

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](#), na snazi od 1.1.2020.) + niz provedbenih propisa na temelju tih zakona
- ***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 izrađuje Agencija za zaštitu okoliša - AZO, sada Hrvatska agencija za okoliš i prirodu - HAOP)

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 zadanim razdobljima, 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 zadanim razdobljima,

Kako se prati kvaliteta zraka?

- mjerena na stalnim mjernim mjestima i/ili ocjene razina onečišćenosti zraka **u zonama i aglomeracijama**;
- mjerena 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**,
- mjerena i analize meteoroloških uvjeta i kvalitete zraka,
- mjerena 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 mjerena provedenih u razdoblju od najmanje pet godina na stalnim mjernim mjestima, na osnovi indikativnih mjerena, 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 dušikove okside,
lebdeće čestice (PM_{10} , $PM_{2,5}$),
olovo,
benzen,
ugljikov monoksid,
prizemni ozon,
arsen, kadmij, živu, nikal i
benzo(a)piren (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)(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...

Obveza kontinuiranih mjerena emisija u RH

(Uredba o GVE, NN 117/12, 90/14)

- **nepokretni izvori** kod kojih se ustanovi da je $Q_{\text{emitirano}}/Q_{\text{granično}} > 5$ (omjer emitiranog i graničnog masenog protoka)
- **tehnološki procesi** (emisije za pojedine procese)
- **postrojenja i radne površine za određene aktivnosti** (ako je emisija VOC > 10 kg ukupnog organskog ugljika po satu...)
- **uređaji za loženje** (toplinske snage > 10 MW; emisija SO₂, NO₂, CO, krutih čestica, ...)
- **plinske turbine** (toplinske snage > 10 MW)
- **postrojenja za spaljivanje otpada i postrojenja za suspaljivanje otpada** (SO₂, NO₂, CO, krutih čestica, TOC, HCl, HF ...)
- **krematoriji** (CO, volumni udjeli kisika, emitirani maseni protok i temperatura...)

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 %)

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

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

[g / dm³]

[μg / m³]

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 [dm³]

p [atm]

n [mol]

T [K]

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

Ako obje strane izraza pomnožimo sa 10⁶, 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:

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

dimenzijske jedinice: g/dm³ \Rightarrow mg/m³, zbog toga množimo sa 10⁹ (proizvod 10⁶ mg/g i 10³ dm³/m³)

V/n = 22,4 dm³/mol, kod T= 0 °C (273 K) i p= 1 atm
= 24,45 dm³/mol, kod T=25 °C (298 K)

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

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:

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

Druge primjene Zakona o idealnom plinu

Primjer 1:

Suhi zrak sastoji se od 78,0% N_2 ($M=28$), 21 % O_2 ($M=32$), 1 % argona ($M=40$). Izračunati prosječnu molekularnu masu zraka.

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

Primjer 2.

Izračunati gustoću zraka pri standardnim uvjetima
(T=25 °C, P= 1 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
- Zakonska regulativa i MDK

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

- neekstrahivne (mjerne sonde i uređaji nalaze se unutar ili na dimnom kanalu i analiziraju sastav plinova direktno ili posredno)
- ekstrahivne (uzorak dimnog plina se uzima 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 životinske 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.

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

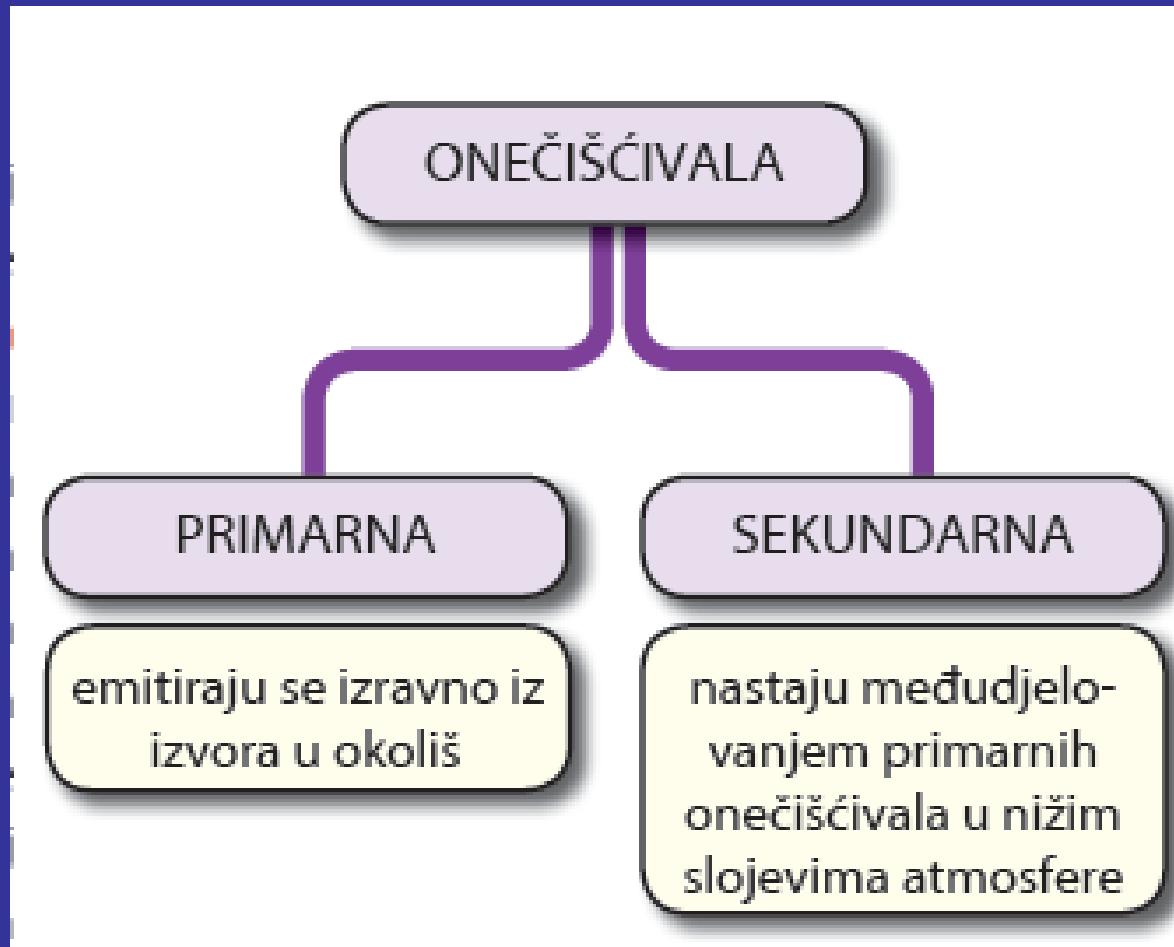
C. Onečišćenje zraka s obzirom na izvor emisija:

- 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 , NO_2 , N_2O , NH_3), oksidi sumpora (SO_2 , SO_3), ugljikovi oksidi (CO , CO_2)
- **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 onečićenja atmosfere
- **Svjetlosno onečićenje**

Podjela onečišćiva



Primarna onečišćiva zraka

- lebdeće čestice promjera manjeg od $10 \mu\text{m}$ (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: hidrofluorougljici (HFC), perfluorougljici (PFC), heksafluorosulfidi (SF_6)
 - kriteriji ili indikatori onečišćenja zraka (granične vrijednosti, standardi...)

Sekundarna onečišćiva 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.

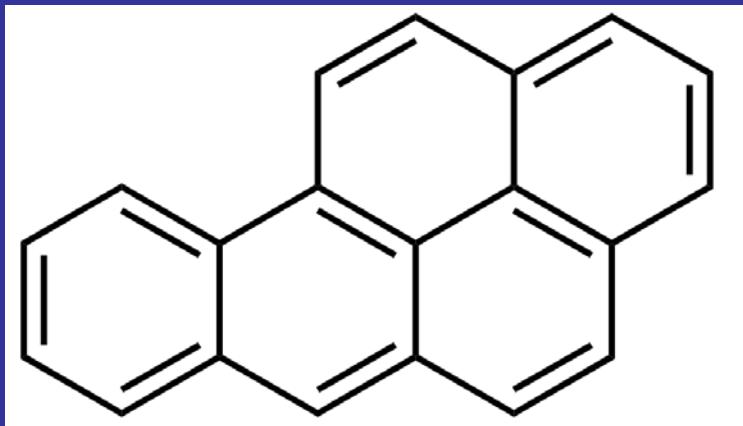
⇒ nastaju u nižim slojevima atmosfere uslijed kemijskih reakcija u kojima sudjeluju HC (VOC), NO_x i dr. reaktivni spojevi (ROG), a koje se provode uz djelovanje sunčane svjetlosti

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

– 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.

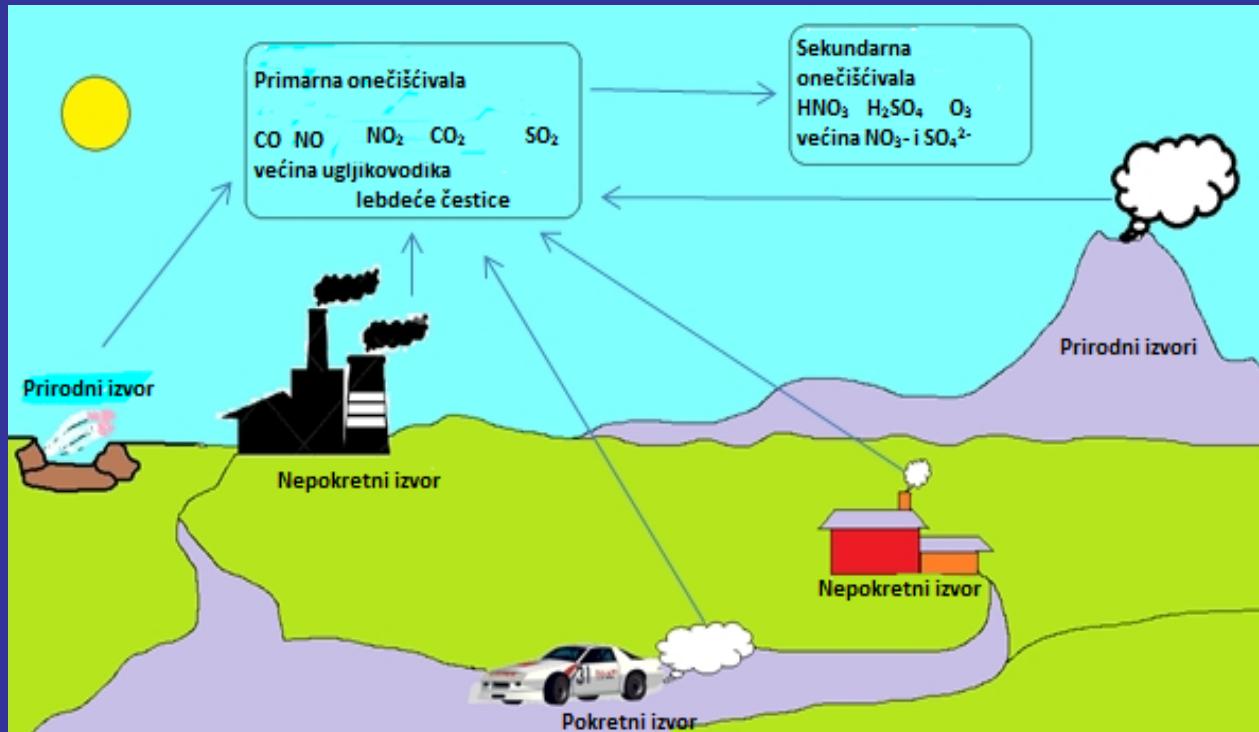
PAU s više aromatskih prstenova

- 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.



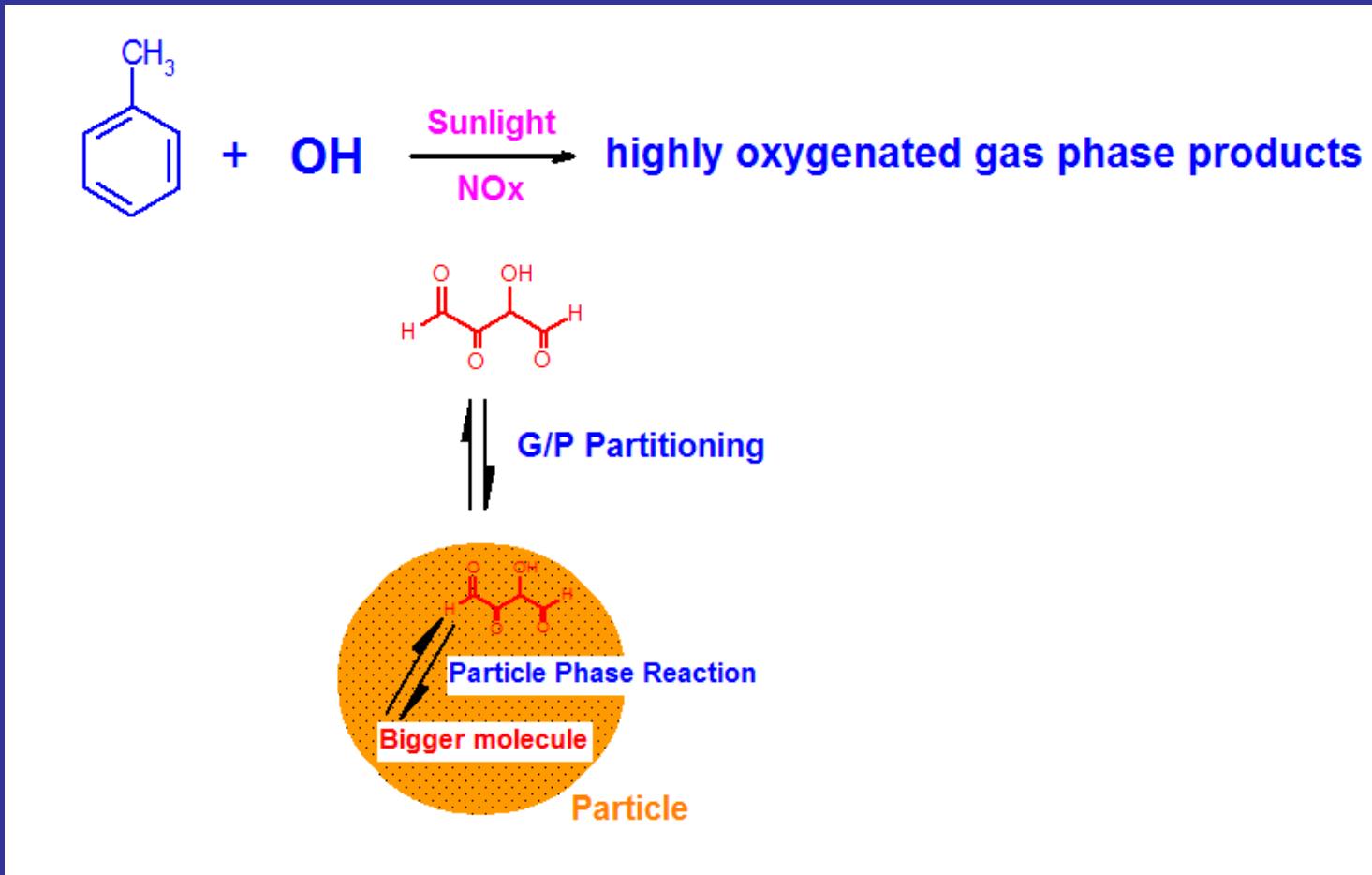
Izvori emisija PAU u okolišu (www.zrak.imi.hr)

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

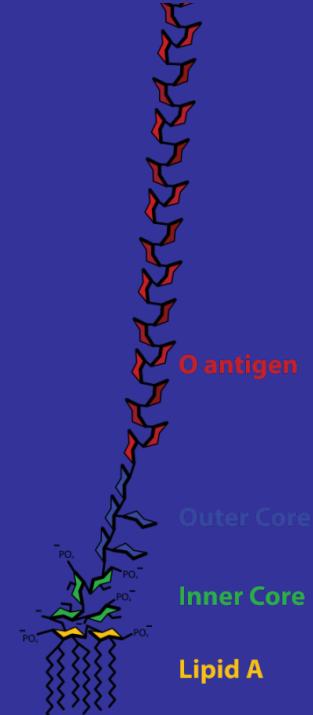
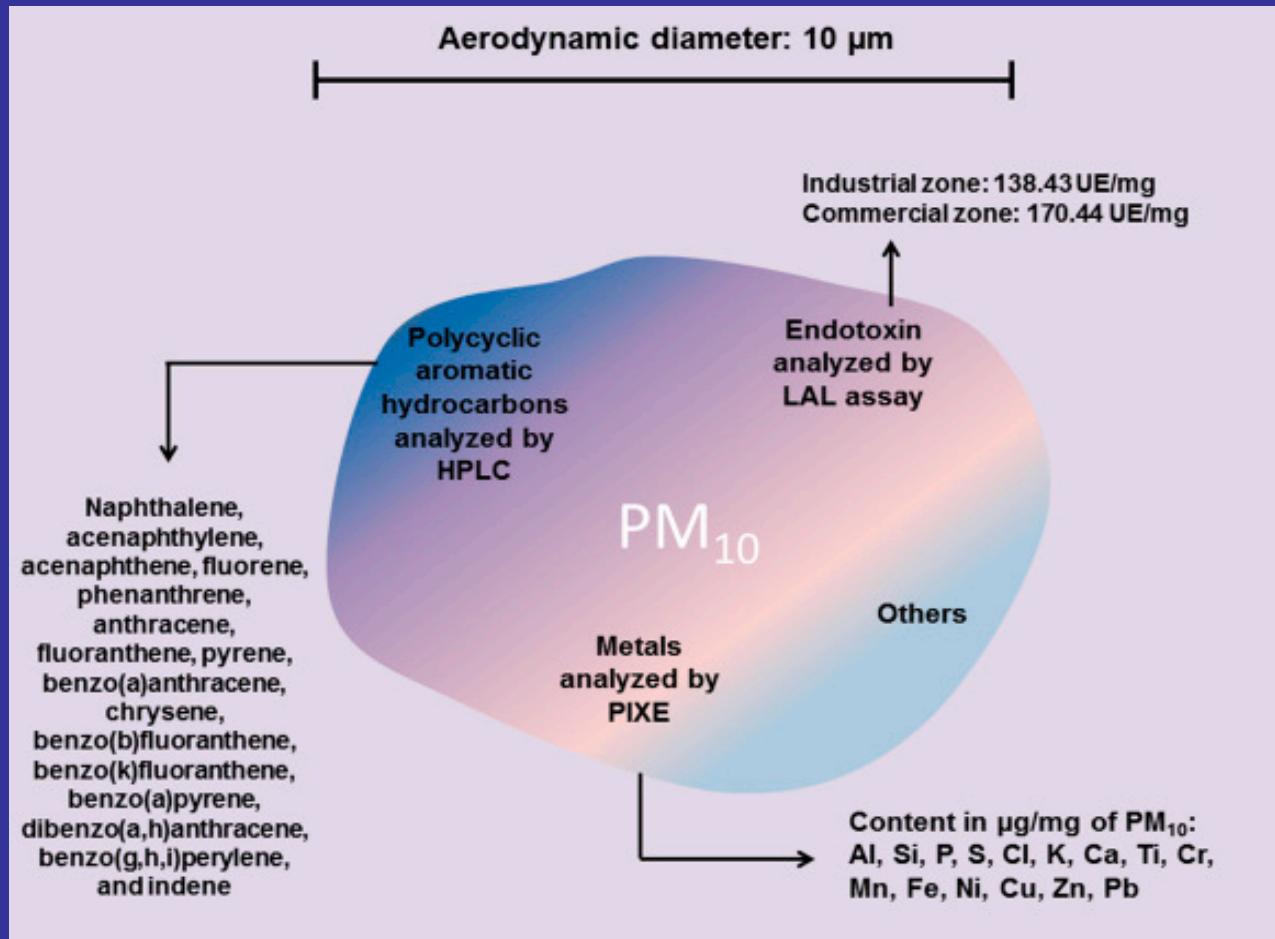
Nastajanje sekundarnih organskih aerosola (SOA)

- 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.

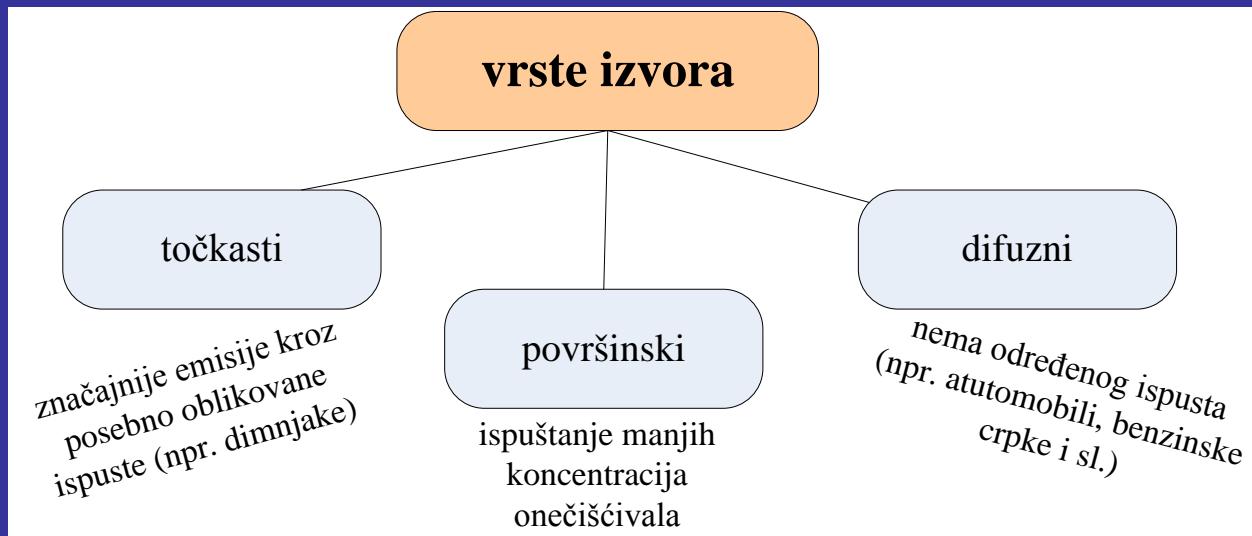
17 US EPA „prioritetnih“ PAU-a uključuje:

- Naftalen (Naf)
- Acenaften (Acenafte)
- 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)

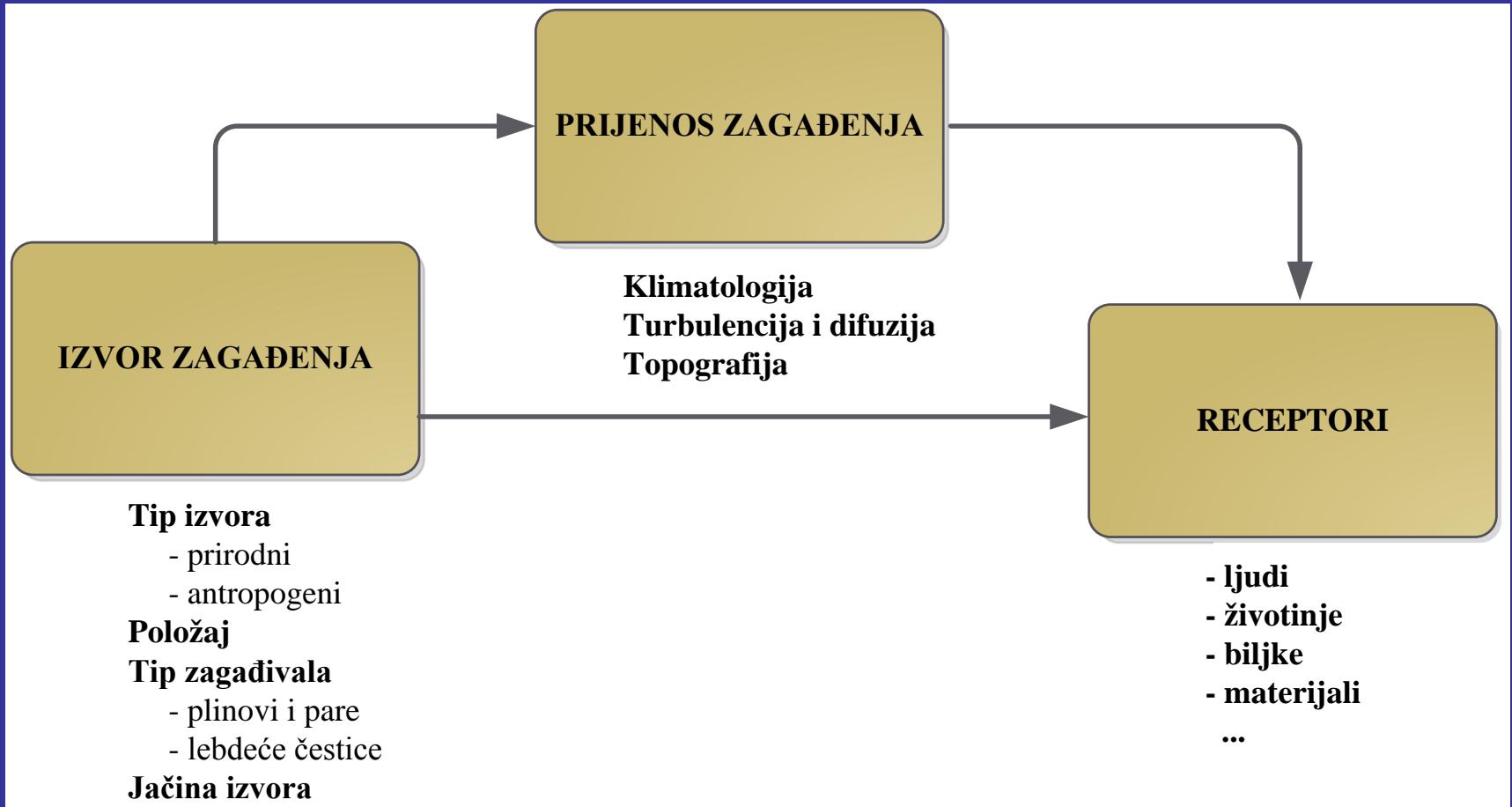
U siječnju 2008. EPA je objavila novu proširenu listu koja sadrži 28 „prioritetnih“ PAU-a!

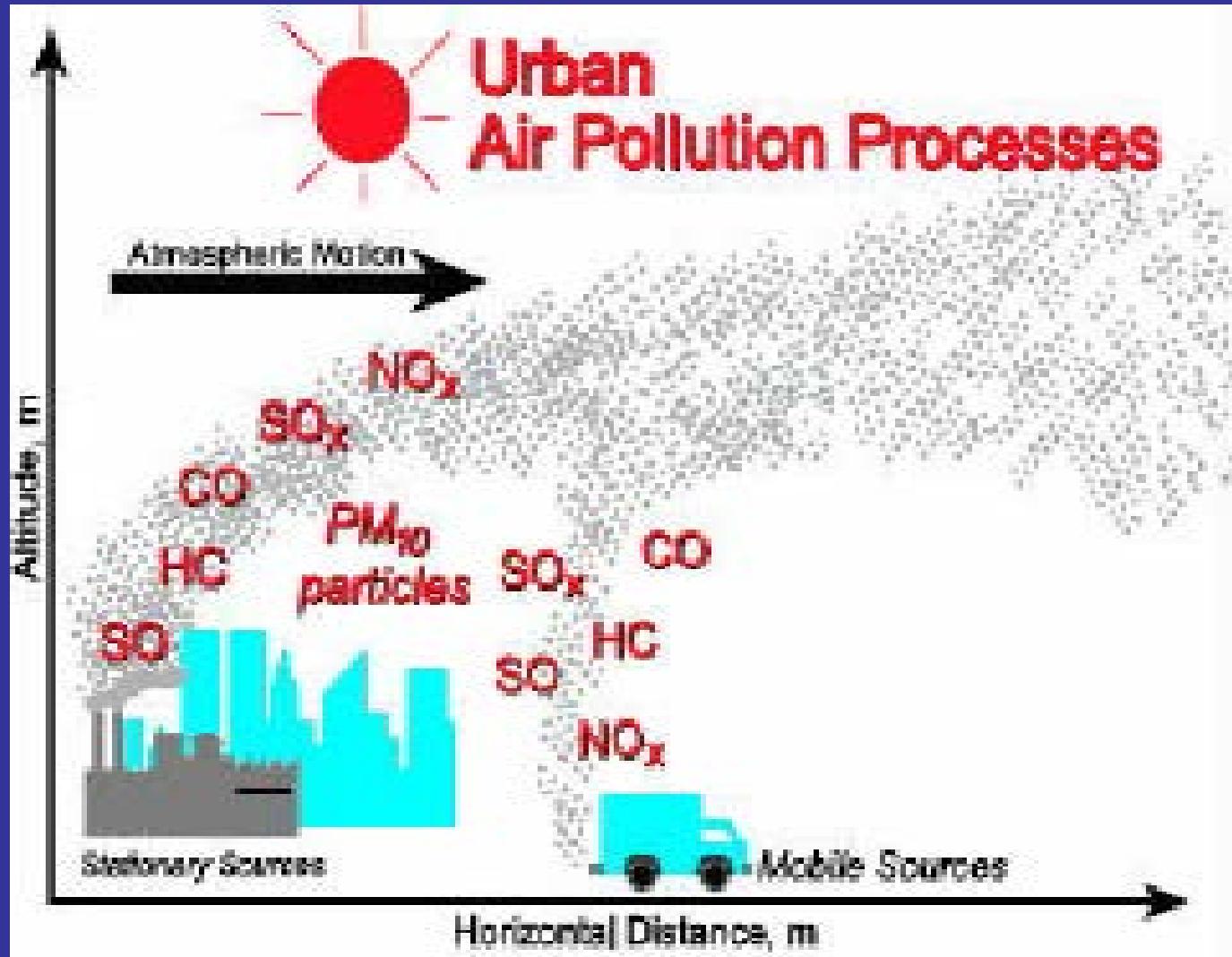
Prijenos onečišćenje zrakom

- 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

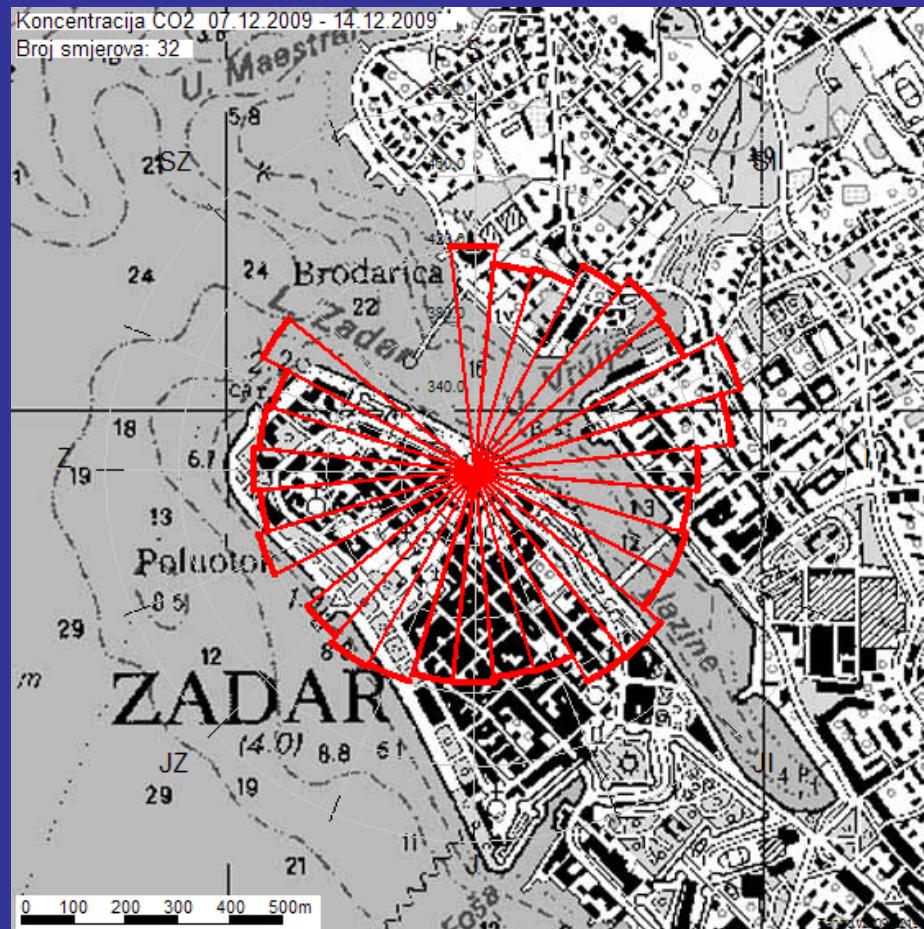




Utjecaj meteoroloških parametara na prijenos onečišćivala u atmosferi

Mikrometeorološki parametri:

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



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

Posljedice nuklearne katastrofe u Černobilu



Najčešća onečišćiva zraka u zatvorenim prostorima su:

- 1) Lebdeće čestice u zraku,
- 2) Dim (uključujući dim cigareta) i čađa,
- 3) CO,
- 4) Formaldehyd (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

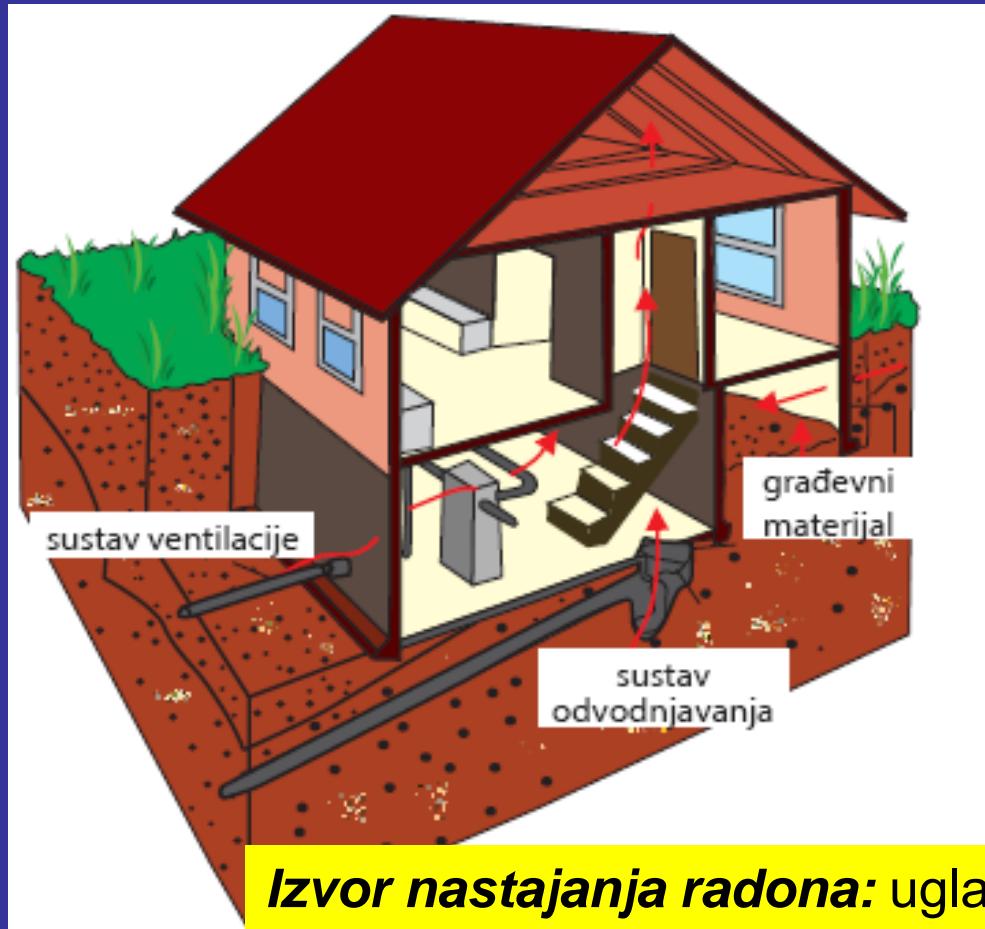
- **Izvori ispuštanja radioaktivnih tvari u atmosferu:**
 - a) nuklearno oružje,
 - b) nuklearne elektrane,
 - c) prirodna radioaktivnost
- **Prirodna radioaktivnost:**

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.

Gradični 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 $0,0001\text{-}0,001$ (tj. $0,1\text{-}1 \text{ nm}$)
- Najveće suspendirane čestice su reda veličine oko $100 \mu\text{m}$ (tj. $0,1\text{mm}$)

Suspendirajuće/lebdeće čestice dijele se prema veličini.

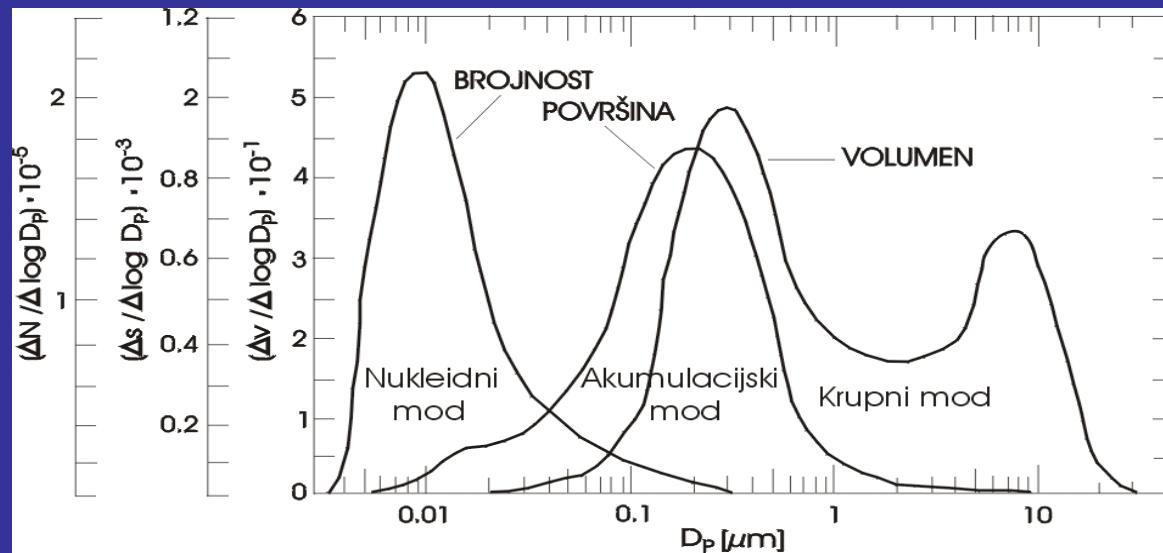
grube čestice: $2,5 - 10 \mu\text{m}$ $\text{PM}_{10}, \text{PM}_{2,5}, \text{PM}_{0,1}$

fine čestice: $< 2,5 \mu\text{m}$

ultrafine čestice $< 0,1 \mu\text{m}$

Lebdeće čestice – druga klasifikacija:

- **krupne čestice** promjera od $5 \mu\text{m}$ do $50 \mu\text{m}$
- **akumulacijske čestice** promjera od $0,1 \mu\text{m}$ do $1 \mu\text{m}$
- **nukleidne čestice** promjera od $0,01 \mu\text{m}$ do $0,04 \mu\text{m}$,



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

Suspendirane čestice

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

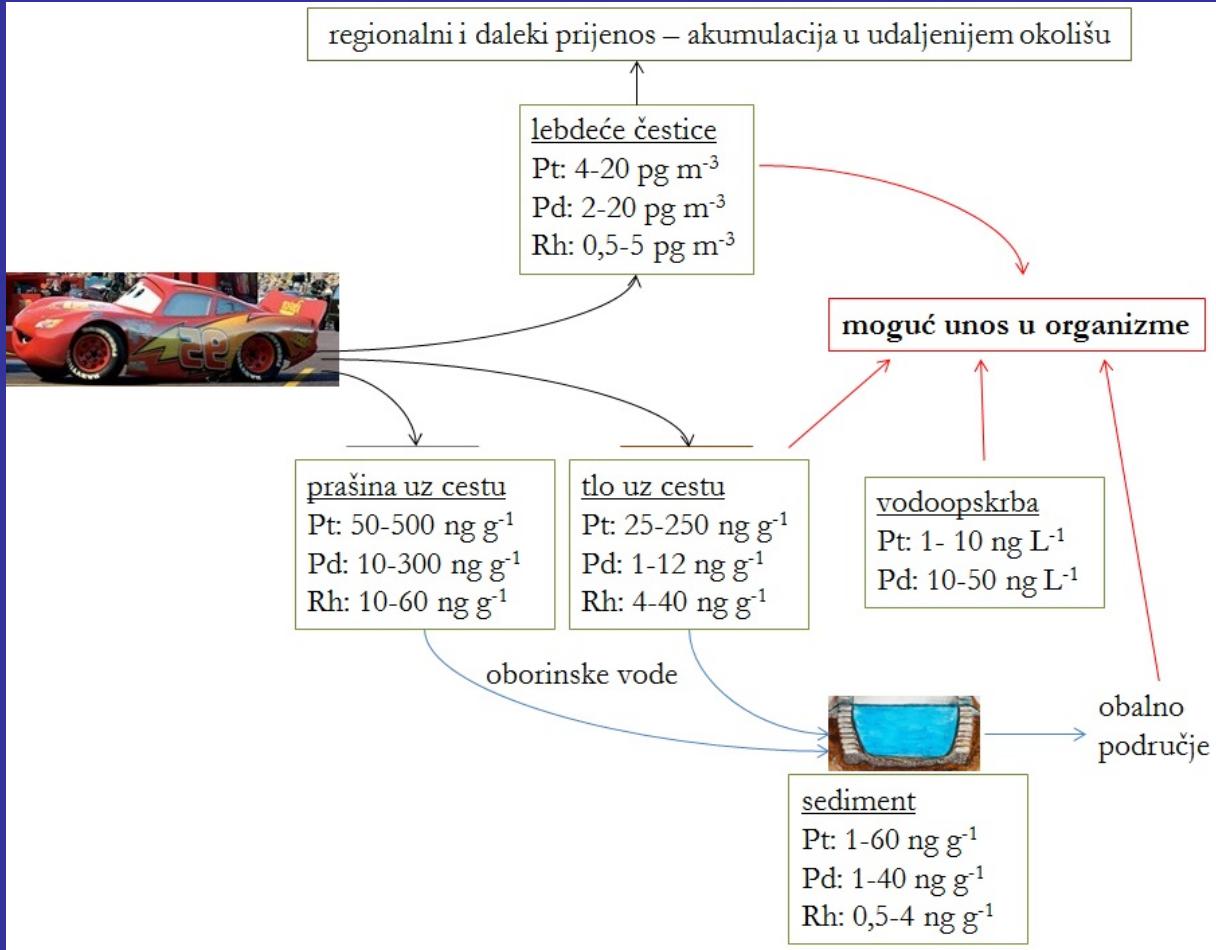
Glavni izvori nastajanja suspendiranih čestica:

- 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 onečišćivila u atmosferi

Primarni izvori suspendiranih čestica:

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

Promet – izvor metala platinske skupine u okolišu



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)
$$S \text{ (organski S + FeS}_2 \text{ pirit)} + O_2 \rightarrow SO_2$$
- Oksidacija H₂S: $2H_2S + 3 O_2 \rightarrow 2 SO_2 + 2 H_2O$
 - 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% do 95% sumpora prevodi se u SO₂, a 0.5% do 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:



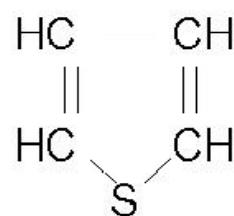
Uobičajeni S-spojevi koji se nalaze u gorivima:

organski

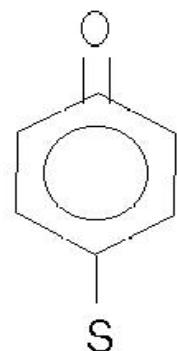
anorganski

R is organic C_xH_y group

H - S - R mercaptanes
R - S - R' sulphides
R - S - S - R' bisulphides



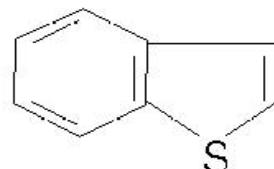
thiophene



thiopyrone

FeS₂ pyritic
FeS_x marcasite

CaSO₄, FeSO₄,



benzothiophene

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, $(\text{CH}_2)_2\text{S}$
 - 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

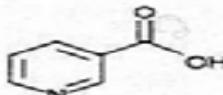
Izvori

- Izgaranje goriva u elektranama i automobilima:
$$\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}$$
$$2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$$
- Prirodni izvori: električna izbijanja, razgradnja N-organskih spojeva pomoću bakterija

Pyridinic-type



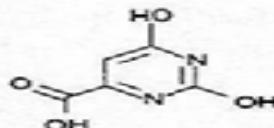
acridine or
2,3,5,6-dibenzo-
pyridine



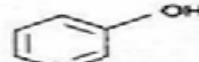
nicotinic acid or
3-pyridinecarboxylic
acid



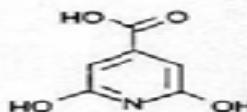
1,2-bis (4-pyridyl)-
ethane



orotic acid or
6-uracilcarboxylic
acid

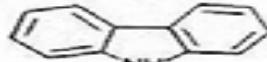


3-pyridol or
3-hydroxypyridine

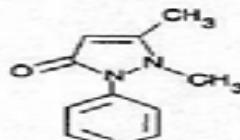


citrazinic acid or
2,6-dihydroxy-4-pyridine-
carboxylic acid

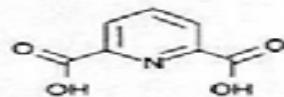
Pyrrole-type



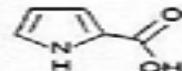
carbazole or
dibenzopyrrole



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



cipicolinic acid or 2,6-
pyridinedicarboxylic acid

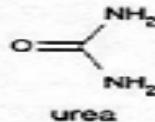


2-pyrrolecarboxylic
acid

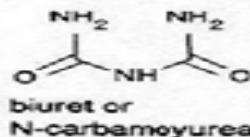


DL-pyroglutamic
acid or DL-5-pyrrolidone-
2-carboxylic acid

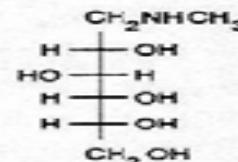
Amino-type



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:



Heterogena reakcija:



Glavni mehanizam (samo tijekom noći)

NO_x : Reakcije u atmosferi

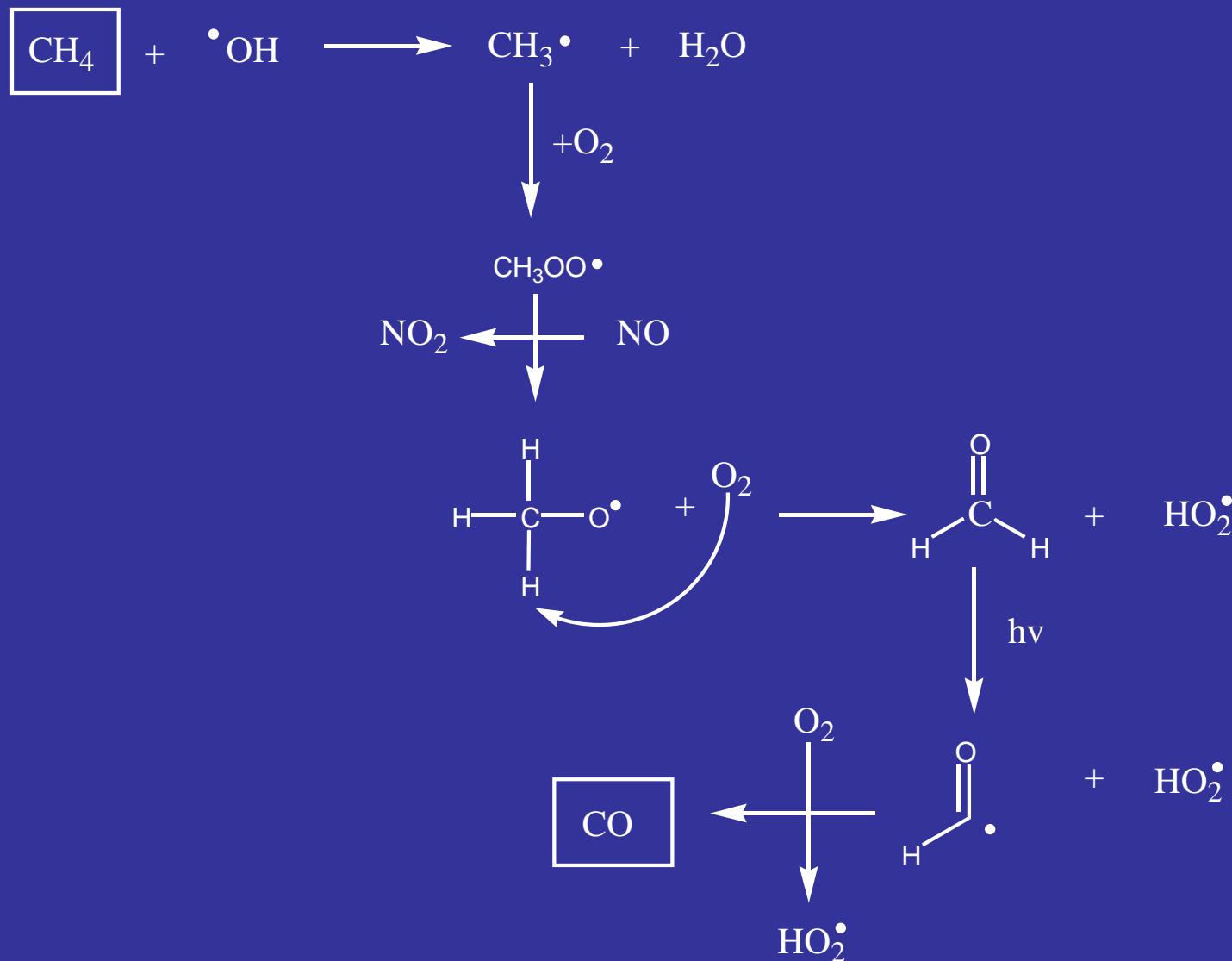
Nastajanje nitrata



CO: izvori i ponori

- Izvori
 - nepotpuno izgaranje (motori s unutrašnjim izgaranjem)
 - izgaranje biomase
 - oksidacija CH_4
 - 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



CO: Reakcije u atmosferi



Rezultat reakcija oksidacije CO u atmosferi je nastajanje CO_2 i O_3 .

VOC: izvori i ponori

- **Prirodni** (fotosinteza, vegetacija, oceani, poljoprivreda, spaljivanje biomase...)
- **Antropogeni izvori:**
 - procesi u različitim 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 fotokemijskim 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), klorofluorougljici (CFC: CFC-11, CFC12, CFC-22), florougljici (FC, npr. FC-23) i hidroklorofluorougljici (HCF, npr. HFCF-123, 134; HFC-125).

Popis HAP spojeva

Compound	CAS Number	Compound	CAS Number
Acetaldehyde	75070	Methylene chloride	75092
Acetonitrile	75058	Methyl ethyl ketone	78933
Acrolein	107028	Methyl isocyanate	624839
Acrylonitrile	107131	Naphthalene	91203
Aniline	62533	Nitrobenzene	98953
Benzene	71432	Phenol	108952
13, Butadiene	106990	Phosgene	75445
Carbon disulfide	75150	Phthalic anhydride	85449
Chlorobenzene	108907	Styrene	100425
Chloroform	67663	Tetrachloroethylene	127184
Ethyl benzene	100414	Toluene	108883
Ethylene oxide	75218	2,4 Toluene diisocyanate	584849
Ethylene glycol	107211	1,2,4 Trichlorobenzene	120821
Formaldehyde	50000	Trichloroethylene	79016
Hexane	110543	Xylenes	95476
Methanol	67561		

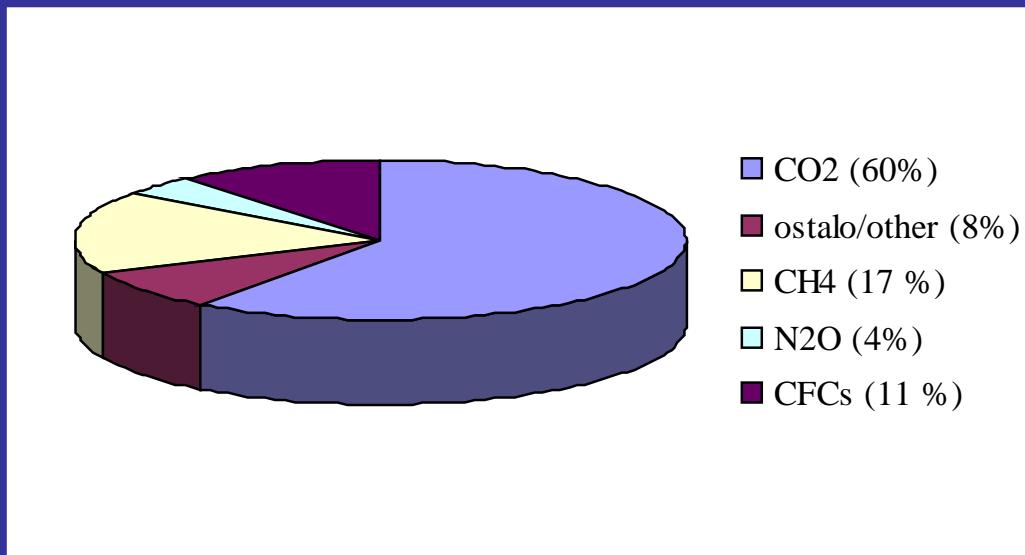
PAH ili PAU: benzo(a)piren (BaP)

- 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 CO₂!*

Doprinos različitih plinova učinku staklenika

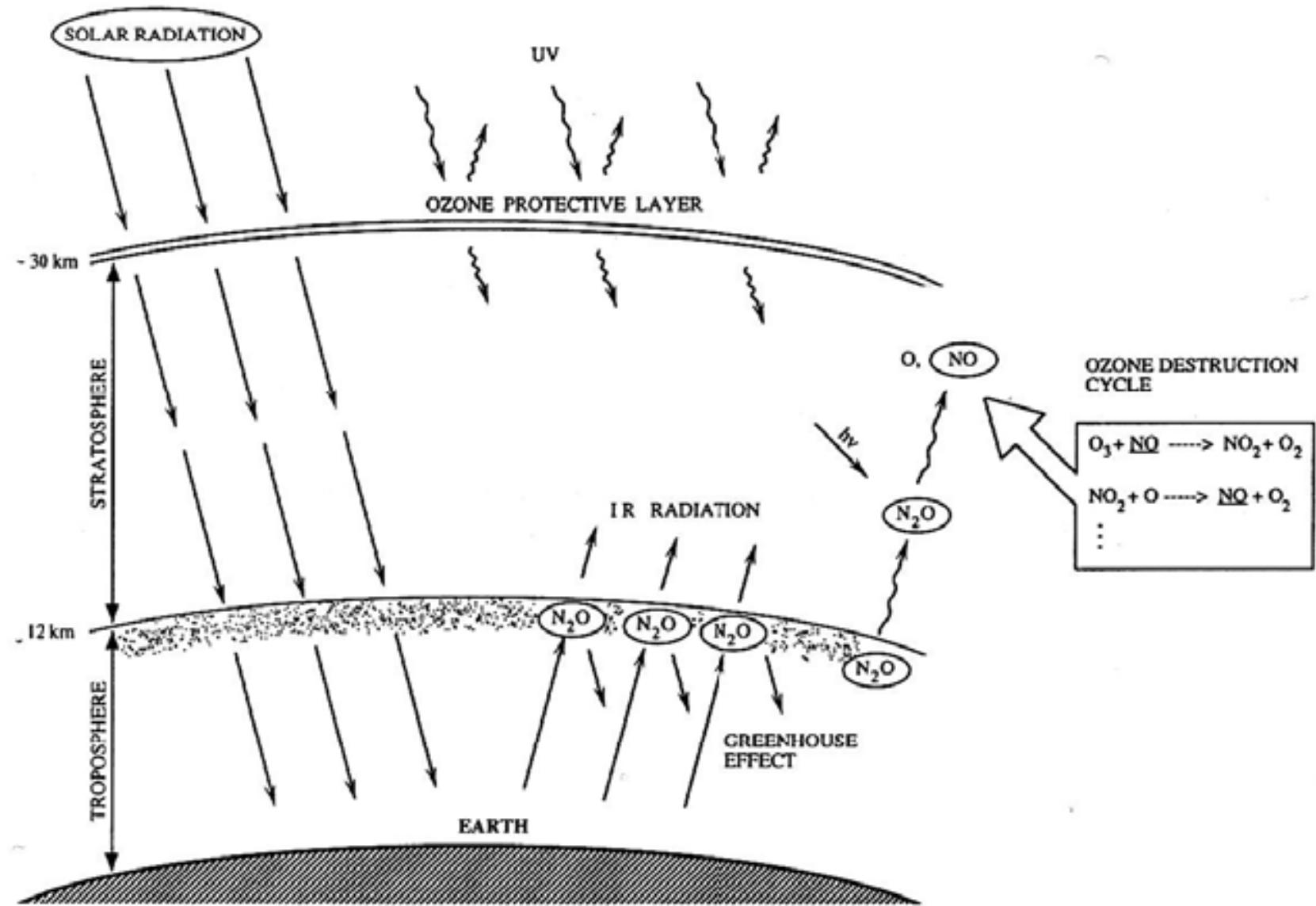
*Prosječne razine CO₂ u zraku porasle su za više od 30 %
od 1750. godine, a N₂O za 17 % !*

Srednje vrijeme zadržavanja stakleničkih plinova u atmosferi

Plinovi	Srednje vrijeme zadržavanja
CO_2	5-200 godina
CH_4	7-10 godina
N_2O	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_2O)	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_3F_8	8830
C_2F_6	12200
SF_6	22800

Emisija stakleničkih plinova iskazuje se kao ekvivalentna emisija ugljikovog dioksida ($\text{CO}_{2\text{eq}}$).



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 onečišćivila

difuzni izvori

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

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 ispuš, 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 benzином 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 benzином 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 m^3 godišnje ili ako je njezin stvarni ili planirani protok veći od 100 m^3 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 m^3 godišnje mora biti opremljena **sustavom za povrat benzinskih para** najkasnije do 31. prosinca 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.

Izgaranje

- oksidacija ugljikovih spojeva prisutnih u gorivu s kisikom iz zraka



Prisutnost heteroatoma u gorivu:



Onečišćiva iz antropogenih izvora i njihovi štetni utjecaji

Onečišćivo i izvor	Utjecaj*			
	A	B	C	D
1. Organski plinovi i pare (ugljikovodici, HC) <ul style="list-style-type: none">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:<ul style="list-style-type: none">-oksidirani HC (npr. aldehidi, ketoni i alkoholi)-halogenirani HC (npr. CCl_4)		+ + +	+ + +	miris miris miris

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

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

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

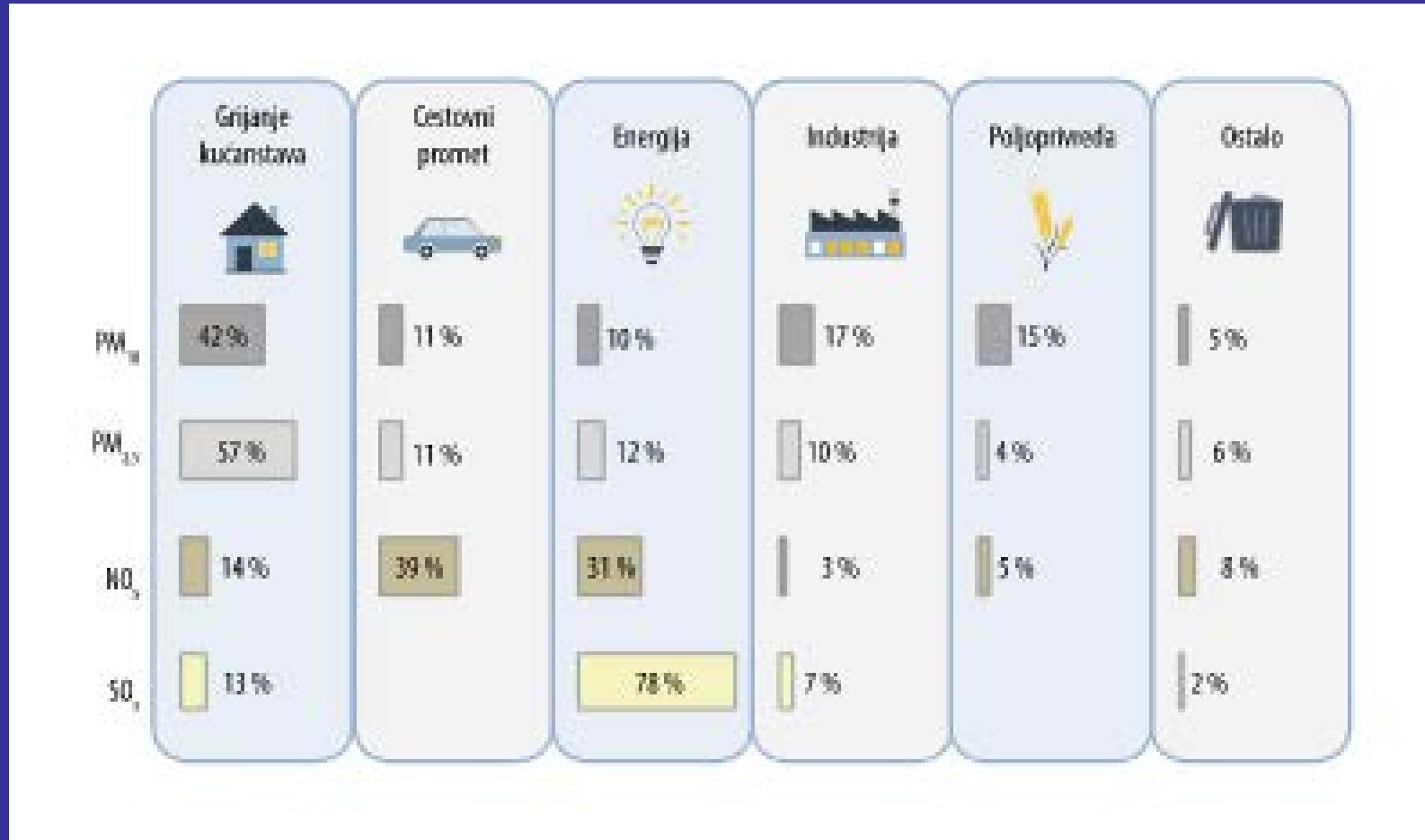
Tablica - Onečišćiva iz antropogenih izvora i njihovi štetni utjecaji -nastavak

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

Izvori onečišćujućih tvari u zraku u EU-u



Izvor podataka: EEA „Air quality in Europe — 2017 report“

Razlika između prirodnih i antropogenih izvora

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

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

maseni tok onečišćivila

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

specifični maseni tok - maseni tok po jedinici površine emisije

$$A_E [\text{m}^2]$$

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

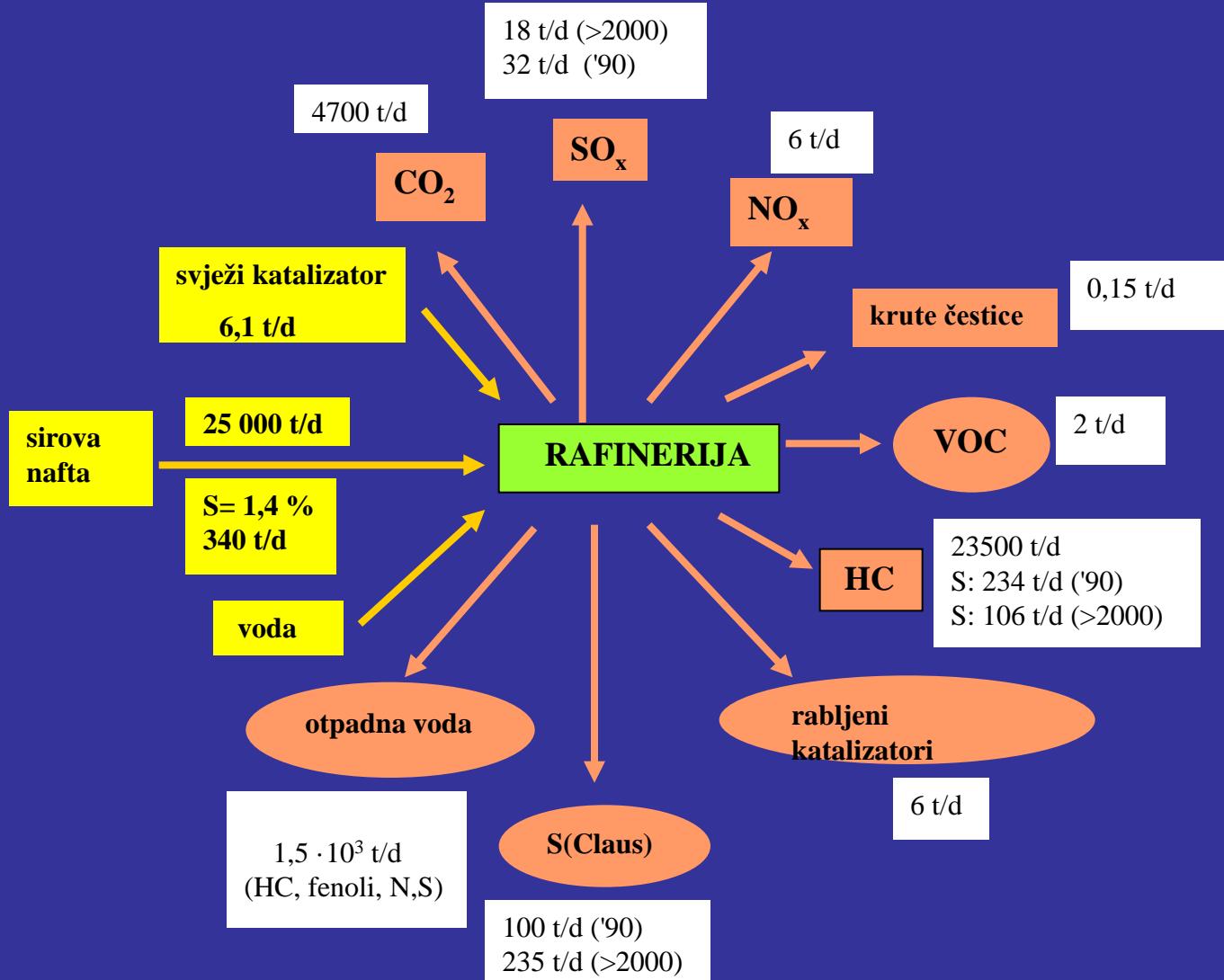
Glavni izvori emisija NO_X, SO₂ i NMVOC*

- 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 %)

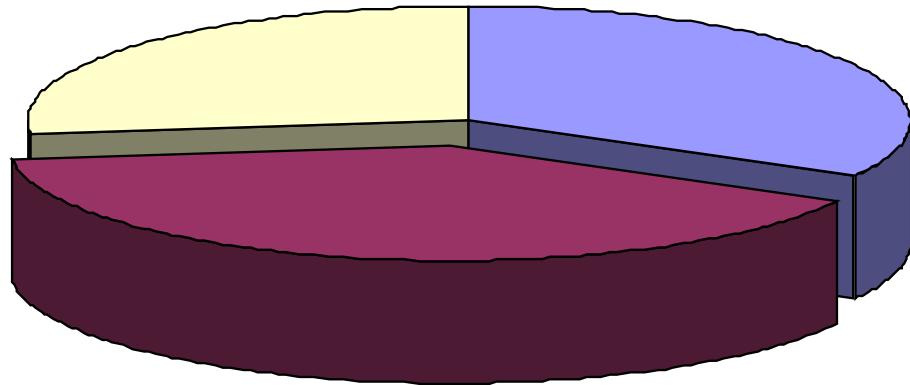
Izvori emisije	SO ₂	NO _x	NMVOC
Izgaranje u kućanstvima i okružju, kogeneracija	59	21	-
Izgaranje vezano za uslužne djelatnosti	10	4	5
Izgaranje u industriji	21	13	1
Proizvodni procesi	4	2	5
Pridobivanje i distribucija fosilnih goriva	-	-	6
Uporaba otapala	-	-	22
Cestovni promet	3	45	31
Ostalni mobilni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



Rafinerija nafte: ulaz, izlaz i sporedni produkti

kemijska industrija

27 %



zaštita okoliša

40 %

naftna industrija

33 %

udio primjene
katalizatora u
pojedinim rafinerijskim
procesima

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

ostalo, 5 %

reforming +

izomerizacija

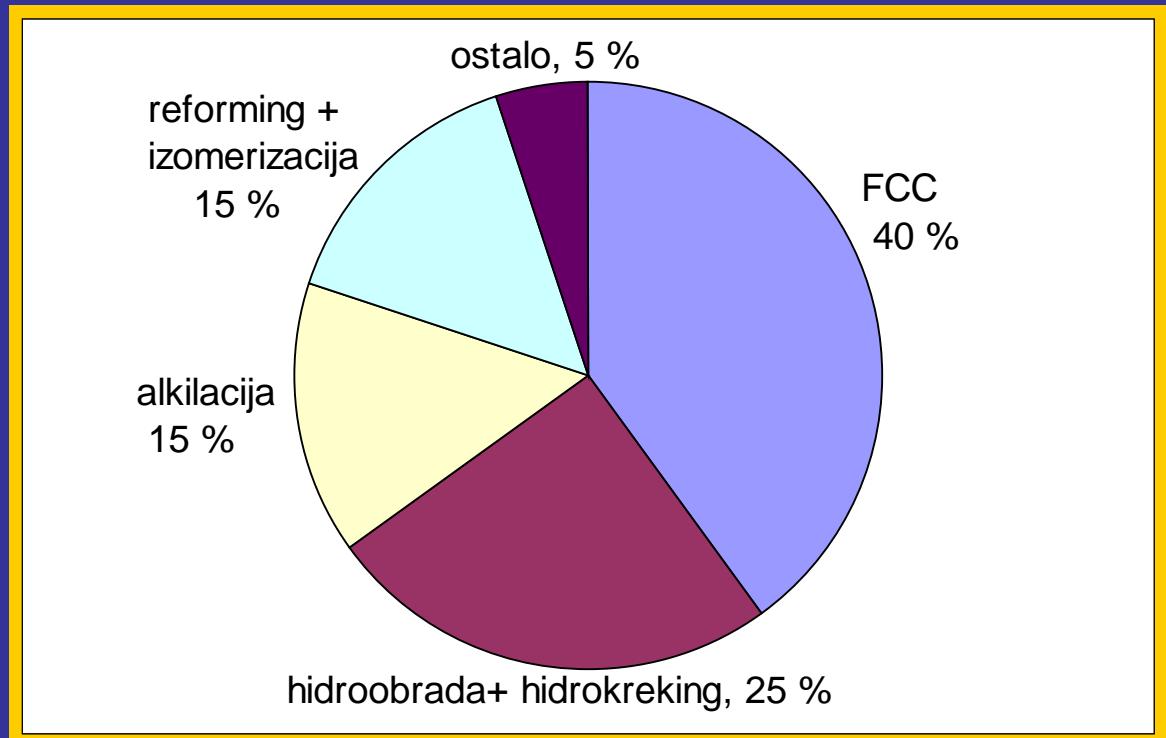
15 %

alkilacija

15 %

FCC
40 %

hidroobrada+ hidrokrekking, 25 %



- 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.

- klorofluorougljici (CFC) – freoni, klorofluorougljikovodici (HCFC) i ostali "sintetički" plinovi (perfluorougljici, PFCs; sumpor heksafluorid, SF₆) koji bitno doprinose pojavi učinka staklenika, nemaju prirodne izvore ili su oni zanemarivi !

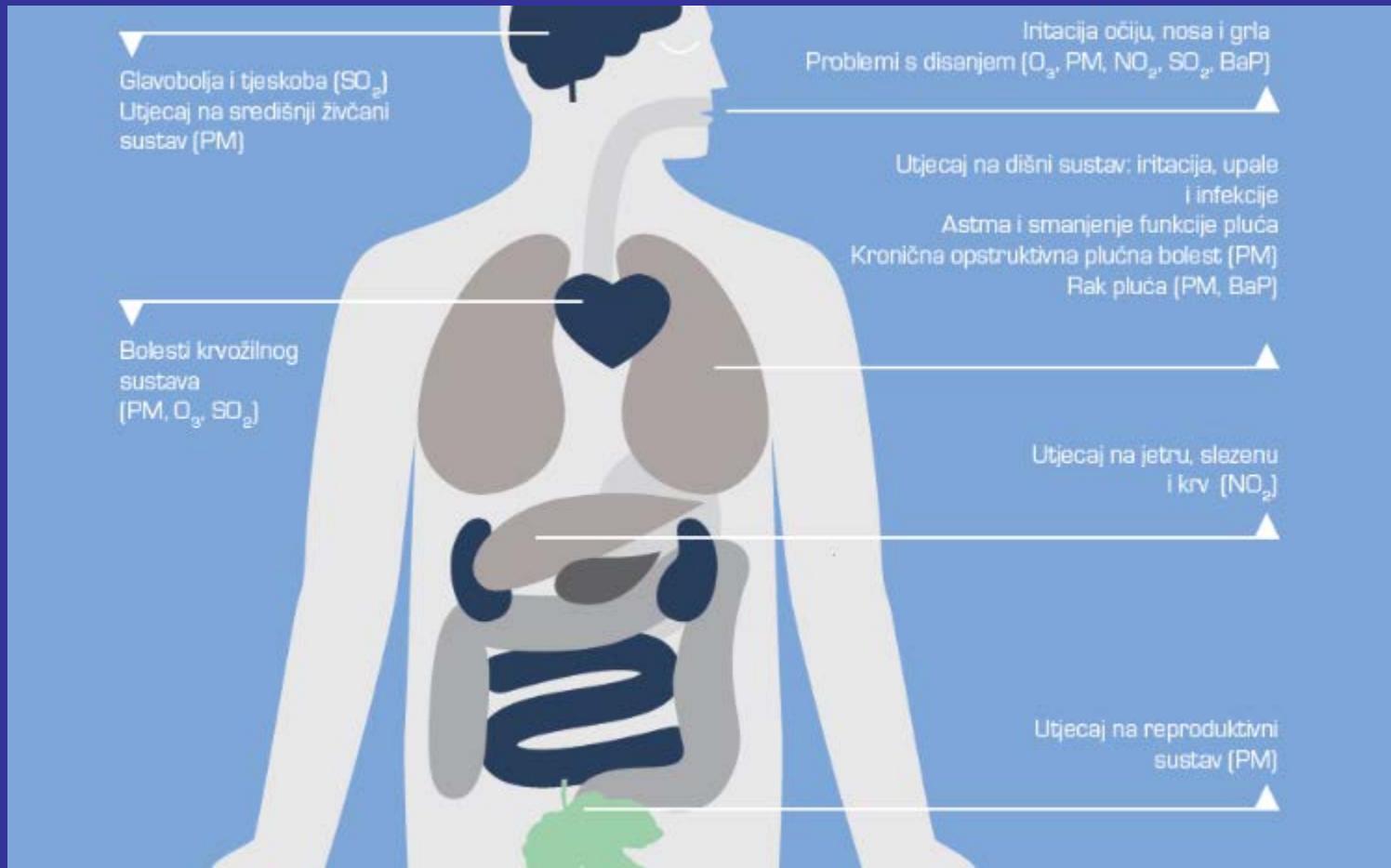
Najčešći izvori onečišćenja zraka u kućanstvima:

- 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



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 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	GV ne smije biti prekoračena više od 24 puta tijekom kalendarske godine
	24 sata	125 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	GV ne smije biti prekoračena više od 3 puta tijekom kalendarske godine
Dušikov dioksid (NO_2)	1 sat	200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	GV ne smije biti prekoračena više od 18 puta tijekom kalendarske godine
	kalendarska godina	40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	-
Ugljikov monoksid (CO)	maksimalna dnevna osmosatna srednja vrijednost	10 mg/ m^3	-
PM_{10}	24 sata	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	GV ne smije biti prekoračena više od 35 puta tijekom kalendarske godine
	kalendarska godina	40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	-
Benzen	kalendarska godina	5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	-
Olovo (Pb) u PM_{10}	kalendarska godina	0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	-
Ukupna plinovita živa (Hg)	kalendarska godina	1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	-

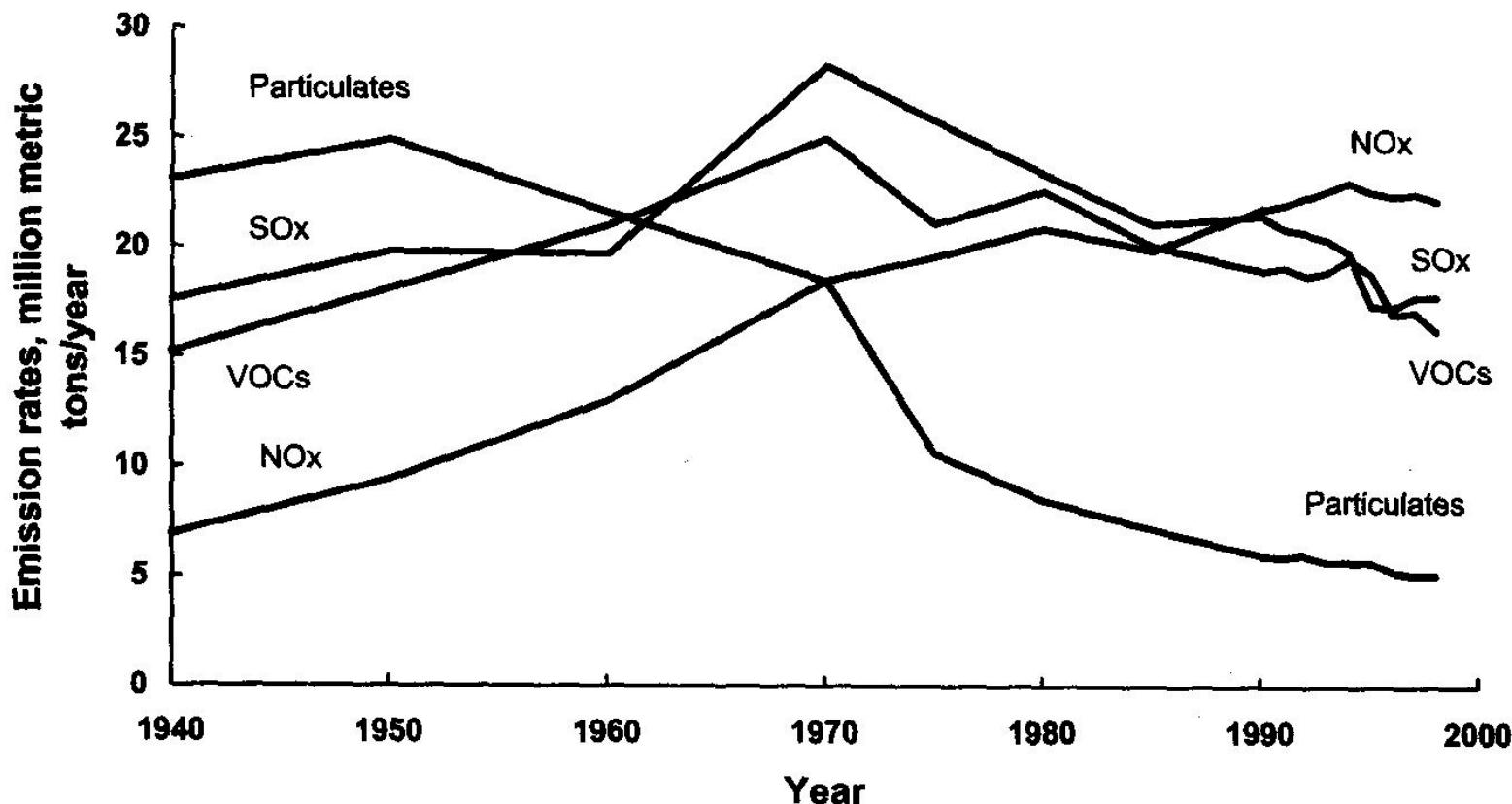
Uredba o razinama onečišćujućih tvari u zraku

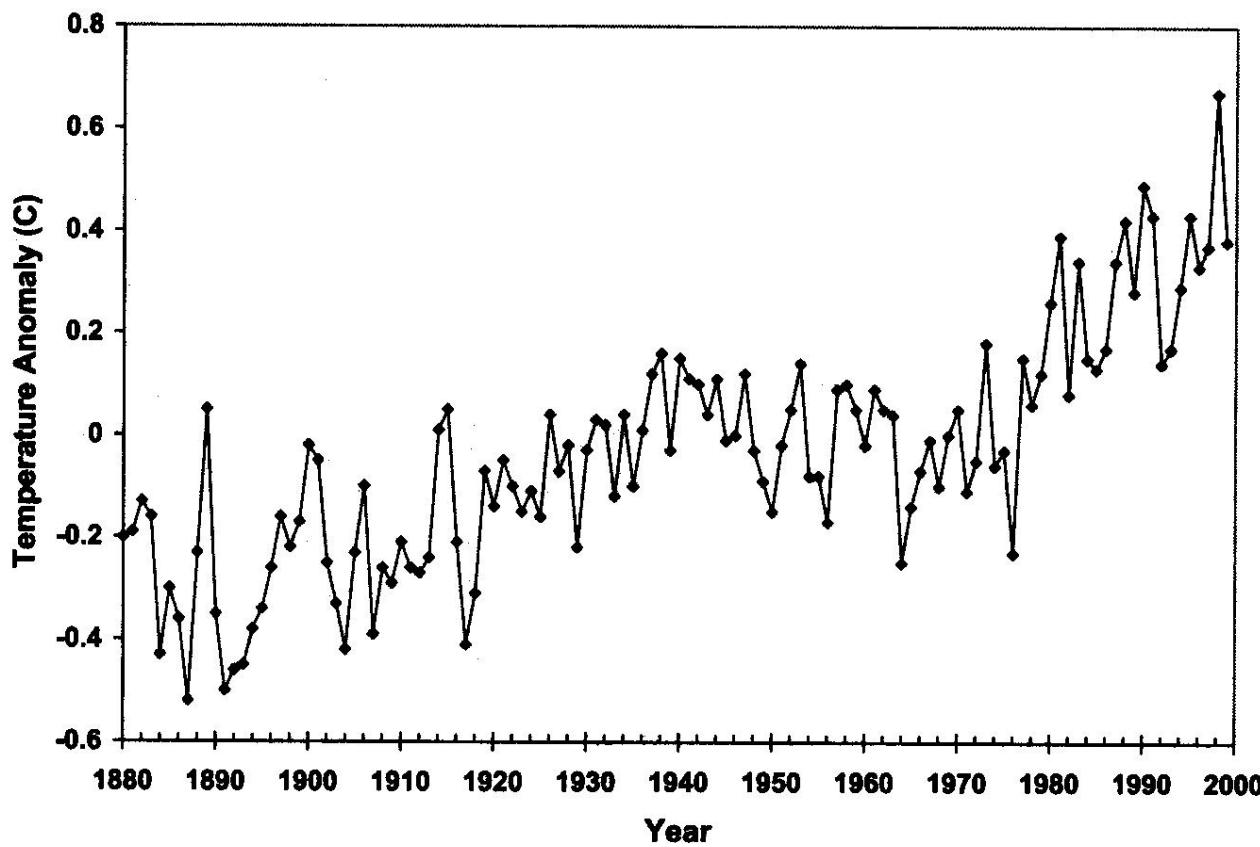
Granična vrijednost za PM_{2,5} obzirom na zaštitu zdravlja ljudi

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

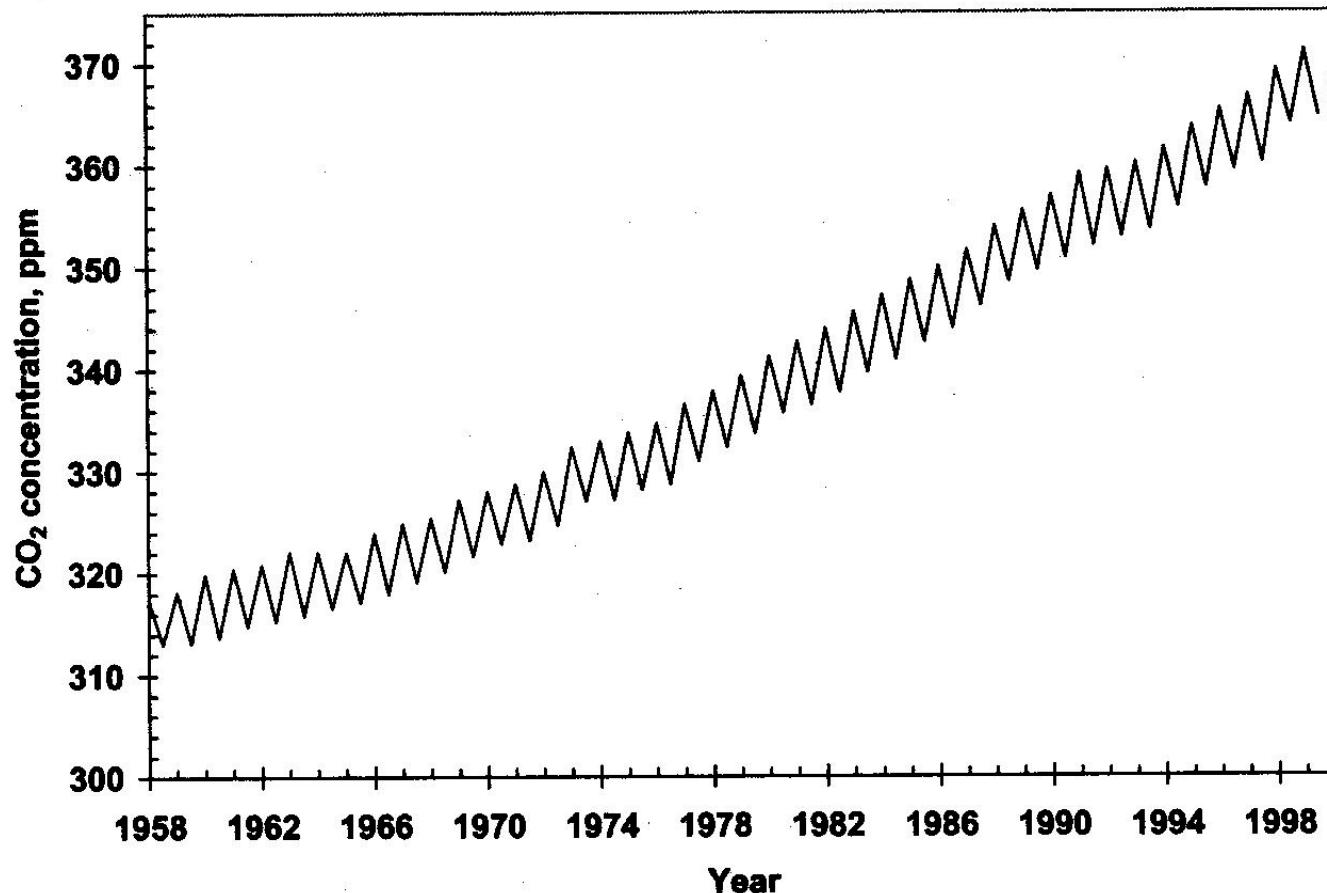
Trendovi emisija u SAD





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 $0,7^{\circ}\text{C}$
- prema predviđanjima za sljedećih 100 godina prosječna globalna temperatura će porasti za $2,5^{\circ}\text{C}$ (krajem 21 stoljeća očekuje se između $1,4$ i $5,8^{\circ}\text{C}$)
- U 2003. globalna emisija CO_2 koja potječe od izgaranja fosilnih goriva iznosila je $25 \cdot 10^9 \text{ t/god.}$
- AGT nije najbolja mjera klimatskih promjena!



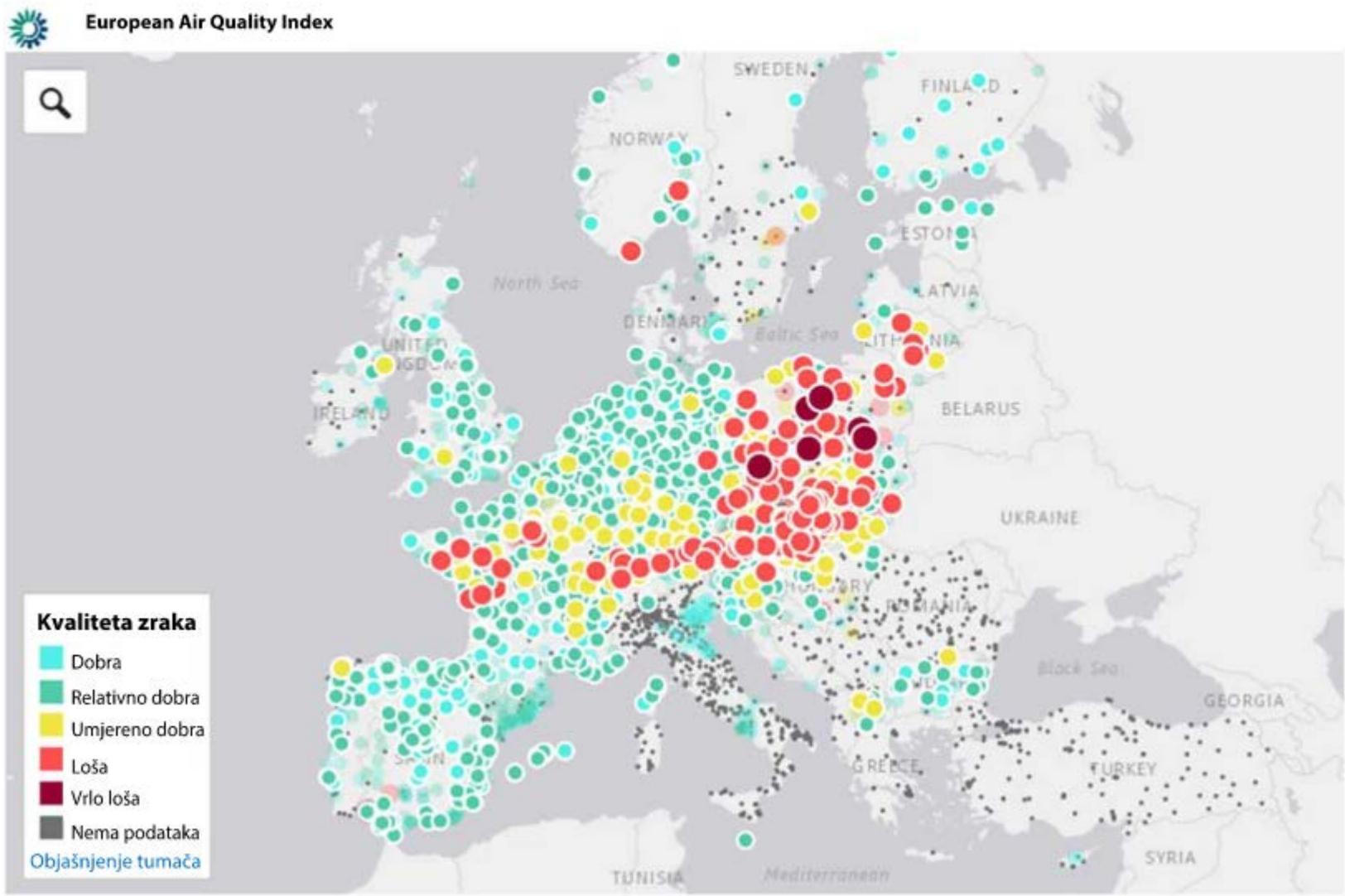
Porast koncentracije CO₂ u atmosferi (mjesto mjerjenja - Hawai)
- u zadnjih 150 godina emisija CO₂ porasla za 25 %.

Trendovi emisija u Europi

- 1990. godine na području Europe najveća emisija NO_x je bila u razvijenim zemljama zapadne Europe (Velika Britanija, Njemačka, Benelux), a slična situacija je i sa emisijama SO_2 , VOC i CO_2
- nedavna istraživanja pokazala su da je koncentracija CO_2 u atmosferi kontinuirano rasla u zadnjih 200 godina
- u zadnjih 20 godina emisija SO_2 opada u većini zemalja Europe
- emisija NO_x uglavnom raste, a u vremenu od 1980. do 1990. nisu uočene bitne promjene

- emisija CO₂ iz nepokretnih (stacionarnih) izvora opada, dok emisija CO₂ iz mobilnih izvora neznatno raste
- nije moguće uočiti jasne trendove u emisijama NMVOC - neke zemlje su smanjile emisije NMVOC, dok je u drugim zemljama uočen porast emisija zadnjih godina

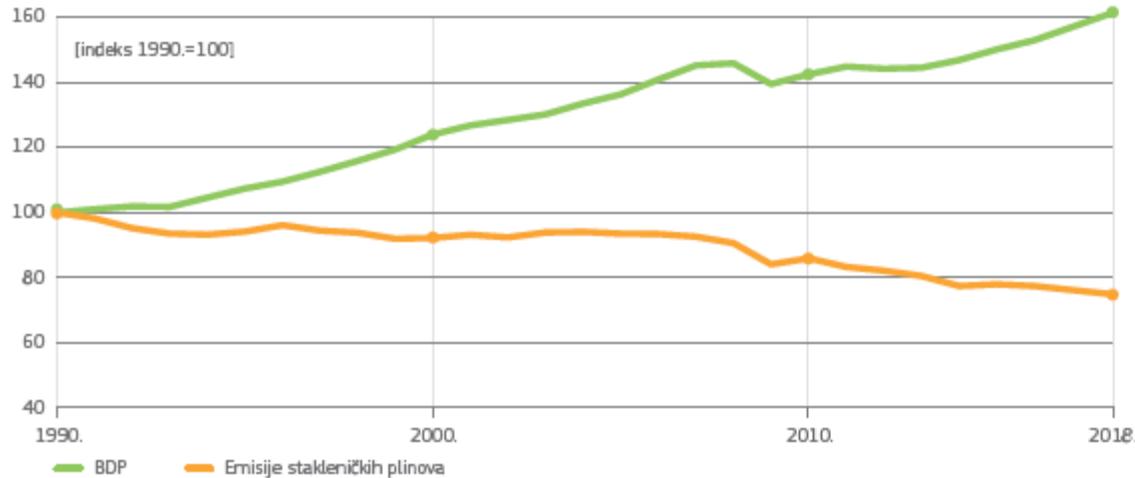
Indeks kvalitete zraka EEA-e za 20. ožujka 2018.



Izvor: EEA.

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 %

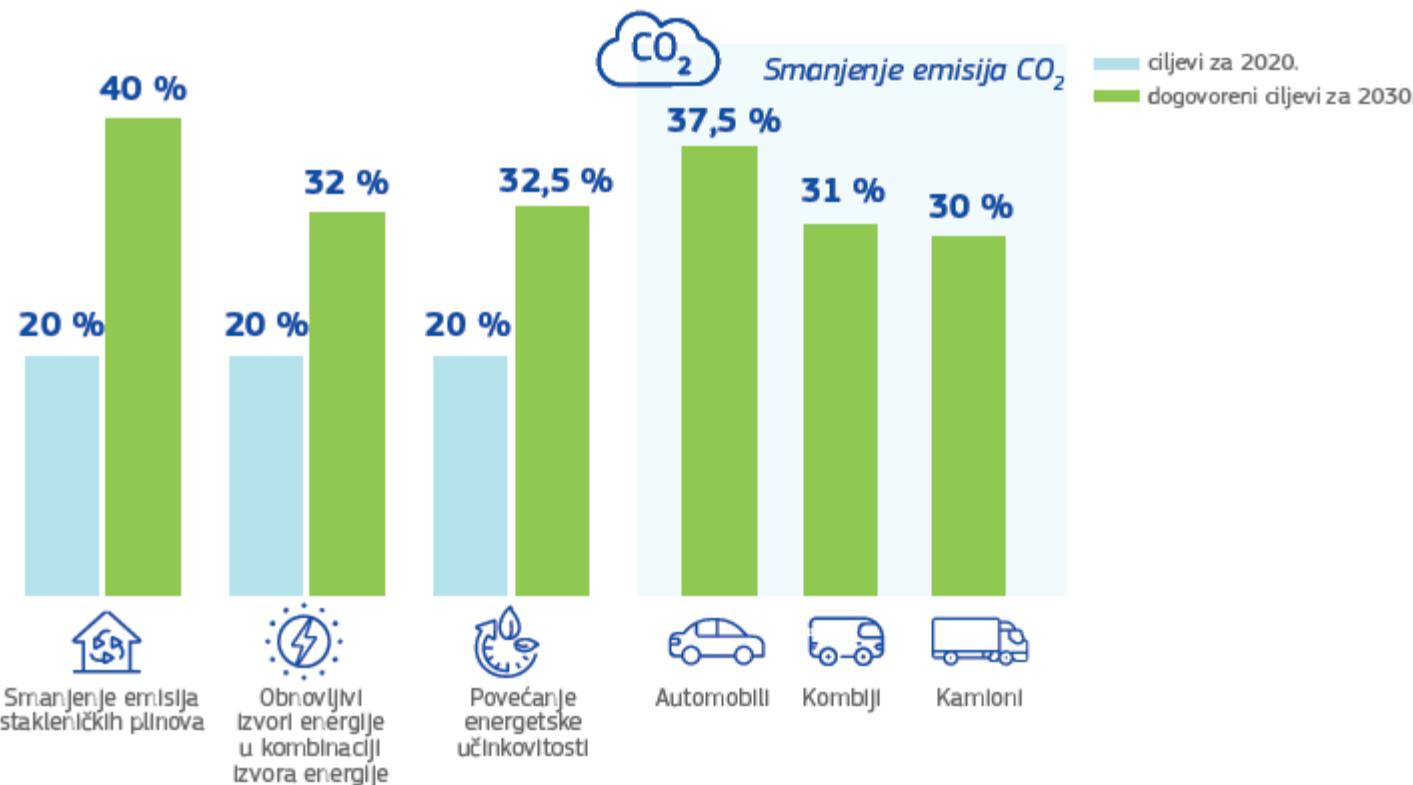
1990.-2018.

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



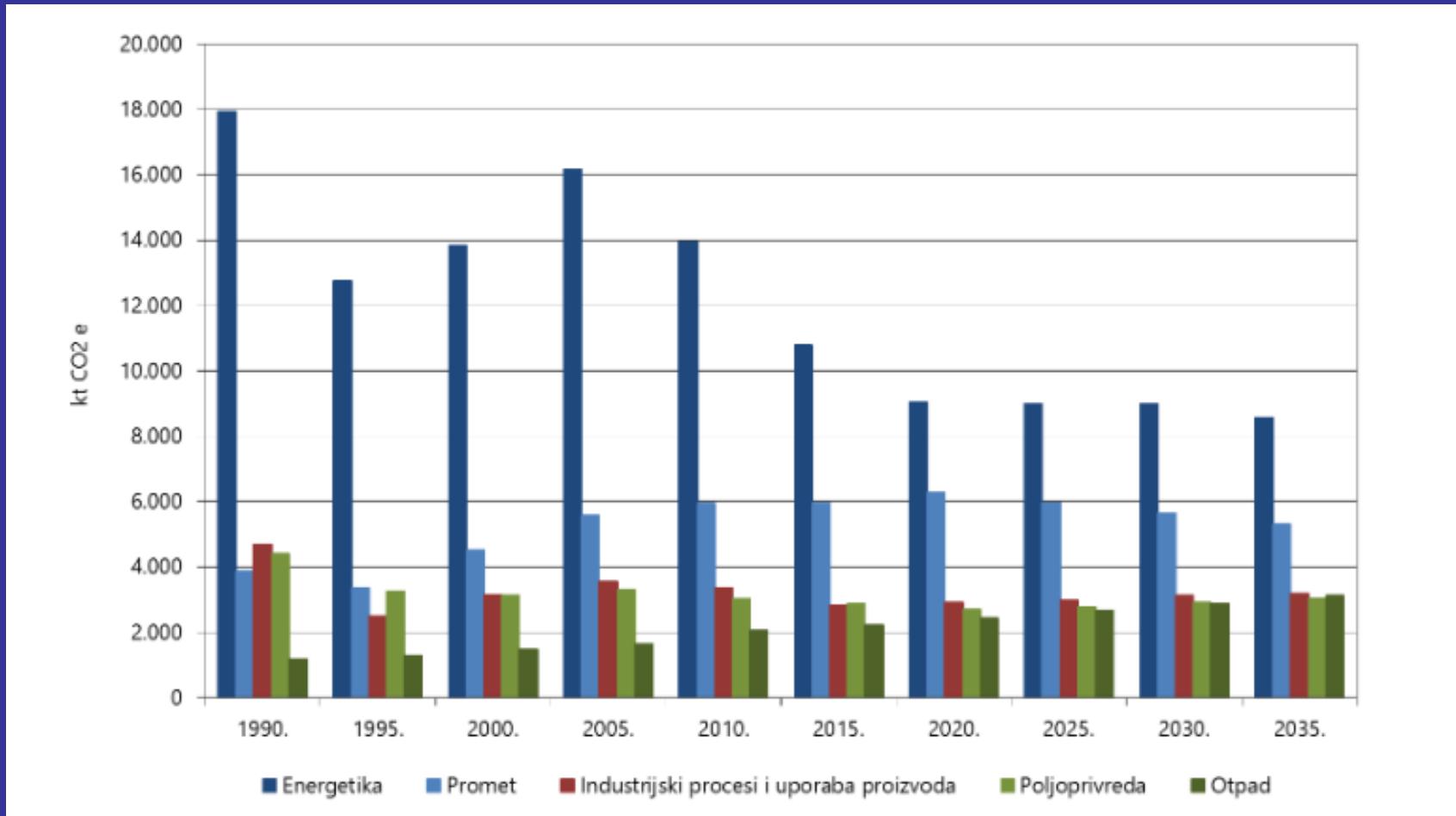
EU je jedino veliko gospodarstvo u svijetu koje je uspostavilo zakonodavstvo prema kojem će se u svim gospodarskim sektorima smanjiti emisije stakleničkih plinova u skladu s Pariškim sporazumom.

Trendovi emisija u RH

- na području RH u zadnjim godinama dolazi do pada emisija onečišćujućih tvari (što je rezultat pada gospodarskih aktivnosti tijekom ratnih događanja, smanjenja energetske potrošnje i zatvaranja određenog broja većih izvora onečišćenja zraka)
- uporaba tehničkih mjera za smanjenje emisija nije dovoljno izražena!
 - a) znatna finansijska ulaganja u Rafineriji nafte Urinj (1996./97.) za izgradnju postrojenja HDS/MHC (hidrodesulfurizacija i blagi hidrokreking) i za rekonstrukciju Clausovog postrojenja čime se poboljšava kakvoća dizel goriva i smanjuje ispuštanje SO₂ u zrak za oko 20 %, a NO_x za oko 17 %;

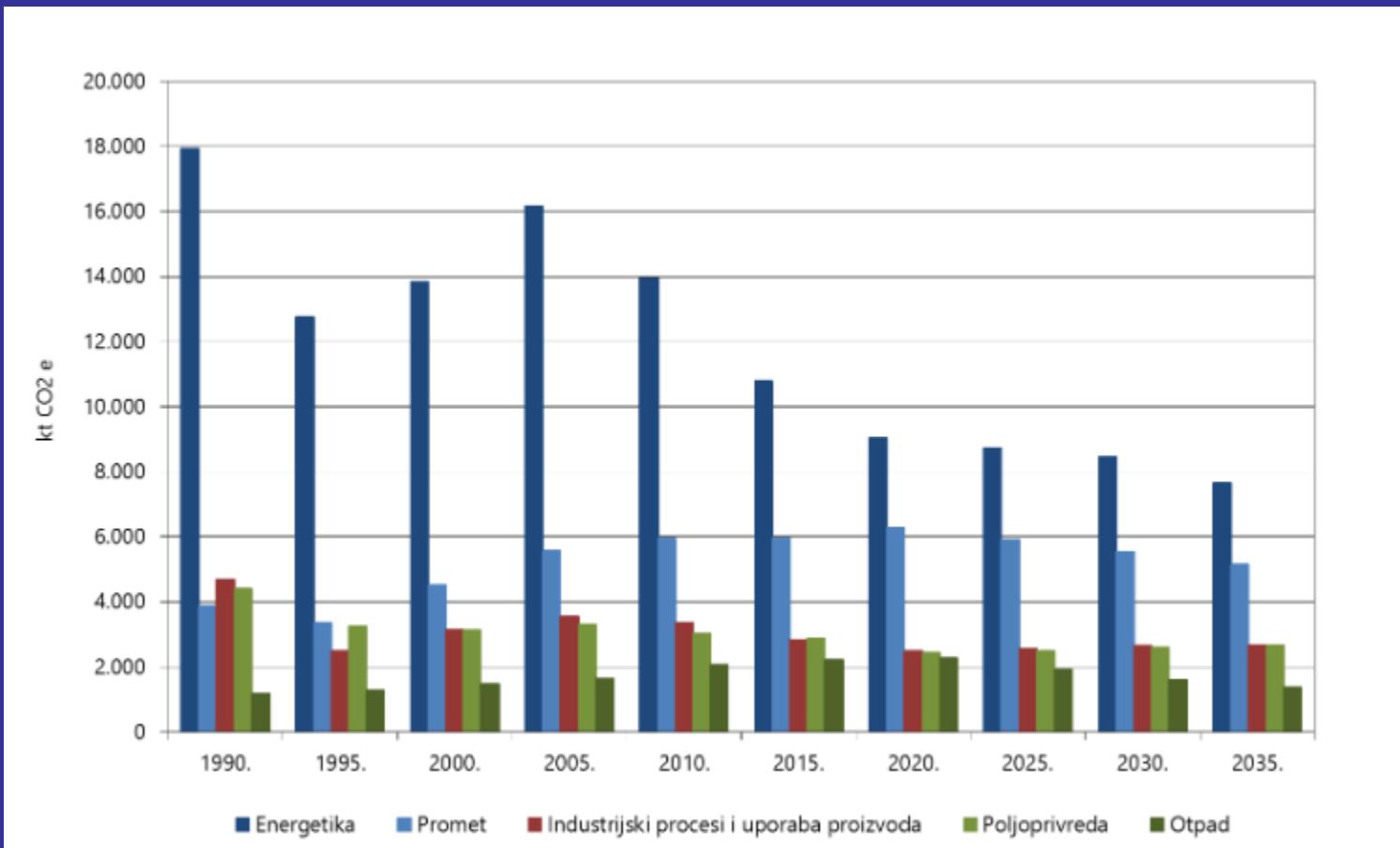
- b) ugradnja novih filtera te sustava za kontinuirano mjerjenje emisija SO_2 , NO_x i krutih čestica u Tvornici cementa Koromačno; ugradnja novih filtera u PLOMIN-u I i sustava za desulfurizaciju otpadnih plinova u PLOMIN-u II te sekundarne mjere za smanjenje emisija NO_x uporabom katalizatora i uree kao reducensa (Pokretni uređaj za spaljivanje tehnološkog otpada PUTO) – ZATVARANJE PUTO-a!
- c) Izgradnja Clausovog postrojenja u Sisku i dr.

Trendovi emisija u RH



Povijesne emisije i projekcije emisija stakleničkih plinova po sektorima,
scenarij 's postojećim mjerama'

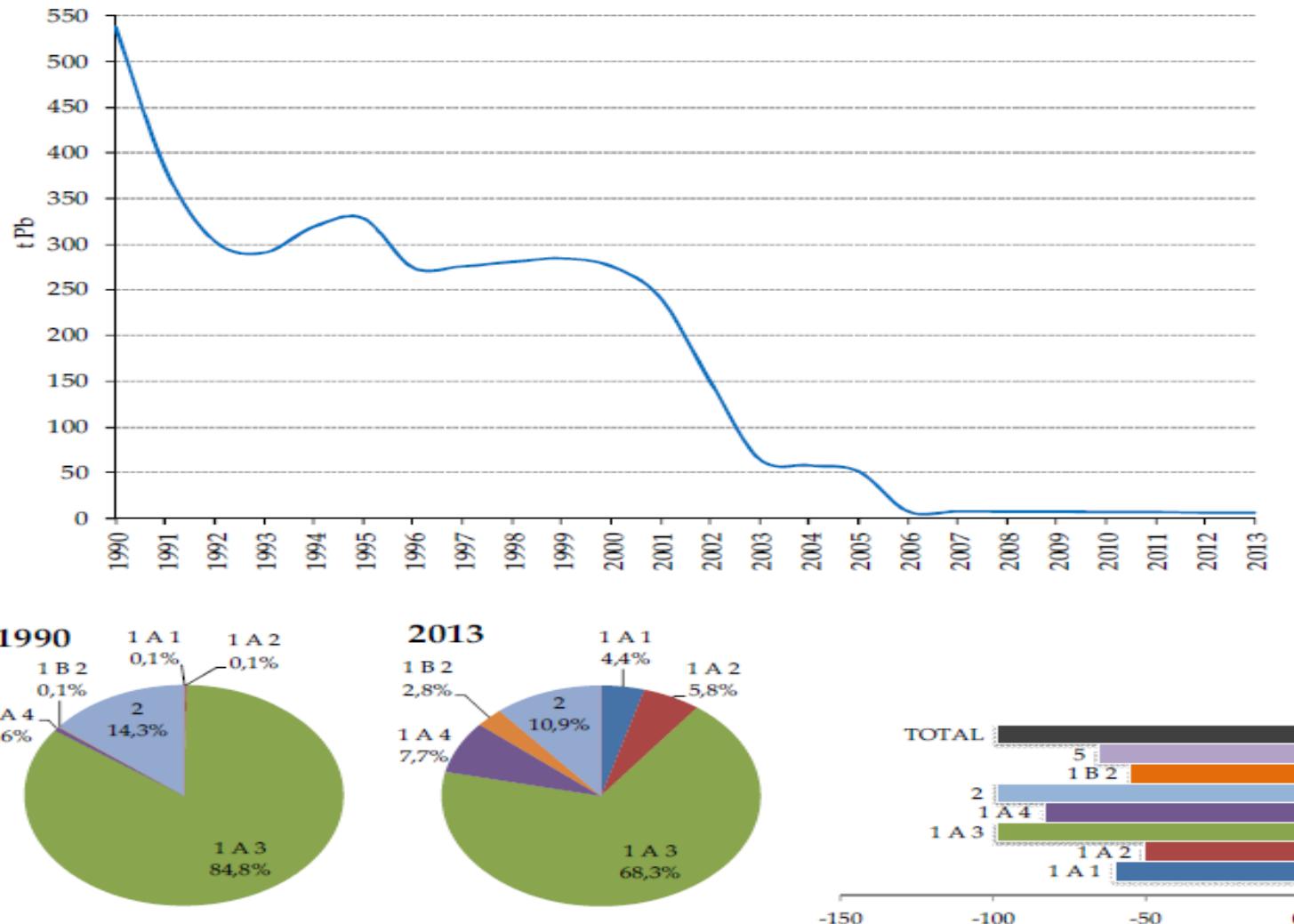
Izvješće o projekcijama emisija stakleničkih plinova po izvorima i njihovo uklanjanje
ponorima, 2019.



Povijesne emisije i projekcije emisija stakleničkih plinova po sektorima, scenarij 's dodatnim mjerama'

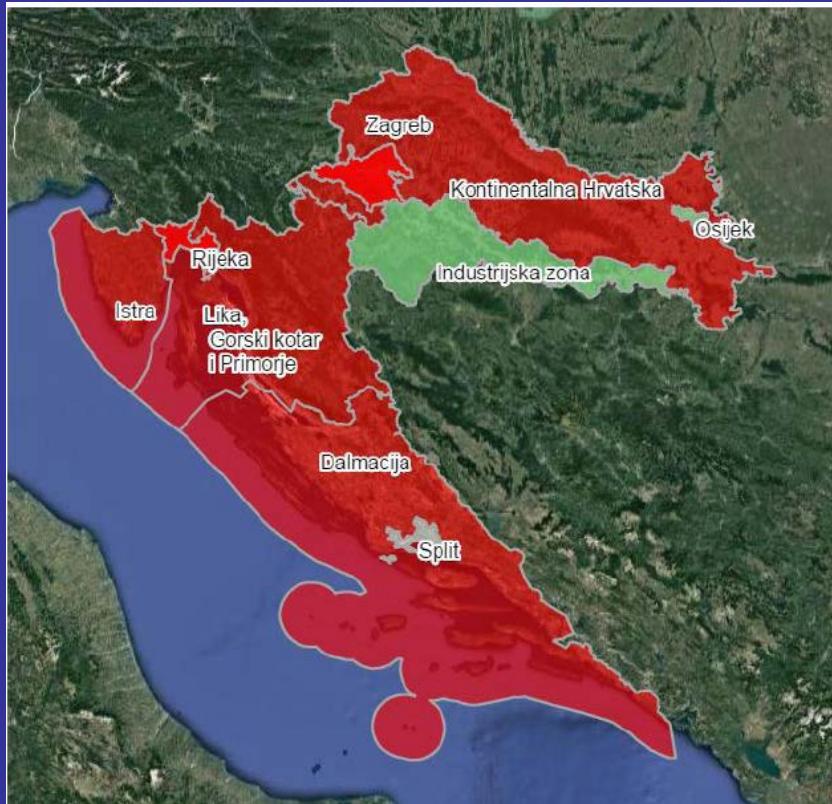
Izvješće o projekcijama emisija stakleničkih plinova po izvorima i njihovo uklanjanje ponorima, 2019.

Izviješće o proračunu emisija RH 2015. (1990.-2013).



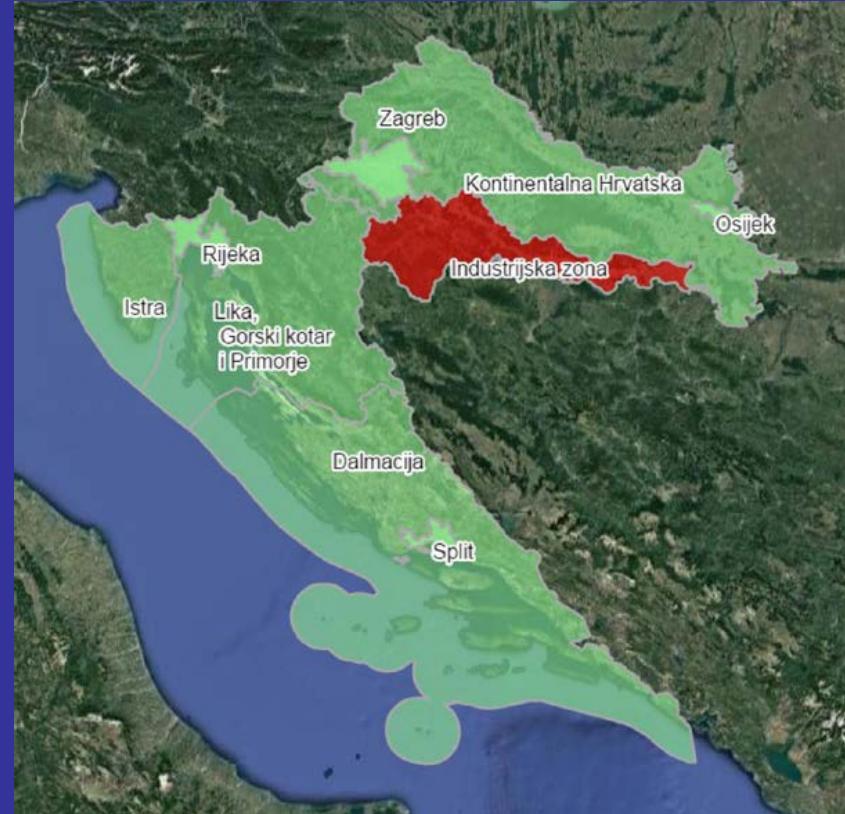
Slika 3.8.1-1 Emisija Pb (t/god) i postotni udio po sektoru i promjene u emisiji Pb

Godišnje izvješće o praćenju kvalitete zraka na području RH za 2015. i 2016., Hrvatska agencija za okoliš i prirodu

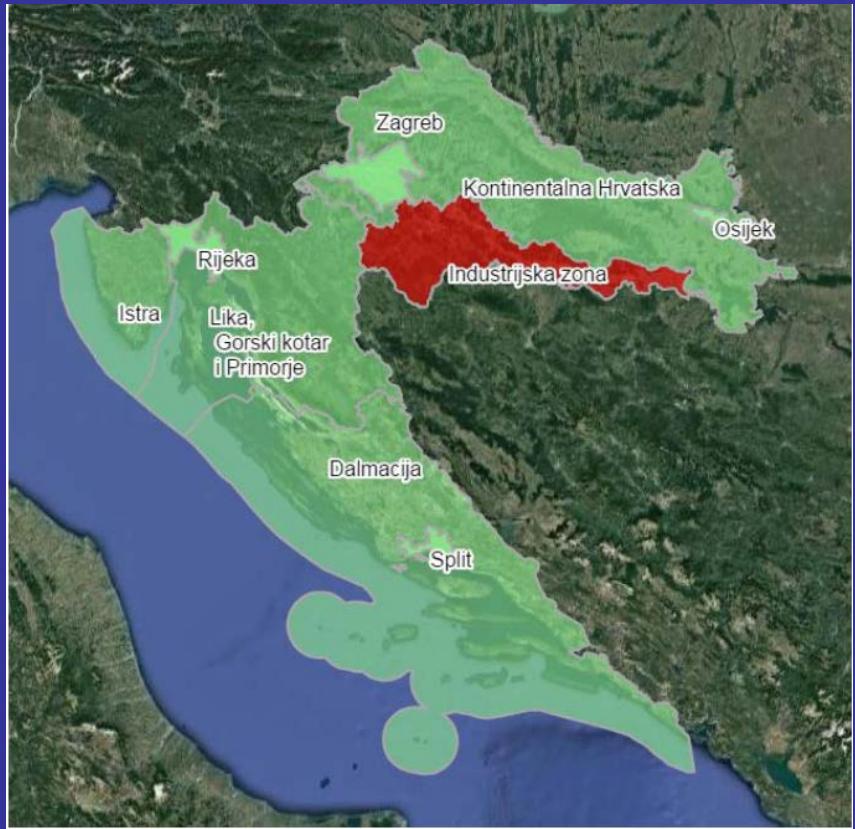


Ocjena onečišćenosti ozonom u 2015.
Isto u 2016.!

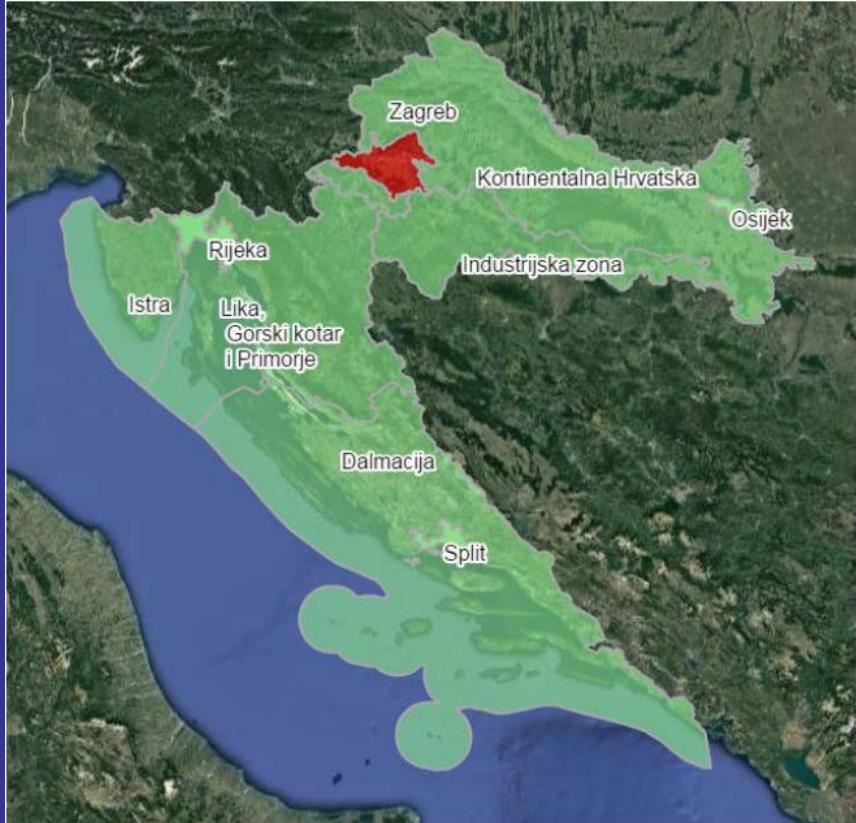
Crvena boja - prekoračenje GV
Zelena boja - nije prekoračena GV



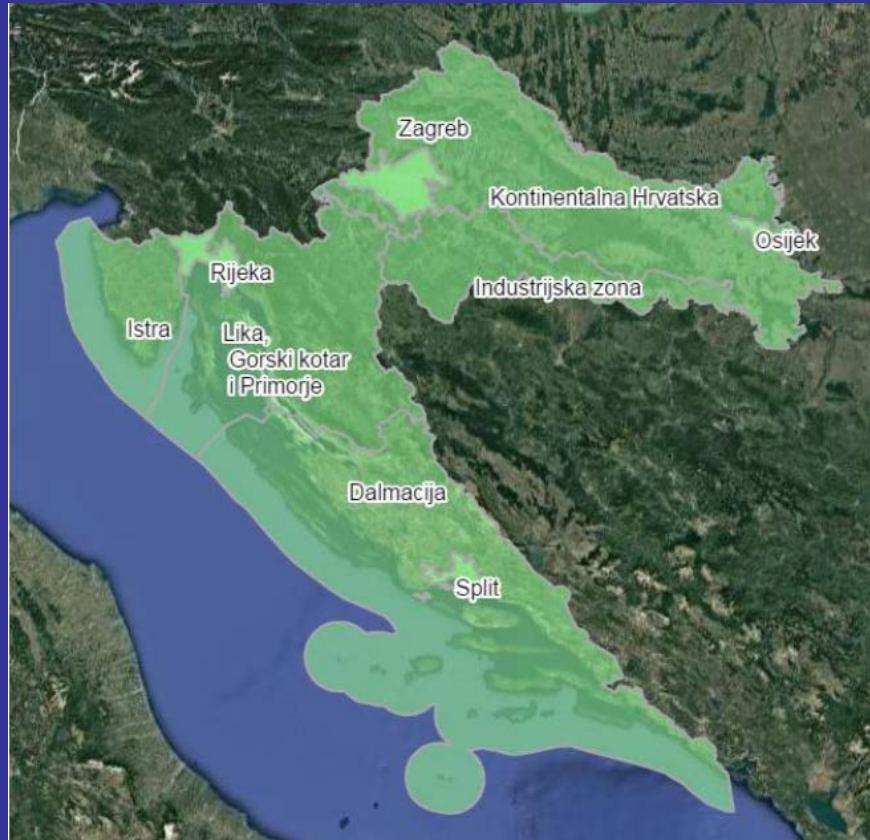
Ocjena onečišćenosti benzenom u 2015.
nema prekoračenja u 2016.



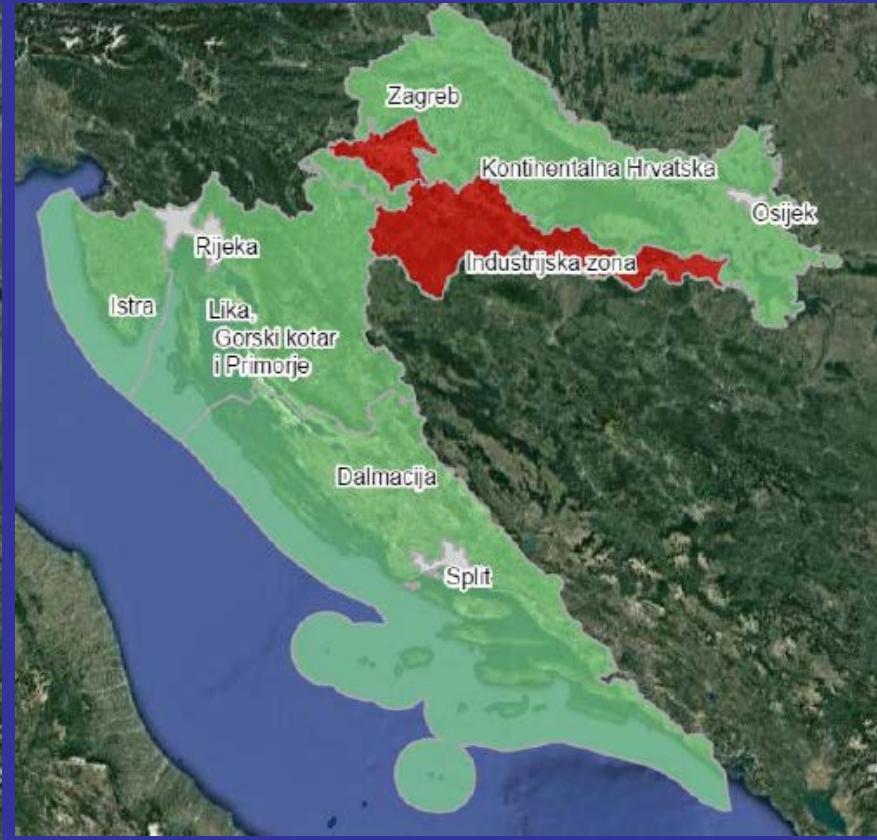
Ocjena onečišćenosti s PM_{2.5} u 2015.
+ Zagreb i okolica u 2016.



Ocjena onečišćenosti s NO₂ u 2015.
Isto u 2016.!

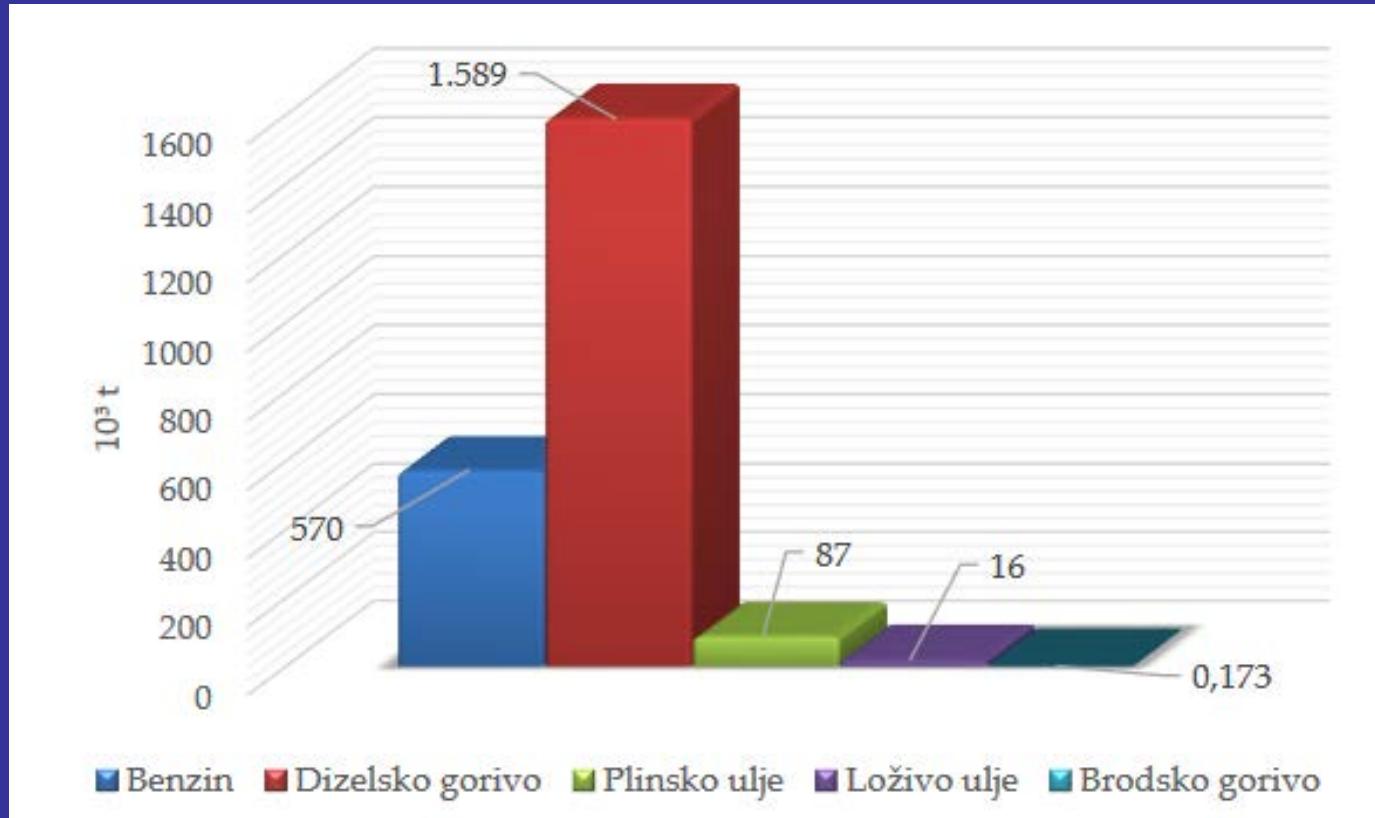


Ocjena onečišćenosti s CO u 2015.
Isto u 2016!



Ocjena onečišćenosti s B(a)P u PM₁₀ u 2015
Isto u 2016!

Ukupne količine tekućih naftnih goriva prema vrsti goriva stavljene na tržište RH u 2016. godini izražene u tonama



Izvor podataka: HAOP, 2016.