

INZRAK

Jačanje inspekcije zaštite okoliša radi učinkovite kontrole praćenja kakvoće zraka i sustava trgovanja emisijskim jedinicama stakleničkih plinova, kako bi se postigla bolja kvaliteta zraka u Republici Hrvatskoj



REPUBLIKA HRVATSKA

MINISTARSTVO ZAŠTITE
OKOLIŠA I ENERGETIKE



safu | SREDIŠNJA AGENCIJA ZA
FINANCIARANJE I UGOVARANJE



Ovaj projekt financira Europska unija



EKONERG

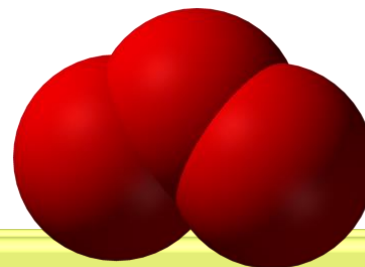
Institut za energetiku i zaštitu okoliša



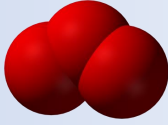
TEMA 2: Onečišćujuće tvari

Mato Papić dipl. ing. stroj.
Bojan Abramović dipl. ing. stroj.

2.1 O₃ – KEMIJSKE KARAKTERISTIKE



Prizemni ozon najvažniji je fotokemijski oksidans u troposferi. Sekundarna je onečišćujuća tvar jer se ne emitira direktno iz izvora, već se stvara fotokemijskim reakcijama (u kojima sudjeluje kratkovalna radijacija sa Sunca) iz dušikovog dioksida (NO₂) i lako hlapivih organskih spojeva (VOC) u troposferi.



2.2 O₃ – KEMIZAM NASTANKA I RAZGRADNJE

Urbana troposfera obiluje tim spojevima, a uz povoljne uvjete dolazi do **stvaranja fotokemijskog smoga**.

Prvi uvjet je stvaranje hidroksilnog radikala (OH) koji nastaje reakcijom slobodnog radikala O* i molekule vode (O* je ekscitirani oblik atomskog kisika):



2.2 O₃ – KEMIZAM NASTANKA I RAZGRADNJE



Hidroksilni radikal najvažniji je oksidirajući agens u troposferi i on može reagirati sa svim organskim spojevima u zraku. Produkti tih reakcija su molekule vode (H₂O) i organski radikal:



gdje je R (CH₃ ili CHO ili CH₂CH₃), a R* je organski radikal



2.2 O₃ – KEMIZAM NASTANKA I RAZGRADNJE

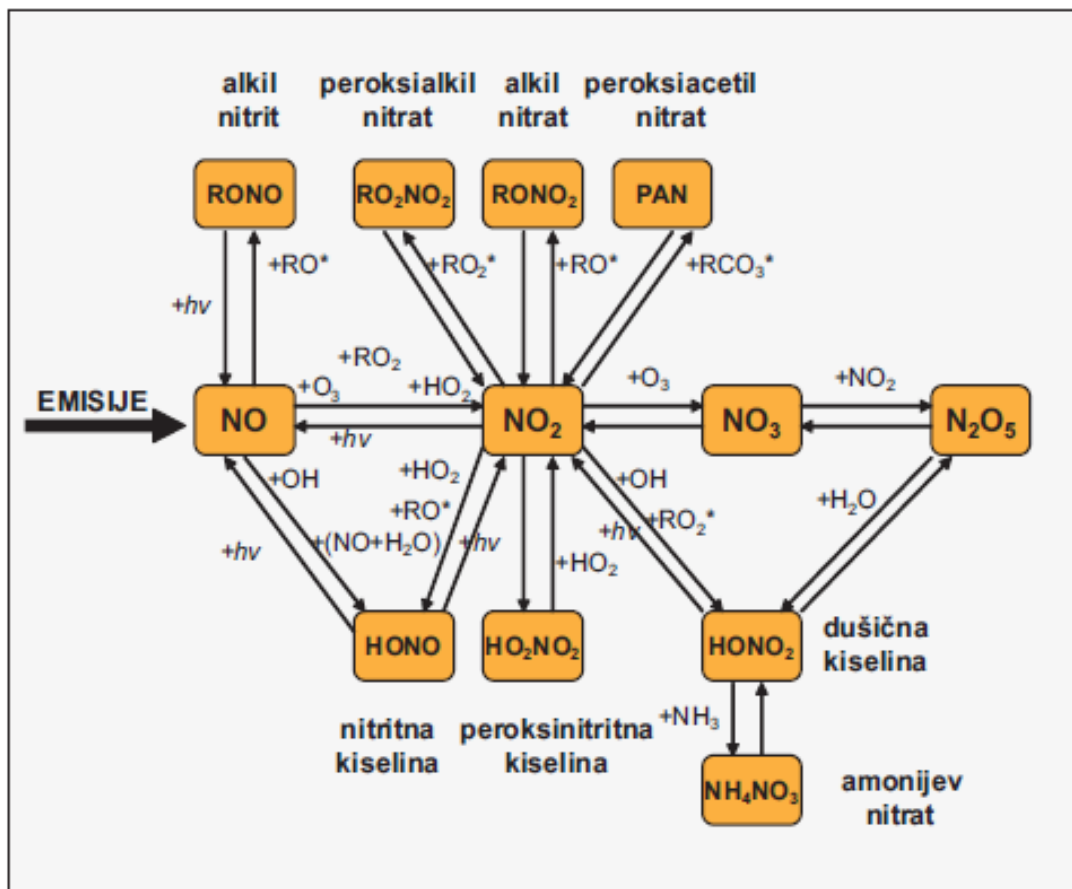
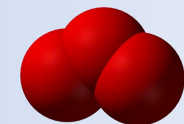


RO₂* omogućuje oksidaciju NO u NO₂ bez razgradnje molekule ozona (O₃), kao što prikazuje reakcija:



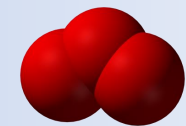
U fotokemijskim reakcijama u troposferi oksidacijom NO_x stvaraju se produkti kao što su HNO₃, HO₂NO₂, HNO₂, peroksiacetil nitrati, N₂O₅, nitratni radikali i organski nitrati, a svi zajedno predstavljaju biološke iritanse.

2.2 O₃ – KEMIZAM NASTANKA I RAZGRADNJE



Sumarni interkonverzijski putevi oksidacije dušika sa stvaranjem fotokemijskog smoga.

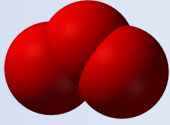
2.2 O₃ – KEMIZAM NASTANKA I RAZGRADNJE



Sažetak stvaranja fotokemijskog smoga

1. Fotokemijski smog mješavina je primarnih i sekundarnih onečišćujućih tvari u troposferi.
2. Fotokemijski smog stvara se nizom reakcija u kojima dolazi do transformiranja dušika (N) u različite spojeve u atmosferi.
3. Automobili ispuštaju NO i male količine NO₂.
4. Dušikov oksid (NO) zapravo je startni spoj koji se u atmosferi oksidira u dušikov dioksid (NO₂), a on se dalje oksidira u dušikov trioksid (NO₃) koji se transformira u dušikov pentoksid (N₂O₅). Svaki od tih dušikovitih oksida zatim reagira u fotokemijskim procesima s drugim atmosferskim spojevima stvarajući brojne biološke iritanse.

2.2 O₃ – KEMIZAM NASTANKA I RAZGRADNJE



5. U reakcijama stvaranja fotokemijskog smoga dolazi i do nagomilavanja prizemnog ozona (O₃) u nižim slojevima troposfere.
6. Rezultirajuća mješavina fotokemijskog smoga sastoji se od više od 100 kemijskih spojeva.

2.3 O₃ – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA



Ambijentalne koncentracije ozona ovise o nekoliko faktora: intenzitetu insolacije, visini atmosferskog sloja temperaturne inverzije, koncentracijama dušikovih oksida i hlapivih organskih spojeva te njihovih omjera. Najpovoljniji omjer za stvaranje ozona je:

$$\text{VOC} : \text{NO}_x = 4 : 1 \text{ ili } 10 : 1$$

2.3 O₃ – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA



Ozon pokazuje bitne prostorne varijacije koje ovise o:

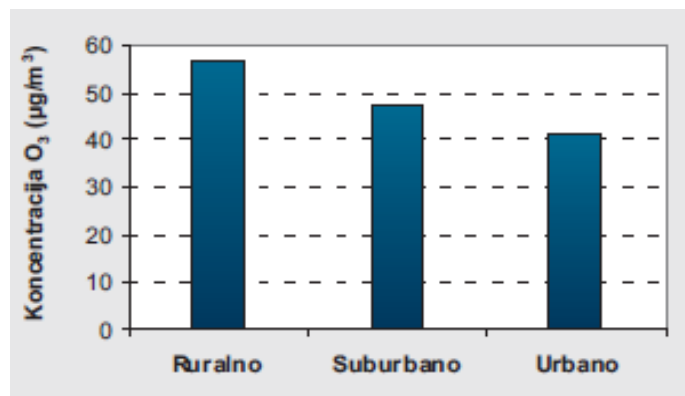
- **prevladavajućim smjerovima vjetra**
- **tendenciji postizanja viših koncentracija u predgrađima i ruralnim područjima**
- **većim nadmorskim visinama**

U blizini velikih emisijskih izvora dušikovih oksida koncentracije ozona manje su zbog toga što s njima ulazi u kemijske reakcije. To rezultira većim koncentracijama ozona u predgrađima i ruralnim područjima od primjerice onih uz velike prometnice.

2.3 O₃ – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA

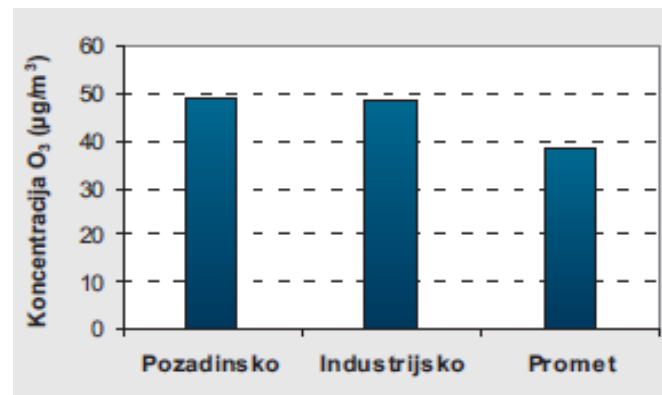


Godišnje srednje vrijednosti ozona izmjerene u Europi pokazale su najviše vrijednosti na pozadinskim postajama (**49 $\mu\text{g}/\text{m}^3$**) i postajama smještenima u ruralnim područjima (**57,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$**). Vrijednosti izmjerene u urbanim područjima i uz velike prometnice niže su za oko 24%.



Prosječne godišnje vrijednosti koncentracija O₃ kategorizirane prema lokaciji mjerenja.

Izvor: AIRNET.



Prosječne godišnje vrijednosti koncentracija O₃ kategorizirane prema izvoru onečišćenja.

Izvor: AIRNET.

2.3 O₃ – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA



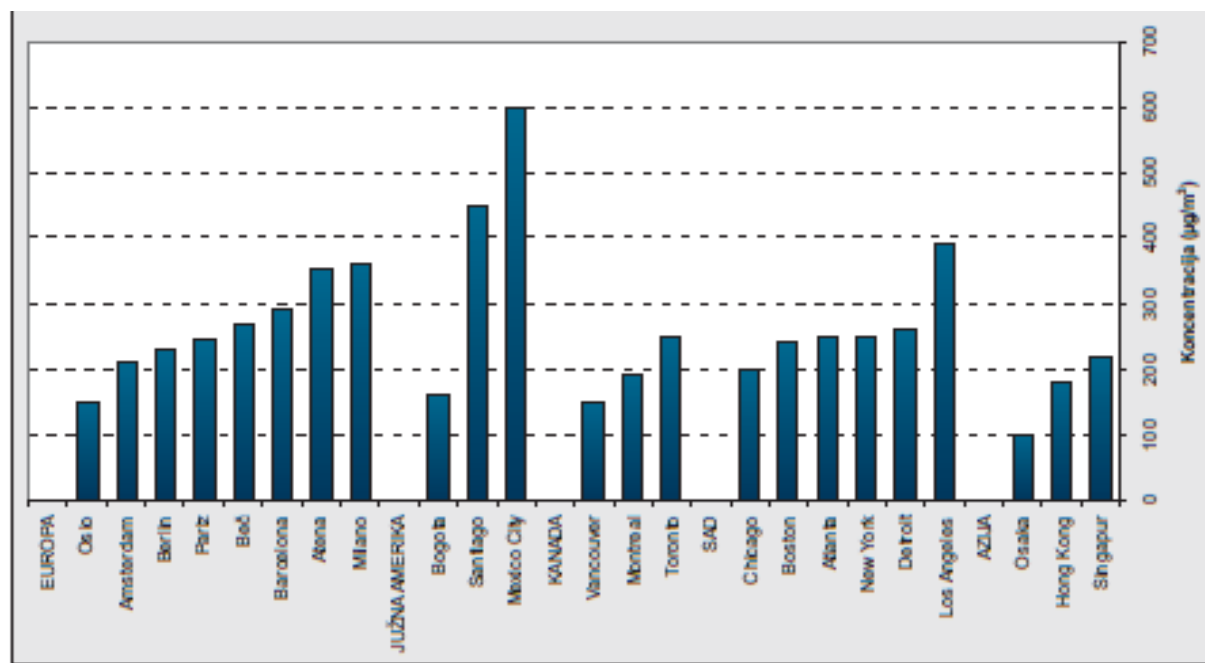
Vrijednosti jednosatnih maksimalnih koncentracija ozona izmjerenih u urbanim sredinama različitih kontinenata kreću se između **100 do 380 $\mu\text{g}/\text{m}^3$** , osim u Južnoj Americi gdje su mnogo više (**200 do 600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$**)

Područje	$\mu\text{g} / \text{m}^3$
Afrika	120 - 300
Azija	100 - 250
Australija / Novi Zeland	120 - 310
Kanada / SAD	150 - 380
Europa	150 - 350
Južna Amerika	200 - 600

2.3 O₃ – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA



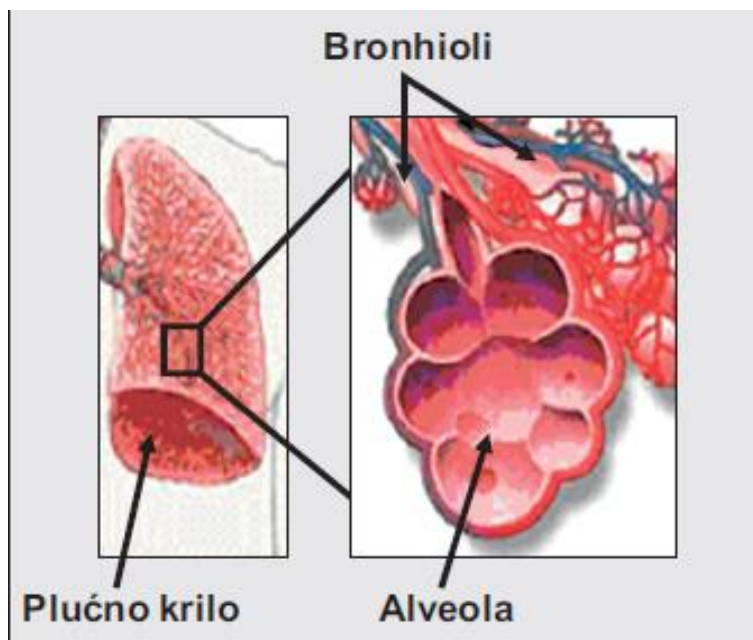
Vrijednosti mjerenja najviših jednosatnih prosječnih koncentracija ozona u velikim gradovima Europe povećavaju se prema jugu, pa tako u Oslu iznose **150 µg/m³** u Beču **280 µg/m³**, dok u Ateni i Milanu iznose oko **350 µg/m³**. Santiago i Mexico City ističu se vrlo visokim vrijednostima **450 µg/m³** **600 µg/m³** dok se u SAD-u po visini koncentracija ozona izdvaja jedino Los Angeles **390 µg/m³**



2.4 O₃ – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI ASPEKTI



Ozon ulazi u organizam inhalacijom, a budući da je slabo topljiv u vodi, udahnut se transportira duboko u pluća gdje oštećuje bronhiole koje ulaze u plućne alveole.



2.4 O₃ – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI ASPEKTI



Kratkotrajna inhalacija ozona uzrokuje difuznu upalu cijelog dišnog sustava, samo što su neki dijelovi (nosna šupljina i stijenke alveola) osjetljiviji, pa je upala jače izražena.

Ozon na svom putu u dublje dišne puteve oštećuje stanice dišnih puteva, što uzrokuje upalu pluća i smanjenje dišne funkcije. Upala se detektira gotovo odmah nakon izlaganja na osnovi pojave upalnih medijatora u bronhima, a upalne stanice obično se pojavljuju nakon nekoliko sati.

Postoje pokazatelji da akutna upala izazvana ozonom nije ograničena samo na dišni sustav jer su markeri sistemske upale kao što je aktivacija komplementa i povećana sinteza proteina pronađena i u jetrima.

2.4 O₃ – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI ASPEKTI

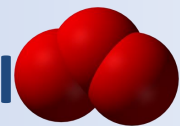


Ovisno o koncentraciji ozona, ponavljajućim ili dugotrajnim izloženostima i individualnoj osjetljivosti, dolazi do nepovratnih promjena na dišnim putevima, uključujući i oštećenje DNA molekule.

Ta oštećenja stanica posljedica su oksidativnog stresa koji uzrokuju sekundarni oksidacijski produkti.

Upala plućnoga tkiva, akumulacija tekućine i mobilizacija makrofaga tri tjedna nakon izloženosti dovode do umnožavanja plućnih epitelnih stanica, proliferacije fibroznoga tkiva i zadebljanja plućnih alveola.

2.4 O₃ – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI ASPEKTI



Sistemska djelovanje ozona mehanizmom oksidativnog stresa

2.4 O₃ – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI ASPEKTI

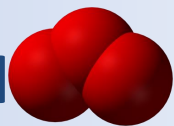


Ozon je povezan s većim brojem ozbiljnih učinaka na zdravlje koji mogu biti povezani s akutnom i kroničnom izloženošću.

Akutna izloženost ozonu uzrokuje negativne sistemske učinke na plućnom tkivu i kardiovaskularnom sustavu,

Kronična izloženost uzrokuje redukciju plućne funkcije, razvoj ateroskleroze, astme te skraćivanje očekivanog trajanja života.

2.4 O₃ – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI ASPEKTI

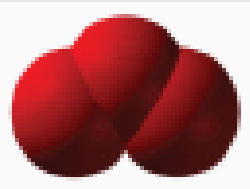


Prema preporukama Svjetske zdravstvene organizacije (WHO) postavljena je granična koncentracija ambijentalnog ozona koja se odnosi na 8-satne srednje dnevne maksimume kod kojih u većine osoba ne bi trebalo doći do pojave bolesti.

Moguće je da se kod izuzetno osjetljivih osoba i ispod tih koncentracija pojave negativni zdravstveni učinci. Što su koncentracije ozona veće od granične vrijednosti, to su zdravstveni učinci sve ozbiljniji i češći te zahvaćaju veći dio populacije.

2.4 O₃ – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI ASPEKTI

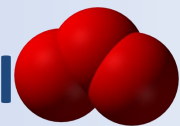


	Dnevni maksimum 8-satna srednja vrijednost	Učinci kod odabranih razina ozona
VISOKA RAZINA	240 µg/m³	Značajne zdravstvene posljedice kod bitnog udjela osjetljivog dijela populacije
WHO PRVREMENI CILJ	160 µg/m³	Ova razina nije zadovoljavajuća i uzrokuje ozbiljne posljedice po zdravlje
WHO GRANIČNA RAZINA	100 µg/m³	Postizanje ove razine pruža adekvatnu zaštitu zdravlja, iako se neki negativni zdravstveni učinci mogu pojaviti ispod ove razine

Rizik od pojave štetnih zdravstvenih učinaka kod zdrave populacije pri odabranim 8-satnim srednjim dnevnim maksimalnim koncentracijama ozona.

Izvor: Air Quality Guidelines-WHO.

2.4 O₃ – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI ASPEKTI



Preporučene vrijednosti ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) koncentracija sumpornog dioksida (SO₂) u zraku - WHO

 World Health Organization			
SVJETSKA ZDRAVSTVENA ORGANIZACIJA (WHO Air Quality Guidelines)			
Onečišćujuća tvar	Vrijeme usrednjavanja	Privremeni cilj	Preporučena vrijednost
Ozon (O ₃)	8 sati	160	100

2.5 O₃ – MJERNE METODE



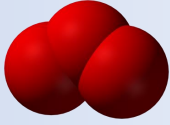
Referentna metoda za mjerenje ozona

**ultraljubičasta (UV) fotometrija
(norma HRN EN 14625)**

**Propisana regulativama Republike
Hrvatske i Europske Unije.**

**U Europskoj Uniji usvojena je 2012.
godine, a u Hrvatskoj 2012.**

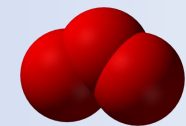
2.5 O₃ – MJERNE METODE



Metoda se zasniva na svojstvu ozona da apsorbira UV-zračenje.

Uzorkovani se zrak na ulazu u instrument filtrira te se uz konstantan i poznat protok dovodi do reakcijske ćelije u kojoj se održavaju uvjeti konstantnog tlaka i temperature. U takvim uvjetima zrak se izlaže konstantnoj radijaciji niskotlačne živine lampe s vršnom vrijednosti od **253,7 nm**.

2.5 O₃ – MJERNE METODE



Osjetljive fotodiode ili fotomultiplikatorski detektori mjere intenzitet zračenja koje je prošlo kroz reakcijsku ćeliju. Ozon u uzorku zraka apsorbira određenu količinu radijacije koja je pri konstantnim uvjetima proporcionalna koncentraciji ozona u uzorku.

Postoje dva osnovna načina kvantificiranja te apsorpcije:

- Jedan je da se kroz istu reakcijsku ćeliju propušta naizmjenično uzorak zraka i zrak bez ozona
- Drugi je da postoje dvije identične ćelije te se kroz jednu kontinuirano propušta uzorak zraka, a kroz drugu zrak bez ozona

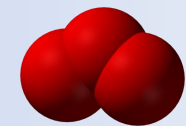
2.5 O₃ – MJERNE METODE



Na oba načina zrak bez ozona dobiva se provođenjem zraka kroz katalitički konvektor za ozon. Razlika u intenzitetu zračenja koje se mjeri u zraku s ozonom i bez ozona predstavlja apsorpciju zračenja.

Uzorkovanjem zraka koji sadrži poznatu koncentraciju ozona instrument se kalibrira te je moguće uz pomoć apsorpcije iz kalibracijskog pravca izračunati koncentraciju ozona.

2.5 O₃ – MJERNE METODE

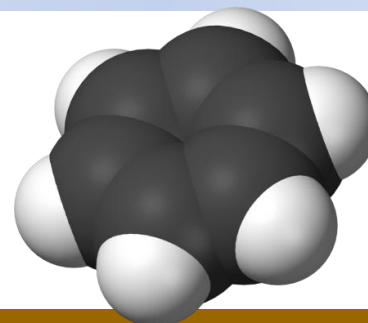


Ukoliko se instrument kalibrira u **volumen/volumen** jedinicama, koncentracije O₃ mjere se direktno **volumen/volumen jedinicama (ppb)** budući da je apsorpcija u UV-spektru proporcionalna koncentraciji O₃ u **volumen/volumen** jedinicama.

Nakon toga dobivene se koncentracije u **ppb** preračunavaju u **µg/m³** koristeći standardne konverzijske faktore za temperaturu od 20°C i atmosferski tlak od 1013 hPa.

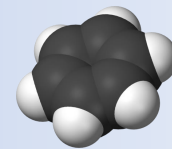
$$1 \text{ ppb (nmol/mol) O}_3 = 2,00 \text{ µg/m}^3 \text{ O}_3$$

2.1 C₆H₆ – KEMIJSKE KARAKTERISTIKE

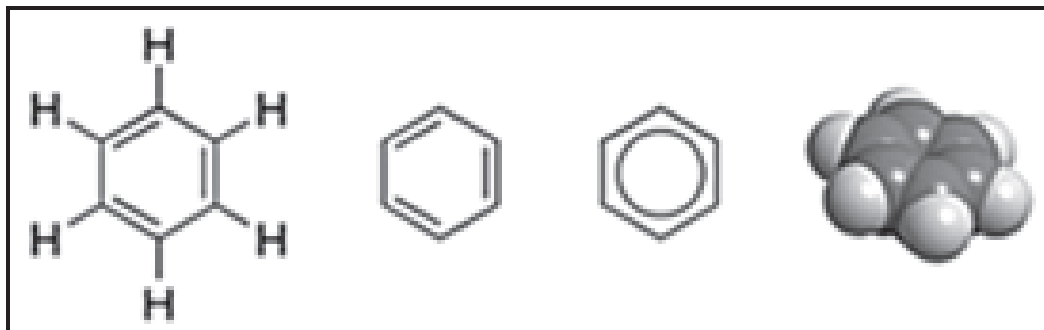


Benzen (C₆H₆) je bezbojna tekućina, lako hlapiva na sobnoj temperaturi. U zraku se nalazi uglavnom u plinovitoj fazi, s vremenom zadržavanja koje varira između nekoliko sati do nekoliko dana. Vrijeme zadržavanja u zraku ovisi o okolišu, klimi i koncentraciji ostalih onečišćujućih tvari. Iz zraka se uklanja kišom, a razgrađuje se u reakciji s hidroksilnim radikalima.

2.1 C₆H₆ – KEMIJSKE KARAKTERISTIKE

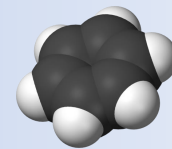


Benzen je ciklički ugljikovodik s alternacijom jednostrukih i dvostrukih veza u prstenu



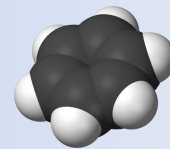
Različiti načini prikazivanja kemijske formule benzena

2.1 C₆H₆ – KEMIJSKE KARAKTERISTIKE



Upotrebom X-zraka otkriveno je da su sve C-C veze u benzenu iste duljine (140 pm). No ta je duljina veća od dvostruke C=C veze (135 pm), ali manja od jednostruke C-C veze (147 pm). To ukazuje na delokalizaciju elektrona, što znači da su svi elektroni u tim vezama raspoređeni jednako između svih 6 C atoma čineći rezonantnu strukturu. Takva delokalizacija elektrona poznata je i kao aromatska i daje benzenu posebno jaku stabilnost, što je osnovno svojstvo aromatskih molekula koje ih razlikuje od nearomatskih.

2.3 C₆H₆ – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA

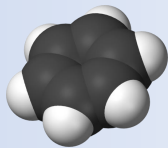


Prirodni i antropogeni izvori

Benzen je prirodna komponenta sirove nafte i benzina s udjelom od 1 do 5 volumnih postotaka. U zemljama EU 5% je maksimalan dopušteni udio benzena u nafti i benzinu.

Do 1990. godine ukupna emisija benzena iz automobilskih motora bila je **60%**, no danas se upotrebom katalizatora i goriva s manjim udjelom benzena ukupna emisija smanjila na **20%**.

2.3 C_6H_6 – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA



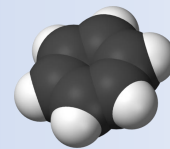
Benzen se emitira u zrak i hlapljenjem prilikom rukovanja, transporta i skladištenja benzina

Kemijska industrija također predstavlja bitan izvor benzena

Razni procesi sagorijevanja fosilnog goriva (ugljen uz već spomenutu naftu i benzin), a nalazimo ga i u dimu cigareta.

Prirodni izvori benzena depoziti su nafte i prirodnog plina.

2.3 C₆H₆ – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA



Koncentracije u zraku

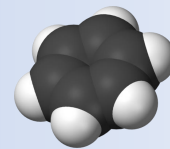
Prosječne dnevne ambijentalne koncentracije benzena u ruralnim područjima iznose oko **1 µg/m³**

U urbanim područjima kreću u rasponu od **5 do 20 µg/m³**.

U blizini izvora emisija koncentracije benzena bitno su više.

Prosječne dnevne koncentracije izmjerene u velikim gradovima (Montreal, Toronto, Houston, New York, Pittsburg, Oslo, London) kreću se u rasponu od **2,8 do 40 µg/m³**.

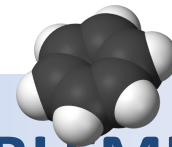
2.3 C₆H₆ – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA



Na benzinskim postajama u vrijeme točenja goriva koncentracije benzena u zraku vrlo su visoke i iznose **3,2 mg/m³**

U domovima pušača iznose **11 μg/m³**, dok su u domovima nepušača niže (**6,5 μg/m³**).

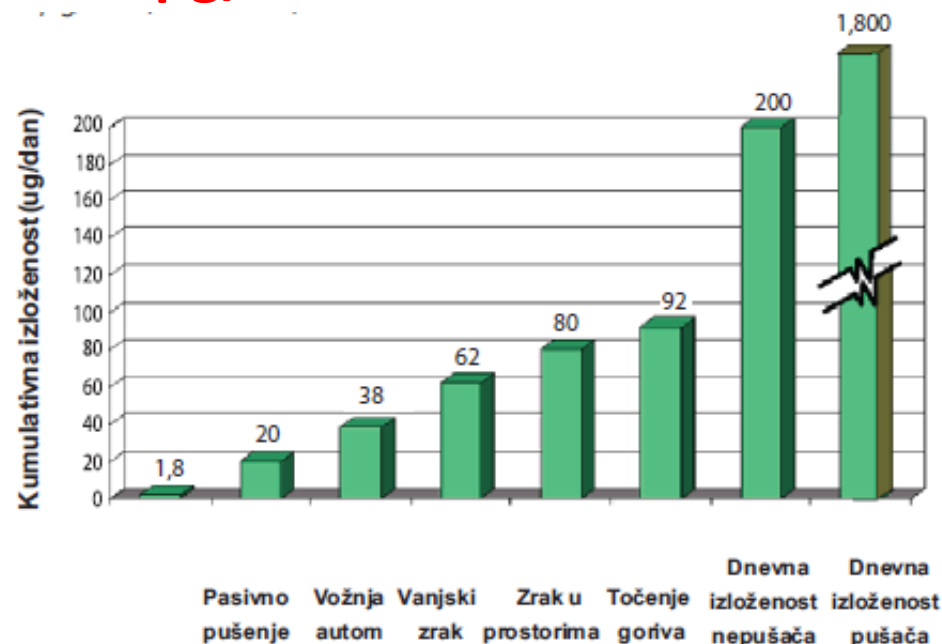
U unutrašnjosti vozila za vrijeme vožnje koncentracije benzena pokazuju vrijednosti u rasponu od **10 do 120 μg/m³** u Njemačkoj, **37 do 57 μg/m³** u Švedskoj **30 do 115 μg/m³** u Nizozemskoj i **12 do 50 μg/m³** u SAD-u.

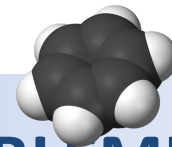


2.4 C₆H₆ – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI PROBLEMI

Inhalacijom u organizam ulazi više od 99% benzena, dok su unosi hranom i vodom minimalni. Prosječna dnevna izloženost benzenu kod nepušača je oko **200 µg/dan**, dok je kod pušača koji popuši 30 cigareta dnevno 9 puta viša i iznosi oko **1800 µg/dan**.

Dnevna izloženost benzenu nepušača i pušača koji popuši 30 cigareta na dan. Izvor: Wallace, 1996.; Egeghy, et al., 2000.





2.4 C₆H₆ – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI PROBLEMI

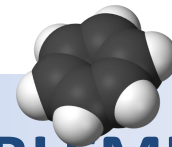
Unesen u organizam, benzen se, budući da je topljiv u mastima, akumulira u tkivima s velikim sadržajem lipida, a to su: mozak, koštana srž i jetra.

Primjer:

Razine benzena u radnika koji su umrli od izloženosti visokim koncentracijama iznosile **1,38 mg%** u mozgu, **0,38 mg%** u koštanoj srži te **0,26 mg%** u jetrima

(jedinica mg% = mg neke tvari u 100 g tkiva u kojemu je ta tvar akumulirana).

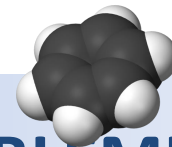




2.4 C₆H₆ – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI PROBLEMI

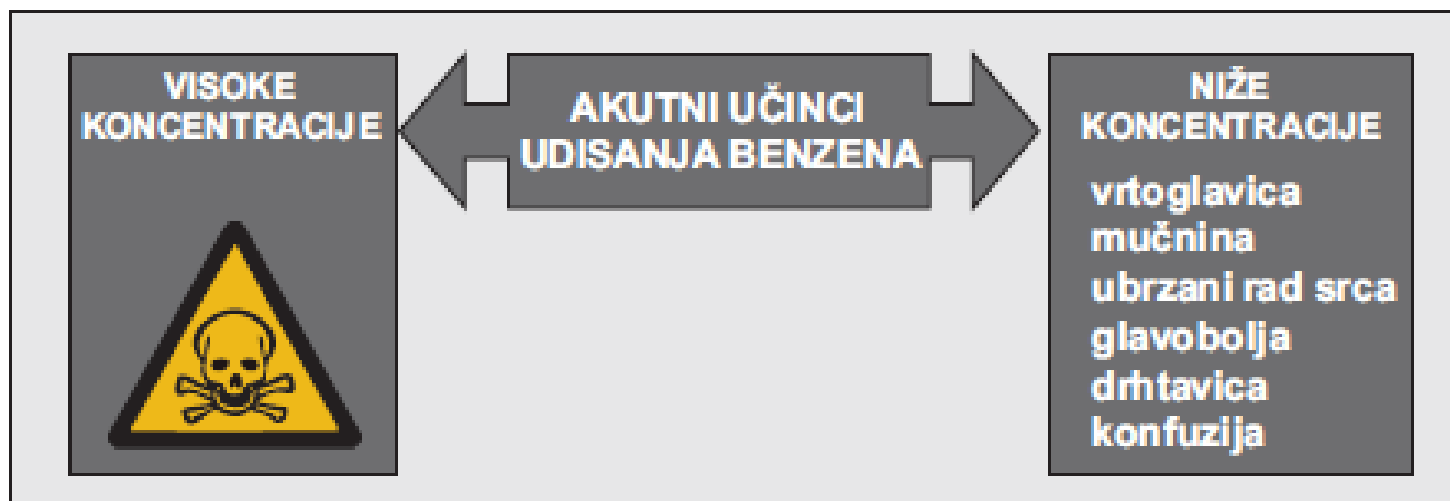
U autopsijskim nalazima mladih ovisnika koji su umrli zbog namjernog udisanja otopina koje su sadržavale benzen, vrijednosti i raspodjela benzena u tkivima bila je sljedeća: **2 mg%** u krvi, **3,9 mg%** u mozgu **1,6 mg%** u jetrima **1,9 mg%** u bubrezima **2,2 mg%**

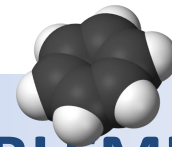
Oksidativni metabolizam benzena u organizmu događa se u jetrima kroz sustav citokroma P-450 2E1. Prosječno vrijeme poluživota benzena u organizmu iznosi 28 sati.



2.4 C₆H₆ – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI PROBLEMI

Akutna toksičnost benzena niska je. Akutni učinci trovanja udisanjem benzena ovise o udahnutim koncentracijama. Nakon udisanja jako visokih koncentracija nastupa smrt, a udisanjem nižih koncentracija mogu se javiti simptomi trovanja kao što su vrtoglavica, mučnina, ubrzani rad srca, drhtavica, konfuzija.



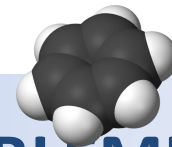


2.4 C₆H₆ – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI PROBLEMI

Dugotrajna izloženost povećanim koncentracijama benzena uzrokuje opasne učinke po zdravlje:

- hematotoksičnost,
- genotoksičnost
- karcinogenost

Hematotoksičnost se očituje smanjenom proizvodnjom **leukocita eritrocita** trombocita u koštanoj srži. Kod pacijenata koji su bili profesionalno izloženi koncentracijama benzena od **120 mg/m³** pronađen je smanjen broj eritrocita i leukocita u krvi.

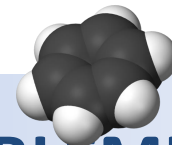


2.4 C₆H₆ – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI PROBLEMI

Genotoksičnost benzena očituje se indukcijom mutacija gena, strukturalnim i brojčanim kromosomskim aberacijama

Karcinogenost se očituje u pojavi leukemija i limfoma, ali i drugih malignih bolesti

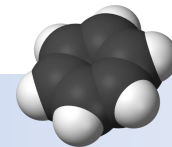
Budući da je benzen karcinogen, ne postoji sigurna razina izloženosti koja se može preporučiti.



2.4 C₆H₆ – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI PROBLEMI

Zbog kancerogenog svojstva benzena, Svjetska zdravstvena organizacija ne daje preporučene vrijednosti za benzen, već su izračunati rizici obolijevanja od leukemije pri cijelo životnog izlaganja benzenu.

 World Health Organization		SVJETSKA ZDRAVSTVENA ORGANIZACIJA (WHO Air Quality Guidelines)	
Pri cjeloživotnoj izloženosti koncentraciji ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Rizik oboljevanja od leukemije	
17		1 / 10 000	
1,7		1 / 100 000	
0,17		1 / 1 000 000	

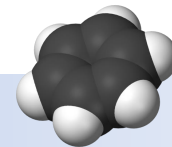


2.5 C₆H₆ – MJERNE METODE

Referentna metoda za mjerenje benzena uključuje

uzorkovanje prosisavanjem uz termičku desorpciju i
analizu plinskom kromatografijom
(norma HRN EN 14662-1)

Propisana regulativama Republike Hrvatske i
Europske Unije. U Europskoj Uniji usvojena je 2005.
godine, a u Hrvatskoj 2006.

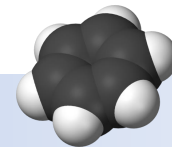


2.5 C₆H₆ – MJERNE METODE

Metoda se zasniva na klasičnoj plinskoj kromatografiji i detekciji uz pomoć plamenog (FID) ili fotoionizacijskog (PID) detektora. Također je dopušteno koristiti i bilo koji drugi prikladni detektor.

Mjereni se volumen zraka uz pomoć pumpe uzorkuje na predkolonu s adsorbentom koji na sebe veže benzen iz uzorka, a zrak bez benzena izlazi iz instrumenta.

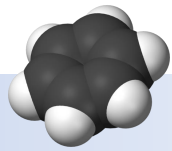
Nakon toga se zagrijavanjem pare benzena oslobađaju s adsorbenta te se uz pomoć inertnog plina (najčešće dušik velike čistoće) prenose na kromatografsku kolonu gdje dolazi do razdvajanja benzena od drugih lako hlapivih ugljikovodika (ksilen, toluen).



2.5 C₆H₆ – MJERNE METODE

Benzen će nošen inertnim plinom nakon prolaska kroz kolonu u točno određeno vrijeme nazvano retencijsko vrijeme (za isti kemijski spoj, isti sustav i iste uvjete, retencijsko vrijeme je uvijek isto) ući u detektor koji će registrirati prolazak benzena signalom proporcionalnim masi benzena.

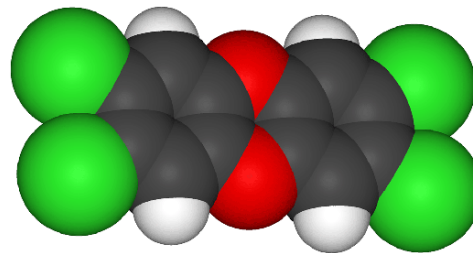
Usporedbom tog signala sa signalom nultog zraka (zrak bez benzena) i signalom dobivenog prolaskom zraka s poznatom koncentracijom benzena dobivenom tijekom postupka kalibracije instrumenta može se izračunati koncentracija benzena u uzetom uzorku.



2.5 C₆H₆ – MJERNE METODE

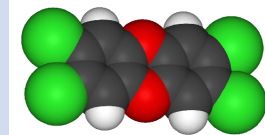
Nakon toga koncentracija se preračuna u $\mu\text{g}/\text{m}^3$ koristeći standardne konverzijske faktore za temperaturu od 20°C i atmosferski tlak od 1013 hPa.

2.1 DIOKSINI – KEMIJSKE KARAKTERISTIKE

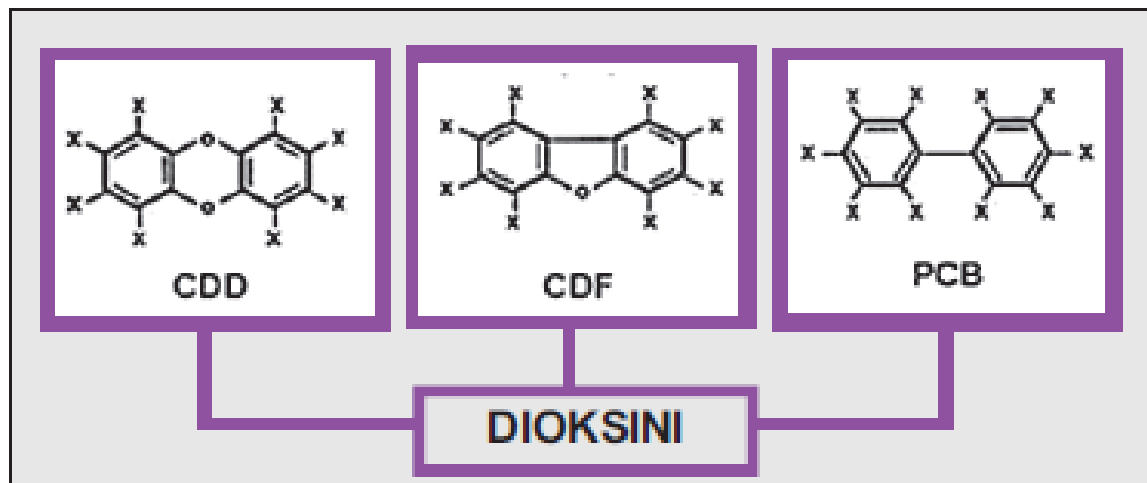


Dioksini su skupina vrlo toksičnih organskih kemijskih spojeva. Kada jednom uđu u okoliš (zrak, tlo, voda), zbog svoje stabilnosti dugo ostaju u njemu te se ugrađuju u hranidbene lance sa sposobnošću biomagnifikacije (povećavanje koncentracije u smjeru gornjih razina hranidbenog lanca). U organizmu se odlažu u masnom tkivu gdje im je vrijeme poluraspada 7 do 11 godina.

2.1 DIOKSINI – KEMIJSKE KARAKTERISTIKE

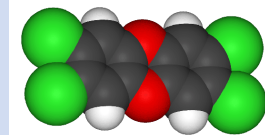


Termin dioksini generalni je termin koji se odnosi na kemijske spojeve koji imaju sličnu kemijsku strukturu i biološke karakteristike. Postoji nekoliko stotina takvih spojeva koji se mogu uvrstiti u 3 vrlo bliske podskupine: klorirani dibenzo-p-dioksini (CDDs), klorirani dibenzofurani (CDFs) i poliklorirani bifenili (PCBs).



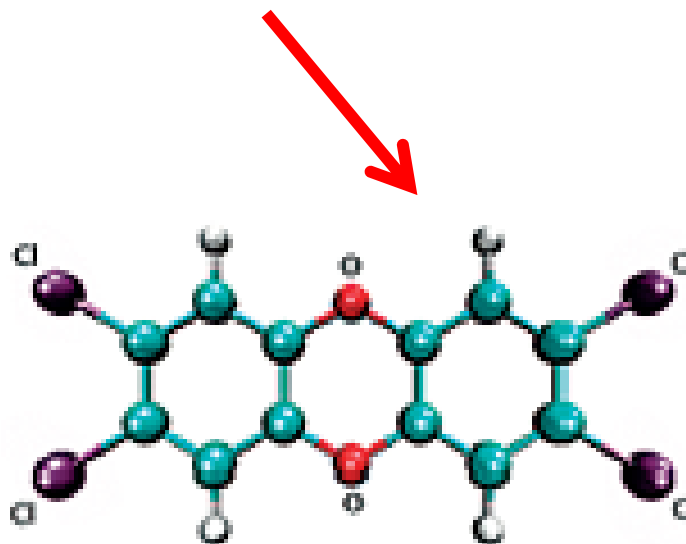
Napomena: X u formulama može biti atom klora (Cl) ili vodika (H) ovisno o vrsti kemijskog spoja

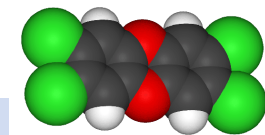
2.1 DIOKSINI – KEMIJSKE KARAKTERISTIKE



Sastoje se od dva benzenska prstena koja su kod CDD spojena dvama atomima kisika, kod CDF jednim atomom kisika, a kod PCB direktno bez atoma kisika. Na benzenske prstenove vezani su atomi klora (Cl).

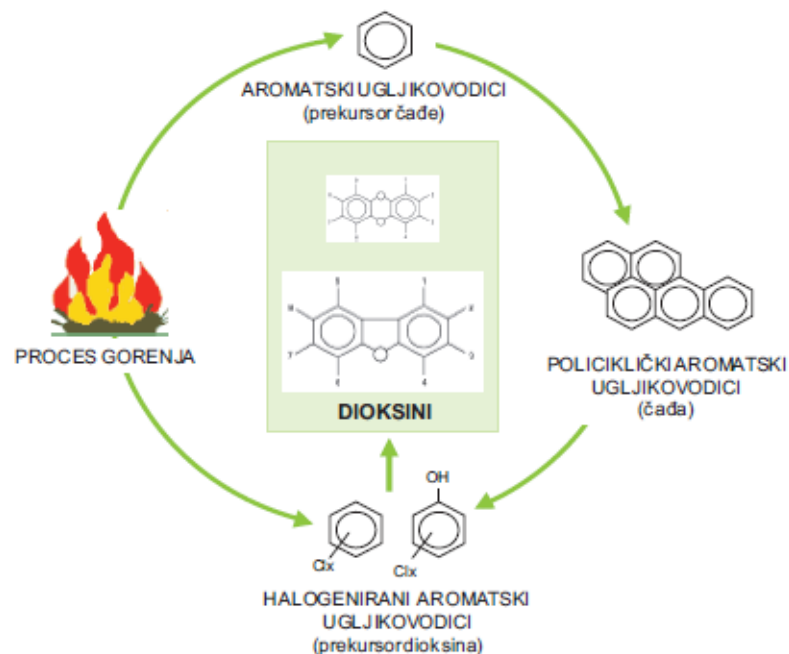
Najtoksičniji dioksin je **2,3,7,8-tetraklorodibenzo-p-dioksin**

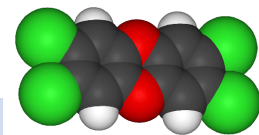




2.2 DIOKSINI – KEMIZAM NASTANKA I RAZGRADNJE

Jedan od načina nastanka dioksina jesu procesi nepotpunog sagorijevanja (npr. spaljivanje plastičnih masa - polivinil klorida – PVC-a) u kojima dolazi do stvaranja aromatskih ugljikovodika koji se spajaju u policikličke aromatske ugljikovodike, zatim se halogeniraju te kao halogenirani aromatski ugljikovodici postaju prekursori za nastanak dioksina.

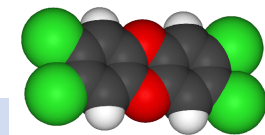




2.3 DIOKSINI – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA

Antropogeni izvori

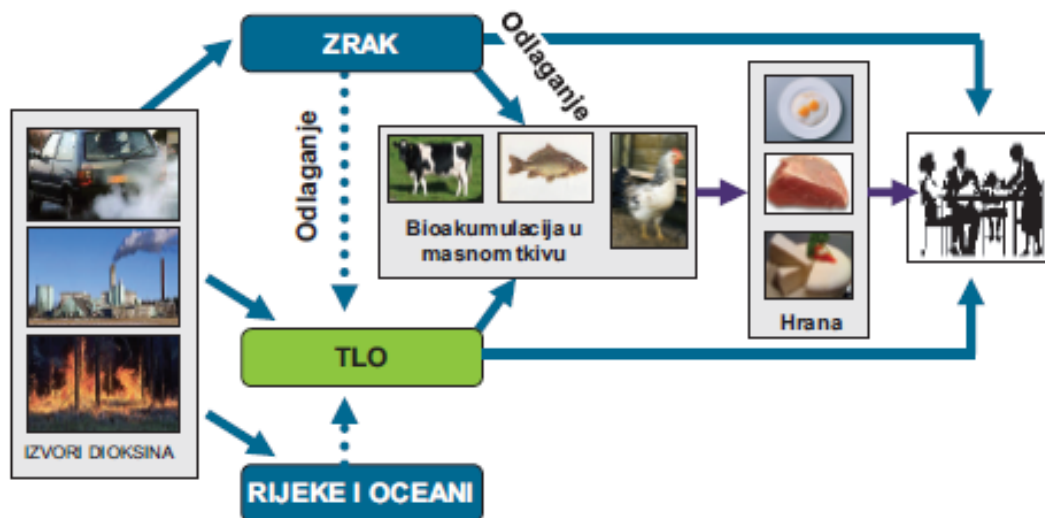
Dioksini i furani uglavnom su neželjeni produkti nastali u industrijskim procesima, toplanama, talionicama, tvornicama papira, herbicida i pesticida, paljenjem otpada i dr., dok se poliklorirani bifenili proizvode i koriste kao dielektrični izolatori u transformatorima i drugim električnim uređajima. Jedan dio dioksina onečišćuje okoliš neprikladnim dugotrajnim skladištenjem industrijskog ulja i nafte koji sadrže poliklorirane bifenile (PCB).

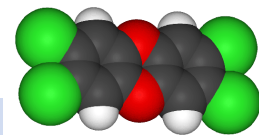


2.3 DIOKSINI – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA

Prirodni izvori

Prirodni izvori dioksina uglavnom su ograničeni na vulkanske erupcije i šumske požare. Iako se dioksini stvaraju lokalno, raspodjela u okolišu je globalna jer su pronađeni u svim medijima širom svijeta. Visoke razine dioksina pronađene su u tlu, sedimentu i hrani, a posebice u mesu, ribi i školjkama.





2.3 DIOKSINI – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA

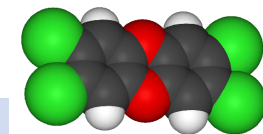
Koncentracije dioksina u zraku variraju s godišnjim dobima.

Ljetne su mnogo niže od zimskih i iznose 0,1 do 0,5 pg-TEQ (ekvivalent toksičnosti)/m³.

Zimske ambijentalne koncentracije kreću se u rasponu od 6 do 8 pg-TEQ/m³.



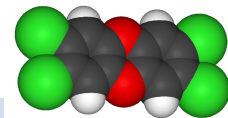
TEQ je ekvivalent toksičnosti koji je uveden jer se primljena doza dioksina u organizmu ne sastoji samo od jednog spoja, već uglavnom od više njih od kojih svaki ima svoj TEF (faktor ekvivalencije toksičnosti) koji je određen prema najtoksičnijem dioksinu 2,3,7,8-TCDD i koji ima TEF = 1.



2.3 DIOKSINI – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA

TEF vrijednosti za svaki pojedini spoj koji pripada dioksinima. Izvor: WHO.

Spoj	TEF vrijednost
Dibenzo-p-dioksini	
2,3,7,8,- TCDD	1
1,2,3,4,7,8 - HxCDD	0,1
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD	0,01
OCDD	0,0001
Dibenzofurani	
2,3,4,7,8 - PnCDF	0,5
2,3,7,8 - TCDF	0,1
1,2,3,4,7,8,9 - HpCDF	0,01
OCDF	0,0001
PCB	
PCB 126	0,1
PCB 169	0,01
PCB 156	0,0005
PCB 167	0,00001

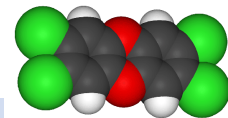


2.4 DIOKSINI – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI ASPEKTI

95% dioksina u organizam se unese kontaminiranom hranom, a sasvim mali postotak zrakom. Kada dioksin uđe u organizam, veže se na **stanični Ah dioksinski receptor**. U trenutku vezanja dolazi do aktivacije tog receptora i pokretanja dvaju osnovnih događaja:

- prvi je pojačavanje transkripcije cijelog niza gena koji kodiraju sintezu **enzima** kao što su **citokrom P4501A1, 1A2, 1B1, glutation S-transferaza i UDP-glukurono-siltransferaza**
- drugi je **aktivacija enzima tirozin kinaze**. Ti događaji rezultiraju endokrinim promjenama i promjenama u rastu i diferencijaciji stanica

Upravo to osnova je toksičnosti dioksina.

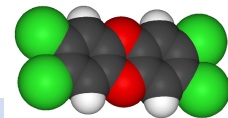


2.4 DIOKSINI – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI ASPEKTI

Toksikokinetičke determinante dioksina ovise o njegova tri osnovna svojstva:

- lipofilnost
- metabolizam
- sposobnost vezanja za protein CYP1A2 u jetrima

Budući da se dioksin sporo metabolizira, dolazi do **bioakumulacije**, a indukcijom proteina CYP1A2 dolazi do povećanja koncentracije dioksina u jetrima, a smanjenja koncentracije dioksina u drugim organima i tkivima.

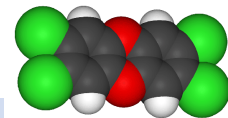


2.4 DIOKSINI – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI ASPEKTI

Prosječna dnevna doza dioksina koja uđe u organizam je **1,5 do 2 pg po kg tjelesne težine/dan**.

Potrebno je naglasiti da ta količina dioksina u organizam ulazi hranom, a ne zrakom. Budući da su razine dioksina u zraku niske, inhalacijom uđe u organizam **0,03 pg/kg tjelesne težine/dan**.

Prema WHO granica tolerancije dnevnog unosa iznosi **10 pg/kg tjelesne težine**.



2.4 DIOKSINI – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI ASPEKTI

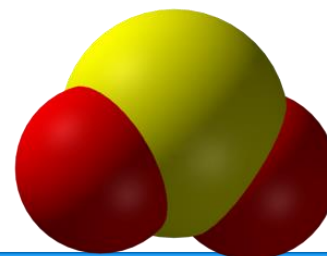
Izloženost dioksinima u dovoljno visokim dozama može uzrokovati brojne štetne zdravstvene učinke. Zdravstveni učinci povezani s unošenjem dioksina u organizam ovise o više faktora uključujući:

- razinu
- mjesto
- duljinu
- učestalost izloženosti



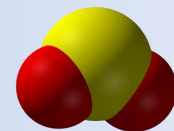
Najčešći zdravstveni učinak kod osoba koje su bile izložene visokim dozama dioksina (akcidenti) **klorne** su **akne** koje se pojavljuju uglavnom na licu i gornjem dijelu tijela. Dugotrajno izlaganje povišenim koncentracijama dioksina povećava rizik od svih vrsta malignih oboljenja.

2.1 H₂S - KEMIJSKE KARAKTERISTIKE

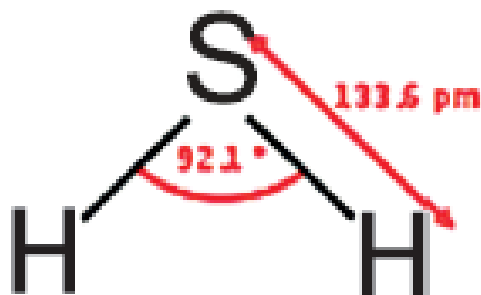


Sumporovodik ili vodikov sulfid kemijske formule H₂S bezbojan je, toksičan i zapaljiv plin karakteristična mirisa koji podsjeća na miris pokvarenih jaja. Topljiv je u vodi i alkoholu.

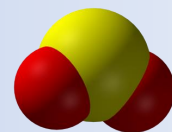
2.1 H₂S - KEMIJSKE KARAKTERISTIKE



Sastoji se od dviju molekula vodika kovalentnom vezom vezanih za jednu molekulu sumpora.

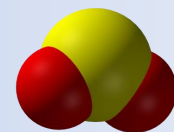


2.2 H₂S – KEMIZAM NASTANKA I RAZGRADNJE



Nastaje u anaerobnim uvjetima (bez prisutnosti kisika) pri bakterijskoj razgradnji sulfata u organskoj tvari te u industrijskim procesima gdje sumporni spojevi dolazeu kontakt s organskom tvari na povišenim temperaturama.

2.3 H₂S – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA



Prirodni izvori

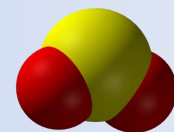
Najčešće se nalazi u:

- okolici geotermalnih izvora
- močvara
- smjesi plinova kod vulkanskih erupcija.

Sastavni je dio sirove nafte i prirodnog plina te se u nekim deponijama prirodnih plinova nalazi u koncentracijama i do 42%.

Budući da je teži od zraka, transportira se uz samu Zemljinu površinu.

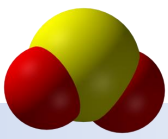
2.3 H₂S – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA



Najčešći antropogeni izvori su:

- industrija papira
- pročišćavanje otpadnih voda
- rafiniranje sirove nafte
- proizvodnja koksa

Uobičajene koncentracije sumporovodika u zraku iznose **ispod 0,3 µg/m³**, osim u područjima gdje se prirodno ispušta u zrak. Tako su na primjer u okolini grada Rotorua na Novom Zelandu (izuzetno aktivnom geotermalnom području) izmjerene koncentracije više od **80 µg/m³** u više od 55% dana u zimskim mjesecima. U Hrvatskoj su povišene koncentracije ovog plina **više od 50 µg/m³** izmjerene u okolini rafinerija nafte u Sisku i Rijeci.

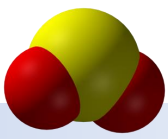


2.4 H₂S – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI ASPEKTI

Pri fiziološkom pH (pH 7,4) sumporovodik disocira i kao sulfidni anion biva apsorbiran preko pluća, brzo se širi u organizmu, a metabolizira se na tri načina:

- oksidacijom
- metilacijom
- reakcijom s citokromom c i metalo-proteinima ili disulfidnim proteinima

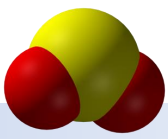
Glavni metabolički put jest brza oksidacija u jetrima do sulfata (konačni produkt). Sulfatni se metaboliti izlučuju fecesom i urinom kao urinarni tiosulfati. Budući da se tiosulfati u urinu zadržavaju i do 15 sati nakon akutne izloženosti, upotrebljavaju se kao biomarker za akutnu izloženost sumporovodiku.



2.4 H₂S – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI ASPEKTI

Toksičnost sumporovodika pri koncentracijama kakve nalazimo u vanjskom zraku zanemariva je.

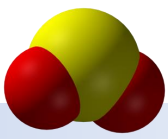
Akutna toksičnost sumporovodika uglavnom se očituje utjecajem na centralni nervni kao i na dišni sustav. Kada H₂S uđe u organizam, stvara kompleksnu vezu sa željezom iz enzima citikrom oksidaza te u mitohondrijima blokira vezanje kisika što zaustavlja stanično disanje.



2.4 H₂S – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI ASPEKTI

Ljudsko osjetilo njuha izuzetno je osjetljivo na ovaj kemijski spoj te se sumporovodik može nanjušiti već i pri koncentracijama od **10 do 12 µg/m³**. Štetnost po zdravlje sumporovodika pri ovim koncentracijama ne postoji.

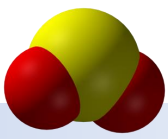
Svjetska zdravstvena organizacija (WHO) odredila je **15 mg/m³ (15 000 µg/m³)** kao najnižu koncentraciju koja uzrokuje negativne efekte po zdravlje (LOAEL). Uobičajenim postupkom dijeljenja ove vrijednosti sa sigurnosnim faktorom (u ovom je slučaju on visok i iznosi 100), organizacija WHO izdala je preporučenu vrijednost 24-satne koncentracije sumporovodika od **150 µg/m³**.



2.4 H₂S – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI ASPEKTI

Dakle, tek nakon što koncentracije navedene onečišćujuće tvari narastu za tisuću puta od koncentracije na kojoj se mogu nanjušiti, mogu se očekivati akutni negativni učinci na zdravlje ljudi.

Ipak, kako svojim neugodnim mirisom takvi spojevi mogu znatno umanjiti kvalitetu života na području kojim se šire, WHO preporučuje da **polusatne koncentracije sumporovodika ne bi trebale prelaziti 7 µg/m³.**

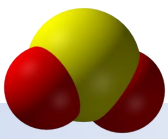


2.4 H₂S – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI ASPEKTI

Pri koncentracijama višima od **15 mg/m³** dolazi do nadraživanja konjunktive (očne spojnice).

Pri višim koncentracijama **225 mg/m³**) dolazi do paralize olfaktornog (njušnog) živca te se miris više ne može osjetiti.

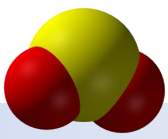
Kod još viših koncentracija (**> 400 mg/m³**) najprije dolazi do plućnog edema, a zatim do jake stimulacije CNS-a (centralnog nervnog sustava) sa simptomima poput ubrzanog disanja, prestanka disanja, konvuzija i smrti.



2.4 H₂S – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI ASPEKTI

Ako su ljudi izloženi ekstremno visokim koncentracijama od **1400 mg/m³** i višima, dolazi do naglog razvijanja edema mozga i nekroze moždanog tkiva.

Koncentracija (mg/m ³)	Zdravstveni učinci
0,007	Koncentracija koju nanjuši 50% osoba
15 - 30	Granična koncentracija za iritaciju očiju
75 - 150	Oštećenje očiju
225 - 375	Paraliza njušnih živaca (ova se koncentracija ne osjeti). Nema više upozorenja na opasnost
480 - 795	Plućni edem sa mogućnošću smrtnog ishoda
795 - 1200	Gubitak daha (smrt)
1200	Nakon 5 min. izlaganja, 50% ljudi umire
> 1500	Trenutna smrt nakon samo 1 udaha

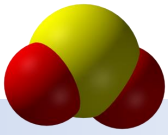


2.5 H₂S – MJERNE METODE

Za sumporovodik ne postoji posebna normirana metoda mjerenja, već se mjeri po istom mjernom principu kao i SO₂:

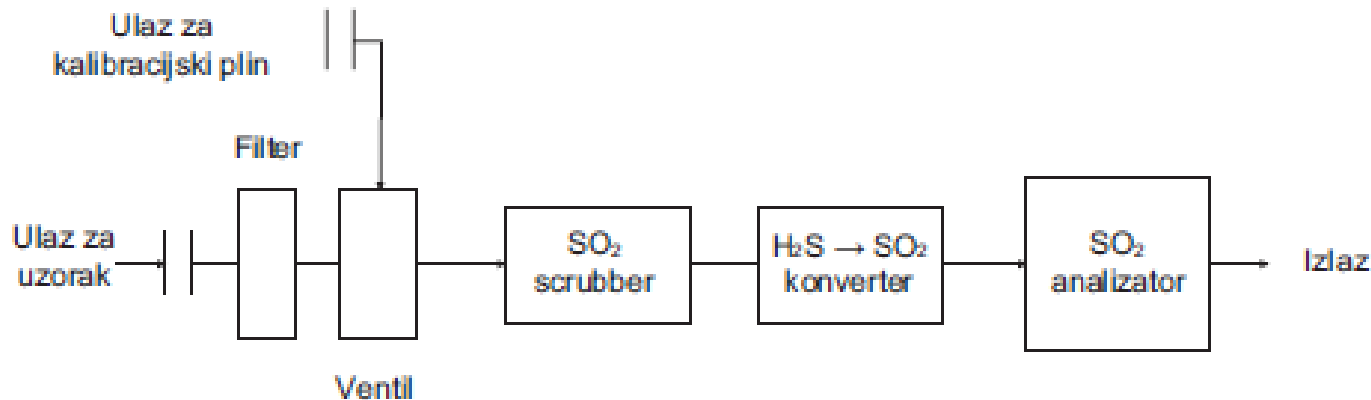
ultraljubičastom (UV) fluorescencijom

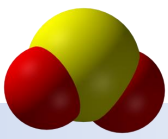
Da bi se ta metoda mogla primijeniti, potrebno je prije mjerenja iz uzorka zraka ukloniti sav SO₂.



2.5 H₂S – MJERNE METODE

To se postiže uz pomoć tzv. *SO_x scrubbera koji se nalazi na ulazu uzorka zraka u instrument*. Radi se o praškastom adsorbensu s velikim afinitetom vezanja sumporovih oksida. Taj adsorbens stavlja se u kućište *scrubbera koje se zagrijava radi povećanja brzine adsorpcije*. Budući da ti adsorbensi imaju točno određeni kapacitet, moraju se redovito mijenjati, što je uključeno u redovito održavanje uređaja. Nakon uklanjanja SO₂, uzorak zraka termički se obrađuje u tzv. konverteru gdje dolazi do oksidacije ukupnog H₂S-s u SO₂. Daljnje mjerenje identično je onome opisanom u metodi za sumporov dioksid. Na kraju se dobivene koncentracije SO₂ preračunavaju i iskazuju kao H₂S.



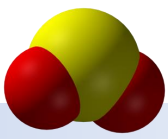


2.5 H₂S – MJERNE METODE

Metoda se temelji na fluorescentnom zračenju molekule SO₂ ako je molekula izložena ultraljubičastom (UV) zračenju. Zbog izlaganja UV-zračenju molekula SO₂ prelazi iz normalnog u pobuđeno (ekscitirano) stanje te se nakon toga ponovno vraća u normalno stanje uz emitiranje fluorescentnog zračenja.



gdje je SO₂* pobuđeno (ekscitirano) stanje molekule .



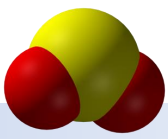
2.5 H₂S – MJERNE METODE

Intenzitet emitiranog zračenja proporcionalan je koncentraciji molekula SO₂ u zraku. Odnos koncentracije molekula SO₂ i intenziteta zračenja opisuje sljedeća jednačba:

$$F = k \times C_{\text{SO}_2} \quad [3.]$$

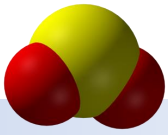
gdje je:

F = intenzitet zračenja; k = koeficijent proporcionalnosti; C_{SO₂} = koncentracija SO₂.



2.5 H₂S – MJERNE METODE

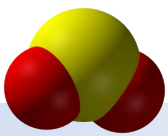
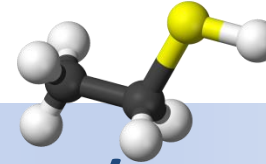
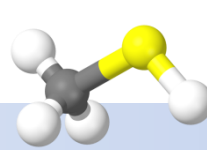
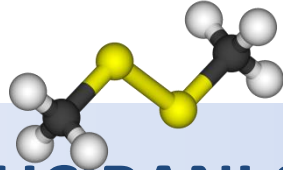
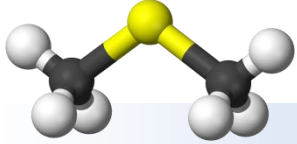
Prije ulaska u reakcijsku fluorescentnu komoru zrak se filtrira i prolazi kroz otklanjač (scrubber) ugljikovodika koji bi inače prouzročili interferencije. U reakcijskoj fluorescentnoj komori uzorak zraka biva u standardiziranim uvjetima izložen UV zračenju u području valnih duljina raspona između **200 i 220 nm** što zrokuje ekscitaciju molekula SO₂ u uzorku. Pri povratku iz ekscitiranog u normalno stanje molekule SO₂ fluoresciraju emitirajući zrake valnih duljina između **240 i 420 nm**. Ta emisija prolazi kroz selektivne optičke filtere, a zatim se prevodi uz pomoć fotopojačivača ili fotodiode u električni signal čiji se intenzitet mjeri. Intenzitet električnog signala proporcionalan je koncentraciji SO₂ koji je ušao u reakciju [1.].



2.5 H₂S – MJERNE METODE

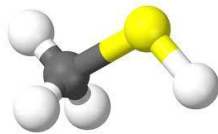
Koncentracije SO₂ mjere se direktno u volumen/volumen jedinicama (ppb) budući da je apsorpcija u UV-spektru proporcionalna koncentraciji SO₂ u volumen/volumen jedinicama. Nakon dobivanja koncentracija u ppb jedinicama, rezultat se preračunava u µg/m³ koristeći standardne konverzijske faktore za temperaturu od 20°C i atmosferski tlak od 1013 hPa.

$$1 \text{ ppb (nmol/mol) H}_2\text{S} = 1,12 \text{ µg/m}^3 \text{ H}_2\text{S}$$

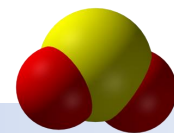
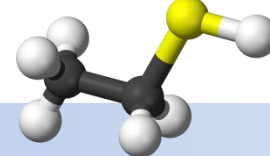


TOTALNI REDUCIRANI SUMPORNI SPOJEVI / MERKAPTANI

Totalni reducirani sumpor je smjesa više spojeva koji sadrže reducirane sumporne spojeve. Osim H₂S u tu grupu spadaju i merkaptani, dimetil sulfid i dimetil disulfid. Zajednički se odlikuju vrlo neugodnim mirisom. Kako u našoj regulativi ovu grupu spojeva predstavljaju merkaptani ovom prilikom bit će detaljnije opisani.

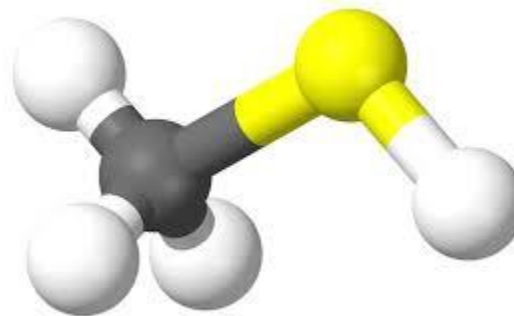
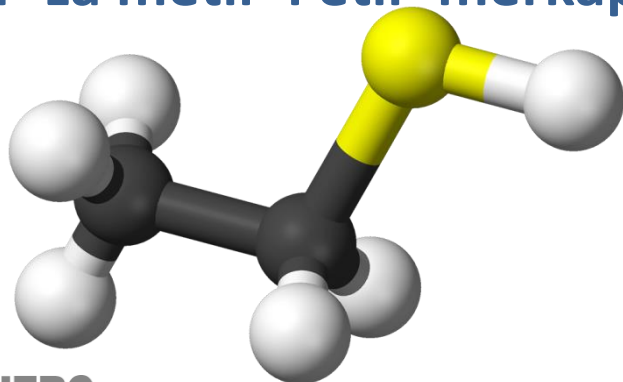


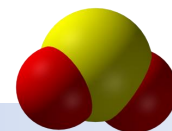
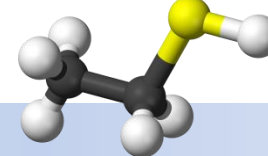
Merkaptani ili tioli su skupina organskih spojeva sa -SH grupom i poznati su kao neugodni mirisi sa najnižim pragom olfaktorne osjetljivosti (ispod 5 µg/m³). Prirodno se razvijaju raspadom organske tvari ali se mogu pronaći i u životinjama i biljkama. Jedan su od uzroka neugodnog zadaha kod ljudi sa bolesnom jetrom.



TOTALNI REDUCIRANI SUMPORNI SPOJEVI / MERKAPTANI

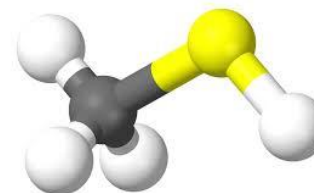
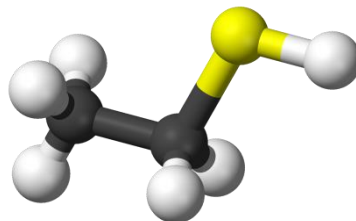
Ova skupina spojeva znatno je manje zastupljena u toksikološkoj i medicinsko ekološkoj literaturi. Tako se na primjer niti jedan iz grupe ovih spojeva ne obrađuje u WHO Air quality guidelines (najopsežnijoj i najrelevantnijoj publikaciji sa ovog područja) te WHO ne daje preporučene vrijednosti za ove spojeve. Najčešće se obrađuju u toksikološkoj literaturi iz područja zaštite na radu pa su tako maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK) za 8 satno radno vrijeme nakon toksikoloških istraživanja postavljene na oko $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ za metil- i etil- merkaptan u većini zemalja.





TOTALNI REDUCIRANI SUMPORNI SPOJEVI / MERKAPTANI

Američka ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) daje koncentraciju od $5000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pri kojoj se ne pojavljuju efekti po zdravlje (NOAEL). Što se tiče maksimalnih prihvatljivih koncentracija (zbog neugodnih mirisa) dostupni su podaci od iste agencije za neke Savezne države u SAD-u pa tako New York ima granicu na $3,30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ za srednju godišnju vrijednost, a Virginija $16,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ za srednju 24 satnu vrijednost za metil merkaptan. I ovdje je naša regulativa stroža pa je GV (granična vrijednost) za 24 sata $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$.





EKONERG

Institut za energetiku i zaštitu okoliša

EKONERG



INZRAK

HVALA NA PAŽNJI