

Zakonodavstvo, propisi, standardi, kriteriji
Onečišćenje zraka - podjele, temeljni pojmovi
Izvori i ponori emisija
Glavne skupine onečišćujućih spojeva
Izračunavanje koncentracija
Trendovi emisija

- Rimski zakon: *Aerem corrumpere non licet* - Nije dozvoljeno onečišćenje zraka
- 1955. Air Pollution Control Act
- 1963. Clean Air Act
- 1965. Motor Vehicle Air Pollution Control Act
- 1967. Air Quality Act
- 1970. Clean Air Act Amendments (CAAA)
osnivanje EPA (Environmental Protection Agency)
- 1977. Clean Air Act Amendments
- 1990. Clean Air Act Amendments
- ...

Nacionalno zakonodavstvo, standardi

- Zakon o zaštiti okoliša (NN [80/13](#), [153/13](#), [78/15](#), [12/18](#)...**118/18**; na snazi od 1.1.2019.);
- Zakon o zaštiti zraka (NN [130/11](#), [47/14](#), [61/17](#)...**127/19**, 127/19, **136/24 na snazi od 4.12.2024.**; + niz provedbenih propisa na temelju tih zakona
⇒ SO₂, NO_x, PM₁₀, PM_{2,5}, benzen, CO, Pb, prizemni O₃, As, Cd, Hg, Ni i benzo(a)piren
- ***Primjena pravne stečevine EU***
(direktive, uredbe, odluke u području zaštite okoliša; > 500 propisa)
- ***Izvršenje obveza preuzetih međunarodnim ugovorima i sporazumima...+ stalna usklađivanja sa zakonodavstvom EU***

Emisije onečišćujućih tvari u zrak na području RH

⇒ *godišnji proračuni emisija od 1990. godine (izvješća je izrađivala Agencija za zaštitu okoliša - AZO, sada Hrvatska agencija za okoliš i prirodu – HAOP; 2019. izbrisana iz registra i pripojena resornom ministarstvu)*

Proračun emisija obuhvaća:

glavne onečišćujuće tvari:

SO₂, NO_x, CO, NMVOC, NH₃

čestice:

TSP (ukupne lebdeće čestice),
PM₁₀, PM_{2,5}; čađu (BC)

teške metale:

Cd, Pb, Hg, As, Cr, Cu, Ni, Se, Zn
(u frakciji PM₁₀)

POS (postojani organski spojevi):

PAU ili PAH (policiklički aromatski ugljikovodici),
HCB (heksaklorbenzen),
PCB (poliklorirani bifenili),
PCDD/PCDF (poliklorirani dibenzo-dioksini/poliklorirani dibenzo-furani)

Prema razinama onečišćenosti, s obzirom na propisane granične vrijednosti (GV), ciljne vrijednosti i dugoročne ciljeve utvrđuju se sljedeće kategorije kvalitete zraka:

- ***prva kategorija kvalitete zraka*** – čist ili neznatno onečišćen zrak: nisu prekoračene granične vrijednosti (GV), ciljne vrijednosti i dugoročni ciljevi za prizemni ozon,

- ***druga kategorija kvalitete zraka*** - onečišćen zrak: prekoračene su granične vrijednosti (GV), ciljne vrijednosti i dugoročni ciljevi za prizemni ozon.

(za svaku onečišćujuću tvar posebno!)

granična vrijednost (GV): razina onečišćenosti koju treba postići u zadanom razdoblju, ispod koje, na temelju znanstvenih spoznaja, ne postoji ili je najmanji mogući rizik od štetnih učinaka na ljudsko zdravlje i/ili okoliš u cjelini i jednom kada je postignuta ne smije se prekoračiti,

granična vrijednost emisije (GVE): najveća dopuštena emisija, izražena ili koncentracijom onečišćujućih tvari u ispušnim plinovima i/ili količinom ispuštanja/unošenja onečišćujućih tvari u određenom vremenu,

dugoročni cilj: razina onečišćenosti koju treba postići u dužem razdoblju, osim kada to nije moguće postići razmjernim mjerama, s ciljem osiguranja učinkovite zaštite ljudskog zdravlja i okoliša,

ciljna vrijednost: razina onečišćenosti određena s ciljem izbjegavanja, sprečavanja ili umanjivanja štetnih učinaka na ljudsko zdravlje i/ili okoliš u cjelini koju treba, ako je to moguće, dostići u zadanom razdoblju,

Godišnje Izvješće o praćenju kvalitete zraka na teritoriju RH

- Prema Zakonu o zaštiti zraka godišnje Izvješće o praćenju kvalitete zraka na teritoriju RH s popisom kategorija kvalitete zraka izrađuje **Ministarstvo gospodarstva**.
- **Praćenje kvalitete zraka** u Republici Hrvatskoj provodi se **na mjernim postajama** za praćenje kvalitete zraka državne mreže, mjernim postajama na području jedinica područne (regionalne) samouprave, Grada Zagreba, jedinica lokalne samouprave te mjernim postajama onečišćivača.
- **Državni hidrometeorološki zavod (DHMZ)** upravlja radom državne mreže, osigurava izgradnju novih postaja u državnoj mreži, osigurava praćenje kvalitete zraka (mjerenje plinovitih onečišćujućih tvari, fizikalno-kemijske analize oborine, prikupljanje podataka, osiguranje kvalitete i provjere mjerenja i podataka, ugađanje i provjeru tehničkih karakteristika mjerne opreme u skladu s referentnim metodama mjerenja te obradu i prikaz rezultata mjerenja) i **odgovoran je za provođenje programa mjerenja kvalitete zraka na tim postajama**.

IMI – Institut za medicinska istraživanja

- Mjerenja kakvoće zraka u lokalnoj mreži grada Zagreba započela su **1963. godine**. Danas u toj mreži postoji **6 mjernih postaja** na kojima se određuju različita onečišćenja u okolnom zraku.
- Mjerna postaja (IMI), koja se nalazi u sjevernom dijelu grada, smještena je na Institutu za medicinska istraživanja i medicinu rada. Mjerenja provodi **Jedinica za higijenu okoline** Instituta.
- Na mjernoj postaji IMI **automatskim analizatorima** određuju se: SO₂, CO, NO i ozon.
- Lebdeće čestice aerodinamičkog promjera manjeg od 10, 2.5 i 1.0 mikrona (PM₁₀, PM_{2.5}, PM_{1.0}) određuju se **gravimetrijski**. U PM₁₀ česticama određuje se njihov **kemijski sastav**, i to **metali (Pb, Cd, Mn, As, Ni, Zn, Cu i Fe), policiklički aromatski ugljikovodici te anioni sulfati, nitrati i kloridi**.
- Na ovoj mjernoj postaji određuje se i **ukupna taložna tvar** te **metali Pb, Cd, Tl, As i Ni u ukupnoj taložnoj tvari**.

Kako se općenito prati kvaliteta zraka?

- mjerenja na stalnim mjernim mjestima i/ili ocjene razina onečišćenosti zraka u zonama i aglomeracijama;
- mjerenja na stalnim mjernim mjestima i/ili ocjene razina onečišćenosti zraka uslijed daljinskoga i prekograničnoga prijenosa onečišćujućih tvari u zraku i oborini na teritoriju Republike Hrvatske,
- mjerenja i analize meteoroloških uvjeta i kvalitete zraka,
- mjerenja i opažanja promjena koje ukazuju na učinak onečišćenosti zraka (posredni pokazatelji kvalitete zraka): na tlu, biljkama, građevinama, u biološkim nalazima i slično,
- modeliranja prijenosa i disperzije onečišćujućih tvari odgovarajućim atmosferskim modelima,
- drugih metoda procjene i mjerila koji se primjenjuju na području Europske unije.

Razina onečišćenosti zraka

- procjenjuje se analizom postojećeg stanja na temelju rezultata mjerenja provedenih u razdoblju od najmanje pet godina na stalnim mjernim mjestima, na osnovi indikativnih mjerenja, primjenom standardiziranih matematičkih modela i drugih metoda procjene koje se primjenjuju na području Europske unije.

Procjenjivanje kvalitete zraka u RH provodi se za onečišćujuće tvari:

sumporov dioksid,
dušikov dioksid i dušikovi oksidi (NO_x , $x=1,2$),
lebdеće čestice (PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$),
benzen,
ugljikov monoksid,
sumporovodik,
amonijak,
prizemni ozon,
olovo, kadmij, nikal, arsen u PM_{10}
benzo(a)piren i dr. PAU u PM_{10} (BaP, PAH ili PAU)...

Sprečavanje i smanjenje onečišćenja zraka

- propisivanjem GVE,
- primjenom mjera zaštite utvrđenih u rješenju o prihvatljivosti zahvata za okoliša ili rješenju o objedinjenim uvjetima zaštite okoliša,
- primjenom najboljih raspoloživih tehnika (BAT ili NRT)(BREF dokumenti),
- propisivanjem emisijskih kvota za pojedine onečišćujuće tvari,
- raspodjelom emisijskih jedinica i kvota za emisije stakleničkih plinova,
- poticanjem primjene čistijih tehnologija i obnovljivih izvora energije,
- poticanjem i uvođenjem mjera energetske učinkovitosti,
- postupnim smanjivanjem (ukidanjem) potrošnje kontroliranih tvari i fluoriranih stakleničkih plinova (CFC),
- provedbom mjera iz akcijskih planova za poboljšanje kvalitete zraka i kratkoročnih akcijskih planova...

Mjerenje koncentracije plinova

- U standardnim uvjetima suh zrak sadrži ca. 78,08 % N₂, 20,94 % O₂, 0,93 % argona, 0,04 % CO₂ i tragove dr. plinova.
- Kod plinova postotci se obično izražavaju u vol % (za idealan plin: vol % = mol %)

$$pV = nRT = \frac{m}{M}RT$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT}$$

$$\left[g / dm^3 \right]$$

$$\left[\mu g / m^3 \right]$$

Korisne relacije

$$ppm_v = ppm_{mol} = ppm_p$$

Idealni plin

$$g / m^3 = mg / L$$

$$kg / m^3 = g / L$$

$$ppm_m \approx 1mg / L$$

$$ppb_m \approx 1\mu g / L$$

razrijeđene vodene otopine

$$1 \% = 10^4 \text{ ppm}$$

Koncentracija u ppm:

$$ppm = \frac{\text{volumen onečišćivala}}{\text{ukupni volumen plinske smjese}} (10^6)$$

- volumni udjel onečišćivala u plinu:

$$\frac{V_p}{V_t} = \frac{n_p RT / p}{V_t}$$

$$V [dm^3]$$

$$p [atm]$$

$$n [mol]$$

$$T [K]$$

$$R = 0,082 \, dm^3 atm / mol \, K$$

Ako obje strane izraza pomnožimo sa 10^6 , a na desnoj strani supstituiramo izraz za n_p , tj. m/M dobivamo:

$$C_{ppm} = 10^6 \frac{V_p}{V_t} = 10^6 \left(\frac{m/M}{V_t} \right) (RT/p)$$

Preuređenjem dobivamo:

$$m/V_t = \frac{C_{ppm} M \cdot 10^{-6}}{RT/p} = \frac{C_{ppm} M \cdot 10^{-6}}{V/n}$$

dimenzije: $\text{g/dm}^3 \Rightarrow \text{mg/m}^3$, zbog toga množimo sa 10^9
(produkt 10^6 mg/g i $10^3 \text{ dm}^3/\text{m}^3$)

$V/n = 22,4 \text{ dm}^3/\text{mol}$, kod $T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ (273 K) i $p = 1 \text{ atm}$
 $= 24,45 \text{ dm}^3/\text{mol}$, kod $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ (298 K)

$$C_{mas} = \frac{1000 C_{ppm} M}{24,45} \quad T=25\text{ }^{\circ}\text{C (298 K)}$$

C_{mas} - masena koncentracija, mg/m³

C_{ppm} – volumna ili molarna koncentracija, ppm

Ako je poznata koncentracija pri nekoj drugoj temperaturi, npr. 150 °C (423 K), tada se V/n izračuna pri toj temperaturi i uvrsti u nazivnik ranije napisanog izraza:

$$V/n = RT/p = \frac{0,082 \cdot 423}{1\text{atm}} = 34,71\text{dm}^3 / \text{mol}$$

Druge primjene Zakona o idealnom plinu

Primjer 1:

Suhi zrak sastoji se od 78,0% N₂ (M=28), 21 % O₂ (M=32), 1 % argona (M=40). Izračunati prosječnu molekularnu masu zraka.

$$M_{\text{pr.}} = 0,78 (28) + 0,21(32) + 0,01(40) = 28,96 \text{ g/mol}$$

Primjer 2.

Izračunati gustoću zraka pri standardnim uvjetima
($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{ atm}$).

$$\rho_{N_2} = \frac{1 \cdot 28}{0.082 \cdot 298} = 1,145 \text{ g / dm}^3$$

$$\rho_{O_2} = \frac{1 \cdot 32}{0.082 \cdot 298} = 1,309 \text{ g / dm}^3$$

$$\rho_{Ar} = \frac{1 \cdot 40}{0.082 \cdot 298} = 1,636 \text{ g / dm}^3$$

$$\rho_{zraka} = 0,78(1,145) + 0,21(1,309) + 0,01(1,636) = 1,184 \text{ g / dm}^3$$

ili

$$\rho_{zraka} = \frac{1 \cdot 28,96}{0.082 \cdot 298} = 1,184 \text{ g / dm}^3$$

Stalan broj molova plina pri određenoj T i p zauzima određeni volumen.

Ako se p i T za taj stalan broj molova mijenjaju tada se novi volumen može izračunati pomoću izraza:

$$\frac{pV}{T} = nR$$

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

$$V_2 = V_1 \frac{p_1}{p_2} \frac{T_2}{T_1}$$

Monitoring – praćenje emisija

- Međunarodno pravo i nacionalno zakonodavstvo
- Izrada katastra emisija u okoliš
- Zakonska regulativa i GVE

Mjerenje emisija

- Ručne metode mjerenja
 - aktivno uzorkovanje
 - pasivno uzorkovanje
- Automatski mjerni sustav – kontinuirana mjerenja emisija
(luminiscencija, fotometrija (UV, IC), kromatografske metode i sl.)
- Udaljeni senzori
- Biomonitoring

Mjerne metode za određivanje dimnih plinova

- **neekstraktivne** (mjerne sonde i uređaji nalaze se unutar ili na dimnom kanalu i analiziraju sastav plinova izravno ili posredno)
- **ekstraktivne** (uzorak dimnog plina uzima se iz dimnog kanala i uvodi u uređaj gdje se analizira)

Biomonitoring

- **Bioindikatori** - biološke vrste ili kemikalije koje se koriste za praćenje kvalitete životne sredine ili ekosustava (biljke, životinje i mikroorganizmi ili kemijski indikatori)
 - **pasivni bioindikatori** - biljke prisutne na mjestu ispitivanja (*in situ*); npr. zimzeleno drveće (bor, smreka) i listopadno drveće (breza, hrast), lišajevi, mahovina i sl.
 - **aktivni bioindikatori** - biljke namjerno unesene na mjesto ispitivanja (*ex-situ*);
 - **povećanje ili smanjenje populacije određene životinjske vrste**
- **Bioakumulatori** – biljke koje lako apsorbiraju onečišćujuće tvari iz okoline i akumuliraju ih
- **Biomarkeri** – organizmi koji pokazuju odgovarajuće biokemijske, fiziološke i sl. promjene u tkivu ili cijelom organizmu, promjene u ponašanju i sl.

Referentne metode mjerenja za određivanje koncentracija SO₂, NO₂, CO, O₃, benzena, PM₁₀ i PM_{2.5}

- propisane zakonodavstvom

Onečišćujuća tvar	Princip mjerne/analitičke metode	Metoda mjerenja
SO ₂	UV fluorescencija	HRN EN 14212 – Mjerenje koncentracije sumporovog dioksida u zraku ultraljubičastom fluorescencijom (EN 14212)
NO/NO ₂	Kemiluminiscencija	HRN EN 14211 – Metoda za mjerenje koncentracije dušikova dioksida i dušikova monoksida u zraku kemiluminiscencijom (EN 14211)
CO	IR spektroskopija	HRN EN 14626 – Mjerenje koncentracije ugljikova monoksida nedisperzivnom infracrvenom spektroskopijom (EN 14626)
O ₃	UV apsorpcija	HRN EN 14625 – Mjerenje koncentracije ozona ultraljubičastom fotometrijom (EN 14625)
Benzen	GC-PID ili GC-FID	HRN EN 14662-1– Mjerenje koncentracije benzena – 1.dio: Uzorkovanje prosisavanjem uz termičku desorpciju i analizu plinskom kromatografijom (EN 14662-1),
		HRN EN 14662-2 – 2.dio: Uzorkovanje prosisavanjem uz desorpciju otapalom i analizu plinskom kromatografijom (EN 14662-2),
		HRN EN 14662-3 – 3.dio: Automatsko uzorkovanje prosisavanjem uz istovremenu analizu plinskom kromatografijom (EN 14662-3)
PM ₁₀ i PM _{2.5}	Gravimetrijski	HRN EN 12341 – Standardna gravimetrijska mjerna metoda za određivanje masenih koncentracija PM ₁₀ i PM _{2.5} frakcija lebdećih čestica (EN 12341)

Referentne metode mjerenja teških metala i benzo(a)pirena u PM₁₀

Onečišćujuća tvar	Princip mjerne/analitičke metode	Metoda mjerenja
As, Cd, Ni, Pb	GF-AAS ili ICP-MS	HRN EN 14902 – Mjerenje Pb, Cd, As i Ni u PM ₁₀ frakciji lebdećih čestica (EN 14902)
benzo(a)piren	HPLC ili GC	HRN EN 15549 – Mjerenje koncentracija benzo(a)pirena u zraku (EN 15549)

Metode mjerenja za određivanje kemijskog sastava PM_{2,5} (na pozadinskim i odabranim gradskim postajama)

Onečišćujuća tvar	Princip mjerne/analitičke metode	Metoda mjerenja – smjernice
anioni: Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	Ionska kromatografija	HRI CEN/TR 16269 (CEN/TR 16269) HRN EN 16913 (EN 16913)
kationi: Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺	Ionska kromatografija	HRI CEN/TR 16269 (CEN/TR 16269) HRN EN 16913 (EN 16913)
EC, OC	Termooptička transmisija	HRN EN 16909 (EN 16909)

ONEČIŠĆENJE ZRAKA

A. Najopćenitija podjela:

- Onečišćenje zraka u otvorenim prostorima (eng. *outdoor air pollution*)
- Onečišćenje zraka u zatvorenim prostorima (eng. *indoor air pollution*)

- veći postotak smrtnosti odnosi se na
onečišćenje zraka u zatvorenim prostorima

B. Podjela s obzirom na slojeve (zone) atmosfere

- Onečišćenje troposfere
- Onečišćenje stratosfere

- ova podjela odnosi se na prisutnost onečišćivala u odgovarajućem sloju, a ne na sam proces onečišćenja

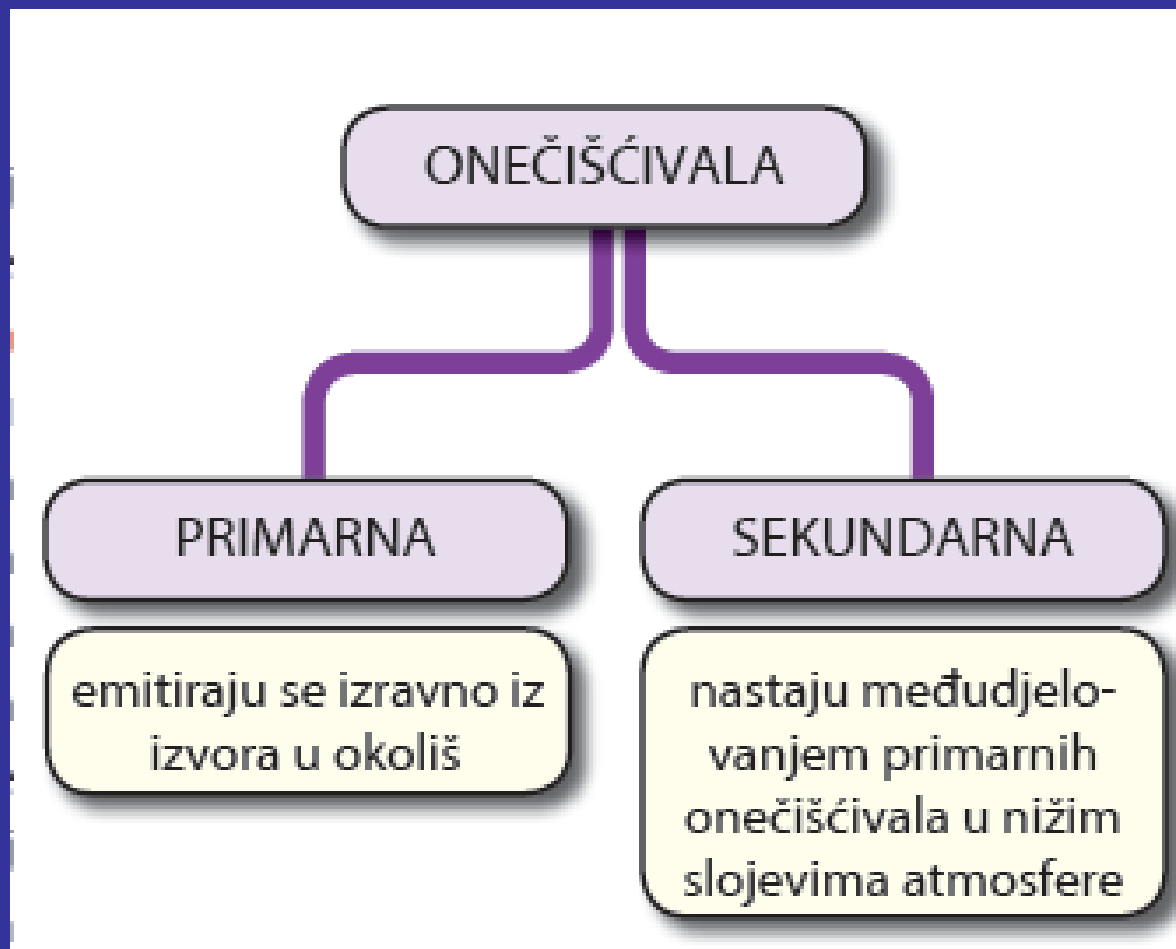
C. Onečišćenje zraka s obzirom na izvor emisija:

- Onečišćenje zraka uslijed emisija iz nepokretnih (stacionarnih) izvora
- Onečišćenje zraka uslijed emisija iz pokretnih (mobilnih) izvora

Onečišćujuće tvari u zraku kao posljedica ljudskih djelatnosti

- **Organski plinovi i pare** (parafini, olefini, aromati (BTX), oksidirani HC (aldehidi, ketodni, alkoholi i sl.), halogenirani HC, PCDD, PCDF, VOC i dr.
 - **Anorganski plinovi i pare:** oksidi dušika (NO, NO₂, N₂O, NH₃), oksidi sumpora (SO₂, SO₃), ugljikovi oksidi (CO, CO₂)
-
- **Čestice ili aerosoli**
 - raspršene čvrste čestice u plinu (aerosoli) – čestice i dim
 - raspršene kapljice u plinu (aerosoli) - raspršine, maglice
 - metalne čestice i metaloidi
 - silikati, minerali...
-
- **Radioaktivne tvari** (različiti radioaktivni izotopi)
 - **Otpadna toplina** – specifični oblik onečišćenja atmosfere
 - **Svjetlosno onečišćenje**

Podjela onečišćivala



Primarna onečišćivala zraka

- lebdeće čestice promjera manjeg od $10\text{ }\mu\text{m}$ (PM-10)
- sumporni dioksid, SO_2 (ostali S-spojevi: SO_3 , H_2S , CS_2 , COS)
- dušikovi oksidi, NO_x ($x=1,2$; NO i NO_2)(ostali N-spojevi: N_2O , NH_3 , HCN); $\text{NO}_y \equiv \text{NO}_x + \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3 + \text{N}_2\text{O}_5 + \text{PAN} + \text{nitrati}$
- ugljikovi spojevi (CO , CO_2 , CH_4 , VOC (NMVOC), ostali produkti nepotpunog izgaranja C_xH_y)
- čestice Pb (i dr. metali, npr. alkalni i teški metali)
- freoni, haloni – org. spojevi koji sadrže F, Cl, Br
- sintetički staklenički plinovi: hidrofluorouglicji (HFC), perfluorouglicji (PFC), heksafluorosulfidi (SF_6)

- kriteriji ili indikatori onečišćenja zraka (granične vrijednosti, standardi...)

Sekundarna onečišćivala zraka

- O_3 , NO_2
- kisele čestice (sulfati, nitrati i sl.),
- PAN (PAN = $RC(C(O)OONO_2)$),
- sekundarni organski aerosoli (SOA), aerosoli sulfata i nitrata...
-itd.

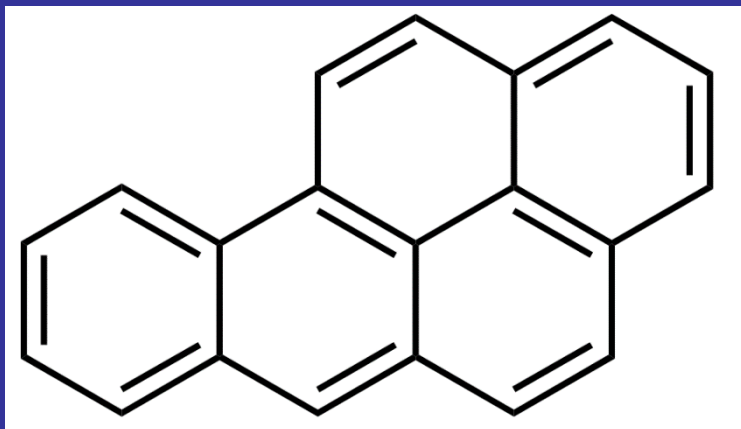
⇒ nastaju u nižim slojevima atmosfere uslijed kemijskih reakcija u kojima sudjeluju HC (VOC), NO_x i dr. reaktivni spojevi (ROG), a koje se provode uz djelovanje Sunčeve svjetlosti

Nastajanje PAN-a



R: dio molekule ugljikovodika, npr. $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_6$

PAH ili PAU – toksični poluhlapljivi org. spojevi
(engl. semi - volatile org. comp., SVOC)



benzo(a)piren, B(a)P

– uobičajeni predstavnik PAH ili PAU spojeva, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$, mutagen i karcinogen

PAU s dva ili tri aromatska prstena

- postojani su u plinovitoj fazi, a njihova koncentracija u zraku raste s porastom temperature.

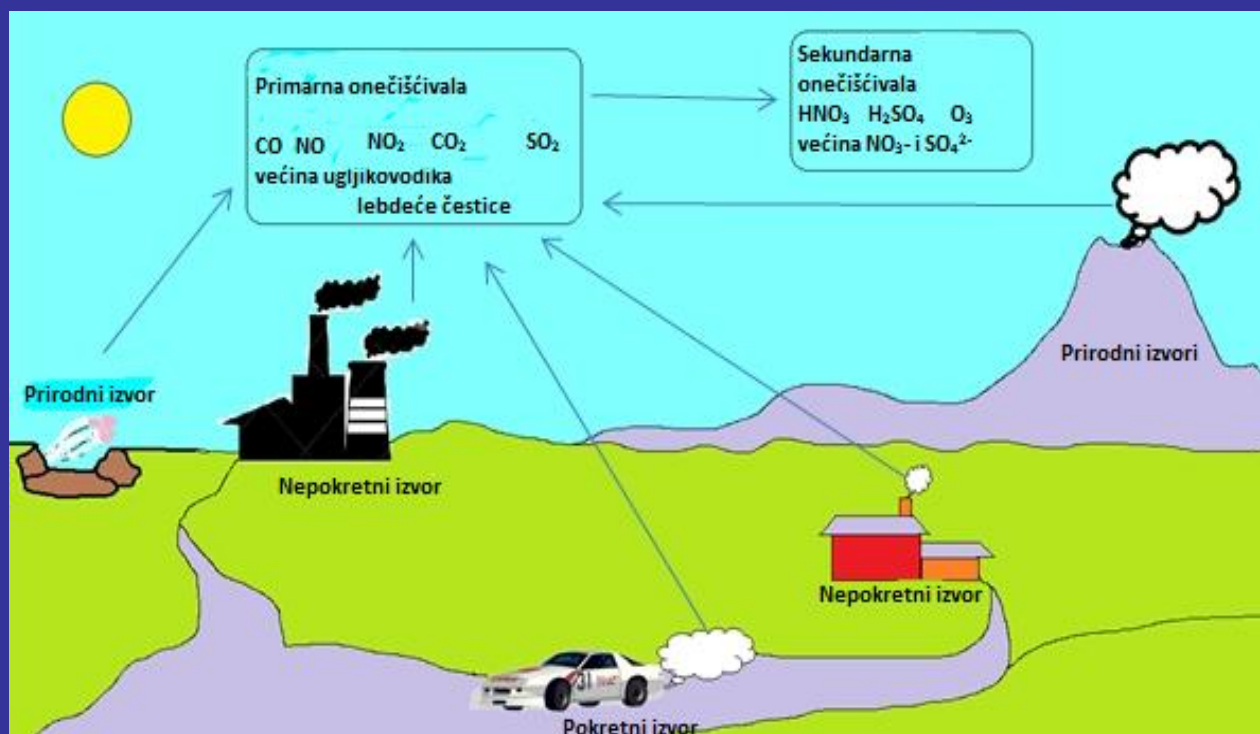
PAU s više aromatskih prstenova

- nalaze u zraku uglavnom vezani na lebdeće čestice.

Izvori nastajanja PAU-a:

- prirodni procesi (karbonizacija, šumski požari, vulkanske erupcije i sl.).
- priprema hrane i grijanje,
- spaljivanjem otpada i raznih plastičnih masa u nedopuštenim i nekontroliranim uvjetima ili pirolizom organskih tvari
- industrijski procesi (proizvodnja ugljena, sirove nafte, teških i lakih metala)
- poljoprivredne aktivnosti
- prisutni u ispušnim plinovima automobila, u dimu cigarete i sl.

U okolišu PAU su podložni oksidaciji i fotooksidaciji, brzo reagiraju s O_3 , NO_x , HNO_3 pri čemu nastaju nitro-derivati PAU-a.



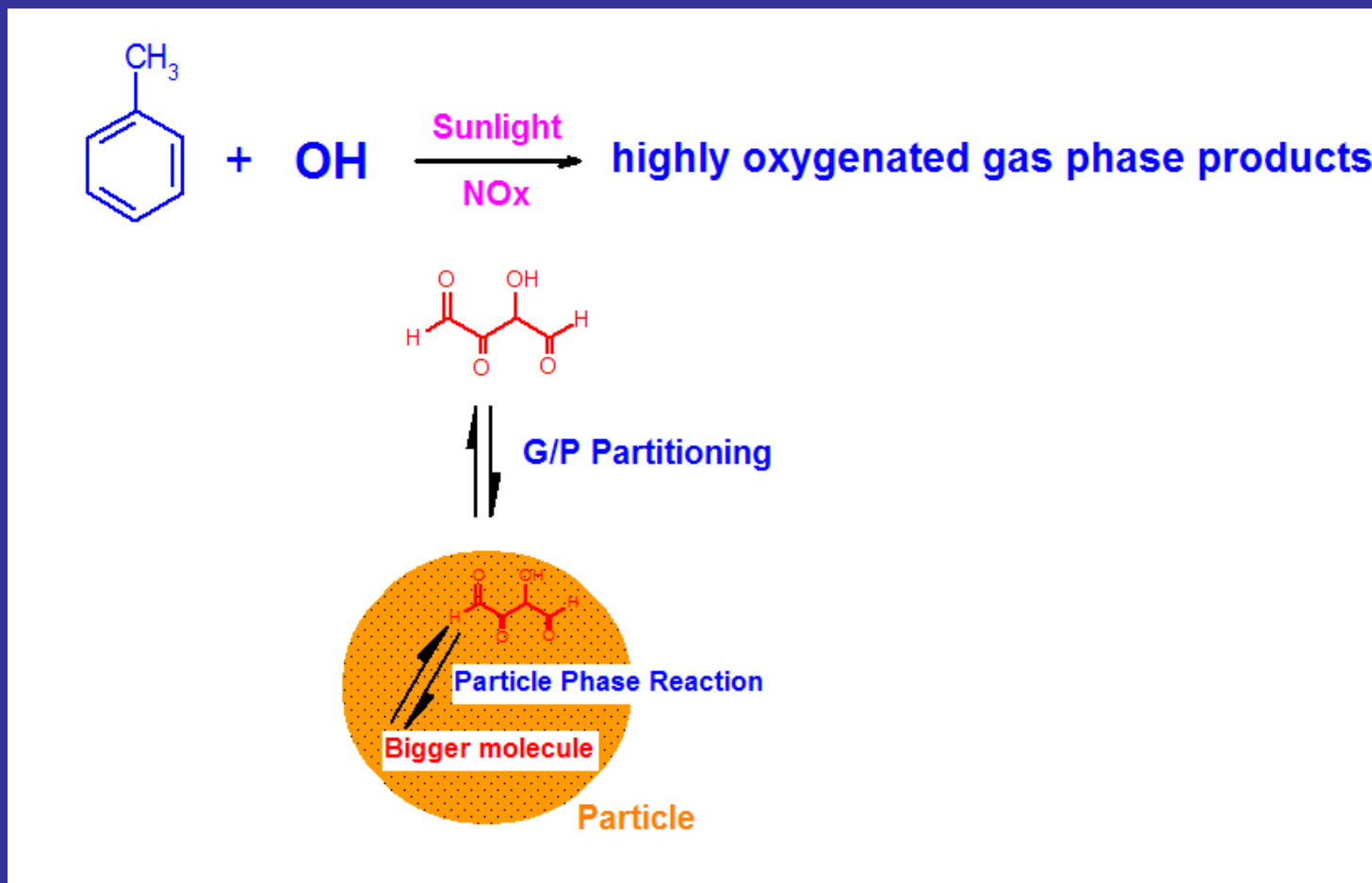
Izvori emisija PAU u okolišu (www.zrak.imi.hr)

Emisija PAU-a iz Kine i Indije čini 40 % globalne emisije.

Za razliku od zemalja u razvoju, u razvijenim zemljama (UK, USA) emisija PAU-a najviše je povezana s ispušnim plinovima motornih vozila te sa spalionicama otpada.

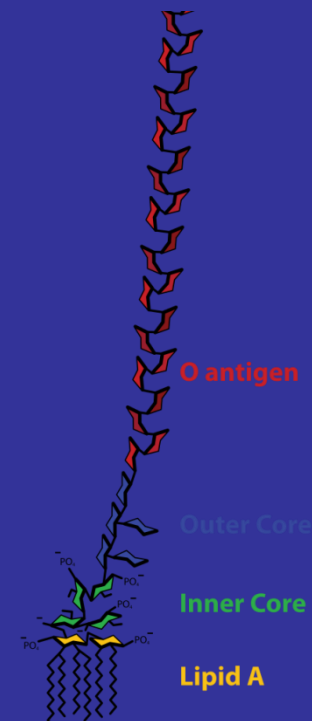
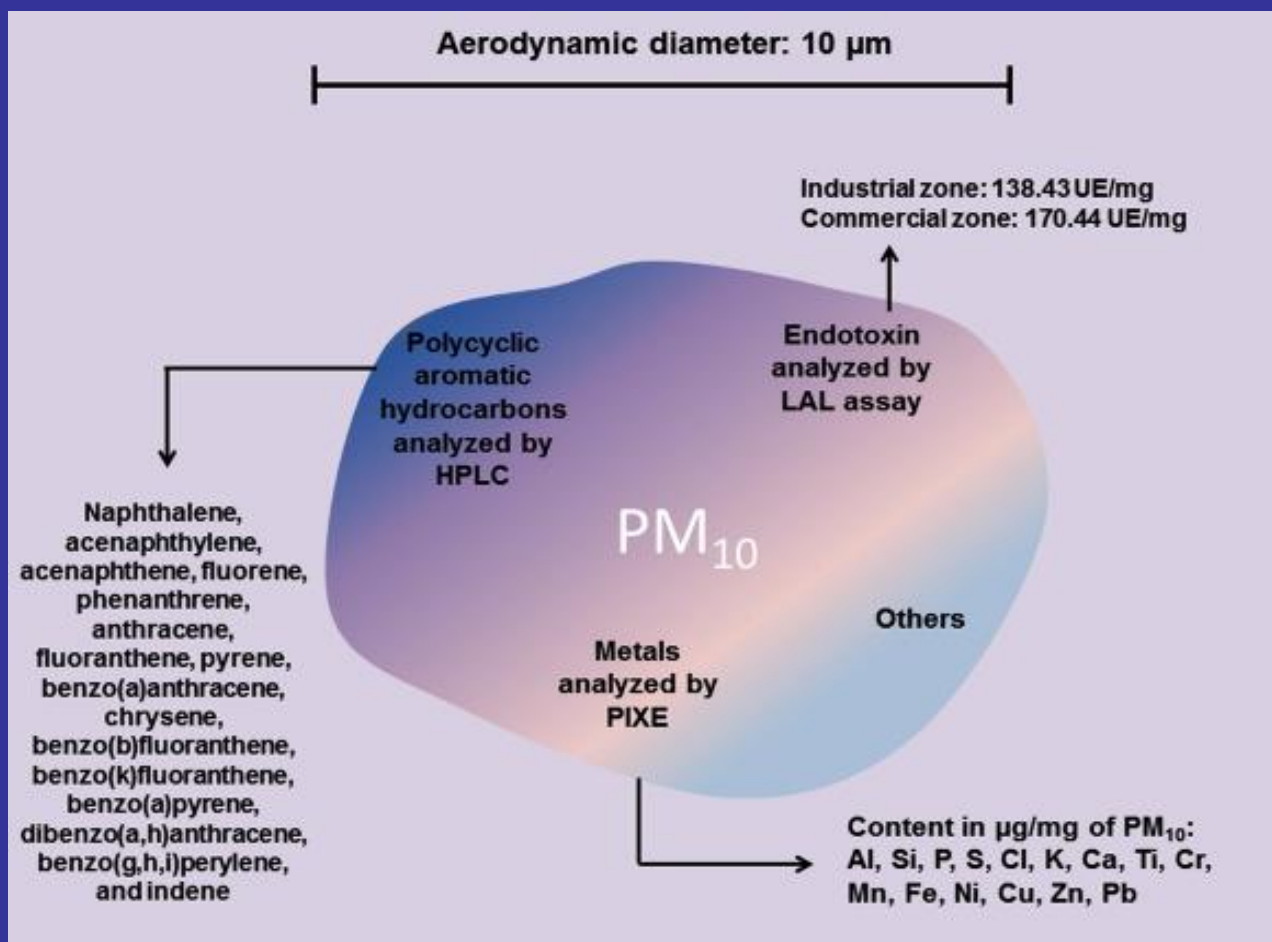
Nastajanje sekundarnih organskih aerosola (SOA)

- reakcijom iz PAU-a (2-4 prstena) i alkana (C6-C19)



Sposobnost prijenosa u atmosferi na velike udaljenosti (engl. long-range transport; LRT)

Sastav čestice PM₁₀



**endotoksin,
lipopolisaharid
(LPS)**

nalazi se u vanjskom
membranama gram
negativnih bakterija

<https://doi.org/10.1016/j.dib.2015.06.017>

PM₁₀ – složena smjesa PAH-ova, metala, endotoksina i dr.

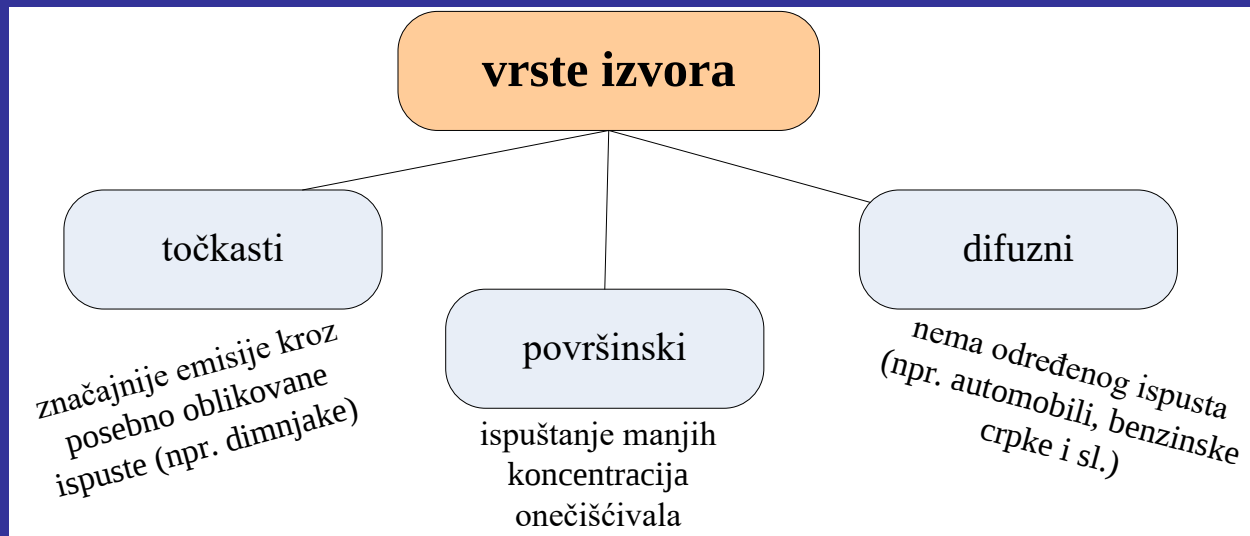
17 US EPA „prioritetnih“ PAU-a uključuje:

- Naftalen (Naf)
- Acenaften (Acenafta)
- Acenaftilen (Acenafti)
- Antracen (Ant)
- Fenantren (Fen)
- Fluoren (Fl)
- Fluoranten (Flu)
- Benzo[a]antracen (BaA)
- Krizen (Kri)
- Piren (Pir)
- Benzo[a]piren (BaP)
- Benzo[b]fluoranten (BbF)
- Benzo[k]fluoranten (BkF)
- Benzo[j]fluoranten (BjF)
- Indeno[1,2, 3-cd]piren (IP)
- Benzo[ghi]perilen (BghiP)
- Dibenzo[a,h]antracen (DahA)

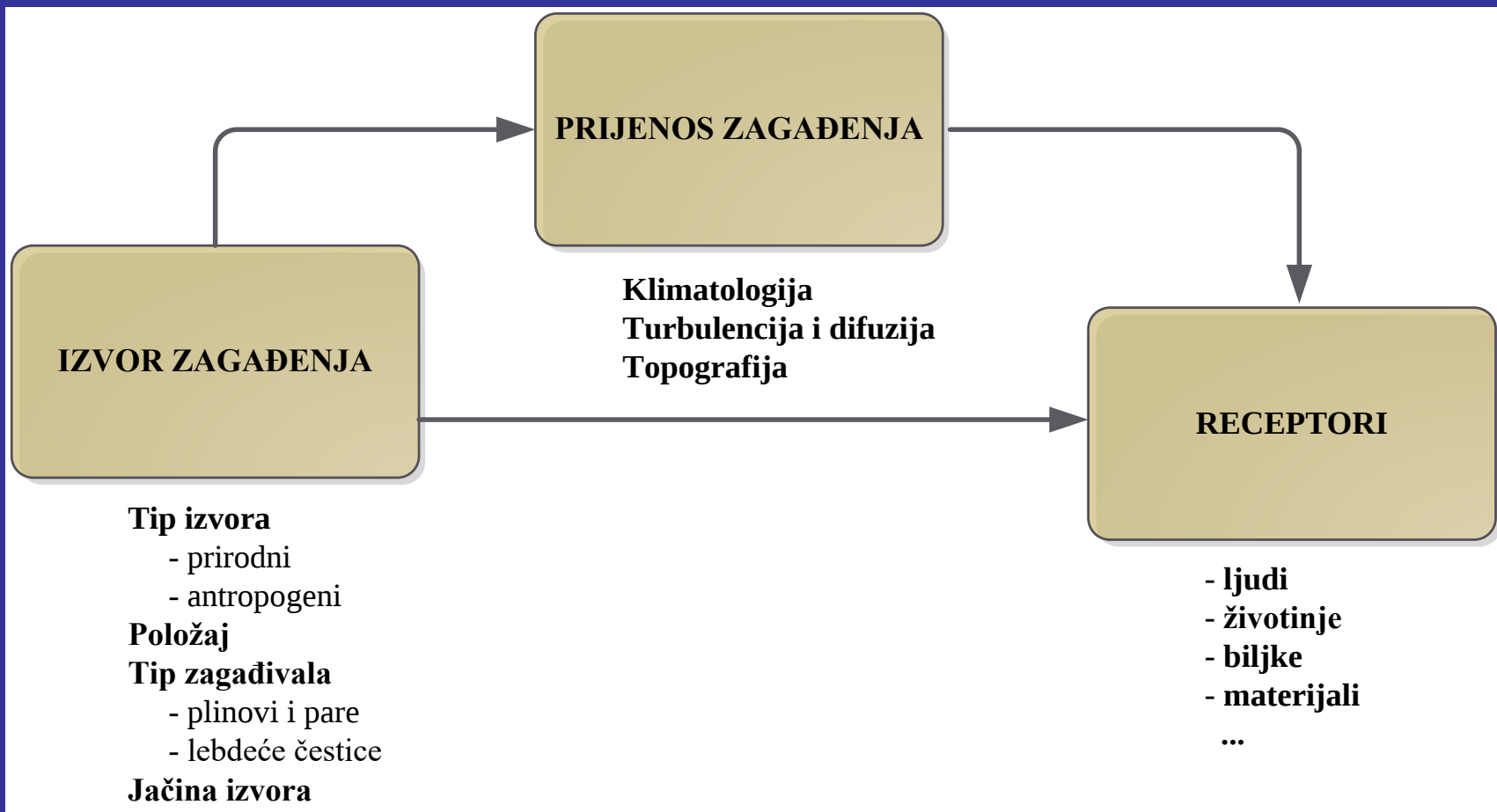
U siječnju 2008. EPA je objavila proširenu listu koja sadrži 28 „prioritetnih“ PAU-a!

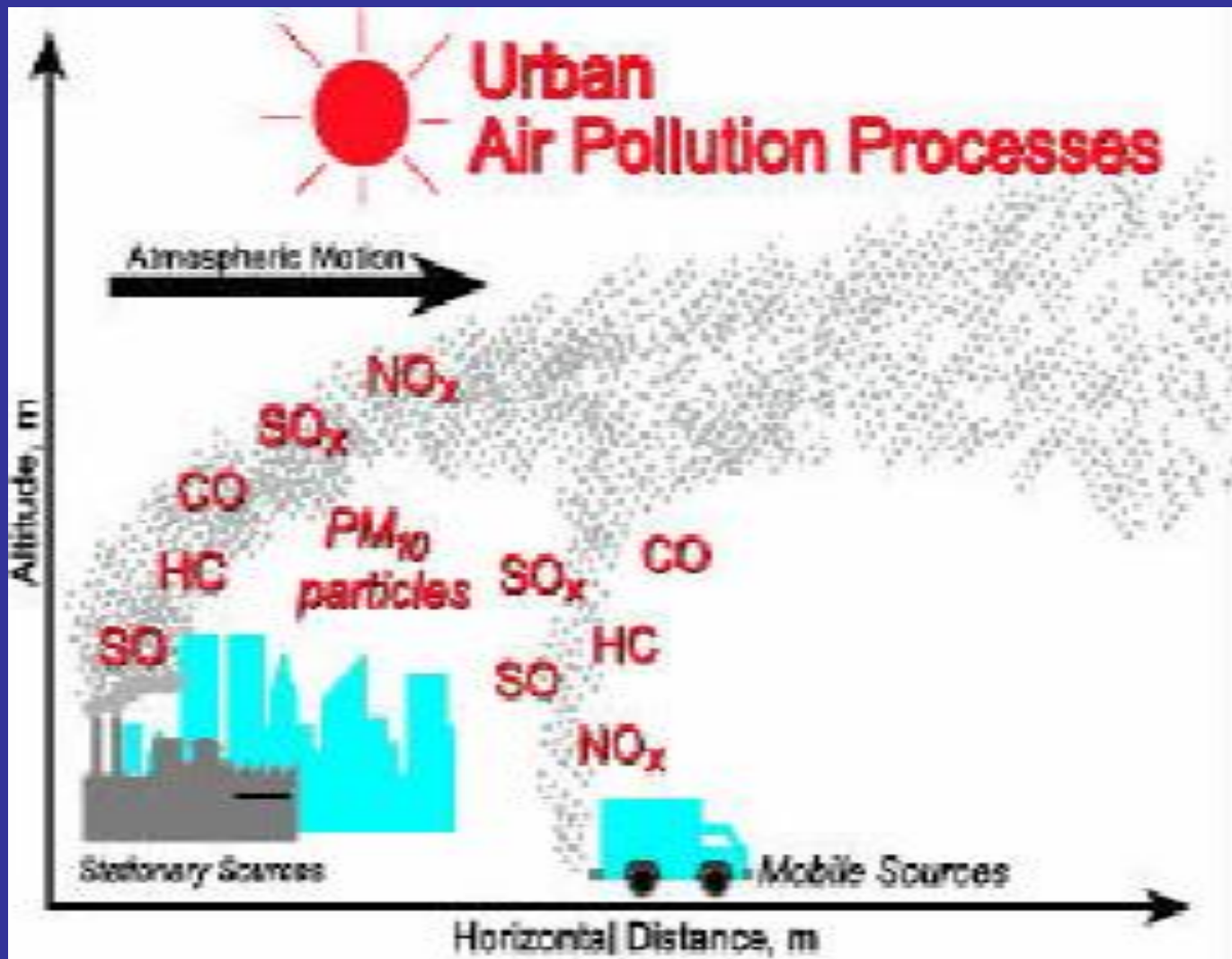
Prijenos onečišćenje zrakom

- Meteorološki parametri
- Razina na kojoj dolazi do ispuštanja
- Lokalne i regionalne geografske značajke (topografija)
- Vrsta izvora (točkasti ili difuzni izvori)



Onečišćenje/zagađenje zraka: izvor - prijenos – receptori



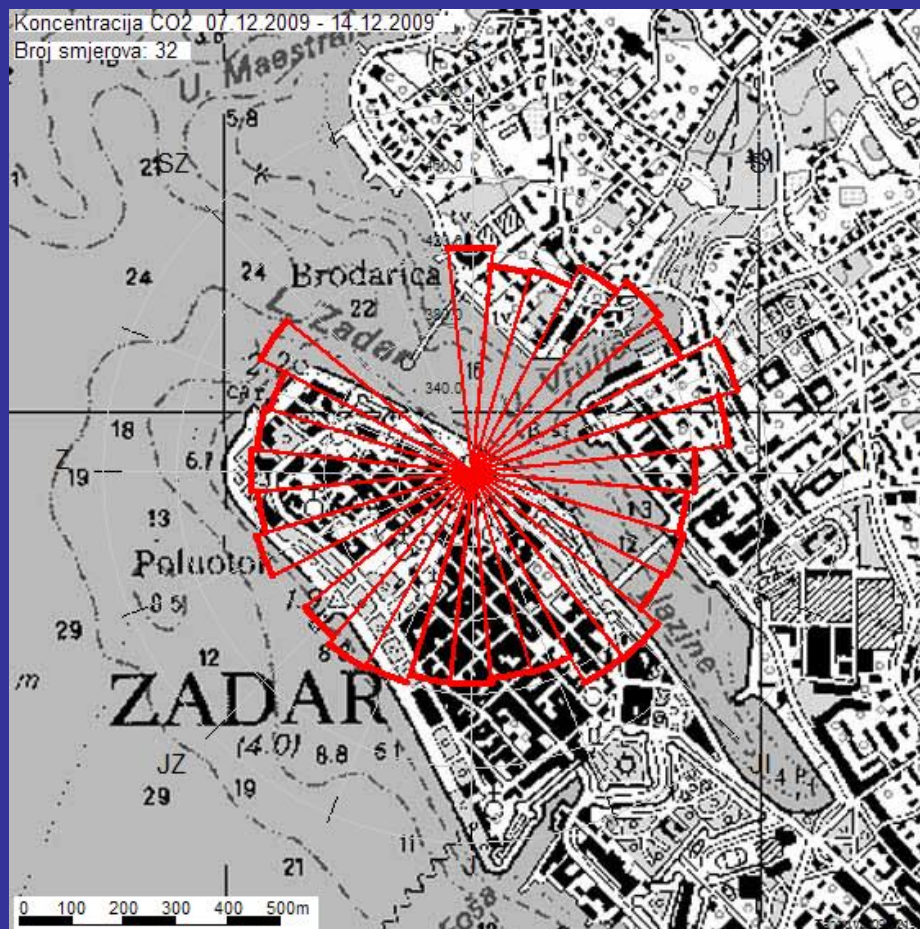


Utjecaj meteoroloških parametara na prijenos onečišćivala u atmosferi

Mikrometeorološki parametri:

smjer vjetra,
brzina vjetra,
temperatura zraka,
relativna vlažnost zraka,
globalno sunčevo zračenje,
stabilnost atmosfere

Veliki dio onečišćenja zraka u RH potječe
od emisija susjednih zemalja (ca. 50 %)!



Prikaz srednjih imisijskih koncentracija CO₂ u odnosu na smjer vjetrova na lokaciji Zadar - trajektna luka za razdoblje mjerenja 07.12.-14.12.2009. (izmjereno pomoću PEL, izraženo u $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Posljedice nuklearne katastrofe u Černobilu (1986.)

zbog kombinacije nesigurnoga dizajna sovjetskoga nuklearnog reaktora i
ljudske pogreške



Najčešća onečišćivala zraka u zatvorenim prostorima su:

- 1) Lebdeće čestice u zraku,
- 2) Dim (uključujući dim cigareta) i čađa,
- 3) CO,
- 4) Formaldehid (izvor: dim cigareta, sintetički materijali i dr.),
- 5) Benzen (sastojak benzina, različitih otapala i sl.),
- 6) Dušikov dioksid,
- 7) Azbest,
- 8) Radon (iz radioaktivnog niza raspada urana –238)...

Radioaktivne tvari u atmosferi

- ***Izvori ispuštanja radioaktivnih tvari u atmosferu:***

- a) nuklearno oružje,
- b) nuklearne elektrane,
- c) prirodna radioaktivnost

- ***Prirodna radioaktivnost:***

nadmorska visina (s njezinim porastom tanji sloj zraka nas štiti od zračenja)

sastav tla (lapor u tlu, intenzivna primjena mineralnih gnojiva)

novogradnja (prisutnost radioaktivnih elemenata u betonu i građevnim materijalima)

- ***Proizvedena (umjetna) radioaktivnost:***

- nuklearni reaktori i različiti akceleratori
- nuklearna medicina, radioterapija i sl.

Građevni materijali kao izvor radioaktivnog radona



Mjesta ulaska
radioaktivnog
radona u stambene
prostore

Izvor nastajanja radona: uglavnom građevni materijali;
najveći dio radona dolazi od najgornjeg sloja tla ispod i oko
temelja kuća)

PODJELA ONEČIŠĆIVALA ZRAKA PREMA AGREGATNOM STANJU:

1. suspendirane/lebdeće čestice (aerosoli):

- a) suspendirane čvrste čestice: lebdeće čestice i dimovi
- b) suspendirane kapljice (sprejevi i maglice)

2. plinovi i pare

dim (eng. *fume, smoke*) – ukupni plinovi izgaranja i njima nošene čestice

para (eng. *vapour*) – plinovita faza tvari koja može istodobno postojati u kapljevitom ili u tekućem stanju

Suspendirane/lebdeće čvrste čestice

- Najmanje suspendirane čestice su reda veličine od oko $0,002 \mu\text{m}$ (tj. 2 nm); za usporedbu tipične molekule plina su veličine od $0,0001$ - $0,001$ (tj. $0,1$ - 1 nm)
- Najveće suspendirane čestice su reda veličine oko $100 \mu\text{m}$ (tj. $0,1\text{mm}$)

Suspendirajuće/lebdeće čestice dijele se prema veličini.

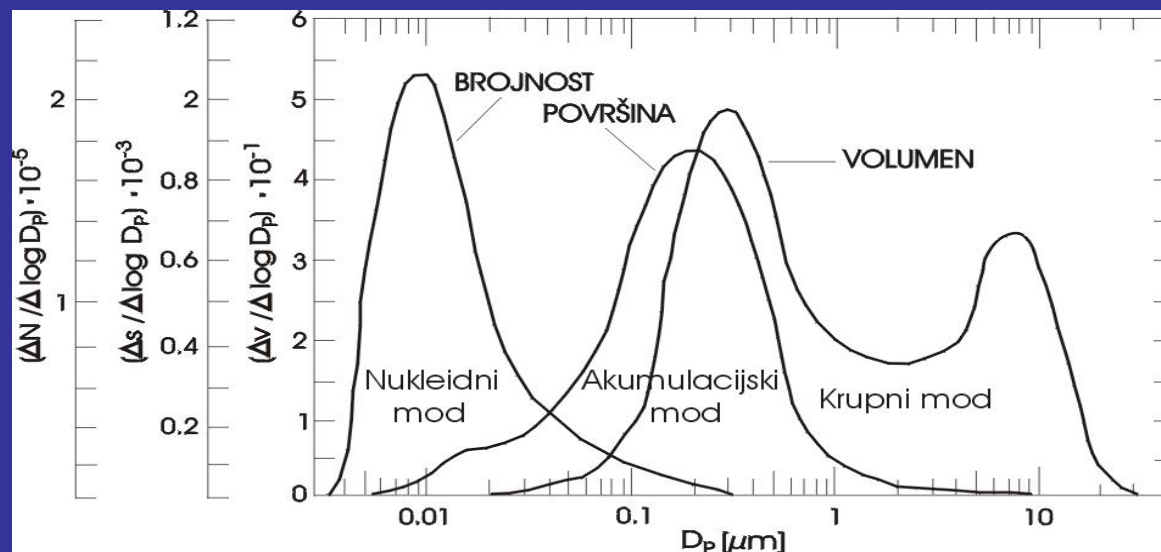
grube čestice: $2,5 - 10 \mu\text{m}$ PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$, $\text{PM}_{0,1}$

fine čestice: $< 2,5 \mu\text{m}$

ultrafine čestice $< 0,1 \mu\text{m}$

Lebdeće čestice – druga klasifikacija:

- **krupne čestice** promjera od 5 μm do 50 μm
- **akumulacijske čestice** promjera od 0,1 μm do 1 μm
- **nukleidne čestice** promjera od 0,01 μm do 0,04 μm ,



Raspodjela veličina lebdećih čestica prema brojnosti (N), površinskoj prekrivenosti (S) i volumenu (V)

Suspendirane čestice

- PM_{10} (sve čestice manje od $10\text{ }\mu\text{m}$) – **inhalibilne** (dišljive) – mogu prodrijeti u pluća
 - uobičajene vrijednosti PM_{10} za naseljena mjesta iznose $20\text{-}30\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$
- $PM_{2,5}$ (čestice manje od $2,5\text{ }\mu\text{m}$) - **respirabilne** – mogu prodrijeti duboko u pluća do alveola i prirodnim mehanizmima se ne mogu ukloniti iz pluća;
 - uobičajene vrijednosti $PM_{2,5}$ za naseljena mjesta iznose $10\text{-}20\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$, a pozadinske (prirodne) mogu biti $1\text{-}5\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$

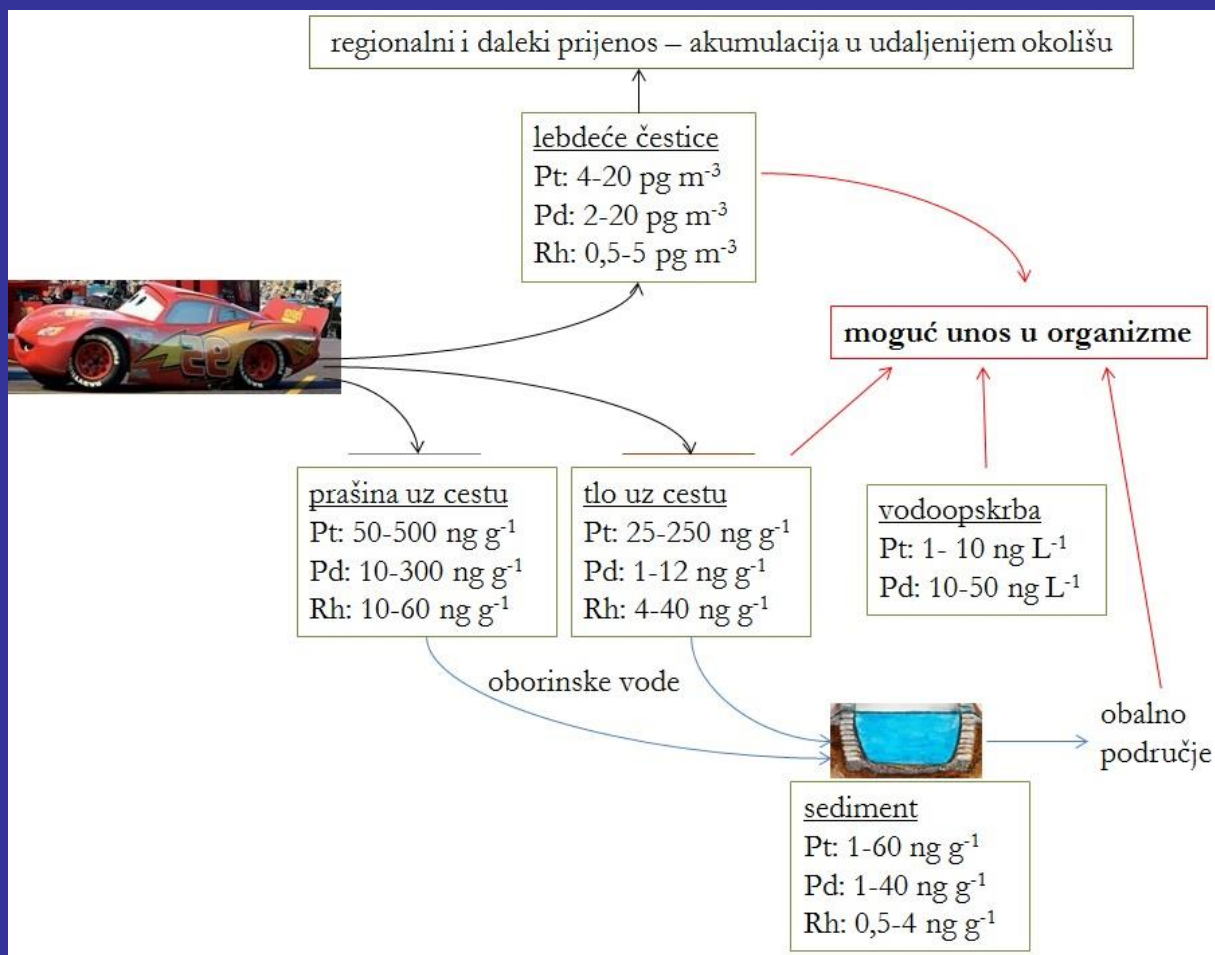
Glavni izvori nastajanja suspendiranih čestica:

- rukovanje različitim materijalima (usitnjavanje, mljevenje, unošenje u otopine i dr.)
- habanje materijala, dijelova uređaja i sl.
- različiti procesi ind. izgaranja, izgaranja u domaćinstvima i ostale vrste izgaranja
- reakcijom primarnih onečišćivala u atmosferi

Primarni izvori suspendiranih čestica:

- industrijski procesi
- izgaranja ugljena i nafte u električnim centralama
- izgaranje goriva u domaćinstvima
- promet

Promet – izvor emisije metala platinske skupine u okoliš



Plinovi i pare

SO₂: Izvori i ponori

Izvori

- Izgaranje goriva koje sadrži S- spojeve u elektranama, vozilima i sl. (anorganski S: pirit i sulfati i org. S)



- Oksidacija H₂S: $2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 - H₂S nastaje kao konačni produkt anaerobne razgradnje S- spojeva pomoću mikroorganizama

- Oksidacija DMS

Ponori

- pretvorba u sumpornu kiselinu u plinovitoj ili tekućoj fazi

Tijekom spaljivanja goriva koje sadrži S približno 94% to 95% sumpora prevodi se u SO₂, a 0.5% - 2% do SO₃. SO₃ ostaje u plinovitom stanju dok se temperatura ne smanji ispod 300°C, a na toj temperaturi reagira s H₂O pri čemu nastaje H₂SO₄:



Uobičajeni S-spojevi koji se nalaze u gorivima:

organski

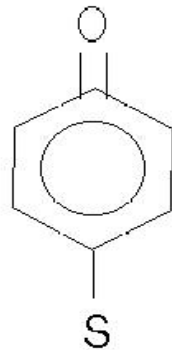
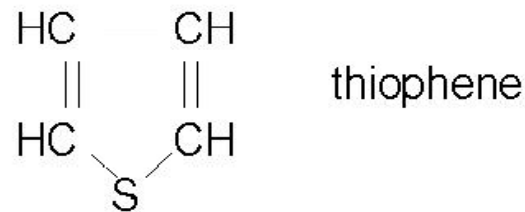
anorganski

R is organic C_xH_y group

H - S - R mercaptanes

R - S - R' sulphides

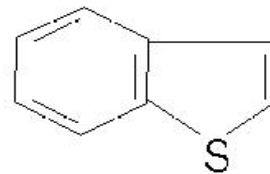
R - S - S - R' bisulphides



FeS_2 pyritic

FeS_x marcasite

$CaSO_4$, $FeSO_4$,



Nastajanje H_2SO_4 i sulfata iz SO_2

- **U plinskoj fazi:**



- **U vodenoj fazi**, otopljeni SO_2 se oksidira do sulfata pomoću

- O_3 (dominantno pri $\text{pH} > 5$)

- H_2O_2 (dominantno pri $\text{pH} < 5$)

- Organskih peroksida

- O_2 katalizirano sa Fe i Mn

- **Nastajanje sulfata:**



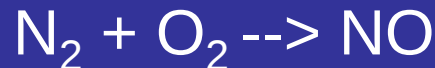
Ostali sumporni spojevi

- sumporovodik, H_2S
 - metilni merkaptan, CH_3SH
 - dimetil sulfit, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$
 - dimetil disulfit, $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$
-
- neugodni miris,
 - uglavnom topljivi u H_2O ,
 - sudjeluju u atmosferskim reakcijama (SO_2),
 - uklanjaju se procesima oksidacije

NO_x: Izvori i ponori

Izvori

- Izgaranje goriva u elektranama i automobilima:



- Prirodni izvori: električna izbijanja, razgradnja N-organskih spojeva pomoću bakterija

Pyridinic-type



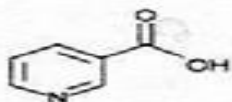
acridine or
2,3,5,6-dibenzo-
pyridine



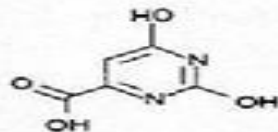
1,2-bis (4-pyridyl)-
ethane



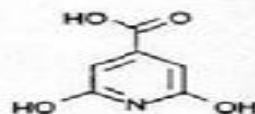
3-pyridol or
3-hydroxypyridine



nicotinic acid or
3-pyridinecarboxylic
acid

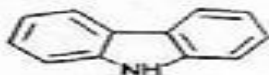


orotic acid or
6-uracilcarboxylic
acid

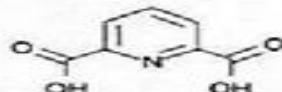


citrazinic acid or
2,6-dihydroxy-4-pyridine-
carboxylic acid

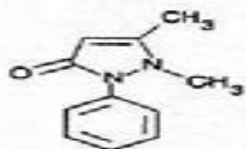
Pyrrole-type



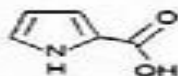
carbazole or
dibenzopyrrole



picolinic acid or 2,6-
pyridinedicarboxylic acid



antipyrine or 2,3-
dimethyl-1-phenyl-
5-pyrazolone

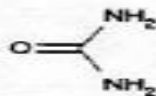


2-pyrrolecarboxylic
acid

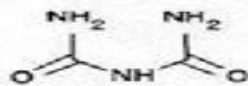


DL-pyrroglutamic
acid or DL-5-pyrrolidone-
2-carboxylic acid

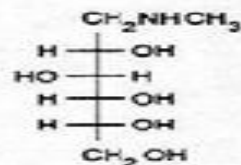
Amino-type



urea



biuret or
N-carbamoylurea



meglumine or
N-methyl-D-glucamine

Uobičajeni N-spojevi u fosilnim gorivima

NO_x: Reakcije u atmosferi

Međukonverzija između NO i NO₂



Nema
nastajanja
O₃



Nastaje O₃

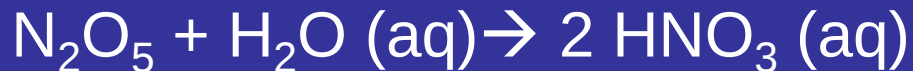
NO_x : Reakcije u atmosferi

Nastajanje HNO_3

Reakcija u plinskoj fazi:

$\text{NO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HNO}_3$ tijekom dana (dominantno nastajanje)

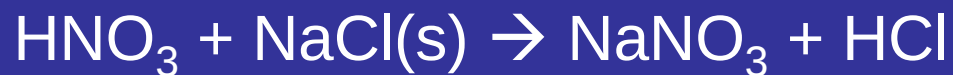
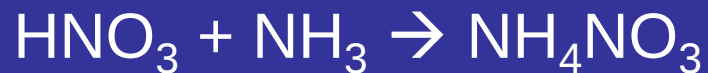
Heterogena reakcija:



Glavni mehanizam (samo tijekom noći)

NO_x: Reakcije u atmosferi

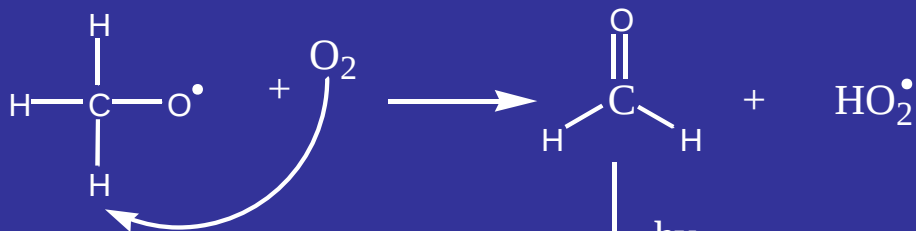
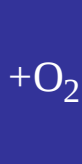
Nastajanje nitrata



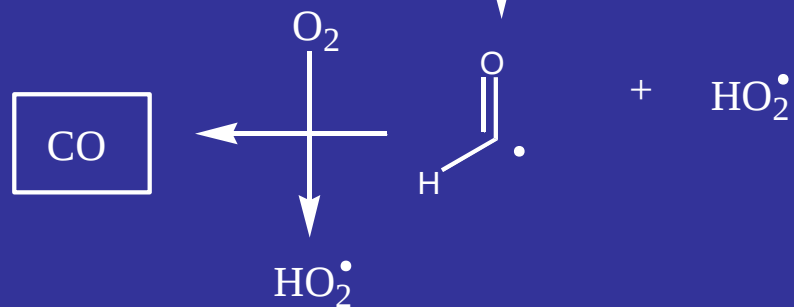
CO: izvori i ponori

- Izvori
 - nepotpuno izgaranje (motori s unutrašnjim izgaranjem)
 - izgaranje biomase
 - oksidacija CH₄
 - oksidacija ne-metanskih HC
- Ponori
 - Reakcija sa OH radikalima
$$\cdot\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}\cdot$$
$$\text{H}\cdot + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{M}$$
 - uklanjanje s mikroorganizmima u tlu

Nastajanje CO oksidacijom CH₄



hv



CO: Reakcije u atmosferi



Rezultat reakcija oksidacije CO u atmosferi je nastajanje CO₂ i O₃.

VOC: izvori i ponori

- **Prirodni** (fotosinteza, vegetacija, oceani, poljoprivreda, spaljivanje biomase...)
- **Antropogeni izvori:**
 - procesi u razl. industrijama (industriji nafte, farmac. ind., proizv. automobila, proizv. vlakana i tekstila, proizv. elektroničkih komponenata, prehramb. ind, procesi proizv. org. kem. proizvoda i dr.)
 - procesi izgaranja u termoenergetskim objektima i industrijskim postrojenjima za pretvorbu energije, procesi izg. u ne-ind. postrojenjima, izgaranja goriva u motornim vozilima
 - uporaba org. kem. proizv., uporaba otapala, boja, lakova i sl. proizvoda, pridobivanje i distribucija fosilnih goriva
 - postrojenja za obradu otpadnih voda!

- Ponori



R - bilo koji HC

VOC - hlapljivi organski spojevi (ili HOS) - različite definicije

- (1) **Spojevi koji sadrže organski ugljik** (ugljik vezan s ugljikom, vodikom, dušikom ili sumporom, isključeni su CO, CO₂, ugljikovodična kiselina, metalni karbidi ili karbonati i amonijev karbonat), a njihova bitna značajka je da brzo isparavaju, u nekim slučajevima čak i pri sobnoj temperaturi.
- (2) Prema dugim tumačenjima termin VOC obuhvaća **organske spojeve sa točkom vrelišta između 50 i 260 °C**, što podrazumijeva većinu organskih spojeva sa **manje od 12 C atoma**. Spojevi s višom temperaturom vrelišta vrlo sporo isparavaju osim pri povišenim temperaturama te manje pridonose problemima vezanim uz emisiju VOC-a. U slučaju isparavanja pri višim temperaturama kondenziraju se u atmosferi te predstavljaju dio problema vezan uz emisije suspendiranih čestica.
- (3) VOC obuhvaća **organske spojeve koji sudjeluju u fotokemijskih reakcijama u atmosferi**. U slučajevima kada je fotokemijska reaktivnost spoja neznatna (npr. manja od reaktivnosti etana) spoj se izuzima iz klasifikacije VOC. U nekim slučajevima se takvi izuzetci određuju usporedbom k_{OH} vrijednosti promatranog spoja i k_{OH} vrijednosti etana. (k_{OH} - konstanta brzine reakcije tog spoja i hidroksilnog radikala).

Iz klasifikacije VOC se obično izuzimaju sljedeći spojevi: aceton, metan, etan, metilni kloroform, metilen klorid, paraklorobenzotrifluorid (PCTBF), klorofluorouglijci (CFC: CFC-11, CFC12, CFC-22), fluorouglijci (FC, npr. FC-23) i hidroklorofluorouglijci (HCF, npr. HFCF-123, 134; HFC-125).

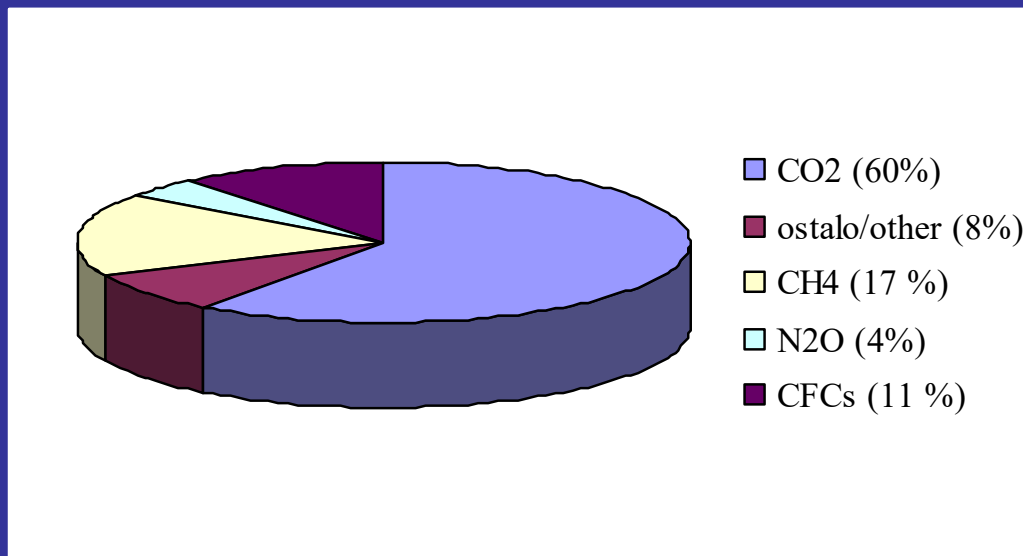
PAH ili PAU: benzo(a)piren (BaP)

- PAH ili PAU nastaju:
 - nepotpunim izgaranjem pri temperaturama između 300 °C i 600 °C, ili pirolizom org. tvari,
 - tijekom ind. procesa (proizvodnja ugljena, sirove nafte, benzina i dr. goriva, prirodnog plina te pri proizvodnji teških i lakih metala (željeza, čelika, aluminija),
 - pri spaljivanju otpada i plastičnih masa,
 - pri spaljivanju drva ili ugljena u kućnim ložištima...
- PAH se nalaze u zraku (> 500 PAH-ova), vodi, tlu, vegetaciji, hrani, sedimentu,
- mogu se naći **u plinskoj fazi** (npr. fenantren), a ako imaju više aromatskih prstenova i veću molekularnu masu **adsorbiraju se na lebdeće čestice**
- **BaP** se može naći u čađi, dimu i hrani (npr. mesu s roštilja); dimnjačari i radnici zaposleni u preradi parafina i katrana kamenog ugljena češće oboljevaju od raka kože,
- njegov diolni epoksidni metabolit (poznatiji kao BPDE) reagira i veže se na DNA, što rezultira **mutacijama i pojavom raka**,
- **BaP nije najzastupljeniji, ali uvijek se spominje kad se raspravlja o PAH-ovima.**

Staklenički plinovi i učinak staklenika

Podjela stakleničkih plinova:

1. glavni ili primarni staklenički plinovi (CO_2 , H_2O -para, CH_4 , N_2O)
2. posredni ili sekundarni staklenički plinovi (NO_x , CO , NMVOC, SO_2)
3. sintetički staklenički plinovi (CFC, PFC, SF_6)



*Svante Arrhenius
1896.- ukazuje na
promjenu
transparentnosti
atmosfere zbog
emisije CO_2 !*

Doprinos različitih plinova učinku staklenika

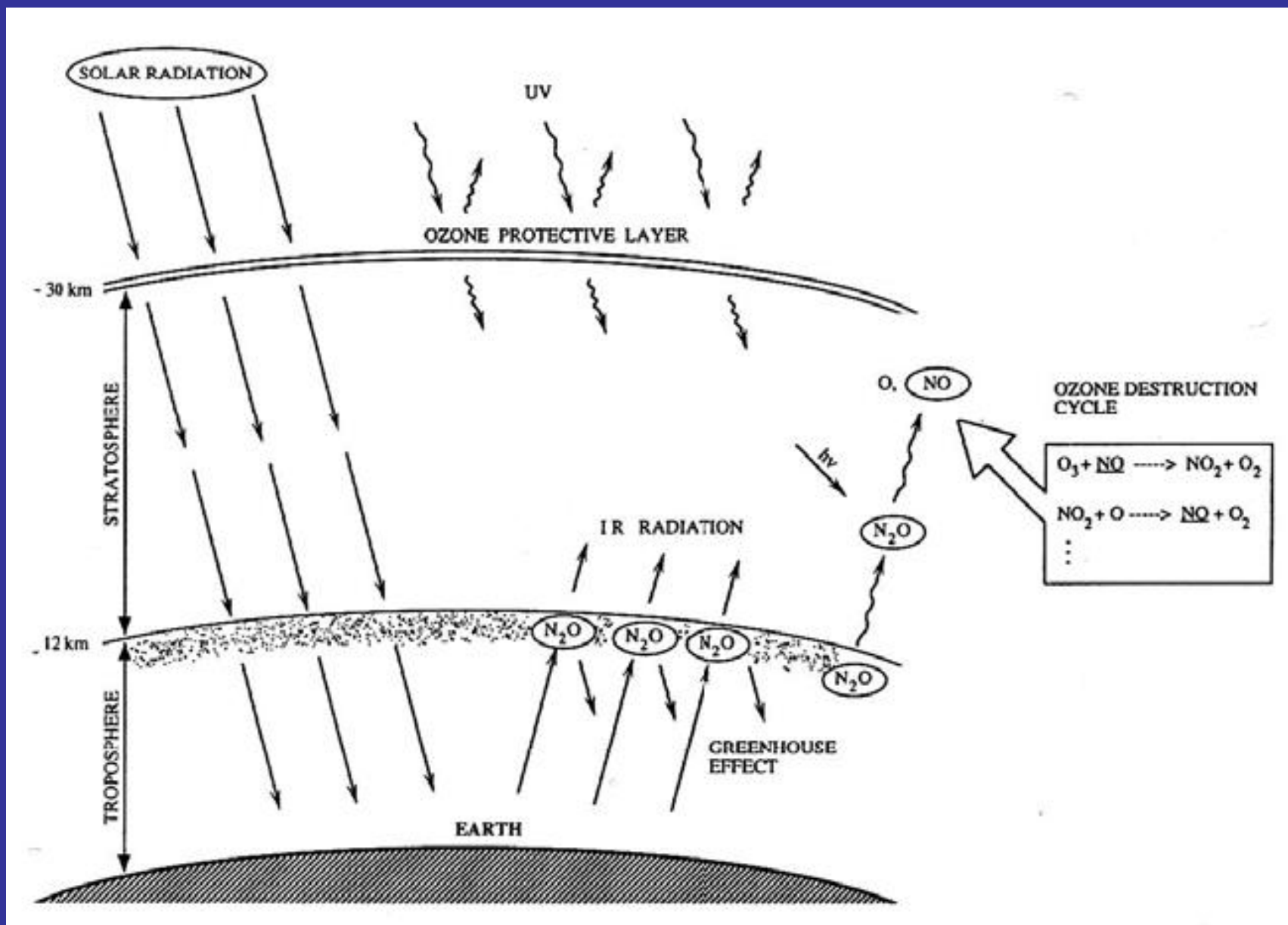
*Prosječne razine CO_2 u zraku porasle su za više od 30 % od 1750.
godine, a N_2O za 17 % !*

Srednje vrijeme zadržavanja stakleničkih plinova u atmosferi

Plinovi	Srednje vrijeme zadržavanja
CO ₂	5-200 godina
CH ₄	7-10 godina
N ₂ O	130 godina
CO	0,4 godine
SO ₂	3 dana
NO _x	3 dana
CFCs	50-150 godina
VOC	-

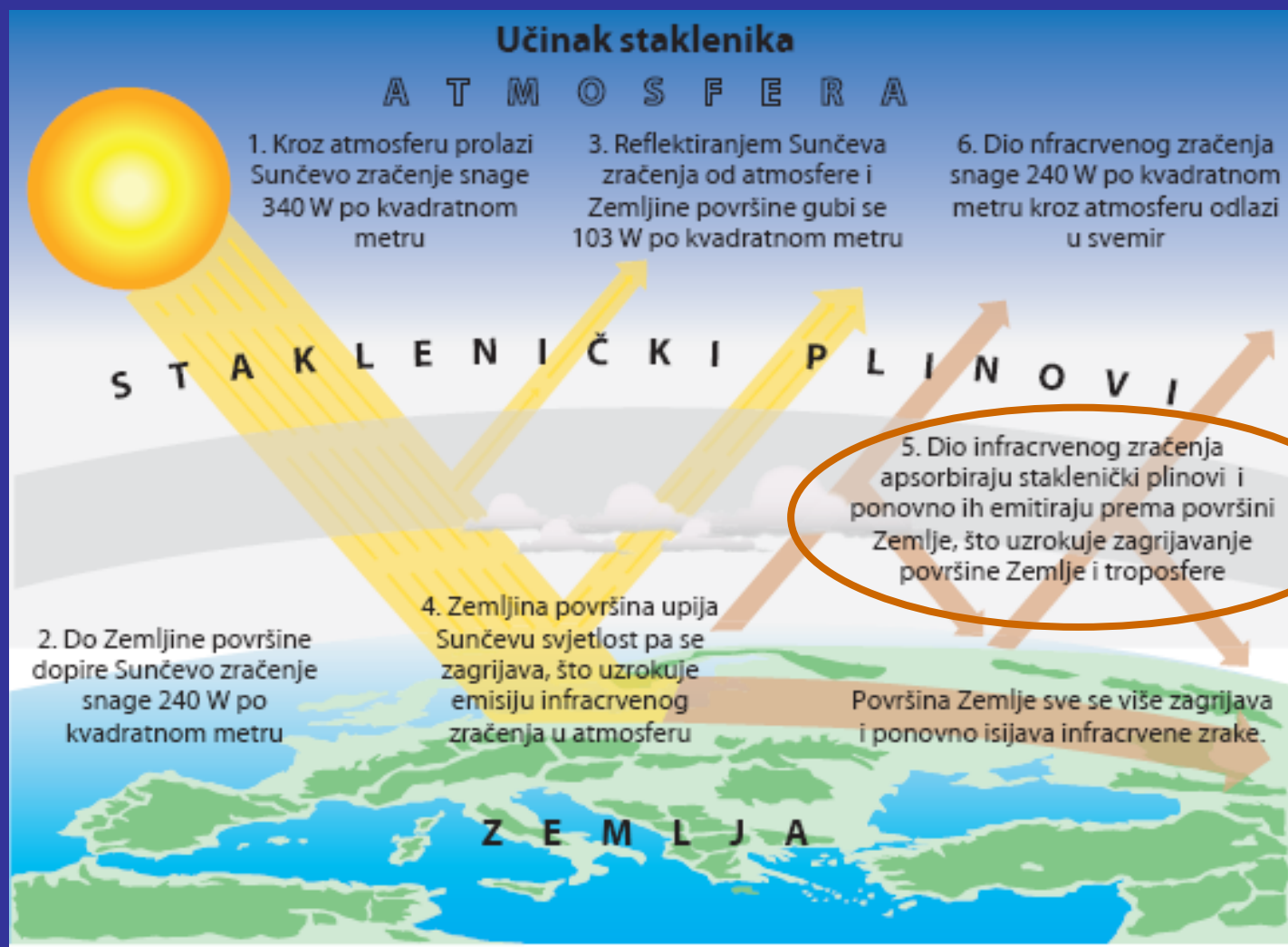
Plin	Staklenički potencijal
Ugljikov dioksid (CO ₂)	1
Metan (CH ₄)	25
Didušikov oksid (N ₂ O)	298
HFC-23	14800
HFC-32	675
HFC-125	3500
HFC-134a	1430
HFC-143a	4470
HFC-152a	124
HFC-227ea	3220
HFC-236fa	9810
CF ₄	7390
C ₃ F ₈	8830
C ₂ F ₆	12200
SF ₆	22800

Emisija stakleničkih plinova iskazuje se kao ekvivalentna emisija ugljikovog dioksida (CO_{2eq}).



Doprinos N₂O učinku staklenika

Detaljni prikaz učinka staklenika



PODJELA IZVORA ONEČIŠĆENJA:

- A) *prirodni (biogeni) izvori*
antropogeni izvori
- B) *izvori vezani uz procese izgaranja*
ostali izvori koji nisu vezani uz procese izgaranja
- C) *nepokretni (stacionarni) izvori*
mobilni (pokretni) izvori

D) nepokretni (stacionarni) izvori

⇒ postrojenja, tehnološki procesi, industrijski pogoni, određene aktivnosti, uređaji, građevine i površine iz kojih se onečišćujuće tvari ispuštaju u zrak

točkasti izvori

površinski izvori

difuzni izvori

fugitivne (difuzne, nepostojane) emisije

točkasti izvori

onečišćujuće tvari se ispuštaju u zrak u značajnim količinama kroz za to oblikovane ispuste (npr. dimnjaci) (postrojenja, tehnološki procesi, industrijski pogoni, uređaji i građevine i sl.);

(ispust - mjesto ispuštanja)

⇒ emisija iz točkastog izvora iskazuje se emisijskim veličinama:

**masenim protokom i/ili masenom koncentracijom
te emisijskim faktorom**

emisijski faktor

broj koji označava masu emitirane onečišćujuće tvari po jedinici djelatnosti (iskazane količinom proizvoda, količinom potrošenog energenta ili sirovine ili veličinom obavljenog posla)

emitirani maseni protok (kg/h)

izmjereni maseni protok onečišćujuće tvari na ispustu nepokretnog izvora u razdoblju emisije otpadnih plinova (razdoblje bez emisije ne uzima se u obzir)

površinski izvori

svi ostali izvori koji emitiraju male količine onečišćivala

difuzni izvori

onečišćujuće tvari se unose u zrak bez određena ispusta/dimnjaka (uređaji, površine i druga mjesta)

fugitivne (difuzne, nepostojane) emisije

⇒ emisije hlapljivih organskih spojeva u zrak, tlo i vodu iz otapala sadržanih u bilo kojem proizvodu, a koje se ne oslobađaju u okoliš kroz ispust, već kroz prozore, vrata, odzračne i slične otvore

Primjer - smanjenje emisija iz difuznih izvora

Uredba o tehničkim standardima zaštite okoliša za smanjenje emisija hlapivih organskih spojeva koje nastaju tijekom punjenja motornih vozila benzinom na benzinskim postajama (N.N. 44/2016).

Uredbom se propisuju tehnički standardi zaštite okoliša čime se osigurava smanjivanje onečišćavanja zraka od emisija hlapivih organskih spojeva koje nastaju tijekom punjenja motornih vozila benzinom na benzinskim postajama.

Uredbom se propisuje da **svaka nova benzinska postaja (i ona koja se značajnije preuređuje)** mora biti opremljena **sustavom za povrat benzinskih para** ako je njezin stvarni ili planirani protok veći od 500 m³ godišnje ili ako je njezin stvarni ili planirani protok veći od 100 m³ godišnje, a smještena je unutar trajno naseljenih stambenih četvrti ili područja gdje se odvija stalna radna aktivnost.

Svaka postojeća benzinska postaja s protokom većim od 3.000 m³ godišnje mora biti opremljena **sustavom za povrat benzinskih para** (od 2018. godine).

E) Mobilni (pokretni) izvori :

⇒ prijevozna sredstva koja ispuštaju onečišćujuće tvari u zrak

- motorna vozila,
- lokomotive,
- plovni objekti,
- zrakoplovi i dr.

F) Podjela izvora prilikom podnošenja izvješća javnosti:

- transportni (pokretni) izvori
- nepokretni izvori izgaranja
- industrijski izvori
- odlaganje i obrada krutog otpada
- ostali izvori

Prirodni izvori emisija

- procesi anaerobne mikrobiološke razgradnje tla,
- vulkanske erupcije,
- atmosferska električna izbijanja,
- sagorijevanje biomase (šumski požari),
- isparavanje sa površine mora i oceana i slično...

Spojevi kao što su CO_2 , CH_4 i N_2O mogu u znatnijem obujmu nastati prirodnim procesima, ali postoje i ***prirodni mehanizmi njihovog uklanjanja iz atmosfere (tzv. ponori; engl. sinks).***

Antropogeni izvori emisija

- procesi izgaranja fosilnih goriva pri proizvodnji toplinske, električne ili nekog drugog oblika energije,
- pridobivanje i distribucija fosilnih goriva
- različita industrijska postrojenja (tzv. ne-energetski izvori):
 - rafinerijska i petrokemijska preradba nafte, keramička i staklarska industrija, proizvodnja cementa, mineralnih gnojiva, proizvodnja čelika, čađe, i sl.
 - proizvodnja i uporaba organskih kemikalija, otapala, boja i sl. (kemijske čistionice, proizvodna postrojenja koja koriste otapala, sredstva za čišćenje i sl.)
- procesi izgaranja goriva u motornim vozilima,
- obrada i odlaganje otpada, spalionice otpada
- poljoprivreda i sl.

Razlika između prirodnih i antropogenih izvora

$$\dot{M}_E = \dot{m}_E A_E$$

$$\dot{M}_E [kg / s]$$

maseni tok onečišćivala

$$\dot{m}_E [kg / m^2]$$

specifični maseni tok - maseni tok po jedinici površine emisije

$$A_E [m^2]$$

površina emisije

prirodne emisije: malen specifični maseni tok,
velika površina emisije
(izuzetak su emisije iz vulkana)

antropogene emisije: velik specif. maseni tok,
mala površina emisije

Izgaranje

- oksidacija ugljikovih spojeva prisutnih u gorivu s kisikom iz zraka



Prisutnost heteroatoma u gorivu:



Onečišćivala iz antropogenih izvora i njihovi štetni utjecaji

Onečišćivalo i izvor	Utjecaj*			
	A	B	C	D
1. Organski plinovi i pare (ugljikovodici, HC) • parafini: obrada i transport naftnih produkata; uporaba otapala; motorna vozila i dr. • olefini: obrada i transport benzina; motorna vozila i dr. • aromati: obrada i transport naftnih produkata; uporaba otapala; motorna vozila i dr. • ostalo: -oksidirani HC (npr. aldehidi, ketoni i alkoholi) -halogenirani HC (npr. CCl₄)		+	+	
	+	+	+	
	+	+	+	miris
		+	+	miris
		+	+	miris

***Utjecaj: A-oštećenje biljaka, B-iritacija očiju, C-smanjenje vidljivosti, D-ostalo**

Tablica - Onečišćivala iz antropogenih izvora i njihovi štetni utjecaji -nastavak

2. Anorganski plinovi				
• oksidi dušika: izgaranje goriva, motorna vozila, električna izbijanja i dr.	+	+	+	+
• oksidi sumpora: izgaranje goriva, kemijska industrija, vulkanske erupcije i dr.	+	+	+	+
• ugljkovi oksidi: motorna vozila, naftna i metalna industrija i dr.				+

Tablica - Onečišćivala iz antropogenih izvora i njihovi štetni utjecaji -nastavak

3. Čestice ili aerosoli				
krute čestice (ugljik ili čađa): izgaranje goriva, motorna vozila, vulkanske erupcije i dr.			+	+
metalni oksidi i soli: čestice katalizatora, motorna vozila, izgaranje goriva i dr.			+	
silikati, minerali, metalne pjene: metalna industrija i dr.			+	

Tablica - Izvori onečišćenja s obzirom na glavna onečišćivala

Izvor	Onečišćivalo
Energetski i termoenergetski objekti	SO ₂ , NO _x , CO ₂ , Pb, Cd, Hg
Uporaba goriva u kućanstvima, ustanovama i maloj privredi	CO, CO ₂ , SO ₂ , NO _x , Pb
Kotlovnice i procesi izgaranja goriva u industriji	SO ₂ , NO _x , CO ₂ , Pb, Cd, Hg
Proizvodni procesi (ne-energetski procesi)	CO, NMVOC, NO _x , N ₂ O, NH ₃
Pridobivanje i distribucija fosilnih goriva	NMVOC, CH ₄ , Hg NMVOC
Uporaba otapala	CO, CO ₂ , NO _x , SO ₂ , NMVOC
Cestovni promet	CO, NO _x , CO ₂ , SO ₂ , (Pb)
Ostali mobilni izvori i strojevi	CH ₄
Obrada i odlaganje otpada	CH ₄ , N ₂ O, NH ₃
Poljoprivreda	CH ₄ , NH ₃ , N ₂ O, NMVOC
Prirodni izvori	SO ₂ , prašina, čestice

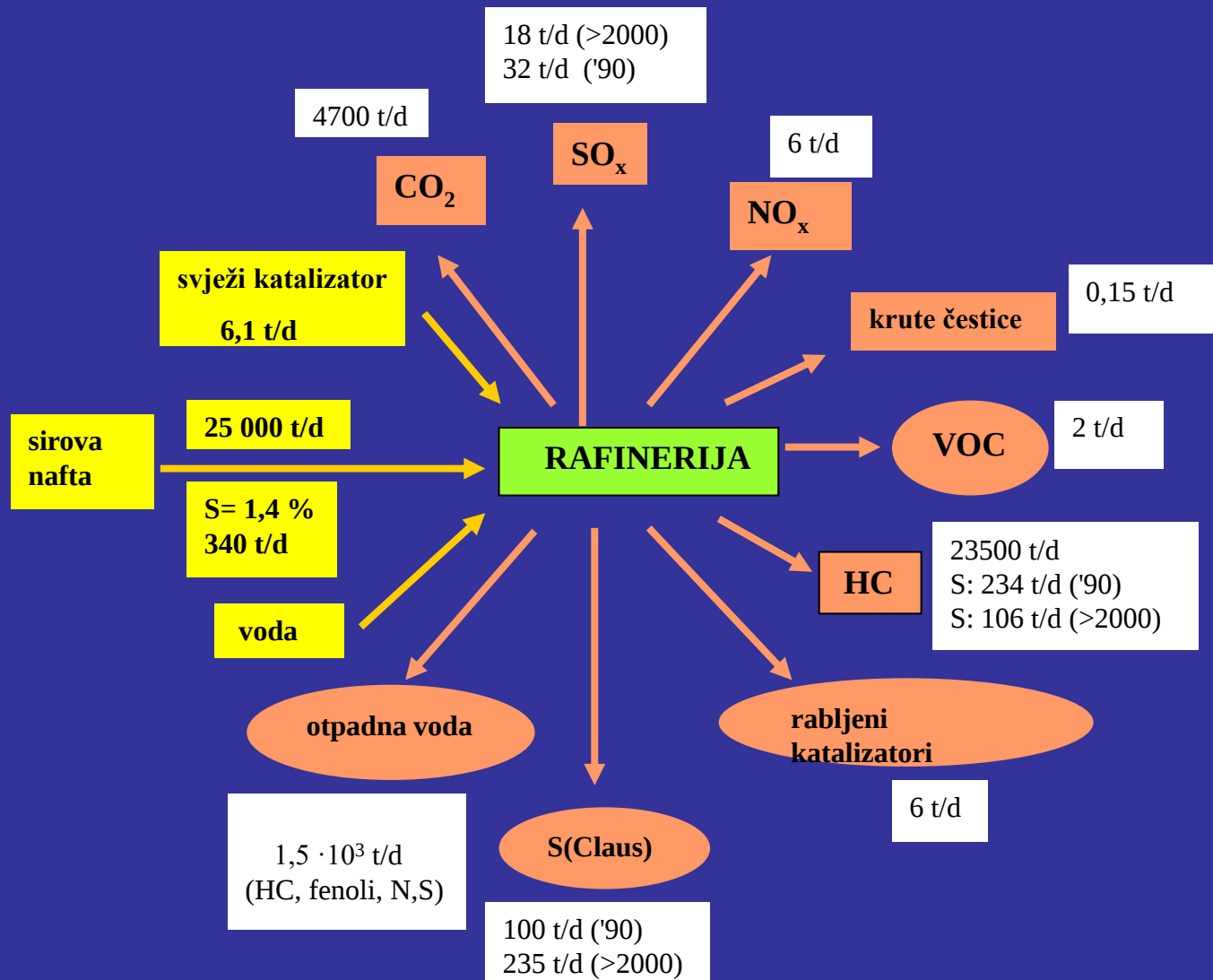
Glavni izvori emisija NO_x, SO₂ i NMVOC*

- izgaranje u kućanstvima i okružju, kogeneracija
- izgaranja vezana uz uslužne djelatnosti
- izgaranje u industriji
- proizvodni procesi
- pridobivanje i distribucija fosilnih goriva
- uporaba otapala
- cestovni promet
- ostalni mobilni izvori
- obrada i odlaganje otpada
- poljoprivreda
- priroda
- ostalo

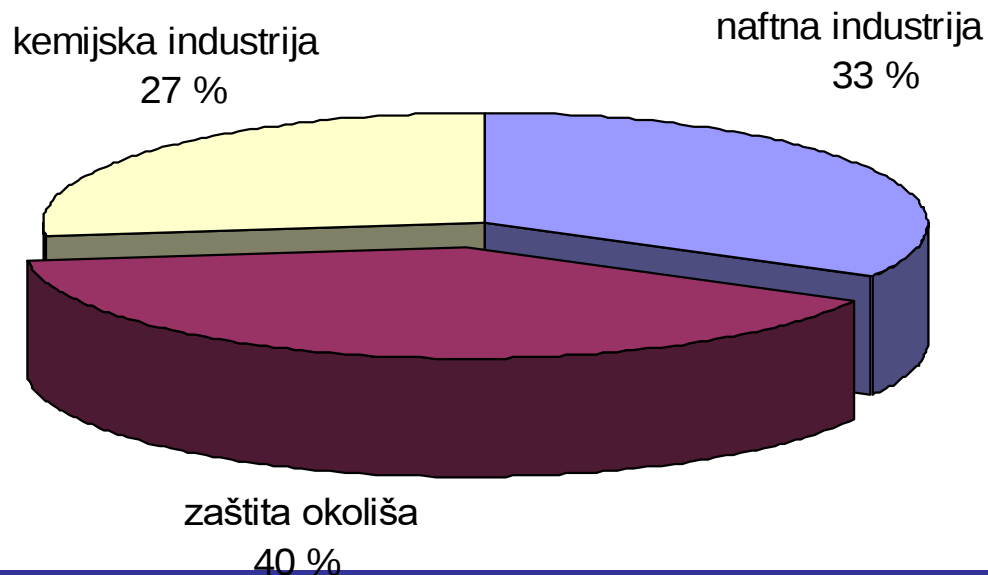
*NMVOC - nemetanski VOC

Glavni izvori emisije SO₂, NO_x i NMVOC u atmosferu (u %)

Izvori emisije	SO ₂	NO _x	NMVOC
Izgaranje u kućanstvima i okružju, kogeneracija	59	21	-
Izgaranje vezano za uslužne djelatnosti	10	4	5
Izgaranje u industriji	21	13	1
Proizvodni procesi	4	2	5
Pridobivanje i distribucija fosilnih goriva	-	-	6
Uporaba otapala	-	-	22
Cestovni promet	3	45	31
Ostali mobilni izvori	2	12	3
Obrada i odlaganje otpada	-	1	2
Poljoprivreda	-	-	3
Priroda	2	-	21
Ostalo	-	2	-

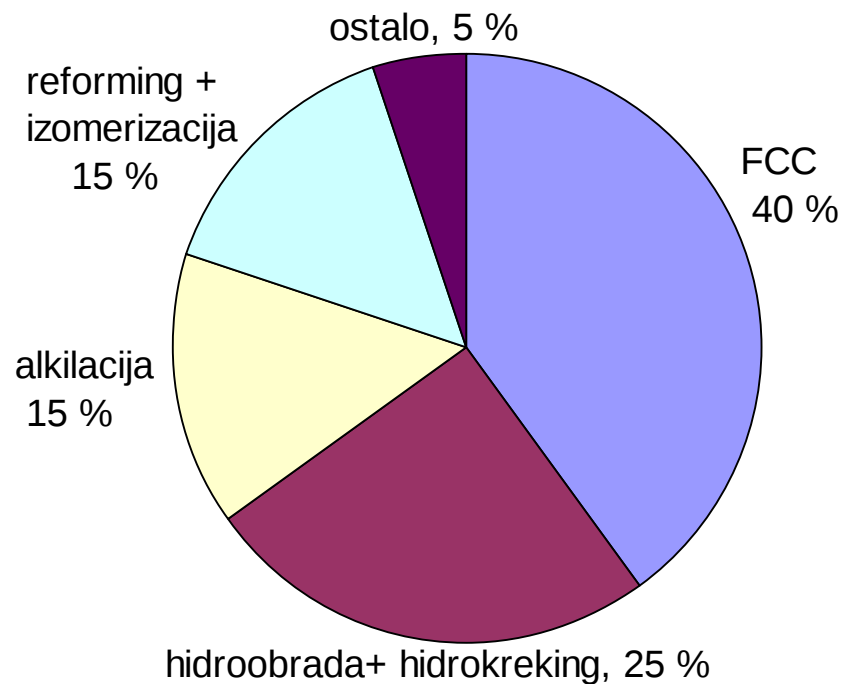


Rafinerija nafte: ulaz, izlaz i sporedni produkti



svjetsko tržište katalizatora
⇒ velik udjel kat. procesa u
zaštiti okoliša

udio primjene
katalizatora u
pojednim rafinerijskim
procesima



- pri proizvodnji naftnih derivata nastajanje sporednih produkata u odnosu na ukupnu količinu dobivenih produkata je znatno manje nego u ostalim segmentima kemijske industrije (zbog velikog udjela katalitičkih procesa te najvećih instaliranih kapaciteta)
- usprkos tome postrojenja za katalitički kreking (FCC) i ostala rafinerijska postrojenja predstavljaju značajan izvor emisija VOC, H₂S, CO₂, SO_x te NO_x
- pri proizvodnji mineralnih gnojiva u znatnijim količinama emitiraju se amonijak i N₂O, pri proizvodnji čađe H₂S i CO i dr.

- klorofluorouglijici (CFC) – freoni, klorofluorouglijikovodici (HCFC) i ostali "sintetički" plinovi (perfluorouglijici, PFCs; sumpor heksafluorid, SF_6) koji bitno doprinose pojavi učinka staklenika, nemaju prirodne izvore ili su oni zanemarivi !

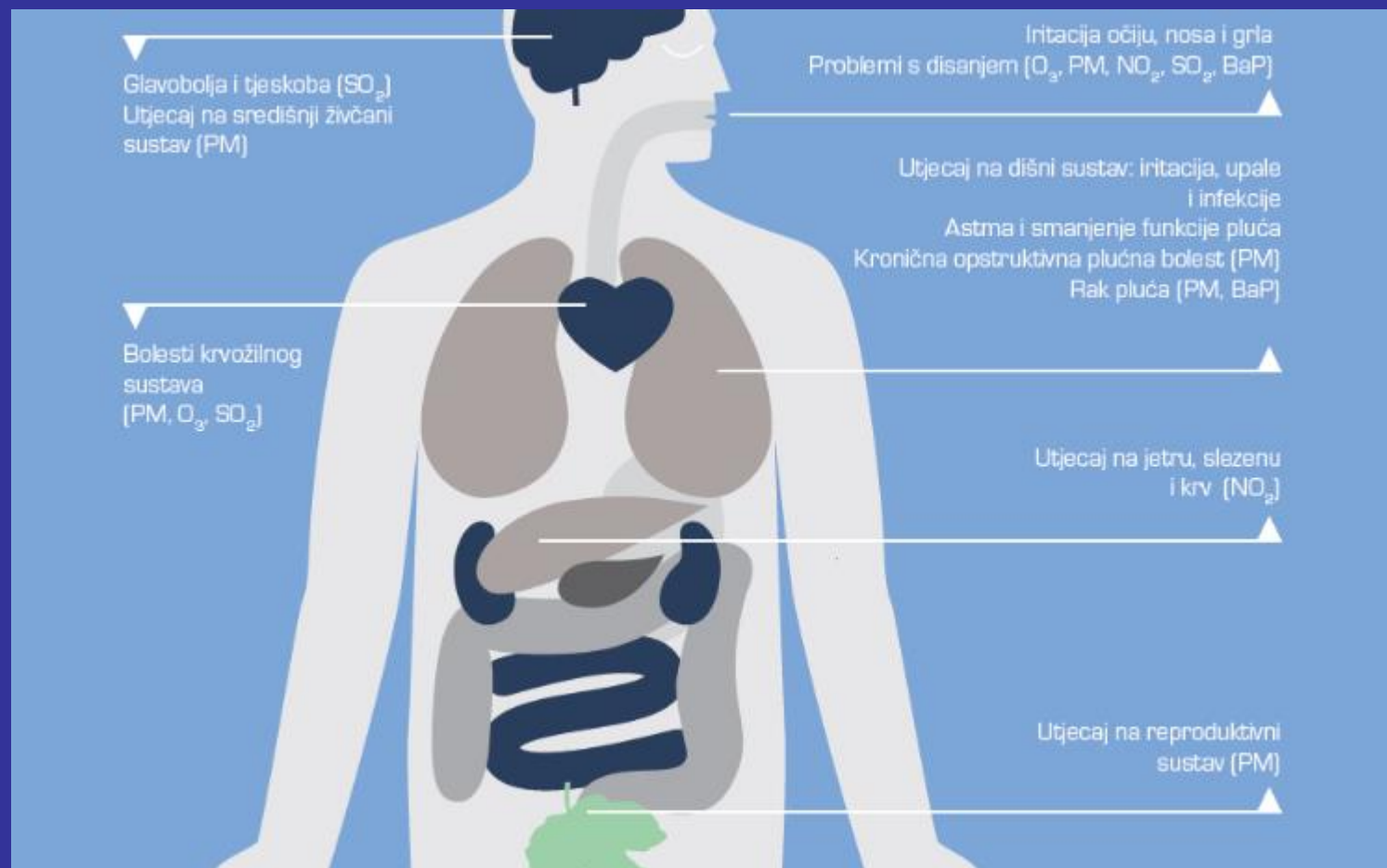
Najčešći izvori onečišćenja zraka u kućanstvima:

- procesi izgaranja,
- higijenska sredstva za čišćenje,
- sredstva za čišćenje kanalizacijskih odvoda,
- sredstva za čišćenje presvlaka, zastora i tepiha,
- sredstva za čišćenje podova i namještaja,
- boje i lakovi, pesticidi, itd.

Moguće posljedice udisanja nečistog zraka su:

- glavobolja,
- vrtoglavica,
- iritirana sluznica,
- mučnina
- suženje dišnih puteva
- alergija, astma, oštećenje pluća, iritacija kože i dr.
- SBS (> 300 VOC-a)

Utjecaj emisija na ljudsko zdravlje



Izvori: EAO, WHO, Eurobarometar

Granične vrijednosti koncentracija onečišćujućih tvari u zraku obzirom na zaštitu zdravlja ljudi

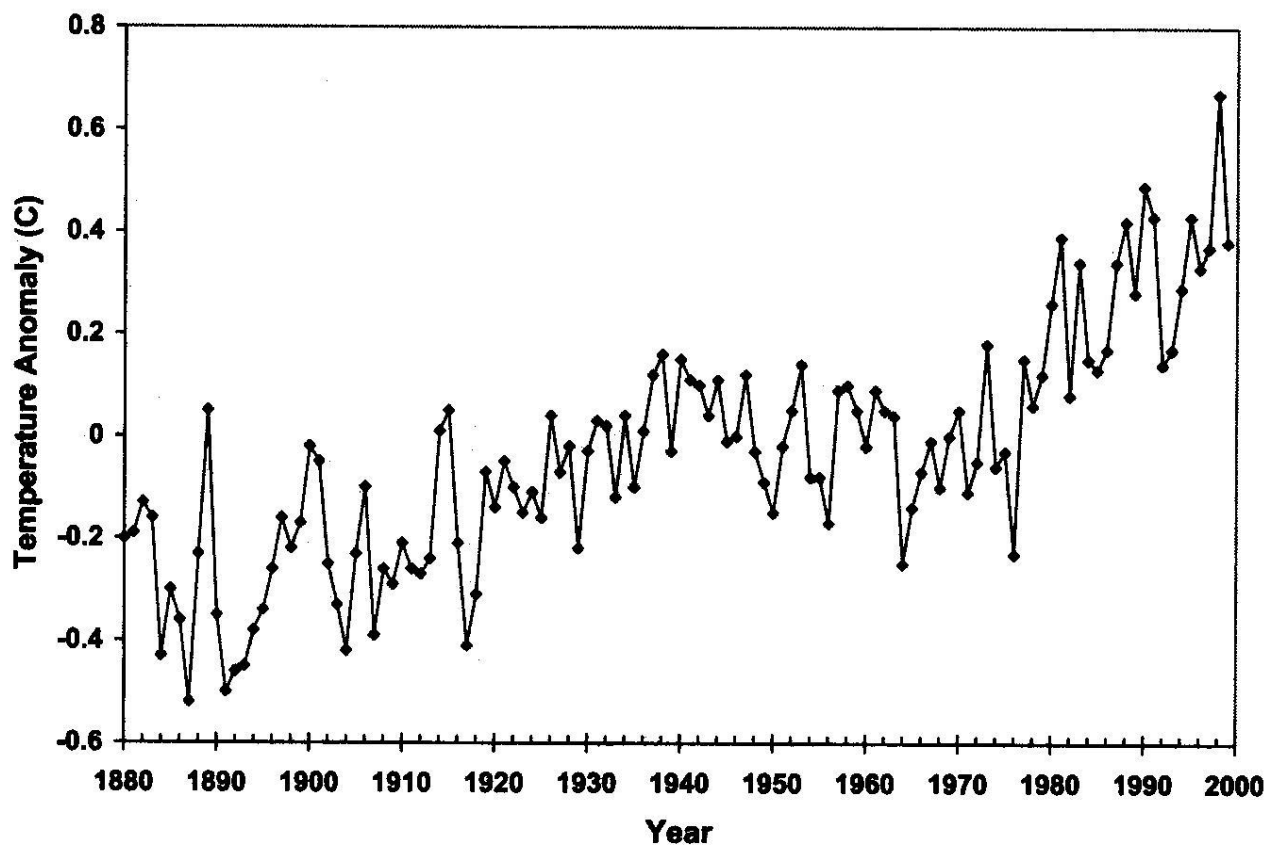
Onečišćujuća tvar	Vrijeme usrednjavanja	Granična vrijednost (GV)	Učestalost dozvoljenih prekoračenja
Sumporov dioksid (SO ₂)	1 sat	350 µg/m ³	GV ne smije biti prekoračena više od 24 puta tijekom kalendarske godine
	24 sata	125 µg/m ³	GV ne smije biti prekoračena više od 3 puta tijekom kalendarske godine
Dušikov dioksid (NO ₂)	1 sat	200 µg/m ³	GV ne smije biti prekoračena više od 18 puta tijekom kalendarske godine
	kalendarska godina	40 µg/m ³	-
Ugljikov monoksid (CO)	maksimalna dnevna osmosatna srednja vrijednost	10 mg/m ³	-
PM ₁₀	24 sata	50 µg/m ³	GV ne smije biti prekoračena više od 35 puta tijekom kalendarske godine
	kalendarska godina	40 µg/m ³	-
Benzen	kalendarska godina	5 µg/m ³	-
Olovo (Pb) u PM ₁₀	kalendarska godina	0,5 µg/m ³	-
Ukupna plinovita živa (Hg)	kalendarska godina	1 µg/m ³	-

Uredba o razinama onečišćujućih tvari u zraku

Granična vrijednost za PM_{2,5} obzirom na zaštitu zdravlja ljudi

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

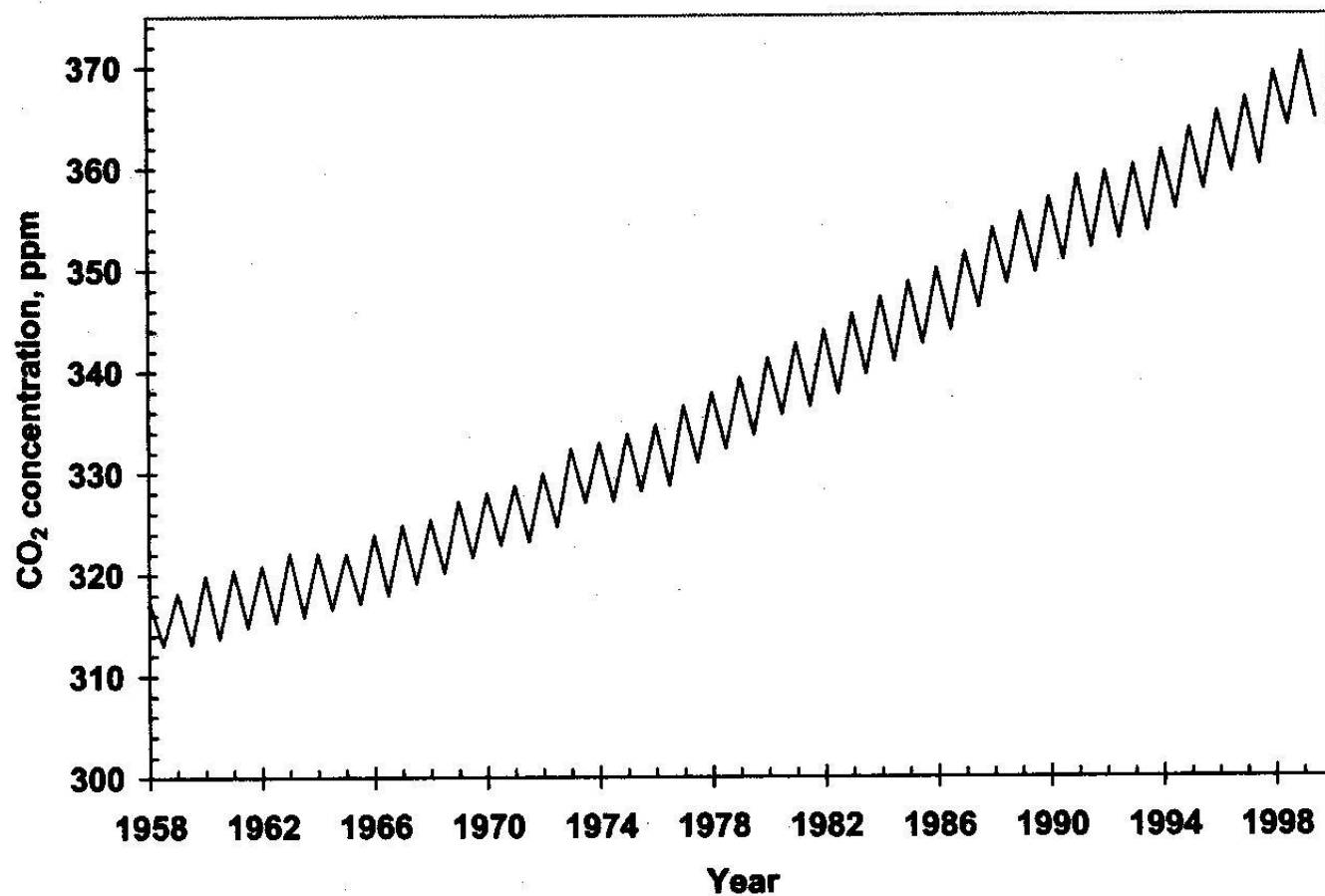
Trendovi emisija u svijetu



Prosječna globalna temperaturna anomalija (AGT) kao indikator globalnog zagrijavanja (izvor podataka: NASA)

- od kasnog ledenog doba kada je prosječna globalna temperatura (AGT-*average global temperature*) iznosila oko 9 °C, do danas (15 °C) AGT je porasla za 6 °C, od toga u zadnjih 120 godina 0,7 °C
- prema predviđanjima za sljedećih 100 godina prosječna globalna temperatura će porasti za 2,5 °C (krajem 21 stoljeća očekuje se između 1,4 i 5,8 °C)
- AGT nije najbolja mjera klimatskih promjena!

Trendovi emisija CO₂

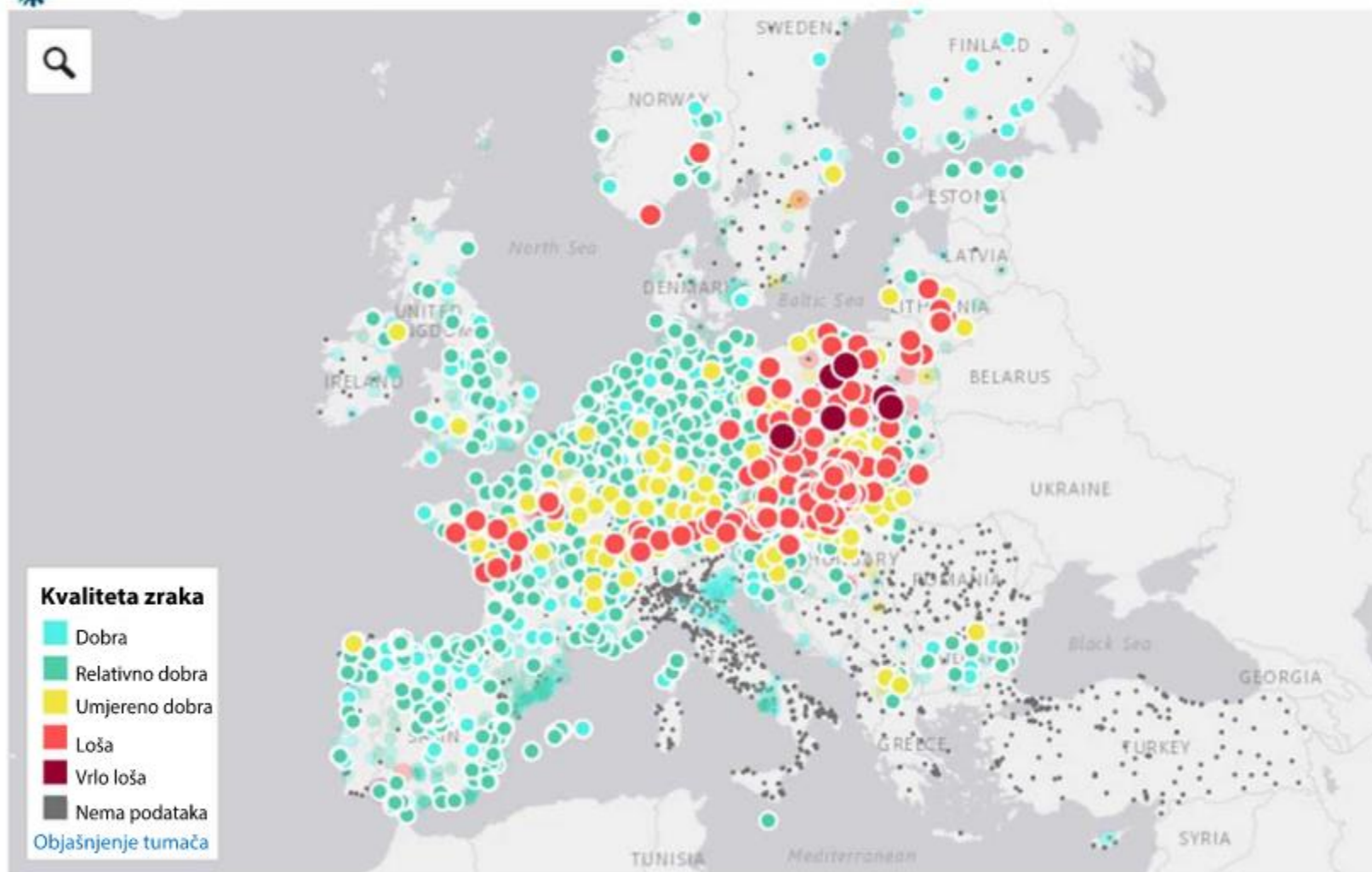


Porast koncentracije CO₂ u atmosferi (mjesto mjerenja - Hawai)
- u zadnjih 150 godina emisija CO₂ porasla za 25 %.

Indeks kvalitete zraka EEA-e za 20. ožujka 2018.



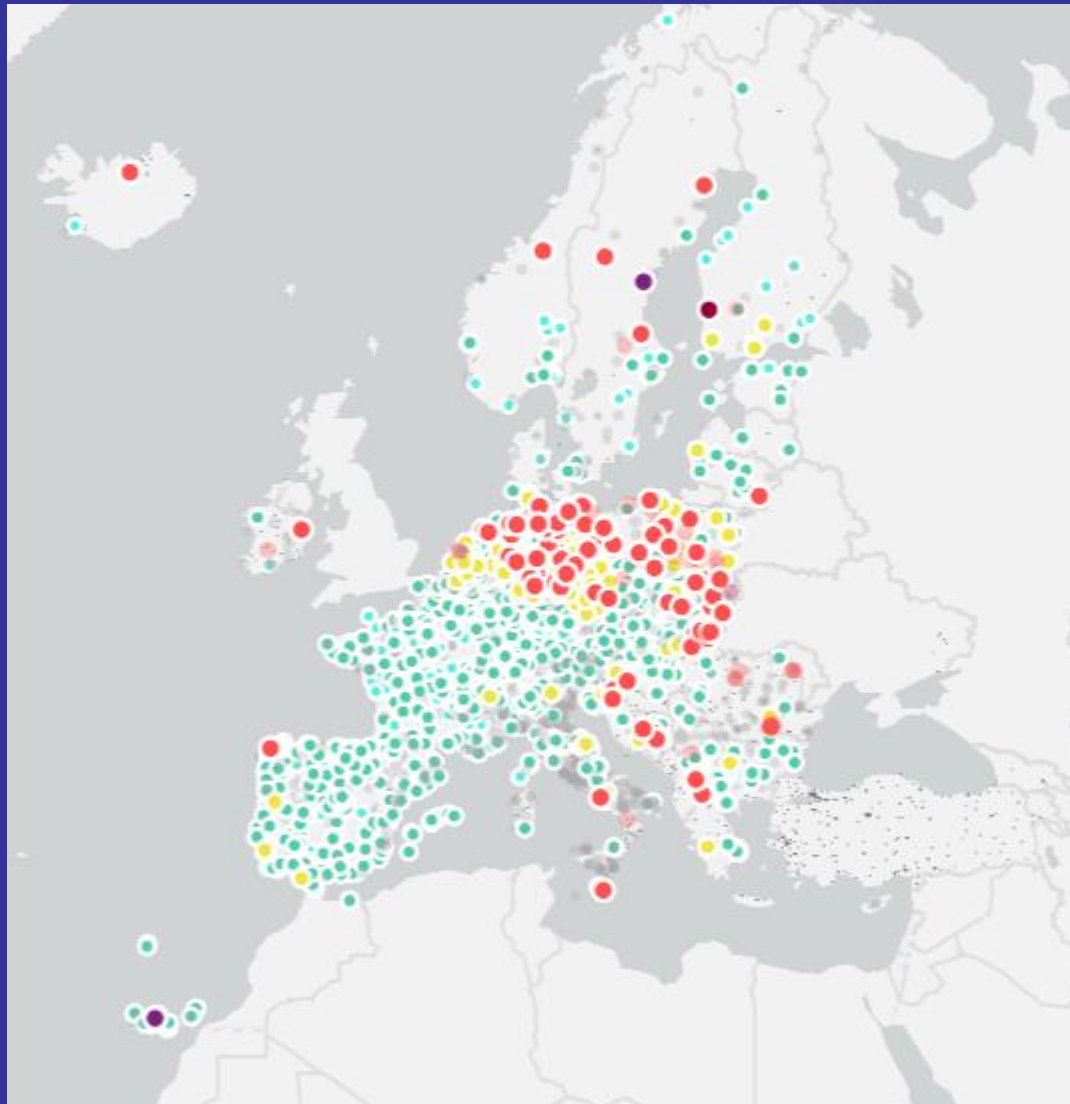
European Air Quality Index



Izvor: EEA.

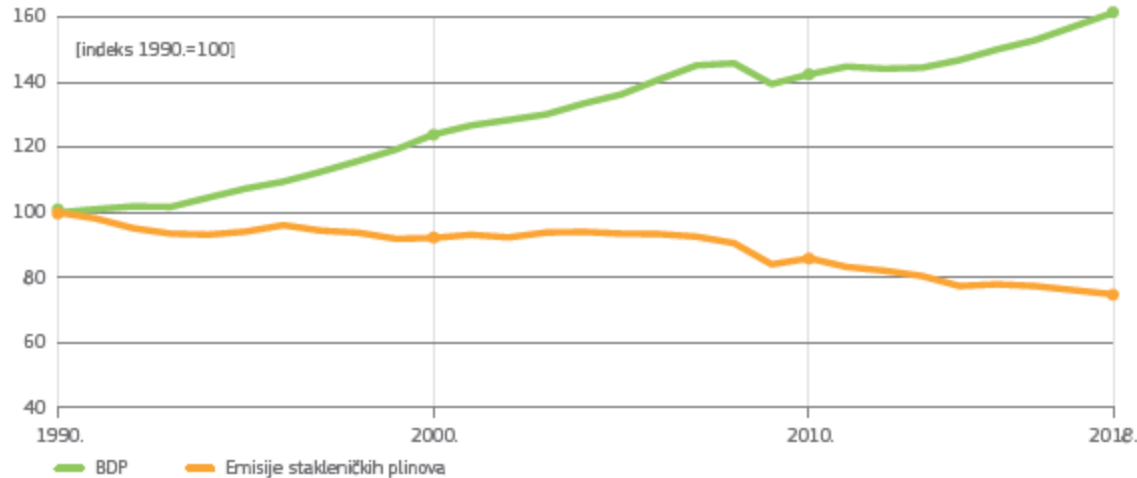
Indeks kvalitete zraka u EU prema podacima EEA ([European Air Quality Index](#))

2024-03-10 21:00 UTC+1



Rezultati djelovanja EU-a u području klime

Emisije stakleničkih plinova **smanjile su se za 23 %** u razdoblju od 1990. do 2018., a gospodarstvo je **poraslo za 61 %**.



BDP EU-a
porastao je
za 61 %

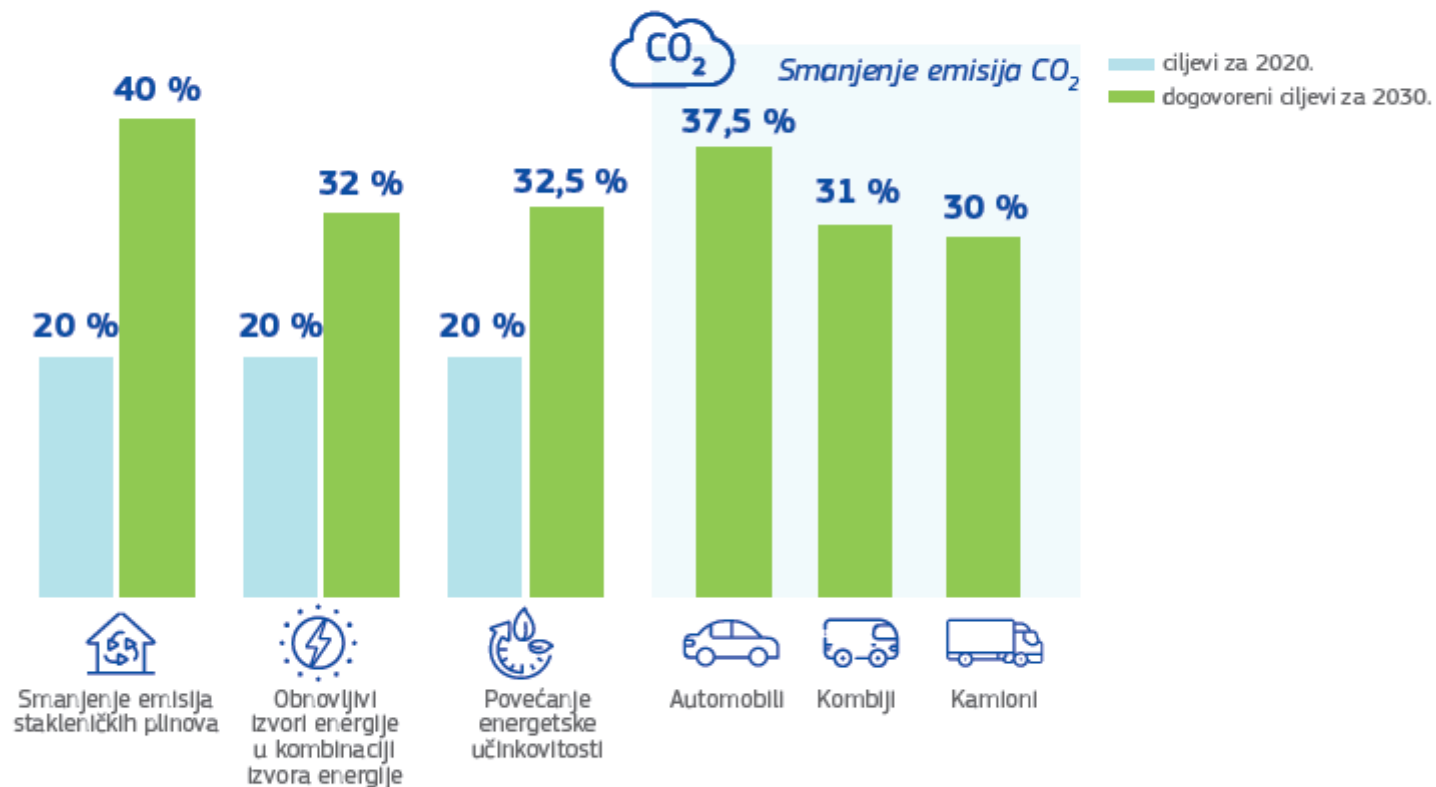
1990.-2018.

Emisije
stakleničkih
plinova smanjile
su se za 23 %

1990.-2018.

EU je svjetski predvodnik u borbi protiv klimatskih promjena.

Ciljevi za ispunjenje obveza EU-a u okviru Pariškog sporazuma



EU je jedino veliko gospodarstvo u svijetu koje je uspostavilo zakonodavstvo prema kojem će se u svim gospodarskim sektorima smanjiti emisije stakleničkih plinova u skladu s Pariškim sporazumom.

Trendovi emisija u EU u 2023.

2023. ukupna neto emisija stakleničkih plinova u EU-u smanjila se za **37 %** u odnosu na razinu iz 1990. (u 2022. smanjenje od 31 %)

⇒ *najveće smanjenje emisija u zadnjih nekoliko desetljeća (izuzev 2020. zbog utjecaja COVID-19)*

Obrazloženje:

- *od 1990. smanjena uporaba fosilnih goriva u Europi (posebno ugljena)*

⇒ *najveći pokretač smanjenja emisija stakleničkih plinova.*

- *ubrzana dekarbonizacija europskog gospodarstva (intenzivnija primjena obnovljivih izvora energije)*

⇒ *udio obnovljive energije porastao je s 10,2% u 2005. na procijenjenih 24% bruto finalne potrošnje energije u EU do 2023.*

- *smanjenje potrošnje energije*

⇒ *u 2023. potrošnja primarne energije pala je za 19% u odnosu na 2005., dok je konačna potrošnja energije pala za 11% u istom razdoblju*

Smanjenje emisija u EU po pojedinim sektorima: 2022 vs 2023



Trendovi emisija u RH u 2023.

- najprisutnije je onečišćenje zraka **lebdećim česticama PM₁₀ i PM_{2,5}**, tj. sitnom prašinom, pogotovo u kontinentalnom dijelu Republike Hrvatske (u 2023. prekoračenja propisanih graničnih vrijednosti za lebdeće čestice zabilježena su **u Industrijskoj zoni (Slavonski Brod i Kutina)**, uglavnom u hladnijem dijelu godine kada su dominantni izvori onečišćenja kućna ložišta i promet,
- **prekoračenje koncentracije benzo(a)pirena u lebdećim česticama PM₁₀** (BaP u PM₁₀) **u aglomeraciji Zagreb** (izvori emisija BaP u PM₁₀ isti su kao i za lebdeće čestice.)
- **prekoračenja propisane ciljne vrijednosti za prizemni ozon (O₃)** u 2023. godini **u zonama Istra i Dalmacija**
- zrak je u 2023. godini **s obzirom na dušikov dioksid (NO₂), ugljikov monoksid (CO), sumporov dioksid (SO₂), benzen i metale u česticama bio prve kategorije** na svim mjernim mjestima.
- za **ukupnu taložnu tvar (UTT)** je zabilježena druga kategorija na mjernim mjestima u **Pločama i Opuzenu (zona Dalmacija)**

Trendovi emisija u RH u 2024.

U Republici Hrvatskoj je najprisutnije onečišćenje zraka lebdećim česticama PM_{10} tj. sitnom prašinom, pogotovo u kontinentalnom dijelu Republike Hrvatske.

U 2024. godini prekoračenja propisanih graničnih vrijednosti za lebdeće čestice PM_{10} su zabilježena u aglomeraciji Zagreb i industrijskoj zoni (Sisak, Slavonski Brod i Kutina). Najveći broj dana s povišenih koncentracija lebdećih čestica zabilježen je u hladnijem dijelu godine tijekom stabilnih meteoroloških prilika, kada su dominantni izvori onečišćenja kućna ložišta i promet.

Na mjernim postajama u priobalju propisane granične vrijednosti za lebdeće čestice nisu prekoračene. Povećane razine koncentracija lebdećih čestica na mjernim postajama u kontinentalnom dijelu Republike Hrvatske u odnosu na niže zabilježene razine na mjernim postajama u priobalju uzrokovane su, između ostaloga, klimatološkim razlikama.

U 2024. godini zabilježeno je i prekoračenje benzo(a)pirena u lebdećim česticama PM_{10} (BaP u PM_{10}) u aglomeraciji Zagreb i industrijskoj zoni (Sisak i Slavonski Brod). Izvori emisija BaP u PM_{10} su isti kao i za lebdeće čestice.

Prekoračenja propisane ciljne vrijednosti za prizemni ozon (O_3) u 2024. godini zabilježena su u aglomeracijama Zagreb, Rijeka i Split (lokalne mreže) te zonama Istra i Dalmacija. U 2024. godini prag obavješćivanja za prizemni ozon prekoračen je po jednom na mjernim postajama Velika Gorica i Desinić.

U 2024. godini nije prekoračen prag upozorenja ni na jednoj mjernoj postaji.

Zrak je u 2024. godini s obzirom na dušikov dioksid (NO_2), ugljikov monoksid (CO), sumporov dioksid (SO_2), benzen i metale u česticama bio prve kategorije na svim mjernim mjestima.

Prekoračenja propisanih graničnih vrijednosti za sumporovodik (H_2S), koji negativno utječe na kvalitetu življenja, zabilježeno je u aglomeracijama Zagreb i Rijeka.

Zrak je u 2024. godini na svim mjernim mjestima za ukupnu taložnu tvar (UTT) i metale u UTT bio prve kategorije.

Promatrajući usklađenost zona i aglomeracija s ciljevima zaštite okoliša od 2013. do 2023. godine, iako su prekoračenja pojedinih onečišćujućih tvari i dalje prisutna (PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$, BaP u PM_{10} , O_3) zamjetno je poboljšanje kvalitete zraka kroz sve veći broj zona i aglomeracija koje su sukladne s ciljevima zaštite okoliša.

U trendu razina onečišćenosti srednje godišnje vrijednosti od 2013. do 2024. godine za $\text{PM}_{2,5}$, zamjetan je blagi pad srednje godišnje vrijednosti s oscilacijama među godinama.

- Iako se razine onečišćenja za pojedine onečišćujuće tvari postupno smanjuju, taj je trend i dalje spor i umjeren, a problem onečišćenja zraka određenim tvarima ostaje kontinuirano prisutan.
- Provedene mjere te propisane obveze izrade i provedbe akcijskih planova do sada nisu rezultirale dovoljno brzim ni zadovoljavajućim poboljšanjima kvalitete zraka.
- I dalje je potrebno ulagati dodatne napore u definiranje učinkovitijih i ciljanijih mjera u okviru akcijskih planova za poboljšanje kvalitete zraka. Poseban naglasak potrebno je usmjeriti na mjere koje su izravno usmjerene na glavne izvore onečišćenja.