

EKONERG



ZAŠTITA ZRAKA • AIR PROTECTION '05



HRVATSKO UDRUŽENJE ZA ZAŠTITU ZRAKA
CROATIAN AIR POLLUTION PREVENTION ASSOCIATION

ČETVRTI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP ZAŠTITA ZRAKA '05

FOURTH CROATIAN SCIENTIFIC AND PROFESSIONAL ASSEMBLY

AIR PROTECTION '05



*Zbornik radova
Proceedings*

ZADAR - BORIK, 12.-16. rujan 2005.
ZADAR - BORIK, Croatia, September 12-16, 2005

ČETVRTI HRVATSKI ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP - ZAŠTITA ZRAKA '05

ZBORNIK RADOVA

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

Za izdavača
Dr.sc. Vladimira Vadić

Urednik
Dr.sc. Krešimir Šega

Tehnički urednici
Ivan Bešlić
Dunja Lipovac

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

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

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

Naklada
300 primjeraka

Objavljeni radovi izvorno su autorski te nisu podlijegali lekturi

ISBN 953-6609-04-5

CIP - Katalogizacija u publikaciji
Nacionalna i sveučilišna knjižnica - Zagreb

UDK 504.3.06(063)

HRVATSKI znanstveno-stručni skup Zaštita zraka
(4 ; 2005 ; Zadar) Zaštita zraka '05 : zbornik radova
/ Četvrti hrvatski znanstveno-stručni skup, Zadar
- Borik, 12. - 16. rujan 2005. ; <urednik Krešimir
Šega>. - Zagreb : Hrvatsko udruženje za zaštitu
zraka, 2005.

Bibliografija uz svaki rad. - Summaries.

ISBN 953-6609-04-5

I. Zrak -- Zaštita -- Zbornik

450902042

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

ČETVRTI HRVATSKI
ZNAKSTVENO-STRUČNI SKUP

ZAŠTITA ZRAKA '05

ZBORNİK RADOVA

Zadar – Borik, 12. – 16. rujn 2005.

Pokrovitelji:

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

Znanstveno-stručni odbor:

Krešimir Šega - predsjednik

Nikola Barbalić - dopredsjednik

Krešo Pandić

Vera Santo

Anica Šišović

Zdravko Špirić

Želimira Vasilić

Organizacijski odbor:

Vladimira Vadić - predsjednica

Mira Šolić-Gavranović - dopredsjednica

Nataša Kalinić

Dunja Lipovac

Višnja Šojat

Franjo Vančina

Ivan Bešlić

Željka Vadić

Savjetodavni odbor:

Jasna Daničić

Sanja Milković-Kraus

Ivan Čačić

Zdravko Mužek

Jasenska Nećak

KAZALO

Uvodna riječ	11
--------------------	----

Uvodna predavanja

Bešlić, I. Lebdeće čestice u atmosferi grada Zagreba	15
---	----

Vadić, V. Crni dim – povijesni pregled mjerenja u Zagrebu	27
--	----

Imisijska mjerenja lebdećih čestica

Alebić-Juretić, A., Matković, N., Zubak, V. Određivanje koncentracije ukupnih lebdećih čestica – usporedba rezultata dobivenih pomoću aparata za mjerenje velikih volumena zraka i analizatorom tipa TEOM	41
---	-----------

Bolte, T., Pavli, P., Lešnik, M. Primerjalne meritve delcev v Sloveniji	47
---	-----------

Hercog, P., Peternel, R., Čulig, J., Čepelak, D. Dnevne i sezonske varijacije lebdećih čestica (PM10) i dušikovog dioksida u rezidencijalnoj četvrti grada Zagreba	55
--	-----------

Knežević, K., Papa, K. Praćenje kakvoće zraka automatskom mjernom stanicom za mjerenje imisija na lokaciji izvan tvornice cementa Našicecement	63
--	-----------

Turšič, J., Bolte, T., Pavli, P., Podkrajšek, B., Grgić, I. Pollution with particulate matter in Slovenia	71
---	-----------

Tomić, T., Radić, Nj., Barać, A., Periš, N. Usporedba koncentracija ukupnih lebdećih čestica s lebdećim česticama aerodinamičkog promjera 10 μm i 2.5 μm	79
--	-----------

Bišćan, A., Cerovac, Ž., Saftić, G., Novogradec, M. Kakvoća zraka u gradu Karlovcu	89
Herceg Romanić, S., Krauthacker, B. Borove iglice – bioindikator onečišćenja zraka	93
Avirović, G., Šolić-Gavranović, M., Vadić, V. Lebdeće čestice u zraku grada Kutine	99
Mišurović, A., Žujović, R., Novosel, P. Uticaj TE Pljevlja na vazduh okoline – emisijska i imisijska mjerjenja suspendovanih čestica u zimskim i ljetnjim uslovima	107

Pelud u zraku

Bokan, I., Furlan, N., Matković, N. Analiza peluda u zraku na području grada Rijeke od svibnja do rujna 2004. godine.	115
Čuljak, Z., Santo, V., Valek, M. Rezultati mjerenja koncentracije peludi ambrosie u gradu Osijeku od 2001. – 2004. godine	121
Peternel, R., Hrga, I., Hercog, P., Čulig, J. Aeropalinološka istraživanja u kontinentalnoj Hrvatskoj	129

Sadržaj lebdećih čestica

Šišović, A., Vadjjić, Ž., Šega, K., Bešlić, I., Vadjjić, V. Analiza policikličkih aromatskih ugljikovodika u različitim veličinama lebdećih čestica	139
Vadić, V., Hršak, J., Žužul, S. Teški metali u ukupnim lebdećim česticama u zraku u Zagrebu.	149
Žužul, S., Bešlić, I., Šega, K., Vadić, V., Hršak, J., Balagović, I. Trend koncentracija PM10 čestica i metala olova, mangana i kadmija u njima u Zagrebu	159

Čačković, M., Vadić, V., Šega, K., Bešlić, I. Sulfati, nitrati i kloridi u frakcijama čestica PM10 i PM2,5 u zraku Zagreba	167
Vasilić, Ž., Drevenkar, V., Bešlić, I., Šega, K. Poliklorirani bifenili u lebdećim česticama PM10 skupljenim u Zagrebu ..	175
Alebić-Juretić, A. Policiklički aromatski ugljikovodici i metali u ukupnim lebdećim česticama sakupljenim u Rijeci, 1982-2004.	183
Podkrajšek, B., Turšič, J., Grgić, I. Kemijska karakterizacija aerosolnih delcev po velikostnih razredih zbranih na obalnem področju portoroža in v mestu Ljubljana	191
Kalinić, N., Hršak, J., Vadić, V., Lambaša-Belak, Ž. Fluoridi u česticama i njihov udio u koncentraciji ukupnih fluorida u zraku.	201
Šišović, A., Šega, K., Fugaš, M. i Vadić, V. Koncentracije PAU mjerene u vanjskoj i unutarnjoj atmosferi.	209

Taložna tvar

Alebić-Juretić, A., Matković, N., Crvelin, G. Ukupna taložna tvar na području Primorsko-goranske županije u razdoblju od 1975. do 2004. godine	219
Šojat, V., Hrabak-Tumpa, G., Borovečki, D., Gliha, Z. Lebdeće čestice i oborinsko taloženje	227
Orlović Leko, P., Kozarac, Z., Čosović, B., Šojat, V., Borovečki, D. Taloženje organske tvari iz atmosfere na području grada Zagreba	235
Alebić-Juretić, A. Epizoda “Žute kiše” 12. travnja 2002. na području Primorsko-goranske Županije.	243
Kalinić, N., Hršak, J., Vadić, V., Čačković, M., Lambaša-Belak, Ž., Mihelčić, V. Teški metali i kisele komponente u ukupnoj taložnoj tvari u Šibeniku	249

Hršak, J., Balagović, I.

**Sadržaj olova, kadmija i talija u taložnoj tvari u Zagrebu
u razdoblju 1998-2004. godine 257**

Mjerenje radioaktivnosti u lebdećim česticama

Franić, Z., Marović, G., Senčar, J., Petrincec, B.

**^{137}Cs u zraku i radioaktivnom talogu u Zagrebu nakon
Čornobiljske nesreće 265**

Marović, G., Senčar, J., Bešlić, I., Šega, K., Franić, Z., Šolić-Gavranović, M.

**Ukupna beta aktivnost zraka i koncentracija lebdećih čestica
u uvjetima pojačanog prometa 273**

Izloženost i učinci

Čavlović, A., Beljo Lučić, R., Šega, K., Bešlić, I.

**Osobna izloženost drvnoj i metalnoj prašini radnika
u drvnoj industriji. 281**

Šega, K., Bešlić, I.

**Proračun zdravstvenih učinaka ukupnih lebdećih čestica, frakcija
po veličini PM-10 i PM-2,5, dima i olova za populaciju grada Zagreba 289**

Cvitaš, T., Kezele, N., Klasinc, L., Pehnec, G., Šorgo, G.

Utječu li lebdeće čestice i ozon u zraku na porast smrtnosti u nas? 299

Emisije lebdećih čestica

Abramović, B., Stanić, Z.

Mjerenje emisije krutih čestica iz termoelektrana HEP-a 307

Abramović, B., Slavica, Ž.

Umjeravanje sustava za kontinuirano mjerenje emisije krutih čestica 315

Dragičević, V., Prelec, Z., Matković, N.

Emisija lebdećih čestica iz stacionarnih izvora 321

Jurić, Ž., Burek, J., Vešligaj, D.

Proračun emisije lebdećih čestica u Republici Hrvatskoj 327

G. Butković, Ž. Radalj i R. Ključarić

Čestice – nosioci emisije dioksina i furana 335

Z. Habuš

Potreba za revizijom ovlasti za obavljanje stručnih poslova

praćenja emisija u zrak 341

Propisi, modeliranje i razvoj

Matković, N., Stojnić, Lj., Lulić, M., Mićović, V., Crvelin, G.

Kakvoća zraka na stambenom području u blizini rafinerije nafte

INA d.d. maziva Rijeka. 351

Špirić, Z., Hrust, L., Koren, Ž.

Modeliranje prostorne razdiobe koncentracija lebdećih čestica i drugih

onečišćivača u zraku primjenom numeričkih modela na mikro-skali 359

Barbalić, N., Bilić, Ž., Marijan, G.

Procjena granice utjecaja molekularne difuzije na impakcijsko odvajanje . . 365

Bilić, Ž., Barbalić, N., Marijan, G.

Značenje gravitacije pri odvajanju čestica u impaktoru

i njen utjecaj na oblik krivulje razdvajanja 375

Bešlić, I., Šega, K.

Važnost gravimetrije i pripreme filtra pri određivanju

masenih koncentracija lebdećih čestica 385

UVODNA RIJEČ

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

Osnovni cilj ovog skupa je utvrđivanje stanja onečišćenja zraka lebdećim česticama i taložnom tvari u Republici Hrvatskoj, te definiranje smjernica za budućnost. Tema skupa obuhvaća onečišćenje zraka ukupnim lebdećim česticama, njihovim frakcijama po veličini i sastavnicama njihovog sadržaja, onečišćenje zraka dimom, peludi, taložnom tvari itd. Uz povijesni i teritorijalni pregled rezultata mjerenja i njihovu ocjenu spram važećih propisa, bit će izložene metode sakupljanja uzoraka, njihove analize, kao i metode obrade i prikaza rezultata mjerenja. S obzirom na prilagodbu hrvatske legislativne zahtjevima EZ, razmatrat će se najnoviji zahtjevi SZO i propisi EZ vezani uz problematiku lebdećih čestica. Posebna pažnja bit će posvećena zdravstvenim učincima lebdećih čestica i proračunu njihove učestalosti.

Iako je skup posvećen relativno uskom području, broj od prijavljenih 46 radova pokazuje visoku razinu interesa kao i izrazitu važnost odabrane tematike za Republiku Hrvatsku, te se nadamo uspjehu skupa. Svim učesnicima želimo uspješna izlaganja, plodonosne rasprave, korisne izmjene iskustava, te ugodno druženje.

Vladimira Vadić i Krešimir Šega



ČETVRTI HRVATSKI
ZNAJSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '05

Zadar, 12-16. rujna 2005.



Bešlić, I.¹

LEBDEĆE ČESTICE U ATMOSFERI GRADA ZAGREBA

Sažetak: *Određivanje razina onečišćenja lebdećim česticama na području grada Zagreba započelo je sakupljanjem dima 1965. godine te sakupljanjem kao i određivanjem sastava ukupnih lebdećih čestica 1972. godine. U svrhu procjene ovisnosti unutarnjeg onečišćenja o vanjskom, kao i u svrhu procjene osobne izloženosti provodila su se sakupljanja čestica i dima u zatvorenim prostorima. Zbog bolje povezanosti sa zdravstvenim učincima od 1999. godine provodi se sakupljanje lebdećih čestica aerodinamičkog promjera manjeg od $10\ \mu\text{m}$ (PM_{10}) i manjeg od $2,5\ \mu\text{m}$ ($PM_{2,5}$), kao i određivanje njihovog sastava. Od 2005. godine uspostavljena je mreža za sakupljanje frakcije lebdećih čestica $PM_{2,5}$ na 5 različitih lokacija. Također se istražuju ovisnosti koncentracija PM_{10} i $PM_{2,5}$ o meteorološkim parametrima u svrhu predikcije onečišćenja. Od 1999. godine pristupilo se razvoju vlastitog uređaja za sakupljanje uzoraka lebdećih čestica PM_{10} i $PM_{2,5}$. Paralelno se provode sakupljanja sa sakupljačem koji zadovoljava normu EN 12341.*

U okviru međunarodnog SILAQ (Sofia Initiative on Local Air Quality) programa provedena su sakupljanja PM_{10} i $PM_{2,5}$ na četiri lokacije u gradu Zagrebu, i to u toplom i hladnom razdoblju godine koja su ukazala na nužnost uspostave mreže mjernih postaja. Također su se određivale razine onečišćenja lebdećim česticama na zagrebačkim križanjima s povećanom gustoćom prometa.

Ključne riječi: praćenje kakvoće zraka, ULČ, PM_{10} , $PM_{2,5}$, zdravstveni učinci

AIRBORNE PARTICLES IN ZAGREB AIR

Abstract: *Determination of air pollution levels with the airborne particles in Zagreb air, as well as the determination of their compounds, has started by collecting the smoke samples in 1965 and total suspended particulate matter (TSP) in 1972.*

To estimate the relationship between indoor and outdoor air pollution, as well as to estimate the personal exposure, indoor measurements were performed.

Because of better relationship with health effects, the collecting of PM_{10} and $PM_{2,5}$ has started in 1999. Also, the dependences of their concentration levels with meteorological

¹ I. Bešlić, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska c. 2, Zagreb, HRVATSKA

parameters and weather types, in order to pollution predict, were investigated. Since 2005, five measurement sites for collecting $PM_{2.5}$ were established.

In the scope of international SILAQ (Sofia Initiative on Local Air Quality) programme, the measurements of PM_{10} and $PM_{2.5}$ fraction have been performed in Zagreb at four measuring sites, during winter and summer period. Also, the samples of PM_{10} fraction were collected at Zagreb's crossroads with high traffic density.

UVOD

Prekomjerno onečišćenje zraka u industrijskim i urbanim područjima posljedica je nagle industrijalizacije u prošlom stoljeću. U svrhu kontrole onečišćenja i zaštite stanovništva pristupilo se određivanju vrsta i razina onečišćenja, istraživanju utjecaja na ljudsko zdravlje i određivanju preporučenih i graničnih vrijednosti onečišćenja. Osim određivanja plinovitog sastava zraka provodi se sakupljanje lebdećih čestica i određivanje njihovog sastava kao i njihovog utjecaja na ljudsko zdravlje.

Određivanje onečišćenja zraka lebdećim česticama započelo je sakupljanjem uzoraka dima. Čestice koje doprinose zatamnjenju filtra nastaju pri nepotpunom izgaranju fosilnih goriva (drvo, ugljen, nafta). Zbog njihovih specifičnosti nisu dostatan pokazatelj onečišćenja zraka lebdećim česticama i utjecaja na ljudsko zdravlje.

Sakupljanje ukupnih lebdećih čestica (ULČ) provodi se prisvajanjem zraka poznatog volumena kroz filter. Vaganjem filtra prije i poslije sakupljanja te prethodnim 48-satnim kondicioniranjem u eksikatoru određuje se masa uzorka i uz poznati volumen zraka izračunava se masena koncentracija. Uzorak ULČ omogućava bolji uvid u onečišćenje zraka, omogućava određivanje kemijskog sastava i istraživanje utjecaja pojedinog polutanta na zdravlje ljudi.

Vrijeme zadržavanja lebdećih čestica u zraku, kao i dubina prodiranja u ljudski respiratorni sustav ovisi o njihovoj veličini. Zbog brzog taloženja velikih čestica i nedefinirane gornje granice veličine ukupnih lebdećih čestica kao i slabe povezanosti sa zdravstvenim učincima, od sredine 1999. godine provodi se kontinuirano sakupljanje dnevnih uzoraka lebdećih čestica aerodinamičkog promjera manjeg od $10\ \mu\text{m}$ (PM_{10}) i manjeg od $2,5\ \mu\text{m}$ ($PM_{2.5}$) na jednoj lokaciji u gradu Zagrebu. Istraživanja su pokazala da se polutanti odgovorni za negativne zdravstvene učinke na populaciju pretežno nalaze u frakciji $PM_{2.5}$ te se od 2005. godine sakupljaju kontinuirano dnevni uzorci frakcije lebdećih čestica $PM_{2.5}$ na 5 lokacija u gradu Zagrebu. Zbog svojih malih dimenzija ove čestice su dodatno opasne po zdravlje jer prodiru u torakalnu regiju dišnog sustava.

U svrhu predikcije onečišćenja lebdećim česticama provode se istraživanja ovisnosti koncentracije lebdećih čestica o meteorološkim parametrima kao i o vremenskim promjenama na sinoptičkoj skali (tipovi vremena).

Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka (Uredba, NN 101, 1996) ne propisuje ni preporučene niti granične vrijednosti koncentracija

za PM_{10} , odnosno $PM_{2.5}$. Smjernice kakvoće zraka za Europu (WHO, 2000) ne propisuju granične vrijednosti koncentracija s obzirom na činjenicu, da su do sada dostupne informacije o kratkotrajnoj i dugotrajnoj izloženosti nedovoljne za ocjenu granične vrijednosti ispod koje se ne očekuju negativni zdravstveni učinci. Iz navedenog razloga navode se samo procjene zdravstvenih rizika. Prema prijedlogu iz 1997. godine, 24-satna vrijednost koncentracije PM_{10} ne smije prekoračiti vrijednost od $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ više od 35 dana u godini do 2005. godine, a više od 7 dana u godini do 2010. godine (Commission proposes, 1997). U SAD-u granična vrijednost PM_{10} zamijenjena je graničnom 24-satnom vrijednošću koncentracije $PM_{2.5}$ i iznosi $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Tyson R, 1997). U Republici Hrvatskoj koriste se u pravilu sljedeći parametri određeni za mjerno razdoblje od godine dana: srednja vrijednost koncentracija, medijan, 95. i 98. percentil, te maksimalna izmjerena vrijednost srednjih dnevnih vrijednosti koncentracija. U tijeku je izrada nove uredbe o graničnim vrijednostima imisija.

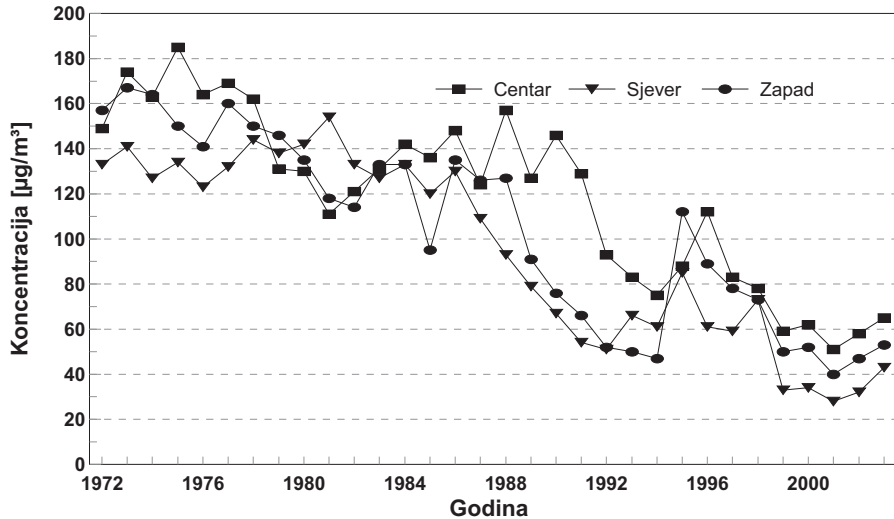
PREGLED ISTRAŽIVANJA NA PODRUČJU GRADA ZAGREBA

1. Dim i ukupne lebdeće čestice

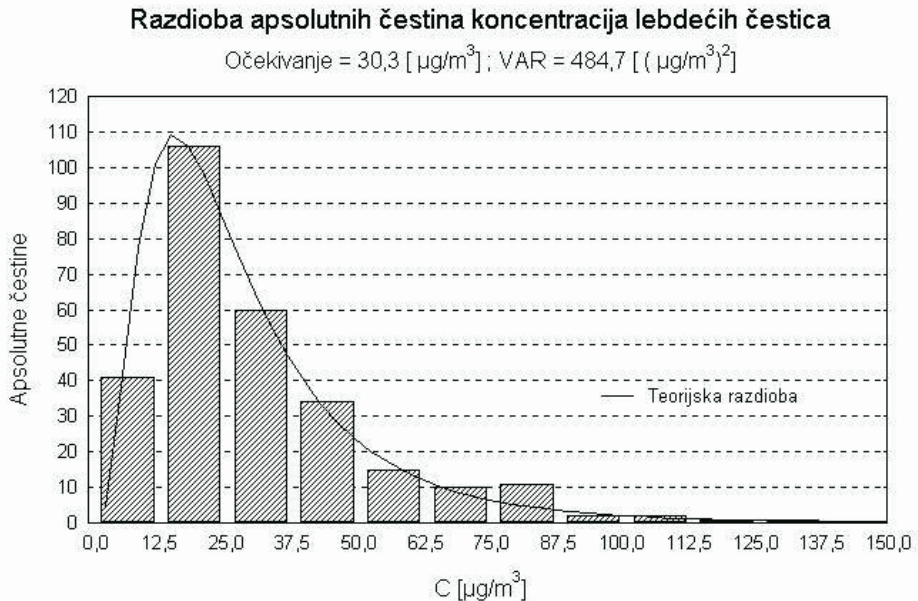
Kontinuirana sakupljanja uzoraka dima na području grada Zagreba započela su 1965. godine na dvije lokacije, a 1978. godine proširena su na 5 različitih lokacija i provode se još i danas. Analiza godišnjih srednjih vrijednosti ukazuje na trend smanjenja onečišćenja dimom.

Ukupne lebdeće čestice kontinuirano se sakupljaju i analizira njihov sastav od 1972. godine. Sakupljanja uzoraka započela su na tri različite lokacije, rezidencijalnom dijelu s niskom gustoćom prometa i bez industrije (lokacija IMI-a), centru grada s izraženom gustoćom prometa (Đorđićeva ulica) i zapadnom dijelu grada s prehrambenom, tekstilnom i kemijskom industrijom (Črnomerec). Na slici 1 prikazan je trend srednjih vrijednosti godišnjih koncentracija ULČ na 3 mjerna mjesta u Zagrebu. Trend je izrazito negativan i ukazuje na smanjenje koncentracija. Jedan od temeljnih razloga takvog trenda leži u plinifikaciji grada Zagreba i napuštanju krutih goriva kao osnovnog energenta u toplanama i kućnim ložištima. Od 1998. godine sakupljaju se ukupne lebdeće čestice na 6 lokacija u gradu Zagrebu. Apsolutne čestine dnevnih koncentracija lebdećih čestica razdjeljuju se po logaritamsko-normalnoj razdiobi i određene su svojom očekivanom vrijednošću i varijancom kao što je prikazano slikom 2.

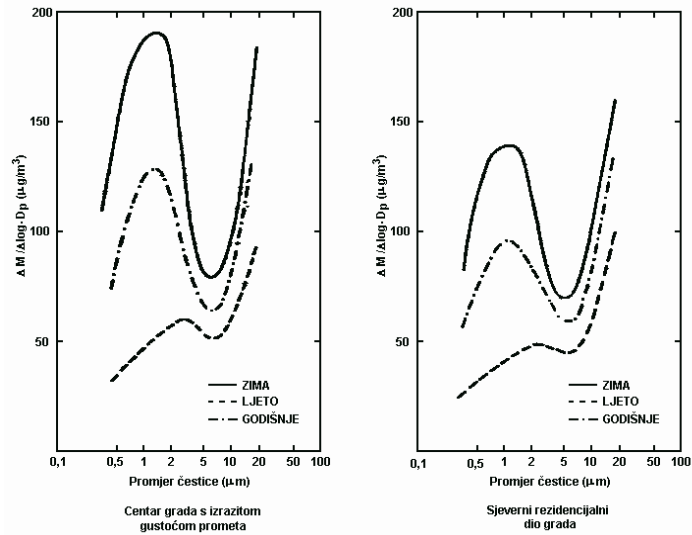
Istraživanje sezonskih i prostornih razlika masenih koncentracija i razdiobi veličina čestica (Šega, 1984) pokazalo je da su ljeti razine masenih koncentracije slične u cijelom gradu. Razdioba veličina čestica za promatrano razdoblje na području grada Zagreba je izrazito bimodalna s pomakom prema sitnijim česticama u zimskom razdoblju (slika 3). Zimi su primijećene više koncentracije u centru grada, koji je i osnovni lokalni izvor onečišćenja za ostali dio grada, pogotovo južni, zbog dominantnog strujanja iz sjeveroistočnog smjera.



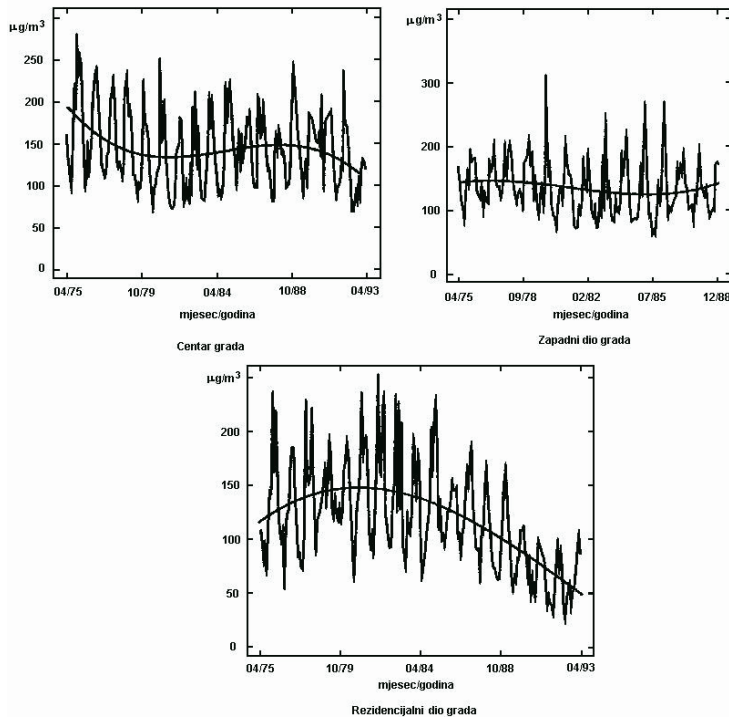
Slika 1. Trend godišnjih srednjih vrijednosti koncentracija ukupnih lebdećih čestica na tri mjerna mjesta na području grada Zagreba, centar grada (Đorđićeva ulica), zapadni dio (Ulica Baruna Filipovića) i rezidencijalni sjeverni dio grada (Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada-IMI)



Slika 2. Razdioba apsolutnih čestina dnevnih koncentracija lebdećih čestica



Slika 3. Razdioba veličina čestica u zimskom i ljetnom razdoblju za dvije lokacije u gradu Zagrebu



Slika 4. Vremenski trendovi ukupnih lebdećih čestica za tri lokacije u gradu Zagrebu

Prekomjerno onečišćenje lebdećim česticama uzrokuje negativne zdravstvene učinke, povišenu incidenciju astme, kronične opstruktivne bolesti pluća, te povišenje mortaliteta. Matematičkim modelom (Šega, 1997 ; Šega, 2001) dobivena je procjena da se onečišćenje ukupnim lebdećim česticama može povezati sa nekoliko stotina smrtnih slučajeva godišnje na području grada Zagreba. Model ukazuje na dominantan negativan utjecaj respirabilne frakcije lebdećih čestica na zdravlje stanovništva.

Respirabilna frakcija lebdećih čestica, koja dublje prodire u dišni sustav, bolji je pokazatelj utjecaja onečišćenja česticama na ljudsko zdravlje i često se koristi za procjenu osobne izloženosti. Pošto ljudska aktivnost nije ograničena na otvoreni prostor, upitan je utjecaj vanjskog onečišćenja na osobnu izloženost. Omjer osobne izloženosti i razina vanjskog onečišćenja respirabilnim česticama pokazuje negativan trend povećanjem vanjskog onečišćenja, tj. varijacije u vanjskom onečišćenju ne uzrokuju značajne varijacije u osobnoj izloženosti respirabilnim česticama. (Šega, 1999 ; Šega, 1982 ; Fugaš, 1982).

U svrhu bolje procjene osobne izloženosti neophodno je praćenje onečišćenja u zatvorenom prostoru (indoor). Iako postoji slaba povezanost onečišćenja ukupnim i respirabilnim česticama između unutrašnje i vanjske atmosfere, postoji povezanost u česticama dima koje ulaze u respirabilnu frakciju i kod vanjske i kod unutarnje atmosfere i to kako u zimskom tako i u ljetnom razdoblju (Šega, 1986).

2. Frakcije lebdećih čestica PM_{10} i $PM_{2,5}$

Radi bolje povezanosti s negativnim zdravstvenim učincima, sakupljanje frakcija lebdećih čestica aerodinamičkog promjera manjeg od $10 \mu m$ (PM_{10}) i manjeg od $2,5 \mu m$ ($PM_{2,5}$) kao i određivanje njihovog sastava u gradu Zagrebu kontinuirano se provodi od 1999. godine. U svrhu ekonomičnosti i uspostave više mjernih mjesta za praćenje onečišćenja frakcijama PM_{10} i $PM_{2,5}$, na Institutu za medicinska istraživanja i medicinu rada pristupilo se konstrukciji sakupljača vlastite izrade (Šega, 1999).

Tijekom usporedbe uređaja vlastite izrade za sakupljanje uzoraka frakcija lebdećih čestica PM_{10} i $PM_{2,5}$ kao referentni uređaj koristio se uređaj *Sven Leckel LVS* koji zadovoljava normu EN 12341. Paralelno se sakupljaju dnevni uzorci frakcija lebdećih čestica na oba uređaja od sredine 1999. godine do danas. Usporedba uređaja vlastite izrade s referentnim uređajem koji ispunjava europsku normu EN12341 pokazala je da uređaj vlastite izrade ne ispunjava sve propisane zahtjeve (Bešlić, 2001). Ipak, zbog relativno malog odstupanja statističkih parametara (tablica 1) za ocjenu kakvoće zraka i niske cijene izrade, može poslužiti kao uređaj za praćenje trenda onečišćenja i ocjenu kakvoće zraka s obzirom na onečišćenje lebdećim česticama. Početkom 2005. godine poboljšani su uvjeti za gravimetrijsko određivanje masene koncentracije (nova mikrovaga Mettler MX5, vaganje filtra bez aluminijske folije te klimatizirana vagonica). Također, na oba uređaja uzorci čestica se sakupljaju na istovrsnim kvarcnim filtrima Whatman QM/A. Nakon učinjenih poboljšanja uređaj vlastite izrade u razdoblju prvih 6 mjeseci 2005. godine zadovoljava propisane zahtjeve.

Tablica 1. Usporedba parametara za procjenu kakvoće zraka [$\mu\text{g}/\text{m}^3$], gdje je N broj uzoraka po uređaju, C_{vl} i C_{ref} su koncentracije uzoraka čestica sakupljenih uređajem vlastite izrade i referentnim uređajem, AVG i MAX su srednja i maksimalna vrijednost koncentracija, C_{50} i C_{98} su medijan i 98. percentil, a $\Delta C = (C_{vl} - C_{ref})$.

N=823	Cvl.		Cref.		$\Delta C/C_{ref}$ [%]	
	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}
AVG	40,24	33,73	39,44	29,75	2,0	13,4
C ₅₀	35,52	28,91	32,53	23,08	9,2	25,3
C ₉₈	99,88	89,30	110,60	75,72	-9,7	6,7
MAX	221,82	208,98	224,46	200,30	-1,2	4,3

Iz uzoraka ukupnih lebdećih čestica kao i iz uzoraka frakcija PM₁₀ i PM_{2,5} određuju se razine koncentracija kiselih komponenti, teških metala i policikličkih aromatskih ugljikovodika te njihova prostorno-sezonska razdioba. (Šega, 2000 ; Čačković, 2001 ; Hršak, 2000 ; Šišović, 2001)

Također, rezultati ukupne beta aktivnosti zraka pokazuju dobro slaganje s koncentracijama lebdećih čestica, najbolje s frakcijom lebdećih čestica PM_{2,5} (Marović, 2001).

3. Ovisnost koncentracija lebdećih čestica o meteorološkim elementima.

Stanje atmosfere i vremenske prilike višestruko utječu na transport i zadržavanje onečišćenja na nekom području. Također, orografija terena (blizina planina ili rijeka), blizina industrijske zone, preferirani smjer vjetra i količine oborine na nekom području utječu na razine onečišćenja. Sa stanovišta lebdećih čestica značajni mehanizmi ponora lebdećih čestica su snažna strujanja i oborina. Poznavanje vremenske situacije omogućuje predikciju onečišćenja i zaštitu rizične skupine stanovništva (djeca, starije i bolesne osobe).

Jednodnevna stanja atmosfere često se ponavljaju s manjim variranjem osnovnih meteoroloških parametara kao što su: srednja i dnevna naoblaka, srednja dnevna temperatura i njen dnevni hod, tlak i relativna vlažnost zraka. Tipovi vremena kao obilježja jednog dana određeni su na osnovi prizemne razdiobe tlaka zraka u jednom od sinoptičkih termina (0, 6 ili 12 sati UTC¹) uz eventualno korištenje najbliže visinske situacije na karti 850 hPa. Radi jednostavnije obrade tipovi vremena sa sličnim vremenskim prilikama grupiraju se u grupe (režime) tipova vremena. Za područje sjeverozapadne Hrvatske karakteristična je podjela na šest režima: radijacijski, oborinski, sjeverozapadni, jugoistočni, vjetrovni i g-režim (Bešlić, 2003). Osnovne karakteristike pojedinog režima prikazane su tablicom 2.

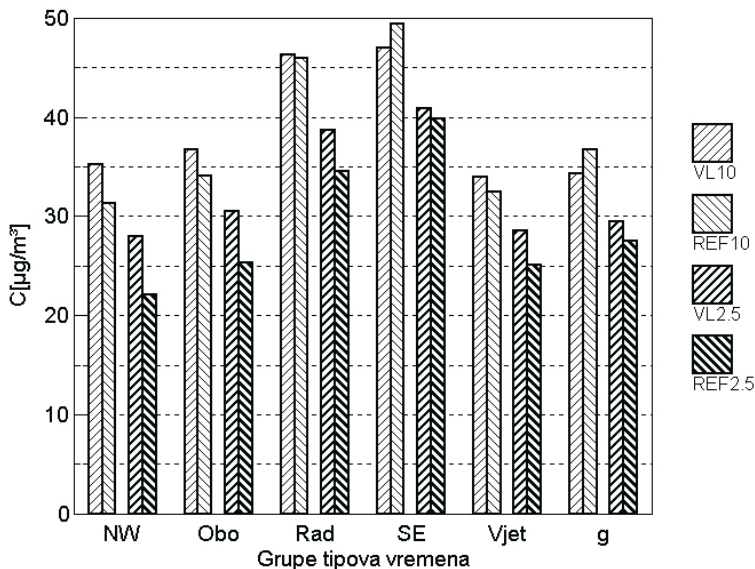
Na osnovu takve podjele pokazano je da koncentracije lebdećih čestica u Zagrebu značajno ovise o tipu vremena. Istraživanja su pokazala da se više vrijednosti koncentracija lebdećih čestica mogu očekivati pri stabilnim vremenskim situacijama visokoga tlaka, inverzijskim situacijama, kao i pri strujanjima s jugoistoka

¹ UTC – Universal Time Coordinated

Tablica 2. Osnovne karakteristike grupa tipova vremena za sjeverozapadni dio Hrvatske

Grupa (režim)	Opis
Radijacijski režim (Rad)	Periodična slaba strujanja promjenjiva smjera. Maksimalan utjecaj lokalnih čimbenika.
g – režim (g)	Prijelazno stanje visokog tlaka
Oborinski režim (Obo)	Advekcija toplog i vlažnog zraka uz pretežno ciklonalnu zakrivljenost. Izraženi procesi dizanja zraka i stvaranja naoblake.
Advekcija iz SE Europe (SE)	Hladna advekcija u zimskom periodu godine. Inverzione prilike duljeg trajanja
Advekcija iz NW Europe (NW)	Hladna advekcija u toplom periodu godine, koja pogoduje stvaranju konvektivne naoblake i oborina
Vjetrovni režim (Vjet)	Advekcija hladnog zraka velikih brzina. Vrlo veliko horizontalno i vertikalno miješanje zraka

(položaj industrijske zone). Niže vrijednosti koncentracija lebdećih čestica mogu se očekivati pri izraženom horizontalnom i vertikalnom miješanju zraka, te pri procesima dizanja zraka, stvaranju naoblake i oborine (slika 5).



Slika 5. Usporedba srednjih vrijednosti koncentracija frakcija lebdećih čestica PM₁₀ i PM_{2.5} dobivenih referentnim (REF.) i uređajem vlastite izrade (VL.) po grupama tipova vremena tijekom razdoblja od 1.8. 1999. do 31.7. 2002. godine na lokaciji IMI-Zagreb.

4. SILAQ (Sofia Initiative on Local Air Quality) program

U okviru međunarodnog SILAQ programa prvi put u Zagrebu provedena su istovremena sakupljanja frakcija PM_{10} i $PM_{2,5}$ na četiri lokacije u gradu i to u ljetnom i zimskom razdoblju godine. Rezultati istraživanja prikazani su tablicom 3. Utjecaj lokalnih izvora onečišćenja na koncentracije lebdećih čestica je značajan. Istraživanje je pokazalo da se veće vrijednosti koncentracija očekuju na područjima izraženije ljudske aktivnosti (gustoća prometa, blizina tehnoloških ili industrijskih pogona). Na osnovi tih rezultata, od 1. 1. 2005. godine postavljene su dodatne mjerne postaje za sakupljanje dnevnih uzoraka frakcije lebdećih čestica $PM_{2,5}$ na 4 različite lokacije u gradu Zagrebu. Mjerenja razina koncentracija na četiri lokacije u gradu Zagrebu potvrđuju pretpostavku viših razina koncentracija u hladnom razdoblju godine. Uzrok viših koncentracija je u povećanoj emisiji onečišćenja uslijed aktivnosti kućnih ložišta.

Sakupljanjem uzoraka frakcije lebdećih čestica PM_{10} na velikim zagrebačkim križanjima u okviru SILAQ programa potvrđeno je značajnije onečišćenje aromatskim ugljikovodicima i teškim metalima, posebno u poslijepodnevnim satima za vrijeme povećane gustoće prometa i uslijed akumulacije onečišćenja tijekom dana (Šega, 2003). Istraživanje je pokazalo na više razine koncentracija tijekom radnih dana u usporedbi s vikendom. Važno je napomenuti da su uzorci na križanjima sakupljeni kumulativno. Jedan uzorak za sve radne dane tokom prijedneva a jedan tokom poslijepodneva za sve radne dane. Na isti način uzorci su sakupljeni tokom vikenda. Razine koncentracija PM_{10} na raskrižjima tijekom radnih dana i vikendom u usporedbi s mjernom postajom u sjevernom dijelu grada prikazani su tablicom 4.

Tablica 3. Vrijednosti koncentracija lebdećih čestica na četiri lokacije u gradu Zagrebu u toplom (11.6.2002. – 16.7.2002.) i hladnom (25.11.2002.– 25.1.2003.) razdoblju godine. N je broj uzoraka po mjernoj stanici za dano razdoblje godine, Avg , Min , Max i Std su redom srednja, minimalna i maksimalna vrijednost koncentracija i standardna devijacija u $[\mu g/m^3]$, a C_{25} , C_{50} , i C_{75} su redom 25-ti, 50-ti i 75-ti percentil koncentracija u $[\mu g/m^3]$.

PM ₁₀	IMI		Đorđićeva		Črnomerec		Pešćenica	
	Ljeto	Zima	Ljeto	Zima	Ljeto	Zima	Ljeto	Zima
N	36	49	24	36	24	30	19	25
Avg	33,4	55,9	41,8	75,0	42,1	60,0	38,7	96,5
Std	10,3	28,7	10,5	42,1	12,5	30,4	12,1	65
Min	13,4	5,7	23,8	24,0	15,5	9,7	14,7	25,6
Max	57,5	113,9	69,4	201,6	65,1	139,0	62,7	298,0
C ₂₅	27,5	37,3	33,9	45,4	35,3	39,6	34,5	62,2
C ₅₀	32,6	47,6	41,1	57,6	44,0	54,1	38,5	86,5
C ₇₅	39,3	79,9	49,4	99,4	54,4	85,2	43,2	101,8

PM _{2,5}	Ljeto	Zima	Ljeto	Zima	Ljeto	Zima	Ljeto	Zima
N	36	47	20	36	24	30	22	25
Avg	24,8	49,3	27,7	52,9	29,9	55,0	23,8	83,2
Std	10,5	27,0	9,9	31,3	10,0	28,4	12,4	60,5
Min	6,3	8,4	10,2	10,7	11,6	7,3	7,7	19,2
Max	55,1	101,4	46,7	165,2	53,1	138,5	62,4	266,5
C ₂₅	17,6	27,7	19,1	31,8	23,9	35,4	16,8	47,9
C ₅₀	25,3	40,2	25,7	43,7	30,4	51,1	22,5	76,5
C ₇₅	30,3	65,9	35,8	66,3	35,0	77,4	25,8	82,6

Tablica 4. Koncentracije PM₁₀ na velikim zagrebačkim križanjima (radnim danima - RD i vikendima - V) i u sjevernom dijelu grada tijekom dva jesenska tjedna 2002. godine. *N* je broj uzoraka po mjerneoj stanici za dano razdoblje godine, *Avg*, *Min*, *Max* i *Std* su redom srednja, minimalna i maksimalna vrijednost koncentracija i standardna devijacija u [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]

	PM ₁₀	PM ₁₀ – križanja RD		PM ₁₀ – križanja V	
	Sjever	6 -13 h	14 – 21 h	6 -13 h	14 – 21 h
N	14	28	26	14	14
AVG	33,3	67,59	78,16	49,28	64,60
STD	10,73	26,75	42,77	33,50	50,66
MIN	20,84	10,48	10,00	4,05	3,57
MAX	61,12	116,19	217,62	86,84	137,60

SMJERNICE

Svjetska iskustva pokazuju trend smanjenja onečišćenja dimom i ukupnim lebdećim česticama u urbanim područjima. Premještanje teške industrije na rubne dijelove grada, agregati osobnih automobila sa smanjenom emisijom lebdećih čestica (dizel) kao i kvalitetnija goriva, prelazak kućnih ložišta i toplana s ugljena i mazuta na plin najvažniji su uzroci takvog trenda. Posljedično, istraživanja vezana za lebdeće čestice i dim prebacuju se na sakupljanje i istraživanje utjecaja na ljudsko zdravlje frakcija lebdećih čestica PM₁₀ i PM_{2,5}. Sastojci lebdećih čestica opasnih po ljudsko zdravlje nalaze se pretežno u frakciji PM_{2,5} što su pokazala i istraživanja na području grada Zagreba. S obzirom na činjenicu da sitne čestice prodiru dublje u respiratorni sustav njihova veza sa negativnim zdravstvenim učincima je značajna i u tom smislu potrebno je na području grada Zagreba uspostaviti mrežu mjernih postaja za sakupljanje frakcija lebdećih čestica PM₁₀ i PM_{2,5}. Pri uspostavi mreže treba voditi računa o zastupljenosti svih dijelova grada, rezidencijalnih, stambenih, industrijskih kao i dijelova sa povećanom gustoćom prometa. Zbog industrijske zone na jugoistoku i specifičnog položaja Zagreba s

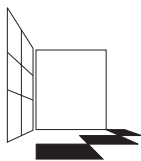
Medvednicom na sjeveru i Savom na jugu neophodno je i praćenje meteoroloških parametara. Preferirani smjer strujanja, količina oborine, broj dana sa stabilnim inverzijskim prilikama itd. su parametri koji utječu na razine onečišćenja. Njihovo poznavanje omogućuje predikciju onečišćenja lebdećim česticama i zaštitu rizične skupine stanovništva.

Naglo povećanje gustoće prometa u zadnjih deset godina upućuje na nužnost ciljanih istraživanja onečišćenja na velikim križanjima u gradu Zagrebu i procjene osobne izloženosti tokom boravaka u dijelovima grada sa velikom gustoćom prometa.

LITERATURA

- Bešlić, I. Šega, K. Bencetić Klaić, Z.: The Influence of Weather Types on Suspended Particle Concentrations, Proceedings of the 14th International Conference on Air Quality – Assessment and Policy at local, regional and global Scales, Dubrovnik, Croatia, 2003. 201-206.
- Bešlić, I. Šega, K.: Pouzdanost uređaja za sakupljanje uzoraka PM₁₀ vlastite izrade - usporedba s europskim standardom EN 12341, Zaštita zraka ž01, Valić, Fedor; Šega, Krešimir (ur.). Zagreb, Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka, 2001. 329-334.
- Commission proposes new air quality limit values. CEC IP/97/853 Brussels, 8 October 1997.
- Čačković, M. Šega, K. Vadić, V. et al : Seasonal Distributions of Acid Components in PM_{2.5} Fraction of Airborne Particles in Zagreb Air, Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 67 (2001), 5; 704-711.
- Čačković, M. Vadić, V. Šega, K.: Sulphates, nitrates and chlorides in particle fractions of different size, Arhiv za higijenu rada i toksikologiju. 51 (2000.), 2; 193-198.
- Fugaš, M., Šega, K. and Šišović, A.: Study of personal exposure to airborne respirable particles and carbon monoxide, Environmental Monitoring and Assessment 2 (1982) 157-170.
- Hršak, J. Šega, K. Balagović, I.: Lead, manganese and cadmium content i PM₁₀ and PM_{2.5} particle fractions-a pilot study, Arhiv za higijenu rada i toksikologiju. 51 (2000.), 2; 243-247.
- Marović, G. Senčar, J. Šega, K.: Lebdeće čestice-doprinos ukupnoj beta aktivnosti zraka i brzini ekspanzijske doze, Zaštita zraka ž01, Valić, Fedor; Šega, Krešimir (ur.). Zagreb : Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka, 2001. 291-296.
- Šega, K. and Fugaš, M.: Personal Exposure Versus Monitoring Station Data for Respirable Particles, Environ. Int. 8 (1982) 259-263.
- Šega, K. and Fugaš, M.: Seasonal and Spatial Differences in Mass Concentration Levels and Particle Size Distribution of Aerosols over an Urban Area, Atmos. Environ. 18 (1984) 2433-2437.
- Šega, K. and Hršak, J: Total suspended particulate matter concentrations in Zagreb during 1975-1993 period, Arh. hig. rada toksikol 46 (1995) 217-224.

- Šega, K. Bešlić, I. Šimić, D.: Procjena i modeliranje zdravstvenih učinaka onečišćenja zraka u gradu Zagrebu, Zaštita zraka ž01, Valić, Fedor; Šega, Krešimir (ur.). Zagreb, Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka, 2001. 35-41.
- Šega, K. Bešlić, I. Šišović, A.: Pilot istraživanje onečišćenja zraka na križanjima, Utjecaj cestovnog prometa na zdravlje, Knjiga radova sa simpozija, Hrvatski lječnički zbor, Zagreb, 2003. 9-10.
- Šega, K. Hršak, J. Čačković, M. et al: PM₁₀ and PM_{2,5} aerosol fractions in Zagreb air, J. Aerosol Sci. 31 Suppl. 1 (2000) 528-529.
- Šega, K. Šišović, A.: Respirable particle exposure distributions in Zagreb households, Indoor Air 99, Gary Raw, Claire Aizelewood, Peter Waren (ur.), London Construction Research Communications Ltd., 1999, 525-528.
- Šega, K., Fugaš, M., Kalinić, N. et al., : Indoor-outdoor Relationships for Respirable Particles, Total Suspended Particulate Matter and Smoke Concentrations in Modern Office Buildings, Environ. Int. 12 (1986) 71-74.
- Šega, K., Razvoj i prva ispitivanja uređaja za sakupljanje PM₁₀ i PM_{2,5}, Zaštita zraka 99, Valić, Fedor; Šega, Krešimir (ur.). Zagreb, Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka, 1999. 263-268.
- Šega, K: Total suspended particulate matter as an indicator of excess mortality in Zagreb population, Environmental Research Forum 7-8 (1997) 477-482.
- Šišović, A. Vadić, V. Škrbec, A.: Usporedba masenih koncentracija PAU mjerenih istovremeno u gradskom i seoskom području, Zaštita zraka ž01, Valić, Fedor; Šega, Krešimir (ur.). Zagreb : Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka, 2001. 233-240.
- Tyson R: Next step for EPAŽS new air quality regs: Monitoring Environmental Science & Technology 1997; 31:404A-505A.
- Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka. Narodne novine 1996;101:4198-4200
- WHO regional publications, Air Quality Guidelines for Europe. European series 2000;91.



ČETVRTI HRVATSKI
ZNAJSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '05

Zadar, 12-16. rujna 2005.



Vadić, V.¹

CRNI DIM – POVIJESNI PREGLED MJERENJA U ZAGREBU

Sažetak: Crni dim je uz sumporov dioksid, kao produkt sagorijevanja goriva, prisutan u zraku svakog naselja, pa se ubraja u opća onečišćenja zraka naseljenih mjesta. Uobičajeno se crnim dimom nazivaju fine krute i/ili tekuće čestice, reda veličine od nekoliko mikrona, nastale nepotpunim sagorijevanjem, koje se sakupljaju iz malih volumena zraka. Količina uzorka je tako mala da se ne može odrediti gravimetrijski nego optički i zato je neobično važno da se ne poistovjećuje masena koncentracija dima s masenom koncentracijom lebdećih čestica.

U radu je prikazana značajnost i nedostaci mjerenja dima na nekom području. Također je prikazan povijesni pregled mjerenja crnog dima u Zagrebu, trendovi izmjerenih koncentracija tijekom godina mjerenja, te kategorizacija dijelova grada u kojima se mjerenja provode prema stupnju onečišćenosti zraka na osnovu Zakona o zaštiti zraka i Uredbe o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka.

Ključne riječi: kakvoća zraka, kategorizacija područja, crne čestice, opća onečišćenja

THE HISTORY OF MONITORING BLACK SMOKE IN ZAGREB

Abstract: Black smoke and sulphur dioxide are present in urban areas as general air pollutants. Black smoke is a dark particulate matter which is sufficiently small in particle size to be effectively suspended in the air and which is largely a product of fuel combustion. Samples of black smoke are collected from small volumes of air and measured photometrically. Total suspended particulate matter are collected from about 200 m³ of air and determined gravimetrically. The relation between black smoke and total suspended particulate matter can not be compared.

This paper describes the importance and the shortcomings of black smoke monitoring in the air. It also gives a historical overview of black smoke monitoring in Zagreb area, its trends over the years of measuring and the categorisation of the monitored parts of Zagreb, according to the Law on Air Quality Protection in Croatia and the Ordinance on Recommended and Limit Air Quality Values.

¹ V. Vadić, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska c. 2, Zagreb, HRVATSKA

UVOD

Crni dim su crne, vrlo sitne čestice, najčešće od 1 do 2 μm , ali i manje, koje se dugo, odnosno više sati zadržavaju u zraku. Zbog svog sastava koji čine smolaste tvari, fini pepel, metalni oksidi i drugo, crni dim je štetan po zdravlje ljudi. Visoke koncentracije crnog dima ukazuju na nepotpuno, neekonomično sagorijevanje fosilnih goriva, te su i s ekonomskog gledišta vrlo nepovoljne. Crni dim se ubraja u opća onečišćenja zraka naseljenih mjesta (Measurement of air Pollution, 1957; OECD, 1964; Šega, 2004).

Uobičajeno je da se dimom nazivaju fine, krute i/ili tekuće čestice reda veličine od nekoliko mikrona, nastale nepotpunim sagorijevanjem koje se sakupljaju iz malih volumena zraka. Količina uzorka je tako mala da se ne može odrediti gravimetrijski nego optički, te je zato neobično važno da se ne poistovjećuje masena koncentracija dima s masenom koncentracijom ukupnih lebdećih čestica.

Metode koje su u literaturi poznate za određivanje koncentracije dima svode se na fotometrijsko mjerenje transmitirane ili reflektirane svjetlosti mrlje pojedinih uzoraka dima. Da bi se koncentraciju dima moglo izraziti kao masenu koncentraciju, mora se napraviti baždarenje kako bi se dobio odnos između koncentracije izražene u masenim i fotometrijskim jedinicama. U literaturi je navedeno nekoliko načina za dobivanje ovakvih baždarnih krivulja, međutim, kod svih tih modifikacija postoji princip da se na istom mjestu, i u isto vrijeme, uzimaju paralelni uzorci za gravimetrijsko i fotometrijsko mjerenje.

Da bi se mogli uspoređivati rezultati masene koncentracije dima u različitim zemljama u svijetu, radna grupa za metode mjerenja onečišćenja atmosfere i mjerne tehnike, Organizacije za ekonomsku suradnju i razvoj (OECD), preporučila je metodu mjerenja refleksije uzoraka dima na filter papiru pomoću EEL reflektometra i preračunavanje u masenu koncentraciju, služeći se internacionalnom baždarnom krivuljom dobivenom na osnovi baždarnih krivulja eksperimentalno određenih u Velikoj Britaniji, Francuskoj i Nizozemskoj. Rezultati dobiveni na taj način ne predstavljaju stvarnu koncentraciju dima u atmosferi iz koje je sakupljen uzorak, već koncentraciju standardnog oblaka dima koji bi na filter papiru proizveo isto zacrnjenje kao i mjereni uzorak. Prema tome, rezultati koji se dobivaju pomoću internacionalne baždarne krivulje, iako su izraženi u masenim jedinicama, predstavljaju samo jedan relativni indeks (Smjernica SDCVJ 202, 1987).

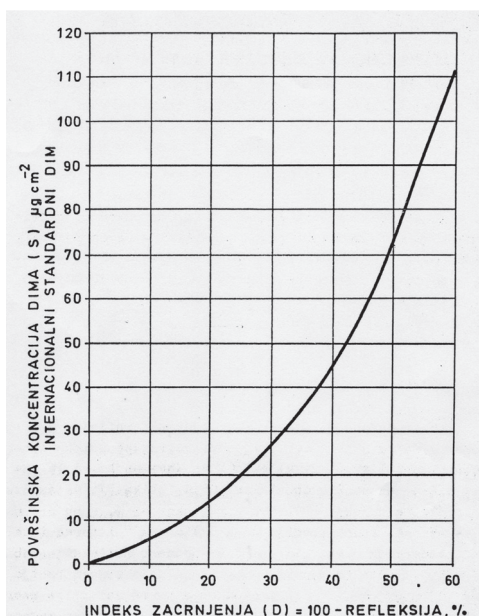
UZORAK I METODA

Princip metode je fotometrijsko mjerenje redukcije reflektirane svjetlosti od filter papira zbog istaloženog uzorka dima i preračunavanje rezultata u masenu koncentraciju služeći se internacionalnom baždarnom krivuljom.

Uzorci dima sakupljeni su na Whatman No. 1 filter papiru standardnim britanskim postupkom (BS 1747, 1969) koji je prihvaćen i kao internacionalni standard (ISO-4219, 1979). Internacionalna baždarna krivulja OECD za internacionalni standardni dim odnosi se na veličinu mrlje sakupljenog dima promjera 25 mm, te su uzorci sakupljeni pomoću držača s tom veličinom mrlje.

Aparatura za sakupljanje uzoraka dima sastoji se od ulaza zraka, plastičnih cijevi za povezivanje držača i filtera papira za sakupljanje dima, te plinskog sata i sisaljke. Plinski sat može biti na kraju sistema, ako se provjeravanjem utvrdi da je pumpa nepropusna. Nepropusnost sastavljene aparature treba provjeriti kontrolirajući volumen zraka na početku i na kraju sistema. Ako se između držača filtra i plinskog sata stavi ispiralica s prikladnom apsorpcijskom tekućinom, uređaj se može koristiti za istovremeno sakupljanje SO_2 ili drugih plinovitih onečišćenja zraka.

Analiza sakupljenih uzoraka dima provodi se pomoću EEL reflektometra koji se postavi prema uputi proizvođača i podesi na očitavanje 100 pomoću čistog filtera papira. Ukloni se čisti papir i stavi papir s uzorkom, te zabilježi očitavanje koje se obavlja na tri različita mjesta na mrlji, pa se odredi srednja vrijednost. Da bi se dobili točni rezultati, očitavanje na reflektometru treba biti između 50 i 80 što odgovara indeksu zacrnjenja 50 do 20, pa je poželjno da se dobije očitavanje unutar ovog raspona. Ako je zacrnjenje veće, potrebno je primijeniti držače filtera promjera od 50 do 100 mm. Preračunavanje izmjenjenih vrijednosti refleksije mrlje promjera 25 mm u masene vrijednosti obavlja se pomoću internacionalne baždarne krivulje OECD za Whatman No. 1 filter papir (slika 1). Na apscisi je indeks zacrnjenja $D = 100 - \text{refleksija, \%}$, a na ordinati površinska koncentracija dima $S \mu\text{g cm}^{-2}$ internacionalnog standardnog dima.



Slika 1. O.E.C.D. Internacionalna standardna krivulja (EEL reflektometar, Whatman br. 1 filter papir, promjer mrlje 22,5 mm)

Izmjerena vrijednost refleksije odbije se od 100, očitava se odgovarajuća površinska koncentracija dima S u $\mu\text{g cm}^{-2}$, te se množenjem s površinom mrlje uzorka i

dijeljenjem s prosisanim volumenom zraka izračuna masena koncentracija dima u $\mu\text{g m}^{-3}$ prema formuli:

$$C = \frac{SA}{V} \mu\text{g m}^{-3}$$

gdje je:

C= masena koncentracija dima u $\mu\text{g m}^{-3}$

S= površinska koncentracija dima u $\mu\text{g cm}^{-2}$

A= površina mrlje u cm^2

V= prosisani volumen zraka u m^3

Zastupnički dom Sabora Republike Hrvatske prihvatio je u lipnju 1995. godine Zakon o zaštiti zraka (Zakon, 1995), a Uredbu o preporučenim i граниčnim vrijednostima kakvoće zraka (Uredba, 1996) u studenom 1996. godine i ti propisi koriste se za ocjenu kakvoće zraka u Republici Hrvatskoj.

Na temelju usporedbe rezultata mjerenja tijekom najmanje godinu dana s PV i GV prema Čl. 21 Zakona o zaštiti zraka, područja se po stupnju onečišćenosti zraka mogu svrstati u tri kategorije:

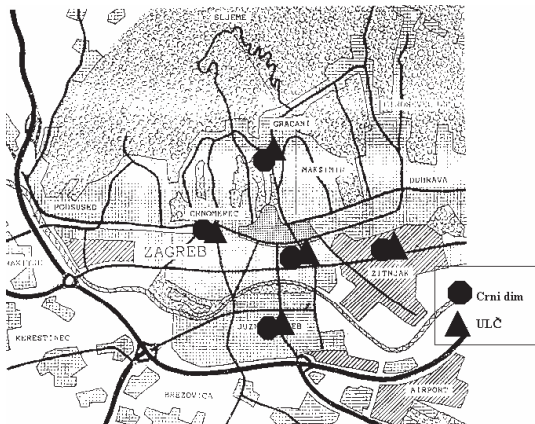
I kategorija - čisti ili neznatno onečišćeni zrak (nisu prekoračene PV)

II kategorija - umjereno onečišćeni zrak (prekoračene su PV, ali nisu prekoračene GV)

III kategorija - prekomjerno onečišćeni zrak (prekoračene su GV).

Novi Zakon o zaštiti zraka (Zakon, 2004) donesen je 2004. godine, no on se za kategorizaciju područja ne može koristiti, sve dok se ne usklade podzakonski propisi, odnosno Uredba o preporučenim i граниčnim vrijednostima kakvoće zraka.

Na slici 2 prikazan je položaj mjernih postaja za praćenje crnog dima i ukupnih lebdećih čestica u Zagrebu. Na slici 3 prikazani su gradovi i naselja u kojima se u okviru županijskih mjernih mreža prate koncentracije crnog dima i ukupnih lebdećih čestica.



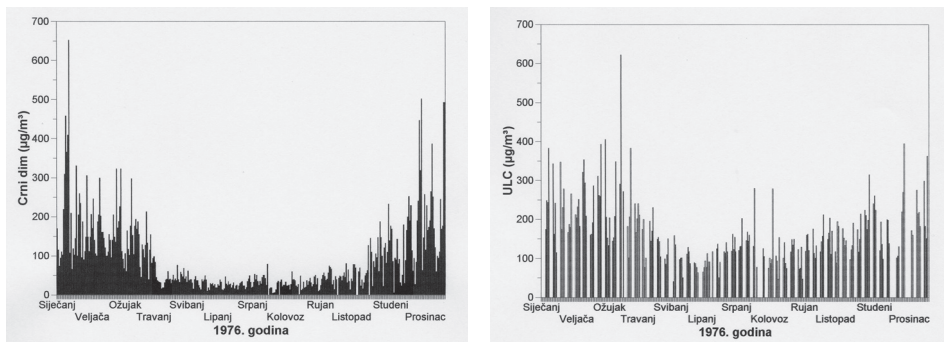
Slika 2. Položaj mjernih postaja za praćenje crnog dima i ukupnih lebdećih čestica u Zagrebu



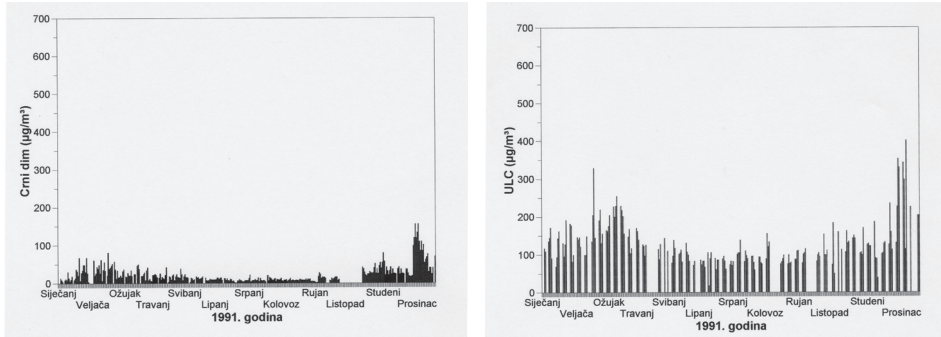
Slika 3. Mjerne postaje za praćenje crnog dima i ukupnih lebdećih čestica u Republici Hrvatskoj u okviru županijskih mjernih mreža

REZULTATI I RASPRAVA

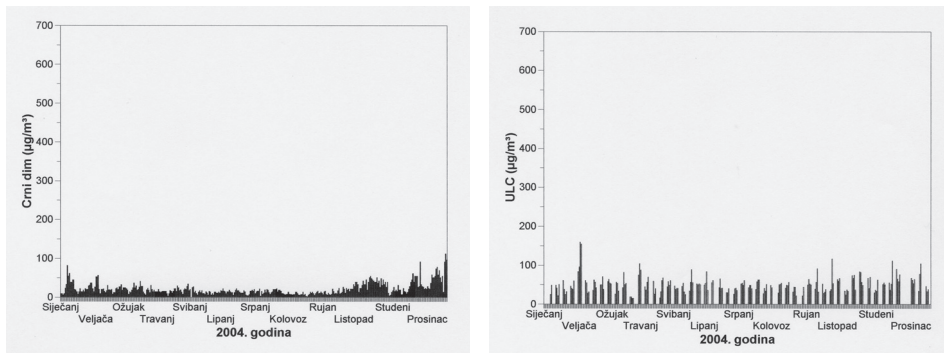
Na slikama 4, 5 i 6 prikazane su srednje dnevne koncentracije crnog dima i ukupnih lebdećih čestica u centru grada, izmjerene 1976., 1991. i 2004. godine u Zagrebu.



Slika 4. Srednje dnevne koncentracije crnog dima i ukupnih lebdećih čestica izmjerene 1976. godine u centru Zagreba



Slika 5. Srednje dnevne koncentracije crnog dima i ukupnih lebdećih čestica izmjerene 1991. godine u centru Zagreba



Slika 6. Srednje dnevne koncentracije crnog dima i ukupnih lebdećih čestica izmjerene 2004. godine u centru Zagreba

Dobiveni rezultati pokazuju da su 1976. godine koncentracije oba mjerena onečišćenja bile relativno visoke. Kod crnog dima je jako izražen sezonski ritam s visokim vrijednostima u zimskim, a niskim vrijednostima u ljetnim mjesecima, dok kod ukupnih lebdećih čestica sezonski ritam nije tako jako izražen.

Promjenom sistema zagrijavanja u Zagrebu, uvođenjem daljinskog grijanja, plinifikacijom centra grada, te kontrolom kvalitete goriva dolazi do sniženja koncentracija i crnog dima i ukupnih lebdećih čestica (slike 5 i 6), a sezonski ritam s visokim vrijednostima dima u zimskim mjesecima se znatno smanjuje.

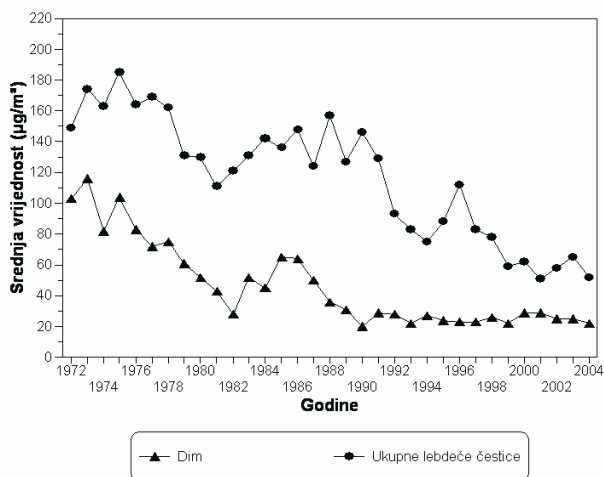
Na slici 7 prikazane su srednje godišnje vrijednosti, a na slici 8 98. percentil vrijednosti crnog dima i ukupnih lebdećih čestica izmjerene u centru Zagreba. Mjerenja ukupnih lebdećih čestica započela su 1972. godine, pa su rezultati prikazani od te godine do danas.

Srednje godišnje koncentracije dima tijekom cijelog promatranog razdoblja mjerenja bile su niže od srednjih godišnjih koncentracija ukupnih lebdećih čestica. Na početku promatranog razdoblja mjerenja 1973. i 1975. godine, kada su povremeno u zimskim mjesecima dnevne koncentracije dima bile više od koncentracija ukupnih lebdećih čestica, 98. percentil vrijednosti dima bile su više od 98. percentil

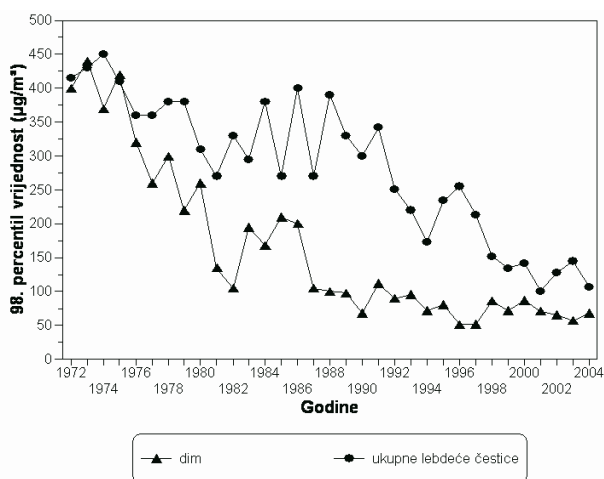
vrijednosti ukupnih lebdećih čestica. Prestankom mjerenja visokih dnevnih koncentracija dima u zimskim mjesecima, od 1976. godine, i 98. percentil vrijednosti dima niže su od 98. percentil vrijednosti ukupnih lebdećih čestica.

Na slici 9 prikazan je trend srednjih godišnjih koncentracija, a na slici 10 trend 98. percentil vrijednosti dima na pet mjernih postaja u Zagrebu. Na slici 9 vidi se padajući trend srednjih godišnjih koncentracija crnog dima tijekom godina mjerenja. Također je vidljiv (slika 10) i pad visokih srednjih dnevnih vrijednosti koje su se mjerile početkom šezdesetih, te u više od 2% izmjerenih rezultata prelazile $700 \mu\text{g m}^{-3}$.

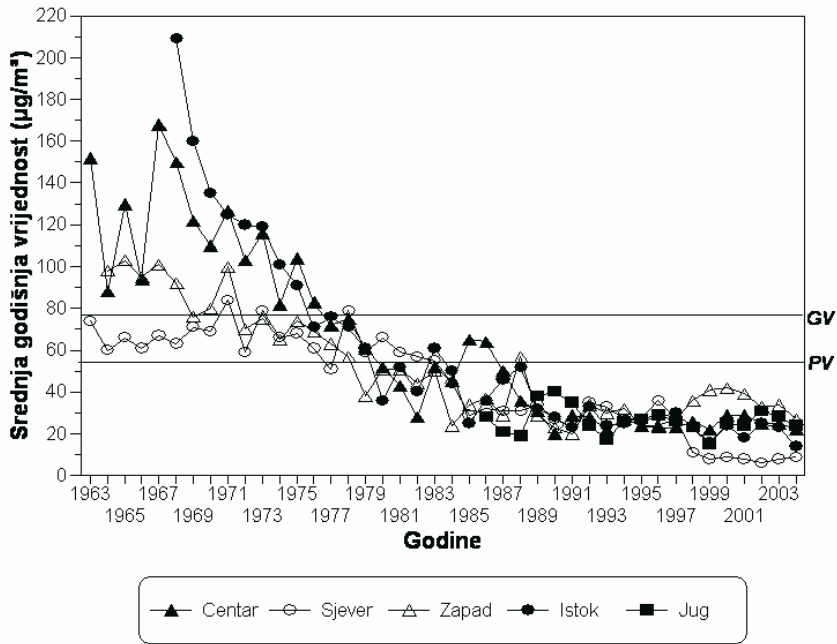
U devedesetima srednje dnevne vrijednosti crnog dima uglavnom ne prelaze $125 \mu\text{g m}^{-3}$ u više od 2% izmjerenih rezultata.



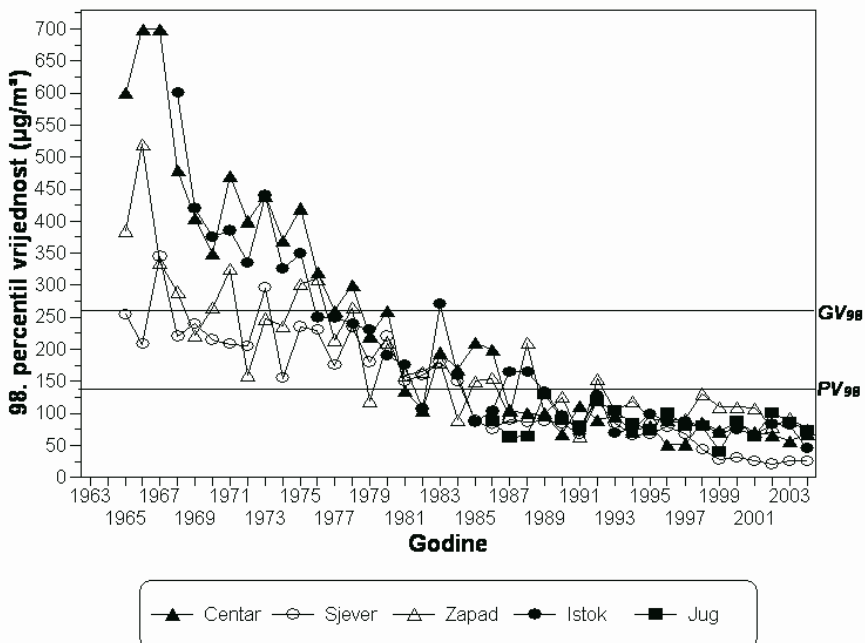
Slika 7. Srednje godišnje vrijednosti crnog dima i ukupnih lebdećih čestica u centru Zagreba



Slika 8. 98. percentil vrijednosti crnog dima i ukupnih lebdećih čestica u centru Zagreba



Slika 9. Trend srednjih godišnjih koncentracija dima na pet mjernih postaja u Zagrebu



Slika 10. Trend 98. percentil vrijednosti dima na pet mjernih postaja u Zagrebu

Tablica 1. Kategorizacija zagrebačkog područja s obzirom na stupanj onečišćenja zraka crnim dimom

Godine	I kategorija $C < PV$	II kategorija $PV < C < GV$	III kategorija $C > GV$
1963.		●	▲
1964.		●	▲ ▼
1965.		●	▲ ▼
1966.		●	▲ ▼
1967.		●	▲ ▼
1968.		●	▲ ▼ ■
1969.		●	▲ ▼ ■
1970.		●	▲ ▼ ■
1971.			▲ ● ▼ ■
1972.		● ▼	▲ ■
1973.		● ▼	▲ ■
1974.		● ▼	▲ ■
1975.		●	▲ ▼ ■
1976.		●	▲ ▼ ■
1977.		● ▼ ■	▲
1978.		● ▼ ■	▲
1979.	▼	▲ ● ■	
1980.		● ▼ ■	▲
1981.		▲ ● ▼ ■	
1982.	▲ ■	● ▼	
1983.		▲ ● ▼	■
1984.	● ▼	▲ ■	
1985.	● ■	▲ ▼	
1986.	● ■ ○	▲ ▼	
1987.	▲ ● ▼ ○	■	
1988.	▲ ● ○	▼ ■	
1989.	▲ ● ▼	■ ○	
1990.	▲ ● ■ ○	▼	
1991.	▲ ● ▼ ■ ○		
1992.	▲ ● ○	▼ ■	
1993.	▲ ● ▼ ■ ○		

Godine	I kategorija C<PV	II kategorija PV<C<GV	III kategorija C>GV
1994.	▲ ● ▼ ■ ○		
1995.	▲ ● ▼ ■ ○		
1996.	▲ ● ▼ ■ ○		
1997.	▲ ● ▼ ■ ○		
1998.	▲ ● ■ ○	▼	
1999.	▲ ● ▼ ■ ○		
2000.	▲ ● ▼ ■ ○		
2001.	▲ ● ▼ ■ ○		
2002.	▲ ● ▼ ■ ○		
2003.	▲ ● ▼ ■ ○		
2004.	▲ ● ▼ ■ ○		

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

U tablici 1 prikazana je kategorizacija zagrebačkog područja s obzirom na stupanj onečišćenja zraka crnim dimom. Tijekom šezdesetih i sedamdesetih u centru grada, te u njegovom zapadnom i istočnom dijelu koncentracije crnog dima bile su na razini III kategorije kakvoće, dok su u sjevernom dijelu grada uglavnom bile na razini II kategorije kakvoće.

Krajem sedamdesetih i početkom osamdesetih došlo je do pada koncentracija crnog dima, te su u centru grada, te u njegovom zapadnom i istočnom dijelu zabilježene razine koncentracija uglavnom na nivou II kategorije kakvoće. U sjevernom dijelu grada, te u Novom Zagrebu, u južnom dijelu grada gdje su mjerenja započela 1986. godine, razine koncentracija su bile na nivou I kategorije kakvoće.

Od 1993. godine, uz iznimku zapadnog dijela grada, 1998. godine na svim mjernim postajama kakvoća zraka u Zagrebu je I kategorije s obzirom na crni dim, te se može zaključiti da je grad Zagreb posljednjih godina neznatno onečišćen crnim dimom.

ZAKLJUČAK

Uzorci crnog dima sakupljaju se iz malih volumena zraka (oko 2 m³). Analiza uzoraka se sastoji iz fotometrijskog mjerenja redukcije reflektirane svjetlosti od filtera papira zbog istaloženog dima.

Preračunavanje rezultata mjerenja u masenu koncentraciju provodi se služeći se internacionalnom baždarnom krivuljom OECD. Tako dobiveni rezultati ne predstavljaju stvarnu koncentraciju dima u zraku iz kojeg je uzorak sakupljen, već koncentraciju standardnog oblaka dima. Tako se izmjereni rezultati crnog dima

možu međusobno uspoređivati u svim dijelovima svijeta.

Koncentracije crnog dima u Zagrebu početkom mjerenja, šezdesetih i sedamdesetih godina, bile su visoke, na razini II. i III. kategorije kakvoće. Uvođenjem daljinskog grijanja, plinifikacijom grada, te kontrolom kvalitete goriva dolazi do pada razina koncentracija crnog dima, te posljednjih 12 godina u Zagrebu, na svim mjernim postajama, mjere se uglavnom koncentracije crnog dima na nivou I kategorije kakvoće.

LITERATURA

BS 1747, Part 2, 1969. Methods for the measurement of air pollution – Determination of concentration of suspended matter.

ISO-4219 – Air Quality, 1979. Determination of gaseous sulphur compounds in ambient air – Sampling equipment.

Measurement of Air Pollution, 1957. H.M. Stationary Office, London.

Methods of Measuring Air Pollution, 1964. OECD, Paris.

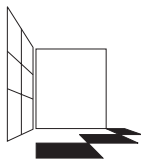
Smjernica SDČVJ 202, 1987. određivanje masene koncentracije dima u zraku reflektometrijskom metodom. Savez društava za čistoću vazduha Jugoslavije.

Šega K. 2004. Lebdeće čestice (Aerosoli). *Gospodarstvo i okoliš*, br. 66, str. 11-16.

Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka, 1996., *Nar. novine broj 101*, str. 4198.

Zakon o zaštiti zraka, 1995., *Nar. novine broj 48*, str. 1452.

Zakon o zaštiti zraka, 2004., *Nar. novine broj 178*, str. 3082.



ČETVRTI HRVATSKI
ZNAŠTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '05

Zadar, 12-16. rujna 2005.



Alebić-Juretić, A.¹, Matković, N.¹ i Zubak, V.¹

ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE UKUPNIH LEBDEĆIH ČESTICA – USPOREDBA REZULTATA DOBIVENIH POMOĆU APARATA ZA MJERENJE VELIKIH VOLUMENA ZRAKA I ANALIZATOROM TIPRA TEOM

Sažetak: *Monitoring brodogradilišta «Viktor Lenac» obuhvaćao je i praćenje ukupnih lebdećih čestica (ULČ) i u njima prisutnih metala. U početku se praćenje ULČ vršilo gravimetrijski, tj. vaganjem sakupljenih uzoraka na filter papiru pomoću aparata za sakupljanje velikih volumena zraka (HV). Od sredine 2000. uz postojeći HV uređaj postavljen je analizator za određivanje trenutnih koncentracija ULČ tipa TEOM. Princip rada ovog analizatora je da se prirast mase ULČ na eksponiranom filteru važe na mikrovazi pri konstantnoj temperaturi od 50°C. Zbog uočene razlike u rezultatima u odnosu na one dobivene uzorkovanjem pomoću HV, radna temperatura analizatora smanjena je na 40°C. U radu su prikazani rezultati mjerenja ULČ na postaji Vrh Martinšćice u razdoblju 2001-2003. Kontinuiranim praćenjem ULČ pomoću analizatora dobiveni su rezultati niži od 26-38% u odnosu na diskontinuirano uzorkovanje pomoću HV kao referentne metode. Za izbjegavanje mogućeg utjecaja različitog broja uzoraka, u daljnjoj analizi razmotreni su rezultati TEOM-a u vrijeme kad je vršeno uzorkovanje pomoću HV. I u tom slučaju TEOM-om dobiveni rezultati su 15-35% niži. Niži rezultati koncentracija ULČ dobiveni TEOM-om potvrđuju već ranija opažanja u tom smjeru, a pripisani su gubljenju lako hlapivih komponenti i vlage pri radu na 40°C.*

Ključne riječi: *ukupne lebdeće čestice, usporedba HV-TEOM, korekcijski faktor*

TOTAL SUSPENDED PARTICULATE MEASUREMENTS: COMPARISON BETWEEN RESULTS OBTAINED BY HIGH VOLUME SAMPLER AND TEOM

Abstract: *As a part of monitoring programme total suspended particulates (TSP) and metals were measured in the vicinity of the «Viktor Lenac» shipyard. The TSP concentra-*

¹ A Alebić-Juretić, N Matković i V Zubak, Nastavni Zavod za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije, Rijeka, HRVATSKA

tions were initially determined gravimetrically, i.e. the TSP were collected by high-volume samplers (HV) on glass-fibre filters and weighted. Since mid-2000 a new TSP analyser was set next to the HV-sampler in order to get informations on short-term concentrations. The tapered element oscillating microbalance (TEOM) is a gravimetric-based instrument where the increment in TSP mass collected on the filter is weighted on microbalance at 50°C. Upon the observation that the TEOM results were consistently lower comparative to that obtained by the HV method, the TEOM working temperature was set to 40°C. The results of TSP measurements during the period 2001-2003 at the location next to the shipyard (Vrh Martinšćice) are given in this work. The results obtained by continous TEOM analyser were consistently lower by 26-38% comparative to results obtained by discontinous referent HV method. To avoid the possible effect of different sampling number, the subsequent analysis was done regarding only days when both type of measurements were going on. In this case TEOM results were also 15-35% lower comparative to that obtained by HV method, and are in accordance with literature data. Therefore a correction factors are needed in order to evaluate the TEOM data on TSP concentrations.

UVOD

Studijom utjecaja na okoliš brodogradilišta «Viktor Lenac» određeno je praćenje koncentracija ukupnih lebdećih čestica (ULČ) i u njima prisutnih metala na lokaciji Vrh Martinšćice. U početku se praćenje ULČ vršilo gravimetrijski, tj. vaganjem uzoraka na filter papiru sakupljenih pomoću aparata za sakupljanje velikih volumena zraka (Lodge, 1988). Od sredine 2000. uz postojeći uzorkivač velikih volumena zraka (HV) postavljen je analizator za određivanje trenutnih koncentracija ukupnih lebdećih čestica tipa TEOM. Ubrzo je uočena razlika u rezultatima dobivenim dvjema metodama, što je pripisano radnoj temperaturi od 50°C, zbog čega je ona 20.09.2002. smanjena na 40°C. Niža radna temperatura nije međutim uklonila razliku u rezultatima mjerenja. Uvidom u literaturu (Cyrys i sur, 2001) nađena je slična razlika u mjerenju sitnih lebdećih čestica promjera manjeg od 10 μm (PM_{10}) što je pripisano hlapivoj frakciji aerosola zbog grijanog filtera u TEOM-u. Stoga su u proračun koncentracija PM_{10} uvedeni korekcijski faktori. U radu su prikazana naša iskustva s mjerenjem ULČ istim tipom analizatora, te prema našim uvjetima određen korekcijski faktor.

MATERIJALI I METODE

Mjerenja su vršena na postaji Vrh Martinšćice u Općini Kostrena, koja se nalazi 50 m istočno, povrh brodogradilišta «V.Lenac» i koju od brodogradilišta dijeli Jadranska magistrala. Zbog takve lokacije pod neposrednim je utjecajem emisija onečišćujućih tvari iz tehnoloških procesa remontnog brodogradilišta.

Za trenutne koncentracije ULČ korišten je analizator TEOM Series 1400a sa „glavom“ za ULČ (Rupprecht i Patashnick). Princip rada ovog analizatora je da uzorak zraka (3 l/min) prolazi kroz filter, te se prirast mase ULČ na eksponiranom filteru važe na mikrovazi pri konstantnoj temperaturi od 50°C, da bi se eliminirao

utjecaj vlage. Nakon uočenih razlika u rezultatima mjerenja ULČ, radna temperatura analizatora smanjena je na 40 °C (20.09.2002.)

Aparat za uzorkovanje velikih volumena (HV) zraka tip TE-5000 firme Pacwill, poslužuje se predhodno kondicioniranim (24h) i izvaganim filter papirom (Gelman tip A/E). Nakon eksponiranja od 24 h uz protok 1,3 m³/min, te ponovnog kondicioniranja (24h na 25% rel. vlage i sobnoj temperaturi), filter se ponovo važe, a razlika u odvagama te volumen prisisanog zraka koriste se za izračunavanje koncentracija ULČ.

REZULTATI I DISKUSIJA

Već nakon prve godine mjerenja uočena je razlika između prosječne koncentracije ULČ dobivene TEOM-om i diskontinuiranog mjerenja pomoću HV. Ta se razlika u početku pripisivala boljom pokrivenosti razdoblja praćenja pri korištenju analizatora, gdje ulaze u izračun i prosječne dnevne koncentracije u kišne i vjetrovite dane kad su koncentracije ULČ u principu niže. U Tablici 1 prikazani su rezultati praćenja prosječnih dnevnih koncentracija analizatorom i HV uzorkivačem.

Tablica 1: Prosječne godišnje koncentracije ULČ dobivene kontinuiranom (TEOM) i diskontinuiranom (HV) metodom

Godina	TEOM		HV		Razlika HV-TEOM
	N	Csr	N	Csr	
2001	365	53	109	73	-27%
2002	349	48	78	78	-38%
2003	336	43	67	63	-32%

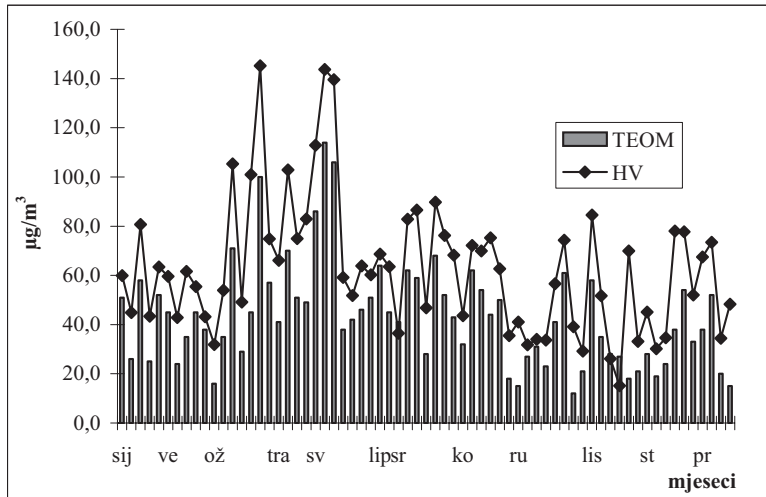
N - broj dnevnih uzoraka

Csr - prosječna dnevna koncentracija (μg/m³)

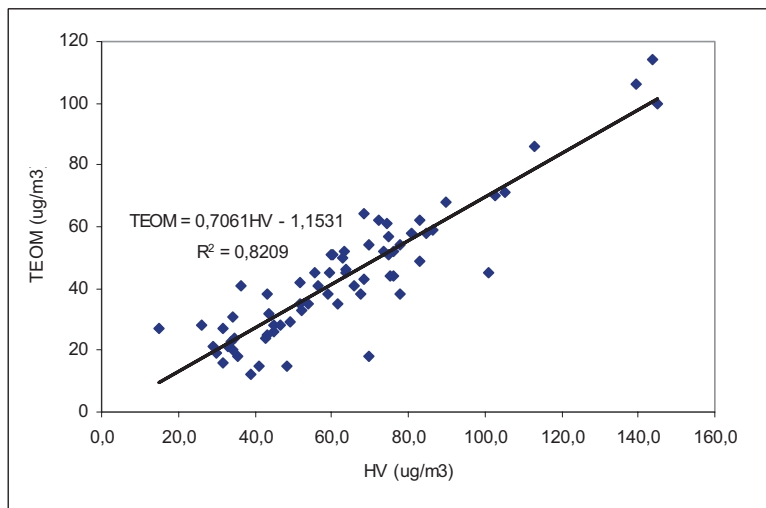
Kako ni nakon spuštanja radne temperature glave analizatora sa 50 na 40°C, što je sugerirano u literaturi (Cyrus i sur, 2001) nije došlo do smanjenja razlike, pristupilo se analizi dobivenih u dane kad se vršila istovremeno mjerenje TEOM-om i HV-om. I u tom slučaju evidentirano je da su koncentracije dobivene TEOM-om bile sustavno niže (Slika 1).

Regresijskom analizom za svaku od ispitivanih godina utvrđeno je da TEOM daje i dalje oko 30% niže rezultate u odnosu na HV, dok je korelacija između dva načina vrlo dobra (Slika 2).

Kako su lako hlapive frakcije i vlaga mogući uzrok razlika u mjerenju koncentracija ULČ, napravljena je analiza rezultata s obzirom na godišnja doba. Razdoblje travanj-rujan uzeto je kao ljetno razdoblje, dok se zimskim razdobljem smatraju mjeseci: siječanj-ožujak te listopad-prosinac. Rezultati ove analize prikazani su u Tablici 2.



Slika 1. Prosječne dnevne koncentracije ULČ u 2003. godini.



Slika 2. Odnos rezultata mjerenja ULČ pomoću TEOM-a i HV u 2003. god

Tablica 2: Prosječne dnevne koncentracije ULČ izmjerene HV i TEOM-om ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Godina	Zima				Ljeto			
	N	HV	TEOM	razlika	N	HV	TEOM	razlika
2001	54	68	61	-10%	55	78	62	-21%
2002	41	74	49	-34%	37	82	54	-34%
2003	33	59	38	-36%	34	67	48	-28%

Iz tablice je vidljivo da je najmanja razlika dobivena u prvoj godini ispitivanja, i da je veća ljeti nego li zimi, iako bi se očekivalo suprotno. U preostale dvije godine ta je razlika oko 30% neovisno o ljetnom ili zimskom razdoblju. Karakteristika ove lokacije jest da su u ljetnom razdoblju uglavnom evidentirane više koncentracije i to stoga što je intenzitet pjeskarenja bio veći zbog povoljnijih vremenskih uvjeta. Zbog uočene sustavne greške, kao i zbog činjenice da se mjerenja PM₁₀ korigiraju odgovarajućim faktorom, koji je ili određen ili se izračunava zasebno za pojedino mjesto i razdoblje ispitivanja (EU, 2002), izračunat je korekcijski faktor za određivanje ULČ analizatorima TEOM (Tablica 3).

Tablica 3: Korekcijski faktor za prosječne dnevne koncentracije ULČ

	zima	ljetno	godina
2001	1.33	1.48	1.40
2002	1.63	1.54	1.59
2003	1.63	1.48	1.55
prosjeak	1.55	1.50	1.53

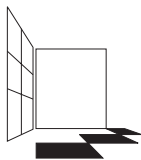
Za razliku od korekcijskog faktora za mjerenje PM₁₀, koji po preporuci EU iznosi 1.3, kako za TEOM tako i za analizator s atenuacijom β -zračenja (EC, 2002), vrijednost za ULČ prema našim iskustvima kreće se uglavnom oko 1.5 i ne ovisi mnogo o godišnjem dobu. Približno ista vrijednost korekcijskog faktora ($f=1.48$) dobivena je i u 2004. godini za tromjesečna ispitivanja na istoj lokaciji.

ZAKLJUČAK

Trogodišnja ispitivanja koncentracija ULČ na postaji u blizini brodogradilišta «Viktor Lenac» potvrdila su da analizator tipa TEOM daje sustavno niže vrijednosti u odnosu na referentnu HV metodu (EC, 2002). Suprotno očekivanjima (Cyrus i sur, 2001), smanjenje radne temperature TEOM-a sa 50 na 40°C nije rezultiralo smanjenom razlikom u izmjerenim koncentracijama. Stoga treba nastaviti s paralelnim mjerenjima pomoću referentna HV metode u svrhu određivanja korekcijskih faktora do moguće primjene zadovoljavajućeg tehnološkog rješenja.

LITERATURA

- Cyrus J, Dietrich G, Kreyling W, Tuch T and Heinrich J. 2001. PM_{2.5} measurements in ambient aerosol: comparison between Harvard impactor (HI) and the tapered element oscillating microbalance (TEOM) system. *Sci Total Environ*, Vol. 278, pp.191-197.
- EC Working Group on Particular Matter.2002. *Guidance to Member States on PM₁₀ Monitoring and Intercomparisons with the Reference Method*. Draft Final report
- Lodge Jr, JP. (Ed).1988. *Methods of Air Sampling and Analysis*, 3rd Ed, ISC Lewis, Chelsea MI, pp. 427-439.



ČETVRTI HRVATSKI
ZNAJSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '05

Zadar, 12-16. rujna 2005.



Bolte, T.¹, Pavli, P.¹, Lešnik, M.¹

PRIMERJALNE MERITVE DELCEV V SLOVENIJI

Povzetek: *Onesnažen zrak v veliki meri negativno vpliva na zdravje ljudi in ostalih živih bitji. Največji vir onesnaženja zraka z delci je poleg industrije in kurišč, promet.*

Agencija Republike Slovenije za okolje izvaja monitoring delcev z merilnikom TEOM (Tampered Oscillating Microbalance) na sedmih različnih merilnih mestih po Sloveniji. Ker pa pri TEOM merilniku prihaja do izgube lahkohlapnih snovi, je potrebno pri izmerjenih koncentracijah delcev upoštevati korekcijski faktor. Le-tega določimo z referenčnim merilnikom Leckel. Korekcijski faktorji se razlikujejo glede na merilno mesto in glede na čas izvajanja meritev (zima/poletje). Korekcijski faktorji, ki smo jih določili za leto 2004 so v območju od 1.00 do 1.39.

Ključne besede: *Atmosferski delci, PM_{10} , TEOM, referenčni merilnik, Leckel, korekcijski faktor*

COMPERATIVE MEASUREMENTS OF PARTICULATE MATTER IN SLOVENIA

Abstract: *Air pollution adversely affects the health of humans and other living beings. Besides industry and fuelling, traffic is the major source of air pollution with particulate matter.*

But we have a problem of losses of volatile organic compound in TEOM continuous monitoring, which is performed at seven stations in Slovenia, so we must introduce a correction factor determined from the reference monitoring of particulate matter with Leckel instruments. Correction factor differs from site to site and is seasonly dependent (winter/summer). Correction factors for the year 2004 are between 1.00 and 1.39.

UVOD

Atmosferski delci oziroma aerosoli so drobni in tekoči delci, ki so suspendirani v plinski fazi. Del delcev, ki so prisotni v zraku, je nastal kot posledica direktnih emisij (primarni delci), drugi pa so posledica različnih procesov v onesnaženi

¹ T. Bolte, P. Pavli, M. Lešnik, Agencija RS za okolje, Vojkova 1b, SI-1000 Ljubljana, SLOVENIJA

atmosferi. Sekundarni delci, ki nastajajo kot posledica različnih fizikalno-kemijskih procesov v plinski ali tekoči fazi so običajno manjši od $1 \mu\text{m}$. Primarni delci, ki nastajajo zaradi erozije zemeljske skorje in izhlapevanja morskih kapljic, so običajno večji od $1 \mu\text{m}$.

Delci, ki izvirajo iz različnih procesov imajo posledično tudi različno kemijsko sestavo, obliko in fizikalne lastnosti. Delce povezujemo z boleznimi respiratornega sistema, klimatskimi spremembami in eutrofikacijo okolja.

Na podlagi krovne smernice 96/62/EC je bila pripravljena prva hčerinska smernica 1999/30/EC, ki se nanaša na mejne vrednosti za žveplov dioksid, dušikov dioksid in dušikove okside, **delce** in svinec v okolju. Junija 2002 je bila sprejeta *UREDBA o žveplovem dioksidu, dušikovih oksidih, delcih in svincu v zunanjem zraku* (Ur.l.RS; št.52/02). Posebnost tega predpisa je tudi, da je v danem merilnem obdobje kratkotrajna mejna vrednost sicer lahko presežena, vendar ne večkrat kot je to določeno. Mejne vrednosti (brez spremenljivega odstopanja) za PM_{10} so pričele veljati z 1.1.2005.

Pravilnik o monitoringu kakovosti zunanjega zraka (Ur.l.RS, št. 127/2003) določa merila in tehnike merjenja ter druge tehnike ocenjevanja onesnaženosti zunanjega zraka.

Meritve je potrebno izvajati po metodah (referenčne metode), ki so predpisane v smernicah. Le tako so meritve med posameznimi državami primerljive.

Vse mejne vrednosti s spremenljivim preseganjem so navedene v Preglednici 1.

Preglednica 1. Predpisane mejne vrednosti s spremenljivim preseganjem.

	Časovni interval merjenja	Mejna koncentracija
Mejne koncentracije		
24-urna mejna koncentracija za varovanje zdravja ljudi	24 ur	$50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ PM_{10} je lahko presežena največ 35-krat v koledarskem letu
Letna mejna koncentracija za varovanje zdravja ljudi	Koledarsko leto	$30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ PM_{10}
Dolgoročno naravnane vrednosti		
24-urna mejna koncentracija za varovanje zdravja ljudi	24 ur	$50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ PM_{10} je lahko presežena največ 18-krat v koledarskem letu
Letna mejna koncentracija za varovanje zdravja ljudi	Koledarsko leto	$20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ PM_{10}

V prispevku predstavljamo stanje onesnaženosti zraka z delci PM_{10} v letu 2004 v Sloveniji. Prikazane so primerjalne meritve delcev z TEOM merilnikom in referenčnim merilnikom na različnih merilnih mestih po Sloveniji. Referenčni merilnik pomeni merilnik izdelan v skladu s standardom EN12341.

Agencija RS za okolje (ARSO) izvaja monitoring delcev v zunanjem zraku na sedmih različnih merilnih mestih po Sloveniji. Različna merilna mesta oziroma njihove glavne značilnosti so prikazane v Preglednici 2.

Preglednica 2. Merilna mesta v Sloveniji, kjer se izvajajo meritve delcev PM₁₀ v zunanjem zraku.

Merilno mesto	Tip območja	Značilnost območja	Tip merilnega mesta
Ljubljana Bežigrad	mestno	Stanovanjsko/poslovno	ozadje
Maribor	mestno	Stanovanjsko/poslovno	prometno
Celje	mestno	stanovanjsko	ozadje
Murska Sobota	Podeželsko/obmestno	kmetijsko	ozadje
Nova Gorica	predmestno	Stanovanjsko/poslovno	ozadje
Trbovlje	mestno	Stanovanjsko/industrijsko	prometno
Zagorje	mestno	Stanovanjsko/industrijsko	prometno

Meritve delcev se izvajajo z avtomatskim merilnikom TEOM. Primerjalne meritve delcev izvajamo z referenčnim merilnikom Leckel. V letu 2004 smo meritve izvedli v zimskem in poletnem obdobju.

METODE

TEOM (Tempered Oscillating Microbalance) – model 1400a

To je instrument za kontinuirno merjenje delcev z aerodinamičnim premerom manjšim od 10 μm . Meri maso delcev suspendiranih v zraku. Merilnik je sestavljen iz dveh glavnih enot: TEOM senzorske enote in TEOM kontrolne enote. Merilnik deluje na principu merjenja spremembe osilirajočega filtra, ki se spreminja zaradi usedanja delcev na filter. Metoda je gravimetrična. Razlika med maso filtra na katerega je bil že usmerjen pretok in začetno maso filtra daje celotno maso zbranih delcev. Masa je izračunana iz dveh odčitkov in je podana v $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Instrument računa celotno akumulirano maso na filtru, podaja 30 minutna, urna, 8 urna in 24 urna povprečja masne koncentracije. Zaradi višje temperature zajema zraka prihaja do izgube lahkohlapnih snovi, predvsem NH_4NO_3 .

Pretok skozi vzorčevalnik 16,7 l/min
 Glavni pretok 3 l/min
 Temperatura zajema vzorca 50°C
 Merilno območje delcev manj kot 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ do nekaj g/m^3

Referenčni merilnik – LECKEL – LVS3

Referenčni vzorčevalnik je avtomatski vzorčevalnik (Sequential Sampler), z nizkim volumskim pretokom. V magazinu je 15 filtrov, ki jih vzorčevalnik sam menja ob določenem datumu in uri, ki ju nastavimo. Vzorcevanje poteka običajno 24 ur. Medij za zbiranje delcev je filter, ki je lahko iz različnega materiala (stekleni, kvarčni, teflonski, celulozni). Za gravimetrično analizo so najprimernejši stekleni filtri, za analize težkih kovin in ionov pa se navadno uporabljajo kvarčni filtri. Kot medij za zbiranje delcev smo uporabili steklene filtre, ki so primerni za gravimetrično analizo. Filtre pred in po vzorcevanju tehtamo v skladu s standardom EN12341.

Pretok skozi vzorčevalnik 2,3 m³/h

Odklon od določene točke < 1%

Minimalni čas vzorcevanja na enem filtru je 1 ura, maksimalni čas pa 168 ur

Tehtanje filtrov

Ročno gravimetrično metodo izvajamo v skladu s standardom EN12341. To pomeni tehtalno sobo v kateri so sledeči pogoji: relativna vlaga $50 \pm 5\%$ in temperatura $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Filtre smo kondicionirali 48 ur pri zgoraj navedenih pogojih. Za tehtanje smo uporabili Sartorius tehtnico, natančno na 5 decimalk. Pred samim tehtanjem smo preverili tehtnico s kalibracijsko utežjo (0,2000 g).

Nato smo stehali kontrolne filtre, ki so ves čas v tem prostoru, izpostavljeni tem pogojem. S tem smo preverili kontaminacijo v prostoru.

Stehane filtre spravimo v označene petrijevke in v posebne hladilne torbe, da je vpliv temperature in ostalih dejavnikov čim manjši.

Po končanem vzorčenju smo filtre zopet kondicionirali 48 ur pri zgoraj navedenih pogojih.

Iz razlike v masi pred in po vzorčenju ter pretoka zraka skozi filtre smo izračunali koncentracijo delcev.

REZULTATI IN RAZPRAVA

Agencija RS za okolje je v letu 2003 pričla izvajati primerjalne meritve delcev, meritve delcev z referenčnim merilnikom. Vzoredne meritve delcev izvajamo na posameznem merilnem mestu en mesec. Te meritve so potrebne zaradi izgube lahkohlapnih snovi pri TEOM merilniku. Do izgub prihaja zaradi gretja vzorčevalne cevi (temperatura od 35 do 50°C). Torej iz primerjalnih meritev med kontinuirnim in referenčnim merilnikom določimo korekcijski faktor, s katerim nadalje korigiramo vse izmerjene koncentracije delcev s TEOM merilnikom. Korekcijski faktor lahko države določijo same ali pa upoštevajo faktor, ki je za merilnik TEOM določen s strani "Working group of Particulate matter" in sicer

1,30. Korekcijski faktor je odvisen od lokacije merilnega mesta, kjer meritve izvajamo, od letnega časa oziroma od obdobja izvajanja meritev ter od temperature nastavljene v merilniku TEOM. EC Working group on Particulate matter je izdala tudi navodilo oziroma smernico glede izvedbe primerjalnih meritev.

V navodilih so podani kriteriji glede določitve korekcijskih faktorjev:

- vsaj 30 dni kontinuirnih podatkov (posebej v poletni in v zimski sezoni),
- pri regresijski enačbi mora biti $r^2 \geq 0.8$,
- upoštevamo le podatke, kjer je konstanta pri regresijski enačbi > 5 (b iz $y = ax + b$),
- izmerjeni podatki morajo biti primerljive z EN12341.

Na Sliki 2 je prikazan izračun korekcijskega faktorja.

Pri sami izvedbi meritev je potrebno paziti na razliko med merilniki (minimalna razlika med vzorčevalnimi glavami je 70 cm) in na višino, pri kateri se meritve izvajajo. Meritve izvajamo na višini od 3,5 do 4 metra nad tlemi.

Korekcijski faktorji so v zimski sezoni višji, ker je tudi temperaturna razlika med zunanjjo temperaturo in temperature zajemne cevi višja.

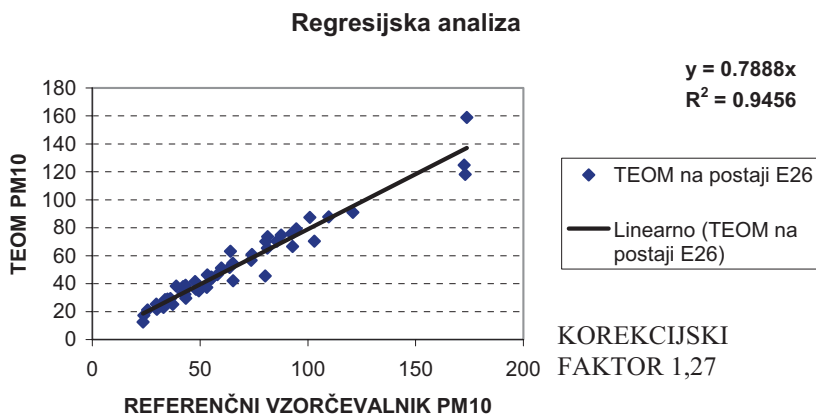
Preglednica 3. Korekcijski faktorji določeni z referenčnim merilnikom, veljajo za leto 2004.

Merilno mesto	Obdobje meritev	Korekcijski faktorji
Ljubljana Bežigrad	Zima/poletje	1,24/1,03
Maribor	Zima/poletje	1,19/1,00
Celje	Zima/poletje	1,12/1,30
Murska Sobota	Zima/poletje	1,22/1,10
Nova Gorica	Zima/poletje	1,20/1,30
Trbovlje	Zima/poletje	1,30/1,30
Zagorje	Zima/poletje	1,39/1,30

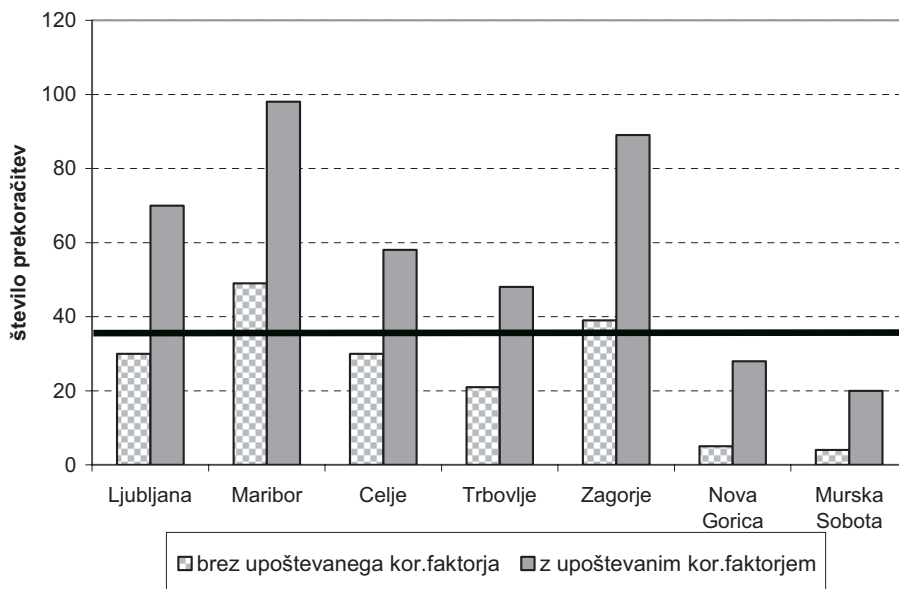
Zima – pomeni obdobje od 1.10.- 31.3.

Poletje – pomeni obdobje od 1.4.- 30.9.

Število prekoračitev delcev v letu 2004 z upoštevanim korekcijskim faktorjem in brez korekcijskega faktorja je prikazano na Sliki 2. Dejansko so vrednosti z upoštevanim korekcijskim faktorjem za 30 % višje. Kar ima za posledico višje koncentracije delcev ter več prekoračitev 24-urne koncentracije, od dejansko predpisane.



Slika 1. Grafičen prikaz določitve korekcijskega faktorja za eno izmed lokacij.



Slika 2. Prekoraitve PM_{10} v letu 2004 (primerjava brez in z korekcijskimi faktorji).

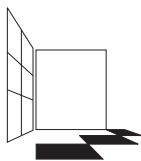
ZAKLJUČKI

V prispevku smo predstavili stanje onesnaženosti zraka z delci PM_{10} oziroma primerjalne meritve delcev z referenčnim merilnikom. Ker prihaja do izgube lahkih delcev pri TEOM merilniku, je potrebno pri teh meritvah upoštevati korekcijske faktorje. Le-te določimo z merilnikom, ki deluje v skladu s standardom EN12341, z referenčnim merilnikom.

Po upoštevanju korekcijskih faktorjev so koncentracije delcev približno 30 % višje. Na vseh merilnih mestih pride do preseganj mejne 24-urne vrednosti, ki je lahko presežena 35-krat v letu. V skladu z direktivami je potrebno izdelati programe oziroma smernice na kakšen način zmanjšati koncentracije delcev.

LITERATURA

- M. Williams, P. Bruckmann. 2004, Guidance to member states on PM₁₀ monitoring and intercomparisons with the reference method, 2004
- E. Mészáros. 1999, Fundamentals of atmospheric aerosol chemistry, Akadémiai Kiadó, Budapest.
- Air quality – Determination of the PM₁₀ fraction of suspended particulate matter – Reference method and field test procedure to demonstrate reference equivalence of measurement methods, European standard EN12341, 1998
- J. Colls, 2002, Air Pollution, second edition, London and New YORK



ČETVRTI HRVATSKI
ZNAJSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '05

Zadar, 12-16. rujna 2005.



Hercog, P.¹, Peternel, R.¹, Čulig, J.¹ i Čepelak, D.¹

DNEVNE I SEZONSKE VARIJACIJE LEBDEĆIH ČESTICA (PM₁₀) I DUŠIKOVOG DIOKSIDA U REZIDENCIJALNOJ ČETVRTI GRADA ZAGREBA

Sažetak: *Lebdeće čestice aerodinamičkog promjera $<10\mu\text{m}$ nastaju najvećim dijelom u procesima izgaranja, no manji dio potječe i od resuspendiranog materijala sa površina prometnica. Njihov kemijski i fizikalni sastav ovisi o lokaciji, godišnjem dobu i vremenskim uvjetima. Dušikov dioksid je reaktivni onečišćivač koji nastaje oksidacijom dušika ispuštenog u atmosferu u procesima izgaranja goriva pri visokim temperaturama, pa njegove razine u atmosferi predstavljaju pouzdani marker za izloženost emisijama vezanih uz promet. NO₂ je također i ključna komponenta u nastajanju sekundarnih toksičnih onečišćivača u zraku. Svrha ovog rada bila je analiza intradijurnalnih, dnevnih, tjednih i sezonskih varijacija koncentracija NO₂ i PM₁₀ u rezidencijalnoj četvrti urbane sredine, te utjecaj nekih meteoroloških parametara na vremensku dinamiku tih onečišćivača. Koncentracije PM₁₀ bile su mjerene metodom apsorpcije beta zračenja, a koncentracije NO₂ metodom kemiluminiscencije, mjernim instrumentima smještenim u automatsku postaju na lokaciji Mirogojska c. 16, na udaljenosti 5 m od prometnice. Prosječne 24 satne koncentracije PM₁₀ i NO₂ bile su najviše u zimskom razdoblju (15-60 i 5-72 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ zraka), a obrnuto proporcionalne dnevnim količinama oborina. U ljetnom razdoblju koncentracije nisu prelazile vrijednosti 35 i 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ zraka. Koncentracije oba onečišćivača rasle su prema sredini tjedna (maksimalne vrijednosti između srijede i petka). U svim godišnjim dobima, bile su zabilježene dvije intradijurnalne vršne koncentracije (između 9:00-12:00 i 17:00-21:00 sati). Rezultati ovoga rada pokazuju da su za sjeverni rezidencijalni dio grada karakteristična dva izvora zagađenja-promet i mala i srednja ložišta, te da izrazito velik utjecaj na koncentracije onečišćivača imaju oborine.*

Ključne riječi: *dušikov dioksid, lebdeće čestice, onečišćivači atmosfere*

¹ P. Hercog, R. Peternel, J. Čulig i D. Čepelak, Zavod za javno zdravstvo grada Zagreba, 10 000 Zagreb, HRVATSKA

DIURNAL AND SEASONAL VARIATION OF PARTICULATE MATTER (PM₁₀) AND NITROGEN DIOXIDE IN A ZAGREB RESIDENTIAL AREA (CROATIA)

Abstract: *Particulate matter concentrations measured as PM₁₀ originate not only directly from combustion processes but also from resuspension from street surfaces. Their chemical and physical composition depends on the location, time of year, and weather conditions. NO₂ is a reactive pollutant formed by oxidation of atmospheric nitrogen during fuel combustion at high temperature and a key component for the rise of secondary toxic pollutant concentrations in ambient air. NO₂ levels are generally a reliable marker of exposure to traffic related emissions. In the present study, an attempt was made to analyze diurnal, daily, weekly and seasonal variation of NO₂ and PM₁₀ in a residential urban area, and the influence of meteorologic parameters on the concentrations of these pollutants. PM₁₀ was measured by the method of beta radiation absorption, and NO₂ by the method of chemiluminescence. Measuring instruments were placed at the automated unit in Mirogojska 16 in Zagreb, at approx. 5-m distance from the street. The mean 24-h concentrations of PM₁₀ and NO₂ were highest during the heating season (15-60 and 5-72 µg/m³, respectively), and inversely proportional to daily precipitation. During summer, the respective concentrations did not exceed 35 and 25 µg/m³. The concentrations of both pollutants increased by mid-week (maximal values between Wednesday and Friday). In all periods of the year, intradiurnal peaks of both pollutants were recorded twice daily (9:00-12:00 a.m. and 5:00-9:00 p.m.). Study results pointed to two predominant sources of pollution (traffic and heating) characteristic of the northern, residential part of the City of Zagreb, and to a major effect of weather parameters (precipitation).*

UVOD

Lebdeće čestice (PM₁₀) mješavina su organskih i anorganskih supstanci koje najvećim dijelom potječu iz dvije vrste izvora: energetska postrojenja, te kao produkt izgaranja dieselskih goriva. U atmosferi se stvaraju transformacijom iz emisijskih plinova. Manji dio PM₁₀ potječe i od resuspendiranog materijala sa površina prometnica. U proljeće, nakon što se snijeg otopio i prometnice osušile, suhe resuspendirane čestice nošene vjetrom i turbulencijama stvorenih prometom dopijevaju u atmosferu (Kukkonen i sur., 1999, 2000). Lebdeće čestice iz ovog izvora u gradovima sjeverne i središnje Europe predstavljaju velik doprinos povećanju njihovih koncentracija u zraku (Hämeikoski i Salonen, 1996; Johansson i sur., 1999). Njihov kemijski i fizikalni sastav ovisi o lokaciji, godišnjem dobu i vremenskim uvjetima. Veza između povećane smrtnosti stanovništva i povećanih koncentracija PM₁₀ u zraku primijećena je u vrijeme mnogih epizoda zagađenja u posljednjih 20-tak godina. Zabrinjavajući su rezultati nekoliko epidemioloških studija u kojima se pratio odnos između relativno niskih koncentracija PM₁₀ i povećanja pobola i smrtnosti kod stanovništva pri dugotrajnoj izloženosti (EPA Air quality, 1996; Dep. Of Health, 1995; Pope i sur., 1999), te odnos između izloženosti PM₁₀ i pogoršanja respiratornih simptoma (bronhitis, kronični kašalj)

kod pacijenata sa KOPB-om (kronična opstruktivna bolest pluća) (Abbey i sur., 1995; Pope i sur., 1995).

NO₂ je reaktivni onečišćivač, koji nastaje oksidacijom dušika ispuštenog u atmosferu u procesima izgaranja goriva pri visokim temperaturama i ključna je komponenta u stvaranju sekundarnih toksičnih onečišćivača (dušična kiselina, nitrati i dio sekundarnih anorganskih aerosola i foto oksidanata uključujući i ozon). Povećanjem koncentracija ovih onečišćivača u atmosferi i njihovim miješanjem, dolazi do pojačavajućih učinaka na druge onečišćivače okoliša kao i alergene. Razine NO₂ u atmosferi usko su povezane s emisijama ispušnih plinova motornih vozila pa zato NO₂ smatramo pouzdanim markerom izloženosti emisijama vezanim uz promet. Rezultati epidemioloških studija pokazuju da dugotrajna izloženost NO₂ smanjuje plućnu funkciju i povećava rizik od pojave respiratornih simptoma. U većini studija razine NO₂ vežu se uz razine PM i ozona u zraku, te se štetni učinci promatraju zajedno za ta tri onečišćivača (Peters 1999; Gauderman, 2000, 2002; Ackermann-Liebrich, 1997; Schindler, 1998).

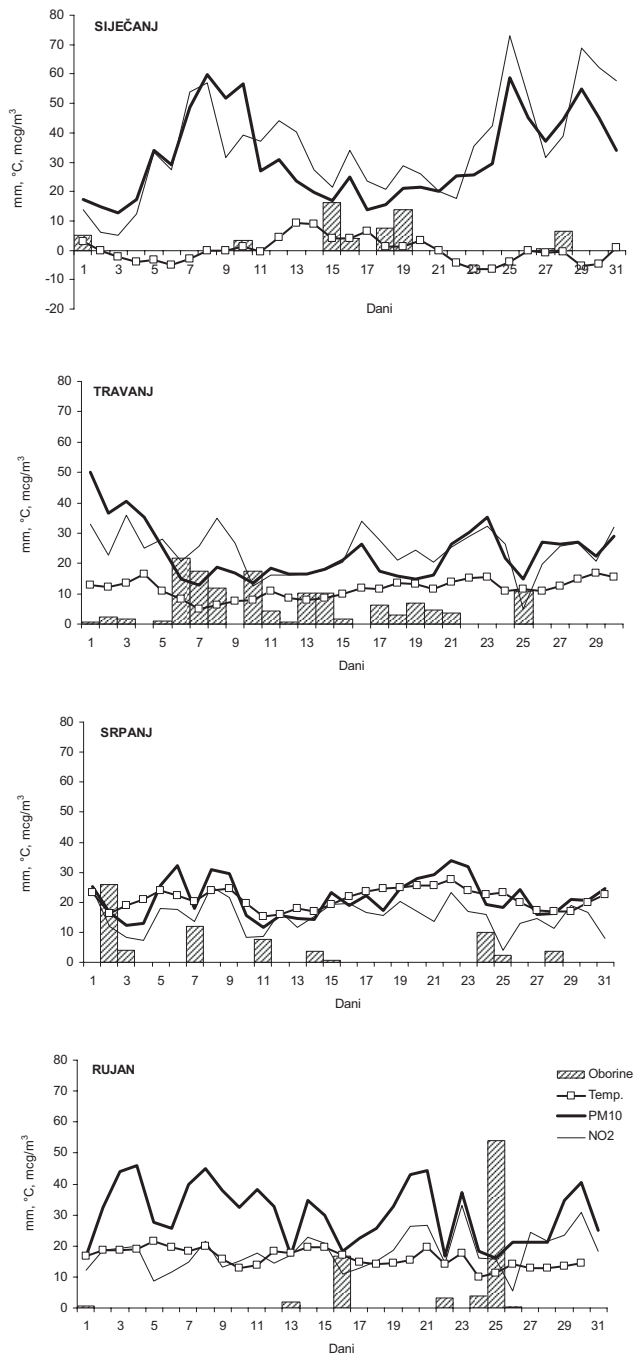
Svrha ovog rada bila je analiza intradiurnalnih, dnevnih, tjednih i sezonskih varijacija koncentracija NO₂ i PM₁₀ u rezidencijalnoj četvrti urbane sredine, te utjecaj nekih meteoroloških parametara na prostornu i vremensku dinamiku tih onečišćivača.

MATERIJAL I METODE

Postaja za monitoring kakvoće zraka smještena je u sjevernom rezidencijalnom dijelu grada Zagreba (Gauss-Krüger koordinate: 050-76-794 N; 055-76-542 E; nadmorska visina 175 m) više od 5 m udaljena od prometnice sa srednjim intenzitetom prometa, a cca 400 m od raskrižja prometnica sa većim intenzitetom prometa. Lebdeće čestice PM₁₀ mjerene su metodom apsorpcije beta zračenja (Automated Equivalent Method: EQPM-0404-151), instrumentom „Environnement S.A. Model MP101M PM₁₀ Beta Gauge Monitor“ (detaljan opis u Federal Register, 2004). NO₂ je mjereno metodom kemiluminiscencije (Automated Reference Method: RFNA-0795-104), instrumentom „Environnement S.A. Model AC31M chemiluminiscent Nitrogen Oxide Analyzer“ (detaljan opis u Federal Register, 1995).

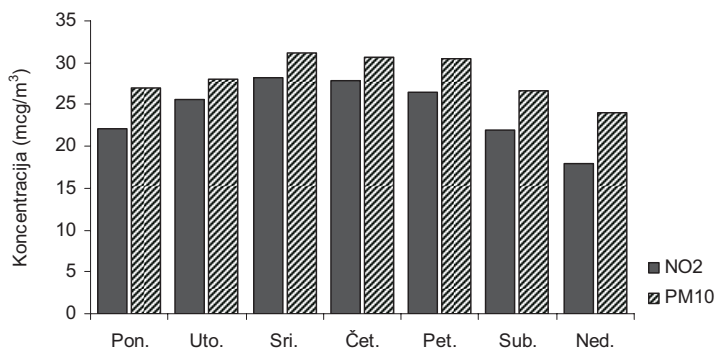
REZULTATI

Tijekom siječnja dnevni srednjaci koncentracija PM₁₀ i NO₂ kretali su se u rasponu od 14,77-59,94 µg/m³; 4,96-73,00 µg/m³. Vršne koncentracije ovih onečišćivača izmjerene su u dane najnižih temperatura, bez oborina. Zabilježena su 2 takva razdoblja. U mjesecu travnju, koncentracije su niže u odnosu na siječanj i na prelaze vrijednosti od 40 µg/m³. Zbog ujednačenih temperatura i pravilne mjesečne distribucije oborina nisu zabilježene izrazite vršne koncentracije. Najniže koncentracije ovih onečišćivača izmjerene su u ljetnom razdoblju, pa u mjesecu srpnju ne prelaze vrijednosti 32,11 µg/m³. Uočljivi su padovi koncentracija u dane sa oborinama. U mjesecu rujnu dolazi do porasta koncentracija PM₁₀ dok razina NO₂ ostaje na ljetnim vrijednostima (**Slika 1**).



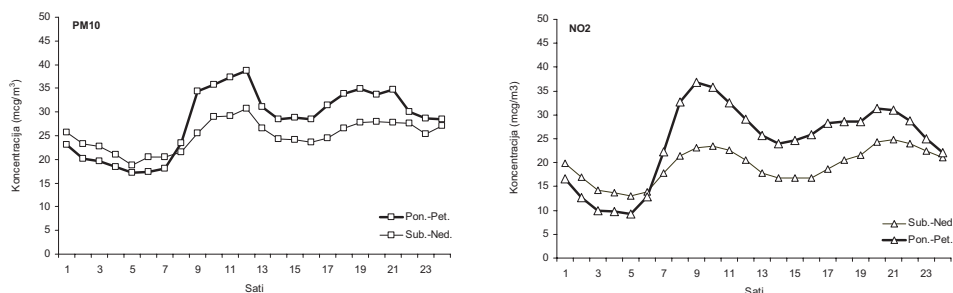
Slika 1. Sezonske varijacije koncentracija PM₁₀, NO₂, te temperatura i oborina (postaja na lokaciji Mirogojska c. 16), Zagreb, 2004.

Dnevni hod 24 satnih koncentracija kroz tjedan pokazuje određenu pravilnost. Vidljiv je porast koncentracija oba onečišćivača prema sredini tjedna (srijeda PM₁₀ 31,12 μg/m³; NO₂ 28,29 μg/m³) te ponovni pad prema kraju tjedna (nedjelja PM₁₀ 24,11 μg/m³; NO₂ 17,89 μg/m³) (Slika 2.).



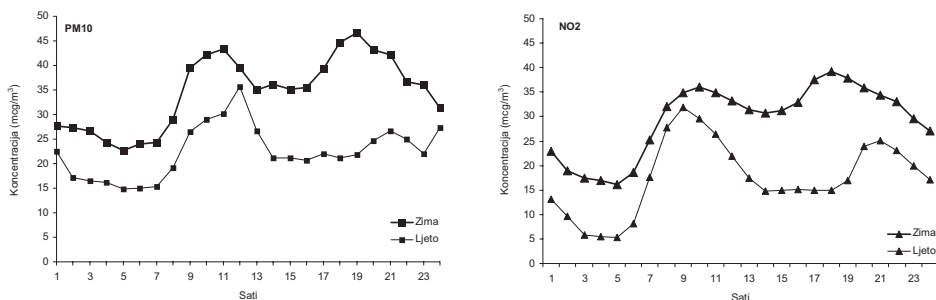
Slika 2. Dnevne koncentracije PM₁₀ i NO₂ (postaja na lokaciji Mirogojska c.16), Zagreb, 2004.

Najviše koncentracije PM₁₀ unutar dana bile su između 9:00 i 12:00 sati i kretale su se u rasponu od 34,3-38,8 μg/m³ radnim danima te od 25,5-30,7 μg/m³ vikendom. Uočljiv je još jedan porast koncentracija između 17:00 i 21:00 sat s nešto nižim vrijednostima. Intradiurnalne koncentracije NO₂ imaju identičnu distribuciju (Slika 3.).



Slika 3. Intradiurnalne varijacije koncentracija PM₁₀ i NO₂ (postaja na lokaciji Mirogojska c.16), Zagreb, 2004.

Intradiurnalne krivulje koncentracija PM₁₀ u zimskom razdoblju imaju vršne koncentracije između 9:00 i 11:00 i 18:00 i 20:00 sati, dok su u ljetnom razdoblju pomaknute sat vremena kasnije. Popodnevna ljetna vršna koncentracija NO₂ pomaknuta je za 3 sata kasnije. Koncentracije u zimskom razdoblju više su za oba onečišćivača. Popodnevne vršne koncentracije više su od jutarnjih u zimskom, a niže od jutarnjih u ljetnom razdoblju (Slika 4.).



Slika 4. Intradivulnalne sezonske varijacije koncentracija PM₁₀ i NO₂ (postaja na lokaciji Mirogojska c.16), Zagreb, 2004.

DISKUSIJA

Rezultati sezonskih varijacija 24 satnih koncentracija PM₁₀ i NO₂ koji pokazuju više vrijednosti u zimskom razdoblju, mogu se objasniti onečišćavanjem zraka iz 2 izvora emisije karakterističnih za lokaciju postaje (rezidencijalna zona s umjerenim intenzitetom prometa i nekoliko srednjih ložišta-kotlovnice javnih ustanova). U svim sezonama uočena je povezanost nekih meteoroloških parametara s varijacijom koncentracija ovih onečišćivača. Zimi koncentracije oba onečišćivača rastu s padom temperatura naročito u dane bez oborina. Slične rezultate pokazala je studija dnevnih i sezonskih varijacija CO i NO₂ u Delhiju (Nagendra, 2003). Porast koncentracija PM₁₀ u mjesecu rujnu objašnjavamo povećanjem intenziteta prometa povratkom većine građana s godišnjih odmora, te malim brojem dana s oborinama. Veće povećanje koncentracija PM₁₀ vjerojatno je posljedica povećanja broja resuspendiranih čestica uzrokovano suhim vremenom (Hämekoski i Salonen, 1996). Pravilnost dnevnog hoda 24 satnih koncentracija PM₁₀ i NO₂ kroz tjedan i intradijalnih koncentracija direktno povezujemo s intenzitetom prometa. To pokazuje porast koncentracija prema sredini tjedna kao i evidentna prisutnost dviju vršnih intradijalnih koncentracija u jutarnjem i popodnevnom razdoblju. Ova pojava je osobito izražena zimi kada je intenzitet prometa veći (Pohjola i sur., 2002). Iz usporedbe intradijalnih koncentracija zimi i ljeti daljnjim istraživanjima moći će se razlučiti udio pojedinog izvora onečišćenja na ovom području.

ZAKLJUČCI

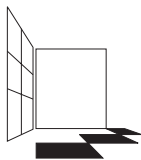
- Koncentracije PM₁₀ i NO₂ više su u zimskom nego u ljetnom periodu.
- Uočljiv je utjecaj dvaju glavnih izvora onečišćenja na ovom području (promet, mala i srednja ložišta)
- Pojavom oborina dolazi do pada koncentracija onečišćivača u svim godišnjim dobima.

- U zimskom razdoblju uočljiv je utjecaj niskih temperatura na povećanje zagađenja zraka, posredno, zbog pojačane potrošnje goriva za grijanje.
- Pravilnost dnevnog hoda 24 satnih koncentracija PM₁₀ i NO₂ kroz tjedan direktno je povezana s intenzitetom prometa.
- Prijepodnevnne i poslijepodnevnne intradiurnalne vršne koncentracije PM₁₀ i NO₂ posljedica su utjecaja pojačanog intenziteta prometa.
- Preliminarna istraživanja ukazuju na mogućnost procjene udjela pojedinih izvora zagađenja na ukupno stanje zagađenja zraka u rezidencijalnoj četvrti sjevernog dijela grada Zagreba.

LITERATURA

- Abbey, D.E., Hwang, B.L., Burchette, R.J., Vancuren, T. and Milss, P.K. 1995. Estimated Long-Term Ambient Concentrations of PM₁₀ and Development of Respiratory Symptoms in Nonsmoking Population. *Arc Environ Health* **50**(2):139- 151.
- Ackermann-Liebrich, U. 1997. Lung function and long-term exposure to air pollutants in Switzerland. *American journal of respiratory and critical care medicine* **155**: 122-129.
- Department of Health Committee on the Medical Effects of Air Pollutants 1995. *Non-biological particles and health*. London: The Stationery Office.
- Federal Register. 1995. **60**: 38326.
- Federal Register. 2004. **69**: 18569.
- Gauderman, W.J. 2000. Association between air pollution and lung function growth in southern California children. *American journal of respiratory and critical care medicine* **162**:1383-1390.
- Gauderman, W.J. 2002. Association between air pollution and lung function growth in southern California children. Results from a second cohort. *American journal of respiratory and critical care medicine* **166**: 76-84.
- 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).
- 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.
- 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.
- Nagendra, S. and Khare, M. 2003. Diurnal and seasonal variations of carbon monoxide and nitrogen dioxide in Delhy city. *Int.J. Environment and Pollution* **19**(1): 76-92.

- 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.
- Pohjola, M.A., Kousa, A., Kukkonen, J., Härkönen, J., Karppinen, A., Aarnio, P. and Koskentalo, T. 2002. The spatial and temporal variation of measured urban PM₁₀ and PM_{2,5} in the Helsinki metropolitan area. *Water, Air and Soil Pollution* **2**: 189-201.
- Pope, C.A., Bates, D. and Raizenne, M. 1995. Health Effects of Particulate Air Pollution: Time for Reassessment? *Environ Health Perspec* **103**: 472-480.
- 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.
- Schindler, C. 1998. Associations between lung function and estimated average exposure to NO₂ in eight areas of Switzerland. *Epidemiology* **9**: 405-411.
- United States Environmental Protection Agency 1996. *Air quality criteria for particulate matter*. Research Triangle Park NC: USEPA.



ČETVRTI HRVATSKI
ZNAJSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '05

Zadar, 12-16. rujna 2005.



Knežević, K.¹, Papa, K.¹

PRAĆENJE KAKVOĆE ZRAKA AUTOMATSKOM MJERNOM STANICOM ZA MJERENJE IMISIJA NA LOKACIJI IZVAN TVORNICE CEMENTA NAŠICECEMENT

Sažetak: *Prilikom prelaska sa zemnog plina na ugljen kao glavni toplinski energent, Rješenjem Ministarstva zaštite okoliša 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.*

Stanica kontejnerskog tipa sa opremom proizvođača Horiba postavljena je u drugoj polovini 2003., od kada se vrše propisana mjerenja. Pošto je stanica udaljena oko 2,5 km od same tvornice, podaci o mjerenjima se dostavljaju do centralne jedinice opremljene računalom sa odgovarajućim software-om i pisачem putem GSM mreže.

U referatu se iznose prvi kompletni rezultati za cijelu kalendarsku godinu 2004. kao i iskustva sa kalibracijom mjerne opreme i održavanjem stanice.

Ključne riječi: *Automatska mjerna stanica, kakvoća zraka, kalibracija, emisija u zrak*

AIR QUALITY MONITORING USING AUTOMATIC MEASURING STATION FOR CONTINUOUS IMMISSION MEASUREMENT AT THE LOCATION OUTSIDE OF CEMENT FACTORY NAŠICECEMENT

Abstract: *By the order of Ministry of environmental protection which was a part of Construction permit for building a facility that using coal as primary fuel at cement factory Našicecement, this company had to purchase and install an automatic measuring station for continuous measuring of particulate matter, total suspended particles, nitrogen oxides, sulfur dioxide and meteorological parameters.*

The station is a container containing Horiba equipment and is set during 2003. and since then measurements are being done. Since the station is 2,5 km away the data are transferred to the central unit inside of factory through a GSM network. Central unit is a computer equipped with appropriate software.

In this work we deliver first complete results for 2004. and experiences concerning calibration of the equipment and maintenance of the station.

¹ K. Knežević, K. Papa, Našicecement d.d., Našice, HRVATSKA

UVOD

Proces proizvodnje cementa je industrijski proces gdje se veliki volumen materijala termokemijskom reakcijom prevodi u poluproizvod klinker, a zatim mljevenjem klinkera sa dodacima u gotovi proizvod – cement. Glavni dio postrojenja koji uključuje rotacijsku peć za proizvodnju klinkera radi kontinuirano kroz cijelu godinu, sa manjim prekidima za vrijeme remonta ili popravaka.

Povijesno gledano, emisija čestica koja nastaje pri proizvodnji klinkera i cementa je bila najveći problem industrije cementa po pitanju zaštite okoliša. U zadnjih 20 godina emisije praškastih tvari iz tvornica cementa su smanjene za oko 90%, a danas dostupne tehnologije za sprječavanje emisija u zrak omogućavaju emisije koje su u pravilu značajno ispod zakonom propisanih granica.

Plinovite emisije iz sustava rotacijske peći su glavnina problema, jer ovdje pored emisije praškastih tvari nastaju i emisije NO_x , SO_2 i CO_2 . NO_x je direktna posljedica visokih temperatura sagorijevanja. Sumpor koji ulazi u peć sa sirovinom i gorivom se uglavnom zadržava u peći i ugrađuje u klinker. CO_2 emisije potječu od kalcinacije sirovine i izgaranja fosilnih goriva. Na smanjenje emisije CO_2 koji potječe od kalcinacije se vrlo malo može utjecati, za razliku od onoga koji potječe od goriva.

Upotrebom ugljena umjesto zemnog plina u rotacijskoj peći za proizvodnju klinkera, dolazi do povećanja produkcije plinova, te bi bez dodatnih mjera pročišćavanja prije ispusta u zrak došlo i do povećanja emisija u okoliš. Iz tog razloga je Ministarstvo zaštite okoliša propisalo Našicecementu obavezu nabave i instaliranja automatske mjerne stanice za kontinuirano praćenje kakvoće zraka, (uključujući program mjerenja), te jednom godišnje dostavu rezultata mjerenja.

Zakonom o zaštiti zraka je propisano da se zrak prema razinama onečišćenosti dijeli na tri kategorije. Zrak na području grada Našice i okolice prema dotadašnjim mjerenjima je spadao u prvu kategoriju, gdje nisu prekoračene granične vrijednosti niti za jednu onečišćujuću tvar.

Instaliranje ove mjerne stanice je trebalo pokazati postoji li i koliki je utjecaj tvornice cementa na kakvoću zraka u njenoj okolini. Rješenjem je propisano i provođenje programa mjerenja meteoroloških parametara kako bi se jednog dana stanica mogla uvrstiti u Državnu mrežu za praćenje kakvoće zraka.

MJERNA OPREMA I METODE MJERENJA

Lokacija mjerne stanice je određena Rješenjem Ministarstva zaštite okoliša, a na temelju izrađene Studije utjecaja na okoliš, uzimajući u obzir ružu vjetrova na lokaciji tvornice. Tako je mjerna stanica smještena unutar pravca Zoljani-Tajnovac sjeverno od tvornice u smjeru grada Našica, podalje od glavne ceste na rubu naselja i udaljena oko 2,5 km od tvornice (Slika1.).

Unutar kontejnera mjerne stanice se nalazi sva oprema za analizu, prikupljanje i slanje podataka u centralnu jedinicu, dok se sam uređaj za prikupljanje uzoraka nalazi na krovu kontejnera. Kontejner je opremljen alarmnim sustavom sa sirenom, te automatskim sustavom za dojavu požara i provale.



Slika 1. Mjerna stanica

Komunikacija između stanice za mjerenje kakvoće zraka i centralne jedinice uspostavljena je putem mobilne telefonije. Centralna jedinica se nalazi u tvornici i sastoji se od računala sa pislačem na koji je instalirana programska podrška koja omogućuje obradu i prezentaciju podataka u skladu sa zakonom.

Mjerna oprema za mjerenje onečišćujućih plinova se sastoji od:

- **SO₂ 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 SO₂ u uzorku.



Slika 2. NO_x analizator APNA-360

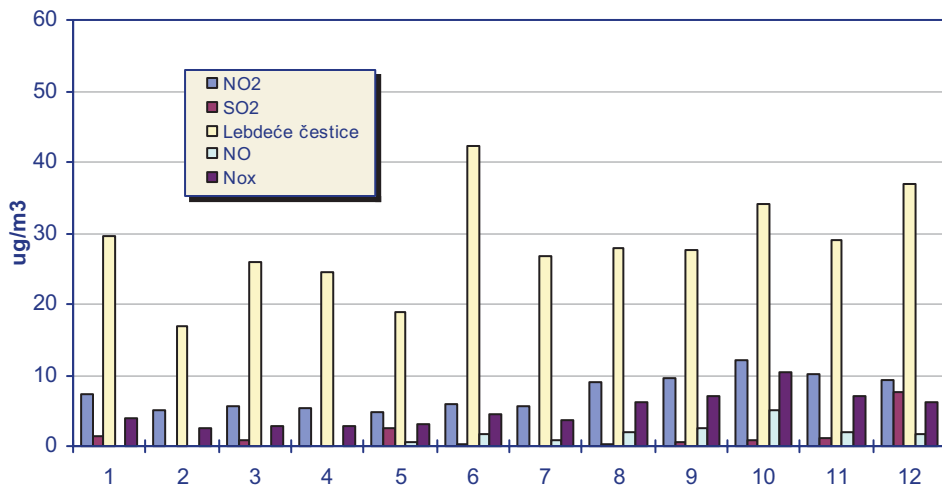
- **NO_x analizatora APNA-360** čiji je osnovni detekcijski princip kemoluminiscencija koja podrazumijeva reakciju NO sa ozonom (Slika 2.).
- **FH-62 I-R analizatora lebdećih čestica** koji koristi radiometrijski princip beta-zračenja pomoću metode kompenzacije dvije zrake.
- **Meteoroloških senzora za određivanje smjera i brzine vjetra odnosno temperature i relativne vlažnosti**
- Dataloggera
- Centralne stanice.

Održavanje mjerne opreme se provodi u propisanim vremenskim razmacima, ovisno o kojem dijelu opreme se radi. Uređaji imaju ugrađenu mogućnost samostalnog automatskog kalibriranja, ali se to može raditi i ručno (što u ovom slučaju nije praktično zbog velike udaljenosti od tvornice).

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. Podatke o stanju atmosfere je moguće pratiti na tri načina, i to kao tabelarni, grafički ili kao prikaz ovisnosti o smjeru i brzini vjetra (ruža vjetrova). Program omogućava praćenje satnih, dnevnih, tjednih, mjesečnih, tromjesečnih ili godišnjih trendova. Isto tako je moguće pratiti i trenutne vrijednosti stanja atmosfere.

REZULTATI MJERENJA

Program mjerenja sadržava kontinuirano mjerenje ukupnih lebdećih čestica, ukupnih taložnih tvari i sadržaja teških metala u njoj (prikazano u Tablici 1.), dušikovih oksida (NO_x) te sumporovog dioksida (SO_2), kako je prikazano na Slici 3.



Slika 3: Mjesečne vrijednosti onečišivača od 01.01.2004. do 31.12.2004.

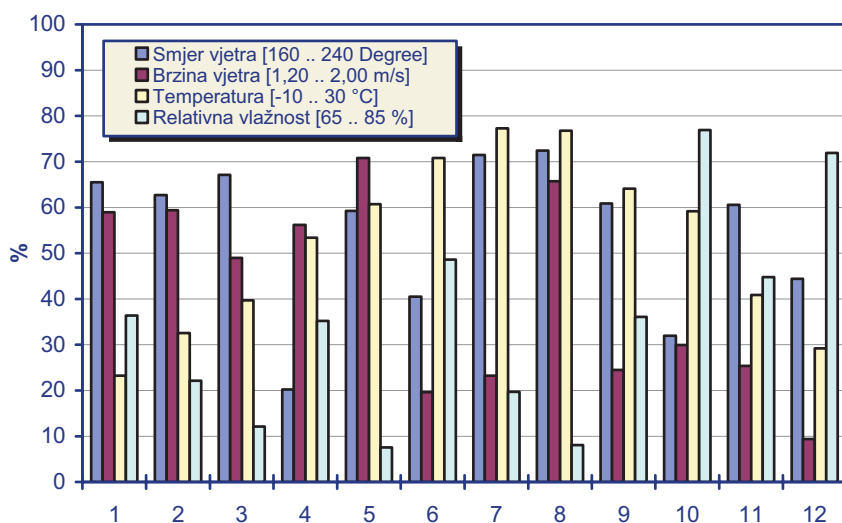
Dobiveni podaci se statistički obrađuju i uspoređuju sa preporučenim vrijednostima iz Uredbe o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka. Preporučene vrijednosti su za:

- SO_2 $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$,
- NO_2 $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$,
- lebdeće čestice $75 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- ukupna taložna tvar $200 \text{mg}/(\text{m}^2\text{d})$.

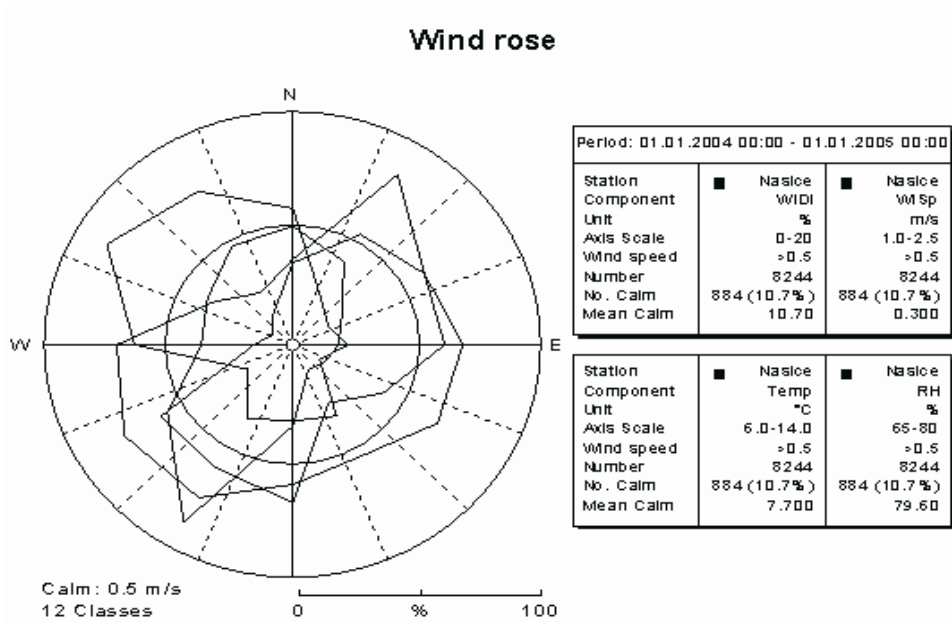
Također se provodi i program mjerenja meteoroloških parametara: smjer vjetrova, brzina vjetrova, relativna vlažnost i temperatura zraka kako je prikazano na slikama 4 i 5. Svi meteorološki parametri su u skladu sa preporukama WMO (Svjetske meteorološke organizacije).

Tablica 1. Prikaz vrijednosti ukupne taložne tvari i teških metala u njoj

Mjesec	pH	UTT (mg/m ² dan)	Pb (μg/m ² dan)	Cd (μg/m ² dan)	Tl (μg/m ² dan)
1	7,33	147	12	0,16	0,16
2	7,01	34	6	0,17	0,03
3	7,16	68	1	0,23	0
4	7,44	164	16	0,35	0,3
5	6,42	64	1	0,29	0
6	7,48	50	7	0,27	0,18
7	7,52	9	11	0,15	0,31
8	7,38	124	107	0,12	0
9	7,64	154	4	0,13	0
10	6,77	98	6	0,17	0,24
11	6,82	48	13	0,24	0,23
12	7,14	27	0	0,03	0,11
srednja vrijednost	7,18	82,25	15,33	0,19	0,13



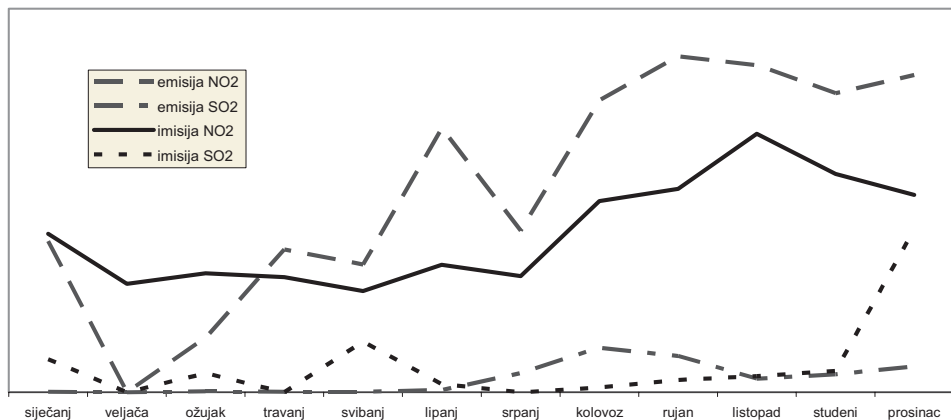
Slika 4. Mjesečne vrijednosti meteoroloških parametara od 01.01.2004. do 31.12.2004.



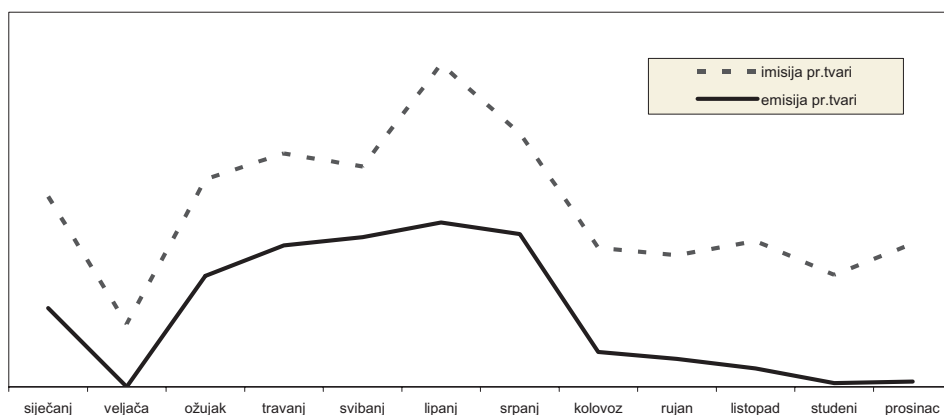
Slika 5. Ruža vjetrova od 01.01.2004. do 31.12.2004.

DISKUSIJA REZULTATA

Rezultati praćenja kakvoće zraka pokazuju da niti jednom tijekom 2004. nije došlo do prekoračenja preporučenih vrijednosti za zrak prve kategorije. Na Slikama 6. i 7. je dana usporedba kretanja vrijednosti emisija izmjerenih uređajem za kontinuirano mjerenje emisija na ispustu iza vrećastog otprašivača rotacijske peći i vrijednosti koje su zabilježene na stanici za praćenje kakvoće zraka.



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 6. Usporedbom trendova emisija i emisija NO_2 vidljivo je kako vrijednosti utvrđene na stanici za praćenje kakvoće zraka prate vrijednosti emisije izmjerene na ispustu otprašivača rotacijske peći, dok trendovi SO_2 nisu skladni i ne mogu se uspoređivati. To se može protumačiti na način da emisije SO_2 ne potječu samo od tvornice cementa, nego su one rezultat i drugih (vjerojatno prekograničnih) emisija.



Slika 7. Usporedba trendova emisije i emisije praškastih tvari

Na slici 7. je prikazan odnos između vrijednosti emisije praškastih tvari na ispustu iz vrećastog otprašivača rotacijske peći i emisije lebdećih čestica. Trend dobiven obradom podataka sa stanice se vrlo dobro poklapa sa trendom emisija iz rotacijske peći, što ukazuje na to da većina onečišćenja zraka lebdećim česticama na toj lokaciji potječe od rada tvornice.

ZAKLJUČCI

Praćenjem kakvoće zraka u okolici tvornice cementa Našicecement d.d. je uočen utjecaj emisije dušikovih oksida i praškastih tvari na okoliš. Vrijednosti tih emisija su međutim daleko ispod preporučenih vrijednosti i ne narušavaju kvalitetu zraka na tom području, kako pokazuju jednogodišnji rezultati mjerenja kakvoće zraka automatskom mjernom stanicom.

Utjecaj emisije SO_2 iz tvornice, mjerenjima kakvoće zraka nije utvrđen.

Vrijednosti ukupne taložne tvari također ne pokazuju prekoračenje preporučenih vrijednosti.

LITERATURA

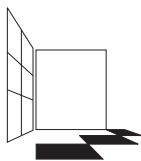
CEMBUREAU.1999.»Best available techniques» for the cement industry

HORIBA.Priručnik Air pollution monitor AP-360 Series

ESM.Priručnik The ESM solutions for Particulate Measurements

ESM.Priručnik For Continuous Immission Measurement: FH 62 I-R Particulate Monitor

Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka NN 101/96



ČETVRTI HRVATSKI
ZNAJSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '05

Zadar, 12-16. rujna 2005.



Turšič, J.¹, Bolte, T.², Pavli, P.², Podkrajšek, B.¹, Grgič, I.¹

POLLUTION WITH PARTICULATE MATTER IN SLOVENIA

Abstract: *Pollution with particles and photo-oxidants (NO_x and O_3) are the most problematic areas regarding air quality in Slovenia. Atmospheric aerosols are involved in many processes. They are connected with diseases of the respiratory system, climate changes, eutrofication of environment. Monitoring of particulate matter (PM₁₀) in Slovenia is performed at seven different locations by Environmental Agency of the Republic of Slovenia. Measurements are carried out by TEOM (Tampered Element Oscillating Microbalance) and reference samplers (Leckel). In 2004, at all locations the concentrations of PM₁₀ were higher in winter time. Since the effect of particulate matter depends on their size and composition, short term sampling campaigns of size segregated aerosol particles were carried out in winter and summer time at selected locations. The most pronounced mass concentrations are observed in the size range between 0.25 μm and 1 μm , which corresponds to the accumulation mode. Among the analyzed ions in this size fraction, the highest content was found for SO_4^{2-} , NO_3^- and NH_4^+ , while in the coarse mode the content of ions varied depending on measuring site and season.*

Key words: *Particulate matter, Size segregated aerosol, Water soluble anions, Seasonal and diurnal variances*

ONESNAŽENOST ZRAKA Z ATMOSFERSKI DELCI V SLOVENIJI

Povzetek: *Z vidika onesnaženosti zraka v Sloveniji sta najbolj prereči problematiki onesnaženost z delci in foto-oksidenti (NO_x and O_3). Atmosferski delci so vpleteni v številne procese. Povezujemo jih z boleznimi respiratornega sistema, klimatskimi spremembami in eutrofikacijo okolja. Agencija Republike Slovenije za okolje izvaja monitoring delcev PM₁₀ na sedmih lokacijah. Meritve se izvajajo s kontinuirnimi merilniki TEOM (Tampered Element Oscillating Microbalance) in referenčnimi vzorčevalniki (Leckel). Na vseh lokacijah so bile najvišje koncentracije v letu 2004 izmerjene v zimskem obdobju.*

¹ J. Turšič, B. Podkrajšek, I. Grgič, National Institute of Chemistry, Hajdrihova 19, SI-1000 Ljubljana, SLOVENIA

² T. Bolte, P. Pavli, Environmental Agency of the Rep. of Slovenia, Vojkova 1b, SI-1000 Ljubljana, SLOVENIA

Ker je vpliv delcev odvisen od njihove velikosti in sestave, smo na izbranih lokacijah izvedli krajša vzorčevanja aerosolski delcev po velikostnih razredih. Najvišje masne koncentracije delcev smo zaznali v velikostnem območju med 0,25 μm in 1 μm , kar ustreza aerosolom akumulacijskega razreda. V tem velikostnem območju so med analiziranimi ioni v najvišjem deležu prisotni SO_4^{2-} , NO_3^- and NH_4^+ . Vsebnost ionov v grobih delcev pa je variirala glede na lokacijo in letni čas.

INTRODUCTION

Aerosols are involved in many atmospheric processes and play an important role in visibility reduction, in acid deposition, in the radiation balance of the atmosphere (directly and indirectly by the formation of clouds) and in human health. Epidemiological studies carried out in recent years showed a correlation between morbidity, mortality and air pollution, particularly in the case of fine particles.

Atmospheric particles range over more than four orders of magnitude in size, from freshly nucleated clusters containing a few molecules to cloud droplets and crustal dust particles up to tens of microns in size. The concentration and composition of atmospheric particles vary with size, time and location, and depend strongly on the distance of sources, on the rate of emission, on the efficiency of various removal mechanisms and on the meteorological parameters, which affect the vertical and horizontal distribution as well as the removal mechanisms. Atmospheric particles are usually separated into three size categories: ultrafine particles in the size range below 0.1 μm , fine particles from 0.1 μm to 1 μm – usually called accumulation range and coarse particles ranging from 1 μm to 100 μm . The fine particles originate mainly from chemical processes in the atmosphere and they are usually acidic. The coarse particles, caused by wind erosion of the soil and sea spray, are mainly non-acidic. Sulfate, ammonium, organic and elemental carbon, and some transition metals arising from anthropogenic emissions (e.g., Fe, Pb, Zn, Cd) are found predominantly in the fine particles, whereas crustal materials (including Si, Ca, Mg, Al and Fe) and biogenic organic particles (pollen, spores, plant fragments) are usually found in the coarse aerosol fraction. Nitrate can be present in both modes.

In this contribution we will present results of the monitoring of particles in Slovenia in 2004, focusing mainly on three locations (Ljubljana, Maribor and Murska Sobota). Mass size distributions and chemical composition of particles with emphasis on the water soluble ions will also be shown.

EXPERIMENTAL

Monitoring of PM₁₀ in Slovenia in the main network is carried out by Environmental Agency of the Republic of Slovenia. Continuous measurements are performed by TEOM (Tampered Element Oscillating Microbalance), while reference measurements are done by reference sampler Leckel according to standard EN12341. Size segregated sampling was performed by Berner low-pressure cascade impactors with 10 collection stages for the size ranges: 0.015 – 0.03 μm ; 0.03 – 0.06 μm ; 0.06 – 0.125

μm ; 0.125 – 0.25 μm ; 0.25 – 0.5 μm ; 0.5 – 1.0 μm ; 1.0 – 2.0 μm ; 2.0 – 4.0 μm ; 4.0 – 8.0 μm ; 8.0 – 16.0 μm D_{ac} (aerodynamic equivalent diameter; nominal cut sizes). Sampling times were about 24 hours. The nominal flow rate through the impactor was 25.4 L min^{-1} . The impaction substrates were aluminum foils, which were weighed before and after sampling. For chemical analysis composite samples were prepared, i.e. ultrafine particles (size ranges from 0.015 μm to 0.125 μm - first three stages of impactor), accumulation particles (size ranges from 0.124 μm to 1 μm - stages 4, 5 and 6) and coarse particles (size ranges from 1 μm to 16 μm - last four stages of impactor). Deposits on foils were extracted for 30 min at room temperature in 10 mL of Milli-Q water in an ultrasonic bath. Major ions (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) were determined by ion exchange chromatography. For determination of anions a Dionex IonPac AS4A separation column and a mixture of $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ as an eluent was used, while analysis of cations was done using a Dionex Ion Pac CS12A column and methane-sulfonic acid as an eluent.

RESULTS AND DISCUSSION

Pollution with PM₁₀ in Slovenia in 2004

Monitoring of PM₁₀ in Slovenia is performed at seven locations. However, in this presentation we will focus mainly on three measuring sites – Ljubljana (urban - background), Maribor (urban –traffic) and Murska Sobota (rural). In 2004, the highest average yearly concentrations of PM₁₀ were measured in Maribor and Zagorje (46 and 45 $\mu\text{g m}^{-3}$), while the lowest in Murska Sobota (31 $\mu\text{g m}^{-3}$). Average monthly concentrations of PM₁₀ are shown in Figure 1.

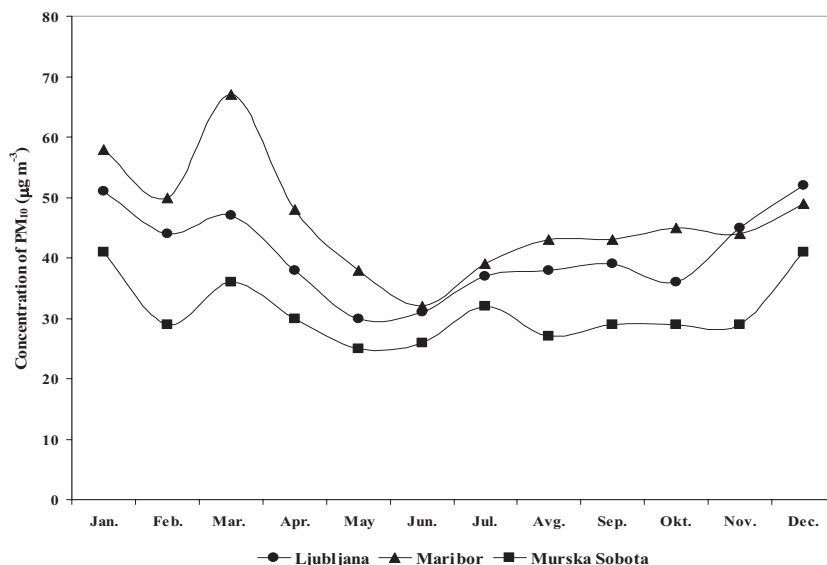


Figure 1. Average monthly concentrations of PM₁₀ at three locations in 2004.

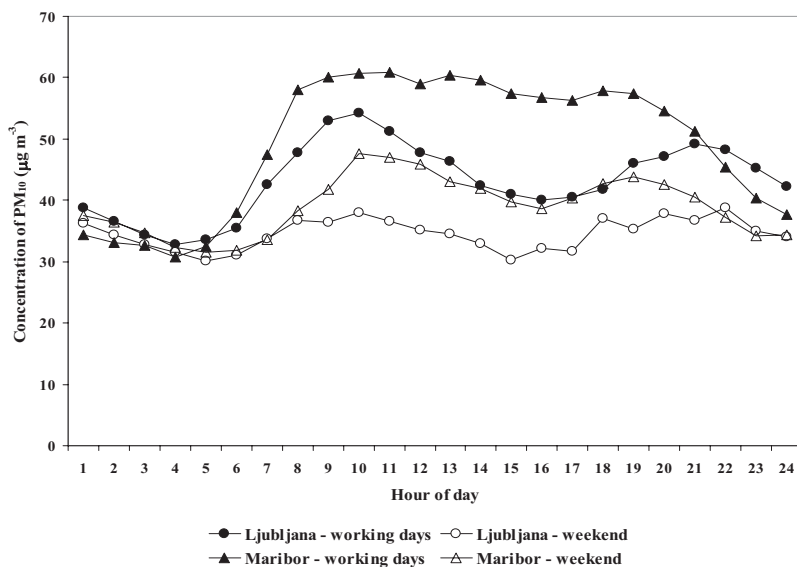


Figure 2. Diurnal variation of PM10 particles in Ljubljana and Maribor during working days and weekend in year 2004.

Concentrations of PM10 were at all three locations higher in winter time. Higher differences between the seasons were observed in Maribor and Ljubljana. Although the heating emissions are higher to a certain degree in winter time, the main reasons are unfavorable meteorological conditions with frequent temperature inversions in basins during the cold time of the year. Diurnal variations of particulate matter in Ljubljana and Maribor during working days and weekends in year 2004 are presented in Figure 2. At both locations, higher PM10 concentrations were observed during working days. Measuring site in Maribor is situated very close to one of the main streets with very dense traffic. Therefore, at this location during working days the concentration of PM10 increases early in the morning (at about 7 a.m.) and stays elevated till late evening hours. During the weekends, the morning peak is not so pronounced and occurs later (at about 10 a.m.), then the concentration of particles decreases and again increases slightly in the later afternoon. In Ljubljana, the pattern of PM10 concentrations is similar during working days and weekend. However, both morning and afternoon peak are much more pronounced during working days.

Size segregated sampling

Since the influence of particles, their chemical composition as well as their formation path are connected to size distributions, short-term sampling of size segregated aerosol particles was performed in winter and summer. As expected, the concentrations of particles were higher in winter time. An example for Maribor is shown in Figure 3.

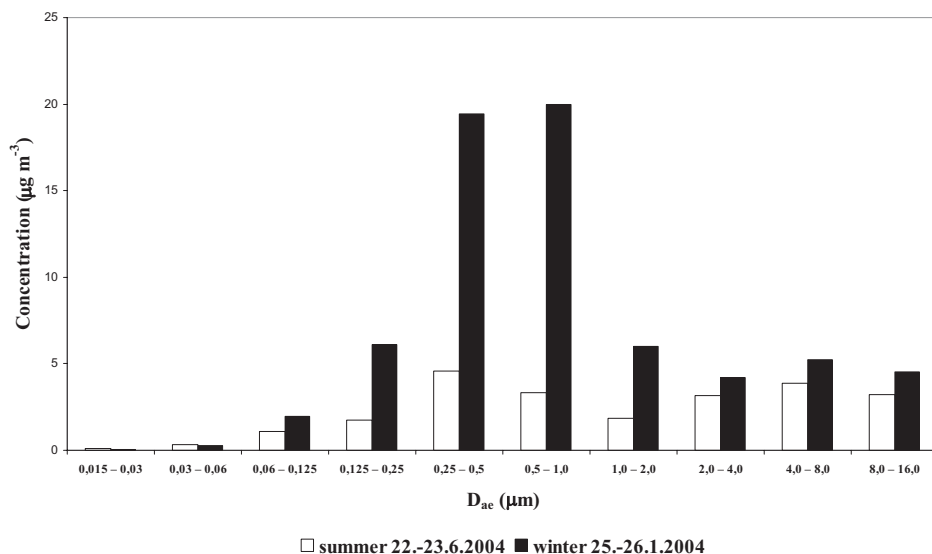


Figure 3. Size distributions of particles sampled in Maribor in winter and summer 2004.

At all locations (Ljubljana, Maribor and Murska Sobota) and in both seasons, the highest mass concentrations were observed in the size range between 0.25 μm and 1 μm , which corresponds to the accumulation mode. On the basis of the size segregated sampling, ratios between PM_{2.5} and PM₁₀ and between PM₁ and PM₁₀ were calculated. At all locations, mass fraction of coarse particles was higher

Maribor - winter

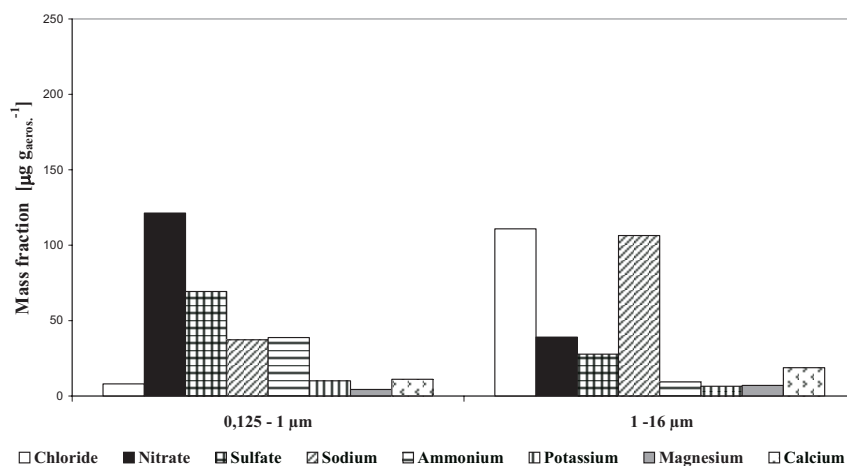


Figure 4. Average content of major ions in particles (accumulation and coarse mode) collected in winter in Maribor.

in summer time. Ratios PM_{2.5}/PM₁₀ varied from 0.80 (Maribor) to 0.93 (Murska Sobota) in winter and from 0.72 (Maribor) to 0.81 (Ljubljana) in summer.

Deposits obtained during size segregated sampling were also analyzed. Our analysis of composite samples (ultrafine, accumulation and coarse particles) was focused on water soluble fraction. The content of major anions and cations in accumulation and coarse particles collected in Maribor in winter and summer are shown in Figures 4 and 5.

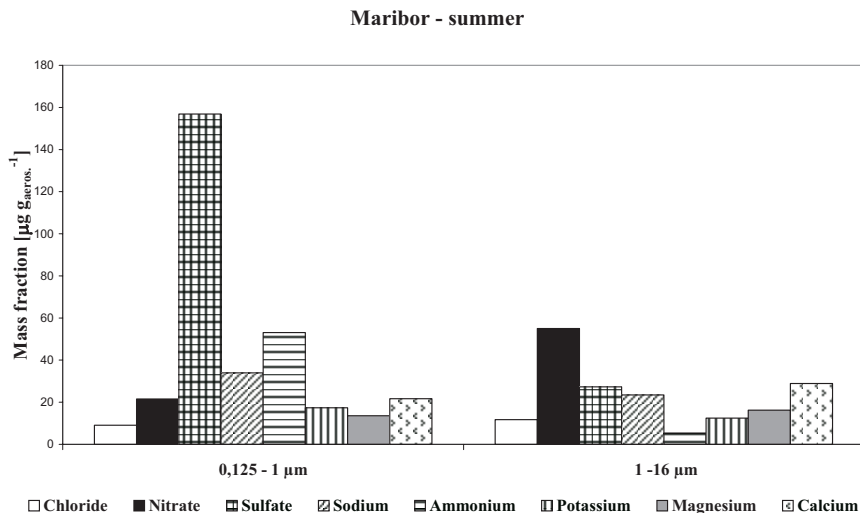


Figure 5. Average content of major ions in particles (accumulation and coarse mode) collected in summer in Maribor.

In accumulation mode, the highest content was found for SO_4^{2-} , NO_3^- and NH_4^+ at all locations. Potassium is also more abundant in this size fraction. The content of SO_4^{2-} was lower in winter, while of NO_3^- in summer. This effect can be attributed to volatility of NH_4NO_3 at higher temperature. In the coarse mode, the content of ions varied depending on measuring site and season. For example, at location Maribor, which is influenced by traffic, the effect of street salting during winter time can be clearly seen (elevated concentration of Cl^- and Na^+). However, at all locations NO_3^- was also found in the coarse mode as well as higher fractions of crustal material, like magnesium and calcium.

CONCLUSIONS

In this presentation, the results of the monitoring of particulate matter in Slovenia in 2004, focusing mainly on three locations (Ljubljana, Maribor and Murska Sobota) were shown. At all measuring sites, the concentrations were higher in winter. Comparison of diurnal variations of particulate matter in Ljubljana

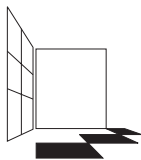
and Maribor during working days and weekends showed that at both locations higher PM₁₀ concentrations were observed during working days. In Maribor, after morning increase the concentration of particles remains elevated till late evening hours. However, in Ljubljana two peaks can be observed (morning and late afternoon). Size segregated sampling showed that at all locations (Ljubljana, Maribor and Murska Sobota) and in both seasons the highest mass concentrations were observed in the size range between 0.25 and 1 μm , which corresponds to the accumulation mode. The mass fraction of coarse particles was higher in summer time. Among analyzed ions in the accumulation mode, the highest content was found for SO_4^{2-} , NO_3^- and NH_4^+ , while in the coarse mode the content of ions varied depending on measuring site and season.

ACKNOWLEDGEMENTS

The Ministry for Environment and Spatial Planning of the Republic of Slovenia and the Ministry for Higher Education and Science are gratefully acknowledged.

LITERATURE

- Mészáros E., 1999, Fundamentals of Atmospheric Aerosol Chemistry, Akadémiai Kiadó, Budapest
- Putaud J.-P., et al., 2003, A European aerosol phenomenology. Physical and chemical characteristics of particulate matter at kerside, urban, rural and background sites in Europe, European Commission, Report nr. EUR 20411 EN, <http://ccu.ei.jrc.it/ccu>
- Seinfeld J.H. and Pandis S. N., 1998, Atmospheric Chemistry and Physics. From Air Pollution to Climate Change, John Wiley & Sons, New York
- Vallius M., Lanki T., Tiittanen P., Koistinen K., Ruuskanen J., Pekkanen J., 2003, Source apportionment of urban ambient PM_{2.5} in two successive measurement campaigns in Helsinki, Finland, *Atmospheric Environment*, 37, 625-623.
- Wilson W. E., Chow J. C., Claiborn C., Fusheng W., Engelbrecht J., Watson J.G., 2002, Monitoring of particulate matter outdoors, *Chemosphere*, 49, 1009-1043



ČETVRTI HRVATSKI
ZNAJSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '05

Zadar, 12-16. rujna 2005.



Tomić, T.¹, Radić, Nj.², Barać, A.¹ i Periš, N.¹

USPOREDBA KONCENTRACIJA UKUPNIH LEBDEĆIH ČESTICA S LEBDEĆIM ČESTICAMA AERODINAMIČKOG PROMJERA 10 μm i 2.5 μm

Sažetak: U ovom radu prikazani su rezultati usporednih mjerenja masenih koncentracija ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ukupnih lebdećih čestica (ULČ) i lebdećih čestica aerodinamičkog promjera 10 μm (PM-10) i 2.5 μm (PM-2.5). Mjerne postaje su bile razmještene u području gdje prevladava industrija, uz gradsku prometnicu i u nenastanjenom području. 24-satni uzorci su prikupljeni uvijek u isto vrijeme automatskim uređajima.

Ispitani su odnosi između masenih koncentracija ULČ i PM-10, ULČ i PM-2.5, te PM-10 i PM-2.5. Ispitivanja su pokazala da su koncentracije ULČ gotovo na istoj razini na sva tri područja, ali da se razlikuju odnosi čestica PM-10 i PM-2.5 u ULČ.

Najviše koncentracije PM-10 u odnosu na ULČ su u industrijskom području, nešto niže uz prometnice, a najniže u nenaseljenom području.

Koncentracije PM-2.5 u odnosu na ULČ su podjednake u industrijskom području i uz gradsku prometnicu, a znatno niže u nenaseljenom području.

Temeljem rezultata mjerenja može se zaključiti da čestice aerodinamičkog promjera manjeg od 10 μm najvećim dijelom potječu od emisija iz industrije i ispušnih plinova vozila.

THE COMPARISON BETWEEN CONCENTRATIONS OF TOTAL SUSPENDED PARTICULAR MATTERS AND THEIR FRACTION WITH THE AERODYNAMIC DIAMETER LESS THAN 10 μm AND 2.5 μm

Abstract: In this paper, the results of parallel measurements between mass concentrations of total suspended particulate matters and their fraction with the aerodynamic diameter less than 10 μm (PM-10) and 2.5 μm (PM-2.5) were presented. Measuring points were located in the industrial area, next to the city road and in an uninhabited area. 24-hour samples were collected with automatic samplers always at the same time.

The relations between mass concentrations of TSP and PM-10, TSP and PM-2.5, and PM-10 and PM-2.5 were analysed. According to the analyses, TSP concentrations were

¹ T. Tomić, A. Barać i N. Periš, Zavod za javno zdravstvo Splitsko-dalmatinske županije

² Nj. Radić, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilišta u Splitu

nearly at the same level in all three areas, however relations between particulate matters PM-10 and PM-2.5 were different in TSP.

The highest PM-10 concentrations in relation to TSP were found in the industrial area, slightly lower next to the city road, and lowest in an uninhabited area.

While PM-2.5 concentrations in relation to TSP were at the same level both in the industrial area and next to the city road, they were significantly lower in an uninhabited area.

The results showed that particulate matters with aerodynamic diameter less than 10 μm were mostly derived from industrial and vehicle exhaust gas emissions.

UVOD

Koncentracija čestica je osnovna mjera količine aerosola za određivanje kakvoće zraka (Barbalić N, Marjan T., 2004.). Dokazano je da je koncentracija samo jedna sastavnica, koja određuje rizike njihova štetnog utjecaja na zdravlje. Ostale sastavnice za zdravstvene rizike jesu udjeli u pojedinim frakcijama po veličini čestica, te kemijski sastav (Barbalić N, Marjan T., 2004, Šega 2004.). Unatoč značajnom smanjenju koncentracija mnogih onečišćenja u zraku, bilježe se u većini zemalja Europe štetni zdravstveni učinci, što se pripisuje porastu koncentracija čestica čiji je aerodinamični promjer manji od 10 μm (Mustajbegović J, Žuškin E, 2004.). To je jedan od razloga što su mjerenja koncentracija čestica aerodinamičnog promjera manjeg od 10 μm , odnosno manjeg od 2.5 μm postala uobičajena u većini razvijenih zemalja svijeta i što se sve više zamjenjuju mjerenja ukupnih lebdećih čestica (Šega K, 1999., Bešlić I, Šega K, 2001.). Budući da se mjerenja ukupnih lebdećih čestica (ULČ) kod nas još uvijek provode u većini institucija, a veoma rijetki imaju mogućnosti mjerenja čestica aerodinamičkog promjera 10 μm (PM-10), odnosno 2.5 μm (PM 2.5), smatrali smo da je vrijedno ispitati odnose između masenih koncentracija ULČ, čestica PM-10 i PM-2.5.

MATERIJALI I METODE

Uzorki ukupnih lebdećih čestica prikupljeni su uređajem DIGITEL (*Automatic High Volume Dust Sampler*) na prethodno sušene i vagane staklene filtre.

Svakih 24 sata, uvijek u isto vrijeme, filtri su se automatski mijenjali, pri čemu se bilježio protok zraka izražen u m^3 , temperatura i tlak. Protok zraka se kretao od 600 do 700 m^3 svedeno na normalne uvjete. Nakon vaganja filtara, izračunate su koncentracije ULČ u $\mu\text{g}/\text{m}^3$, uzimajući u obzir sve parametre.

Istovremeno su automatski mjerene satne koncentracije čestica aerodinamičnog promjera 10 μm i 2.5 μm . Sve satne koncentracije su uprosječene na 24-satni uzorak. Uzorkovanje je vršeno s *VEREWA Beta- Dust Monitor F-701* tijekom godine dana na 3 mjerne postaje.

Postaja 1 Pretežno industrijsko područje

Postaja 2 Nenaseljeno područje

Postaja 3 Uže gradsko područje uz prometnicu sa srednje jakim prometom

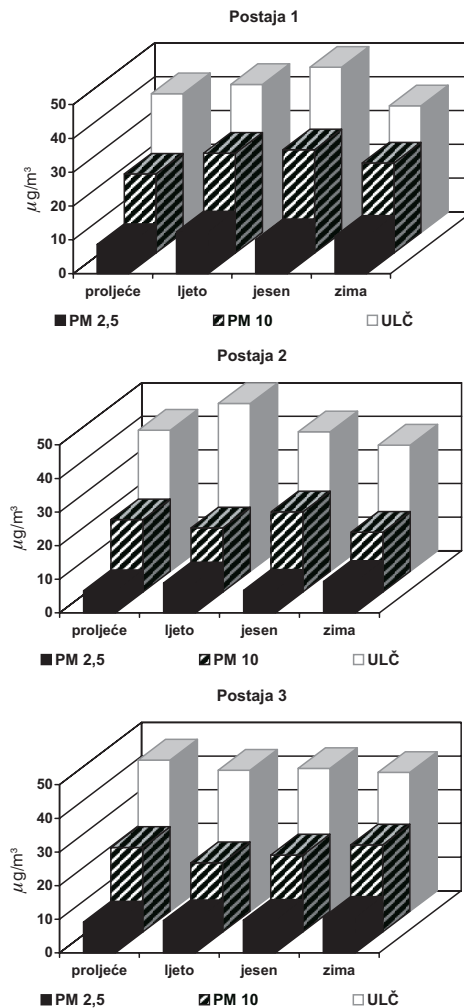
REZULTATI I RASPRAVA

Tijekom jedne godine sa svake mjerne postaje prikupilo se oko 330 uzoraka ULČ, čestica PM-10 i čestica PM-2.5.

Sumarni rezultati masenih koncentracija, 50. percentil, 98. percentil i max. vrijednost su date u tablicama 1., 2. i 3. Osim toga, dat je i broj dana kada su koncentracije čestica PM-10 bile više od $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

U istim tablicama prikazani su odnosi između ULČ i PM-10, ULČ i PM 2.5 te PM-10 i PM 2.5 i to za sva godišnja doba. Naveden je i broj uzoraka koji su uzeti za izračun.

Uzorci ULČ, PM-10 i PM-2.5 su se paralelno prikupljali.



Slika 1. Sezonske varijacije koncentracija ULČ, PM -10 i PM-2.5. sa sve 3 postaje

Tablica 1. Sumarni podaci ukupnih lebdećih čestica, lebdećih čestica PM-10 i PM- 2.5 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) u zraku na Postaji 1

Onečišćenje	Prosjek	50. percentil	98. percentil	Maksimalna vrijednost	Broj dana sa više od $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$
Ukupne lebdeće čestice	42.80	27.82	97.10	203.7	
PM-10	34.76	20.22	103.50	134.70	34
PM-2.5	10.41	7.56	22.15	32.58	

Proljeće

		N	r
ULČ	PM-10	92	0.569
ULČ	PM-2.5	92	0.209
PM-10	PM-2.5	92	0.367

Ljeto

		N	r
ULČ	PM-10	89	0.675
ULČ	PM-2.5	89	0.282
PM-10	PM-2.5	89	0.418

Jesen

		N	r
ULČ	PM-10	72	0.625
ULČ	PM-2.5	72	0.206
PM-10	PM-2.5	72	0.329

Zima

		N	r
ULČ	PM-10	69	0.711
ULČ	PM-2.5	69	0.295
PM-10	PM-2.5	69	0.415

N - broj rezultata

r - odnosi između ukupnih lebdećih čestica i frakcija PM-10 i PM-2.5

Razine srednjih godišnjih i 98. percentil vrijednosti ULČ su na sve tri mjerne postaje bile gotovo iste i niže su od preporučenih vrijednosti ($PV-75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ $PV_{98}-120 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (NN101/1996.), iako su postaje razmještene u različitim područjima. Smatramo da je to posljedica toga što na mjernu postaju uz prometnicu (Postaja

3) u jednakoj mjeri utječe gustoća prometa, kao na mjernu postaju u industrijskom području (Postaja 1) emisije iz industrije. Na mjernoj postaji u Zagrebu, koja se nalazi uz prometnicu s intenzivnim prometom, srednja 6-mjesečna koncentracija ULČ je iznosila $68 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (IMI, 2003.).

Tablica 2. Sumarni podaci ukupnih lebdećih čestica, lebdećih čestica PM-10 i PM- 2.5 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) u zraku na Postaji 2

Onečišćenje	Prosjek	50. percentil	98. percentil	Maksimalna vrijednost	Broj dana sa više od $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$
Ukupne lebdeće čestice	42.80	29.53	105.7	324.8	
PM-10	19.357	13.419	52.401	100.78	20
PM-2.5	7.771	4.451	29.611	84.105	

Proljeće

		N	r
ULČ	PM-10	90	0.512
ULČ	PM-2.5	90	0.157
PM-10	PM-2.5	90	0.305

Ljeto

		N	r
ULČ	PM-10	83	0.328
ULČ	PM-2.5	83	0.178
PM-10	PM-2.5	83	0.465

Jesen

		N	r
ULČ	PM-10	82	0.575
ULČ	PM-2.5	82	0.160
PM-10	PM-2.5	82	0.279

Zima

		N	r
ULČ	PM-10	77	0.473
ULČ	PM-2.5	77	0.247
PM-10	PM-2.5	77	0.523

N - broj rezultata

r - odnosi između ukupnih lebdećih čestica i frakcija PM-10 i PM-2.5

Iz Slike 1. je vidljivo da nema značajnih sezonskih razlika u koncentracijama ULČ. Na Postaji 3 je to najviše izraženo, što se pripisuje jednakoj gustoći prometa tijekom cijele godine. Na Postaji 1 ipak su tijekom zime izmjerene nešto niže koncentracije, što možemo objasniti smanjenjem emisija iz tvornica u kojima se tijekom prosinca i siječnja obavlja godišnji remont.

Srednje godišnje koncentracije čestica aerodinamičnog promjera $10 \mu\text{m}$ (PM-10) kreću se od 19.36 do $27.53 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i niže su od preporučenih vrijednosti za ISO/TP, koje se mogu primijeniti jer se koncentracija mjeri na temelju β -zračenja ($\text{PV } 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (NN101/1996.). Najviše su u pretežno industrijskom području, nešto niže uz gradsku prometnicu, a najniže u nenaseljenom području. Tijekom 34 dana je prekoračena koncentracija od $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na Postaji 1, na Postaji 2 tijekom 20 dana, a na Postaji 3 tijekom 25 dana. Prema *European Unions Direktive 1999/30* srednja dnevna koncentracija od $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ se ne bi smjela prekoračiti više od 35 dana godišnje (Council Directive 1999/30/EC, 1999.).

Rezultati ispitivanja provedenih na području Lombardije ukazuju također na to da su najviše dnevne i godišnje koncentracije PM-10 čestica izmjerene u industrijskom području, nešto niže uz prometnice, a najniže u rezidencijalnom području (Giugliano M, Grosso M, and Lonati G. 2003., Mamane Y, Yossef O, and Melamed E.2003).

Tablica 3. Sumarni podaci ukupnih lebdećih čestica, lebdećih čestica PM-10 i PM-2.5 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) u zraku na Postaji 3

Onečišćenje	Prosjek	50. percentil	98. percentil	Maksimalna vrijednost	Broj dana sa više od $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$
Ukupne lebdeće čestice	42.70	30.52	98.70	106.8	
PM-10	22.819	18.320	64.38	96.06	25
PM-2.5	10.130	6.589	31.55	49.16	

Proljeće

		N	r
ULČ	PM-10	91	0.559
ULČ	PM-2.5	91	0.203
PM-10	PM-2.5	91	0.362

Ljeto

		N	r
ULČ	PM-10	87	0.492
ULČ	PM-2.5	87	0.228
PM-10	PM-2.5	87	0.444

Jesen

		N	r
ULČ	PM-10	87	0.539
ULČ	PM-2.5	87	0.228
PM-10	PM-2.5	87	0.423

Zima

		N	r
ULČ	PM-10	91	0.627
ULČ	PM-2.5	91	0.256
PM-10	PM-2.5	91	0.408

N - broj rezultata

r - odnosi između ukupnih lebdećih čestica i frakcija PM-10 i PM-2.5

Srednje godišnje koncentracije čestica aerodinamičkog promjera $2.5 \mu\text{m}$ su se kretale od 7.71 do $10.41 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Najniže koncentracije su izmjerene tijekom ljeta i jeseni, a najviše tijekom zime. Za čestice PM-2.5 još nisu zadane granične vrijednosti.

Udio čestica PM-10 u ULČ je najviši na Postaji 1 i iznosi prosječno 64 %, na Postaji 3 je nešto niži i iznosi 54 %, a najniži je na Postaji 2 gdje iznosi 45 %. Na Postajama 1 i 3 udio PM-10 čestica u ULČ je najviši tijekom zime, a na Postaji 2 tijekom proljeća i jeseni.

Udio čestica PM-2.5 u ULČ na Postajama 1 i 3 iznosi oko 24 %, dok je na Postaji 2 znatno niži i iznosi 18 %. To ukazuje na to da najviši dio sitnih čestica aerodinamičkog promjera ispod $2.5 \mu\text{m}$ potječe od ispušnih plinova automobilskih motora i emisija iz industrije.

Udio čestica PM-2.5 u česticama PM-10 je na sve tri postaje gotovo isti i iznosi od 38 do 44 %. Tijekom ljeta je najviši na Postajama 1 i 3, a na Postaji 2 tijekom zime. Rezultati ispitivanja provedeni s drugim instrumentima (*TEOM-Monitor*) ukazuju na nešto viši udio čestica PM-2.5 u česticama PM-10 te on iznosi oko 60 %. Ispitivanja, koje su provedena na uređajima, koje je razvio Institut za medicinska istraživanja, ukazuju na dosta veći udio PM-10 čestica i PM-2.5 u ULČ. Razloge treba tražiti u specifičnoj raspodjeli čestica na raznim mjernim mjestima, kao i u karakteristikama različitih uređaja (Šega K, 1999, Bešlić I, Šega K, 2001).

UMJESTO ZAKLJUČKA

Tijekom godine dana provedeno je paralelno ispitivanje masenih koncentracija ukupnih lebdećih čestica (ULČ), čestica aerodinamičkog promjera $10 \mu\text{m}$ (PM-10) i $2.5 \mu\text{m}$ (PM-2.5) na 3 mjerne postaje.

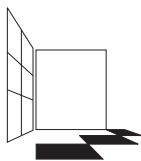
Utvrđeno je :

- da su razine srednjih godišnjih i 98. percentil koncentracije ULČ na sve tri mjerne postaje gotovo iste, a razlog leži u činjenici da je na nekom području prevladavaju emisije iz prometa, a na drugom iz industrije;
- istovremeno izmjerene koncentracije PM-10 i PM-2.5 najviše su u pretežno industrijskom području, nešto su niže uz gradsku prometnicu, a najniže u nenastanjenom području;
- udio čestica PM-10 u ULČ najveći je u pretežno industrijskom području i iznosi oko 64 %, nešto je manji uz gradsku prometnicu gdje iznosi 54 %, a najniži u nenaseljenom području, gdje iznosi 45 %;
- udio čestica PM 2.5 u ULČ je isti u pretežno industrijskom području i uz prometnicu i iznosi 24 %, dok na postaji u nenaseljenom području iznosi 18 %;
- temeljem rezultata mjerenja može se zaključiti da veći dio čestica aerodinamičnog promjera do 10 μm potječe od industrije, dok čestice aerodinamičnog promjera manjeg od 2.5 μm u jednakoj mjeri potječu od industrije i prometa.

LITERATURA

- Barbalić N, Marjan T. 2004. Lebdeće čestice: normizacija; Propisi za kakvoću zraka - usklađivanje s Europskim uzorima. Zaštita zraka - Simpozij "Lebdeće čestice u okolišu". Zagreb, 2004. Gospodarstvo i okoliš. broj 66, str. 21-27.
- Council Directive 1999/30/ EC of 22 April 1999 Relating to Limit Values for Sulphur Dioxide, Nitrogen Dioxide and Oxides of Nitrogen, Particulate Matter and Lead in Ambient Air. Official Journal L 163, 1999, pp. 0041 - 0061.
- Giugliano M, Grosso M, and Lonati G. 2003. The Atmospheric Fine Particulate in Lombardy (Italy). The 14th International Conference "Air Quality - Assessment and Policy at Local, Regional and Global Scales", Dubrovnik 6-10 October 2003, Proceeding, 2003, pp. 677-683.
- Izveštaj o praćenju onečišćenja zraka na postaji "Zagreb" 2003. Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada. Zagreb, siječanj 2004.
- Mamane Y, Yossef O, and Melamed E. 2003. Source Apportionment of Coarse and Fine Particles in the Hadera Urban Area along the East Mediterranean Coast. The 14th International Conference "Air Quality - Assessment and Policy at Local, Regional and Global Scales", Dubrovnik 6-10 October 2003, Proceeding, 2003, pp. 279 - 285.
- Mustajbegović J, Žuškin E. Zdravstveni učinci dugotrajne izloženosti lebdećim česticama. Zaštita zraka - Simpozij "Lebdeće čestice u okolišu". Zagreb, 2004. Gospodarstvo i okoliš. broj 66, str. 17-20.
- Bešlić I, Šega K. Pouzdanost uređaja za sakupljanje uzoraka PM₁₀ vlastite izrade - usporedba s europskim standardom EN 12341. Zaštita zraka '01, Valić F, Šega K. (ur.). Zagreb, Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka, 2001. str. 329-334.

-
- Šega K. Lebdeće čestice. Zaštita zraka - Simpozij "Lebdeće čestice u okolišu". Zagreb, 2004. Gospodarstvo i okoliš. broj 66, str. 11-16.
- Šega K. Razvoj i prva ispitivanja uređaja za sakupljanje PM_{10} i $PM_{2,5}$, Zaštita zraka '99, Valić F, Šega K.(ur.). Zagreb, Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka, 1999. str. 263-268.
- Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka, Narodne novine, broj 101 (1996), str. 4198.



ČETVRTI HRVATSKI
ZNAJSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '05

Zadar, 12-16. rujna 2005.



Bišćan, A.¹, Cerovac, Ž.¹, Saftić, S.¹ i Novogradec, M.¹

KAKVOĆA ZRAKA U GRADU KARLOVCU

Sažetak: U radu je dat prikaz kakvoće zraka u gradu Karlovcu u pogledu sadržaja dima i SO_2 na tri mjerne postaje, te sadržaja sedimenta i olova i kadmija u sedimentu na dvije mjerne postaje, od početka mjerenja do 2004.god.

Kod odabira lokacija za monitoring dima i SO_2 vodilo se računa da se obuhvati industrijska zona, centar grada sa gustim prometom i područje obiteljskih kuća sa vrtovima.

Za praćenje sedimenta odabrane su lokacije uz frekventnu prometnicu i mirni, stari dio grada.

Rezultati ispitivanja su statistički obrađeni i prikazani kao srednje godišnje vrijednosti koje se, u svrhu kategorizacije područja, do 1996.god. uspoređuju sa preporukama SZO a od 1996.god. s preporučenim (PV) i graničnim vrijednostima (GV) kakvoće zraka (2).

Mjerenja su pokazala da je tijekom godina došlo do smanjenja razina koncentracija dima i SO_2 u zraku te da je zadnjih godina uglavnom na razini I kategorije, na što je utjecala promjena vrste goriva u kućanstvu i industriji, izgradnja cestovnih obilaznica i prenamjena bivše industrijske zone u trgovačku.

Ključne riječi: kakvoća zraka, dim, SO_2 , sediment

AIR QUALITY IN THE TOWN KARLOVAC

Abstract: This paper presents the results of monitoring air quality in the town Karlovac, considering containing smoke and SO_2 at three measuring points and containing total deposited matter (TDM), Pb, Cd in TDM, at two measuring points, since beginning up to year 2004.

Locations of monitoring (measuring points) where taken considering industrial areas, traffic zone and houses with gardens for smoke and SO_2 and crowdie part of town and quiet old part areas, for deposited matter.

Results of monitoring are statistically calculated and described as mid-year values considering feature of areas monitored up to 1996 compared with recommendation SZO from 1996 with recommended adjacent values quality of air(2).

Measurements expressed generally decrease of concentration smoke and SO_2 in the air. In the last several years concentration have been found at first category level as result of change fuel category, building of back roads and rearrange of industrial areas to retail areas

¹ A. Bišćan, Ž. Cerovac, G. Saftić, M. Novogradec, Zavod za javno zdravstvo Karlovačke županije, Karlovac, HRVATSKA

UVOD

Kakvoća zraka u gradu Karlovcu počela se pratiti 1976 god.uspostavom jedne mjerne postaje za dim i SO₂ u centru grada (Domobranska ulica), da bi se 1980 god. uspostavile još dvije postaje i to u industrijskoj zoni (Banija) i na području obiteljskih kuća sa vrtovima (Švarča).

Sediment (ukupna taložna tvar - UTT), te sadržaj olova i kadmija u UTT se počeo pratiti 2001.god. i to u starom dijelu grada (Dubovac) i na lokaciji uz frekventnu prometnicu (Autocesta Zagreb-Karlovac, naplatne kućice Karlovac).

MATERIJALI I METODE

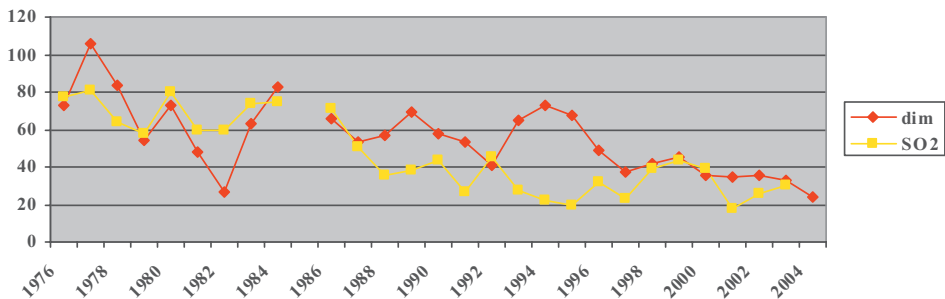
Uzorci dima i SO₂ dobiveni su prosisavanjem cca.2 m³ zraka tijekom 24 sata kroz filter papir Whatman No1, i prolazom istog uzorka zraka kroz ispiralicu sa 1%-tnom otopinom H₂O₂.

Koncentracija dima određivala se smanjenjem refleksije filter papira i očitavanjem težinske koncentracije iz baždarne krivulje, a koncentracija SO₂ standardnom britanskom peroksidnom metodom.

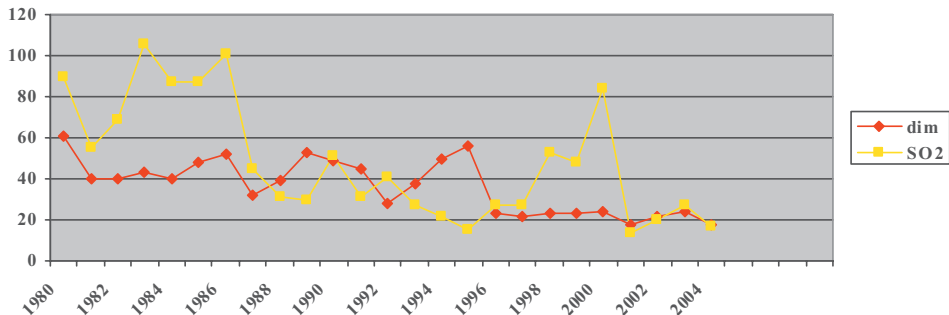
Reagensi:

1. H₂O₂ 1%-tni
2. Na₂B₄O₇ N/250
3. HCl N/250
4. Indikator BDH 4,5

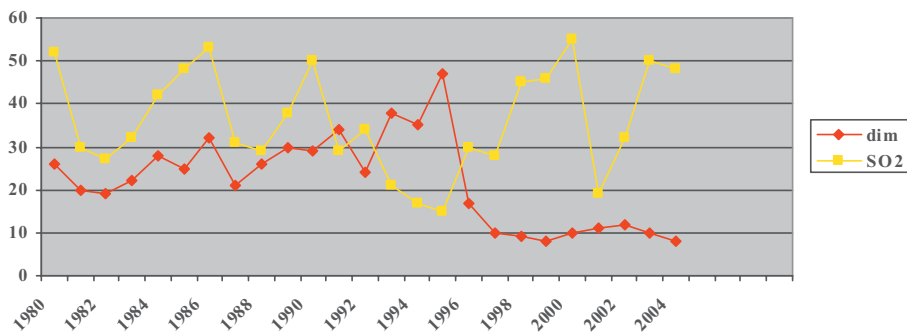
Instrument: Smoke Stain Reflectometer



Slika 1. Domobranska ul.- srednje god. konc. dima i SO₂ u µg/m³



Slika 2. Banija - srednje god. konc. dima i SO₂ u µg/m³



Slika 3. Švarča - srednje godišnje konc. dima i SO₂ u µg/m³

Sediment se skupljao u otvorene posude od kuda se određivala ukupna taložna tvar (UTT) kao zbroj topivog i netopivog dijela. U istim uzorcima određivao se sadržaj olova i kadmija metodom plamene adsorpcione spektrometrije.

Reagensi i standardi:

1. Nitratna kiselina 65% Suprapur (Merck)
2. Nitratna kiselina 1M
3. Standardi Pb, Cd, 1000µg/ml (Merck)

Tablica 1. Ukupna taložna tvar (UTT) u mg/(m²d)

Godina	Autocesta	Dubovac
2001	161	158
2002	261	198
2003	116	108
2004	148	145

Tablica 2. Olovo u UTT u µg/(m²d)

Godina	Autocesta	Dubovac
2001	67,0	25,4
2002	66,0	35,0
2003	38,0	27,0
2004	35,4	49,6

Tablica 3. Kadmij u UTT u µg/(m²d)

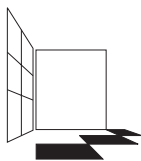
Godina	Autocesta	Dubovac
2001	1,18	0,56
2002	1,43	0,55
2003	0,52	0,62
2004	0,84	0,69

REZULTATI

Mjerenja su pokazala da je tijekom godina došlo do smanjenja razina koncentracija dima i SO₂ u zraku te je uglavnom na razini I. kategorije, čemu je pridonijela promjena vrste goriva u kućanstvu i industriji, izgradnja cestovnih obilaznica i prenamjena bivših industrijskih zona u trgovačke. Izuzetak je mjerna postaja Švarča gdje je zbog dosad nedefiniranih lokalnih utjecaja unazad dvije godine ustanovljena konc. SO₂ C>PV, te je zrak bio II kategorije. U pogledu sadržaja ukupne taložne tvari te sadržaja olova i kadmija u ukupnoj taložnoj tvari kakvoća zraka je uglavnom na razini I. kategorije, osim mjerne postaje Autocesta Zagreb-Karlovac, naplatne kućice Karlovac 2002.god. kada je sadržaj UTT bio veći od PV.

LITERATURA

1. Zakon o zaštiti zraka NN 178/04.
2. Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka NN 101/96, NN 2/97.



ČETVRTI HRVATSKI
ZNAJSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '05

Zadar, 12-16. rujna 2005.



Herceg Romanić, S.¹ i Krauthacker, B.¹

BOROVE IGLICE – BIOINDIKATOR ONEČIŠĆENJA ZRAKA

Sažetak: *Ispitane su i uspoređene razine šest indikatorskih kongenera PCB-a i sedam organoklorovih pesticida u zraku sakupljenom od 1999. do 2001. godine i u borovim iglicama sakupljenim u 14 urbanih mjesta u Hrvatskoj. Iz prikazanih rezultata vidljivo je da se onečišćenje zraka odražava na onečišćenje borovih iglica na taj način da su isti spojevi prisutni u višim odnosno nižim razinama u obje matrice. Za sve analizirane uzorke zraka i borovih iglica karakteristično je da je lindan uvijek prisutan u najvišoj razini, a DDD je među spojevima s najnižim razinama. Od kongenera indikatorskih PCB-a, u pravilu je PCB-28 prisutan i u zraku i u borovim iglicama u najvišim razinama, a PCB-180 u najnižim. To pokazuje da su borove iglice pasivni bioindikator onečišćenja zraka na određenoj lokaciji.*

Ključne riječi: *organoklorovi spojevi, PCB, onečišćenje, borove iglice, zrak*

PINE NEEDLES – BIOINDICATORS OF AIR POLLUTION

Abstract: *The levels of six PCB congeners and seven organochlorine pesticides are investigated in ambient air samples collected between 1999 and 2001 and in pine needle samples collected in 14 urban sites in Croatia. The results showed a correspondence between air and pine needle pollution. Lindane levels were highest in all analyzed ambient air and pine needle samples while DDD levels were the lowest. Among PCB congeners, PCB-28 levels were the highest and PCB-180 the lowest. This suggests that pine needles are passive bioindicators of air pollution on selected location.*

UVOD

Poliklorirani bifenili (PCB) i organoklorovi pesticidi (OCP) su najpoznatiji i najrašireniji organoklorovi spojevi u okolišu i ubrajaju se u skupinu spojeva poznatih kao postojana organska zagađivala – *engl. Persistent Organic Pollutants; POPs*. Zajednička su im svojstva lipofilnost, postojanost, bioakumuliranje, otrovnost, a imaju i sposobnost prijenosa zračnim masama na velike udaljenosti. Zrak kao dio okoliša direktno je izložen unosu PCB-a i OCP-a iz raznih izvora. Također,

¹ S. Herceg Romanić i B. Krauthacker, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska cesta 2, Zagreb, HRVATSKA

onečišćenje zraka na određenom mjestu podložno je dnevnim fluktuacijama, (npr. zbog promjene smjera vjetra), pa su potrebna učestalija mjerenja da se dobije prosječna razina onečišćenja.

Smatra se da bilje ima važnu ulogu kao sorbens za lipofilne spojeve iz zraka. Naime, površina bilja prekrivena je voskovima koji sorbiraju lipofilne spojeve iz zraka koji okružuje biljku dok je unos lipofilnih spojeva u biljku putem korijena skoro zanemariv (Ockenden i sur., 1998). Svojstvo koncentriranja lipofilnih spojeva iz zraka omogućuje korištenje bilja kao pasivnog uzorka koji pokazuje prosječnu koncentraciju određenog spoja na određenom mjestu. Na jednoj borovoj grani prisutno je više generacija iglica te je selektivnim uzorkovanjem moguće dobiti uvid u prosječan profil onečišćenja tijekom jedne i više godina. Na unos lipofilnih spojeva utječe količina i sastav lipida, ali i druge morfološko-fiziološke karakteristike biljke. Najčešće se analiziraju borove iglice, jer je bor kao vrsta rasprostranjen širom svijeta te je moguće pratiti i uspoređivati razine onečišćenja na lokalnoj, regionalnoj i globalnoj razini. S obzirom da se biljke međusobno razlikuju po morfološko-fiziološkim karakteristikama, za pravilnu usporedbu razina zagađivala na različitim mjestima potrebno je uzorkovati i analizirati biljku iste vrste (Ockenden i sur., 1998; Di Guardo i sur., 2003). Analizom borovih iglica analiziraju se spojevi sorbirani u iglicama, ali i oni vezani na česticama koje su prisutne na površini iglica. Analizom zraka moguće je analizirati spojeve sorbirane na česticama ili spojeve u plinovitoj fazi ili u obje faze zajedno.

U ovom radu uspoređene su razine PCB-a i OCP-a u zraku (u česticama i plinovitoj fazi zajedno) i u borovim iglicama. Koncentracije PCB-a i OCP-a u zraku mjerene su konsektivno od 1999. do 2001. godine, a u borovim iglicama izmjerene su u jednogodišnjim i dvogodišnjim iglicama sakupljenim u 14 urbanih mjesta u Hrvatskoj.

MATERIJAL I METODE

Uzorci zraka u kojima su analizirani PCB-i i OCP-i sakupljeni su na Ksaverskoj cesti i u selu Jakuševac u Zagrebu, a sakupljeno je ukupno 80 uzoraka. Na Ksaverskoj cesti zrak je uzorkovan u razdoblju od lipnja 1999. do veljače 2000., a na Jakuševcu od lipnja 2000. do lipnja 2001. U okviru određivanja masenih udjela PCB-a i OCP-a u borovim iglicama analizirani su uzorci sakupljeni od siječnja do ožujka 1998. godine u 14 urbanih središta (Zagreb, Jastrebarsko, Kamanje, Ludbreg, Bednja, Krapina, Čakovec, Koprivnica, Požega, Županja, Vinkovci, Dubrovnik, Kaštel Sućurac, Plomin). U svakom gradu sakupljen je po jedan uzorak, osim u Zagrebu gdje su uzorci sakupljeni na 6 lokacija (Opatovina, Kraljevački Novaki, Odra, Ksaverska cesta, Markuševačka Trnava, Jakuševac). U navedenih 19 uzoraka iglice su podijeljene na jednogodišnje i dvogodišnje, koje su zatim zasebno analizirane.

Detaljan opis i validacija analitičkih postupaka za određivanje PCB-a i OCP-a u zraku i borovim iglicama opisan je u radovima Herceg Romanić i Krauthacker (Herceg Romanić i Krauthacker, 2000; Herceg Romanić i Krauthacker, 2004). Kvalitativna i

kvantitativna analiza provedena je plinskim kromatografom visokog razlučivanja uz detektor zahvata elektrona te na dvije kapilarne kolone od taljenog silicijevog dioksida različite dužine: 1) 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^{-1} do 240 °C, izotermno 50 minuta na 240 °C; predtlak plina nosioca: 2×10^5 Pa; 2) 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^{-1} do 240 °C, izotermno 50 minuta na 240 °C; predtlak plina nosioca 1×10^5 Pa. Plin nosilac: dušik; temperatura detektora: 270 °C; temperatura injektora: 250 °C. Volumen injektiranog uzorka bio je 5 μL .

Analizirani su sljedeći spojevi: od ukupno 209 kongenera PCB-a, šest indikatorskih PCB-a, a to su PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153 i PCB-180 te sedam OCP-a heksaklorbenzen (HCB), α -, β - i γ - izomeri heksaklocikloheksana (α -, β - i γ -HCH), 1,1,1-triklor-2,2-di(4-klorfenil)etan (*p,p'*-DDT), 1,1-diklor-2,2-di(4-klorfenil)eten (*p,p'*-DDE) i 1,1-diklor-2,2-di(4-klorfenil)etan (*p,p'*-DDD).

REZULTATI I DISKUSIJA

U Tablici 1. prikazani su rezultati analize ukupno 80 uzoraka zraka sakupljenih u Zagrebu u razdoblju 1999./2001. godine. Masene koncentracije pojedinačnih organoklorovih pesticida u zraku bile su na obje lokacije u rasponu od 0 pg m^{-3} (ispod granice određivanja) do 246,5 pg m^{-3} . U svim uzorcima nađeni su HCB, α -HCH, γ -HCH i DDE. Slijed medijana masenih koncentracija OCP-a na ove dvije lokacije je različit, ali na obje lokacije najviše koncentracije određene su za γ -HCH.

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, omjer 3 – 7 na korištenje tehničke smjese HCH koja sadrži α -HCH i γ -HCH (Karlsson i sur., 2000; Murayama i sur., 2003). Visoki omjer α -HCH/ γ -HCH karakterističan je za područja udaljena od izvora onečišćenja (Ballschmiter i sur., 1992; Nerin i sur., 1996). Omjer koncentracija *p,p'*-DDE/*p,p'*-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. Medijan omjera masenih koncentracija *p,p'*-DDE/*p,p'*-DDT niži je na Ksaverskoj cesti (0,8) nego na Jakuševcu (2,2) iako bi se zbog blizine smetišta na lokaciji Jakuševac mogao očekivao obrnuti rezultat (Herceg Romanić i Krauthacker, 2003).

Omjer medijana masenih koncentracija dvaju izomera HCH-a (α -HCH/ γ -HCH) nizak je na obje lokacije i iznosi 0,2.

Koncentracije šest indikatorskih kongenera PCB-a u svih 80 uzoraka bile su u rasponu od 0 pg m^{-3} (ispod granice određivanja) do 312,2 pg m^{-3} . Na obje su lokacije PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138 i PCB-153 nađeni u svim uzorcima. PCB-28, PCB-52 i PCB-101 određeni su u najvišim koncentracijama i to u nizu istom na obje lokacije: PCB-28 > PCB-52 > PCB-101. Razine preostalih indikatorskih PCB-a slijedile su niz: PCB-138 > PCB-153 > PCB-180.

Tablica 1. Medijan masenih koncentracija (γ / pg m^{-3}) organoklorovih spojeva u zraku sakupljenom u Zagrebu tijekom 1999./2001. godine (Herceg Romanić i Krauthacker, 2003).

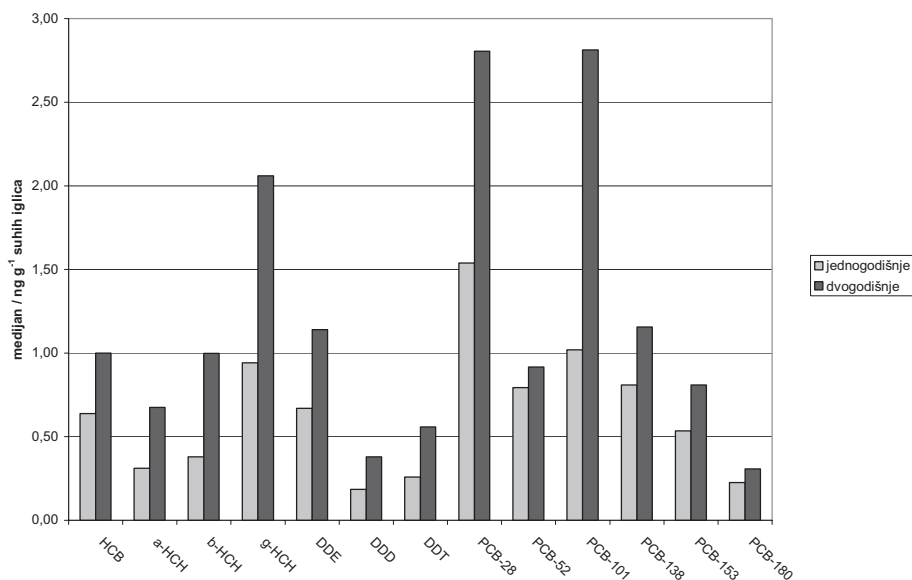
Spoj	Ksaverska c.		Jakuševac	
	n / %	medijan	n / %	medijan
HCB	100	9.4	100	10.2
α -HCH	100	12.3	100	9.9
β -HCH	100	5.6	97	4.2
γ -HCH	100	53.1	100	74.7
p,p'-DDT	83	16.6	79	8.4
p,p'-DDD	83	7.5	82	5.0
p,p'-DDE	100	11.5	100	23.6
PCB-28	100	35.7	100	80.6
PCB-52	100	12.5	100	13.7
PCB-101	100	14.2	100	26.8
PCB-138	100	5.5	100	12.6
PCB-153	100	4.4	100	9.1
PCB-180	64	1.8	70	2.2

n – postotak pozitivnih uzoraka

U svim uzorcima jednogodišnjih iglica nađeno je 8 od 13 analiziranih spojeva, dok su učestalosti α -HCH, β -HCH, DDD, DDT i PCB-180 bile u rasponu od 63 % do 95 %. U jednogodišnjim iglicama OCP-i su bili u rasponu od 0 ng g⁻¹ (ispod granice određivanja) do 4,0 ng g⁻¹ suhih iglica, a PCB-i od 0 ng g⁻¹ (ispod granice određivanja) do 5,83 ng g⁻¹ suhih iglica. U svim uzorcima dvogodišnjih borovih iglica nađeni su svi spojevi, OCP-i su detektirani u rasponu od 0,05 ng g⁻¹ do 10,40 ng g⁻¹ suhih iglica, a PCB-i od 0,15 ng g⁻¹ do 9,91 ng g⁻¹ suhih iglica (Herceg Romanić, 2004).

Na Slici 1. prikazani su medijani masenih udjela organoklorovih pesticida i šest indikatorskih PCB-a u borovim iglicama. Vidljivo je da su medijani masenih udjela svih spojeva viši u dvogodišnjim nego u jednogodišnjim iglicama zbog duže izloženosti onečišćenju iz zraka. Profil medijana masenih udjela spojeva u jednogodišnjim i dvogodišnjim iglicama je isti. Medijani masenih udjela organoklorovih pesticida prate sljedeći profil: γ -HCH > DDE > HCB > β -HCH > α -HCH > DDT > DDD, a šest indikatorskih PCB-a sljedeći: PCB-28 > PCB-101 > PCB-138 > PCB-52 > PCB-153 > PCB-180.

Izračunati su omjeri masenih udjela p,p'-DDE/p,p'-DDT i α -HCH/ γ -HCH u borovim iglicama kao pokazatelji novog unosa p,p'-DDT-a odnosno γ -HCH u okoliš. Medijan omjera α -HCH/ γ -HCH je 0,24. Medijan omjera p,p'-DDE/p,p'-DDT je 2,58 za sve uzorke. Međutim, u šest je uzoraka vrijednost omjera p,p'-DDE/p,p'-DDT ispod ili blizu jedinice (Herceg Romanić i Krauthacker, 2004).

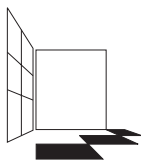


Slika 1. Medijani masenih udjela ($w / \text{ng g}^{-1}$) indikatorskih PCB-a i organoklorovih pesticida u jednogodišnjim i dvogodišnjim suhim iglicama sakupljenim u razdoblju od siječnja do ožujka 1998. godine ($N=19$).

Razine PCB-a i OCP-a u zraku ne mogu se direktno usporediti s razinama u borovim iglicama, ali njihov relativan odnos pokazuje da borove iglice odražavaju prosječnu razinu onečišćenja zraka. Za sve analizirane uzorke zraka i borovih iglica karakteristično je da je lindan uvijek prisutan u najvišoj razini, a da je razina DDD-a među najnižim. PCB-28 je u pravilu prisutan i u zraku i u borovim iglicama u najvišim razinama, a PCB-180 u najnižim. Iz prikazanih rezultata vidljivo je da se onečišćenje zraka odražava na onečišćenje borovih iglica na taj način da su isti spojevi prisutni u višim odnosno nižim razinama u obje matrice. Također i novi unos spojeva u zrak rezultira njihovom prisutnošću i u borovim iglicama, kao u slučaju lindana i DDT-a. Rezultat je u skladu s činjenicom da u nas do nedavno upotreba lindana nije bila zabranjena već samo ograničena. Međutim, *p,p'*-DDT-a se kod nas ne upotrebljava već tridesetak godina, a niski omjeri DDE/DDT određeni su i prijašnjih godina u Zagrebu u uzorcima kiše i snijega 1990./92. godine (Fingler i sur., 1994) i zraku 1997. godine (Herceg Romanić i Krauthacker, 2000). *p,p'*-DDT u naš okoliš najvjerojatnije dopire prijenosom zračnim masama iz udaljenijih krajeva gdje je još u upotrebi. Di Guardo i suradnici (2003) navode da se *p,p'*-DDT proizvodio u Italiji od 1966. do 1996. godine u tvornici smještenoj u dolini Ossola te da je došlo do akcidentalnog ispuštanja ovog spoja u okoliš. Upotreba DDT-a je prema preporuci Svjetske zdravstvene organizacije dozvoljena za suzbijanje malarije. Međutim, iako je omjer *p,p'*-DDE/*p,p'*-DDT u nekim uzorcima bio nizak, koncentracije *p,p'*-DDT-a u zraku i iglicama ne smatraju se visokim.

LITERATURA

- Ballschmiter K and Wittlinger R. 1991, Interhemispheric exchange of hexachlorocyclohexanes, hexachlorobenzene, polychlorobiphenyls, and 1,1,1-trichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethane in the lower troposphere. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 25, pp 1103-1111.
- Di Guardo A, Zaccara S, Cerabolini B, Acciari M, Terzaghi G, Calamari D. 2003, Conifer needles as passive biomonitors of the spatial and temporal distribution of DDT from a point source. *Chemosphere* Vol. 52, pp 789-797.
- 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. 2004, Analiza tragova organoklorovih pesticida i kongenera polikloriranih bifenila u zraku, bilju, humanom mlijeku i serumu, Doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.
- 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. 2004, Distribution of organochlorine compounds in pine needles collected at urban sites in Croatia, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* Vol. 72, pp 1203 – 1210
- 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, pp 1034-1041.
- Karlsson H, Muir DCG, Teixeira CF, Burniston DA, Strachan WMJ, Hecky RE, Mwita J,
- Bootsma HA, Grift NP, Kidd KA, Rosenberg B. 2000, Persistent chlorinated pesticides in air, water, and precipitation from the lake Malawi area, southern Africa. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 34, pp 4490-4495.
- 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 Niigata area, Japan. *Chemosphere* Vol. 52, pp 683-694.
- Nerín C, Polo T, Domeño C, Echarri I. 1996, Determination of some organochlorine compounds in the atmosphere. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* Vol. 65, pp 83-94.
- Ockenden WA, Steinnes E, Parker C, Jones KC. 1998, Observation on persistent organic pollutants in plants: Implications for their use as passive air samplers and for POP cycling. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 32, pp 2721-2726.



ČETVRTI HRVATSKI
ZNAJSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '05

Zadar, 12-16. rujna 2005.



Avirović, G.¹, Šolić-Gavranović, M.² i Vadić, V.³

LEBDEĆE ČESTICE U ZRAKU GRADA KUTINE

Sažetak: *Lebdeće čestice u zraku grada Kutine određivane su u razdoblju od 1976. do 1984. godine u uzorcima sakupljenih iz velikih volumena zraka (HV sampler), a u svrhu ocjene doprinosa postojećih i novih industrijskih emitera na kakvoću zraka u gradu. U razdoblju od 1993. do 1996. godine određivane su koncentracije ukupnih lebdećih čestica pomoću automatskog analizatora na principu β -apsorpcije. Razine prosječnih godišnjih vrijednosti mjerenja u 70-tim i 80-tim godinama kretale su se 53 do 127 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Prosječne godišnje vrijednosti prema mjerenjima iz 90-tih godina kretale su se od 35 do 46 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ što govori o tome da unatoč radu novoizgrađenih postrojenja uz poduzete mjere poboljšanja na starim postrojenjima nije došlo do pogoršanja kakvoće lokalnog zraka. U razdoblju od siječnja do lipnja 1995. g. u 24 satnim uzorcima lebdećih čestica određene su koncentracije olova, kadmija i sulfata. Preliminarna mjerenja pokazala su da u razdoblju mjerenja koncentracije olova, kadmija i sulfata u lebdećim česticama kutinskog područja nisu bile visoke.*

Uspostavom državne mjerne postaje u 2004. g. u Kutini se početkom 2005. g. započelo s praćenjem respirabilne PM_{10} frakcije lebdećih čestica što će između ostalog doprinjeti boljoj ocjeni utjecaja na zdravlje stanovništva ali i utvrđivanju prioriternih tehničko-tehnoških mjera unaprjeđenja stanja na prisutnim emiterima. U radu su prikazani i rezultati mjerenja PM_{10} frakcije dobiveni na državnoj mjernoj postaji.

Ključne riječi: *industrijski emiteri, ukupne lebdeće čestice, trend koncentracija, kakvoća zraka*

SUSPENDED PARTICLES IN THE KUTINA TOWN AIR

Abstract: *Suspended particles in the Kutina town air were determined in the period from 1976 to 1984 in samples taken from large volumes of air (HV sampler) in order to evaluate the contribution of the existing and new industrial emitters to the town air quality. The concentrations of total suspended particles were determined by means of automatic analyzer*

¹ G. Avirović, Petrokemija, d.d., Aleja Vukovar 4, 44 320 Kutina, HRVATSKA

² Mira Šolić-Gavranović, Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva RH, Zagreb, HRVATSKA

³ V. Vadić, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska c. 2, Zagreb, HRVATSKA

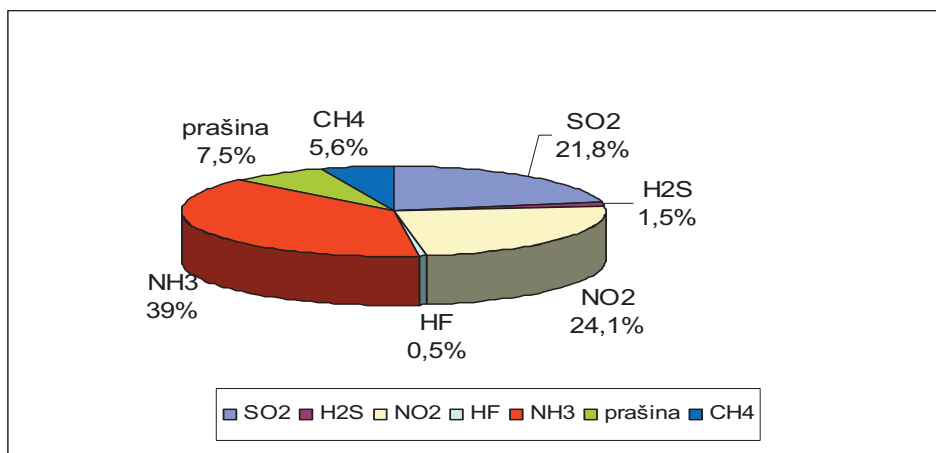
on the β -absorption principle in the period from 1993 to 1996. The levels of average annual measurements in 70s and 80s were between 53 to 127 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. According to measurements from the 90s, the average annual values ranged between 35 and 46 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. This means that in spite of the additionally built plants, owing to improvement measures at old plants there was no deterioration of local air quality. In the January to June 1995 period, concentrations of lead, cadmium, and sulfate were determined in 24-hour-samples of suspended matter. Preliminary measurements showed that these concentrations were low.

By setting up a national measuring station in Kutina in 2004, the monitoring of the respirable PM_{10} fraction of the suspended particles began at the start of 2005. It will certainly contribute to a better evaluation of impact on residents' health, as well as to establishing priority technical and technological improvement measures at existing emitters. This paper includes the results of PM_{10} fraction measurements obtained at the national measuring station.

UVOD

Grad Kutina primjer je industrijsko-urbane sredine kojom dominira veliki industrijski kompleks Petrokemija d.d., 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 Petrokemije d.d. najzastupljeniji je staklenički plin, ugljikov dioksid (CO_2) s učešćem od 96,4%, zatim ugljikov monoksid (CO) 2,3% i ostala specifična onečišćenja 1,3% [KEO, 2004.]. U emisiji ostalih onečišćujućih tvari udio pojedinih onečišćenja (amonijak- NH_3 , dušikov dioksid- NO_2 , sumporov dioksid- SO_2 , metan- CH_4 , sumporovodik- H_2S , fluorovodik-HF i prašina) prikazan je Slikom 1. Ovakva struktura emisije iz stacionarnih izvora vrijedi općenito i za Grad Kutinu.

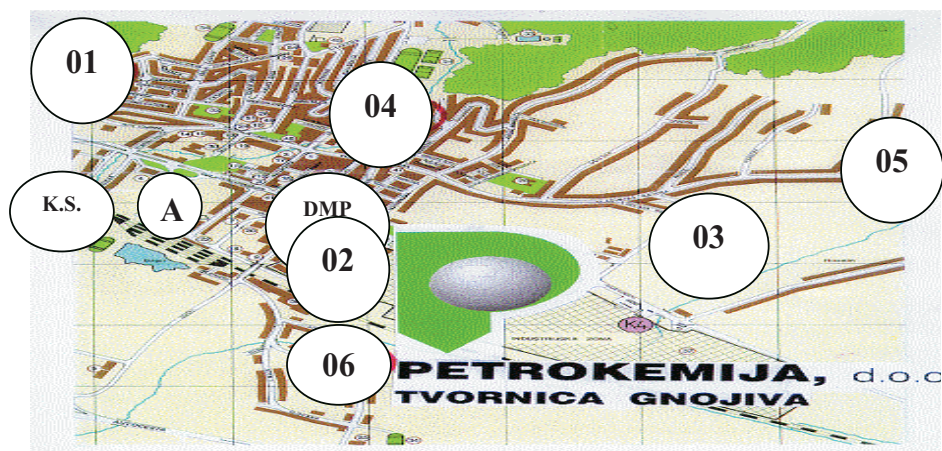


Slika 1. Udio pojedinih specifičnih onečišćujućih tvari u emisiji u zrak iz Petrokemije d.d.

Glavni izvori emisije prašine ili krutih čestica pored mobilnih izvora, kućnih ložišta i asfaltne baze na kutinskom području su postrojenja proizvodnje mineralnih gnojiva (NPK, KAN, UREA, MAP), proizvodnje čađe i proizvodnje glina Petrokemije d.d.. Na ispustima Petrokemije d.d. mjeri se ukupna prašina ali literaturni podaci govore o utvrđenim emisijskim faktorima za PM_{10} i $PM_{2,5}$ pri proizvodnji gnojiva [Berdowski et al., 1997]. Kutina je grad sa dugom industrijskom tradicijom što je uz probleme u okolišu rezultiralo i ranim razvojem svijesti o potrebi zaštite i očuvanju okoliša. Kod izgradnje postrojenja odabirala se suvremena tehnologija a nastavilo se je i sa stalnim poduzimanjem mjera unapređenja i poboljšanja stanja. Važan čimbenik u tim nastojanjima je i stalno praćenje utjecaja kao npr. uspostava monitoringa kakvoće zraka. Rezultati mjerenja podloga su kod donošenja odluka o potrebnim mjerama poboljšanja stanja, zaštiti zdravlja stanovništva ali i u planiranju daljnjeg gospodarskog razvoja grada.

MONITORING KAKVOĆE ZRAKA GRADA KUTINE

Praćenje kakvoće zraka grada Kutine provodi se od 1976.g.. Monitorinška mreža, uspostavljena 1980.g. obuhvaća šest mjernih postaja na kojima se provodi mjerenje imisijskih koncentracija općih (NO_2 , SO_2 , dim, ukupna taložna tvar-UTT) ali i za kutinsko područje specifičnih onečišćujućih tvari (npr. NH_3 , H_2S i HF). Slika 2. prikazuje raspored mjernih postaja sadašnje kutinske, lokalne monitorinške mreže i lokaciju državne mjerne postaje (DMP) i ranijih mjernih postaja ukupnih lebdećih čestica (ULČ).



Slika 2. Raspored mjernih postaja za praćenje kakvoće zraka grada Kutine

Određivanje onečišćenja zraka lebdećim česticama kutinskog područja provodilo se od 1976.g. do 1984.g. s manjim prekidima, sakupljanjem i određivanjem koncentracije dima i ukupnih lebdećih čestica u uzorcima iz velikim volumenima zraka.

Nakon desetgodišnjeg prekida, 1993.g. uspostavljeno je ponovno mjerenje ukupnih lebdećih čestica ali pomoću analizatora na principu β -apsorpcije. S mjerenjima je prekinuto 1996.g. Od 1976.g. sve do danas onečišćenost zraka prašinom prati se određivanjem ukupne taložne tvari (UTT).

Tijekom 2004.g. u Kutini je sukladno Programu mjerenja kakvoće zraka u državnoj mreži za trajno praćenje kakvoće zraka (NN 43/02) započela s radom Državna mjerna postaja, a s mjerenjem PM_{10} započeto je u 2005.g.

KRETANJE KONCENTRACIJA UKUPNIH LEBDEĆIH ČESTICA U ZRAKU GRADA KUTINE

Iz rezultata prikazanih u Tablici 1. vidljivo je da su se u razdoblju od 1976. g. do 1984.g. prosječne godišnje koncentracije ukupnih lebdećih čestica kretale u rasponu od 53 do 127 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, a u razdoblju od 1993.g. do 1996.g. bile su uglavnom ispod 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [Petrokemija d.d., 1976./77.-1996.]. Rezultati pokazuju da zadnjih godina nije bilo prekoračenja niti graničnih niti preporučenih vrijednosti.

Tablica 1. Koncentracija ukupnih lebdećih čestica ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) u zraku grada Kutine

Razdoblje (godina) mjerenja	Broj podataka	Mjerno mjesto (vidi Sl. 1)	C_{sred}	C_{50}	C_{95}	C_{98}	C_{max}	Metoda mjerenja
'76./'77.	324	Kutinsko selo (K.S.)	77	72	-	166	262	„High volume sampler“
	331	Apoteka (A)	103	98	255	214	255	
	322	Akumulacija	53	47	-	130	177	
'77./'78.	337	Kutinsko selo K.S.)	87	82	-	178	310	
	332	Apoteka (A)	127	119	247	290	394	
	332	Akumulacija	61	58	-	127	157	
1981.	180	Dom zdravlja (01)	106	-	190	-	237	
1982.	287	Dom zdravlja (01)	99	-	228	-	450	
1983.	361	Dom zdravlja (01)	88	-	190	-	948	
1984.	216	Dom zdravlja (01)	66	63	138	-	212	
	316	Vatrogasni dom (02)	122	118	236	-	342	
'85.-'93.	Nije bilo mjerenja lebdećih čestica. Određuje se samo UTT.							
'93./'94.	149	Vatrogasni dom (02)	35	29	63	75	401	β -apsorpcije
'94./'95.	334	Vatrogasni dom (02)	46	40	89	100	120	
1996.	320	Vatrogasni dom (02)	46	50	90	100	100	
PV-Preporučene vrijednosti (NN 101/96)			75	120				
GV-Granične vrijednosti (NN 101/96)			150	350				

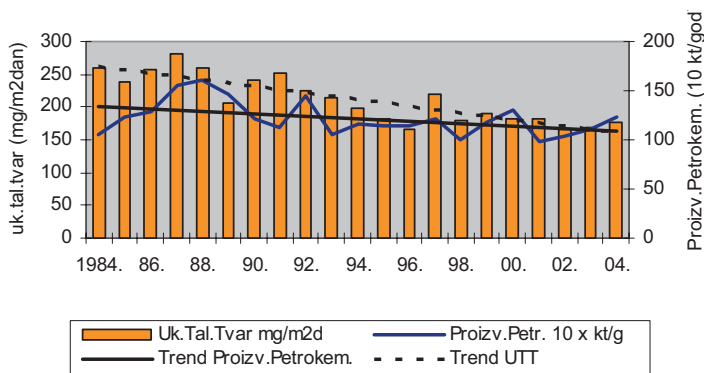
Tijekom 1995. g. u uzorcima lebdećih čestica provedena su preliminarna određivanja olova (Pb), kadmija (Cd) i sulfata (SO_4), a dobivene vrijednosti bile su niske (Tablica 2.) [IMI,1995.].

Kretanje ukupne taložne tvari u razdoblju od 1984.g. do 2004.g. (Slika 3.) pokazuje padajući trend koncentracija na kutinskom području posebno nakon 1993.g., što je u koincidenciji s nižim koncentracijama lebdećih čestica nakon 1993.g., a u odnosu na mjerno razdoblje do 1984.g. (Tablica 1.) [Petrokemija d.d., 2004.].

Tablica 2. Koncentracije olova, kadmija i sulfata u uzorcima ukupnih lebdećih čestica kutinskog područja (preliminarna ispitivanja u 1995. g.)

Parametar	Broj podataka	$C_{\text{sred}} \mu\text{g}/\text{m}^3$	Raspon $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Olovo (Pb)	23	0,08	0-0,685
Kadmij (Cd)	23	0,00197	0-0,00658
Sulfati (SO_4)	22	5,78	0,09-20,4

Kretanje UTT povezano je osim s aktivnošću emitera, s količinom oborina ali i poduzetim mjerama tehničko-tehnoloških unapređenja u proizvodnim procesima.



Slika 3. Kretanje ukupne taložne tvari i proizvodnje Petrokemije u razdoblju od 1984.g. do 2004.g.

KRETANJE KONCENTRACIJA PM_{10} ČESTICA U ZRAKU GRADA KUTINE

Ukupne lebdeće čestice odnose se na čestičnu tvar suspendiranu u zraku. Veličina čestice važna je karakteristika krutih čestica i u direktnoj je vezi s vremenom njihova zadržavanja u atmosferi odnosno s procesom uklanjanja. Razlikuju se:

- čestice s dijametrom manjim od $0,1 \mu\text{m}$, uglavnom nastale konverzijom plin-čestica koje brzo koaguliraju u veće čestice i kratko se zadržavaju u atmosferi,
- čestice s dijametrom od $0,1$ do $1,0 \mu\text{m}$, koje osim koaguliranjem već spomenutih sitnih čestica nastaju i kondenziranjem nukleusa, i

- čestice s dijametrom od 2,0 do 10 μm koje su proizvod raznih mehaničkih procesa (mljevenje, usitnjavanje i erozija).

Dogovorno lebdeće čestice klasificiramo po veličini u dvije grupe:

- PM_{10} ($\leq 10 \mu\text{m}$): kratko živuće, od nekoliko sati do nekoliko dana
- $\text{PM}_{2,5}$ ($\leq 2,5 \mu\text{m}$): ostaju suspendirane u atmosferi danima i tjednima

Osim po veličini, čestice možemo podijeliti i na primarne i sekundarne. Primarne su direktno emitirane u atmosferu, a sekundarne nastaju raznim fizikalno-kemijskim reakcijama u atmosferi. Za kutinsko područje karakteristična je emisija primarnih finih čestica ali i prisutnost plinova-prekurzora finih čestica ($\text{PM}_{2,5}$) kao npr. SO_2 , NO_2 i NH_3 . U cilju praćenja utjecaja na zdravlje stanovništva posebno je značajno praćenje koncentracija PM_{10} odnosno $\text{PM}_{2,5}$ frakcije. Praćenje PM_{10} čestica započeto je na kutinskom području 2005.g. uspostavom državne mreže (DM). Dobivene vrijednosti ukazuju na nešto više vrijednosti u proteklim zimskim mjesecima u odnosu na proljetne i pojavu maksimuma na svim mjernim postajama u veljači (Tablica 3.) [MZOPUG, 2005.].

Tablica 3. Srednje mjesečne koncentracije i raspon vrijednosti 24-satnih koncentracija PM_{10} čestica na mjernim postajama državne mreže

Mjesec	Mjerna postaja	Broj podataka	Csred $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Raspon $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Siječanj 2005.	Kutina	23	52	16-87
	Zagreb-1	27	72	14-158
	Sisak	23	61	27-110
	Osijek	-	-	-
Veljača 2005.	Kutina	26	75	21-297
	Zagreb-1	26	71	17-256
	Sisak	25	66	14-226
	Osijek	23	73	16-210
Ožujak 2005.	Kutina	29	72	26-192
	Zagreb-1	30	57	20-120
	Sisak	30	50	20-115
	Osijek	29	47	18-100
Travanj 2005.	Kutina	28	40	14-85
	Zagreb-1	9	43	22-81
	Sisak	28	33	9-85
	Osijek	28	36	12-78
Svibanj 2005.	Kutina	13	32	16-56
	Zagreb-1	29	28	13-43
	Sisak	31	25	11-45
	Osijek	31	29	11-54

U odnosu na rezultate sa ostalih mjernih postaja državne mreže, Kutina je u tri od pet mjeseci imala najvišu maksimalnu vrijednost 24-satne koncentracije odnosno najvišu prosječnu mjesečnu koncentraciju PM_{10} (Tablica 3). Prosječna petmesečna koncentracija PM_{10} na mjernoj postaji Kutina bila je jednaka onoj utvrđenoj na postaji Zagreb 1 i za 17% viša od petmesečnog najnižeg prosjeka utvrđenog za Osijek (Tablica 4.).

Tablica 4. Usporedba višemjesečnih prosjeka i maksimalnih koncentracija PM_{10} na postajama državne mreže (DM) u prvjoj polovici 2005.g.

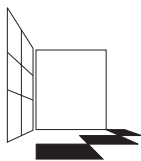
Grad	Razdoblje mjerenja	Broj podataka	$C_{sred} \mu g/m^3$	$C_{max} \mu g/m^3$
Kutina	1.-5.mj. 2005.	119	54	297
Zagreb 1	1.-5.mj. 2005.	121	54	256
Sisak	1.-5.mj. 2005.	137	47	226
Osijek	1.-5.mj. 2005.	111	46	210

ZAKLJUČAK I PREPORUKA

Dugogodišnja mjerenja ukupnih lebdećih čestica u zraku Kutine pokazala su da nije bilo prekoračenja graničnih vrijednosti, a koncentracije olova, kadmija i sulfata u lebdećim česticama prema preliminarnim mjerenjima bile su niske. Prva mjerenja državne mreže ukazuju povremeno na nešto više razine koncentracija PM_{10} čestica u zraku Kutine u odnosu na koncentracije utvrđene na ostalim mjernim postajama. Zbog prirode izvora emisija na području grada Kutine preporuča se i uspostava mjerenja čestica $PM_{2,5}$.

LITERATURA

- Berdowski, J.J.M., Mulder, W., Veldt, C., Visschedijk, A.J.H., and Zandveld, P.Y.J. 1997. Particulate matter emissions (PM_{10} - $PM_{2,5}$ - $PM_{0,1}$) in Europe in 1990 and 1993. TNO-report, TNO_MEP-R 96/472
- IMI. 1995. Rezultati određivanja sulfata, olova i kadmija u zraku na području Kutine, Zagreb: Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada
- KEO. 2004. Katastar emisija u okoliš Petrokemije d.d.,
- MZOPUG. 2005. Podaci državne mreže,
- Petrokemija d.d. 1976./77., 1977./78., 1981.-1984., 1993./94., 1994./95. i 1996. Godišnji izvještaji o praćenju onečišćenja atmosfere na području Kutine
- Petrokemija d.d. 2005. Godišnji izvještaj o zaštiti okoliša



ČETVRTI HRVATSKI
ZNAJSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '05

Zadar, 12-16. rujna 2005.



Mišurović, A.¹, Žujović, R.¹, Novosel, P.¹

**UTICAJ TE PLJEVLJA NA VAZDUH OKOLINE
– EMISIJSKA I IMISIJSKA MJERENJA
SUSPENDOVANIH ČESTICA U ZIMSKIM I
LJETNJIM USLOVIMA**

Rezime: *Bez obzira na velike količine zagađujućih materija koje emituje u atmosferu TE Pljevlja nema nikakav monitoring. Emisija zagađujućih materija mjeri se periodično i to najčešće po nalogu ekološke inspekcije, a posle dužeg pritiska javnog mjenja. Od 2004 god. započeto je sa povremenim, uporednim emisijskim i imisijskim mjerenjima u neposrednom okruženju TE Pljevlja, a nakon zimskog i prolječnjeg generalnog remonta postrojenja. Razlog je što prilikom „kretanja“ TE najčešće dolazilo do akcidenata. Cilj ovog rada je da se prikažu koncentracije suspendovanih čestica u dimnim gasovima i vazduhu životne sredine, teških metala i PAU u njima, u toku tih mjerenja.*

Ključne riječi: *emisija, imisija, suspendovane čestice, PAU, teški metali*

**IMPACT OF THERMAL-ELECTRIC PLANT ON THE
SURROUNDING AIR-EMISSION MEASUREMENTS OF
SUSPENDED PARTICLES IN WINTER AND SUMMER
CONDITIONS**

Resume: *Regardless of the large quantities of polluting materials which it emits, Thermal-electric plant Pljevlja has no monitoring. The emission of polluting materials is measured periodically and mostly upon request of Ecological control department and after a longer pressure of the public. Since 2004 periodic and comparative emission measurements started to be done in the nearest surrounding of the TE plant Pljevlja and after the winter and spring general overhaul of the Plant. The reason for this is the fact that during the Plant's "running" there were often accidents. The goal of this work is to show the concentrations of suspended particles in fume gases and the air of the environment, hard metals and PAU in them during these measurements.*

¹ A. Mišurović, R. Žujović, P. Novosel, JU Centar za ekotoksikološka ispitivanja Crne Gore, Podgorica

UVOD

Područje Pljevalja sa površinom od oko 12 km², prosječnom nadmorskom visinom od 780m, oivičeno je planinskim vijencom, prosječne nadmorske visine od 1100m. Kotlina i njeno okruženje planinama uslovljavaju specifične klimatske karakteristike, koje se ogledaju u veoma značajnoj pojavi, kada je u pitanju mikroklima, a to su jezgra hladnog vazduha sa veoma velikim stepenom stabilnosti atmosfere. Ova pojava je od izuzetnog značaja, naročito u hladnom periodu godine, ne toliko zbog niskih temperatura, koliko zbog „smanjenja kapaciteta“ atmosfere za prijem zagađujućih materija. Važna karakteristika mikroklimе ovog područja je i godišnji prosjek od 80,8 dana sa maglom.

U takvom ambijentalnom okruženju, na 4km od grada, i na nadmorskoj visini od 760m se nalazi TE instalisane snage 210 MW, sa potrošnjom uglja od 1.500 000 t/g.

MATERIJAL I METODE

Uzorci ukupnih suspendovanih čestica u vazduhu ambijenta su sakupljeni na četiri mjerna mjesta, u stambenom dijelu sjeverno i zapadno od TE. Uzorkovanje je sprovedeno prisivavanjem vazduha kroz filtere sa staklenim vlaknima sa protokom od 25 m³/h. Za uzorkovanje su korišćeni uređaji F&J- TE 8400. Uzorkovanje je vršeno u kontinuitetu 7 dana. Svakog dana su uzeta po dva uzorka, na svakom od mjernih mjesta, u prijepodnevnim i popodnevnim satima sa po tri sata uzorkovanja.

U zimskom režimu TE je startovala sa radom drugog dana, a u ljetnjem režimu trećeg dana imisijskih mjerenja.

Prije i poslije uzorkovanja filteri su kondicionirani u eksikatoru 24h. Nakon toga je određena masa suspendovanih čestica, a u uzorcima određen sadržaj teških metala i PAU metodama AAS, ICPS i GCMS.

Uporedo su vršena i emisijska mjerenja suspendovanih čestica na dimovodnim kanalima prije i poslije elektrofilterskih sekcija. Uzorkovanje suspendovanih čestica u dimnim gasovima vršeno je sa uređajem STR-4 uz korišćenje kvarcne vune, koju karakterišu visoka otpornost na temperature (do 420^oC) i agresivne gasove, sa prečnikom pora 0.8 μ m. Proračun protoka dimnih gasova na mjernim mjestima podrazumijevao je mjerenje fizičkih i hemijskih veličina (atmosferski pritisak, sastav dimnih gasova, vlažnost, temperatura, podpritisak, gustina, brzina dimnih gasova) i daljim proračunom tj. svođenja protoka na normalne uslove (273 K, 101,3 KPa). U svim tabelama vrijednosti izmjerenih emisija su prikazane kao srednje vrijednosti (mg/Nm³) od 36 mjerenja na oba dimovodna izlazna kanala poslije elektrofilterskih postrojenja. Takođe su rađena i mjerenja prije filtera da bi se odredio stepen otprašivanja elektrofilterskog postrojenja, pri čemu je broj mjerenja po jednom kanalu iznosio 8 (ukupno 32 mjerenja). Uzorci praškastih materija su takođe kvalitativno analizirani u cilju određivanja masenih koncentracija teških metala i PAU u njima, sa istom metodologijom kao što je to opisano kod analize imisijskih uzoraka.

REZULTATI I DISKUSIJA

Srednje vrijednosti imisijskih masenih koncentracija suspendovanih čestica, teških metala i PAU, po godišnjim dobima prikazani su u tabelama 1, 2 i 3.

Koncentracije suspendovanih čestica u zimskom periodu mjerenja su znatno veće od onih u ljetnjem. Takodje svih šest dana mjerenja u toku rada TE srednje vrijednosti suspendovanih čestica na svim mjernim mjestima prelaze GV(1). Tome svakako doprinose i vremenski uslovi. Svih sedam dana zimskog mjerenja karakterisale su niske temperature i magla, a u toku ljetnjih mjerenja kiša i sjeverni vjetar, suprotnog smjera od instalisanih mjernih mjesta. Sadržaj teških metala ni u jednom od mjerenja nije prelazio GV(1).

Srednje masene koncentracije ukupnih PAU u toku zimskih mjerenja su se kretale od 0,42 do 0,89 ng/m³, prelaze GV(2) koje su preuzete iz Pravilnika Republike Srbije (0,1ng/m³). Tim vrijednostima svakako doprinose i drugi emiteri (kotlarnice, kućna ložišta na čvrsta goriva itd.).

Tokom ljetnjih mjerenja masene koncentracije PAU su bile niže, što se može objasniti vremenskim uslovima (kiša i vjetar suprotnog smjera od mjernih mjesta), kao i manjim brojem ložišta u okruženju.

Tabela 1. Masene koncentracije ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ukupnih suspendovanih čestica

zimski uslovi				
Dan	MM1	MM2	MM3	MM4
1**	39.625	70.006	89.325	46.050
2	221.162	222.001	121.259	237.349
3	148.883	182.215	133.316	151.152
4	152.857	146.688	145.554	754.642
5	212.334	1857.541	121.194	236.684
6	200.398	292.358	149.043	146.236
7	258.442	403.349	250.725	313.291
ljetnji uslovi				
Dan	MM1	MM2	MM3	MM4
1**	82.622	178.852	103.991	75.412
2**	82.236	195.442	62.820	80.108
3	42.822	46.666	86.551	131.250
4	39.687	27.027	28.281	45.384
5	43.076	79.327	53.287	29.657
6	61.666	107.741	45.384	23.070
7	72.115	104.285	80.686	82.182

**Imisijska mjerenja u danima kada je TE bila van pogona

Tabela 2. Prosječne vrijednosti masenih koncentracija ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) teških metala u suspendovanim česticama

zimski uslovi				
	MM1	MM2	MM3	MM4
Pb	0.028	0.061	0.050	0.020
Cd	0.000	0.000	0.000	0.000
Ni	0.003	0.033	0.020	0.020
Cr	0.019	0.020	0.018	0.018
Mn	0.028	0.018	0.007	0.071
ljetnji uslovi				
	MM1	MM2	MM3	MM4
Pb	0.011	0.297	0.040	0.137
Cd	0.000	0.003	0.000	0.006
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000
Cr	0.000	0.000	0.000	0.013
Mn	0.012	0.000	0.000	0.001

Tabela 3. Prosječne vrijednosti masenih koncentracija (ng/m^3) policikličnih aromatskih ugljovodnika (PAU) u suspendovanim česticama

zimski uslovi				
	MM1	MM2	MM3	MM4
PAU	0.82	0.42	0.79	0.89
ljetnji uslovi				
	MM1	MM2	MM3	MM4
PAU	0.09	0.17	0.20	0.23

REZULTATI MJERENJA EMISIJE

Tabela 4. Prikaz masenih koncentracija (mg/m^3) štetnih materija koje se emituju putem emisije prilikom zimskih i ljetnjih mjerenja dat uporedo sa graničnim vrijednostima emisije.

	Praškaste materije	PAU	Kadmijum	Hrom	Mangan	Nikl
Zimsko mjer.	272,4	0,0001	nd	0,02	0,08	0,03
Ljetnje mjer.	358,0	0,0002	nd	0,02	0,08	0,01

Srednje masene koncentracije praškastih materija prelaze GVE*, što su kod ljetnjih mjerenja nešto povećane, najvjerovatnije iz razloga lošijeg kvaliteta uglja, njegove nedovoljno dobre pripremljenosti i uslijed toga slabijeg sagorijevanja u kotlu.

Tabela 5. Maseni protoci pojedinih polutanata (kg/h)

	Praškaste materije	PAU	Arsen	Hrom	Mangan	Nikl
Zimsko mjer.	581,39	0,0001	0,031	0,031	0,163	0,007
Ljetnje. mjer.	460,84	0,0001	0,036	0,033	0,139	0,008

c) Stepenn otprašivanja dva elektrofiltera od kojih se sastoji elektrofiltersko postrojenje iznosi oko 99,25 % i kod jednog i drugog mjerenja, a što je blisko projektovanoj vrijednosti.

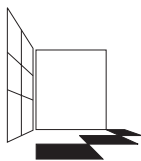
ZAKLJUČAK

Rezultati kratkotrajnih mjerenja dimnih gasova pokazuju visoke emisijske vrijednosti praškastih materija TE, a kvalitet vazduha ambijenta bitnu sezonsku zavisnost. S obzirom na klimatske karakteristike ovog područja, potrebno je uspostaviti duži kontinualni monitoring, na većem broju lokacija i na drugim područjima pljevaljske opštine jer su još uvijek nepoznate transportne distance i distribucija zagađenja TE i drugih izvora lociranih u Pljevljima.

Takođe je što hitnije neophodno usaglasiti domaće zakone sa evropskim normama, odnosno uspostaviti kontinuirani monitoring emisija izvora sa instalisanom snagom iznad 50 MW.

LITERATURA

- Pravilnik o dozvoljenim koncentracijama štetnih materija u vazduhu, Sl.listu SRCG br.22/82 iz 1982 god.
- Pravilnik o graničnim vrijednostima, metodama mjerenja imisije, kriterijumima za uspostavljanje mjernih mjesta i evidenciji podataka (Sl.glasnik RS br.54/92)
- Pravilnik o graničnim vrednostima emisije, načinu i rokovima merenja i evidentiranja podataka Republike Srbije 1997. god. (Sl. Glasnik RS br. 030/97-604, 035/97-705)
- Integralna studija zaštite životne sredine na teritoriji opštine Pljevlja, Institut za tehnička istraživanja, Podgorica 1997 god.
- James P. Lodge, JR., EDITOR: Method of Air Sampling and Analysis (Third edition),
- Raković, A: Zagađivanje i prečišćavanje vazduha, Beograd 1981 god.
- Krebs, R: Dust Load Measurements in Gas Flow
- Mateović, V.Stajić, S: Osnovne metode i instrumenti za merenje emisije saglasne pravilniku o graničnim vrednostima emisije, Proljeće, Niš
- Količina suspendovanih čestica je određena gravimetrijskom metodom. “High-Volume measurement of Size Classified Particulate Matter (No 501)” sa tačnošću vage na četvrtoj decimali.
- Determination of a Number of Metals in Atmospheric Particulate Matter, 303A, 822



ČETVRTI HRVATSKI
ZNAJSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '05

Zadar, 12-16. rujna 2005.



Bokan, I.¹, Furlan, N.¹ i Matković, N.¹

ANALIZA PELUDA U ZRAKU NA PODRUČJU GRADA RIJEKE OD SVIBNJA DO RUJNA 2004. GODINE

Sažetak: *Republika Hrvatska se priključila europskim udruženjima EAN-u (European Aeroallergen Network) i Epi-u (European pollen information) 2003. godine te započela s organiziranim i kontinuiranim praćenjem kretanja vrsta i broja peludnih zrnaca u zraku. U svrhu uspostave mreže postaja za monitoring peluda na teritoriju Republike Hrvatske i Nastavni zavod za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije se uključio u taj program. Ispitivanja su započela u svibnju 2004. godine. Za uzorkovanje peluda u zraku upotrebljavao se uzorkivač tipa Hirst koji kontinuirano sakuplja uzorke peluda i spora iz zraka. Određivala se vrsta i broj peludnih zrnaca u m³ zraka u toku 24 h. Prvim ispitivanjima na području grada Rijeke u razdoblju od svibnja do rujna 2004. godine utvrđeno je ukupno 12 219 zrnaca peluda. Najveći broj peludnih zrnaca u zraku 10 248 utvrđen je u svibnju, kada su dominirale biljke iz porodice Urticaceae sa udjelom od 83% (ukupno 8451 peludnih zrnaca).*

Ključne riječi: *Aerobiologija, pelud*

AIRBORNE POLLEN IN RIJEKA FROM MAY TO SEPTEMBER 2004

Abstract: *In 2003 the Republic of Croatia became a member of European associations involved in pollen monitoring: EAN (European Aeroallergen Network) and Epi (European pollen information). Continuous monitoring of changes in pollen type and concentration has been organized since in few larger cities of Croatia. Institute of Public Health in Rijeka accepted this program in 2004 and started to collect data with a Hirst-type Sampler located at the Institute roof. Pollen type and number of grains per cubic meter of air was determined daily. During the first five months of our research, from May to September 2004, total count of pollen measured at this sampling site was 12 219. The largest number of pollen grains was counted in May and was equal to 10 248, with highest contribution of family Urticaceae pollen type, accounting up to 83% (8451 pollen grains).*

¹ I. Bokan, N. Furlan i N. Matković, Nastavni zavod za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije, Rijeka, HRVATSKA

UVOD

Najčešći uzrok alergijskih bolesti dišnog sustava je pelud. Pelud je vrlo jaki prirodni alergen. U trenutku cvatnje mnoge biljke otpuštaju u zrak velike količine peluda koje vjetar dalje raznosi. Vrsta i količina peluda u zraku ovisi o vegetaciji na određenom području i vremenu cvatnje određenih vrsta. Vrijeme cvatnje različitih biljaka traje od siječnja do kasno u jesen. Kada se u zraku nalazi pelud u dovoljno visokoj koncentraciji, osobe osjetljive na pelud počinju osjećati simptome alergije.

Iz svih tih razloga ukazala se potreba za kontinuiranim praćenjem vrsta i koncentracije peluda u zraku, te se u svrhu uspostave mreže postaja za monitoring peluda na teritoriju Republike Hrvatske i Nastavni zavod za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije uključio u taj program. Ispitivanja su započela u svibnju 2004. godine, a prikaz koncentracije peluda drveća, trava i korova u zraku se mogu vidjeti na portalima NZZJZ Rijeka, www.zzjzpgz.hr, i PLIVE Hrvatska d.o.o., <http://alergije.plivazdravlje.hr/>.

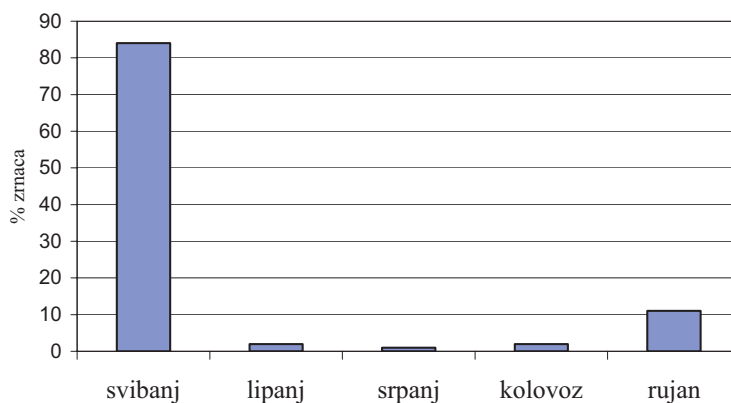
MATERIJALI I METODE

Uzorkivač tipa Hirst proizvođača Lanzoni (Bologna, Italija) sakuplja uzorke peluda i spora iz zraka. Uređaj usisava 10 l zraka u minuti, 14.4 m³ zraka u 24 h, kroz otvor veličine 14x2 mm koji je uvijek okrenut u smjeru vjetra. Postavljen je na visini od 15 m na krovu zgrade Nastavnog zavoda za javno zdravstvo u Rijeci. Čestice promjera 2-200 μm lijepe se na prozirnu plastičnu traku koja je pričvršćena na bubanj i premazana otopinom silikona. Bubanj se okreće brzinom 2 mm/h te napravi jedan krug u sedam dana. Traka se skida s bubnja i izreže na segmente dužine 48 mm što odgovara vremenskom razdoblju od 24 h. Preparati se izrađuju pomoću smjese polivinilnog alkohola (Gelvatol), fenola i glicerola obojane fuksinom. Utvrđuje se vrsta i broj peludnih zrnaca u svakom segmentu pomoću mikroskopa Olympus BX41 na povećanju 400x. Rezultati se izražavaju kao broj peludnih zrnaca u m³ zraka tijekom 24 h. Za identifikaciju peludnih zrnaca korišteni su referentni preparati i slijedeći ključevi: Bucher i dr. (2004) te Ohe K i Ohe W (2000). Obradeni su rezultati prikupljeni od početka svibnja do kraja rujna 2004. godine.

REZULTATI I DISKUSIJA

Na području grada Rijeke od mjeseca svibnja do kraja rujna 2004. godine utvrđeno je ukupno 12 219 zrna peluda u zraku. Najveći broj peludnih zrnaca u zraku utvrđen je u svibnju (10 248 ili 84%) i u rujnu (1344 ili 11%), a najmanji u srpnju (148 ili 1%) (slika 1).

Ukupno je evidentirano 25 različitih taksona (vrsta/rodova/porodica) peluda (tablica 1). Najveći broj različitih vrsta utvrđen je u svibnju (ukupno 17).



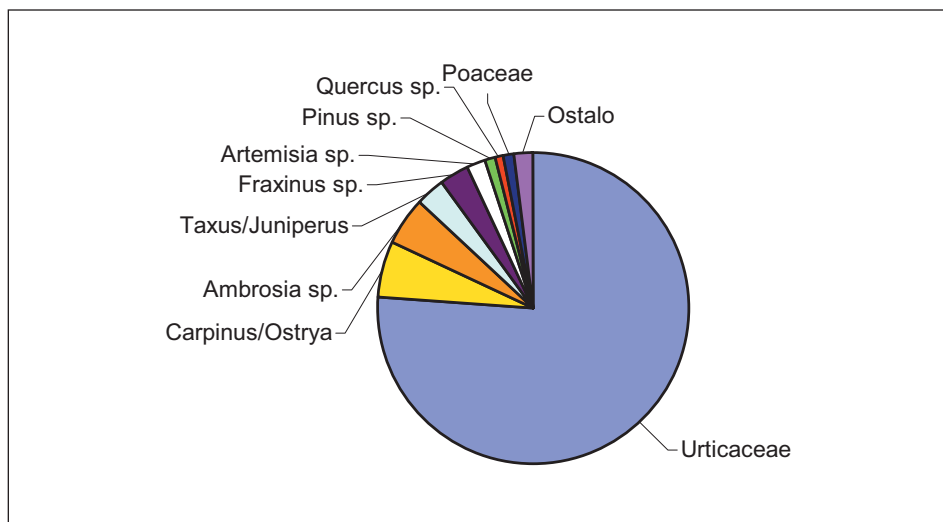
Slika 1. Udio broja peludnih zrnaca po mjesecima za razdoblje svibanj-rujan 2004. godine.

Najveći udio peludnih zrnaca u ukupnom broju imala je pelud biljaka iz porodice kopriva (*Urticaceae*) 76%, zatim slijedi pelud graba (*Carpinus/Ostrya*) 6%, ambrozije (*Ambrosia sp.*) 5%, rodova tisa/borovica (*Taxus/Juniperus*) 3%, jasena (*Fraxinus sp.*) 3%, pelina (*Artemisia sp.*) 2% te pelud bora, hrasta i trava (*Pinus sp.*, *Quercus sp.* i *Poaceae*) čiji su udjeli iznosili 1% (slika 2). Na sve ostale zabilježene vrste otpada 2% udjela.

Tablica 1. Ukupni broj peludnih zrnaca i % udio pojedinih taksona peluda u zraku na području grada Rijeke u razdoblju od svibnja do rujna 2004. godine.

Taksoni	Ukupni broj peludnih zrnaca	%
Javor (<i>Acer sp.</i>)	1	0,008
Divlji kesten (<i>Aesculus sp.</i>)	3	0,02
Ambrozija (<i>Ambrosia sp.</i>)	585	4,79
Glavočike (<i>Asteraceae</i>)	4	0,03
Breza (<i>Betula sp.</i>)	38	0,31
Grab/Crni grab (<i>Carpyn/Ostrya</i>)	670	5,48
Pitomi kesten (<i>Castanea sp.</i>)	31	0,25
Loboda (<i>Chenopodium sp.</i>)	23	0,19
Jasen (<i>Fraxinus sp.</i>)	355	2,90
Bukva (<i>Fagus sp.</i>)	55	0,45
Orah (<i>Juglans sp.</i>)	21	0,17
Trputac (<i>Plantago sp.</i>)	86	0,70
Trave (<i>Poaceae</i>)	109	0,89

Hrast (<i>Quercus</i> sp.)	119	0,97
Kiselica (<i>Rumex</i> sp.)	3	0,02
Vrba (<i>Salix</i> sp.)	1	0,008
Bazga (<i>Sambucus</i> sp.)	19	0,16
Lipa (<i>Tilia</i> sp.)	7	0,06
Koprive (<i>Urticaceae</i>)	9221	75,46
Bor (<i>Pinus</i> sp.)	139	1,14
Tisa/Borovnica (<i>Taxus/Juniperus</i>)	369	3,02
Platana (<i>Platanus</i> sp.)	44	0,36
Topola (<i>Populus</i> sp.)	16	0,13
Pelin (<i>Artemisia</i> sp.)	193	1,58
Maslina (<i>Olea</i> sp.)	14	0,11
Indet.	93	0,76
UKUPNO	12219	100



Slika 2. Udio pojedinih taksona peluda u ukupnom broju peludnih zrnaca.

Kao što je već navedeno, u ispitivanom razdoblju svibanj-rujan 2004. najveće opterećenje peludnim zrcima evidentirano je u mjesecu svibnju. U zraku je prevladavala pelud biljaka iz porodice kopriva (*Urticaceae*) s ukupnim udjelom 83%, a slijedila je pelud graba (*Carpinus/Ostrya*) s udjelom 7%, jasena (*Fraxinus* sp.) s udjelom 3% i pelud rodova tisa/borovica (*Taxus/Juniperus*) 3%. Pelud bora (*Pinus* sp.) i hrasta (*Quercus* sp.) imali su po 1% udjela u ukupnom broju

peludnih zrnaca utvrđenih u svibnju. U istom mjesecu u zraku je još zabilježena pelud breze (*Betula sp.*), bukve (*Fagus sp.*), oraha (*Juglans sp.*), trputca (*Plantago sp.*), trava (Poaceae), topole (*Populus sp.*) i platana (*Platanus sp.*) s pojedinačnim udjelima manjim od 0,5%.

U mjesecu lipnju utvrđeno je u zraku 2% peludnih zrnaca u odnosu na ukupan broj zrnaca utvrđen u ispitivanom razdoblju. Također je najzastupljenija bila pelud biljaka iz porodice kopriva (Urticaceae), ali je njezin udio u ukupnom broju zrnaca utvrđenih u lipnju bio manji nego u svibnju i iznosio je 35%. Udio biljaka iz porodica trava (Poaceae) iznosio je 13%, bora (*Pinus sp.*) 12%, te maslina (*Olea sp.*) 5%.

Na peludna zrnca utvrđena u srpnju otpada samo 1% od ukupnog broja peludnih zrnaca. Pelud biljaka iz porodice kopriva (Urticaceae) bila je i u srpnju dominantna s 49% udjela. Pelud kestena (*Castanea sp.*) imala je udio 18%, a pelud trava (Poaceae) 15%. Trputac (*Plantago sp.*) je imao 5% udjela u ukupnom broju zrnaca utvrđenih u mjesecu srpnju.

U mjesecu kolovozu utvrđena je niska koncentracija peluda čiji udio iznosi 2% od ukupnog broja peludnih zrnaca utvrđenih u ispitivanom razdoblju. Opet je dominantna bila pelud biljaka iz porodice kopriva (Urticaceae) s udjelom 73%. Započelo je cvjetanje alergogene biljke ambrozije (*Ambrosia sp.*) čiji je udio peludnih zrnaca u zraku u ovom mjesecu iznosio 14%. Uz ambroziju, u zraku je utvrđena pelud pelina (*Artemisia sp.*), koja je također alergogena biljka, i pelud trputca (*Plantago sp.*) s pojedinačnim udjelom od 4%.

I u mjesecu rujnu pojavljuje se pelud već spomenutih biljaka. Utvrđeno je nešto više peludnih zrnaca nego u proteklim mjesecima – 11% od ukupnog broja utvrđenih peludnih zrnaca. Dominirala je pelud ambrozije (*Ambrosia sp.*) s udjelom 41%, dok je udio peluda biljaka iz porodice kopriva (Urticaceae) iznosio 33%. Pelud pelina (*Artemisia sp.*) zastupljena je s 14%. Nastavlja se polinacija trputca (*Plantago sp.*) i trava (Poaceae), a u nešto većem broju se pojavljuje pelud lobode (*Chenopodium sp.*) čiji ukupan udio iznosi 1%.

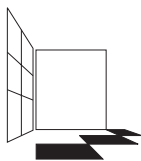
ZAKLJUČCI

Grad Rijeka uključio se 2004. godine u mrežu postaja za promatranje kretanja vrsta i koncentracije peluda u zraku na području Republike Hrvatske i Evrope. Na području grada Rijeke u razdoblju od svibnja do rujna 2004. godine utvrđen je veći broj različitih taksona peluda u zraku. Tijekom svih mjeseci, osim u rujnu, u zraku je prevladavala alergogena pelud biljaka iz porodice kopriva (Urticaceae). U rujnu je dominantna bila pelud ambrozije (*Ambrosia sp.*), koja se u zraku pojavila sredinom kolovoza 2004.

Svi podaci o kretanju koncentracije peluda drveća, trava i korova u zraku na području grada Rijeke dostupni su građanima koji ih mogu pronaći na portalima Zavoda i PLIVE Hrvatska d.o.o. te u sredstvima javnog informiranja. Građani tako mogu pravovremeno poduzeti sve potrebne mjere da ublaže ili izbjegnu pojavu neželjenih alergijskih reakcija.

LITERATURA

- Bucher E, Kofler V, Vorwohl G, Zieger E. 2004. Lo spettro pollinico dei mieli dell'Alto Adige. Agenzia provinciale per la protezione dell'ambiente e la tutela del lavoro – Laboratorio Biologico.
- Ohe K and Ohe W. 2000. Celle's Melissopalynological Collection. Niedersächsisches Landesinstitut für Bienenkunde. Celle.



ČETVRTI HRVATSKI
ZNAJSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '05

Zadar, 12-16. rujna 2005.



Čuljak, Z.¹, Santo, V.¹ i Valek, M.¹

REZULTATI MJERENJA KONCENTRACIJE PELUDI AMBROSIE U GRADU OSIJEKU OD 2001. – 2004. GODINE

Sažetak: Posljednjih godina je zapažen porast preosjetljivosti na pelud Ambrosie na području Osječko-baranjske županije, što se dovodi u vezu sa širenjem ovog korova, a time i porastom koncentracije peludi u zraku.

Od 2001. godine se provodi monitoring peludi i spora za područje grada Osijeka. Mjerenje se provodi Burchardovim volumetrijskim aparatom, a izražava se brojem peludnih zrnaca po m³ zraka. Pelud Ambrosie je prisutna u zraku od početka kolovoza do kraja rujna i duže s maksimalnom koncentracijom krajem kolovoza.

Razvijena je vrlo dobra suradnja s Udrugom za borbu protiv alergijskih bolesti Osijek i javnim poduzećem UNIKOM d.o.o. koji vrši košnju korova.

Kontinuiranim praćenjem koncentracije peludi u zraku omogućiti će se izrada regionalnih kalendara cvjetanja, a time unaprijediti dijagnostika i pravodobno liječenje oboljelih, planiranje preventivnih akcija, kao i praćenje ovih rezultata u svrhu sveobuhvatnog rješavanja ovog javno-zdravstvenog problema.

Ključne riječi: Aerobiologija, Ambrosia, pelud, peludne alergije

AMBROSIA POLLEN CONCENTRATION MEASURED IN OSIJEK AMBIENT AIR FROM 2001. – 2004.

Abstract: Spreading of Ambrosia weed with the consecutive appearance of Ambrosia pollen in ambient air has been considered the main factor of the increasing prevalence of the oversensitiveness on ambrosia pollen in humans in Osijek.

The monitoring of Ambrosia pollen and spores concentration in ambient air of the city area has been started in 2001. The measurement has been executed by Burchard seven day recording volumetric spore trap and the result has been expressed as the number of pollen grains in m³ of air. Ambrosia pollen has been found in ambient air from the beginning of August till the end of September (sometimes even longer) with peak concentration during the last week of August. There has been a very good cooperation with the Osijek anti-allergic diseases association and "Unikom" doo which is responsible for weed out.

¹ Z. Čuljak, V. Santo i M. Valek, Zavod za javno zdravstvo Osječko-baranjske županije, Osijek, F. Krežme 1, HRVATSKA

Constant pollen concentration monitoring in ambient air will enable the creation of the regional blossoming calendar. The calendar itself will support early diagnosis of the illness, in time medical treatment, planning of preventive actions and final solution of this public health problem.

UVOD

Alergija je prekomjerna reakcija obrambenog sustava organizma na inače neškodljive tvari. Tvari koje izazivaju alergiju zovemo alergenima, a to je najčešće cvjetni prah (pelud). Peludna hunjavica se javlja sezonski. Uzrokuje ju cvjetni prah (pelud) drveća, trava i korova. Ako se simptomi javljaju svake godine od srpnja do listopada, vjerojatno je riječ o alergiji na ambroziju.

Područje istočne Hrvatske, posebice okolica Osijeka, evidentirano je kao područje s najvećom koncentracijom ambrozije u ovom dijelu Europe. Velike ratne i poratne migracije s posljedičnim zapuštanjem obradivog zemljišta kao i još uvijek prisutna brojna minska polja, rezultiraju enormnim bujanjem alergogenog korova na neobrađenim površinama.

Ambulante primarne zdravstvene zaštite na ovom području poslije rata dojavljaju znatno povećanje broja oboljelih od alergijskih bolesti.

Prema podacima alergološke ambulante pri Kliničkoj bolnici Osijek, svake godine ima tri stotine novih, obrađenih i dokazanih slučajeva alergijskih bolesti.

Samo u Osječko-baranjskoj županiji ima između 15 – 17000 osoba alergičnih na peludi trava i korova.

Prema podacima iz literature, možemo očekivati daljnju progresiju problema. Mađarski stručnjaci navode da je u posljednjih deset godina u južnoj Mađarskoj broj oboljelih od alergijske astme povećan 4 puta (392%).

Za preveniranje alergijskih simptoma od posebnog značaja za liječnika i bolesnika je podatak o početku i kraju peludne sezone, te dragocjen podatak pruža sustavno mjerenje koncentracije peludnih zrnaca u zraku.

MATERIJAL I METODE

Uzorkovanje se vrši Burchardovim volumetrijskim sakupljačem spora (peludi) za sedmodnevno nadziranje s ugrađenom vakuum pumpom protoka 10 l/min. Uređaj je prilagođen za prikupljanje čestica iz zraka veličine 1 – 10 μm , poput gljivičnih spora ili peludnih zrnaca. Prikupljanje se vrši automatizirano do sedam dana, a poseban nastavak za 24 satno nadziranje, omogućuje utvrđivanje promjene koncentracije u toku dana pomicanjem prihvatne vrpce (predmetnog stakalca) premazane otopinom silicona, 2 mm/h. Uređaj je postavljen približno 15 m iznad tla, udaljen od visokih zgrada ili drugih prepreka. Uzorak se priprema nanošenjem obojenog gelvatola i sušenjem 25 minuta. Očitavanje se vrši brojanjem peludnih zrnaca pod mikroskopom pri povećanju 400 puta, na površini duljine 4 mm, što predstavlja vremensko razdoblje od 2 sata.

Obradom dobivenih podataka utvrđuje se u kojem je razdoblju dana koncentracija peludnih zrnaca bila najveća.

REZULTATI I DISKUSIJA

Zavod za javno zdravstvo Osječko-baranjske županije u suradnji s Udrugom za borbu protiv alergijskih bolesti u kolovozu 2001. godine započeo je mjerenje koncentracije peludi ambrozije u zraku.

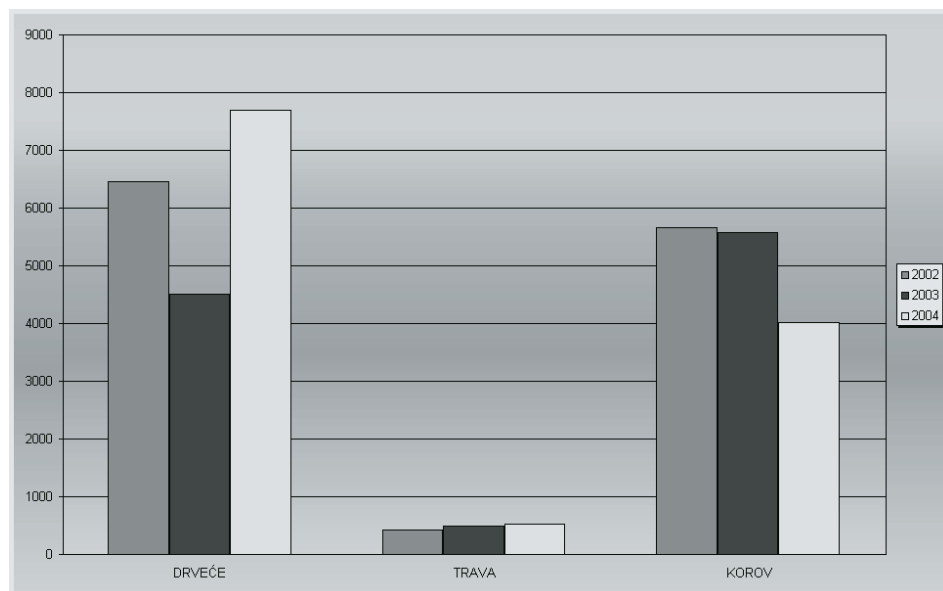
Od 2002. godine mjeri se koncentracija peludi i ostalih alergeničkih biljaka u zraku. Svakodnevno se, putem sredstava javnog priopćavanja, izvještava javnost o koncentraciji peludi alergogenih biljaka u zraku.

Obradom podataka dobivenih u razdoblju od 2002. do 2004. godine ustanovljeno je da je tijekom proljetnih mjeseci najčešći alergen pelud lijeske, čempresa, topole i breze, od svibnja je u zraku povećana koncentracija peludi trava, a od srpnja do kraja sezone najbrojniji alergen je pelud korova (ambrozije).

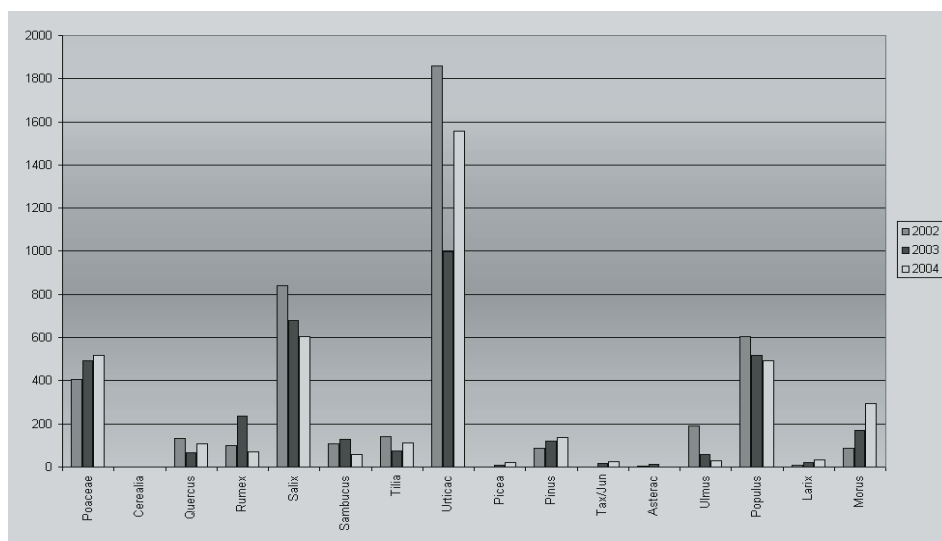
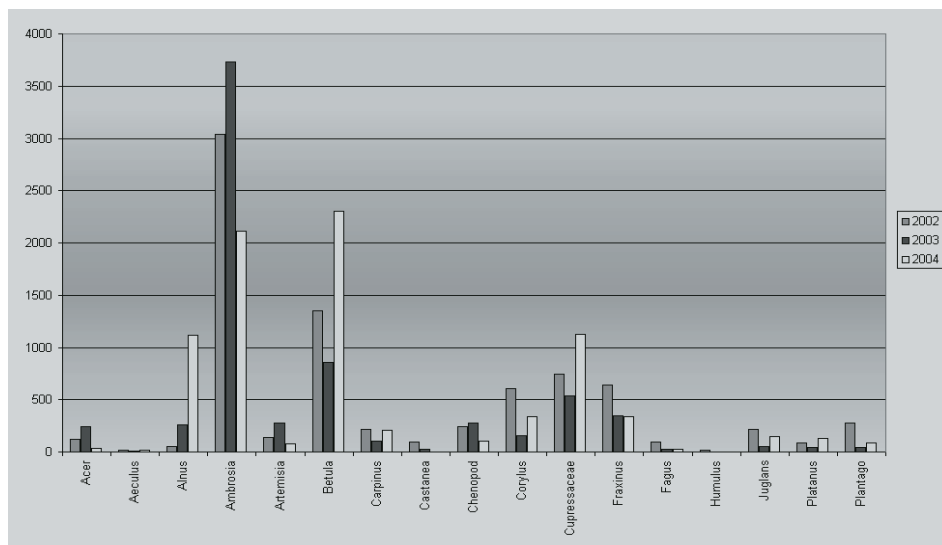
Pelud našeg najjačeg i najčešćeg alergena, biljke iz roda *Ambrosia* već sredinom kolovoza prelazi granicu od 30 zrnaca/m³, što je koncentracija koja izaziva alergijske reakcije kod ljudi.

Pored *Ambrosie* najbrojnija je bila pelud koprive (por. *Urticaceae*), ali je to pelud niske alergenosti, pa kod ljudi ne izaziva veće zdravstvene probleme.

Ustanovljeno da je tijekom dana najveća koncentracija u prijepodnevnim satima



Slika 1. Usporedni prikaz ukupnog broja peludnih zrnaca za drveće, travu i korov tijekom 2002., 2003. i 2004. godine



Slika 2. Usporedni prikaz kretanja ukupnog broja peludnih zrnaca tijekom godine svih determiniranih biljaka za 2002., 2003. i 2004. godinu.

Tijekom 2003. godine izvršena je korekcija rezultata mjerenja koncentracije peludi u dogovoru sa ostalim stručnjacima iz ovog područja, na što je ukazano na 6. European course on basic aerobiology SECBA u Poznau (Poljska).

U 2001. godini, ukupna godišnja količina peludi ambrozije iznosila je 3876 zrnaca, sa maksimalnom dnevnom koncentracijom od 329 zrnca/m³, koja je zabilježena

Tablica 1. Rezultati mjerenja koncentracije peludi Ambrosie u gradu Osijeku od 2001. do 2004. godine

	2001.	2002.	2003.	2004.
Vrijeme trajanja polinacije (dani)	58	104	109	96
Koncentracija >30 zrnaca/m³ (dani)	29	25	31	26
Najviša koncentracija polena (broj zrnaca/m³)	329 (01.09.2001.)	227 (31.08.2002.)	250 (29.08.2003.)	189 (26.08.2004.)
Ukupan broj zrnaca u sezoni	3876	2968	3720	2063

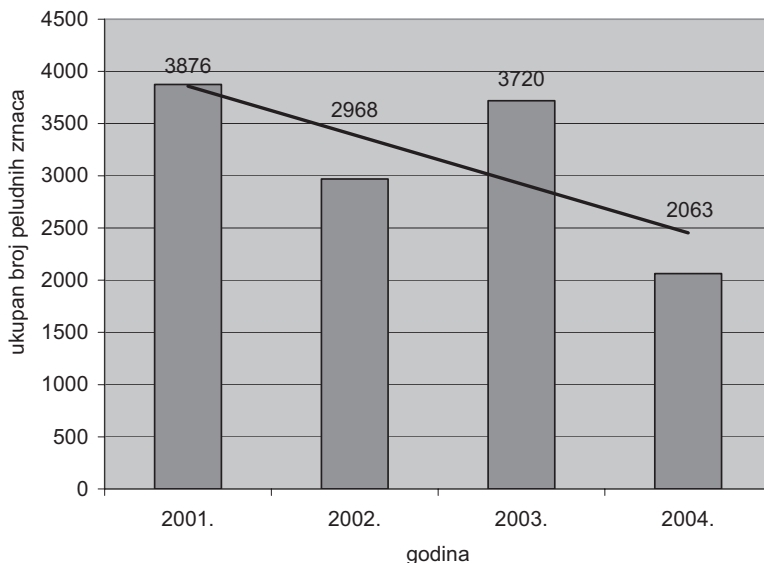
01. rujna 2001. godine. Kako je granica alergijske reakcije za pelud ambrozije 30 zrnca/m³ na dan, vidljivo je da je na području grada Osijeka izmjerena maksimalna dnevna koncentracija puno veća od one koja izaziva alergijsku reakciju. U 2001. godini bilo je 29 dana kada je dnevna koncentracija peludi ambrozije bila >30 zrnca/m³. Ukupna polinacija ambrozije je trajala 58 dana. Za napomenuti je da, budući da su mjerenja započela tek u kolovozu 2001., broj dana polinacije predstavlja ustvari broj dana mjerenja.

Ukupna godišnja količina peludi ambrozije u 2002. godini iznosila je 2968 zrnaca sa maksimalnom dnevnom koncentracijom od 227 zrnca/m³, koja je zabilježena 31. kolovoza 2002. godine. U 2002. godini bilo je 25 dana kada je dnevna koncentracija peludi ambrozije bila >30 zrnca/m³. Ukupna polinacija ambrozije je trajala 104 dana.

U 2003. godini, ukupna godišnja količina peludi ambrozije iznosila je 3720 zrnaca, sa maksimalnom dnevnom koncentracijom od 250 zrnca/m³, koja je zabilježena 29. kolovoza 2003. godine. U 2004. godini bio je 31 dan kada je dnevna koncentracija peludi ambrozije bila >30 zrnca/m³. Ukupna polinacija ambrozije je trajala 109 dana,

Ukupna godišnja količina peludi ambrozije u 2004. godini iznosila je 2063 zrnaca sa maksimalnom dnevnom koncentracijom od 189 zrnca/m³, koja je zabilježena 26. kolovoza 2004. godine. U 2004. godini bilo je 26 dana kada je dnevna koncentracija peludi ambrozije bila >30 zrnca/m³. Ukupna polinacija ambrozije je trajala 96 dana.

Iz navedenih podataka vidljivo je da postoji trend smanjenja koncentracije peludi Ambrosie za navedeni mjerni period, no preuranjeno je govoriti o tome koliko je odluka o obveznom suzbijanju Ambrosie, koju je donijelo Gradsko poglavarstvo Grada Osijeka, te akcije uništavanja Ambrosie pridonijela tom trendu smanjenja.



Slika 3. Kretanje koncentracije peludi Ambrosie u gradu Osijeku od 2001. – 2004. godine – grafički prikaz

ZAKLJUČAK

Prema podacima KB Osijek na području grada Osijeka evidentirano je više od 5 000 djece i odraslih koji su oboljeli od alergijskih bolesti. Najveći broj alergija odnosi se na Ambrosiu. Bez obzira na smanjenje koncentracije peludi Ambrosie, broj alergičnih na taj korov svake je godine veći. Zavod za nuklearnu medicinu i Radiološko-imunološki odjel tijekom 2004. godine otkrio je 1 149 osoba koje reagiraju na Ambrosiu.

Udruga za borbu protiv alergijskih bolesti, koja je osnovana 2000. godine s ciljem poboljšanja zdravlja i kvalitete života osoba oboljelih od alergijskih bolesti, izradila je Plan suzbijanja ambrozije u Osijeku i okolici 2001. godine pod nazivom “Osijek bez ambrozije”, te je u suradnji s Zavodom za javno zdravstvo Osječko-baranjske županije u kolovozu 2001. započela mjerenje koncentracije peludi ambrozije u zraku.

Za napomenuti je da su gotove sve europske zemlje sa svojim mjernim postajama uključene u EAN (European Aeroallergen Network) a broj mjernih postaja susjednih zemalja je: Mađarska 17, Italija 81, Slovenija 3 i Srbija i Crna Gora 3. Osijek se, kao prvi u Hrvatskoj, svrstao među europske gradove u kojima se prati koncentracija peludi alergogenih biljaka.

Pored toga Udruga je radila na podizanju svijesti građana Osijeka osnivanjem Ambrozijskog telefona, održavanjem predavanja te podjelom edukativnih materijala.

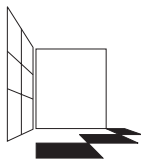
Gradsko poglavarstvo Grada Osijeka donijelo je Odluku o obveznom suzbijanju Ambrosie, čime Osijek postaje prvi grad u Hrvatskoj koji i službeno priznaje problem Ambrosie.

Postoji trend smanjenja koncentracije peludi Ambrosie za navedeni mjerni period, no preuranjeno je govoriti o tome koliko je odluka o obveznom suzbijanju Ambrosie, koju je donijelo Gradsko poglavarstvo Grada Osijeka, te akcije uništavanja Ambrosie pridonijela tom trendu smanjenja.

Mjerenje koncentracije peludi alergogenih biljaka daje dobru informaciju liječnicima i ljudima alergičnim na pelud o vremenu pojavljivanja pojedinih vrsta peludi a samo uspješnom izobrazbom i terenskim radom može se mnogo učiniti u borbi protiv alergija koje predstavljaju epidemiju 21. stoljeća.

LITERATURA

1. Udruga za borbu protiv alergijskih bolesti, OSIJEK bez ambrozije, Plan suzbijanja ambrozije u Osijeku i okolici 2001. godine, izradio dr. Dražen Gorjanski
2. Magda Járαι – Komlódi, dr.sc.: “Ragweed in Hungary – Ten Years Results”, 6th International Congress On Aerobiology, Perugia, Italy, 1998.
3. korišteni podaci EWRS (European Weed Research Society), EAN (European Aeroallergen Network), EPI (European Pollen Information).



ČETVRTI HRVATSKI
ZNAJSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '05

Zadar, 12-16. rujna 2005.



Peternel, R.¹, Hrga, I.¹, Hercog, P.¹ i Čulig, J.¹

AEROPALINOLOŠKA ISTRAŽIVANJA U KONTINENTALNOJ HRVATSKOJ

Sažetak: Svrha ovog rada bila je utvrditi postoje li razlike u sezonskoj incidenciji, vrstama i koncentracijama aeroalergenog peluda na tri lokacije kontinentalne Hrvatske (urbana sredina, ruralno područje i područje sa specifičnom termofilnom vegetacijom). Materijal je sakupljan sedmodnevnom volumetrijskim uzorkivačem Hirstovog tipa u Zagrebu, Ivanić Gradu i Samoboru, u razdoblju od 5. siječnja do 20. prosinca 2003. godine. U zraku kontinentalne Hrvatske ovisno o lokaciji, nađen je pelud 35-37 taksona. Osam taksona (*Alnus sp.*, *Ambrosia sp.*, *Betula sp.*, *Carpinus sp.*, *Poaceae*, *Quercus sp.*, *Taxus/Juniperus* i *Urticaceae*) proizvelo je najveće količine aeroalergenog peluda. Sezonske koncentracije, ukupne mjesečne koncentracije i ukupne godišnje koncentracije peluda razlikovale su se obzirom na mjerno mjesto. Budući da sve lokacije pripadaju istom klimatskom području, postotni udio peluda određene skupine (drveće, trave, korovi) bio je podjednak na svim mjernim mjestima. Alergeni pelud johe, ambrozije, breze, graba, lijeske, trava, kopriva i pelina prevladavao je također na svim mjernim mjestima (Zagreb 54%, Samobor 58% i Ivanić Grad 82%). Budući da su alergije na pelud sezonskog tipa, ovakve informacije o prostornoj i vremenskoj raspodjeli peluda u zraku predstavljaju pomoć osobama sa takvom vrstom alergija, kao i alergolozima, kako bi na vrijeme poduzeli mjere prevencije i/ili primjenili određenu terapiju.

Ključne riječi: aerobiologija, monitoring peluda, volumetrijska metoda, peludne alergije

AEROPALYNOLOGICAL INVESTIGATIONS IN INLAND CROATIA

Summary: The aim of the study was to determine whether there were major differences in the seasonal incidence and abundance of pollen grains and pollen types in pollen fall between sites of different land use. The material was collected from January 5 till December 20, 2003 at three sites in central Croatia. The sampling sites were located in Zagreb, Ivanić Grad and Samobor. Using the volumetric method of pollen collection, pollen grains of 35-37 taxa were identified, depending on the sampling site, 8 of them producing the greatest amount of pollen (*Alnus sp.*, *Ambrosia sp.*, *Betula sp.*, *Carpinus sp.*, *Poaceae*,

¹ R. Peternel, I. Hrga, P. Hercog i J. Čulig, Zavod za javno zdravstvo grada Zagreba, 10000 Zagreb, HRVATSKA

*Quercus sp., Taxus/Juniperus, and Urticaceae). Differences among the sampling sites were recorded according to seasonal pollen concentration, total monthly pollen count and total annual pollen count. The percentage proportion of particular plant classes (tree, grass and weed) was quite comparable among the three sampling sites because of their relative geographic vicinity (i.e. the same climatic region). A difference was observed in the air pollen concentration. All three monitoring sites revealed the total annual airborne pollen concentration in inland Croatia to be predominated by highly allergenic pollen (Zagreb 54%, Samobor 58% and Ivanić Grad 82%) of the following taxa: *Alnus sp., Ambrosia sp., Betula sp., Carpinus sp., Corylus sp., Poaceae, Urticaceae and Artemisia sp.* Accordingly, there were no distinct phenologically induced differences in pollen species recorded at three monitoring sites, however, substantial differences were observed in seasonal pollen grain count and percentage proportion of some allergenic pollen grains (*Ambrosia sp., Betula sp., Carpinus sp., Poaceae*), providing valuable information to individuals with pollen allergy.*

UVOD

Iako peludna zrnca čine samo mali udio od ukupnog broja čestica u atmosferi, ona su najčešći uzrok alergijskih bolesti dišnog sustava, te predstavljaju jedan od najsnažnijih prirodnih alergena današnjice. Broj osoba alergičnih na pelud u stalnom je porastu, pogotovo u velikim gradovima i industrijskim područjima (Hofman i Michalik, 1998; Nilson i Persson, 1981; Obtulowicz i sur., 1996). Vrste peluda karakteristične su za određeno geografsko-klimatsko područje i direktno povezane s vegetacijom. Budući da je pojava peluda u zraku vremenski ograničena i specifična za svaki biljni takson, glavni cilj aerobioloških istraživanja je ustanoviti sezonsko pojavljivanje peluda u zraku te njegova kvantitativna i kvalitativna analiza. Ovakva istraživanja koja se provode dugi niz godina u većini europskih zemalja predstavljaju temelj za izradu matematičkog modela predviđanja pojavljivanja peluda u zraku i izradu nacionalnih i regionalnih peludnih kalendara i atlasa (Nilsson i sur., 1977; Horak i Jäger, 1979; Stix, 1981; D'Amato, 1984; Driessen i sur., 1988). Prva aeropalinološka istraživanja u Hrvatskoj datiraju iz 1959. godine. Provodila su se na četiri lokacije: Zagreb, Hvar, Crikvenica i Dubrovnik upotrebom gravimetrijske metode sabiranja uzoraka (Volarić-Mršić, 1972; Lovašen-Eberhardt, 1979). Moderna istraživanja koja koriste volumetrijsku metodu sabiranja peluda započela su 2002. godine u Zagrebu (Peternel i sur., 2003). Svrha ovog rada bila je utvrditi postoje li razlike u sezonskoj incidenciji, vrstama i koncentracijama aeroalergenog peluda na tri lokacije kontinentalne Hrvatske (urbana sredina, ruralno područje i područje sa specifičnom termofilnom vegetacijom).

MATERIJAL I METODE

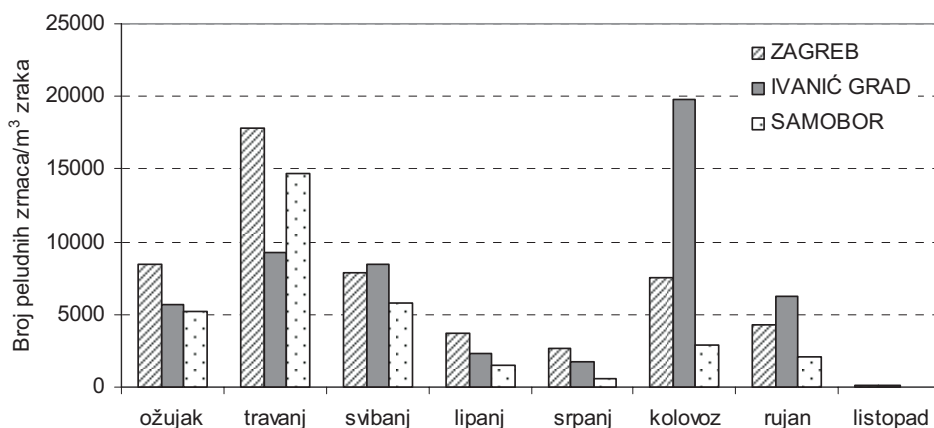
Floristička i aeropalinološka istraživanja provodila su se u razdoblju od 5. siječnja do 20. prosinca 2003. god. na tri lokacije u kontinentalnoj Hrvatskoj. Za saku-

pljanje peluda koristili su se sedmodnevni volumetrijski uzorkivači Hirst-ovog tipa (Zagreb 45°49'N i 15°59'E, nadmorska visina 157 m, visina iznad tla 19,7 m; Ivanić Grad 45°43'N i 16°24'E, nadmorska visina 101 m, visina iznad tla 18,5 m; Samobor 45°48'N i 15°43'E, nadmorska visina 168 m, visina iznad tla 17,3 m). Udaljenost između postaja iznosila je oko 30 km. Uzorci su se analizirali pod svjetlosnim mikroskopom, povećanje x400. Određivala se vrsta i koncentracija peluda u dvosatnim razmacima, koja se izražavala kao broj peludnih zrnaca u m³ zraka po danu (Hirst, 1952). Za floristička istraživanja koristila se standardna metoda sakupljanja biljaka, unosa podataka u florističke liste te laboratorijska determinacija biljaka. Kriterij za definiciju alergogenosti peluda (JAP-jako alergogeni pelud i AP-alergogeni pelud) bazirao se na rezultatima skin-prick testa (postotak pozitivnih reakcija testa kod pacijenata s razvijenom polinozom) u Europi (Bousquet i sur., 1984.; D'Amato i Lobefalo, 1989; Spieksma, 1986).

REZULTATI

Najviše ukupne godišnje koncentracije peluda u zraku u 2003. godini nađene su na području Ivanić Grada i Zagreba, a znatno niže u Samoboru. Broj identificiranih peludnih taksona u zraku bio je podjednak na sve tri mjerne postaje i kretao se u rasponu od 35 u Zagrebu do 37 u Samoboru. Najviše peluda u zraku potjecalo je od sljedećih taksona (*Alnus* sp., *Ambrosia* sp., *Betula* sp., *Carpinus* sp., Poaceae, *Quercus* sp., *Taxus/Juniperus*, Urticaceae) (Tablica 1).

Mjesečne koncentracije na sva tri mjerna mjesta pokazivale su dva vrška (travanj i kolovoz). U mjesecu travnju, na mjernim postajama Zagreb i Samobor koncentracije peluda bile su veće od onih u Ivanić Gradu, dok je u mjesecu kolovozu situacija bila inverzna (Slika 1).



Slika 1. Mjesečne varijacije koncentracija peluda u zraku kontinentalne Hrvatske, 2003.

Tablica 1. Ukupne godišnje koncentracije peluda u kontinentalnoj Hrvatskoj, 2003.

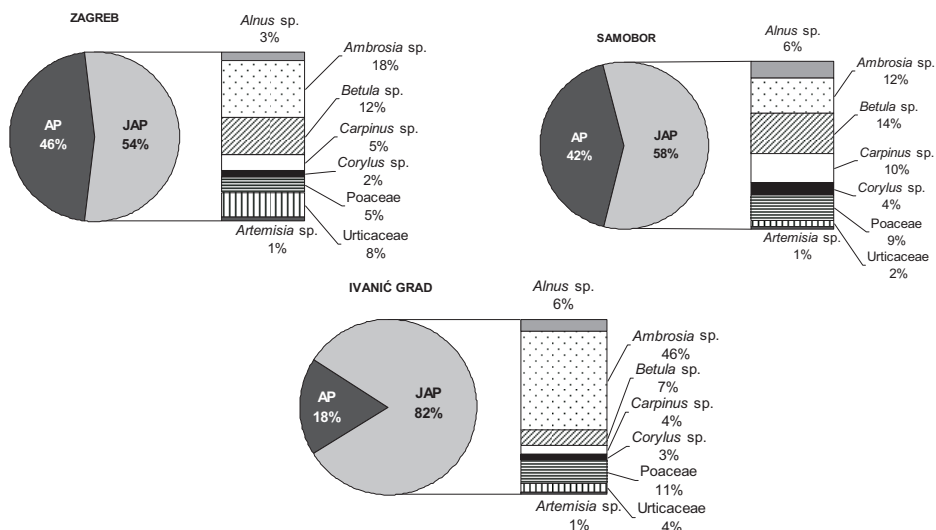
	ZAGREB		IVANIĆ GRAD		SAMOBOR	
	n	%	n	%	n	%
<i>Abies</i> sp.	106	0.2	70	0.1	126	0.4
<i>Acer</i> sp.	1,670	3.2	193	0.4	140	0.4
<i>Aesculus</i> sp.	1,733	3.3	6	sporadično	62	0.2
<i>Alnus</i> sp.*	1,728	3.3	3,185	5.9	2,062	6.3
<i>Ambrosia</i> sp.*	9,620	18.3	24,801	46.2	4,040	12.3
<i>Artemisia</i> sp.	511	1.0	477	0.9	334	1.0
<i>Asteraceae</i>	56	0.2	95	0.2	8	sporadično
<i>Betula</i> sp.*	6,195	11.8	3,559	6.6	4,580	14.0
<i>Brassicaceae</i>	395	0.8	291	0.5	191	0.6
<i>Carpinus</i> sp.*	2,512	4.8	2,002	3.7	3,387	10.4
<i>Castanea</i> sp.	2,198	4.2	526	1.0	924	2.8
<i>Chenopodiaceae</i>	329	0.6	270	0.5	190	0.6
<i>Corylus</i> sp.	1,110	2.1	1,467	2.7	1,184	3.6
<i>Cyperaceae</i>	65	0.2	92	0.2	89	0.3
<i>Fagus</i> sp.	673	1.3	582	1.2	510	1.6
<i>Forsythia</i> sp.	40	0.2	0	0	4	sporadično
<i>Fraxinus</i> sp.	1,885	3.6	1,041	1.9	1,359	4.2
<i>Juglans</i> sp.	318	0.6	56	0.1	217	0.7
<i>Ligustrum</i> sp.	0	0	4	sporadično	5	sporadično
<i>Morus</i> sp.	1,384	2.6	44	0.1	4	sporadično
<i>Picea</i> sp.	441	0.4	419	0.8	442	1.4
<i>Pinus</i> sp.	378	0.7	261	0.5	120	0.4
<i>Platanus</i> sp.	1,438	2.7	131	0.2	155	0.5
<i>Plantago</i> sp.	465	0.9	483	0.9	303	0.9
<i>Poaceae</i> *	2,711	5.2	5,732	10.7	2,918	8.9
<i>Populus</i> sp.	889	1.8	346	0.6	662	2.0
<i>Quercus</i> sp.*	2,576	4.9	2,546	4.7	2,335	7.1
<i>Robinia</i> sp.	23	sporadično	5	sporadično	7	sporadično
<i>Rosaceae</i>	344	0.7	39	0.1	9	sporadično
<i>Rumex</i> sp.	0	0	7	sporadično	8	sporadično
<i>Salix</i> sp.	993	1.9	1,246	2.4	1,108	3.4
<i>Sambucus</i> sp.	441	0.8	170	0.3	125	0.4

<i>Taxus/Juniperus</i> *	4,501	8.6	984	1.8	4,035	12.4
<i>Tilia</i> sp.	214	0.4	72	0.1	56	0.2
<i>Umbelliferae</i>	16	sporadično	45	0.1	11	sporadično
<i>Ulmus</i> sp.	449	0.9	149	0.3	206	0.6
<i>Urticaceae</i> *	4,114	7.8	2,314	4.3	776	2.4
UKUPNO	52,521	100	53,710	100	32,692	100

*taksoni čija pelud čini najveći postotni udio u ukupnom uzorku peluda

Prva peludna zrnca (*Alnus* sp., *Corylus* sp., *Fraxinus* sp. i *Taxus/Juniperus*) pojavila su se u zraku kontinentalne Hrvatske u mjesecu ožujku. U travnju se povećao broj prisutnih taksona s apsolutno dominirajućim peludom breze (*Betula* sp.). Postotni udio jako alergogenog peluda breze u ukupnom uzorku iznosio je 30.8% u Samoboru, 32.6% u Zagrebu i 37.4% u Ivanić Gradu. U svibnju je prevladavao pelud trava (22.9%-50.3%) ovisno o mjernoj postaji, a u lipnju pelud pitomog kestena (22.0% u Ivanić Gradu, 57.9% u Zagrebu i 59.6% u Samoboru). Na svim mjernim postajama u srpnju ima najmanje peluda u zraku, ali sa tendencijom porasta prema kolovozu, kada dominira pelud ambrozije sa postotnim udjelom od 70.1% u Samoboru do 91.9% u Ivanić Gradu. Ovaj postotak peluda ambrozije još raste prema mjesecu rujnu, a krajem mjeseca pelud svih taksona se pomalo gubi iz zraka.

U ukupnom godišnjem uzorku peluda tijekom cijele sezone na svim mjernim postajama dominira jako alergogeni pelud (JAP) nad alergogenim peludom (AP). JAP pripada sljedećim taxonima: *Alnus* sp., *Ambrosia* sp., *Betula* sp., *Carpinus* sp., *Corylus* sp., *Poaceae*, *Urticaceae* i *Artemisia* sp. (Slika 2).



Slika 2. Varijacije koncentracija jako alergogenog peluda (JAP) s postotnim udjelima pojedinog taksona u kontinentalnoj Hrvatskoj, 2003.

DISKUSIJA

Na svim lokacijama u zraku prevladavao je pelud anemofilnih biljaka, dok se pelud entomofilnih biljaka pojavljivao samo sporadično ili u vrlo malim koncentracijama. Slični uzorak nalazili smo u radovima objavljenim za područje jugoistočne Poljske. To osobito vrijedi za koncentracije jako alergogenog peluda johe (*Alnus* sp.) i ambrozije (*Ambrosia* sp.) (Kasprzyk, 1999). Mjesečne koncentracije peluda s izrazitim vršcima u travnju i kolovozu koji potječu od anemofilnog drveća i korova, objavljeni su i za središnju Italiju i južnu Francusku (Clot, 2001; Emberlin i sur., 1993; Spieksma i Frenguelli, 1991; Jäger i sur., 1991). Razlike u sastavu uzorka peluda koji se odnosi na lokacije ima podlogu u lokalnom sastavu flore. Zbog toga na lokaciji Ivanić Grad, budući da pripada nizinskom ruralnom području, nalazimo visoke koncentracije peluda korova, dok su koncentracije peluda drveća niže od onih na drugim mjernim mjestima, gdje prevladava šumska vegetacija (Zagreb i Samobor). O utjecaju lokalne vegetacije na sastav uzorka peluda u zraku pisao je i Hyde (1959), povezujući te podatke s postotnim udjelom pojedine skupine peluda (drveće, trave i korovi) i klimatskim regijama. Spektar jako alergogenog peluda nađenog u zraku kontinentalne Hrvatske gotovo je identičan spektru u većini zemalja zapadne i središnje Europe. Jedino pelud ambrozije (*Ambrosia* sp.) pokazuje specifičnost, jer mu područje rasporostranjenosti ne zahvaća zapadnu Europu, već uglavnom njen istočni i središnji dio, iako mala izolirana područja nalazimo u sjevernoj Italiji, južnoj Francuskoj i Švicarskoj (Lejoly-Gabriel i Leuschner, 1983; Dalen i Voorhorst, 1981; Eriksson, 1978; Spieksma i sur., 1989; Horak i sur., 1981; Kasprzyk, 1999).

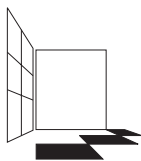
ZAKLJUČCI

- U zraku kontinentalne Hrvatske nađeno je ovisno o lokaciji 35-37 peludnih taksona.
- Vrste peludnih zrnaca nađenih u zraku kontinentalne Hrvatske gotovo su identične na svim lokacijama.
- Na svim mjernim mjestima u cijeloj sezoni u zraku prevladava jako alergogeni pelud anemofilnih biljaka (*Alnus* sp., *Ambrosia* sp., *Betula* sp., *Carpinus* sp., *Corylus* sp., Poaceae, Urticaceae i *Artemisia* sp.).
- Isto vrijedi i za početak peludne sezone biljaka ovog područja.
- Sastav lokalne vegetacije usko je povezan s vrstama i koncentracijama peluda u zraku na pojedinim lokacijama.
- Najveće razlike među lokacijama nađene su u postotnim udjelima peluda sljedećih taksona: ambrozija (*Ambrosia* sp.), breza (*Betula* sp.), grab (*Carpinus* sp.) i trave (Poaceae), kao i u njihovim koncentracijama.
- Informacije o prostornoj i vremenskoj raspodjeli peluda u zraku predstavljaju pomoć osobama sa alergijama na pelud, kao i alergolozima, kako bi na vrijeme poduzeli mjere prevencije i/ili primjenili određenu terapiju.

LITERATURA

- Bousquet, J., Cour P., Guerin, B. and Michel F.B. 1984. Pollen calendar and pollinosis of the Montpellier area. *Clin. Allergy* **14**: 249-258.
- Clot, B. 2001. Airborne birch pollen on Neuchatel (Switzerland): onset, peak and daily patterns. *Aerobiologia* **17**: 25-29.
- Dalen, G., Voorhorst, R. 1981. Allergen community in pollen from certain tree species. *Ann. Allergy* **46**: 276-278.
- D'Amato, G. 1984. La pollinosi in Italia rilievo regionale dei principali pollini allergenici. Lepetit, Napoli.
- DžAmato, G. and Lobefalo, G. 1989. Allergenic pollen in the Mediterranean area. *J.Allergy Clin. Immunol.* **83**: 116-122.
- Driessen, M.N.B.M., Derksen, J.W.M., Spieksma, F.T.M. and Roetman, E. 1988. Pollenatlas van de Nederlandse atmosfeer. Fisons, Leusden.
- Emberlin, J. and Norris-Hill, J. 1991. Spatial variation of pollen deposition in North London. *Grana* **30**: 190-195.
- Emberlin, J., Savage, M., Woodman, R. 1993. Annual variations in the concentrations of *Betula* pollen in the London area. *Grana* **32**: 359-363.
- Eriksson., N.E. 1978. Allergy to pollen from different deciduous trees in Sweden. *Allergy* **33**: 299-309.
- Hirst, J.M. 1952. An automatic volumetric spore trap. *Ann Appl Biol* **39**, 257-265.
- Hofman, T. and Michalik, J. 1998. *Alergia Pylkowa*. Wyd. TOM, Poznan.
- Horak, F. and Jäger, S. 1979. Die Erreger des Heufiebers. Medizinisch-botanische Dokumentation der Pollenallergie in Mitteleuropa. Urban & Schwarzenberg, Wien.
- Horak, F., Jäger, S., Turk, R. 1981. Ragweed Pollen Allergy in Austria-New Trends in Allergy. Springer –Verlag, Berlin 175-177.
- Hyde, H.A. 1959. Atmospheric pollen in relation to land use. *Nature* **183**: 1694-1695.
- Jäger, S., Spieksma, F.T.M., Nolard, N.1991. Fluctuations and trends in airborne concentrations of some abundant pollen types, monitored at Vienna, Leiden and Brussels. *Grana* **30**: 309-312.
- Kasprzyk, I. 1999. Comparative analysis of pollen fall at three sites in south-eastern Poland. *Ann. Agric. Environ. Med.* **6**: 73-79.
- Lejoly-Gabriel, M., Leuschner, R.M. 1983. Comparison of airborne pollen at Louvain-la-Neuve (Belgium) and Basel (Switzerland) during 1979 and 1980. *Grana* **22**: 59-64.
- Lovašen-Eberhardt, Ž. 1979. Godišnje kretanje i sastav polena na području Zagreba u vremenu od 1973.-1978. godine. *Sec. Cong.Ecol.Yugosl.*, Zadar 229-234.
- Nilsson, S. and Persson, S. 1981. Tree pollen spectra in the Stockholm region (Sweden), 1973-1980. *Grana* **20**: 179-182.

- Nilsson, S., Proglowski, J. and Nilsson I. 1977. Atlas of airborne pollen grains and spores in Northern Europe. *Natur och Kultur*, Stockholm.
- Obtulowicz, K., Kotlinowska, T., Stobiecki, M., Dechnik, K., Obtulowicz, A., Manecki, A., Marszalek, M. and Schejbal-Chwastek, M. 1996. Environmental air pollution and pollen allergy. *Ann. Agric. Environ. Med.* **3**: 131-138.
- Peternel, R., Čulig, J., Mitić, B., Vukušić, I. and Šostar, Z. 2003. Analysis of airborne pollen concentrations in Zagreb, Croatia 2002. *Ann. Agric. Environ. Med.* **10**: 1-6.
- Spieksma, F.T.M. 1986. Airborne pollen concentrations in Leiden, The Netherlands, 1977-1981. III. Herbs and weeds flowering in the summer. *Grana* **25**: 47-54.
- Spieksma, F.T.M., D'Amato, G., Mullins, J., Nolard, N., Wachter, R., Weeke, E.R. 1989. City spore concentrations in the European Economic Community (EEC). VI. Poaceae (grasses), 1982-1986. *Aerobiologia* **5**: 38-43.
- Spieksma, F.T.M., Frenguelli, G. 1991. Allergenic significance of *Alnus* (Alder) pollen. In: D'Amato, G., Spieksma, F.T.M., Bonini, S. (Eds): *Allergenic Pollen* Stix, E. 1981. Pollenkalender. Regionale and jahreszeitliche Verbreitung von Pollen. *Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft*, Stuttgart.
- Volarić-Mršić, I 1972. Istraživanje polena u zraku u nekim krajevima Hrvatske. *Acta Bot. Croat.* **29**: 83-94.



ČETVRTI HRVATSKI
ZNAJSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '05

Zadar, 12-16. rujna 2005.



Šišović, A.¹, Vadjjić, Ž.², Šega, K.¹, Bešlić, I.¹ and Vadjjić, V.¹

ANALIZA POLIČIKLIČKIH AROMATSKIH UGLJIKOVODIKA U RAZLIČITIM VELIČINAMA LEBDEĆIH ČESTICA

Sažetak: U radu su prikazani rezultati mjerenja masenih koncentracija policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAU) u PM_{10} frakciji lebdećih čestica sakupljenih na jednom mjernom mjestu u Zagrebu od 2001. do 2004. godine, kao i maseni udjeli pojedinih PAU u PM_{10} i $PM_{2,5}$ frakciji sakupljenih tijekom 30 uzastopnih dana u zimskom i ljetnom razdoblju mjerenja.

Uzorci su sakupljeni prosisavanjem malih volumena zraka (cca 55 m^3) kroz filtre od staklenih vlakana tijekom 24 sata. Masena koncentracija PM_{10} i $PM_{2,5}$ frakcija određena je gravimetrijski, a analiza PAU rađena je pomoću visoko učinkovog tekućinskog kromatografa (HPLC) s fluorescentnim detektorom. Analizirani su ovi PAU: fluoranten (Flu), piren (Pir), benzo-b-fluoranten (BbF), benzo-k-fluoranten (BkF), benzo-a-piren (BaP) i benzo-ghi-perilen (BghiP). Maseni udjeli pojedinog PAU (ng/mg) u PM_{10} i $PM_{2,5}$ frakciji zimi bili su značajno veći od onih ljeti. Zimi su maseni udjeli PAU veći u $PM_{2,5}$ frakciji i razlika u udjelima bila je statistički značajna (osim Flu i Pir). Ljeti su maseni udjeli PAU također veći u $PM_{2,5}$ frakciji, ali razlika u udjelima nije bila statistički značajna (osim Pir).

Sezonske varijacije koncentracija PAU proučavane su na PAU vezanim na PM_{10} frakciju uzorkovanu kontinuirano od 21. ožujka 2002. do 20. ožujka 2003. godine. Najveće vrijednosti svih mjerenih PAU izmjerene su tijekom zimskog, a najniže tijekom ljetnog razdoblja mjerenja. Srednja vrijednost masene koncentracije BaP zimi bila je $3,45\text{ ng}/\text{m}^3$, dok je ljeti iznosila $0,103\text{ ng}/\text{m}^3$. Masene koncentracije mjerenih PAU znatno su više u jesen od onih u proljeće. Najviša srednja godišnja vrijednost BaP bila je 2003. godine, a iznosila je $1,78\text{ ng}/\text{m}^3$, a najniža 2004. godine i iznosila je $1,17\text{ ng}/\text{m}^3$. Srednja godišnja vrijednost BaP tijekom sve četiri godine praćenja bila je viša od preporučene vrijednosti ($0,2\text{ ng}/\text{m}^3$), a niža od granične vrijednosti ($2\text{ ng}/\text{m}^3$), propisanih u Uredbi o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka, pa se može zaključiti da je s obzirom na BaP okolni zrak tijekom sve četiri godine praćenja bio II. kategorije kakvoće.

Ključne riječi: PM_{10} , $PM_{2,5}$, BaP, godišnje doba, granična vrijednost, kakvoća zraka

¹ A. Šišović, K. Šega, I. Bešlić and V. Vadjjić, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska c. 2, Zagreb, HRVATSKA

² Ž. Vadjjić, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Svetošimunska 25, Zagreb, HRVATSKA

ANALYSIS OF PAHS MEASURED IN DIFFERENT SIZE PARTICLE FRACTIONS COLLECTED IN ZAGREB AIR

Abstract: *This paper presents the results of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) mass concentrations measured in PM_{10} particle fraction, collected at one measuring site in Zagreb, continuously from 2001 till 2004. The results of particle-bound PAH content, measured in PM_{10} and $PM_{2.5}$ particle fractions during 30 consecutive days in winter and summer are also presented.*

Samples were collected by low volume (cca 55 m^3) sampler on glass fiber filters. Particle mass concentrations were determined by gravimetric method. Analysis of PAHs were done by high performance liquid chromatograph (HPLC) and fluorescence detector. Samples were analysed for the following PAHs: fluoranthen (Flu), pyren (Pyr), benzo-b-fluoranthen (BbF), benzo-k-fluoranthen (BkF), benzo-a-pyren (BaP) and benzo-ghi-perylen (BglyP).

Particle-bound PAH content measured in PM_{10} and $PM_{2.5}$ particle fractions (ng/mg) in winter were higher than in summer. PAH content in winter was higher in $PM_{2.5}$ particle fraction and the differences were statistically significant (except for Flu and Pyr). PAH content in summer was slightly higher in $PM_{2.5}$ fraction, but the differences were not statistically significant (except for Pyr).

Seasonal variations of PAH mass concentrations were done in PM_{10} particle fraction collected continuously from 21 March 2002 till 20 March 2003. The highest concentrations of all measured PAHs were found in winter and the lowest in summer. The average BaP mass concentration in winter was 3.45 ng/m^3 and in summer 0.103 ng/m^3 . Mass concentrations of all measured PAHs were much higher in the autumn than in spring.

The annual average mass concentrations of all measured PAHs were different from year to year. The highest value for BaP was 1.87 ng/m^3 in 2003 and the lowest 1.17 ng/m^3 in 2004. The annual average BaP mass concentration measured during four-year period was lower than limit value (2 ng/m^3) set by the Ordinance on Recommended and Limit Air Quality Values in Croatia and it can be concluded that the air around the measuring site was in the 2nd category.

UVOD

Policiklički aromatski ugljikovodici (PAU) nastaju pri nepotpunom sagorijevanju fosilnih goriva i drugih organskih materijala. U gradovima su dominantni izvori kućna ložišta, posebno ako se kao gorivo koristi drvo ili ugljen, te ispušni plinovi automobila (Harkov, 1985). Najviše koncentracije PAU u zraku zabilježene su sredinom prošlog stoljeća zbog nagle industrijalizacije. U posljednje vrijeme koncentracije padaju, a razlog tome je u promjeni goriva za grijanje – umjesto drva i ugljena koristi se sve više plin i loživo ulje, te u primjeni daljinskog grijanja, kao i u kontroli efikasnosti izgaranja goriva u ložištima. PAU se u atmosferi nalaze u plinovitoj fazi ili vezani na čestice, posebno one manjeg promjera (Sheu, 1997). Raspodjela PAU u zraku između onih koji se nalaze u plinovitoj fazi i onih vezanih na čestice ovisi o afinitetu vezanja na čestice, kao i temperaturi (Yamasaki i sur., 1982). PAU koji su vezani na čestice imaju više izraženo kancerogeno djelovanje, njihovo je uzorkovanje jednostavnije, pa se stoga češće određuju. U vanjskoj atmosferi PAU se nalaze u vrlo niskim koncentracijama. Najčešće mjereni PAU je BaP, a njegove se koncentracije kreću od $0,01$ do $0,5\text{ ng/m}^3$ u čistim seoskim područjima, do 10 ng/m^3 u gradskim područjima, a u jako zagađenim industrijskim područjima dosežu do 40 ng/m^3 (Air Quality, 2000).

Svrha ovoga rada bila je utvrditi masene udjele PAU vezane na PM₁₀ i PM_{2,5} frakciju lebdećih čestica uzorkovanih tijekom zimskog i ljetnog razdoblja mjerenja. Osim toga proučavane su sezonske varijacije koncentracija PAU u PM₁₀ frakciji lebdećih čestica uzorkovanih od 21. ožujka 2002. do 20. ožujka 2003. godine, kao i varijacije dnevnih, mjesečnih i godišnjih vrijednosti masenih koncentracija PAU tijekom četiri godine.

MATERIJALI I METODE

Uzorkovanje PM₁₀ i PM_{2,5} frakcije lebdećih čestica

24-satni uzorci PM₁₀ i PM_{2,5} sakupljeni su prosisavanjem malih volumena zraka (cca 55 m³) pomoću Low Volume Sampler-a, proizvodnje Ingenieurbuero Sven Leckel. Uzorci su sakupljeni na filtre od staklenih ili kvarcnih vlakana, na jednom mjernom mjestu u sjevernom dijelu Zagreba. Sakupljeni uzorci, zamotani u aluminijsku foliju, čuvani su u hladnjaku na -18 °C do analize. Masena koncentracija PM₁₀ i PM_{2,5} frakcije određivana je gravimetrijski.

Analiza uzoraka

Nakon pripreme uzoraka za analizu (Šišović i Fugaš, 1991) analiza PAU rađena je na visoko učinkom tekućinskom kromatografu (HPLC) tvrtke Varian Pro Star i fluorescentnim detektorom s promijenjivim valnim dužinama pobuđivanja i emisije fluorescencije. Analizirani su ovi PAU: fluoranten (Flu), piren (Pir), benzo-b-fluoranten (BbF), benzo-k-fluoranten (BkF), benzo-a-piren (BaP) i benzo-ghi-perilen (BghiP).

REZULTATI I DISKUSIJA

U uzorcima PM₁₀ i PM_{2,5} frakcije lebdećih čestica, sakupljenim tijekom 30 uzastopnih dana u zimskom i ljetnom razdoblju mjerenja, proučavani su maseni udjeli PAU u obje frakcije. U tablici 1 prikazani su statistički parametri i značajnosti razlika masenih udjela PAU (ng/mg) u PM₁₀ i PM_{2,5} frakciji zimi.

Tablica 1. Statistički parametri i značajnost razlike masenih udjela PAU (ng/mg) u PM₁₀ i PM_{2,5} –zimi

PAU	N	X (PM ₁₀)	X (PM _{2,5})	Δ	STDΔ	SEΔ	t
Flu	30	105,6	121,9	-16,3	53,92	9,844	1,662
Pir	30	126,9	153,0	-26,1	69,48	12,685	2,056
BbF	30	93,2	114,8	-21,6	34,14	6,234	3,460
BkF	30	56,2	69,3	-13,1	20,65	3,770	3,478
BaP	30	75,3	97,0	-21,7	32,28	5,893	3,677
BghiP	30	109,8	140,7	-30,9	47,50	8,673	3,566

N – broj rezultata

STDΔ – standardna devijacija razlike

SEΔ – standardna pogreška razlike

Δ – srednja vrijednost razlike

X(PM₁₀) – maseni udio u PM₁₀

X(PM_{2,5}) – maseni udio u PM_{2,5}

Maseni udjeli svih PAU veći su u $PM_{2,5}$ frakciji. Najveći udio u $PM_{2,5}$ frakciji imao je Pir i iznosio je 153,0 ng/mg, a najmanji BkF i bio je 69,3 ng/mg. Iz tablice je vidljivo da su maseni udjeli svih PAU zimi veći u $PM_{2,5}$ frakciji, a razlika je bila statistički značajna (osim za Flu i Pir).

Statistički parametri i značajnosti razlika masenih udjela PAU (ng/mg) u PM_{10} i $PM_{2,5}$ frakciji ljeti prikazani su u tablici 2.

Iz tablice je vidljivo da su maseni udjeli svih PAU ljeti znatno manji od onih zimi. Najveći udio u $PM_{2,5}$ frakciji ljeti imao je BghiP i iznosio je 17,3 ng/mg, a najmanji udio imao je BaP (5,3 ng/mg). I ljeti su maseni udjeli svih PAU veći u $PM_{2,5}$ frakciji, ali razlika među njima nije bila statistički značajna (osim za Pir).

Tablica 2. Statistički parametri i značajnost razlike masenih udjela PAU (ng/mg) u PM_{10} i $PM_{2,5}$ – ljeti

PAU	N	X (PM_{10})	X ($PM_{2,5}$)	Δ	STDA	SE Δ	t
Flu	28	5,9	7,6	-1,7	8,71	1,646	1,050
Pir	28	4,0	7,8	-3,8	9,51	1,797	2,127
BbF	28	7,1	11,4	-4,3	13,41	2,534	1,703
BkF	28	3,6	5,8	-2,2	6,40	1,209	1,789
BaP	28	3,5	5,3	-1,8	4,84	0,915	1,994
BghiP	28	12,6	17,3	-4,7	19,20	3,628	1,298

N – broj rezultata

STDA – standardna devijacija razlike

SE Δ – standardna pogreška razlike

Δ – srednja vrijednost razlike

X(PM_{10}) – maseni udio u PM_{10}

X($PM_{2,5}$) – maseni udio u $PM_{2,5}$

U tablici 3 prikazani su rezultati istraživanja sezonskih varijacija masenih koncentracija PAU u PM_{10} frakciji lebdećih čestica sakupljenih od 21. ožujka 2002. do 20. ožujka 2003. godine. U svakom razdoblju obrađeno je oko 90 uzoraka PAU. Najviše koncentracije mjerenih PAU izmjerene su tijekom zimskog razdoblja. Zimi su najviše koncentracije imali Flu i Pir, što je u skladu s nalazima autora (Masplet, 1986) koji smatraju da ovi PAU nastaju pri nepotpunom sagorijevanju drva i ugljena. Srednja vrijednost masene koncentracije BaP zimi bila je 3,45 ng/m³, što je niže od rezultata objavljenih ranije (Šišović, 2002) kada je u svakom razdoblju uzorkovano samo po 30 uzoraka, tj. uzorkovanje je provedeno vjerojatno tijekom 30 hladnijih dana, dok razdoblje od 90 dana obuhvaća i toplije razdoblje. Srednja vrijednost masene koncentracije BaP ljeti bila je 0,10 ng/m³, što je više od rezultata objavljenih ranije (Šišović, 2002). I ovdje je mjerenje provedeno tijekom 90 dana, a to je razdoblje u kojem je bilo i ružnijih dana, tj. dana s manje topline i sunca, a time i manje fotokemijskih i kemijskih reakcija BaP s ostalim polutantima (Broerstrom, 1983). Koncentracije svih mjerenih PAU u jesen bile su znatno veće od onih u proljeće, vjerojatno stoga što su dani u proljeće znatno duži i sunčaniji. (Butler and Crossley, 1981)

Tablica 3. Sezonske varijacije masenih koncentracija PAU u PM₁₀ sakupljenih od 21. ožujka 2002. do 20. ožujka 2003. godine.

Sezona	Statistički parametar	PAU (ng/m ³)					
		BaP	Flu	Pir	BbF	BkF	BghiP
Proljeće	N	92	92	92	92	92	92
	C	0,31	0,41	0,36	0,49	0,27	0,70
	R	0,02-2,42	0,01-2,07	0,01-2,06	0,02-2,89	0,01-1,64	0,03-4,57
Ljeto	N	91	91	91	91	91	91
	C	0,10	0,08	0,09	0,11	0,07	0,18
	R	0-0,47	0-0,54	0-0,55	0-0,35	0-0,30	0-0,45
Jesen	N	89	89	89	89	89	89
	C	2,09	1,61	1,60	1,45	0,89	1,86
	R	0,05-6,87	0,04-9,06	0,04-8,96	0,07-7,37	0,04-3,98	0,09-6,14
Zima	N	90	90	90	90	90	90
	C	3,45	4,86	4,73	2,40	1,25	2,70
	C _m	0,55-18,3	0,48-37,7	0,44-38,1	0,46-9,9	0,21-5,3	0,52-12,3

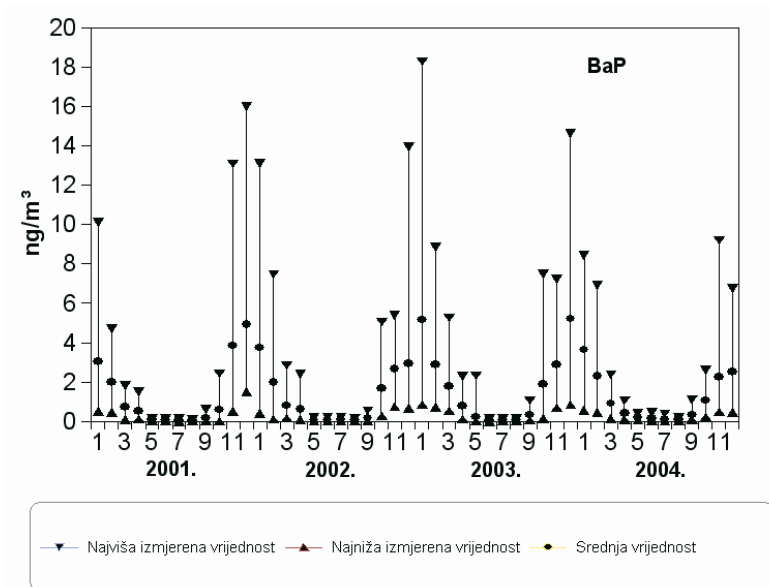
N – broj rezultata C – srednja godišnja vrijednost R - raspon

Od 2001. godine kontinuirano mjerenje PAU provodi se PM₁₀ frakciji lebdećih čestica. Na slikama 1-3 prikazan je godišnji tijek srednjih mjesečnih vrijednosti BaP, Pir i BghiP u svakom mjesecu, tijekom četiri godine, kao i maksimalna i minimalna izmjerena dnevna koncentracija u danom mjesecu. Iz slika je vidljivo da su koncentracije svih mjerenih PAU najniže tijekom toplih mjeseci (svibanj, lipanj, srpanj i kolovoz). Nešto više koncentracije izmjerene su tijekom ožujka, travnja, te rujna i listopada, a najviše vrijednosti masenih koncentracija mjerenih PAU izmjerene su tijekom zimskih mjeseci (siječanj, veljača, te studeni i prosinac).

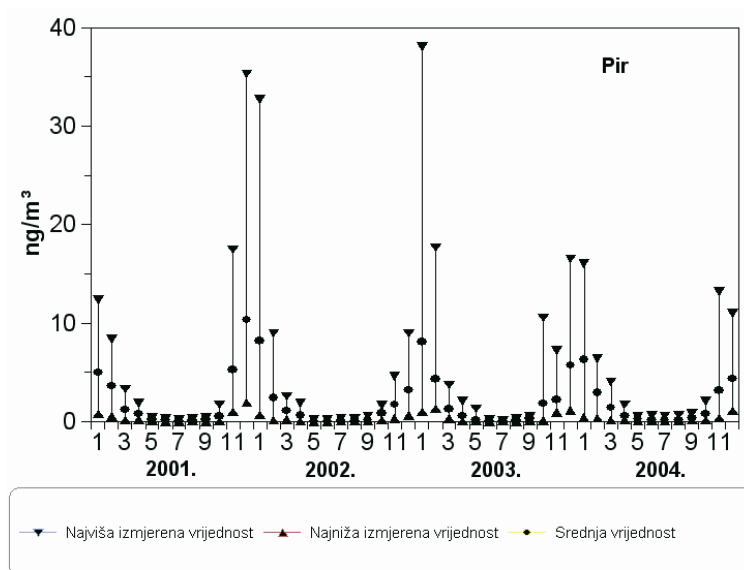
Slika 1 prikazuje tijek srednjih mjesečnih koncentracija BaP izmjenjenog tijekom četiri godine praćenja. Najviša srednja mjesečna koncentracija BaP bila je u prosincu 2003. godine i iznosila je 5,21 ng/m³, dok je najniža srednja mjesečna vrijednost bila u lipnju iste godine i iznosila je 0,04 ng/m³. Srednje mjesečne vrijednosti u zimskim mjesecima varirale su od 2,00 do 5,21 ng/m³, a u ljetnim mjesecima od 0,04 do 0,24 ng/m³.

Srednje mjesečne koncentracije Pir (slika 2) zimi bile su od 1,5 do dva puta veće od koncentracije BaP u istom razdoblju, dok su ljeti koncentracije Pir i BaP bile vrlo slične

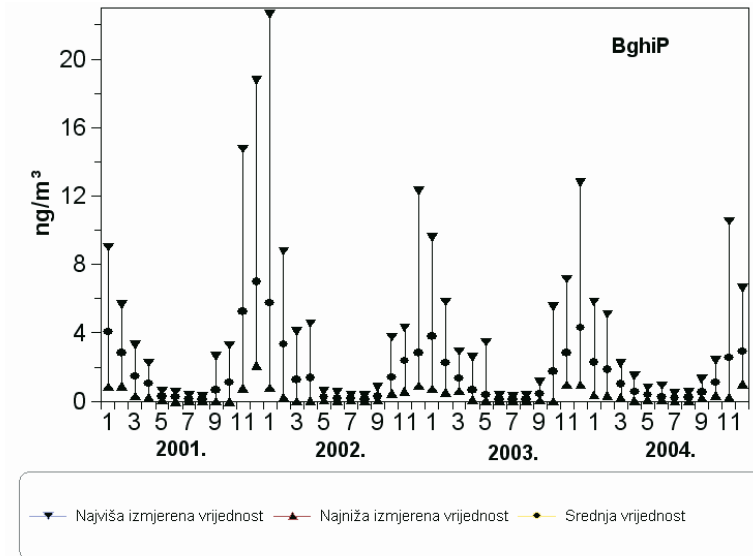
Srednje mjesečne koncentracije BghiP (slika 3) zimi bile su slične ili nešto više od koncentracije BaP, dok su ljeti koncentracije BghiP bile i do tri puta više od koncentracije BaP.



Slika 1. Tijek srednjih mjesečnih koncentracija BaP mjenog tijekom četiri godine



Slika 2. Tijek srednjih mjesečnih koncentracija Pir mjenog tijekom četiri godine



Slika 3. Tijek srednjih mjesečnih koncentracija BghiP mjenog tijekom četiri godine

U tablici 4 prikazane su srednje godišnje vrijednosti masenih koncentracija mjerenih PAU (osim BaP) za sve četiri godine. Koncentracije Flu i Pir variraju tijekom mjernih godina, a najniže su bile 2002. godine. Koncentracije BbF, BkF i BghiP tijekom četiri godine lagano padaju.

Tablica 4. Srednje godišnje i najviše 24-satne vrijednosti masenih koncentracija PAU (ng/m³) (osim BaP) tijekom četiri godine

PAU	2001.			2002.			2003.			2004.		
	N	C	CM	N	C	CM	N	C	CM	N	C	CM
Flu	355	1,86	28,17	362	1,41	28,09	362	2,10	38,71	364	1,76	16,38
Pir	355	2,31	35,30	362	1,55	32,76	362	2,06	38,07	364	1,72	16,03
BbF	355	1,52	11,19	362	1,20	13,30	362	1,20	9,98	364	1,12	8,52
BkF	355	0,90	6,83	362	0,67	7,32	362	0,63	5,34	364	0,57	4,42
BghiP	355	2,05	18,77	362	1,62	22,61	362	1,53	12,81	364	1,17	10,54

N – broj rezultata C – srednja godišnja vrijednost C_M – najviša izmjerena 24-satna vrijednost

U tablici 5 prikazane su srednje godišnje vrijednosti masenih koncentracija BaP mjenog tijekom četiri godine u sjevernom dijelu Zagreba. Najveća srednja godišnja vrijednost BaP bila je 2003. godine, a iznosila je 1,79 ng/m³, dok je najniža bila 2004. godine, a iznosila je 1,17 ng/m³. Iz rezultata je vidljivo da je srednja godišnja vrijednost za BaP, tijekom sve četiri godine, bila viša od PV (0,2 ng/m³),

a niža od GV ($2,0 \text{ ng/m}^3$) propisanih u Uredbi o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka (Uredba, 1996).

Tablica 5. Srednje godišnje koncentracije BaP (ng/m^3) izmjerene tijekom četiri godine u Zagrebu

Godina	N	C	C ₉₈	C _M
2001.	355	1,37	8,66	15,99
2002.	362	1,24	6,95	13,95
2003.	362	1,79	9,28	18,28
2004.	364	1,17	5,96	9,21

N – broj rezultata

C₉₈ – 98. percentil vrijednost

C – srednja godišnja vrijednost

C_M – najviša izmjerena 24-satna vrijednost

Izračunata 98. percentil vrijednost tijekom sve četiri godine bila je viša od PV₉₈ ($1,0 \text{ ng/m}^3$), a niža od GV₉₈ (10 ng/m^3). Dobiveni rezultati pokazuju da je zrak u okolici mjernog mjesta tijekom sve četiri godine, s obzirom na BaP, bio II. kategorije kakvoće.

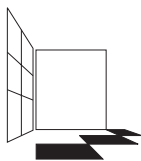
ZAKLJUČCI

Maseni udjeli PAU u PM₁₀ i PM_{2,5} frakciji lebdećih čestica zimi značajno su veći od onih dobivenih ljeti. Zimi i ljeti maseni udjeli PAU veći su u PM_{2,5} frakciji. Zimi je razlika u masenim udjelima PAU u PM₁₀ i PM_{2,5} frakciji statistički značajna, dok ljeti ta razlika nije statistički značajna. Sezonske varijacije u koncentracijama PAU pokazuju da su koncentracije svih PAU zimi značajno više od onih izmjerenih ljeti. Koncentracije svih PAU u jesen veće su od onih izmjerenih u proljeće. Mjerenja PAU na jednom mjernom mjestu u Zagrebu, tijekom četiri godine, pokazuju da je srednja godišnja vrijednost za BaP bila viša od PV, a niža od GV, te je okolni zrak bio II. kategorije kakvoće. Iako srednja godišnja vrijednost za BaP ne prelazi GV, rezultati ovih istraživanja pokazuju da su koncentracije PAU zimi povećane, pa bi trebalo poduzeti mjere za suzbijanje emisija PAU zimi.

LITERATURA

- Brorstrom E, Grennfelt P and Lindskog A. 1983. The effect of nitrogen dioxide and ozone on the decomposition of particle – associated polycyclic aromatic hydrocarbons during sampling from the atmosphere. Atmos. Environ. Vol. 17, pp. 601-605.
- Butler J.D. and Crossley P. 1981. Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on soot particles. Atmos. Environ. Vol. 15, pp. 91-94.
- Guidelines for Air Quality, WHO, Geneva, 2000.
- Harkov R and Greenberg A. 1985. Benzo(a)pyrene in New Jersey-Results from a Twenty-seven-Site Study. JAPCA Vol. 35, pp. 238-243.

- Masclet P, Mouvier G and Nikolau K. 1986. Relative decay index and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Atmos. Environ.* Vol. 20, pp. 439-446.
- Sheu H L. et al. 1997. Particle bound PAH content in ambient air: *Environmental Pollution.* Vol. 96, pp. 369-382.
- Šišović A, Fugaš M. 1991. Comparative evaluation of procedures for the determination of PAH in low-volume samples, *Environ. Monitoring and Assessment.* Vol. 18, pp. 235-241.
- Šišović A, Škrbec A, Vadjic V. et al. 2002. PAH Levels and Profiles in the Suspended Particulate Matter in Zagreb through Four Seasons. *Environmental Monitoring and Assessment.* Vol. 74, pp. 217-224.
- Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka 1996. *Nar. novine broj 101*, str. 4198.
- Yamasaki H, Kuwata K and Miyamoto H. 1982. Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ Sci Technol.* Vol. 16, pp. 189-194.



ČETVRTI HRVATSKI
ZNAJSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '05

Zadar, 12-16. rujna 2005.



Vadić, V.¹, Hršak, J.¹ i Žužul, S.¹

TEŠKI METALI U UKUPNIM LEBDEĆIM ČESTICAMA U ZRAKU U ZAGREBU

Sažetak: U radu su prikazani rezultati praćenja sadržaja olova, kadmija i mangana u ukupnim lebdećim česticama u zraku Zagreba, te njihova usporedba s hrvatskim graničnim vrijednostima, graničnim vrijednostima Europske unije i preporukama Svjetske zdravstvene organizacije.

Ključne riječi: olovo, mangan, kadmij, kakvoća zraka

HEAVY METALS IN THE TOTAL SUSPENDED PARTICULATE MATTER IN THE AIR IN ZAGREB

Abstract: This paper presents the results of lead, manganese and cadmium content monitored in suspended particulate matter in Zagreb air and their comparison with Croatian limit values, European limit values and World Health Organization Guidelines for Europe.

UVOD

Praćenje ukupnih lebdećih čestica započelo je u Zagrebu 1971. godine. Kako su u literaturi saznanja o toksičnim učincima teških metala u ukupnim lebdećim česticama već bila poznata, iste godine se započelo i s analizom olova i mangana u ukupnim lebdećim česticama. Analiza kadmija u ukupnim lebdećim česticama započela je desetak godina kasnije, odnosno 1984. godine.

UZORAK I METODE

Uzorci ukupnih lebdećih čestica sakupljaju se prostrujavanjem približno 200 m³ zraka kroz filter papire od zmembranskih vlakana tijekom 24 sata. Donja granica detekcije za lebdeće čestice iznosi 2,0 µg/m³ (Bešlić, 2001).

Nakon što se gravimetrijski odredi masa lebdećih čestica, uzorak se otopi u 10 mL koncentrirane dušične kiseline, kiselina ispari, a ostatak otopi u poznatom

¹ V. Vadić, J. Hršak i S. Žužul, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska c. 2, Zagreb, HRVATSKA

volumenu 1 molarne otopine dušične kiseline i u toj otopini se analiziraju metali metodom spektrometrije atomske apsorpcije.

Donje granice detekcije iznose:

	$\mu\text{g/mL}$ otopine za mjerenje	$\mu\text{g/m}^3$
Pb	0,01	0,0005
Mn	0,01	0,0005
Cd	0,001	0,00005

HRVATSKI I EUROPSKI PROPISI ZA OCJENU KAKVOĆE ZRAKA ZA METALE OLOVO, KADMIJ I MANGAN U UKUPNIM LEBDEĆIM ČESTICAMA

Zastupnički dom Sabora Republike Hrvatske prihvatio je u lipnju 1995. godine Zakon o zaštiti zraka (Zakon, 1995), a Uredbu o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka (Uredba, 1996) u studenom 1996. godine i ti propisi koriste se za ocjenu kakvoće zraka u Republici Hrvatskoj.

Na temelju usporedbe rezultata mjerenja tijekom najmanje godinu dana s PV i GV prema članku 21. Zakona o zaštiti zraka područja se po stupnju onečišćenosti zraka mogu svrstati u tri kategorije:

- I. kategorija** – čisti ili neznatno onečišćeni zrak (nisu prekoračene preporučene vrijednosti kakvoće zraka - PV)
- II. kategorija** – umjereno onečišćen zrak (prekoračene su PV, a nisu prekoračene granične vrijednosti kakvoće zraka - GV)
- III. kategorija** – prekomjerno onečišćen zrak (prekoračene su granične vrijednosti kakvoće zraka GV).

U tablici 1 prikazane su preporučene (PV) i granične (GV) vrijednosti kakvoće zraka za olovo, kadmij i mangan u ukupnim lebdećim česticama.

Tablica 1. Preporučene (PV) i granične (GV) vrijednosti kakvoće zraka za olovo, kadmij i mangan u ukupnim lebdećim česticama ($\mu\text{g/m}^3$)

Razdoblje praćenja	Tvar	PV	GV	Vrijeme usrednjavanja
1 godina	olovo u ULČ	1	2	24 sata
1 godina	kadmij u ULČ	0,01	0,04	24 sata
1 godina	mangan u ULČ	1	2	24 sata

Prema propisima u Republici Hrvatskoj razdoblje praćenja traje jednu godinu, a vrijeme sakupljanja uzoraka 24 sata. PV iznosi $1 \mu\text{g m}^{-3}$ za olovo i mangan, a $0,01 \mu\text{g m}^{-3}$ za kadmij. GV za olovo i mangan iznosi $2 \mu\text{g m}^{-3}$, a za kadmij $0,04 \mu\text{g m}^{-3}$.

U tablici 2 prikazane su preporuke graničnih vrijednosti kakvoće zraka za olovo, kadmij i mangan za Europu koje je izradila Svjetska zdravstvena organizacija (SZO) (Guideline, 2000).

Tablica 2. Preporuke graničnih vrijednosti kakvoće zraka za olovo, kadmij i mangan za Europu Svjetske zdravstvene organizacije

Razdoblje praćenja	Tvar	GV ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1 godina	olovo	0,5
1 godina	kadmij	0,005
1 godina	mangan	0,15

U tablici 3 prikazana je granična vrijednost za olovo u ukupnim lebdećim česticama prema važećim propisima u Europskoj uniji (Council Directive, 1999).

Tablica 3. Granična vrijednost olova u ukupnim lebdećim česticama u zemljama EU

Razdoblje praćenja	GV ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Primjena norme
1 godina (kalendarska)	0,5	od 1.1.2001.

U Europskoj uniji još nisu prihvaćene granične vrijednosti za kadmij i mangan u ukupnim lebdećim česticama. Radi se na usaglašavanju propisa zemalja članica, a zemlje članice još koriste nacionalne norme i propise za ocjenu kakvoće zraka s obzirom na kadmij i mangan u ukupnim lebdećim česticama. Prihvaćen je propis (Council Decision, 1997) prema kojem je za olovo, kadmij i mangan vrijeme sakupljanja 24 sata, a razdoblje praćenja jedna kalendarska godina.

U Republici Hrvatskoj olovo, kadmij i mangan se također sakupljaju u 24-satnim uzorcima, a razdoblje praćenja je kalendarska godina.

Iz tablica 2 i 3 vidljivo je da je granična vrijednost za srednju godišnju vrijednost olova u ukupnim lebdećim česticama ista u Europskoj uniji i u preporukama SZO, te iznosi $0,5 \mu\text{g m}^{-3}$, što je 50% niže od hrvatske preporučene vrijednosti. Ta je vrijednost propis u Europskoj uniji od 1. siječnja 2001. godine. Zemlje Europske unije planiraju daljnje sniženje granične vrijednosti za olovo (tablica 4), i to na $0,35 \mu\text{g m}^{-3}$, odnosno na $0,25 \mu\text{g m}^{-3}$, no još nije određen datum kada bi te granične vrijednosti trebale stupiti na snagu.

Tablica 4. Predviđeno smanjenje granične vrijednosti za olovo u zemljama EU

	godišnja vrijednost
viša vrijednost	70% od GV ($0,35 \mu\text{g m}^{-3}$)
niža vrijednost	50% og GV ($0,25 \mu\text{g m}^{-3}$)

- vrijeme primjene nije definirano

Ako se usporede tablice 1 i 2 vidljivo je da su i za kadmij i mangan preporuke SZO značajno strože od hrvatskih PV.

PV za srednju godišnju vrijednost kadmija u lebdećim česticama iznosi u hrvatskim propisima $0,01 \mu\text{g m}^{-3}$, a u preporukama SZO $0,005 \mu\text{g m}^{-3}$.

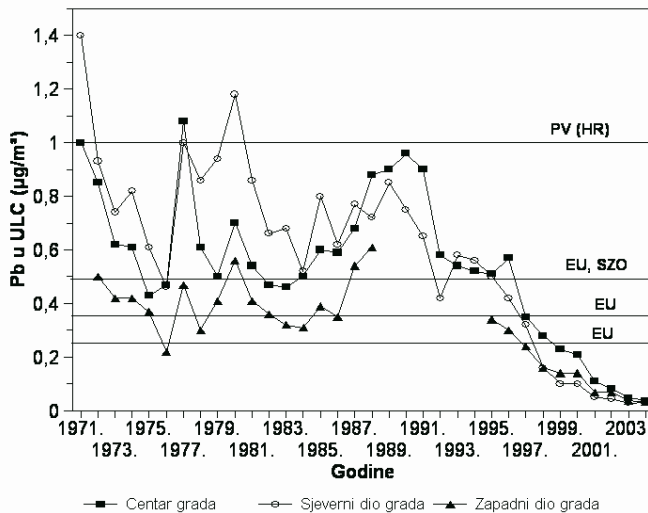
PV za srednju godišnju vrijednost mangana u lebdećim česticama iznosi u hrvatskim propisima $1 \mu\text{g m}^{-3}$, a u preporukama SZO $0,15 \mu\text{g m}^{-3}$.

REZULTATI I DISKUSIJA

Na slici 1 prikazan je trend kretanja srednjih godišnjih koncentracija olova u ukupnim lebdećim česticama od 1971. do 2004. godine, na tri mjerne postaje u Zagrebu.

Od početka mjerenja do 1991. godine vrijednosti su varirale od $0,4 \mu\text{g m}^{-3}$ do $1,4 \mu\text{g m}^{-3}$. Od 1991. godine zabilježen je izraziti padajući trend koncentracija olova u zraku. Od 1997. godine u Zagrebu su srednje godišnje vrijednosti bile ispod $0,5 \mu\text{g m}^{-3}$, što je u Europskoj uniji postala obveza 2001. godine.

Od 1999. godine srednje godišnje koncentracije olova u zraku Zagreba bile su niže od $0,25 \mu\text{g m}^{-3}$, što je buduća najstroža norma u Europskoj uniji za koju se još ne zna kada će stupiti na snagu.



Slika 1. Trend srednjih godišnjih koncentracija olova u zraku Zagreba od 1971. do 2004. godine

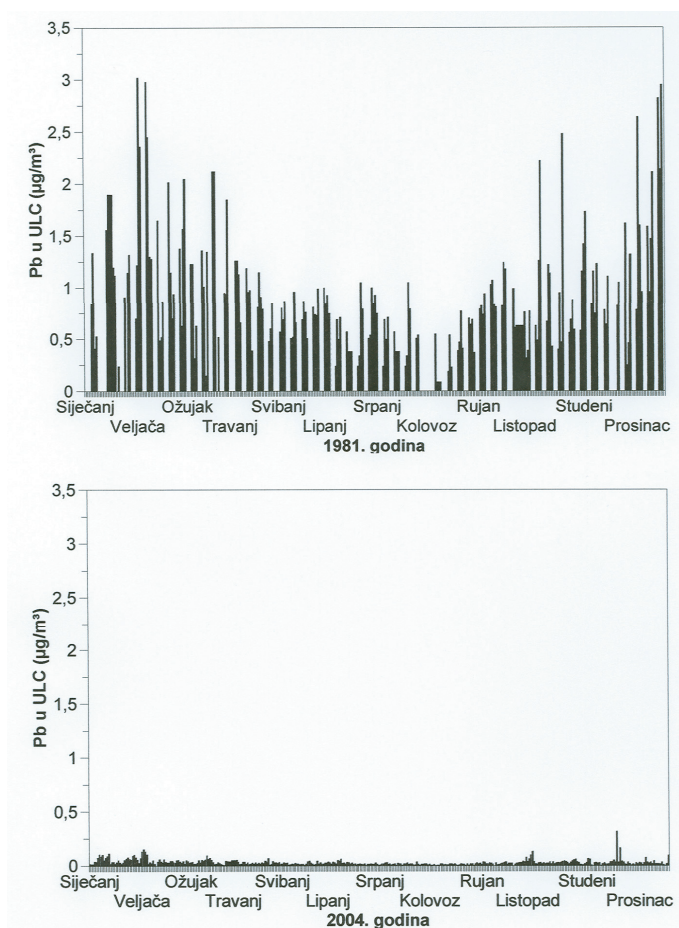
U Republici Hrvatskoj bezolovni benzin počeo se koristiti 1991. godine, a udio bezolovnog benzina povećavao se za oko 5-10% svake godine, te je do 2000. godine njegov udio dosegao 70%, a on i dalje raste (Fugaš, 2001). Uporaba bezolovnog benzina ima najveći utjecaj na padajući trend koncentracija olova u zraku Zagreba.

Na slici 2 prikazano je kretanje dnevnih koncentracija olova tijekom 1981. i 2004. godine. Dobiveni rezultati jasno pokazuju koliki je pad dnevnih koncentracija olova izmjerenih 2004. godine u odnosu na one iz 1981. godine.

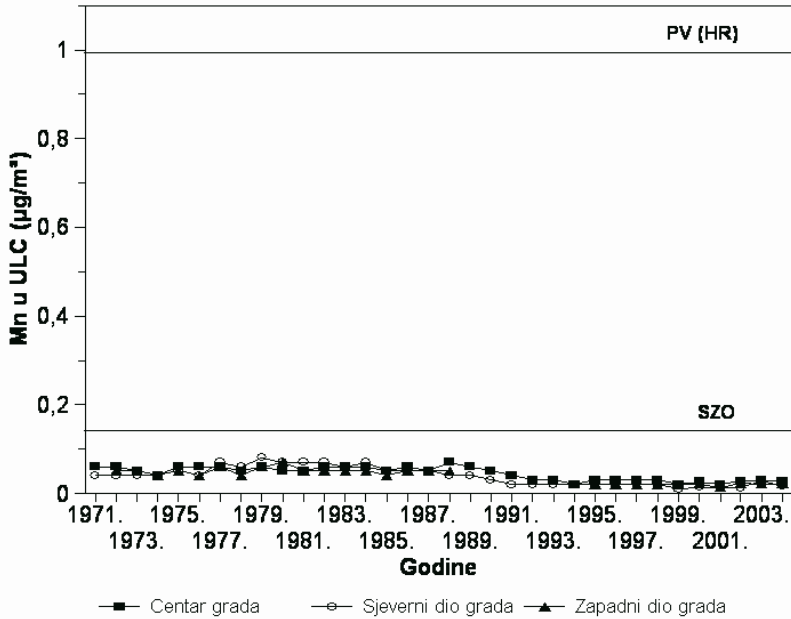
Na slici 3 prikazan je trend srednjih godišnjih koncentracija mangana u ukupnim lebdećim česticama od 1971. do 2004. godine, na tri mjerne postaje u Zagrebu. Koncentracije mangana u ukupnim lebdećim česticama bile su tijekom svih godina mjerenja vrlo niske. Hrvatska PV od $1 \mu\text{g m}^{-3}$ vrlo je visoka i oko deset puta viša od izmjerenih rezultata. Svi izmjereni rezultati su ispod preporučene vrijednosti SZO od $0,15 \mu\text{g m}^{-3}$.

Na slici 4 prikazan je trend srednjih godišnjih koncentracija kadmija u ukupnim lebdećim česticama od 1984. do 2004. godine, na tri mjerne postaje u Zagrebu. Sve vrijednosti tijekom godina mjerenja bile su ispod PV u Republici Hrvatskoj, a preporučena vrijednost SZO bila je prekoračena samo jednom, i to 1989. godine u centru grada.

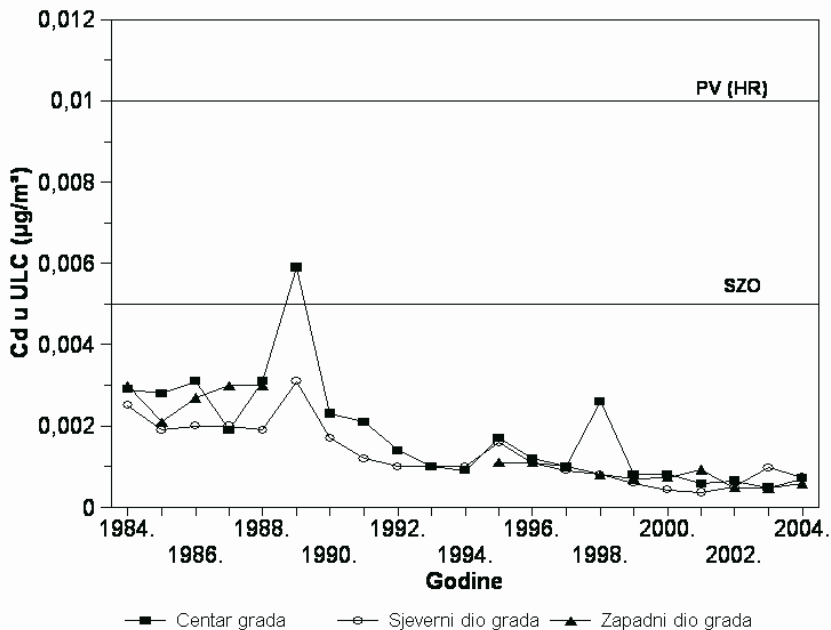
Uz izuzetak 1998. godine u centru grada od 1990. godine trend koncentracija kadmija u zraku je lagano padajući.



Slika 2. Dnevne koncentracije olova u zraku u sjevernom dijelu Zagreba tijekom 1981. i 2004. godine



Slika 3. Trend srednjih godišnjih koncentracija mangana u zraku Zagreba od 1971. do 2004. godine



Slika 4. Trend srednjih godišnjih koncentracija kadmija u zraku Zagreba od 1971. do 2004. godine

U tablici 5 prikazana je kategorizacija centra grada i njegovog sjevernog i zapadnog dijela s obzirom na stupanj onečišćenosti zraka olovom, u tablici 6 za mangan i u tablici 7 za kadmij.

Tablica 5. Kategorizacija područja s obzirom na stupanj onečišćenja zraka olovom u ukupnim lebdećim česticama

Godina	I. kategorija C<PV	II. kategorija PV<C<GV	III. kategorija C>GV
1971.	▲ ○	●	
1972.	▲ ● ○		
1973.	▲ ● ○		
1974.	▲ ● ○		
1975.	▲ ● ○		
1976.	▲ ● ○		
1977.	● ○	▲	
1978.	▲ ● ○		
1979.	▲ ● ○		
1980.	▲ ○	●	
1981.	▲ ● ○		
1982.	▲ ● ○		
1983.	▲ ● ○		
1984.	▲ ● ○		
1985.	▲ ● ○		
1986.	▲ ● ○		
1987.	▲ ● ○		
1988.	▲ ● ○		
1989.	▲ ● ○		
1990.	▲ ● ○		
1991.	▲ ● ○		
1992.	▲ ● ○		
1993.	▲ ● ○		
1994.	▲ ● ○		
1995.	▲ ● ○		
1996.	▲ ● ○		
1997.	▲ ● ○		
1998.	▲ ● ○		
1999.	▲ ● ○		
2000.	▲ ● ○		
2001.	▲ ● ○		
2002.	▲ ● ○		
2003.	▲ ● ○		
2004.	▲ ● ○		

▲ - centar grada ● - sjeverni dio grada ○ - zapadni dio grada

Tablica 6. Kategorizacija područja s obzirom na stupanj onečišćenja zraka manganom u ukupnim lebdećim česticama

Godina	I. kategorija $C < PV$	II. kategorija $PV < C < GV$	III. kategorija $C > GV$
1971.	▲ ● ○		
1972.	▲ ● ○		
1973.	▲ ● ○		
1974.	▲ ● ○		
1975.	▲ ● ○		
1976.	▲ ● ○		
1977.	▲ ● ○		
1978.	▲ ● ○		
1979.	▲ ● ○		
1980.	▲ ● ○		
1981.	▲ ● ○		
1982.	▲ ● ○		
1983.	▲ ● ○		
1984.	▲ ● ○		
1985.	▲ ● ○		
1986.	▲ ● ○		
1987.	▲ ● ○		
1988.	▲ ● ○		
1989.	▲ ● ○		
1990.	▲ ● ○		
1991.	▲ ● ○		
1992.	▲ ● ○		
1993.	▲ ● ○		
1994.	▲ ● ○		
1995.	▲ ● ○		
1996.	▲ ● ○		
1997.	▲ ● ○		
1998.	▲ ● ○		
1999.	▲ ● ○		
2000.	▲ ● ○		
2001.	▲ ● ○		
2002.	▲ ● ○		
2003.	▲ ● ○		
2004.	▲ ● ○		

▲ - centar grada ● - sjeverni dio grada ○ – zapadni dio grada

Tablica 7. Kategorizacija područja s obzirom na stupanj onečišćenja zraka kadmijem u ukupnim lebdećim česticama

Godina	I. kategorija C<PV	II. kategorija PV<C<GV	III. kategorija C>GV
1984.	▲ ● ○		
1985.	▲ ● ○		
1986.	▲ ● ○		
1987.	▲ ● ○		
1988.	▲ ● ○		
1989.	▲ ● ○		
1990.	▲ ● ○		
1991.	▲ ● ○		
1992.	▲ ● ○		
1993.	▲ ● ○		
1994.	▲ ● ○		
1995.	▲ ● ○		
1996.	▲ ● ○		
1997.	▲ ● ○		
1998.	▲ ● ○		
1999.	▲ ● ○		
2000.	▲ ● ○		
2001.	▲ ● ○		
2002.	▲ ● ○		
2003.	▲ ● ○		
2004.	▲ ● ○		

▲ - centar grada ● - sjeverni dio grada ○ – zapadni dio grada

Rezultati mjerenja pokazuju da je kakvoća zraka s obzirom na mangan i kadmij bila tijekom cjelokupnog intervala praćenja I. kategorije.

Kod olova je 1971. i 1980. godine, u sjevernom dijelu grada, te 1977. godine u centru grada došlo do prelaska PV, pa je tih godina u okolici spomenutih postaja zrak bio II. kategorije kakvoće, dok je svih ostalih godina mjerenja na obje postaje bio I. kategorije kakvoće.

ZAKLJUČCI

Rezultati mjerenja olova, mangana i kadmija u ukupnim lebdećim česticama pokazuju da izmjerene koncentracije nisu visoke, te da su razine koncentracija

posljednjih desetak godina ispod hrvatskih PV, graničnih vrijednosti u Europskoj uniji, te preporuka SZO.

Hrvatske PV su blaže u odnosu na one u Europskoj uniji i preporuke SZO i trebalo bi ih s njima uskladiti.

LITERATURA

Bešlić, I., Šega, K.: Gravimetrijsko određivanje koncentracija lebdećih čestica – zahtjevi točnosti mjernih parametara. Zbornik radova Treći hrvatski znanstveno-stručni skup «Zaštita zraka 01», Šibenik 2001., str. 323-327.

Council Decision 1997/101/EC. Official Journal of the European Communities, 1997.

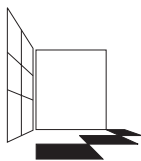
Council Directive 1999/30/EC. Official Journal of the European Communities, 1999.

Fugaš, M. i Hršak, J.: Promet kao izvor onečišćenja zraka. Zbornik radova. Simpozij “Ekologija i medicina u prometu” Zagreb, 2001.

Guidelines for Air Quality, WHO, Geneva, 2000.

Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka, Nar. novine broj 101 (1996), str. 4198.

Zakon o zaštiti zraka, Nar. novine broj 48 (1995), str. 1452.



ČETVRTI HRVATSKI
ZNAJSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '05

Zadar, 12-16. rujna 2005.



Žužul, S.¹, Bešlić, I.¹, Šega, K.¹, Vadić, V.¹, Hršak, J.¹ i Balagović, I.¹

TREND KONCENTRACIJA PM₁₀ ČESTICA I METALA OLOVA, MANGANA I KADMIJA U NJIMA U ZAGREBU

Sažetak: U ovom radu su prikazani rezultati praćenja PM₁₀ frakcije lebdećih čestica (čestice ekvivalentnog aerodinamičkog promjera manjeg od 10 μm) i metala olova, mangana i kadmija u toj frakciji, u zraku Zagreba u razdoblju od 1999. do 2004. godine. Uzorci čestica sakupljeni su na mjernoj postaji smještenoj na sjevernom dijelu grada. Masena koncentracija čestica određivana je gravimetrijski, a sadržaj olova, mangana i kadmija spektrometrijom atomske apsorpcije.

Rezultati pokazuju da srednje godišnje masene koncentracije PM₁₀ frakcije lebdećih čestica tijekom promatranog razdoblja, uz male varijacije koncentracija, kretale su se na sličnim razinama, od 30 μg m⁻³ do 40 μg m⁻³. Za isti period srednje godišnje koncentracije olova pokazuju padajući trend, od 0,12 μg m⁻³ do 0,03 μg m⁻³. Trend srednjih godišnjih koncentracija mangana je promjenjiv, s vrijednostima od 0,006 μg m⁻³ do 0,020 μg m⁻³. Srednje godišnje koncentracije kadmija kretale su se od 0,00065 μg m⁻³ do 0,00098 μg m⁻³, s vrlo malim padom od 1999. do 2000. i malim porastom od 2002. do 2003.

Ključne riječi: lebdeće čestice, onečišćenje zraka, teški metali

TRENDS OF PM₁₀ PARTICLE FRACTION AND LEAD, MANGANESE AND CADMIUM CONCENTRATIONS IN THEM IN ZAGREB AIR

Abstract: This paper presents the results of measurements of PM₁₀ particle fraction (particles with aerodynamic equivalent diameter less than 10 μm) and lead, manganese and cadmium content in this fraction in the air of Zagreb. Samples of PM₁₀ particle fraction were collected at a sampling site located in the northern part of the town in 1999-2004. Particle mass concentration was determined gravimetrically and lead, manganese and cadmium content by atomic absorption spectrometry.

The annual mean values of PM₁₀ show small differences for the whole measurement period, as they varied between 30 μg m⁻³ and 40 μg m⁻³. The annual mean concentrations of lead

¹ S. Žužul, I. Bešlić, K. Šega, V. Vadić, J. Hršak i I. Balagović, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska cesta 2, Zagreb, HRVATSKA

show a decreasing trend, from $0.12 \mu\text{g m}^{-3}$ to $0.03 \mu\text{g m}^{-3}$. The trend of manganese in PM_{10} particles varied, with values ranging from $0.006 \mu\text{g m}^{-3}$ to $0.02 \mu\text{g m}^{-3}$. The annual mean concentrations of cadmium were from $0.00065 \mu\text{g m}^{-3}$ to $0.00098 \mu\text{g m}^{-3}$, with a small decrease between 1999 and 2000 and a small increase between 2002 and 2003.

UVOD

Mjerenja frakcija lebdećih čestica ekvivalentnog aerodinamičkog promjera manjeg od $10 \mu\text{m}$ (PM_{10}) i manjeg od $2,5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2,5}$) kontinuirano se provode u zemljama Europske unije. Prema propisima EU (Directive, 1999) PM_{10} i $\text{PM}_{2,5}$ frakcije lebdećih čestica definirane su kao pokazatelji onečišćenja zraka lebdećim česticama te su dane granične vrijednosti i smjernice za smanjenje koncentracija PM_{10} koje bi trebale biti postignute u dvije faze, prvoj do 1.1.2005. i drugoj, do 1.1.2010. godine. Koncentracija lebdećih čestica u zraku ovisi o udaljenosti od izvora onečišćenja (promet, industrija), kao i o meteorološkim uvjetima (Bešlić, 2003). Mnoge studije istražuju povezanost štetnih učinaka frakcija lebdećih čestica PM_{10} i $\text{PM}_{2,5}$ na zdravlje ljudi i na okoliš općenito, kao i procjene za budućnost, različite načine i tehničke mogućnosti za smanjenje koncentracija PM_{10} i $\text{PM}_{2,5}$ (Kukkonen, 2005; URL, 2005). Unatoč tome što se o toksičnosti teških metala zna mnogo, u Europskoj uniji još nisu usaglašeni stavovi i doneseni propisi o graničnim vrijednostima tih metala u PM_{10} frakciji lebdećih čestica. Kontinuirana mjerenja PM_{10} i $\text{PM}_{2,5}$ u Hrvatskoj su započela 1999. godine pri čemu se paralelno počelo i s određivanjem olova, mangana i kadmija u njima (Hršak, 2000). U ovom radu je prikazan trend srednjih godišnjih koncentracija PM_{10} i metala olova, mangana i kadmija u toj frakciji, izmjeren u Zagrebu u razdoblju od 1999 do 2004. godine.

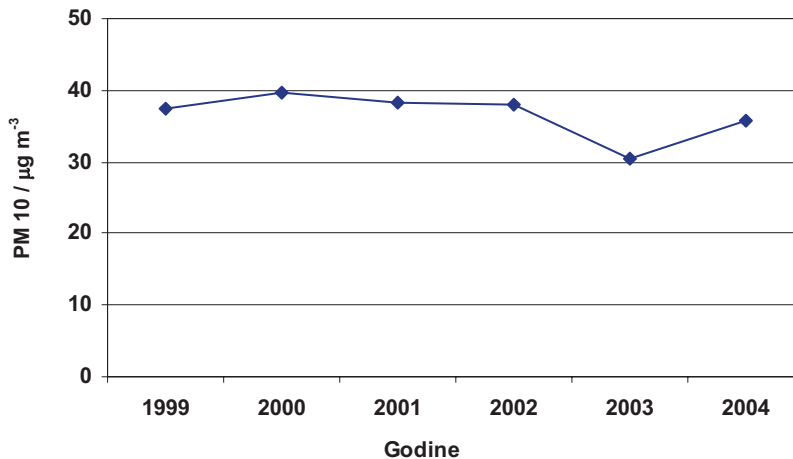
MATERIJALI I METODE

Uzorci PM_{10} frakcije lebdećih čestica sakupljani su uređajem vlastite izrade (Šega, 1999), na mjernoj postaji smještenoj u sjevernom dijelu Zagreba, u razdoblju od 1999. do 2004. godine. Uzorci su sakupljani tijekom 24 sata na membranske filtre iz približno 100 m^3 zraka, uz odvajanje frakcije krupnih čestica uporabom impaktora. Nakon kondicioniranja na konstantnu vlažnost držanjem u eksikatoru tijekom 24 sata (prije i nakon uzorkovanja), masa lebdećih čestica određena je gravimetrijski. Filtri su potom otopljeni u 10 mL koncentrirane dušične kiseline, kiselina je uparena na suhoj kupelji, a nitratni ostatak je otopljen u poznatom volumenu dušične kiseline koncentracije 1 mol dm^{-3} . Sadržaj olova, mangana i kadmija u tako pripremljenoj otopini određen je spektrometrijom atomske apsorpcije.

REZULTATI I RASPRAVA

Na slici 1. prikazan je trend srednjih godišnjih koncentracija PM_{10} frakcije lebdećih čestica od 1999. do 2004. godine. Sumarni rezultati za svaku godinu mjerenja

prikazani su u tablici 1. Raspodjele koncentracija su asimetrične s pomakom u desno pa su kao bolji pokazatelji prikazani medijani koncentracija te vrijednosti prvog i trećeg kvartila.



Slika 1. Trend srednjih godišnjih koncentracija PM₁₀ frakcije lebdećih čestica u zraku Zagreba.

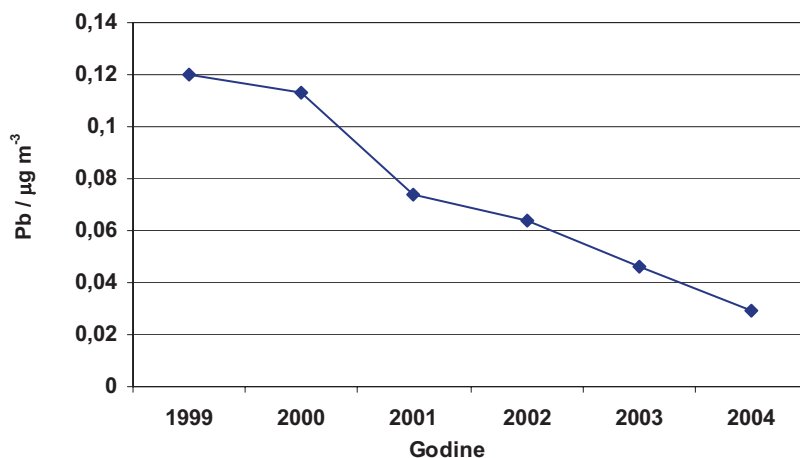
Koncentracije PM₁₀ frakcije lebdećih čestica tijekom cijelog razdoblja mjerenja pokazuju male varijacije, a srednje godišnje masene koncentracije PM₁₀ bile su u rasponu od 30 do 40 µg m⁻³. Prema Uredbi o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka (Uredba, 1996) preporučena vrijednost za PM₁₀ (PV, aritmetička sredina izmjerenih vrijednosti za razdoblje praćenja od godinu dana) iznosi 50 µg m⁻³, a preporučena vrijednost maksimalne izmjerene vrijednosti (PV_M) iznosi 70 µg m⁻³. Rezultati pokazuju da su izmjereni maksimalni dnevni prosjeci koncentracija PM₁₀ visoki i svake godine prelaze vrijednost PV_M definiranu Uredbom. Najviša 24-satna vrijednost koncentracije PM₁₀ iznosila je 222 µg m⁻³ i izmjerena je 2000. godine.

Tablica 1. Koncentracije PM₁₀ čestica i metala u njima (µg m⁻³).

	Godina	N	Minimum	Maksimum	Medijan	C25	C75
PM10	1999	286	3	115	33	21	49
	2000	362	2	222	35	24	50
	2001	365	2	112	35	23	49
	2002	364	1	136	33	24	46
	2003	280	0	119	26	15	40
	2004	363	1	134	32	22	46

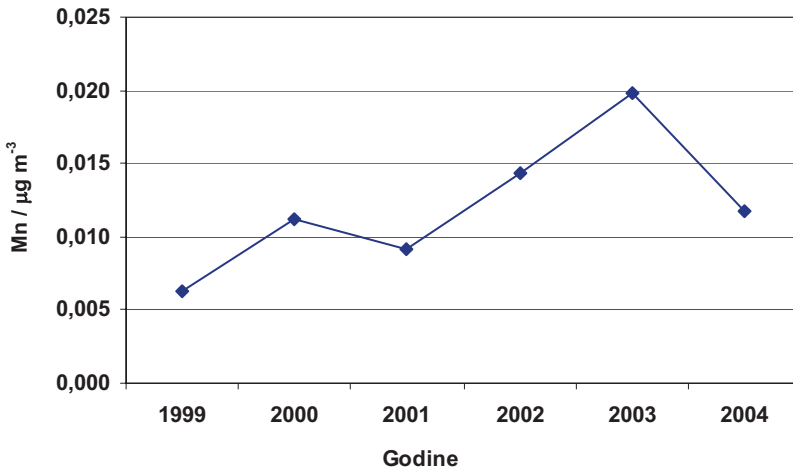
	Godina	N	Minimum	Maksimum	Medijan	C25	C75
Olovo	1999	292	0	0.50	0.09	0.06	0.14
	2000	366	0.02	0.59	0.09	0.06	0.14
	2001	364	0.01	0.30	0.06	0.04	0.09
	2002	365	0.01	0.46	0.05	0.03	0.08
	2003	277	0	0.67	0.02	0.02	0.04
	2004	364	0	0.40	0.02	0.01	0.04
Mangan	1999	292	0	0.028	0.005	0.003	0.009
	2000	366	0	0.054	0.009	0.007	0.014
	2001	364	0	0.042	0.008	0.004	0.012
	2002	365	0.001	0.056	0.012	0.008	0.017
	2003	277	0.001	0.265	0.012	0.008	0.021
	2004	364	0	0.090	0.009	0.006	0.014
Kadmij	1999	292	0	0.0073	0.0007	0.0005	0.0009
	2000	366	0	0.0019	0.0006	0.0005	0.0008
	2001	364	0	0.0091	0.0005	0.0003	0.0009
	2002	365	0	0.0040	0.0005	0.0001	0.0010
	2003	277	0	0.0097	0.0007	0.0001	0.0012
	2004	364	0	0.0135	0.0007	0.0003	0.0013

Trend srednjih godišnjih koncentracija olova, mangana i kadmija u PM_{10} frakciji lebdećih čestica u zraku Zagreba prikazan je na slikama 2, 3 i 4, a najniže i najviše 24-satne vrijednosti koncentracija, te medijani i vrijednosti prvog i trećeg kvartila za svaku godinu mjerenja prikazani su u tablici 1.



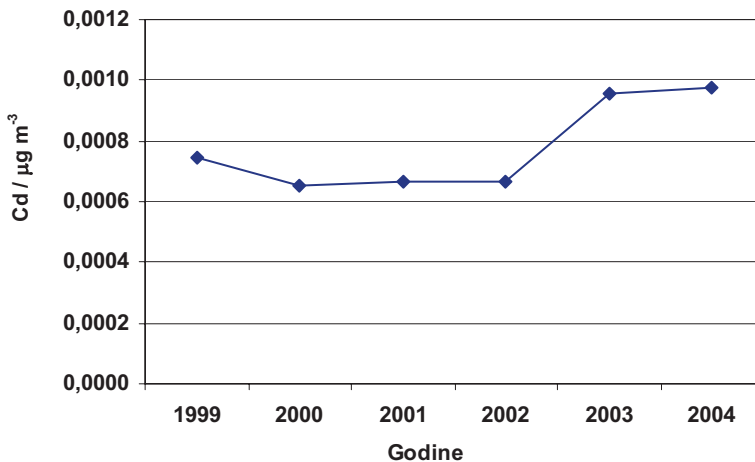
Slika 2. Trend srednjih godišnjih koncentracija olova u PM_{10} česticama u zraku Zagreba.

Trend srednjih godišnjih koncentracija olova u PM₁₀ tijekom cijelog razdoblja praćenja je padajući, s vrijednostima od 0,12 $\mu\text{g m}^{-3}$ izmjerenim 1999. do 0,03 $\mu\text{g m}^{-3}$ izmjerenim 2004. godine. Rezultati se podudaraju s rezultatima objavljenima za olovo u ukupnim lebdećim česticama koji također pokazuju padajući trend koji počinje 1991. godine s početkom upotrebe bezolovnog benzina u Hrvatskoj (Fugaš, 2001).



Slika 3. Trend srednjih godišnjih koncentracija mangana u PM₁₀ česticama u zraku Zagreba.

Trend srednjih godišnjih koncentracija mangana u PM₁₀ pokazuje rast od 1999. do 2003. godine, od 0,006 $\mu\text{g m}^{-3}$ do 0,02 $\mu\text{g m}^{-3}$ i pad 2004. godine na 0,012 $\mu\text{g m}^{-3}$. Usporede li se vrijednosti medijana te prvog i trećeg kvartila za 2002. i 2003.



Slika 4. Trend srednjih godišnjih koncentracija kadmija u PM₁₀ česticama u zraku Zagreba.

godinu, vidi se da su vrijednosti iste tj. povišena je jedino vrijednost trećeg kvartila u 2003. Razlog veće vrijednosti srednje godišnje koncentracije mangana u 2003. u odnosu na 2002. godinu je razdoblje od tjedan dana u prosincu 2003. kada su izmjerene povišene vrijednosti mangana u zraku, s maksimalnim dnevnim prosjekom od $0,265 \mu\text{g m}^{-3}$. Onečišćenje je bilo prolazno, a kako su izmjerene vrijednosti bile i do 10 puta veće od prosječne za 2003. godinu, može se zaključiti da je došlo od nekog kratkotrajnog lokalnog onečišćenja.

Koncentracije kadmija u PM_{10} bile su tijekom svih godina mjerenja vrlo niske. Uz mali pad od 1999. do 2000. i mali porast od 2002. do 2003. godine, srednje godišnje koncentracije kadmija su se kretale na sličnim razinama.

Tablica 2. Korelacija između koncentracija metala u PM_{10} česticama ($P < 0,001$).

	Pb	Mn	Cd
PM10	0,47	0,34	0,19
Pb		0,42	0,16
Mn			0,26

Ispitana je i međusobna povezanost koncentracija pojedinih onečišćenja, a vrijednosti koeficijentata korelacije prikazani su u tablici 2. Vidljiva je povezanost sadržaja olova, mangana i kadmija s koncentracijom čestica kao i međusobna povezanost sadržaja svih metala, što upućuje na zajednički izvor onečišćenja, promet. Ti su rezultati u skladu s očekivanjima, obzirom da se mjerna postaja nalazi u sjevernom dijelu grada gdje nema onečišćenja od industrije i gdje je glavni izvor onečišćenja promet. Usporede li se rezultati s prvim objavljenim rezultatima iz tog područja, Hršak i suradnici (Hršak, 2000) nisu našli korelaciju između kadmija i PM_{10} te kadmija i olova, vjerojatno zbog premalog broja uzoraka, ali su rezultatima faktorske analize također našli povezanost PM_{10} čestica, olova, mangana i kadmija i zajedničko porijeklo, iz jednog izvora onečišćenja, prometa.

ZAKLJUČCI

Trend koncentracija olova u PM_{10} je padajući dok za PM_{10} čestice te mangan i kadmij u PM_{10} ne pokazuje značajne varijacije. Maksimalne srednje dnevne vrijednosti PM_{10} čestica tijekom cijelog razdoblja su prelazile PV_M definiranu Uredbom. Izmjerene koncentracije olova, mangana i kadmija u PM_{10} bile su niske. Nađena je međusobna povezanost sadržaja svih metala i PM_{10} čestica što upućuje na zajednički izvor onečišćenja.

LITERATURA

Bešlić I, Šega K, Bencetić Klaić Z. 2003. The influence of weather types on suspended particle concentrations. Zbornik radova 14. međunarodne konferencije "Air Quality - Assessment and Policy at Local, Regional and Global Scales", Dubrovnik, str. 201-206.

- Council directive 1999/30/EC of 22 April 1999., Official Journal of the European Communities, Vol. 163, 29.6.1999., str. 41-60.
- Fugaš M, Hršak J. 2001. Promet kao izvor onečišćenja zraka. Zbornik radova simpozija "Ekologija i medicina u prometu", Zagreb, str. 7-16.
- Hršak J, Šega K, Balagović I. 2000. Lead, manganese and cadmium content in PM₁₀ and PM_{2.5} particle fractions - a pilot study. Arh Hig Rada Toksikol, Vol. 51, str. 243-247.
- Kukkonen J, Pohjola M, Sokhi RS *et al.* 2005. Analysis and evaluation of selected local-scale PM₁₀ air pollution episodes in four European cities: Helsinki, London, Milan and Oslo. Atmospheric Environment, Vol. 39 str. 2759-2773.
- Šega K. 1999. Razvoj i prva ispitivanja uređaja za sakupljanje PM₁₀ i PM_{2.5}. Zbornik radova drugog hrvatskog znanstveno-stručnog skupa "Zaštita zraka '99", Šibenik, str. 263-268.
- Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka. 1996. Nar. novine broj 101., str. 4198.
- URL: <http://europa.eu.int/comm/environment/autooil/index.htm> (26.5.2005.)



ČETVRTI HRVATSKI
ZNAJSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '05

Zadar, 12-16. rujna 2005.



Čačković, M.¹, Vadić, V.¹, Šega, K.¹ i Bešlić, I.¹

SULFATI, NITRATI I KLORIDI U FRAKCIJAMA ČESTICA PM₁₀ I PM_{2,5} U ZRAKU ZAGREBA

Sažetak: U radu su prikazani rezultati višegodišnjih kontinuiranih mjerenja sadržaja u vodi topljivih klorida, nitrata i sulfata u frakcijama čestica PM₁₀ i PM_{2,5} u zraku Zagreba. Određene su razine masenih koncentracija, njihov međusobni odnos, udio pojedinog sastojka u obje frakcije čestica, kao i njihov ukupni doprinos masi čestica.

Uzorci čestica sakupljeni su na mjernoj postaji smještenoj u sjevernom dijelu Zagreba, uporabom impaktora, a sadržaj u vodi topljivih klorida, nitrata i sulfata nakon ultrazvučne ekstrakcije određen je ionskom kromatografijom.

Rezultati pokazuju da se pretežit (kloridi) i gotovo cjelokupan sadržaj (nitrati i sulfati) mjerenih sastojaka nalazi u frakciji čestica PM_{2,5}. Udio pojedinog sastojka u masi čestica PM₁₀ i PM_{2,5} bio je: sulfati > nitrati > kloridi. Ukupni doprinos mase aniona ukupnoj masi čestica bio je PM_{2,5} > PM₁₀.

Ključne riječi: onečišćenje zraka, lebdeće čestice, kisele komponente, ionska kromatografija.

SULPHATES, NITRATES AND CHLORIDES IN PM₁₀ AND PM_{2,5} PARTICLE FRACTIONS IN ZAGREB AIR

Abstract: This paper presents the results of four years continuously measurements of acidic components (chlorides, nitrates, and sulphates) in PM₁₀ and PM_{2,5} particle fractions in the city of Zagreb.

Sampling was carried out continuously for four years (21 March 1999 – 20 March 2003). Twenty-four-hour samples of PM₁₀ and PM_{2,5} were collected on cellulose membrane filters from approximately 100 m³ of ambient air using inertial impactor. Acidic anions (chloride, nitrate and sulphate) were analysed using ion chromatography.

Results show that the investigated pollutants were mainly presented in small size particle fraction. The most abundant species contributing to the PM₁₀ and PM_{2,5} mass were: sulphates > nitrates > chlorides. The overall median anion content in the PM₁₀ and PM_{2,5} were: PM_{2,5} > PM₁₀.

¹ M. Čačković, V. Vadić, K. Šega i I. Bešlić, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska c. 2, Zagreb, HRVATSKA

UVOD

Lebdeće čestice u zraku u svom sastavu sadrže veliki broj različitih organskih i anorganskih spojeva i čađe. Kemijski sastav ovisan je o vrsti i svojstvima izvora, meteorološkim parametrima, godišnjem dobu, kao i o veličini i starosti samih čestica.

Kiseli aerosoli u zraku nastaju oksidacijom 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 (Brook, Wiebe, Woodhouse i dr., 1997, Wyers i Duyzer, 1997).

Epidemiološka istraživanja pokazuju da postoji povezanost između onečišćenja zraka, napose onečišćenja lebdećim česticama (LČ) i štetnih učinaka na zdravlje ljudi, smanjenja vidljivosti, erozivnog i korozivnog djelovanja na građevine, te štetnog djelovanja na životinjski i biljni svijet (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).

Mjerenje frakcija čestica PM₁₀ 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 višegodišnjih kontinuiranih mjerenja sadržaja u vodi topljivih klorida, nitrata i sulfata u frakcijama čestica PM₁₀ i PM_{2,5} u zraku Zagreba. Potrebno je napomenuti da istraživanja frakcija PM₁₀, odnosno PM_{2,5} u zraku do sada kod nas nisu provedena, te da su ovo prva takva istraživanja u nas.

MATERIJALI I METODE

Uzorci čestica sakupljeni su na mjernoj postaji smještenoj u sjevernom dijelu Zagreba tijekom 24-satnih razdoblja od 21. ožujka 1999. do 20. ožujka 2003. godine. Uzorci su sakupljeni na membranske filtre uporabom impaktora, iz volumena od približno 100 m³ zraka (Šega, 1999). Nakon određivanja masene koncentracije čestica provedena je ultrazvučna ekstrakcija aniona iz čestica i odvajanje netopljivog dijela centrifugiranjem, a sadržaj u vodi topljivih klorida, nitrata i sulfata određen je ionskom kromatografijom na uređaju DIONEX-DX 120 (Weiss, 1995).

REZULTATI

Statistički parametri: broj uzoraka (N), srednja vrijednost ($\bar{\gamma}$), standardna devijacija (σ), minimalna vrijednost (γ_{\min}), maksimalna vrijednost (γ_{\max}), medijan (γ_{50}), 95.percentil (γ_{95}), 98.percentil (γ_{98}) masenih koncentracija klorida u PM₁₀ i PM_{2,5} frakcijama čestica za svaku godinu mjerenja prikazani su u tablicama 1 i 2. Isti parametri za masene koncentracije nitrata prikazani su u tablicama 3 i 4, a za sulfate u tablicama 5 i 6.

Tablica 1. Masene koncentracije klorida ($\mu\text{g m}^{-3}$) u frakciji lebdećih čestica PM₁₀

Mjerno razdoblje	N	$\bar{\gamma}$	σ	γ_{\min}	γ_{50}	γ_{95}	γ_{98}	γ_{\max}
1999 / 2000.	360	0,41	0,41	0,00	0,30	1,10	1,57	2,92
2000 / 2001.	365	0,28	0,28	0,00	0,22	0,79	1,08	1,80
2001 / 2002.	365	0,44	0,41	0,00	0,30	1,16	1,88	5,31
2002 / 2003.	364	0,43	0,40	0,04	0,29	1,17	1,73	3,40

Tablica 2. Masene koncentracije klorida ($\mu\text{g m}^{-3}$) u frakciji lebdećih čestica PM_{2,5}

Mjerno razdoblje	N	$\bar{\gamma}$	σ	γ_{\min}	γ_{50}	γ_{95}	γ_{98}	γ_{\max}
1999 / 2000.	363	0,31	0,26	0,00	0,28	0,75	0,93	1,59
2000 / 2001.	365	0,24	0,23	0,00	0,18	0,67	0,97	1,61
2001 / 2002.	363	0,39	0,34	0,00	0,32	0,92	1,05	4,53
2002 / 2003.	358	0,30	0,21	0,00	0,25	0,74	0,93	1,64

Tablica 3. Masene koncentracije nitrata ($\mu\text{g m}^{-3}$) u frakciji lebdećih čestica PM₁₀

Mjerno razdoblje	N	$\bar{\gamma}$	σ	γ_{\min}	γ_{50}	γ_{95}	γ_{98}	γ_{\max}
1999 / 2000.	358	3,56	3,25	0,00	2,37	10,66	12,59	23,30
2000 / 2001.	365	3,25	2,72	0,15	2,42	8,29	11,18	20,72
2001 / 2002.	365	3,21	2,99	0,11	2,00	9,55	11,24	21,01
2002 / 2003.	365	5,63	5,34	0,00	2,68	17,01	23,94	28,57

Tablica 4. Masene koncentracije nitrata ($\mu\text{g m}^{-3}$) u frakciji lebdećih čestica PM_{2,5}

Mjerno razdoblje	N	$\bar{\gamma}$	σ	γ_{\min}	γ_{50}	γ_{95}	γ_{98}	γ_{\max}
1999 / 2000.	362	3,03	3,00	0,00	1,99	9,17	11,98	19,02
2000 / 2001.	365	2,66	2,54	0,31	1,76	7,54	10,22	18,57
2001 / 2002.	363	3,04	3,05	0,07	1,77	9,93	11,71	19,08
2002 / 2003.	362	5,02	4,98	0,51	2,88	16,21	21,40	31,68

Tablica 5. Masene koncentracije sulfata ($\mu\text{g m}^{-3}$) u frakciji lebdećih čestica PM₁₀

Mjerno razdoblje	N	$\bar{\gamma}$	σ	γ_{\min}	γ_{50}	γ_{95}	γ_{98}	γ_{\max}
1999 / 2000.	360	5,43	4,65	0,49	4,00	13,48	21,76	30,22
2000 / 2001.	365	4,62	3,30	0,37	3,86	10,78	14,49	20,22
2001 / 2002.	365	3,98	3,13	0,19	3,11	9,70	12,43	20,56
2002 / 2003.	364	7,62	6,77	0,91	5,38	20,51	28,91	49,84

Tablica 6. Masene koncentracije sulfata ($\mu\text{g m}^{-3}$) u frakciji lebdećih čestica $\text{PM}_{2,5}$

Mjerno razdoblje	N	$\bar{\gamma}$	σ	γ_{\min}	γ_{50}	γ_{95}	γ_{98}	γ_{\max}
1999 / 2000.	364	5,28	4,32	0,55	3,97	13,64	20,41	27,43
2000 / 2001.	365	4,45	3,13	0,32	3,66	10,11	14,51	19,61
2001 / 2002.	362	4,16	3,06	0,31	3,37	10,17	13,13	20,76
2002 / 2003.	362	7,50	6,55	0,76	5,74	20,15	26,44	60,81

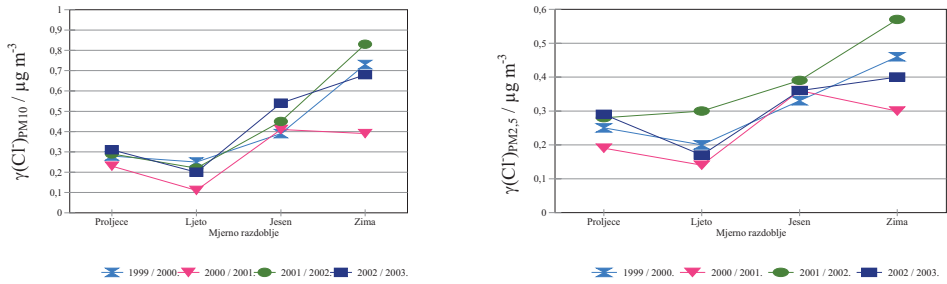
Rezultati regresijske i korelacijske analize odnosa masenih koncentracija klorida, nitrata i sulfata između frakcija čestica PM_{10} i $\text{PM}_{2,5}$ za svaku godinu mjerenja prikazani su u tablici 7.

Sezonske varijacije masenih koncentracija klorida u frakcija čestica PM_{10} i $\text{PM}_{2,5}$ za svaku godinu mjerenja prikazani su na slici 1, nitrata na slici 2 i sulfata na slici 3. Medijani udjela mase klorida, nitrata i sulfata u ukupnoj masi čestica PM_{10} i $\text{PM}_{2,5}$ za mjerno razdoblje 1999/2000. godine, te za svaku sezonu prikazani su na slici 4. Isti parametri za razdoblja mjerenja 2000/2001., 2001/2002. i 2002/2003. prikazani su na slikama 5, 6, 7.

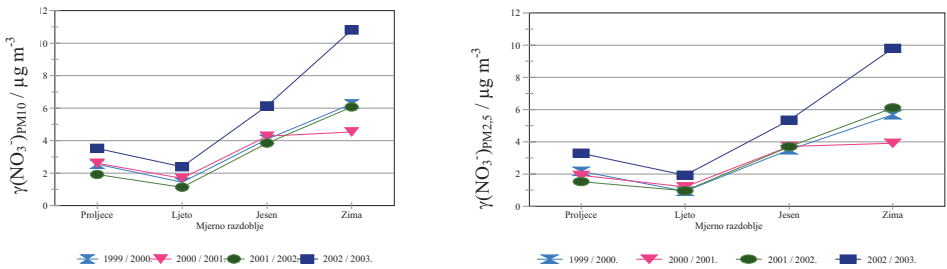
Tablica 7. Odnos između masenih koncentracija onečišćenja ($\mu\text{g m}^{-3}$) u frakcijama čestica PM_{10} (x) i $\text{PM}_{2,5}$ (y)

Onečišćenje	Mjerno razdoblje	N	r	P	$y = a + bx$
$(\text{Cl}^-)_{\text{PM}_{10}} - x$ $(\text{Cl}^-)_{\text{PM}_{2,5}} - y$	1999 / 2000.	359	0.762	**	$y = 0.115 + 0.478x$
	2000 / 2001.	365	0.761	**	$y = 0.047 + 0.693x$
	2001 / 2002.	363	0.434	**	$y = 0.260 + 0.283x$
	2002 / 2003.	357	0,721	**	$y = 0.141 + 0.379x$
$(\text{NO}_3^-)_{\text{PM}_{10}} - x$ $(\text{NO}_3^-)_{\text{PM}_{2,5}} - y$	1999 / 2000.	358	0.971	**	$y = -0.149 + 0.899x$
	2000 / 2001.	365	0.980	**	$y = -0.317 + 0.916x$
	2001 / 2002.	363	0.959	**	$y = -0.105 + 0.977x$
	2002 / 2003.	361	0,968	**	$y = -0.123 + 0.919x$
$(\text{SO}_4^{2-})_{\text{PM}_{10}} - x$ $(\text{SO}_4^{2-})_{\text{PM}_{2,5}} - y$	1999 / 2000.	360	0.938	**	$y = 0.533 + 0.876x$
	2000 / 2001.	365	0.972	**	$y = 0.198 + 0.921x$
	2001 / 2002.	362	0.957	**	$y = 0.429 + 0.935x$
	2002 / 2003.	361	0,927	**	$y = 0.654 + 0.903x$

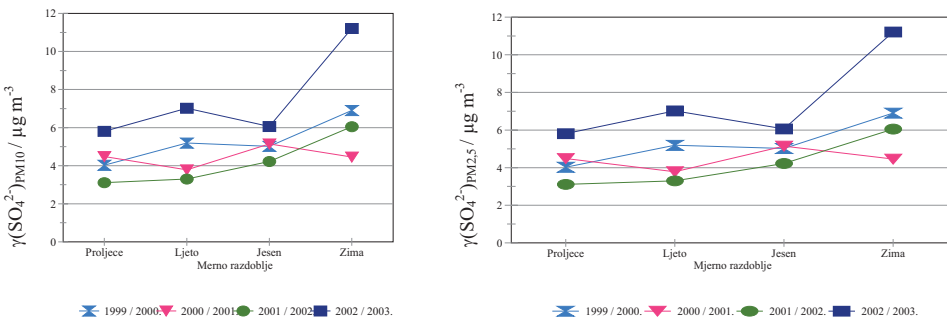
N – broj uzoraka r – koeficijent korelacije ** P < 0.01 $y = a + bx$ – linearna regresija



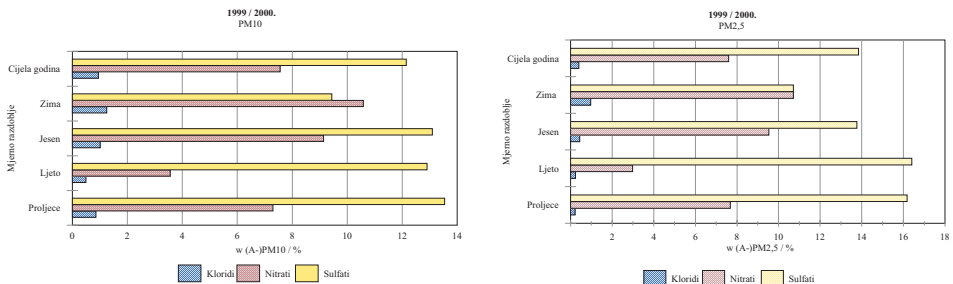
Slika 1. Sezonske varijacije masenih koncentracija klorida u frakcijama čestica PM₁₀ i PM_{2,5}



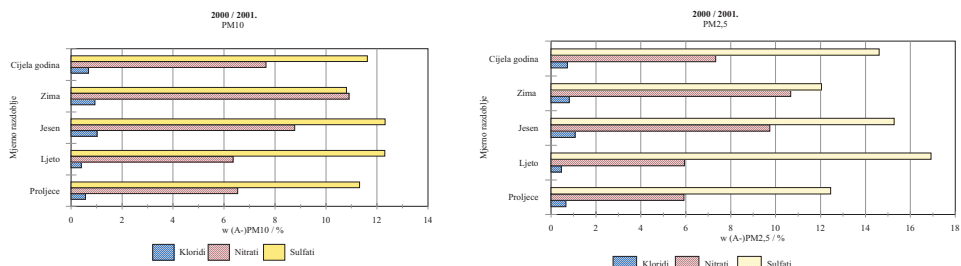
Slika 2. Sezonske varijacije masenih koncentracija nitrata u frakcijama čestica PM₁₀ i PM_{2,5}



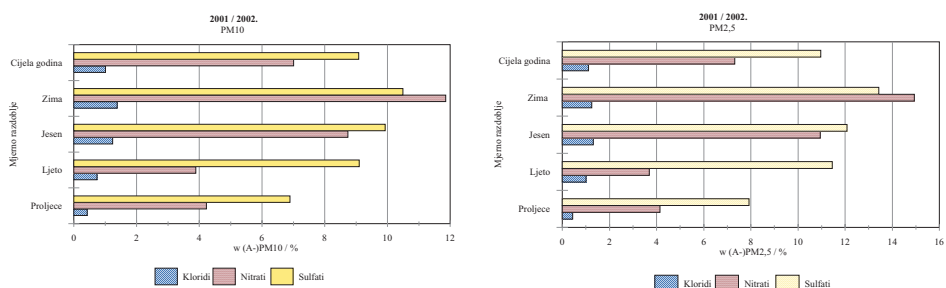
Slika 3. Sezonske varijacije masenih koncentracija sulfata u frakcijama čestica PM₁₀ i PM_{2,5}



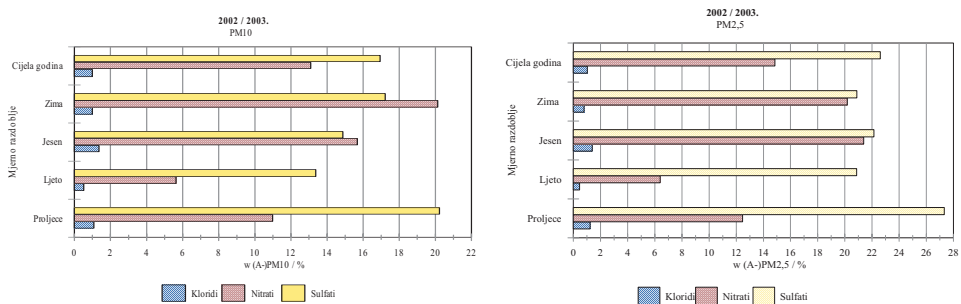
Slika 4. Medijani udjela mase aniona u masi PM₁₀ i PM_{2,5} frakcija čestica za 1999/2000. godinu



Slika 5. Medijani udjela mase aniona u masi PM_{10} i $PM_{2,5}$ frakcija čestica za 2000/2001. godinu



Slika 6. Medijani udjela mase aniona u masi PM_{10} i $PM_{2,5}$ frakcija čestica za 2001/2002. godinu



Slika 7. Medijani udjela mase aniona u masi PM_{10} i $PM_{2,5}$ frakcija čestica za 2002/2003. godinu

DISKUSIJA

Razine masenih koncentracija svih onečišćenja pokazuju značajne sezonske razlike ($P < 0.01$, ANOVA), s višim vrijednostima određenim tijekom zimskog razdoblja, osim za mjesno razdoblje 1999/2000. kada su najviše vrijednosti bile u jesen. Više vrijednosti tijekom hladnog dijela godine mogu biti posljedica veće emisije

onečišćenja u procesima sagorijevanja fosilnih goriva, kao i većeg nepotpunog sagorijevanja goriva u automobilima.

Rezultati regresijske i korelacijske analize odnosa masenih koncentracija klorida, nitrata i sulfata između frakcija čestica PM₁₀ i PM_{2,5} pokazuju da se pretežan sadržaj klorida (28,3% - 69,3%), te gotovo cjelokupan sadržaj nitrata (89,9% - 97,7%) i sulfata (87,6% - 93,5%) nalazi u frakciji čestica PM_{2,5} u odnosu na frakciju PM₁₀. Značajne sezonske razlike ($P < 0,01$, ANOVA) utvrđene su za udjele mase aniona u masi čestica PM₁₀ i PM_{2,5}. Tijekom četverogodišnjeg mjerenja više vrijednosti za kloride bile su tijekom jeseni, osim za 1999/2000. godinu, kada je najviša vrijednost bila u zimi. Najviše vrijednosti udjela mase nitrata u masi čestica bile su tijekom zime, osim za 2002/2003. godinu u jesen. Najviše vrijednosti udjela mase sulfata u masi čestica za mjerna razdoblja 1999/2000. i 2000/2001. bile su u ljeti, za 2001/2002. u zimi, a za 2002/2003. u proljeće. Udjeli mase pojedinih aniona u ukupnoj masi čestica slijedili su niz: sulfati > nitrati > kloridi. Medijan ukupnog doprinosa mase aniona masi čestica frakcije PM₁₀ bio je u rasponu od 18,3% do 42%, a za frakciju PM_{2,5} u rasponu od 21% do 42%.

ZAKLJUČAK

S obzirom da Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka (N. N. 101, 1996.) propisuje preporučene i granične vrijednosti samo za sulfate u ukupnim lebdećim česticama, 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 kakvoće zraka s obzirom na mjerena onečišćenja.

LITERATURA

- Brook JR, Wiebe AH, Woodhouse SA, Andette CV, Dann TF, Calagan S, Piechowski M, Dabek-Zlatorzynska E, Dlouhy JF. 1997. Temporal and spatial relationships in fine particle strong acidity sulphate PM₁₀ 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 receptor modelling study of airborne particulate pollutants in Birmingham (UK), Coimbra (Portugal) and Lahore (Pakistan). *Atmos Environ* 32: pp3309-3321.
- Kaneyasu N, Ohta S, and Murao N. 1995. Seasonal variation in the chemical composition of atmospheric aerosols and gaseous species in Sapporo, Japan. *Atmos Environ* 29: pp 1559-1568.
- 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 Epidemiol* 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.
- 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: pp1594-1601.
- 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 PM₁₀ and PM_{2.5} Samplers. Proceedings of the Second Croatian Conference «Air Protection '99» pp 263-268. Šibenik, Croatia. Zagreb: Croatian Air Pollution Prevention Association.
- Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka. 1996. Narodne novine br.101. str. 4198.
- Weiss J. 1995. Ion chromatography. 2nd edition. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo: VCH.
- Wyers GP, Duyzer JH. 1997. Micrometeorological measurement of the dry deposition flux of sulphate and nitrate aerosols to coniferous forest. *Atmos. Environ.* 31. pp 333-343.



ČETVRTI HRVATSKI
ZNAJSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '05

Zadar, 12-16. rujna 2005.



Vasilić, Ž.¹, Drevenkar, V.¹, Bešlić, I.¹ i Šega, K.¹

POLIKLORIRANI BIFENILI U LEBDEĆIM ČESTICAMA PM₁₀ SKUPLJENIM U ZAGREBU

Sažetak: Indikatorski kongeneri polikloriranih bifenila PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153 i PCB-180 određivani su u uzorcima inhalabilnih lebdećih čestica PM₁₀ skupljenim od listopada 2000. do prosinca 2003. na jednoj lokaciji u sjevernom dijelu Zagreba. Jedan uzorak činile su čestice skupljene tijekom sedam uzastopnih dana na sedam (jedan na dan) ili 14 (dva na dan) filtara od staklenih mikrovlakana. Kroz svaki je filter prosisano približno 100 m³ zraka. Ukupno je analiziran 161 uzorak. PCB-i su iz čestica akumulirani ultrazvučnom ekstrakcijom smjesom otapala acetona:n-heksana 1:1 i analizirani kapilarnom plinskom kromatografijom uz detektor zahvata elektrona. Masene koncentracije spojeva određene u česticama u zraku (pg m⁻³) bile su na razini globalnog onečišćenja okoliša. Ispitane su sezonske varijacije masenih koncentracija spojeva u promatranom višegodišnjem razdoblju i ovisnost koncentracija o temperaturi zraka. Najčešće detektirani kongener PCB-a bio je PCB-28 (u 77 % uzoraka), a najrjeđe PCB-180 (u 33 % uzoraka). Ostali kongeneri detektirani su u 48 % do 53 % uzoraka. Medijani koncentracija kongenera PCB-a sorbiranih u česticama PM₁₀ bili su od 0 pg m⁻³ za PCB-101 i PCB-180 do 6 pg m⁻³ za PCB-28. Najviša masena koncentracija 101 pg m⁻³ određena je za PCB-28 u uzorku skupljenom u siječnju 2002. godine pri srednjoj temperaturi zraka od -3,6 °C.

Ključne riječi: Indikatorski kongeneri PCB-a, zrak, inhalabilne čestice, sezonske varijacije

POLYCHLORINATED BIPHENYLS IN ATMOSPHERIC PARTICLES PM₁₀ COLLECTED IN ZAGREB

Abstract: The marker congeners of polychlorinated biphenyls PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153 and PCB-180 were determined in samples of inhalable atmospheric particles PM₁₀ collected from October 2000 to December 2003 at one location in the northern part of Zagreb. One sample consisted of particles collected during seven consecutive days on seven (one per day) or 14 (two per day) glass microfibre filters from approximately 100 m³ of ambient air per filter. The total number of analysed samples was 161. PCB congeners were

¹ Ž Vasilić, V Drevenkar, I Bešlić i K Šega, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb, HRVATSKA

accumulated from particles by sonicated multiple extraction with 1:1 acetone:n-hexane mixture and analysed by capillary gas chromatography with electron capture detection. Compound mass concentrations in particles in air (pg m^{-3}) were at level characteristic for global pollution. The seasonal variations in levels of particle bound PCB congeners in air in the monitored years-long period and the dependence of concentrations on air temperature were evaluated. The most frequently detected PCB congener was PCB-28 (in 77 % of samples) and the least frequently PCB-180 (in 33 % of samples). Other congeners were detected in 48 % to 53 % of samples. Median concentrations of PCB congeners sorbed in PM_{10} particles in air were from 0 pg m^{-3} for PCB-101 and PCB-180 to 6 pg m^{-3} for PCB-28. The highest mass concentration of 101 pg m^{-3} was determined for PCB-28 in a sample collected in January 2002 at the average air temperature of $-3,6^\circ\text{C}$.

UVOD

Poliklorirani bifenili (PCB) spadaju u skupinu postojanih organskih onečišćenja okoliša (engl. *persistent organic pollutants*, POPs). POPs su kemikalije rasprostranjene širom naše planete, koje se dugo nepromijenjene zadržavaju u okolišu, sorbiraju na prirodnim sorbensima poput tla i sedimenata te akumuliraju u masnom tkivu ljudi i životinja. Zbog svoje postojanosti, toksičnosti i potvrđenih kancerogenih i teratogenih svojstava primjena PCB-a ograničena je ili zabranjena u mnogim zemljama. U našoj je zemlji uporaba PCB-a dozvoljena još samo u zatvorenim sustavima starih postrojenja do njihove konačne zamjene.

Stalna zračna strujanja, taloženje lebdećih čestica i ispiranje iz zraka oborinama doprinose prijenosu postojanih organskih spojeva na velike udaljenosti od primarnog izvora, a time i globalnom onečišćenju okoliša. Najveći dio slabo hlapljivih spojeva poput PCB-a u atmosferi se nalazi u plinovitoj fazi. U kojoj će se mjeri oni sorbirati u čestice ovisi o temperaturi zraka, ali i o svojstvima spojeva i čestica. Svojstva čestica ovise o njihovoj veličini, koja među ostalim utječe na uklanjanje čestica iz atmosfere suhim taloženjem ili oborinama. Negativni učinci na zdravlje ljudi bolje koreliraju s izloženošću česticama ekvivalentnog aerodinamičkog promjera manjeg od $10 \mu\text{m}$ (inhalabilne čestice, PM_{10}) i promjera manjeg od $2,5 \mu\text{m}$ (respirabilne čestice, $\text{PM}_{2,5}$) nego s izloženošću ukupnim lebdećim česticama (Air Quality Guidelines 2000). Moguća toksičnost čestica ovisi ne samo o njihovoj veličini već i o kemijskom sastavu. Stoga su novija istraživanja usmjerena na ispitivanje ovisnosti raspodjele toksičnih onečišćenja u česticama o njihovoj veličini (Kaupp i McLachlan 2000, Mandalakis i Stephanou 2002).

Naša istraživanja razina i raspodjele postojanih organoklorovih spojeva u lebdećim česticama u zraku u gradu Zagrebu započela su krajem 2000. godine. U ovom su radu prikazani rezultati mjerenja šest indikatorskih kongenera polikloriranih bifenila: PCB-28 (2,4,4'-triklorbifenil), PCB-52 (2,2',5,5'-tetraklorbifenil), PCB-101 (2,2',4,5,5'-pentaklorbifenil), PCB-138 (2,2',3,4,4',5'-heksaklorbifenil), PCB-153 (2,2',4,4',5,5'-heksaklorbifenil) i PCB-180 (2,2',3,4,4',5,5'-heptaklorbifenil) u frakcijama čestica PM_{10} skupljenim na jednoj lokaciji u sjevernom dijelu Zagreba u razdoblju od 2000. do 2003. godine.

MATERIJALI I METODE

Uzorkovanje lebdećih čestica

Uzorci lebdećih čestica skupljani su na mjernoj postaji u sjevernom dijelu Zagreba (Ksaverska cesta) svakodnevno od kraja listopada 2000. do kraja prosinca 2003. Čestice su skupljane približno 24 sata prosisavanjem oko 100 m³ zraka kroz filter od staklenih mikrovlakana (Whatman Glass Microfibre Filters) promjera 90 mm. Od kraja listopada 2000. do kraja svibnja 2001. skupljane su frakcije PM₁₀ i PM_{2,5}, a u narednom razdoblju samo frakcija PM₁₀. Čestice većih promjera odvojene su uporabom inercijskog impaktora. Nakon uzorkovanja filteri su umotani u aluminijsku foliju i čuvani u hladnjaku na -18 °C do analize.

Analiza uzoraka

PCB-i sorbirani u česticama ekstrahirani su višekratnom ultrazvučnom ekstrakcijom sa smjesom otapala aceton:*n*-heksan 1:1. Jedan uzorak činile su čestice skupljene tijekom sedam uzastopnih dana na sedam (jedan na dan) ili 14 (dva na dan) filtera od staklenih mikrovlakana. Filteri su ekstrahirani zajedno tri puta po 15 minuta, svaki put sa 60 ml smjese otapala. Nakon zadnje ekstrakcije uzorak je dodatno ispran s još 10 ml otapala. Spojeni ekstrakti upareni su u struji dušika do suha. Suhi ostatak je neposredno prije plinskokromatografske analize otopljen u 1,00 ml *n*-heksana. Uzorak je pročišćen izmučkanjem s 1 ml koncentrirane sumporne kiseline. Heksanski sloj je odvojen i analiziran plinskom kromatografijom uz detektor zahvata elektrona na kapilarnoj koloni PTE-5 duljine 30 m, unutarnjeg promjera 0,25 mm i debljine filma 0,25 μm ili Rtx-5MS duljine 60 m, unutarnjeg promjera 0,25 mm i debljine filma 0,25 μm. Osim na ovim nepolarnim kolonama uzorci su analizirani i na polarnijoj koloni Rtx-1701 duljine 60 m, unutarnjeg promjera 0,25 mm i debljine filma 0,25 μm.

REZULTATI I DISKUSIJA

Djelotvornost postupka ekstrakcije kongenera PCB-a s filterarskih podloga ispitana je analizom modelnih uzoraka pripremljenih dodatkom *n*-heksanske otopine spojeva poznate koncentracije na čisti filter i na filter na kojem je skupljena poznata količina čestica PM₁₀ ili PM_{2,5}. Pri masenim udjelima pojedinačnih spojeva u česticama od 130 pg mg⁻¹ do 740 pg mg⁻¹ analitički povrat metode nije ovisio o veličini čestica i bio je u rasponu od 38 % za PCB-101 do 67 % za PCB-180 uz relativnu standardnu devijaciju od 5 % za PCB-101 do 46 % za PCB-28.

U razdoblju od kraja listopada 2000. godine do kraja svibnja 2001. godine indikatorski kongeneri PCB-a analizirani su u po 30 uzoraka lebdećih čestica PM₁₀ i PM_{2,5}. Rezultati mjerenja PCB-a u lebdećim česticama različitog ekvivalentnog aerodinamičkog promjera pokazali su da su ovi spojevi najvećim dijelom sadržani u respirabilnoj frakciji čestica (Vasilić *et al.* 2001). Kako se skupljanjem čestica promjera manjeg od 10 μm skupljaju i inhalabilne i respirabilne čestice u nastavku istraživanja skupljane su i analizirane samo čestice PM₁₀.

Da bi se postigla zadovoljavajuća osjetljivost analize pojedinačnih kongenera PCB-a sorbiranih u česticama potrebno je na filtrima skupiti dovoljnu masu čestica, tj. kroz filter prosisati dovoljan volumen zraka. Prosisavanje velikog volumena zraka kroz isti filter tijekom duljeg razdoblja može uzrokovati hlapljenje spojeva s površine već skupljenih lebdećih čestica pri čemu gubici nastali hlapljenjem strogo ovisi o parcijalnom tlaku pojedinog kongenera i temperaturi zraka (Mandalakis i Stephanou 2002). Stoga su tijekom optimiranja uvjeta skupljanja čestica u okviru ovog rada uspoređeni rezultati određivanja indikatorskih kongenera PCB-a u uzorcima čestica PM₁₀ skupljenih prosisavanjem 700 m³ zraka kroz jedan filter tijekom sedam dana i u spojenim jednodnevnim uzorcima čestica skupljenih u istom sedmodnevnom razdoblju prosisavanjem po 100 m³ zraka svaki dan kroz novi filter. Uočeno je da su učestalost i razine kongenera PCB-28, PCB-52 i PCB-101 u sedmodnevnim uzorcima manje od onih u spojenim jednodnevnim uzorcima. Za preostala tri kongenera PCB-a razlika nije uočena. Stoga je zaključeno da je prikladnije skupljati jednodnevne uzorke čestica na zasebnim filtrima te više filtera obrađivati zajedno kao jedan uzorak. U razdoblju od listopada 2000. do prosinca 2001. analizirano je 57 uzoraka pripremljenih obradom po sedam filtera na koje su čestice skupljane tijekom sedam uzastopnih dana. Da bi se masa čestica skupljenih za analizu još povećala, čestice su u razdoblju od siječnja 2002. do prosinca 2003. skupljane svaki dan na po dva filtera, pa je u jedan uzorak spojeno po 14 filtera. Tako su obrađena 104 uzorka.

Tablica 1. Masene koncentracije i učestalost pojavljivanja indikatorskih kongenera PCB-a u uzorcima lebdećih čestica PM₁₀ (N = 161) skupljenim u Zagrebu od listopada 2000. do prosinca 2003.

SPOJ	UČESTALOST / %	MASENA KONCENTRACIJA / pg m ⁻³	
		Raspon*	Medijan
PCB-28	77	0,16 - 101	6,13
PCB-52	53	0,09 - 14,7	0,24
PCB-101	48	0,30 - 76,4	0
PCB-138	52	0,08 - 10,8	0,15
PCB-153	53	0,09 - 10,5	0,20
PCB-180	33	0,01 - 3,55	0
ΣPCB	96	0,12-111	14,9

* = raspon u pozitivnim uzorcima; 0 označava koncentracije ispod granice detekcije.

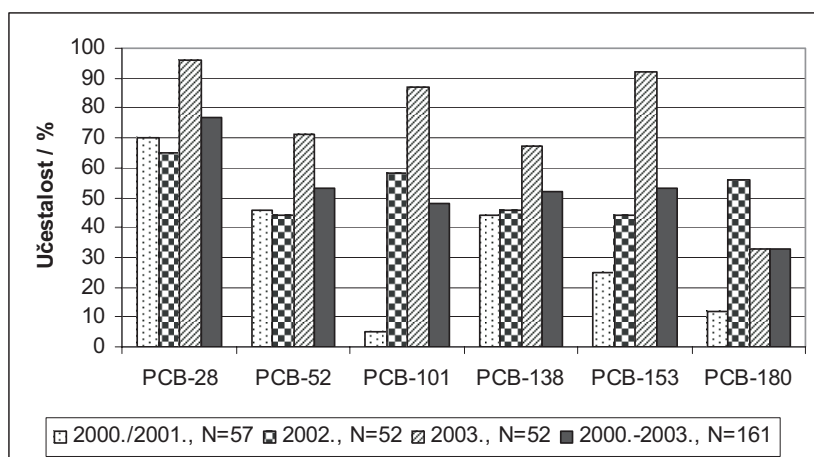
Rezultati analize, korigirani za analitički povrat metode, sažeti su u Tablici 1. Od šest indikatorskih kongenera PCB-a najčešće je u uzorcima čestica PM₁₀ detektiran PCB-28 (u 77 % uzoraka), dok je PCB-180 detektiran u svega 33 % uzoraka. Preostala četiri indikatorska kongenera detektirana su u približno 50 % analiziranih uzoraka. Najviša masena koncentracija određena je za PCB-28 u uzorku skupljenom

u siječnju 2002. pri srednjoj temperaturi zraka od $-3,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ te za PCB-101 u uzorku skupljenom u ožujku iste godine pri srednjoj temperaturi zraka od $8,4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Masene koncentracije tih dvaju kongenera zajedno s masenom koncentracijom kongenera PCB-52 najviše su doprinosile i ukupnim masenim koncentracijama indikatorskih kongenera (raspon od $10,7\text{ pg m}^{-3}$ do $577,0\text{ pg m}^{-3}$) izmjerenim u uzorcima zraka skupljenim na istoj lokaciji u razdoblju od lipnja 1999. do veljače 2000. (Herceg Romanić i Krauthacker 2003). Literaturni podaci o masenim koncentracijama PCB-a sorbiranih u česticama u zraku u pravilu se odnose na masene koncentracije izmjerene u ukupnim lebdećim česticama. Tako su npr. u uzorcima lebdećih čestica skupljenim na sjeveru Grčke ukupne masene koncentracije sedam indikatorskih kongenera, koji su uz kongenere mjerene u ovom radu uključivali i PCB-118, bile u rasponu od $<0,04\text{ pg m}^{-3}$ do 103 pg m^{-3} (Biterna i Voutsas 2005). Jedini objavljeni rezultati o masenim koncentracijama kongenera PCB-a u česticama PM_{2,5} odnose se na mjerenja provedena u dva čileanska grada Santiagu i Temucu (Mandalakis i Stephanou 2002). Zbroj masenih koncentracija 47 kongenera PCB-a bio je u rasponu od 672 pg m^{-3} do 1790 pg m^{-3} u gradu Temucu i od 1159 pg m^{-3} do 2750 pg m^{-3} u Santiagu. Od indikatorskih kongenera najviše koncentracije izmjerene su za PCB-28: $76,3\text{ pg m}^{-3}$ do $453,6\text{ pg m}^{-3}$.

Analizom uzoraka zraka skupljenih na promatranoj lokaciji u sjevernom dijelu Zagreba u razdoblju od lipnja 1999. do veljače 2000. utvrđene su sezonske razlike u ukupnim masenim koncentracijama šest indikatorskih kongenera PCB-a pri čemu su koncentracije bile značajno više u toplom nego u hladnom razdoblju (Herceg Romanić i Krauthacker 2003). Pri temperaturama zraka višim od $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ zbroj masenih koncentracija indikatorskih kongenera u zraku bio je između $30,6\text{ pg m}^{-3}$ i $577,8\text{ pg m}^{-3}$, dok je raspon koncentracija pri nižim temperaturama bio od $10,7\text{ pg m}^{-3}$ do $71,0\text{ pg m}^{-3}$. Naša su ispitivanja pokazala da se porastom temperature zraka značajno smanjuju ($P < 0,05$) masene koncentracije PCB-138, PCB-153 i PCB-180 u česticama u zraku. Za ostala tri nižeklorirana kongenera takva ovisnost nije uočena. S obzirom na značajnu ovisnost masenih koncentracija čestica PM₁₀ u zraku o temperaturi zraka ($r = -0,636$, $P < 0,05$) proizlazi da je opadanje masenih koncentracija triju višekloriranih kongenera PCB-a s porastom temperature zraka najvećim dijelom posljedica istovremenog smanjenja koncentracije čestica u zraku. Raspon masenih koncentracija čestica PM₁₀ u zraku, određen analizom svih prikupljenih uzoraka, bio je $(3,8-98,4)\text{ }\mu\text{g m}^{-3}$ (medijan $28,9\text{ }\mu\text{g m}^{-3}$). Najviša vrijednost izmjerena je pri srednjoj temperaturi zraka od $-7,6\text{ }^{\circ}\text{C}$, a najniža pri srednjoj temperaturi zraka od $14,9\text{ }^{\circ}\text{C}$. Srednje temperature zraka tijekom skupljanja uzoraka bile su rasponu od $-7,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $25,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ (medijan $11,1\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Na Slici 1 prikazana je učestalost pojavljivanja indikatorskih kongenera PCB-a u uzorcima svrstanim prema razdoblju uzorkovanja u tri skupine: uzorke skupljene od listopada 2000. do prosinca 2001., uzorke skupljene od siječnja do prosinca 2002. i uzorke skupljene od siječnja do prosinca 2003. Za usporedbu prikazana je i učestalost pojedinih kongenera tijekom cijelog promatranog razdoblja. Najviša učestalost pojedinih indikatorskih kongenera, uz izuzetak kongenera PCB-180,

zabilježena je u 2003. godini. U toj je godini učestalost spojeva bila veća od ili jednaka učestalosti u cijelom promatranom razdoblju. Učestalost kongenera PCB-28 bila je najviša u svim razdobljima, dok se učestalost kongenera PCB-101 i PCB-153 značajno povećavala tijekom tri promatranog razdoblja. U svim su razdobljima najviše koncentracije izmjerene za najhlapljiviji indikatorski kongener PCB-28: 81 pg m^{-3} u 2000./2001., 101 m^{-3} u 2002. i 36 pg m^{-3} u 2003. Slijedile su koncentracije PCB-101: 33 pg m^{-3} u 2000./2001., 76 pg m^{-3} u 2002. i 28 pg m^{-3} u 2003.



Slika 1. Učestalost indikatorskih kongenera PCB-a u česticama PM₁₀ skupljenim u razdoblju od listopada 2000. do prosinca 2001., od siječnja do prosinca 2002., od siječnja do prosinca 2003. te u cijelom promatranom razdoblju (N = broj uzoraka)

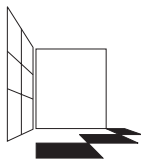
ZAKLJUČAK

Masene koncentracije indikatorskih kongenera PCB-a u česticama PM₁₀ u uzorcima skupljenim u sjevernom stambenom dijelu Zagreba ne ukazuju na značajniji lokalni izvor ovih zagađivala i na razini su globalnog onečišćenja okoliša. Usporedive su s objavljenim podacima o koncentracijama PCB-a u ukupnim lebdećim česticama ili određenoj frakciji čestica u urbanim sredinama u svijetu. Najveća učestalost i najviše koncentracije određene su za PCB-28, indikatorski kongener PCB-a s najmanjim brojem atoma klora u molekuli. Značajne sezonske varijacije u razinama PCB-138, PCB-153 i PCB-180, triju kongenera sa šest i sedam atoma klora u molekuli, najvećim su dijelom posljedica istovremenog smanjenja koncentracije čestica u zraku.

LITERATURA

Air Quality Guidelines for Europe 2000. Second Edition, Chapter 7.3, *Particulate Matter*. WHO Regional Publication European Series No. 91, Copenhagen.

- Biterna M i Voutsas D. 2005. Polychlorinated biphenyls in ambient air of NW Greece and in particulate emissions. *Environ. Intern.* Vol. 31, str. 671-677.
- Herceg Romanić S, Krauthacker B. 2003. Levels and seasonal variations of polychlorinated biphenyls in ambient air, Zagreb, Croatia. *Fresenius Environ. Bull.* Vol. 12, str. 143-147.
- Kaupp H and McLachlan MS. 2000. Distribution of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) within the full size of atmospheric particles. *Atmos Environ.* Vol. 34, str. 73-83.
- Mandalakis M and Stephanou EG. 2002. Polychlorinated biphenyls associated with fine particles (PM_{2.5}) in the urban environment of Chile: concentration levels and sampling volatilization losses. *Environ. Toxicol. Chem.* Vol. 21, str. 2270-2275.
- Vasilčić Ž, Drevenkar V, Bešlić I, Šega K. 2001. Organoklorovi pesticide i poliklorirani bifenili u uzorcima lebdećih čestica sakupljenim u Zagrebu, *Zbornik radova Trećeg hrvatskog znanstveno-stručnog skupa "Zaštita zraka '01"*, str. 339-346. Šibenik: Zaštita zraka '01.



ČETVRTI HRVATSKI
ZNAJSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '05

Zadar, 12-16. rujna 2005.



Alebić-Juretić, A.¹

**POLICIKLIČKI AROMATSKI
UGLJIKOVODICI I METALI U UKUPNIM
LEBDEĆIM ČESTICAMA SAKUPLJENIM
U RIJECI, 1982-2004**

Sažetak: Prva sakupljanja ukupnih lebdećih čestica (ULČ) te određivanja metala i pojedinih policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAU) na području grada Rijeke izvršena su početkom osamdesetih, točnije 1982/83. Ta su se određivanja povremeno ponavljala do 1994., kad se prišlo sustavnijem praćenju ULČ, a od 1995 i u njima prisutnih metala, te od 1998. god i pojedinih PAU. Prosječna koncentracija ULČ kretala se u rasponu 51-88 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, a najčešće oko preporučene vrijednosti od 75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Od 2003. god uočljiv je trend pada ULČ, što je posljedica instalacije novog sistema za otprašivanje silosa u luci. Najviše koncentracije PAU dobivene su 1991/92, kad je njihov zbroj iznosio čak 56.9 ng/m^3 , a sam benzo(a)piren 5.9 ng/m^3 . Te su koncentracije višestruko niže u 1998., da bi se u razdoblju od 2001-2004 kretale u rasponu 7.1-13.5 za ukupne PAU te 0.67-1.14 ng/m^3 za benzo(a)piren. Prosječna količina olova u ULČ kreće se u rasponu 0.026-0.200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, i od 1998. god pokazuje trend pada. Prosječna koncentracija kadmija u ULČ kreće se u rasponu od 0.3-1.2 ng/m^3 , i od 1999 stagnira. Prosječne količine željeza, cinka i bakra pokazuju porast od 1995-1998, nakon čega slijedi pad (s izuzetkom željeza u 2003.god). Raspon dobivenih prosječnih koncentracija iznosi: 0.526-1.037 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ za željezo, 0.067-0.282 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ za cink i 0.088-0.531 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ za bakar.

Ključne riječi: ukupne lebdeće čestice, metali, policiklički aromatski ugljikovodici

**POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS AND METALS IN
TOTAL SUSPENDED PARTICULATES COLLECTED IN RIJEKA,
1982-2004**

Abstract: The first measurements of total suspended particulates (TSP) in the Rijeka urban area with subsequent analyses of individual polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and trace metals started at the beginning of eighties, precisely in 1982/83. The analyses were occasionally repeated until 1994, when systematic determination of TSP began, extended with trace metal determination in 1995 and to individual PAHs in 1998. The TSP annual averages

¹ Ana Alebić-Juretić, Nastavni Zavod za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije, Rijeka, HRVATSKA

varied between 51 and 88 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, mostly approaching guideline value of 75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Since 2003 a decline in ambient TSP is observed that is attributed to installation of new equipment in the nearby silo. The highest concentrations of individual PAHs were determined in 1991/92, when total PAHs sum reached 56.9 ng/m^3 , with benzo(a)pyrene concentration being 5.9 ng/m^3 . Since 1998 the PAHs concentrations declined substantially, with total PAHs range 7.1-13.5 ng/m^3 , and BaP alone 0.67-1.14 ng/m^3 in the period 2001-2004. The annual means of lead in TSP were in the range of 0.026-0.200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, with strong decline since 1998. Yearly averages of cadmium were between 0.3-1.2 ng/m^3 with no peculiar trend since 1999. Annual means of iron, zinc and copper show an increase from 1995 to 1998, with subsequent decline (exceptional iron in 2003). The obtained annual averages were in the ranges: 0.526-1.037 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for iron, 0.067-0.282 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for zinc and 0,088-0,531 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for copper.

UVOD

Ukupne lebdeće čestice (ULČ) tvore sitne čvrste čestice ili aerosoli promjera manjeg od 100 μm . Izvori ULČ su prirodni, npr. tlo, bakterije i virusi, gljive, plijesni i pelud te sol nastala evaporacijom morske vode. Sa stanovišta zaštite okoliša važniji su antropogeni izvori poput proizvodnje energije, industrijskih procesa, produkata izgaranja za potrebe zagrijavanja prostora te motornih vozila. Nakon uvedenih mjera za smanjenje emisija ULČ kod velikih industrijskih izvora, sve se više ističe promet kao njihov glavni izvor. Frakcija ULČ promjera manjeg od 10 μm (tzv. PM_{10}) može ući u respirabilni sistem čovjeka te na taj način ugroziti njegovo zdravlje. Stoga se posljednjih godina epidemiološkim studijama nastoji pronaći veza između koncentracija PM_{10} i čak $\text{PM}_{2.5}$ (lebdeće čestice promjera manjeg od 2.5 μm) te kardiovaskularnih bolesti (Dockery, 2001). Kemijski sastav lebdećih čestica je vrlo različit te sadrži kako anorganske (minerali, metali, vlagu) tako i organske komponente (čada, policiklički aromatski ugljikovodici, pesticidi). Metali i policiklički aromatski ugljikovodici (PAU) su EU direktivom uključeni u grupu nekonvencionalnih polutanata koje je potrebno određivati u urbanim sredinama (Siskos i sur., 1999).

Prva određivanja ukupnih lebdećih čestica na području grada Rijeke izvršena su početkom osamdesetih, točnije 1982/83. Iz istih uzoraka određen je i sadržaj pojedinih PAU i metala (Alebić-Juretić i Klasinc, 1988). Ta su se određivanja povremeno ponavljala do 1994., kad se prišlo sustavnijem praćenju ULČ, a od 1995. i u njima prisutnih metala: olova, kadmija, željeza, cinka i bakra. Od 1998. god. u uzorcima ULČ redovito se u određuju i pojedini PAU.

U radu su prikazani zbirni rezultati svih dosadašnjih određivanja.

MATERIJALI I METODE

Određivanje koncentracija ULČ

Uzorcji ULČ sakupljani su na filtere sa staklenim vlaknima pomoću aparata za uzorkovanje velikih volumena zraka na krovu zgrade Zavoda, u Krešimirovoj ul. 52a, cca 20 m iznad razine ceste. Zgrada je smještena cca 15 m od prometnice koja razdvaja industrijski od rezidencijalnog dijela grada. Vrijeme uzorkovanja bilo

je 24 sata. Filteri su prije i po sakupljanju uzoraka kondicionirani u eksikatoru te izvagani na analitičkoj vazi kako bi se odredila koncentracija ULČ u $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Određivanje koncentracija PAU

Za prva određivanja pojedinih PAU, filteri s uzorcima ULČ ekstrahirani su s benzenom u Soxhlet aparatu. Otapalo je ispareno do suha, pojedini PAU iz organskog ostatka odijeljeni su dvodimenzionalnom tankoslojnom kromatografijom, a njihova koncentracija određena je fluorescentnom spektroskopijom (Alebić-Juretić i Klasinc, 1988). Od 1991. god. za ekstrakciju PAU s filtera u cikloheksanu koristi se ultrazvučna kupelj, a odjeljivanje i određivanje koncentracija pojedinih PAU vrši se pomoću HPLC tehnike uz UV-detektor (Alebić-Juretić, 1994).

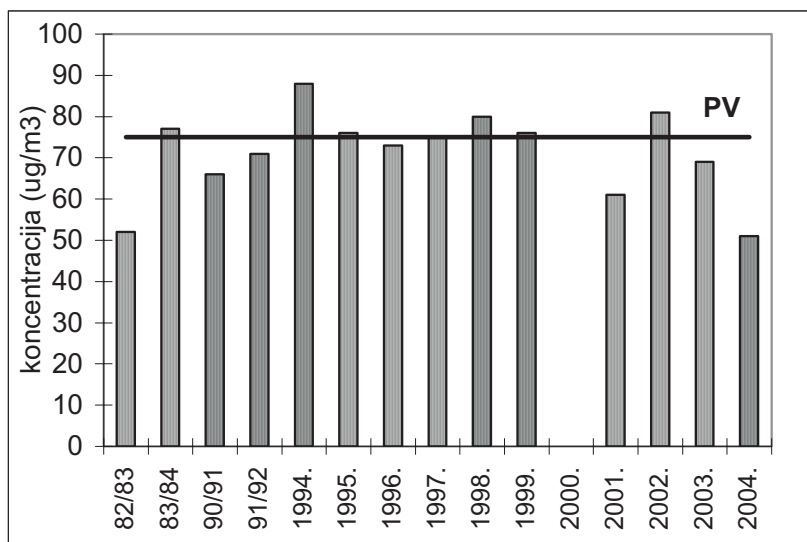
Određivanje koncentracija metala

U početku se za određivanje metala u uzorcima ULČ koristila Soxhlet ekstrakcija eksponiranih filtera s 3N HCl i H_2O_2 . Iz kiselog ekstrakta koncentracija pojedinih metala određena je AAS tehnikom (Alebić-Juretić i Klasinc, 1988; Alebić-Juretić, 1996). Od sredine devedesetih ekstrakcija filtera vrši se smjesom HNO_3 i HCl (van Loon, 1985) u ultrazvučnoj kupelji (60 min) na 50°C .

REZULTATI I DISKUSIJA

Ukupne lebdeće čestice

Rezultati praćenja prosječnih dnevnih koncentracija ULČ prikazani su na Slici 1. Prosječne godišnje koncentracije ULČ u ispitivanim razdobljima kretale su se

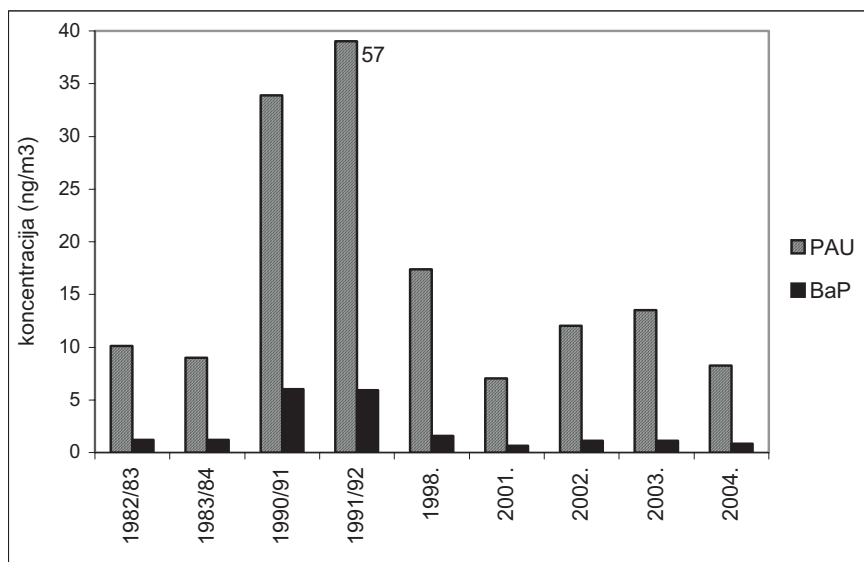


Slika 1. Srednje godišnje koncentracije ukupnih lebdećih čestica

u rasponu 51-88 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Pored prometa, kotlovnica i kućnih ložišta, veliki izvor lebdećih čestica u centru grada Rijeke bio je i silos za žitarice u luci. U vrijeme prekrcaja žitarica, gotovo čitav centar grada bio je obavijen emitiranom prašinom te je u te dane vrlo često evidentirano prekoračenje dnevne preporučene vrijednosti (NN101/96). Upravo su prekoračenja dnevnih normi bila razlogom klasifikacije tog područja kao umjereno onečišćenog (II kategorija kakvoće zraka), iako su godišnji prosjeci ponekad bili nešto ispod godišnje preporučene vrijednosti. U posljednje dvije godine evidentirano je smanjenje koncentracije ULČ, i to stoga što je u luci sredinom 2003. instaliran novi sistem za otprašivanje. Tako je u 2004. god. po prvi put nakon niza godina područje oko Krešimirove ul. klasificirano kao čisto ili neznatno onečišćeno s obzirom na koncentracije ukupnih lebdećih čestica (NN 48/95).

Policiklički aromatski ugljikovodici

Za razliku od koncentracija ULČ, što su bile gotovo na istoj razini od početka ispitivanja, koncentracije pojedinačnih i ukupnih PAU pokazuju višestruko povećanje koncentracija tijekom 1990/91 i 1991/92 god. (Slika 2), u vrijeme kad je onečišćenje zraka produktima sagorijevanja goriva poput SO_2 (Matković i Alebić-Juretić, 1998), još uvijek bilo visoko u odnosu na današnje vrijednosti..



Slika 2. Ukupni PAU te prosječna koncentracija BaP u uzorcima zraka

Naši zakonski propisi sadrže samo normu za benzo(a)piren (BaP), za kojeg preporučena godišnja vrijednost iznosi 0.2 ng/m^3 (NN 101/96). Ova norma može biti zadovoljena samo u ljetnom periodu, te je upitna njena prikladnost u našim

klimatskim uvjetima. Prosječne godišnje koncentracije pojedinih PAU u razini su vrijednosti koje su posljednjih godina evidentirane u Grčkoj i Njemačkoj (Siskos i sur, 1999; Schnelle-Kreis i sur., 2001). Rezultati određivanja koncentracija pojedinih PAU navedeni su u Tablici 1.

Tablica 1. Prosječne godišnje koncentracije pojedinih PAU (ng/m³)

Godina	Phe	Anth	Flo	Py	BaA+Chr	BbF+BkF	BaP	IP
1982/83			2,70		1,80	3,00	1,20	1,40
1983/84			2,90		2,20	4,10	1,20	1,50
1990/91	1,60		6,10		7,70	7,90	3,60	7,00
1991/92	3,10		6,00	5,30	15,60	13,80	5,90	9,90
1998	0,55	0,05	1,12	2,01	5,59	4,88	1,58	1,59
2001	0,43	0,01	0,43	0,61	2,54	1,11	0,67	1,25
2002	0,52	0,02	1,39	1,20	3,30	2,00	1,11	2,48
2003	0,61	0,02	1,87	1,14	4,10	2,18	1,12	2,66
2004	0,26	0,01	0,96	0,86	2,22	1,47	0,86	1,61

Phe-fenantren
Anth-antracen
Flo-fluoranten

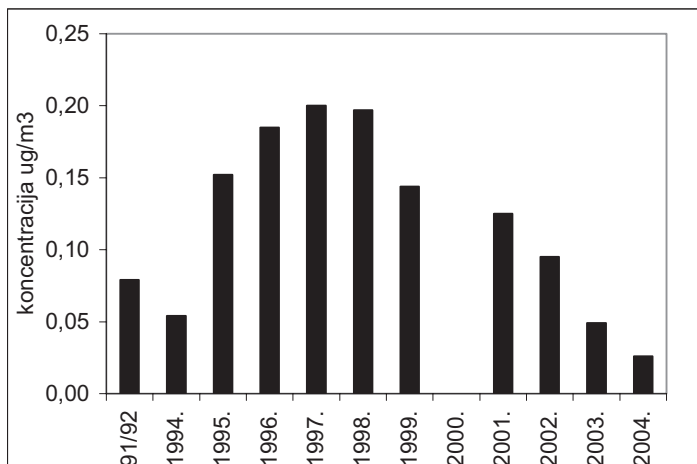
Py-piren
BaA-benzo(a)antracen
Chr-krizen

BbF-benzo(b)fluoranten
BkF-benzo(k)fluoranten
BaP-benzo(a)piren

IP-indeno(1,2,3-c,d) piren

Metali

Prosječne godišnje koncentracije olova u ULČ prikazane su na Slici 2. Raspon dobivenih prosječnih koncentracija olova iznosi 0.026-0.200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, i ispod su preporučene vrijednosti PV od 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (NN 101/96). Kao što je vidljivo sa slike 2, pad koncentracija olova u ULČ započeo je nakon 1998, čemu je razlog sve



Slika 3. Srednje godišnje koncentracije olova u ULČ

veći broj automobila koji koriste bezolovni benzin. Tako je u 2004. god dobivena najniža prosječna godišnja vrijednost od kada se ovaj parametar određuje. Prosječne godišnje koncentracije kadmija kreću se on 0.3-2.4 ng/m³ i daleko su ispod preporučene vrijednosti od 10 ng/m³. Nakon početnog pada, koncentracije kadmija kreću se oko 0.3 ng/m³. Željezo, cink i bakar nisu toksični i nemaju normi. Osim željeza, koncentracija kojeg je porasla u 2003., prosječne koncentracije ostalih ispitivanih metala vrlo malo variraju. Ovi su metali važni u atmosferi zbog mogućeg katalitičkog djelovanja pri heterogenim reakcijama. Prosječne koncentracije kadmija, željeza, cinka i bakra prikazane su u Tablici 2.

Tablica 2. Prosječne koncentracije metala u ULČ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Godina	Cd*	Fe	Zn	Cu
91/92	1,90			
1994.	1,28			
1995.	0,63	0,53		0,20
1996.	0,29	0,54	0,08	0,20
1997.	0,44	0,64	0,08	0,33
1998.	1,02	0,81	0,12	0,53
1999.	0,36	1,00	0,28	0,29
2000.				
2001.	0,33	0,90	0,15	0,10
2002.	0,30	0,76	0,10	0,12
2003.	0,37	1,04	0,13	0,12
2004.	0,33	0,71	0,07	0,09

*ng/m³

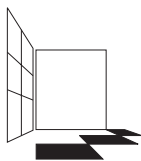
Dobivene koncentracije željeza, cinka i bakra nešto su više, a kadmija niže od koncentracija koje su izmjerene u drugim europskim primorskim gradovima (Herut i sur, 2001)

ZAKLJUČAK

Vremenski niz podataka o koncentracijama ULČ te u njima prisutnim PAU i metalima kraći je i manjkav u odnosu na praćenje drugih parametara. Unatoč tome može se vidjeti da koncentracije PAU i metala slijede smanjenje onečišćenja zraka drugim produktom sagorijevanja: sumpornim dioksidom. To se ne može reći za koncentraciju ULČ, koja je gotovo konstantna tijekom čitavog razdoblja ispitivanja. Uzrok tome je blizina silosa koji je svojim emisijama utjecao na dobiveni rezultat. Nakon instalacije novog sistema za otprašivanje u luci može se očekivati daljnje smanjenje koncentracija ULČ.

LITERATURA

- Alebić-Juretić A. 1994. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere of Rijeka (Croatia). *Fresenius Environ Bull.* Vol.3, pp. 89-94.
- Alebić-Juretić A. 1996. Airborne metal concentration in the Northern Adriatic region. *Fresenius Environ Bull.* Vol 5 (1-2), pp.113-118.
- Alebić-Juretić A. and Klasinc L.1988. Polycyclic aromatic hydrocarbons and metals in the urban atmosphere of Rijeka, Yugoslavia. *L'Igiene Moderna.* Vol.90, pp.761-772.
- Dockery D.W. 2001. Epidemiologic Evidence of cardiovascular effects of particulate air pollution. *Environ Health Perspect.* Vol. 109 Suppl.4, pp.483-486.
- Herut B., Nimmo M., Medway A., Chester R. and Krom M.D. 2001. Dry atmospheric input of trace metals at the Mediterranean coast of Israel (SE Mediterranean): sources and fluxes. *Atmos Environ.* Vol.35, pp. 803-813.
- van Loon J.C. 1985. *Selected Methods of Trace Analysis: Biological and Environmental Samples.* John Wiley & Sons, New York, pp. 270-272.
- Matković N. and Alebić-Juretić A.1998. Emissions and Ambient Levels of Sulphur Dioxide in the Rijeka Bay Area, *Arh hig rada toksikol*, Vol. 49 (2), pp.155-163.
- Narodne Novine. 1995. Zakon o zaštiti zraka. Br. 48, str. 8159-8173.
- Narodne Novine. 1996. Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima. Br. 101, str. 4198-4200.
- Siskos P.A., Sitaras I.A. and Vzas G.L. 1999. The situation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Greece atmosphere. *Fresenius Environ Bull.* Vol.8, pp. 609-618.
- Schnelle-Kreis J., Gebefügi I., Weltzl G., Jaensch T. and Kettrup A. 2001. Occurrence of particle-associated polycyclic aromatic compounds in ambient air of Munich. *Atmos Environ*, Vol 35 Supp 1, pp S71-S81.



ČETVRTI HRVATSKI
ZNAJSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '05

Zadar, 12-16. rujna 2005.



Podkrajšek, B.¹, Turšič, J.¹, Grgić, I.¹

KEMIJSKA KARAKTERIZACIJA AEROSOLNIH DELCEV PO VELIKOSTNIH RAZREDIH ZBRANIH NA OBALNEM PODROČJU PORTOROŽA IN V MESTU LJUBLJANA

Povetek: *Koncentracija aerosolnih delcev se v troposferi spreminja od časa in lokacije, kot tudi od izvorov in odstranjevanja teh delcev. Njihova kemijska sestava je odvisna od načina nastanka in od kemijskega okolja. Po drugi strani pa je vpliv aerosolnih delcev na atmosfersko kemijo in fiziko, na ozračje in na zdravje ljudi odvisen od njihovih kemijskih in fizikalnih lastnosti, zato je poznavanje teh lastnosti zelo pomembno. Vodotopni del aerosolov predstavlja pomemben delež celotne mase v fini frakciji pri morskih in kontinentalnih pogojih. Vendar pa je tudi v aerosolih morskega izvora, predvsem pri velikih hitrostih vetra, tudi v grobi frakciji precej vodotopnih soli (npr. NaCl). Obalno področje je še posebno specifično, saj se mešajo morski aerosoli nastali nad morjem zaradi interakcij med valovi in vetrom, ter kontinentalni aerosoli, ki nastajajo iz naravnih in antropogenih virov. V tem delu predstavljamo natančno masno in kemijsko karakterizacijo aerosolov zbranih s pomočjo kaskadnih impaktorjev, ki omogočajo ločitev aerosolov v posamezne velikostne razrede, ki smo jih izvedli v okviru dveh vzorčevalnih kampanj (Portorož, november 2002; Ljubljana, marec 2004). Prva lokacija predstavlja obmorsko področje, medtem ko lokacijo v Ljubljani lahko uvrstimo med ozadje urbanega področja. Ker vodotopen material igra pomembno vlogo v kontroli atmosferskih procesov, so bile naše analize usmerjene v to frakcijo aerosolov. Določene so bile koncentracije glavnih anionov in kationov, nekaterih nizko molekularnih karboksilnih kislin ter sledov kovin.*

Ključne besede: *Aerosolni delci, kemijska sestava, masna porazdelitev delcev, obmorsko in mestno območje.*

¹ Podkrajšek, B., Turšič, J., Grgić, I., Laboratorij za analizo kemijo, Kemijski inštitut Ljubljana, SLOVENIJA

CHEMICAL COMPOSITION OF SIZE SEGREGATED AEROSOL PARTICLES COLLECTED AT THE ADRIATIC COAST OF SLOVENIA AND IN THE CITY OF LJUBLJANA

Abstract: *The concentration of aerosol particles in the troposphere varies in space and time as a function of sources and sinks. Their chemical composition depends on the production mechanisms and on the chemical environment. On the other hand, influence of aerosol particles on atmospheric chemistry and physics, and thus on climate and public health strongly depends on their chemical composition. Water-soluble material represents an important fraction of particulate matter in the fine size range, both under marine and continental conditions. However, in marine aerosols, especially at high wind speeds, a considerable fraction of water-soluble material (sea salt) is also found in the coarse fraction. In a coastal zone, marine aerosols generated at the sea surface are added to continental contributions, which originate from natural and/or anthropogenic sources, resulting in an aerosol, which can be an unusual mixture of several aerosol types. In this contribution, we present results of the size segregated chemical composition of aerosol particles, collected with Berner low-pressure cascade impactors during November 2002 at the Slovenian coast of the Adriatic Sea and during March 2004 in Ljubljana. Since water-soluble material plays an essential role in the control of atmospheric processes, our analyses were focused on this fraction of the aerosols. Major anions and cations, total content of water-soluble organic compounds, as well as trace metals and some organic acids were determined.*

UVOD

Vpliv aerosolnih delcev na atmosfersko kemijo in fiziko, ozračje in zdravje ljudi je odvisen od njihovih kemijskih in fizikalnih lastnosti, zato je njihovo poznavanje zelo pomembno. Za Sredozemlje obstaja nekaj podatkov o kemijski sestavi aerosolov za vzhodni, zahodni in severo zahodni del. Za področje Jadranskega morja podatkov o kemijski sestavi aerosolov po različnih velikostnih razredih ni. Zato je bil prvi cilj našega dela natančna kemijska karakterizacija zbranih realnih aerosolov po velikostnih razredih v obalnem območju Slovenije in primerjava s podatki iz ostalega Sredozemlja. Nadalje smo sestavo aerosolov obalnega področja primerjali z aerosoli zbranimi v urbanem okolju (Ljubljana).

MATERIALI IN METODE

Sistem za vzorčevanje je bil sestavljen iz 4-stopenjskega nizko tlačnega impaktorja Bernerjevega tipa (HAUKE, LPI 80/GCE/0,17 - 10/BF) oziroma iz 6-stopenjskega nizko tlačnega impaktorja Bernerjevega tipa (HAUKE, LPI 80/GCE/0,1 - 10) in zelo zmogljive vakuumske črpalke (nominalni pretok 40 m³/h). Vzorcevanje je potekalo na dveh različnih lokacijah, na letališču Portorož (obmorsko področje) in v Ljubljani (urbano področje). Prvo vzorcevanje aerosolov je bilo izvedeno na območju Sečovelj (letališče Portorož) med 19. in 27. novembrom 2002 z uporabo

nizkotlačnih impaktorjev, ki omogočajo ločevanje atmosferskih delcev glede na njihov aerodinamski premer v štiri velikostne razrede: $0,17 - 0,53 \mu\text{m}$; $0,53 - 1,6 \mu\text{m}$; $1,6 - 5,1 \mu\text{m}$; $5,1 - 10,0 \mu\text{m}$. Drugo vzorčevanje pa je bilo izvedeno v Ljubljani, na terasi Kemijskega inštituta, med 27. februarjem in 5. marcem 2004 z uporabo nizkotlačnih impaktorjev, ki omogočajo ločevanje atmosferskih delcev v šest velikostnih razredov: $0,1 - 0,215 \mu\text{m}$; $0,215 - 0,464 \mu\text{m}$; $0,464 - 1 \mu\text{m}$; $1 - 2,15 \mu\text{m}$; $2,15 - 4,64 \mu\text{m}$ in $4,64 - 10 \mu\text{m}$. Pretok zraka skozi impaktorje je bil okoli 75 l/min , čas vzorčevanja pa 24 ur.

Pred vzorčevanjem aerosolov s kaskadnimi impaktorji je bilo potrebno aluminijeve in Tedlarjeve folije ustrezno očistiti. Po vzorčevanju se je masa zbranih aerosolov po velikostnih frakcijah določilo s tehtanjem aluminijevih folij. Za kemijsko analizo smo uporabili Tedlarjeve folije, ki smo jih je izluževali z Milli-Q vodo 30 minut v ultrazvočni kopeli. Pred kemijsko analizo smo ekstrakte filtrirali skozi filter (velikost por $0,2 \mu\text{m}$). Vzorce se je nato razdelilo na dva dela. Prvi del se je uporabil za analizo ionov in nekaterih nizko molekularnih organskih kislin z ionsko kromatografijo. Drugi del, ki smo ga uporabili za določevanje serije elementov z ICP-MS, pa smo nakisali s HNO_3 do končne koncentracije $0,5 \%$.

REZULTATI IN DISKUSIJA

Na sliki 1 je prikazana povprečna dnevna masna porazdelitev delcev zbranih med merilno kampanjo v Portorožu in v Ljubljani. Med kampanjo v Portorožu so trije dnevi imeli povprečno hitrost vetra nad 3 m/s , ostalih pet dni pa je bila hitrost vetra manjša od 3 m/s . Na sliki 1 je razvidno, da so masne koncentracije delcev zbranih med vetrovnimi dnevi bistveno nižje v prvih dveh frakcijah, medtem ko so masne koncentracije grobih delcev približno enake ne glede na hitrost vetra. Tudi celotna masna koncentracija delcev manjših od $10 \mu\text{m}$ je bila za 33% manjša v vetrovnih dneh, predvsem na račun polovice manjše mase finih delcev ($0,17 - 1,6 \mu\text{m}$). Masne koncentracije grobih delcev, ki so predvsem posledica primarnih emisij, se niso spreminjale glede na različne hitrosti vetra oz. ostale vremenske pogoje. Masne koncentracije ($16 - 30 \mu\text{g/m}^3$) delcev PM10 se dobro ujemajo z ostalimi študijami na področju Sredozemlja, kjer podajajo vrednosti od $15,4 \mu\text{g/m}^3$ do $35,7 \mu\text{g/m}^3$. Podobno se ujema tudi razmerje mas med grobimi in finimi delci, predvsem za dneve z vetrovnim vremenom, saj so dobljene vrednosti ($0,9 - 1,3$) primerljive z vrednostmi v Sredozemlju.

Tudi v Ljubljani imamo dva robna primera. Prvi predstavlja dva vzorčevalna dneva (2. in 3. marec 2004), kjer so bile dosežene maksimalne masne koncentracije $51 \mu\text{g/m}^3$ in $73 \mu\text{g/m}^3$. Poleg enakomernega povečanja v prvih petih velikostnih razredih, je opaziti tudi veliko povečanje masne koncentracije delcev v največjem velikostnem razredu med $4,64 - 10 \mu\text{m}$, ki je bilo 2. marca skoraj 3-krat oziroma 3. marca kar 13-krat večje od povprečja ostalih dni. Najmanjša dnevna masna koncentracija je bila dosežena 5. marca in je znašala $20 \mu\text{g/m}^3$. Vzroke za nižjo koncentracijo v prvih dneh merilne kampanje je potrebno iskati v vremenskih

razmerah. V dneh od 26. do 29. februarja je bilo oblačno, s pogostim sneženjem, kar je povečalo mokro odlaganje delcev in s tem zmanjšalo zadrževalni čas delcev v atmosferi. V dneh maksimalnih masnih koncentracij delcev pa je bilo vreme sicer večinoma jasno, vendar z jutranjo meglo, ki je vplivala na povečanje koncentracije delcev v nižjih plasteh, saj je bil otežen vertikalni prehod delcev v višje zračne mase. Povečano koncentracijo grobih delcev lahko pripišemo predvsem antropogenim delcem nastalim zaradi kurjenja in prometa.

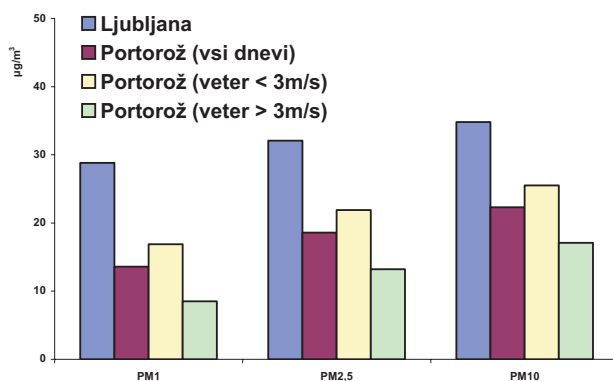
Iz primerjava povprečnih masnih koncentracij obeh merilnih kampanj (Slika 1) je lepo vidno, da so dobljene vrednosti v Ljubljani za 50% večje, kar je bilo pričakovano, saj je tu antropogeno onesnaženje bistveno večje kot na obmorskem ruralnem področju portoroškega letališča v Sečovljah. Bistveno razliko je opaziti tudi v razmerju med grobimi in finimi delci, saj so vrednosti v Ljubljani občutno nižje (0,03 – 0,29), kot v Portorožu (0,34 - 1,33). Vzrok za razliko je na eni strani v velikem doprinosu morja (NaCl) v grobih delcih v Portorožu in na drugi strani v večjih antropogenih emisijah v Ljubljani, ki se predvsem kažejo v finih delcih. Če primerjamo dobljene rezultate s trenutno veljavnimi zakonskimi določili za delce PM10, lahko ugotovimo, da je bila 24-urna mejna vrednost ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) v Ljubljani presežena dvakrat, v Portorožu pa nikoli. Še bolj zaskrbljujoč je podatek o masnih koncentracijah delcev PM2,5, ki sicer v Evropi še niso regulativno obravnavani. Če pa jih primerjamo z veljavnimi zakonskimi določili v ZDA, kjer je dopustna letna vrednost $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ugotovimo, da je 10-dnevno povprečje v Ljubljani $31 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in da 24-urna masna koncentracija delcev PM2,5 nikoli ni bila manjša od dopustne letne koncentracije. Nasprotno, enkrat je bila celo presežena evropsko določena 24-urna dopustna koncentracija za delce PM10. Če upoštevamo še najnovejše raziskave na področju škodljivih vplivov delcev manjših od $2,5 \mu\text{m}$, je stanje v Ljubljani več kot zaskrbljujoče.

V vzorcih zbranih v okviru obeh kampanj smo določili tudi kemijsko porazdelitev vodotopnih anionov, kationov, nizko molekularnih karboksilnih kislin in nekaterih kovin v sledovih. Rezultate meritev anionov in kationov v aerosolih zbranih v Portorožu smo zopet razdelili na dva dela, kjer smo upoštevali hitrost vetra. Na sliki 2 so prikazane povprečne koncentracije anionov in kationov razdeljene po velikostnih razredih za celotno obdobje. Glavne komponente finih delcev ($0,17 - 1,6 \mu\text{m}$) so sulfat, nitrat, amonij in kalij, glavne komponente grobih delcev pa so nitrat, klorid in natrij. Magnezij in kalcij pa sta prisotna v bistveno nižjih koncentracijah. Povprečne vrednosti za sulfat se gibljejo od $28 \text{mg}/\text{g}_{\text{aer}}$ v grobih delcih do $122 \text{mg}/\text{g}_{\text{aer}}$ v finih delcih. Iz natančne primerjave kemijske sestave aerosolov zbranih v vetrovnem vremenu in aerosolov zbranih v mirnem vremenu, lahko vidimo da sta sulfat in amonij približno 2 do 3-krat višja v finih aerosolih zbranih v vetrovnem vremenu. Koncentracija nitrata v prvem in drugem velikostnem razredu pa je 7-krat oziroma 2-krat manjša pri višjih hitrostih vetra. Za grobe delce lahko trdimo, da za omenjene tri komponente ni opaziti bistvenih razlik v koncentracijah glede na hitrost vetra. Pri natriju in kloridu, ki predstavljata morsko sol in se pojavljata večinoma samo v grobih aerosolih, je tudi opazen velik porast koncentracij pri ae-

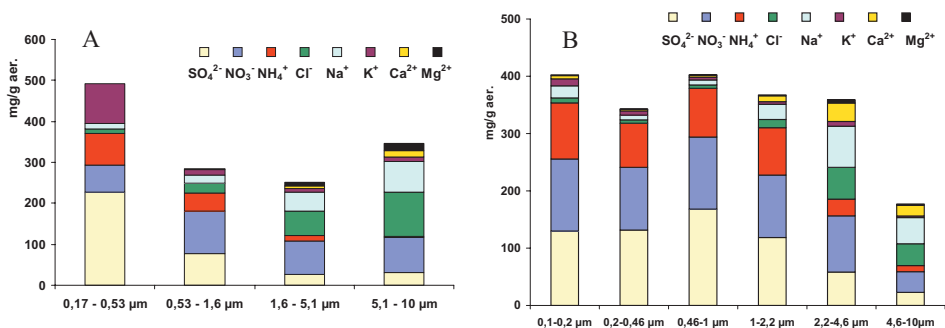
rosolih zbranih v vetrovnem vremenu, kar je posledica večjega transporta aerosolov iz morske površine. Podobno povečanje zasledimo tudi pri magneziju in kalciju v grobih aerosolih, kar je posledica večje erozije zemeljske skorje.

Pri višjih hitrostih vetra je v finih aerosolih opazno tudi 2-kratno povečanje kalija, ki je značilen predstavnik antropogenega onesnaženja predvsem zaradi visoko temperaturnih sežigov. Ker so povišane koncentracije omenjenih anionov in kationov obratno sorazmerne z maso aerosolov v vetrovnih dneh, lahko zaključim, da je delež vodotopnih anionov in kationov bistveno večji v dneh z večjo hitrostjo vetra. V dneh s hitrostjo vetra večjo od 3 m/s določeni anioni in kationi predstavljajo 45 % celotne mase aerosolov, v dneh s hitrostjo vetra manjšo od 3 m/s pa le 27 % mase. Če dobljene vrednosti primerjam s podatki iz Sredozemlja, so povprečne koncentracije izmerjenih anionov in kationov približno za 20% manjše. Povprečne vrednosti v dnevih z višjo hitrostjo vetra se ne razlikujejo od vrednosti izmerjenih na otoku Kreta pozimi 2001. Iz tega je razvidno, da je bil v vetrovnih dneh vpliv morja precej večji. Podobno kot ujemanje pri celokupnih koncentracijah anionov in kationov, je ujemanje prisotno tudi v velikostni porazdelitvi posameznih ionov.

Na sliki 2 so zbrane 10-dnevne povprečne koncentracije komponent v šestih velikostnih razredih za delce zbrane v Ljubljani. V prvih štirih razredih, ki predstavljajo t.i. fine delce, prevladujejo sulfat, amonij in nitrat. Glavne komponente grobih delcev so nitrat, klorid, natrij, kalcij in magnezij. V dnevih z veliko masno koncentracijo delcev, je podobno kot v primeru obmorskih aerosolov, zaslediti manjše koncentracije sulfata in amonija v finih frakcijah, ter večje koncentracije klorida in natrija ter magnezija in kalcija v grobih delcih. Koncentracije sulfata, nitrata in amonija so v urbanih aerosolih nekoliko večje kot v obmorskih aerosolih, vrednosti za klorid in natrij pa so približno 2 krat nižje. Izmerjene povprečne koncentracije sulfata pa so bile od 76 mg/g_{aer.} v grobih delcih do 148 mg/g_{aer.} v finih delcih. Vzrok povečane koncentracije sulfata, nitrata in amonija lahko pripišemo večjemu antropogenemu onesnaženju.



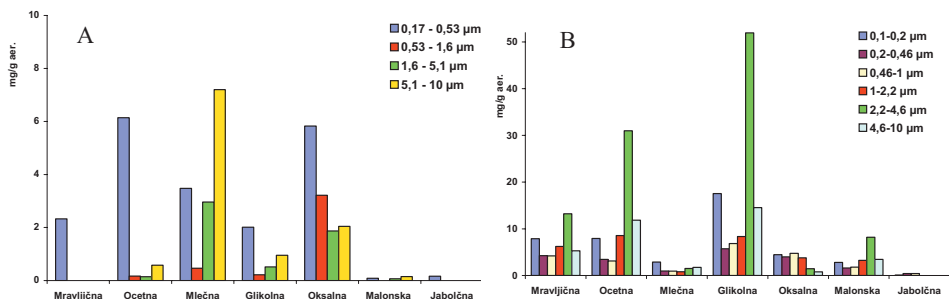
Slika 1. Povprečna masna koncentracija delcev PM1, PM2,5 in PM10 zbranih med merilnima kampanjama v Ljubljani 2004 in Portorožu 2002.



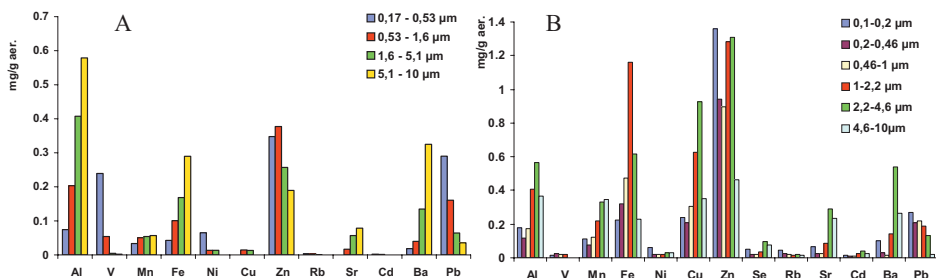
Slika 2. Povprečne koncentracije vodotopnih anionov in kationov po velikostnih razredih zbranih med merilno kampanjo v Portorožu 2002 (A) in v Ljubljani 2004(B).

Med vodotopnimi karboksilnimi kislinami v obmorskih aerosolih se je najpogosteje in v vseh velikostnih razredih pojavljala oksalna kislina. Najvišje dnevne koncentracije so bile 45 mg/g aer. za mlečna kislino, 11 mg/g aer. za oksalno in očetno kislino ter 6 mg/g aer. za mravljično in glikolno kislino. V urbanih aerosolih so se razen jabolčne vse kisline pojavljale v vseh velikostnih razredih. Višje koncentracije so bile določene v grobih delcih, le za oksalno v fini frakciji. Najvišje izmerjene koncentracije so bile za glikolno (129 mg/g aer.), očetno (85 mg/g aer.) in mravljično kislino (50 mg/g aer.). Za preostale kisline so bile koncentracije nižje.

Koncentracije vodotopnih kovin v aerosolih zbranih v Sečovljah (Slika 4A) so izredno majhne in jih v nekaterih vzorcih ni bilo mogoče izmeriti. V obmorskih aerosolih so bile najvišje koncentracije izmerjene za železo z najvišjimi vrednostmi pri delcih večjih od 1,6 μm, za cink v velikostnem razredu med 0,17 in 1,6 μm ter za aluminij.



Slika 3. Povprečne koncentracije vodotopnih karboksilnih kislin v aerosolnih delcih po velikostnih razredih zbranih med merilno kampanjo v Portorožu 2002(A) in v Ljubljani 2004(B).



Slika 4. Povprečne koncentracije vodotopnih kovin v aerosolnih delcih po velikostnih razredih zbranih med merilno kampanjo v Portorožu 2002(A) in v Ljubljani 2004 (B).

Mangan je bil lepo porazdeljen po vseh velikostnih razredih, z nekoliko višjimi vrednostmi za delce večje od $0,53 \mu\text{m}$, kjer je najvišja dnevna koncentracija $0,2 \text{ mg/g aer.}$ Nikelj, vanadij in svinec so bili najpogosteje prisotni v finih delcih. Bistvene razlike med koncentracijami kovin v vetrovnem in mirnem vremenu ni opaziti, razen pri železu in cinku, kjer so vrednosti v času vetrovnega vremena pri prvem višje in pri drugem nižje. V aerosolih zbranih v Ljubljani (Slika 4B) so koncentracije izmerjenih kovin približno dvakrat višje od vrednosti izmerjenih v Portorožu. Poleg železa in cinka, zasledimo v višjih koncentracijah tudi baker, ki ga je nekoliko več v grobih delcih. Železo in cink sta dokaj enakomerno porazdeljena po vseh velikostnih razredih. Tudi pri manganu in aluminiju je podobno kot pri bakru opaziti nekoliko večje koncentracije v grobih delcih, kar pa je še mnogo bolj opazno pri stronciju in bariju. V nekaterih vzorcih so izmerjene tudi nizke koncentracije vanadija, niklja, selena, rubidija, molibdena in kadmija.

Da bi dobili informacije o morebitnih povezavah med različnimi vrstmi določenimi v vodotopnih frakcijah aerosolov, smo izračunali tudi korelacijska razmerja med posameznimi komponentami. Po pričakovanjih je bil za aerosole zbrane v Portorožu korelacijski koeficient med Na^+ in Cl^- blizu 1 ($r = 0,9$), molarno razmerje Na/Cl pa $1,021$ in je enako molarnemu razmerju v morski vodi ($1,023$). Cl^- močno korelira tudi z elementi zemeljske skorje (Ca^{2+} , Sr) in z Mg^{2+} . Povezava med Mg^{2+} in Na^+ nakazuje, da Mg^{2+} izvira iz obeh virov, to je iz morske soli in prsti, saj je naklon regresijske premice večji ($0,26$, $r = 0,96$) od naklona za morsko vodo ($0,15$) odvzeto v bližini vzorčevanja. Sulfat korelira s K^+ ($r = 0,78$), NH_4^+ ($r = 0,70$) in V ($r = 0,64$), NH_4^+ pa korelira tudi z NO_3^- ($r = 0,69$). Dobro ujemanje ($r > 0,8$) je prisotno tudi med NO_3^- in Zn . Ca^{2+} po pričakovanjih dobro korelira z elementi zemeljske skorje (Mg , Fe , Al), še posebno dobro pa s Sr ($r = 0,95$). K pa se dobro ujema z V in Pb , kar kaže na povezavo z visoko temperaturnimi sežigi. Podobne korelacijske koeficiente dobim tudi za komponente v aerosolih zbranih v Ljubljani. Razlike so najbolj očitne v ujemanju med Na^+ in Cl^- , saj v tem okolju ni samo enega dominantnega izvora. Ujemanje med elementi zemeljske skorje (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe , Al) pa je kljub mestnem okolju dobro vidno. Tudi značilni elementi K^+ , NO_3^- , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} in V , ki jih povezujemo z antropogenimi izvori, izkazujejo dobro korelacijo ($r > 0,5$).

ZAKLJUČEK

Vpliv aerosolnih delcev na atmosfersko kemijo in fiziko, ozračje in zdravje ljudi je odvisen od njihovih kemijskih in fizikalnih lastnosti, zato je njihovo poznavanje zelo pomembno. Natančno masno in kemijsko karakterizacijo aerosolov zbranih s pomočjo kaskadnih impaktorjev, ki omogočajo ločitev aerosolov v posamezne velikostne razrede, smo izvedli v okviru dveh vzorčevalnih kampanj (Portorož, november 2002; Ljubljana, marec 2004). Izmerjene povprečne masne koncentracije aerosolov so bile v Ljubljani za 50 % večje kot za obmorsko ruralno področje letališča v Sečovljah. Bistveno razliko smo opazili v razmerju med grobimi in finimi delci, kjer so bile vrednosti za Ljubljano precej nižje (0,03 - 0,29) v primerjavi z vrednostmi za portoroško letališče (0,34 - 1,33). Razlog je v velikemu doprinosu NaCl iz morske gladine v grobih delcih v Portorožu in zaradi večjih antropogenih emisij v Ljubljani, ki se kažejo predvsem v finih delcih.

Glavne vodotopne komponente realnih aerosolov so bile sulfat, nitrat, amonij in kalij v finih delcih, ter nitrat, klorid, natrij, magnezij in kalcij v grobih delcih. Povprečne vrednosti za sulfat so se v Portorožu gibale od 28 mg/g_{aer.} v grobih delcih do 122 mg/g_{aer.} v finih delcih, v Ljubljani pa od 76 mg/g_{aer.} v grobih delcih do 148 mg/g_{aer.} v finih delcih. Koncentracije sulfata, nitrata in amonija so bile v urbanih aerosolih nekoliko večje kot v obmorskih aerosolih, vrednosti za klorid in natrij pa so bile približno 2 krat nižje. Vzrok povečane koncentracije sulfata, nitrata in amonija v Ljubljani lahko pripišemo večjemu antropogenemu onesnaženju.

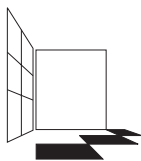
Med vodotopnimi karboksilnimi kislinami v obmorskih aerosolih se je najpogosteje in v vseh velikostnih razredih pojavljala oksalna kislina. Najvišje dnevne koncentracije so bile 45 mg/g_{aer.} za mlečna kislino, 11 mg/g_{aer.} za oksalno in očetno kislino ter 6 mg/g_{aer.} za mravljično in glikolno kislino. V urbanih aerosolih so se razen jabolčne vse kisline pojavljale v vseh velikostnih razredih. Višje koncentracije so bile določene v grobih delcih, le za oksalno v fini frakciji. Najvišje izmerjene koncentracije so bile za glikolno (129 mg/g_{aer.}), očetno (85 mg/g_{aer.}) in mravljično kislino (50 mg/g_{aer.}). Za preostale kisline so bile koncentracije nižje.

V obmorskih aerosolih so bile najvišje koncentracije vodotopnih kovin izmerjene za železo, cink in aluminij. Mangan je bil porazdeljen po vseh velikostnih razredih z nekoliko višjimi vrednostmi pri delcih večjih od 0,53 μm , kjer je bila najvišja dnevna koncentracija 0,2 mg/g_{aer.} Nikelj, vanadij in svinec so bili najpogosteje prisotni v finih delcih. V aerosolih zbranih v Ljubljani so bile izmerjene vsebnosti kovin približno dvakrat višje od vsebnosti izmerjenih v Portorožu. Poleg železa in cinka, ki sta bila enakomerno porazdeljena po vseh velikostnih razredih, smo v višjih koncentracijah zasledil tudi baker. Tudi pri manganu in aluminiju je bilo podobno kot pri bakru opaziti nekoliko večje koncentracije v grobih delcih.

LITERATURA

Bardouki, H., Liakakou, H., Economou, C., Sciare, J., Smolík, J., Ždímal, V., Eleftheriadis, K., Lazaridis, M., Dye, C., Mihalopoulos, N., 2003. Chemical compo-

- sition of size-resolved atmospheric aerosols in the eastern Mediterranean during summer and winter. *Atmos. Environ.* 37, 195-208.
- Fitzgerald, J. W., 1991. Marine aerosols: A review. *Atmos. Environ.* 25A, 533-545.
- Mészáros E., 1999. Fundamentals of atmospheric aerosol chemistry, Akadémiai Kiadó, Budapest.
- Piazzola, J., Despiou, S., 1997. Contribution of marine aerosols in the particle size distributions observed in Mediterranean coastal zone. *Atmos. Environ.* 31, 2991-3009.
- Seinfeld, J. H., Pandis S. N., 1998. Atmospheric chemistry and physics. From air pollution to climate change. John Wiley & Sons, New York
- Turšič, J., Podkrajšek, B., Grgić, I., Ctyroky, P., Berner, A., Dusek, U., Hitzenberger, R., Chemical composition and hygroscopic properties of size segregated aerosol particles collected at the Adriatic coast of Slovenia, submitted.



ČETVRTI HRVATSKI
ZNAJSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '05

Zadar, 12-16. rujna 2005.



Kalinić, N.¹, Hršak, J.¹, Vadić, V.¹ i Lambaša-Belak, Ž.²

FLUORIDI U ČESTICAMA I NJIHOV UDIO U KONCENTRACIJI UKUPNIH FLUORIDA U ZRAKU

Sažetak: Tijekom dva mjerna razdoblja (za vrijeme rada tvornice aluminijske i nakon prestanka rada) provedeno je kontinuirano praćenje srednjih dnevnih koncentracija plinovitih fluorida i kontinuirano praćenje srednjih tjednih koncentracija fluorida u česticama na tri mjerne postaje različite udaljenosti i smjera s obzirom na položaj tvornice. Srednje godišnje koncentracije plinovitih fluorida bile su od 0,34 do 2,55 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ u prvom razdoblju mjerenja i od 0,37 do 0,50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ u drugom razdoblju mjerenja. Srednje godišnje koncentracije fluorida u česticama bile su od 0,32 do 1,20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ u prvom razdoblju i od 0,0129 do 0,0207 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ u drugom razdoblju mjerenja. Udio fluorida u česticama u ukupnim fluoridima u zraku u prvom razdoblju mjerenja je bio od 26,00 do 48,48%, a u drugom razdoblju od 2,53 do 4,64%.

Ključne riječi: plinoviti fluoridi, fluoridi u česticama, ukupni fluoridi

PARTICULATE FLUORIDES IN RELATION TO THE TOTAL FLUORIDE MASS CONCENTRATIONS IN THE AIR

Abstract: The aim of our study was to investigate the levels of fluoride mass concentrations in the air in the vicinity of an aluminium factory and to determine the portion of particulate fluorides in the total fluoride mass concentration in the air. Mean daily mass concentrations of gaseous fluorides and mean weekly mass concentrations of particulate fluorides were continuously monitored at three sites located at different distances from the source of fluoride emission (1st stage measurement). The monitoring was repeated when the production stopped (2nd stage).

The results show decreasing trends for all parameters. The mean annual concentrations of gaseous fluorides ranged from 0.34 to 2.55 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in the 1st stage and from 0.37 to 0.50

¹ N. Kalinić, J. Hršak, V. Vadić, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb, HRVATSKA

² Ž. Lambaša-Belak, Ured za prostorno uređenje, graditeljstvo i zaštitu okoliša, Šibenik, HRVATSKA

$\mu\text{g}/\text{m}^3$ in the 2nd stage of measurements. The mean annual concentrations of particulate fluorides ranged from 0.32 to 1.20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in the 1st stage and from 0.0129 to 0.0207 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in the 2nd stage. The part of particulate fluorides in the total mass concentration in the air in the 1st stage was from 26.00 to 48.48% and in the 2nd stage from 2.53 to 4.64%.

UVOD

Fluoridi su široko rasprostranjeni u prirodi. Sadržavaju ih voda, zrak i hrana, pa svakodnevno ulaze u organizam u mjerljivoj količini. Fluoridi u zraku potječu od industrijskih procesa, aktivnosti vulkana i isparavanja mora, jezera i rijeka. Koncentracija fluorida u zraku je obično niska. U urbanim sredinama kreće se od 0,1 do 0,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, dok u okolini industrija, koje tijekom tehnološkog procesa emitiraju fluoride te vrijednosti mogu biti nekoliko desetaka puta veće (Kalinić, 1997). Najznačajniji izvori onečišćenja okoline fluoridima su prerada fosforne rudače (proizvodnja umjetnih gnojiva), proizvodnja aluminijske, stakla i keramičkih proizvoda, cementna industrija itd.

U atmosferi fluoridi su prisutni u plinovitom i krutom stanju. HF, SiF₄, SF₄, SF₆ i UF₆ pojavljuju se u plinovitom stanju, dok su kriolit, fluoroapatit, kalcijev fluorid, aluminijski fluorid, natrijev fluorid i fosfati prisutni u zraku u česticama, a djelovanje čestica i plinovitih spojeva fluora nije identično. Plinoviti fluoridi su jaki nadražjivci (HF i SiF₄ posebno), a zbog svoje velike topljivosti apsorbiraju se u gornjem respiratornom traktu. Mjesto deponiranja fluorida u česticama ovisi o veličini čestica i aerodinamičkim karakteristikama čestica. Veće čestice se uglavnom deponiraju u traheobronhalnom stablu i nazofarinksu. Tu se mogu zadržati, pomoću cilija dospjeti u ždrijelo i progutati, te ovisno o topljivosti apsorbirati preko gastrointestinalnog trakta nakon nekoliko sati do nekoliko dana (WHO, 2002).

Cilj ovoga rada je bio odrediti razine koncentracija plinovitih fluorida, fluorida u česticama i ukupnih fluorida u zraku u ukolici tvornice aluminijske na području grada Šibenika tijekom dva mjerna razdoblja (za vrijeme rada i nakon prestanka rada tvornice), izračunati udio fluorida u česticama u koncentraciji ukupnih fluorida u zraku, te ocijeniti razliku u udjelima fluorida u česticama u dva mjerna razdoblja.

MATERIJALI I METODE

Tijekom dva mjerna razdoblja (svako po godinu dana), odnosno za vrijeme rada tvornice aluminijske (kada je proizvodnja aluminijske bila 75.000 tona godišnje) i nakon prestanka rada, na tri mjerne postaje određivane su koncentracije plinovitih fluorida i fluorida u česticama. U odabiru postaja za uzorkovanje fluorida uzeta je u obzir: udaljenost od tvornice aluminijske, smjer, prevladavajući smjer vjetera, gustoća naseljenosti, gustoća prometa itd. Mjerno mjesto A (Vidici) je dio grada blizu izvora emisije (1800 m u smjeru sjever-sjeverozapad) i gusto naseljeno područje. U turističkom naselju udaljenom od izvora emisije 2380 m u smjeru jugozapada bila je mjerna postaja B (Solaris), a postaja C (Vojska) je bila locirana u neposrednoj

blizini izvora emisije 720 m u smjeru zapad-sjeverozapad), na poluotoku Mandalina gdje se nalaze vojni objekti. Prevladavajući smjer vjetra je sjever-sjeveroistok. Uzorci plinovitih fluorida sakupljani su tijekom 24 sata u 0,1 M NaOH, a uzorci fluorida u česticama tjedno na membranskom filter papiru («Sartorius», veličine pora 3 μm , promjer 35 mm), koji prema podacima iz literature adsorbira najmanje plinovitih fluorida (WHO, 2002). Koncentracije fluorida određivane su potencimetrijski (Ion selektivna elektroda) (NIOSH, 1977) i to plinoviti fluoriidi direktnim mjerenjem uz dodatak pufera (TISAB III), a fluoriidi u česticama taljenjem s krutim NaOH prevedeni su u topljivi oblik i analizirani uz dodatak pufera na jednak način (Kalinić, 1992).

REZULTATI I DISKUSIJA

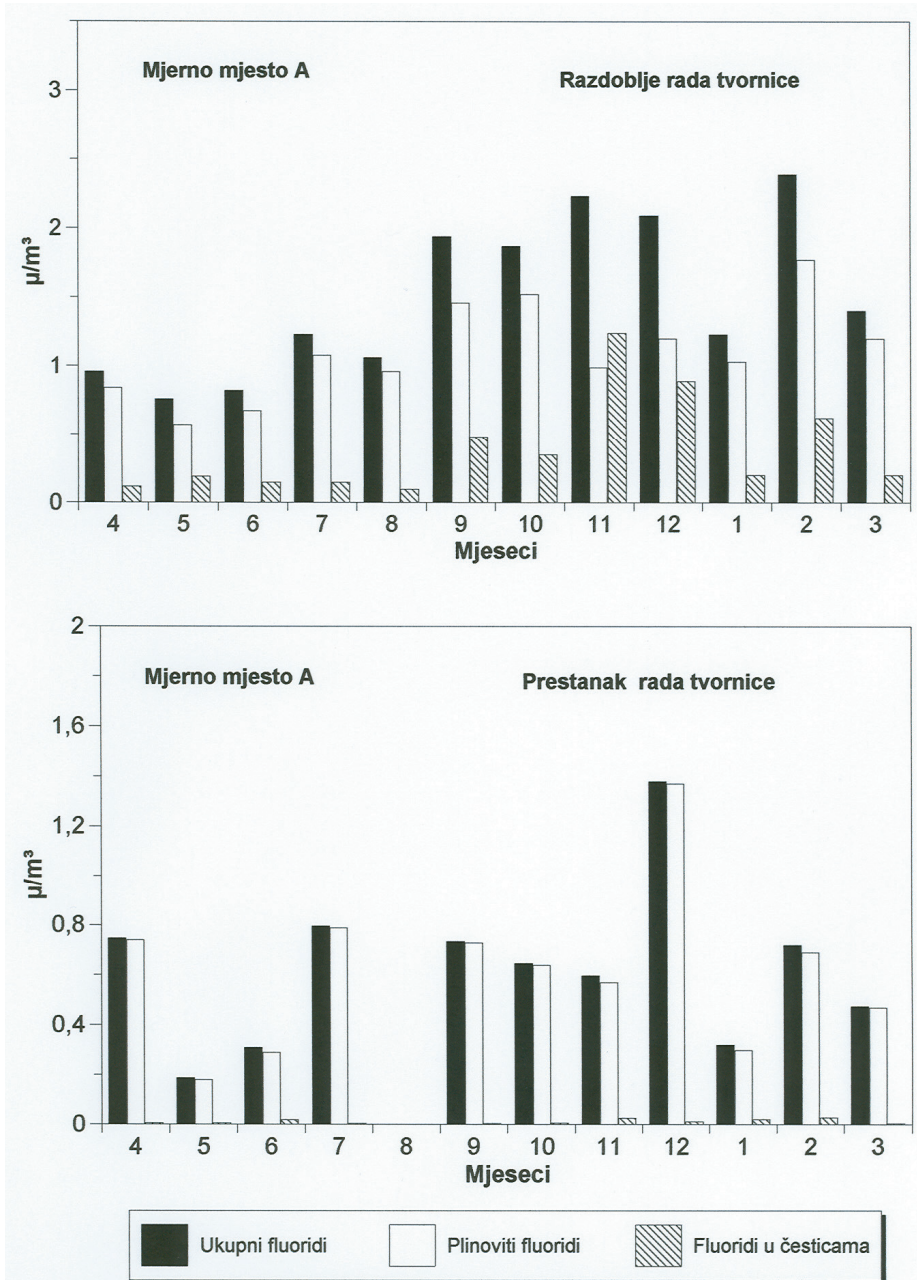
U tablici 1 prikazani su sumarni podaci koncentracija fluorida za promatrano razdoblje mjerenja. Srednje godišnje koncentracije plinovitih fluorida bile su od 0,34 do 2,55 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ u prvom razdoblju mjerenja, te od 0,37 do 0,50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ u drugom razdoblju. Srednje godišnje koncentracije fluorida u česticama bile su u prvom razdoblju od 0,32 do 1,20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, a u drugom razdoblju od 0,0129 do 0,0207 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. U prvom mjernom razdoblju srednje godišnje koncentracije ukupnih fluorida bile su od 0,66 do 3,75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, a u drugom razdoblju od 0,388 do 0,513 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Na svim mjernim postajama uočljiv je značajan trend smanjenja koncentracija plinovitih fluorida, fluorida u česticama i ukupnih fluorida.

Tablica 1. Sumarni podaci koncentracija fluorida ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) za promatrana razdoblja mjerenja

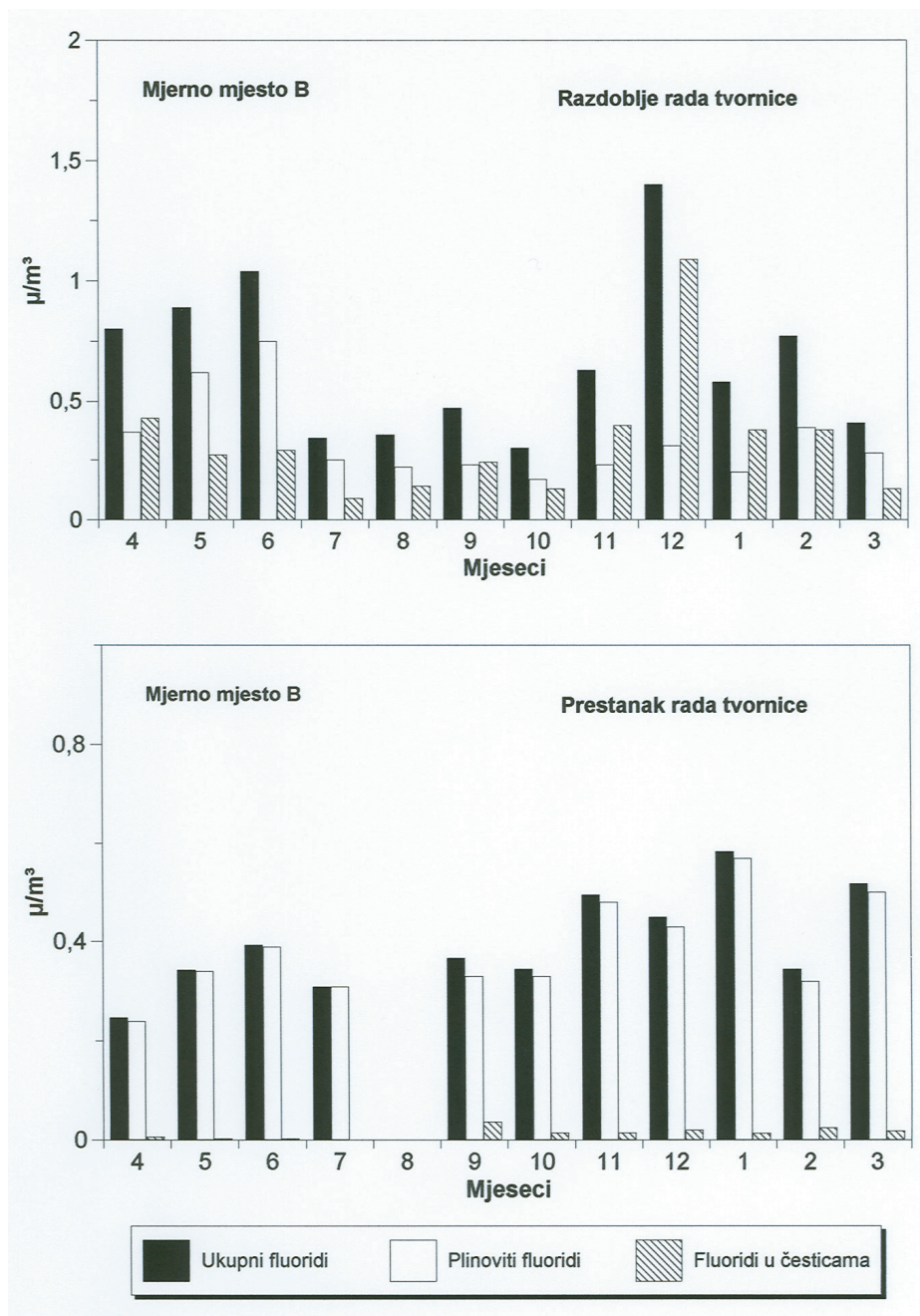
Mjerno mjesto	Razdoblje mjerenja	Plinoviti fluoriidi		Fluoriidi u česticama		Ukupni fluoriidi	
		C	C _M	C	C _M	C	C _M
A	Razdoblje rada tvornice	1,11	11,84	0,39	2,15	1,50	13,99
	Nakon prestanka rada	0,50	3,45	0,013	0,058	0,513	3,508
B	Razdoblje rada tvornice	0,34	1,70	0,32	2,02	0,66	3,72
	Nakon prestanka rada	0,37	1,35	0,018	0,160	0,388	1,51
C	Razdoblje rada tvornice	2,55	58,83	1,20	7,92	3,75	66,75
	Nakon prestanka rada	0,47	3,46	0,021	0,126	0,491	3,586

Slika 1 prikazuje srednje mjesečne koncentracije plinovitih fluorida, fluorida u česticama i ukupnih fluorida na mjernoj postaji A (Vidici), slika 2 na mjernoj

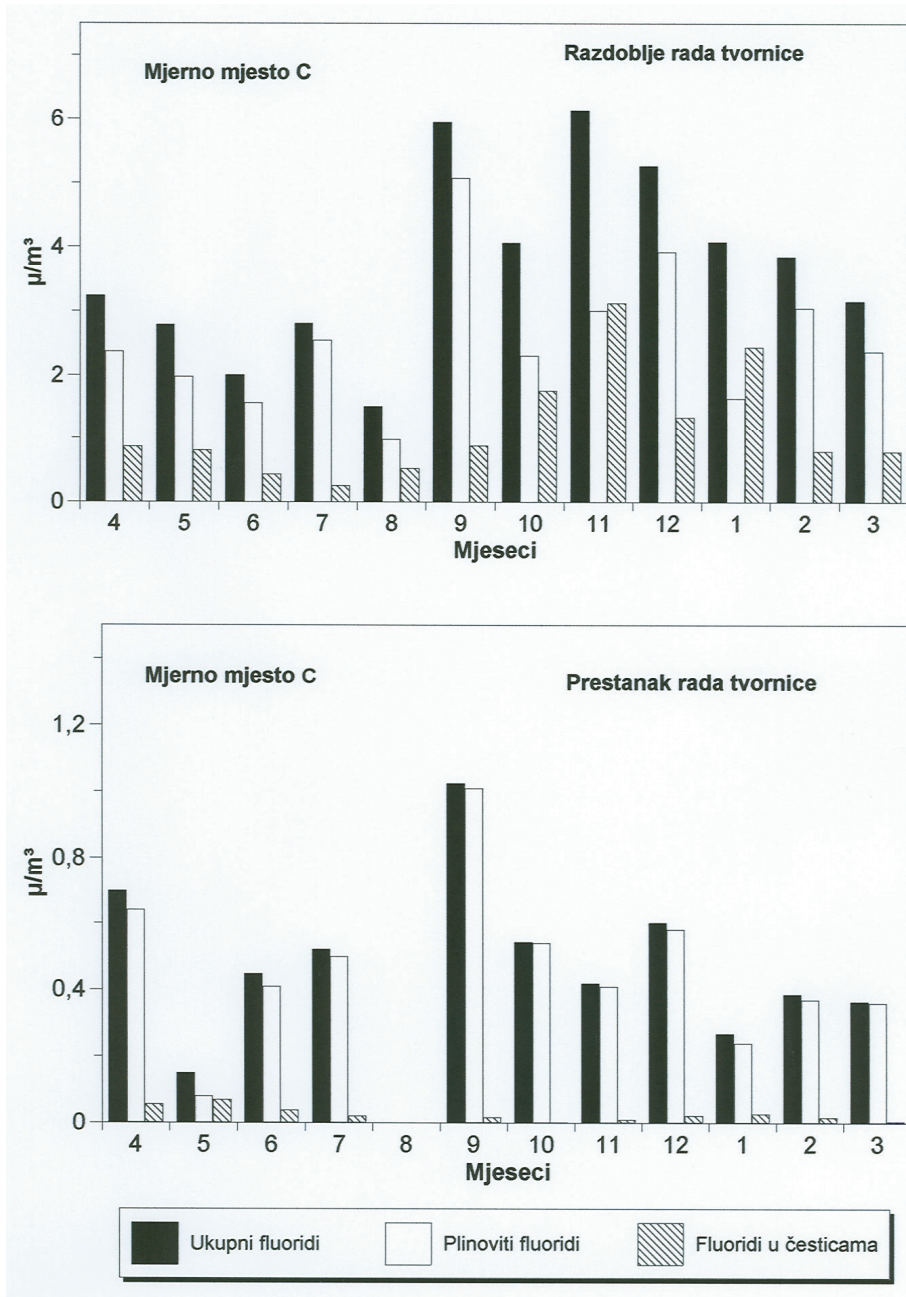
postaji B (Solaris) i slika 3 srednje mjesečne koncentracije plinovitih fluorida, fluorida u česticama i ukupnih fluorida na mjernoj postaji C (Vojska), za vrijeme rada tvornice aluminija i nakon prestanka rada.



Slika 1. Srednje mjesečne koncentracije fluorida na mjernoj postaji Vidici



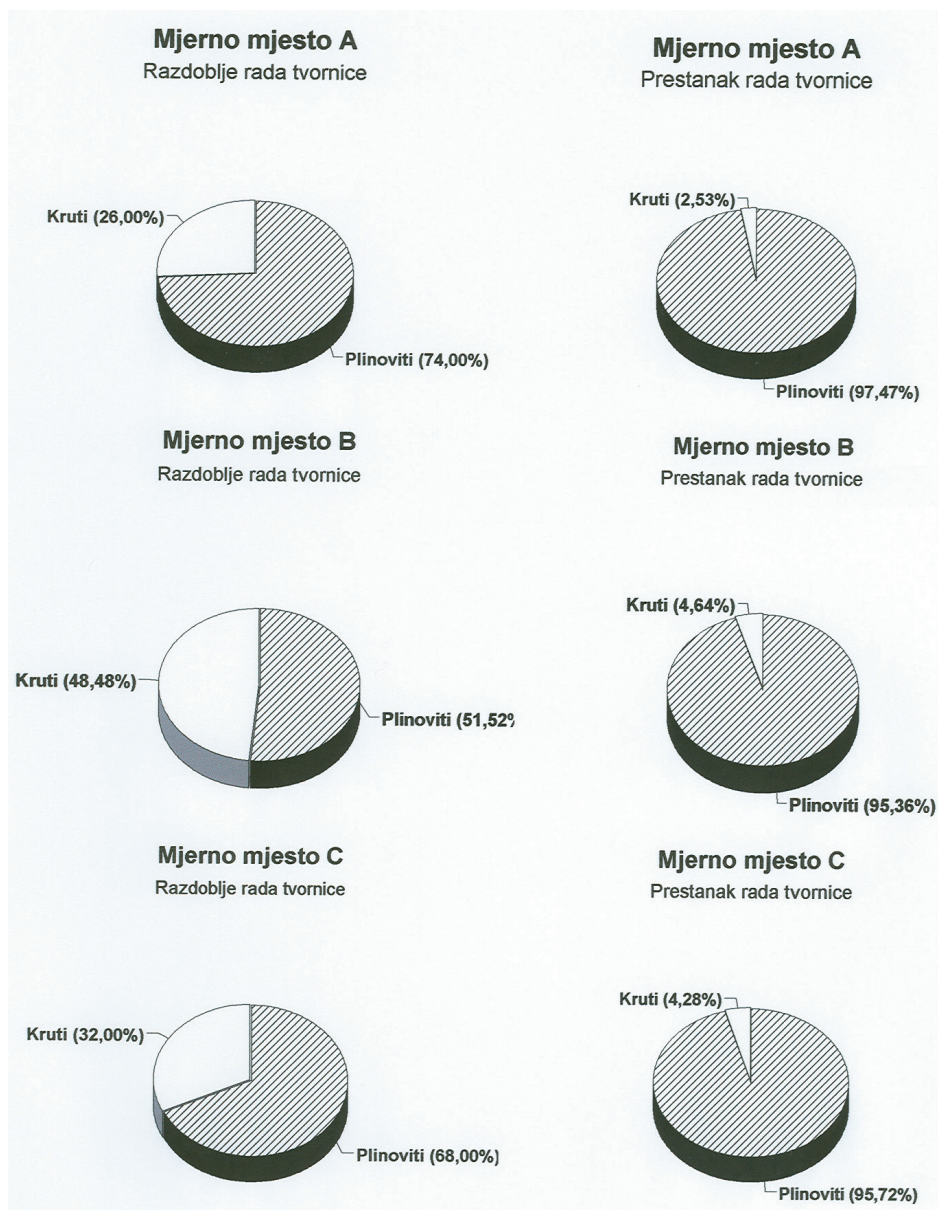
Slika 2. Srednje mjesečne koncentracije fluorida na mjernoj postaji Solaris



Slika 3. Srednje mjesečne koncentracije fluorida na mjernoj postaji Vojska

S obzirom na udaljenost, smjer i učestalost vjetra najveće koncentracije su izmjerene na mjernoj postaji C (slika 3), a najmanje na mjernoj postaji B (slika 2).

Slika 4 prikazuje udjele fluorida u česticama u koncentraciji ukupnih fluorida u zraku za vrijeme rada i nakon prestanka rada tvornice aluminija. Udio fluorida u česticama u koncentraciji ukupnih fluorida u zraku bio je u prvom mjernom razdoblju od 26,00 do 48,48%, a u drugom mjernom razdoblju od 2,53 do 4,64%.



Slika 4. Udio fluorida u česticama u koncentraciji ukupnih fluorida u zraku

Na sve tri mjerne postaje uočljiv je značajan pad udjela fluorida u česticama u ukupnim fluoridima i to za desetak puta. To vjerojatno ukazuje na činjenicu da je u prvom razdoblju mjerenja proizvodnja aluminijska bila glavni izvor onečišćenja zraka fluoridima u česticama.

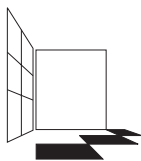
ZAKLJUČAK

Koncentracije plinovitih fluorida, fluorida u česticama i ukupnih fluorida su znatno niže na sve tri mjerne postaje u drugom razdoblju mjerenja. Mjerne postaje su tako odabrane da se može pratiti utjecaj emisije fluorida iz tvornice aluminijske na okoliš, na različitim udaljenostima i smjerovima od izvora emisije. Utjecaj smjera vjetrova na koncentraciju fluorida u zraku značajniji je nego udaljenost postaje od izvora emisije.

Na sve tri mjerne postaje uočljiv je pad udjela fluorida u česticama u ukupnim fluoridima u zraku. To vjerojatno ukazuje na činjenicu da je u prvom razdoblju mjerenja proizvodnja aluminijska bila glavni izvor onečišćenja zraka fluoridima u česticama.

LITERATURA

- Kalinić N. 1992. Comparative Sampling of Hydrogen Fluoride with Passive and Active Samplers. *La medicina del Lavoro*. Vol. 83(3), pp 274-277.
- Kalinić N, Vadić V, Hršak J, and Lambaša-Belak Ž. 1997. Fluoride Mass C in the Air of Different Distances from an Aluminium Factory, Proceedings of the 10th Regional IUAPPA Conference, Gumussuyu, Istanbul, Turkey, pp 253-257.
- NIOSH, Fluoride in the Air. Manual of Analytical Methods, U.S. Department of Health, Education and Welfare, Cincinnati, Ohio, 1977, pp 117-1, 117-7.
- WHO, Environment Health Criteria 227, Geneva, 2002.



ČETVRTI HRVATSKI
ZNAŠTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '05

Zadar, 12-16. rujna 2005.



Šišović, A.¹, Šega, K.¹, Fugaš, M.¹ i Vadić, V.¹

KONCENTRACIJE PAU MJERENE U VANJSKOJ I UNUTARNJOJ ATMOSFERI

Sažetak: U radu su prikazani rezultati mjerenja koncentracija policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAU) sakupljenih u vanjskoj i unutarnjoj atmosferi, tijekom radnih dana i vikenda u zimskom i ljetnom razdoblju mjerenja. Koncentracije PAU zimi, vani i unutra, višestruko su veće od onih ljeti. Srednja vrijednost masene koncentracije BaP zimi bila je oko 5 ng/m³, osim one izmjerene vani vikendom. Ljeti je srednja vrijednost masene koncentracije BaP bila oko 0,1 ng/m³. Koncentracije svih PAU zimi u vanjskoj atmosferi bile su veće od onih unutra, jer vani dominiraju emisije bez kućnih ložišta. Ljeti radnim danima koncentracije PAU vani veće su od onih unutra. Razlog tome vjerojatno je utjecaj povećana prometa radnim danima. Vikendom su koncentracije unutra nešto veće od onih vani zbog unutarnjih aktivnosti (kuhanje i pušenje), kao i veće stabilnosti PAU u unutarnjoj atmosferi.

Ključne riječi: godišnje doba, benzo-a-piren, fluoranten, lebdeće čestice, onečišćenje atmosfere

CONCENTRATIONS OF PAHS MEASURED IN INDOOR AND OUTDOOR AIR

Abstract: This paper presents results of PAH mass concentrations measured in indoor and outdoor air, during working days and weekends for winter and summer period. Concentrations of all measured PAHs indoors and outdoors in winter period were much higher than those measured in summer. Average mass concentrations of BaP in winter was about 5 ng/m³ (except that measured during weekend outdoors). Average mass concentrations of BaP in summer was about 0,1 ng/m³. Concentrations of all measured PAHs in winter outdoors were higher than those measured indoors as a consequence of fossil fuel consumption for space heating. For summer period PAH concentrations outdoors during working days were higher than those indoors, because of increased traffic density. During weekends concentrations of PAHs indoors were higher than those outdoors. Reason for that lies in indoors activities (cooking and smoking), and influence of high temperature and UV light on PAH stability.

UVOD

Koncentracija PAU u vanjskoj atmosferi ovisi o jačini emisije, vrsti goriva koje se koristi, geografskom položaju izvora emisije, kao i klimatskim uvjetima (Harkov i

¹ A. Šišović, K. Šega, M. Fugaš i V. Vadić, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska c. 2, Zagreb, HRVATSKA

Greenberg 1985). Koncentracije su višestruko veće zimi zbog spaljivanja goriva radi zagrijavanja prostora, kao i zbog gomilanja onečišćenja u prizemnom sloju zraka, zbog češćih termalnih inverzija zimi. Koncentracije su veće danju nego noću zbog intenzivnijih ljudskih aktivnosti danju (promet, razni industrijski procesi). Najveće koncentracije PAU nastaju pri proizvodnji ugljena, preradi katrana, proizvodni asfalta, te u preradi aluminija. Glavni izvori PAU u unutarnjoj atmosferi jesu zagrijavanje prostora (kamini sa lošom ventilacijom), priprema hrane i pušenje. Sexton (1986) i Tryner (1987) sa suradnicima mjerili su koncentracije PAU u kućama u kojima su se za zagrijavanje prostora koristila drva. Zaključili su da koncentracije PAU u kući ovise o vrsti peći, načinu izgaranja i odvoda dimnih plinova i ventilaciji. Waldman i suradnici (1991) zaključuju da su infiltracija PAU iz vanjske atmosfere, kuhanje i dim cigareta glavni izvori PAU u unutarnjoj atmosferi.

U radu su prikazani rezultati mjerenja koncentracija PAU uzorkovani tijekom radnih dana i vikenda u unutarnjoj i vanjskoj atmosferi u zimskom i ljetnom razdoblju.

MATERIJALI I METODE

Sakupljanje uzoraka

Uzorci su se posebno sakupljali tijekom radnih dana (od ponedjeljka do petka), a posebno tijekom vikenda (od petka popodne do ponedjeljka ujutro) u vanjskoj i unutarnjoj atmosferi domaćinstava pojedinih ispitanika nastanjenih u raznim dijelovima grada. Za sakupljanje uzoraka korišteni su sakupljači uzoraka firme Casella. Protok zraka bio je konstantan ($1,8 \text{ dm}^3/\text{min}$), bez obzira na količinu čestica. Respirabilne lebdeće čestice su sakupljane su na filtre od staklenih vlakana promjera 37 mm, a nerespirabilne čestice uklonjene su ciklonom koji se stavlja ispred filtra, tako da uzorak obuhvaća čestice od $3,5 \mu\text{m}$. Masena koncentracija lebdećih čestica određivana je gravimetrijski.

Analiza uzoraka

Nakon pripreme uzorka za analizu opisanih u radu (Šišović, Fugaš 1991) analiza PAU rađena je na visokoučinskom tekućinskom kromatografu (HPLC) sa fluorescentnim detektorom. Analizirani su ovi PAU: fluoranten (Flu), benzo-b-fluoranten (BbF), benzo-k-fluoranten (BkF), benzo-a-piren (BaP), benzo-b-križen (BbKr), benzo-ghi-perilen (BghiP) i antantren (Ant).

REZULTATI I DISKUSIJA

U tablici 1 prikazane su koncentracije lebdećih čestica ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) i PAU (ng/m^3) izmjerene u vanjskoj i unutarnjoj atmosferi tijekom radnih dana – zimi. Iako su koncentracije lebdećih čestica u vanjskoj i unutarnjoj atmosferi bile vrlo slične, koncentracije PAU su bile različite. Najveća razlika u koncentraciji dobivena je za Flu čija je koncentracija vani bila oko dva puta veća od one izmjerene unutra. Najmanja razlika u koncentraciji dobivena je za BghiP. Srednja vrijednost masene koncentracije BaP vani bila je $6,37 \text{ ng}/\text{m}^3$ dok je unutra iznosila $5,53 \text{ ng}/\text{m}^3$

Tablica 1. Koncentracije lebdećih čestica ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) i PAU (ng/m^3) izmjerene u vanjskoj i unutarnjoj atmosferi tijekom radnih dana – zimi

		LČ	Flu	BbF	BkF	BaP	BbKr	BghiP	Ant
Vani	N	15	15	15	15	15	15	15	15
	X	99,1	27,97	7,00	2,85	6,37	1,52	5,43	1,70
	X _{min.}	52,6	0,68	n.d.	1,05	1,55	0,28	1,51	0,31
	X _{max.}	149,8	55,18	14,83	5,64	12,11	8,06	10,65	3,10
Unutra	N	15	15	15	15	15	15	15	
	X	99,2	12,39	5,55	1,90	5,53	1,08	5,25	1,55
	X _{min.}	22,3	n.d.	1,17	0,56	1,16	0,22	1,02	0,17
	X _{max.}	177,8	79,7	22,26	6,45	19,54	4,91	23,21	3,84
vani/unutra		0,99	2,26	1,26	1,50	1,15	1,41	1,03	1,10

N – broj rezultata

X – srednja vrijednost

n.d. – ispod granice osjetljivosti metode

X_{min} - najniža izmjerena vrijednostX_{max} - najviša izmjerena vrijednost

U tablici 2 prikazane su koncentracije lebdećih čestica ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) i PAU (ng/m^3) izmjerene u vanjskoj i unutarnjoj atmosferi tijekom vikenda – zimi. Koncentracija lebdećih čestica vani nešto je veća od one unutra, a koncentracija PAU vani je značajno veća. Najvišu koncentraciju imao je Flu i iznosila je $48,2 \text{ ng}/\text{m}^3$. Ovako visoka koncentracija Flu zimi posljedica je pojačane emisije PAU iz kućnih ložišta, a to je u skladu s nalazima autora (Masclat i sur.1986) koji smatraju da su glavni izvori Flu kućna ložišta, posebno ako se kao gorivo koristi drvo i ugljen.

Tablica 2. Koncentracije lebdećih čestica ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) i PAU (ng/m^3) izmjerene u vanjskoj i unutarnjoj atmosferi tijekom vikenda – zimi

		LČ	Flu	BbF	BkF	BaP	BbKr	BghiP	Ant
Vani	N	14	15	15	15	15	15	15	15
	X	129,9	48,20	11,24	4,14	10,07	1,61	8,46	2,32
	X _{min.}	81,5	4,54	n.d.	1,38	1,94	0,39	1,94	0,13
	X _{max.}	230,6	213,22	41,45	10,97	29,58	4,99	28,74	7,39
Unutra	N	14	15	15	15	15	15	15	
	X	109,1	7,67	4,90	1,90	4,74	0,85	3,98	1,51
	X _{min.}	48,4	n.d.	1,21	0,51	0,64	0,08	0,44	0,11
	X _{max.}	257,8	25,74	14,82	6,75	19,09	2,57	10,78	4,69
vani/unutra		1,19	6,28	2,29	2,18	2,12	1,89	2,13	1,54

N – broj rezultata

X – srednja vrijednost

n.d. – ispod granice osjetljivosti metode

X_{min} - najniža izmjerena vrijednostX_{max} - najviša izmjerena vrijednost

U tablici 3 prikazane su koncentracije lebdećih čestica i PAU izmjerene tijekom radnih dana ljeti. Koncentracije svih PAU ljeti u vanjskoj i unutarnjoj atmosferi bile su vrlo niske, a za neke PAU i ispod granice osjetljivosti metode. Koncentracije PAU u vanjskoj atmosferi nešto su veće od onih u unutarnjoj atmosferi (osim BghiP i Ant), a razlog tome je vjerojatno utjecaj povećanog prometa tijekom radnih dana.

Tablica 3. Koncentracije lebdećih čestica ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) i PAU (ng/m^3) izmjerene u vanjskoj i unutarnjoj atmosferi tijekom radnih dana – ljeti

		LČ	Flu	BbF	BkF	BaP	BbKr	BghiP	Ant
Vani	N	16	16	16	16	16	16	16	16
	X	31,5	n.d.	0,39	0,13	0,12	0,01	0,27	0,01
	X _{min.}	8,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	X _{max.}	73,0	n.d.	0,98	0,32	0,45	0,05	0,62	0,05
Unutra	N	14	16	16	16	16	16	16	16
	X	35,4	n.d.	0,33	0,10	0,10	0,01	0,33	0,02
	X _{min.}	3,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	X _{max.}	74,3	n.d.	0,65	0,17	0,19	0,05	0,86	0,10
vani/unutra		0,89		1,18	1,30	1,20	1,00	0,82	0,50

N – broj rezultata

X – srednja vrijednost

n.d. – ispod granice osjetljivosti metode

X_{min.} - najniža izmjerena vrijednost

X_{max.} - najviša izmjerena vrijednost

U tablici 4 prikazane su koncentracije lebdećih čestica i PAU izmjerene tijekom vikenda ljeti. Ljeti vikendom, koncentracije svih PAU unutra veće su od onih vani. Razlog tome vjerojatno je posljedica povećane aktivnosti unutrašnjih izvora (kuhanje i pušenje), kao i nestabilnosti PAU pod utjecajem sunčeva svjetla i UV zračenja vani.

Tablica 4. Koncentracije lebdećih čestica ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) i PAU (ng/m^3) izmjerene u vanjskoj i unutarnjoj atmosferi tijekom vikenda – ljeti

		LČ	Flu	BbF	BkF	BaP	BbKr	BghiP	Ant
Vani	N	15	16	16	16	16	16	16	16
	X	31,8	n.d.	0,26	0,09	0,08	0,002	0,18	0,002
	X _{min.}	4,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	X _{max.}	83,6	n.d.	0,47	0,14	0,15	0,03	0,41	0,03
Unutra	N	15	16	16	16	16	16	16	16
	X	26,7	n.d.	0,31	0,10	0,10	0,01	0,29	n.d.
	X _{min.}	8,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	X _{max.}	74,3	n.d.	0,83	0,35	0,41	0,07	0,62	n.d.
Vani/unutra		1,11		0,84	0,90	0,80	0,20	0,62	

N – broj rezultata

X – srednja vrijednost

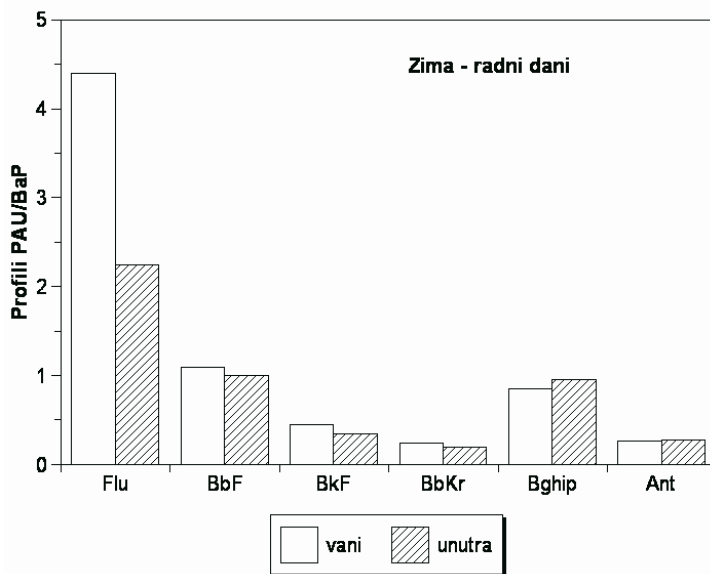
n.d. – ispod granice osjetljivosti metode

X_{min.} - najniža izmjerena vrijednost

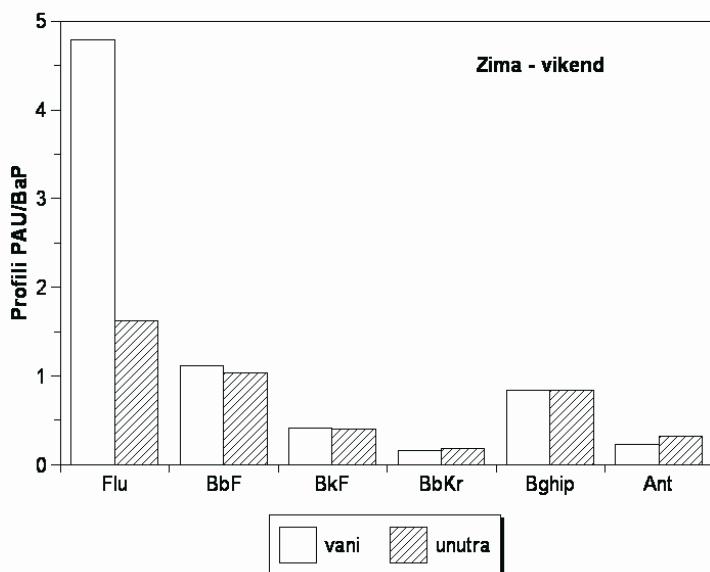
X_{max.} - najviša izmjerena vrijednost

Profili PAU/BaP

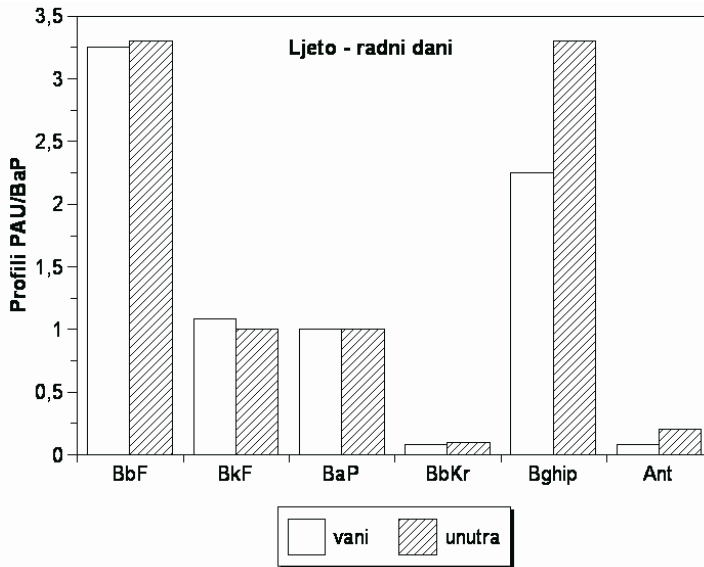
Slike 1-4 prikazuju profile, tj omjere PAU i BaP zimi i ljeti u vanjskoj i unutarnjoj atmosferi, tijekom radnih dana i vikenda. Na osnovu profila pokušava se utvrditi porijeklo ili stabilnost PAU u odnosu na BaP.



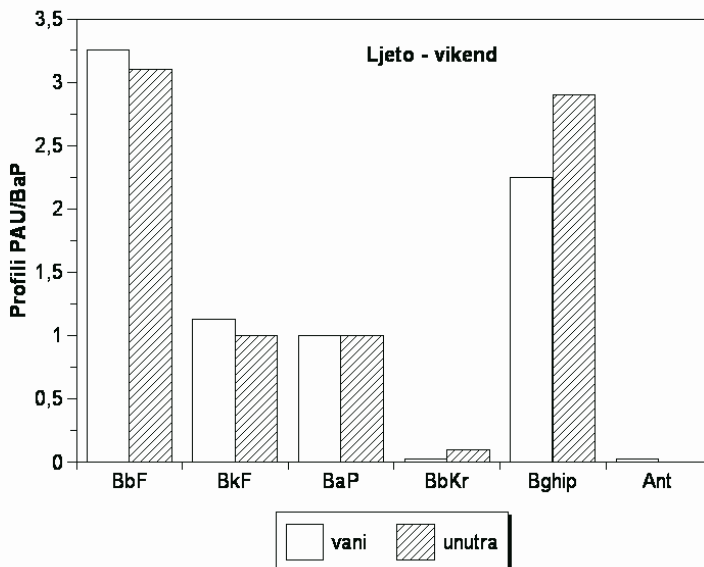
Slika 1. Profili PAU/BaP dobiveni tijekom radnih dana – zimi



Slika 2. Profili PAU/BaP dobiveni tijekom vikenda – zimi



Slika 3. Profili PAU/BaP dobiveni tijekom radnih dana –ljeti



Slika 4. Profili PAU/BaP dobiveni tijekom vikenda – ljeti

Iz slika 1 i 2 tj omjera PAU/BaP zimi vidljivo je da je dobiven najveći omjer Flu/BaP, što ukazuje na to da su glavni izvori PAU zimi kućna ložišta (Mascllet i sur 1986). Slike 3 i 4 pokazuju povećan omjer BbF/BaP i Bghip/BaP ljeti što može

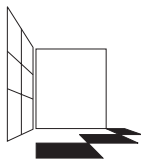
ukazivati na relativno malu stabilnost BaP ljeti u prisutnosti ozona i UV svjetla (Greenberg i sur. 1989).

ZAKLJUČCI

Koncentracije svih PAU izmjerene zimi u vanjskoj i unutarnjoj atmosferi bile su znatno veće od onih izmjerenih ljeti, kada su koncentracije nekih PAU bile ispod granice osjetljivosti metode. Srednja vrijednost masene koncentracije BaP zimi bila je oko 5 ng/m³, osim one izmjerene vani vikendom, kada je iznosila 10 ng/m³. Srednja vrijednost masene koncentracije BaP bila je ljeti oko 0,1 ng/m³. Omjeri zimskih prema ljetnim koncentracijama PAU variraju u ovisnosti o vrsti i stabilnosti PAU kao i njihovu izvoru. Koncentracije svih PAU zimi izmjerene radnim danima i vikendom vani, veće su od onih izmjerenih unutra, jer vani dominiraju kućna ložišta. Koncentracije ljeti vani radnim danima veće su od onih unutra, vjerojatno zbog utjecaja prometa, dok su koncentracije ljeti vikendom veće unutra zbog povećanih unutrašnjih aktivnosti (kuhanje, pušenje), kao i nestabilnosti PAU pod utjecajem sunčeva svjetla i UV zračenja vani.

LITERATURA

- Greenberg A. 1989. Phenomenological study of benzo(a)pyrene and cyclopenteno(cd)pyrene decay in ambient air using winter/summer comparison. *Atmospheric Environment* 23, 2797-2799.
- Harkov R and Greenberg A. 1985. Benzo(a)pyrene in New Jersey-Results from a Twenty-seven-Site Study. *JAPCA Vol. 35*, pp. 238-243.
- Masclet P, Mouvier G and Nikolau K. 1986. Relative decay index and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Atmos. Environ. Vol. 20*, pp. 439-446.
- Sexton K, Liu K-Sh, Treitman RD, Spengler JD and Turner WA. 1986. Characterization of indoor air quality in wood-burning residences, *Environment International Vol. 12*, pp. 265-278
- Šišović A, Fugaš M. 1991. Comparative evaluation of procedures for the determination of PAH in low-volume samples, *Environ. Monitoring and Assessment. Vol. 18*, pp. 235-241.
- Traynor GW, Apte MG, Carruthers AR, Dillworth JF, Grimsrud DT and Grundel LA. 1987. Indoor air pollution due to emissions from wood-burning stoves, *Environ. Sci. Technol. Vol. 21*, pp. 691-697
- Waldman JM, Lioy PJ, Harov R and Greenberg A. 1987. Field study of human exposure to Benzo-a-pyrene in community directly impacted by a foundry (Preliminary results), *Proceedings of the 4th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Berlin (West)*



ČETVRTI HRVATSKI
ZNAŠTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '05

Zadar, 12-16. rujna 2005.



Alebić-Juretić, A.¹, Matković, N.¹ i Crvelin, G.¹

UKUPNA TALOŽNA TVAR NA PODRUČJU PRIMORSKO-GORANSKE ŽUPANIJE U RAZDOBLJU OD 1975. DO 2004. GODINE

Sažetak: Prva ispitivanja količine ukupne taložne tvari na području Primorsko-goranske županije započela su 1975. godine na području Bakarskog zaljeva, 1982. godine proširila su se na Rijeku, 1986. godine na otoke Krk i Cres, a od 1995. godine i na područje Gorskog kotara. U radu su prikazani rezultati ispitivanja količina ukupne taložne tvari u razdoblju 1975-2004. godine na sedam postaja, i to u gradu Rijeci, dvije na području Bakarskog zaljeva (Bakar, Kraljevica), dvije na otocima (Jezero kraj Njivica i jezero Vrana na Cresu), te dvije u Gorskom kotaru (Delnice, Lividraga). Analizirano je kretanje prosječnih godišnjih vrijednosti ukupno istaloženih tvari, te u njima prisutnih količina sagorivog, pepela, sulfata, nitrata, amonijuma i olova. Na području grada Rijeke, otoka Krka i Cresa, te Gorskog kotara, količina ukupne taložne tvari je niska. Količine ukupne taložne tvari pojedinih su godina bile više od preporučene vrijednosti u Bakru, zbog emisija iz koksare (1979-1994.) i iz luke za rasuti teret, te u Kraljevici zbog povremene pojačane emisije čvrstih čestica iz brodogradilišta. Količine olova u taložnoj tvari su niske na svim postajama, osim povremenih skokova u Bakru kada su premašene preporučene vrijednosti.

Ključne riječi: ukupna taložna tvar, olovo, sulfati, taloženje sumpora, taloženje dušika

DUSTFALL MEASUREMENTS IN THE PRIMORSKO-GORANSKA COUNTY, 1975-2004

Abstract: Dustfall measurements in the Primorsko-goranska County started in 1975 within the Bakar Bay area. These measurements were extended to the Rijeka urban area in 1982, to the islands of Krk and Cres in 1986 and to the neighbouring mountainous area in 1995. The results of dustfall measurements from 7 sampling points in the period 1975-2004 are presented. These sampling points were: one urban (Rijeka), two from the Bakar Bay area, one from each nearby islands Krk and Cres and two inlands (Delnice,

¹ A. Alebić-Juretić, N. Matković i G. Crvelin, Nastavni zavod za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije, Rijeka, HRVATSKA

Lividraga). Trends in total dustfall were analysed, as well as trends in ash, combustible matter, sulphates, nitrates, ammonium and lead. Dustfall is low within the city area, the nearby islands and mountaineous region. Guideline and limit values were occasionally exceeded in the Bakar Bay area: in the city of Bakar from 1979 to 1997, due to the emissions from the coke plant and harbour, and in Kraljevica due to the emissions from the nearby shipyard. Lead content in dustfall was found to be bellow national standards, except twice in Bakar when guideline and limit values were exceeded.

UVOD

Određivanje taložne tvari sve se rjeđe može naći u programima praćenja onečišćenja zraka. Napredak tehnike, ali i sve veća briga o okolišu koja je rezultirala poboljšanjem kvalitete zraka u nekad onečišćenim urbanim područjima, potisnula je ovu jednostavnu metodu praćenja onečišćenja zraka. Taložnom tvari smatraju se čestice većih dimenzija (iznad $10\ \mu\text{m}$) koje dospijevaju u atmosferu fizičkim procesima, poput abrazije i usitnjavanja ili procesima izgaranja kao čađa ili pepeo. Taložne tvari su obično problem oko samog izvora krutih čestica, npr. kamenoloma i/ili brodogradilišta.

Prva ispitivanja količine ukupne taložne tvari na području Primorsko-goranske županije započela su 1975. godine na području Bakarskog zaljeva, odnosno prije puštanja u rad novih industrijskih pogona u Kostreni (koksara, termoelektrana, novi pogoni INE). Godine 1982. ova su se ispitivanja proširila na Rijeku (do 1992. godine na lokaciji Belveder, a potom na lokaciji Krešimirova 52a, odnosno na Zavodu), 1986. godine na otoke Krk i Cres, a od 1995. godine i na područje Gorskog kotara. U radu su prikazani rezultati ispitivanja količina ukupne taložne tvari u razdoblju od 1975. do 2004. godine na sedam postaja, i to u gradu Rijeci, dvije na području Bakarskog zaljeva (Bakar, Kraljevica), dvije na otocima (Jezero kraj Njivica i jezero Vrana na Cresu), te dvije u Gorskom kotaru (Delnice, Lividraga).

MATERIJALI I METODE

Uzorci taložne tvari sakupljaju se u aparatu koji je izrađen prema njemačkim standardima a sastoji se od nosača, košare, te polietilenske posude. Trajanje uzorkovanja iznosi 30 ± 2 dana. Ukupno netopiva, ukupno topiva tvar i pepeo određeni su gravimetrijski (Lodge, 1988). Sadržaj nitrata i amonijevih iona određeni su spektrofotometrijski, a sadržaj sulfata u topivom djelu određen je turbidimetrijski (APHA, 1985). Koncentracije olova određene su atomskom apsorpcijskom spektrometrijom (AAS) nakon otapanja pepela u 25%-tnoj kloridnoj kiselini.

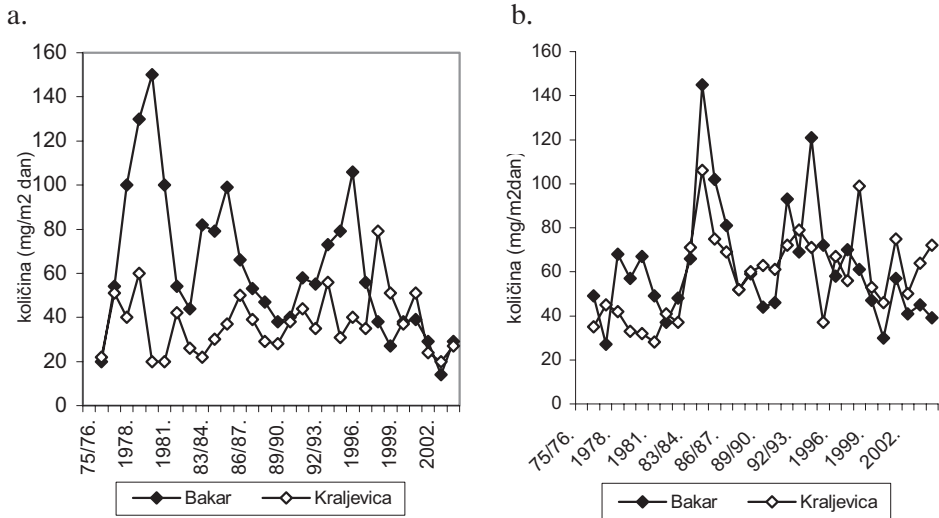
REZULTATI I DISKUSIJA

Kako su mjerenja ukupne taložne tvari započela u različito vrijeme, rezultati ovih određivanja prikazani su u tablici 1:

Tablica 1. Rezultati mjerenja ukupne taložne tvari na 7 postaja Primorsko-goranske županije (mg/m²dan)

UTT	Mjerna postaja						
	Godina	Bakar	Kraljevica	Rijeka	Njivice	Cres	Delnice
75/76.	270	256					
76/77.	333	251					
1977.	374	367					
1978.	570	480					
1979.	550	410					
1980.	720	210					
1981.	430	190					
1982.	233	236	220				
82/83.	253	241	138				
83/84.	337	301	170				
84/85.	338	206	234				
85/86.	313	191	186	53	140		
86/87.	309	211	181	107	157		
87/88.	186	168	135	86	109		
88/89.	218	175	125	112	99		
89/90.	150	163	112	86	117		
90/91.	193	178	121	101	124		
91/92.	256	199	122	107	140		
92/93.	245	192	109	149	124		
93/94.	303	236	186	124	133		
1995.	307	158	155	98	134	105	112
1996.	422	196	112	128	140	135	130
1997.	254	163	116	80	128	160	130
1998.	174	274	121	79	137	152	109
1999.	158	182	141	79	100	108	98
2000.	135	153	136	98	94	105	101
2001.	188	226	144	131	159	112	133
2002.	164	160	128	119	143	97	152
2003.	129	151	91	84	95	101	154
2004.	165	189	130	91	105	148	140
	I kategorija						
	II kategorija						
	III kategorija						

Iz tablice je vidljivo da je najveće onečišćenje taložnom tvari evidentirano krajem sedamdesetih i početkom osamdesetih, kad je u Bakru i u Kraljevici registrirana III kategorija zraka (NN,1995; 1996). Od 1997, tj oko 3 god po zatvaranju koksare, u Bakru te od sredine osamdesetih u Kraljevici je zrak neznatno onečišćen taložnom tvari, s tim da se u Kraljevici povremeno registrira II kategorija zbog radova u brodogradilištu. U Rijeci je II kategorija zraka s obzirom na UTT registrirana 1982 i 1984/85, u vrijeme najjačeg onečišćenja zraka u gradu.



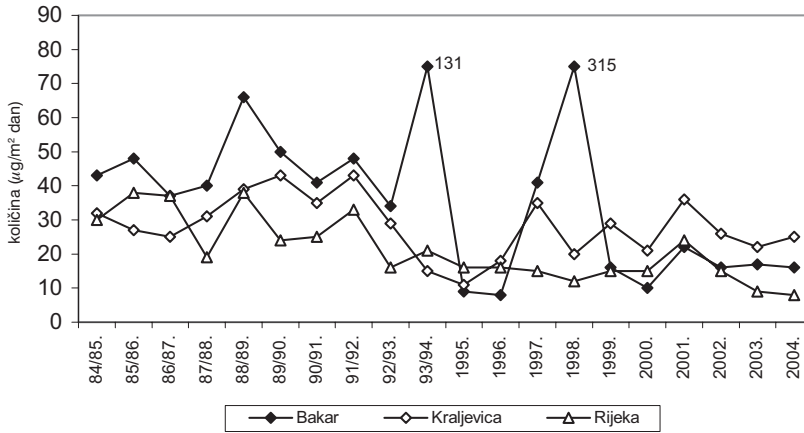
Slika 1. Prosječne godišnje količine a. sagorivog i b. pepela u taložnoj tvari ($\text{mg}/\text{m}^2\text{dan}$)

Po zatvaranju i demontaži koksare, količine sagorive tvari (kao indikatora organskih komponenti) u Bakru su pale i posljednjih godina su gotovo jednake onima u Kraljevici. Nasuprot tome, posljednjih se godina u Kraljevici dobivaju više količine pepela (anorganskih tvari) u odnosu na Bakar što je posljedica pojačane aktivnosti u brodogradilištu (Slika 1 a i b).

Olovo u taložnoj tvari počelo se određivati 1984.god., na području Rijeke i Bakarskog zaljeva, a od 1996 na području Krka, Cresa i Gorskog kotara. Osim u Bakru, gdje je 1993/94. evidentirana II, a 1998 čak III kategorija zraka, na ostalim su postajama istaložene količine olova bile ispod preporučene vrijednosti PV od $100 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{dan}$ (NN, 1995; 1996).

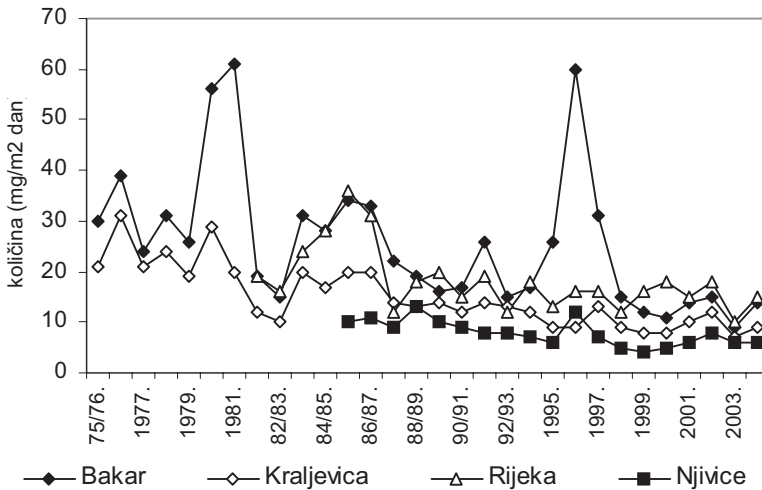
Na otocima i u Lividragi količine istaloženog olova ispod su $10 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{dan}$. Rezultati određivanja olova u taložnoj tvari prikazani su na Slici 2. Uočljiv je trend pada u Bakru i Rijeci, dok se u Kraljevici od sredine devedesetih uočava lagani porast, što se može pripisati radovima u brodogradilištu. Količine drugog toksičnog metala, kadmija vrlo su niske i nisu prikazane u ovom radu.

Količine istaloženog sulfata u taložnoj tvari također pokazuju trend pada (Slika 3). Najviša količina sulfata u sedimentu dobivena je u Bakru, kako za vrijeme



Slika 2. Količine olova u taložnoj tvari

rada koksare (1981-82) tako i po njenom zatvaranju, odnosno tijekom demontaže (1997 god). Količine istaloženog sulfata u Rijeci dijelom slijedi trend Bakra, osim u godinama kad su u Bakru registrirane maksimalne količine. Najniže količine sulfata dobivene su na otocima Krku i Cresu.



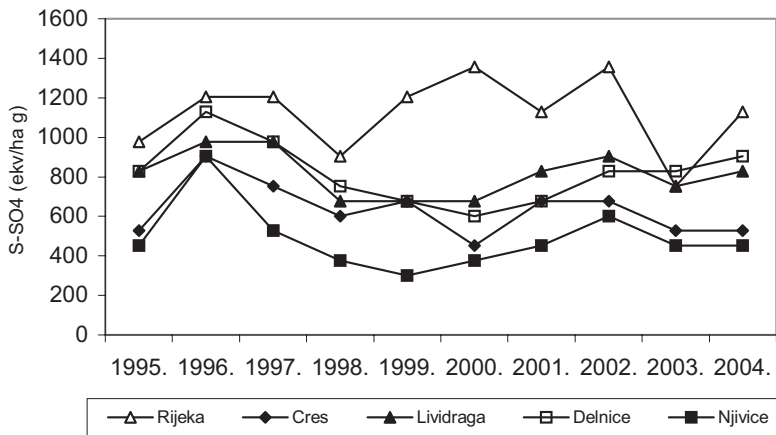
Slika 3. Količina istaloženog sulfata (mg/m² dan)

Prosječne godišnje količine istaloženog nitrata kreću se u rasponu od 1 do 11 mg/m² dan i ne pokazuju neki izrazit trend. Najveća prosječna godišnja količina istaloženog nitrata (11 mg/m² dan) dobivena je u Bakru, Kraljevici i Rijeci u različitim razdobljima mjerenja.

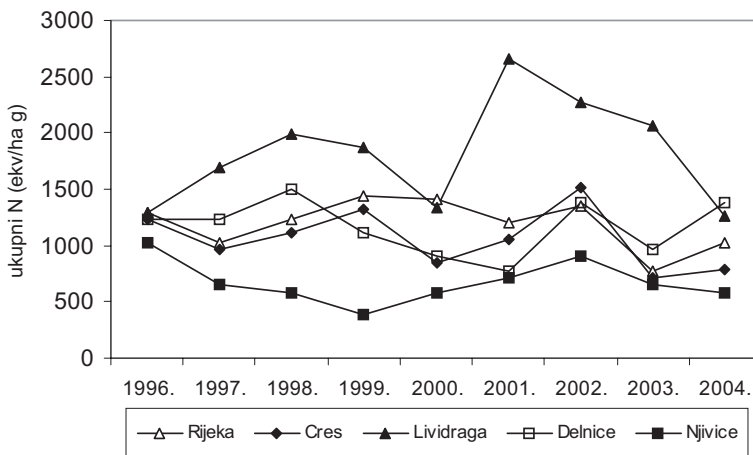
Sredinom 1995 mjerenje taložne tvari prošireno je na dvije postaje u Gorskom kotaru: u Delnicama, kao manjem naselju te u Lividragi, šumskom području 8 km

od Gerova. Desetgodišnje količine istaloženog sumpora kao sulfata te ukupnog dušika (amonijuma i nitrata) prikazano je na slici 4 i 5. Za usporedbu prikazani su rezultati iz Rijeke i otoka Krka i Cresa.

Najviša količina istaloženog S-SO₄ dobivena je u Rijeci, što je posljedica ispiranja atmosfere (Alebić-Juretić, 1994), dok je najmanja registrirana na otocima Krku i Cresu. Količine istaloženog S-SO₄ u Delnicama (602-1129 ekv/ha god) i Lividragi (678-979 ekv/ha god) približno su jednake i ispod kritičnog opterećenja za sumpor za najosjetljiviji pedološko vegetacijski tip šuma Gorskog kotara (1444 ekv/ha god). Isto vrijedi i za taloženje ukupnog dušika (NO₃+NH₄) u Delnicama (767-1497 ekv/hagod), ali ne i u Lividragi (1257-2657 ekv/hagod) gdje je u 5 od 10 ispitivanih godina količina istaloženog dušika bila viša od kritičnog opterećenja za dušik istog najosjetljivijeg šumskog područja (1745 ekv/ha god) (Jelavić i sur, 1998).



Slika 4. Istaložena količina sumpora kao sulfata u taložnoj tvari (ekv/ha god)



Slika 5. Istaložena količina ukupnog dušika (NO₃+NH₄) u taložnoj tvari (ekv/ha god)

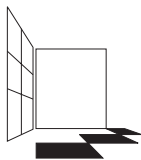
U taloženju dušika dominira amonijum, naročito u šumskim područjima gdje je biogenog porijekla. Treba napomenuti, da zbog visokog snijega zimi, kad su uzorci sedimenta nedostupni, rezultati iz Lividrage mogu biti podcijenjeni. Najmanja količina istaloženog dušika dobivena je u Njivicama.

ZAKLJUČAK

Na području grada Rijeke, otoka Krka i Cresa, te Gorskog kotara, količina ukupne taložne tvari je niska. Količine ukupne taložne tvari pojedinih su godina bile više od preporučene vrijednosti u Bakru, zbog emisija iz koksare (1979-1994.) i iz luke za rasuti teret, te u Kraljevici zbog povremene pojačane emisije čvrstih čestica iz brodogradilišta. Količine olova u taložnoj tvari su niske na svim postajama, osim dva skoka u Bakru kada su premašene preporučene, odnosno granične vrijednosti. Prema kritičnim opterećenjima za sumpor i ukupni dušik, na području Lividrage ukupni istaloženi dušik viši je od kritičnog opterećenja za najosjetljiviji pedološko-vegetacijski tip šuma u Gorskom kotaru te bi na tom području bilo potrebno nastaviti i/ili proširiti ispitivanja u tom smislu.

LITERATURA

- APHA, AWWA, WPCF. 1985. Standard Methods for the examination of water and wastewater, 16th Ed., Washington DC, USA, pp. 392-393, 467-468
- Alebić-Juretić A. 1994. Precipitation chemistry within Kvarner Bay Area (Croatia), 1984-1991. *Water, Air and Soil Pollut.* Vol. 78(3-4), pp. 343-357.
- Jelavić V., Martinović M., Vranković A. and Šatalić S. 1998. Vrijednosti kritičnih opterećenja šumskog ekosustava sumporom i dušikom, na području zapadne Hrvatske- prvi rezultati. *Zbornik radova. Znanstveni skup s međunarodnim sudjelovanjem Prilagodba poljoprivrede i šumarstva klimi i njenim promjenama.* HAZU, Zagreb, str.279-287.
- Lodge Jr, JP. (Ed).1988. *Methods of Air Sampling and Analysis*, 3rd Ed, ISC Lewis, Chelsea MI, pp. 440-445.
- Narodne Novine. 1995. *Zakon o zaštiti zraka.* Br. 48, str. 8159-8173.
- Narodne Novine. 1996. *Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima.* Br. 101, str. 4198-4200.



ČETVRTI HRVATSKI
ZNAJSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '05

Zadar, 12-16. rujna 2005.



Šojat, V.¹, Hrabak-Tumpa, G.¹, Borovečki, D.¹ i Gliha, Z.¹

LEBDEĆE ČESTICE I OBORINSKO TALOŽENJE

Sažetak: U Državnom hidrometeorološkom zavodu, u sklopu meteorološke mreže postaja, nalazi se i mreža postaja za sustavno praćenje kakvoće zraka a na temelju nacionalnog i međunarodnih programa (EMEP, GAW, MED-POL). Mjerne postaje su uglavnom smještene u ruralnom području ciljem praćenja utjecaja daljinskog prijenosa onečišćujućih tvari na područje Hrvatske.

Za procjenu količine mokrog taloženja štetnih tvari ispiranjem atmosfere oborinom, dnevni uzorci prikupljaju se metodom otvorenog uzorkovača tzv. bulk metodom, te se analiziraju na glavne fizikalno-kemijske komponente. Navedena metoda uzorkovanja podložna je i utjecaju suhog - gravitacijskog taloženja lebdećih čestica kao i meteoroloških čimbenika. Kako bi donekle dobili uvid utjecaja lebdećih čestica, usporedno su prikupljeni dnevni uzorci oborine i automatskim uzorkovačem (wet - only sampler), kojim se dobiva relevantni podatak o količini mokrog taloženja onečišćujućih tvari iz oborine.

U ovom radu prikazana je usporedba nekih glavnih pokazatelja kakvoće oborine za mjerna mjesta Zavižan (Velebit) i Slavonski Brod tijekom 2003. i 2004. godine. Podaci dobiveni automatskim uzorkovačem (AU), upućuju na veću kiselost oborine, što znači da kod uzoraka prikupljenih metodom otvorenog uzorkovača (OU), dolazi do djelomične a ponekad i do potpune neutralizacije kiselih komponenti pod utjecajem suhog taloženja i vladajućih meteoroloških čimbenika. Tu činjenicu potvrđuje i količina istaloženih iona (mg/m^3), koja je uglavnom veća kod uzoraka prikupljenih otvorenim uzorkovačem.

Za dobivanje što bolje procjene opterećenja nekog područja štetnim i opasnim tvarima iz atmosfere, treba uvesti i praćenje lebdećih čestica u ruralnim i urbanim područjima i to metodama koje propisuje međunarodna zajednica.

Podaci ovih istraživanja mogu se primijeniti u raznim granama industrije – šumarstvu, poljoprivredi, vodoprivredi, zdravstvenom turizmu i drugdje a ciljem smanjenja štetnog djelovanja na ekosustave i zdravlje pučanstva.

Gljučne riječi: lebdeće čestice, kisele oborine, uzorkovač, zaštita okoliša.

¹ V. Šojat, G. Hrabak-Tumpa, D. Borovečki i Z. Gliha, Državni hidrometeorološki zavod, Zagreb, HRVATSKA

PARTICULATE MATTER AND PRECIPITATION DEPOSITIONS

Abstract: *This work shows comparison of some of the main indicators of precipitation quality for Zavižan and Slavonski Brod stations, during the 2003 and 2004.*

Data occurred by automatic sampler indicates higher precipitation acidity witch means that open sampler data show partial or sometimes total neutralization, under the influence of dry depositions and dominant meteorological facts.

This fact is confirmed quantity of deposited ions (mg m^{-2}), it is usually higher in samples acquired by open sampler method.

Therefore analysis of simultaneous occurrence of circulation and precipitation acidity.

UVOD

Onečišćenje atmosfere problem je koji nastaje na lokalnoj razini, ali ga sama atmosfera vrlo brzo internacionalizira prenoseći ga na globalni nivo. Uzrok narušavanja prirodne kakvoće oborine (smatra se, da prirodna čista kiša uz atmosferski CO_2 ima pH vrijednost oko 5,60), je čovjekova djelatnost - industrija, kućanstva, i/ili brojni drugi izvori.

Razni ekosustavi, materijalna dobra, kao i ljudska populacija, kontinuirano su izloženi utjecaju atmosferskog onečišćenja putem suhog - gravitacijskog taloženja lebdećih čestica i mokrog - oborinskog taloženja štetnih tvari. Taj je utjecaj znakovit za ekosustave šuma (Tikvić i dr., 2002.). Lebdeće čestice su svi mikroskopski djelići materije raspona veličine od 0,002 do 100 μm koje, djelovanjem zračnih struja, mogu dulje ili kraće vrijeme lebjeti do konačnog taloženja na tlo, bilo suhim - gravitacijskim ili mokrim - oborinskim taloženjem. Onečišćenje određenog područja u svezi je s meteorološkim uvjetima te raspodjele i veličine emisije na lokalnoj, regionalnoj i globalnoj skali. Proces taloženja prostorno-vremenski ovisi o rasporedu i vrsti izvora onečišćenja, zemljopisnim karakteristikama područja, atmosferskim prilikama i slično. Sustavno praćenje i proučavanje kemije oborine tj. glavnih fizikalno - kemijskih pokazatelja kakvoće, znakovito je za utjecaj donosa onečišćujućih tvari iz udaljenih izvora emisije (Bajić, Vidić, 1997., Vidić, Šojat, 2003.)

Samo kontinuirana mjerenja u duljem vremenskom razdoblju te isti uvjeti okoliša i metode mjerenja, omogućuje praćenje trenda i svezu taloženja onečišćujućih tvari s meteorološkim uvjetima. Prva usporedna mjerenja fizikalno - kemijskih pokazatelja kakvoće oborine metodom otvorenog i automatskog uzorkovača, provedena su u Zadru 1998. godine i u Daruvaru 1999. godine. Dokazan je utjecaj suhog - gravitacijskog taloženja lebdećih čestica na metodu otvorenog uzorkovanja oborine (Šojat, Borovečki, Gliha, 2001.).

Cilj ovog rada bio je utvrditi da li postoji značajna razlika u koncentracijama kod analize glavnih iona u uzorcima oborine prikupljenih metodom otvorenog uzorkovača (bulk) i automatskom metodom (automatic wet - only sampler) na

visinskoj mjernoj postaji Zavižan (Velebit) i na mjernoj postaji Slavonski Brod u kontinentalnom dijelu Hrvatske.

MATERIJALI I METODE

Za procjenu utjecaja suhog - gravitacijskog taloženja lebdećih čestica na metodu otvorenog uzorkovanja (bulk), usporedo su prikupljeni dnevni uzorci oborine i automatskim uzorkovačem (automatic wet - only sampler, MTX, Italija S.p.A., model ARS1510), kojim se dobiva reprezentativan podatak za mokro taloženje onečišćujućih tvari (Međunarodna norma ISO5667-8, 1993). U tu svrhu dobivena su dva automatska uzorkovača od Svjetske meteorološke organizacije koja je koordinator EMEP, MED-POL i GAW- programa.

Istraživanja su provedena na visinskoj postaji Zavižan (Velebit, $H=1594$ m, $\phi = 44^{\circ}49'$, $\lambda = 14^{\circ}59'$) i Slavonski Brod ($H = 88$ m, $\phi = 45^{\circ}10'$, $\lambda = 18^{\circ}00'$). Uz količinu oborine ($1 \text{ mm} = 1 \text{ l/m}^2$), koja se određuje standardnim meteorološkim kišomjerom po Hellmanu za procjenu taloženja potrebno je odrediti količinu (mg/l) glavnih iona u oborini. Pri analizi fizikalno - kemijskog stanja atmosfere nije dovoljno odrediti samo kiselost kiše tj. pH vrijednost, jer u određenim meteorološkim situacijama uz određene emisije iz bližih ili udaljenih izvora, može doći do efekta djelomične ili potpune neutralizacije uzoraka oborine. Upravo se radi toga kakvoća oborine prati putem određivanja glavnih iona kao što su: sulfati, nitrati, kloridi, amonijak, te natrij, kalij, kalcij i magnezij koji mogu ukazati na porijeklo aerosola.

Određivanje kiselosti, tj. pH, provodi se pH-metrom firme Radiometer-Copenhagen, model PHM93, a električna vodljivost konduktometrom iste firme, model CDM210. Za određivanje aniona i kationa koristi se ionska kromatografija, IC-DIONEX500, prema međunarodnim propisima (Hanssen et al., 1996.).

REZULTATI I RASPRAVA

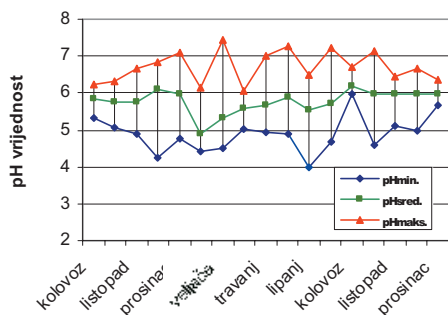
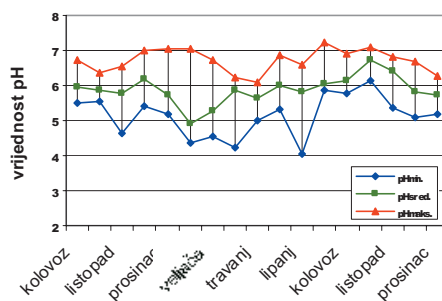
Promatrani su rezultati mjerenja tijekom 2003. i 2004. godine. Za područje Slavenskog Broda na raspolaganju su bili podaci za razdoblje: 1. kolovoz 2003.– 31. prosinac 2004. dok je za područje Zavižana bio znatno manji niz podataka obzirom da tijekom hladnog dijela godine nije moguće prikupljanje uzoraka oborine radi smrzavanja senzora automatskog uzorkovača.

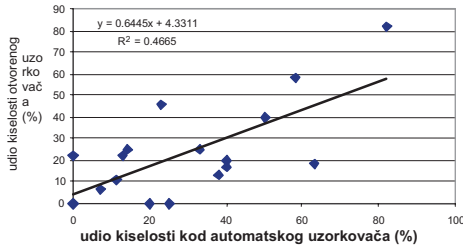
Na slikama 1. i 2. dan je prikaz vrijednosti pH, mjerenja kiselosti oborine, na području Slavenskog Broda dobivene na temelju dnevnih uzoraka prikupljenih metodom otvorenog i automatskog uzorkovača, dok je na slici 3. prikazana njihova međusobna sveza. Može se uočiti da automatski uzorkovač daje veći udio kiselih oborina od otvorenog. Razlog leži u tome, što kod otvorenog uzorkovanja u razdoblju bez oborine, uslijed suhog-gravitacijskog taloženja lebdećih čestica dolazi do djelomične ili potpune neutralizacije kiselih specija u oborini ovisno i o meteorološkoj situaciji.

U tablici 1. dane su vrijednosti udjela kiselih kiša koje su dobivene pomoću jedne i druge metode.

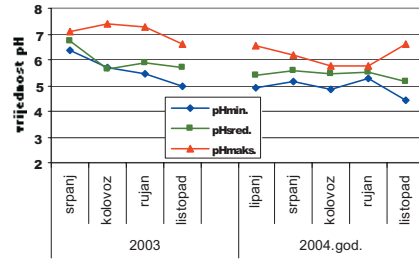
Tablica 1. Udio kiselih kiša prema otvorenom (ou) i automatskom uzorkovaču, Zavižan i Slavonski Brod, 2003. i 2004.

2003. godina				2004. godina		
Zavižan	kis. kiša (%)		kol. obor	kis. kiša (%)		kol. obor
mjesec	AU	OU	(mm)	AU	OU	(mm)
lipanj				55	36	104.0
srpanj	0	0	31.3	20	33	39.8
kolovoz	0	0	15.7	75	25	58.3
rujan	30	0	113.9	75	67	168.3
listopad	29	46	312.3	83	71	234.6
Slavonski Brod						
siječanj				82	82	80.6
veljača				58	58	56.6
ožujak				50	40	37.8
travanj				63	19	169.9
svibanj				7	7	73.8
lipanj				33	25	84.1
srpanj				20	0	46.3
kolovoz	40	17	60.6	0	0	33.5
rujan	40	20	35.6	25	0	49.0
listopad	23	46	166.9	11	11	97.8
studeni	38	13	56.0	14	25	86.3
prosinac	13	22	27.2	0	22	60.3

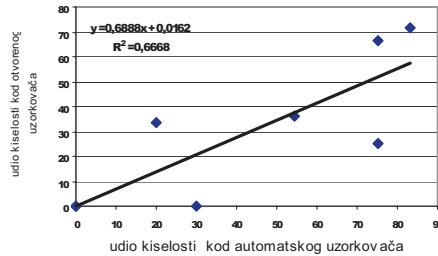
**Slika 1.** Automatski uzorkovač - hod minimalne, srednje i maksimalne pH vrijednosti, Slavonski Brod, kolovoz 2003. - prosinac 2004.**Slika 2.** Otvoreni uzorkovač - hod minimalne, srednje i maksimalne pH vrijednosti, Slavonski Brod, kolovoz 2003. - prosinac 2004.



Slika 3. Mjesečno učešće kod automatskog i otvorenog uzorkovača, Slavonski Brod, kolovoz 2003. - prosinac 2004.



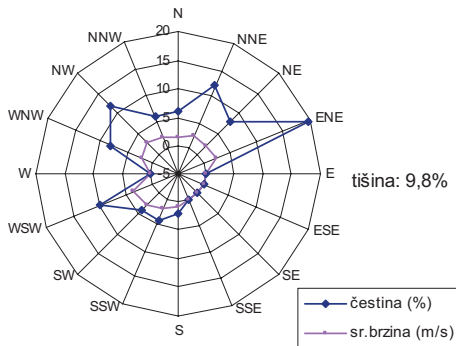
Slika 4. Automatski uzorkovač - Hod minimalne, srednje i maksimalne pH vrijednosti, Zavijača



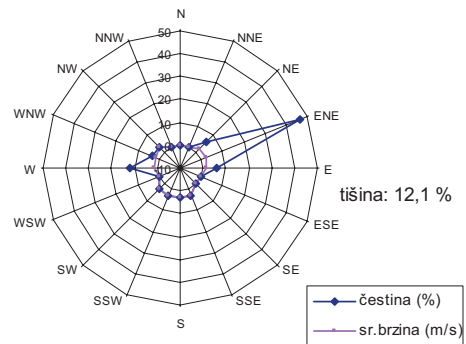
Slika 5. Odnos učešća kislosti kod automatskog i otvorenog uzorkovača, Zavijača

Slični rezultati dobiveni su i za znatno kraće razdoblje mjerenja na području Zavijača. Srednje, maksimalne i minimalne vrijednosti kislosti oborine prikazane su na slici 4.

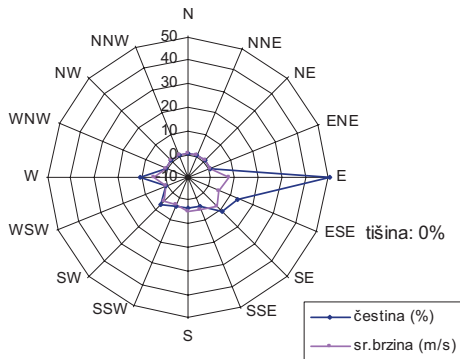
Međutim, u pojedinim mjesecima učešće kislosti kod automatskog uzorkovača nije bilo veće a razlog je možda i u promjeni strujnog režima pri padanju oborine. Uspoređena je oborinska ruža vjetra za mjesece u kojima je učešće kislosti, dobi-



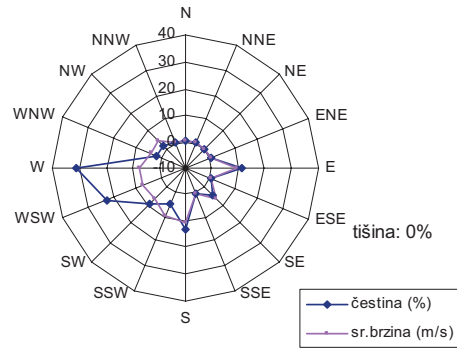
Slika 6. Oborinska ruža vjetra, Slavonski Brod, listopad 2003.



Slika 7. Oborinska ruža vjetra, Slavonski Brod, studeni 2003.



Slika 8. Oborinska ruža vjetra, Zavižan, rujna 2003.



Slika 9. Oborinska ruža vjetra, Zavižan, listopada 2003.

vena automatskim prema otvorenim uzorkovačem, veća odnosno manja. Analiza je napravljena kako za područje Slavenskog Broda tako i za Zavižan.

Tijekom listopada 2003. godine na području Slavenskog Broda u 23 % slučajeva oborina je bila kisela (palo je ukupno 166,9 mm) prema mjerenju s automatskim uzorkovačem a prema otvorenom u čak 46 % slučajeva. Tijekom studenog 2003. godine (kada je palo 56 mm) na istom je području bila obrnuta slika: u samo 13 % slučajeva oborina je bila kisela prema otvorenom a u 38 % prema automatskom uzorkovaču. Slika strujnog režima za vrijeme padanja kiše (prikazana kao oborinska ruža vjetra) u oba mjeseca bila je bitno različita: tijekom listopada smjer puhanja vjetra bio je gotovo jednako zastupljen u svim smjerovima osim iz SE-kvadranta. Međutim, tijekom studenog je za vrijeme padanja kiše prevladavajuće strujanje bilo je sa istok-sjeveroistoka.

Na području Zavižana također se dobiva potpuno suprotna oborinska ruža vjetra u slučaju povećanja udjela kiselih kiša mjerenih prema promatranim metodama: tijekom rujna 2003. godine prema otvorenom uzorkovaču niti jedna oborina (a palo je ukupno 114 mm oborine) nije bila kisela dok je, prema automatskom uzorkovaču bilo ukupno 30 % kiselih kiša. Nasuprot tome tijekom listopada (s 312,3 mm) 2003. godine bilo je ukupno 29 % kiselih oborine prema automatskom a 46 % prema otvorenom uzorkovaču. Smjer puhanja vjetra, za vrijeme padanja kiše bio je znatno različit u oba mjeseca: tijekom rujna prevladavajući smjer bio je sa istoka (u 50 % slučajeva puhao je istočni vjetar) dok je tijekom listopada u gotovo 30 % slučajeva bio kako istočni tako i zapadni smjer vjetra za vrijeme padanja kiše.

Analiza rezultata taloženja glavnih komponenta iz oborine, određena prema navedenim metodama, također ukazuje na određena odstupanja. Kao primjer, u tablici 2. navedeni su samo sumarni mjesečni rezultati taloženja klorida, sumpora određenog u obliku sulfata, te anorganskog dušika iz nitrata i amonijaka, u pojedinim mjesecima na istraživanim postajama Zavižan i Slavenski Brod.

Tablica 2. Mjesečno taloženje određenih glavnih komponenata iz oborine

komponente	Zavižan				Slavonski Brod			
	CL ⁻	SO ₄ -S	NO ₃ -N	NH ₄ -N	CL ⁻	SO ₄ -S	NO ₃ -N	NH ₄ -N
	(mg m ⁻²)	(mg m ⁻²)	(mg m ⁻²)	(mg m ⁻²)	(mg m ⁻²)	(mg m ⁻²)	(mg m ⁻²)	(mg m ⁻²)
medoda								
srpanj 2003. godine								
OU	60.9	36.13	30.05	28.2				
AU	7.27	8.52	6.13	6.09				
kolovoz 2003. godine								
OU	54.2	34.56	28.82	26.53	41.05	69.51	43.97	87.59
AU	10.8	18.32	12.2	20.4	48.2	66.72	33.57	81.97
lipanj 2004. godine								
OU	31.97	67.63	34.88	63.9	50.33	70.67	40.29	92.56
AU	18.48	52.14	26.14	50.22	30.16	68.66	37.66	77.69

Primjeri iz tablice 2. potvrđuju činjenicu da podaci za mokro taloženje dobiveni, metodom otvorenog uzorkovanja, sadrže u sebi i informaciju o dijelu suhog taloženja. Ono je ovisno, osim o izvoru onečišćenja, i o meteorološkim, zemljopisnim i ostalim karaktistikama okoliša. Utjecaj tog taloženja može se procijeniti usporedim praćenjem lebdećih čestica iz atmosfere.

ZAKLJUČAK

Sustavnim praćenjem kakvoće zraka (više od 20 godina) na nacionalnoj mreži postaja u Republici Hrvatskoj, već je dokazana stalna manja ili veća prisutnost štetnog kiselog taloženja tvari iz atmosfere putem oborine, koja se u tu svrhu prikuplja metodom otvorenog uzorkovača, tzv. bulk metodom. Tako dobiveni podatci o mokrom taloženju štetnih tvari sadrže i informaciju o dijelu suhog - gravitacijskog taloženja lebdećih čestica, koje prema brojnim autorima može iznositi i do 50%. Taloženje onečišćujućih tvari iz atmosfere na razne ekosustave te na materijalna dobra, uz količinu emisija znatno je ovisno o meteorološkoj situaciji. Za procjenu utjecaja gravitacijskog taloženja lebdećih čestica na podatke dobivene metodom otvorenog uzorkovanja, usporedno je provedeno i automatsko uzorkovanje, kojim se dobivaju relevantni podaci za mokro oborinsko taloženje. Ova usporedna istraživanja na visinskoj postaji Zavižan (Veletbit) i na postaji Slavonski Brod (nizinski - kontinentalni dio RH) dokazala su utjecaj suhog - gravitacijskog taloženja lebdećih čestica na podatke dobivene metodom otvorenog uzorkovanja dnevne oborine. Vidljivo je da u pojedinim slučajevima dolazi do djelomične ili potpune neutralizacije kiselih specija u oborini što je znatno ovisno

o meteorološkim čimbenicima. Tako je npr. pokazano da postoje znatna odstupanja u svezi određenja kiselosti oborine kod smjera strujanja pri padanju kiše (oborinske ruže vjetra). A ovo se događa upravo stoga što je otvoreni uzorkovač podložan utjecaju suhog - gravitacijskog taloženja čestica i u bezoborinskom razdoblju tijekom dana.

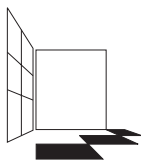
Ovisno o cilju i svrsi praćenja onečišćujućih tvari iz atmosfere za pravilnu procjenu opterećenja važno je poznavati količinu mokrog i suhog - gravitacijskog taloženja onečišćenja koje dopire do ekosustava šuma, voda i slično. Dosadašnje praćenje kakvoće zraka potrebno je proširiti i na određivanje lebdećih čestica (ukupne, PM10, PM2,5), kao i na ostale komponente predviđene nacionalnim i međunarodnim programima, uz što bolju suradnju stručnjaka raznih profila. Podaci sustavnog praćenja kakvoće zraka korisni su kod planiranja i gospodarskog razvoja nekog područja a ciljem što bolje zaštite okoliša i zdravlja pučanstva.

LITERATURA

- Bajić, A., Vidič, S., 1997.: Air Trajectories Analysis for Environmental Applications, *Annalen der Meteorologie*, 35, Deutscher Wetterdienst, 148-151.
- Hanssen Jan Erik, Jan Schaug, Arne Semb, 1996: EMEP manual for sampling and chemical analysis, NILU, EMEP/CCC-Report1/95, Kjeller, Norway, March 1996.
- Međunarodna norma ISO 5667-8, (1993): Kakvoća vode -Uzorkovanje, 8., Dio: Smjernice za uzorkovanje oborine, ISO 5667-8, 1993.(e).
- Šojat V., VIDIČ S., 2003.: Kvaliteta zraka i oborine; ZAVIŽAN - između snijega, vjetra i sunca, DHMZ i HMD, Zagreb 2003., 193-199.
- Šojat V., Borovečki D., Gliha Z., 2001.: Usporedba taloženja onečišćenja iz atmosfere metodom otvorenog i automatskog uzorkovača oborine na meteorološkoj postaji Zadar, Zbornik radova – Zaštita zraka 01, Šibenik, 26.-29. rujana 2001., 241-248.
- Tikvić I., Seletković Z., Šojat V., Žnidarić G., 2002.: Depositions from precipitation in the forest ecosystem of pedunculate oak and their possible impacts on the stability of the lowland forests in Croatia, *Ekologia (Bratislava)*, Vol. 22, Supplement 1/2003. pp 351-356.

ZAHVALA

Ovom prigodom želimo zahvaliti svim motriteljima koji obavljaju poslove na Mreži postaja za praćenje kakvoće zraka, kao i svi kemijskim tehničarima u laboratoriju DHMZ-a. Bez njihovog propisnog prikupljanja dnevnih uzoraka zraka, oborine i ostalih meteoroloških čimbenika, ne bi bila moguća ova i slična istraživanja na području kakvoće zraka, tj. procjena donosa onečišćenja (lokalnog, regionalnog i prekograničnog) na području Republike Hrvatske.



ČETVRTI HRVATSKI
ZNAJSTVENO-STRUČNI SKUP
ZASTITA ZRAKA '05

Zadar, 12-16. rujna 2005.



Orlović Leko, P.¹, Kozarac, Z.², Čosović, B.², Šojat, V.³, Borovečki, D.³

TALOŽENJE ORGANSKE TVARI IZ ATMOSFERE NA PODRUČJU GRADA ZAGREBA

Sažetak: Otopljeni organski ugljik (DOC) je ključna komponenta atmosferske vode. Usprkos toj činjenici još uvijek je nedovoljno istražena njegova atmosferska distribucija kao i njegov kemijski sastav. Dio organske tvari u atmosferskim uzorcima posjeduje površinski aktivna svojstva. U uzorcima oborina, kiše i snijega, sakupljenih metodom otvorenog uzorkovača, u sjevernom djelu grada Zagreba, tijekom 2003., 2004. i 2005. god., određene su koncentracije otopljenog organskog ugljika (DOC) u rasponu od 0,86 mg dm⁻³ do 9,27 mg dm⁻³ i površinski aktivnih tvari (PAT) od 0,08 ekv. T-X-100 mg dm⁻³ do 0,80 ekv. T-X-100 mg dm⁻³. Iako nisu jasno izražene sezonske promjenljivosti parametara DOC i PAT, veće su vrijednosti češće izmjerene u toplijoj sezoni. Između navedenih parametara postoji značajna ovisnost ($r = 0,73$; $p = 0,003$); koeficijent korelacije postaje statistički značajniji kada se podaci selektiraju prema hladnijoj sezoni. Istražen je učinak filtracije uzoraka: utvrđeno je da su PAT prisutne u partikularnoj frakciji, a procijenjeno je da njihov doprinos ukupnoj površinskoj aktivnosti nefiltriranih uzoraka iznosi 0 % do 74 %. PAT mogu stvarati monomolekularne filmove na međupovršini voda - zrak i tako mogu utjecati na međupovršinska svojstva atmosferskih kapljica. Dodatno, akumulacija olova u slojeve PAT, što je pronađeno u ovom radu, može biti važna činjenica za kemiju okoliša.

Ključne riječi: oborine, otopljeni organski ugljik, površinski aktivne tvari.

ATMOSPHERIC DEPOSITION OF ORGANIC MATTER IN THE CITY OF ZAGREB, CROATIA

Abstract: Dissolved organic carbon (DOC) is an ubiquitous, key component of atmospheric waters. In spite of that, DOC is poorly characterized with respect to the chemical compounds present and their atmospheric distribution. A portion of organic matter in atmospheric samples has surface-active properties. Concentration of DOC (ranged: 0,86 - 9,27 mg dm⁻³) and surface active substances (SAS) (ranged: 0,08 - 0,80 ekv. T-X-100 mg dm⁻³) were determined in bulk samples, collected in the city of Zagreb during 2003., 2004.

¹ P. Orlović Leko, Rudarsko-Geološko-Naftni fakultet u Zagrebu, Sveučilište u Zagrebu, HRVATSKA

² Z. Kozarac, B. Čosović, Institut "Ruđer Bošković", Zagreb, HRVATSKA

³ V. Šojat, D. Borovečki, Državni hidrometeorološki zavod, Zagreb, HRVATSKA

i 2005. Although it was not observed clear seasonal variation of DOC and PAT values, the highest concentrations of these parameters were often measured in warm seasons. There was significant correlation between DOC and PAT concentrations ($r = 0.73$; $p = 0,003$); the correlation coefficients became more significant when the data are selected according to the cold seasons. The effect of the bulk samples filtration was investigated: SAS were detected in particulate matter retained on the filter. The contribution of particulate organic matter to the total surfactant activity of the nonfiltered sample were estimated to be 0 - 74 %. SAS can form monomolecular films at the air-water interface and so may influence to the interfacial properties of atmospheric droplets. Accumulation of lead in layers of SAS, as it is found in this work, may be very important for environmental chemistry.

UVOD

Otopljeni organski ugljik (DOC) je glavna frakcija topljivog materijala u kiši (Willey i sur., 2000). Ograničeno znanje o sastavu i svojstvima organske tvari u oborinama proizlazi uglavnom iz činjenice da se specijacija organskih spojeva vrši na osnovi određivanja pojedinih komponenata (na taj način je istraženo približno 50 % DOC). U novijim radovima istražuju se metode koje omogućuju različite pristupe karakterizaciji topljive organske tvari u atmosferskim uzorcima zasnovane na analizi funkcionalnih grupa (Fuzzi i sur., 2002). Informacije dobivene na ovaj način su svakako grublje od individualnih analiza, ali omogućuju procjenu oko 90 % u vodi topljive organske mase. Nadalje, utvrđeno je da je dio otopljenog organskog materijala u oborinama površinski aktivan (Facchini i sur., 2000; Orlović-Leko i sur., 2004; Seidl, 2000). S obzirom da se ovaj tip organskih tvari akumulira na međupovršinama, njihova prisutnost može znatno promijeniti fizičko-kemijska svojstva atmosferskih kapljica, tj. može modificirati procese izmjene između plinske i tekuće frakcije kao što su evaporacija/kondenzacija i otapanje plina, ili utjecati na kemijske reakcije u samoj tekućoj frakciji kapljice (Facchini i sur., 2000). Mjerenja površinske napetosti atmosferskih uzoraka evidentirana su u literaturi još od 80-tih godina (Gill i sur., 1983; Seidel i Hanei, 1983) ali su podaci oskudni. Odnosi između međupovršinskih svojstava i kemijskog sastava atmosferskih uzoraka još uvijek nisu dovoljno objašnjeni. Facchini i sur. (2000) su u uzorcima maglene vode pronašli polikarboksilne kiseline, visokomolekularne strukture (analogne humusnim tvarima), kao vrlo učinkovite površinski aktivne spojeve. Organski spojevi koji sadrže dugi ugljikovodični lanac i polarnu grupu, tj. organske kiseline, alkoholi ili esteri mogu stvarati monomolekularni film na međupovršini zrak-voda. Posebno su masne kiseline prepoznate kao stvaraoci spomenutih filmova (Seidl, 2000). Nadalje, opaženo je da površinska aktivnost organskih spojeva ovisi o koncentraciji anorganskih komponenata i pH vrijednosti otopine. Naime, Yates III i von Wandruszka (1999) su pokazali da se površinska napetost vodene otopine humusne kiseline znatno razlikuje kod različitih pH vrijednosti i koncentracije metalnih (Mg) iona.

Naša ispitivanja površinske aktivnosti zasnivaju se na elektrokemijskim metodama koje uključuju studij adsorpcije organskih spojeva na živinoj elektrodi i omogućuju

grubu karakterizaciju organske tvari u mokrim oborinama kao i mjerenje ukupne površinske aktivnosti (Orlović-Leko i sur., 2004). Navedene metode također omogućuju istraživanje mehanizama interakcija između metalnih iona i površinski aktivnih tvari što je važno za kemiju okoliša s obzirom da je iz literature vidljivo da je unos teških metala u površinske vode i druge ekosustave putem oborina znatan (Deboudt, 2004;).

U ovom radu, u oborinama kiše i snijega, sakupljenim u sjevernom dijelu grada Zagreba istražena je površinska aktivnost uzoraka, određena koncentracija otopljenog organskog ugljika (DOC) i ukupna koncentracija površinski aktivnih tvari (PAT).

METODE

Uzorci oborina su prikupljeni u otvorenom uzorkovaču (smeđa staklena boca i stakleni lijevak). Jedan dio uzoraka je filtriran pomoću staklenog Millipore sustava za filtriranje i staklenog Whatman GF/F filtera veličine pora $0,7 \mu\text{m}$.

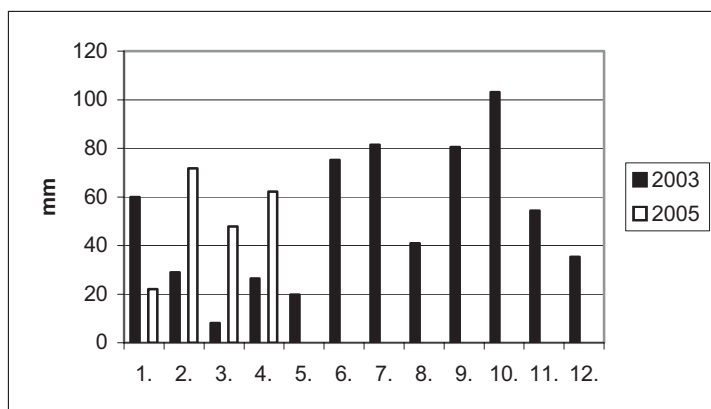
Određivanje otopljenog organskog ugljika vršeno je postupkom visoke temperature katalitičke oksidacije s instrumentom TOC-500 Analyzer tvrtke Shimadzu (Japan).

Površinska aktivnost određena je metodom detaljno opisanom u ranijem radu (Orlović-Leko i sur., 2004). Za navedena mjerenja korišten je instrument μ -Autolab povezan sa GPES 4.6 softwarom (ECO-Chemie, Nizozemska).

Kiselost uzoraka mjerena je pH metrom, model Metrohm 691.

REZULTATI I DISKUSIJA

Ukupna mjesečna količina oborine (mm) u promatranom razdoblju, u 2003. i 2005. godini, prikazana je na slici 1. Uočljiva je vremenska promjenjivost količine oborine što utječe i na procjenu taloženja onečišćenja.



Slika 1. Promjenjivost količine oborine u 2003. i 2005. god.

U uzorcima oborina koji su sakupljeni za vrijeme 17 kišnih događaja tijekom 2003., 2004. i 2005. god., na području Zagreba, na Institutu Ruđer Bošković (I. R.B.), određen je sadržaj topljivog organskog ugljika, i površinski aktivnih tvari. Rezultati su prikazani u tablici 1. uz podatke o kiselosti, uzorkovanju i količini oborine.

Izmjerene pH vrijednosti upućuju na znatnu prisutnost kiselih oborina, uglavnom srednje do slabo kiselih ($4 < \text{pH} \leq 5,6$). Udio kiselih oborina prema našim mjerenjima u promatranom razdoblju iznosio je 68,8 %. Prema podacima meteorološke postaje Grič, u istom razdoblju registrirano je na spomenutoj postaji 66,7 % kiselih oborina. Jak lokalni utjecaj mjesta uzorkovanja (suho taloženje koje uključuje metoda otvorenog uzorkovača može uzrokovati djelomičnu ili potpunu neutralizaciju kiselih sastojaka u uzorku oborine) vrlo je izražen u pojedinim mjerenjima. Tako je pH oborina od 3. i 10. travnja na postaji Grič bio slabo alkalni ($\text{pH} = 7,51$ i $\text{pH} = 7,38$) za razliku od mjerenja na lokaciji IRB (slabo kisele oborine, uzorak 2 i 3, tablica 1). Za pretpostaviti je da kiselosti oborina doprinose osim lokalnih i vrlo udaljeni izvori emisija; prostorna skala od nekoliko stotina kilometara predstavlja rubne uvjete za razmatranje prijenosa i taloženje onečišćenja na regionalnoj osnovi (Bajić, 1999).

Koncentracije otopljenog organskog ugljika u oborinama varirale su od $0,86 \text{ mg dm}^{-3}$ do $9,27 \text{ mg dm}^{-3}$ (srednja vrijednost: $3,36 \text{ mg dm}^{-3}$). Rezultati su usporedivi s vrijednostima dobivenim u našim ranijim istraživanjima na širem području Zagreba: DOC: $0,78 \text{ mg dm}^{-3}$ do $4,39 \text{ mg dm}^{-3}$, srednja vrijednost: $2,17 \text{ mg dm}^{-3}$. (Orlović-Leko i sur., 2004). Isto tako, slični su DOC koncentracijama koje referiraju pojedini autori, Willey (2000): $1,93 \text{ mg dm}^{-3}$ za kontinentalne kiše, i Sempere i sur. (1994) za urbane regije: $1,44 \text{ mg dm}^{-3}$ do $7,44 \text{ mg dm}^{-3}$ (vrijednosti DOC su izražene kao srednje volumne vrijednosti).

Sezonski trend DOC koncentracija nije uočen u promatranom periodu iako se može primijetiti da su visoke vrijednosti DOC koncentracija izmjerene uglavnom u toplijoj sezoni što bi odgovaralo i podacima iz literature da je DOC kontinentalnih kiša veći u ljetnom nego u zimskom periodu (Willey, 2000, Kieber i sur., 2002). Srednja vrijednosti DOC koncentracija za topliji promatrani period, od travnja do rujna, iznosi $4,12 \text{ mg dm}^{-3}$ a za hladnije razdoblje $2,50 \text{ mg dm}^{-3}$. Tome vjerojatno doprinosi pojačana fotokemijska aktivnost i pojačana emisija iz biogenih izvora u ljetnom periodu.

Nije pronađena značajna statistička ovisnost između DOC i količine oborine ($r = -0,41$). Koncentracija pojedinih organskih spojeva nije kontrolirana samo razrjeđivanjem već i drugim čimbenicima kao što su nadoknađivanje materijala iz plinske frakcije koji se sporo ispire ili *in situ* fotokemijska produkcija u vodenoj otopini (Sakugawai sur., 1993; Kieber i sur., 2002; Willey, 2000). Ipak, negativni predznak koeficijenta korelacije ukazuje na trend smanjenja DOC s povećanjem količine oborine.

Šest uzoraka oborina, uključujući i kišu i snijeg, pokazalo je smanjenje koncentracije DOC vrijednosti u prosijeku 40 % nakon stajanja uzoraka mjesec dana na sobnoj temperaturi ili tri mjeseca u hladnjaku na tamnom mjestu. Ovaj pokus sugerira da je približno 60 % DOC otporno na bakterijsku razgradnju pa prema tome može biti prenesen na velike udaljenosti prije nego što bude uklonjeno iz atmosfere putem oborinama (Willey, 2000)

Da bi se dobio uvid u dnevnu količinu taloženja DOC izmjerene koncentracije su pomnožene s količinom oborine, a dobivene vrijednosti su bile u rasponu od 0,23 mg m⁻² do 82,63 mg m⁻². Za god. 1998/99 taj podatak je iznosio: 0,88 mg m⁻² do 62,70 mg m⁻² (Orlović-Leko i sur., 2004). Procjena godišnjeg taloženja zahtijeva, svakako, duže motrenje.

Određena je i ukupna površinska aktivnost uzoraka oborina (tablica 1). Dobivene vrijednosti PAT nalaze se u rasponu od: 0,08 ekv. Triton-X-100 u mg dm⁻³ do 0,80 ekv. Triton-X-100 u mg dm⁻³ (srednja vrijednost: 0,21 ekv. Triton-X-100 u mg dm⁻³). Prikazane koncentracije PAT su nešto veće ali istog reda veličine kao i koncentracije izmjerene u našim ranijim istraživanjima oborina, na istom području PAT: 0,09 ekv. Triton-X-100 u mg dm⁻³ do 0,37 ekv. T-X-100 mg dm⁻³, srednja vrijednost 0,16 ekv. Triton-X-100 u mg dm⁻³ (Orlović-Leko i sur., 2004).

Koncentracija PAT ne ovisi o količini oborine. Naime negativni predznak koeficijenta korelacije ($r = -0,30$) koji nije statistički značajan, ukazuje na smanjenje koncentracije PAT povećanjem količine oborine. S druge strane uzastopno uzorkovanje oborine od 25. 02. 2005, prvo uzorkovanje od 8 do 13 sati i drugo uzorkovanje od 13 do 15 sati dalo je slijedeći rezultat: PAT 1. uzorka = 0,16 ekv. Triton-X-100 u mg dm⁻³; PAT 2. uzorka = 0,21 ekv. Triton-X-100 u mg dm⁻³). Ovaj efekt je uočen i u ranijem radu (Orlović-Leko i sur., 2004) pa bi se moglo zaključiti da su površinski aktivne tvari u oborini u ravnoteži s okolnim zrakom.

Koncentracije PAT u oborinama nešto su veće u toplijoj sezoni i njihova srednja vrijednost iznosi: 0,22 ekv. Triton-X-100 u mg dm⁻³. U hladnijem periodu godine srednja koncentracija PAT je 0,19 ekv. Triton-X-100 u mg dm⁻³.

Tablica 1. Parametri za uzorke oborina sakupljenih tijekom 2003., 2004. i 2005. godine na području Zagreba.

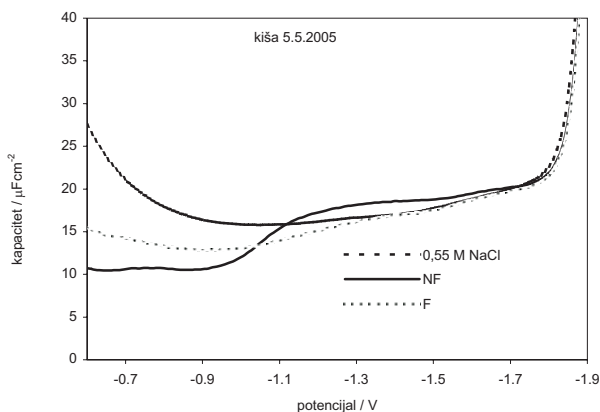
br. uzorka	vrijeme i dužina uzorkovanja	količina oborine (mm)	DOC (mg dm ⁻³)	PAT (mg dm ⁻³) ekv. T-X-100		PATpart. (%)	pH
				nefiltrirani uzorci	filtrirani uzorci		
1	4/5. 02. 03. 24 ^h snijeg	27,0	1,08	0,080			7,02
2	3/4. 04. 03. 22 ^h kiša	1,0	7,37	0,280			5,50
3	10/11. 04. 03. 21 ^h kiša	15,9	3,96	0,110			5,23
4	20/21. 05. 03. 18 ^h kiša	13,7	2,68	0,110			4,73
5	26/27. 06. 03. 24 ^h kiša	1,2	9,27	-			6,92
6	3/4. 07.03. 24h kiša	2,4	3,26	0,580			7,01

br. uzorka	vrijeme i dužina uzorkovanja	količina oborine (mm)	DOC (mg dm ⁻³)	PAT (mg dm ⁻³) ekv. T-X-100		PATpart. (%)	pH
				nefiltrirani uzorci	filtrirani uzorci		
7	31. 08. 03. 1h kiša	26,4	3,13	0,240			5,68
8	27. 01. 04. 5h snijeg	7,7	2,45	0,125			5,52
9	27/28. 01. 04. 21h snijeg	0,1	2,25	0,100			5,52
10	3/4. 02. 05. 24 ^h susnježica	4,6	7,84	0,800	0,360	55,0	5,02
11	17/18. 02. 05. 24h snijeg	1,5	-	0,150	-		5,74
12	21/22. 02. 05. 24h snijeg	12,9	1,19	0,090	0,076	15,6	4,44
13	23/24. 02.05. 16h snijeg	6,5	1,90	0,165	0,120	27,3	4,41
14	25. 02. 05, 5h snijeg	10,5	-	0,160	0,160	0	-
15	3/4. 03. 05. 16h snijeg	7,8	0,86	0,055	0,055	0	4,98
16	19/21. 04.05. 44h kiša	7,3	1,83	0,130	0,090	30,8	4,81
17	5/6. 05. 05. 24h kiša	-	1,44	0,115	0,030	74,0	4,66

Koeficijent korelacije za sve ispitivane uzorke, $r = 0.73$ ($p = 0,003$) pokazuje značajnu ovisnost parametra DOC i PAT. Međutim, uočeno je da je ovisnost navedenih parametara bila beznačajna ($r = 0,26$) u izrazito sušnom periodu, 2003. god, dok u slučaju 2005. god. u kojoj su oborine bile česte i obilne, pokazuje visoku statističku korelaciju ($r = 0,99$). S obzirom da je većina uzoraka iz 2003 god. uzorkovana u proljetnim i ljetnim mjesecima dok su uzorci iz 2005 uglavnom iz zimskog perioda, moguće je pretpostaviti da je variranje kemijskog sastava organske tvari tj. udjela adsorbabilnih tvari u otopljenom organskom ugljiku bilo jače izraženo u sezoni proljeće/ljeto nego u zimskim mjesecima.

U drugom dijelu našeg istraživanja uzorci oborina su filtrirani, u svrhu procjene raspodjele PAT između topljive i netopljive frakcije. Na slici 2. prikazane su krivulje kapacitet-potencijal snimljene u originalnom i filtriranom uzorku 17 (tablica 1). Udio površinski aktivnih tvari vezanih za partikularnu tvar za pojedine uzorke se kretao od 0 % do 74 % u odnosu na ukupnu količinu PAT

(tablica 1). Za pretpostaviti je da bi ova raspodjela PAT mogla ovisiti i o sezoni uzorkovanja



Slika 2. Krivulje kapacitet-potencijal za uzorak kiše od 5.5.05. snimljene u originalnom, nefiltriranom (NF) i filtriranom (F) uzorku na potencijalu -0,6 V i vremenu akumulacije $t = 300$ s.

Znatan učinak PAT iz oborina na katodnu reakciju olova, t.j. povećanje vala olova, uočen je kod četiri uzorka oborina prikazanih u tablici 1: uzorak 6 (3,5 puta), uzorak 10 i 11 (≈ 2 puta), uzorak 15 (2,5 puta). Povećanje katodnog vala olova se javlja uslijed akumulacije metala u adsorbiranom sloju što može biti posljedica prisustva humusnog materijala ili spojeva sličnih tom tipu organskog materijala s obzirom na funkcionalne grupe koje omogućuju protoniranje i/ili vezanje iona metala. Nakon zakiseljavanja uzoraka, ($\text{pH} = 2$) u svim navedenim slučajevima dolazi do protoniranja, vezanje metala nije više moguće i zapaženi efekt izostaje. Ova istraživanja mogu dati doprinos procjeni složenih interakcija u atmosferskim uzorcima između organskih spojeva i metalnih iona s druge strane.

ZAKLJUČAK

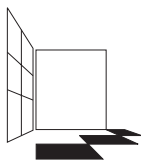
Na zagrebačkom području koncentracije otopljenog organskog ugljika u oborinama slične su DOC koncentracijama koje navode pojedini autori za urbane regije: od 0,86 - 9,27 mg dm^{-3} .

Površinski aktivne tvari čine značajan udio atmosferskog DOC ovog područja, a izmjerene su u količini od 0,08 - 0,80 ekv. T-X-100 mg dm^{-3} . Veće vrijednosti DOC i PAT su opažene u proljetnim i ljetnim mjesecima. Korelacija $r = 0,73$ ($p = 0,003$) između ovih parametara je značajna, a jače je izražena u zimskim mjesecima. Ovisnost o količini oborine nije opažena, što znači da ispiranje organskih spojeva iz atmosfere nije jednostavan proces. PAT su razdijeljene između topljive i netopljive frakcije, a njihov udio u pojedinim frakcijama je varijabilan. Uočeno je

da može doći do znatne akumulacije olova u slojeve PAT iz oborina što može biti vrlo važno u procesima prijenosa i taloženja olova putem kapljica kiše iz atmosfere u različite ekosustave. U daljem radu ispitati će se organska tvar u oborinama u hrvatskom priobalju i usporediti taloženje organskih onečišćenja iz atmosfere u hrvatskom priobalju i kontinentalnom dijelu Hrvatske

LITERATURA

- Bajić A. 1999. Airborne pollution transportation in the Dubrovnik Region. Proc. 2.nd. Croatia Conference on Waters. Croatian Waters –From the Adriatic to the Danube, pp 137-143. Dubrovnik, Croatia.
- Deboudt K. 2004. Cd, Cu, Pb and Zn concentrations in atmospheric wet deposition at a coastal station in Western Europe. *Water, Air, and Soil Pollutio.* Vol. 151, pp 295-310.
- Facchini, MC, Decesari, S, Mircea, M, Fuzzi, S, and Loglio, G. 2000. Surface tension of atmospheric wet aerosol and cloud/fog droplets in relation to their organic carbon content and chemical composition. *Atmospheric Environment.* Vol. 34, pp. 4853 - 4857.
- Fuzzi, S, Facchini, MC, Decesari, S, Matta, E, Mircea, M. 2002: Soluble organic compounds in fog and clouds droplets. *Atmosph. Research*, Vol. 64, pp 89-98.
- Gill, PS, Graedel, TE, and Weschler, CJ. 1983. Organic films and atmospheric aerosol particles, fog droplets, cloud droplets, rain droplets and snow flakes. *Reviews of Geophysics and Space Physics.* Vol 21, pp 903-920.
- 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. Čosović, B. 2004. Surface active substances (SAS) and dissolved organic matter (DOC) in atmospheric precipitation of urban area of Croatia (Zagreb). *Water, Air and Soil Pollutio.* Vol. 158 (1), pp 295-310.
- Sakugawa, H., Kaplan, R., Shepard, LI. 1993. measurements of H₂O₂, aldehydes and organic acids in Los angeles rainwater: their sources and deposition rates. *Atmosph. Environ.* Vol. 27B, pp 203-219.
- Seidel, W, and Hanei, G. 1983. Surface - active substances on rain water and atmospheric particles. *Pure and Applied Geophysics.* Vol 121, pp 1077-1093.
- Seidel, W. 2000. Model for a surface film of fatty acids on rain water and aerosol particles. *Atmospheric Environment.* Vol. 34, pp 4917-4932.
- 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.
- Yates III, L.M, von Wandruszka R. 1999. Effect of the pH and metals on the surface tension of aqueous humic materials. *Soil Science Society of America Journal* Vol.63, pp 1645-1649.



ČETVRTI HRVATSKI
ZNAJSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '05

Zadar, 12-16. rujna 2005.



Alebić-Juretić, A.¹

EPIZODA “ŽUTE KIŠE” 12. TRAVNJA 2002. NA PODRUČJU PRIMORSKO-GORANSKE ŽUPANIJE

Sažetak: Dana 12.04.2002. na području sjevernog Jadrana i Gorskog kotara evidentirana je pojava tzv. “žute kiše”. Zbog jakog taloženja krutih čestica koje su znatno utjecale na rezultat, uzorci ukupne taložne tvari izuzeti su iz godišnje obrade. U radu je dana analiza tih “odbačenih” rezultata te je na osnovu dobivenih podataka preračunato taloženje pijeska na području Primorsko-goranske županije, kao i istaloženih metala, sulfata, nitrata i amonijuma. Proračunom je dobiveno da je na području županije istaloženo 10 987 t pijeska, od čega 432 t željeza, 7,9 t cinka te oko 1.7 t bakra i olova. Ovim kišama visokog pH i alkaliteta istaloženo je i 2,1 t kalcija, 1,2 t sulfata te 206 kg nitrata, 156 kg amonijuma i 478 kg klorida. Istaknuta je važnost unosa tolike količine metala i minerala u kopnene i vodene ekosisteme Sredozemlja.

Ključne riječi: “žute kiše”, saharski pijesak, daljinski transport, metali, minerali

“YELLOW RAIN” EPISODE ON APRIL 12TH 2002 IN THE PRIMORSKO-GORANSKA COUNTY AREA

Abstract: On April 12th, 2002, the Northern Adriatic and neighbouring mountain area were affected by the “yellow rain” episode that brought Saharan sand in these areas. Due to high deposition of sand that affected the overall results, the dustfall samples from April were excluded from statistical analysis in annual report. Based on these discarded results, the total amount of Saharan sand, as well as metals and minerals deposited on the County area were calculated. The total amount of Saharan sand deposited was estimated to 10 987 t, containing 432 t of iron, 7.9 t of zinc and approx. 1.7 t of copper and lead. Furthermore, calcium deposition was calculated to 2.1 t, that of sulphate to 1.2 t, while the amounts of ammonium, nitrate and chloride depositions were calculated to 206 kg, 156 kg and 478 kg respectively. Such a high input of metals and minerals into aquatic and terrestrial ecosystems in the Mediterranean region should be considered in dealing with global changes.

¹ A Alebić-Juretić, Nastavni Zavod za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije, Rijeka, HRVATSKA

UVOD

Sušna područja u svijetu važan su izvor mineralne prašine u atmosferi. Ova se prašina može transportirati na tisuće kilometara udaljenosti te na taj način ući u biogeokemijske cikluse u oceanima i na kopnu. Mokra taloženje, odnosno pojava tzv. "prljavih kiša" (žutih ili crvenih) najčešći je oblik depozicije afričkog pijeska u južnoj Europi (Avila i Penuelas, 1999). U literaturi se opisi pojava povremenih epizoda taloženja saharskog pijeska mogu naći u XIX i početkom XX stoljeća. Jednu je takvu epizodu opisao i prvi direktor riječke rafinerije Milutin Barač. Kao zanimljivost toga rada može se istaći da je za analizu sakupljeno oko četvrt kilograma istaloženog pijeska s ravnih površina pogona rafinerije (Barač, 1902).

Godina 2002. bila je iznimna po tome što je učestalost prljavih kiša bila 3 puta viša (oko 15%) u odnosu na prethodnu godinu. To je rezultiralo povećanim mokrim taloženjem sumpora i dušika na čitavom području Kvarnerskog zaljeva (Alebić i Mićović, u tisku). Jedna od posljednjih epizoda taloženja saharskog pijeska na području Kvarnerskog zaljeva evidentirana je 12.04.2002. godine. Prema Biltenu Državnog hidrometeorološkog zavoda (Bilten, 2002) prolazak prostrane ciklone iz jugozapanog Sredozemlja donio je na područje sjevernog Jadrana i u gorske predjele saharsku prašinu. Uz obilnu kišu i grmljavinu, u ovim je krajevima evidentirana pojava "žute kiše".

U godišnjoj analizi sedimenta, uzorci iz travnja su izuzeti, jer je velika količina istaloženog pijeska bitno utjecala na konačni rezultat. Upravo ti iz analize izuzeti uzorci iskorišteni su za procjenu količine kako istaloženog pijeska, tako i pojedinih komponenti u njemu.

METODA RADA

Iz rezultata analize sedimenta, prema neuobičajeno visokom pH te visokim količinama pepela, željeza, sulfata i kalcija, utvrđeno je da je pojava "prljavih kiša" zahvatila gotovo čitavu površinu Primorsko-goranske županije: od Gorskog kotara, priobalja te otoka Krka i Cresa, osim otoka Lošinja. Stoga su u proračun ušli uzorci sedimenta iz Rijeke, općine Kostrena (3 uzorka), grada Bakra (2 uzorka), grada Kraljevice, općine Omišalj (2 uzorka) i grada Krka, grada Cresa, te gradova Čabra i Delnica. Iz proračuna su izuzeta samo dva uzorka sedimenta općine Kostrena, gdje je povišena količina istaloženog olova ukazivala na mogući značajan utjecaj brodogradilišta "V. Lenac". Ukoliko se na području općine taložna tvar uzorkovala na više mjesta, u proračun su uzete prosječne vrijednosti promatranih parametara.

Za proračun je uzeto da je svo taloženje posljedica epizode "žute kiše", što nije točno, no prema iskustvima, pogreška s tog osnova može na pojedinim lokacijama biti do najviše 15-20 %. Isto tako, pretpostavilo se da je taloženje na području čitave općine/grada podjednako.

Površine općina (u km²) i gradova uzete su iz Statističkog ljetopisa Primorsko-goranske županije (2003).

REZULTATI I DISKUSIJA

Do prije desetak godina pojava tzv. "žutih kiša" redovito je evidentirana u proljeće, najčešće u travnju. U međuvremenu se povećala učestalost te se pojava takvih prljavih kiša proteže na čitavu godinu. Slična pojava opažena je i u zapadnom Sredozemlju (Avila i Penuelas,1999) Uz smanjenje kiselih komponenti, i pojava alkalnih prljavih kiša ($\text{pH} > 6.5$) pridonijela je povećanju medijana pH oborina na području Kvarnerskog zaljeva. Ove prljave kiše pridonose povećanju mokrog taloženja sumpora i dušika, koji se nalaze i/ili su doneseni saharskim pijeskom. Pored toga, za ove je kiše karakterističan visok sadržaj metala, u prvom redu željeza, cinka te kalcija koji se nalaze u silikatnom matriksu (Alebić-Juretić i sur.,1992).

Iz uzoraka sedimenta proračunate količine anorganskih tvari prikazane su u tablicama 1 i 2.

Tablica 1. Ukupna količina istaloženog pepela i pojedinih metala na području Primorsko-goranske županije

Područje	Površina (km ²)	Pepeo/ pijesak (t)	Fe (t)	Zn (t)	Cu (t)	Pb (t)	Cd (kg)
1. Grad Rijeka	44	630	21	0,52	0,31	0,06	0,62
2. Općina Kostrena	12	120	4	0,08	0,32	0,50	4,61
3. Grad.Bakar	125	1195	25	0,53	0,06	0,10	1,53
4. Grad Kraljevica	187	1597	52	1,86	0,31	0,22	1,57
5. Općina Omišalj	39	550	17	0,24	0,04	0,04	0,55
6. Grad Krk	111	1784	49	0,69	0,10	0,12	1,55
7. Grad Cres	292	1288	48	1,33	0,15	0,23	2,06
8. Grad Čabar	280	1932	58	0,91	0,13	0,20	2,94
9. Grad Delnice	230	1892	160	1,77	0,29	0,31	2,42
Ukupno	1320	10987	432	7,93	1,71	1,77	17,85

I uz ovu ogradu, količina pijeska od 0.185 g/m² kojom je baratao Barač (1902), gotovo je 80 puta manja od 14.3 g/m² koliko je dobiveno u Rijeci tijekom ovih mjerenja. Na ostalim postajama količina pepela, odnosno pijeska kretala se od 4.4 g/m² na Cresu do 16.1 g/m² na Ponikvama (otok Krk). S izuzetkom jedne postaje u uvali Martinšćica, Kraljevice i Cresa, na ostalim je mjernim postajama udio pepela u ukupno netopivoj tvari iznosio 83-97%, što potvrđuje opravdanost proračuna ukupne količine istaloženog pijeska iz količine pepela. Iako brojčano ne odgovaraju rezultatima analize uzorka saharskog pijeska (Alebić-Juretić i sur, 1992), povišene količine željeza, cinka, i naročito kalcija govore u prilog takvom uzorku. Treba istaći da i sam saharski pijesak nema svugdje istovjetan sastav, tako npr na jugu Španjolske registrirane su tzv. "crvene kiše" (Avila i Penuelas,1999).

Tablica 2. Prosječne pH vrijednosti te količine istaloženih iona

Područje	Površina (km ²)	pH	Ca ²⁺ (kg)	NH ₄ ⁺ (kg)	SO ₄ ²⁻ (kg)	NO ₃ ⁻ (kg)	Cl ⁻ (kg)
Grad Rijeka	44	6,7	75	5	52	12	14
Općina Kostrena	12	6,7	658	50	350	12	123
Grad Bakar	125	6,8	161	19	84	18	30
Grad Kraljevica	187	6,3	230	5	99	??	47
Općina Omišalj	39	6,9	72	7	34	1	9
Grad Krk	111	7,1	186	9	112	12	59
Grad Cres	292	6,8	225	10	153	10	143
Grad Čabar	280	6,9	206	29	206	69	29
Grad Delnice	230	6,6	250	24	137	72	24
Ukupno	1320		2063	159	1227	206	478
Ukupno (kg ekv)			103,14	8,84	25,04	33,27	13,46

Iz gornjih je tablica vidljivo da količine anorganskih netopivih tvari, odnosno pepela i u njima prisutnih metala po količinama višestruko nadmašuju količinu minerala iz topivog dijela sedimenta. Ovdje prevladava kalcij, najčešće prirodnog porijekla u sastavu čestica tla, te sulfat, koji može biti prirodnog (sastav tla, emisije vulkana) ili antropogenog porijekla (izgaranje goriva). Isto vrijedi i za ostale ispitivane ione: amonijum, nitrat i klorid.

Ukoliko se promatraju kg ekvivalenti pojedinih iona, i ovdje dominira kalcij. Suma kg ekvivalenata kationa (112 kg ekv) nadmašuje sumu aniona (72 kg ekv) za 35,9%. Ova razlika ide na račun karbonata i hidrogenkarbonata koji su odgovorni za karakterističan visoki alkalitet takvih prljavih kiša, te silikata koji nisu u ovom radu određivani.

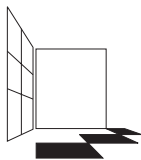
ZAKLJUČAK

Kao i u zapadnom, tako i na području istočnog Sredozemlja, odnosno sjevernog Jadrana, uočena je povećana učestalost pojave tzv. «prljavih kiša» u posljednjih 15-ak godina kojima se saharski pijesak odnosi na veće udaljenosti. Uz sva ograničenja, proračun količina istaloženog pijeska ove epizode ukazuje da takve pojave mogu imati znatan utjecaj na ekosisteme Sredozemlja, kako zbog visokog potencijala neutralizacije kiselih komponenti, tako i zbog velikog unosa baznih nutrienata u ekosisteme kopna i mora.

LITERATURA

Alebić-Juretić A., Cvitaš T. and Klasinc L. 1992. Ozone Destruction on Powders, Ber. Bunsenges Phys. Chem., Vol.96(3), str. 493-495.

- Alebić-Juretić A and Mićović V. Bulk Deposition of Nitrogen within Kvarner Bay Area (Croatia), 1984-2003, *Proceedings of the 3rd Nitrogen Conference N2004*, 12-16.10.2004, Nanjing, u štampi
- Avila A. and Penuelas J.1999. Increasing Frequency of Saharan Rains over North-eastern Spain and its Ecological Consequences. *Sci. Total. Environ.*, Vol. 228, pp.153-156.
- Barač M.1902. Mittheilung über den Regensaub von 10-11 März, u *Mittheilungen des Naturwissenschaftlichen Clubs in Fiume, VI Jahrgang*, 1901, P. Battara, Fiume (Rijeka), 1902, St.123-127.
- Bilten, 2002. Državni hidrometeorološki zavod, No.4, str.5.
- Statistički ljetopis Primorsko-goranske županije 2002. 2003. Ured Državne uprave u Primorsko-goranskoj županiji, rujan 2003, str.41.



ČETVRTI HRVATSKI
ZNAJSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '05

Zadar, 12-16. rujna 2005.



**Kalinić, N.¹, Hršak, J.¹, Vadić, V.¹, Čačković, M.¹, Lambaša-Belak, Ž.²
i Mihelčić, V.³**

TEŠKI METALI I KISELE KOMPONENTE U UKUPNOJ TALOŽNOJ TVARI U ŠIBENIKU

Sažetak: U razdoblju od 1999. do 2004. godine određivana je ukupna taložna tvar, na tri mjerne postaje, na području grada Šibenika, te na kontrolnoj postaji na otoku Žaknu u Nacionalnom parku Kornati. U mjesečnim uzorcima ukupne taložne tvari određeni su spektrometrijom atomske apsorpcije metali olovo, kadmij i talij, a rezultati mjerenja uspoređeni su s graničnim vrijednostima prema Uredbi o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka. Srednje godišnje količine ukupne taložne tvari kretale su se od 45,0 mg/(m² d) do 194,6 mg/(m² d), olova od 2,54 do 37,61 µg/(m² d), kadmija od 0,08 do 0,88 µg/(m² d) i talija od 0 do 7,04 µg/(m² d). Na osnovu izmjerenih količina provedena je kategorizacija područja, a prikazan je i trend za cijelo razdoblje mjerenja. U mjesečnim uzorcima ukupne taložne tvari određivani su ionskom kromatografijom anioni fluoridi, kloridi, nitrati i sulfati. Granične vrijednosti za anione ne nalaze se u Uredbi o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka, pa se kategorizacija područja, s obzirom na ta onečišćenja, ne može provesti.

Ključne riječi: granične vrijednosti, teški metali, anioni

METALLIC AND ACIDIC COMPONENTS IN DEPOSITED MATTER IN ŠIBENIK AIR

Abstract: This paper presents the results of monitoring of acidic components (fluorides, chlorides, nitrates, sulphates) and heavy metals (lead, cadmium, thallium) in total deposited matter at three measuring sites in Šibenik and at one site on the island of Žakanj in the National Park Kornati. Monitoring was carried out over a six-year period (1999-2004). The total deposition was determined gravimetrically. Metallic components were determined using atomic absorption spectrometry, and the anions using ion chromatography. Annual mean

¹ N. Kalinić, J. Hršak, V. Vadić, M. Čačković, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb, HRVATSKA

² Ž. Lambaša-Belak, Ured za prostorno uređenje, graditeljstvo i zaštitu okoliša, Šibenik, HRVATSKA

³ V. Mihelčić, Nacionalni park Kornati, HRVATSKA

concentration of pollutants for the entire period of measurement was for total deposited matter from 45.0 to 194.6 mg/(m² d), for lead from 2.54 to 37.61 µg/(m² d), for cadmium from 0.08 to 0.88 µg/(m² d) and for thallium from 0 to 7.04 µg/(m² d). The Ordinance on Recommended and Limit Air Quality Values in Croatia defines recommended and limit values for total deposited matter and its lead, cadmium and thallium content. The total deposited matter, lead and cadmium content in deposited mater were below the recommended values at all four sampling sites. Thallium content was above the recommended value, but under the limit value at all four sampling sites. Acidic components were relatively high, but for them there are no recommended or limit values according to the Ordinance.

UVOD

Ukupne taložne tvari (UTT) su sve one tvari u čvrstom, tekućem ili plinovitom stanju koje nisu sastavni dio zraka, a talože se gravitacijom ili ispiranjem s padavinama iz atmosfere na tlo. U taložnim tvarima prevladavaju čestice veličina od 20 do 40 µm (VDI, 1972), a prema nekim autorima to su već i čestice veličine od 10 do 20 µm (Noller, 1981). Te čestice su prekrupne da bi udisanjem mogle ući dublje u respiratorni trakt. 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. Nije zanemariva činjenica da krupne čestice narušavaju kvalitetu okoline, talože se na površini biljaka gdje mogu zatvoriti stome i otežati normalan razvoj biljke, onečišćuju tla i površinske vode i tako na posredan način nepovoljno djeluju na čovjeka. Uredbom o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka (Uredba, 1996) definirane su preporučene (PV) i granične vrijednosti (GV) za ukupnu taložnu tvar, te za metale olovo, kadmij i talij u ukupnoj taložnoj tvari.

U ovom radu prikazani su rezultati određivanja količine ukupne taložne tvari i sadržaj metala u njoj u razdoblju od 1999. do 2004. godine, na tri mjerne postaje na području grada Šibenika, te na otoku Žaknu u Nacionalnom parku Kornati. Rezultati su uspoređeni s hrvatskim propisima o kakvoći zraka, a prikazan je i trend za cijelo razdoblje mjerenja. U vodi topljivoj taložnoj tvari određivani su anioni fluoridi, kloridi, nitrati i sulfati.

MATERIJALI I METODE

U proljeće 1999. godine započelo se s određivanjem ukupne taložne tvari na tri mjerne postaje u Šibeniku (Ražine, Solaris i Vidici) i na postaji na otoku Žaknu u nacionalnom parku Kornati. Mjerenja se provode i sada, a u ovom radu obrađeni su šestogodišnji podaci mjerenja od 1999. do 2004. godine.

Atmosferska taložna tvar sakupljena je uređajem po Bergerhoffu (VDI, 1972). Ukupna taložna tvar određena je tako da je kišnica isparena, a ostatak je određen gravimetrijski. U uzorcima ukupne taložne tvari određeni su spektrometrijom atomske apsorpcije metali olovo, kadmij i talij, a u vodi topljivoj taložnoj tvari ionskom kromatografijom anioni fluoridi, kloridi, nitrati i sulfati.

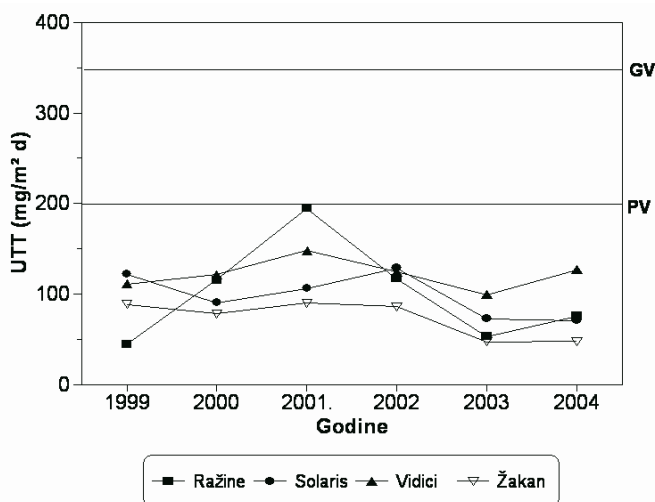
REZULTATI

Srednje mjesečne količine ukupne taložne tvari na svim mjernim postajama u cijelom razdoblju mjerenja kretale su se od 8 do 511 mg/(m²d). Srednje mjesečne količine olova u ukupnoj taložnoj tvari kretale su se od 0 do 215 μg/(m²d), kadmija od 0 do 2,11 μg/(m²d) i talija od 0 do 14,77 μg/(m²d). Trend srednjih godišnjih količina ukupne taložne tvari prikazan je na slici 1, a slike 2, 3 i 4 prikazuju srednje godišnje količine olova, kadmija i talija, kao i njihov trend u šestogodišnjem razdoblju mjerenja. Na slici 5 prikazane su srednje godišnje količine fluorida, klorida, nitrata i sulfata u topljivom dijelu taložne tvari za isto razdoblje praćenja, na istim mjernim postajama.

Kategorizacija područja grada Šibenika s obzirom na stupanj onečišćenja zraka ukupnom taložnom tvari i metalima u njoj prikazana je u tablici 1.

DISKUSIJA

Iz slike 1 vidljivo je da su vrijednosti srednjih godišnjih količina ukupne taložne tvari za razdoblje od šest godina, a prema Uredbi o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka, ispod preporučene vrijednosti (PV).

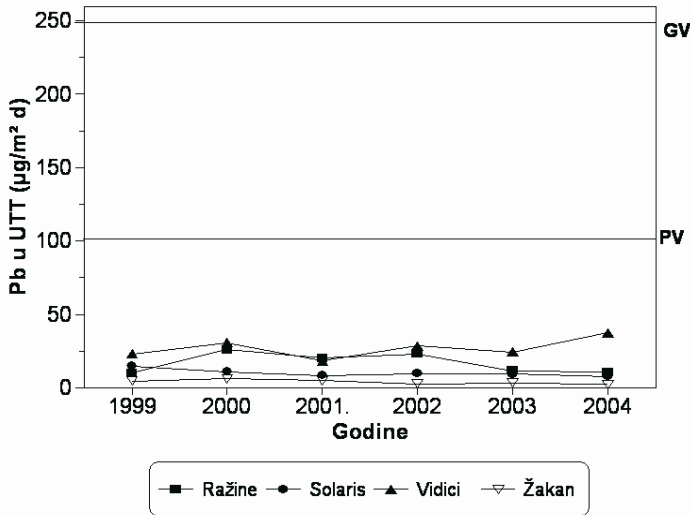


Slika 1. Trend srednjih godišnjih količina ukupne taložne tvari u Šibeniku od 1999. do 2004. godine

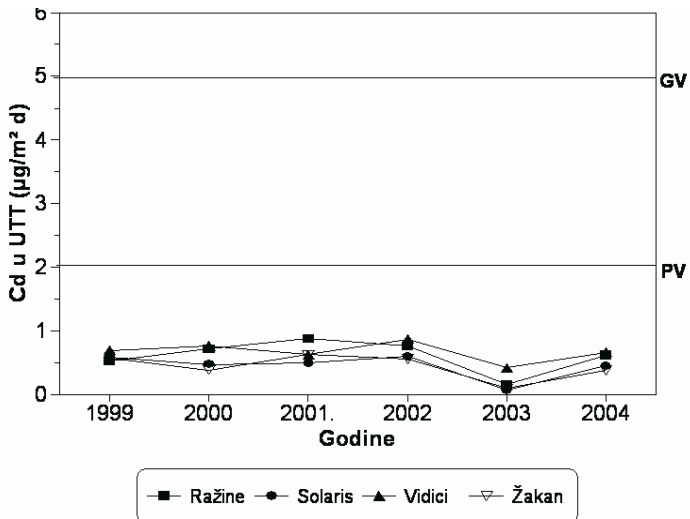
Srednje godišnje količine ukupne taložne tvari tijekom godina mjerenja ne pokazuju trend porasta ili pada, već su se uz uobičajene varijacije zadržale na sličnim razinama.

Vrijednosti olova i kadmija na svim mjernim postajama bile su prema Uredbi o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka ispod PV i nisu se značajnije mijenjale tijekom razdoblja mjerenja (slike 2 i 3).

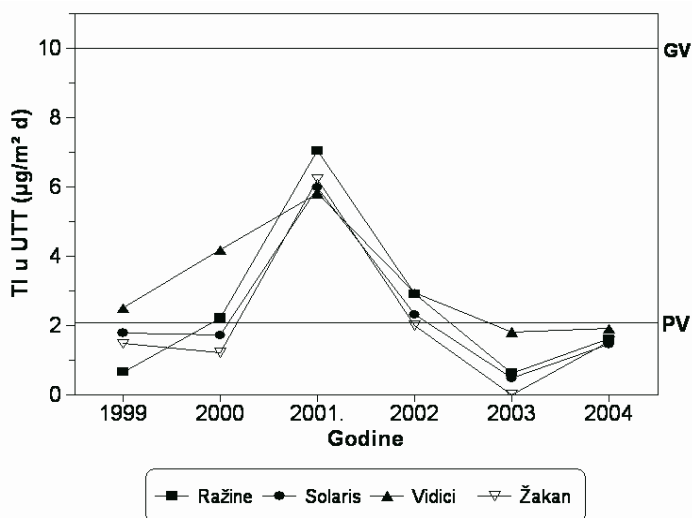
Vrijednosti talija bile su ispod PV na mjernim postajama, Ražine, Solaris i Žakan, do 2001. godine kada su izmjerene srednje godišnje količine bile iznad PV, ali ispod GV (slika 4).



Slika 2. Trend srednjih godišnjih količina olova u ukupnoj taložnoj tvari u Šibeniku od 1999. do 2004. godine



Slika 3. Trend srednjih godišnjih količina kadmija u ukupnoj taložnoj tvari u Šibeniku od 1999. do 2004. godine



Slika 4. Trend srednjih godišnjih količina talija u ukupnoj taložnoj tvari u Šibeniku od 1999. do 2004. godine

Intezivnijom gradnjom tijekom 2001. godine (poznato je da je cement jedan od glavnih izvora onečišćenja talijem) (WHO, 1996) mogu se djelomično objasniti izmjerene vrijednosti talija. Na postajama Ražine i Solaris i 2002. godine količine talija u ukupnoj taložnoj tvari neznatno su prelazile PV, dok su sve izmjerene vrijednosti 2003. i 2004. godine bile ispod PV. Na mjernoj postaji Vidici izražen je trend porasta količine talija u ukupnoj taložnoj tvari do 2001. godine, te padajući trend u daljnjem mjernom razdoblju.

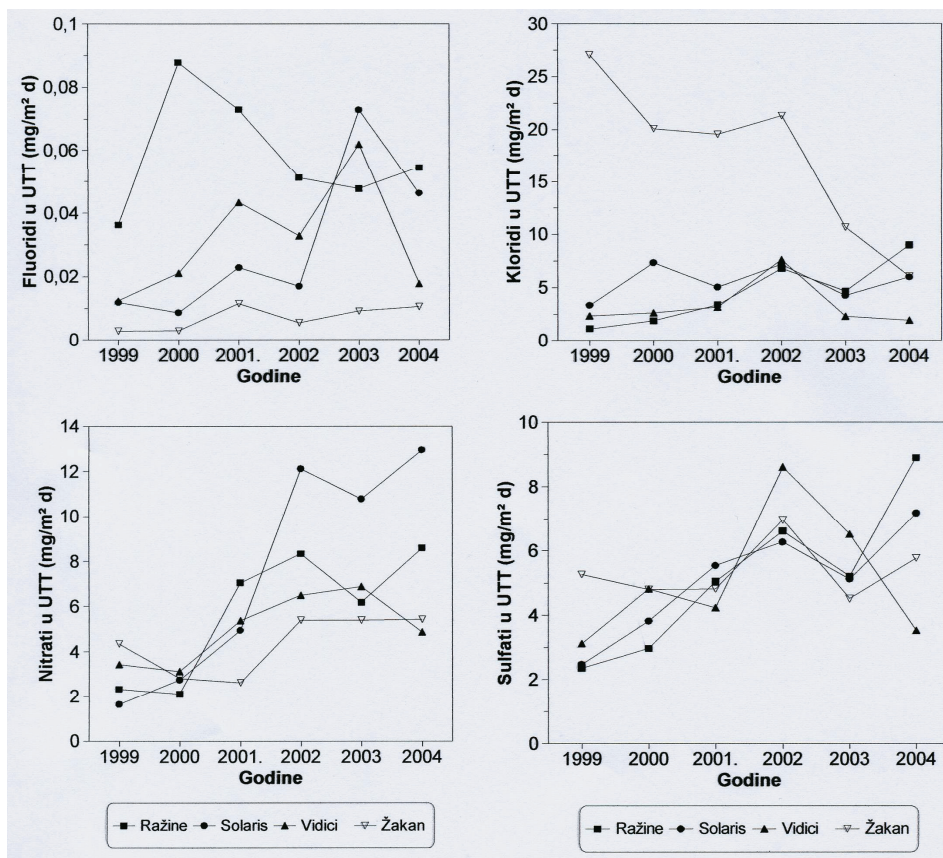
Trend srednjih godišnjih koncentracija fluorida pokazuje porast do 2000. godine, a zatim lagani pad na mjernoj postaji Ražine. Na postajama Solaris i Vidici trend porasta zabilježen je do 2003. godine, a zatim 2004. godine, koncentracije opadaju. Na mjernoj postaji Žakan izmjerene koncentracije fluorida bile su tijekom cijelog razdoblja praćenja niske, bez izraženog trenda (slika 5).

Trend srednjih godišnjih koncentracija klorida nije izražen na postajama Ražine, Solaris i Vidici, već su samo zabilježene uobičajene varijacije u razinama koncentracija. Na mjernoj postaji Žakan koncentracije klorida su najviše, a trend je tijekom godina mjerenja padajući (slika 5).

Trend srednjih godišnjih koncentracija nitrata na svim je postajama rastući, uz uobičajene varijacije tijekom cijelog promatranog razdoblja (slika 5).

Kod sulfata zabilježen je rastući trend srednjih godišnjih koncentracija na svim mjernim postajama, uz uobičajene varijacije, osim na mjernoj postaji Vidici gdje su varijacije u godišnjim koncentracijama jako izražene, te je zabilježen rastući trend do 2002. godine, a posljednje dvije godine padajući trend (slika 5).

Iz tablice 1 na kojoj je prikazana kategorizacija šireg područja Šibenika s obzirom na onečišćenje ukupnom taložnom tvari i metalima u njoj, vidljivo je da je okolni zrak tijekom promatranog intervala mjerenja bio I. kategorije kakvoće, odnosno neznatno onečišćen.



Slika 5. Trend srednjih godišnjih količina fluorida, klorida, nitrata i sulfata u ukupnoj taložnoj tvari u Šibeniku od 1999. do 2004. godine

Tablica 1. Kategorizacija područja u Šibeniku i u okolici Žakna s obzirom na stupanj onečišćenja zraka ukupnom taložnom tvari i metala u njoj od 1999. do 2004. godine

Godina	Mjerna postaja	I kategorija C>PV	II kategorija PV<C<GV	III kategorija C>GV
1999.	Ražine	▲ ○ ■ Δ		
	Solaris	▲ ○ ■ Δ		
	Vidici	▲ ○ ■	Δ	
	Žakan	▲ ○ ■ Δ		
2000.	Ražine	▲ ○ ■	Δ	
	Solaris	▲ ○ ■ Δ		
	Vidici	▲ ○ ■	Δ	
	Žakan	▲ ○ ■ Δ		

2001.	Ražine	▲ ○ ■	Δ	
	Solaris	▲ ○ ■	Δ	
	Vidici	▲ ○ ■	Δ	
	Žakan	▲ ○ ■	Δ	
2002.	Ražine	▲ ○ ■	Δ	
	Solaris	▲ ○ ■	Δ	
	Vidici	▲ ○ ■	Δ	
	Žakan	▲ ○ ■ Δ		
2003.	Ražine	▲ ○ ■ Δ		
	Solaris	▲ ○ ■ Δ		
	Vidici	▲ ○ ■ Δ		
	Žakan	▲ ○ ■ Δ		
2004.	Ražine	▲ ○ ■ Δ		
	Solaris	▲ ○ ■ Δ		
	Vidici	▲ ○ ■ Δ		
	Žakan	▲ ○ ■ Δ		

▲ – Ukupna taložna tvar

○ – Pb u ukupnoj taložnoj tvari

■ – Cd u ukupnoj taložnoj tvari

Δ – Tl u ukupnoj taložnoj tvari

Do prelaska PV dolazilo je samo kod talija u ukupnoj taložnoj tvari, i to na svim mjernim postajama 2001. godine, na mjernoj postaji Vidici još i 1999., 2000. i 2002. godine, na mjernoj postaji Ražine 2000. i 2002. godine, te na mjernoj postaji Solaris 2002. godine, a okolni zrak je tada s obzirom na talij u ukupnoj taložnoj tvari bio umjereno onečišćen, na razini II. kategorije kakvoće.

Tijekom 2003. i 2004. godine ni na jednoj mjernoj postaji nije dolazilo do prelaska PV, te je okolni zrak s obzirom na talij u ukupnoj taložnoj tvari bio neznatno onečišćen, na razini I. kategorije kakvoće.

ZAKLJUČAK

Količine ukupne taložne tvari tijekom šestogodišnjeg razdoblja mjerenja nisu prelazile preporučenu vrijednost. Srednje godišnje količine ukupne taložne tvari tijekom godina mjerenja ne pokazuju trend porasta ili pada, već su se uz uobičajene varijacije zadržale na sličnim razinama.

Količine olova i kadmija u ukupnoj taložnoj tvari na svim mjernim postajama bile su niske i ispod preporučenih vrijednosti tijekom cijelog razdoblja mjerenja.

Izmjerene vrijednosti talija su na svim mjernim postajama 2001. godine bile iznad preporučene vrijednosti. Na mjernoj postaji Vidici 1999., 2000. i 2002. godine, te na postajama Ražine i Solaris 2002. godine srednje godišnje količine talija u ukupnoj taložnoj tvari bile su također iznad preporučene vrijednosti.

Prema Uredbi o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka, zrak je na širem području grada Šibenika tijekom razdoblja praćenja bio čist do umjereno onečišćen.

Iako ih ne nalazimo u Uredbi o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka, prisutnost kiselih komponenti u topljivom dijelu taložne tvari može nepovoljno djelovati na tlo i vegetaciju.

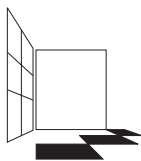
LITERATURA

Noller BN, Bloom H, and Arnold AP.1981, Technical report No. 3: Review of Data on Heavy Metals in Ambient Air in Australia.

Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka, NN br.101/1996.

VDI Richtlinie 2119 Blatt 2, VDI-Handbuch Reinhaltung die Luft, 1972, 1-4.

WHO, Environmental Health Criteria 182, Thallium, Geneve, 1996.



ČETVRTI HRVATSKI
ZNAJSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '05

Zadar, 12-16. rujna 2005.



Hršak, J.¹ i Balagović, I.¹

SADRŽAJ OLOVA, KADMIJA I TALIJA U TALOŽNOJ TVARI U ZAGREBU U RAZDOBLJU 1998-2004. GODINE

Sažetak: Mjesečni uzorci taložne tvari sakupljani su u Zagrebu u razdoblju 1998-2004. godine, na pet mjernih postaja, i to u centru grada, te u njegovom zapadnom, istočnom, sjevernom i južnom dijelu. U svim uzorcima određena je ukupna taložna tvar i sadržaj olova, kadmija i talija. Izmerene vrijednosti uspoređene su s vrijednostima danim u Uredbi o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka. Godišnje vrijednosti ukupne taložne tvari, na području Zagreba, kretale su se od 54 do 217 mg/(m² d). Tijekom sedmogodišnjeg razdoblja praćenja sve su vrijednosti ukupne taložne tvari bile ispod preporučene vrijednosti (PV), osim u samom centru grada 1998. godine. Godišnje vrijednosti olova bile su na svim mjernim postajama ispod PV /100 µg/(m² d) i kretale su se od 7,64 do 60,54 µg/(m² d). Godišnje vrijednosti kadmija kretale su se od 0,28 do 2,06 µg/(m² d). Sve godišnje vrijednosti kadmija bile su ispod PV, osim 2003. godine u zapadnom dijelu grada kada je PV neznatno prekoračena. Godišnje vrijednosti talija kretale su se od 0,32 do 4,42 µg/(m² d). U centru grada vrijednosti talija prelazile su PV 1998., 1999., 2001. i 2002. godine, u istočnom dijelu grada 1998., 2001. i 2002. godine, u sjevernom dijelu grada 2001., 2002. i 2004. godine, a u južnom dijelu grada 1998., 2001. i 2004. godine. Na temelju usporedbe dobivenih rezultata s PV i GV može se prema Zakonu o zaštiti zraka utvrditi da je zrak u Zagrebu, prema stupnju onečišćenosti taložnom tvari i metalima u njoj, bio pretežno I. kategorije, a povremeno, s obzirom na onečišćenje zraka talijem, II. kategorije.

Ključne riječi: taložna tvar, olovo, kadmij, talij

TOTAL DEPOSITED MATTER AND ITS HEAVY METAL CONTENT IN ZAGREB IN 1998-2004

Abstract: Monthly samples of atmospheric depositions were collected over a seven-year period at five different sites (city centre, northern, southern, western and eastern part of the city) in Zagreb using a Bergerhoff-type deposit gauge. After determining total deposi-

¹ J. Hršak i I. Balagović, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb, HRVATSKA

tion, the samples were analysed for heavy metals (Pb, Cd and Tl). Over the seven years, total deposition varied from 54 to 217 mg/(m² d). Lead varied from 7.64 to 60.54 µg/(m² d), cadmium from 0.28 to 2.06 µg/(m² d) and thallium from 0.32 to 4.42 µg/(m² d). The Ordinance on Recommended and Limit Air Quality Values in Croatia defines recommended and limit values for total deposited matter and its lead, cadmium and thallium content. Total deposited matter, lead and cadmium were below the recommended values. Thallium content was above the recommended, but below the limit value in 1998, except in the northern part of the city, where it was below the recommended value. In 1999, thallium was above the recommended value only in the city centre, in 2000 it was below the recommended value at all sampling site, in 2001 and 2002 it was above the recommended value at all sampling sites, in 2003 it was below the recommended value and in 2004 it was below the recommended value at four sampling sites and above at one.

UVOD

Ukupne taložne tvari (UTT) su sve one tvari u čvrstom, tekućem ili plinovitom stanju koje nisu sastavni dio zraka, a talože se gravitacijom ili ispiranjem s padalinama iz atmosfere na tlo. U taložnim tvarima prevladavaju relativno krupne čestice, najčešće promjera od 20 do 40 µm (VDI, 1972). One su mjerilo vidljivog onečišćenja okoline, prašina koja se taloži na prozore, na rublje koje se suši, na automobile i druge površine, te na biljke kojima može začepiti stome i otežati njihovo disanje, a u prisutnosti vlage čestice se mogu otopiti i kroz pokrovno tkivo ući u biljke (Hršak, 1987). Prema tome, taložne čestice narušavaju kvalitetu okoline i mogu posredno nepovoljno djelovati na čovjeka, ali su prekrupne da bi mogle udisanjem ući u organizam čovjeka.

U ovom radu prikazani su rezultati praćenja količine ukupne taložne tvari i sadržaja olova, kadmija i talija u njoj tijekom sedmogodišnjeg razdoblja praćenja u Zagrebu.

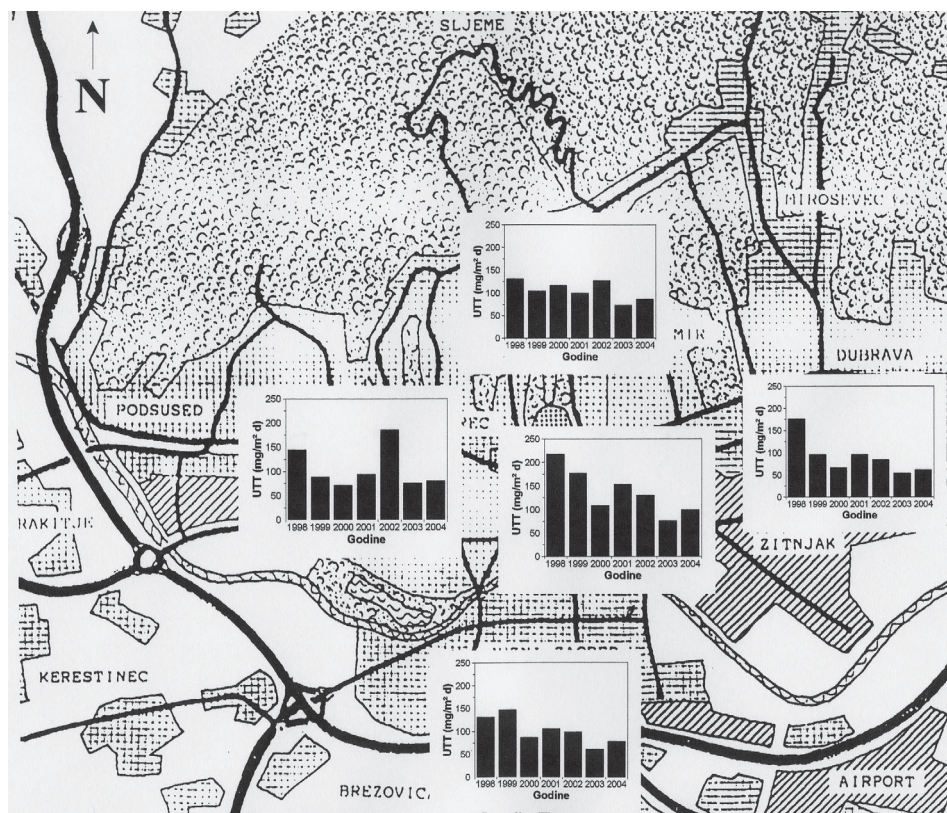
MATERIJALI I METODE

Mjesečni uzorci ukupne taložne tvari sakupljeni su uređajem po Bergerhoffu (VDI, 1972) tijekom sedam kalendarskih godina (1998-2004.), na pet mjernih mjesta, i to u zapadnom, istočnom, sjevernom i južnom dijelu grada, te u samom centru grada.

U svim uzorcima najprije je određena količina ukupne taložne tvari, a zatim sadržaj olova, kadmija i talija metodom plamene spektrometrije atomske apsorpcije (Solar 969 AAS).

REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati praćenja taložne tvari za cijelo razdoblje mjerenja i za sva mjerna mjesta prikazani su na slici 1.



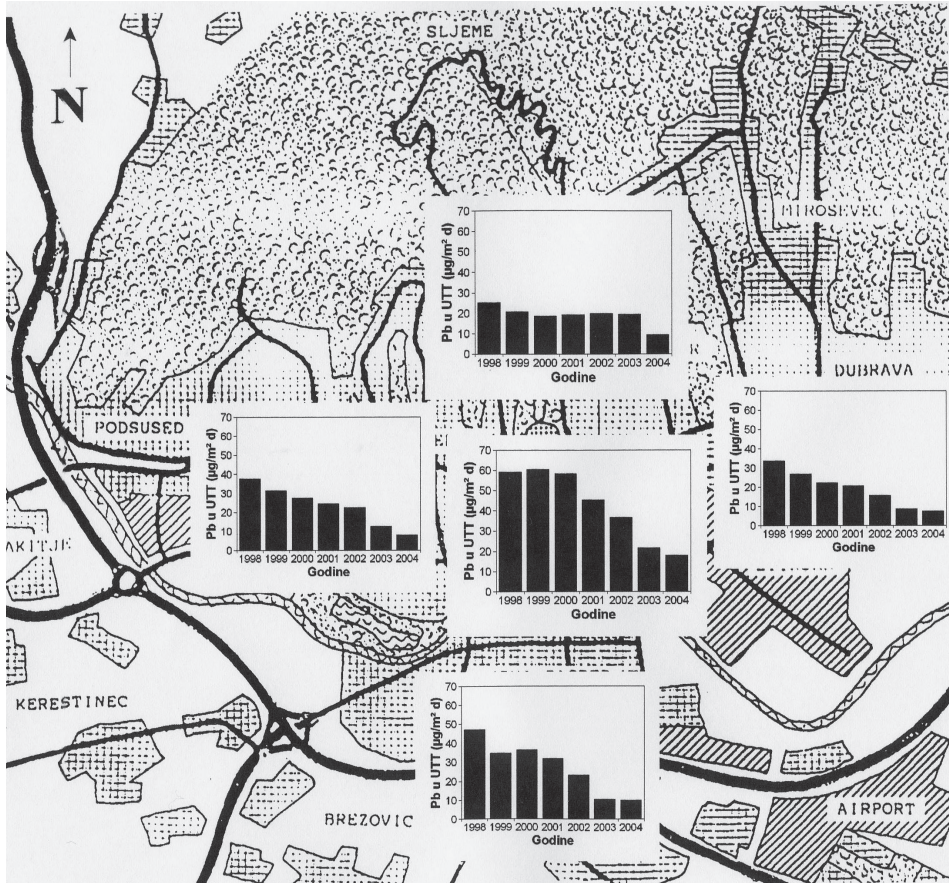
Slika 1. Kretanje srednjih godišnjih količina ukupne taložne tvari na području grada Zagreba u razdoblju od 1998. do 2004. godine

Godišnje vrijednosti kretale su se u sjevernom dijelu grada od 73 do 131 mg/(m² d), u južnom dijelu grada od 61 do 147 mg/(m² d), u istočnom dijelu grada od 54 do 176 mg/(m² d), u zapadnom dijelu grada od 76 do 186 mg/(m² d), te u centru grada od 76 do 217 mg/(m² d). Sve vrijednosti ukupne taložne tvari bile su prema Uredbi o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka (Uredba, 1996) ispod preporučene vrijednosti, osim 1998. godine, u centru grada, gdje je bila iznad PV, ali ispod GV (tablica 1).

Tablica 1. Preporučene (PV) i granične (GV) vrijednosti kakvoće zraka za ukupnu taložnu tvar i sadržaj metala u njoj

Onečišćujuća tvar	PV	GV	GVM	Vrijeme usrednjavanja
UTT [(mg/(m ² d))]	200	350	650	1 mjesec
Pb u UTT [(μg/(m ² d))]	100	250		1 mjesec
Cd u UTT [(μg/(m ² d))]	2	5		1 mjesec
Tl u UTT [(μg/(m ² d))]	2	10		1 mjesec

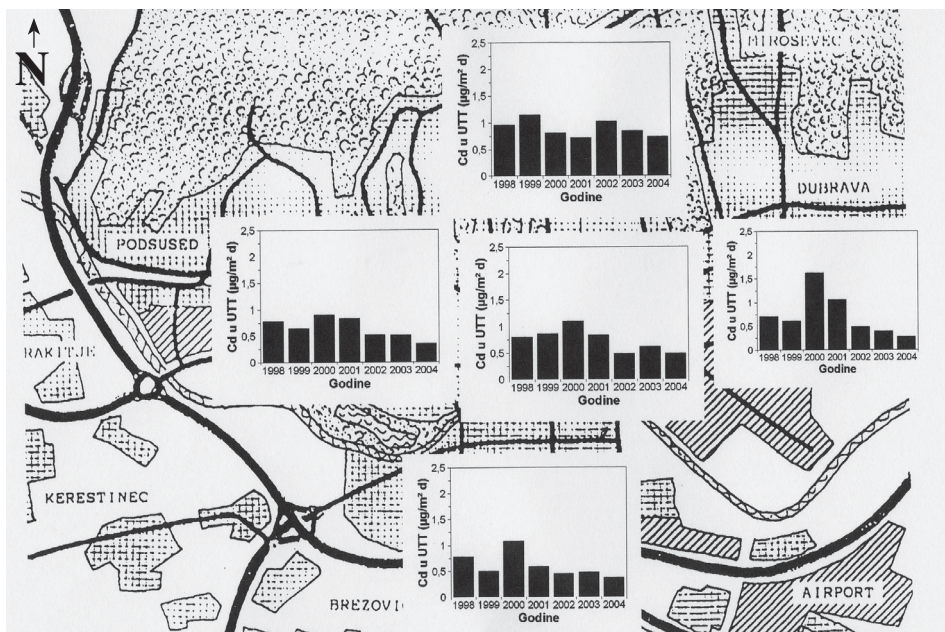
Na slici 2 prikazani su rezultati praćenja olova u ukupnoj taložnoj tvari na svim mjernim mjestima. Vidljivo je da su količine olova tijekom cijelog razdoblja praćenja, na svim mjernim mjestima, bile ispod PV koja za olovo u ukupnoj taložnoj tvari iznosi $100 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \text{ d})$.



Slika 2. Kretanje srednjih godišnjih količina olova u ukupnoj taložnoj tvari na području grada Zagreba u razdoblju od 1998. do 2004. godine

Na slici 3 prikazane su količine kadmija u ukupnoj taložnoj tvari, također za sva mjerna mjesta i cijelo razdoblje praćenja. Vidljivo je da su količine kadmija tijekom cijelog razdoblja praćenja, na svim mjernim mjestima, bile ispod PV, osim 2003. godine u zapadnom dijelu grada, kada je količine kadmija u ukupnoj taložnoj tvari neznatno prelazila PV.

Na slici 4 prikazane su količine talija u ukupnoj taložnoj tvari za cijelo vrijeme praćenja i za sva mjerna mjesta. Vrijednosti talija u ukupnoj taložnoj tvari su tijekom sedam godina praćenja, u sjevernom dijelu grada, tri puta (2001., 2002. i



Slika 3. Kretanje srednjih godišnjih količina kadmija u ukupnoj taložnoj tvari na području grada Zagreba u razdoblju od 1998. do 2004. godine



Slika 4. Kretanje srednjih godišnjih količina talija u ukupnoj taložnoj tvari na području grada Zagreba u razdoblju od 1998. do 2004. godine

2004. godine) bile iznad PV, ali ispod GV. U južnom, istočnom i zapadnom dijelu grada vrijednosti talija u ukupnoj taložnoj tvari bile su 1998., 2001. i 2002. godine iznad PV, ali ispod GV. U centru grada količina talija u ukupnoj taložnoj tvari bila je 2000., 2003. i 2004. godine ispod PV, a 1998., 1999., 2001. i 2002. godine iznad PV, ali ispod GV.

ZAKLJUČAK

Tijekom sedmogodišnjeg praćenja količina ukupne taložne tvari bila je na cijelom području Zagreba ispod PV, pa se okolni zrak prema Zakonu o zaštiti zraka (Zakon, 1995) svrstava u I. kategoriju kakvoće.

Sadržaj olova i kadmija u ukupnoj taložnoj tvari bio je nizak i ispod PV tijekom cijelog razdoblja mjerenja, na svim mjernim postajama u gradu, pa se zrak s obzirom na olovo i kadmij u ukupnoj taložnoj tvari svrstava u neznatno onečišćen zrak, što spada u I. kategoriju kakvoće.

Količina talija u ukupnoj taložnoj tvari varirala je tijekom sedmogodišnjeg praćenja na svim mjernim mjestima. Tako je količina talija 1998. godine samo u sjevernom dijelu grada bila ispod PV, a u drugim dijelovima grada iznad PV, ali ispod GV. Godine 1999. i 2000. količina talija bila je na cijelom području grada ispod PV, osim u centru grada 1999. godine. Godine 2001. i 2002. količina talija u ukupnoj taložnoj tvari bila je na svim mjernim mjestima iznad PV, ali ispod GV. Godine 2003. i 2004. količina talija u ukupnoj taložnoj tvari bila je na svim mjernim mjestima ispod PV, osim 2004. godine u sjevernom dijelu grada, gdje je bila iznad PV, ali ispod GV.

Općenito, s obzirom na količinu talija u ukupnoj taložnoj tvari, može se zaključiti da je zrak u Zagrebu, u razdoblju od 1998. do 2004. godine, bio neznatno do umjereno onečišćen.

LITERATURA

Hršak, J. 1987. Određivanje taložne tvari (sediment). Smjernica SDČVJ 201, Savez društava za čistoću vazduha Jugoslavije.

Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka, 1996., Nar. novine broj 101, str. 4198.

VDI-Richtlinien. 1972. Bestimmung des partikelfoermigen Niederschlags mit dem Bergerhoff-Geraet (Standardverfahren), VDI-Kommission Reinhaltung der Luft, Duesseldorf, Germany.

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



ČETVRTI HRVATSKI
ZNAJSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '05

Zadar, 12-16. rujna 2005.



Franić, Z.¹, Marović, G.¹, Senčar, J.¹ i Petrincec, B.¹

¹³⁷Cs U ZRAKU I RADIOAKTIVNOM TALOGU U ZAGREBU NAKON ČORNOBILJSKE NESREĆE

Sažetak: Radiocezij, koji je u atmosferu unesen nadzemnim probama nuklearnoga oružja, se u radioaktivnim talogu (fallout) u Institutu za medicinska istraživanja i medicinu rada ispituje još od godine 1965., a u zraku od godine 1986. U radu su prikazani rezultati istraživanja koncentracija aktivnosti ¹³⁷Cs u zraku i radioaktivnom talogu u Zagrebu nakon nesreće nuklearnog reaktora u Čornobilju u travnju 1986. godine.

Nakon zabrane atmosferskih nuklearnih proba ranih 1960.-tih godina dolazi do eksponencijalnog smanjivanja koncentracija aktivnosti ¹³⁷Cs u uzorcima iz okoliša. Nuklearnom nesrećom u Čornobilju ponovo se u atmosferu oslobađa znatna količina radiocezija. U uzorcima iz okoliša je tada po prvi puta detektiran i ¹³⁴Cs, koji u nuklearnim eksplozijama, zbog fizikalnih razloga, ne nastaje u značajnijim količinama. Vrijeme boravka ¹³⁷Cs u zraku i radioaktivnom talogu za poslije-čornobiljski period iznosi 1,0 god za zrak i 0,9 god za radioaktivni talog.

Brzina depozicije ¹³⁷Cs procijenjena je na $3,5 \times 10^{-4} \text{ ms}^{-1}$ za period 1986.-1990. i $4,1 \times 10^{-3} \text{ ms}^{-1}$ za period 1991.-2004.

Omjer aktivnosti ¹³⁴Cs : ¹³⁷Cs, usprkos određenim fluktuacijama, sličan je omjeru koji je zabilježen u drugim uzorcima iz okoliša, kako u Hrvatskoj, tako i drugdje u Europi. Posljedično, može se zaključiti da ta dva radioizotopa putujući od mjesta nesreće u Čornobilju pa do mjesta uzorkovanja u Hrvatskoj, nisu pretrpjela selektivno uklanjanje, budući da im se nije promijenio omjer aktivnosti.

Ključne riječi: Radiocezij, nuklearna nesreća, Čornobilj, brzina depozicije, omjer aktivnosti ¹³⁴Cs:¹³⁷Cs

¹³⁷CS IN AIR AND RADIOACTIVE FALLOUT IN ZAGREB AFTER CHORNOBYL ACCIDENT

Abstract: Investigations of radiocaesium that had been introduced into the atmosphere by atmospheric nuclear weapons tests have been carried out in the Institute for Medical Research and Occupational Health since 1965 in fallout and from 1986 in air.

¹ Z Franić, G Marović, J Senčar i B Petrincec, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb, Hrvatska

In this paper are presented investigations of radiocaesium activity concentrations in air and fallout in the city of Zagreb for the period after the Chornobyl nuclear accident that occurred in April 1986.

An exponential decline of radioactivity in environmental samples followed the nuclear moratorium in early 1960s. However, by the nuclear accident in Chornobyl large amounts of radiocaesium were again released to the atmosphere. In environmental samples was for the first time detected also ^{134}Cs , that is, for physical reasons, not produced in the nuclear weapons tests in any significant quantities.

The residence time of ^{137}Cs in air and fallout for the post-Chornobyl period has been calculated to be 1.0 and 0.9 years respectively.

^{137}Cs deposition velocity has been calculated to be $3.5 \times 10^{-4} \text{ ms}^{-1}$ for the period 1986 - 1990 and $4.1 \times 10^{-3} \text{ ms}^{-1}$ for the period 1991 - 2004.

The $^{134}\text{Cs} : ^{137}\text{Cs}$ activity ratio, in spite of some fluctuations, is similar as it has been found to be in other environmental samples in Croatia, as well as all over Europe. Therefore, it can be argued that these two radioisotopes have undergone no selective removal in transit between the accident site at Chornobyl and sampling sites in Croatia, as their activity ratio has not been altered.

UVOD

Atmosfera je primarni recipijent radioaktivnog materijala podrijetlom od atmosferskih testova nuklearnog oružja ili ispuštanja iz nuklearnih postrojenja, a zrak je medij u kojem dolazi do disperzije i transporta te radioaktivne kontaminacije. Radioaktivni materijal koji se deponira iz atmosfere na tlo naziva se radioaktivni talog ili ispadak (*fallout*). Taj se materijal može taložiti i za vremena bez oborina te se naziva suhim radioaktivnim talogom (*dry fallout*), za razliku od mokrog radioaktivnog taloga (*wet fallout*). Nakon atmosferske probe nuklearnog oružja nastale radioaktivne oborine i posljedični radioaktivni talog mogu biti lokalne, troposferske i stratosferske.

Lokalne oborine sačinjavaju krupne čestice radioaktivnog materijala koji padne odmah nakon eksplozije, uz samo mjesto eksplozije.

Troposferske oborine sačinjavaju finije čestice koje ostaju u troposferi i padnu obično tijekom tridesetak dana nakon eksplozije i to prvenstveno kao rezultat precipitacije. Te čestice se deponiraju u pravilu na zemljopisnoj širini mjesta eksplozije.

Stratosferske oborine dolaze od najfinijih čestica, koje godinama ostaju blokirane u stratosferi i deponiraju se po čitavoj zemaljskoj kugli, ali uglavnom na hemisferi na kojoj je nuklearna eksplozija izvršena, budući da je brzina miješanja stratosferskih zračnih masa između sjeverne i južne hemisfere malena.

U radioaktivnom materijalu koji se deponira na tlo, ^{137}Cs je jedan od najopasnijih radionuklida zbog dugog vremena poluraspada i vrlo velike biološke aktivnosti.

U ovom radu su prikazani rezultati istraživanja aktivnosti koncentracije ^{137}Cs i ^{134}Cs u zraku i površinskom talogu nakon nesreće nuklearnog reaktora u Čornobilju godine 1986. Ta se istraživanja provode kao dio redovnog programa praćenja stanja radioaktivnosti životne sredine u Republici Hrvatskoj koji se provodi još od 1960. godine (Popović 1966-1978; Bauman i sur. 1979 – 1992; Kovač i sur. 1993 – 1998; Marović i sur. 1999 - 2005)

MATERIJAL I METODE

Uzorci zraka sakupljaju se na visini jedan metar iznad tla, svakodnevno, neprekidnim pumpanjem kroz filter sa staklenim vlaknima (*glass-fiber*). Zbrojni mjesečni volumen propuštenog zraka iznosi 40.000 – 50.000 m³.

Radioaktivni talog sakuplja se mjesečno na lokaciji Instituta (45° 50' 7,3" N, 15° 58' 58,7" E) lijevcima površine m². Količina precipitacija mjerena je Hellman-ovim pluviometrima.

Gamaspektrometrijska analiza svih uzoraka provedena je Ge(Li) detektorom (rezolucije 1,87 keV na 1,33 MeV ⁶⁰Co i relativne efikasnosti od 15,4% na 1,33 MeV) povezanim s 4096-kanalnim analizatorom i osobnim računalom za automatsku obradu. Detektor je zaštićen olovnim štitom debljine 10 cm, slojem kadmija debljine 2 mm te slojem bakra, također debljine 2 mm. Uzorci su mjereni u plastičnim posudama točno određenog volumena koje su stavljane izravno na detektor.

Osiguranje kvalitete i interkomparacijska mjerenja radioaktivnosti provode se kroz sudjelovanje u programima Međunarodne agencije za atomsku energiju (IAEA) i Svjetske zdravstvene organizacije (WHO).

Vrijeme brojanja, ovisno o aktivnosti uzoraka, bilo je 10.000 – 250.000 sekundi.

REZULTATI I RASPRAVA

Aktivnosti ¹³⁷Cs u zraku i radioaktivnom talogu

Najveće koncentracije aktivnosti ¹³⁷Cs zabilježene su u svibnju godine 1986., a iznose 6200 Bqm⁻² u radioaktivnom talogu i 0,85 Bqm⁻³ u zraku. Tako visoke koncentracije aktivnosti mogu se pripisati izravnom prolazu druge radioaktivne perjanice iz čornobiljskog reaktora koja je koncem travnja 1986. godine svojim rubnim dijelom zahvatila i sjeverozapadnu Hrvatsku (UNSCEAR 1988). Nakon ovog izravnog utjecaja, radioaktivni materijal unesen u atmosferu nesrećom čornobiljskog reaktora se globalnim disperzijskim procesima razdijelio po troposferi, još godinama uzrokujući povećane koncentracije radiocezija u okolišu, a koje su se također eksponencijalno smanjivale. Godine 2004. prosječna koncentracija aktivnosti ¹³⁷Cs u zraku iznosila je $2,1 \times 10^{-6}$ Bqm⁻³, dok je ukupni površinski depozit ¹³⁷Cs putem radioaktivnog taloga iznosio 2,07 Bqm⁻².

Smanjivanje koncentracije aktivnosti ¹³⁷Cs u radioaktivnom talogu i zraku može se opisati eksponencijalnom funkcijom oblika:

gdje su:

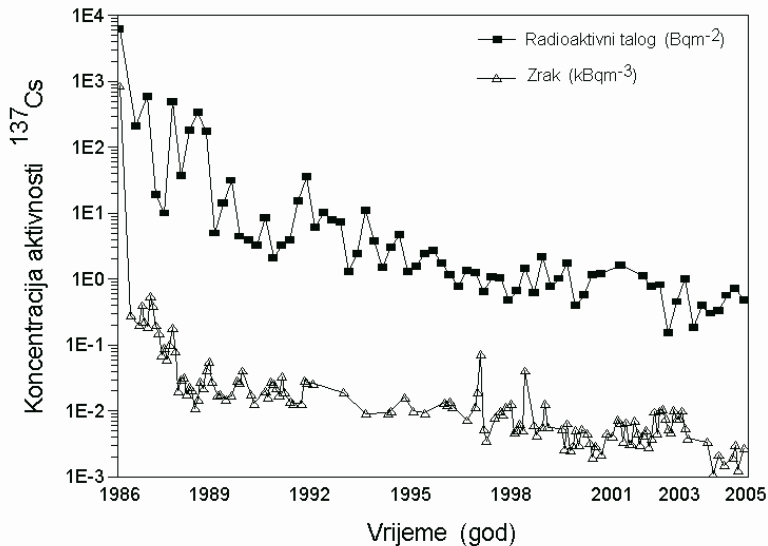
$$C_A(t) = C_A(0) e^{-kt} \quad (1)$$

$C_A(t)$ vremenski ovisna koncentracija aktivnosti ¹³⁷Cs u radioaktivnom talogu, odnosno zraku (Bqm⁻² za talog i Bqm⁻³ za zrak),

$C_A(0)$ početna koncentracija aktivnosti ¹³⁷Cs u radioaktivnom talogu, odnosno zraku (Bqm⁻² za talog i Bqm⁻³ za zrak) i

1/k srednje vrijeme boravka ¹³⁷Cs u u radioaktivnom talogu, odnosno zraku (god).

Isključivši iz analize godinu 1986., tj. neposredni utjecaj radioaktivne perjanice, za post-čornobiljski period, od siječnja 1987. pa do prosinca 1990. srednje vrijeme boravka ^{137}Cs u zraku iznosi 1,0 godinu, a u radioaktivnom talogu 0,9 godina. Za usporedbu, za period od siječnja 1965. do travnja 1986. godine, srednje vrijeme boravka ^{137}Cs u radioaktivnom talogu iznosilo je 3,7 godina (Franić 1992). Koncentracije aktivnosti ^{137}Cs u zraku i radioaktivnom talogu prikazane su na slici 1.



Slika 1. Koncentracije aktivnosti ^{137}Cs u zraku i radioaktivnom talogu

Brzina depozicije ^{137}Cs

Uz poznati suhi depozit ^{137}Cs na tlo i poznatu srednju aktivnost ^{137}Cs u zraku u nekom razdoblju, može se procijeniti brzina depozicije ^{137}Cs . Radi se o empiričkoj konstanti s dimenzijom brzine, a koja u radioekološkim procjenama opisuje kinetiku taloženja različitih radionuklida procesima suhe depozicije, te kontaminaciju zemljišta i vegetacije. Brzina akumulacije nataloženog materijala na lokaciji (x,y) , odnosno tok F , dana je produktom koncentracije u zraku $\chi(x,y,z,t)$ na mjestu (x,y,z) u vremenskom trenutku t i brzine depozicije, v_g (Peterson 1983):
gdje su:

$$F = \frac{dC_A(x,y,t)}{dt} = v_g \chi(x,y,z,t)$$

$C_A(x,y,t)$ vremenski ovisna koncentracija aktivnosti ^{137}Cs u radioaktivnom talogu (Bqm^{-2}),

$\chi(x,y,z,t)$ koncentracija aktivnosti ^{137}Cs u zraku (Bqm^{-3}) i

v_g brzina depozicije (ms^{-1}).

Detaljan postupak računanja brzine depozicije dan je u literaturi (Peterson 1983; Franić 1992). Postotak suhog depozita ^{137}Cs u ukupnom radioaktivnom talogu pokušao se procijeniti koristeći rezultate mjerenja koncentracije aktivnosti ^{137}Cs na vazelinskim pločama (Bauman i sur. 1979 – 1992; Kovač i sur. 1993 – 1998; Marović i sur. 1999 - 2005). Iz te je analize proizašlo da suhi depozit iznosi više od 25% ukupnog depozita. Međutim, kako ta vrijednost daleko nadmašuje literaturne podatke prema kojima suhi depozit čini oko 10% ukupnog depozita, za izračun brzine depozicije ^{137}Cs korišteni su generički literaturni podaci od 10%. Naime, korištenje vazelinskih ploča u procjeni radioaktivne kontaminacije primjereno je samo akcidentalnim uvjetima kod kojih se mogu očekivati vrlo visoke koncentracije radionuklida. Stoga ta metoda, kao dio stalne pripravnosti za slučaj nuklearnoga udesa, u svakodnevnom, normalnim uvjetima daje samo kvalitativne rezultate.

Brzina depozicije ^{137}Cs za period svibanj 1986. – prosinac 1990. procijenjena je na $3,5 \times 10^{-4} \text{ ms}^{-1}$ (Franić 1992). Za period od siječnja 1991. do prosinca 2004. brzina depozicije ^{137}Cs povećala se red veličina, te iznosi $4,1 \times 10^{-3} \text{ ms}^{-1}$. Ove su vrijednosti u skladu s literaturnim podacima (Brandt et. al. 2002; Papastefanou 1995). Iz poznate brzine depozicije se iz Stokesovoga zakona može procijeniti i promjer čestica na koje se ^{137}Cs vezao. Primjerice, u usporedbi s prirodnim ^7Be koji nastaje interakcijom primarne komponente kozmičkih zraka s kisikom i dušikom iz atmosfere, ^{137}Cs se veže na veće atmosferske čestice.

Omjer aktivnosti ^{134}Cs : ^{137}Cs u zraku

Nakon nuklearne nesreće u Čornobilju, u zraku u RH, a zatim i u ostalim uzorcima iz okoliša, detektiran je i ^{134}Cs . ^{134}Cs (vrijeme poluraspada 2,06 godina) u nuklearnim eksplozijama ne nastaje u značajnijim količinama, budući da je nuklid (^{134}Xe) iz koje bi beta raspadom bio proizveden ^{134}Cs stabilan. Međutim, zbog dugog vremena ozračivanja goriva u nuklearnim reaktorima (tipično vrijeme koje pojedina goriva šipka proboravi u reaktoru iznosi oko 3 godine) nastaje stabilni ^{133}Cs iz kojeg zahvatom neutrona u značajnim količinama nastaje ^{134}Cs . Stoga do nesreće u Čornobilju ^{134}Cs nije bio prisutan u okolišu osim možda u neposrednom okruženju nekih nuklearnih objekata. Inventar ^{137}Cs u Čornobiljskom reaktoru iznosio je $2,9 \times 10^{17} \text{ Bq}$, a ^{134}Cs $1,9 \times 10^{17} \text{ Bq}$ (IAEA 1986). U atmosferu je, nakon višekratnih eksplozija i požara koji su potom uslijedili, oslobođeno 13% ukupnog reaktorskog inventara ^{137}Cs i 10% ^{134}Cs (IAEA 1986). To je bilo više od 3% radiocezijia oslobođenog u okoliš svim atmosferskim nuklearnim eksplozijama do tada. Stoga je u svibnju 1986. godine $R(t)$, teorijski omjer aktivnosti ^{134}Cs : ^{137}Cs , u okolini Čornobiljskog reaktora iznosio:

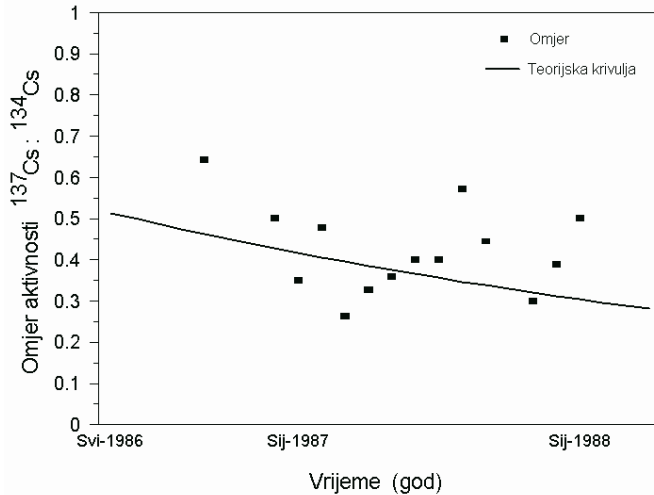
$$R(t) = \frac{1,9 \times 10^{17} \times 0,10}{2,9 \times 10^{17} \times 0,13} \times \exp [\ln(2) \times t \times (1/t_1 - 1/t_2)] \quad (3)$$

gdje su:

t vrijeme proteklo od čornobiljske nesreće

t_1 i t_2 fizičko vrijeme poluraspada ^{137}Cs i ^{134}Cs (30,14 god i 2,06 god).

Iz jednadžbe (3) proizlazi da je $R(0) \approx 0,5$. Zaista, u Hrvatskoj je godine 1986. upravo ta vrijednost omjera $R(0)$ zabilježena u gotovo svim uzorcima iz okoliša, dok je u zraku bila nešto veća. Na slici 2. prikazan je omjer aktivnosti $^{134}\text{Cs} : ^{137}\text{Cs}$ u zraku i vrijednosti predviđene teorijskom krivuljom (3).



Slika 2. Omjer aktivnosti $^{134}\text{Cs} : ^{137}\text{Cs}$ u zraku u Zagrebu

Razlog odstupanja mjerenih vrijednosti omjera aktivnosti $^{134}\text{Cs} : ^{137}\text{Cs}$ u zraku od vrijednosti predviđenih teorijskom krivuljom, valjalo bi pobliže istražiti. Nažalost, zbog relativno kratkog vremena poluraspada ^{134}Cs , takvo što je nemoguće. Razloge odstupanja između ostaloga valja tražiti i u velikom broju fizikalnih i kemijskih parametara iz okoliša koji sami po sebi fluktuiraju. Ipak, kako je u gotovo svim uzorcima iz okoliša u RH vrijednost omjera koncentracija aktivnosti $^{134}\text{Cs} : ^{137}\text{Cs}$ odgovarala vrijednostima nađenim u uzorcima iz neposredne blizine oštećenoga reaktora, to je potvrda da ^{134}Cs i ^{137}Cs imaju u okolišu gotovo identična svojstva, za razliku od nekih drugih radionuklida koji se, ovisno o kemijskoj ili fizičkoj formi u atmosferi, odnosno općenito u okolišu, različito ponašaju (tricij, stroncij itd.). Budući da je vrijeme poluraspada ^{137}Cs mnogo veće od vremena poluraspada ^{134}Cs , omjer aktivnosti $^{134}\text{Cs} : ^{137}\text{Cs}$ se uslijed radiološkog raspada kasnije smanjivao.

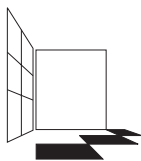
ZAKLJUČCI

Koncentracije ^{137}Cs u radioaktivnom talogu i zraku nakon nuklearne nesreće u Čornobilju eksponencijalno se smanjuju, te već početkom 1990.-tih godina, padaju na pred-čornobiljske vrijednosti. Za neposredni poslije-čornobiljski period (do kraja 1990. godine) srednje vrijeme boravka ^{137}Cs u zraku iznosi 1,0 godinu, a u radioaktivnom talogu 0,9 godina. U istom periodu brzina depozicije ^{137}Cs ima red veličina 10^{-3} ms^{-1} , što odgovara literaturnim podacima.

Istraživanja koncentracija aktivnosti radiocezija u zraku i radioaktivnom talogu važna su i zbog dozimetrijskih proračuna, odnosno procjene rizika od izloženosti ljudi antropogenim radionuklidima. Međutim, zbog ograničenog prostora, ta analiza izlazi izvan okvira ovoga rada.

LITERATURA

- Bauman, A., Cesar, D., Franić, Z., Kovač, J., Lokobauer, N., Marović, G., Maračić, M., Novaković, M.: 1979. - 1992. Rezultati mjerenja radioaktivnosti životne sredine u Republici Hrvatskoj. Godišnja izvješća 1978. - 1991. Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb, Hrvatska.
- Brandt J., Christensen J. H. and Frohn L. M. 2002. Modelling transport and deposition of caesium and iodine from the Chernobyl accident using the DREAM model. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 2, 825-874,.
- Franić Z. 1992. ¹³⁷Cs u radioaktivnim oborinama u Zagrebu. *Hrvatski meteorološki časopis*, 27, str. 63-68.
- International Atomic Energy Agency (IAEA) 1986. Summary Report on the Post-Accident Review Meeting on the Chernobyl Accident. *Safety Series* No. 75-INSAG-1. Vienna, pp 34.
- Kovač, J., Cesar, D., Franić, Z., Lokobauer, N., Marović, G., Maračić, M.: 1993 - 1998, Rezultati mjerenja radioaktivnosti životne sredine u Republici Hrvatskoj. Godišnja izvješća 1992. - 1997. Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb, Hrvatska.
- Marović, G., Franić, Z., Kovač, J., Lokobauer, N., Maračić, M.: 1999. - 2005. Rezultati mjerenja radioaktivnosti životne sredine u Republici Hrvatskoj. Godišnja izvješća 1998. - 2004. Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb, Hrvatska.
- Papastefanou C, Ioannidou A, Stoulos S, Manolopoulou M. Atmospheric deposition of cosmogenic ⁷Be and ¹³⁷Cs from fallout of the Chernobyl accident. *Sci Total Environ.* 1995 Aug 18;170(1-2):151-6.
- Peterson H.T. 1983. Terrestrial and Aquatic Food Chain Pathways. In: J. E. Till (Ed.), *Radiological Assessment, a Textbook on Environmental Dose Analysis*, NUREG, Washington, 5-12 pp.
- Popović, V. (ur.): 1966. -1978. Prirodna radioaktivnost u Jugoslaviji, Godišnja izvješća 1965 - 1977. Savezni sekretarijat za rad, zdravstvo i socijalnu politiku, Beograd, Jugoslavija.
- United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR) 1988: *Sources Effects and Risks of Ionizing Radiation*, United Nations, New York.



ČETVRTI HRVATSKI
ZNAJSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '05

Zadar, 12-16. rujna 2005.



**Marović, G.¹, Senčar, J.¹, Bešlić, I.¹, Šega, K.¹, Franić, Z.¹
i Šolić-Gavranović, M.¹**

UKUPNA BETA AKTIVNOST ZRAKA I KONCENTRACIJA LEBDEĆIH ČESTICA U UVJETIMA POJAČANOG PROMETA

Sažetak: *U sklopu sustavnih istraživanja okoliša Jedinica za zaštitu od zračenja i Jedinica za higijenu okoline Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada u Zagrebu u suradnji s Ministarstvom zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva Republike Hrvatske na prometom opterećenoj lokaciji u Zagrebu (raskrižje Miramarske ulice i Avenije Vukovar) svakodnevno provode mjerenja onečišćenja zraka. U ovom su radu prikazani rezultati određivanja ukupne količine lebdećih čestica i mjerenja ukupne beta aktivnosti zraka na uzorcima skupljenima od lipnja do prosinca 2004. godine. Rezultati su uspoređeni s rezultatima mjerenja na uzorcima skupljenima na lokaciji Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada u Zagrebu (Ksaverska cesta). Rezultati ukupne beta aktivnosti zraka pokazuju dobro slaganje s koncentracijama lebdećih čestica.*

Ključne riječi: *onečišćenje zraka, radioaktivne tvari, ukupna beta aktivnost zraka, lebdeće čestice*

SUSPENDED PARTICULATE MATTER AND TOTAL BETA ACTIVITY IN THE AIR WITH URBAN TRAFFIC POLLUTION

Abstract: *Within the scope of systematic investigations of the environment, the Radiation Protection Unit and Environmental Hygiene Unit of the Institute for Medical Research and Occupational Health in Zagreb have been conducting measurements of total beta activity in the air, as well as measurement and analysis of suspended particulate matter in the air. The samples were collected in collaboration with the Ministry of Environmental Protection, Physical Planning and Construction, on a daily basis from June to December 2004 at the air quality monitoring station Zagreb-1 situated near a crossroad with traffic exposure. The results of total beta activity in the air showed good agreement with suspended particulate matter concentrations. Special concern was given to the possible relationship between total beta activity and suspended particulate matter concentrations in the days with heavy traffic.*

¹ G. Marović, J. Senčar, I. Bešlić, K. Šega, Z. Franić i M. Šolić-Gavranović, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska cesta 2, Zagreb, HRVATSKA

UVOD

Onečišćenje atmosfere radioaktivnom tvari samo je dio ukupnih onečišćenja zraka i time samo dio ukupnih potencijalno negativnih zdravstvenih učinaka. Radioaktivne tvari sastavni su dio atmosfere. Prisutni radionuklidi u zraku prirodnog su podrijetla, bilo terestrijalnog bilo kozmogenog. Uslijed djelovanja čovjeka u atmosferu su ispuštene i velike količine radionuklida fisijskog podrijetla, također su prisutni i tragovi tehnološki povišene prirodne radioaktivnosti. Najznačajniji izvor radioaktivnih tvari u zraku još su uvijek atmosferske nuklearne eksplozije iz početka 1960-tih godina, budući da se iz visokih stratosferskih slojeva atmosfere radioaktivne tvari obaraju atmosferskim procesima u prizemne slojeve gdje se provode mjerenja. Nuklearna nesreća u Čornobilju prouzročila je porast količine radioaktivnih tvari u zraku samo 1986. godine. No, već sljedećih godina količina je radioaktivnih tvari u zraku opet pala na predčornobiljske vrijednosti (Franić et al.1997).

Praćenje i određivanje radioaktivnih tvari u zraku započelo je u Hrvatskoj 1961. godine i provodi se neprekidno do danas. Količina radioaktivnih tvari u zraku određuje se mjerenjem ukupne beta aktivnosti zraka, te specifičnim radiokemijskim analizama pojedinih radionuklida, alfa, beta i gamaspektrometrijskim analizama. Ukupna beta aktivnost jest samo početni podatak o prisutnosti radioaktivne tvari u obrađivanom uzorku, a ako se želi saznati koji je od radionuklida prisutan u zraku, provode se posebne radiokemijske metode. Svako povećanje brzine ekspozicijske doze i/ili ukupne beta aktivnosti zraka ukazuje na potrebu dodatnih specifičnih mjerenja i analiza u traženju uzroka povećanja, ne bi li se što bolje procijenila efektivna doza zračenja koju primi stanovništvo Republike Hrvatske, a time i utjecaji ionizirajućeg zračenja na ljudsko zdravlje.

Neprekidno praćenje onečišćenja zraka također je započelo u šezdesetim godinama dvadesetoga stoljeća, dok se određivanje ukupnih lebdećih čestica i teških metala u njima provodi od 1972. godine. U 21. stoljeće Ministarstvo zaštite okoliša, prostornoga uređenja i graditeljstva Republike Hrvatske (MZOPUG) ulazi uspostavom Državne mreže za trajno praćenje kakvoće zraka. Aktivno praćenje kakvoće zraka započelo je na postaji Zagreb-1 smještenoj na raskrižju Miramarske ulice i Avenije Vukovar u Zagrebu. Mjerna postaja Zagreb-1 opskrbljena je uzorkivačem velikih volumena zraka koji skuplja uzorke ukupnih lebdećih čestica. Dugogodišnja istraživanja pokazala su da je skupljanje ukupnih lebdećih čestica, zbog uglavnom nedefinirane gornje granice veličine skupljenih čestica, opterećeno problemima, te da je neophodno mjeriti dobro definirane frakcije lebdećih čestica (Šega 1999). U radu Marović et al. iz 2001. godine pokazano je da postoji značajna povezanost ukupne beta aktivnosti zraka i koncentracije lebdećih čestica, te da je to bolja korelacija što su frakcije lebdećih čestica manjeg ekvivalentnog aerodinamičkog promjera. Takva saznanja su ispitana u uvjetima pojačanog prometa na uzorcima skupljenima na mjernoj postaji Zagreb-1. Rezultati tih istraživanja provedenih tijekom 2004. godine prikazani su u ovom radu.

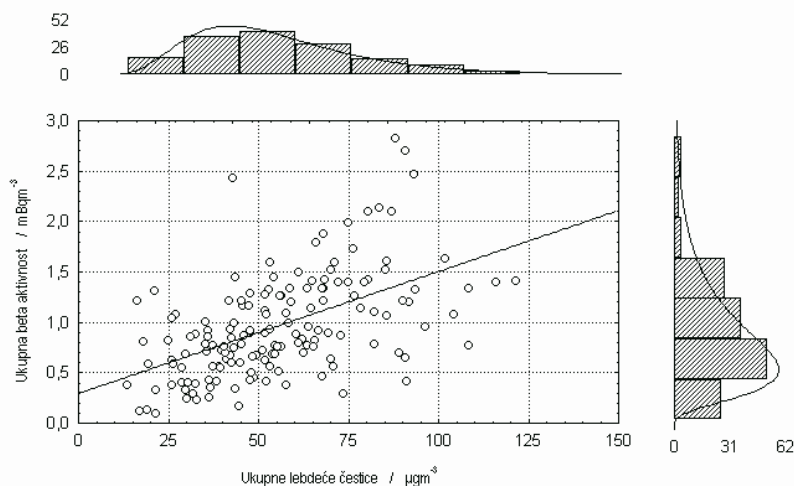
MATERIJALI I METODE

U okviru Državne mreže za trajno praćenje kakvoće zraka na mjernoj postaji Zagreb-1 smještenoj na raskrižju Miramarske ulice i Avenije Vukovar u Zagrebu skupljani su uzorci ukupnih lebdećih čestica uređajem DIGITEL Aero Sampler DHA-80, na filtrima od staklenih vlakana proizvodnje Whatman glass microfibre filtar tip GF/A, uz ukupni dnevni volumen od 1008 m³. Ukupna se količina lebdećih čestica određuje gravimetrijski. Za mjerenja ukupne beta aktivnosti korišteni su alikvotni uzorci filtra na kojima su skupljene ukupne lebdeće čestice. Ukupna se beta aktivnost (UBA) mjeri beta brojačem za mjerenja niskih aktivnosti (GM multicounter system RISØ) 120 sati nakon uzorkovanja, čeka se potrebno vrijeme za raspad kratkoživućih radionuklida, uglavnom nižih članova prirodnih radioaktivnih nizova urana i torija.

Na lokaciji Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada (IMI), neprekidno i svakodnevno se na visini jedan metar iznad tla prosisava oko 200 m³ zraka kroz filtar papir Schneider-Poelman plavi i u tako skupljenom uzorku mjeri se ukupna beta aktivnost beta brojačem za mjerenja niskih aktivnosti.

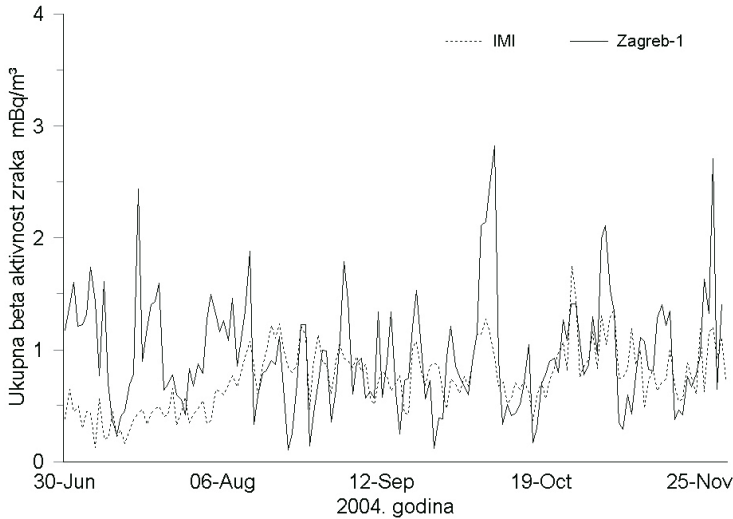
REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati provedenih mjerenja na postaji Zagreb-1 statistički su obrađeni kako bi se odredila ovisnost ukupne beta aktivnosti zraka o ukupnoj količini lebdećih čestica. Na slici 1. prikazana je ovisnost ukupne beta aktivnosti zraka o koncentraciji ukupnih lebdećih čestica. Korelacija ($r=0.534$ $p<0.0001$) jest značajnija od one iskazane u radu Marović et al. u 2001. godini, što je očekivano, budući da su mjerenja i ukupne beta aktivnosti zraka i određivanje koncentracije lebdećih čestica provedena na istom mediju.



Slika 1. Ovisnost ukupne beta aktivnosti zraka o koncentraciji lebdećih čestica.

Mjerenja ukupne beta aktivnosti zraka provodila su se tijekom 2004. godine i na lokaciji IMI kao što je opisano u radu Marović i sur. 2005. godine. Za razliku od prometno opterećene postaje Zagreb-1, lokacija IMI je rezidencijalno smješтана, relativno udaljena od glavne prometnice, odnosno zelenim pojasom odijeljena od nje. Slika 2. prikazuje usporedno kretanje ukupne beta aktivnosti zraka tijekom drugog polugodišta 2004. godine na obje lokacije, postaji Zagreb-1 i na lokaciji IMI.



Slika 2. Ukupna beta aktivnost zraka tijekom drugog polugodišta 2004. godine

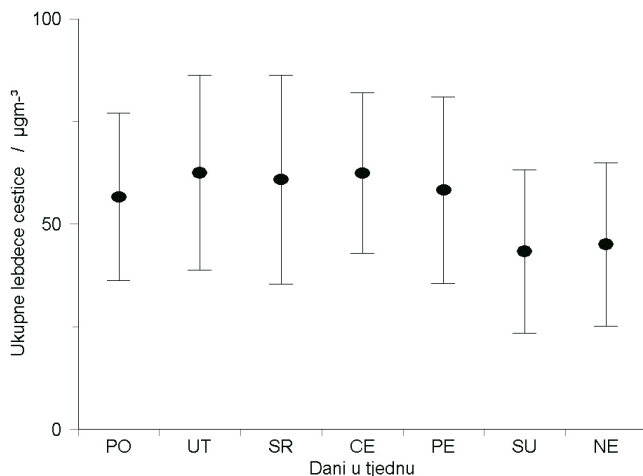
Osnovni statistički pokazatelji oba niza podataka ukupne beta aktivnosti zraka prikazani su u tablici 1.

Tablica 1. Ukupna beta aktivnost zraka (mBqm-3) na lokaciji postaje Zagreb-1 i IMI

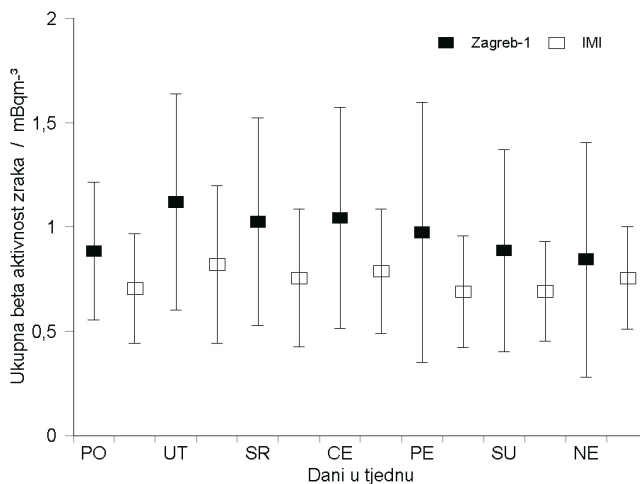
Lokacija	N	Srednjak	Medijan	Minimum	Maksimum
Zagreb-1	153	0,965	0,873	0,103	2,823
IMI	154	0,743	0,721	0,127	1,753

Statističko testiranje rezultata mjerenja ukupne beta aktivnosti zraka pokazuje da postoji statistički značajna razlika između oba niza podataka ($t = 5,438$ $df = 152$ $p < 0,0001$). Analiza podataka i uvjeta u kojima su skupljani ukazuje na razliku u lokacijama. Postaja Zagreb-1 nalazi se u prometno opterećenom području, što bi mogao biti uzrok povišenim vrijednostima ukupne beta aktivnosti zraka u odnosu na one vrijednosti izmjerene na IMI. Izdvojimo li podatke dobivene u dane vikenda (subotama i nedjeljama, u uvjetima smanjene prometne aktivnosti) dobiva se statistički značajna razlika za koncentracije ukupnih lebdećih čestica

na lokaciji postaje Zagreb-1 ($t = 4,134$ $p < 0.0001$). Slike 3. i 4. zorno pokazuju srednje vrijednosti koncentracija lebdećih čestica i ukupne beta aktivnosti zraka po danima u tjednu.



Slika 3. Ukupne lebdeće čestice raspodijeljene po danima u tjednu.



Slika 4. Ukupna beta aktivnost zraka raspodijeljena po danima u tjednu.

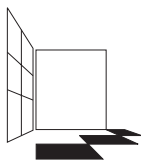
ZAKLJUČCI

Prikazani dio istraživanja utjecaja koncentracije lebdećih čestica na ukupnu beta aktivnost zraka i time na dozno opterećenje ljudi pokazao je valjanost nastojanja na provođenju mjerenja na istovjetnim uzorcima. Također jest pokazano da u uvjetima pojačanog prometa dolazi i do povećanja ukupne beta aktivnosti zraka,

iako je premalo podataka da bi se samo prometu pridala glavna povećanog doprinosa. Sustavno istraživanje na većem broju uzoraka pokazalo bi prirodu povezanosti, a šira bi analiza trebala uključiti i meteorološke pokazatelje kao i proširena specifična radiokemijska određivanja, osobito radionuklida članova prirodnog uranovog i torijevog niza.

LITERATURA

- Franić Z, Cesar D, Marović G, Senčar J. Radioactive mater in the Zagreb air from 1961 to 1996. *Hrv Meteor Časopis* 1997;32:51-58.
- Marović G, Senčar J, Šega K, Bešlić I. 2001. Lebdeće čestice - doprinos ukupnoj beta aktivnosti zraka i brzini ekspozicijske doze. *Gospodarstvo i okoliš*. 55, pp 134-6.
- Marović G. i sur. Praćenje stanja radioaktivnosti životne sredine u Republici Hrvatskoj. Izvješće za 2004. godinu. IMI-CRZ-81, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb, 2005.
- Šega K. Razvoj i prva ispitivanja uređaja za sakupljanje PM10 i PM2.5. U: Valić F, Šega K, urednici.. *Zbornik radova Drugog hrvatskog znanstveno stručnog skupa Zaštita zraka '99*; 22-25. rujna 1999; Šibenik. Zagreb: HUIZZ; 1999. str. 263-268



ČETVRTI HRVATSKI
ZNAJSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '05

Zadar, 12-16. rujna 2005.



Čavlović, A.¹, Beljo Lučić, R.¹, Šega, K.², Bešlić, I.²

OSOBNNA IZLOŽENOST DRVNOJ I METALNOJ PRAŠINI RADNIKA U DRVNOJ INDUSTRIJI

Sažetak: Na radnim mjestima prerade drva metodom osobnih sakupljača određene su masene koncentracije respirabilnih čestica i ukupne drvne prašine za tvrde (bukovina i hrastovina) i meke vrste drva (jelovina) kao i za prašinu metala u oštračnici alata. Dobivene vrijednosti uspoređene su s maksimalno dopuštenim koncentracijama za prašine prema Pravilniku o maksimalno dopustivim koncentracijama štetnih tvari u atmosferi radnih prostorija i prostora (MDK). Niti jedna vrijednost masene koncentracije respirabilnih čestica i ukupne prašine za jelovinu ($N=49$) i prašinu metala ($N=6$) ne prekoračuju MDK vrijednosti. Koncentracija respirabilnih čestica bukovine i hrastovine veća od maksimalno dopuštenih 1 mg/m^3 izmjerena je na 33 od ukupno 120 uzoraka (28%) dok su prekoračenja MDK za ukupnu prašinu bukovine i hrastovine od 3 mg/m^3 izmjerena na 46 od 124 uzorka (37%).

Ključne riječi: drvna i metalna prašina, bukovina, hrastovina i jelovina, kancerogenost, alergije i iritacije.

PERSONAL EXPOSURE TO WOOD AND METAL DUST OF WORKERS IN WOOD INDUSTRY

Abstract: Concentration measurements of respirable and total hardwood (beech- and oak-wood) dust and softwood (fir) dust or metallic dust was conducted at wood processing places or cutting tool sharpening rooms using method of personal sampling. Correlation of measured mass concentrations of softwood dust ($N=49$) or metallic dust ($N=6$) with maximal permissible concentrations (MPC) shows that none of the samples exceeds the Croatian limit values of hazardous substances in working atmospheres. The mass concentration exceeded the limit values for hardwoods respirable particles of 1 mg/m^3 in 28 % of samples (that is 33 of 120 samples). Exceeding of limit value of 3 mg/m^3 for total hardwood dust was detected in 37 % of samples (that is 46 of 124 samples).

¹ A. Čavlović, R. Beljo Lučić, Šumarski fakultet, Sveučilišta u Zagrebu, HRVATSKA

² K. Šega, I. Bešlić, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada u Zagrebu, HRVATSKA

UVOD

Osim pojava alergija i astmi, zbog štetnih supstanci iz borovine, smrekovine i hrastovine (Hinnen i dr., 1995; Hessel i dr., 1995; Malo i dr., 1995), najveći problem za drvodjeljske radnike predstavlja rizik obolijevanja od adenokarcinoma nosne šupljine uslijed dugotrajne izloženosti drvnoj prašini bukovine i hrastovine (Kubel, 1988; Klein, 2001). Naime, drvena prašina hrastovine i bukovine proglašena je kancerogenom u Europskoj zajednici 1999. na temelju klasifikacija međunarodnog *Instituta za istraživanje karcinoma* (IARC) iz 1995. godine (Kohler, 1995). Za domaću proizvodnju namještaja i šumarsku djelatnost značajno je to što su bukva i hrast dvije najzastupljenije vrste drva, sudjelujući i do 60 % u ukupnoj drvnoj zalihi (Hrvatske šume, 2002). Stalna izloženost drvnoj prašini jelovine ili smrekovine također je značajna bez obzira na manju zastupljenost smreke i jele u ukupnoj drvnoj zalihi (11,2 %). U smolama jelovine nalaze se razni kemijski iritansi i dermatiti (monoterpeni, smolne kiseline, kolofonij) zbog kojih prašina jelovine uzrokuje kožne alergije (pinen-alergije), crvenilo kože, ekceme i iritacije kože i sluzokože (Hausen, 1981).

U Hrvatskoj prema prijedlogu Pravilnika o maksimalno dopustivim koncentracijama štetnih tvari u atmosferi radnih prostorija i prostora (MDK) i o biološkim graničnim vrijednostima (BGV) maksimalno dopuštena masena koncentracija drvene prašine tvrdih vrsta drva na radnome mjestu iznosi za respirabilne čestice 1 mg/m^3 , a za ukupnu prašinu 3 mg/m^3 . Za respirabilne čestice mekih listača i četinjača maksimalno dopuštena masena koncentracija iznosi 3 mg/m^3 , a za ukupnu prašinu 10 mg/m^3 . Smjernice Europske Zajednice ne propisuju graničnu vrijednost za inhalabilnu frakciju mekih vrsta drva i četinjača nego samo tvrdih vrsta drva koja iznosi 5 mg/m^3 (EU 99/38/EC). Za razliku od Europske Zajednice američki propisi su nešto strožiji i Konferencija državnih stručnjaka industrijske higijene (ACGIH - American Conference of Governmental Industrial Hygienists) propisuje maksimalnu granicu od 1 mg/m^3 za tvrde vrste drva ali i 5 mg/m^3 za meke vrste drva (Kopecký i Pernica, 2004).

Alati za obradu drva izrađeni su od alatnog nelegiranog ili niskolegiranog čelika (najčešće s dodatkom nikla od 2 do 2,6 %) i prašina metala nastala oštrenjem tih alata ne predstavlja veći problem po zdravlje radnika osim onečišćenja. Ostali alati strojne obrade drva imaju izvedenu reznu oštricu iz tvrdih i sinteriranih metala čiji kemijski sastav može izazvati astmu a i kancerogen je zbog udjela volframovih karbida i kobalta, te željeza i nikla (Hubbard i dr., 1996; Kuzaka i dr., 1996; Zannetti i Fubini, 1997). Prašine koje sadrže željezne okside mogu uzrokovati nekolagene pneumokonioze i to bez trajnog oštećenja plućne funkcije (Zavalić, 2004). Oštrenje alata s oštricama od tvrdih i sinteriranih metala zahtjeva specijalne metode i zaštitu radnika zbog čega se ti alati niti ne oštire u drvnoindustrijskim pogonskim oštračnicama nego daju na oštrenje u specijalizirane oštračnice. U nekim drvnoindustrijskim pogonskim oštračnicama ipak je zapaženo nestručno oštrenje alata s oštricama od tvrdih i sinteriranih metala na oštrilicama bez zaštite radne okoline. Prema prijedlogu Pravilnika o maksimalno dopustivim koncentracijama štetnih tvari u atmosferi radnih prostorija i prostora (MDK) i o biološkim graničnim vrije-

dnostima (BGV), maksimalno dopuštena masena koncentracija prašine metala, iznosi za respirabilne čestice 4 mg/m^3 , a za ukupnu prašinu 6 mg/m^3 .

Namjera je ovog istraživanja prikazivanje stvarne razine izloženosti radnika različitim vrstama prašina na radnim mjestima u drvnoindustrijskim pogonima. Usporedba izmjerenih masenih koncentracija prašine (dnevni doza zaprašnosti radnika na radnom mjestu) s maksimalno dopuštenim graničnim vrijednostima (MDK) ili nekim drugim propisima, pokazuje kolika je potreba za provođenjem inženjerskih mjera smanjenja emisije ili nužnost uporabe sredstava osobne zaštite.

MATERIJALI I METODE

Metodom osobnih sakupljača pored različitih radnih strojeva za obradu drva sakupljeno je ukupno 244 uzoraka respirabilnih čestica i ukupne drvne prašine bukovine i hrastovine te 49 uzoraka jelovine. Hrastovina je obrađivana tračnom brusilicom, jednolisnom i dvolisnom kružnom pilom te ravnalicom, a bukovina različitim vrstama brusilica, kružnom pilom, stolnom glodalicom, četverostranom blanjalicom i bušilicom. Jelovina je obrađivana pilama trupčarama (jarmačom i tračnom pilom) te ravnalicom. Šest uzoraka metalne prašine sakupljani su u pilanskoj oštračnici listova tračnih pila.

Pilana za primarnu preradu drva (jelovine) nalazi se u Gerovu (Gorski Kotar) dok su uzorci bukovine sakupljani u Tvornici tokarenih proizvoda za sjedenje u Varaždinu te u tvornici šperploča u Bjelovaru. Uzorci hrastovine, kao i uzorci jelovine dobiveni obradom na ravnalici, sakupljani su u zagrebačkim tvornicama i stolarijama namještaja.

Masena koncentracija drvne prašine određivana je gravimetrijskom metodom (ZH 1/120.41). Vaganje je obavljeno uporabom mikrovage METTLER-TOLEDO MX-5, koja ima mogućnost preciznog mjerenja i odčitavanja vrijednosti do 10^{-6} grama s mjernom nesigurnošću 10^{-4} grama. Kao medij za skupljanje uzoraka drvne prašine uporabljeni su filtri od staklenih vlakana (Whatman) koji se odlikuju visokom djelotvornošću odvajanja čestica iz zračne struje, malim otporom, visokom čistoćom i kemijskom inertnošću. S obzirom na higroskopsnost materijala, filtri su kondicionirani na stalnu vlažnost u eksikatoru tijekom 24 sata prije vaganja (prije i nakon uzimanja uzorka). Pri skupljanju drvnih čestica odabrani protok rada sisaljke iznosio je 2 l/min (EN ISO 10882-1:2001). Respirabilne čestice i ukupna drvna prašina skupljani su osobnim skupljačima proizvođača Casella (Slika 1). Separatori nerespirabilne frakcije čestica (cikloni) svojom izvedbom oponašanju odvajanje respirabilnih čestica u respiratornom sustavu odrasle zdrave osobe, srednje efikasnosti (50 %) na $5 \mu\text{m}$ aerodinamičkog promjera.

Vrijednost aerodinamičkog promjera respirabilnih ili udisajnih čestica određena je prema zdravstvenim kriterijima. Tehnički izvještaj ISO/TR 7708-1995 predlaže veličinu manju od $10 \mu\text{m}$. Prema istraživanjima IARC-a (International Agency for Research of Cancer), međunarodne agencije za istraživanja karcinoma iz 1995. godine, većina je drvnih čestica srednjeg aerodinamičkog promjera iznad $5 \mu\text{m}$.



Slika 1. Radnik s pričvršćenim osobnim sakupljačima

REZULTATI I DISKUSIJA

Tablicom 1 prikazani su aritmetička sredina i rasponi izmjerenih masenih koncentracija respirabilnih čestica i ukupne prašine sakupljenih na radnim mjestima pri preradi hrastovine, bukovine i jelovine te u pilanskoj oštračnici alata. Zbog usporedbe s izmjerenim masenim koncentracijama navedene su i maksimalno dopuštene koncentracije (MDK) iz prijedloga Pravilnika za respirabilne čestice i ukupnu prašinu tvrdih i mekih vrsta drva te prašine metala.

Tablica 1. Aritmetička sredina i rasponi izmjerene masene koncentracije drvene i metalne prašine u usporedbi s maksimalno dopuštenim koncentracijama (MDK)

Vrsta prašine	Masena koncentracija									
	Respirabilne čestice					Ukupna prašina				
	N	MDK	c_r	c_{min}	c_{max}	N	MDK	c_r	c_{min}	c_{max}
mg/m ³					mg/m ³					
Tvrde vrste drva (bukovina, hrastovina)	120	1	0,87	0,03	5,64	124	3	2,79	0,33	16,11
Meke vrste drva (jelovina)	24	3	0,59	0,18	1,46	25	10	1,80	0,55	4,29
Prašina metala (niskolegirani čelik)	3	4	0,75	0,48	1,13	3	6	2,38	1,21	4,70

Premda za tvrde vrste drva, srednje vrijednosti masenih koncentracija respirabilnih čestica iznose $0,87 \text{ mg/m}^3$, prekoračenja maksimalno dopuštene vrijednosti masene koncentracije respirabilnih čestica hrastovine i bukovine od 1 mg/m^3 izmjerena su na 33 od 120 uzoraka (28 %). Veća masena koncentracija ukupne prašine hrastovine i bukovine od maksimalno dopuštenih 3 mg/m^3 izmjerena je na 46 od 124 uzorka (37 %). Prekoračenja su izmjerena pri obradi hrastovine i bukovine na brusilicama i kružnim pilama dok pored ostalih promatranih strojeva nema prekoračenja graničnih vrijednosti.

Srednje vrijednosti izmjerenih masenih koncentracija respirabilnih čestica jelovine iznose $0,59 \text{ mg/m}^3$ i ukupne prašine $1,80 \text{ mg/m}^3$. Niti na jednom od 49 uzoraka prašine jelovine nije izmjereno prekoračenje maksimalno dopuštene vrijednosti od 3 mg/m^3 za respirabilne čestice i 10 mg/m^3 za ukupnu prašinu.

Prekoračenja maksimalno dopuštenih koncentracija od 4 mg/m^3 za respirabilne čestice i 6 mg/m^3 za ukupnu prašinu metala nisu izmjerena niti za uzorke sakupljene u oštračnici alata.

Rezultati mjerenja na trećini uzoraka bukovine i hrastovine pokazuju da kvaliteta zraka ne zadovoljava zdravstvene kriterije prema kojima su definirane maksimalno dopuštene koncentracije za prašinu tvrdih vrsta drva u radnoj atmosferi (MDK). Prašina hrastovine i bukovine u usporedbi s prašinom mekih vrsta drva ili prašinom metala, predstavlja veći problem zbog rizika od obolijevanja karcinomom nosne šupljine. To ističu i preporuke Europske Unije EU 90/394/EEC, 97/42/EC i 99/38/EC prema kojima je u postupku prihvaćanja Pravilnik o zaštiti radnika od opasnosti zbog izloženosti karcinogenim i/ili mutagenim tvarima, a koji svrstava prašinu bukovog i hrastovog drva u kancerogene tvari. Drvodjeljski radnici nalaze se u 1. skupini radnika povećanog rizika od obolijevanja adenokarcinoma nosa i nosne šupljine zbog izloženosti drvnj prašini tvrdih vrsta drva a prema klasifikaciji međunarodnog *Instituta za istraživanje karcinoma IARC*-u (Kohler, 1995). Prema svojoj definiciji, adenokarcinomi nastaju polako uslijed stalnog i dugotrajnog razdoblja izloženosti minornom karcinogenom i/ili mutagenom iritansu. Prema podacima oboljelih, latentno razdoblje razvoja takve profesionalne bolesti traje prosječno od 28 do 45 godina (Hausen, 1981).

Maksimalno dopuštene masene koncentracije bilo koje kancerogene i/ili mutagene tvari ne spriječavaju obolijevanje niti otklanjaju rizik od karcinoma nosa i nosne šupljine uslijed dugogodišnje izloženosti drvodjeljskih radnika prašini bukovine i hrastovine. Granične vrijednosti za kancerogene tvari određuju se prema zdravstvenim kriterijima i imaju samo orijentacionu ulogu pri odabiru mjera zaštite radnika. Rezultati mjerenja pokazuju da je najveći rizik obolijevanja od karcinoma nosne šupljine pri radu pored brusilica i kružnih pila i da je pored takvih strojeva potrebno primjenjivati sve raspoložive mjere smanjenja emisije drvne prašine i zaštite radnika. Spomenutim Pravilnikom o zaštiti radnika od opasnosti zbog izloženosti karcinogenim i/ili mutagenim tvarima, prema EU 90/394/EEC, 97/42/EC i 99/38/EC, navode se obveze poslodavca za praćenje izloženosti karcinogenim tvarima. Ujedno se, a u skladu s tom administrativnom mjerom, određivanjem

masene koncentracije prašine na radnom mjestu, određuje i učinkovitost poduzetih inženjerskih mjera smanjenja emisije u radni prostor. Praćenjem izloženosti drvnoj prašini na radnom mjestu moguće je utvrditi rezultate optimizacije rada stroja i odsisnih uređaja, ali i poboljšanja zbog novih i kvalitetnijih postrojenja. Pri mjerenju zapaženo je da radnici ne nose sredstva osobne zaštite i da postupcima čišćenja radnog prostora dodatno uskovitlavaju nataloženu prašinu, pa i uz modernije strojeve čiji efekt smanjenja emisije tako izostaje. Za rješenje tog problema koristilo bi usvajanje primjera drvnoindustrijskih pogona naprednijih zemalja gdje su zabranili uporabu metli i komprimiranog zraka za čišćenje zaprašenog radnog prostora i propisali uporabu radioničkih usisavača. Pravilnik o osobnim zaštitnim sredstvima prema direktivi EU 89/656/EEC navodi opće obaveze poslodavaca u vezi s osobnim sredstvima zaštite te popis aktivnosti i sektora aktivnosti koji zahtjevaju uporabu osobnih sredstava zaštite, respiratora i uređaja za disanje. Zbog dosadašnjeg nepoštivanja propisa o uporabi sredstava osobne zaštite nameće se bojazan da će i ovaj predloženi biti još jedan dobar, ali nepoštivan propis.

S obzirom na veliku zastupljenost četinjača u skandinavskim zemljama finski istraživači su tijekom 23 godine prikupljali podatke o povezanosti utjecaja drvene prašine i obolijevanja od alergijskih dermatitisa, koje uglavnom izazivaju prašine tvrdih vrsta drva, ali ih mogu izazvati i prašine mekih vrsta (Estlander i dr., 2001). Istraživanja u većini skandinavskih zemalja pokazuju da se pojave iritacija i alergija događaju, i to više ljeti nego zimi, i bez obzira što izmjerene vrijednosti masene koncentracije drvene prašine ne prekoračuju granične vrijednosti domaćih propisa (Rosenberg i dr., 2002). Isto tako, čestice prašine metala talože se, više ili manje, kroz radni vijek u respiratornom sustavu radnika neovisno o tome kolika je dnevna doza u odnosu na dopuštenu koncentraciju.

ZAKLJUČCI

Problematika lebdećih čestica na radnim mjestima drvene industrije i šumarstva odnosi se na izloženost utjecaju svih vrsta prašina, mekih i tvrdih vrsta drva te prašine metala. Bez obzira na prekoračenja graničnih vrijednosti, dugogodišnja izloženost prašini tvrdih vrsta drva predstavlja rizik od obolijevanja karcinomom nosne šupljine, pogotovo pored strojeva koji zaprašuju više od ostalih, brusilica i kružnih pila, strojeva bez priključenog odsisnog uređaja te za vrijeme nepropisnog čišćenja radnog prostora dodatnim uskovitlavanjem prašine.

S obzirom da se propisi o graničnim vrijednostima mekih vrsta drva za pojedine države međusobno razlikuju i da se zdravstvene smetnje događaju neovisno o prekoračenjima izmjerenih masenih koncentracija, nužno je poduzimanje svih mjera zaštite kako bi se emisija prašine u radni prostor smanjila na najmanju moguću mjeru. Približavanje ispunjenju zdravstvenih kriterija na radnim mjestima moguće je moderniziranjem postrojenja prerade drva, optimizacijom rada strojeva i odsisnog sustava, izborom zamjenskih vrsta drva te primjenom svih ekoinženjerskih i administrativnih mjera smanjenja emisije prašine u radni prostor.

LITERATURA

- Estlander T, Jolanki R, Alanko K, Kanerva L. 2001. Occupational allergic contact dermatitis caused by wood dusts. *Contact Dermatitis*, 44, 213-217.
- Hausen B. 1981. *Woods Injurious to Human Health: a manual*. Universitätsbibliothek Hannover und Technische Informationsbibliothek, de Gruyter.
- Hessel PA, Herbert FA, Melenka LS, Yoshida K, Michaelchuk D, Nakaza M. 1995. Lung health in sawmill workers exposed to pine and spruce. *Chest*, 108 (3), 642-646.
- Hinnen U, Willa-Craps C, Elsner P. 1995. Allergic contact dermatitis from iroko [*Milicia excelsa*] and pine [*Pinus*] wood dust. *Contact Dermatitis*, 33(6), 428.
- Hubbard R, Lewis S, Richards K, Johnston I, Britton J. 1996. Occupational exposure to metal or wood dust and aetiology of cryptogenic fibrosing alveolitis. *Lancet*. 347(8997):284-289.
- Klein RG, Schmezer P, Amelung F, Schroeder HG, Woeste W, Wolf J. 2001. Carcinogenicity assays of wood dust and wood additives in rats exposed by long-term inhalation. *Int Arch Occup Environ Health*, 74, 109-118.
- Kohler B. 1995. Wood dust and cancer. National Rep - Health, Safety and Environment, IARC, France.
- Kopecký Z, Pernica J. 2004. Effects of the dimensional specification of dust on the quality of air. «Trieskove a beztrieskove obrabanie dreva '04», *Stary Smokovec – Tatry*, 125-130.
- 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.
- Kuzaka Y, Iki M, Kumagai S, Goto S. 1996. Epidemiological study of hard metal asthma. *Occupational and Environmental Medicine*. 53(3):188-193.
- Malo JL, Cartier A, Desjardins A, Weyer R, Vandenplas O, Vande-Weyer R. 1995. Occupational asthma caused by oak wood dust. *Chest*, 108(3), 856-858.
- Rosenberg Ch, Liukkonen T, Kallas-Tarpila T, Ruonakangas A, Ranta, R, Nurminen M, Welling I, Jäppinen P. 2002. Monoterpene and Wood Dust Exposures: Work-Related Symptoms among Finnish Sawmill Workers. *American Journal of Industrial Medicine* (41): 38-53.
- Zannetti G, Fubini B. 1997. Surface interaction between metallic cobalt and tungsten carbide particles as a primary cause of hard metal lung disease. *Journal of material Chemistry*, 7(8), 1647-1654.
- Zavalić M. 2004. Bolesti izazvane anorganskim i organskim prašinama. *Gospodarstvo i okoliš*, 66/2004, 88-92.
- Prijedlog Pravilnika o maksimalno dopustivim koncentracijama štetnih tvari u atmosferi radnih prostorija i prostora MDK i o biološkim graničnim vrijednostima BGV (1993), ANT-Zagreb, ISBN 953-96075-0-7.
- Prijedlog Pravilnika o zaštiti radnika od opasnosti zbog izloženosti karcinogenim i/ili mutagenim tvarima, prema EU 90/394/EEC, 97/42/EC i 99/38/EC

Prijedlog Pravilnika o osobnim zaštitnim sredstvima prema EU 89/656/EEC

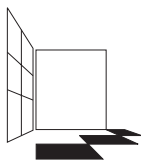
Godišnje izvješće 2001. Hrvatske Šume, Zagreb, 2002.

Council directive 1999/38/EC of 29 April 1999 amending for the second time Directive 90/394/EEC on the protection of workers from the risk related to exposure to carcinogens at work and extending it to mutagens. Official Journal L 138, 01/06/1999 P 0066-0069.

Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften, Zentralstelle für Unfallverhütung und Arbeitsmedizin, 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.



ČETVRTI HRVATSKI
ZNAJSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '05

Zadar, 12-16. rujna 2005.



Šega, K.¹ i Bešlić, I.¹

PRORAČUN ZDRAVSTVENIH UČINAKA DIMA, UKUPNIH LEBDEĆIH ČESTICA I FRAKCIJA LEBDEĆIH ČESTICA PO VELIČINI PM-10 I PM-2,5 ZA POPULACIJU GRADA ZAGREBA

Sažetak: Proračun zdravstvenih učinaka na populaciju Zagreba proveden je uporabom AirQ računalnog modela SZO. U proračunu su korišteni vremenski nizovi dnevnih koncentracija ukupnih lebdećih čestica (ULČ), frakcija po veličini PM-10 i PM-2,5 i dima, izmjereni na mjernim mjestima u gradu Zagrebu. Proračuni su provedeni za razdoblje od 2000. do 2004. godine, a promatrani zdravstveni učinci, ovisno o pojedinom onečišćenju su bili: ukupna smrtnost, kardiovaskularna smrtnost, respiratorna smrtnost, kronična opstruktivna bolest pluća, bolnički prijam-respiratorne bolesti, bolnički prijam-kardiovaskularne bolesti, bolnički prijam-astma i akutni infarkt miokarda.

Ključne riječi: onečišćenje zraka, kardiovaskularna smrtnost, respiratorna smrtnost, astma, kronična opstruktivna bolest pluća, bolnički prijam

HEALTH IMPACT ASSESSMENT OF BLACK SMOKE, TOTAL SUSPENDED PARTICULATE MATTER, PM10 AND PM2.5 PARTICLE FRACTION ON ZAGREB POPULATION

Abstract: Estimation of health endpoints frequencies for Zagreb population was performed by means of AirQ computer program. Time series of total suspended particulate matter, black smoke, PM10 and PM2.5 particle fractions daily concentrations measured at Zagreb network stations were used. The following health endpoints frequencies for 2000-2004 period were investigated: total mortality, cardiovascular mortality, respiratory mortality, hospital admissions respiratory disease, hospital admissions cardiovascular disease, hospital admissions asthma, hospital admissions COPD, acute myocardium infarction.

¹ K. Šega i I. Bešlić, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska c. 2, Zagreb, HRVATSKA

UVOD

Povezanost razina koncentracija onečišćenja zraka i zdravstvenih učinaka na populaciju koja živi i boravi u području na kojem se mjerenja provode predmet su opsežnih istraživanja zadnjih desetljeća (Aunan 1995., WHO 2004.). Pri epizodama izrazito povišenih koncentracija ova je povezanost uočljiva i lako se dokazuje standardnim statističkim postupcima. Dokazivanje navedene povezanosti u uvjetima dugotrajne izloženosti relativno niskim razinama koncentracija onečišćenja zahtijeva dobro školovano i opremljeno osoblje, velike i potpune baze podataka, obvezatno uključivanje kontrole drugih mogućih utjecaja (confounders) pri proračunu poput pojava epidemija, meteoroloških pokazatelja, istraživanja sezonskog i tjednog ritma itd. Istraživanja vezana uz urbanu sredinu grada Zagreba provedena su na vremenskim nizovima koncentracija onečišćenja, te podacima o incidenciji zdravstvenih učinaka uočenih na zagrebačkoj populaciji (Šimić i dr. 2000., Šimić i dr. 2001., Šimić i dr. 2002., Pavlović i dr. 1997.). Rezultati ovakvih proračuna omogućavaju procjene rizika, a krajnja im je svrha «upravljanje rizikom», tj. procjenu troškova potrebnih za sniženje razina onečišćenja, proračun primarnih i sekundarnih zdravstvenih troškova, te za propisivanje ili redefiniranje postojećih normi koje propisuju granične vrijednosti onečišćenja zraka. U ovom se radu u svrhu proračuna mogućih zdravstvenih učinaka rabe koeficijenti koje koristiti Svjetska zdravstvena organizacija (SZO) a koji su proračunani kao rezultati niza metastudija provedenih na velikim populacijama širom svijeta (WHO 2004). Rad prikazuje rezultate za razdoblje od 2000. do 2004. godine i predstavlja nastavak proračuna objavljenih ranije (Šega 2001., Šega i dr. 2001.).

MATERIJALI I METODE

Kao i pri prethodnim proračunima zdravstvenih učinaka onečišćenja zraka na populaciju grada Zagreba korišten je programski paket AirQ razvijen u Europskom centru za okoliš i zdravlje SZO (WHO Centre for Environment and Health/WHO-ECEH/Bilthoven Division) iz Bilthovena u Nizozemskoj. Nova inačica programa ne razlikuje se bitno od stare te koristi iste procedure i koeficijente. Program proračunava zdravstvene učinke pojedinog onečišćenja zraka preko značajnosti relativnog rizika mortaliteta, odnosno morbiditeta, vezanih uz populaciju ili populacijsku podskupinu. Kvantifikacija zdravstvenog rizika zasniva se na konceptu pripadajuće proporcije (attributable risk proportion AP), tj. proporcije rizika koju je moguće pripisati izloženosti određenom onečišćenju uz kontrolu drugih mogućih utjecaja. Način proračuna AP predložio je Krzyzanowski (Krzyzanowski 1997). Program slijedi princip jedna populacija – jedan skup izloženosti za promatrano razdoblje, naime izmjereni se podaci koncentracija onečišćenja sa svih mjernih postaja reprezentativnih za danu populaciju, određenim postupcima preračunavaju u jedinstveni skup podataka, te se na osnovi tako predstavljene izloženosti određuje mogući zdravstveni učinak.

Tablica 1. Vrijednosti incidencija (I) i relativnog rizika (RR) zdravstvenih učinaka ukupnih lebdećih čestica (ULČ), dima, te frakcija lebdećih čestica po veličini PM10 i PM2,5 za porast koncentracije od $10 \mu\text{gm}^{-3}$.

Onečišćenje	Zdravstveni učinak	I	RR (95 %)
Dim	Ukupna smrtnost	1013	1,0026 (1,0018-1,0034)
	Kardiovaskularna smrtnost	497	1,004 (1,002-1,008)
	Respiratorna smrtnost	66	1,008 (1,004-1,014)
	Bolnički prijam - kronična opstruktivna bolest pluća	101,4	1,0061 (1,002-1,012)
	Bolnički prijam – respiratorne bolesti 15-64	66	1,0056 (1,0012-1,0102)
	Bolnički prijam – astma < 15	100	1,006 (1,000-1,017)
	Bolnički prijam – astma 15-64	66	1,0042 (1,0000-1,0118)
	Akutni infarkt miokarda	132	1,016 (1,0053-1,0290)
ULČ	Ukupna smrtnost	1013	1,003 (1,002-1,007)
	Kardiovaskularna smrtnost	497	1,002 (1,000-1,006)
	Respiratorna smrtnost	66	1,008 (1,002-1,018)
	Bolnički prijam - kronična opstruktivna bolest pluća	101,4	1,0044 (1,0000-1,0094)
PM10	Ukupna smrtnost	1013	1,0074 (1,0062-1,0086)
	Kardiovaskularna smrtnost	497	1,008 (1,005-1,018)
	Respiratorna smrtnost	66	1,012 (1,0048-1,0370)
	Bolnički prijam – respiratorne bolesti	1260	1,008 (1,0048-1,0112)
	Bolnički prijam – kardiovaskularne bolesti	436	1,009 (1,006-1,013)
	Akutni bronhitis < 15		1,051 (1,047-1,055)
	Napadi astme u djece		1,004 (1,000-1,008)
PM2,5	Ukupna smrtnost	1013	1,015 (1,011-1,019)

U Tablici 1. prikazane su vrijednosti osnovne incidencije I pojedinog zdravstvenog učinka (na 100 000 stanovnika) i pripadajućeg relativnog rizika za porast koncentracije od $10 \mu\text{gm}^{-3}$ (uz granice pouzdanosti od 95 %) za svako pojedino izučavano onečišćenje zraka. Iako nije dokazano postojanje donjeg praga izloženosti lebdećim česticama, ispod kojeg se ne očekuju nikakvi zdravstveni učinci, program pretpostavlja da prag postoji ($C < 10 \mu\text{gm}^{-3} \rightarrow \text{RR} = 1$). Korišteni su rezultati mjerenja provedenih na mjernim postajama koje su kontinuirano radile tijekom razdoblja 2000. – 2004. godina (dim šest, ukupne lebdeće čestice dvije, te PM10 i PM2,5 jedna mjerna postaja). Izmjerene koncentracije onečišćenja svedene su na uvjete atmosferskog tlaka od 1 bar i temperature zraka od 20°C .

REZULTATI I DISKUSIJA

U Tablicama 2-5. prikazani su rezultati učestalosti zdravstvenih učinaka pojedinih onečišćenja zraka za petogodišnje razdoblje od 2000. do 2004. godine. Zasebno su prikazani broj dodatnih slučajeva iskazanog zdravstvenog učinka na 100 000 stanovnika godišnje, odnosno pripadajuća proporcija ukoliko je poznata početna incidencija, uz granice pouzdanosti procjene od 95 %.

U Tablici 2. prikazane su učestalosti učinaka dima na zdravlje stanovnika Zagreba. S obzirom na to da se dim kao opće onečišćenje zraka izučava desetljećima, određen je čitav niz ovisnosti zdravstvenih učinaka o razinama koncentracija. Učestalost dodatnih incidencija je niska kao posljedica niskih razina koncentracija dima u Zagrebu. Ne opaža se negativni trend koji je bio izražen za razdoblje 1976.-2000.

Tablica 2. Zdravstveni učinci dima za razdoblje 2000. – 2004. Broj dodatnih slučajeva na 100 000 stanovnika i pripadajuće proporcije (granice pouzdanosti od 95%)

Godina	Broj slučajeva na 100 000 /#			Pripadajuća proporcija /%		
	Ukupna smrtnost					
2000.	5,3	3,7	6,9	0,52	0,36	0,68
2001.	4,9	3,4	6,4	0,49	0,34	0,64
2002.	4,6	3,2	5,9	0,45	0,31	0,59
2003.	5,0	3,4	6,5	0,49	0,34	0,64
2004.	3,8	2,7	5,0	0,38	0,26	0,49
	Kardiovaskularna smrtnost					
2000.	4,0	2,0	7,9	0,80	0,40	1,60
2001.	3,7	1,9	7,4	0,75	0,37	1,48
2002.	3,4	1,7	6,8	0,69	0,35	1,37
2003.	3,7	1,9	7,4	0,75	0,38	1,49
2004.	2,9	1,4	5,7	0,58	0,29	1,15
	Respiratorna smrtnost					
2000.	1,1	0,5	1,8	1,60	0,80	2,76
2001.	1,0	0,5	1,7	1,48	0,75	2,5638
2002.	0,9	0,5	1,6	1,37	0,69	2,374
2003.	1,0	0,5	1,7	1,49	0,75	2,582
2004.	0,8	0,4	1,3	1,15	0,58	1,9997
	Bolnički prijam – respiratorne bolesti (15-64 godina)					
2000.	0,7	0,2	1,3	1,12	0,24	2,03
2001.	0,7	0,1	1,2	1,04	0,23	1,88
2002.	0,6	0,1	1	0,96	0,21	1,74

Godina	Broj slučajeva na 100 000 /#			Pripadajuća proporcija /%		
2003.	0,7	0,1	1,3	1,05	0,23	1,89
2004.	0,5	0,1	1	0,81	0,17	1,46
Bolnički prijam – respiratorne bolesti (>64 godina)						
2000.				0,80	0,00	1,83
2001.				0,75	0,00	1,70
2002.				0,69	0,00	1,57
2003.				0,75	0,00	1,71
2004.				0,58	0,00	1,32
Bolnički prijam – astma (<15 godina)						
2000.	1,2	0	3,3	1,20	0,00	3,33
2001.	1,1	0	3,1	1,12	0,00	3,10
2002.	1,0	0	2,9	1,03	0,00	2,87
2003.	1,1	0	3,1	1,12	0,00	3,12
2004.	0,9	0	2,4	0,87	0,00	2,42
Bolnički prijam – astma (15-64 godina)						
2000.	0,6	0	1,5	0,84	0,00	2,34
2001.	0,5	0	1,4	0,78	0,00	2,17
2002.	0,5	0	1,3	0,72	0,00	2,01
2003.	0,5	0	1,4	0,79	0,00	2,19
2004.	0,4	0	1,1	0,61	0,00	1,69
Bolnički prijam - kronična opstruktivna bolest pluća						
2000.	1,4	0,4	2,4	1,40	0,40	2,38
2001.	1,3	0,4	2,2	1,30	0,37	2,21
2002.	1,2	0,4	2,1	1,20	0,35	2,04
2003.	1,3	0,4	2,3	1,31	0,38	2,22
2004.	1,0	0,3	1,7	1,01	0,29	1,72
Akutni infarkt miokarda						
2000.	5,1	1,6	8,8	3,90	1,22	6,66
2001.	4,8	1,5	8,2	3,62	1,13	6,21
2002.	4,4	1,4	7,6	3,36	1,05	5,76
2003.	4,8	1,5	8,2	3,65	1,14	6,25
2004.	3,7	1,2	6,4	2,83	0,88	4,88

U Tablici 3. prikazane su učestalosti učinaka ukupnih lebdećih čestica na zdravlje stanovnika Zagreba. Ne opaža se negativni trend koji je bio izražen za razdoblje 1976.-2000.

Tablica 3. Zdravstveni učinci ukupnih lebdećih čestica za razdoblje 2000. – 2004. Broj dodatnih slučajeva na 100 000 stanovnika i pripadajuće proporcije (granice pouzdanosti od 95%)

Godina	Broj slučajeva na 100 000 /#			Pripadajuća proporcija /%		
	Ukupna smrtnost					
2000.	10,5	4,0	24,1	1,03	0,69	2,38
2001.	8,2	5,5	18,9	0,81	0,54	1,87
2002.	9,9	6,7	22,9	0,98	0,66	2,26
2003.	12,4	8,3	28,5	1,22	0,82	2,81
2004.	11,7	7,8	26,9	1,16	0,77	2,66
	Kardiovaskularna smrtnost					
2000.	3,4	0,0	10,2	0,69	0,00	2,05
2001.	2,7	0,0	8,0	0,54	0,00	1,61
2002.	3,3	0,0	9,7	0,66	0,00	1,94
2003.	4,1	0,0	12,0	0,82	0,00	2,42
2004.	3,8	0,0	11,4	0,77	0,00	2,29
	Respiratorna smrtnost					
2000.	1,8	0,9	3,9	2,71	1,37	5,90
2001.	1,4	0,7	3,1	2,13	1,08	4,67
2002.	1,7	0,9	3,7	2,58	1,30	5,61
2003.	2,1	1,1	4,6	3,20	1,62	6,92
2004.	2,0	1,0	4,3	3,02	1,54	6,56
	Bolnički prijam - kronična opstruktivna bolest pluća					
2000.	1,5	0,0	3,2	1,51	0,00	3,17
2001.	1,2	0,0	2,5	1,18	0,00	2,50
2002.	1,5	0,0	3,1	1,43	0,00	3,01
2003.	1,8	0,0	3,8	1,78	0,00	3,74
2004.	1,7	0,0	3,6	1,69	0,00	3,54

U Tablici 4. prikazane su učestalosti učinaka PM10 frakcije lebdećih čestica na zdravlje stanovnika Zagreba. S obzirom na visok udio PM10 u ukupnim lebdećim česticama, vrijednosti učestalosti su više.

U Tablici 5. prikazane su učestalosti učinaka PM2,5 frakcije po veličini lebdećih čestica na zdravlje stanovnika Zagreba. Zbog visokog udjela čestica malog promjera u ukupnoj masi čestica učestalost zdravstvenih učinaka je relativno visoka. Vidljivo je da bi se u usporedbi s drugim onečišćenjima zraka, snižavanjem razina koncentracija PM2,5 u zraku Zagreba postigli najveći pozitivni učinci,

Tablica 4. Zdravstveni učinci PM10 frakcije lebdećih čestica za razdoblje 2000. – 2004. Broj dodatnih slučajeva na 100 000 stanovnika i pripadajuće proporcije (granice pouzdanosti od 95%)

Godina	Broj slučajeva na 100 000 /#			Pripadajuća proporcija /%		
	Ukupna smrtnost					
2000.	23,8	20,0	27,6	2,35	1,98	2,72
2001.	21,9	18,4	25,4	2,16	1,82	2,51
2002.	22,6	19,0	26,1	2,23	1,88	2,59
2003.	23,9	20,1	27,7	2,37	1,99	2,74
2004.	20,1	16,9	23,3	1,98	1,67	2,30
	Kardiovaskularna smrtnost					
2000.	12,6	8,0	27,5	2,54	1,60	5,53
2001.	11,6	7,3	25,4	2,34	1,47	5,11
2002.	11,9	7,5	26,1	2,41	1,52	5,27
2003.	12,7	8,0	27,6	2,55	1,61	5,57
2004.	10,6	6,7	23,3	2,14	1,35	4,69
	Respiratorna smrtnost					
2000.	2,5	1,0	7,1	3,76	1,54	10,74
2001.	2,3	0,9	6,6	3,46	1,41	9,96
2002.	2,4	1,0	6,7	3,57	1,46	10,25
2003.	2,5	1,0	7,1	3,78	1,55	10,81
2004.	2,1	0,9	6,1	3,18	1,30	9,19
	Bolnički prijam - respiratorne bolesti					
2000.	22,5	13,6	31,3	1,83	1,11	2,55
2001.	19,9	12,0	27,7	1,61	0,97	2,23
2002.	20,9	12,6	29,0	1,70	1,03	2,37
2003.	22,6	13,7	31,5	1,84	1,11	2,55
2004.	17,6	10,6	24,5	1,45	0,87	2,01
	Bolnički prijam - kardiovaskularne bolesti					
2000.	12,4	8,3	17,7	2,84	1,91	4,06
2001.	11,4	7,7	16,3	2,62	1,76	3,74
2002.	11,8	7,9	16,8	2,70	1,82	3,86
2003.	12,4	8,4	17,8	2,86	1,93	4,08
2004.	10,5	7,0	15,0	2,40	1,61	3,43

Godina	Broj slučajeva na 100 000 /#			Pripadajuća proporcija /%		
	Akutni bronhitis (<15 godina)					
2000.				14,23	13,26	15,17
2001.				13,23	12,32	14,12
2002.				13,61	12,67	14,52
2003.				14,31	13,34	15,26
2004.				12,24	11,39	13,07
	Napadi astme u djece					
2000.				1,28	0,00	2,54
2001.				1,18	0,00	2,34
2002.				1,22	0,00	2,41
2003.				1,29	0,00	2,55
2004.				1,08	0,00	2,14

Tablica 5. Zdravstveni učinci PM_{2,5} frakcije lebdećih čestica za razdoblje 2000. – 2004. Broj dodatnih slučajeva na 100 000 stanovnika i pripadajuće proporcije (granice pouzdanosti od 95%)

Godina	Broj slučajeva na 100 000 /#			Pripadajuća proporcija /%		
	Ukupna smrtnost					
2000.	32,2	23,8	40,5	3,18	2,35	3,99
2001.	31,7	23,5	39,9	3,14	2,32	3,95
2002.	31,6	23,4	39,7	3,12	2,31	3,92
2003.	34,7	25,7	43,6	3,43	2,54	4,30
2004.	26,5	19,6	33,3	2,98	2,21	3,75

te bi to trebalo postaviti kao cilj za buduće djelovanje u svrhu zaštite ljudi i okoliša. Do sada je nažalost određena samo veza između ukupne smrtnosti i razina koncentracija PM_{2,5} no u skoroj budućnosti može se očekivati poznavanje većeg broja zdravstvenih učinaka kao rezultat metastudija koje su u tijeku. Isto tako se očekuju nova saznanja o utjecaju sadržaja lebdećih čestica (metali, policiklički aromatski ugljikovodici, kloridi, nitrati, sulfati) na zdravlje ljudi. Svjetska zdravstvena organizacija preporuča donošenje graničnih vrijednosti koncentracija PM_{2,5} koje do sada zbog ne postojanja donjeg praga djelovanja nisu određene, kao i uvođenje redovitog praćenja razina PM_{2,5} u urbanim sredinama. Sljedeći te preporuke u Zagrebu su umjesto na jednom, od početka 2005. godine započela kontinuirana mjerenja dnevnih koncentracija PM_{2,5} na pet mjernih mjesta.

ZAKLJUČCI

Za razliku od ranije izučavanog razdoblja (1976.-2000.) tijekom zadnjeg petogodišnjeg razdoblja, kao posljedica relativno konstantnih godišnjih razina koncentracija onečišćenja zraka dimom i ukupnim lebdećim česticama, nije zamijećen negativni trend učestalosti zdravstvenih učinaka.

Učestalost učinaka dima je niska, kao posljedica niskih koncentracija, te možemo smatrati da onečišćenje zraka dimom u Zagrebu ne predstavlja značajan problem.

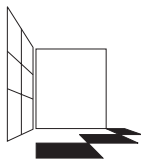
Zbog visokog masenog udjela PM10 i naročito PM2,5 u ukupnim lebdećim česticama, njihov je utjecaj na učestalost zdravstvenih učinaka znatan.

Najveći pozitivni efekti po zdravlje stanovništva mogu se postići snižavanjem razina koncentracija sitnih čestica, naročito PM2,5 što treba predstavljati osnovni cilj borbe protiv onečišćenja zraka u Zagrebu.

LITERATURA

- APHEA Project Environment 1991-95 Programme. 1998. Shortterm Effects of Air Pollution on Health, a European Approach using epidemiological time.series data. Publications and impact, Athens.
- Aunan K. 1995. Exposure.Response Functions for Health Effects of Air Pollution Based on Epidemiological Findings: Report 1995:8 CICERO, University of Oslo.
- Brunekreef B, Dockery D.W and Krzyzanowski M. 1995. Epidemiological Studie4s on Short.term Effects of Low Levels of Mjor Ambient Air Pollution Components, Environmental Health Perspectives, 103 suppl. 2, 3-13.
- Krzyzanowski M. 1997. Methods for Assessing the Extent of Exposure and Effects of Air Pollution. Occupational and Environmental Medicine, 54, 145-51.
- Pavlović M, Šimić D, Jazbec A, Kovač S i Hršak J. 1997. Broj hitnih slučajeva kroničnih opstruktivnih bolesti pluća (KOPB) u odraslih i onečišćenje zraka u Zagrebu. Zaštita zraka '97 : priopćenja (Ur. Šega Krešimir, Fugaš Mirka, Vančina Franjo) Zagreb : Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka, 251-257.
- Šega K i Bešlić I. 2001. Procjena i modeliranje zdravstvenih učinaka onečišćenja zraka u gradu Zagrebu. Zaštita zraka '01: zbornik radova (Ur. Valić Fedor, Šega Krešimir) Zagreb : Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka, 35-41.
- Šega K. 2001. Procjena utjecaja onečišćenja zraka na zdravlje ljudi u europskoj regiji. Gospodarstvo i okoliš, 9, 39-42.
- Šimić D, Pavlović M, Šega K, Hršak J, Vadić V i Šojat V. 2001. Is association between mortality and air pollution due to a short temporal displacement?. Journal of Computing and Information Technology - CIT. 9, 3, 207-211.
- Šimić D, Pavlović M, Šega K, Hršak J, Vadić V i Šojat V. 2002. Air pollution and mortality in elderly urban population. Proceedings of the 24th International Conference on Information Technology Interfaces, ITI 2002 (Ur. Glavinić, Vlado ; Hljuz-Dobrić, Vesna ; Šimić, Diana). Zagreb : Sveučilišni računski centar Sveučilišta u Zagrebu, 115-117.

- Šimić D, Jazbec A, Hršak J, Šega K, Šojat V, Vadić V i Pavlović M. 2000. Air pollution and the aggravation of the symptoms of COPD in children. Proceedings of the 22nd International Conference on Information Technology Interfaces, ITI 2000 (Ur. Kalpić Damir, Hljuz Dobrić Vesna) Zagreb : SRCE University Computing Centre, University of Zagreb, 281-286.
- Šimić D, Pavlović M, Jazbec A, Malinar M, Hršak J, Šega K, Šojat V. i Vadić V. 1999. Utjecaj onečišćenja zraka na učestalost pogoršanja simptoma opstruktivne bolesti pluća u odraslih osoba. Zaštita zraka '99: zbornik radova (Ur. Valić Fedor, Šega Krešimir) Zagreb : Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka, 347-354.
- Šimić D, Pavlović M, Šega K, Hršak J, Vadić V i Šojat V. 2001. Povezanost mortaliteta u starijoj dobi i onečišćenja zraka u Zagrebu. Zaštita zraka '01: zbornik radova (Ur. Valić Fedor, Šega Krešimir) Zagreb : Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka, 355-362.
- Šimić D. 2001. Povezanost onečišćenja zraka i dnevnog broja umrlih u gradu Zagrebu. Doktorska disertacija, Medicinski fakultet Sveučilišta u Zagrebu.
- WHO Regional Office for Europe. 1997. Health-related Air Quality Indicators and Their Application in Health Impact Assessment HEGIS. Report on a WHO Consultation, Sosnowiec, Poland.
- WHO Regional Office for Europe. 2004. Meta-analysis of time-series studies and panel studies of Particulate Matter (PM) and Ozone (O₃). Report of a WHO task group. Copenhagen.



ČETVRTI HRVATSKI
ZNAJSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '05

Zadar, 12-16. rujna 2005.



Cvitaš, T.¹, Kezele, N.¹, Klasinc, L.¹, Pehnc, G.², Šorgo, G.¹

UTJEČU LI LEBDEĆE ČESTICE I OZON U ZRAKU NA PORAST SMRTNOSTI U NAS?

Sažetak: Procjenu o višku do 100 smrti u Hrvatskoj vezanih za lebdeće čestice i ozon tijekom fotosmog epizode 8.-15. kolovoza 2003 (Butković et al., *Geofizika* 2005, u tisku) nastoji se kvantificirati na primjeru Zagreba na temelju rezultata PM_{10} za 1999.-2002. i britanskih doza-odgovor funkcija za PM_{10} i ozon (COMEAP, 1998.).

Gljučne riječi: Fotosmog epizoda, onečišćenje zraka, smrtnost, PM_{10}

DO PARTICULATE MATTER AND OZONE INCREASE THE NUMBER OF DEATHS IN OUR COUNTRY?

Abstract: The estimated excess of 100 deaths in Croatia (Butković et al., *Geofizika* 2005, in press) attributable to ozone and Particulate Matter (PM_{10}) during the photosmog episode from Aug 8-15, 2003 is attempted to quantify with 1999-2002 PM_{10} data for Zagreb and dose-response functions for PM_{10} and ozone from Great Britain (COMEAP, 1998).

UVOD

Sto godina od otkrića ozona atmosferski su kemičari postali svjesni da su ljudske aktivnosti (uglavnom produkcija dušikovih oksida) dovele do rasta udjela ozona u prizemnoj atmosferi i da taj porast traje (Kley 1988, Lisac i Grubišić 1991). Obzirom da u čitavoj povijesti Zemlje život na njoj nikad nije bio tako dugo vrijeme izložen takvim povišenim koncentracijama ozona taj nas podatak treba zabrinuti (Cvitaš et al. 2005). Također epidemiološke studije (Nel 2005, WHO 2003) širom svijeta pokazuju porast srčane i respiratorne smrtnosti zbog izloženosti lebdećim česticama (PM). PM su ključni sastojak onečišćenog zraka i pretpostavlja se da uzrokuju smrt više od 500 000 ljudi godišnje. Nedavni radovi (Stedman 2004, Fischer et al. 2004) u kojima je istraživana visoka smrtnost povezana s onečišćenjem zraka u Velikoj Britaniji i Nizozemskoj za vrijeme toplinskog vala u kolovozu 2003. pokazali su uzročnu vezu s koncentracijama lebdećih čestica i ozona. Ovi

¹ T. Cvitaš, N. Kezele, L. Klasinc, G. Šorgo, Institut Ruder Bošković, Zagreb, Hrvatska

² G. Pehnc, Institut za medicinska istraživanja, Zagreb, Hrvatska

rezultati bude sumnju da možda i povećana razina oksidanasa može imati nepovoljan utjecaj na život (Cvitaš *et al.* 2005).

MATERIJAL I METODE

Za mjerenje koncentracije ozona korišten je spektrofotometrijski ozonometar Dasibi model 1008 AH. Volumni udio ozona se pohranjivao svake 3 minute u sakupljaču podataka tzv. "data loggeru" prije prebacivanja na računalo i obrade podataka.

Uzorci lebdećih čestica sakupljani su na filter papire od staklenih vlakana uređajima Low Volume Sampler (LVS3) proizvodnje Ingenieurbüro Sven Leckel, koji zadovoljava Europsku normu EN12341, uz protok zraka od 2,3 Nm³h⁻¹. Za vaganje filter papira korištena je mikrovaga Mettler Toledo MX-5. Uzorci su uzimani svakih 24h u podne.

REZULTATI I DISKUSIJA

Na temelju dnevnih podataka za ozon i mjesečnih podataka za lebdeće čestice (PM₁₀ i PM_{2,5}) i mjesečnih podataka o smrtnosti u Zagrebu 1999.–2002. (Statistički ljetopis grada Zagreba, 2004.) pokušali smo naći njihovu moguću ovisnost o izračunatim prosječnim mjesečnim vrijednostima gornjih onečišćenja zraka. Pretpostavljeno je da su efekti ozona i PM međusobno neovisni te da se mogu zbrajati (WHO 2003, Stedman 2004).

Rekordno visoke temperature i koncentracije ozona u Zagrebu izmjerene su tijekom drugog tjedna kolovoza 2003. U tom smo saopćenju (Butković *et al.* 2005) na temelju usporedbe s britanskim i nizozemskim dali i našu procjenu da je u tom toplinskom valu za Hrvatsku višak do 100 smrtnih slučajeva mogao biti uzrokovan lebdećim česticama i ozonom.

Ovdje želimo tu procjenu analizirati i kvantificirati za grad Zagreb koristeći podatke o umrlima u Zagrebu 1999. - 2002., srednje mjesečne vrijednosti koncentracija PM₁₀ u tom periodu kao i dnevne vrijednosti koncentracija ozona i PM₁₀ tijekom fotosmog epizode od 8. do 15. kolovoza 2003. te objavljene zavisnosti doza/odgovor (dose-response functions) za PM₁₀ i ozon (COMEAP, 1998). Pritom ćemo za utjecaj ozona funkciju odgovora smrtnosti za ozon od 0,6% za svaki porast od 10 μgm⁻³ (5 ppb) primijeniti tek iznad pretpostavljenog praga pojave zdravstvenih učinaka od 100 μgm⁻³ (50 ppb) (COMEAP 1998), a funkciju odgovora smrtnosti za PM₁₀ od 0,75% za svaki porast od 10 μgm⁻³ bez pretpostavljenog praga ali uporedivši je sa zavisnosti određenom na temelju korelacije smrtnosti i PM₁₀ koncentracije za 1999. -2002..

Prosječne dnevne vrijednost koncentracija PM₁₀ i ozona od 8. - 15. 8. 2003. dane su u tablici 1.

Za određivanje viška smrtnosti u tom periodu koristili smo podatke Gradskog zavoda za statistiku za srednju godišnju smrtnost u Zagrebu (za period 1999 – 2002 iznosi

Tablica 1. Prosječne dnevne vrijednost koncentracija PM₁₀ i ozona za period 8. - 15. 8. 2003.

Dan	O ₃ /μg/m ³	PM ₁₀ /μg/m ³
8. 8.	170	20,5
9. 8.	171	23,0
10. 8.	207	16,9
11. 8.	184	24,3
12. 8.	197	35,4
13. 8.	239	20,6
14. 8.	245	18,3
15. 8.	141	15,5

9710 umrlih godišnje) i britanske doza/odgovor funkcije od 0,6% i 0,75% porasta smrtnosti za svaki porast od 10 μg/m³ ozona, odnosno PM₁₀ (COMEAP, 1998).

Općenito se smatra da za zdravstveni efekt lebdećih čestica ne postoji vrijednost koncentracije ispod koje se ne očekuju zdravstveni učinci dok za takvu pretpostavku u slučaju ozona nema dokaza, pa je efekt ozona računat na dva načina: bez pretpostavljenog praga, ali i uz prag od 100 μg/m³.

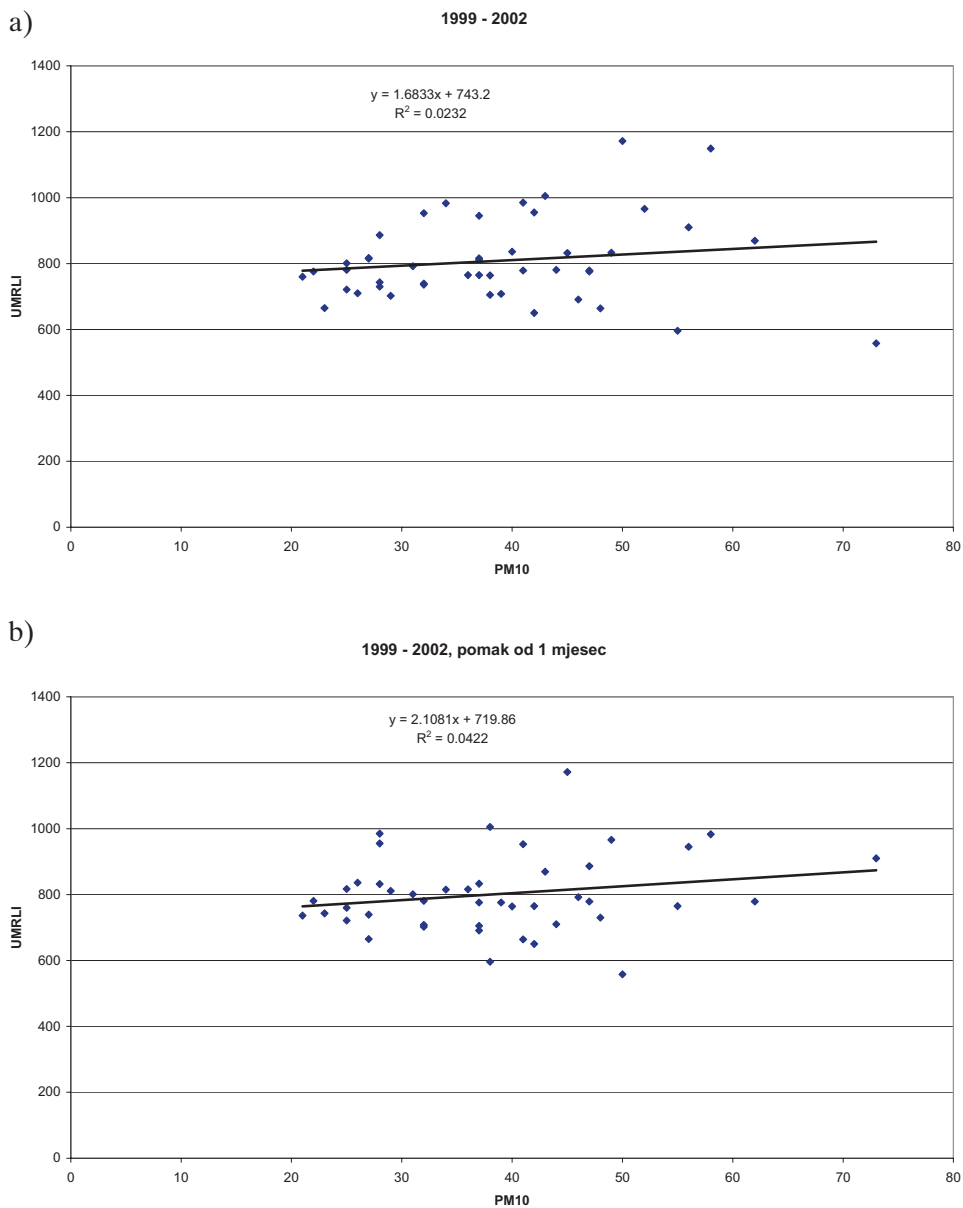
Srednja vrijednost za PM₁₀ od 21,8 μg/m³ i 195 μg/m³ za ozon izračunata je za period 8. – 15. 8. 2003. Uz općenito prihvaćenu pretpostavku neovisnosti, odnosno aditivnosti zdravstvenih efekata tih onečišćenja izračunat je višak smrtnosti za 800000 stanovnika Zagreba i prikazan je u Tablici 2.:

Tablica 2. Izračunati višak umrlih za Zagreb za vrijeme toplinskog vala od 8. – 15. kolovoza 2003. usljed utjecaja PM₁₀ i ozona.

	PM ₁₀	ozon	PM ₁₀ + ozon
S pretpostavljenim pragom	4	12	16
Bez pretpostavljenog praga	4	25	29

Prema tablici 2. i uz pretpostavku identičnih uvjeta i isti period vremena za cijelu Hrvatsku dolazimo do procjene viška od 65 umrlih zbog zajedničkog učinka PM₁₀ i ozona (uz graničnu vrijednost za ozon), odnosno 116 umrlih (bez granične vrijednosti za ozon).

Smatramo da su ovi podaci važni za procjenu zdravstvenih efekata onečišćenja zraka, posebno u uvjetima toplinskog vala. Premda se ne temelje na stvarnim smrtnim slučajima, indikativno je da u statističkim podacima o broju upisa smrti u Zagrebu za mjesec srpanj-rujan 2002, 2003 i 2004 koji iznose 2258, 2350, odnosno 2259, oni u kojima je uključena fotosmog epizoda iz 2003 pokazuju višak od gotovo 100 smrti. Pokušali smo također korištenu britansku funkciju za PM₁₀ usporediti s prosječnim mjesečnim vrijednostima za PM₁₀ i podacima o umrlih osobama u gradu Zagrebu (Slika 1a i b).



Slika 1. Korelacija mjesečnog prosječnog broja umrlih osoba u gradu Zagrebu s prosječnim mjesečnim vrijednostima za PM_{10} a) direktna, b) uz vremenski pomak od 1 mjesec

Premda vrlo niske signifikantnosti (R^2 oko 0,02) korelacija tih podataka upućuje da prosječni porast vrijednosti PM_{10} od $10 \mu g/m^3$ ima za posljedicu povećanu

mjesečnu smrtnost za 16,83 umrle osobe (slika 2a), odnosno da prosječna mjesečna smrtnost u gradu Zagrebu (koja iznosi 809 umrlih na mjesec) poraste za 2 % za svakih 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Iz slike 2b vidljivo je da korelacija PM_{10} i smrtnosti nije posve direktna već se pokazuje da je ta zavisnost bolja uz vremenski pomak od jednog mjeseca što potvrđuje da efekt nije samo kratkoročan.

ZAKLJUČCI

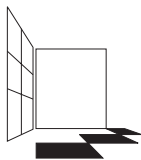
U zaključku spomenimo da lebdeće čestice i ozon pri uvjetima toplinskog vala utječu na zdravlje ljudi. Pučanstvo treba u tim uvjetima upozoriti da borave u kućama, izbjegava vrućinu i izlaganje onečišćenom zraku, a zakonodavstvo na mjere za sprečavanje i smanjivanje atmosferskog zagađenja.

ZAHVALE

Zahvaljujemo se gospođi dipl. oec. Mariji Šabić načelnici Odjela za statistiku grada Zagreba na podacima i korisnim diskusijama.

LITERATURA

- Butković V., Cvitaš T., Kezele N., Klasinc L., Šorgo G., and Žegarac R. 2005, Zagreb photosmog episode in August 2003. *Geofizika*, u tisku.
- COMEAP. 1998, Quantification of the effects of air pollution on health in Great Britain. Department of Health Comitee on the Medical Effects of Air Pollutants, The Stationary Office. ISBN 0-11-322102-9.
- Cvitaš T., Kezele N., Klasinc L., McGlynn SP. and Pryor WA. 2005, New directions: how dangerous is ozone?, *Atmos. Environ.* Vol 39/25 pp 4607-4608.
- Fischer P.H., Brunekreef B. and Lebret E. 2004, Air pollution related deaths during 2003 heat wave in the Netherlands. *Atmos. Environ.* Vol. 38, pp 1083-1085.
- Kley D., Volz A. and Mulheims F. 1988, Ozone measurements in historic perspective, *Tropospheric Ozone NATO ASI Series C* Vol. 227 pp 63 – 72.
- Lisac I. and Grubišić V. 1991, An analysis of surface ozone data measured at the end of the 19th-century in Zagreb, Yugoslavia, *Atmos Environ. A* Vol. 25, pp 481-486.
- Nel A. 2005, Air pollution-related illness: Effects of Particles, *Science* Vol. 308, pp 804-805.
- Statistički ljetopis grada Zagreba. 2004, Gradski zavod za planiranje razvoja grada i zaštitu okoliša, Odjel za statistiku. ISSN 1334-6644
- Stedman J.R. 2004, The predicted number of air pollution related deaths in the UK during the August 2003 heatwave. *Atmos. Environ.* Vol. 38, pp 1087-1090.
- WHO. 2003, Health aspects of air pollution with particulate matter, ozone, and nitrogen dioxide. Report on a WHO working group. Bonn, Germany 13-15 January 2003, <http://www.euro.who.int/document/e79097.pdf>.



ČETVRTI HRVATSKI
ZNAJSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '05

Zadar, 12-16. rujna 2005.



Abramović, B.¹ i Stanić, Z.¹

MJERENJE EMISIJE KRUTIH ČESTICA IZ TERMoeLEKTRANA HEP-A

Sažetak: *U članku je dan pregled sustava kontinuiranog mjerenja emisija krutih čestica u termoelektranama HEP-a. Opisane su osnovne značajke instaliranih mjernih uređaja (proizvođač, mjerna metoda, tehnički podaci, lokacija ugradnje). Za pojedine Pogone izvršena je analiza rezultata mjerenja.*

Ključne riječi: *krute čestice, direktna metoda, apsorpcija, raspršivanje*

PARTICLE EMISSION MEASUREMENTS IN HEP POWER PLANTS

Abstract: *The article gives an overview of the continual solid particles measuring system in the HEP power plants. Basic characteristics of the installed measuring equipment (producer, measurement method, technical data and location) are described. Analysis of measurement results for particular plants is carried out.*

1. OPĆENITO O KONTINUIRANOM MJERENJU EMISIJE KRUTIH ČESTICA

Do danas je razvijeno i u praksi se koristi nekoliko različitih mjernih metoda za kontinuirano praćenje koncentracije krutih čestica u dimnim plinovima kako je pregledno dano u tablici 1. U pravilu se primjenjuju metode u kojima se dimni plinovi izlažu elektromagnetskom zračenju u određenom području valnih duljina. Najčešće se radi o vidljivom dijelu spektra, i tada govorimo o tzv. optičkim metodama, odnosno optičkoj transmisiji, no jedna od metoda za mjerenje koncentracije krutih čestica temelji se i na apsorpciji β zračenja.

¹ B. Abramović i Z. Stanić, EKONERG - Institut za energetiku i zaštitu okoliša, Koranska 5, Zagreb, HRVATSKA

Tablica 1. Pregled metoda za kontinuirano mjerenje emisije čestica

UOBIČAJENI NAZIV MJERNE METODE	MJERNO NAČELO	MOGUĆA IZVEDBA
Optička metoda (optička transmisija)	- apsorpcija, - raspršivanje	- direktna (in-situ) - s uzorkovanjem (ekstraktivna)
Apsorpcija β zračenja	- apsorpcija	- ekstraktivna

U kontekstu kontinuiranog praćenja emisije krutih čestica u termoenergetskim postrojenjima od veće su važnosti optičke metode koje se temelje na načelu apsorpcije i/ili raspršivanja vidljivog dijela spektra. Uobičajena je direktna (in-situ) izvedba uređaja (mjerenje u struji dimnih plinova).

2. MJERENJE EMISIJE KRUTIH ČESTICA U TERMOELEKTRANAMA HRVATSKE ELEKTROPRIVREDE

U skladu s obavezama prema *Uredbi o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora* (Narodne novine 140/1997, 105/2002, 108/2003, 100/2004.) u svim termoelektranama Hrvatske elektroprivrede uspostavljeni su sustavi kontinuiranog mjerenja emisije onečišćujućih tvari (CEM sustavi). Mjerenje emisije krutih čestica obavezno je na velikim uređajima za loženje (parni i vrelovodni kotlovi toplinske snage > 50 MW) koji koriste tekuća ili kruta goriva. Uredbom je omogućeno zajedničko mjerenje za više uređaja za loženje. Ova mogućnost iskorištena je u pogonima TE-TO Zagreb, EL-TO Zagreb i TE-TO Osijek. Popis instaliranih uređaja za mjerenje emisije krutih čestica dan je u tablici 2.

Tablica 2. Kontinuirano mjerenje emisije krutih čestica u termoelektranama HEP-a

Pogon / CEM stanica	Izvođač radova	Mjerni instrument	Broj obuhvaćenih uređaja za loženje
EL-TO Zagreb: Glavna mjerna stanica na glavnom dimnjaku:	Matrel	RM 210 (Sick)	svi uređaji (6)
Kontrolna mjerna stanica na kanalu dimnih plinova:	Matrel	RM 210 (Sick)	K3, WK1 i WK3
TE-TO Zagreb: Mjerna stanica na dimnjaku:	Matrel	RM 210 (Sick)	svi uređaji (7)
TE Rijeka: blok 320 MW:	Siemens	OMD 41 (Sick)	1
TE Plomin 1 i 2. blok 2 ispred REA:	Siemens	OMD 41 (Sick)	1
blok 2 iza REA:	Siemens	OMD 41 (Sick)	
blok 1:	Siemens	OMD 41 (Sick)	1

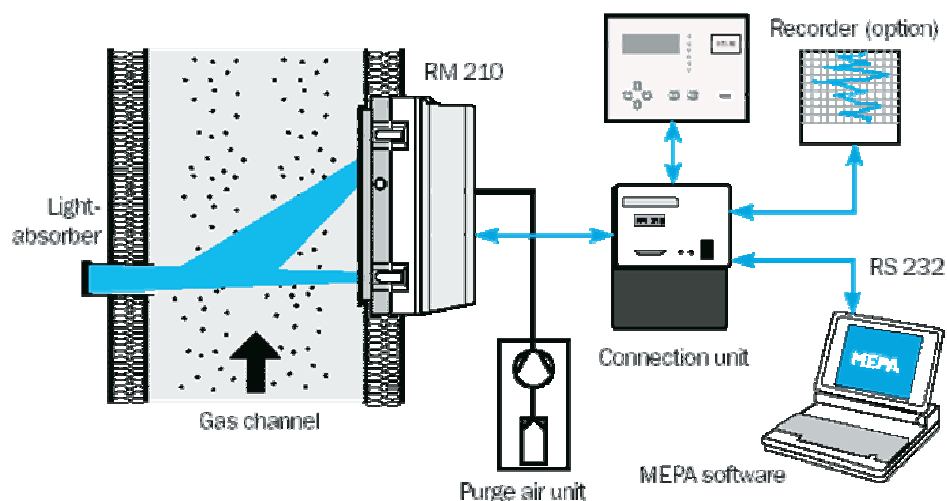
Pogon / CEM stanica	Izvođač radova	Mjerni instrument	Broj obuhvaćenih uređaja za loženje
TE Sisak:			
blok 1 kotao A:	Siemens	OMD 41 (Sick)	1
blok 1 kotao B:	Siemens	OMD 41 (Sick)	1
blok 2 kotao A:	Siemens	OMD 41 (Sick)	1
blok 2 kotao B:	Siemens	OMD 41 (Sick)	1
TE-TO Osijek:			
blok 45 MW:	Siemens	OMD 41 (Sick)	2

Svi uređaji za loženje, osim uređaja u pogonu TE Plomin 1 i 2, koriste kao osnovno ili pomoćno gorivo ulje za loženje. U pogonu TE Plomin 1 i 2 koristi se kruto gorivo.

3. PRINCIP RADA UGRAĐENIH MJERNIH UREĐAJA

Neovisno o izvođaču radova u svim pogonima instalirani su uređaji istog proizvođača (Sick). Svi sustavi izvedeni su u in-situ izvedbi.

Uređaj RM 210 je optički uređaj za kontinuirano mjerenje masene koncentracije krutih čestica na načelu raspršivanja svjetlosti. Na slici 1 je shematski prikazan uređaj i prijenos izmjerenih podataka od uređaja do računala.



Slika 1. Shematski prikaz uređaja RM 210 i prijenosa izmjerenih podataka

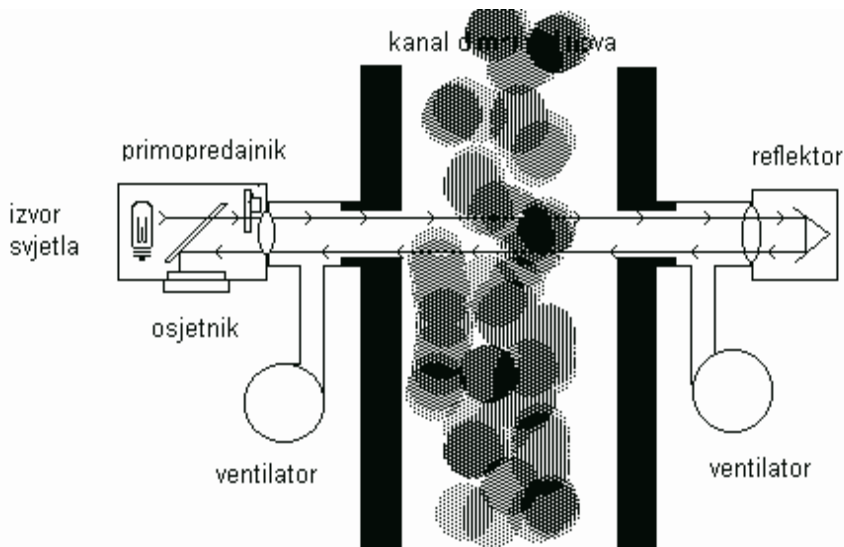
Izvor svjetlosti usmjerava zraku svjetlosti odgovarajućeg intenziteta u struju plinova. Zraku svjetlosti se raspršuje na krutim česticama prisutnim u plinovima, a dio raspršene svjetlosti, reflektirane pod kutom u odnosu na tok plinova, bilježi

se vrlo osjetljivim prijemnikom. Apsorber svjetlosti, smješten nasuprot izvoru, onemogućava reflektiranje zrake svjetlosti od stražnje stjenke kanala.

Masena koncentracija čestica u dimnim plinovima proporcionalna je intenzitetu raspršene svjetlosti zabilježene prijemnikom. Ova ovisnost utvrđuje se postupkom umjeravanja ručnom gravimetrijskom metodom za svaki konkretan uređaj/pogon posebno.

Izvor i prijemnik svjetlosti s optikom i pomoćnim sistemima nalaze se u zajedničkom kućištu ugrađenom na kanalu dimnih plinova / dimnjaku i čine osnovnu jedinicu uređaja. Prijem podataka iz osnovne jedinice uređaja i njihov prijenos do podsustava za prikupljanje i obradu rezultata mjerenja omogućava jedinica veze (*engl.* connection unit), koja je smještena neposredno uz osnovnu jedinicu. Pored prijenosa podataka, na jedinici veze je moguće (uz odgovarajući *software*, kao što je MEPA RM 210) vršiti nadzor nad izmjerenim vrijednostima i mijenjati parametre sustava.

Uređaj OMD 41 je optički uređaj za kontinuirano mjerenje masene koncentracije čestica na načelu apsorpcije svjetlosti. Princip rada ovog uređaja shematski je prikazan na slici 2.



Slika 2. Shematski prikaz rada uređaja OMD 41

Snop svjetlosti se usmjeri kroz kanal (dimnjak) i reflektira nazad prema izvoru. Slabljenje jakosti svjetlosti mjeri se odgovarajućim osjetnikom (fotometar). Kao rezultat apsorpcije i raspršivanja svjetlosti u kanalu jakost svjetlosti slabi proporcionalno sadržaju krutih čestica. Za iskazivanje ove ovisnosti, koja je u određenim granicama linearna, najčešće se koristi faktor ekstinkcije (slabljenja)

svjetlosti. Ovaj koeficijent također je specifičan za svako postrojenje i stoga se za svaki konkretan slučaj, u svrhu utvrđivanja njegove ovisnosti o emisiji čestica, provodi umjeravanje usporedbenim gravimetrijskim mjerenjem.

Izvor i prijemnik svjetlosti s optikom i pomoćnim sistemima nalaze se u zajedničkom kućištu ugrađenom na dimovodnom kanalu i čine osnovnu jedinicu uređaja. Upravljanje s osnovnom jedinicom i prijenos podataka identični su opisanom sustavu uređaja RM 210.

4. OSVRT NA REZULTATE MJERENJA EMISIJE KRUTIH ČESTICA

Analiza rezultata mjerenja u 2003. i 2004. godini, za pogone EL-TO Zagreb i TE-TO Osijek, izvršena je pomoću centralnog informacijskog sustava praćenja emisija iz termoelektrana HEP-a. Lokalna računala koja podržavaju CEM sustave u pogonima su umrežena čime je, pomoću odgovarajućeg programa, omogućen prijenos i pohranjivanje podataka na centralni server. Centralni sustav omogućava uvid u emisije iz svih pogona u realnom vremenu, analizu i obradu rezultata mjerenja te izradu prikladnih izvješća.

Rezultati mjerenja iskazuju se kao polusatni prosjeci masenih koncentracija krutih čestica u dimnim plinovima (mg/m^3) svedeno na suhe dimne plinove pri standardnim uvjetima (temperatura 273,15 K, tlak 101,325 kPa) i referentni volumni udio kisika. Prema Uredbi o GVE smatra se da su udovoljene granične vrijednosti emisija ako su na temelju kontinuiranih mjerenja u kalendarskoj godini:

- sve prosječne 24-satne vrijednosti manje od GVE,
- 97 % polusatnih prosječnih vrijednosti manje od 1,2 GVE,
- sve polusatne prosječne vrijednosti manje od dvostruke GVE

Godišnja izvješća iz centralnog sustava prilagođena su zahtjevima Uredbe o GVE i daju direktan odgovor jesu li u kalendarskoj godini udovoljene granične vrijednosti ili ne. Osim toga sustav omogućava i analizu perioda u kojemu su izmjerene emisije bile veće od graničnih. U nastavku je dan osvrt na rezultate mjerenja u 2003. i 2004. godini za pogone EL-TO Zagreb i TE-TO Osijek.

Analiza mjerenja u EL-TO Zagreb:

Analizirani su rezultati mjerenja s glavne mjerne stanice. Mjerni uređaj je instaliran na glavnom dimnjaku čime je obuhvaćena emisija iz svih uređaja za loženje/ kotlova u pogonu EL-TO Zagreb (vrelvodni kotlovi WK1, WK3 i parni kotlovi K2, K3, K4 i K5). Svi kotlovi, kao gorivo, koriste teško ulje za loženje ili prirodni plin.

U 2003. godini niti jedan dnevni prosjek emisije čestica nije prelazio graničnu vrijednost od $450 \text{ mg}/\text{m}^3$. U periodu 22. do 24. travnja zabilježena su povremena prekoračenja polusatnih vrijednosti emisije. Dnevni prosjek 23. travnja, primjericice, iznosio je $418 \text{ mg}/\text{m}^3$, dok je maksimalna izmjerena emisija bila oko $700 \text{ mg}/\text{m}^3$. Međutim, ukupan broj prekoračenja 1,2 GVE tijekom 2003. godine je

unutar dopuštenih vrijednosti (tek 0,4 % izmjerenih polusatnih emisija prelazi 1,2 GVE što je niže od dopuštenih 3 %). Niti jedna polusatna vrijednost nije prelazila dvostruku graničnu vrijednost. Godišnji prosjek emisije krutih čestica bio je oko 50 mg/m³.

Tijekom 2004. nije zabilježeno niti jedno prekoračenje GVE čime su ispunjena sva tri uvjeta Uredbe o GVE.

Analiza mjerenja u TE-TO Osijek:

U pogonu TE-TO Osijek mjerni uređaj je instaliran na zajedničkom kanalu dimnih plinova parnih kotlova WB1 i WB2. Oba kotla, kao gorivo, koriste teško ulje za loženje i/ili prirodni plin.

Godišnji prosjek emisije krutih čestica iznosio je približno 70 mg/m³ u 2003., odnosno 50 mg/m³ u 2004. godini. U nekoliko navrata dolazilo je do prekoračenja GVE u pravilu tijekom izgaranja isključivo plinovitog goriva. Ova mjerenja nisu relevantna za usporedbu s GVE prije svega što ugrađeni mjerni uređaj nije namijenjen, niti umjeren za slučaj korištenja samo plinovitog goriva. Osim toga, izmjerena emisija za vrijeme korištenja plinovitog goriva nije posljedica samo procesa izgaranja nego i zaostalih taloga na ogrjevnim površinama kotlova tijekom izgaranja tekućeg goriva. Zbog navedenog analiza je obuhvatila samo periode kada je korišteno tekuće ili kombinirano gorivo.

Granična vrijednost emisije prekoračena je samo 25.02.2003. kada su tri polusatna prosjeka bila veća od 1,2 GVE, što je zanemarivo u odnosu na dopušteni udio od 3 %. Niti jednom nije izmjeren dnevni prosjek veći od GVE, niti je polusatni prosjek prelazio 2 x GVE u 2003. i 2004. godini.

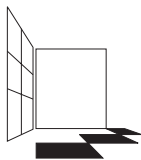
U ovom kontekstu potrebno je istaknuti da zadovoljenju uvjeta iz Uredbe o GVE svakako pogoduje i činjenica da se u slučaju izgaranja kombiniranog goriva (tekuće i plinovito) i zajedničkog mjerenja za više uređaja primjenjuje GVE za tekuće gorivo. Nadalje, za analizirane pogone do 31.12.2008. primjenjuju se trostruke granične vrijednosti sukladno članku 129 Uredbe o GVE. U slučaju ispunjavanja uvjeta iz članka 134. Uredbe o GVE, (maksimalno 2000 h/god rada postrojenja ili 30000 h rada od 01.01.2009. do zatvaranja postrojenja), ovaj «blaži» kriterij primjenjivat će se i dalje.

5. ZAKLJUČAK

U termoelektranama Hrvatske elektroprivrede instalirano je ukupno 12 mjernih uređaja za kontinuirano mjerenje emisije krutih čestica. Mjerenjem su obuhvaćena ukupno 22 velika uređaja za loženje. Prema rezultatima mjerenja emisije krutih čestica u 2003. i 2004. godini pogoni EL-TO Zagreb i TE-TO Osijek u potpunosti zadovoljavaju uvjete iz *Uredbe o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora* (Narodne novine 140/1997, 105/2002, 108/2003, 100/2004.) Povremena prekoračenja graničnih vrijednosti emisije krutih čestica u dopuštenim su granicama.

LITERATURA

1. Tehnike kontinuiranog mjerenja emisije iz termoelektrana, EKONERG, 1999.
2. Status termoelektrana HEP-a u kontekstu dopune Uredbe o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora, EKONERG, 2004
3. Centralizirani informacijski sustav praćenja emisija, EKONERG 2004.



ČETVRTI HRVATSKI
ZNAJSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '05

Zadar, 12-16. rujna 2005.



Abramović, B.¹ i Slavica, Ž.¹

UMJERAVANJE SUSTAVA ZA KONTINUIRANO MJERENJE EMISIJE KRUTIH ČESTICA

Sažetak: U članku je ukratko opisana metodologija postupka umjeravanja sustava za kontinuirano mjerenje emisije krutih čestica. Na osnovi stečenih iskustava dani su komentari u pogledu primjene relevantnih propisa i specifičnosti pojedinih pogona. Istaknuta je važnost ispravnog provođenja postupka umjeravanja s osvrtom na moguće sistematske pogreške. Definirani su kriteriji za dinamiku provođenja postupka umjeravanja i provjeru tehničke ispravnosti mjernog sustava.

Ključne riječi: gravimetrija, krivulja umjeravanja, koeficijent korelacije

CALIBRATION OF SYSTEM FOR CONTINUOUS MEASUREMENT OF SOLID PARTICLES EMISSION

Abstract: Calibration methodology for a system for continuous measurement of solid particles emission is described in the article. Comments regarding the application of relevant regulations and characteristics of certain plants are given based on gained experience. The importance of accurate calibration is emphasised with reference to the possible system errors. Criteria for the dynamics of calibration and control of technical validity of measuring system are defined.

1. UVOD

Za kontinuirano mjerenje emisije krutih čestica najčešće se primjenjuju optičke mjerne metode koje se temelje na svojstvu krutih čestica da apsorbiraju ili odbijaju/skreću zračenje u vidljivom dijelu spektra.

Mjerni uređaji ugrađuju se direktno na kanal dimnih plinova ili dimnjak (tzv. direktna ili in-situ izvedba). U struju dimnih plinova, pomoću izvora svjetlosti, usmjerava se zraka svjetlosti poznatog intenziteta. Prolaskom kroz na kanal svjetlost slabi i raspršuje se. Prijamnikom (fotometrom) mjeri se slabljenje intenziteta svjetlosti ili intenzitet dijela raspršene svjetlosti.

Izlazni signal mjernog uređaja (u pravilu faktor ekstinkcije, transmisije ili intenzitet raspršene svjetlosti) proporcionalan je koncentraciji krutih čestica u dimnim

¹ B. Abramović i Ž. Slavica, EKONERG - Institut za energetiku i zaštitu okoliša, Koranska 5, Zagreb, HRVATSKA

plinovima. Ova ovisnost utvrđuje se postupkom umjeravanja za svaki konkretan uređaj/pogon posebno.

Osnovna prednost direktnih metoda je eliminiranje potrebe za uzorkovanjem i pripremom dimnih plinova, što znači jednostavniju izvedbu sustava i manje zahtjevno održavanje. Nadalje, mjerenjem je obuhvaćena cijela os poprečnog presjeka kanala, čime su izbjegnute moguće pogreške uslijed nepravilnog uzorkovanja. Osnovni nedostatak ovih metoda je osjetljivost na svojstva čestica (veličina, oblik, boja i sastav), što znači da je u slučaju promjene spomenutih svojstava, koja može biti posljedica promjene kvalitete ili vrste goriva, nužno izvršiti novo umjeravanje. Umjeravanja uređaja za kontinuirano mjerenje emisije krutih čestica provode se prema normi HRN ISO 10155:1995 (*Stationary source emissions – Automated monitoring of mass concentrations of particles – Performance characteristic, test methods and specifications*).

2. POSTUPAK UMJERAVANJA PREMA NORMI HRN ISO 10155

Postupak umjeravanja optičkih uređaja za kontinuirano mjerenje emisije krutih čestica provodi se prema normi HRN ISO 10155 usporedbenim «ručnim» gravimetrijskim mjerenjem emisije krutih čestica. Istovremeno se za vrijeme mjerenja bilježi izlazni signal ugrađenog mjernog uređaja (faktor ekstinkcije, transmisije ili intenzitet raspršene svjetlosti ovisno o izvedbi uređaja).

Potrebno je izvršiti gravimetrijska mjerenja u najmanje tri nivoa koncentracija krutih čestica, pri čemu se na svakom nivou provode tri mjerenja (minimalno devet mjerenja ukupno). Postupak gravimetrijskog mjerenja definiran je normom HRN ISO 9096. Željene koncentracije čestica postižu se u pravilu:

- promjenama režima rada postrojenja (opterećenje, pretičak zraka za izgaranje)
- i/ili promjenama režima rada ugrađenih filtarskih postrojenja pri čemu se narušava efikasnost izdvajanja čestica iz struje plinova i time povećava izlazna koncentracija (primjerice promjena parametara elektrostatskih filtara)

Nakon izvršenih mjerenja metodom najmanjih kvadrata utvrđuje se ovisnost, u pravilu linearna, izlaznog signala mjernog uređaja i izmjerene koncentracije krutih čestica svedene na stanje u kanalu, provodi se statistička analiza i provjeravaju kriteriji prihvatljivosti provedenog postupka umjeravanja.

Na osnovi utvrđene ovisnosti i izlaznog signala mjernog uređaja utvrđuje se, prema navedenom, koncentracija krutih čestica (mg/m^3) svedena na vlažne dimne plinove, temperaturu, tlak i volumni udio kisika u kanalu.

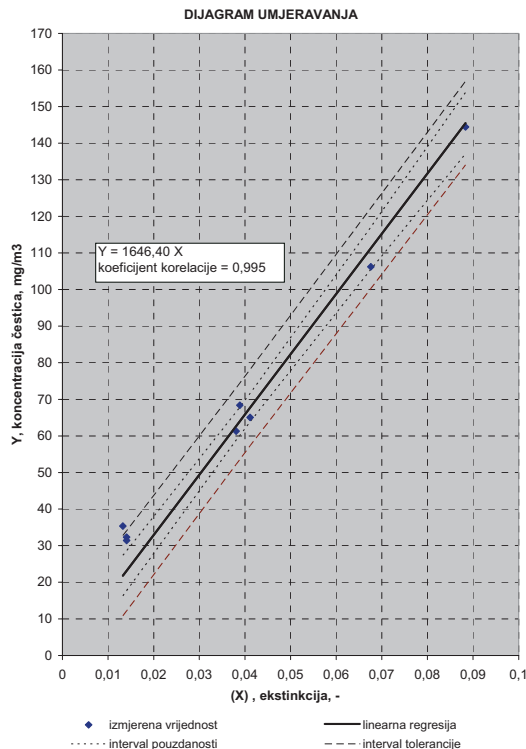
Za usporedbu s graničnim vrijednostima emisije koncentraciju krutih čestica potrebno je svesti na suhe dimne plinove pri standardnim uvjetima (temperatura 273,15 K, tlak 101,325 kPa) i referentni volumni udio kisika. U svrhu ovog proračuna potrebno je poznavati relevantne parametre. U pravilu se temperatura dimnih plinova i volumni udio kisika kontinuirano mjere, dok se udio vlage i tlak u kanalu najčešće pretpostavljaju uzimajući u obzir specifičnosti pogona.

Primjer rezultata izvršenog postupka umjeravanja dan je u tablici 1.

Tablica 1. Rezultati mjerenja i očitavanja mjernog uređaja

Broj mj.	Vrijeme očitavanja		Ekstinkcija	Izmjereno
	početak h:min	kraj h:min	- (X)	mg/m ³ (Y)
1	10:26	10:32	0,013250	35,4
2	11:07	11:30	0,014048	31,4
3	11:43	12:03	0,014048	32,3
4	13:26	13:56	0,038050	61,3
5	14:05	14:30	0,038857	68,4
6	14:50	15:13	0,041143	65,1
7	15:28	15:52	0,067591	106,2
8	16:20	16:50	0,088353	144,4

Linearna regresija utvrđena je metodom najmanjih kvadrata. Dijagram umjeravanja dan je na slici 1.



Slika 1. Dijagram umjeravanja

Ovisnost koncentracije krutih čestica o faktoru ekstinkcije definirana je kako slijedi:

$Y = 1646,40 X$; gdje je:

Y = masena koncentracija krutih čestica u vlažnim dimnim plinovima za stanje u kanalu, mg/m^3

X = faktor ekstinkcije (očitanje mjernog uređaja).

U skladu s propisanim postupkom u dijagram su ucrtane i linije intervala pouzdanosti i intervala tolerancije, a utvrđen je i koeficijent korelacije. Prema propisanim kriterijima prihvatljivosti koeficijent korelacije treba biti $> 0,95$, što je u navedenom primjeru ispunjeno.

U slučaju da kriterij prihvatljivosti nije ispunjen uzroke treba tražiti u samom postupku gravimetrijskog mjerenja, pogonskim uvjetima za vrijeme mjerenja (opterećenje, kvaliteta goriva) ili nedovoljnom broju izvršenih mjerenja, odnosno nivoa izmjerenih koncentracija.

Umjeravanje se provodi periodično, u pravilu najmanje jednom u tri do pet godina ili češće ukoliko promjena pogonskih uvjeta rezultira promjenama svojstava čestica. Prema radnom nacrtu «*Uredbe o mjerenju emisija onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora*» studeni, 1999. umjeravanje se obavezno provodni najmanje jednom u pet godina. U praksi su uobičajeni redoviti godišnji servisi koji uključuju i provjeru tehničke ispravnosti uređaja prema HRN ISO 10155. Ova provjera također može pokazati potrebu za provođenjem umjeravanja.

3. DOSADAŠNJA ISKUSTVA

U Hrvatskoj postupak umjeravanja provode pravne osobe koje posjeduju suglasnost od MZOPU-a za “*poslove praćenja kakvoće zraka i emisija u zrak*”, sukladno “*Uredbi o uvjetima za izdavanje suglasnosti za obavljanje stručnih poslova zaštite okoliša*”, N.n. br. 7/97. Međutim, za vrijeme umjeravanja nužna je i nazočnost ovlaštenog serviseru mjernog uređaja.

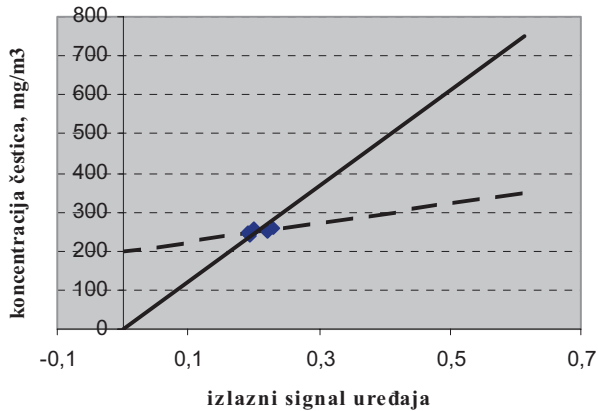
Neposredno prije postupka umjeravanja serviser provodi radove na mjernom uređaju i garantira njegovu tehničku ispravnost. Između ostaloga, provjerava se zaprljanost optičkih dijelova, vrijeme odziva, klizanje i podešavanje «nul» točke, komunikacija s upravljačkom jedinicom itd.

Ispravnost mjernog uređaja od jednake je važnosti za postupak umjeravanja kao i provođenje gravimetrijskog mjerenja i pogonski uvjeti za vrijeme umjeravanja. Eventualne nepravilnosti, jedna ili više njih u kombinaciji, rezultiraju pogreškama u postupku umjeravanja, a samim tim i pogreškama u rezultatima mjerenja. Navedeno će se prezentirati na primjerima u nastavku.

Primjer 1:

- izvršeno je 9 mjerenja, ali zbog specifičnosti procesa nije bilo moguće ostvariti više od jednog nivoa koncentracije čestica;
- nije bila provjerena «nul» točka mjernog uređaja jer je pretpostavljeno da je uređaj «nuliran», odnosno da pokazuje nulu za vrijeme mirovanja pogona;

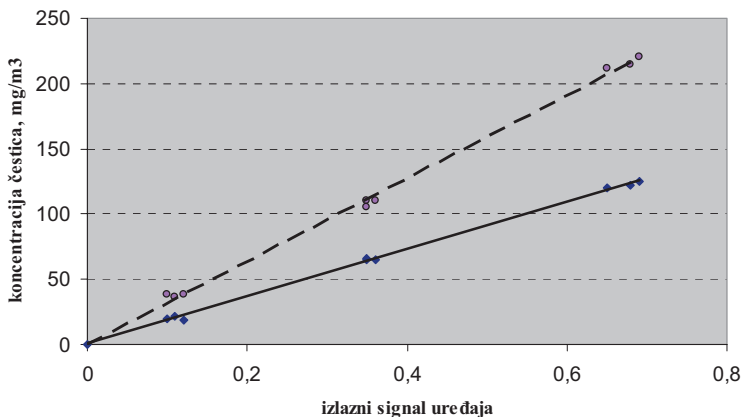
- utvrđena je linearna ovisnost kako je prikazano na slici 2 (puna linija)
- uslijed pomaka «nule» na mjernom uređaju dolazi do pogreške koja se može iskazati kao razlika očitavanja na osnovi izlaznog signala uređaja pomoću utvrđene i stvarne ovisnosti (crtkana linija)
- u području izlaznog signala od 0,4 do 0,6 , pogreška iznosi 200 do 400 mg/m³



Slika 2. Primjer 1 postupka umjeravanja

Primjer 2:

Na slici 3. prikazani su rezultati umjeravanja za dvije vrste goriva. Puna linija utvrđena je s gorivom «a», dok je crtkana linija rezultat umjeravanja goriva «b». Instalirani mjerni uređaj obuhvaća emisiju iz nekoliko uređaja za loženje. Svaki od uređaja može koristiti obje vrste goriva. Moguće su prema tome kombinacije goriva u različitim omjerima. Ovisno o trenutno korištenom omjeru i krivulji umjeravanja ovisi i iznos pogreške. U praksi se može dogoditi da se u cijelom rasponu kvalitete goriva koristi samo jedna krivulja umjeravanja.



Slika 3. Primjer postupka umjeravanja

Osim navedenih karakterističnih primjera, ponekad se kriteriji prihvatljivosti postupka umjeravanja ne mogu zadovoljiti zbog pogrešaka u izvedbi mjernog sustava, primjerice zbog neodgovarajuće lokacije ugradnje mjernog uređaja. Tada je nužno poduzeti odgovarajuće mjere i otkloniti nedostatke (promijeniti lokaciju ugradnje ili izvesti zahvate na dimovodnom kanalu).

Nadalje, za vrijeme umjeravanja ponekad dolazi do nestacionarnog režima rada tijekom umjeravanja što ima za posljedicu rasipanje rezultata i nužnost ponavljanja postupka umjeravanja.

Iskustva pokazuju da je često problem i ostvarivanje željenog nivoa koncentracija čestica za vrijeme umjeravanja (u pravilu kod tehnoloških ispusta). Ponekad je povećanje izlazne koncentracije moguće postići samo mjerama koje rezultiraju vrijednostima izvan mjernog raspona uređaja i stoga te mjere nisu primjenjive. Tada se, iznimno, može prihvatiti i manji broj mjerenja u postupku umjeravanja, ali uz uvjet dokazane ispravnosti mjernog uređaja i poduzimanja razumnih napora da se ostvare željeni uvjeti. Neovisno o navedenim problemima, u postupku umjeravanja trebaju biti aktivno uključeni i pogonski djelatnici koji u domeni svojih obaveza pridonose postizanju i održavanju pogonskih uvjeta i na taj način doprinose ispravnosti postupka.

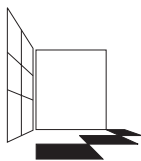
4. ZAKLJUČAK

Umjeravanje mjernih uređaja za kontinuirano mjerenje emisije krutih čestica provodi se sukladno normi HRN ISO 10155. Osim uvjeta koje je potrebno zadovoljiti prema navedenoj normi, za ispravnost postupka umjeravanja od posebnog je značaja:

- provjera tehničke ispravnosti mjernog uređaja neposredno prije umjeravanja
- ispravno provođenje usporedbenog gravimetrijskog mjerenja
- postizanje i održavanje željenih pogonskih uvjeta
- uvažavanje specifičnosti postrojenja.

LITERATURA

1. HRN ISO 10155-1995 Stationary source emissions – Automated monitoring of mass concentrations of particles – Performance characteristic, test methods and specifications
2. Izvješća o umjeravanju uređaja za kontinuirano mjerenje emisije krutih čestica, EKONERG, 2000-2005.



ČETVRTI HRVATSKI
ZNAJSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '05

Zadar, 12-16. rujna 2005.



Dragičević, V.¹, Prelec, Z.¹, Matković, N.²

EMISIJA LEBDEĆIH ČESTICA IZ STACIONARNIH IZVORA

Sažetak: *U radu su opisane metode mjerenja koncentracije lebdećih čestica u dimnim plinovima koji nastaju izgaranjem u ložištima termoenergetskih jedinica. Prikazana je pripadajuća zakonska regulativa te metodologija koja se koristi za praktična mjerenja koja se temelje na uzimanju uzorka iz dimnog kanala u izokinetičkim uvjetima. To omogućuje dobivanje uzorka u realnim uvjetima na mjernom mjestu i točne rezultate mjerenja. Na kraju rada prikazani su rezultati mjerenja emisije lebdećih čestica iz toplovodnih i vrelovodnih generatora topline na području grada Rijeke za koje postoji obveza mjerenja prema Uredbi o graničnim vrijednostima emisija. Dobiveni rezultati su komentirani i prezentirani tablično i grafički.*

Ključne riječi: *emisija, lebdeće čestice, generatori topline*

FLOATING PARTICLES EMISSION FROM STATIONARY SOURCES

Abstract: *This work describes measurement methods of the concentration of floating particles in flue gases that are emitted from furnaces of energy producing units. The actual legal norm is described and the methodology used to perform measurements in practice that is based on isokinetic flue gas sample extraction. Using this method real and accurate samples are obtained. Results of measurement of floating particles emission from hot-water generators in the area of Rijeka that are obligated to measure these emissions by the regulation on limiting values of emissions are given in the conclusions of this work. The results are commented and displayed in charts and tables.*

UVOD

Mjerenje emisija krutih čestica iz stacionarnih izvora na području Primorsko-goranske županije proveo je Zavod za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije u suradnji s Tehničkim fakultetom Sveučilišta u Rijeci i uz podršku tvrtke Toplane d.o.o. Mjerenjem je obuhvaćeno ukupno 17 stacionarnih izvora - generatora

¹ V. Dragičević, Z. Prelec, Tehnički fakultet Sveučilišta u Rijeci, HRVATSKA

² N. Matković, Zavod za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije, Rijeka, HRVATSKA

topline u gradskim toplanama koji spadaju u srednje izvore. Mjerenja su provedena tijekom 2004. i 2005. godine. Pri obradi i analizi rezultata mjerenja, izvori onečišćenja razvrstani su u skupine obzirom na vrstu korištena goriva.

Mjerene su i prikazane sljedeće veličine:

- ▶ koncentracija krutih čestica u suhim dimnim plinovima pri normalnom stanju $\left[\text{mg}/\text{m}_n^3\right]$

Izmjerene vrijednosti su ocijenjene prema važećoj *Uredbi o граниčnim vrijednostima emisije (GVE) onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora (NN 140/97)* i *Uredbi o izmjenama i dopunama Uredbe o граниčnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora (NN 105/02)*.

OPIS METODE I UREĐAJA ZA MJERENJE

Metoda koja se koristi za mjerenje emisija krutih čestica iz stacionarnih izvora je gravimetrijska metoda uz izokinetičko uzimanje uzorka iz dimnih kanala.

Metoda je ekstraktivnog tipa, odnosno uključuje izvlačenje uzorka plina iz dimnog kanala, a sastoji se u tome da se plinovi puštaju preko filterskog papira koji mora zadržati sve čestice sadržane u dimnom plinu. Dimni plinovi se isisavaju preko kalibriranih sisaljki sa različitim veličinama otvora kroz koje se plinovi izvlače iz dimnog kanala. Kalibrirane sisaljke se zajedno s filterskim papirom precizno važu prije i nakon postupka mjerenja, te sa na taj način određuje masa akumuliranih čestica.

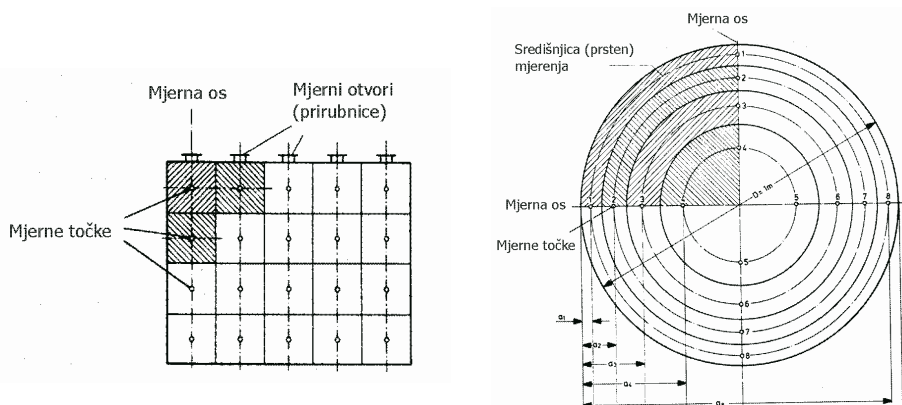
Izokinetički uvjeti uzimanja uzorka znače da je brzina sa kojom se isisavaju dimni plinovi jednaka brzini strujanja dimnih plinova u dimnom kanalu. To se postiže mjerenjem brzine u dimnom kanalu i kontroliranjem protoka na pumpi koja isisava dimne plinove iz kanala.

Uređaj korišten za mjerenje koncentracije krutih čestica u dimnim plinovima je tip SHC-501, proizvođača SICK. To je automatski uređaj za mjerenje koncentracije krutih čestica, opremljen sondom za uzimanje uzorka koja se umeće u dimni kanal na koju se montiraju kalibrirane sisaljke zajedno sa filterskim papirom. Sonda je opremljena s otvorima koji služe za određivanje brzine strujanja u kanalu pomoću diferecijalnog tlaka, te mjerenje odklona sonde od smjera strujanja dimnih plinova. Brzina isisavanja plinova se održava istom kao i brzina u dimnom kanalu uz pomoć pumpe koja ima mogućnost točnog namještanja volumnog protoka.

Mjerno mjesto i postupak uzimanja uzorka

Prema njemačkom standardu VDI 2066, točno je propisan način uzimanja uzorka, priprema mjesta mjerenja te uređaji za izvođenje mjerenja. Za mjerenja koncentracije krutih čestica u dimnim plinovima važe iste odredbe i smjernice koje važe za mjerenje koncentracije štetnih plinova, a to su da mjerno mjesto mora biti na ravnome dijelu dimnog kanala te da na udaljenosti od pet hidrauličkih promjera ispred i iza mjernog mjesta ne smije biti neki lokalni otpor u obliku klapni, račvi, koljena ili slično. Nadalje, kako je kod ovog mjerenja važna brzina dimnog plina u kanalu, potrebno je pronaći mjesto gdje je brzina strujanja stabilna, tj. bez

velikih varijacija. Da bi se osigurali točni rezultati mjerenja, poželjno je da brzina strujanja dimnih plinova iznosi najmanje 5 m/s. Također je poželjno da se mjerna mjesta za mjerenje koncentracije krutih čestica nalaze na vertikalnim dijelovima dimnog kanala gdje je distribucija krutih čestica po površini poprečnog presjeka homogenija, osobito pri malim brzinama strujanja. Kod mjerenja brzine strujanja, pa tako i kod mjerenja koncentracije krutih čestica, potrebno je da bi se dobili što reprezentativniji rezultati mjerenja, odrediti koncentraciju krutih čestica u više točaka, tj. izvršiti mrežno mjerenje. Na sljedećim slikama prikazana je raspodjela mjernih točaka za dimne kanale pravokutnog i kružnog oblika.



Slika 1. Mjerne točke na dimnim kanalima pravokutnog i kružnog presjeka

Broj mjernih točaka kod mrežnog mjerenja ovisi o veličini poprečnog presjeka dimnog kanala te se broj mjernih točaka odabire prema sljedećoj tabeli:

Površina presjeka	Promjer presjeka (hidraulički)	Broj mjernih točaka u mjernom presjeku
$< 0,07 \text{ m}^2$	$< 0,3 \text{ m}$	1
$0,07 \text{ m}^2 \dots 1 \text{ m}^2$	$0,3 \text{ m} - 1,1 \text{ m}$	4
$> 1 \text{ m}^2$	$> 0,3 \text{ m}$	4 po m^2 presjeka a najviše 20 točaka

ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE KRUTIH ČESTICA

Pogonski uvjeti generatora pare odnosno generatora topline pri, kojima se mjerni koncentracija krutih čestica moraju biti reprezentativni za rad uređaja, odnosno moraju biti uvjeti koji se najčešće pojavljuju u normalnome pogonu. U pravilu, emisija krutih čestica je najveća pri radu na maksimalnom opterećenju.

Nakon izvršenih mjerenja na opisanom uređaju, vrši se određivanje mase kalibriranih sisaljki korištenih za mjerenja. Vaganju kalibriranih sisaljki prethodi postupak zagrijavanja na temperaturu koja je $10\text{-}20^\circ\text{C}$ viša od temperature izmjerene u dimnome kanalu u trajanju od barem jedan sat. Nakon toga, potrebno ih je temperirati u desikatoru u trajanju otprilike 4 sata.

Isti postupak se primjenjuje i na vaganje sisaljki prije mjerenja. Na temelju razlike mase sisaljki prije i poslije mjerenja, određuje se akumulirana masa čestica na filteru, a ona, zajedno sa izmjerenim protokom dimnih plinova na uređaju, omogućuje izračun koncentracije krutih čestica u dimnom plinu.

REZULTATI

Svi uređaji, na kojima je provedeno mjerenje emisije štetnih sastojaka, mogu se svrstati u skupinu srednjih uređaja (od 3 MW do 50 MW toplinske snage) s obzirom na podjelu prema Uredbi o граниčnim vrijednostima emisija te za njih vrijede sljedeće zakonski propisane GVE:

Tablica 1. Zakonski propisane GVE*

Veličina	GVE (tekuća goriva)	GVE (plinovita goriva)
Koncentracija krutih čestica	150 mg/m ³	10 mg/m ³

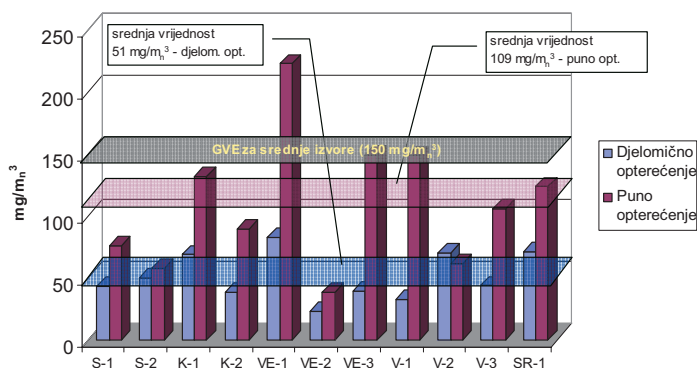
Ukupno je provedeno mjerenje na 17 stacionarnih izvora koji su u skupini srednjih uređaja i to su uglavnom generatori topline.

Od ukupnoga broja mjerenja provedenih u navedenom razdoblju, 11 mjerenja je na izvorima loženim loživim uljem lakim (L), 3 izvora ložena loživim uljem ekstra-lakim (EL) i 11 plinom (mješani plin).

Tablica 2. Pregled emisija stacionarnih izvora u usporedbi sa GVE

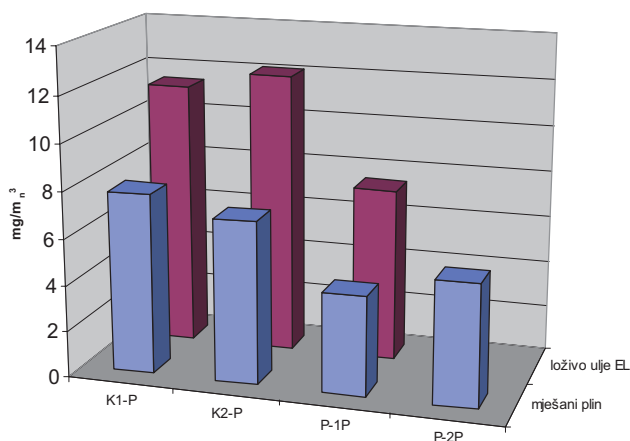
Gorivo	Loživo ulje L	Loživo ulje EL	Miješani plin
Ukupno izvora	11	3	4
	Broj (udio) izvora koji zadovoljavaju GVE		
	10 (91%)	3 (100%)	4 (100%)

Na slijedećem grafikonu prikazane su emisije iz generatora topline loženih isključivo loživim uljem lakim.



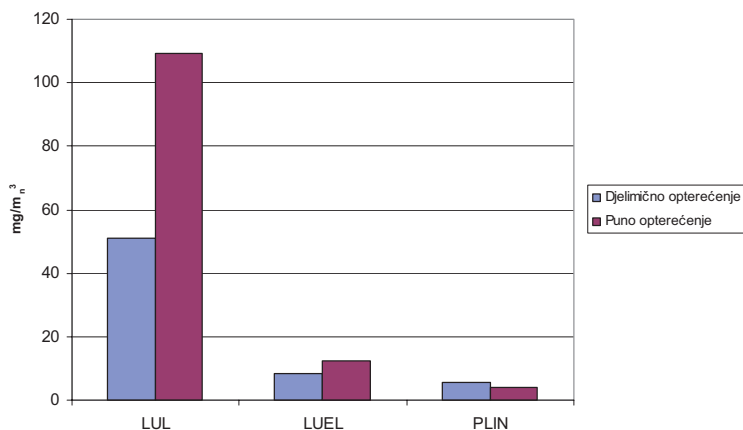
Slika 2. Emisije krutih čestica generatora topline loženih loživim uljem lakim

Izvori koji koriste ovu vrstu goriva su najbrojniji i na području grada Rijeke izvori koji spadaju u srednje izvore još pretežno koriste loživo ulje lako. Oznake na apscisi predstavljaju pojedini generator topline. Preostalih sedam izvora koriste loživo ulje ekstra-lako i mješani plin. Na sljedećem grafikonu prikazani su rezultati mjerenja emisije krutih čestica ovih izvora:



Slika 3. Emisije krutih čestica generatora topline loženih loživim uljem ekstra-lakim i miješanim plinom

Oznake na apscisi predstavljaju oznaku mjerenog generatora topline, pa tako vidimo da su prva tri generatora ložena kombinirano loživim uljem ekstra-lakim i mješanim plinom. To nam daje priliku da usporedimo emisiju krutih čestica iz istoga ložišta loženog tekućim i plinovitim gorivom.



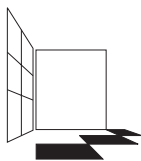
Slika 4. Prosječne vrijednosti emisije krutih čestica iz generatora topline ovisno o opterećenju i vrsti goriva

ZAKLJUČAK

- ▶ Rezultati mjerenja pokazuju nam da je emisija krutih čestica iz, u ovom radu obrađenih, stacionarnih izvora u velikoj većini unutar granica predviđenih Uredbom o GVE odnosno unutar granične vrijednosti od 150 mg/m_n^3 za loženje tekućim, odnosno 10 mg/m_n^3 za loženje plinovitim gorivom.
- ▶ Emisija krutih čestica je najveća kod punog opterećenja, kao što je i logično, a kod korištenja loživog ulja lakog je i do 10 puta veća nego kod korištenja loživog ulja ekstra-lakog. Uzrok tome vjerojatno je u sastavu lakog loživog ulja koje je sastavljeno od težih frakcija i sklonije je formiranju čađe od ekstra-lakog loživog ulja, ali i u udjelu metala koji su u većem dijelu prisutni u loživom ulju lakom.
- ▶ Emisija krutih čestica, kod izgaranja miješanog plina, vrlo je mala, i gotovo zanemariva.

LITERATURA

- Dragičević V., Mrakovčić T., Matković N., Jugovac G., *Mjerenje emisije štetnih sastojaka iz stacionarnih izvora*, Energetska i procesna postrojenja, Dubrovnik, 2002.
- Standard ISO 10396:1993(E), International Organization for Standardization, Geneve, Švicarska
- VDI-Richtlinien, *Staubmessungen in stromenden Gasen Gravimetrische Bestimmung der Staubbelastung*, 1975.
- Gravimat SHC 501 Gravimetric System for Measuring Dust Concentration, Operating instructions
- Kunte, S.: "*Untersuchungen zum einfluss von Brennstoffstruktur und Sauerstoffgehalt auf die Russbildung und -oxidation in laminaren diffusionsflammen*", Dissertation, ETH Zürich, Zürich 2003.
- Škifić N., *Analiza utjecajnih parametara opreme na značajke dizelskog motora*, Doktorska disertacija, Tehnički fakultet Sveučilišta u Rijeci, Rijeka, 2003.
- Uredba o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora*, Narodne novine br.140,1997.
- Uredba o izmjenama i dopunama Uredbe o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora*, Narodne novine br.105, 2002.



ČETVRTI HRVATSKI
ZNAJSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '05

Zadar, 12-16. rujna 2005.



Jurić, Ž.¹, Burek, J.¹ i Vešligaj, D.¹

PRORAČUN EMISIJE LEBDEĆIH ČESTICA U REPUBLICI HRVATSKOJ

Sažetak: Proračun emisije lebdećih čestica (TSP, PM10 i PM2.5) s teritorija Republike Hrvatske po prvi put je proveden 2004. godine, određivanjem emisija za 2001. i 2002. godinu, u sklopu izrade nacionalnog inventara emisija onečišćujućih tvari u zrak. Izrada inventara je međunarodna obveza Republike Hrvatske u okviru Konvencije o dalekosežnom prekograničnom onečišćenju zraka (LRTAPC).

U ovom članku su prikazani učinjeni naponi na uspostavi kompleksnog Nacionalnog sustava za praćenje emisija, s posebnim osvrtom na proračun emisije lebdećih čestica. Predstavljene su osnovne značajke samog sustava, sastavljenog iz dvije komponente: (1) Katastar emisija u okoliš (KEO) i (2) Programski paket za proračun ukupnih nacionalnih emisija (AE-DEM). Na kraju je prikazana korištena metodologija i rezultati proračuna emisije lebdećih čestica.

Ključne riječi: Emisija, lebdeće čestice, Katastar emisija u okoliš, AE-DEM model

EMISION INVENTORY OF PARTICULATE MATTERS IN CROATIA

Abstract: Emission inventory of particulate matters (TSP, PM10 and PM2.5) on the Croatian territory is provided for the first time in the year 2004, calculating emissions for the years 2001 and 2002, for purposes of national air emission inventory preparation. Inventory preparation is Croatia's international obligation in the framework of Long-range Transboundary Air Pollution Convention (LRTAPC).

This paper shows Croatian efforts in implementation of integrated National Emission Inventory System (NEIS), with special emphases on emission inventory of particulate matters. Furthermore, the structure of the NEIS, which consists of two main elements: (1) Cadastre of Emissions in Environment (CEE) and (2) Air Emission – Data Exchange Module (AE-DEM) is described. Finally, the used methodology and the results of particulate matters inventory preparation process are shown.

¹ Ž. Jurić, J. Burek, D. Vešligaj, EKONERG – Institut za energetiku i zaštitu okoliša, Zagreb, HRVATSKA

UVOD

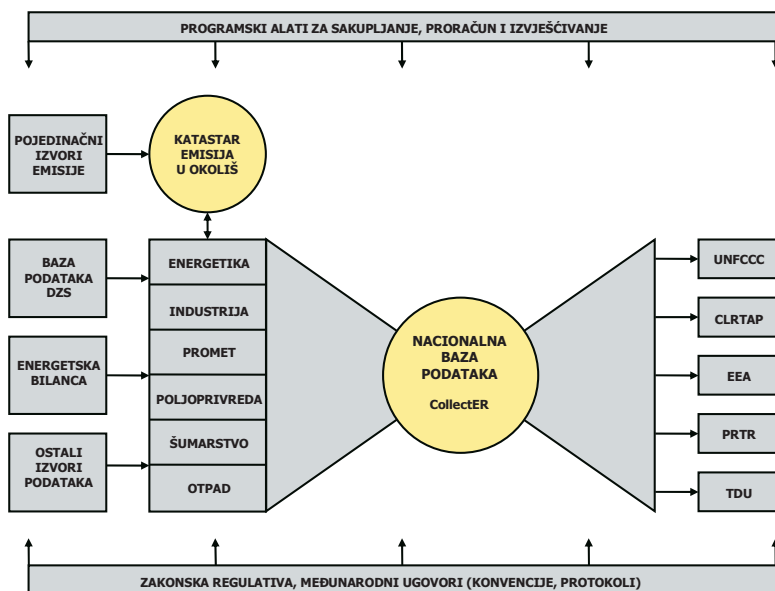
Sukladno međunarodnim obvezama Republike Hrvatske, a isto tako i zbog vlastitih potreba za praćenje emisije onečišćujućih tvari u zrak, nameće se potreba za sve točnijim i detaljnijim podacima o emisiji u zrak, a u cilju planiranja i provedbe politike zaštite okoliša na svim razinama.

Određivanje emisija lebdećih čestica obveza je Hrvatske prema Konvenciji o dalekosežnom prekograničnom onečišćenju zraka (CLRTAP), definirana 2002. godine novim uputama za izvješćivanje prema Tajništvu LRTAP konvencije (EB. AIR7GE.1/2002/7). Obveza određivanja emisija u zrak proizlazi i iz Zakona o zaštiti zraka (NN 48/95 i 178/04).

Proračun emisije lebdećih čestica (TSP, PM10 i PM2.5) s teritorija Republike Hrvatske po prvi put je proveden 2004. godine, određivanjem emisija za 2001. i 2002. godinu, u sklopu projekta "Nadogradnja nacionalnog sustava za praćenje emisije i ubrzanje njegove provedbe"¹ (EC/LIFE). Proračun je proveden sukladno SNAP 97 nomenklaturi EMEP/CORINAIR metodologije, a određena je ukupna emisija lebdećih čestica na teritoriju Republike Hrvatske te emisija metodologijom definiranih sektora i podsektora.

NACIONALNI SUSTAV ZA PRAĆENJE EMISIJE

U cilju osiguranja izrade godišnjeg proračuna emisija lebdećih čestica i ostalih onečišćujućih tvari, za potrebe međunarodnog izvješćivanja, definiran je Nacional-



Slika 1. Nacionalni sustav za praćenje emisije

¹ www.ekonerg.hr/projekti/life

ni sustav za praćenje emisija. Važan preduvjet za uvođenje i učinkovitu primjenu sustava za praćenje emisije je jasno definirana organizacija, nadležnosti i odgovornosti sudionika u procesima prikupljanja, obrade, proračunavanja, kontrole, verifikacije, dokumentiranja, arhiviranja i izvješćivanja podataka o emisijama u okoliš. U skladu s tim potrebno je maksimalno iskoristiti postojeće ljudske i institucionalne resurse kako uvođenje sustava ne bi uzrokovalo povećane troškove.

Nacionalni sustav za praćenje emisije (slika 1) sastoji se od dvije glavne komponente koje su međusobno povezane:

- (1) **Katastra emisija u okoliš (KEO)**, koji obuhvaća podatke o emisijama u zrak, vode/more i otpadu iz pojedinačnih izvora i
- (2) **Programski paket za proračun ukupnih nacionalnih emisija (AE-DEM²)**, koji se sastoji od skupa programskih alata (CollectER, Estimater i ReportER) te koji u svojoj bazi sadrži ukupnu nacionalnu bilancu emisija iz pojedinačnih (točkastih) i kolektivnih (plošnih i linijskih) izvora.

KEO

Katastar emisija u okoliš (KEO) je dio Nacionalnog sustava za praćenje emisije namijenjenog za određivanje emisija iz pojedinačnih izvora na nacionalnoj razini. KEO sustav je zasnovan na iskustvima razvijenih europskih država. Prikupljanje i provjera podataka Katastra emisija u okoliš u nadležnosti je tijela državne uprave u županijama i Gradu Zagrebu nadležnima za poslove zaštite okoliša. Onečišćivači su dužni do 31. ožujka tekuće godine dostaviti točne podatke o emisijama u zrak (predmet našeg interesa) uredima na propisanim obrascima, koji se zatim nakon provjere prosljeđuju u Agenciju za zaštitu okoliša. Obvezu izvješćivanja imaju svi pojedinačni energetske izvori emisije čija termička snaga prelazi 100 kW.

AE-DEM

Sukladno obvezama koje proizlaze iz postojećih i predvidivih međunarodnih obveza Republike Hrvatske, nameće se potreba za sve preciznijim i detaljnijim podacima o emisiji. Tako je izradom inventara za 2001. i 2002. godinu napravljen pozitivan pomak u kvaliteti. Prvi put je korišten programski paket AE-DEM, razvijen od strane Europske agencije za okoliš (European Environmental Agency), a namijenjen:

- sakupljanju i obradi ulaznih podataka za određivanje nacionalne emisije onečišćujućih tvari u zrak (modul CollectER),
- detaljnom sektorskom proračunu emisija (modul Estimater) te
- izradi odgovarajućeg izvješća za potrebe LRTAP konvencije (modul ReportER).

Radi se o vrlo zahtjevnom programskom paketu, koji u potpunosti slijedi SNAP 97 nomenklaturu CORINAIR metodologije proračuna. Glavni modul CollectER,

² AE-DEM - Air Emission - Data Exchange Module

programskog paketa AE-DEM, omogućava određivanje emisija za 4 teritorijalne razine, tj. za cijelu državu te na razini regija, županija i gradova. Detaljnije određivanje emisija je uvjetovano postojanjem odgovarajućih ulaznih podataka. U proračunu je korišten i COPERT III model, koji predstavlja EstimatER za određivanje emisije iz cestovnog prometa.

METODOLOGIJA PRORAČUNA

EMEP/CORINAIR daje metodologiju kojom se osigurava cjelovit, konzistentan i pregledan proračun emisija onečišćujućih tvari u cilju dobivanja i korištenja podataka za donošenje odluka od međunarodnog interesa.

Emisija iz velikih točkastih izvora dobiva se primjenom pristupa “odozdo prema gore” (engl. bottom up), tj. prikupljanjem odgovarajućih ulaznih podataka (npr. KEO), dok se emisija ostalih izvora određuje “odozgo prema dolje” pristupom (engl. top down), odnosno iz agregiranih podataka upotrebom prosječnih faktora emisije koji na najbolji način opisuju karakteristiku određene aktivnosti. EMEP/CORINAIR metodologija koristi kombinaciju ta dva pristupa, jer samo za velike izvore postoje zadovoljavajući set ulaznih podataka.

Jednostavniji pristup

Za određivanje emisije lebdećih čestica, primijenjen je uglavnom jednostavniji pristup EMEP/CORINAIR metodologije, baziran na izrazu:

$$E_{i,j} = A_{i,j} \times FE_{i,j}$$

gdje su:

- E – emisija
- A – mjerilo aktivnosti
- FE – faktor emisije
- i – sektor
- j – onečišćujuća tvar

Za energetiku, mjerilo aktivnosti je potrošnja goriva (ugljen, loživa ulja, prirodni plin...) u odgovarajućem energetsom podsektoru, dok je za određivanje emisije iz industrijskih procesa mjerilo aktivnosti proizvodnja pojedinih industrijskih proizvoda.

Detaljniji pristup

Detaljniji pristup proračuna emisija lebdećih čestica primijenjen je za određivanje emisije iz slijedećih podsektora:

- Elektroenergetika - korišteni su faktori emisije dobiveni iz kontinuiranih mjerenja emisije i detaljni podaci o utrošenom gorivu, kvaliteti utrošenog goriva, proizvodnji električne i toplinske energije te vremenu rada za svaki kotao i/ili turbinu na lokaciji termoelektrane HEP-a

- Cestovni promet – korišteni su faktori emisije iz programskog alata COPERT III i detaljni podaci o broju cestovnih vozila, preuzeti iz baze podataka Centra za vozila Hrvatske, a grupirani prema:
 - tipu vozila (osobna vozila, laka teretna vozila, teška teretna vozila, autobusi i motorkotači),
 - tipu motora (benzinski 4-taktni, benzinski 2-taktni i dizelski),
 - volumenu cilindra motora (<1,4 lit, 1,4-2,0 lit, >2,0 lit),
 - nosivosti (za teretnih vozila - <3,5 t, 3,5-7,5 t, 7,5-16 t, 16-32 t, >32 t),
 - starosti vozila (potrebno za raspodjelu prema ECE kategorizaciji vozila),
 - registracijskom području te
 - godišnje pređeni kilometri motornih vozila

Uz navedeni set ulaznih podataka, za proračun je potrebno raspolagati s podacima o potrošnji i karakteristikama izgaranih goriva. Dodatno, potrebno je poznavati udjele pređenih kilometara i prosječne brzine na autocestama, gradskim i van-gradskim područjima za različite tipove vozila, prosječne mjesečne temperature te čitav niz tehničkih podataka. Ukoliko nije moguće odrediti nacionalne vrijednosti, za proračun COPERT predlože tipične europske vrijednosti.

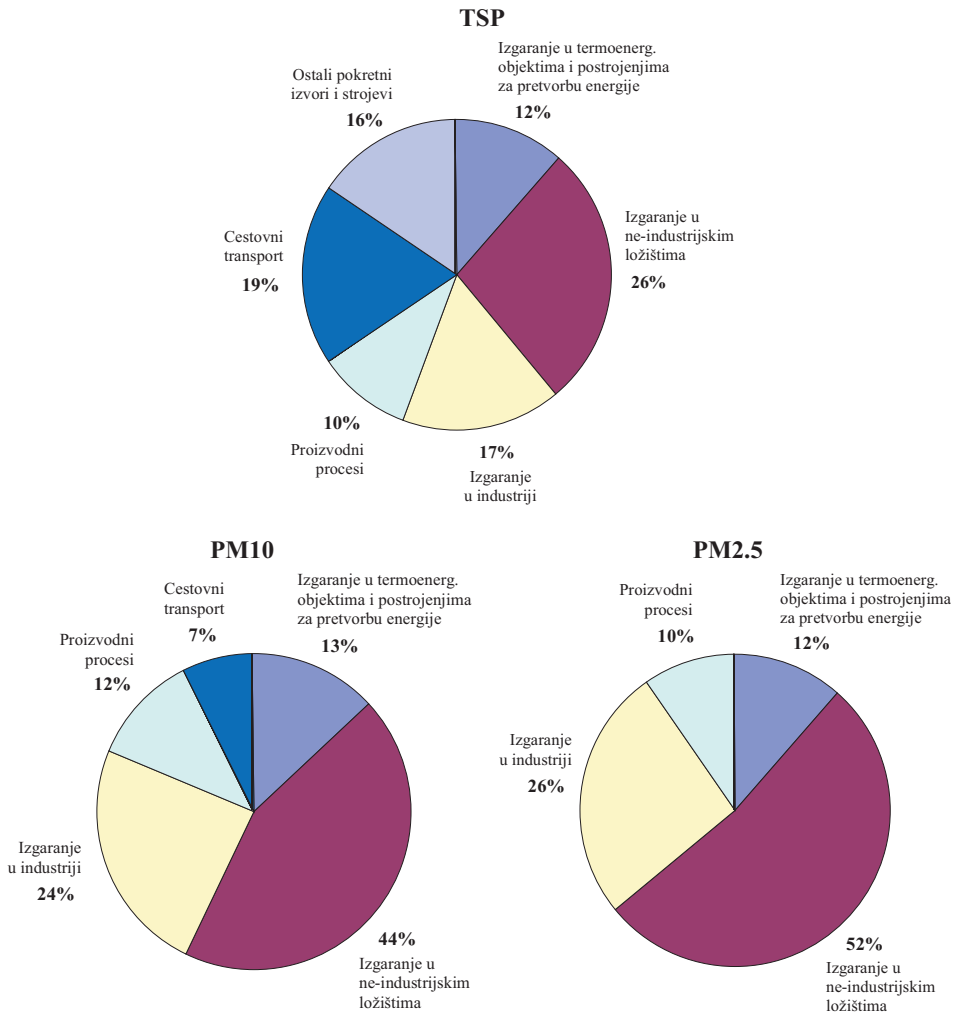
REZULTATI PRORAČUNA

Rezultati proračuna emisije lebdećih čestica s teritorija republike Hrvatske, za 2001. i 2002. godinu, prikazani su u tablici 1.

Tablica 1. Emisije lebdećih čestica

	TSP		PM10		PM2.5	
	2001	2002	2001	2002	2001	2002
Emisija čestica (Gg)	13130	13134	7344	7335	5712	5738

U 2002. godini nije došlo do većih promjena emisije lebdećih čestica u odnosu na 2001. godinu. Emisija čestica je u najvećoj mjeri posljedica izgaranja goriva u stacionarnim i mobilnim energetske izvora. Do emisije čestica dolazi pri izgaranju krutih i tekućih goriva, dok izgaranjem prirodnog plina nastaju zanemarivo male količine lebdećih čestica. Najveći udio u emisiji ukupnih lebdećih čestica (TSP) ima izgaranje u malim ložišta u kućanstvima i uslugama, zatim izgaranje u cestovnom i van-cestovnom prometu, izgaranje u industriji i u termoenergetskim objektima i rafinerijama. Osim izgaranja goriva, do emisija dolazi te iz proizvodnih procesa, koji doprinose ukupnoj emisiji čestica s oko 10 posto i to pri proizvodnji cementa, stakla, asfalta te u metalnoj i kemijskoj industriji. Udjeli pojedinih sektora u ukupnoj emisiji lebdećih čestica prikazani su na slici 3.



Slika 3. Struktura emisije TSP, PM10 i PM2.5, 2002. godina

ZAKLJUČAK

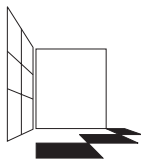
Proračun emisije lebdećih čestica prvi put je proveden 2004. godine, određivanjem emisija za 2001. i 2002. godinu, u sklopu izrade nacionalnog inventara emisija onečišćujućih tvari u zrak. Proračun je proveden, primjenom programski paket AE-DEM, a sukladno SNAP 97 nomenklaturi EMEP/CORINAIR metodologije. Korištenje AE-DEM modela omogućilo je podizanje kvalitete izrade proračuna emisija na nacionalnoj razini.

Emisija lebdećih čestica je u najvećoj mjeri posljedica izgaranja krutih i tekućih goriva u stacionarnim i mobilnim energetske izvorima, a najveći udio u emisiji imaju mala ložišta u kućanstvima i uslugama.

U cilju podizanja kvalitete proračuna, potrebno je kontinuirano raditi na što većem uključivanjem podataka iz Katastra emisija u okoliš (KEO) i određivanju vlastitih faktora emisije, na temelju mjerenja, barem za područja koja daju najveći doprinos emisiji.

LITERATURA

- Državni zavod za statistiku (2004.): *Statistički ljetopis – 2003. godina*, Zagreb
- EMEP/CORINAIR (1999): *Atmosferic Emission Inventory Guidebook*, Denmark
- B. Vuk, D. Marušić, Ž. Jurić (2003.): *Energija u Hrvatskoj - 2002. godinu*, Godišnji energetske pregled, Energetski institut Hrvoje Požar, Ministarstvo gospodarstva, rada i poduzetništva, Zagreb
- European Environment Agency (2000): *COPERT III – Computer Programme to Calculate Emissions from Road Transport*, Methodology and emission factors, Denmark
- European Environment Agency (2002): *Compiling a National Emission Inventory using Air Emission – Data Exchange Module (AE-DEM)*, TrainER, Copenhagen, Denmark
- Ž. Jurić, D. Vešligaj, J. Burek, A. Hublin, S. Fijan-Parlov, V. Delija Ružić (2005.): *Emisije onečišćujućih tvari u zrak na području Republike Hrvatske za 2002. godinu*, EKONERG, Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva, Zagreb



ČETVRTI HRVATSKI
ZNAŠTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '05

Zadar, 12-16. rujna 2005.



Butković, G.¹, Radalj, Ž.¹ i Ključarić, R.¹

LEBDEĆE ČESTICE – NOSIOCI POLIKLORIRANIH DIBENZO-*p*-DIOKSINA I DIBENZOFURANA U EMISIJAMA IZ SPALIONICA

Sažetak: Poliklorirani dibenzo-*p*-dioksini i dibenzofurani (PCDD/PCDF), kao spojevi koji nastaju tijekom procesa izgaranja, praćeni su rutinskom kontrolom emisija onečišćujućih tvari iz stacionarnih izvora. Prikazani su rezultati mjerenja koncentracija PCDD/PCDF kao i mjerenja koncentracija čestica prilikom emisija na spalionicama otpada. Iz prikaza odnosa izmjerenih koncentracija navedenih tvari vidljiva je veza koja može poslužiti kao indikacija očekivanih koncentracija PCDD/PCDF temeljem podataka o koncentraciji emitiranih čestica iz postrojenja ili prostora u kojima dolazi do sagorijevanja i spaljivanja različitih materijala (npr. otpada). Dodatno, zakonska regulativa još ne razrađuje dovoljno sve prostore, postrojenja i pogone kod kojih je moguće nastajanje PCDD/PCDF u smislu ograničenja na emisije kao i u smislu obvezatnih periodičkih mjerenja.

Ključne riječi: spaljivanje otpada, PCDD/PCDF

SUSPENDED PARTICULATES – CARRIERS OF POLYCHLORINATED DIBENZO-P-DIOXINS AND DIBENZOFURANS IN COMBUSTION EMISSIONS

Abstract: Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/PCDF) are compounds forming as byproducts of combustion. They are monitored by routine control of emissions of hazardous substances from stationary sources. This article presents the results of measurement of concentration of dioxins and furans and the results of measurement of concentrations of particles during incineration processes in waste treatment plants. Regarding the relation of measured concentrations of named substances there is a visible connection between the concentrations of dioxins and furans and concentrations of particles. Based on the measured concentrations of emitted particles from plants where combustion processes takes place it is possible to estimate concentrations of dioxins and

¹ G. Butković, Ž. Radalj i R. Ključarić, ANT. d.o.o. Laboratorij za analitiku i toksikologiju, Medarska 69, Zagreb, HRVATSKA

furans. Besides, legal regulations do not cover all areas, processes or plants which could be possible sources of dioxins and furans, in the domain of limiting emissions to the air and imposing the obligation of periodical measurements.

UVOD

Pod pojmom “dioksini” obuhvaćeno je 135 različitih spojeva iz klase PCDF (poliklorirani dibenzofurani) i 75 spojeva iz klase PCDD (poliklorirani dibenzo-*p*-dioksini). Prvi od njih, TCDD (2,3,7,8 tetraklordibenzo-*p*-dioksin) opisan je 1957. godine. Nakon kemijske katastrofe 1976. godine u talijanskom gradu Seveso, kada je došlo do velikog trovanja dioksinima, nazvan je i *Seveso-Dioxin*. Ova ekološka katastrofa bila je povod intenzivnog znanstvenog istraživanja cijele skupine ovih tvari. PCDD/PCDF razlikuju se međusobno samo po broju atoma kisika u svojoj strukturi, a uobičajeno se pod zajedničkim pojmom “dioksini” podrazumijevaju obje ove grupe tvari. Unutar skupine PCDD/PCDF se razlikuju prema broju i mjestu vezanja atoma klora.

Prema današnjim saznanjima, najtoksičniji su PCDD/PCDF klase 2,3,7,8. U ovu klasu spadaju svi spojevi koji imaju atome klora na položajima 2,3,7 i 8. Radi se točno o 17 spojeva od svih 210 poznatih PCDD/PCDF. Toksični potencijal određenog PCDD/PCDF izražava se faktorom ekvivalentne toksičnosti (TEF). Tim se faktorom određuje toksičnost pojedinog PCDD/PCDF u odnosu na najtoksičniji 2,3,7,8 tetraklor-dibenzo-*p*-dioksin, kojeg je TEF jednak jedinici. Najznačajnije posljedice po zdravlje ljudi ostavlja kronična ekspozicija PCDD/PCDF. Kako su topljivi u mastima, netopljivi u vodi i kemijski vrlo stabilni, mogu se akumulirati u ljudskom organizmu, a zdravstveni se učinci očituju kroz:

- kancerogeno djelovanje PCDD/PCDF - pri čemu je pretpostavljeno djelovanje u smislu *tumorskog promotora*. Tumorski promotori nisu toksični za genom, ne izazivaju mutacije DNA, ali su u stanju snažno utjecati na pojačani rast spontano nastalih tumora. Kod industrijskih radnika izloženih djelovanju dioksina osobito često se registriraju tumori (sarkomi) mekih tkiva, limfomi, kao i karcinomi želuca.
- djelovanje na reproduktivnu funkciju i teratogenost.
- djelovanje na imunološki sustav, koje se uvijek iznova registrira u eksperimentima na životinjama, dok kod ljudi nije potvrđeno.

PCDD/PCDF uglavnom nastaju kao neželjeni nus-produkti tijekom procesa izgaranja, posebno onih pri visokim temperaturama, kao što je npr. spaljivanje otpada, taljenje metala i dr. Proces u kojem se formiraju naziva se *de novo* sinteza. Do nje dolazi nakon što se dimni plinovi poslije procesa spaljivanja malo ohlade, a krute čestice (pepeo) nastale izgaranjem omogućuje potrebne uvjete za sintezu PCDD/PCDF obzirom na prisutnost rezidualnog ugljika, klora te katalizatora (metali, npr. bakar). PCDD/PCDF su stabilni do 800 °C, a ne mogu se u potpunosti razgraditi sve do 1300 °C.

Jedan od glavnih izvora PCDD/PCDF u razvijenim zemljama je proces termičke obrade otpada (spalionice otpada) pa je i odgovarajućim propisima regulirano periodičko mjerenje emisija iz takvih izvora. U Hrvatskoj je to propisano u Uredbi o граниčnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora (N.N.140/97; 105/02), gdje se kod spalionica u prvoj godini rada propisuju najmanje četiri mjerenja, a nakon toga dva mjerenja godišnje. Pri tom se u sklopu mjerenja emisija provode i mjerenja koncentracija nastalih čestica.

Kako bi se ukazalo na vezu između emisije čestica i koncentracija PCDD/PCDF poslužila su mjerenja emisija koja su do sada provedena od strane poduzeća ANT d.o.o., na različitim postrojenjima za spaljivanje otpada na području Republike Hrvatske.

MATERIJALI I METODE

Za mjerenje emisija krutih čestica korištena je metoda HRN ISO 9096 (gravimetrijsko određivanje), pri čemu su čestice uzorkovane na filter od staklenih vlakana Glassfibre/A promjera 47 mm, dok je uzorkovanje PCDD/PCDF provedeno metodom EN 1948-1, adsorpcijom na filter i XAD-polimer.

Kvalitativna i kvantitativna analiza PCDD/PCDF provedena je vezanim sustavom plinske kromatografije i spektrometrije masa visokog razlučivanja (HRGC-HRMS) metodom izotopnog razrjeđenja u ovlaštenoj ustanovi izvan Republike Hrvatske.

REZULTATI

U Tablici 1 prikazani su kao primjer rezultati jedne analize PCDD/PCDF, dok su u Tablici 2 i na Slici 1. prikazani rezultati mjerenja koncentracija čestica i koncentracija PCDD/PCDF u emisijama tri spalionice otpada. U Tablici 3 su rezultati mjerenja koncentracije čestica i PCDD/PCDF u ruralnom području. Pri tom su masene koncentracije PCDD/PCDF izražene u pg/m^3 te pomoću veličine TE koja predstavlja zbroj umnožaka masenih koncentracija PCDD i PCDF s odgovarajućim faktorima ekvivalentne toksičnosti.

Tablica 1. Analize emisija PCDD/PCDF u suhom plinu preračunate na standardne uvjete (101,325 kPa, 273 K)

Kongener	I-TEF	γ (pg/m^3)
2,3,7,8-TCDD	1	0,56
1,2,3,7,8-PeCDD	0,5	1,5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	0,83
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	2,6
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	1,5

Kongener	I-TEF	γ (pg/m ³)
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	12,0
OCDD	0,001	18,8
2,3,7,8-TCDF	0,1	4,9
2,3,4,7,8-PeCDF	0,5	9,3
1,2,3,7,8-PeCDF	0,05	9,8
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	14,3
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,59
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	14,3
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	11,4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	34,4
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	1,8
OCDF	0,001	10,5
Zbroj umnožaka koncentracija PCDD i PCDF s pripadajućim faktorima ekvivalentne toksičnosti (TE)		12,0
Zbroj umnožaka koncentracija PCDD i PCDF s pripadajućim faktorima ekvivalentne toksičnosti, preračunat na zadani volumni udjel kisika od 11%		21,4
Maseni protok PCDD i PCDF (g/h)		3,4 10 ⁻⁸

γ = masena koncentracija

I-TEF = međunarodni faktori ekvivalentne toksičnosti u odnosu na 2,3,7,8-TCDD

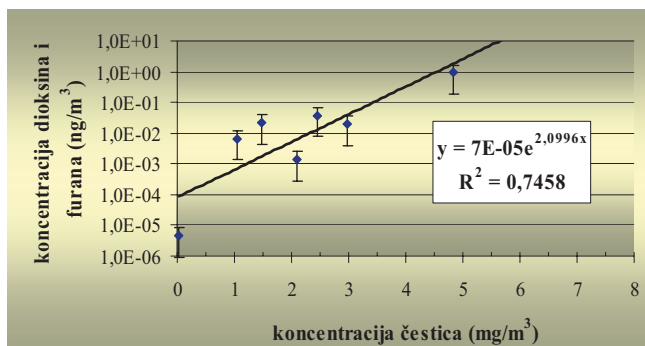
TE = zbroj umnožaka koncentracija PCDD i PCDF s odgovarajućim faktorima ekvivalentne toksičnosti

Tablica 2. Rezultati mjerenja masenih koncentracija čestica i PCDD/PCDF u emisijama spalionica otpada

Koncentracija čestica (mg/m ³)	Koncentracija PCDD/PCDF (pg/m ³)
2,46	38,0
1,05	6,7
1,48	21,4
2,09	1,4
2,97	19,7
4,84	915

Tablica 3. Rezultati mjerenja koncentracija čestica i koncentracija dioksina i furana u ruralnom području

Koncentracija čestica (mg/m ³)	Koncentracija PCDD/PCDF (pg/m ³)
0,024	0,0047



Slika 1. Grafički prikaz rezultata mjerenja koncentracija čestica i koncentracija PCDD/PCDF u emisijama spalionica otpada

DISKUSIJA

Iz prikazanih rezultata vidljivo je da postoji određena veza između masenih koncentracija čestica prilikom emisija iz spalionica i koncentracija PCDD/PCDF. Pri tom je vidljiv i izvjestan rasap rezultata koji je uzrokovan činjenicom da se kod svakog pojedinog mjerenja spaljivanje nije odvijalo u potpuno istim uvjetima, a niti sastav otpada nije bio jednak. Na sintezu PCDD/PCDF može utjecati niz faktora od kojih se neki ne mogu kvantificirati. (ovisnost sinteze o koncentraciji???)

Dodatno upućujemo na jedan rezultat mjerenja PCDD/PCDF u okolišu u ruralnoj sredini, a koji nije bio izravno praćen spaljivanjem nekog materijala. Uz utvrđenu koncentraciju lebdećih čestica od 0,024 mg/m³, utvrđena je vrlo niska koncentracija PCDD/PCDF od 47 fg/m³, što ukazuje da se ovi spojevi pojavljuju i u okolišu s izrazito čistom atmosferom.

No, cilj ovog rada je i da se ukaže na činjenicu da prilikom spaljivanja različitih materijala (bilo kontrolirano ili nekontrolirano) može doći do emisije PCDD/PCDF u okoliš. Pri tom koncentracija čestica može biti indikator očekivane pojave PCDD/PCDF. To se posebno napominje obzirom da je na više mjesta prisutno nekontrolirano spaljivanje npr. otpada na odlagalištima komunalnog otpada kojom prilikom sigurno nastaju znatne količine dima, PCDD/PCDF te drugih štetnih spojeva. Također, treba obratiti pozornost i na procese u kojima dolazi do taljenja otpadnog metala.

ZAKLJUČAK

Kako su PCDD/PCDF spojevi koji prvenstveno nastaju u procesima vezanim uz ljudsku aktivnost, vrlo je značajno prepoznati mjesta njihovog mogućeg nastajanja. Prema sadašnjim saznanjima o mehanizmima sinteze polihalogeniranih dibenzodioksina i dibenzofurana, oni nastaju kao sporedni produkti pri sagorijevanju gotovo svih organskih supstancija u prisustvu klora ili njegovih organskih ili anorganskih spojeva.

Prema općeprihvaćenom stajalištu, poliklorirani organski spojevi su jedni od najtoksičnijih spojeva u ljudskom okolišu, te je potrebno poduzimati mjere za smanjivanje njihove koncentracije.

Temeljem postojeće zakonske regulative nema obveza mjerenja emisija PCDD/PCDF na različitim mjestima ili postrojenjima na kojima do takvih emisija može doći. Koncentracije čestica koje se razvijaju prilikom procesa spaljivanja mogu biti indikator potrebe da se na takvim mjestima provode i mjerenja PCDD/PCDF.

REFERENCE

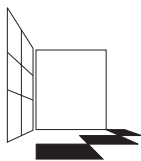
Uredba o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora (N.N.140/97; 105/02)

Grupa autora: Dioxins in the Environment, INSERM-Institute nationale de la recherche medicale, Paris 2000.

Jouko Tuomisto: Synopsis on dioxins and PCBs, KTL-National Public Health Institute, Kupio Finland 1999.

HRN ISO 9096 Stationary source emissions - Determination of concentration and mass flow rate of particulate material in gas-carrying ducts - Manual gravimetric method, 30.1992.

DIN EN 1948-1 Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs - Part 1: Sampling



ČETVRTI HRVATSKI
ZNAŠTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '05

Zadar, 12-16. rujna 2005.



Habuš, Z.¹

POTREBA ZA REVIZIJOM OVLASTI ZA OBAVLJANJE STRUČNIH POSLOVA PRAĆENJA EMISIJA U ZRAK

Usklađivanje ovlasti za stručne poslove mjerenja emisija u zrak sa Zakonom o zaštiti zrka NN 178/04

«Samo nezadovoljni čine promjene i utječu na progres ljudskog društva»

(Potreba promjene sadašnjeg načina izdavanja ovlasti, radi zaštite struke, Zakona i Uredbi iznesena je u srpnju 2003. tadašnjem Ministru zaštite okoliša u Kabinetu Ministra u pisanom obliku i usmenim pojašnjenjima, ali autoru nije poznat dalji slijed tog dokumenta. Svakako, sve je ostalo kako je bilo i tada)

Sažetak: *Autor obrazlaže zašto sadašnji način izdavanja Ovlasti tvrtkama za obavljanje stručnih poslova praćenja emisija u zrak nije usklađen s Uredbom o graničnim vrijednostima emisija u zrak (NN RH br. 140/97 i 105/02).*

Prema iznesenom stavu, pogrešno je izdavanje Ovlasti temeljem pisanih priloga, gdje se administrativno zaobilazi suština struke, naobrazbe i potrebne opreme i instrumenata te znanja i iskustva za rad s istim. Osnovna dokaznica kvalitete i ustroja tvrtke koja se utvrđuje certificiranjem tvrtke kroz ISO 9001/2000, bila bi osnova za ispunjavanje kriterija za I. kategoriju ovlasti po čl. 76 i 77 Uredbe (mali i srednji uređaji za loženje) od predloženih sedam kategorija, koje su:

- I. Čl. 77 Uredbe, Mali i srednji uređaji za loženje (do 50 MW)*
- II. Čl. 78 Uredbe, Veliki uređaji za loženje*
- III. Tehnološki izvori emisija po čl. 18, 20 i 22 (III razred štetnosti)*
- IV. Tehnološki izvori emisija po čl. 18, 20 i 22 (II razred štetnosti)*
- V. Tehnološki izvori emisija po čl. 18, 20 i 22 (I razred štetnosti)*
- VI. Tehnološki izvori emisija karcinogenih tvari po čl. 24 (I. II. I III razred štetnosti)*
- VII. Spalionice otpada po čl. 101. Uredbe uključivo analize dioksina i furana*

¹ Z. Habuš, ANT-Laboratorij za analitiku i toksikologiju, Zagreb, Medarska 69

Abstract: *The Author explains why the current practice of issuing Licences for professional services of monitoring emissions in the air is not adjusted with „Regulation of limit values of emissions in the air (NN RH nr. 140/97 and 105/02)“.*

According to given stand, it is wrongful to issue a Licence on ground of written supplements. The essences of profession are bypassed by the administration trough the absence of supervision for needed equipment, instruments, knowledge and experience. The basic proof of quality and company structure is given through certification with ISO 9001/2000. This certificate should be the basis for meeting the criteria for I category of Licences of seven proposed categories (article 76 and 77) of Regulation of limit values of emissions in the air (NN RH nr. 140/97 and 105/02) (small and medium heating furnaces), which are:

- I. Article 77 Regulations, small and medium heating furnaces (up to 50 MW)*
- II. Article 78 Regulations, huge heating furnaces*
- III. Technological sources of emissions by the article 18, 20 and 22 (III level of hazard)*
- IV. Technological sources of emissions by the article 18, 20 and 22 (II level of hazard)*
- V. Technological sources of emissions by the article 18, 20 and 22 (I level of hazard)*
- VI. Technological sources of emissions of carcinogenic substances by the article. 24 (I. II. I III level of hazard)*
- VII. Waste furnaces by the article 101 of Regulation which include analyses of dioxins and furans*

PROBLEM

Htjeli mi to ili ne, sve počinje i sve završava stavom MZOPU, po čijem tumačenju jedna jedina ovlast utvrđuje da li neka tvrtka ispunjava kadrovski i opremom uvjete za obavljanje svih stručnih poslova praćenja emisija u zrak po Uredbi (NN 140/97, 105/02).

Činjenica je da danas ima u RH cca 70 ovlaštenih tvrtki za obavljanje stručnih poslova praćenja emisija u zrak, što nije loše. Po tome smo znatno veća zemlja od našeg uzora Njemačke. Međutim, za razliku od ovlasti kod naših uzora, sve ovlasti za stručne poslove praćenja emisija u zrak u RH su identične, te daju kompletnu ovlast i tvrtkama koje po sadašnjem stanju ne prekoračuju opremom i kadrovima bolji dimnjačarski obrt.

Većina ovlaštenih tvrtki jedva ispunjava minimalne uvjete opremom i kadrovima, potrebne za analize emisija u zrak malih i srednjih uređaja za loženje (čl. 76 i 77 Uredbe NN 140/97 i 105/02), a većina niti to.

Bilo bi zaista poučno, da jedna komisija MZOPU obiđe sve ovlaštene tvrtke i prikupi podatke kako obavlja analize ovlaštena tvrtka tog najnižeg stupnja zahtjeva, tj za kontrolu emisija u zrak po čl. 77. citirane Uredbe. Navodimo kao primjer slijedeće parametre propisane u čl. 77. za uobičajena kruta goriva, u analize kojih sumnjamo:

1. klor kao HCl
2. fluor kao HF
3. organski spojevi kao ukupni ugljik

Sumnja se proteže i u osnove gravimetrije: posjedovanje pravilno smještene vage točnosti 0,1 mg umjerene svake godine, posjedovanje sušionika i eksikatora kao i znanja od strane MZOPU ovlaštenih tvrtki, kada se trebaju koristiti koji filteri: PCE, NCE, GF, PTFE i td.

Nigdje u Rješenju o suglasnosti od strane MZOPU ne navodi se koji su to uvjeti i znanje za ovlast (po ovoj radnoj verziji, za kategoriju ovlasti najnižeg I. stupnja). Sada postojeći nadzor obavlja se samo temeljem priloženih papira, a u Rješenju se navodi :

1. Utvrđuje se da je tvrtka podnjela zahtjev za ovlast
2. Utvrđuje se da ima ugovor za poslovni prostor (kakav, nije važno)
3. Utvrđuje se da ima kadrove (koji je profil, struka i znanje, to se ne utvrđuje)
4. Utvrđuje se da ima instrumente (najčešće jedan ili dva instrumenta za emisije malih kotlova)

Na temelju tako utvrđenog „činjeničnog“ stanja izdaje se ovlast za obavljanje stručnih poslova mjerenja emisija u zrak svim tvrtkama bez razlike, što je neodrživo.

O neodrživosti sadašnjeg ovlašćivanja trebaju se izjasniti Udruge i stručni skupovi, a ovaj cijenjani skup o Zaštiti zraka 2005. također se poziva da u zaključke unese i stav o ovom pitanju.

PRIJEDLOG ZA RJEŠENJE

Zbog postojećih propisa i složenosti analiza, potrebite struke i znanja a što proizlazi iz Uredbe (NN 140/97 i 105/02), MZOPU bi trebao propisati Uvjete za ovlast iz najmanje 7 razreda (sedam različitih ovlasti temeljem kadrova, opreme i propisanih metoda analiza) i to:

1. razred: Čl.77 Uredbe, Mali i srednji uređaji za loženje (do 50 MW)
2. razred: Čl. 78 Uredbe, Veliki uređaji za loženje
3. razred: Tehnološki izvori emisija po čl.18, 20 i 22 (III razred štetnosti)
4. razred: Tehnološki izvori emisija po čl.18, 20 i 22 (II razred štetnosti)
5. razred: Tehnološki izvori emisija po čl.18, 20 i 22 (I razred štetnosti)
6. razred: Tehnološki izvori emisija karcinogenih tvari po čl. 24 (svi razredi štetnosti)
7. razred: Spalionice otpada po čl. 101. Uredbe uključivo analize dioksina i furana

Zbog složenosti analiza i potrebne opreme (analitičkih instrumenata) ovlasti za stručne poslove praćenja emisija u zrak iz ovdje navedenog 4., 5., i 6. razreda mogu

se svrstati u jedan razred. Analize dioksina i furana te istalih mjernih veličina, zbog specifičnih postupaka uzorkovanja, potrebne specifične opreme i (za sada) analiza koje obavljaju specijalizirane i certificirane ustanove u EU zajednici, trebaju ostati u zasebnom razredu ovlasti.

Od sada 70 tvrtki ovlaštenih za stručne poslove praćenja emisija u zrak, tek će tri ili četiri možda ispuniti svih 7 kategorija, ali to je jedini način, da se struci vrati ugled, a ostale prisili da se opremom i kadrovima priključi ili da obavljaju samo onaj posao, za koji imaju opremu i ostale uvjete iz ovlasti. Tu postavljamo i pitanje usklađivanja standarda kvalitete rada tvrtki sa neophodnim ISO 9001/2000 i nakon toga sa ISO 17025.

Ovaj prikaz današnjeg stanja u ovlašćivanju za stručne poslove praćenja emisija u zrak nebi bio potpun, bez navođenja da je Ministarstvo zaštite okoliša i prostornog uređenja novim Zakonom o zaštiti zraka N.N. br. 178/04 reguliralo proceduru ovlašćivanja te je usklađeno sa Zakonom o akreditaciji N.N. br.158/03.

Presudno je pitanje, kada će i pod kojim propisanim uvjetima biti davane nove ovlasti usklađene sa Zakonima i pratećim propisima. Ministarstvo treba donjeti niz pratećih propisa.

Isto tako, upitno je, nije li dosadašnji stav o naplati (vrlo skupih usluga usklađivanja sa ISO 17025) od strane Državnog zavoda za standardizaciju, u sukobu interesa. Jer, ako je Zavod financiran iz Državnog proračuna, tada je upitna cijena u iznosu cca 10.000 Eur za svaki postupak usklađivanja i akreditacije, za svaki parametar, kakva nam je predočena.

Presudnu ulogu u propisivanju kriterija koje mora ispunjavati tvrtka koja zatraži ovlast iz pojedinog razreda, treba imati Udruga za zaštitu zraka i Udruga profesionalnih tvrtki registriranih za poslove zaštite okoliša.

Bez uvažavanja ovdje navedenih činjenica EU zajednica biti će par koraka pre-daleko.

ZAKONI I PRATEĆI PROPISI KOJI SE ODNOSU NA OVU TEMU

ZAKON O ZAŠTITI ZRAKA N.N. BR. 178/04

V. POSLOVI PRAĆENJA KAKVOĆE ZRAKA I EMISIJA U ZRAK

Članak 49.

Način praćenja kakvoće zraka i prikupljanja podataka, mjerne postupke, način provjere kakvoće mjerenja i podataka kao i način obrade i prikaza rezultata i usklađenost s hrvatskim normama, način dostave podataka za potrebe informacijskog sustava kakvoće zraka, način redovitog obavješćivanja javnosti pravilnikom propisuje ministar.

Članak 50.

Način praćenja (mjerenja) emisija iz stacionarnih izvora, mjerne postupke, način provjere ispravnosti i umjeravanja mjernog uređaja, postupak vrednovanja

rezultata i usklađenost s hrvatskim normama, način dostave podataka za potrebe informacijskog sustava o emisijama, uvjete i način redovitog obavješćivanja javnosti o praćenju emisija pravilnikom propisuje ministar.

Članak 51.

- (1) Pravne osobe registrirane za obavljanje djelatnosti praćenja kakvoće zraka dužne su praćenje kakvoće zraka obavljati prema pravilniku iz članka 49. ovoga Zakona.
- (2) Pravne osobe registrirane za obavljanje djelatnosti praćenja emisija iz stacionarnih izvora dužne su praćenje emisija obavljati prema pravilniku iz članka 50. ovoga Zakona.

Članak 52.

- (1) Pravne osobe iz članka 51. stavka 1. i 2. ovoga Zakona mogu početi obavljati djelatnosti po pribavljanju dozvole Ministarstva, ako ovim Zakonom nije drukčije propisano.
- (2) Uvjete za izdavanje dozvole iz stavka 1. ovoga članka propisuje pravilnikom ministar.
- (3) Na rješenje kojim se izdaje ili odbija dozvola iz stavka 1. ovoga članka žalba nije dopuštena, ali se može pokrenuti upravni spor u roku od 30 dana od dana dostavljanja rješenja.

Članak 54.

- (1) Pravna osoba iz članka 51. stavka 1. i 2. i članka 53. stavka 1. ovoga Zakona može dobiti dozvolu, odnosno suglasnost za obavljanje poslova iz članka 52. stavka 1. i članka 53. stavka 1. ovoga Zakona uz uvjet da je stručno i tehnički osposobljena što dokazuje potvrdom nacionalnoga akreditacijskog tijela.
- (2) Ocjenjivanje stručne i tehničke osposobljenosti iz stavka 1. ovoga članka obavlja nacionalno akreditacijsko tijelo.

Članak 96.

- (1) Pravne osobe koje su na temelju odredbi Zakona o zaštiti okoliša (»Narodne novine«, br. 82/94. i 128/99.) i Uredbe o uvjetima za izdavanje suglasnosti za obavljanje stručnih poslova zaštite okoliša (»Narodne novine«, br. 7/97.) dobile suglasnost za obavljanje stručnih poslova praćenja stanja okoliša i emisija u zrak, dužne su u roku od godinu dana od dana početka primjene ovoga Zakona Ministarstvu podnijeti zahtjev za izdavanje dozvole za obavljanje poslova praćenja kakvoće zraka i emisija u zrak prema odredbama ovoga Zakona.
- (2) Pravnim osobama iz stavka 1. ovoga članka, ako u roku iz stavka 1. ovoga članka ne podnesu zahtjev, prestaje pravo na obavljanje stručnih poslova praćenja stanja okoliša i emisija u zrak.
- (3) Pravna osoba iz članka 53. stavka 1. ovoga Zakona dužna je zahtjev za izdavanje suglasnosti podnijeti Ministarstvu u roku od godinu dana od dana početka primjene ovoga Zakona.

Članak 97.

(1) Obvezuje se Vlada da propise iz članka 30. stavka 1. i članka 40. stavka 1. ovoga Zakona donese u roku od dvanaest mjeseci od dana početka primjene ovoga Zakona.

(2) Obvezuje se Vlada da propise iz članka 18. stavka 2., članka 21. stavka 2., članka 38. stavka 1. i 2., članka 39. stavka 2. i članka 46. stavka 5. ovoga Zakona donese u roku od osamnaest mjeseci od dana početka primjene ovoga Zakona.

(3) Obvezuje se ministar da propise iz članka 40. stavka 3., članka 49., članka 50., članka 52. stavka 2., članka 58., i članka 80. stavka 2. ovoga Zakona donese u roku od dvanaest mjeseci od dana početka primjene ovoga Zakona.

(4) Obvezuje se ministar da propise iz članka 22. stavka 3. ovoga Zakona donese u roku od osamnaest mjeseci od dana početka primjene ovoga Zakona.

Članak 98.

Do donošenja propisa iz članka 97. ovoga Zakona primjenjivat će se Uredba o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora (»Narodne novine«, br. 140/97., 105/02., 108/03. i 100/04.), Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka (»Narodne novine«, br. 101/96. i 2/97.), Uredba o određivanju lokacija postaja u državnoj mreži za trajno praćenje kakvoće zraka (»Narodne novine«, br. 4/02.) i Program mjerenja kakvoće zraka u državnoj mreži za trajno praćenje kakvoće zraka (»Narodne novine«, br. 43/02.).

Članak 103.

Danom početka primjene ovoga Zakona prestaje važiti Zakon o zaštiti zraka (»Narodne novine«, br. 48/95.).

Članak 104.

Ovaj Zakon stupa na snagu osmoga dana od dana objave u »Narodnim novinama«, a primjenjuje se od 31. ožujka 2005.

ZAKON O AKREDITACIJI N.N. 158/03**Članak 4.**

(1) Za trajno i neometano obavljanje poslova nacionalne službe za akreditaciju Vlada Republike Hrvatske uredbom osniva neovisno akreditacijsko tijelo (u daljnjemu tekstu: akreditacijsko tijelo) kao javnu ustanovu.

(2) Akreditacijsko tijelo obavlja sljedeće poslove:

- akreditiranje ispitnih i umjernih laboratorija,
- akreditiranje pravnih ili fizičkih osoba za potvrđivanje proizvoda, sustava upravljanja i osoblja,
- akreditiranje pravnih ili fizičkih osoba koje obavljaju tehnički nadzor ili slične radnje,

– druga ocjenjivanja ili potvrđivanja osposobljenosti za provođenje postupaka ocjenjivanja sukladnosti, uključujući utvrđivanje ispunjavanja zahtjeva za ocjenjivanje sukladnosti u skladu s propisima za ocjenjivanje sukladnosti za pravne ili fizičke osobe.

(3) Akreditacijsko tijelo sudjeluje u radu europskih i međunarodnih organizacija za akreditaciju i predstavlja Republiku Hrvatsku u tim organizacijama te u okviru svoje djelatnosti obavlja i druge poslove određene aktom o osnivanju i statutom, ako cilj obavljanja tih djelatnosti nije ostvarivanje dobiti.

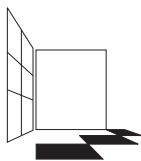
(4) Akreditacijsko tijelo ima isključivo pravo obavljati poslove iz stavka 2. ovoga članka, ako drugim zakonom nije drukčije propisano.

(5) Ustrojstvo, ovlasti i način odlučivanja te druga pitanja od značenja za obavljanje djelatnosti i poslovanje akreditacijskog tijela uređuju se statutom sukladno zakonu i aktu o osnivanju akreditacijskog tijela.

(6) Akreditacijsko tijelo posluje u skladu s propisima koji se odnose na javne ustanove ako ovaj Zakon pojedina pitanja ne uređuje drukčije.

Članak 5.

(1) Akreditacijsko tijelo ostvaruje sredstva za rad obavljanjem svojih usluga, iz državnog proračuna, te iz drugih izvora na način i pod uvjetima utvrđenim aktom o osnivanju.



ČETVRTI HRVATSKI
ZNAJSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '05

Zadar, 12-16. rujna 2005.



Matković, N.¹, Stojnić, Lj.², Lulić, M.³, Mićović, V.¹, Crvelin, G.¹

**PROVEDBA PROGRAMA MJERA ZA
SMANJIVANJE ONEČIŠĆAVANJA ZRAKA
NA UTJECAJNOM PODRUČJU RAFINERIJE
NAFTE INA D.D. MAZIVA RIJEKA**

Sažetak: Nakon učestalih pritužbi stanovnika zapadnog dijela grada Rijeke na neugodne mirise iz rafinerijskih postrojenja, i rezultata višegodišnjeg praćenja kakvoće zraka na tom području, jedinica lokalne samouprave je, shodno zakonskim propisima, donijela program mjera za smanjivanje onečišćavanja zraka. U provedbu programa su uključeni Grad Rijeka, INA d.d. Maziva Rijeka, Nastavni zavod za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije i inspekcija zaštite okoliša. Analizirana je učinkovitost provedbe Programa i stanje kakvoće zraka na utjecajnom području za vrijeme provođenja Programa mjera. Suradnja jedinice lokalne samouprave, onečišćivača i institucija javnog zdravstva na primjeni obveza iz Zakona o zaštiti zraka pokazala se kao učinkovit model za rješavanje pitanja suživota industrijskog onečišćivača i građana u njihovom okruženju.

Ključne riječi: zakon, sanacija onečišćenja, vodik sulfid, sumpor dioksid

**IMPLEMENTATION OF AIR QUALITY IMPROVEMENT
ACTION PLAN IN THE VICINITY OF OIL REFINERY INA D.D.
MAZIVA RIJEKA**

Abstract: Following to complains of the local inhabitants at the western part of Rijeka due to unpleasant smells from Oil refinery facility, as well as to the results of long-term air quality monitoring in that area, the local government decided, according to the Air Quality Law, to make a Program of actions in order to make further improvements. The Program was coordinated by City of Rijeka, INA d.d. Maziva Rijeka, County Institute of Public Health and competent Inspection services. Efficacy of managing the Program is analysed. Air quality monitoring in the area of influence during program implementation

¹ N. Matković, V. Mićović, G. Crvelin, Nastavni zavod za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije, Rijeka, HRVATSKA

² Lj. Stojnić, Grad Rijeka, HRVATSKA

³ M. Lulić, INA d.d. Maziva Rijeka, HRVATSKA

is also analysed. Cooperation of local government, polluting industry and institutions of public health in the implementation of Air Quality Law obligations is shown as effective model for coexistence of local inhabitants and industry.

UVOD

Od polovice 1997. godine sa područja Mlake, Turnića i Podmurvica, stambenog područja na zapadnom dijelu grada Rijeke, dolazile su učestale pritužbe građana na neugodne mirise iz rafinerije na Mlaki, posebno za vrijeme nepovoljnih atmosferskih uvjeta.

Na temelju višegodišnjeg praćenja kakvoće zraka na utjecajnom području postrojenja INA d.d. Maziva Rijeka, koje provodi Nastavni zavod za javno zdravstvo županije Primorsko-goranske Rijeka (NZZJZ PGŽ), utvrđena je III kategorija kakvoće zraka s obzirom na onečišćenje zraka vodik sulfidom, II kategorija zbog sumpor dioksida i I kategorija zbog crnog dima. Na ugroženom području, površine oko 200 hektara nastanjeno je oko 22000 stanovnika. Struktura stanovništva je zdravstveno vrlo osjetljiva jer oko 12% stanovništva čine djeca do 14 godina, a oko 27% čine osobe iznad 60 godina života.

Slijedom Zakona o zaštiti zraka (1) na području druge kategorije kakvoće zraka predstavničko tijelo jedinice lokalne samouprave donosi program mjera za smanjivanje onečišćavanja zraka (članak 39.). U području treće kategorije kakvoće zraka, uz obveze navedene u članku 39. Zakona, onečišćivač je dužan izraditi i primijeniti sanacijski program u zadanom roku (članak 40.). U slučajevima kada postoji osnovana sumnja ili pritužba građana da je došlo do prekomjernog onečišćenja zraka moraju se izvršiti posebna mjerenja (članak 19.).

MJERE ZA SMANJIVANJE ONEČIŠĆENJA ZRAKA

Grad Rijeka je u svibnju 1998. pokrenuo inicijativu i osnovan je mješoviti tim za izradu programa mjera za smanjenje onečišćavanja zraka iz izvora u rafineriji. Tim su činile odgovorne i stručne osobe INA d.d. Maziva Rijeka, Grada Rijeke, NZZJZ PGŽ i Ureda za prostorno uređenje, stambeno-komunalne poslove, graditeljstvo i zaštitu okoliša (inspektor zaštite okoliša). Temeljem zahtjeva mješovitog tima, u travnju 1999. Bavarski državni institut LGA Bayern iz Nuremberga proveo je mjerenja posebne namjene unutar i u okolici rafinerije kojima je utvrđeno da su postrojenja rafinerije:

- glavni uzročnik onečišćenja zraka vodik sulfidom (H_2S),
- značajni uzročnik onečišćenja zraka ugljikovodicima,
- učesnik u onečišćavanju zraka benzenom, toluenom i ksilenom (BTX).

Ispitivanjima je potvrđena i uzročno posljedična veza između intenziteta neugodnih mirisa i koncentracija vodika sulfida u mješavinama otpadnog plina koji se iz pojedinih dijelova postrojenja ispušta u atmosferu bez predobrade (2).

U svibnju 1999. Poglavarstvo Grada Rijeke je imenovalo Povjerenstvo, u istom sastavu kao i mješoviti tim koji je imenovan 1998. godine, za uspostavu sustava za praćenje utjecaja INA d.d. Maziva Rijeka na kakvoću zraka na području grada Rijeke i praćenje provedbe programa mjera. U suradnji sa LGA, Povjerenstvo je izradilo koncept monitoringa onečišćenja zraka i mjera za smanjenje onečišćenja zraka koji su razmatrani i podržani na sjednici Gradskog vijeća održanoj u travnju 2000. Uslijedio je proces ishoda suglasnosti središnje uprave INA d.d. o prihvaćanju provedbe utvrđenih mjera te izrada konačnih dokumenata zaštite zraka na ugroženom području i to:

- Programa mjera za smanjivanje onečišćavanja zraka na utjecajnom području rafinerije INA d.d. Maziva Rijeka, temeljem odredbe članka 25. stavka 2. i članka 39. Zakona o zaštiti zraka (u daljnjem tekstu: Program mjera),
- Odluke o posebnim mjerenjima onečišćenja zraka na utjecajnom području rafinerije INA d.d. Maziva Rijeka, temeljem odredbe članka 19. stavak 2. Zakona o zaštiti zraka (u daljnjem tekstu: Odluka o posebnim mjerenjima).

Odluku o posebnim mjerenjima (3) donijelo je Poglavarstvo, na sjednici održanoj 13. travnja 2001., a Program mjera donesen je na sjednici Gradskog vijeća održanoj 17. travnja 2001.

Istovremeno su INA d.d. Maziva Rijeka temeljem članka 40. Zakona o zaštiti zraka i rješenja Inspekcije zaštite okoliša donijela sanacijski program za smanjenje emisija vodika sulfida iz rafinerijskih pogona.

Program mjera sadrži:

- prikaz postojećeg stanja onečišćavanja zraka na ugroženom području;
- prikaz uzroka onečišćenosti zraka;
- program postupnog smanjivanja onečišćenja zraka;
- ciljeve provedbe programa;
- mjere za smanjivanje emisije onečišćujućih tvari u zrak iz izvora u rafineriji INA d.d. Maziva Rijeka s rokovima izvršenja, i to:
 - a) opće mjere,
 - b) mjere ograničenja proizvodnje odnosno posebne režime rada u nepovoljnim atmosferskim uvjetima,
 - c) popis tehničkih zahvata za sprečavanje emisija koje sadrže vodik sulfid i druge spojeve neugodnih mirisa (sanacijske mjere),
 - d) obvezu zamjene procesne peći na vakuumdestilacijskom postrojenju radi smanjenja emisije iz ložišta,
 - e) uvjete korištenja plinskog goriva;
- elemente za procjenu troškova izvršenja mjera;
- mjere za osiguranje provedbe Programa.

Utvrđena je obveza potrošnje plinskog goriva u godišnjoj kvoti od najmanje 8.5 milijuna m³, obveza neprekidne potrošnje plinskog goriva u lipnju, srpnju i kolovozu te obveza osiguranja rezervi plina za rad u nepovoljnim atmosferskim uvjetima tijekom ostalog razdoblja godine.

Utvrđena je obveza instaliranja mjerne postaje za automatsko mjerenje trenutnih vrijednosti onečišćenja zraka u svrhu:

- informiranja građana o trenutnim koncentracijama onečišćujućih tvari u zraku u okolici pogona rafinerije, koje su indikatori onečišćenja zraka iz rafinerijskih izvora fugativnih emisija, rafinerijskih ložišta i emisija iz prometa,
- poduzimanja mjera za smanjenje emisija iz pogona rafinerije u slučaju nepovoljnih vremenskih uvjeta i/ili pritužbi građana,
- utvrđivanja koncepta trajnog monitoringa sustava za praćenje utjecaja rada pogona rafinerije na kakvoću zraka u okolici,
- praćenja utjecaja provođenja tehničkih zahvata za smanjivanje onečišćavanja zraka, koje će INA d.d. Maziva Rijeka izvesti na rafinerijskom pogonu, na kakvoću zraka u okolici pogona.

Program mjera i Odluka o posebnim mjerenjima stupili su na snagu danom objave u Službenim novinama Primorsko-goranske županije broj 10/2001 (3).

STANJE PROVEDBE MJERA SA DANOM 30. LIPNJA 2005. GODINE

a) Svi bitni tehnički zahvati su realizirani:

1. zatvoreni sustav otpreme bitumena s povratom parne faze;
2. ugradnja stripera za uklanjanje neželjenih plinova iz otpadnih voda;
3. zamjena procesne peći na vakuumdestilacijskom postrojenju;

Od zadanih tehničkih zahvata do kraja 2005. planira se izvedba sustava za pranje bitumenskih plinova uljnim destilatnom, grijanje spremnika vrelim uljem.

b) Odluka o posebnim mjerenjima:

1. postavljanje automatske mjerne postaje- realizirano;
2. Odluka o posebnim mjerenjima onečišćenja zraka (SN PGŽ 10/01) definirala je program mjerenja koji obuhvaća:
 - ispitivanje trenutnih koncentracija onečišćujućih tvari: sumpor dioksid, dušikovi oksidi, BTX (benzen, toluen, p-ksilen), vodik sulfid, ugljikovodici te meteorološki podaci (temperatura, vlažnost, smjer i brzina vjetra te insolacija).
 - proširena ispitivanja dnevnih koncentracija vodika sulfida na mjernoj postaji Mlaka koja je u sastavu Županijskog programa ispitivanja kakvoće zraka u slučaju kada automatska postaja ima zastoje u radu,
 - odnose INA d.d. Maziva Rijeka i NZZJZ PGŽ u provedbi mjerenja kakvoće zraka,
 - obveze INA d.d. Maziva Rijeka: nabavka i održavanje automatske postaje, povezivanje u županijsku mrežu,
 - obveze NZZJZ PGŽ: interpretacija podataka sa automatske postaje, obavješćivanje javnosti (sredstva javnog informiranja, web stranice).

c) Ostale mjere:

1. korištenje plinskog goriva: od 2001. godine INA d.d. Maziva Rijeka ispunjava obvezu o godišnjoj potrošnji od 8.5 milijuna m³,
2. kakvoća ulja za loženje:
 - prosječni godišnji sadržaj sumpora u ulju za loženje: 2,5%,
 - obveza korištenja ulja za loženje s najviše 1% sumpora od 1. srpnja 2002. godine, koja je bila donesena sukladno Uredbi o GVE (NN 140/97), ne provodi se; izmjenama Uredbe o GVE (NN 105/02 i 100/04) ova obveza prolongirana je najprije do 1. srpnja 2004., a zatim do 1. srpnja 2005.; sukladno spomenutim Uredbama INA d.d. Maziva Rijeka može u razdoblju do 1. srpnja 2005. trošiti ulje za loženje sa sadržajem do 3% sumpora.

REZULTATI ISPITIVANJA KAKVOĆE ZRAKA

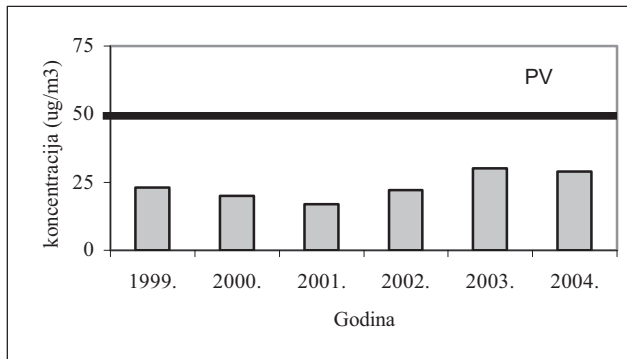
Prema Odluci o posebnim mjerenjima onečišćenja zraka (SN PGŽ broj 10/2001) u listopadu 2002. INA d.d. Maziva Rijeka postavila je postaju za kontinuirano mjerenje kakvoće zraka u Trogirskoj ulici koja daje podatke o trenutnim koncentracijama slijedećih onečišćujućih tvari: sumpor dioksid, dušikovi oksidi, BTX (benzen, toluen, p-ksilen), vodik sulfid, ugljikovodici te meteorološki podaci (temperatura, vlažnost, smjer i brzina vjetera te insolacija). Temeljem članka 4. Odluke o posebnim mjerenjima onečišćenja zraka i Odluke Županijskog poglavarstva od 04.12.2003. spomenuta stanica je u rujnu 2004. povezana na centralni sistem za prikupljanje i obradu podataka u NZZJZ PGŽ. Međutim nakon povezivanja postaje u područnu mrežu i uvida u rezultate mjerenja zaključeno je da su podaci nepouzdana te da cijela mjerna postaja zahtijeva generalni servis.

U ovom izvješću prikazani su stoga samo rezultati mjerenja vodik sulfida, sumpor dioksida i dima na mjernoj postaji Mlaka (ulica Ivana Sušnja). Mjerenja na ovoj postaji provodi NZZJZ PGŽ u sastavu Županijskog programa ispitivanja kakvoće zraka i obuhvaćaju određivanja prosječnih 24-satnih koncentracija sumpor dioksida i dima svaki dan, a vodik sulfida svaki četvrti dan. U situacijama povećanog onečišćenja zraka i pritužbi stanovništva NZZJZ PGŽ ispitivanja vodik sulfida provodi svaki dan.

Dim

Kao što je već navedeno, rezultati kontinuiranih ispitivanja prosječnih dnevnih koncentracija crnog dima ukazuju da je na području Mlake nisko onečišćenje zraka česticama dima, odnosno zadovoljene su preporučene vrijednosti kakvoće zraka, i s obzirom na dim zrak je na području Mlake I kategorije.

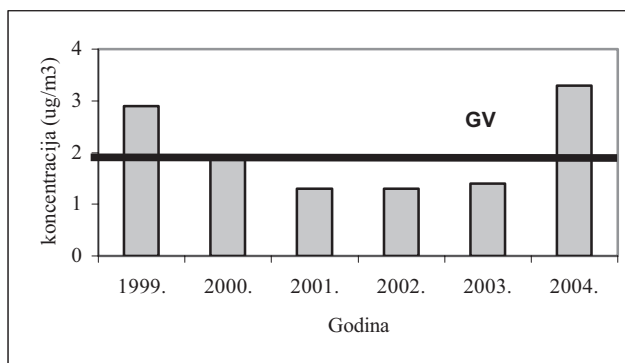
Na slici 1 prikazane su prosječne godišnje vrijednosti dima za zadnjih šest godina ispitivanja kakvoće zraka (1999.-2004. godine). Vidljivo je da su prosječne godišnje vrijednosti, koje se kreću u rasponu od 17 do 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, značajno niže od preporučene godišnje vrijednosti od 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.



Slika 1. Srednje godišnje koncentracije dima u razdoblju 1999.-2004. na mjernoj postaji Mlaka, ul. I. Sušnja

Vodik sulfid

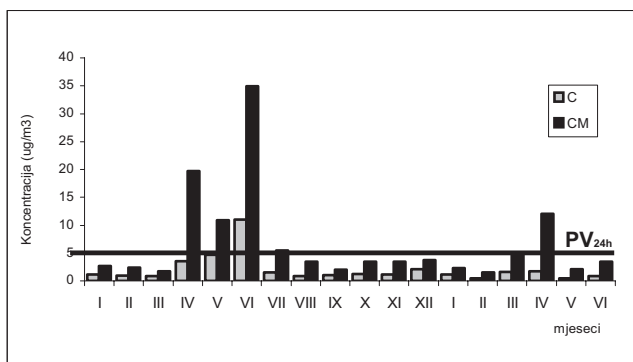
Na slici 2 prikazano je kretanje prosječnih godišnjih koncentracija vodik sulfida u razdoblju 1999.-2004. godine. Uočljiv je porast u 2004. godini, dobivena prosječna godišnja koncentracija iznosi $3.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ što je značajno više od granične godišnje vrijednosti od $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (4), pa je temeljem toga područje Mlake za 2004. godinu svrstano u prekomjerno onečišćeno područje (III kategorija zraka) s obzirom na vodik sulfid (kao i 1999. godine).



Slika 2. Srednje godišnje koncentracije vodik sulfida u razdoblju 1999.-2004. na mjernoj postaji Mlaka, ul. I. Sušnja

Razlog tome je povećano onečišćenje zraka u razdoblju travanj-lipanj 2004. (slika 3) kada su zbog problema sa novom peći na vakuumdestilacijskom postrojenju na okolnom stambenom području evidentirane visoke dnevne koncentracije vodik sulfida, sa maksimalnom vrijednošću od $34.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, a 36 dana je koncentracija bila viša od granične dnevne vrijednosti koja iznosi $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Vidljiv je porast koncentracija vodik sulfida i u proljeće 2005. godine. Svakodnevnim ispitivanjem koncentracija vodik sulfida, koja su zbog pritužbi građana uvedena u ožujku 2005. evidentirana su

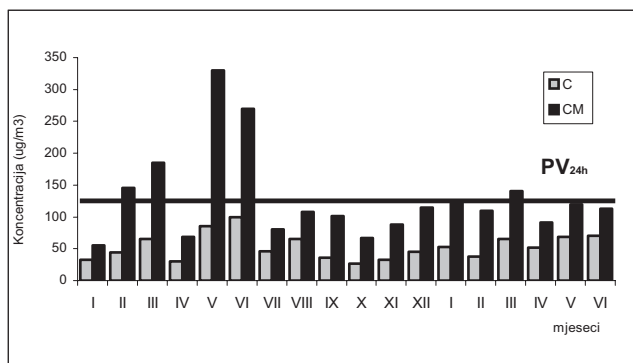
početkom travnja četiri dana sa prosječnom dnevnom koncentracijom višom od $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, a maksimalnom vrijednošću od $12.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Uzrok onečišćenju zraka bio je kvar na instalacijama procesnih otpadnih plinova. Nakon otklanjanja kvara onečišćenje zraka svedeno je na ranije zadovoljavajuće vrijednosti, a pritužbe građana su prestale.



Slika 3. Srednje mjesečne (C) i maksimalne dnevne (CM) koncentracije vodik sulfida u razdoblju 01.01.2004.-30.06.2005. na mjernoj postaji Mlaka, ul. I. Sušnja

Sumpor dioksid

Na postaji Mlaka u ulici Ivana Sušnja kontinuirano se ispituju dnevne koncentracije sumpor dioksida. Tijekom 2004. godine, kao što je vidljivo na slici 4, najviše opterećenje sumpor dioksidom evidentirano je u istom razdoblju kao i vodik sulfida (travanj-lipanj). Prosječna godišnja koncentracija od $51 \mu\text{g}/\text{m}^3$ neznatno je viša od preporučene godišnje vrijednosti- PV od $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$.



Slika 4. Srednje mjesečne (C) i maksimalne dnevne (CM) koncentracije sumpor dioksida u razdoblju 01.01.2004.-30.06.2005. na mjernoj postaji Mlaka, ul. I. Sušnja

Tijekom godine 18 dana je prosječna dnevna koncentracija bila viša od preporučene dnevne vrijednosti od $125 \mu\text{g}/\text{m}^3$ što svrstava područje Mlake za 2004. godinu, s obzirom na sumpor dioksid, u umjereno onečišćeno područje (II kategorije).

U ožujku 2005. godine je evidentiran lagan porast koncentracija sumpor dioksida, dva dana je registrirana koncentracija nešto viša od preporučene dnevne vrijednosti od $125 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Tijekom travnja je evidentiran pad koncentracija sumpor dioksida u zraku, što je posljedica korištenja plina u INA d.d. Maziva Rijeka nakon pritužbi stanovništva krajem ožujka 2005.

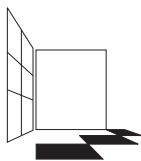
Moramo istaknuti da je neophodno potrebno osposobiti instalirane analizatore u mjernoj postaji u Trogirskoj ulici jer će on-line prezentacija 1-satnih koncentracija preko centralne jedinice u NZZJZ PGŽ, odnosno web stranice i info izloga, omogućiti pravovremenu interpretaciju eventualnih povećanih koncentracija pojedinih onečišćujućih tvari u zraku, odnosno omogućiti stručnim i nadležnim službama poduzimanje mjera za poboljšanje kakvoće zraka na utjecajnom području emisija iz INA d.d. Maziva Rijeka u što kraćem vremenu.

ZAKLJUČAK

Suradnja jedinice lokalne samouprave (Grad Rijeka), onečišćivača (INA d.d. Maziva Rijeka) i ovlaštene institucije za monitoring atmosfere (Nastavni zavod za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije) na primjeni obveza iz Zakona o zaštiti zraka pokazala se kao učinkovit model za rješavanje pitanja suživota građana i industrijskog onečišćivača.

LITERATURA

- (1) Narodne Novine. 1995. Zakon o zaštiti zraka. Br. 48, str. 1452-1458.
- (2) LGA. 1999. Report on the carrying out of immission measurements in the vicinity of the INA refinery Rijeka
- (3) 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.
- (4) Narodne Novine. 1996. Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka. Br. 101, str. 4198-4200.



ČETVRTI HRVATSKI
ZNAJSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '05

Zadar, 12-16. rujna 2005.



Špirić, Z.¹, Hrust, L.¹ i Koren, Ž.¹

MODELIRANJE PROSTORNE RAZDIOBE KONCENTRACIJA LEBDEĆIH ČESTICA I DRUGIH ONEČIŠĆIVAČA U ZRAKU PRIMJENOM NUMERIČKIH MODELA NA MIKRO-SKALI

Sažetak: Prilikom izgradnje novih i/ili značajnije rekonstrukcije postojećih, kao i za uklanjanje i/ili prestanak rada industrijskih i energetske postrojenja ili sličnih zahvata koji uzrokuju ispuštanje onečišćujućih tvari u okoliš, obvezna je izrada Procjene utjecaja na okoliš.¹⁻³ Pravilnik o procjeni utjecaja na okoliš predviđa mogućnost korištenja fizikalnog modela kao jednog od temeljnih načina prikazivanja utjecaja zahvata na okoliš. Također, prema Zakonu o zaštiti zraka razinu i trendove onečišćenosti nekog područja moguće je ocijeniti kombinacijom mjerenja i metoda procjene primjenom standardiziranih matematičkih modela.⁴

Modeli ISCST3 i ISCLT3 kao i SCREEN3 američke Agencije za zaštitu okoliša (EPA) korišteni su za modeliranje prostorne razdiobe koncentracija onečišćujućih tvari (lebdeće čestice kao PM₃₀ te dušikovih oksida i benzena) u industrijskoj zoni (lokacija A) gdje je bila planirana izgradnja postrojenja asfaltne baze. Proračuni su provedeni za nekoliko karakterističnih kritičnih atmosferskih uvjeta. Kao ulazni podaci za modele korišteni su oni dobiveni od proizvođača postrojenja i podaci o planiranoj proizvodnji kojima su pomoću odgovarajućih formula procijenjene emisije postrojenja u pogonu. Rezultati modeliranja predočeni su dvodimenzionalnim kartama, s koncentracijama na visini 1,5 metar od tla što predstavlja visinu na kojoj je sloj zraka koji čovjek diše. Također je pomoću ISCLT modela prikazana raspodjela taložne tvari u okolici postrojenja.

Ključne riječi: numeričko modeliranje, onečišćujuće tvari, lebdeće čestice, taloženje

¹ Z. Špirić, L. Hrust i Ž. Koren, Oikon d.o.o. - Institut za primijenjenu ekologiju, Vlade Prekrata 20, Zagreb, HRVATSKA

MODELLING OF SPATIAL DISTRIBUTION OF PARTICULATE MATTER (PM) AND OTHER AIR POLLUTANTS USING NUMERICAL MODEL ON A MICRO SCALE

Abstract: *By the comparison of the results obtained by modeling of spatial distribution of particulate matter and other air pollutants using numerical models on a micro-scale (on the planned location for the asphalt base – Location A) with maximum allowed values defined with legal regulations it has been revealed that the air quality would not be worsened and the sum of modeled and existing concentrations (that has been measured) in the air would not exceed the limits defined by law.*

UVOD

Cilj ovih primijenskih istraživanja je što preciznije (pr)ocijeniti mogući utjecaj izgradnje i rada asfaltne baze na kakvoću zraka (lokacija A). Predmet istraživanja bit će one onečišćujuće tvari koje su karakteristični produkti proizvodnog procesa u asfaltnoj bazi, a za koje postoje zakonske odredbe i smjernice koje propisuju preporučene i granične vrijednosti emisija i imisija tih tvari.^{5,6} Koncentracije navedenih tvari zbrajat će se s postojećim koncentracijama onečišćujućih tvari čiji su izvori druga industrijska postrojenja.

Tijekom istraživanja je potrebno:

1. Usporediti emisije asfaltnog postrojenja s Uredbom o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora
2. Napraviti proračun prostorne razdiobe imisija onečišćujućih tvari i usporediti dobivene vrijednosti s Uredbom o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka

REZULTATI

U istraživanjima su korišteni Screen 3 te ISC ST 3 i ISC LT 3 (Industrial Source Complex Short Term i Long Term) kao alati preporučeni za modeliranje disperzije onečišćujućih tvari čiji su izvor industrijska postrojenja.⁷⁻⁹ Ovi modeli predstavljaju pogodan i koristan alat kojim se u nedostatku sustavnog ili odgovarajućeg vremenskog i prostornog obuhvata mjerenja mogu vrlo pouzdano procijeniti koncentracije onečišćujućih tvari u zraku. Modeliranje je pogotovo korisno i poželjno ako se u blizini zagađivača nalaze naselja ili se radi o prostoru gdje je zbog bilo kojeg razloga (turizam, poljoprivreda, promet i sl.) važno detaljno poznavanje kakvoće zraka.

Modeli su dizajnirani za procjenu koncentracija onečišćujućih tvari iz raznih izvora, prvenstveno industrijskog tipa. Izvori emisija podijeljeni su na točkaste, površinske i volumne, a uz odgovarajuće uvjete moguće je modelirati i linijske izvore. Ovi modeli spadaju u "Gaussovske" modele. Jednadžba koja se koristi u modelu je Gaussova jednadžba za stacionarno stanje pri čemu za točkasti izvor jednadžba koncentracije onečišćujuće tvari glasi:

$$X = \frac{QKVD}{2\pi u_s \sigma_y \sigma_z} \cdot e^{\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{y}{\sigma_y} \right)^2 \right]}$$

Parametri jednadžbe su:

- Q je emisija onečišćivača (kg/s)
- K je koeficijent za pretvaranje jedinica
- V je vertikalni član
- D je član razrjeđenja
- σ_y, σ_z su standardne devijacije bočne i vertikalne razdiobe koncentracija
- u_s je prosječna brzina vjetra na visini ispusta

- * U modelima ISC ST i ISC LT je uključena opcija suhog i mokrog taloženja čestica
- * Model Screen3 procjenjuje najveće koncentracije onečišćenja za jedan izvor. Za ovaj model kao ulazni parametri nisu potrebna stanja atmosfere i distribucija vjetra, već se automatski provode proračuni za sva stanja atmosfere, a kao rezultat se dobivaju najveće izračunate koncentracije.
- * Suho taloženje čestica bazira se na algoritmu suhog taloženja ¹⁰
- * Mokro taloženje je modelirano koristeći omjer čišćenja (scavenging ratio), koji ovisi o topljivosti i kemijskoj reaktivnosti za plinove, a distribuciji veličine čestica za prašinu

Za slučaj asfaltne baze na Lokaciji A proračuni su napravljeni u zemljopisnim koordinatama i nacrtani pomoću GIS programa ArcView, koristeći avionske snimke kao podloge. Pri tome, ulazni parametri su emisije onečišćujućih tvari i meteorološki parametri, a tvari za koje su računate koncentracije su lebdeće čestice, dušikovi oksidi i benzen. U ISCLT3 i ISCST3 modelima je korištena opcija suhog taloženja čestica za proračun lebdećih čestica, bez mokrog taloženja, kako bi se dobile maksimalne koncentracije prašine u uvjetima izostanka oborine.

Za “long term” model korištena je razdioba vjetra prema jačini i smjeru vjetra u 20-godišnjem razdoblju, pri čemu su odgovarajućim jačinama vjetra pridijeljene pripadne Pasquillove klase stabilnosti, a u slučaju da je za određenu jačinu vjetra moguća pojava više klasa stabilnosti korištena ona koja je stabilnija, pa će izazvati i veće prizemne koncentracije lebdećih čestica.

Za “short term” model kao ulazni parametar korišteno je pretpostavljeno stanje atmosfere s vrlo slabim vjetrom (1 m/s) konstantnog smjera i umjereno stabilnom atmosferom (Pasquillova klasa E), što predstavlja slučaj najpesimističnijih uvjeta za dnevne koncentracije onečišćenja u okolici asfaltne baze. Modeliranje je izvršeno uz pretpostavku da ovakvo stanje traje 24 sata.

Dobivene vrijednosti interpretirane su na slijedeći način:

- “Long term” model je korišten kako bi se dobilo prognozirano dugoročno stanje. Vrijednosti koncentracija dobivenih ovim modelom, uz razdoblje usrednjavanja od mjesec dana uspoređene su s preporučenim i graničnim vrijednostima za srednje stanje. Njime su modelirane dugoročno usrednjene koncentracije lebdećih čestica, dušikovih oksida i benzena.

- “Short term” model korišten je za prognozu kratkoročnog stanja najvećih koncentracija onečišćujućih tvari. Vrijednosti dobivene na ovaj način uspoređene su s preporučenim i graničnim vrijednostima 98 percentila. Korišten je za modeliranje kratkoročnih koncentracija lebdećih čestica
- Screen3 korišten je za procjenu najvećih koncentracija dušikovih oksida i benzena.

Modeliranje prostorne razdiobe dugoročne srednje koncentracije lebdećih čestica

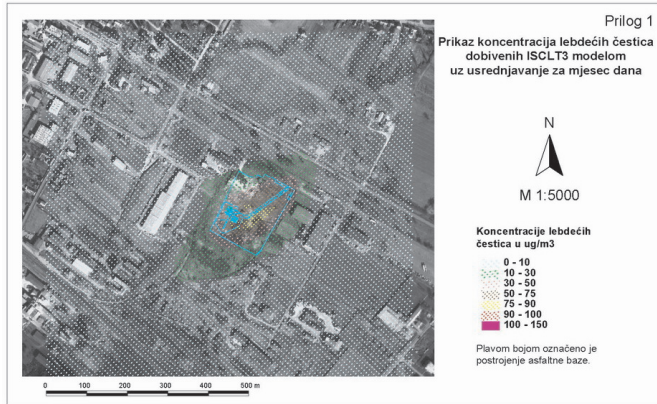
Koncentracije lebdećih čestica modelirane su modelom ISCLT3, kako bi se dobile dugoročnije koncentracije u realnijim uvjetima, uzevši u obzir tablicu kontingencije smjera i jačine vjetra. Rezultati dobiveni ovom metodom usporedivi su s aritmetičkom sredinom preporučenih i graničnih vrijednosti kakvoće zraka prema Uredbi. Koncentracije se promatraju na visini od 1,5 metra. Prilikom proračuna pretpostavljena je primjena metoda za smanjenje emisija lebdećih čestica. Rezultati proračuna u grafičkom obliku prikazani su na Slici 1.

Modeliranje prostorne razdiobe kratkoročne maksimalne koncentracije lebdećih čestica

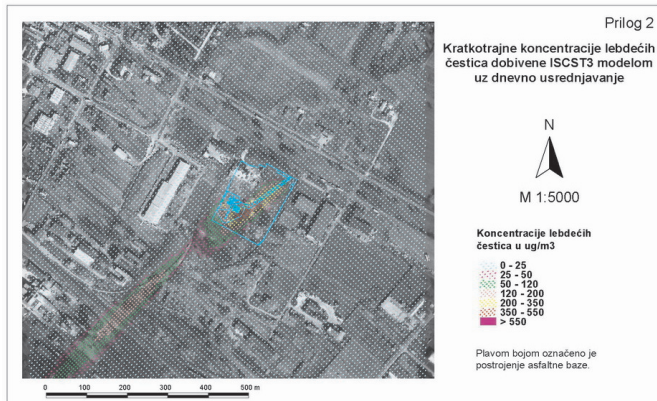
S obzirom da ima više izvora lebdećih čestica, procjena maksimalnih kratkoročnih koncentracija napravljena je programom ISCST3. Korištene su vrijednosti emisija kao da se radi o neprekidnoj 10 satnoj proizvodnji, usrednjeno za 24 satno razdoblje kako bi se dobile maksimalne dnevne vrijednosti emisija. Proračuni su vršeni s konstantnim, slabim vjetrom iz najčešćeg smjera puhanja vjetra, sjeveroistoka i u uvjetima stabilne atmosfere. Prilikom proračuna pretpostavljena je primjena metoda za smanjenje emisija lebdećih čestica. Rezultati proračuna u grafičkom obliku prikazani su na Slici 2. Zaključak je istraživanja da će imisijske vrijednosti lebdećih čestica u najbližim stambenim zonama i izvan parcele asfaltne baze na lokaciji A zadovoljavati vrijednosti propisane Uredbom o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka, dok unutar parcele asfaltne baze ove poželjne vrijednosti nije moguće održati (unutar industrijske zone primjenjuju se ograničenja prema propisima o zaštiti na radu, koja dopuštaju znatno veće emisije nego Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka).

Taložna tvar, dušikovi oksidi i benzen

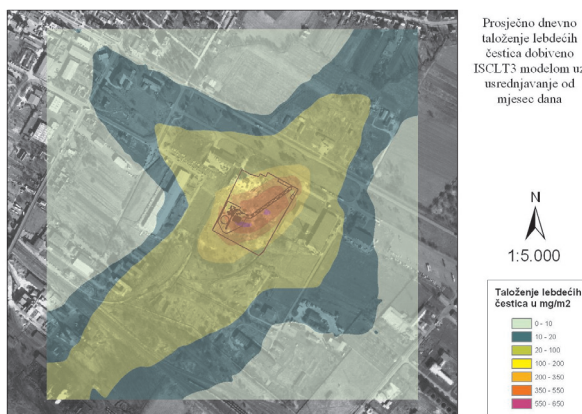
ISCLT3 modelom izračunata taložna tvar za jedan mjesec podijeljena je s brojem dana u mjesecu, kako bi se dobile vrijednosti usporedive s propisima za dnevnu količinu taložne tvari. Grafički prikaz ovih vrijednosti prikazan je na Slici 3. Proračuni dugoročnih koncentracija emisije dušikovih oksida i benzena na lokaciji A napravljeni su programom ISCLT3 i pokazuju da će njihove vrijednosti tijekom rada asfaltne baze zadovoljavati one propisane Uredbom o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka.



Slika 1. Koncentracije lebdećih čestica pri razdoblju usrednjavanja od mjesec dana
Prema Uredbi $\text{PV}=75 \text{ mg}/\text{m}^3$, $\text{GV}=150 \text{ mg}/\text{m}^3$



Slika 2. Koncentracije lebdećih čestica pri razdoblju usrednjavanja od 24 sata
Prema Uredbi $\text{PV}98=120 \text{ mg}/\text{m}^3$, $\text{GV}98=350 \text{ mg}/\text{m}^3$



Slika 3. Dnevno taloženje lebdećih čestica. Prema Uredbi $\text{PV}=200 \text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$, $\text{GV}=350 \text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$

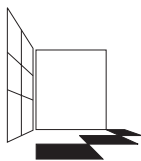
DISKUSIJA I ZAKLJUČAK

Rezultati dobiveni modeliranjem prostorne razdiobe koncentracija lebdećih čestica i drugih onečišćivača u zraku na lokaciji A primjenom numeričkih modela na mikro-skali uspoređeni su sa zakonskim propisima i utvrđeno je da zbrajanjem koncentracija lebdećih čestica i drugih onečišćujućih tvari s već postojećim koncentracijama odgovarajućih tvari u zraku (za koje su postojala mjerenja) neće doći do pogoršanja kakvoće zraka te da su očekivane vrijednosti koncentracija lebdećih čestica i taložne tvari unutar zakonom propisanih.

Utjecaj na kvalitetu zraka na lokaciji A ocijenjen je promatranjem tipičnih tvari koje će biti nusprodukt proizvodnih procesa u asfaltnoj bazi, a za koje postoje zakonski propisi o ograničavanju koncentracija na mjestu imisije. To su lebdeće čestice nastale kretanjem kamiona, istovarom kamenog agregata i pijeska, dušikovi oksidi i benzen. Imisije čestica, kao i količina taložne tvari na rubovima zemljišne čestice asfaltne baze i u okolici, očekuju se u okviru zakonskih propisa. Ovo primjensko istraživanje upućuje na potrebu da, unatoč zadovoljavajućim rezultatima modeliranja prostorne razdiobe koncentracija lebdećih čestica, emisije čestica treba svesti na najmanju mjeru i upotrebom mjera zaštite: polijevanje kolnika na parceli asfaltne baze kojim se kreću transportni kamioni i čišćenje četkom ili usisavanje. U slučaju pojave jakog vjetera ili stabilnih atmosferskih uvjeta moguća je pojava povećanih koncentracija lebdećih čestica (manjih od granične vrijednosti 98 percentila izvan zemljišne čestice asfaltne baze), koje treba smanjiti pojačanim mjerama zaštite. Potrebno je praćenje taložne tvari u razdoblju od dvije godine na sredini južnog ruba parcele, a zatim, ovisno o rezultatima analize prikupljenih vrijednosti, donijeti odluku o daljnjem praćenju.

LITERATURA

1. Zakon o gradnji (NN 52/99, 75/99, 117/01)
2. Zakon o zaštiti okoliša (NN 82/94, 128/99)
3. Pravilnik o procjeni utjecaja na okoliš (NN 59/00)
4. Zakon o zaštiti zraka (NN48/95)
5. Uredba o preporučljivim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka (NN 101/96 2/97)
6. Uredba o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora (NN 140/97, 105/02, 108/03, 100/04)
7. User's guide for the industrial source complex (ISC 3) dispersion models, EPA – 454/B-95-003a, 1995.
8. Compilation of air pollutant emission factors, AP-42, Fifth edition, volume I: Stationary point and area sources
9. Air pollution engineering manual, Ed. W.T. Davis, 2nd edition, 2000
10. Pleim, J., A. Venkatram and R. Yamartino, 1984: ADOM/TADAP model development program. Volume 4. The dry deposition module. Ontario Ministry of the Environment, Rexdale, Ontario.



ČETVRTI HRVATSKI
ZNAJSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '05

Zadar, 12-16. rujna 2005.



Barbalić, N.¹, Bilić, Ž.² i Marijan, G.³

PROCJENA GRANICE UTJECAJA MOLEKULARNE DIFUZIJE NA IMPAKCIJSKO ODVAJANJE

Sažetak: *Objašnjena su načela rada te su navedene bitne značajke jednostavnog i višestupanjskog (kaskadnog) impakcijskog odvajaja. Definirani su bitni uvjeti sličnosti koji određuju postupak odvajanja, i to u odnosu na strujno polje plina u impaktoru te u odnosu na dinamičke značajke čestice. S obzirom na rastuće zanimanje za primjenu impakcije u području sve manjih čestica, razmatran je, izdvojeno od ostalih učinaka, utjecaj molekularne difuzije na proces odvajanja u impaktoru. Postavljen je jednostavan fizički model čijom je razradom izvedena relacija među veličinama bitnim za procjenu utjecaja molekularne difuzije na stupanj odvajanja čestica. Za izabrani, tipičan primjer određena je granica toga utjecaja u ovisnosti o veličini čestica.*

Ključne riječi: *impaktor, parametri sličnosti, odvajanje, molekularna difuzija, procjena utjecaja*

ESTIMATING OF LIMITS OF THE MOLECULAR DIFFUSION INFLUENCE ON IMPACTOR SEPARATION

Abstract: *Working principles of the single and cascade impactors are explained and their main characteristics are briefly cited. Basic similarity numbers which characterize mechanism of separation of impactors are divided into two groups: the ones characterizing fluid flow; the others characterizing the dynamical behavior of particles. Because of the increasing interest for the impaction applications in the region of the lesser and lesser particle sizes, the influence of the molecular diffusion on impaction separation is discussed separately of the other existing influences. The simple physical model was formed, working out of which a functional relation between the parameters influencing the molecular diffusion of particles in the impactor was found, and in such a way influence of the molecular diffusion on the separation efficiency as well. For a typical example chosen limits of such an influence and its dependence on the particle size was determined.*

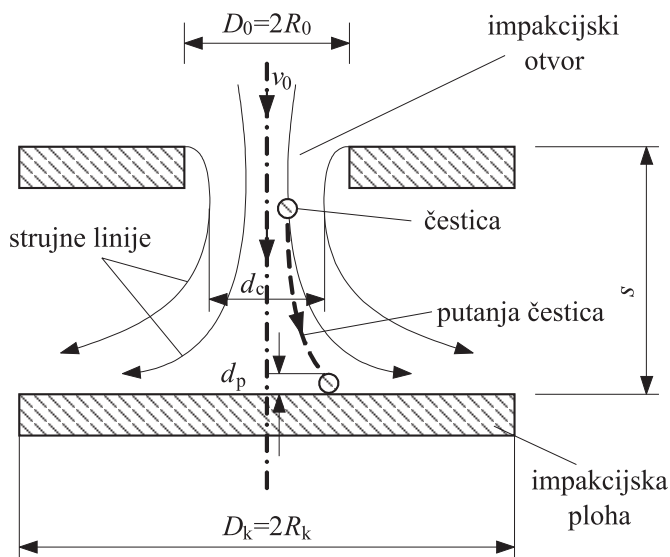
¹ Barbalić, N., Geotehnički fakultet Varaždin, Sveučilište u Zagrebu, HRVATSKA

² Bilić, Ž., Mašinski fakultet Sarajevo, Univerzitet u Sarajevu, BOSNA I HERCEGOVINA

³ Marijan, G., Hrvatska elektroprivreda, Sektor za termoelektrane, Zagreb, HRVATSKA

UVOD

Shema impakcijskog odvajanja, odnosno impaktora dana je na slici 1. Struja (mlaz) napušta impakcijski otvor (promjera D_0), s kontrakcijom ili bez nje, ovisno o konfiguraciji otvora. Kod većine komercijalnih impaktora oštroični izlaz uvjetuje kontrakciju mlaza. U eksperimentalnim i teoretskim studijama impaktora taj je učinak redovito zapostavljen. Struja nailazi na impakcijsku plohu i rastječe se po njoj, strujne linije se savijaju, te dolazi, djelovanjem uglavnom inercijskih a i drugih sila, do kretanja čestica po putanjama koje se razlikuju od strujnih linija.

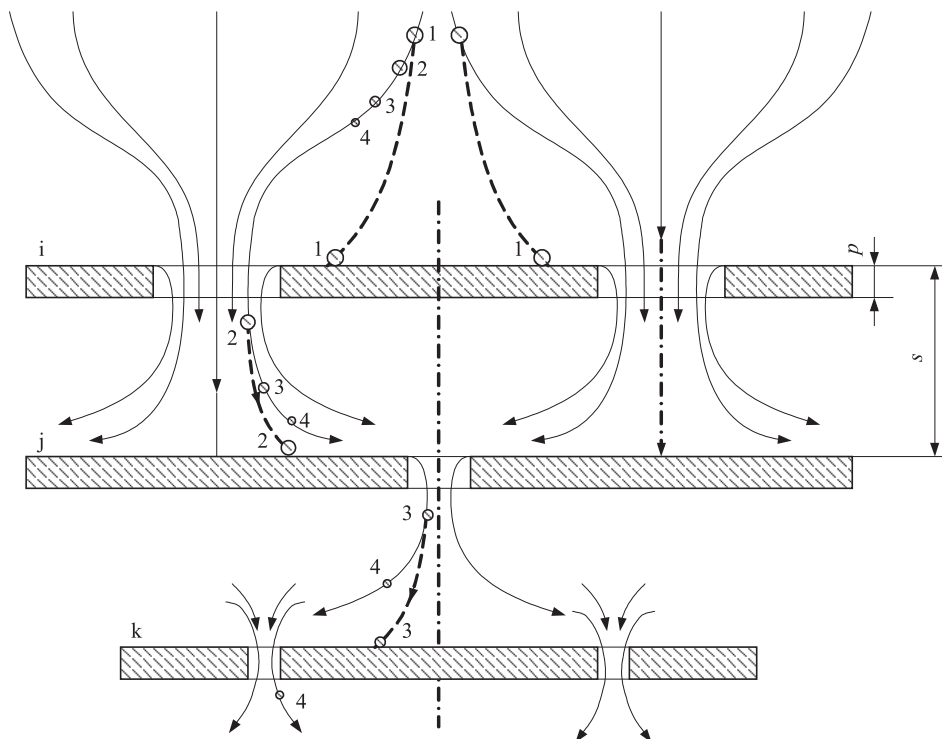


Slika 1. Shema impakcijskog odvajanja

Obično se smatra da je čestica odvojena kad njena putanja “probije” impakcijsku plohu. Međutim, putanje čestica (idealizirano, smatra se da su sferične) jesu putanje njihovih središta, pa će čestica, stvarno, biti odvojena kad njen omotač dodirne impakcijsku plohu. Za odvajanje je očigledno bitan trenutak kad središte čestice dostigne udaljenost $d_p/2$ od impakcijske plohe, (d_p – promjer čestice), pa bi kao završetak putanje trebalo promatrati tu točku (slika 1). To je tzv. učinak intercepcije (‘prepoznao’ ga je Fuks (1955, 1964) te ga je uveo pod nazivom “*effekt zacepljenja*”).

Za određivanje razdiobe čestica prema veličini (prema aerodinamičkom promjeru) postavlja se više impaktora (slika 1) u nizu, s odgovarajućim veličinama impakcijskih otvora, jedan za drugim. Dobija se tako “kaskada” impaktora, odakle je za ove uređaje nastao naziv kaskadni impaktor (slika 2). Struja plina s česticama prolazi sukcesivno kroz stupnjeve kaskade, na kojima se postepeno smanjuju veličine impakcijskih otvora D_0 , odnosno, povećavaju se brzine v_0 .

Veličina odvojenih čestica se postupno smanjuje u smjeru struje. Jednim jedinim uzimanjem uzorka na taj je način moguće, uz prethodno umjeravanje, izravno određivanje granulometrijskog sastava čestica.



Slika 2. Kaskadna impakcija – shema (i, j, k – stupnjevi kaskada)

Na slici 2 predstavljena je varijanta kaskadnog impaktora kod kojeg su stupnjevi kaskade izvedeni u obliku ploča s nizom odgovarajućih kružnih otvora. Ovaj tip se koristi kod većine komercijalnih impaktora (npr. Andersen 2000 Inc., Atlanta, SAD). Međutim, postoje verzije s četverokutnim otvorima, npr. Lundgren-impaktor (četverostupanjski), s po jednim otvorom po svakom stupnju kaskade. Četvorokutne otvore ima i impaktor Cesella, dok impaktor Bayer ima po jedan kružni otvor u svakom stupnju, itd. U tablici 1 dane su osnovne značajke kaskadnog impaktora s 8 stupnjeva/kaskada i s po samo jednim kružnim otvorom u svakoj kaskadi (Bürkholz, 1970). U primjenama zastupljen je često kaskadni impaktor *Andersen-Mark III Stack Sampler*, s okruglim otvorima, čak njih 264 na jednoj kaskadnoj ploči. U tablici 2 dane su osnovne značajke i tog kaskadnog impaktora, s 8 stupnjeva/kaskada (prema promidžbenom prospektu *Klaus Schäfer GmbH, Langen, Njemačka*).

Tablica 1. Značajke kaskadnog impaktora prema Bürkholzu (1970); protok zraka: 0,3 m³/h

Stupanj kaskade	Promjer mlaznice (mm)	Brzina u mlaznici (m/s)	Reynoldsov broj: jedn. (1)	Granična čestica dp50 (μm)
1	6	3,0	1180	11,5
2	4	6,5	1270	6,5
3	3,5	8,5	2000	4,4
4	3	12	2400	3,2
5	2,5	17	2800	2,2
6	1,8	33	4000	1,4
7	1,4	54	5300	0,9
8	1,0	106	7000	0,5

Tablica 2. Značajke kaskadnog impaktora *Andersen-Mark III Stack Sampler* (promidžbeni prospekt *Klaus Schäfer GmbH, Langen, Njemačka*); protok zraka: 0,17 m³/h – 1,28 m³/h

Stupanj kaskade	Promjer mlaznice (mm)	Brzina u mlaznici (m/s)	Reynoldsov broj: jedn. (1)	Granična čestica dp50 (μm)
1	1,61	0,44	46	13,4
2	1,18	0,82	63	8,4
3	0,91	1,39	82	5,7
4	0,71	2,25	104	3,9
5	0,53	4,01	139	2,5
6	0,35	9,47	212	1,2
7	0,25	16,90	278	0,77
8	0,15	29,96	494	0,52

Uvjeti sličnosti primijenjeni na strujanje aerodisperzne smjese kroz impaktor mogu se grupirati na uvjete koji definiraju strujno polje te uvjete koji definiraju kretanje čestica u tome polju.

a) Uvjeti koji definiraju strujno polje u impaktoru (slika 1):

- Oblik impakcijskog otvora veličine D_0 (oštrovičan ili zaobljen),
- Odnos udaljenosti impakcijskog otvora od impakcijske plohe s prema veličini D_0 , tj. s/D_0 ,
- Veličina impakcijske plohe D_k , tj. odnos D_0/D_k ,
- Reynoldsov broj mlaza

$$Re_m = \frac{v_0 D_0 \rho_f}{\mu} \quad (1)$$

(v_0 – srednja brzina strujanja u impakcijskom otvoru, ρ_f i μ – gustoća i dinamički viskozitet plinovite faze (fluida)),

- Debljina graničnog sloja δ/s . Za približnu ocjenu ovog utjecaja može se debljina laminarnoga graničnog sloja za stacionarno strujanje proračunati korištenjem Schlichtingova (1964) izraza. Za srednje “tipične vrijednosti”, npr., $D_0/2 = R_0 = 5$ mm, $v_0 = 3$ m/s, $\mu = 1,85 \cdot 10^{-5}$ Pa s, $\rho_f = 1,2$ kg/m³, $D_0/s = 1$, izračunato je: za uzdužno strujanje $\delta/s = 0,08$; za osnosimetrično strujanje $\delta/s = 0,09$. Debljina graničnog sloja uobičajeno je mala u odnosu na odstojanje s i ne može osjetno utjecati na strujno polje ispred impakcijske plohe. Međutim, na kretanje vrlo finih čestica u neposrednoj blizini te plohe mogla bi ipak imati zamjetljiv utjecaj.

b) Uvjeti koji definiraju kretanje čestica

- Stokesov broj

$$Stk = \frac{\tau \cdot v_0}{R_0} = \frac{2\tau v_0}{D_0}, \quad (2)$$

gdje je τ vrijeme relaksacije krute čestice u danoj sredini:

$$\tau = \frac{C \cdot d_p^2 \cdot \rho_p}{18\mu} \quad (3)$$

- ρ_p je gustoća krute čestice,
- C je Cunninghamov korekcijski faktor,
- v_0 je srednja brzina strujanja po impakcijskom otvoru veličine D_0 .

- Reynoldsov broj čestica

$$Re_{p0} = \frac{v_0 \cdot d_p \rho_f}{\mu}, \quad (4)$$

gdje je d_p promjer krute čestice, ρ_f i μ -gustoća i dinamički viskozitet fluida.

- Froudeov broj fluida

$$Fr_f = \frac{v_0^2}{gR_0} = \frac{2v_0^2}{gD_0}. \quad (5)$$

- Froudeov broj čestica

$$Fr_p = \frac{u_p^2}{gR_0} = \frac{2u_p^2}{gD_0}, \quad (6)$$

gdje je u_p konačna brzina taloženja čestica u polju sile teže, R_0 je polovica veličine impakcijskog otvora, a g je ubrzanje sile teže. Za brzinu taloženja vrijedi

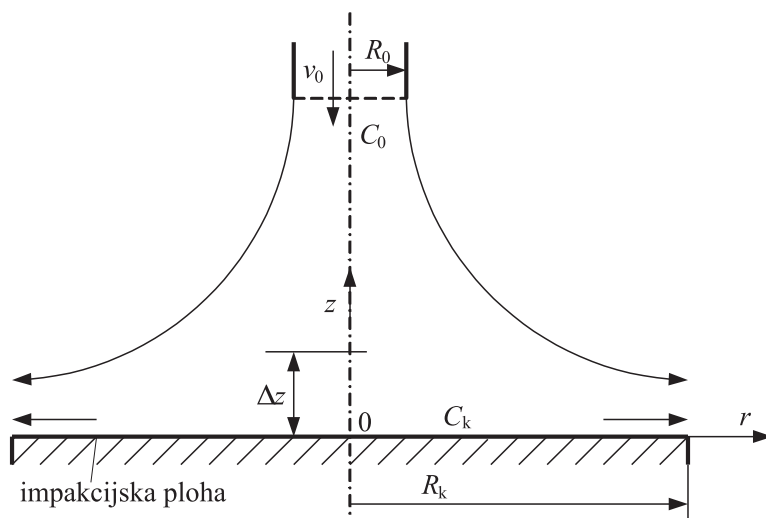
$$u_p \approx g \cdot \tau \quad (7)$$

(tu je zanemarena sila hidrostatičkog potiska, jer je $\rho_f \ll \rho_p$; ρ_f - gustoća fluida, ρ_p - gustoća čestica, npr. za $\rho_p = 1500 \text{ kg/m}^3$ i $\rho_f = 1,2 \text{ kg/m}^3$, sila teže preko 1000 puta je veća od sile potiska).

UTJECAJ MOLEKULARNE BROWNOVE DIFUZIJE ČESTICA NA STUPANJ IMPAKCIJSKOG ODVAJANJA

Tipično, granica razdvajanja posljednjeg stupnja kaskadnog impaktora jest $0,5 \mu\text{m}$ (tablica 1; tablica 2). Međutim, susreću se i mnogo manje vrijednosti te veličine, do $0,015 \mu\text{m}$ (Berner, 1972). Također, mjerilo onečišćenosti zraka česticama svedeno je isključivo na udio njihove donje frakcije PM-10 ($d_{p50} < 10 \mu\text{m}$) s jasnom naznakom pomicanja tog mjerila na PM-2,5 ($d_{p50} < 2,5 \mu\text{m}$) (WHO, 2000). Međutim, sa smanjivanjem veličina čestica raste utjecaj molekularne difuzije na njihovo odvajanje na impakcijskim pločama.

Procijenit će se utjecaj molekularne difuzije na stupanj impakcijskog odvajanja koristeći se pojednostavljenim razmatranjima te vodeći računa o osnovnim fizikalnim zakonima molekularne difuzije i strujanja fluida u impaktoru. Razmatranje se temelji na postupcima koje je koristio Fuks (1961) za neke druge slučajeve odvajanja čestica. Na slici 3 prikazana je osnovna shema tipičnog impakcijskog strujanja. Promatra se, izdvojeno, samo utjecaj molekularne difuzije, tj. pretpostavlja se da nema utjecaja inercijskih i gravitacijskih sila, također ni intercepcije.



Slika 3. Shema za razmatranje utjecaja molekularne difuzije na impakcijskoj plohi

U tom slučaju čestice će zbog djelovanja aerodinamičkog otpora pratiti strujne linije, uz dodatno kretanje koje je posljedica molekularne difuzije. Smatrat će se

da će se, zbog molekularne difuzije, za vrijeme t na impakcijsku plohu istaložiti sve čestice koje su se u trenutku $t = 0$ nalazile na udaljenosti manjoj od Δz . Veličina Δz , pri tome, jest srednje apsolutno brownovsko pomicanje, koje se može odrediti na osnovi Einsteinovih izraza za brownovsko kretanje čestica koje lebde u nekoj fluidnoj sredini (izvedenih na temelju primjene kinetičke teorije plinova na kretanje čestica). Veličina t je vrijeme zadržavanja čestica u području odvajanja. Udaljenost Δz , npr. prema Fuksu (1955; 1964) jest

$$\Delta z = \sqrt{\frac{4D_B \cdot t}{\pi}} \approx \sqrt{D_B \cdot t}$$

U izrazu je s D_B označen koeficijent molekularne difuzije, koji se može jednostavno izračunati. On ovisi o veličini čestica, temperaturi i dinamičkom viskozitetu fluidne sredine. Za procjenu vremena t zadržavanja čestica u prostoru odvajanja pretpostavit će se da je prosječna brzina fluida, odnosno čestica u smjeru radijalne koordinate r , jednaka brzini v_0 na slobodnoj strujnici, odnosno u impakcijskom otvoru. Slijedi

$$t = \frac{R_k}{v_0}, \tag{9}$$

odnosno

$$\Delta z = \sqrt{\frac{D_B \cdot R_k}{v_0}}. \tag{10}$$

Stupanj odvajanja zbog utjecaja molekularne difuzije η_{Dif} definirat će se kao odnos masenog protoka čestica kroz impakcijski otvor \dot{M}_0 prema masi čestica odvojenih u jedinici vremena na impakcionoj površini zbog utjecaja molekularne difuzije \dot{M}_{Dif} , što je u skladu s općom definicijom stupnja odvajanja:

$$\eta_{Dif} = \frac{\dot{M}_{Dif}}{\dot{M}_0} \tag{11}$$

Kako se smatra, da će se odvojiti sve čestice koje se nalaze na odstojanju manjem od Δz

$$\dot{M}_{Dif} = 2R_k \cdot \pi \cdot \Delta z \cdot v_0 \cdot C_k, \tag{12}$$

gdje je C_k masena koncentracija čestica uz impakcijsku plohu. Masa čestica po jedinici vremena je

$$\dot{M}_0 = R_0^2 \pi v_0 C_0, \tag{13}$$

gdje je C_0 koncentracija čestica na izlazu iz impakcijskog otvora. U oba prethodna izraza pretpostavlja se brzina fluida v_0 po cijelom poprečnom presjeku impakcijskog otvora i po valjkastoj površini polumjera R_k , kao i da čestice imaju istu brzinu kao i okolni fluid.

Kada djeluju samo efekti molekularne difuzije može se smatrati da je $C_0 = C_k$. Na taj se način dobija

$$\eta_{Dif} \approx \frac{2R_k \pi \cdot \Delta z \cdot v_0 \cdot C_k}{R_0^2 \pi v_0 C_0} = \frac{2R_k \cdot \Delta z}{R_0^2}. \quad (14)$$

Uvrštavanjem izraza za Δz konačno slijedi izraz za ocjenu stupnja odvajanja η_{Dif} zbog utjecaja molekularne difuzije pri impakcijskom odvajanju, za osnosimetrično strujanje

$$\eta_{Dif} \approx 2 \left(\frac{R_k}{R_0} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{D_B}{v_0 R_0}}. \quad (15)$$

Istim postupkom dobilo bi se za plošno strujanje

$$\eta_{Dif} \approx \sqrt{\frac{R_k}{R_0}} \sqrt{\frac{D_B}{v_0 R_0}}. \quad (16)$$

Cilj je razmatranja bio da se uz uvažavanje samo osnovnih značajki impakcijskog odvajanja i molekularne difuzije dođe do izraza uz pomoć kojeg je moguća gruba procjena utjecaja molekularne difuzije na stupanj odvajanja. Dobiveni izraz može poslužiti također za prepoznavanje veličina koje imaju utjecaja na η_{Dif} , kao i za ocjenu značajnosti tog utjecaja. Kao primjer promatrat će se odabrani slučaj impakcijskog odvajanja (eksperimentalni model, prema: Bilić, 1995): $2R_k = 60$ mm, $2R_0 = 10$ mm, $v_0 = 0,2$ m/s (najmanja korištena brzina). Podaci za D_B uzeti su prema Fuksu (1964), za temperaturu zraka 23 °C i atmosferski tlak. Slijedi, prema (15), za osnosimetrično strujanje:

Promjer čestice dp	Koeficijent molekularne difuzije D_B	Stupanj odvajanja uslijed molekularne difuzije
μm	$\mu\text{m}^2/\text{s}$	%
0,01	52400	21,3
0,1	682	2,43
0,2	221	1,38
0,4	83,2	0,85
1,0	27,4	0,49
10	2,38	0,14

Izvedeni izrazi (15) i (16) u logaritamskim koordinatama očigledno predstavljaju pravce, s koeficijentom pravca 1/2, ako se kao apscisa promatra veličina $D_B / (v_0 R_0) = \bar{D}$, a kao ordinata stupanj odvajanja η_{Dif} . Za razliku od prikazanog pojednostavljenog postupka procjene utjecaja molekularne difuzije na stupanj odvajanja, točno izračunavanje je znatno složenije. To se može vidjeti iz rada Yuua

i Jotakija (1978) koji je izrađen za vrlo jednostavno plošno stagnacijsko strujanje, numeričkim rješavanjem parcijalne diferencijalne jednačbe molekularne difuzije čestica. Utjecaj molekularne difuzije tu je razmatran kako pojedinačno tako i simultano, s inercijom i intercepcijom (u prethodnim razmatranjima praćeni su samo efekti difuzije). I u radu Yuua i Jotakija (1978) dobijena je linearna ovisnost u logaritamskim koordinatama između η_{Dif} i \bar{D} , s istim koeficijentom pravca, tj. $1/2$. Vrijednosti η_{Dif} prema sl. 5 i 6 iz Yuua i Jotakija (1978) za oko 10 % su veće od vrijednosti izračunatih prema ovdje izvedenom izrazu (16) za plošno strujanje, te se može smatrati da između njih postoji vrlo dobro slaganje. Za osnosimetrično strujanje nije se raspolagalo s podacima za usporedbu. No, može se zaključiti da je prethodni orijentacijski račun fizikalno ispravno postavljen. Prema rezultatima u gornjoj tablici, upravo je razmak $[0,2 \mu\text{m}; 0,4 \mu\text{m}]$ granica ispod koje je utjecaj braunovske molekularne difuzije bitnije izražen.

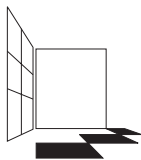
ZAKLJUČAK

Na sadašnjoj razini razvoja mjerne tehnike u nizu je mjeriteljskih zadataka nezamjenjiva uloga impaktora. Posebno valja istaći njihovu uporabu u *in-situ* mjerenjima te mogućnosti mjerenja/određivanja razdiobe čestica prema veličini. U području zaštite kakvoće zraka mogu ispuniti postavljene, vrlo stroge zahtjeve, i s obzirom na oštrinu razdvajanja i s obzirom na vrijednost granične čestice razdvajanja. Pomicanje zahtijevane granice razdvajanja (PM-10 \rightarrow PM-2,5 \rightarrow ...) zadatak se impakcijskog odvajanja čestica "uvodi" u područje u kojem se utjecaj molekularne difuzije ne može zanemarivati. Ako se za ocjenu takva utjecaja, prema analogiji, iskoriste uzori koje je Fuks (1961) primjenjivao pri razmatranju molekularne difuzije čestica, dobija se jednostavan fizički model prema kojem je stupanj difuzijskog odvajanja dan u funkciji koeficijenta molekularne difuzije te geometrijskih i kinematičkih značajki impaktora. Izvedena relacija primijenjena je na izabrani "tipičan" primjer impakcijskog odvajanja: promjer impakcijskog otvora – 10 mm; promjer impakcijske ploče – 60 mm; minimalna brzina ulaza 0,2 m/s. Procijenjeno je da granica bitnog utjecaja molekularne difuzije na stupanj odvajanja čestica leži u području veličine čestica od 0,2 μm do 0,4 μm .

LITERATURA

- Berner A. 1972. Praktische Erfahrungen mit einen 20-Stufen-Impaktor, *Staub* 32, pp 315/320.
- Bilić Ž. 1995. *Dinamika krutih čestica pri impakcionom odvajanju*, doktorska disertacija, Mašinski fakultet Univerziteta u Sarajevu.
- Bürkholz A. 1970. Tropfengrößen-Bestimmungen im Bereich von 0,5-10 μm mit einen Kaskadeimpaktor, *CIT* 32, pp 299/304.
- Fuks N A. 1955. *Mehanika aerosolej*, Izdatelstvo Akademii nauk SSSR, Moskva.
- Fuks N A. 1961. *Uspehi mehaniki aerosolej*, Izdatelstvo Akademii nauk SSSR, Moskva.

- Fuks N A. 1964. *The mechanics of aerosols*, Pergamon Press, New York.
- Schlichting H. 1964. *Grenzschicht-Theorie*, Fünfte Auflage, Verlag G. Braun, Karlsruhe.
- WHO. 2000. *Air Quality Guidelines for Europe* (Second Edition), WHO Regional Publications, European Series No.91.
- Yuu S, Jotaki T. 1978. The Calculation of particle Deposition Efficiency Due to Inertia, Diffusion and Interception in a Plane Stagnation Flow, *Chemical Engineering Science*, Vol. 33, pp.971-978.



ČETVRTI HRVATSKI
ZNAJSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '05

Zadar, 12-16. rujna 2005.



Bilić, Ž.¹, Barbalić, N.² i Marijan, G.³

ZNAČENJE GRAVITACIJE PRI ODVAJANJU ČESTICA U IMPAKTORU I NJEN UTJECAJ NA OBLIK KRIVULJE RAZDVAJANJA

Sažetak: Uzroci uobičajenog odstupanja “teoretskih” od “eksperimentalnih” krivulja razdvajanja čestica pri impakcijskom odvajanju potraženi su u okviru utjecaja gravitacijskih sila. Odabrani su mjerodavni parametri sličnosti s pomoću kojih se u cijelosti može razmatrati postavljeni zadatak. Posebno bitnim pokazalo se promatranje pojavnosti u funkciji Froudeova broja “fluidne sredine” i Froudeova broja “čestica”, uz uobičajeno uvažavanje utjecaja Stokesova broja. Polazeći od općih uvjeta strujanja u impaktoru te ravnomjerne razdiobe čestica u impakcijskom otvoru izveden je izraz za stupanj odvajanja čestica uslijed gravitacijskog utjecaja. Njegovim grafičkim predstavama jasno je naznačen utjecaj gravitacije na pomicanje i kvalitativnu promjenu oblika krivulje razdvajanja impaktora.

Ključne riječi: impaktor, odvajanje, gravitacija, Froudeov broj čestica, oblik krivulje razdvajanja

SIGNIFICANCE OF GRAVITY ON PARTICLE COLLECTION IN IMPACTORS AND ITS INFLUENCE ON SHAPE OF THE COLLECTION EFFICIENCY CURVE

Abstract: Causes of existing deviations of the “theoretical” from “experimental” collection efficiency curves of particles in impactors were examined in the domain of gravity influences. The representative similarity numbers were chosen which enable a complete executing of the assigned problem. In that way, an analysis of the phenomena of gravity influences by using the Froude number of particles and Froude number of fluid flow as parameters was proved as the most useful, although the “general” dependence of collection efficiency was customary examined as a function of the Stokes number. By using general fluid flow conditions and an uniform particle concentration at the inlet of impactor as

¹ Ž. Bilić, Mašinski fakultet Sarajevo, Univerzitet u Sarajevu, BOSNA I HERCEGOVINA

² N. Barbalić, Geotehnički fakultet Varaždin, Sveučilište u Zagrebu, HRVATSKA

³ G. Marijan, Hrvatska elektroprivreda, Sektor za termoelektrane, Zagreb, HRVATSKA

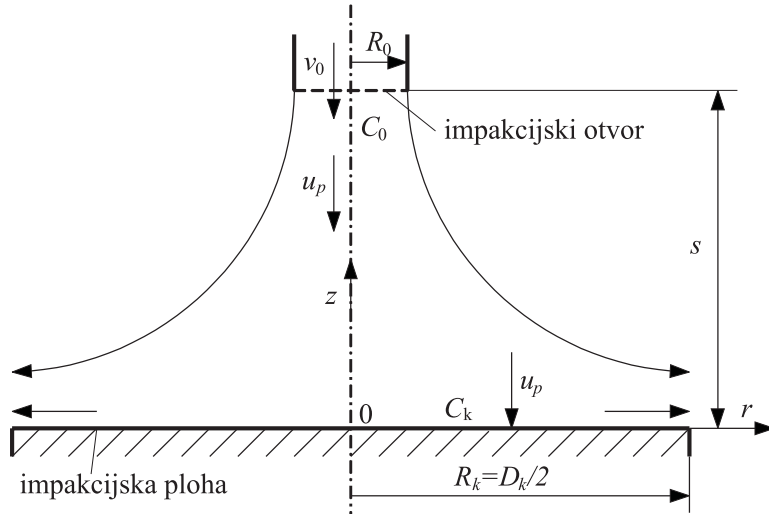
starting parameters, a simple mathematical expression for the collection efficiency of particles due to gravity influences was derived. Its graphical presentation clearly shows the influence of gravity on the position changes as well as on qualitative changes of shape of the collection efficiency curves of impactors.

UVOD

Dinamika kretanja sustava aerodisperzivnih smjesa (plinovita sredina i čestice unutar nje; aerosol – ako su čestice manje od oko $100\ \mu\text{m}$) uvjetovana je silama koje djeluju na odgovarajuće materijalne elemente. Pri tome se, u općem slučaju, mogu, više ili manje, razlikovati putanje krutih čestica i okolne sredine. To može uzrokovati različite učinke, npr.: odvajanje čestica iz plinovite sredine, dolazak u međusobni kontakt čestica (koagulacija) i dr. Pri tome odnosi veličina pojedinih sila koje djeluju na čestice uobičajeno imaju sasvim drugačije vrijednosti od onih koji se temelje na iskustvima o omjerima i brzinama iz svakodnevnoga života, tj. razmjerima koji nas okružuju. Tako, npr., sila aerodinamičkog otpora može imati i pri malim vrijednostima brzina veliki utjecaj na kretanje krutih čestica unutar plinovite sredine (Fuks, 1955, 1961; Barth, 1954, 1959). Upravo zbog toga mnogim je pojavama koje se događaju na “mikrorazinama”, pogotovo na “nanorazinama” dinamike aerodisperzivnih sustava nužno odrediti pravo značenje te značajnost utjecaja na ponašanje sustava. Često se na nužnost takva pristupa zaboravlja. Tako je uobičajeno da se pri razmatranjima impakcijskog razdvajanja u “komercijalnim” impaktorima gravitacijske sile u odnosu prema inercijskim silama zanemaruju, što je na prvi pogled ispravno, s obzirom na odnos brzine taloženja čestica i brzine strujanja kroz sapnice/otvore impaktora. Međutim, utjecaj gravitacije na odvajanje čestica, tj. i na krivulju razdvajanja, pri određenim vrijednostima utjecajnih veličina (značajki sličnosti) jasno je izražen i bitno mijenja oblik krivulje razdvajanja impaktora. Koristeći složen numerički postupak Marple (u nizu od desetak bitnih publikacija navode se: Marple (1970), Marple et al. (1974), Marple et al. (1987), Rader i Marple (1984, 1985)) bitno je približio rezultate teorijskih modela eksperimentalnim podacima. Međutim, cjelovito “poklapanje” krivulje razdvajanja nije postignuto. Eksperimentalno utvrđene krivulje razdvajanja znatno su položnije i imaju tipičan S-oblik za razliku od teoretskih koje su strme te u donjem i srednjem dijelu teku gotovo pravolinijski (Γ -oblik). Te razlike obično su tumačene, i to bez dokazivanja, kao da su posljedica složenih sekundarnih pojava (npr. turbulencije u impakcijskom mlazu). No nije ispitivana “prirodnija” pretpostavka, da razlike u obliku krivulja razdvajanja mogu biti posljedica jednostavnijih osnovnih utjecaja, kao što su to veličina impakcijske plohe, gravitacija, intercepcija, itd., na koje se može bitno superponiraju također i složeniji, teoretski teško pristupačni mehanizmi, izazivajući manja, sekundarna djelovanja (npr. tzv. halo-učinak). Čini se razumnim uzrok razlika između “Marpleovih krivulja” razdvajanja i eksperimentalnih krivulja razdvajanja potražiti u okviru utjecaja gravitacijskih sila.

MJERODAVNI PARAMETRI SLIČNOSTI

Na sl. 1 prikazane su veličine koje određuju gravitacijsko odvajanje na impakcijskoj plohi. Mjerodavni parametri sličnosti jesu:



Slika 1. Shema za razmatranja gravitacijskog odvajanja na impakcijskoj plohi

- Oblik impakcijskog otvora veličine $D_0 = 2R_0$ (oštrovičan ili zaobljen),
- Odnos udaljenosti impakcijskog otvora od impakcijske plohe s prema veličini D_0 , tj. s/D_0 ,
- Veličina impakcijske plohe $D_k = 2R_k$, tj. odnos D_0/D_k ,
- Reynoldsov broj mlaza

$$Re_m = \frac{v_0 D_0 \rho_f}{\mu} \quad (1)$$

(v_0 – srednja brzina u impakcijskom otvoru, ρ_f i μ – gustoća i dinamički viskozitet plinovite sredine),

- Stokesov broj

$$Stk = \frac{\tau \cdot v_0}{R_0} = \frac{2\tau v_0}{D_0}, \quad (2)$$

gdje je τ vrijeme relaksacije čvrste čestice u danoj sredini:

$$\tau = \frac{C \cdot d_p^2 \cdot \rho_p}{18\mu} \quad (3)$$

- ρ_p je gustoća čvrste čestice,
- C je Cunninghamov korekcijski faktor,

- v_0 je srednja brzina po impakcijskom otvoru veličine D_0 .
- Reynoldsov broj čestica

$$Re_{p0} = \frac{v_0 \cdot d_p \rho_f}{\mu}, \quad (4)$$

gdje je d_p promjer čvrste čestice, ρ_f i μ - gustoća i dinamički viskozitet sredine.

- Froudeov broj sredine

$$Fr_f = \frac{v_0^2}{gR_0} = \frac{2v_0^2}{gD_0}. \quad (5)$$

- Froudeov broj čestica

$$Fr_p = \frac{u_p^2}{gR_0} = \frac{2u_p^2}{gD_0}, \quad (6)$$

gdje je u_p konačna brzina taloženja u polju sile teže, R_0 je polovica veličine impakcijskog otvora, a g je ubrzanje sile teže. Za brzinu taloženja vrijedi

$$u_p \approx g \cdot \tau \quad (7)$$

(tu je zanemarena sila hidrostatičkog potiska, jer je $\rho_f < \rho_p$; ρ_f - gustoća sredine, ρ_p - gustoća čestica, npr. za $\rho_p = 1500 \text{ kg/m}^3$ i $\rho_f = 1,2 \text{ kg/m}^3$ sila teže preko 1000 puta je veća od sile potiska). Za ocjenu utjecaja sile gravitacije nekada je umjesto Froudeovog broja pogodno koristiti odnos

$$\frac{Fr_p}{Stk} = \frac{Stk}{Fr_f} = \frac{u_p}{v_0}. \quad (8)$$

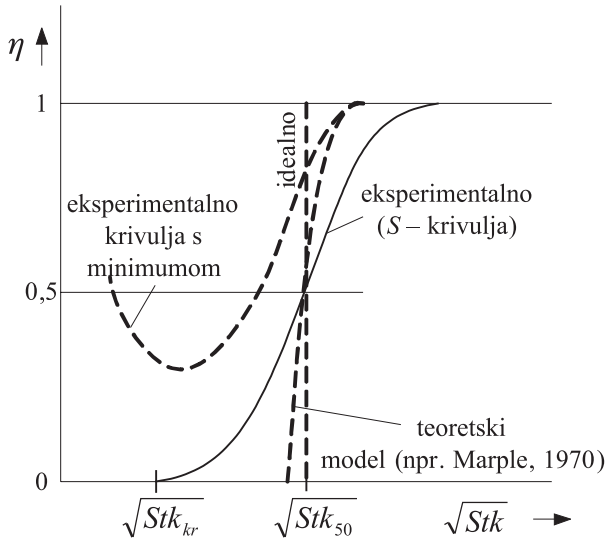
Iz prethodnih izraza slijedi također relacija

$$Fr_p \cdot Fr_f = Stk^2. \quad (9)$$

Na slici 2. prikazani su tipični oblici krivulja razdvajanja, tj. ovisnosti $\eta = f(\sqrt{Stk})$ pri impakcijskom odvajanju. Uobičajeno je da se spomenute ovisnosti izražavaju preko \sqrt{Stk} , a ne Stk , najviše zbog toga jer \sqrt{Stk} predstavlja 'neku' bezdimenzijsku mjeru veličine čestice (jer, $\sqrt{Stk} \sim d_p$, prema (2) i (3)), ali i zbog drugih praktičnih razloga.

Eksperimentalne ovisnosti $\eta = f(\sqrt{Stk})$ za impakcijsko odvajanje, kao i kod većine drugih vidova odvajanja koja se zbivaju pretežno na račun inercijskih sila, imaju tipični "S" oblik. No, zbog utjecaja gravitacije, pri određenim vrijednostima značajki sličnosti, u području malih vrijednosti \sqrt{Stk} , dolazi do značajnog odstupanja od S-krivulje, čak s izraženim minimumom u tom području (sl. 2). Također, teoretske ovisnosti redovito su znatno strmije od eksperimentalnih. S obzirom na krivulju razdvajanja određene su "temeljne" veličine: vrlo bitna među njima

$\sqrt{Stk_{50}}$, tj. vrijednost \sqrt{Stk} za $\eta = 0,5$. Njom je određena “granica razdvajanja” d_{50} (“cut of size”, “cut off diameter”, “50 % effective cut diameter”, “Trenngrenze”). Idealna krivulja razdvajanja imala bi stepenasti oblik sa skokom za $\sqrt{Stk_{50}}$. Dalje, “donja granična čestica” određena je tzv. kritičnim Stokesovim brojem $\sqrt{Stk_{kr}}$, za koji je $\eta = 0$. Tu vrijednost eksperimentalno nije moguće pouzdano odrediti (i pri zanemarivom utjecaju gravitacije).



Slika 2. Znakovite krivulje impakcijskog odvajanja

UTJECAJ GRAVITACIJE NA IMPAKCIJSKO RAZDVAJANJE

Promatra se, posve odijeljeno od ostalih utjecaja, utjecaj gravitacije na odvajanje čestica pri proizvoljnom impakcionom strujanju nestišljivoga fluida brzinom \vec{v} (zbog nestišljivosti $\text{div } \vec{v} = 0$), tj. uz pretpostavku da nema djelovanja inercijskih sila, učinka intercepcije niti učinka molekularne difuzije. Čestice se, dakle, pod djelovanjem aerodinamičkih sila gibaju po strujnim linijama uz stalno “otklizavanje” prema dolje, brzinom taloženja u_p .

Ako je \dot{M}_0 maseni protok čestica kroz impakcijski otvor, za osnosimetrično strujanje (vidi sl. 1.) vrijedi

$$\dot{M}_0 = R_0^2 \cdot \pi (v_0 + u_p) C_0, \quad (10)$$

gdje je $C_0 = \text{const.}$ masena koncentracija čestica na izlazu iz impakcijskog otvora. Masa čestica koja dospijeva na impakcijsku plohu, tj. koja se odvoji jest,

$$\dot{M}_g = R_k^2 \pi \cdot u_p \cdot C_k, \quad (11)$$

gdje je C_k masena koncentracija čestica uz impakcijsku plohu. Stupanj odvajanja uslijed djelovanja gravitacije, u skladu s općom definicijom djelotvornosti odvajanja

$$\eta_g = \frac{\dot{M}_g}{\dot{M}_0}, \quad (12)$$

nakon uvrštavanja masenih protoka, prema (10) i (11), iznosi

$$\eta_g = \left(\frac{R_k}{R_0} \right)^2 \cdot \frac{C_k}{C_0} \cdot \frac{u_p}{u_p + v_0}. \quad (13)$$

Uvede li se Stokesov broj, prema (2), uz $u_p = g\tau$,

$$Stk = \frac{\tau v_0}{R_0} = \frac{u_p \cdot v_0}{g \cdot R_0} \quad (14)$$

i Froudeov broj čestica Fr_p , prema (6), može se jednadžba (13) napisati u obliku

$$\eta_g = \left(\frac{R_k}{R_0} \right)^2 \cdot \frac{C_k}{C_0} \cdot \frac{Fr_p}{Fr_p + Stk}. \quad (15)$$

U prednjem izrazu nepoznat je odnos masenih koncentracija C_k / C_0 . Pri razmatranju tog pitanja pretpostavit će se neprekidna raspodjela čvrstih čestica u fluidu. Masena ('protočna') koncentracija čestica C definirana je izrazom:

$$C = \frac{\dot{M}_p}{\dot{V}_f}. \quad (16)$$

Za male volumenske koncentracije čestica ($\dot{V}_p / \dot{V}_f \ll 1$, \dot{V}_p je volumenski protok čestica, \dot{V}_f je volumenski protok fluida), što je pri kretanju aerodisperznih smjesa redovito slučaj, gustoća aerodisperzne smjese ρ_s jest

$$\rho_s = \rho_f + C \quad (17)$$

gdje je ρ_f gustoća fluida. Masena koncentracija diskretno raspoređenih čvrstih čestica C fizički predstavlja također gustoću te čvrste faze ukoliko se ona promatra kao neprekidno raspoređena u istome tom volumenu. Tako, pri stacionarnom gibanju aerodisperzne smjese mora biti zadovoljena jednadžba kontinuiteta i za odgovarajuće kretanje neprekidno raspoređene čvrste faze, tj.

$$\text{div}(C \cdot \vec{u}) = 0, \quad (18)$$

gdje je \vec{u} vektor brzine čestica. Za pretpostavljeno bezinercijsko kretanje s "otklizavanjem" brzinom \vec{u}_p vrijedi

$$\vec{u} = \vec{v} + \vec{u}_p, \quad (19)$$

gdje je \vec{v} vektor brzine plina, a $\vec{u}_p = \text{const.}$ vektor je brzine gravitacijskog taloženja čestica. Budući da je pri strujanju nestišljivoga fluida

$$\left. \begin{aligned} \text{div} \vec{v} &= 0 \\ \text{div} \vec{u}_p &= 0 \end{aligned} \right\}, \quad (20)$$

slijedi i za bezinercijsko kretanje čestica

$$\text{div} \vec{u} = 0. \quad (21)$$

Prema $\text{div}(C \cdot \vec{u}) = 0$, dobija se dalje

$$\text{div}(C \cdot \vec{u}) = C \cdot \text{div} \vec{u} + (\vec{u} \cdot \text{grad} C) = 0, \quad (22)$$

te za $\vec{u} \neq 0$, ako se zbog $C_0 = \text{const.}$ isključi fizički nerealan slučaj $\vec{u} \perp \text{grad} C$, slijedi

$$\text{grad} C = 0 \quad (23)$$

tj., konačno, za raspodjelu masene koncentracije po cijelom strujnom toku

$$C = \text{const.} \quad (24)$$

Očito je da bi se do istog zaključka došlo za svako kretanje čestica čiji vektori brzina zadovoljavaju relaciju $\text{div} \vec{u} = 0$. Dakle, ako, kako je to pretpostavljeno, na kretanje čestice ne djeluju inercijske sile i čestice se gibaju sa strujom fluida uz stalno otklizavanje brzinom $\vec{u}_p = \text{const.}$, tada je $C_k = C_0$, pa se dobija konačni izraz za stupanj odvajanja kada djeluju samo gravitacijske sile (osnosimetrično strujanje)

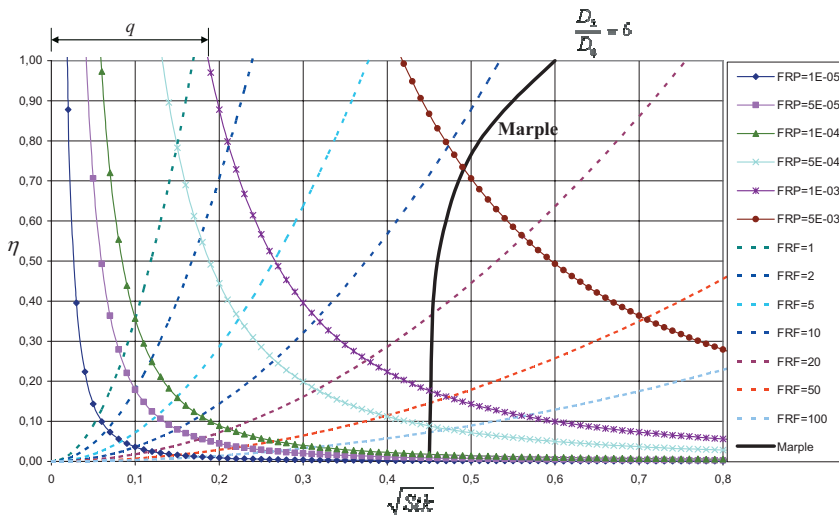
$$\eta_g = \left(\frac{R_k}{R_0} \right)^2 \cdot \frac{Fr_p}{Fr_p + Stk}. \quad (25)$$

Pri ravninskom bi se strujanju istim putem dobilo

$$\eta_g = \left(\frac{R_k}{R_0} \right) \cdot \frac{Fr_p}{Fr_p + Stk}. \quad (26)$$

S obzirom na polazne pretpostavke pri izvođenju, jednadžbe (25) i (26) vrijede za bilo koji slučaj impakcijskog strujanja (uključujući, dakle, i “klasični” laminarni model (Marple, 1970)). Jasno je da fizički smisao imaju samo za $\eta_g \leq 1$. Dalje, uvedena pretpostavka da su inercijske sile zanemarivo male praktički znači da prethodni izrazi pri potpunom (stvarnom) impakcijskom odvajanju vrijede isključivo pri dovoljno malim vrijednostima Stokesovih brojeva. Za osnosimetrično strujanje može se smatrati da je to područje $Stk < 0,1$ ($\sqrt{Stk} < 0,3$) i za ravninsko $Stk < 0,2$ ($\sqrt{Stk} < 0,45$). Na slici 3 predstavljena je grafički ovisnost za $R_k/R_0 = 6$

u obliku $\eta_g = f(\sqrt{Stk})$, pri čemu su ucrtane linije $Fr_p = \text{const}$. Radi usporedbe ucrtana je i teoretski dobivena ovisnost Marplea (1970) za slučaj djelovanja samo inercijskih (i, jasno, aerodinamičkih) sila. Očito je suprotna tendencija utjecanja na η gravitacijskih i inercijskih sila, kada se promatraju u ovisnosti o Stk -broju. S opadanjem Stk -broja utjecaj gravitacijskih sila raste, a inercijskih opada. To može objasniti povijanje prema gore u eksperimentima dobivenih ovisnosti $\eta = f(\sqrt{Stk})$ u zoni nižih vrijednosti Stk -brojeva (Bilić, 1995).



Slika 3. Utjecaj gravitacije na stupanj odvajanja (osnosimetrično strujanje):
 $Fr_p \equiv FRP$; $Fr_f \equiv FRF$

Dakle, u području najnižih Stk -brojeva krivulje simultanog utjecaja prelaze u krivulje predstavljene na slici 3, tj. za koje postoji djelovanje samo gravitacijskih sila, s ostsječima q koji se mogu izračunati iz izraza (25) za $\eta_g = 1$. Također, za ocjenu utjecaja gravitacije može se koristiti Froudeov broj sredine Fr_f , kao što je to učinjeno u radu Radera i Marplea (1984). Taj je kriterij definiran prema

$$Fr_f = \frac{v_0^2}{gR_0} \quad (27)$$

pa se izraz (25) za stupanj odvajanja (osnosimetrično strujanje) pod utjecajem gravitacije može napisati u obliku

$$\eta_g = \left(\frac{R_k}{R_0} \right)^2 \cdot \frac{Stk}{Fr_f + Stk} \quad (28)$$

Analogno za ravninsko strujanje, iz (26)

$$\eta_g = \frac{R_k}{R_0} \cdot \frac{Stk}{Fr_f + Stk} \quad (29)$$

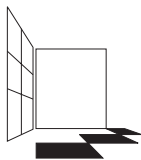
Na slici 3 ucrtane su također linije $Fr_f = \text{const.}$, grafičkom predstavom ovisnosti (28) u obliku $\eta_g = f(\sqrt{Stk})$ za geometrijski odnos $R_k/R_0 = 6$. Slično kao što se eksperimentalno dobiveni oblik ovisnosti $\eta = f(\sqrt{Stk})$ (silazni pa ulazni tok - Bilić, 1995) može rastumačiti kao superpozicija utjecaja gravitacije, pri $Fr_p = \text{const.}$, i inercije (npr. krivulja Marplea, prema sl. 3), tako u radu Radera i Marplea (1984) teoretski dobiveni oblici krivulja mogu se objasniti kao superpozicija krivulje $Fr_f = \text{const.}$ i Marpleove krivulje. I u Mayevu (1975) eksperimentalnom radu, u kojem se prvi put spominje možebitni utjecaj gravitacije pri impakcijskom odvajanju, predstavljene krivulje razdvajanja pomaknute su ulijevo, oblikujući s obzirom na svoj “donji” dio, za razliku od “Marpleovih krivulja” (za koje bi se moglo reći da imaju Γ -oblik) sve izraženiji S -oblik. Kako bi se pri eksperimentiranju i/ili numeričkom određivanju krivulje razdvajanja “postigao” njen S -oblik te još zabilježio i njen minimum, nužno je osigurati dovoljnu “osjetljivost” eksperimentalnog i/ili numeričkog modela u području odgovarajućih vrijednosti parametara sličnosti Stk , Fr_p , Fr_f , što nije nimalo jednostavan zadatak. Zbog toga su, npr., Huang i Tsai (2001) u svome eksperimentalnom i numeričkom pristupu ustanovili S -oblik krivulje razdvajanja, ali ne i postojanje njena minimuma.

ZAKLJUČAK

Eksperimentalno dobivene krivulje razdvajanja redovito, u svom “donjem” dijelu, bitno odstupaju od krivulja izračunatih na temelju teoretskih modela. Objašnjenje tog odstupanja nije dovoljno, kao što je to uobičajeno, pravdati “sekundarnim” utjecajima (npr. turbulencijom u impakcijskom ulazu) bez daljnjeg dokaza i/ili bilo kakve druge argumentacije. Ispravnije je, tj. nužno je, takve uzroke prvo potražiti među “primarnim” utjecajima (gravitacija, intercepcija, veličina impakcijske plohe i sl.). Radi razmatranja možebitnog utjecaja gravitacije postavljen je jednostavan i jasan fizički model, na temelju općih strujnih uvjeta u impaktoru i uobičajenoj razdiobi čestica u impakcijskom otvoru. Razvojem je modela izveden izraz u kojem je stupanj gravitacijskog odvajanja predstavljen ovisnošću: o odnosu promjera impakcijske plohe i impakcijskog otvora, o Stokesovu broju te, bitno, o Froudeovu broju čestice. Analizom toga izraza, posebno njegove grafičke predstave, istaknut je utjecaj gravitacije na odstupanje “eksperimentalnih” od “teoretskih” krivulja, više izražen u području manjih vrijednosti Stokesova broja i većih vrijednosti Froudeova broja čestice. Bitan utjecaj gravitacije na krivulju razdvajanja jest “napuštanje” njena očekivanog S -oblika: pri smanjivanju vrijednosti Stokesova broja krivulja razdvajanja prolazi kroz minimum te dalje raste sa smanjivanjem vrijednosti Stokesova broja, sve do granica realnih i/ili zasad mjerljivih vrijednosti na nju utjecajnih veličina.

LITERATURA

- Barth W. 1954. Strömungstechnische Probleme der Verfahrenstechnik, *Chemie-Ingenieur-Technik* 26, pp. 29-34.
- Barth W. 1959. Grundlegende Untersuchung über die Reinigungsleistung von Wassertropfen, *Staub* 19, str. 175-180.
- Bilić Ž. 1995. *Dinamika krutih čestica pri impakcionom odvajanju*, doktorska disertacija, Mašinski fakultet Univerziteta u Sarajevu.
- Fuks N A. 1955. *Mehanika aerorozlej*, Izdatel'stvo Akademii nauk SSSR, Moskva.
- Fuks N A. 1961. *Uspehi mehaniki aerorozlej*, Izdatel'stvo Akademii nauk SSSR, Moskva.
- Fuks N.A. 1964. *The mechanics of aerosols*, Pergamon Press, New York.
- Huang Ch-H, Tsai Ch-J. 2001. Effect of gravity on particle collection efficiency of inertial impactors, *Aerosol Science* 32, pp 375-387.
- Marple V A. 1970. *A Fundamental Study of Inertial Impactors*, Ph. D. Thesis, University of Minesota, Particle Tehnology Laboratory, Publ. No. 144.
- Marple V A, Liu B Y H. 1974. Characteristics of Laminar Jet Impactors, *Environmental Science & Technology*, Vol.8, pp. 648-654.
- Marple V A, Rubow K L, Turner W, Spengler J D. 1987. Low Flow Rate Sharp Cut Impactors for Indoor Air Sampling, Design and Calibration, *JAPCA* 37, str.1303-1307.
- May K R. 1975. Aerosol Impaction Jets, *J. Aerosol Sci.*, Vol.6, pp. 403-411.
- Rader D J, Marple V A. 1984. Effect of Particle Gravitational Forces on the Calculation of Impactor Efficiency Curves, *Aerosols, Elsevier Science Publishing Co., Inc.*, pp. 123-126.
- Rader D J, Marple V A. 1985. Effect of Ultra-Stokesian Drag and Particle Interception on Impaction Characteristics, *Aerosol Science and Tehnologie* 4, pp. 141-156.



ČETVRTI HRVATSKI
ZNAJSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '05

Zadar, 12-16. rujna 2005.



Bešlić, I.¹ i Šega, K.¹

VAŽNOST GRAVIMETRIJE I PRIPREME FILTRA PRI ODREĐIVANJU MASENIH KONCENTRACIJA LEBDEĆIH ČESTICA

Sažetak: U svrhu uspostave mreže mjernih postaja za sakupljanje dnevnih uzoraka frakcija lebdećih čestica PM_{10} i $PM_{2.5}$ na Institutu za medicinska istraživanja i medicinu rada 1998. godine pristupilo se izradi vlastitih sakupljača (Šega, 1999). Od sredine 1999. godine paralelno se provode sakupljanja dnevnih uzoraka PM_{10} i $PM_{2.5}$ na referentnom uređaju i uređaju vlastite izrade. Usporedba rezultata dobivenih u razdoblju 1999.-2004. pokazala je da uređaj vlastite izrade ne zadovoljava u cijelosti zahtjeve propisane Europskom normom EN12341. U prvih šest mjeseci 2005. godine uzorci su sakupljeni na istovjetnim filtarskim podlogama. Za gravimetrijsko određivanje mase koristila se mikrovaga sa specijalnim modulom za vaganje filtra i filteri su vagani bez aluminijske folije. Rezultati za prvih šest mjeseci 2005. godine pokazali su da uređaj vlastite izrade u cijelosti zadovoljava propisane norme za usporedbu uređaja s referentnim uređajem. Važno je napomenuti da se nije pristupilo konstrukcijskim poboljšanjima ili promjenama geometrijskih karakteristika imaktora na uređaju vlastite izrade. Istovjetni filteri, nova mikrovaga i vaganje bez aluminijske folije pridonijeli su boljem slaganju rezultata s rezultatima dobivenim referentnim uređajem.

IMPORTANCE OF GRAVIMETRIC AND FILTER PREPARATION IN PARTICLE MASS CONCENTRATION DETERMINATION

Abstract: In order to start the investigations of PM_{10} and $PM_{2.5}$ particle fraction concentrations in Zagreb air, development of appropriate equipment started at IMROH in 1998 (Šega, 1999). Parallel sampling of both particle fractions using home developed and reference equipment started in summer 1999. Intercomparison of the results obtained during the period 1999-2004 showed that the demands stated by EN12341 were not fulfilled satisfactorily. During the first half of the year 2005 the following improvements were done: samples were collected at the same kind of filter material and new microbalance equipped by special module for filter weighing was used. Results showed complete

¹ I. Bešlić i K. Šega, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska c. 2, Zagreb, HRVATSKA

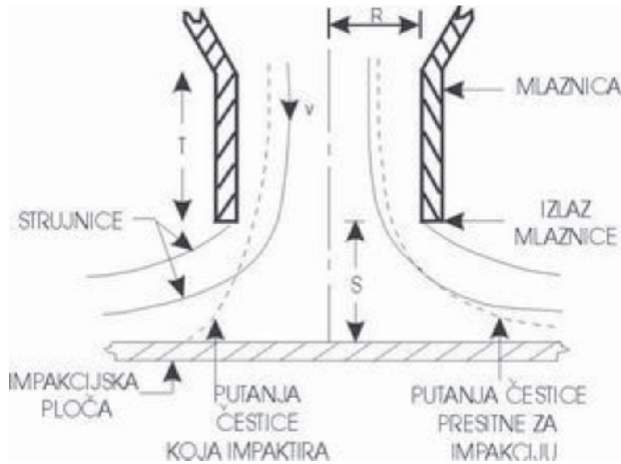
compatibility concerning EN12341 between reference and home developed samplers. It is important to mention that no changes were done concerning the geometry of sampling inlet or impactor characteristics. Collecting the samples at the same kind of filter material for both types of sampling equipment, new microbalance and weighing of filters without aluminium foil envelope, were the factors which improved home developed equipment to the level that it could be used for network monitoring.

UVOD

Više od 30 godina na nekoliko različitih lokacija na području grada Zagreba određuju se dnevne vrijednosti masenih koncentracija ukupnih lebdećih čestica (ULČ) (Šega, 1995). Osnovni nedostatak sakupljanja ULČ je u njihovom dominantno lokalnom podrijetlu i nedefiniranoj ili nestandardiziranoj gornjoj granici veličine čestica sakupljenih u uzorku. Svjetska i domaća istraživanja ukazuju na činjenicu da sitnije čestice dublje prodiru u ljudski respiratorni sustav i značajnije koreliraju s negativnim zdravstvenim učincima (Šega, 2001). Također, polutanti sadržani u lebdećim česticama sadržani su u najsitnijim česticama (Čačković, 2000). Navedena istraživanja imaju za posljedicu trend napuštanja sakupljanja ULČ i prelazak na sakupljanje sitnijih frakcija lebdećih čestica. To su prvenstveno frakcije čestica aerodinamičkog promjera manjeg od $10\ \mu\text{m}$ (PM_{10}) i manjeg od $2,5\ \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2,5}$). Od sredine 1998. godine kontinuirano se sakupljaju dnevni uzorci frakcija PM_{10} i $\text{PM}_{2,5}$ na lokaciji Instituta za medicinska istraživanja a od 2005. godine na još četiri dodatne lokacije u gradu Zagrebu sakupljaju se dnevni uzorci frakcija $\text{PM}_{2,5}$.

Lebdeće čestice u zraku raznolikog su oblika i gustoće kao posljedice njihovog podrijetla i sastava. Zbog nepravilnog oblika i različite gustoće čestica, veličina čestice se definira ekvivalentnim aerodinamičkim ili Stokesovim promjerom kao promjerom kugle gustoće $1000\ \text{kg/m}^3$ koja ima istu brzinu taloženja kao promatrana čestica.

Koristeći definiciju aerodinamičkog promjera možemo smatrati da su veće čestice i teže što je i osnovna pretpostavka impakcijske metode za odvajanje čestica korištene pri konstrukciji referentnog uređaja i uređaja vlastite izrade. Inercijsko impakcijska metoda koristi inerciju velikih/teških čestica za njihovo odvajanje iz uzorka. Shematski presjek impaktora s jednom mlaznicom prikazan je slikom 1. Uzorak zraka prolazi mlaznicom polumjera R brzinom v . Mlaznica mora biti dovoljno duga da bi čestice u zraku ubrzale do brzine v . Sitnije čestice slijede strujnice zraka, prolaze kroz područje impakcije i sakupljaju se na filtru za daljnje gravimetrijsko određivanje masene koncentracije i kemijsku analizu sastava. Veće, dakle po pretpostavci i teže čestice, zbog svoje inercije ne slijede strujnice zraka nego impaktiraju na impakcijsku ploču. Na taj način su udaljene iz uzorka. Gornja granica veličine čestica određena je brzinom strujanja kroz mlaznicu i promjerom mlaznice uz poštivanje zakonitosti laminarnog strujanja i bezdimenzionalnih parametara, Reynoldsovog i Stokesovog broja. Ti su uvjeti nužni za postizanje dovoljno oštre krivulje odvajanja čestica (Virgil A Marple, 1976).



Slika 1. Shematski prikaz inercijskog impaktora s jednom mlaznicom. T i R su duljina i polumjer mlaznice, S udaljenost mlaznice od impakcijske ploče a v brzina strujanja kroz mlaznicu.

Za pravilnu provedbu usporedbe uređaja propisani su sljedeći zahtjevi (CEN/TC264/WG6):

- Niske i visoke razine koncentracija čestica moraju biti uključene, kao i čestice velikih i malih promjera. Dani s povećanim brzinama vjetera također moraju biti uključeni u mjerenja.
- Raspršenje podataka treba zadovoljiti sljedeće zahtjeve: $y \sim x$, $R^2 \geq 0,95$ ($R \geq 0,975$), pojedinačni rezultati se ne bi trebali razlikovati za više od $\pm 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ za područje koncentracija $\leq 100 \mu\text{g}/\text{m}^3$, odnosno za $\pm 10 \%$ za više razine koncentracija.
- Vrijeme sakupljanja pojedinog uzorka mora iznositi $24\text{h} \pm 1\text{h}$.

Za ocjenu pouzdanosti uređaja nužno je provesti Grubberov test za skup paralelnih mjerenja. Grubberov test parametar TP dan je relacijom

$$TP = \left| \frac{D_{\max} - \bar{D}}{s_D} \right| \quad (1)$$

gdje je D_{\max} maksimalna razlika između para mjerenja, \bar{D} je srednja vrijednost i s_D standardna devijacija svih razlika parova $D_i = |y_{i1} - y_{i2}|$ između mjerenja dobivenih referentnim uređajem i uređajem vlastite izrade. Test parametar TP uspoređuje se s kritičnom vrijednošću danom u tablicama čestim u statističkim priručnicima. U slučaju da je TP veći od kritičnog odbacuje se D_{\max} i zamjenjuje se sljedećom maksimalnom razlikom para mjerenja. Uređaj možemo smatrati pouzdanim ako nije uklonjeno više od 5% od ukupnog broja parova.

Filtre za sakupljanje čestica dijelimo u tri glavne skupine: vlaknasti filtri, membran-

ski filtri i filtri u obliku prediva. Pojedini mehanizmi različito doprinose ukupnoj filtraciji u različitim područjima veličina čestica. Difuzija je dominantan mehanizam za čestice promjera manjeg od $0,1 \mu\text{m}$, uhvat (eng. *interception*) za čestice promjera većeg od $0,5 \mu\text{m}$, a impakcija za čestice promjera većeg od nekoliko μm . Efikasnost filtra definira se kao omjer broja deponiranih čestica i broja čestica na ulazu u filter. Minimum efikasnosti vlaknastih filtera je u području veličine čestica od oko $0,3 \mu\text{m}$. Vlaknasti filtri relativno su jeftini, ne pružaju veliki otpor strujanju zraka i pogodni su za analizu policikličkih aromatskih ugljikovodika i kiselih komponenti u uzorku. Membranski filtri su skuplji, pružaju veliki otpor strujanju zraka ali pogodniji su za pripremu uzorka pri određivanju koncentracija teških metala metodom atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS).

Propisani zahtjevi kondicioniranja filtra od 48 sati na temperaturi od $T=20\pm 1^\circ\text{C}$ i relativnoj vlažnosti od $50\pm 2,5\%$ nisu u potpunosti ispunjeni ni u jednom razdoblju. Uspostava nove laboratorijske vagonice je u tijeku i ti nedostaci biti će otklonjeni.

METODE

Kao referentni uređaj za usporedbu korišten je Low Volume Sampler (LVS3) proizvodnje Ingenieurbüro Sven Leckel koji zadovoljava Europsku normu EN12341. U tablici 1 prikazane su konstrukcijske karakteristike impaktora referentnog uređaja i uređaja vlastite izrade.

Tablica 1. Konstrukcijske karakteristike impaktora referentnog uređaja i uređaja vlastite izrade

Za period 2000. godine za vaganje filtra koristila se semimikro vaga Sartorius

Uređaj	Referentni LVS3		Vlastite izrade	
	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}
Ukupni protok Q [Nm ³ /h]	2,3	2,3	4,2	4,2
Broj mlaznica n	8	8	3	12
Promjer mlaznica [mm]	6,2	2,4	11	2,5
Reynoldsov broj	1100	2570	3000	3000
S/W ; T/W	>1 ; >1	>1 ; >1	>1 ; >1	>1 ; >1

2474. Filtri su nakon 24-satnog kondicioniranja u eksikatoru vagani prije i poslije uzrokovanja zajedno s aluminijskom folijom. U navedenom razdoblju uređajem vlastite izrade sakupljani su uzorci membranskim filtrima Millipore AAWP09025 promjera 90 mm dok su referentnim uređajem sakupljani uzorci na filtrima od staklenih vlakana Whatman EPM 2000 promjera 47 mm.

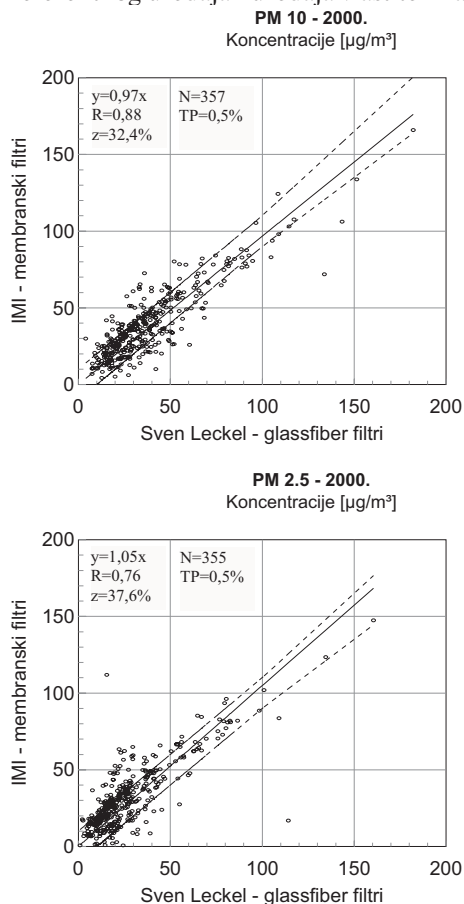
Da bi se otklonile nepouzdanosti uzrokovane vaganjem filtra sa aluminijskom folijom, za polugodišnje razdoblje 2005. godine vaganje se provodilo novom mikro vagom Mettler Toledo MX-5 sa specijalnim modulom za vaganje filtra. Također, da bi se otklonile razlike u vrstama filtra u navedenom razdoblju oba uređaja

sakupljala su uzorke na istovjetnim kvarcnim filtrima Whatman QM-A.

REZULTATI

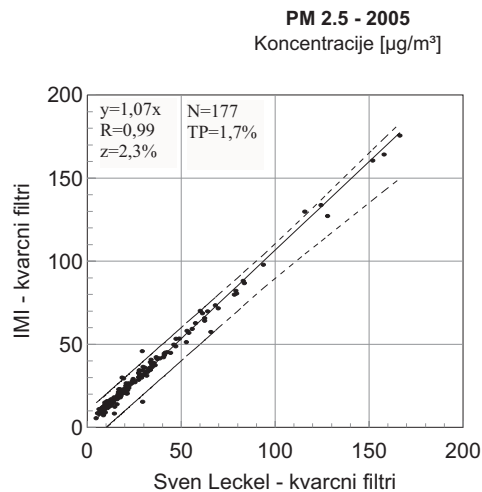
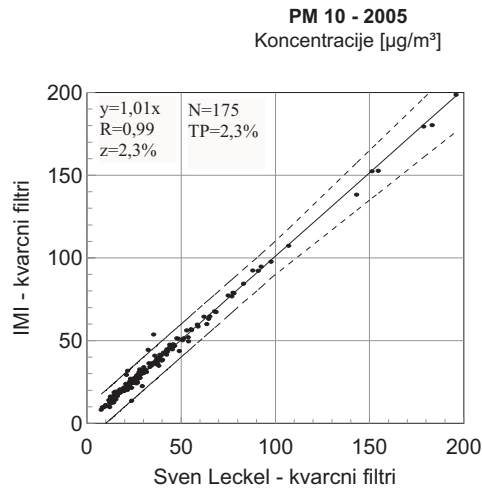
Rezultati paralelnog sakupljanja dnevnih uzoraka frakcija PM_{10} i $PM_{2,5}$ referentnim uređajem i uređajem vlastite izrade tijekom 2000.godine prikazani su slikom 2. Grubberovim testom izbačeno je samo 0,5% parova uzoraka (po 3 para) za obje frakcije što ukazuje na pouzdanost uređaja vlastite izrade. Premda su koeficijenti smjera pravaca blizu vrijednosti 1, koeficijenti korelacije ne zadovoljavaju propisane zahtjeve, veliki je postotak parova uzoraka izvan praga tolerancije od $\pm 10\mu\text{g}/\text{m}^3$ odnosno $\pm 10\%$ za koncentracije veće od $100\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Slika 2. Usporedbe referentnog uređaja i uređaja vlastite izrade za 2000. godinu.



N, R, Z i TP su redom broj parova uzoraka, koeficijent korelacije, postotak parova uzoraka izvan područja tolerancije od $\pm 10\mu\text{g}/\text{m}^3$ (isprekidane krivulje) i postotak uklonjenih parova uzoraka Grubberovim testom.

Uzorci koji su sakupljeni na istovrsnim filtrima tijekom prvih šest mjeseci 2005. godine vagani su bez aluminijske folije na novoj mikro vagi Mettler Toledo MX-5. Rezultati paralelnog sakupljanja dnevnih uzoraka frakcija PM_{10} i $PM_{2.5}$ referentnim uređajem i uređajem vlastite izrade za razdoblje 2005. godine prikazani su slikom 3.



Slika 3. Usporedbe referentnog uređaja i uređaja vlastite izrade za prvih šest mjeseci 2005. godine. N, R, Z i TP su redom broj parova uzoraka, koeficijent korelacije, postotak parova uzoraka izvan područja tolerancije od $\pm 10\mu\text{g}/\text{m}^3$ (isprekidane krivulje) i postotak uklonjenih parova uzoraka Grubberovim testom.

Rezultati usporedbe uređaja vlastite izrade s referentnim uređajem tijekom 2005. godine pokazuju da uređaj vlastite izrade u potpunosti zadovoljava zahtjeve za

usporedbu uređaja propisane normom EN12341. Tomu govore u prilog vrlo mali postotak izbačenih parova uzoraka Grubberovim testom, mali broj parova izvan područja tolerancije, vrlo visoki koeficijenti korelacije kao i zadovoljavajući koeficijenti pravaca.

ZAKLJUČAK

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da uređaj vlastite izrade zadovoljava zahtjeve za usporedbu uređaja propisane normom EN12341. Do tih se rezultata došlo uspoređujući rezultate masenih koncentracija iz uzoraka sakupljenim na istovrsnim filtrima. Također, kupnja nove mikro vage kao i vaganje bez aluminijske folije doprinijelo je takvim rezultatima. Iz dobivenih rezultata vidljiva je važnost poštivanja propisanih zahtjeva za gravimetrijsko određivanje masenih koncentracija iz uzoraka lebdećih čestica. Uspostavom vagaonice s propisanim uvjetima kondicioniranja filtra možemo očekivati i bolje rezultate.

Važno je napomenuti da se do boljih rezultata nije došlo konstrukcijskim izmjenama ili poboljšanjima na samom impaktoru uređaja vlastite izrade nego samo zadovoljenjem propisanih normi za gravimetrijsko određivanje masenih koncentracija.

LITERATURA

- Šega, K. and Hršak, J: Total suspended particulate matter concentrations in Zagreb during 1975-1993 period, *Arh. hig. rada toksikol* 46 (1995) 217-224.
- Šega, K. Bešlić, I. Šimić, D.: Procjena i modeliranje zdravstvenih učinaka onečišćenja zraka u gradu Zagrebu, *Zaštita zraka '01*, Valić, Fedor; Šega, Krešimir (ur.). Zagreb, Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka, 2001. 35-41.
- Čačković, M. Vadić, V. Šega, K.: Sulphates, nitrates and chlorides in particle fractions of different size, *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju*. 51 (2000.), 2; 193-198.
- Šega, K., Razvoj i prva ispitivanja uređaja za sakupljanje PM₁₀ i PM_{2,5}, *Zaštita zraka 99*, Valić, Fedor; Šega, Krešimir (ur.). Zagreb, Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka, 1999. 263-268.
- Virgil A Marple, Klaus Willeke. *Impactor design. Atmospheric Environment* 1976;10:891-896.
- CEN/TC264/WG6, *Suspended particulate matter below 10 μm*, 1996.