

KONCENTRACIJE LEBDEĆIH ČESTICA U OKRUŽENJU LUKE ZA RASUTE TERETE

Radošević, Ana

Master's thesis / Diplomski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Rijeka, Faculty of Medicine / Sveučilište u Rijeci, Medicinski fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:184:002622>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the University of Rijeka, Faculty of Medicine - FMRI Repository](#)



SVEUČILIŠTE U RIJECI
MEDICINSKI FAKULTET
DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ
SANITARNOG INŽENJERSTVA

Ana Radošević

KONCENTRACIJE LEBDEĆIH ČESTICA U OKRUŽENJU
LUKE ZA RASUTE TERETE

Diplomski rad

Rijeka, 2023.

**SVEUČILIŠTE U RIJECI
MEDICINSKI FAKULTET
DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ
SANITARNOG INŽENJERSTVA**

Ana Radošević

**KONCENTRACIJE LEBDEĆIH ČESTICA U OKRUŽENJU LUKE ZA
RASUTE TERETE**

Diplomski rad

Rijeka, 2023.

Mentor rada: Doc.dr.sc. Željko Linšak, dipl.sanit.ing.

Diplomski rad obranjen je dana 29.09.2023. na Medicinskom fakultetu Sveučilišta u Rijeci

pred povjerenstvom u sastavu:

1. Nasl.doc.dr.sc. Marin Glad, dipl.sanit.ing.
2. Doc.dr.sc. Dijana Tomić Linšak, dipl.sanit.ing.
3. Doc.dr.sc. Željko Linšak, dipl.sanit.ing.

Rad sadrži 37 stranica, 20 slika, 1 tablicu, 42 literaturna navoda.

Zahvala

Zahvaljujem mentoru, doc. dr. sc. dr.sc. Željko Linšak, dipl.sanit.ing. na iskazanom povjerenju, na pomoći, vodstvu i strpljenju pri pisanju ovog diplomskog rada.

Veliku zahvalnost iskazujem svojoj obitelji i prijateljima, što su me podržavali i vjerovali u mene od početka mog studija.

SAŽETAK

Onečišćenje zraka uzrokovano je prirodnim i antropogenim procesima. U zrak dospijevaju različiti aerosoli poput lebdećih čestica (eng. particulate matter, PM). Čestice ovisno o svojoj veličini (PM_{10} , $PM_{2.5}$ i PM_1) i koncentraciji mogu narušiti ljudsko zdravlje i uzrokovati bolesti, najčešće kardiovaskularnog i respiratornog sustava. Mjerenje koncentracija lebdećih čestica provode se na mjestima koja su reprezentativna. Mjerna postaja terminala luke za rasute terete smještena je u neposrednoj blizini terminala gdje se očekuje znatan učinak lebdećih čestica na ljudsko zdravlje. Na povećanje koncentracija lebdećih čestica ovisno o godišnjem dobu mogu doprinijeti i meteorološki uvjeti poput smjera i brzine vjetrova. S obzirom na izmjerene koncentracije lebdećih čestica frakcija PM_{10} tijekom 2021. na mjernoj postaji terminala luke za rasute terete utvrđeno je da su koncentracije u skladu sa zakonskim propisima te se zrak time svrstava u prvu kategorije kvalitete zraka.

Ključne riječi: koncentracije, PM_{10} , terminal luke za rasute terete

SUMMARY

Air pollution is caused by natural and anthropogenic processes. Various aerosols such as particulate matter reach the air. Particles, depending on their size (PM_{10} , $PM_{2.5}$ and PM_1) and concentration, can affect human health and cause diseases, mainly of the cardiovascular and respiratory systems. Particulate matter concentrations are being detected and carried out at representative locations. The measuring station of the port terminal for bulk cargo is located in the immediate proximity of the terminal, where a significant effect of particulate matter on human health is expected. Depending on the season, meteorological conditions such as wind direction and speed can also contribute to the increase in concentrations of particulate matter. With regard to the detected concentrations of floating particles of PM_{10} fractions during 2021 at the measuring station of the port terminal for bulk cargoes, it was determined that the concentrations are in accordance with legal regulations, and the air is therefore classified in the first category of air quality.

Keywords: concentrations, PM_{10} , bulk cargo port terminal

Sadržaj

1. UVOD	1
1.1. Zemljina atmosfera	1
1.2. Zrak i onečišćenje zraka	2
1.3. Lebdeće čestice	3
1.3.1. Izvori lebdećih čestica	3
1.3.2. Meteorološki utjecaj na lebdeće čestice	4
1.3.3. Podjela lebdećih čestica po veličini	4
1.3.4. Zakonska regulativa	5
1.3.5. Utjecaj lebdećih čestica na zdravlje ljudi	6
1.3.6. Utjecaj lebdećih čestica na okoliš	8
1.4. Rasuti teret	9
1.4.1. Krupni suhi rasuti teret	11
1.4.2. Sitni suhi rasuti teret	12
1.5. Luka za rasute terete	13
1.5.1. Emisije lebdećih čestice nastale utjecajem rada u lukama za rasute terete 14	
1.5.2. Mjerna postaja	15
2. CILJ RADA	18
3. MATERIJALI I METODE	19
3.1. Mjerenje koncentracija lebdećih čestica PM₁₀	19
3.2. Propisane granične vrijednosti	21
4. REZULTATI	22
4.1. Ukupni rezultati mjerenja koncentracija lebdećih čestica PM₁₀ 2021. godine na mjernoj postaji terminala luke za rasute terete	22
4.2. Koncentracije lebdećih čestica PM₁₀ (µg/m³) 2021. godine na području terminala luke za rasute terete	23
4.2.1. Prosječne i maksimalne 24 – satne koncentracije PM₁₀	23
4.2.2. Maksimalne 24 – satne koncentracije PM₁₀	23
4.2.3. Prosječne 1 – satne koncentracije PM₁₀	24
4.2.4. Maksimalne 24 – satne koncentracije PM₁₀	25
4.3. Prosječni smjer vjetra na području terminala luke za rasute terete u 2021. godini	25
4.4. Prosječna brzina vjetra na području terminala luke za rasute terete u 2021. godini	26
4.5. Maksimalna brzina vjetra	26
5. RASPRAVA	27

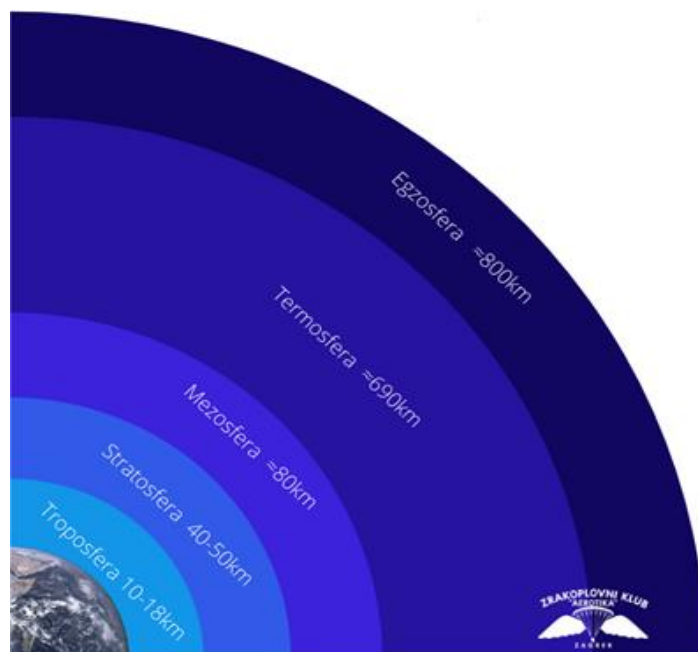
6. ZAKLJUČAK	30
7. LITERATURA.....	31
8. POPIS SKRAĆENICA I AKRONIMA	36
9. ŽIVOTOPIS	37

1. UVOD

1.1. Zemljina atmosfera

Atmosfera se definira kao relativno tanak plinoviti omotač koji okružuje planetu Zemlju (1). Zemljina atmosfera sastoji se od nekoliko slojeva, svaki od njih ima svoje specifične karakteristike. Polazeći od razine tla prema gore, ti se slojevi nazivaju troposfera, stratosfera, mezosfera, termosfera i egzosfera. Prvi sloj naziva se troposfera. Troposfera je najbliži sloj površini Zemlje i prostire se do visine od otprilike 10 kilometara iznad razine mora. Ovo je sloj u kojem se odvija gotovo sva meteorološka događanja i promjene vremena. Temperatura općenito opada s povećanjem visine u troposferi. Iznad troposfere nalazi se stratosfera. Stratosfera se proteže do otprilike 50 kilometara iznad tla. U ovoj sloju nalazi se ozonski omotač, koji igra ključnu ulogu u zaštiti života na Zemlji. Ozon apsorbira štetno ultraljubičasto (UV) zračenje sa Sunca i pretvara ga u toplinu, čime sprečava da veći dio UV zračenja dosegne površinu Zemlje. Iznad stratosfere nalazi se sloj mezosfera. Mezosfera doseže visinu od otprilike 85 kilometara iznad našeg planeta. Sloj vrlo rijetkog zraka iznad mezosfere naziva se termosfera. X-zrake visoke energije i UV zračenje Sunca apsorbiraju se u termosferi. Zadnji, najviši sloj atmosfere naziva se egzosfera. Egzosfera predstavlja prijelaz između atmosfere i svemira. Zrak u ovom sloju je izuzetno rijedak (2).

Većina ključnih atmosferskih fenomena i interakcija poput temperturnih inverzija događa se u troposferi i stratosferi. U tim slojevima, temperatura, tlak zraka i vlažnost igraju ključnu ulogu u oblikovanju vremenskih uvjeta i klimatskih promjena. Razumijevanje ovih slojeva i njihovih interakcija pomaže u boljem razumijevanju dinamike Zemljine atmosfere i njenog utjecaja na naš planet. (3).



Slika 1. Prikaz slojeva Zemljine atmosfere

Izvor: Mala škola meteorologije. [Internet]. [Pristupljeno 20.08.22]. Dostupno na: <https://www.zkaerotika.hr/meteorologija/mala-skola-meteorologije> (4)

1.2. Zrak i onečišćenje zraka

Zrak je esencijalni sastojak našeg okoliša, a razumijevanje njegove prirode i sastava ključno je za očuvanje okoliša i ljudskog zdravlja. Kroz povijest su se postavljala pitanja o prirodi zraka, posebno je li zrak spoj različitih plinova ili smjesa pojedinačnih plinova. Otkrićem kemijskih spojeva u atmosferi kao što su ugljikov dioksid, vodik, dušik, kisik, ozon i argon, postalo je jasno da se radi o kompleksnoj smjesi plinova. Nakon saznanja o temeljnom sastavu atmosfere, pozornost je usmjerena na plinove kojih ima u tragovima odnosno plinove s vrlo malim koncentracijama u atmosferi. Zemljina atmosfera sastoji se od različitih plinova i čestica aerosola. Koncentracija atmosferskih plinova može se izraziti različitim mjerama. Općenito se koristi: koncentracija (kg m^{-3}), omjer volumena (m^3 plina po m^3) i molni udio (mol mol^{-1}). Za plinove u tragovima, koriste se jedinice kao što su dio na milijun volumena (ppmv), dio na milijardu volumena (ppbv) i dio na trilijun volumena (ppzv) ili (ppt). Glavni sastojci suhe atmosfere su dušik (78,084% volumena), kisik (20,946% volumena) i argon (0,934% po volumenu), njihove koncentracije ne variraju značajno u vremenu i prostoru donjeg sloja atmosfere od 80 km te se stoga nazivaju trajnim plinovima. Osim glavnih plinova, u atmosferi se nalaze i plemeniti plinovi, ali u puno nižim

koncentracijama od trajnih. Osim različitih plinova, Zemljina atmosfera sadrži i veliki broj čestica aerosola odnosno suspenzije krutih čestica i kapljica tekućine u plinu. Ove čestice male su veličine, a promjeri čestica u rasponu su od 10^{-9} do 10^{-4} m. Čestice aerosola velikim dijelom potječu iz različitih prirodnih izvora, a manjim dijelom iz antropogenih izvora. Glavni izvori emisija čestice koja se emitiraju izravno u atmosferu su: zemlja i mineralna prašina, morske soli, vulkanske erupcije, spaljivanje biomase, biološki materijali (mikroorganizmi, pelud, dijelovi biljaka), nepotpuno izgaranje fosilnih goriva, industrijske čestice i promet. Količina aerosola u atmosferi može varirati ovisno o regiji i vremenskim uvjetima. Većina aerosola koncentrira se iznad pustinja i urbanih područja, dok su koncentracije manje u polarnim i alpskim regijama, koncentracija aerosola općenito se smanjuje s nadmorskom visinom (5). Onečišćenje zraka uvijek je javna briga, osobito u urbanim područjima, a uglavnom je uzrokovano izvorima emisije onečišćujućih tvari i vremenskim uvjetima kao što su stabilnost atmosferskog graničnog sloja (eng. ABL), brzina i smjer vjeta, turbulencija, temperatura, oborine, vlažnost, topografija... (6).

1.3. Lebdeće čestice

1.3.1. Izvori lebdećih čestica

Lebdeće čestice čine složenu mješavinu organskih i anorganskih tvari, a potječu iz raznih izvora: elektrana, industrijskih procesa, izgaranje goriva. Tijekom ovih aktivnosti, čestice se emitiraju u atmosferu kao nusproizvod procesa izgaranja i kemijskih transformacija. Njihove koncentracije ne potječu isključivo iz procesa izgaranja već i resuspenzijom. Resuspendirana prašina s površine tla radi utjecaja vjeta ili prometa doprinosi frakciji grubih čestica (6,7). Lebdeće čestice mogu biti iz prirodnih i antropogenih izvora (8). Čestice koje su prirodnog podrijetla (vjetrom nošeno tlo i morska voda imaju tendenciju da budu koncentrirane u frakciji grubih čestica ($> 2,5 \mu\text{m}$)). U odnosu na podrijetlo čestica, one mogu biti primarne te se mogu izravno emitirati iz izvora u atmosferu (poput cestovnog prometa ili resuspendirane prašine) ili mogu nastati sekundarne čestice kao posljedica transformacije emitiranih plinova u atmosferu (9). Nadalje, sekundarne aerosoli nastaju spajanjem s ugljikom, ionima i metalima kroz kemijske reakcije između primarnog aerosola i drugih zagađivača zraka koje

izravno emitira agensi i uglavnom su koncentrirane u frakciji fine veličine čestica ($< 2,5 \mu\text{m}$) (10).

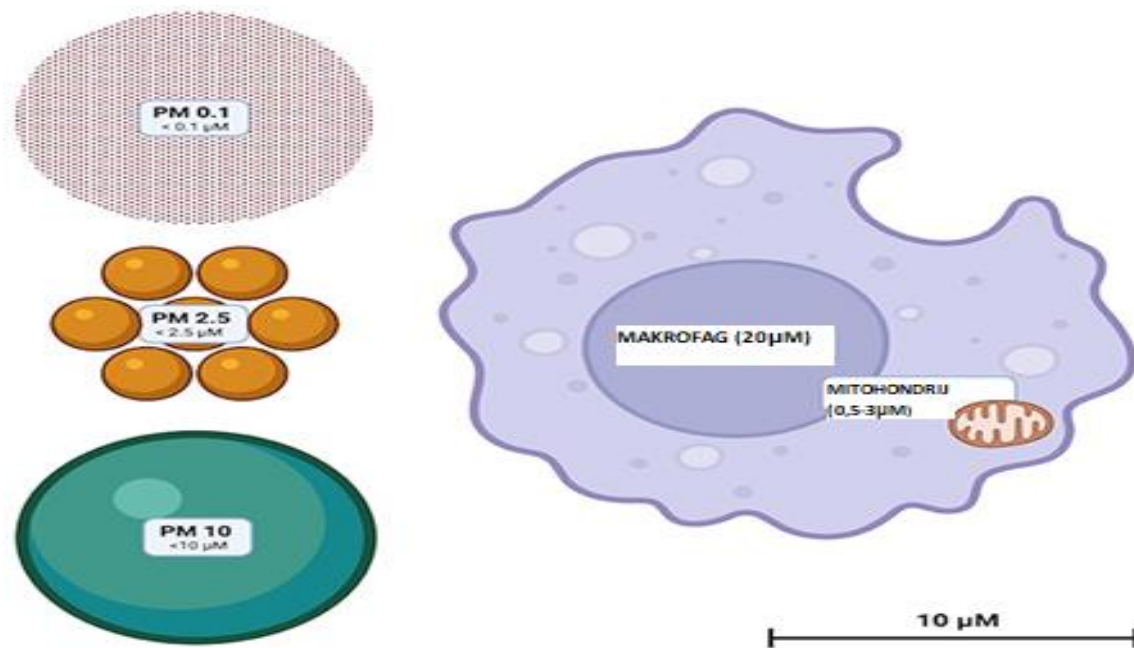
1.3.2. Meteorološki utjecaj na lebdeće čestice

Vjetar može prenositi fine lebdeće čestice na velike udaljenosti, a te čestice mogu prodrijeti duboko u pluća (9,10). Distribucija i koncentracije čestica uvelike ovise o različitim meteorološkim čimbenicima, uključujući: smjer vjetra, vlažnost zraka, količinu oborina, površinski tlak i temperatura površine tla. Koncentracija ovih čestica također varira tijekom godišnjih doba, odgovarajući na promjene u atmosferskim uvjetima (10). Među različitim vremenskim varijablama, utjecaji vjetra i oborina na koncentracije lebdećih čestica (eng. PM) različitih veličina značajno su različiti. Veća brzina vjetra dovodi do jače turbulencije što rezultira povoljnijim uvjetima disperzije onečišćujućih tvari. Smjerovi vjetra također imaju značajan utjecaj zbog prostorne distribucije ovisno o mjestima izvora onečišćenja zraka. Koncentracije finih čestica postupno opadaju s povećanjem brzine vjetra, dok koncentracije grubih čestica rastu zbog resuspendiranja prašine pod jakim vjetrom. S druge strane, oborine su jedan od primarnih prirodnih procesa za smanjenje čestica u većini područja radi učinaka taloženja na čišćenje PM-a, uglavnom mokrim taloženjem i mokrim uklanjanjem. Odnos između oborina i kvalitete zraka provodi se korištenjem koeficijenta čišćenja što je mikrofizička aproksimacija učinka ispiranja čestica oborinama. Učinak čišćenja oborinama ima slab učinak na ultrafine čestice, dok učinkovito smanjuje velike i male aerosole (11). Sastav i koncentracija čestica iznimno su promjenjivi i ovise o mnogim čimbenicima kao što su klimatske varijacije, izvori emisija i geografski položaj. Sastav čestica može se mijenjati na dnevnoj bazi pa čak i tijekom istoga dana. PM svih veličina variraju u svom sastavu i koncentraciji kao posljedica prirodnih i okolišnih čimbenika uključujući prirodne i antropogene izvore, klimatske promjene zbog promjena temperature i godišnjih doba te geografskog položaja (12).

1.3.3. Podjela lebdećih čestica po veličini

Osim različitih izvora emisija lebdećih čestica, također ih razlikujemo po veličini. Veličina čestica podijeljena je u tri skupine ovisno o njihovom aerodinamičkom promjeru što

igra ključnu ulogu u njihovom ponašanju i utjecaju na okoliš i ljudsko zdravlje. Prva skupina lebdećih čestica je PM_{10} , a nazivaju se još i “grube čestice”, aerodinamčki promjer čestica ove skupine manji je od $10\ \mu\text{m}$. Druga skupina $PM_{2,5}$ odnosno “fine čestice” aerodinamičkog su promjera manjeg od $2,5\ \mu\text{m}$. Treća skupina PM_1 odnosno “ultrafine čestice” aerodinamičkog su promjera manjeg od $0,1\ \mu\text{m}$ (12).



Slika 2. Ilustrirani prikaz relativnih veličina PM_{10} , $PM_{2,5}$ i $PM_{0,1}$ u mjerilu. Reprezentativni makrofagi i mitohondrij također su uključeni u mjerilo radi usporedbe
Izvor: Pryor J.T., Cowley L.O., Simonds S.E. The physiological effects of air pollution: Particulate matter, physiology and disease. Frontiers: volume 10-2022; Dostupno na: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fpubh.2022.882569/full> (13)

1.3.4. Zakonska regulativa

U cilju očuvanja zdravlja ljudi i okoliša, europske zemlje, uključujući Republiku Hrvatsku, uvele su zakonske propise i standarde za kontrolu koncentracija čestica u zraku. Čestice, koje su poznate kao PM_{10} (čestice s promjerom manjim od $10\ \mu\text{m}$) i $PM_{2,5}$ (čestice s promjerom manjim od $2,5\ \mu\text{m}$), igraju značajnu ulogu u kvaliteti zraka i zdravlju ljudi. Važno je napomenuti da za razliku od PM_{10} i $PM_{2,5}$ za koje su upostavljeni trenutačni standardi, za čestice PM_1 (čestice s promjerom manjim od $1\ \mu\text{m}$) nisu postavljene zakonski propisane granične vrijednosti. Standardi za kvalitetu zraka uspostavljeni su kako bi se osiguralo da

koncentracije ovih čestica ne prijeđu razine koje bi mogle predstavljati rizik za ljudsko zdravlje i okoliš. Europska direktiva o kvaliteti zraka (2008/50/EC) igra ključnu ulogu u postavljanju ovih standarda (7, 14, 15). Prema Zakonu o zaštiti zraka, NN 127/19, 57/22 rezultati dobiveni mjerenjem uspoređuju se s odredbama Uredbe o razinama onečišćujućih tvari u zraku, NN 77/20, a validacija i obrada podataka provode u skladu s Pravilnikom o praćenju kvalitete zraka, NN 72/20 (16). Uredbom i Pravilnikom je preuzeta Direktiva 2008/50/EZ Europskog parlamenta i Vijeća o kvaliteti zraka i čistijem zraku za Europu (15, 17, 18).

Granična vrijednost (GV) definirana Zakonom o zaštiti zraka označava razinu onečišćenosti ispod koje se smatra da nema ili je minimalan rizik za štetne učinke na ljudsko zdravlje i/ili okoliš u cjelini. Važno je redovito pratiti i analizirati kvalitetu zraka kako bi se osiguralo da se standardi održavaju i da se poduzmu odgovarajuće mjere ako se koncentracije čestica povećaju iznad dopuštenih razina.

U skladu sa Zakonom o zaštiti zraka, NN 127/19, 57/22 određene su dvije kategorije kvalitete zraka prema razinama onečišćenosti za svaki praćeni element:

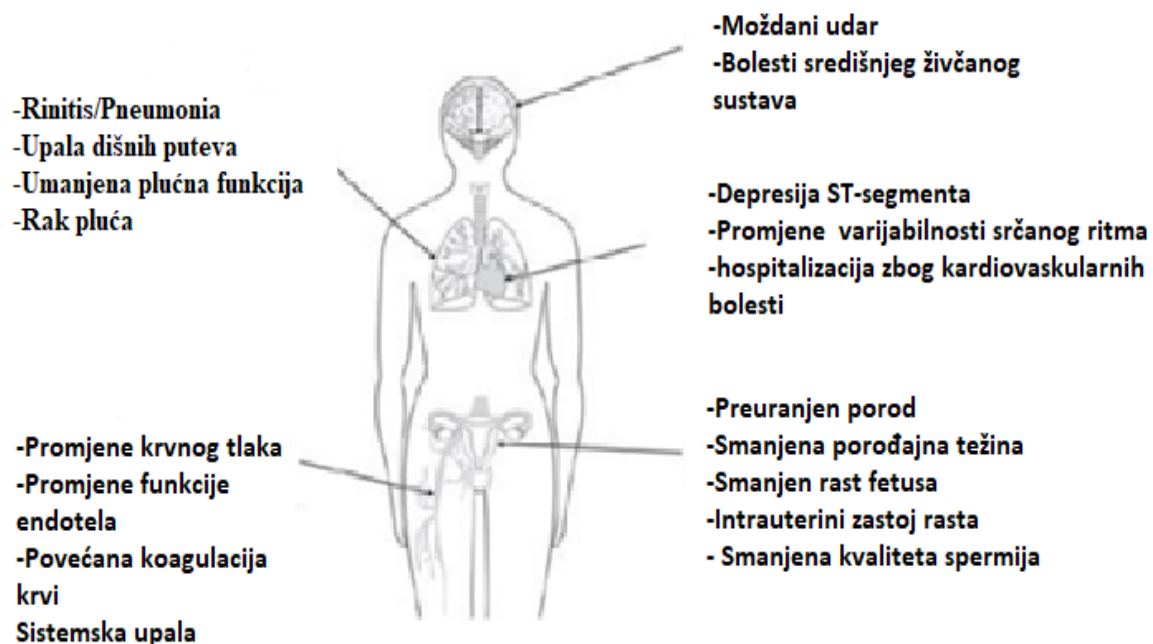
- U prvoj kategoriji kvalitete zraka radi se o čistom ili neznatno onečišćenom zraku gdje nisu prekoračene granične vrijednosti. To znači da su koncentracije čestica u skladu s zakonom i ne predstavljaju značajan rizik za zdravlje ljudi ili okoliš.
- U drugoj kategoriji kvalitete zraka radi se o onečišćenom zraku gdje su prekoračene granične vrijednosti. U ovom slučaju, mjere za smanjenje emisija čestica potrebne su kako bi se poboljšala kvaliteta zraka i smanjili potencijalni rizici za zdravlje i okoliš.

Ove kategorije se utvrđuju za svaku onečišćujuću tvar pojedinačno i obično se procjenjuju jednom godišnje za prethodnu kalendarsku godinu (16).

1.3.5. Utjecaj lebdećih čestica na zdravlje ljudi

Štetni zdravstveni učinci vezani su uz izloženost česticama te izravno utječu na učestalost bolesti. Djeluju na dišni i kardiovaskularni sustav, mozak i središnji živčani sustav, uključujući povećanu smrtnost, alergijske bolesti, te potiču prijevremeni porod (10, 19). Do sada nije identificirana niti jedna komponenta koja bi mogla objasniti većinu učinaka PM. Među parametrima koji igraju važnu ulogu za izazivanje zdravstvenih učinaka su veličina i

površina čestica, njihov broj i sastav. Sastav PM-a varira jer oni mogu apsorbirati i prenijeti mnoštvo zagađivača. Međutim, njihove glavne komponente su metali, organski spojevi, materijali biološkog podrijetla, ioni, reaktivni plinovi i jezgra čestica ugljika. Postoje čvrsti dokazi koji podupiru da su ultra fine i fine čestice opasnije od većih (grubih čestica), u smislu smrtnosti te učinaka na kardiovaskularni i respiratorni sustav (20). Konkretno, čestice promjera 1-5 μm mogu se infiltrirati u alveole, a čestice promjera 0,5 μm ili manje mogu se kontinuirano nakupljati u alveolama, a posebno su opasne za ljudsko zdravlje, jer su dovoljno male da prođu kroz membrane dišnog trakta i uđu u krvotok ili se transportiraju olfaktornim živcima u mozak. (6, 19). Nekoliko je studija pokazalo povezanost između PM_{10} i stopa smrtnosti kroz odnos između niskih koncentracija PM_{10} i povećanja dnevne smrtnosti i morbiditeta, te između izloženosti PM_{10} i povećanja bronhitisa, kroničnog kašlja i respiratornih simptoma kod osoba s kroničnom opstruktivnom plućnom bolešću (6). PM_{10} naširoko je prihvaćen kao standard za mjerenje kvalitete zraka u vezi s česticama s obzirom na to da je ovaj raspon malih čestica odgovoran za štetne učinke na zdravlje zbog njihove sposobnosti da dopru do gornjih dijelova respiratornog trakta (21).



Slika 3. Utjecaj lebdećih čestica na zdravlje ljudi

Izvor: Hwang J, Kim S. Fine Dust and Sustainable Supply Chain Management in Port Operations: Focus on the Major Cargo Handled at the Dry Bulk Port. *Journal of Marine Science and Engineering* [Internet] 2020;8(7):530. Dostupno na: <http://dx.doi.org/10.3390/jmse8070530> <http://dx.doi.org/10.3390/jmse8070530> (10)

1.3.6. Utjecaj lebdećih čestica na okoliš

Međunarodna konvencija o zaštiti života na moru (SOLAS; eng. The International Convention for the Safety of Life at Sea) uključuje obvezni Međunarodni pomorski kodeks za krute rasute terete (IMSBC; eng. The International Maritime Solid Bulk Cargoes Code), koji služi kao sveobuhvatan resurs koji detaljno opisuje opasnosti povezane s prijevozom krutih rasutih tereta. Naime, IMSBC kodeks isključuje žitarice kao što su pšenica, kukuruz i riža, jer su one regulirane Međunarodnim kodeksom za žitarice. Unutar svojih odredbi, kodeks IMSBC predstavlja opsežan katalog od 168 pojedinačnih sigurnosnih protokola za postupanje različitim krutim rasutim teretom, uključujući zahtjeve za skladištenje i maksimalni sadržaj vlage. Nadalje, ocrtava metodologije za testiranje kako bi se utvrdile karakteristike svake vrste tereta.

Ispuštanje suhih rasutih materijala u morski okoliš događa se na dva primarna načina: slučajno ispuštanje, često povezano s potonućem ili gubicima plovila, i operativno ispuštanje, koje uključuje odlaganje ili oslobađanje ostataka tereta nakon postupaka čišćenja skladišta tereta. Naime, iako su gubici krutog rasutog tereta s brodova češći od izlivanja nafte, ti su incidenti obično lošije dokumentirani u službenim evidencijama.

Što se tiče upravljanja istovarima suhog rasutog tereta, iako ne postoji posebni MARPOL Aneks (eng. The International Convention for the Prevention of Pollution from Ships) za krute rasute terete, primjenjiv je regulatorni okvir za istovar smeća. Slijedeći kriterije MARPOL-a, sugeriraju da potencijalni kandidati za terete koji su regulirani kao opasni za morski okoliš (HME; eng. Harmful to the marine environment) prema MARPOL Aneksu V mogu uključivati 23 od 168 navedenih rasutih tereta. Primjeri takvih HME tereta obuhvaćaju metalne rude ili legure koje sadrže teške metale (npr. arsen, bakar, olovo) i rasute količine koje sadrže povišene razine policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH), kao što su mljevena plastika i guma. Naime, postoji nekoliko krutih rasutih tereta koji nisu navedeni u rasporedima HME-a, uključujući glavne ranije spomenute rasute terete.

Godine 2016. donesena je odluka da kriteriji za razvrstavanje i deklaracija pošiljatelja o potencijalnom HME statusu za krute rasute terete ubuduće budu obvezni (IMO, 2016c; eng. International Maritime Organization). Prema kodeksu saveznih propisa Sjedinjenih Država (CFR; eng. Code of Federal Regulations), operativno ispuštanje ostataka suhog rasutog tereta (DCR; eng. dry cargo residue discharge) uključuje neopasne i netoksične ostatke, poput vapnenca, drugog čistog kamenja, željezne rudače, ugljena, soli i cementa. Međutim,

isključuje ostatke koji se smatraju toksičnim ili opasnim, kao što su nikal, bakar, cink ili olovo (CFR, 2014.).

Ostaci tereta prirodni su nusproizvod ukrcaja i iskrcaja krutog rasutog tereta iz skladišta broda. Kada dođe do promjena tereta, skladišta tereta se peru kako bi se spriječila moguća unakrsna kontaminacija proizvoda. U slučaju neotrovnih tereta, vode od pranja mogu se ispuštati u obalne vode. Međutim, nakupljanje ostataka tereta može imati štetan utjecaj na osjetljiva bentoska staništa i doprinijeti onečišćenju sedimenta.

Tek 2011. godine značajna pozornost usmjerena je na ekološke posljedice suhih rasutih tereta. Tijekom sastanaka IMO MEPC-a (eng. Marine Environment Protection Committee), primijećeno je da vlasnici plovila obično prakticiraju čišćenje ostataka tereta koji su ostali na brodovima za rasuti teret nakon istovara. Slijedom toga, u nastojanju da se riješi ova zabrinutost, 2012. uvedene su izmjene i dopune MARPOL-a, čime se učinkovito zabranjuje ispuštanje ostataka HME tereta počevši od 2015.

Ključno je prepoznati da se ostaci tereta mogu akumulirati unutar određenih područja duž glavnih brodskih ruta nakon isplavlivanja iz luke. Ispuštanje je dopušteno samo na udaljenosti od 12 nautičkih milja (nm) od obale. Međutim, lokalni utjecaji još uvijek se mogu manifestirati tijekom aktivnosti prekrcaja (22).

1.4. Rasuti teret

U pomorstvu, rasuti teret je svaka roba koja se otprema nezapakovana, nije pakirana unutar paleta ili kutija i obično se nalazi u velikim količinama. Roba može biti u tekućem, granuliranom ili krutom obliku (23). Razni izvori (UN) i (W. Stopford, 1997.) daju nešto drugačije definicije za rasuti teret. Na temelju definicije Ujedinjenih naroda (UN) u studiji o pomorskom prijevozu, rasuti teret je "teret koji nije zapakiran i iste je ili slične vrste (homogen)" (24). Prema W. Stopfordu (1997.) „rasuti teret je svaki teret koji se prevozi morem u velikim pošiljkama kako bi se smanjio jedinični trošak" (24). Rasuti teret kojim se trguje morem općenito se može podijeliti na suhi rasuti teret koji se dijeli na krupniji i sitniji, te tekući rasuti teret. Sve žitarice, suhe jestive namirnice (pelete lucerne, pelete agruma, hrana za stoku, brašno, krupica, kikiriki, sirovi šećer, sjemenke, škrob itd.), željezna ruda, rudnik suhog rasutog materijala (pijesak, šljunak, bakar, sol itd.), cement i kemikalije (gnojivo,

plastične granule i peleti, smola u prahu, sintetička vlakna, itd.), sve su to primjeri suhog rasutog terete (24). Luke čine temelje opskrbnih lanaca u područjima poput logistike, trgovine i proizvodne industrije i na taj način doprinose nacionalnom i gospodarskom rastu (10). Međunarodna trgovina vodom značajan je udio u bruto domaćem proizvodu za mnoge zemlje (25). Prema podacima koje je objavila Konferencija Ujedinjenih naroda za trgovinu i razvoj (UNCTAD) 2018., suhi rasuti tereti (tj. robni teret koji se prevozi neupakiran u velikim količinama u obliku zrna ili čestica), predstavljeni željeznom rudom, žitaricama, boksitom, fosfatnim stijenama i ugljenom, čine oko 53,3% globalne pomorske trgovine kojom se rukuje u lukama (26).



Slika 4. Rasuti teret u terminalu luke za rasute terete

Izvor: Nastavni zavod za javno zdravstvo Primorsko - goranske županije

1.4.1. Krupni suhi rasuti teret

Krupni suhi rasuti teret čine: fosfati, ugljen, boksit/alumijev oksid, žitarice, željezna rudača.

Fosforit čini osnovu sirovog materijala kod proizvodnje gnojiva. Ova tvar je dosta prašnjava za što je potrebno provesti dodatne mjere koje će spriječiti podizanje prašine, ali i higroskopna što potencijalno može dovesti do poteškoća za vrijeme istovara (27).

Spontano samozapaljenje jest proces kojem podliježe svaki tip ugljena, kao i antracit, a do kojeg dolazi zbog zagrijavanja ugljena koji upija kisik iz zraka. Svaki tip ugljena ima različitu osjetljivost na navedeni fenomen na što je potrebno obratiti pozornost prilikom njegova skladištenja jer se time limitira dopuštena visina slaganja. Veći rizik predstavlja sitan ugljen. Prašina koja se podiže tijekom prijenosa i iskrcaja te tokom uskladištenja uspijeva se riješiti pomoću vode koja se prska na navedenim točkama (27).

Primarni aluminij krajnji je rezultat obrade boksitne rude, prerađene u aluminijev oksid. Ovi materijali posjeduju različite ukrcajne gustoće. Postoji razlika i u načinu rukovanja sa ova dva tereta. Boksitnu rudu preporučljivo je pretvoriti u aluminijev oksid na otpremnoj lokaciji kako bi se smanjili prijevozni zahtjevi. Kako je aluminijev oksid tvar koja se jako praši potrebno je provesti radnje koje će pomoći da se zaštite zrak i tlo (27).

U skupinu žitarica spadaju: kukuruz, riža, grahorice, suncokretovo sjeme, zob, laneno sjeme, pšenica i sl. (28). Svaka žitarica se razlikuje po gustoći i svojstvima, pa shodno tome i različitim zahtjevima za skladištenje i rukovanje. Žitarice su sklone kvarenju pa je neophodno osigurati odgovarajuću ventilaciju, zaštitu od nametnika kao i zaštitu od vremenskih nepogoda za vrijeme transporta i skladištenja. Trgovina žitaricama ovisit će o vremenskim uvjetima koji utječu na zahtjeve prijevoza. Žitarice mogu prevoziti brodovi različitih veličina kao i brodovi za kombinirani transport (27).

20 % sveukupnog transporta krupnog suhog rasutog tereta otpada na željeznu rudaču, ukoliko se gleda težina. Iz tog razloga je smatrana kao najvažnija roba u ovoj skupini. Također se praši, pa se preporuča uporaba uređaja koji će usisati prašinu. S obzirom da ima veliku gustoću, postoji ograničena visina do koje ju možemo slagati u skladištu zbog ograničene nosivosti tla (27).

1.4.2. Sitni suhi rasuti teret

Sitni suhi rasuti teret može dijeliti se na: gips, bentonit, šećer, sol.

Gips je prirodni, mekani mineral koji se može koristiti u razne svrhe kao npr. u građevinarstvu, poljoprivredi, industriji te čak i umjetnosti (29). Ne topi se u vodi. Iskrcava se kao fini prah koji ima tendenciju zgrudnjavanja. Iskrcavanje se ne bi trebalo vršiti za vrijeme nepovoljnog vremena, nezapaljiv je, ima nisku stopu vlažnosti te je bitno da bude suh (27).

Bentonit je praškasti, svijetli prah. Postoje različite vrste bentonita, a svaka je nazvana po svom dominantnom elementu. Najčešće su u upotrebi kalcijev i natrijev bentonit. Tijekom prijevoza putem brodova za suhi rasuti teret postoji opasnost od oštećenja putem vlage, kontaminacije te rasipanja (30).

Šećer je naziv za skupinu ugljikohidrata koji su bezbojni, topivi u vodi, slatkog okusa. Kemijski gledano, pojam „šećer“ se odnosi na sve ugljikohidrate opće formule $C_n(H_2O)_n$. Mogu se pronaći u soku sjemena biljaka, kao i mlijeku sisavaca. Najkorišteniji šećer jest saharoza (31). Ukoliko se tokom prijevoza putem brodova za suhi rasuti teret želi izbjeći veći gubitak volumena i degradacija kvalitete pakiranja ne smiju biti oštećena drugim predmetima. Također im je, prilikom transporta i skladištenja, potrebno osigurati posebne uvjete vlažnosti i ventilacije. Sirovi šećer posebno je higroskopan zbog velikog udjela pepela i lako otpušta vodenu paru te ga je potrebno zaštititi od svih oblika vlage (morska voda, kiša, kondenzirana voda) (32).

Kod pohrane soli u spremnike na brodu za rasute terete potreban je visok standard pripreme spremnika, osiguravajući da unutrašnjost spremnika bude apsolutno suh i čist. Preporuča se postavljanje unutrašnjeg omotača u spremnik kao i premazivanje čelične konstrukcije spremnika dvama premazima zbog nagrizajućih svojstava soli. Sol se ne smije ukrcavati zajedno s teretom koji ispušta/privlači vlagu. Tijekom plovidbe sol može izgubiti 5% težine isparavanjem. Skladišta je prije utovara soli potrebno oprati vapnom. Potrebno je paziti da sol ostane sipka i da se ne stvaraju grudice. U prikladno suhim i toplim uvjetima može se skladištiti nekoliko godina (30).

1.5. Luka za rasute terete

Terminal luke za rasute smješten je u najvećem zaljevu hrvatskog primorja, zaljev ima oblik elipse, dužina zaljeva je 4,6 kilometara, prosječna širina između 600 i 700 metara te najveća širina 1,1 kilometar. Zaljev i otvoreno more povezuju otprilike 300 metara široka morska vrata. Strmu obalu grade sedimenti stijena: flišni lapori, pješčenjaci i rudistni vapnenci. Strmost obale prema dnu zaljeva iznosi 43° . Maksimalna dubina zaljeva od 44 do 48 metara nalazi se u području morskih vrata, dubina od 34 do 38 metara nalazi se u području sredine zaljeva, dok su najmanje dubine na jugoistočnom području od 3 do 14 metara. Dubina zaljeva u prosjeku iznosi 25,8 metara. Pijesak i mulj prekrivaju dno zaljeva. Sjeveroistočni dio obale karakterizira slatkovodni izvor, dijelom na obalnom području, a dijelom u obliku morskih vrulja. Salinitet i temperatura vode u zaljevu sniženi su pod utjecajem slatkovodnih izvora. Vrijednosti saliniteta namanje su tijekom svibnja kada dolazi do najvećih izbacivanja vode od strane izvora, a najveće tijekom ljeta. S obzirom na slatkovodne izvore karakteristične su i promjene temperature, morska voda u zaljevu hladnija je od morske vode koja pritječe od strane morskih vrata. Varijacije temperature i saliniteta utječu na pojavu stvaranja kratkotrajnih morskih struja (33, 34).

Terminal za rasute terete radom je započeo 1967. godine te je u to vrijeme bio među najmodernijim terminalima za rasute terete na području Europe. Osobita vrijednost terminala veže se za dubinu mora uz obalu od 18,5 m što pruža uvjete za prihvat brodova do 150 000 DWT (eng. deadweight tonnage). Terminal je uređen za prekrcaj ugljena, željezne rude i ostalih rasutih terete te za njihovo skladištenje (35).



Slika 5. Prikaz luke za rasute terete

Izvor: Nastavni zavod za javno zdravstvo Primorsko - goranske županije

1.5.1. Emisije lebdećih čestice nastale utjecajem rada u lukama za rasute terete

Međutim, suhi rasuti tereti koji emitiraju PM čestice tijekom aktivnosti utovara, skladištenja i prijevoza povećavaju koncentracije PM u luci i okolnim područjima, što negativno utječe na ljudsko zdravlje (26, 36). Terminali za suhi rasuti teret značajni su izvori onečišćenja prašinom zbog osjetljivosti rasutog materijala na nošenje vjetra tijekom transporta, skladištenja i procesa prijenosa (21). Ponovna suspenzija rastresitih materijala pomoću vjetra i/ili prometa identificirana je kao jedan od glavnih čimbenika PM₁₀ u luci (37). Lučka područja su najprepoznatljiviji izvori onečišćujućih tvari koje ispuštaju brodovi. Emisije s brodova mogu ugroziti kvalitetu zraka tijekom pristajanja ili manevriranja te u obalnim zajednicama tijekom tranzita duž obale. Zdravstveni učinci onečišćenja zraka iz luka mogu uključivati astmu, druge bolesti dišnog sustava, kardiovaskularne bolesti, rak pluća i preuranjenu smrt (38). Funkcije luka proširile su se također na sektor zaštite okoliša zbog zagađenja zraka koje proizlaze iz luka (10). Dio utjecaja pomorskog prometa na okoliš događa se unutar ili u neposrednoj blizini luka. Glavni ekološki problemi koji se stvaraju u lukama su emisije čestica (PM₁₀ i PM_{2,5}), CO₂, NO_x, SO₂ i buka. Prašina se može emitirati pri rukovanju tvarima poput žitarica, pijeska i ugljena. Kako bi se postigla usklađenost sa

zakonodavstvom, zaštita okoliša i održivi razvoj, potrebno je učinkovito lučko upravljanje okolišem unutar lučkog područja (25). Glavna briga lučkih vlasti je identificirati glavne izvore i procijeniti utjecaj lučkih aktivnosti na razine PM u luci i susjednim urbanim područjima. Procjena doprinosa emisija koje se odnose na rukovanje prašnjavim materijalima može pomoći lučkim vlastima da provedu odgovarajuće mjere za smanjenje razine PM u luci (37). S obzirom na naseljenost u okruženju luke za rasute terete, lokalno stanovništvo izravno je pod utjecajem fine prašine, odnosno lebdećim česticama koje nastaju tijekom rada luke. S obzirom na izloženost stanovništva utjecaju fine prašine, postoji potreba za mjerama kontrole emisija radi smanjenja opasnosti od onečišćenja zraka spojevima: NO_x (dušikov oksid), SO_x (sumporov dioksid), VOC (hlapljivi organski spojevi), CO (ugljičkov monoksid) i PM (lebdeće čestice) (10).



Slika 6. Prekrcaj rasutog tereta u terminalu luke za rasute terete

Izvor: Nastavni zavod za javno zdravstvo Primorsko - goranske županije

1.5.2. Mjerna postaja

Mjerna postaja smještena je na udaljenosti od 20 metara s obzirom na izvor emisija lebdećih čestica. Nalazi se u neposrednoj blizini prvih stambenih naselja između mora i ceste koja vodi prema istočnom izlazu iz grada. Mjerna postaja mora biti u blizini lokacije na kojoj

se predviđa najznačajniji učinak s područja terminala za rasute terete na okolno stanovništvo. Postaja je klasificirana gradskim područjem prema tipu područja, a industrijskim područjem prema tipu postaje s obzirom na izvor emisija lebdećih čestica. Lokacija je odabrana zbog prethodnih mjerenja 2010. i 2011. godine kada je utvrđena II kategorije kvalitete zraka na ovom području obzirom na PM₁₀ (39).



Slika 7. Položaj luke za rasute terete

Izvor: Google earth. [Internet]. [Pristupljeno: 13.09.22]. Dostupno na:

<https://www.google.com/maps/place/Bakar/@45.2905565,14.5511826,19203m/data=!3m1!1e3!4m6!3m5!1s0x47649f97df052929:0x8211a9d9c7a53304!8m2!3d45.3068046!4d14.5342464!16zL20vMDU1X2Rz!5m1!1e9?entry=ttu> (40)



Slika 8. Pogled od terminala prema prvim stambenim naseljima i cesti iznad naselja

Izvor: Nastavni zavod za javno zdravstvo Primorsko - goranske županije



Slika 9. Položaj mjerne postaje u odnosu na terminal

Izvor: Nastavni zavod za javno zdravstvo Primorsko - goranske županije

2. CILJ RADA

Cilj rada je višestruk:

Utvrđiti srednje i maksimalne godišnje (24-satne i 1-satne) koncentracije lebdećih čestica aerodinamičkog promjera 10 μm (PM_{10}) u 2021. godini u području terminala luke za rasute terete

Usporediti maksimalne godišnje vrijednosti koncentracija lebdećih čestica aerodinamičkog promjera 10 μm (PM_{10}) u 2021. godini u području terminala luke za rasute terete s graničnom vrijednosti koja je propisana *Uredbom o razinama onečišćujućih tvari u zraku, NN 77/20*

Utvrđiti broj prekoračenja dnevne godišnje granične vrijednosti za PM_{10} u 2021. godini u području terminala luke za rasute terete te usporediti vrijednosti s dozvoljenim brojem prekoračenja u godini

Utvrđiti meteorološki utjecaj smjera i brzine vjetra u području terminala luke za rasute terete u 2021. godini

Utvrđiti kategoriju kvalitete zraka na području terminala luke za rasute terete na temelju analizirane varijable PM_{10}

3. MATERIJALI I METODE

3.1. Mjerenje koncentracija lebdećih čestica PM₁₀

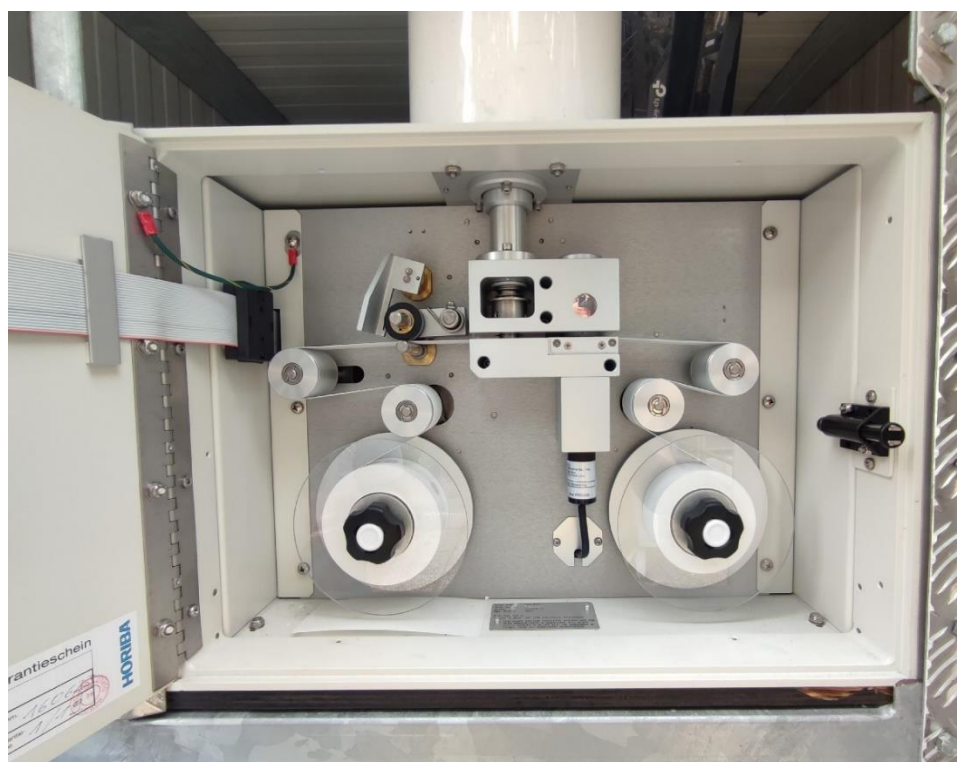
Sukladno normi HRN EN 12341:2014 masena koncentracija PM₁₀ frakcija lebdećih čestica u vanjskom zraku određuje se standardnom gravimetrijskom metodom (referentna metoda). Referentna metoda za čestice uključuje gravimetriju odnosno uzimanje uzoraka na filtrima koji se važu prije i nakon izlaganja. Uzorkivač mijenja filter svaka 24 sata, što rezultira dnevnim uzorcima, dok se zamjena filtera na mjernoj postaji vrši svakih 15 dana, a filteri se važu u laboratoriju u Nastavnom zavodu za javno zdravstvo Primorsko – goranske županije. Uzorci prikupljeni na ovaj način mogu se podvrgnuti daljnjoj analizi na sadržaj metala i PAH-ova. Budući da ova metoda nije prikladna za prijenos podataka u stvarnom vremenu i prikaz koncentracija čestica po satu na internetu, a kako bi se ispunio zahtjev Državnog inspektorata koji je uključivao prikaz satnih koncentracija na internetu, za mjerenja je odabran automatski analizator. S obzirom da se ne provodi referentna metode već analitička ili mjerna metode prigušenja β -zračenja, referentni laboratorij za čestice dužan je provesti ekvivalencijske testove minimalno jednom u 5 godina na temelju čega se određuje kategorija kvalitete zraka. Stupanj ekvivalencije te naknadna korekcija rezultata automatskih mjerenja na određenim mjernim postajama provode se radi određivanja sastava i oblika lebdećih čestica specifičnih za analizirano područje, utjecaja dizajna automatskog analizatora, temperature u analizatoru te ostalih faktora koji bi mogli imati utjecaj na detektirane koncentracije.

Automatskim analizatorom Horiba APDA-371 praćene su trenutne 1-satne koncentracije lebdećih čestica PM₁₀. Analizator ima pripadajuću ulaznu glavu (Inlet) za uzorkovanje PM₁₀ frakcije lebdećih čestica te djeluje na osnovu prigušenja β -zračenja koje prolazi kroz filtersku traku te dolazi do prigušenja emitiranog signala β -zračenja ekvivalentnog masi čestica na filterskoj traci. Mjerna oprema smještena je u izrađenom klimatiziranom kućištu u kojem se nalazi i Data logger (Horiba Mini I/O Expander) u svrhu prikupljanja podataka i GSM modem/router radi bežične komunikacije sa središnjim računalom koji prikuplja i obrađuje podatke pomoću softverskog paketa Enviman (Opsis, Švedska) koji se nalazi u Nastavnom zavodu za javno zdravstvo Primorsko – goranske županije. Teleskopski stup sa meteorološkim sensorima za mjerenja smjera i brzine vjetra Gill Windsonic (Hampshire, Ujedinjeno Kraljevstvo) također je dio opreme ove mjerne postaje. (39).



Slika 10. Automatski analizator Horiba APDA - 371 u kućištu

Izvor: Nastavni zavod za javno zdravstvo Primorsko - goranske županije



Slika 11. Filterske trake u analizatoru Horiba APDA – 371

Izvor: Nastavni zavod za javno zdravstvo Primorsko - goranske županije

3.2. Propisane granične vrijednosti

Onečišćujuća tvar	Vrijeme usrednjavanja	Granična vrijednost GV	Učestalost dozvoljenih prekoračenja (n>GV u 1 god)
Lebdeće čestice PM ₁₀	24 sata	50 µg/m ³	35 puta
	1 god	40 µg/m ³	-

Slika 12. Prikaz graničnih vrijednosti koncentracija onečišćujućih tvari u zraku obzirom na zaštitu zdravlja ljudi prema *Uredbi o razinama onečišćujućih tvari u zraku, NN 77/20*.

Izvor: Narodne novine. Uredba o razinama onečišćujućih tvari u zraku. Vlada Republike Hrvatske; 2020. [Pristupljeno 02.09.2023.]. Dostupno na: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/full/2020_07_77_1465.html (17)

Uredbom o razinama onečišćujućih tvari u zraku, NN 77/20 navedene su granične vrijednosti za PM₁₀ frakciju lebdećih čestica koja se ispituje u vanjskom zraku na području mogućeg utjecaja terminala za rasute terete. U interesu sveobuhvatnog integriteta podataka, nužno je naglasiti da su samo validirani skupovi podataka uzeti u obzir za analizu. Bitno je napomenuti da određene prosječne mjesečne vrijednosti možda neće pružiti pouzdan prikaz kada pokrivenost podataka padne ispod praga 60%, što je iznosi manje od 18 dana unutar određenog mjeseca. Ovaj oprezni pristup osigurava da se procjene i zaključci temelje na robusnim i reprezentativnim skupovima podataka, čime se održavaju najviši standardi kvalitete i točnosti podataka. Preračunavanje dnevnih koncentracija provodi se kada se unutar jednog dana uoče koncentracije veće od 50% satnih vrijednosti. Nadalje, obujam podataka mora biti minimalno 85% kako bi se kvaliteta zraka mogla kategorizirati. Kod parametara s premašenim brojem dopuštenih odstupanja također se može kategorizirati kvaliteta zraka, nezavisno o opsegu podataka. Zahtjevi poput najmanjeg opsega podataka i vremenske pokrivenosti navedeni Direktivom 2008/50/EC isključuju gubitak podataka radi redovnog umjeravanja i održavanja instrumenta stoga je nužno podesiti zahtjev za najmanji opseg podataka uoči provjere ispunjenosti uvjeta. Tada se koristi propis iz Vodiča za anekse Odluke o razmjeni informacija 97/101/EC i izmjena Odluke 2001/752/EC, navodeći 5% kao dobru aproksimaciju za udio vremena tijekom jedne godine namijenjenom za planirano održavanje opreme i kalibraciju. Iz tog razloga postoji mogućnost smanjenje zahtjeva za najmanjim opsegom podataka za 5% kao racionalnom količinom vremena za gubitak podataka koji je smatran redovnim održavanjem. Stoga je kod provjere sukladnosti preporučljivo koristiti 85% naspram 90% kao najmanji opseg podataka kod svih mjerenja (39, 15, 41, 42).

4. REZULTATI

4.1. Ukupni rezultati mjerenja koncentracija lebdećih čestica PM₁₀ 2021. godine na mjernoj postaji terminala luke za rasute terete

Tablica 1. Prikaz ukupnih rezultata određivanja lebdećih čestica PM₁₀ (µg/m³) u vanjskom zraku u području terminala luke za rasute terete 2021. godine

Izvor: Mjerenje PM₁₀ frakcije lebdećih čestica na području terminala Bakar, Izvještaj za razdoblje 01.01.-31.12.2021., Nastavni Zavod za javno zdravstvo Primorsko goranske županije, Rijeka, 2022. (39)

Razdoblje usrednjavanja	N	OP (%)	C _{sr}	C _M	n>GV	C ₅₀	C ₉₈
					n>50		
24 - sata	350	96	15	75	5	13	42
1- sat	8007	91	15	418	-	11	53

N - broj analiziranih uzoraka

OP (%) - obuhvat podataka u promatranom razdoblju

C_{sr} - prosječna koncentracija

C_M - maksimalna dnevna koncentracija

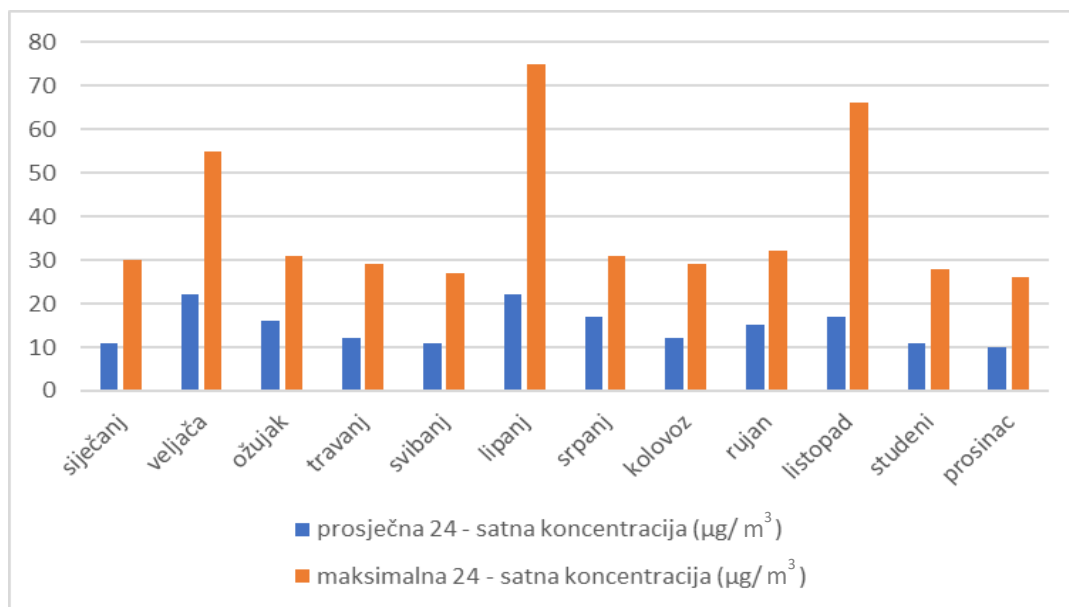
C₅₀ - medijan, koncentracija od koje je 50% podataka niže

C₉₈ - koncentracija od koje je 98% podataka niže

n>GV - broj uzoraka većih od GV

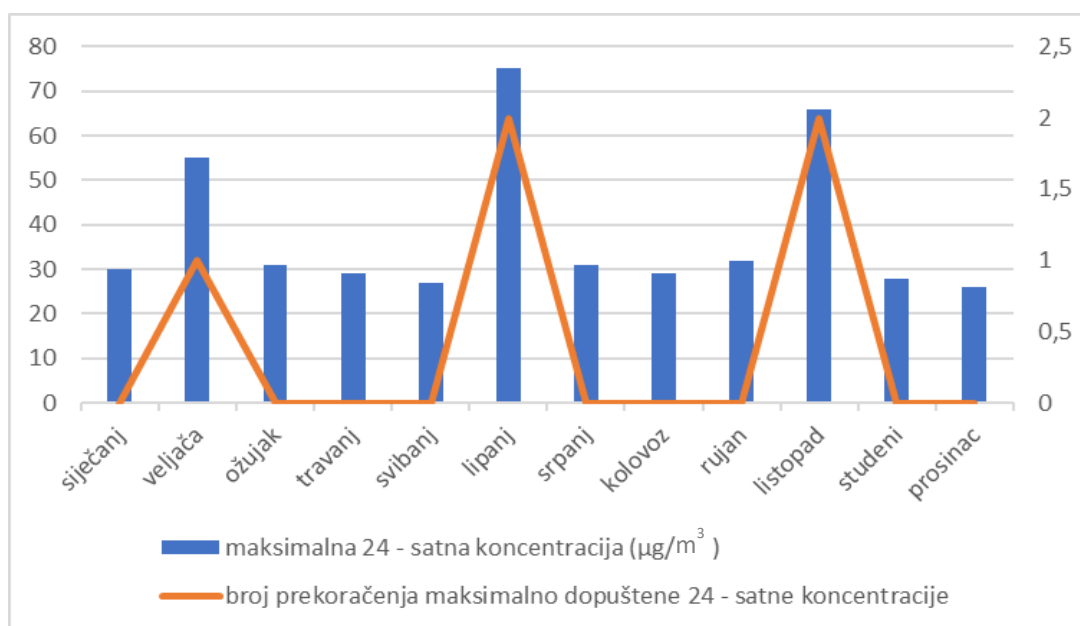
4.2. Koncentracije lebdećih čestica PM₁₀ (µg/m³) 2021. godine na području terminala luke za rasute terete

4.2.1. Prosječne i maksimalne 24 – satne koncentracije PM₁₀

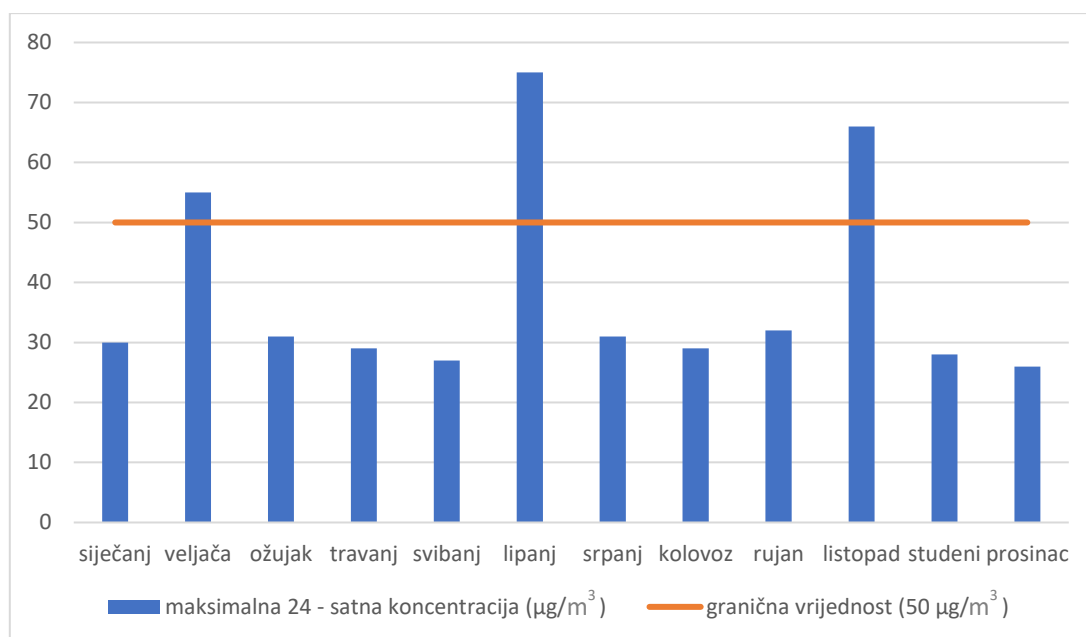


Slika 13. Grafički prikaz usporedbe prosječnih 24 – satnih koncentracija i maksimalnih 24 – satnih koncentracija (µg/m³) lebdećih čestica PM₁₀ po mjesecima na području terminala luke za rasute terete u 2021. godini

4.2.2. Maksimalne 24 – satne koncentracije PM₁₀

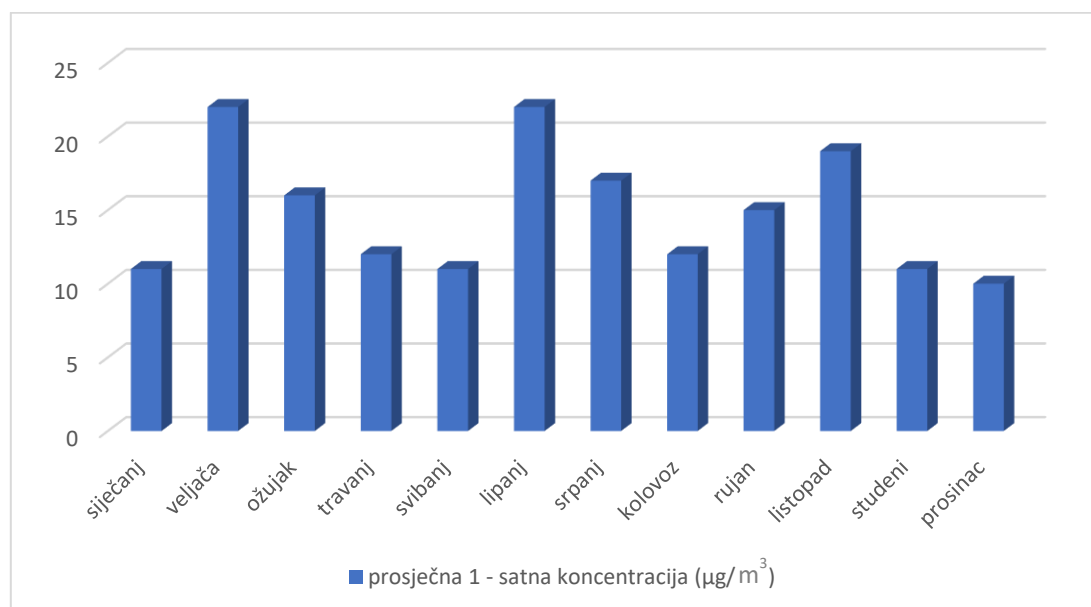


Slika 14. Grafički prikaz prekoračenja maksimalnih 24-satnih koncentracija u µg/m³ lebdećih čestica PM₁₀ po mjesecima na području terminala luke za rasute terete u 2021. godini



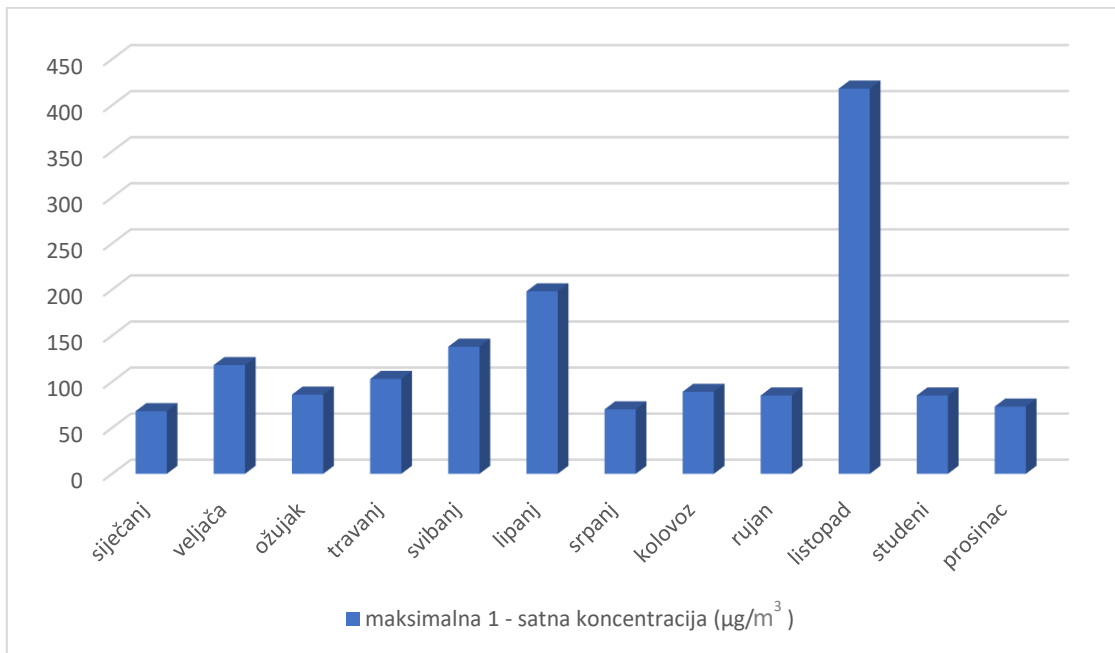
Slika 15. Grafički prikaz prekoračenja maksimalne 24-satne koncentracije $\mu\text{g}/\text{m}^3$ lebdećih čestica PM_{10} po mjesecima s obzirom na graničnu vrijednost $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na području terminala luke za rasute terete u 2021. godini

4.2.3. Prosječne 1 – satne koncentracije PM_{10}



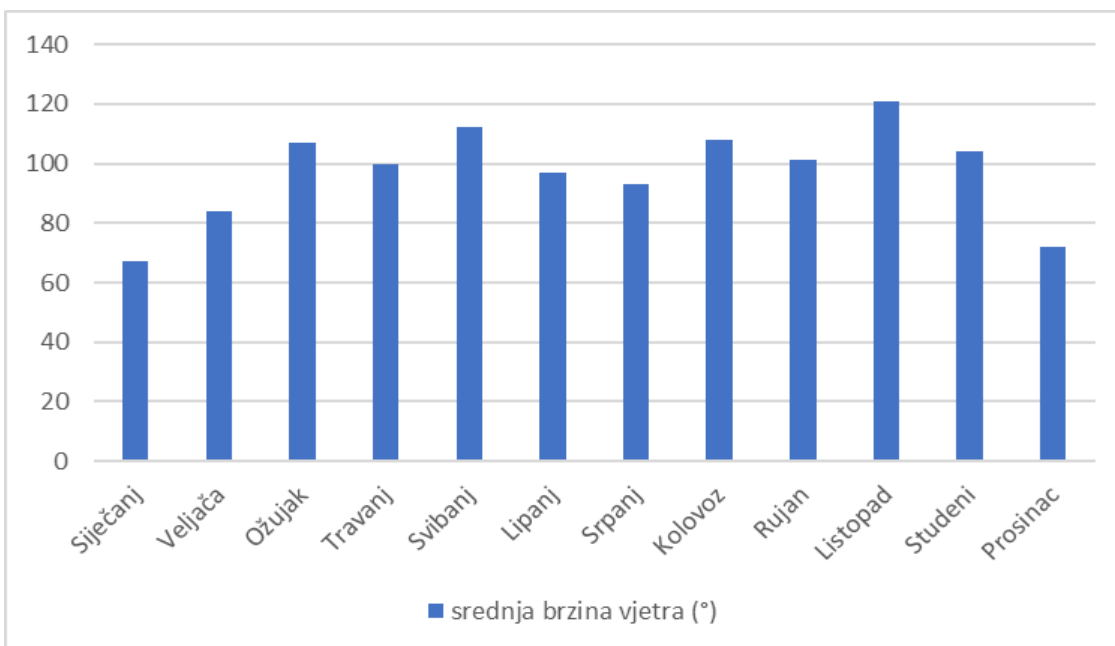
Slika 16. Grafički prikaz prosječnih 1 – satnih koncentracija u $\mu\text{g}/\text{m}^3$ lebdećih čestica PM_{10} po mjesecima na području terminala luke za rasute terete u 2021. godini

4.2.4. Maksimalne 24 – satne koncentracije PM₁₀



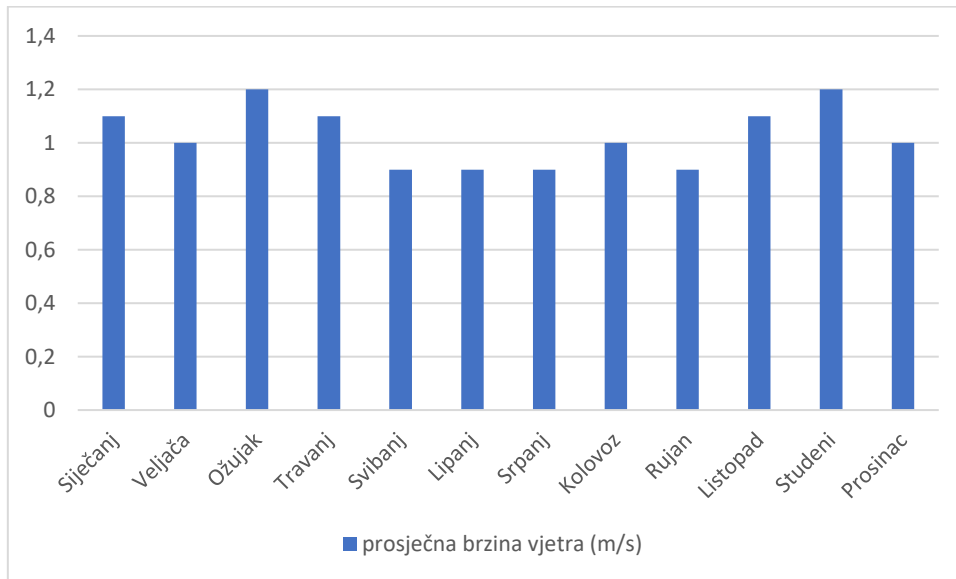
Slika 17. Grafički prikaz maksimalnih 1 – satnih koncentracija u µg/m³ lebdećih čestica PM₁₀ po mjesecima na području terminala luke za rasute terete u 2021. godini

4.3. Prosječni smjer vjetra na području terminala luke za rasute terete u 2021. godini



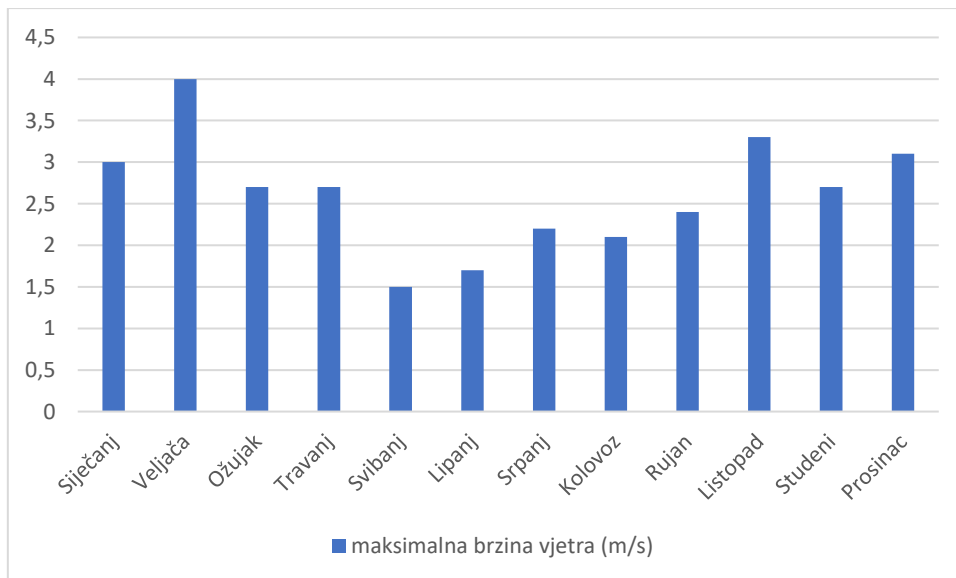
Slika 18. Grafički prikaz prosječnog smjera vjetra (°) po mjesecima na području terminala luke za rasute terete u 2021. godini

4.4. Prosječna brzina vjetra na području terminala luke za rasute terete u 2021. godini



Slika 19. Grafički prikaz prosječne brzine vjetra (m/s) po mjesecima na području terminala luke za rasute terete u 2021. godini

4.5. Maksimalna brzina vjetra



Slika 20. Grafički prikaz maksimalne brzine vjetra (m/s) po mjesecima na području terminala luke za rasute terete u 2021. godini

5. RASPRAVA

U tablici 1 prikazani su ukupni rezultati određivanja lebdećih čestice PM₁₀ frakcija vanjskoga zraka u području terminala luke za rasute terete. Podaci iz tablice prikazuju prosječne 24 - satne i 1 - satne koncentracije PM₁₀ u 2021. godini. Vrijednost prosječne godišnje 24 - satne koncentracije lebdećih čestica PM₁₀ za 2021. godinu jest 15 µg/m³ te ne premašuje godišnje graničnu vrijednost koja iznosi 40 µg/m³. Vrijednost prosječne godišnje jednosatne satne koncentracije lebdećih čestica PM₁₀ za 2021. godinu jest 15 µg/m³. Tijekom 2021. godine zapaženo je 5 prekoračenja 24 - satne granične vrijednosti koja iznosi 50 µg/m³ za PM₁₀ lebdeće čestice prema *Uredbi* (17). Maksimalna godišnja 24 – satna koncentracija PM₁₀ iznosila je 75 µg/m³, a za 1 - satne koncentracije 418 µg/m³. Prema Pravilniku o praćenju kvalitete zraka, NN/20 opseg podataka odgovara kriteriju za stalna mjerenja (18).

Na slici 13 prikazana je usporedba prosječne i maksimalne 24 – satne koncentracije lebdećih čestica PM₁₀ na mjernoj postaji u okruženju terminala luke za rasute terete u 2021. godini. Vidljivo je kako prosječne 24 – satne koncentracije za razliku od maksimalnih 24 – satnih koncentracija ne prelaze 22 µg/m³. Maksimalne 24 – satne koncentracije pokazuju gotovo dvostruko više vrijednosti u odnosu na prosječne 24 – satne koncentracije u većini mjeseci u godini, a trostruko više vrijednosti u veljači, lipnju i listopadu.

Na slici 14 prikazane su najveće mjesečne 24 – satne koncentracije i broj prekoračenja 24– satne koncentracije u okruženju luke za rasute u 2021. godini. Najveća dnevna 24 – satna koncentracija lebdećih čestica PM₁₀ zabilježena je 24.06. i iznosila je 75 µg/m³. 24 – satna granična vrijednost prekoračena je pet puta u 2021. godini s obzirom na Uredbom određenu graničnu vrijednost koja iznosi 50 µg/m³, a to je unutar dopuštenih 35 prekoračenja tijekom godine (17). Prekoračene vrijednosti detektirane su u jednom u veljači (55 µg/m³) i 2 puta u lipnju (75 µg/m³) i 2 puta u listopadu (66 µg/m³) u vrijeme povišenih koncentracija lebdećih čestica uzrokovanih pustinjskim pijeskom karakterističnim za to područje. Radi aktivnosti na terminalu luke za rasute terete u listopadu su detektirane prekoračene vrijednosti. Na temelju navedenoga zrak se može klasificirati u prvu kategoriju kvalitete zraka, zrak je čist ili neznatno onečišćen lebdećim česticama PM₁₀, no za ocjenu kvalitete zraka potrebno je provesti testova ekvivalencije kako nalažu hrvatski propisi (39).

Na slici 15 prikazane su maksimalne 24-satne koncentracije PM10 u veljači ($55 \mu\text{g}/\text{m}^3$), u lipnju ($75 \mu\text{g}/\text{m}^3$) i u listopadu ($66 \mu\text{g}/\text{m}^3$) što prikazuje prekoračenje granične vrijednosti od $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ propisane *Uredbom* (17).

Na slici 16 prikazane su prosječne 1 - satne koncentracije u okruženju luke za rasute terete tijekom 2021. godine. Najveća vrijednost srednje mjesečne 1-satne koncentracije zabilježena je u veljači i lipnju i iznosila je $22 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Najmanja vrijednost srednje mjesečne 1-satne koncentracije zabilježena je u prosincu i iznosila je $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Povišene vrijednosti srednjih mjesečnih 1 – satnih koncentracija zabilježene su u ožujku ($16 \mu\text{g}/\text{m}^3$), srpnju ($17 \mu\text{g}/\text{m}^3$) i listopadu ($19 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Na slici 17 prikazane su maksimalne 1 - satne koncentracije u okruženju luke za rasute terete tijekom 2021. godine. Najveće maksimalne vrijednosti izmjerene su 26.02. u 09:00 h ($118 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 28.06 u 09:00 h ($198 \mu\text{g}/\text{m}^3$) i 31.10. u 06:00 h ($418 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Najmanje maksimalne vrijednosti izmjerene su 19.01. u 20:00 h ($68 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 25.07. u 10:00 h ($70 \mu\text{g}/\text{m}^3$) i 17.12. u 11:00 h ($73 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Na slici 18 prikazan je prosječni smjer vjetra u stupnjevima po mjesecima na području terminala luke za rasute terete u 2021. godini. S obzirom na utjecaj meteoroloških parametara na onečišćenje zraka na mjernoj postaji praćene su vrijednosti smjera vjetra. Meteorološkim parametrima bitno je utvrditi veze između onečišćenja zraka i dominantnog smjera vjetra za određeno razdoblje u cilju određivanja područja s kojeg dopire onečišćenje. Iz položaja mjerne postaje u okruženju luke za rasute terete u odnosu na terminal, aktivnosti terminala odgovorne su za onečišćenja sa istoka. Meteorološkim podacima utvrđena su dva prevladavajuća smjera vjetra, dominantan je iz sjevernog i sjeveroistočnog pravca (bura) pri 45 stupnjeva, a manje dominantan je iz južnog smjera (jugo) pri 135 stupnjeva. Nakon povezivanja dominantnih smjerova vjetra i izmjerenih koncentracija čestica, uočljivo je kako je glavni udio detektiranih lebdećih čestica frakcija PM₁₀ dospio od lokacije terminala za rasute terete do mjerne postaje (39).

Na slici 19 prikazane su vrijednosti prosječne brzine vjetra (m/s) po mjesecima na području terminala luke za rasute terete. S obzirom na utjecaj meteoroloških parametara na onečišćenje zraka na mjernoj postaji praćene su brzine vjetra. Najveće vrijednosti prosječne brzine vjetra zabilježene su u ožujku (21.03.) i studenom (23.11.) i iznosile su 1,2 m/s. Najmanje prosječne brzine vjetra zabilježene su u svibnju (08.05.), lipnju (30.06.), srpnju (19.07.) i rujnu (30.09.) i iznosile su 0,9 m/s.

Na slici 20 prikazane su vrijednosti maksimalne brzine vjetra (m/s) po mjesecima na području terminala luke za rasute terete. Najveće vrijednosti maksimalne brzine vjetra zabilježene su u veljači (13.02.) 4,0 m/s, listopadu (07.10.) 3,3 m/s i prosincu (11.12.) 3,1 m/s. Najmanje vrijednosti maksimalne brzine vjetra zabilježene su u svibnju (08.05.) 1,5 m/s, lipnju (30.06.) 1,7 m/s.

6. ZAKLJUČAK

Prilikom rada terminala luke za rasute terete, postoji emisija lebdećih čestica frakcija PM₁₀. Osim što je rad terminala značajan izvor tih čestica, povećane koncentracije se primjećuju posebice tijekom zimskih mjeseci, kada su meteorološki uvjeti s najvećim utjecajem na području terminala luke za rasute terete. Imajući u vidu ozbiljnost utjecaja lebdećih čestica na ljudsko zdravlje i geografsku poziciju terminala luke za rasute terete, postavljena je mjerna postaja na strateškom mjestu koje pravilno odražava utjecaj na lokalno stanovništvo.

Mjerenje koncentracija lebdećih čestica frakcija PM₁₀ na mjernoj postaji provodi se korištenjem automatskog analizatora koji sakuplja čestice koristeći princip prigušenja beta zračenja. Nakon mjerenja, nužno je provesti ekvivalencijske testove kako bi se uskladili rezultati s referentnom metodom. Rezultati mjerenja srednjih i godišnjih koncentracija lebdećih čestica frakcija PM₁₀ na području terminala luke za rasute terete pokazuju da su u skladu sa zakonskom regulativom. Iako je zabilježeno ukupno pet prekoračenja vrijednosti koncentracija lebdećih čestica u veljači, lipnju i listopadu, usporedba s zakonskom regulativom otkriva da se to uklapa unutar dopuštenog broja prekoračenja u tijeku jedne kalendarske godine. Navedena prekoračenja uglavnom su rezultat povećanja koncentracija lebdećih čestica zbog aktivnosti terminala luke za rasute terete i meteoroloških uvjeta. Rezultati mjerenja sugeriraju da je rad terminala luke za rasute terete uglavnom siguran, a povećane koncentracije lebdećih čestica su većinom posljedica meteoroloških uvjeta specifičnih za to područje i vremensko razdoblje. Kada je u pitanju kvaliteta zraka u području terminala luke za rasute terete, posebice u vezi s PM₁₀ frakcijom lebdećih čestica, vanjski zrak se svrstava u prvu kategoriju nakon provedbe ekvivalencijskih testova u skladu sa zakonskom regulativom Republike Hrvatske.

Rezultati mjerenja tijekom 2021. godine su zadovoljavajući i ne ukazuju na štetne učinke na lokalno stanovništvo. Ipak, važno je naglasiti potrebu za kontinuiranim nadzorom razina koncentracija lebdećih čestica, s obzirom na dobro poznate negativne posljedice koje takve čestice mogu imati na ljudsko zdravlje. Osim mjerenja emisija lebdećih čestica, u budućnosti će biti ključno raditi na smanjenju tih emisija, budući da su one posljedica kako prirodnih tako i antropogenih faktora.

7. LITERATURA

- (1). Singh, Hanwant B., ed. "Composition, chemistry, and climate of the atmosphere." (1995): 218.
- (2). Layers of Earth's Atmosphere. Center for science education. [citirano 20.08.22]. Dostupno na: <https://scied.ucar.edu/learning-zone/atmosphere/layers-earths-atmosphere>
- (3). [citirano 20.08.22]. Dostupno na: https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/Zrak.pdf
- (4). Mala škola meteorologije. [Internet]. [Pristupljeno: 20.08.22]. Dostupno na: <https://www.zkaerotika.hr/meteorologija/mala-skola-meteorologije>
- (5). I. Lagzi, M. Meszaros, G. Gelybo, A. Leeslossy, Atmospheric chemistry, Eötvös, Lorand University, 2013
- (6). Seasonal, Daily and Intradiurnal Variation of PM10, NO2, NO and O3 in Residential Part of Zagreb, Croatia Ivan Toth¹, Predrag Hercog², Renata Peternell and Božo Vojniković
- (7). Analyses of urban and rural particulate matter mass concentrations in Croatia in the period 2006–2014 Amela Jeričević ¹, Vedrana Džaja Grgičin ², Maja Telišman Prtenjak ³, Sonja Vidič ² and Henk Bloemen ⁴
- (8). I. Jakovljević, Z. Sever Štrukil, G. Pehnc, I. Bešlić, A. Milinković, S. Bakija Alempijević, S. Frka. Comparison of PAH Mass Concentrations in Aerosols of the Middle Adriatic Coast Area and Central Croatia
- (9). Roy M. Harrison; Andrew R. Deacon; Marcus R. Jones; Robert S. Appleby (1997). *Sources and processes affecting concentrations of PM10 and PM2.5 particulate matter in Birmingham (U.K.)*. , 31(24), 4103–4117. doi:10.1016/s1352-2310(97)00296-3
- (10). Hwang J, Kim S. Fine Dust and Sustainable Supply Chain Management in Port Operations: Focus on the Major Cargo Handled at the Dry Bulk Port. *Journal of Marine Science and Engineering* [Internet] 2020;8(7):530. Dostupno na: <http://dx.doi.org/10.3390/jmse8070530>

- (11). Zhang, B., Jiao, L., Xu, G. *et al.* Influences of wind and precipitation on different-sized particulate matter concentrations (PM_{2.5}, PM₁₀, PM_{2.5-10}). *Meteorol Atmos Phys* **130**, 383–392 (2018). <https://doi.org/10.1007/s00703-017-0526-9>
- (12). Giuliano Polichetti; Stefania Cocco; Alessandra Spinali; Valentina Trimarco; Alfredo Nunziata (2009). Effects of particulate matter (PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁) on the cardiovascular system. , 261(1-2), 1–8. doi:10.1016/j.tox.2009.04.035
- (13) Pryor j.T., Cowley L.O., Simonds S.E. The physiological effects of air pollution: Particulate matter, physiology and disease. *Frontiers*: volume 10-2022; Dostupno na: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fpubh.2022.882569/full>
- (14). V. Vađić, S. Žužul, J. Rinkovec, G. Pehneć* *SIGURNOST* 55 (1) 9 - 17 (2013). METALI U SITNIM ČESTICAMA U ZRAKU ZAGREBA
- (15). DIREKTIVA 2008/50/EZ EUROPSKOG PARLAMENTA I VIJEĆA od 21. svibnja 2008. o kvaliteti zraka i čistom zraku za Europu). [Internet]. [citirano 15.09.22]. Dostupno na: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0050>
- (16). Zakon o zaštiti zraka NN 127/2019.
- (17). Narodne novine. Uredba o razinama onečišćujućih tvari u zraku. Vlada Republike Hrvatske; 2020. [pristupljeno 02.09.2023.]. Dostupno na: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/full/2020_07_77_1465.html
- (18). Narodne novine. Pravilnik o praćenju kvalitete zraka. Ministarstvo zaštite okoliša i energetike. 2020. [pristupljeno 02.09.2023.]. Dostupno na: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2020_06_72_1410.html
- (19) U. Pöschl, Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health effects, *Angew. Chem. Int.*, 44 (2005) 7520 – 7540.
- (20). M. Kampa, E. Castanas, Human health effects of air pollution, *Environ. Pollut.*, 151 (2008) 362-367.
- (21). Marengo, Luis; Cantillo, Víctor (2014). A framework to evaluate particulate matter emissions in bulk material ports: case study of Colombian coal terminals. *Maritime Policy & Management*, (), 1–27. doi:10.1080/03088839.2013.877171

- (22). Walker, Tony R. (2019). World Seas: an Environmental Evaluation || Environmental Effects of Marine Transportation. , (), 505–530. doi:10.1016/B978-0-12-805052-1.00030-9
- (23). Abdul Gafoor. Types of Bulk Cargo (Break Bulk, Solid Bulk, Liquid Bulk); Arabia, Kuwait; 2021. [pristupljeno 12.09.2023.] <https://www.linkedin.com/pulse/types-bulk-cargo-break-solid-liquid-abdul-gafoor?fbclid=IwAR3fEMWITHmo54WhU8Ipg0VH1SXJgOoiy8KJm0V15jfHGAIFDxancoKOrLw>
- (24). The Impact of Ocean Freight Rate Fluctuation on Wheat Flow A Thesis Submitted to the College of Graduate Studies and Research in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science in In the Department of Bioresource Policy, Business & Economics University of Saskatchewan Saskatoon.
<https://core.ac.uk/download/pdf/226137547.pdf?fbclid=IwAR1nkiIEqGPJ7IxbnoHDHpcUcuea-1IsQigkWYvV3PgnE2zGpdfaTurcUEA>
- (25). Puig, Martí (2019). World Seas: an Environmental Evaluation || The Role of Ports in a Global Economy, Issues of Relevance and Environmental Initiatives. , (), 593–611. doi:10.1016/B978-0-12-805052-1.00034-6
- (26). Grote, Matthias; Mazurek, Nicole; Gräbsch, Carolin; Zeilinger, Jana; Le Floch, Stéphane; Wahrendorf, Dierk-Steffen; Höfer, Thomas (2016). Dry bulk cargo shipping — An overlooked threat to the marine environment?. Marine Pollution Bulletin, 110(1), 511–519. doi:10.1016/j.marpolbul.2016.05.066
- (27). Franc T. Analiza produktivnosti terminala za suhi rasuti teret na primjeru morske luke Split [Diplomski rad]. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet prometnih znanosti; 2019 [pristupljeno 01.09.2023.] Dostupno na: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:119:517929>
- (28). Bielić T. Rukovanje i slaganje tereta. Dostupno na: <http://www.unizd.hr/Portals/1/nastmat/RT1/Dio2-1.pdf>
- (29). Mat M. Gypsum. Geologyscience. 2018. [datum ažuriranja: 09.09.23.; citirano 11.09.22]. Dostupno na: <https://geologyscience.com/minerals/gypsum/>
- (30). CargoHandbook.com [Internet]. [citirano 11.09.22]. Dostupno na: <https://www.cargohandbook.com/Bentonite>

- (31). Singh, R. Paul and Clarke, Margaret A.. "sugar". Encyclopedia Britannica, 5 Sep. 2023, <https://www.britannica.com/science/sugar-chemical-compound>. Accessed 12 September 2023
- (32). Transport Information Service. [Internet]. [citirano 11.09.22]. Dostupno na: https://www.tis-gdv.de/tis_e/ware/zucker/rohzucke/rohzucke-htm/
- (33). Pomorska enciklopedija I. izdanje 2020. [citirano 13.09.22]. Dostupno na: <https://pomorska.lzmk.hr/stranica?tekst=oProjektu>
- (34). Bakarski zaljev. Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. [Pristupljeno 26. 9. 2023.]. Dostupno na: <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=5353>.
- (35). Rijeka projekt. Elaborat za ocjenu o potrebi procjene utjecaja na okoliš. Rijeka: ;2016.projekt
- (36). Feng, Xuejun; Shen, Jinxing; Yang, Haoming; Wang, Kang; Wang, Qiming; Zhou, Zhongguo (2020). Timeâ□□Frequency Analysis of Particulate Matter (PM10) Concentration in Dry Bulk Ports Using the Hilbertâ□□Huang Transform. International Journal of Environmental Research and Public Health, 17(16), 5754–. doi:10.3390/ijerph17165754
- (37) A. Alastuey; N. Moreno; X. Querol; M. Viana; B. Artíñano; J.A. Luaces; J. Basora; A. Guerra (2007). Contribution of harbour activities to levels of particulate matter in a harbour area: Hada Project-Tarragona Spain. , 41(30), 6366–6378. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.03.015
- (38) Cengiz Deniz; Alper Kilic (2010). Estimation and assessment of shipping emissions in the region of Ambarlı Port, Turkey. , 29(1), 0–0. doi:10.1002/ep.10373
- (39). Mjerenje PM10 frakcije lebdećih čestica na području terminala Bakar, Izvještaj za razdoblje 01.01.-31.12.2021., Nastavni Zavod za javno zdravstvo Primorsko goranske županije, Rijeka, 2022.
- (40). Google earth. [Internet]. [Pristupljeno: 13.09.22]. Dostupno na: <https://www.google.com/maps/place/Bakar/@45.2905565,14.5511826,19203m/data=!3m1!1e3!4m6!3m5!1s0x47649f97df052929:0x8211a9d9c7a53304!8m2!3d45.3068046!4d14.5342464!16zL20vMDU1X2Rz!5m1!1e9?entry=ttu>

(41) Propis iz Vodiča za anekse Odluke o razmjeni informacija 97/101/EC. Pristupljeno: 20.09.2023. Dostupno na: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX%3A31997D0101>

(42) Izmjena odluke o razmjeni informacija 2001/752/EC. Pristupljeno: 20.09.2023. Dostupno na: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX%3A32001D0752>

8. POPIS SKRAĆENICA I AKRONIMA

PM – lebdeće čestice

PM₁₀ – lebdeće čestice aerodinamičkog promjera 10 μm

PM_{2.5} – lebdeće čestice aerodinamičkog promjera 2,5 μm

PM₁ – lebdeće čestice aerodinamičkog promjera

NN – Narodne novine

GV – granična vrijednost

IMSBC - Međunarodni pomorski kodeks za krute rasute terete

MARPOL - Međunarodna konvencija o sprječavanju onečišćenja s brodova

HME - opasni za morski okoliš

PAH – policiklički aromatski ugljikovodici

IMO - Međunarodna pomorska organizacija

IMO MEPC – Odbor za zaštitu morskog okoliša Međunarodne pomorske organizacije

UN – Ujedinjeni narodi

UNCTAD - Konferencija Ujedinjenih naroda za trgovinu i razvoj

DWT - nosivost broda

9. ŽIVOTOPIS

Ana Radošević rođena je 19. kolovoza 1998. godine u Gospiću. Osnovnoškolsko obrazovanje stekla je u područnoj školi Smiljan, a potom u osnovnoj školi dr. Jure Turića u Gospiću. Srednjoškolsko obrazovanje stekla je u općoj gimnaziji Gospić nakon čega upisuje Preddiplomski stručni studij Sanitarnog inženjerstva na Zdravstvenom Veleučilištu u Zagrebu i time stječe titulu stručne prvostupnice sanitarnog inženjerstva. Potom upisuje Diplomski sveučilišni studij Sanitarnog inženjerstva na Medicinskom fakultetu Sveučilišta u Rijeci. Za vrijeme fakultetskog obrazovanja radila je kao student u administraciji, drogeriji, neprehrambenim dućanima, sportskim dućanima, a od poslova vezanih za struku radila je na uzorkovanju i u administraciji za vrijeme COVID-19 pandemije pri Nastavnom zavodu za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije.