini standardi opisuju strategiju uzorkovanja specifičnog onečišćenja ili metode određivanja njegove koncentracije prisutne u zraku zatvorenih prostora. Do sada prihvaćenim normama obuhvaćena su sljedeća onečišćenja zraka: formaldehid, lakohlapivi organski spojevi, azbest, poliklorirani bifenili, poliklorirani dibenzo-p-dioksini, polokloririrani dibenzofurani, policiklički aromatski ugljikovodici, dušikovi oksidi i plijesni.
Norma ISO 16000-7 bavi se strategijom uzorkovanja azbestnih vlakana i oslanja se na norme ISO 16000-1 "Opći aspekti strategije uzorkovanja" i normu ISO/IEC 17025 "Opći zahtjevi kompetentnosti mjernih i kalibracijskih laboratorija". Svrha mjerenja je uvijek vezana uz kratkotrajne i dugotrajne zdravstvene učinke prisutnosti azbestnih vlakana u zraku.

[1] Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska cesta2, Zagreb, HRVATSKA

Opisani su postupci koji se koriste pri planiranju mjerenja koncentracije azbestnih vlakana u zatvorenim prostorima (pojedinim vrstama prostorija u stambenom prostoru, tavanima, podrumima, radnim prostorijama poput ureda npr., javnim zgradama poput škola , bolnica, dječjih vrtića, knjižnica, sportskih dvorana, restorana, kazališta i sl.). Norma sadrži rječnik definicija 44 pojma vezanih uz problematiku mjerenja kao i popis korištenih simbola i kratica. Sama strategija mjerenja opisana je u 5 dijelova.

U poglavlju "Planiranje mjerenja" prvo se navode metode mjerenja, zatim se opisuju ciljevi mjerenja, način i razlog izbora pojedine analitičke metode, način proračuna broja mjernih mjesta, izbor mjernih mjesta, specifičnosti mjerenja u ventilacijskim kanalima klimatiziranih zgrada, specifičnosti mjerenja u prostorijama malog volumena itd. Posebno su obrađeni učinci koji se javljaju pri analizi velikih, zasićenih uzoraka i način mjerenja slijepih proba.

Poglavlje o simulaciji uvjeta pri mjerenju govori o načinu ispitivanja u nenaseljenom, neokupiranom prostoru u kojem želimo pri mjerenjima simulirati realne uvjete života i rada. Pri tome se mogu simulirati uvjeti koji vladaju pri osnovnom uporabnom stanju prostorije ili uvjeti koji vladaju nakon sanacije prostora. Preporuča se da simulacija uvjeta, bilo jednokratna, bilo višekratna, ne traje duže od 10% trajanja samih mjerenja.

U trećem poglavlju se opisuju osnovni parametri poput broja uzoraka, sakupljanje pri srednjim uvjetima korištenja koji vladaju u mjernom prostoru, sakupljanje uzoraka u neokupiranom prostoru te načinu sakupljanja uzoraka pri uvjetima nakon sanacije prostora. Zasebno se opisuje sakupljanje uzoraka osobnim sakupljačima kao i sakupljanje uzoraka izvan zgrada u kojima se provode mjerenja.

U četvrtom poglavlju se opisuje način izračuna rezultata. Opisuju granice detekcije korištenih metoda, prvo za optičku mikroskopiju s faznim kontrastom (PCM), te zatim za transmisijsku (TEM) i skenirajuću elektronsku mikroskopiju (SEM). Slijedi opis interpretacije rezultata i njihovu usklađenost s fiksnim vrijednostima koncentracija zasebno za optičku i elektronske mikroskopske analitičke metode. Nakon toga je prikazan preračun rezultata u koncentracije vlakana u jedinici volumena uzorkovanog zraka.

Zadnji dio norme se odnosi na osiguranje kvalitete opisujući laboratorijski sustav kvalitete, ponavljanje mjerenja, način korištenja slijepih proba te međulaboratorijske usporedne analize.

Norma sadrži i četiri dodatka koji redom opisuju metode simuliranja realnih uvjeta pri mjerenjima, izbor analitičke metode, primjer formulara za opis detalja sakupljanja uzorka i primjer formulara za ispis završnog izvještaja o mjerenjima.

Na kraju je prikazan popis korištene literature.

ŠESTI HRVATSKI
ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09
Zadar, 14.-19. rujan 2009.

CAPPA

Trošić, I.[1] i Pavičić, I.[1]

ODREĐIVANJE AZBESTNIH VLAKANA U ZRAKU OPTIČKOM MIKROSKOPIJOM

Sažetak: *Još 1993. godine je Međunarodna organizacija za standardizaciju propisala metodu za određivanje koncentracije anorganskih vlakana u zraku; ISO 8672:1993, Air quality – Determination of the number concentration of airborne inorganic fibers by phase contrast optical microscopy – Membrane filter method. Međunarodnim standardom se određuje korištenje metode s membranskim filtrom i mikroskopa s faznim kontrastom (PCM). Koncentraciju vlakana određuje njihov broj u vidnom polju PCM-a na posebnoj mrežici pri povećanju od 400x. Osnovna zamjerka PCM mikroskopiji je nemogućnost razlikovanja vlakna po tipu. Stoga se primjenjuje postupak usklađen s dokumentom ISO/IEC 17025: General requirements for the competence of testing and calibration laboratories, tj., HSE-HSL metodologija (Health & Safety Executive - Health & Safety Laboratory,UK) MDHS 87 Fibres in air, Guidance on the discrimaination between fibre types in samples of airborne dust on filters using microscopy iz 1998 godine i MDHS 39/4 Asbestos fibres in air. Obje metode daju smjernice za odabir odgovarajućeg praktičnog pristupa, odnosno primjenu fazno-kontrastne, polarizacijske mikroskopije (PLM), transmisijskog (TEM), ili skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM). PCM/PLM postupak uključuje određivanje koncentracije svih prisutnih anorganskih vlakana, te pozitivnu identifikaciju i udio vlakana azbesta. Postupak za kvalitativnu i kvantitativnu analizu azbesta u zraku opisan je u publikaciji Asbestos: The analysts' quide for sampling, analysis and clearance procedures (HSG 248, HSE, UK).*

Ključne riječi: *mikroskopija s faznim kontrastom (PCM), polarizacijska mikroskopija (PLM), vlakno, azbest, zrak*

DETERMINATION OF AIRBORNE ASBESTOS FIBERS BY OPTICAL MICROSCOPY

Abstract: *Method for determination of airborne inorganic fibres concentration has been regulated by International Organization for Standardization in 1993 (ISO 8672:1993, Air quality – Determination of the number concentration of airborne inorganic fibres by phase contrast optical microscopy – Membrane filter method). The international standard prescribes the method using membrane filter and phase contrast microscopy (PCM). Fibres*

[1] Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Jedinica za dozimetriju zračenja i radiobiologiju, Ksaverska cesta 2, Zagreb, HRVATSKA

concentration is determined by their number at PCM field of vision by means of particular graticule and magnification of 400x. Basic objection on PCM is inability of discrimination of fibres by type. Accordingly, procedure which is conformed to document ISO/IEC 17025: General requirements for the competence of testing and calibration laboratories, i.e., HSE-HSL methodology (Health & Safety Executive - Health & Safety Laboratory, UK) MDHS 87 (Fibres in air, Guidance on the discrimination between fibre types in samples of airborne dust on filters using microscopy) from 1998 and MDHS 39/4 (Asbestos fibres in air) has to be applied. Instructions for the selection of appropriate practical approach, that is request for usage of PCM, PLM, transmission (TEM) or scanning electron microscope (SEM) has been given by both methods. PCM/PLM course of action includes determination of the total airborne inorganic fibres concentration along with positive identification and share of asbestos fibres. Practice for quantitative and qualitative analysis of asbestos in the air is described in the publication Asbestos: The analysts' guide for sampling, analysis and clearance procedures (HSG 248, HSE, UK) .

Keywords: *Phase contrast optical microscopy, polarizatuion microscopy, fibre, asbestos, air*

UVOD

Danas je dostupno više informacija o štetnim učincima azbesta i uvjerljivih epidemioloških i znanstvenih istraživačkih dokaza o karcinogenosti azbesta nego li za bilo koji drugi zagađivač okoliša (IARC WHO, Environmental Health Criteria 53, Trošić 2001). Europska je zajednica 01. siječnja 2005. godine donijela sveobuhvatnu zabranu korištenja, proizvodnju i trgovinu azbesta (Direktiva 1999/77/EZ). U Republici Hrvatskoj je 01.01. 2006. izdana Lista otrova čija se proizvodnja, promet i uporaba zabranjuje, a koja uključuje azbest i azbestne produkte (Narodne novine 29/2005). Bez obzira na provođenje mjera za globalnu zabranu azbest će i dalje, tijekom ovog stoljeća predstavljati ekonomsko-industrijski, zdravstveni, socijalni i ekološki problem (Trošić 2004, 2005, 2009).
Azbest prisutan u svakodnevnom okolišu potječe iz azbestnih materijala, a koristili su se u industriji i građevinarstvu. Azbest se oslobađa iz čvrstih materijala prilikom obnavljanja, rušenja, održavanja, gradnje, ali i spontano uslijed dotrajalosti (Slika 1).

Slika 1. Dotrajali azbestno cementi krov

METODOLOGIJA ODREĐIVANJA KONCENTRACIJE ANORGANSKIH VLAKANA U ZRAKU

Metodologiju za određivanje koncentracije anorganskih vlakana u zraku odredila je Međunarodna organizacija za standardizaciju (ISO 8672:1993) Air quality – Determination of the number concentration of airborne inorganic fibers by phase contrast optical microscopy – Membrane filter method. Taj međunarodni standard određuje postupak utvrđivanja koncentracije anorganskih vlakana u zraku korištenjem metode s membranskim filtrom i mikroskopa s faznim kontrastom. Koncentraciju vlakana određenih dimenzija u zraku određuje njihov broj u vidnom polju mikroskopa s faznim kontrastom (PCM) na posebnoj mrežici pri povećanju od 400x. Iako je prihvaćena kao standardna, metoda ovisi o znanju i vještini analitičara.

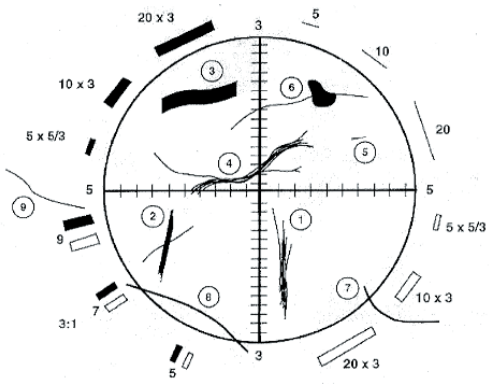
Prema metodologiji broje se vlakna duža od 5 μm, dijametra manja od 3 μm, te odnosom dužine i dijametra >3:1. Mora se naglasiti da primjenom ove metode nije moguće razlikovati vlakana prema vrsti. Stoga se dodatno koristi polarizacijska svjetlosna mikroskopija (PLM), UV fluorescentna mikroskopija, skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) ili transmisijska elektronska mikroskopija (TEM). Tablica 1. prikazuje metodološki slijed koji se primjenjuje pri određivanju vlakana azbesta u zraku (Health and Safety Executive 1998).

Tablica 1. Metodološki slijed kod određivanja vlakana azbesta u zraku

METODOLOŠKI SLIJED	PRIMJENA
Fazno-kontrastna svjetlosna mikroskopija (PCM)	Tehnika za sva vlakna dijametra >1 μm
Polarizacijska svjetlosna mikroskopija (PLM)	Tehnika razlučuje vlakna azbesta od ne-azbestnih vlakana dijametra >1 μm
Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)	Tehnika uključuje azbestna vlakna dijametra >0.2 μm
Transmisijska elektronska mikroskopija (TEM).	Tehnikom se određuju i razlučuju svi tipovi vlakana

ODREĐIVANJE BROJA VLAKANA POMOĆU MIKROSKOPA S FAZNIM KONTRASTOM

Membranski filtar mora biti pripremljen u skladu s propisanom procedurom (ISO 8672:1993). U slučaju da analitičar predvidi potrebu korištenja dodatnih analiza, filtar se pažljivo reže skalpelom u jednake dijelove, od kojih jedan služi za početnu analizu u PCM-u, drugi za dodatnu analizu PLM-om, a ostali se pohranjuju. Za kvantitativnu i morfološku analizu vlakana na filtru koristi se specijalna mrežica (Walton-Beckettova mrežica, WB) smještena u okular mikroskopa (Slika 2)



Slika 2. Walton-Beckett-ova mrežica s vlaknima

1. broji se kao jedno vlakno jer su iz istog snopa; 2. broji se kao dva odvojena vlakna; 3. broji se kao jedno vlakno; 4. predstavlja jedno vlakno jer potječe iz jednog snopa; 5. ne broji se jer je vlakno kraće od 5μm; 6. broji se kao jedno vlakno bez obzira na vezanu česticu; 7. broji se kao pola vlakna jer se djelomično nalazi u WB mrežici; 8. se ne broji jer su krajevi vlakna izvan WB mrežice; 9. ne broji se jer je izvan WB mrežice.

IZRAČUN KONCENTRACIJE VLAKANA

Koncentracija vlakana se izračunava prema Jednadžbi 1., a izražava se kao broj vlakana u kubičnom centimetru.

$$c = \frac{A}{a} \times \frac{N}{n} \times \frac{1}{r} \times \frac{1}{t}$$

Jednadžba 1. Izračun koncentracije vlakana

(A = efektivna površina filtra u kvadratnim milimetrima; a = površina WB mrežice u kvadratnim milimetrima; N = ukupni broj vlakana; n = broj ispitivanih površina WB mrežice; r = brzina protoka zraka kroz filtar u kubičnim centimetrima po minuti; t = vrijeme uzorkovanja u minutama (ISO 8672:1993).

Analiza fazno-kontrastnim mikroskopom ne prepoznaje razliku između vlakana različitih vrsta. Stoga se primjenjuje postupak usklađen s dokumentom ISO/IEC 17025: General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. Postupak uključuje analizu uzorka polarizacijskom mikroskopijom.

KVANTITAIVNO I KVALITATIVNO UTVRĐIVANJE VLAKANA AZBESTA KORIŠTENJEM POLARIZACIJSKE SVJETLOSNE MIKROSKOPIJE

Analizom uzorka PLM-om se utvrđuju optička svojstva uzorka s osobinom dvostruke refrakcije. Vlakno azbesta određuje morfologija, boja, pleokroizam, dvolom, kut potamnjenja i pripadajući indeks loma svjetlosti (RI). U ovoj fazi prepoznavanja azbesta vrlo

važna osobina koju vlakno ima je anizotropija. Razne kristalne vlaknaste strukture u raznim smjerovima imaju različita fizikalna svojstva što je zorno prikazano na Tablici 2. Odlika raznih vrsta azbesta je pokazivanje različitih pripadajućih indeksa loma svjetlosti u PLM-u (Trošić 2004, Health and Safety Executive 2005).

Tablica 2. Osobine koje analizom u PLM-u određuju azbest i vrstu azbesta

Tip azbesta	Krizotil	Amozit	Antofilit	Tremolit	Aktinolit	Krocidolit
Indeks loma svjetlosti (RI)	1.550	1.670	1.605	1.605	1.640	1.700
Morfologija	Vlakno	Vlakno	Vlakno	Vlakno	Vlakno	Vlakno
Dvolom	Niski	Umjeren	Umjeren	Umjeren	Umjeren	Niski
Kut potamnjenja	Cjelovito	Cjelovito; paralelno	Cjelovito; paralelno	Cjelovito; paralelno ili mali kut	Cjelovito; paralelno ili mali kut	Cjelovito; paralelno
Boja vlakna paralelno PCM Disperzija	Blijedo plava Narančasta	Siva Žuta	Tamno siva Narančasta	Tamno siva Žuta	Tamno siva Žuta	Plava Smeđe-crvena
Boja vlakna okomito PCM Disperzija	Blijedo-plava Narančasta	Plava Narančasta	Plava Narančasto - žuta	Plava Narančasta	Plava Narančasta	Plava Crveno-smeđa
Zona izduženja	Pozitivna	Pozitivna	Pozitivna	Pozitivna	Pozitivna	Negativna

ZAKLJUČAK

Svaka za sebe, metodologija čija primjena dolazi u obzir za točno određivanje koncentracije vlakana azbesta u zraku ima ograničenja. Stoga je preporuka da se primjenjuje opisani metodološki slijed, tj., prvo fazno-kontrastna, drugo polarizacijska i treće elektronska mikroskopija.

LITERATURA

Direktiva Komisije 1999/77/EZ od 26. srpnja 1999. kojom se po šesti put tehničkom napretku prilagođava Prilog I. Direktive Vijeća 76/769/EEZ o usklađivanju zakona i drugih propisa država članica koji se odnose na ograničenje marketinga i upotrebe određenih opasnih tvari i pripravaka (azbest). Dostupno na stranici: http://www.mvpei.hr/pre/default.aspx?p=13.30.18.

Environmental Health Criteria 53. 1986. Asbestos and Other Natural Mineral Fibres. World Health Organization, Geneva.

Health and Safety Executive. 1995. *Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) guidance. 39/4 Asbestos fibers in air.* Sudbury, Suffolk. Health and Safety Executive. (pristup 9th July 2009.) Dostupno na stranici : http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs39-4.pdf

Health and Safety Executive. 1998. *Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) 87 Guidance on the discrimination between fibre types in samples of airborne dust on filters using microscopy.* Sudbury, Suffolk. Health and Safety Executive. (pristup 9th July 2009.) Dostupno na stranici : http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs87.pdf

Health and Safety Executive. 2005. *Asbestos: The analysts' guide for sampling, analysis and clearance procedures.* Sudbury, Suffolk. Health and Safety Executive

IARC WHO Monographs. 1987. Asbestos. Supp. 7:106 (pristup 6. 7 2009.) Dostupno na stranici http://www.iarc.fr/cgi-bin/htsearch

ISO 8672. 1993. Air quality – Determination of the number concentration of airborne inoganic fibres by phase contrast optical microscopy –Membrane filter method. Geneve:.International organization for standardization

Trošić I. 2001. Fate of the Miraculous Mineral–Ban Asbestos Worldwide Campaign Coll Antropol. Vol. 25, pp.713-718

Trošić I. 2003. Validated Reference Standards to Support the Identification of Asbestos Fibres. *Accred Qual Assur*. Vol. 8, 242-246

Trošić I, Milković-Kraus S. 2004. Asbestos in the Republic of Croatia. *Int J Occupat Environ Health.* Vol.10;2, pp.198-201

Trošić, I. 2005. Poduka o azbestu može spasit živote. *Gospodarstvo i okoliš.* Vol. 75, pp. 477-482

Trošić, I. 2009. Razmjeri problematike povezane s dugotrajnom prepradom I uporabom azbesta *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju*. (u tisku)