

# ODREĐIVANJE METALA U LEBDEĆIM ČESTICAMA U OKRUŽENJU BRODOGRAĐEVNE INDUSTRIJE

---

Vucelić, Nina

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:184:343592>

Rights / Prava: [Attribution 4.0 International](#)/[Imenovanje 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-01**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U RIJECI  
MEDICINSKI FAKULTET  
DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ SANITARNOG INŽENJERSTVA

Nina Vucelić

**ODREĐIVANJE METALA U LEBDEĆIM ČESTICAMA U  
OKRUŽENJU BRODOGRAĐEVNE INDUSTRIJE**

Diplomski rad

Rijeka, 2021.

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

Diplomski rad obranjen je dana                      u/na

pred povjerenstvom u sastavu:

1.

2.

3.

Rad ima 46 stranica, 31 sliku, 7 tablica, 20 literaturnih navoda.

## SAŽETAK

Onečišćenje zraka može biti štetno za život i zdravlje ljudi i životinjski svijet, može nepovoljno utjecati na biljke, na osjećaj udobnosti čovjeka te može oštetiti predmete koje čovjek koristi. Razlikujemo slijedeće izvore onečišćenja zraka: antropogeni i prirodni, a u ovom radu je posebna pažnja usmjerena na antropogeni izvor onečišćenja zraka (brodogradilište) kao mogući izvor onečišćenja zraka metalima u lebdećim česticama PM<sub>10</sub>. U radu su prikazani rezultati trogodišnjih mjerenja metala olova, kadmija, bakra, cinka i željeza u lebdećim česticama zraka u okolini brodogradilišta. Rezultati pokazuju da razine navedenih metala u lebdećim česticama tijekom promatranog razdoblja nisu prelazila preporučenu graničnu vrijednost, te prema tome kvaliteta zraka ovog područja svrstava se u 1. kategoriju.

**Ključne riječi:** Onečišćenje zraka, metali, lebdeće čestice, brodograđevna industrija

## **ABSTRACT**

Air pollution can be harmful to human life and health and wildlife, can adversely affect plants, human comfort and can damage objects used by humans. We distinguish the following sources of air pollution: anthropogenic and natural, and in this paper special attention is paid to the anthropogenic source of air pollution (shipyard) as a possible source of air pollution by metals in PM<sub>10</sub> suspended particles. The paper presents the results of three-year measurements of lead, cadmium, copper, zinc and iron metals in particulate matter in the vicinity of the shipyard. The results show that the levels of these metals in particulate matter during the observed period did not exceed the recommended limit value, and therefore the air quality of this area is classified in 1st category.

Key words: Air pollution, metals, PM<sub>10</sub>, shipyard

# SADRŽAJ

|                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. UVOD I PREGLED PODRUČJA ISTRAŽIVANJA.....                               | 1  |
| 1.1. Atmosfera.....                                                        | 1  |
| 1.1.1. Slojevi atmosfere.....                                              | 2  |
| 1.2. Onečišćenje zraka .....                                               | 4  |
| 1.2.1. Izvori i vrste onečišćujućih tvari .....                            | 5  |
| 1.3. Lebdeće čestice .....                                                 | 7  |
| 1.3.1. Toksikokinetika lebdećih čestica .....                              | 9  |
| 1.3.2. Utjecaj lebdećih čestica na ljudsko zdravlje .....                  | 11 |
| 1.4. Zakonska regulativa .....                                             | 12 |
| 1.5. Metali u lebdećim česticama okruženja brodogradilišta.....            | 14 |
| 1.5.1. Olovo.....                                                          | 15 |
| 1.5.2. Kadmij.....                                                         | 16 |
| 1.5.3. Cink.....                                                           | 17 |
| 1.5.4. Bakar .....                                                         | 17 |
| 1.5.5. Željezo.....                                                        | 18 |
| 2. CILJ ISTRAŽIVANJA.....                                                  | 19 |
| 3. MATERIJALI I METODE .....                                               | 20 |
| 3.1. Mjerna postaja Kostrena - Martinšćica .....                           | 20 |
| 3.2. Metoda određivanja metala u lebdećim česticama PM <sub>10</sub> ..... | 20 |
| 3.2.1. Uzorkovanje .....                                                   | 21 |
| 3.2.2. Ekstrakcija uzoraka .....                                           | 22 |
| 3.2.3. Određivanje koncentracija metala ICP-MS-om .....                    | 23 |
| 4. REZULTATI .....                                                         | 25 |
| 4.1. Rezultati za 2018. godinu.....                                        | 25 |
| 4.2. Rezultati za 2019. godinu.....                                        | 30 |
| 4.3. Rezultati za 2020. godinu.....                                        | 35 |
| 5. RASPRAVA.....                                                           | 40 |
| 6. ZAKLJUČAK .....                                                         | 43 |
| 7. LITERATURA.....                                                         | 44 |

# 1. UVOD I PREGLED PODRUČJA ISTRAŽIVANJA

## 1.1. Atmosfera

Atmosfera je plinoviti omotač planeta Zemlje. Zemljina rotacija privlači atmosferu zbog čega ona ima oblik sličan obliku same Zemlje te s njom sudjeluje u procesima rotacije Zemlje oko svoje osi i rotacije oko Sunca. Zahvaljujući atmosferi prisutni su povoljni uvjeti za postanak, razvoj i opstanak života na Zemlji, odnosno prisutne su optimalne temperature i kisik potreban za disanje.

Atmosferski zrak sastoji se od različitih plinova te krutih i tekućih dodataka. Atmosferski plinovi mogu se podijeliti u dvije skupine. Prvu skupinu čine stalne komponentne atmosfere, dok drugu promjenljive komponente čije se količine mijenjaju s obzirom na lokaciju i vremensko razdoblje. Promjenljive komponente atmosferskog zraka koje se u njemu nalaze u niskim koncentracijama ili u tragovima imaju znatno veći utjecaj na kratkotrajne meteorološke promjene i dugotrajne klimatske promjene od onih stalnih. Tako recimo promjena koncentracije vodene pare u atmosferskom zraku utječe na relativnu vlažnost zraka, a također vodena para u kombinaciji s CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O stvaraju efekt staklenika koji omogućuje život na Zemlji budući da bi bez njih temperatura na površini Zemlje bila pogubna za živi svijet. (1)

Osim plinova, Zemljina atmosfera sadrži i lebdeće čestice prirodnog ili antropogenog porijekla čija je koncentracija u zraku vrlo promjenljiva. Primjer toga su visoke koncentracije lebdećih čestica u zraku nakon vulkanskih erupcija i šumskih požara. Također, u zraku su prisutne krute čestice koloidno raspršene u atmosferi, odnosno aerosol čija koncentracija ovisi o nadmorskoj visini te udaljenosti od samog izvora onečišćujućih tvari.

## Tablica 1. Volumni udjeli plinova u atmosferskom zraku

IZVOR: Renata Peternel – Predrag Hercog. Zaštita atmosfere. Velika Gorica: Veleučilište Velika Gorica  
2010.

| <b>STALNE KOMPONENTE</b>               |                          |
|----------------------------------------|--------------------------|
| <b>Plin</b>                            | <b>Volumni sadržaj %</b> |
| Dušik (N <sub>2</sub> )                | 78,11 %                  |
| Kisik (O <sub>2</sub> )                | 20,96 %                  |
| Argon (Ar)                             | 0,93 %                   |
| Neon (Ne)                              | 1,8x10 <sup>-3</sup> %   |
| Helij (He)                             | 5,3x10 <sup>-4</sup> %   |
| Kripton (Kr)                           | 1,0x10 <sup>-4</sup> %   |
| <b>PROMJENLJIVE KOMPONENTE</b>         |                          |
| Ugljikov dioksid (CO <sub>2</sub> )    | 0,03 %                   |
| Vodena para (H <sub>2</sub> O)         | 0-4 %                    |
| Metan (CH <sub>4</sub> )               | U tragovima              |
| Ugljikov monoksid (CO)                 | U tragovima              |
| Vodik (H)                              | U tragovima              |
| Ozon (O <sub>3</sub> )                 | U tragovima              |
| Dušikovi oksidi (NO, NO <sub>2</sub> ) | U tragovima              |

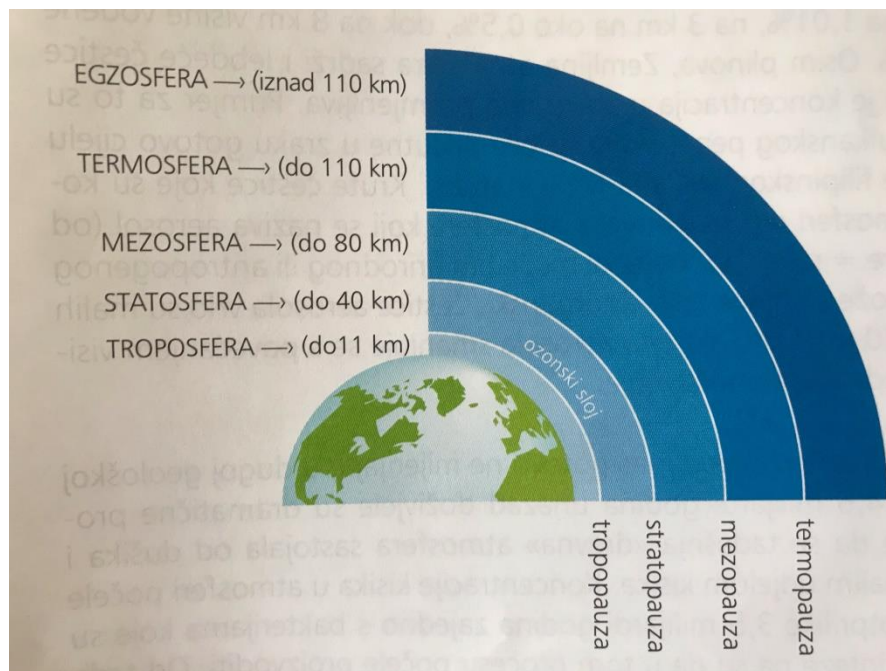
### 1.1.1. Slojevi atmosfere

Vertikalna struktura atmosfera vrlo je složena, a na pojedine slojeve može se podijeliti s obzirom na termička svojstva pojedinih dijelova. Debljina vertikalnog sloja atmosfere mjereći je od površine Zemlje nije specifično određena, ali pretpostavlja se da iznosi više od 800 km, a potom prelazi u međuplanetarni prostor. Atmosfera je podijeljena u pet slojeva s različitim kemijskim i fizikalnim svojstvima počevši od najnižeg sloja, troposfere, koja se nalazi na visini do 11 km od Zemljine površine. Idući sloj je stratosfera na visini od 11 do 40 km u kojem se na visini od 20 km od površine Zemlje nalazi ozonski sloj. Sljedeći sloj naziva se mezosfera koji je na visini od 40 do 80 km, zatim termosfera na visini od 80 do 110 km te posljednji sloj egzosfera na visini iznad 110 km. Između pojedinih slojeva atmosfere smještena su četiri granična sloja: tropopauza (između troposfere i stratosfere), stratopauza



(između stratosfere i mezosfere), mezopauza (između mezosfere i termosfere) i termopauza (između termosfere i egzofere). (1)

Troposfera se nalazi uz samu Zemljinu površinu i zajedno s tropopauzom čini donju atmosferu. To je sloj u kojem se događaju svi meteorološki procesi. Stratosferu karakterizira velika količina ozona koji na visini od 20 do 25 km od površine Zemlje čini ozonski sloj koji apsorbira ultraljubičaste zrake. Zrak stratosfere rjeđi je od onog u troposferi, ima malo primjesa, a posebice vrlo malo vodene pare pa tu nema oborina. Mezosfera zajedno s stratosferom, stratopauzom i mezopauzom čini srednju atmosferu. Mezosfera se s obzirom na temperaturu dijeli na donji sloj s temperaturom oko 0°C te donji hladniji sloj s temperaturom od -90°C. Termosfera predstavlja gornju atmosferu. U termosferi temperatura naglo raste od -90°C na donjoj, do više stotina stupnjeva na gornjoj granici zbog prisutnosti ionizirajućeg zračenja. Granica egzofere nije točno određena, ali pretpostavlja se da se prostire do 1000 km iznad površine Zemlje. (1)



**Slika 1. Shematski prikaz slojeva i graničnih slojeva Zemljine atmosfere**

IZVOR: Renata Peternel – Predrag Hercog. Zaštita atmosfere. Velika Gorica: Veleučilište Velika Gorica 2010.

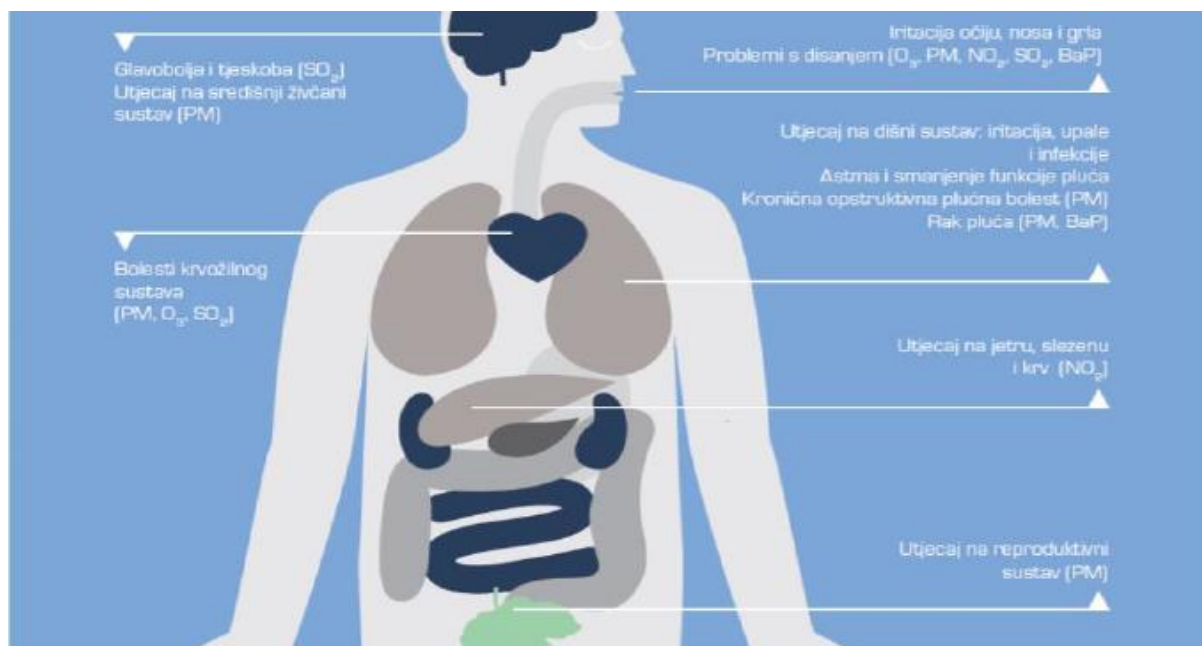
## 1.2. Onečišćenje zraka

Atmosfera se smatra zagađenom ako je kakvoća zraka takva da može narušiti zdravlje, kvalitetu življenja ili nepogodno utjecati na bilo koju sastavnicu okoliša. Samo onečišćenje okoliša u svojoj definiciji obuhvaća prisutnost jedne ili više tvari u zraku kao što su aerosoli, plinovi i pare takvih karakteristika i koncentracija da mogu biti štetni za život i zdravlje ljudi i životinjski svijet, odnosno da mogu nepovoljno utjecati na biljke, na osjećaj udobnosti čovjeka te mogu oštetiti predmete koje čovjek koristi. (2)

Onečišćenje zraka osobito je važan problem u okruženju industrijaliziranih i urbaniziranih područja. Zbog sve intenzivnije uporabe fosilnih goriva i sve bržeg razvoja proizvodnje i uporabe kemijskih tvari, onečišćenje zraka smatra se jednim od važnijih problema javnog zdravstva današnjice. Izgaranje ugljena i naftnih derivata, spaljivanje čvrstog otpada i ispuštanje različitih organskih i anorganskih tvari u okoliš izrazito pridonose onečišćenju zraka. Posljedice toga vidljive su u obliku smoga u urbanim sredinama, zagađenja zraka u zatvorenim prostorima, kiselih kiša, eutrofikacije, gubitka plodnosti tla, smanjenog rasta biljaka, klimatskih promjena, oštećenja ozonskog sloja te globalnog zagrijavanja Zemlje. (3)

Jedino uz povoljne meteorološke uvjete zagađenja zraka se dovoljnom brzinom udaljavaju iz zone u kojoj obitava čovjek. Uz pomanjkanje strujanja zraka, inverziju temperature zraka i ostale nepovoljne meteorološke uvjete nastaju okolnosti u kojima dolazi do nagomilavanja onečišćenja u donjim slojevima atmosfere, što uzrokuje ozbiljnu prijetnju zdravlju ljudi i životinja te štetno djelovanje na biljke i materijale. (2)

Kod mladih i zdravih osoba kratkotrajno izlaganje umjerenom zagađenju zraka najvjerojatnije neće proizvesti zabrinjavajuće posljedice, međutim, povećane količine onečišćujućih tvari u zraku dugotrajnim izlaganjem mogu proizvesti ozbiljne zdravstvene probleme i stanja. Negativne posljedice se prvenstveno odnose na dišni sustav i upalne procese, a također mogu prouzročiti ozbiljnije bolesti kardiovaskularnog sustava i rak. (4)



**Slika 2. Negativan utjecaj onečišćenja zraka na zdravlje ljudi**

IZVOR: Pejaković, D. (2018). Izvješće o praćenju kvalitete zraka na području Republike Hrvatske za 2017. godinu. Zagreb: Hrvatska agencija za okoliš i prirodu

### 1.2.1. Izvori i vrste onečišćujućih tvari

Onečišćujuća tvar predstavlja svaku tvar koja je prisutna u okolnom zraku, a ima potencijalno štetan učinak na zdravlje ljudi ili okoliš u cjelini. Onečišćujuće tvari u atmosferi postoje u dvama osnovnim fizikalnim stanjima, plinovitom i krutom (čestice). Iako je u zraku zabilježeno oko 3000 kemijskih spojeva štetnih za zdravlje, emisije iz izvora regulirane su za manje od njih 200. Prekomjerne koncentracije bilo koje onečišćujuće tvari u zraku može imati negativne posljedice na ljudsko zdravlje, a za utvrđivanje kakvoće zraka najčešće korišteni standardi su sljedeće onečišćujuće tvari: lebdeće čestice, dušikovi oksidi ( $\text{NO}_x$ ), ozon ( $\text{O}_3$ ), benzen ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) i sumporov dioksid ( $\text{SO}_2$ ). (1)

Onečišćujuće tvari u zraku prema načinu nastanka dijele se na primarne koje se emitiraju u atmosferu direktno iz izvora onečišćenja i na sekundarne koje se stvaraju u atmosferi kemijskim reakcijama iz primarnih onečišćujućih tvari te iz prirodnih komponenata atmosfere. U primarne onečišćujuće tvari ubrajaju se:

- lebdeće čestice (engleski - particulate matter – PM)
- sumporovi spojevi ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ )

- dušikovi spojevi (NO, N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>)
- ugljikovi spojevi (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, hlapivi organski spojevi – VOC (engleski - volatile organic compounds))
- organski spojevi sa Cl, Br i F.

U glavne sekundarne onečišćujuće tvari ubrajaju se:

- NO<sub>2</sub> i HNO<sub>3</sub> nastali u seriji reakcija NO s troposferskim O<sub>3</sub>
- O<sub>3</sub> iz fotokemijske reakcije između NO<sub>x</sub> i hlapivih organskih spojeva
- kapljice H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i HNO<sub>3</sub> nastale od SO<sub>2</sub>, odnosno NO<sub>2</sub>
- aerosoli nitrata i sulfata
- organski aerosoli

Izvori onečišćujućih tvari mogu se podijeliti na nepokretne i pokretne. U nepokretne izvore onečišćujućih tvari ubrajaju se točkasti izvori kod kojih se onečišćujuće tvari ispuštaju u zrak kroz oblikovane ispuste (postrojenja, industrijski pogoni, tehnološki procesi) te difuzni izvori kod kojih se onečišćujuće tvari ispuštaju bez određenog ispusta. U pokretne izvore onečišćenja ubrajaju se prijevozna sredstva koja onečišćujuće tvari unose u zrak iz cestovnog prometa i necestovni pokretni strojevi poput lokomotiva, plovnih objekata, pokretnih dizalica i zrakoplova. (3)



**Slika 3. Točkasti izvor onečišćujućih tvari**

IZVOR: <https://recipe-cpsa.com/oneciscenje-zraka-i-preuranjena-smrt/>

Izvori onečišćujućih tvari također se mogu podijeliti na one prirodnog podrijetla i one nastale ljudskom aktivnošću. U prirodne izvore onečišćujućih tvari ubrajaju se šumski požari, pješčane oluje, vulkanske erupcije, pelud, bakterije, virusi itd. Ipak, važniji su oni izvori nastali ljudskom djelatnošću kao što su sagorijevanje, industrijski procesi, promet te poljoprivreda. Sagorijevanjem kao najraširenijem izvoru onečišćenja nastaje smog kojem se pripisuje glavno nepovoljno djelovanje na materijale, biljke te ljudsko zdravlje. U blizini velikih gradova i industrijskih pogona javlja se problem lokalnog onečišćenja koje se može prenositi na veće udaljenosti zračnim strujanjem, a time skup svih lokalnih onečišćenja čini globalno onečišćenje okoliša. U velikim gradovima također sve veći problem počinje stvarati onečišćenje uzrokovano prometnim sredstvima zbog eksponencijalnog rasta broja motora s unutrašnjim sagorijevanjem. Posljedice poljoprivrede kao djelatnosti očituje se kroz emisije onečišćujućih tvari u okoliš kao što su oksidi, amonijak i metan. (2)

### 1.3. Lebdeće čestice

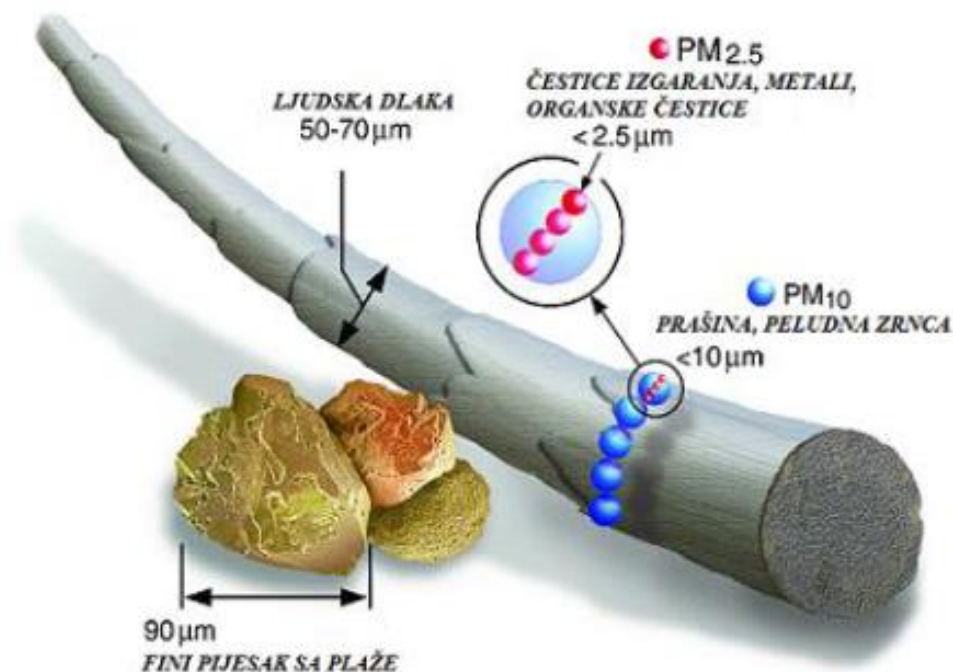
Lebdeće čestice predstavljaju složenu mješavinu organskih i anorganskih tvari suspendiranih u zraku. Prema veličini dijele se u tri frakcije:  $PM_{10}$  koje imaju aerodinamični promjer manji od  $10\ \mu m$ ,  $PM_{2,5}$  s aerodinamičnim promjerom manjim od  $2,5\ \mu m$  i ultrasitne čestice  $PM_{0,1}$  koje su manje od  $0,1\ \mu m$  u promjeru, a sve zajedno čine ukupne lebdeće čestice. (1)

Kemijski sastav lebdećih čestica ovisi o izvoru iz kojeg su nastale, pa se tako razlikuju prirodni i antropogeni izvori lebdećih čestica kao onečišćujućih tvari. U prirodne izvore svrstavaju se vulkanske erupcije, pješčane oluje, šumski požari, peludna zrnca, dijelovi insekata, spore gljivica i plijesni te usitnjeni geološki materijali transportirani putem vjetra. Lebdeće čestice iz antropogenih izvora potječu od izgaranja fosilnih goriva što je glavni izvor emisije PM u urbaniziranim sredinama i industrijskih procesa poput proizvodnje cementa, metala, kemikalija, vapna, građevinskih radova, eksploatacije kamena i rudarstva, a također i procesa sagorijevanja otpada, pušenje cigareta i loženje drva u domaćinstvima. (1,5)

Budući da se onečišćujuće tvari mogu podijeliti na primarne i sekundarne, tako postoje i primarne te sekundarne lebdeće čestice. Primarne lebdeće čestice ispuštaju se direktno iz određenog izvora u atmosferu, dok one sekundarne nastaju u zraku iz određenih plinova prekursora. Glavni izvori primarnih lebdećih čestica su izgaranje, industrijski procesi te promet. Sekundarne lebdeće čestice u zraku nastaju kemijskim reakcijama i to najčešće

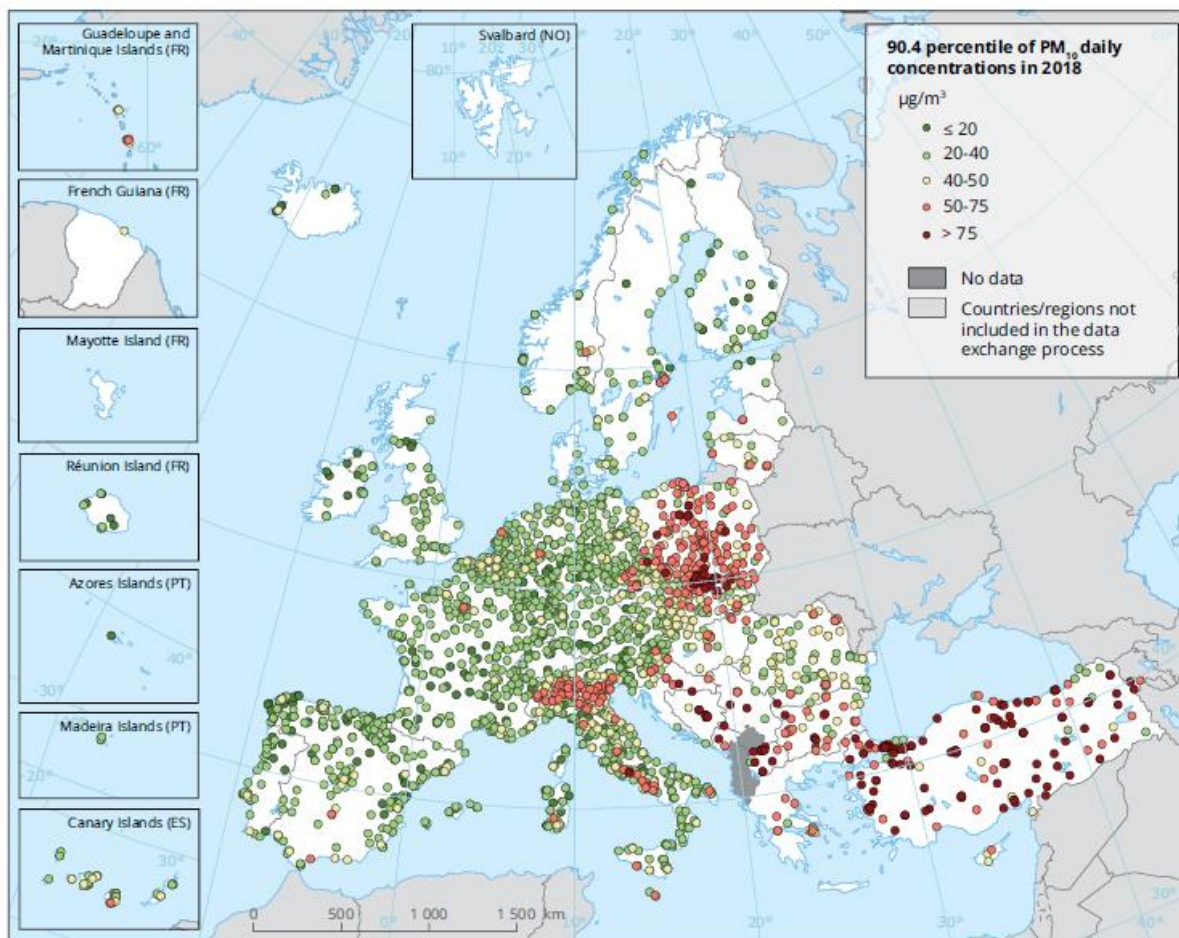
fotokatalitičkim reakcijama čime u zraku nastaju nove čestice poput amonijevih soli, nitrata ili fosfata. Također mogu nastati kondenzacijom gdje se molekule plina kondenziraju na površini već postojeće primarne čestice čime nastaju organski i anorganski aerosoli koji mogu biti čvrsti ili kapljični. Najčešći plinovi iz kojih mogu nastati sekundarne lebdeće čestice su sumporov dioksid, dušikovi oksidi, amonijak i hlapljivi organski spojevi. (6)

PM<sub>10</sub> najčešće sadrže željezo, aluminijske silikate, a manje čestice PM<sub>2,5</sub> sastoje se uglavnom od sulfata, nitrata, amonijaka, organskog i elementarnog ugljika, teških metala i vrlo sitnog geološkog materijala. Ultrasitne čestice PM<sub>0,1</sub> mogu sadržavati ugljik, sumpornu kiselinu, amonijev nitrat i kondenzat metalnih para. (1)



**Slika 4. Usporedba veličina frakcije PM<sub>10</sub> i PM<sub>2,5</sub> s debljinom ljudske dlake i pijeskom**

IZVOR: <http://zrak.ekoakcija.org/content/kako-doci-do-cistog-zraka-u-nasim-gradovima>



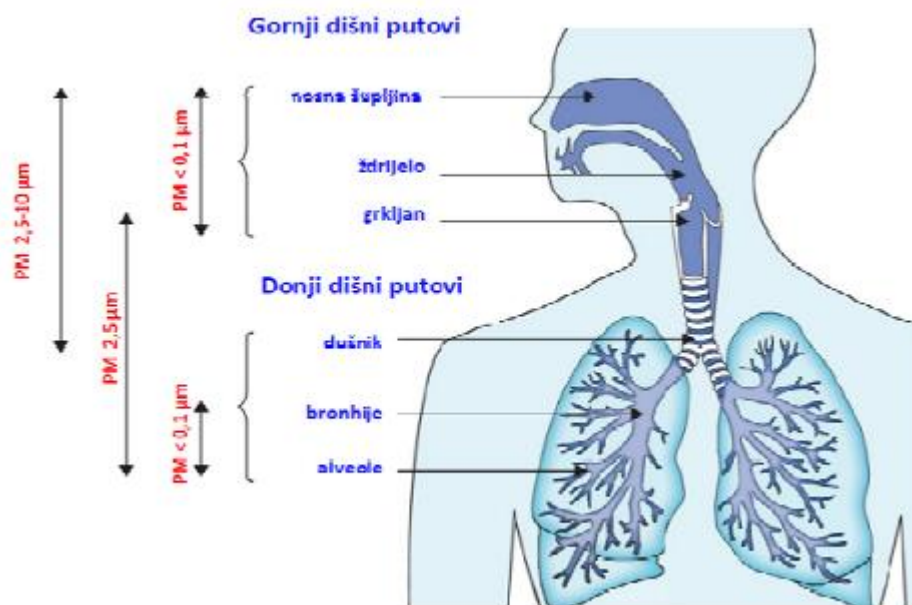
**Slika 5. Prikaz izloženosti onečišćenja zraka lebdećim česticama na području Europe 2018. godine**

IZVOR: <https://www.stampar.hr/hr/kvaliteta-zraka-u-republici-hrvatskoj-i-gradu-zagrebu>

### 1.3.1. Toksikokinetika lebdećih čestica

Put ulaska lebdećih čestica u organizam je disanje, a dubina ulaska u dišne putove ovisi o njihovoj veličini. Krupnije čestice promjera većih od 10  $\mu\text{m}$ , ali i  $\text{PM}_{10}$  deponiraju se u gornjim i srednjim dišnim putovima, dok sitnije čestice dopiru do donjih dišnih putova, alveola i bronhiola. U gornjim dišnim putovima čestice se zadržavaju na nosnim dlačicama te se kihanjem eliminiraju iz organizma. U srednjim dišnim putovima čestice se zadržavaju na trepetljikama epitela sluznice, uzrokuju iritaciju te se izbacuju iz organizma kašljanjem. Sitnije čestice,  $\text{PM}_{2,5}$  i  $\text{PM}_{0,1}$  ulaze u donje dišne putove te se apsorbiraju u alveolama i ulaze

u krvotok. Fagocitiraju ih makrofagi i prenose bronholima u gornje dišne putove gdje se izbacuju iz organizma. (1)



**Slika 6. Raspoređivanje lebdećih čestica prema veličini u dišnim putovima**

IZVOR: [https://bib.irb.hr/datoteka/783913.Tahir\\_Sofili\\_ZDRAVLJE\\_I\\_OKOLI\\_recenzirano.pdf](https://bib.irb.hr/datoteka/783913.Tahir_Sofili_ZDRAVLJE_I_OKOLI_recenzirano.pdf)

Odlaganje lebdećih čestica u dišnom sustavu ovisi o njihovim samim karakteristikama kao i o anatomiji dišnog sustava. Važne karakteristike čestica su njihova veličina, oblik, električni naboj, gustoća i topljivost. Razlikuju se topljive, slabo topljive i netopljive čestice. Topljive čestice otapaju se u seroznoj tekućini, transportiraju u krv gdje se metaboliziraju do kraja. Tako toksični metaboliti čestica mogu doprijeti do bilo kojeg organa i uzrokovati štetno djelovanje. Slabo topljive i netopljive čestice zadržavaju se na površini dišnog sustava gdje ih trepetljike i sluz transportiraju u gornje dišne putove te se kašljem izbacuju iz organizma. (1)

Važno je napomenuti da one čestice koje sadrže metale ili organske tvari mogu prouzročiti oksidativni stres u kojem se stvaraju slobodni radikali kisika koji oštećuju DNA molekulu i epitelne stanice što u konačnici može uzrokovati pojavu malignih tumora.



### 1.3.2. Utjecaj lebdećih čestica na ljudsko zdravlje

Lebdeće čestice se, uz prizemni ozon, smatraju onečišćujućim tvarima koje najviše ugrožavaju ljudsko zdravlje. Izlaganje povišenim koncentracijama lebdećih čestica rezultira oštećenjem stanica bilo kojeg dijela dišnog sustava, upalnim procesima, suženjem dišnih putova te pojačavanjem simptoma astme i alergijskog rinitisa. Također, dugotrajno izlaganje može uzrokovati negativan utjecaj na kardiovaskularni sustav, povećati srčanu frekvenciju, uzrokovati zgrušavanje krvi, a u konačnici rezultira povećanjem samog mortaliteta. (4) Znanstvena istraživanja pokazuju povezanost između izloženosti visokim koncentracijama lebdećih čestica s pobačajem kod trudnica, niskim porođajnim težinama u dojenčadi te čak smrti djeteta. Djeca, starija populacija te ljudi sa srčanim bolestima ili bolestima dišnog sustava su pod najvećim rizikom djelovanja lebdećih čestica. Izloženost PM utječe na razvoj pluća u ranom djetinjstvu, uključujući kronično smanjenu brzinu rasta pluća i dugoročni deficit funkcije pluća. (7)

Kohortna studija iz 2007. godine pratila je 250 000 švedskih građevinskih radnika od 1972. do 2002. godine te zaključuje povećanje smrtnosti od kardiovaskularnih bolesti za 12% kod radnika s profesionalnom izloženosti lebdećim česticama. (8) Također, znanstvena literatura pokazuje studiju koja je pratila 65 000 žena u postmenopauzi bez prethodnih srčanih bolesti kroz šest godina. Dokazano je kako dugotrajna izloženost ove populacije lebdećim česticama uzrokuje povećani razvoj kardiovaskularnih bolesti za 24%, te povećanje smrtnosti od istih za 76%. (9) Također, istraživali su se i efekti smanjenja prisutnosti lebdećih čestica u zraku. Studija Harvard Six Cities proučavala je populacije preseljene iz područja više u nižu koncentraciju lebdećih čestica, te pokazuje da smanjenje od  $10 \mu\text{m}/\text{m}^3$  lebdećih čestica rezultira 27% smanjenjem ukupnog mortaliteta. (10)

Studije Pesch i sur. i Lehnert i sur. prikazuju istraživanja u njemačkim radionicama za obradu metala. U istraživanju je sudjelovalo 240 radnika, a izmjerene su izloženosti radnika lebdećim česticama  $\text{PM}_{10}$  i  $\text{PM}_{2,5}$  te su određene koncentracije mangana i željeza. Utvrđeno je da u 34% radnika je prekoračena granična vrijednost koncentracije mangana u  $\text{PM}_{10}$  koja u Njemačkoj iznosi  $200 \mu\text{m}/\text{m}^3$ , te je u 65% radnika prekoračena granična vrijednost koncentracije mangana u  $\text{PM}_{2,5}$  ( $20 \mu\text{m}/\text{m}^3$ ). (11)

U hrvatskom istraživanju Čargonje M. prikupljeni su uzorci lebdećih čestica u šest radionica za obradu metala te u dva kontrolna prostora. U onim radionicama gdje se pretežito

vrši obrada čelika, primijećena je jasna korelacija koncentracija  $PM_{2,5}$  s radom. Satne koncentracije  $PM_{2,5}$  iznosile su i do  $2900 \mu\text{m}/\text{m}^3$ , što je oko 400 puta više od koncentracija kontrolnih prostorija ili koncentracija vanjskog zraka u Rijeci. Najprisutniji elementi bili su željezo, mangan, cink i bakar. Ovim se može zaključiti da su značajne količine  $PM_{2,5}$  produkt zavarivanja, rezanja i ostalih radnih procesa u obradi čelika. (11)

Istraživanje Alebić-Juretić A. i Matković N. iz 2000. godine pokazuju da je obrada metalnih površina abrazivnim sredstvima bila izvor povišenih koncentracija lebdećih čestica i metala u okolini brodogradilišta "Viktor Lenac" što predstavlja rizik od profesionalne izloženosti kao i opasnost za zdravlje opće populacije. To je potvrđeno korelacijom između mjesečne potrošnje abraziva i zabilježene koncentracije zagađivača u zraku. (12)

#### 1.4. Zakonska regulativa

Zakon o zaštiti zraka najviši je regulatorni akt na području zaštite zraka u Republici Hrvatskoj. Republika Hrvatska je kao zemlja članica Europske unije uskladila svoju zakonsku regulativu s regulativom Europske unije i na području zaštite zraka. Usklađene regulative odnose se na Zakon o zaštiti zraka, Zakon o zaštiti okoliša, Pravilnik o praćenju kvalitete zraka te Uredbu o razinama onečišćujućih tvari u zraku. Zakonom se propisuju mjere koje se poduzimaju radi zaštite i poboljšanja kvalitete zraka, tko ih provodi te nadzire. Zakonski su određene i kategorije kvalitete zraka prema razinama onečišćenja, s obzirom na granične i ciljne vrijednosti određene Uredbom o razinama onečišćujućih tvari u zraku. Postoje prva i druga kategorija kvalitete zraka. Prvu kategoriju predstavlja čist ili neznatno onečišćen zrak, dok se druga kategorija kvalitete odnosi na onečišćen zrak s prekoračenim graničnim i ciljnim vrijednostima. Kategorije kvalitete zraka određuju se jedanput godišnje pojedinačno za svaku onečišćujuću tvar koja se prati kontinuirano. Kako bi bilo moguće odrediti koncentracije onečišćujućih tvari nužno je sustavno praćenje kvalitete zraka, odnosno monitoring koji se organizira postavljanjem mreža mjernih uređaja koji kontinuirano mjere i bilježe koncentracije onečišćujućih tvari. (13,14)

**Tablica 2. Granične vrijednosti koncentracija onečišćujućih tvari u zraku s obzirom na zaštitu zdravlja ljudi**

IZVOR: Uredba o razinama onečišćujućih tvari u zraku, Narodne novine, br. 77/2020

| <b>Onečišćujuća tvar</b>      | <b>Vrijeme usrednjavanja</b> | <b>Granična vrijednost (GV)</b> | <b>Učestalost dozvoljenih prekoračenja</b>                              |
|-------------------------------|------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| PM <sub>10</sub>              | 24 sata                      | 50 µg/m <sup>3</sup>            | GV ne smije biti prekoračena više od 35 puta tijekom kalendarske godine |
|                               | kalendarska godina           | 40 µg/m <sup>3</sup>            | -                                                                       |
| Olovo (Pb) u PM <sub>10</sub> | kalendarska godina           | 0,5 µg/m <sup>3</sup>           | -                                                                       |

**Tablica 3. Ciljne vrijednosti za PM<sub>2,5</sub> te arsen, kadmij, nikal i benzo(a)piren u PM<sub>10</sub> s obzirom na zaštitu zdravlja ljudi**

IZVOR: Uredba o razinama onečišćujućih tvari u zraku, Narodne novine, br. 77/2020

| <b>Onečišćujuća tvar</b>         | <b>Vrijeme usrednjavanja</b> | <b>Ciljna vrijednost (CV)</b> |
|----------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| PM <sub>2,5</sub>                | kalendarska godina           | 25 µg/m <sup>3</sup>          |
| Arsen (As) u PM <sub>10</sub>    | kalendarska godina           | 6 ng/m <sup>3</sup>           |
| Kadmij (Cd) u PM <sub>10</sub>   | kalendarska godina           | 5 ng/m <sup>3</sup>           |
| Nikal (Ni) u PM <sub>10</sub>    | kalendarska godina           | 20 ng/m <sup>3</sup>          |
| Benzo(a)piren u PM <sub>10</sub> | kalendarska godina           | 1 ng/m <sup>3</sup>           |

**Tablica 4. Donji i gornji pragovi procjene – Određivanje uvjeta za procjenu koncentracija onečišćujućih tvari u zraku unutar zone ili aglomeracije s obzirom na zaštitu zdravlja ljudi, vegetacije i ekosustava**

IZVOR: Uredba o razinama onečišćujućih tvari u zraku, Narodne novine, br. 77/2020

| <b>Onečišćujuća tvar</b>         | <b>Prag procjene</b> | <b>Razdoblje praćenja</b> | <b>Vrijeme usrednjavanja</b> | <b>Iznos praga procjene</b> | <b>Broj dozvoljenih prekoračenja</b> |
|----------------------------------|----------------------|---------------------------|------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|
| PM <sub>10</sub>                 | gornji               | kalendarska godina        | 24 sata                      | 35 µg/m <sup>3</sup>        | 35                                   |
|                                  |                      |                           | 1 godina                     | 28 µg/m <sup>3</sup>        |                                      |
|                                  | donji                | kalendarska godina        | 24 sata                      | 25 µg/m <sup>3</sup>        | 35                                   |
|                                  |                      |                           | 1 godina                     | 20 µg/m <sup>3</sup>        |                                      |
| PM <sub>2,5</sub>                | gornji               | kalendarska godina        | 1 godina                     | 17 µg/m <sup>3</sup>        | -                                    |
|                                  | donji                |                           |                              | 12 µg/m <sup>3</sup>        | -                                    |
| Olovo u PM <sub>10</sub>         | gornji               | kalendarska godina        | 1 godina                     | 0,35 µg/m <sup>3</sup>      | -                                    |
|                                  | donji                |                           |                              | 0,25 µg/m <sup>3</sup>      | -                                    |
| Arsen u PM <sub>10</sub>         | gornji               | kalendarska godina        | 1 godina                     | 3,6 ng/m <sup>3</sup>       | -                                    |
|                                  | donji                |                           |                              | 2,4 ng/m <sup>3</sup>       | -                                    |
| Nikal u PM <sub>10</sub>         | gornji               | kalendarska godina        | 1 godina                     | 14 ng/m <sup>3</sup>        | -                                    |
|                                  | donji                |                           |                              | 10 ng/m <sup>3</sup>        | -                                    |
| Benzo(a)piren u PM <sub>10</sub> | gornji               | kalendarska godina        | 1 godina                     | 0,6 ng/m <sup>3</sup>       | -                                    |
|                                  | donji                |                           |                              | 0,4 ng/m <sup>3</sup>       | -                                    |
| Kadmij u PM <sub>10</sub>        | gornji               | kalendarska godina        | 1 godina                     | 3 ng/m <sup>3</sup>         | -                                    |
|                                  | donji                |                           |                              | 2 ng/m <sup>3</sup>         | -                                    |

#### 1.5. Metali u lebdećim česticama okruženja brodogradilišta

Koncentracije metala u lebdećim česticama rutinski se određuju kao dio praćenja kvalitete zraka u gradovima. Neki metali u zraku poput olova i kadmija izazivaju veliki problem zbog svoje toksičnosti, dok drugi metali kao što su željezo, mangan i bakar djeluju kao katalizatori u nekim kemijskim reakcijama u atmosferi. Ljudske aktivnosti glavni su

izvor metala u atmosferi, a upravo je zrak glavni nosilac do drugih medija poput vode i tla. Izvori metala u zraku u urbanim sredinama su elektrane, industrijska postrojenja, grijanje u domaćinstvima te promet. Korištenje abrazivnih sredstava za metalne površine protiv korozije značajan je izvor metala u lebdećim česticama zraka okruženja brodograđevne industrije. Emisije se sastoje od abraziva, starih boja, premaza i drugih prljavština. (12)

### 1.5.1. Olovo

Olovo (Pb) uz živu i kadmij spada u teške metale izrazito otrovnih svojstava, te je jedan od metala koji je najranije bio korišten (4000 godina pr. Kr.). To je mekan, rastezljiv metal plavičasto-sive boje, a glavna ruda za dobivanje olova je galenit. U atmosferi olovo je najčešće prisutno u obliku aerosola (rjeđe u obliku pare) veličine čestica manje od 1,1  $\mu\text{m}$ . Prema podacima WHO-a (engleski - World Health Organization) razine olova u zraku kreću se oko 1-3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  u gradskom zraku. Prema procjenama dnevni unos olova iz zraka u gradovima ne prelazi 100  $\mu\text{g}$ . Glavni izvor emisija u atmosferu potječe od ispušnih plinova motornih vozila, a tek malo iz metalurških procesa. Donedavno je u jednoj litri običnog (tzv. olovnog) benzina bilo od 0,5 do 1,1 g olova koje se izgaranjem oslobađalo u okoliš. Uvođenjem bezolvnog benzina emisija olova iz ispušnih plinova vozila znatno je smanjena tijekom godina. Visoki sadržaj olova dugo je bio prisutan i u različitim bojilima. Žuti pigment sadržavao je olovni molibdat, bijeli pigment olovni bromat i sulfat, a crveni pigment olovni tetraoksid. Sadržaj olovnih spojeva je u pojedinim bojama činio i do 50% ukupne mase. U razvijenim zemljama uporaba takvih bojila je zabranjena. Olovo se upotrebljava za vodovodne i kanalizacijske cijevi, za izradu olovnih folija, za oblaganje električnih kablova te za akumulatore i posuđe. Posebni izvori onečišćenja okoliša olovom su rudnici i talionice, proizvodnja akumulatora i baterija, proizvodnja plastičnih masa, herbicidi na bazi olovnog arsenata te termoelektrane zbog olova prisutnog u fosilnim gorivima gdje se izgaranjem izbacuje u atmosferu. (15,16)

Bez obzira na podrijetlo i kemijsku strukturu spoja, olovo je uvijek toksično. Budući da je široko primjenjivan metal i izvori otrovanja su brojni. Onu količinu olova koju čovjek u prosjeku udahne u jednom danu, tijelo izlučuje svaki dan. Kad je unos olova u organizam veći od kapaciteta ekskrecije iz tijela dolazi do nakupljanja te težih oštećenja, odnosno nastupa kronično otrovanje. Bolest trovanja olovom naziva se saturnizam ili plumbizam, a

uočava se kao profesionalna izloženost kod rudara, tipografa, slikara, limara, vodoinstalatera te kemičara. Olovo u organizam ulazi uglavnom tijekom profesionalne izloženosti, uglavnom inhalacijom, dok neprofesionalnom, najčešće ulazi ingestijom. Simptomi otrovanja olovom su povišena temperatura, gubitak apetita, upala sluznice usta, grčevi u trbuhu, zatvor stolice, bolovi u zglobovima, slabokrvnost, olovna paraliza mišića, olovna encefalopatija te disfunkcija bubrega, srčanožilnog sustava i jetre. Olovo je u kompeticiji s kalcijem pa se odlaže te ostaje dugo pohranjeno u kostima i zubima. Olovo također uzrokuje i sterilitet te je u prvoj skupini otrova po toksičnom učinku na reproduktivni sustav. (15,16)

### 1.5.2. Kadmij

Kadmij (Cd) je mekana, hlapljiva kovina srebrnastobijele boje čija je proizvodnja, potrošnja i emisija u biosferu tijekom prošlog stoljeća znatno porasla. Onečišćenje okoliša kadmijem prije svega uzrokovano je procesima taljenja i rafinacije cinka i olova, gdje se kadmij nalazi kao pratilac, a u atmosferi se pojavljuje s prašinom i dimnim plinovima. (17) Upotrebljava se u industriji akumulatora, gdje se rabe kadmijeve elektrode, u galvanizaciji, industriji keramike, služi za bojenje stakla i graviranje u industriji porculana i plastičnih masa, sastavni je dio legura u fotografiji i nuklearnim reaktorima. Značajni izvori kadmija su izgaranje ugljena, nafte, drveta, spaljivanje otpada, trošenje automobilskih guma, primjena mineralnih gnojiva, pušenje cigareta itd. U prirodi je pretežito vezan uz tlo, odakle ulazi u biljke i životinje, a hranom i hranidbenim lancima dalje do čovjeka. U atmosferi je kadmij najčešće prisutan u obliku aerosola veličine čestica 0,6-10  $\mu\text{m}$ . Prema podacima WHO-a razine kadmija u zraku europskih zemalja iznose 1-5  $\text{ng}/\text{m}^3$  za ruralna područja, 5-15  $\text{ng}/\text{m}^3$  za urbana područja, te 15-50  $\text{ng}/\text{m}^3$  u industrijskim zonama. Oko 85-90% kadmija u atmosferi potječe od emisije iz antropogenih izvora kao što su talionice i rafinerije, izgaranje fosilnih goriva i spaljivanja komunalnog otpada. (15,16)

Toksičnost kadmija ovisi o načinu unosa, količini i kemijskom obliku, apsorpciji u probavilu, dobi, spolu, trajanju izloženosti, odlaganju u tkivima te međudjelovanju s ostalim ionima (Fe, Cu, Zn). Uglavnom se nakuplja u jetri i bubrezima, a najznačajniji način unošenja u organizam je putem probavnog sustava. Prekomjerna izloženost kadmiju uzrokuje tzv. Itai-itai bolest i to uglavnom kod žena. Karakterizira ju stanje nalik osteoporozi s jakim bolovima

u kostima i zglobovima te disfunkcijom rada bubrega. Kadmij je i neurotoksičan, odnosno oštećuje mozak i periferni živčani sustav. (15)

### 1.5.3. Cink

Cink (Zn) u dvovalentnom obliku jedan je od esencijalnih biogenih elemenata i ima važnu ulogu u optimalnim koncentracijama u živim organizmima. Služi kao protukorozivno sredstvo, za galvanizaciju željeza ili čelika, zaštitni je materijal za pocinčavanje, upotrebljava se u proizvodnji boja, industriji kozmetičkih proizvoda (poglavito dezodoransa), služi u proizvodnji sapuna, industriji papira, u zaštiti drveća itd. Cinkovi spojevi imaju fungicidnu ulogu, neki se koriste kao rodenticidi i insekticidi, a cinkove masti se u zdravstvu koriste kao antiseptici. Prema podacima WHO-a količine cinka u zraku mogu biti više od 300 ng/m<sup>3</sup>. Iako je primjena cinka u industriji višenamjenska, taj metal ne onečišćuje okoliš. Međutim, rude koje sadržavaju cink redovito su onečišćene drugim teškim metalima stoga su onečišćenja u okolici industrija vrlo složena. (15,16)

Što se tiče otrovnosti cinka, osobito je opasan i otrovan za udisanje cinkov oksid jer brzo prolazi inhalacijskim putem u krvotok. Bolest trovanja cinkovim parama naziva se ljevačka ili metalna groznica. Javljaju se simptomi poput umora, bola u mišićima, mučnine, povraćanja, slatkosti u ustima i povišene temperature. Ostali spojevi cinka su relativno neotrovni. Opasnost je veća u sinergizmu s drugim teškim metalima i fosforom. (16)

### 1.5.4. Bakar

Bakar (Cu) je ružičasto-crveni metal, mekan, rastezljiv te otporan na koroziju. Poslije srebra je najbolji vodič topline i elektriciteta, a otud slijedi njegova raznolika uporaba, naročito u elektrotehnici. Bakar i njegovi spojevi također imaju široku primjenu u kemijskoj, farmaceutskoj i tekstilnoj industriji te proizvodnji papira i stakla. Poput cinka, i bakar je esencijalni biogeni element te ga treba unositi u ljudsko tijelo. U krvi se dvovalentni bakar veže za aminokiseline i bjelančevine te tvori kompleksnije spojeve. Dnevna potreba čovjeka za bakrom iznosi 2-3 mg, a njegov nedostatak uzrokuje slabokrvnost. Bakar i njegovi spojevi rabe se u različite svrhe, a u vodama u tlu se nalazi u većim količinama zbog primjene

njegovih spojeva u poljoprivredi. Količina bakra u zraku iznosi od  $0,0001 \text{ mg/m}^3$ , a u blizini talionica može biti od  $0,01$  do  $0,02 \text{ mg/m}^3$ . (15)

Bakar je manje toksičan u usporedbi s drugim metalima, ali zbog široke primjene u poljodjelstvu (kao modra galica) pokazuje štetne učinke na žive organizme. Akutno trovanje bakrom dovodi do tahikardije, pada krvnog tlaka, hemolitičke anemije, uremije, krvožilnog kolapsa i smrti. Iako je manje toksičan ubraja se u skupinu kovina za koje je utvrđeno da su štetni za organizme te je nužno pažljivo motriti i kontrolirati njegovo otpuštanje u okoliš. (15)

#### 1.5.5. Željezo

Željezo (Fe) je srebrno-bijeli, relativno mekan metal koji je vrlo rasprostranjen kako u živoj tako i u neživoj prirodi. Najčešće se nalazi u obliku oksidnih, karbonatnih i sulfidnih ruda, a vrlo rijetko u elementarnom obliku. Željezo je esencijalni element koji sudjeluje u različitim metaboličkim procesima u organizmu uključujući prijenos kisika, sintezu DNA i prijenos elektrona. Moglo bi se reći da je jedan od najvažnijih biogenih elemenata budući da sudjeluje u izgradnji molekula koje vežu kisik, odnosno hemoglobina i mioglobina, a također i drugih raznih enzima. U tijelu je 70% željeza vezano na hemoglobin u eritrocitima, oko 20% uskladišteno je u obliku feritina i hemosiderina u jetri, slezeni i koštanoj srži, a 10% vezano je u mioglobin. Fiziološki gubitak željeza je relativno malen zbog fiziološke uporabe željeza, odnosno zbog toga što se željezo oslobođeno iz mrtvih eritrocita i drugih stanica vraća u biosintezu. Višak slobodnog unutarstaničnog željeza može uzrokovati oksidacijski stres i oštećenje stanica. Štetni učinak takvog viška željeza u organizmu znatno ovisi o vitaminu C budući da dovoljna razina tog vitamina djeluje kao protuotrov, odnosno antioksidans. (15)

Vrlo otrovan željezov spoj je željezni pentakarbonil koji se kao tekućina dodaje benzinu radi ublažavanja detonacije motora, a ubraja se u skupinu neurotoksičnih otrova. Željezna prašina unesena disanjem u pluća taloži se u endotelnim stanicama plućnih mjehurića pa nastaje bolest sideroza ili tzv. hrđava pluća. (15)



## **2. CILJ ISTRAŽIVANJA**

Cilj ovoga rada bio je odrediti koncentracije metala u lebdećim česticama u okruženju brodograđevne industrije u 2018., 2019. i 2020. godini te time utvrditi predstavlja li brodogradilište izvor emisije određenih metala u zrak. Podaci o koncentracijama metala u lebdećim česticama sakupljeni su na mjernoj postaji Kostrena-Martinsćica koja se nalazi neposredno iznad brodogradilišta "Viktor Lenac" u Kostreni. Prema podacima s mjerne postaje utvrditi će se utjecaj brodogradilišta na koncentracije određenih metala u zraku.

### 3. MATERIJALI I METODE

#### 3.1. Mjerna postaja Kostrena - Martinšćica

Neposredno iznad brodogradilišta "Viktor Lenac" u Kostreni smještena je mjerna postaja Martinšćica na kojoj se prikupljaju podaci o dnevnim koncentracijama lebdećih čestica  $PM_{10}$  i metala u njima. Na istoj se lokaciji automatskim analizatorom prikupljaju kontinuirane 1-satne koncentracije lebdećih čestica  $PM_{10}$  te se rezultati šalju na glavno računalo. Postaja je smještena na 17 metara nadmorske visine,  $45^{\circ}18'48''$  sjeverne širine i  $14^{\circ}28'59''$  istočne duljine, te se nalazi na terasi privatnog objekta. Osim lebdećih čestica na mjernoj postaji se također određuje i ukupna taložna tvar (UTT) te sadržaj metala u njoj.



**Slika 7. Mjerna postaja Kostrena - Martinšćica**

IZVOR: <http://iszz.azo.hr/iskzl/postaja.html?id=215>

#### 3.2. Metoda određivanja metala u lebdećim česticama $PM_{10}$

Materijali:

- uređaj za uzorkovanje velikih volumena zraka (HVS), Tisch-Pacwill Environmental
- kvarcni filteri
- smjesa HCl i HNO<sub>3</sub>
- ultrazvučna kupelj
- maseni spektrometar induktivno spregnute plazme (ICP-MS), Perkin Elmer, NexION 300x

### 3.2.1. Uzorkovanje

Za diskontinuirano praćenje lebdećih čestica i metala u njima korišten je uzorkivač velikih volumena zraka (HVS – high volume sampler) koji radi na principu standardne gravimetrijske metode preko filter papira koja je normirana (HRN EN 12341:2014) te propisana regulativom Republike Hrvatske i EU. Uzorkivač se sastoji od nekoliko dijelova: ulazni otvor, držač filtera, usisavač zraka s motorom, mjerac protoka i sat. Za prikupljanje lebdećih čestica PM<sub>10</sub> korišteni su filteri s kvarcnim vlaknima. Filteri se kondicioniraju u eksikatoru kroz 24 h prije i poslije uzorkovanja kako bi se uklonio utjecaj vlage koja bi imala negativan utjecaj na točnost mjerenja. Zrak se uzorkuje na prethodno odvagani filter papir koji se nakon određenog vremena uzorkovanja ponovno važe, a dobivena razlika u masi upravo predstavlja masu uzorkovanih lebdećih čestica PM<sub>10</sub>.

Na postaji se također nalazi analizator TEOM (engleski – tapered element oscillating microbalances) 1400 koji se koristi za kontinuirano mjerenje lebdećih čestica, odnosno za praćenje 1-satnih koncentracija, a sami podaci se skupljaju u Data loggeru te šalju centralnom računalu u Nastavni zavod za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije.

Računanje rezultata mjerenja:

Masa PM<sub>10</sub> (mg) = odvaga nakon uzorkovanja – odvaga prije uzorkovanja x 1000

Volumen zraka (m<sup>3</sup>) = otklon x vrijeme (h) x 60 (min) x 0.0283

Koncentracija PM<sub>10</sub>(μg/ m<sup>3</sup>) = masa PM<sub>10</sub> / volumen zraka x 1000



**Slika 8. Uredaj za uzorkovanje velikih volumena zraka, Tisch – Pacwill  
Environmental**

IZVOR: <https://tisch-env.com/>

### 3.2.2. Ekstrakcija uzoraka

Nakon što se gravimetrijski odredila koncentracija lebdećih čestica uzroci se ekstrahiraju kiselinama (smjesa HCl i HNO<sub>3</sub>) kako bi se mogle ukloniti moguće organske primjese koje bi smanjile kvalitetu analize.

**Priprema smjese:** U odmjernoj tikvici se smiješaju 500 ml redestilirane vode te 182.0 ml konc. HCl i 64.5 ml konc. HNO<sub>3</sub> te se potom nadopuni do 1000 ml.

**Postupak:** Dvije nasuprotne četvrtine filtera ekstrahiraju se u 150 ml smjese HCl i HNO<sub>3</sub> u ultrazvučnoj kupelji na 50°C tri puta po 15 minuta u Erlenmayerovim tikvicama od 300 ml. Vruća otopina se profiltrira kroz celulozni filter papir u odmjerne tikvice od 200 ml te se nadopuni redestiliranom vodom do oznake. Pripremljeni kiseli ekstrakt čuva se u polietilenskim posudama do analize. Za određivanje olova potrebno je razrijediti kiseli ekstrakt 1:10.



**Slika 9. Filtracija ekstrahiranih uzoraka**

IZVOR: Ana Kalac; Diplomski rad; Koncentracija nikla u lebdećim česticama u okruženju naftne industrije u 2016. godini, Rijeka, 2017.

### 3.2.3. Određivanje koncentracija metala ICP-MS-om

ICP-MS, odnosno masena spektrofotometrija s induktivno spregnutom plazmom analitička je metoda koja ima sposobnost detekcije većeg broja elemenata u analiziranom uzorku. Također, posjeduje vrlo nisku granicu detekcije, odnosno visoku osjetljivost na širi spektar elemenata. Princip rada uključuje prethodno otapanje ili podvrgavanje mikrovalnoj digestiji krutih uzoraka pomoću smjese kiselina. Pripremljeni uzorci se atomiziraju pomoću induktivno spregnute plazme, odnosno plina argona, uz što se postiže visoka temperatura od približno 9000 K. Potom se ioni elemenata, kao produkti djelovanja induktivno spregnute plazme, odvajaju u elektromagnetskom polju ovisno o odnosu mase i naboja. Maseni spektar obuhvaća vrste i koncentracije nastalih iona. Količina analita u uzorcima se određuje metodom vanjskog standarda primjenjujući baždarni pravac. Slijepa proba za baždarni pravac je 2,0%- tna dušična kiselina, dok se slijepa proba za uzorke priprema dodatkom 0,25 ml dušične kiseline u 50 ml deionizirane vode. Prije početka samog mjerenja moraju se podesiti parametri ICP-MS-a u skladu s tvorničkim uputama. Prije svake serije iz multielementnih standardnih otopina metodom izravne kalibracije odrede se točke baždarenog pravca. (18)

Na osnovu baždarnog pravca, software instrumenta izračunava sadržaj odabranog elementa prema jednadžbi:

$$X (\mu\text{g/L}) = (I_1 - I_0) / a$$

Pri čemu je: X- koncentracija odabranog elemenata

$I_0$ - intenzitet signala slijepe probe

$I_1$  – intenzitet signala analiziranog uzorka

a– nagib baždarnog pravca u  $\text{L}/\mu\text{g}$

Razrjeđenja uzorka koja nisu navedena u gornjoj jednadžbi, trebaju se uzeti u obzir kod izračunavanja pa jednadžba izgleda ovako:

$$[\mu\text{g/ml (ppm) metala} \times 200 \text{ ml} \times 2] / V (\text{m}^3) = \mu\text{g/m}^3 \text{ metala}$$



**Slika 10. Uređaj ICP-MS**

IZVOR: [https://www.google.com/search?q=icp-ms+perkin+elmer+nexion+300x&sxsrf=ALeKk030ZZbh9hbR0vGBFHJhUJshnPHU1A:1620652817474&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=2ahUKEwiY-PSbmr\\_wAhUFkMMKHZ3bBoUQ\\_AUoAXoECAEQAw&biw=1600&bih=757](https://www.google.com/search?q=icp-ms+perkin+elmer+nexion+300x&sxsrf=ALeKk030ZZbh9hbR0vGBFHJhUJshnPHU1A:1620652817474&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=2ahUKEwiY-PSbmr_wAhUFkMMKHZ3bBoUQ_AUoAXoECAEQAw&biw=1600&bih=757)

## 4. REZULTATI

### 4.1. Rezultati za 2018. godinu

**Tablica 5. Koncentracije lebdećih čestica PM<sub>10</sub> i metala u zraku po mjesecima**

IZVOR: <http://iszz.azo.hr/iskzl/datoteka?id=86720>

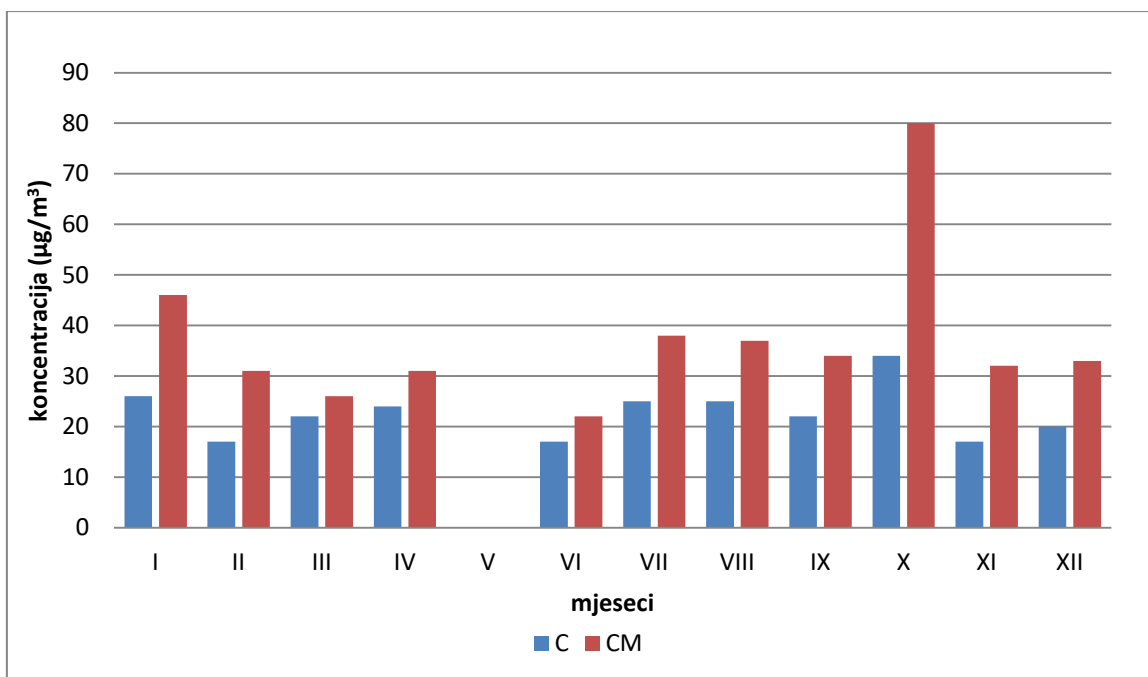
| Mjeseci                    | PM <sub>10</sub> (µg/m <sup>3</sup> ) |           |           | Pb (µg/m <sup>3</sup> ) |              | Cd (ng/m <sup>3</sup> ) |              | Cu (µg/m <sup>3</sup> ) |              | Zn (µg/m <sup>3</sup> ) |              | Fe (µg/m <sup>3</sup> ) |              |
|----------------------------|---------------------------------------|-----------|-----------|-------------------------|--------------|-------------------------|--------------|-------------------------|--------------|-------------------------|--------------|-------------------------|--------------|
|                            | N                                     | C         | Cm        | C                       | Cm           | C                       | Cm           | C                       | Cm           | C                       | Cm           | C                       | Cm           |
| Siječanj                   | 7                                     | 2<br>6    | 46        | 0,00<br>5               | 0,00<br>9    | 0,12<br>0               | 0,16<br>9    | 0,07<br>6               | 0,17<br>4    | 0,04<br>5               | 0,06<br>4    | 0,57<br>9               | 0,94<br>7    |
| Veljača                    | 5                                     | 1<br>7    | 31        | 0,00<br>6               | 0,00<br>9    | 0,14<br>3               | 0,32<br>3    | 0,08<br>3               | 0,26<br>4    | 0,04<br>5               | 0,12<br>1    | 0,14<br>6               | 0,23<br>7    |
| Ožujak                     | 6                                     | 2<br>2    | 26        | 0,00<br>5               | 0,00<br>6    | 0,08<br>8               | 0,16<br>3    | 0,19<br>9               | 0,31<br>3    | 0,06<br>1               | 0,10<br>4    | 0,49<br>6               | 0,70<br>0    |
| Travanj                    | 8                                     | 2<br>4    | 31        | 0,00<br>7               | 0,01<br>6    | 0,10<br>3               | 0,43<br>0    | 0,16<br>1               | 0,29<br>9    | 0,07<br>9               | 0,20<br>7    | 1,06<br>1               | 2,38<br>6    |
| Svibanj                    | 0                                     |           |           |                         |              |                         |              |                         |              |                         |              |                         |              |
| Lipanj                     | 4                                     | 1<br>7    | 22        | 0,00<br>3               | 0,00<br>4    | 0,15<br>4               | 0,26<br>5    | 0,05<br>2               | 0,07<br>2    | 0,01<br>8               | 0,02<br>4    | 0,40<br>8               | 3,30<br>7    |
| Srpanj                     | 9                                     | 2<br>5    | 38        | 0,02<br>0               | 0,04<br>5    | 0,08<br>3               | 0,14<br>3    | 0,14<br>1               | 0,28<br>5    | 0,10<br>3               | 0,18<br>7    | 2,22<br>7               | 3,94<br>7    |
| Kolovoz                    | 7                                     | 2<br>5    | 37        | 0,01<br>5               | 0,03<br>3    | 0,17<br>2               | 0,37<br>9    | 0,11<br>3               | 0,30<br>2    | 0,06<br>1               | 0,15<br>5    | 1,46<br>4               | 3,30<br>7    |
| Rujan                      | 4                                     | 2<br>2    | 34        | 0,00<br>6               | 0,00<br>9    | 0,40<br>5               | 0,52<br>9    | 0,38<br>3               | 0,98<br>3    | 0,04<br>1               | 0,05<br>4    | 1,03<br>7               | 1,42<br>3    |
| Listopad                   | 9                                     | 3<br>4    | 80        | 0,00<br>9               | 0,01<br>7    | 0,39<br>9               | 0,76<br>1    | 0,22<br>2               | 0,46<br>5    | 0,03<br>7               | 0,09<br>7    | 0,67<br>2               | 1,47<br>5    |
| Studeni                    | 8                                     | 1<br>7    | 32        | 0,00<br>4               | 0,00<br>7    | 0,21<br>2               | 0,34<br>1    | 0,10<br>1               | 0,27<br>2    | 0,01<br>8               | 0,02<br>8    | 0,21<br>6               | 0,50<br>1    |
| Prosinac                   | 9                                     | 2<br>0    | 33        | 0,00<br>3               | 0,00<br>6    | 0,25<br>6               | 0,46<br>7    | 0,05<br>3               | 0,13<br>8    | 0,01<br>7               | 0,02<br>4    | 0,24<br>0               | 0,47<br>4    |
| <b>Godišnja vrijednost</b> | <b>76</b>                             | <b>23</b> | <b>80</b> | <b>0,008</b>            | <b>0,045</b> | <b>0,194</b>            | <b>0,761</b> | <b>0,144</b>            | <b>0,983</b> | <b>0,048</b>            | <b>0,207</b> | <b>0,777</b>            | <b>3,947</b> |

Gdje je:

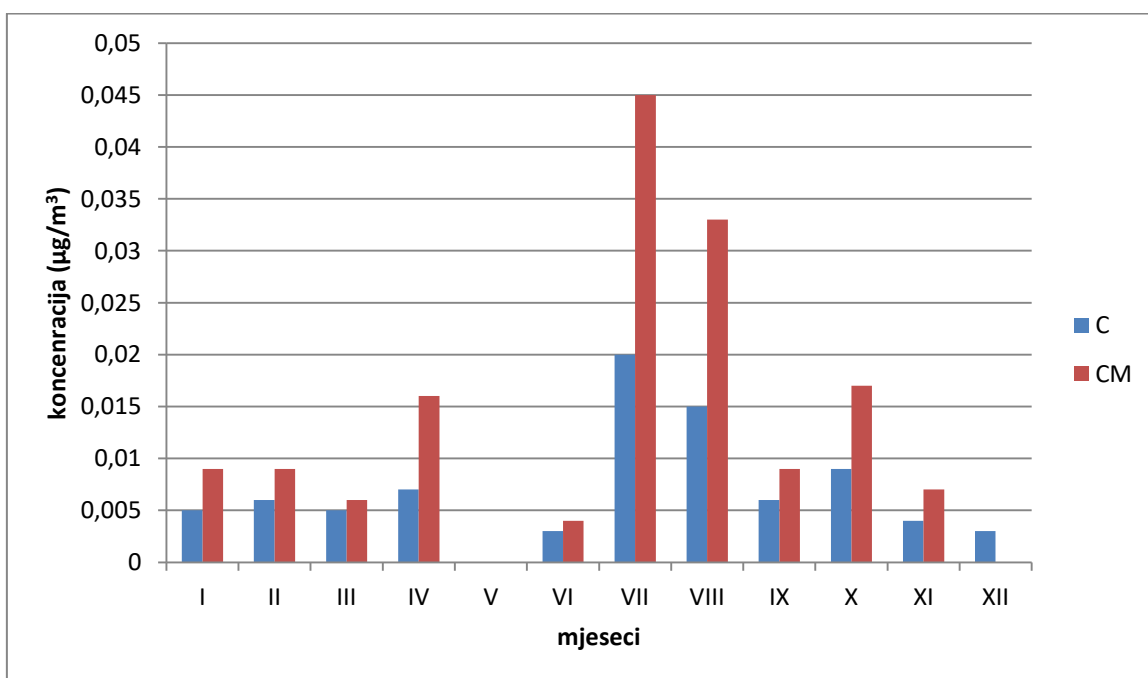
N - broj analiziranih uzoraka

C - prosječna koncentracija

Cm - maksimalna dnevna koncentracija

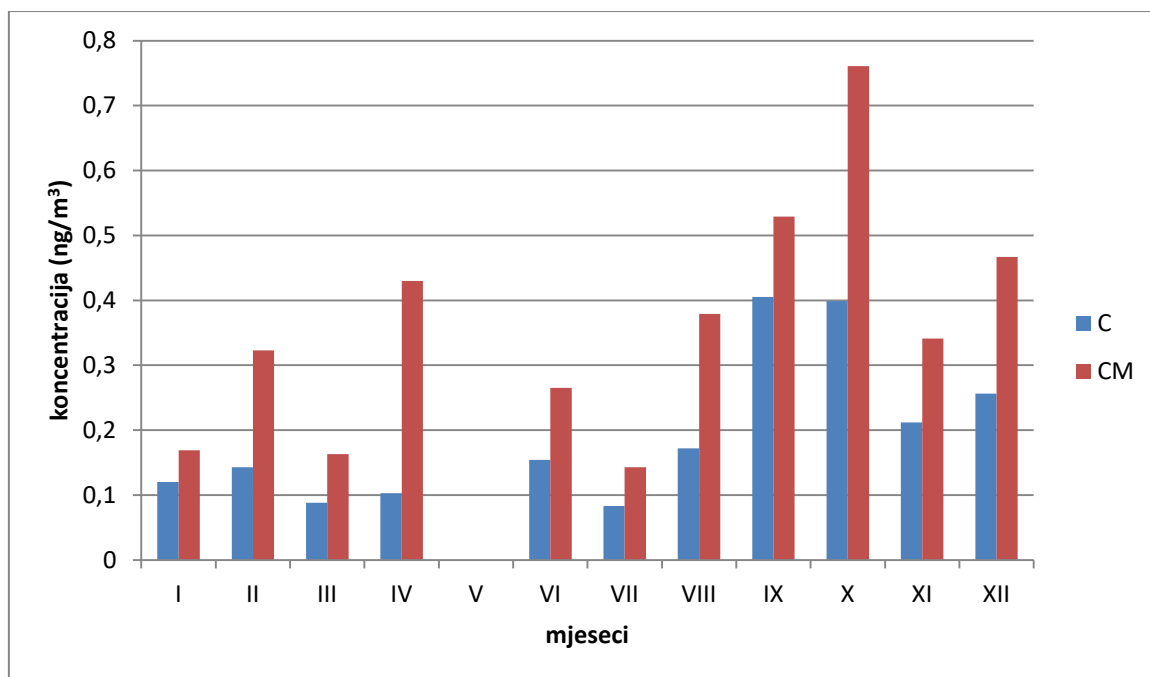


Slika 11. Grafički prikaz srednjih mjesečnih (C) i maksimalnih dnevnih koncentracija (CM) za lebdeće čestice PM<sub>10</sub> po mjesecima

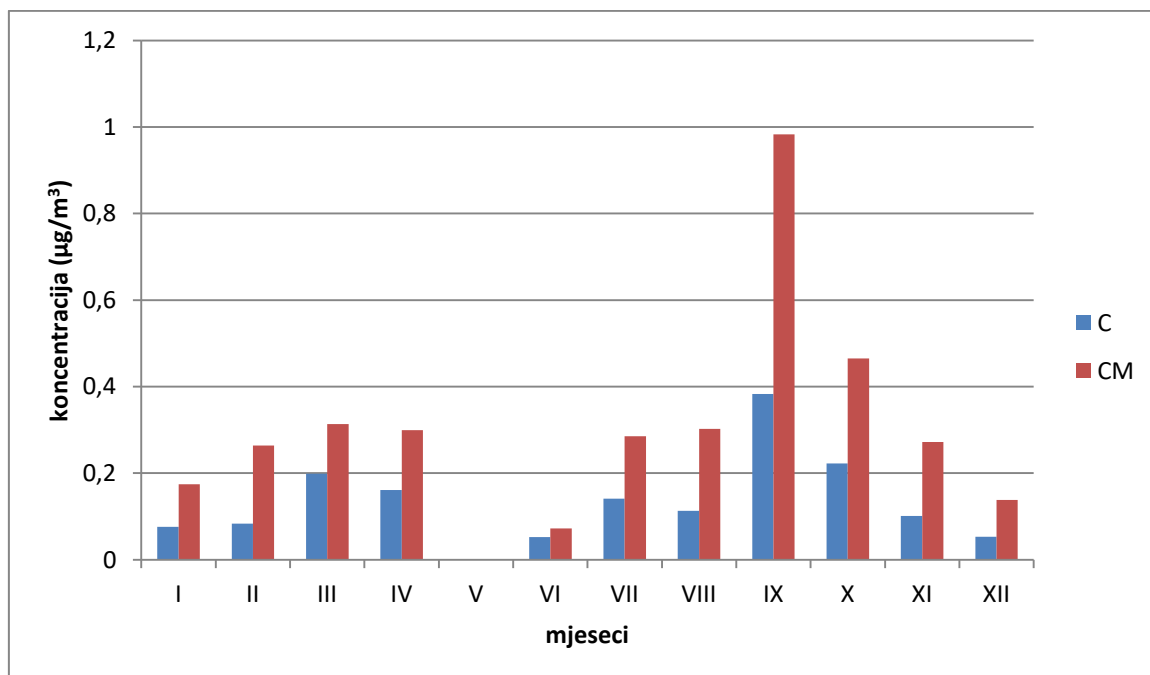


Slika 12. Grafički prikaz srednjih mjesečnih (C) i maksimalnih dnevnih koncentracija (CM) za olovo po mjesecima

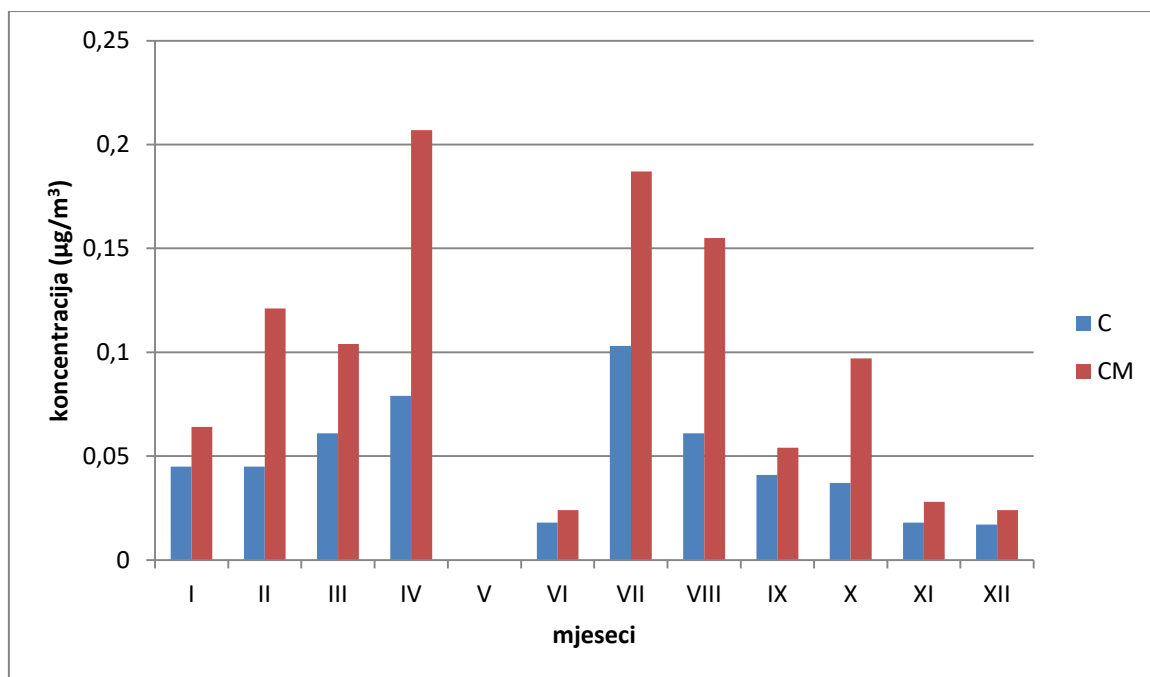




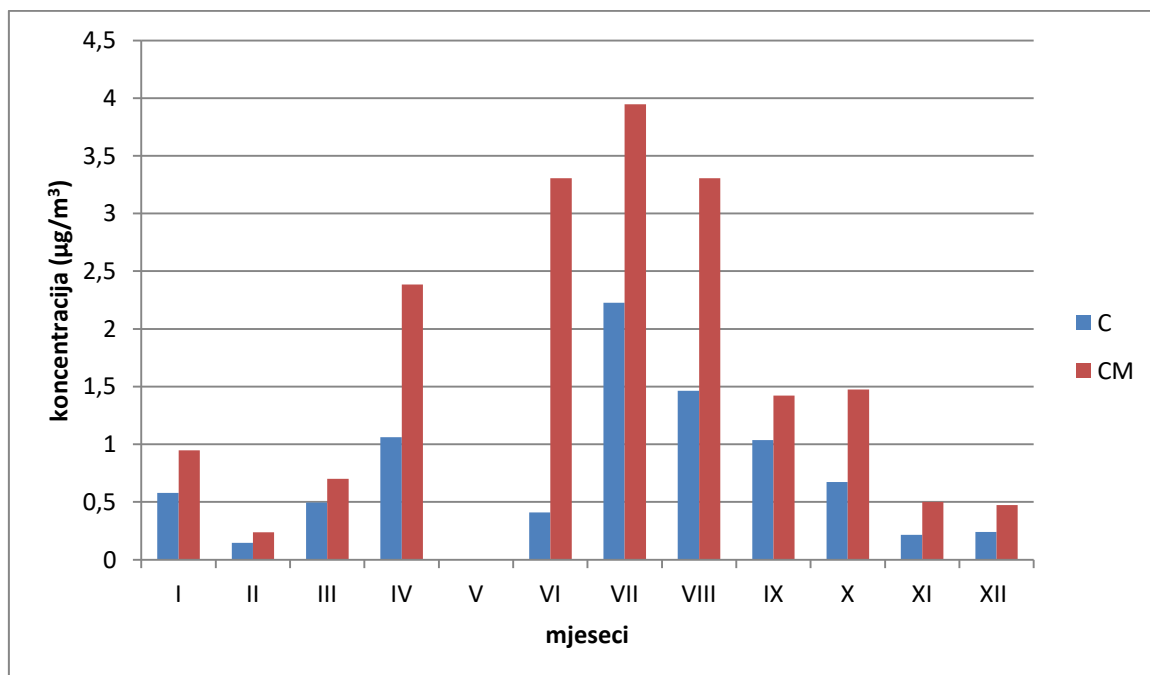
**Slika 13. Grafički prikaz srednjih mjesečnih (C) i maksimalnih dnevnih koncentracija (CM) za kadmij po mjesecima**



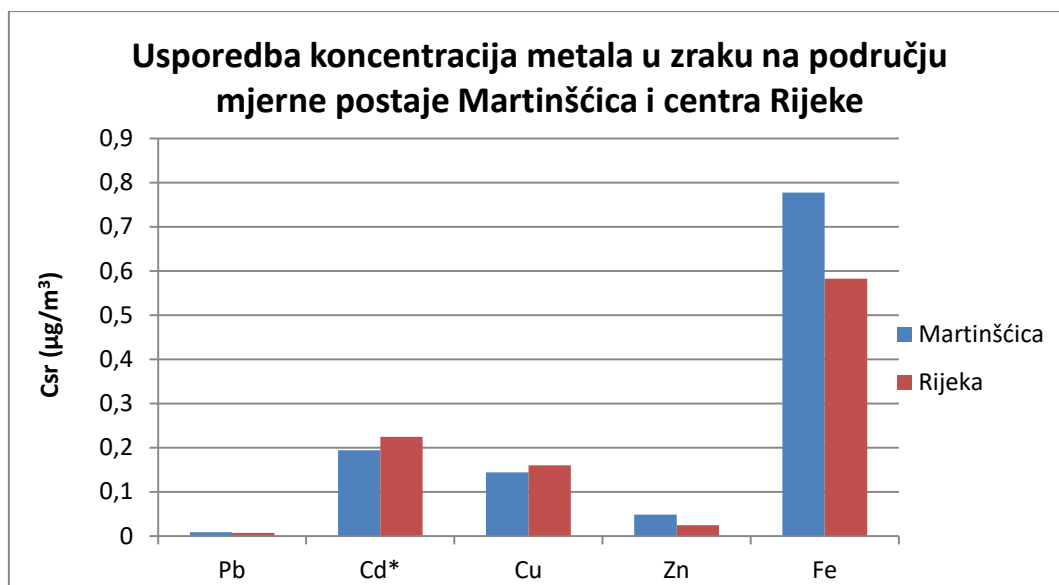
**Slika 14. Grafički prikaz srednjih mjesečnih (C) i maksimalnih dnevnih koncentracija (CM) za bakar po mjesecima**



Slika 15. Grafički prikaz srednjih mjesečnih (C) i maksimalnih dnevnih koncentracija (CM) za cink po mjesecima



Slika 16. Grafički prikaz srednjih mjesečnih (C) i maksimalnih dnevnih koncentracija (CM) za željezo po mjesecima



**Slika 17. Grafički prikaz usporedbe prosječnih koncentracija metala u zraku na području mjerne postaje Martinšćica i centra Rijeke**

\*koncentracija u ng/m<sup>3</sup>

4.2. Rezultati za 2019. godinu

**Tablica 6. Koncentracije lebdećih čestica PM<sub>10</sub> i metala u zraku po mjesecima**

IZVOR: <http://iszz.azo.hr/iskzl/datoteka?id=105528>

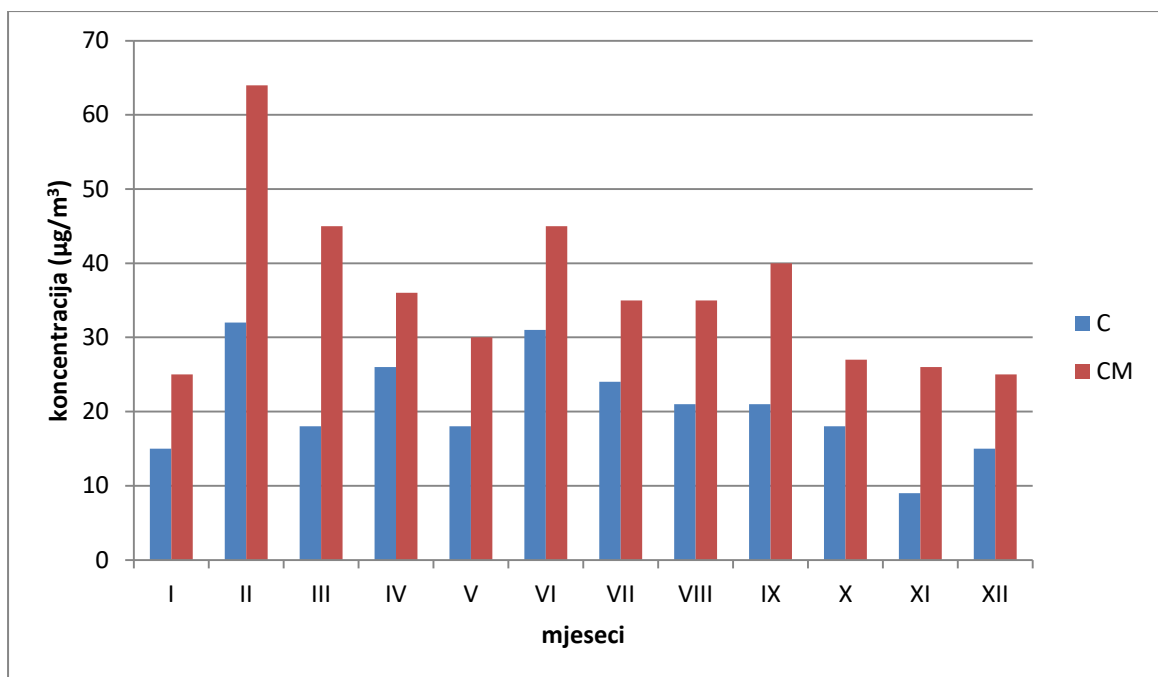
| Mjeseci                    | PM <sub>10</sub><br>(µg/m <sup>3</sup> ) |           |           | Pb (µg/m <sup>3</sup> ) |              | Cd (ng/m <sup>3</sup> ) |              | Cu (µg/m <sup>3</sup> ) |              | Zn (µg/m <sup>3</sup> ) |              | Fe (µg/m <sup>3</sup> ) |              |
|----------------------------|------------------------------------------|-----------|-----------|-------------------------|--------------|-------------------------|--------------|-------------------------|--------------|-------------------------|--------------|-------------------------|--------------|
|                            | N                                        | C         | Cm        | C                       | Cm           | C                       | Cm           | C                       | Cm           | C                       | Cm           | C                       | Cm           |
| Siječanj                   | 6                                        | 15        | 25        | 0,005                   | 0,008        | 0,098                   | 0,123        | 0,033                   | 0,055        | 0,018                   | 0,037        | 0,278                   | 0,529        |
| Veljača                    | 9                                        | 32        | 64        | 0,009                   | 0,022        | 0,146                   | 0,289        | 0,078                   | 0,177        | 0,032                   | 0,078        | 0,613                   | 1,632        |
| Ožujak                     | 7                                        | 18        | 45        | 0,003                   | 0,006        | 0,100                   | 0,169        | 0,052                   | 0,089        | 0,015                   | 0,030        | 0,355                   | 0,620        |
| Travanj                    | 8                                        | 26        | 36        | 0,009                   | 0,015        | 0,358                   | 0,624        | 0,151                   | 0,224        | 0,044                   | 0,088        | 0,783                   | 1,633        |
| Svibanj                    | 7                                        | 18        | 30        | 0,005                   | 0,011        | 0,075                   | 0,138        | 0,145                   | 0,232        | 0,053                   | 0,140        | 0,763                   | 1,407        |
| Lipanj                     | 7                                        | 31        | 45        | 0,005                   | 0,009        | 0,152                   | 0,306        | 0,134                   | 0,202        | 0,168                   | 0,096        | 1,060                   | 1,876        |
| Srpanj                     | 7                                        | 24        | 35        | 0,004                   | 0,015        | 0,339                   | 0,805        | 0,444                   | 0,639        | 0,045                   | 0,110        | 1,074                   | 2,230        |
| Kolovoz                    | 7                                        | 21        | 35        | 0,003                   | 0,006        | 0,193                   | 0,374        | 0,530                   | 1,148        | 0,027                   | 0,048        | 0,595                   | 1,231        |
| Rujan                      | 8                                        | 21        | 40        | 0,004                   | 0,016        | 0,084                   | 0,274        | 0,441                   | 1,315        | 0,017                   | 0,049        | 0,356                   | 0,867        |
| Listopad                   | 8                                        | 18        | 27        | 0,008                   | 0,019        | 0,336                   | 0,775        | 0,316                   | 0,842        | 0,103                   | 0,212        | 1,117                   | 2,552        |
| Studeni                    | 3                                        | 9         | 26        | 0,007                   | 0,016        | 0,225                   | 0,386        | 0,239                   | 0,394        | 0,083                   | 0,156        | 0,674                   | 1,292        |
| Prosinac                   | 4                                        | 15        | 25        | 0,008                   | 0,022        | 1,792                   | 4,790        | 0,187                   | 0,422        | 0,031                   | 0,049        | 0,346                   | 0,700        |
| <b>Godišnja vrijednost</b> | <b>81</b>                                | <b>22</b> | <b>64</b> | <b>0,006</b>            | <b>0,022</b> | <b>0,325</b>            | <b>4,790</b> | <b>0,229</b>            | <b>1,315</b> | <b>0,043</b>            | <b>0,212</b> | <b>0,668</b>            | <b>2,552</b> |

Gdje je:

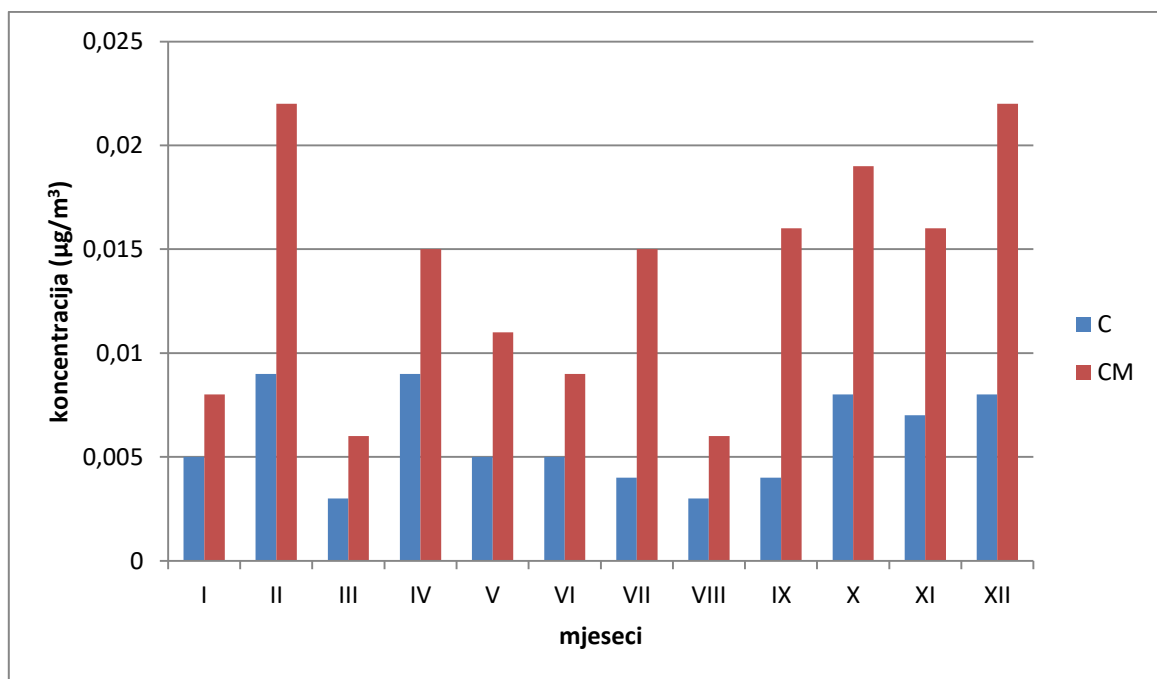
N - broj analiziranih uzoraka

C - prosječna koncentracija

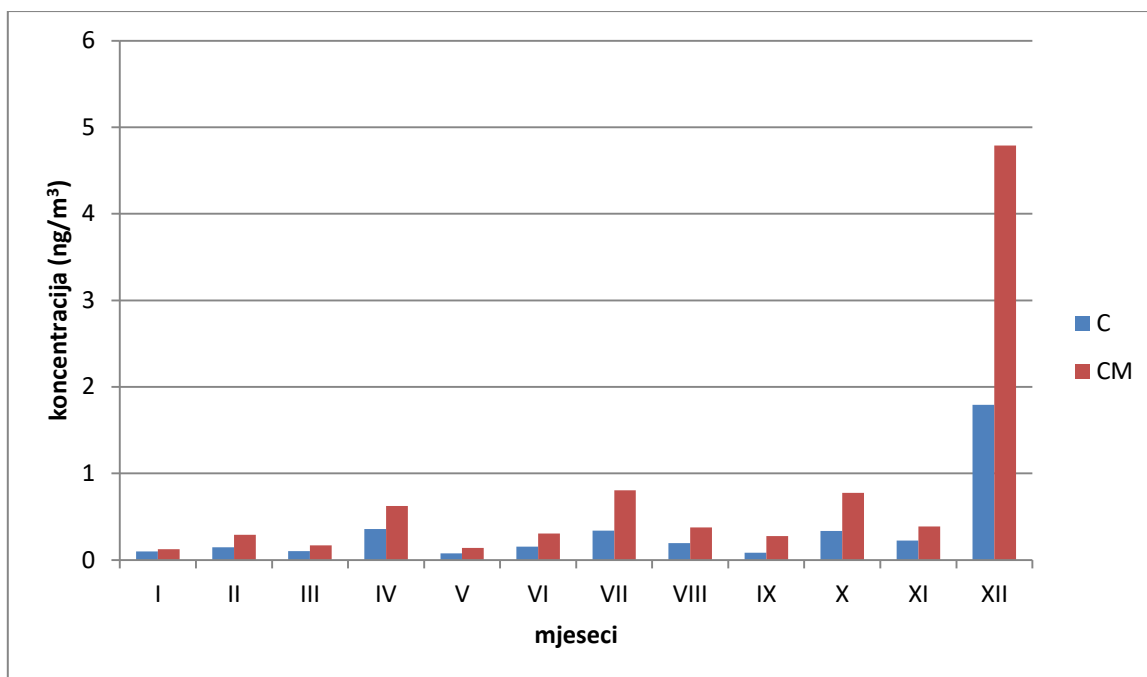
Cm - maksimalna dnevna koncentracija



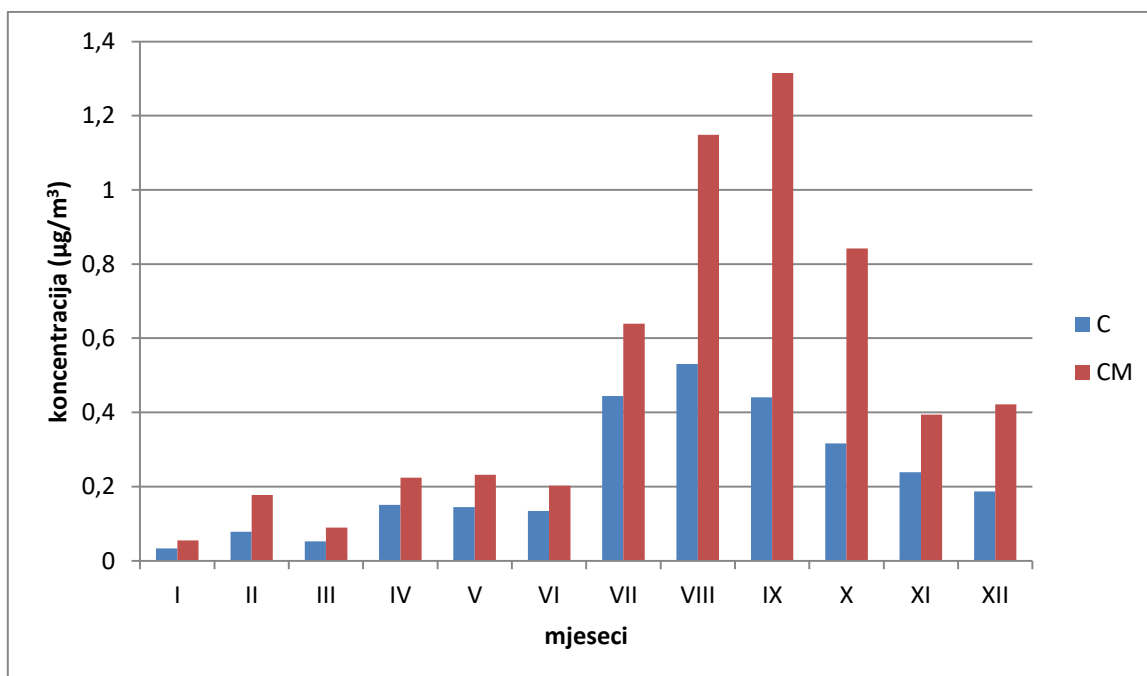
Slika 18. Grafički prikaz srednjih mjesečnih (C) i maksimalnih dnevnih koncentracija (CM) za lebdeće čestice PM<sub>10</sub> po mjesecima



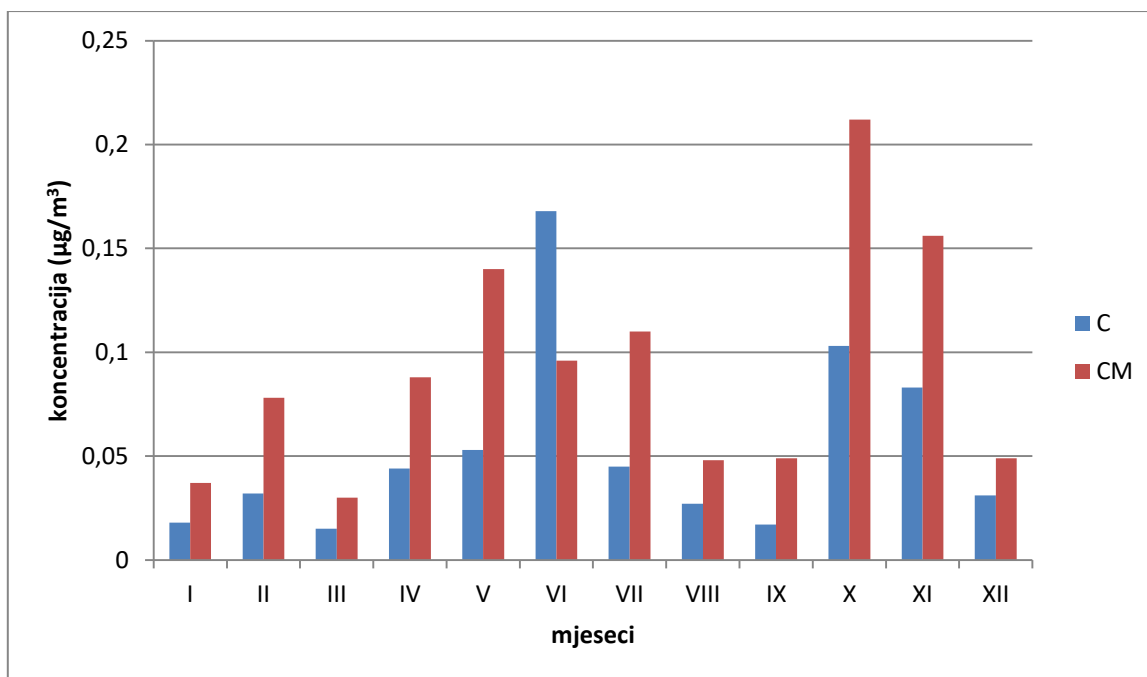
Slika 19. Grafički prikaz srednjih mjesečnih (C) i maksimalnih dnevnih koncentracija (CM) za olovo po mjesecima



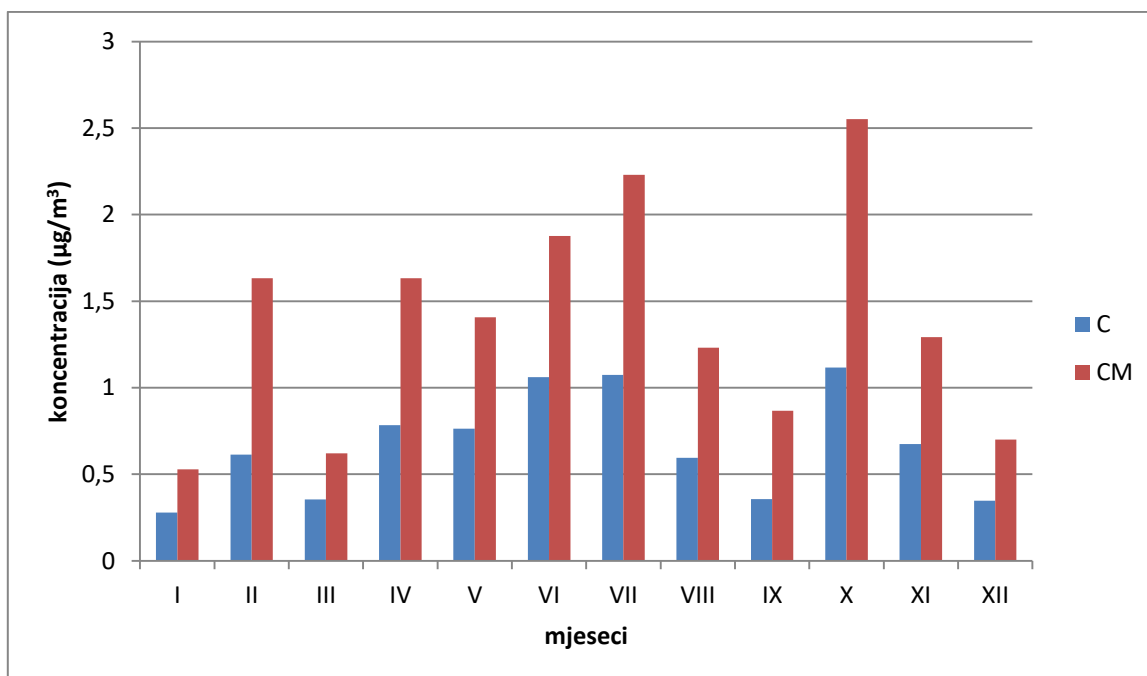
Slika 20. Grafički prikaz srednjih mjesečnih (C) i maksimalnih dnevnih koncentracija (CM) za kadmij po mjesecima



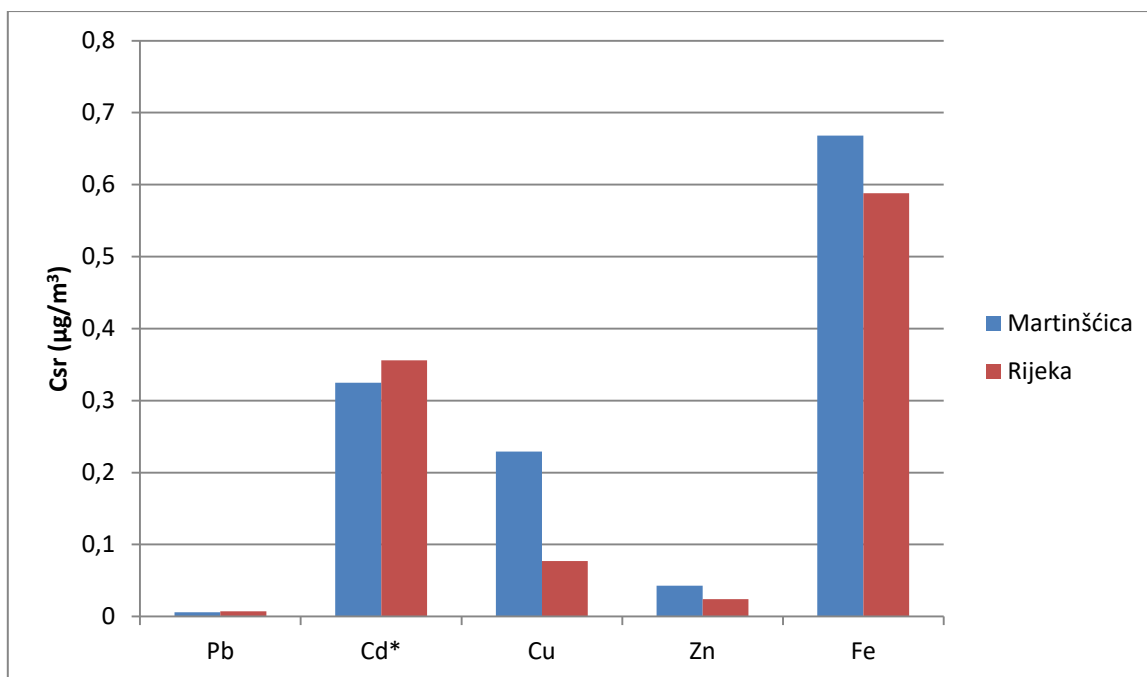
Slika 21. Grafički prikaz srednjih mjesečnih (C) i maksimalnih dnevnih koncentracija (CM) za bakar po mjesecima



Slika 22. Grafički prikaz srednjih mjesečnih (C) i maksimalnih dnevnih koncentracija (CM) za cink po mjesecima



Slika 23. Grafički prikaz srednjih mjesečnih (C) i maksimalnih dnevnih koncentracija (CM) za željezo po mjesecima



**Slika 24. Grafički prikaz usporedbe prosječnih koncentracija metala u zraku na području mjerne postaje Martinšćica i centra Rijeke**

\*koncentracija u ng/m<sup>3</sup>



4.3. Rezultati za 2020. godinu

**Tablica 7. Koncentracije lebdećih čestica PM10 i metala u zraku po mjesecima**

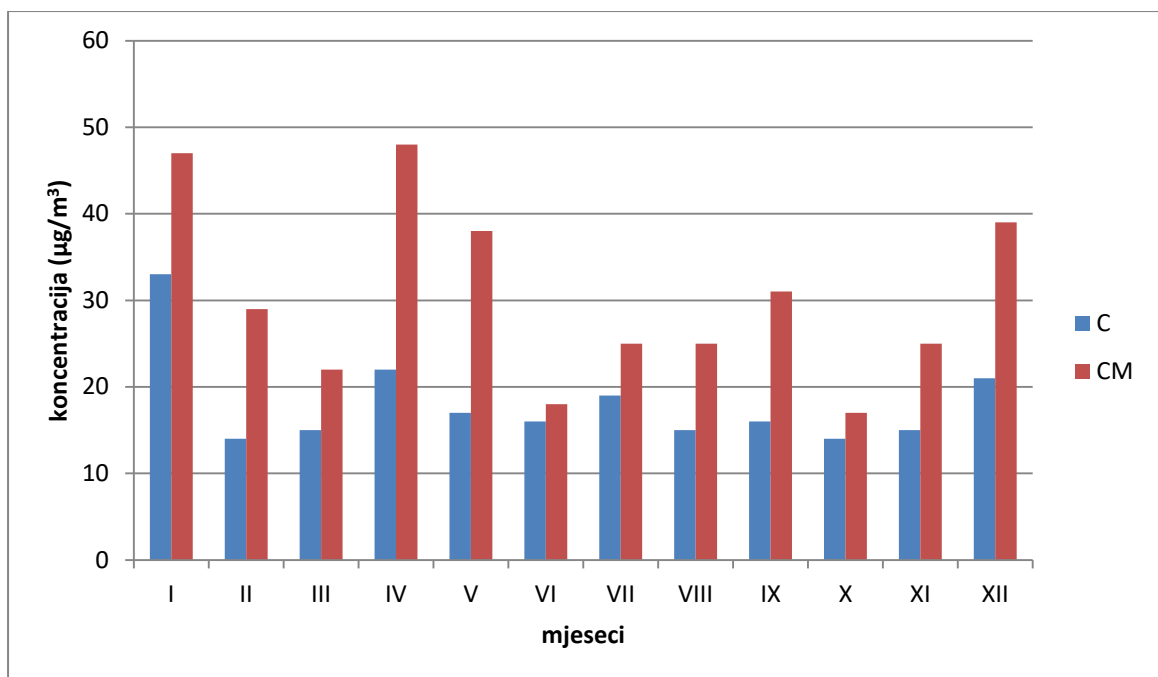
| Mjeseci                    | PM <sub>10</sub><br>(µg/m <sup>3</sup> ) |           |           | Pb (µg/m <sup>3</sup> ) |              | Cd (ng/m <sup>3</sup> ) |              | Cu (µg/m <sup>3</sup> ) |              | Zn (µg/m <sup>3</sup> ) |              | Fe (µg/m <sup>3</sup> ) |              |
|----------------------------|------------------------------------------|-----------|-----------|-------------------------|--------------|-------------------------|--------------|-------------------------|--------------|-------------------------|--------------|-------------------------|--------------|
|                            | N                                        | C         | Cm        | C                       | Cm           | C                       | Cm           | C                       | Cm           | C                       | Cm           | C                       | Cm           |
| Siječanj                   | 5                                        | 33        | 47        | 0,018                   | 0,024        | 0,570                   | 1,584        | 0,513                   | 0,904        | 0,159                   | 0,268        | 1,720                   | 2,461        |
| Veljača                    | 7                                        | 14        | 29        | 0,008                   | 0,017        | 0,190                   | 0,792        | 0,273                   | 0,582        | 0,285                   | 0,692        | 0,701                   | 1,319        |
| Ožujak                     | 6                                        | 15        | 22        | 0,007                   | 0,009        | 0,114                   | 0,163        | 0,189                   | 0,422        | 0,217                   | 0,373        | 0,551                   | 0,914        |
| Travanj                    | 4                                        | 22        | 48        | 0,004                   | 0,006        | 0,196                   | 0,252        | 0,096                   | 0,168        | 0,079                   | 0,243        | 0,377                   | 0,604        |
| Svibanj                    | 7                                        | 17        | 38        | 0,003                   | 0,007        | 0,128                   | 0,176        | 0,196                   | 0,564        | 0,046                   | 0,089        | 0,910                   | 2,651        |
| Lipanj                     | 9                                        | 16        | 18        | 0,003                   | 0,006        | 0,091                   | 0,140        | 0,087                   | 0,162        | 0,047                   | 0,074        | 0,494                   | 0,625        |
| Srpanj                     | 5                                        | 19        | 25        | 0,006                   | 0,016        | 0,122                   | 0,189        | 0,074                   | 0,136        | 0,068                   | 0,177        | 0,759                   | 2,179        |
| Kolovoz                    | 6                                        | 15        | 25        | 0,006                   | 0,015        | 0,158                   | 0,301        | 0,057                   | 0,101        | 0,075                   | 0,283        | 0,542                   | 1,429        |
| Rujan                      | 6                                        | 16        | 31        | 0,003                   | 0,006        | 0,098                   | 0,193        | 0,049                   | 0,113        | 0,031                   | 0,057        | 0,350                   | 0,646        |
| Listopad                   | 5                                        | 14        | 17        | 0,002                   | 0,003        | 0,080                   | 0,129        | 0,050                   | 0,068        | 0,035                   | 0,063        | 0,331                   | 0,386        |
| Studeni                    | 5                                        | 15        | 25        | 0,003                   | 0,005        | 0,110                   | 0,157        | 0,050                   | 0,115        | 0,030                   | 0,045        | 0,341                   | 0,502        |
| Prosinac                   | 5                                        | 21        | 39        | 0,003                   | 0,007        | 0,114                   | 0,180        | 0,019                   | 0,028        | 0,033                   | 0,062        | 0,202                   | 0,370        |
| <b>Godišnja vrijednost</b> | <b>70</b>                                | <b>18</b> | <b>48</b> | <b>0,005</b>            | <b>0,024</b> | <b>0,164</b>            | <b>1,584</b> | <b>0,138</b>            | <b>0,904</b> | <b>0,092</b>            | <b>0,692</b> | <b>0,607</b>            | <b>2,651</b> |

Gdje je:

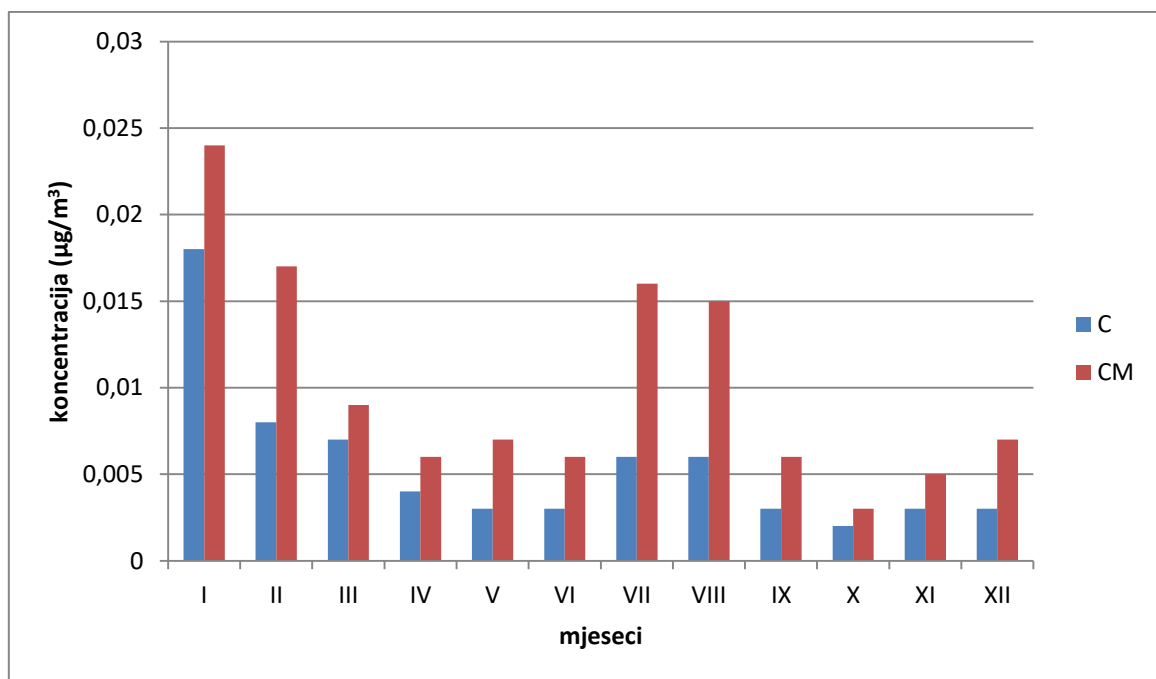
N - broj analiziranih uzoraka

C - prosječna koncentracija

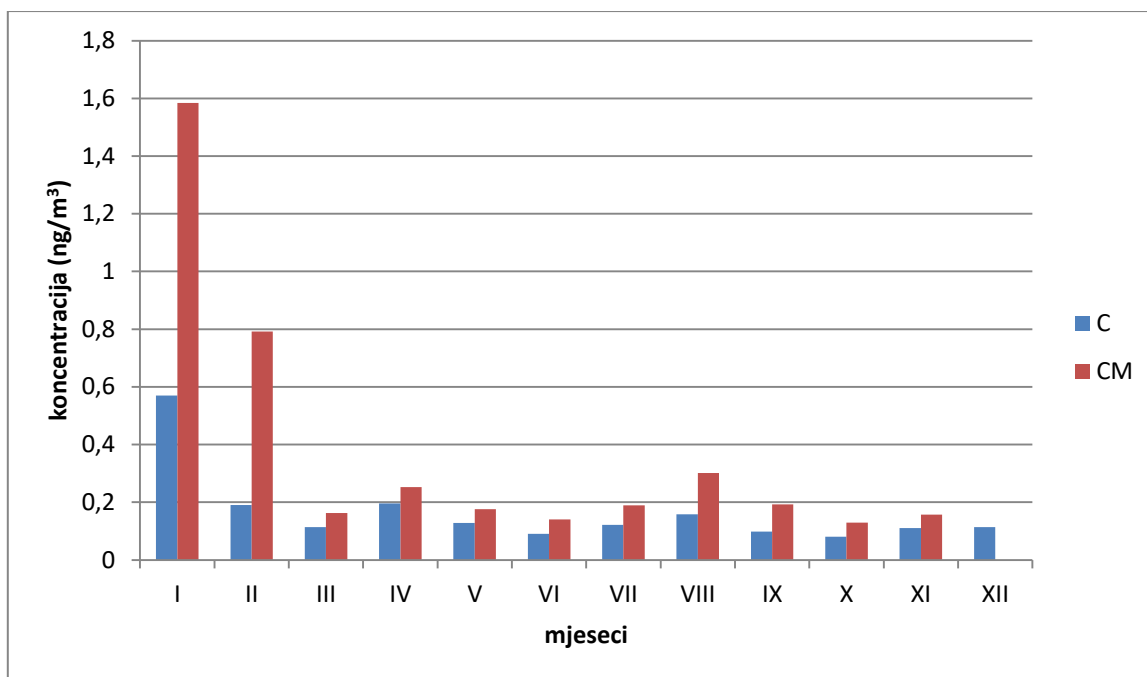
Cm - maksimalna dnevna koncentracija



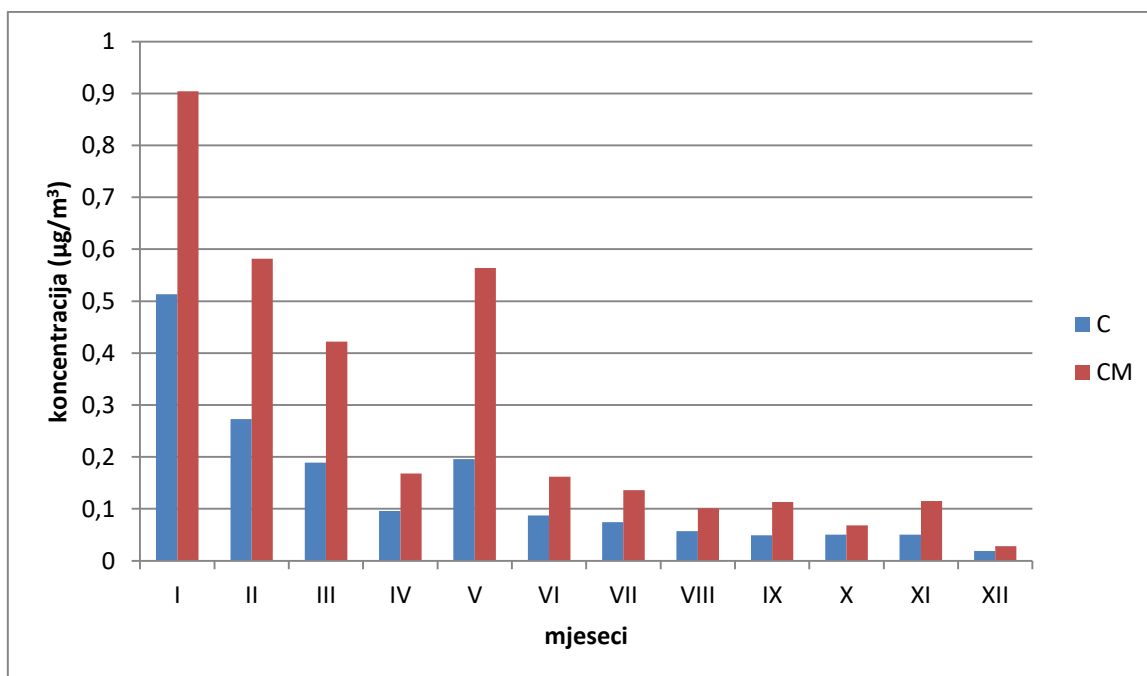
Slika 25. Grafički prikaz srednjih mjesečnih (C) i maksimalnih dnevnih koncentracija (CM) za lebdeće čestice PM<sub>10</sub> po mjesecima



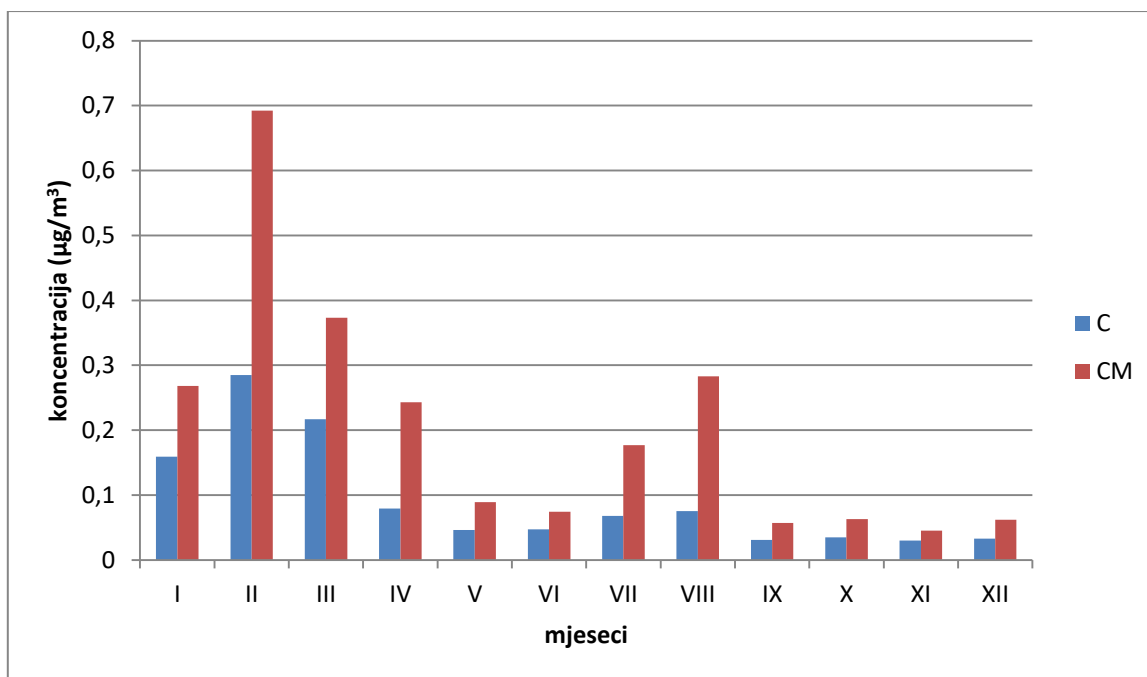
Slika 26. Grafički prikaz srednjih mjesečnih (C) i maksimalnih dnevnih koncentracija (CM) za olovo po mjesecima



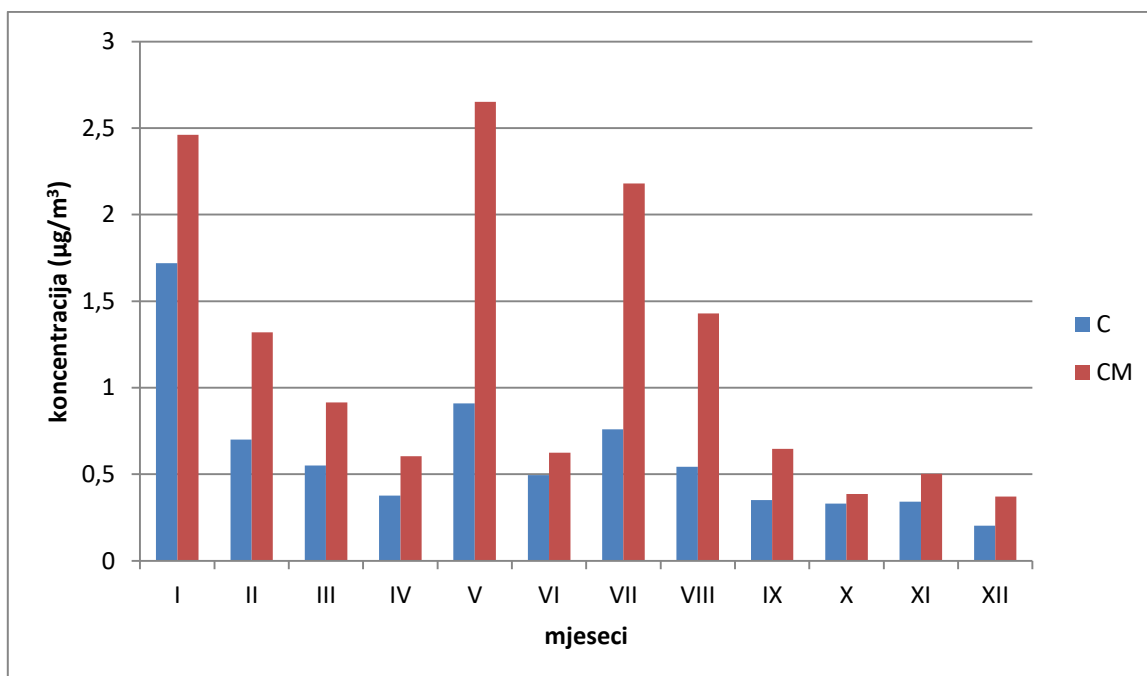
Slika 27. Grafički prikaz srednjih mjesečnih (C) i maksimalnih dnevnih koncentracija (CM) za kadmij po mjesecima



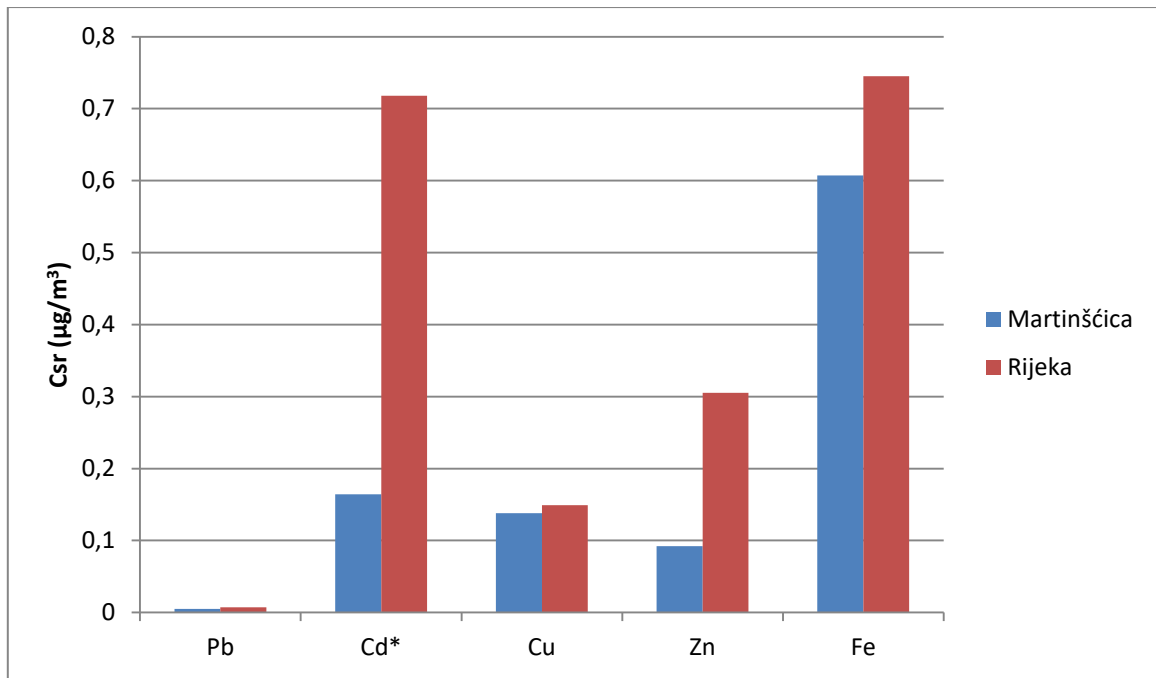
Slika 28. Grafički prikaz srednjih mjesečnih (C) i maksimalnih dnevnih koncentracija (CM) za bakar po mjesecima



Slika 29. Grafički prikaz srednjih mjesečnih (C) i maksimalnih dnevnih koncentracija (CM) za cink po mjesecima



Slika 30. Grafički prikaz srednjih mjesečnih (C) i maksimalnih dnevnih koncentracija (CM) za željezo po mjesecima



**Slika 31. Grafički prikaz usporedbe prosječnih koncentracija metala u zraku na području mjerne postaje Martinšćica i centra Rijeke**

\*koncentracija u ng/m<sup>3</sup>

## 5. RASPRAVA

Iz tablice 5. vidljivo je kako je prosječna godišnja koncentracija lebdećih čestica frakcije  $PM_{10}$  koja je izmjerena gravimetrijskom metodom u 2018. godini iznosila  $23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , a maksimalna mjesečna koncentracija uočena je u listopadu ( $34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) kada je izmjerena i najviša dnevna koncentracija od  $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . U tablici 6. u kojoj su prikazane vrijednosti za 2019. godinu, vidljivo je kako je prosječna godišnja koncentracija lebdećih čestica  $PM_{10}$  iznosila  $22 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , a maksimalna mjesečna koncentracija uočena je u veljači ( $32 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) kada je izmjerena i najviša dnevna koncentracija od  $64 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Iz tablice 7. vidljivo je kako je prosječna godišnja koncentracija lebdećih čestica  $PM_{10}$  u 2020. godini iznosila  $18 \mu\text{g}/\text{m}^3$  te je niža u odnosu na prošlogodišnje rezultate. Maksimalna mjesečna koncentracija je uočena u siječnju ( $33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), a najviša dnevna koncentracija izmjerena je u travnju te je iznosila  $48 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Iz navedenog je vidljivo kako vrijednosti prosječnih godišnjih koncentracija lebdećih čestica  $PM_{10}$  za sve tri promatrane godine ne prelaze graničnu vrijednost od  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  donesenu Uredbom koja vrijedi za kalendarsku godinu.

U 2018. godini prosječna koncentracija olova u lebdećim česticama  $PM_{10}$  iznosila je  $0,008 \mu\text{g}/\text{m}^3$  što je ispod granične vrijednosti koja iznosi  $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Na slici 12. vidljivo je kako je maksimalna mjesečna koncentracija uočena u srpnju ( $0,020 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) kad je izmjerena i najviša dnevna koncentracija od  $0,045 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . U 2019. godini prosječna koncentracija olova u lebdećim česticama  $PM_{10}$  iznosila je  $0,006 \mu\text{g}/\text{m}^3$  što je također ispod granične vrijednosti od  $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  kao i prethodne godine. Na slici 19. vidljivo je kako je maksimalna mjesečna koncentracija uočena u travnju ( $0,009 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), dok je najviša dnevna koncentracija izmjerena u veljači te je iznosila  $0,022 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . U 2020. godini prosječna koncentracija olova u lebdećim česticama  $PM_{10}$  iznosila je  $0,005 \mu\text{g}/\text{m}^3$  što je ispod granične vrijednosti, te je dobiveni godišnji prosjek niži od onog izmjerenog prethodne godine. Na slici 26. vidljivo je kako je maksimalna mjesečna koncentracija uočena u siječnju ( $0,018 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) kad je izmjerena i najviša dnevna koncentracija od  $0,024 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Također, u siječnju 2020. godine zabilježena je i maksimalna mjesečna koncentracija lebdećih čestica  $PM_{10}$  što dovodi u povezanost maksimalnu mjesečnu koncentraciju lebdećih čestica i najvišu mjesečnu koncentraciju olova.

U 2018. godini prosječna koncentracija kadmija u lebdećim česticama  $PM_{10}$  iznosila je  $0,194 \text{ng}/\text{m}^3$  što je ispod ciljane vrijednosti koja iznosi  $5 \text{ng}/\text{m}^3$ . Na slici 13. vidljivo je kako je maksimalna mjesečna koncentracija uočena u rujnu ( $0,405 \text{ng}/\text{m}^3$ ), dok je najviša dnevna

koncentracija izmjerena u listopadu te je iznosila 0,761 ng/m<sup>3</sup>. U 2019. godini prosječna koncentracija kadmija u PM<sub>10</sub> iznosila je 0,325 ng/m<sup>3</sup> što je ispod ciljne vrijednosti od 5 ng/m<sup>3</sup>, te je dobivena koncentracija viša od prošlogodišnje vrijednosti. Na slici 20. vidljivo je kako je maksimalna mjesečna koncentracija uočena u prosincu (1,73 ng/m<sup>3</sup>), kad je izmjerena i najviša dnevna koncentracija od 4,79 ng/m<sup>3</sup>. U 2020. godini prosječna koncentracija kadmija u PM<sub>10</sub> iznosila je 0,164 ng/m<sup>3</sup> što je ispod ciljne vrijednosti, te je dobivena koncentracija niža od prošlogodišnje vrijednosti. Na slici 27. vidljivo je kako je maksimalna mjesečna koncentracija uočena u siječnju (0,570 ng/m<sup>3</sup>), kad je izmjerena i najviša dnevna koncentracija od 1,584 ng/m<sup>3</sup>. Također, u siječnju 2020. godine zabilježena je i maksimalna mjesečna koncentracija lebdećih čestica PM<sub>10</sub> što dovodi u povezanost maksimalnu mjesečnu koncentraciju lebdećih čestica i najvišu mjesečnu koncentraciju kadmija.

U 2018. godini prosječna koncentracija bakra u lebdećim česticama PM<sub>10</sub> iznosila je 0,144 µg/m<sup>3</sup>. Na slici 14. vidljivo je kako je maksimalna mjesečna koncentracija uočena u rujnu (0,383 µg/m<sup>3</sup>), kad je izmjerena i najviša dnevna koncentracija od 0,983 µg/m<sup>3</sup>. U 2019. godini prosječna koncentracija bakra u PM<sub>10</sub> iznosila je 0,229 µg/m<sup>3</sup> te je dobivena koncentracija viša od prošlogodišnje vrijednosti. Na slici 21. vidljivo je kako je maksimalna mjesečna koncentracija uočena u kolovozu (0,530 µg/m<sup>3</sup>), dok je najviša dnevna koncentracija izmjerena u rujnu te je iznosila 1,315 µg/m<sup>3</sup>. U 2020. godini prosječna koncentracija bakra u PM<sub>10</sub> iznosila je 0,138 µg/m<sup>3</sup> te je dobivena koncentracija niža od prošlogodišnje vrijednosti. Na slici 28. vidljivo je kako je maksimalna mjesečna koncentracija uočena u siječnju (0,513 µg/m<sup>3</sup>), kad je izmjerena i najviša dnevna koncentracija od 0,904 µg/m<sup>3</sup>. Također, u siječnju 2020. godine zabilježena je i maksimalna mjesečna koncentracija lebdećih čestica PM<sub>10</sub> što dovodi u povezanost maksimalnu mjesečnu koncentraciju lebdećih čestica i najvišu mjesečnu koncentraciju bakra.

U 2018. godini prosječna koncentracija cinka u lebdećim česticama PM<sub>10</sub> iznosila je 0,048 µg/m<sup>3</sup>. Na slici 15. vidljivo je kako je maksimalna mjesečna koncentracija uočena u srpnju (0,103 µg/m<sup>3</sup>), dok je najviša dnevna koncentracija izmjerena u travnju te je iznosila 0,207 µg/m<sup>3</sup>. U 2019. godini prosječna koncentracija cinka u PM<sub>10</sub> iznosila je 0,043 µg/m<sup>3</sup> te je u razini vrijednosti od prošle godine. Na slici 22. vidljivo je kako je maksimalna mjesečna koncentracija uočena u lipnju (0,168 µg/m<sup>3</sup>), dok je najviša dnevna koncentracija izmjerena u listopadu te je iznosila 0,212 µg/m<sup>3</sup>. Prosječna koncentracija cinka u PM<sub>10</sub> za 2020. godinu iznosila je 0,092 µg/m<sup>3</sup> te je viša u odnosu na prošlogodišnju vrijednost. Na slici 29. vidljivo

je kako je maksimalna mjesečna koncentracija izmjerena u veljači ( $0,285 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), kad je izmjerena i najviša dnevna koncentracija od  $0,692 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Prosječna koncentracija željeza u lebdećim česticama  $\text{PM}_{10}$  za 2018. godinu iznosila je  $0,777 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Na slici 16. vidljivo je kako je maksimalna mjesečna koncentracija uočena u srpnju ( $2,227 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), kad je izmjerena i najviša dnevna koncentracija od  $3,947 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . U 2019. godini prosječna koncentracija željeza u  $\text{PM}_{10}$  iznosila je  $0,668 \mu\text{g}/\text{m}^3$  te je u razini vrijednosti od prošle godine. Na slici 23. vidljivo je kako je maksimalna mjesečna koncentracija uočena u listopadu ( $1,117 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), kad je izmjerena u najviša dnevna koncentracija od  $2,552 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . U 2020. godini prosječna koncentracija željeza u  $\text{PM}_{10}$  iznosila je  $0,607 \mu\text{g}/\text{m}^3$  te je u razini vrijednosti od prošle godine. Na slici 30. vidljivo je kako je maksimalna mjesečna koncentracija uočena u siječnju ( $1,720 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), dok je najviša dnevna koncentracija izmjerena u svibnju te je iznosila  $2,651 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Također, u siječnju 2020. godine zabilježena je i maksimalna mjesečna koncentracija lebdećih čestica  $\text{PM}_{10}$  što dovodi u povezanost maksimalnu mjesečnu koncentraciju lebdećih čestica i najvišu mjesečnu koncentraciju željeza.

U 2018. godini su maksimalne mjesečne koncentracije olova, cinka i željeza bile najviše u srpnju, dok su u 2020. godini maksimalne mjesečne koncentracije lebdećih čestica, olova, kadmija, bakra i željeza bile najviše u siječnju što govori o najvećoj radnoj opterećenosti brodogradilišta upravo u 7. mjesecu 2018. godine i 1. mjesecu 2020. godine.

Na slici 17. prikazana je usporedba prosječnih koncentracija metala u zraku na području mjerne postaje Martinšćica i centra Rijeke za 2018. godinu. Iz grafičkog prikaza vidljivo je kako su koncentracije olova, kadmija i bakra u lebdećim česticama podjednake na obje lokacije, dok povišene vrijednosti cinka i željeza u okolini brodogradilišta ukazuju na brodogradilište kao izvor emisije. Iz slike 24. koja prikazuje usporedbu navedene dvije lokacije za 2019. godinu, može se zaključiti kako su koncentracije olova i kadmija u lebdećim česticama podjednake na oba područja, dok povišene vrijednosti bakra, cinka i donekle željeza na području mjerne postaje Martinšćica ukazuju na brodogradilište kao izvor emisije navedenih metala. Na slici 31. prikazana je usporedba ove dvije lokacije za 2020. godinu te se iz nje može zaključiti kako su koncentracije olova, bakra i željeza u lebdećim česticama podjednake na oba područja, dok su koncentracije kadmija i cinka više na gradskoj postaji.



## 6. ZAKLJUČAK

Vrijednosti prosječnih godišnjih koncentracija lebdećih čestica PM<sub>10</sub> za sve tri promatrane godine ne prelaze graničnu vrijednost od 40 µg/m<sup>3</sup> utvrđenu Uredbom koja vrijedi za kalendarsku godinu. U 2018. godini zabilježena su 2 prekoračenja 24-satne granične vrijednosti od 50 µg/m<sup>3</sup> što je u dopuštenim granicama s obzirom na dopuštenih 35 prekoračenja tijekom kalendarske godine propisanih Uredbom. U 2019. godini zabilježena su 3 takva prekoračenja, dok u 2020. godini nema zabilježenih prekoračenja 24-satne granične vrijednosti. Prema navedenom, područje brodogradilišta smatra se da pripada u prvu kategoriju kvalitete zraka, odnosno zrak se smatra čistim ili neznatno onečišćenim lebdećim česticama PM<sub>10</sub>.

Vrijednosti olova u lebdećim česticama PM<sub>10</sub> za sve tri promatrane godine nisu prelazile graničnu vrijednost od 0,5 µg/m<sup>3</sup>. Također, vrijednosti kadmija u PM<sub>10</sub> za 2018., 2019. te 2020. godinu nisu prelazile ciljnu vrijednost od 5 ng/m<sup>3</sup>. Iz ovog se može konačno zaključiti kako područje brodogradilišta spada u prvu kategoriju kvalitete zraka, odnosno zrak se smatra čistim ili neznatno onečišćenim s obzirom na koncentraciju olova i kadmija u lebdećim česticama PM<sub>10</sub>.

Za sadržaj bakra, cinka i željeza u lebdećim česticama PM<sub>10</sub> Uredbom nisu donesene granične vrijednosti. Međutim, usporede li se prosječne koncentracije metala u zraku na području mjerne postaje Martinšćica i centra Rijeke, može se zaključiti kako se brodogradilište smatra izvorom emisije cinka i željeza u 2018. te 2019. godini zbog povišenih vrijednosti u usporedbi s centrom grada.

## 7. LITERATURA

1. Peternel, R. Hercog, P. Zaštita atmosfere, Velika Gorica: Veleučilište Velika Gorica, 2017.
2. Valić, F. Zdravstvena ekologija, Medicinska naklada d.o.o. Zagreb, 2001.
3. Briški, F. Zaštita okoliša, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2016.
4. Paviša, P. Onečišćenje zraka u Republici Hrvatskoj, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet, 2020.
5. Čapeta, N. Utjecaj odlagališta otpada na koncentraciju lebdećih čestica promjera manjih od 10  $\mu\text{m}$  u zraku tijekom 2018. godine, Diplomski rad, Sveučilište u Rijeci, Medicinski fakultet, 2019.
6. Sofilić, T. Zdravlje i okoliš, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2015.
7. Kim, K.-H., Kabir, E., & Kabir, S. (2015). A review on the human health impact of airborne particulate matter. *Environment International*, 74, 136–143.
8. Toren, K. Bergdahl, I. Nilsson, T. Jarvholm, B. (2007.) Occupational exposure to particulate air pollution and mortality due to ischaemic heart disease and cerebrovascular disease. *Occup Environ Med* 2007;64:515–519.
9. Miller, K. Siscovick, D. Sheppard L. Shepherd, K. Sullivan, J. Anderson, G. Kaufman, J. (2007.) Long-term exposure to air pollution and incidence of cardiovascular events in women. *The New England journal of medicine* 2007;356:447-458.
10. Anderson, J. O., Thundiyil, J. G., & Stolbach, A. (2011). Clearing the Air: A Review of the Effects of Particulate Matter Air Pollution on Human Health. *Journal of Medical Toxicology*, 8(2), 166–175.
11. Čargonja, M. Elementna analiza lebdećih čestica u zraku i bioloških uzoraka radnika u radionicama za obradu metala. Doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet/Geofizički odsjek, Zagreb, 2020.
12. Alebić-Juretić, A. Matković, N. Airborne metal concentrations in shipyard environment. Institute of Public Health, Rijeka, Hrvatska, 2000.
13. Zakon o zaštiti zraka NN 127/19
14. Uredba o razinama onečišćujućih tvari u zraku NN 77/20
15. Springer, O. Springer, D. Otrovani modrozeleni planet, Meridijani, Samobor – Zagreb, 2008.

16. Bošnjir, J. Čulig, J. Metali i polumetali u okolišu, Zdravstveno veleučilište, Zagreb, 2005.
17. Sofilić, T. Ekotoksikologija, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2014.
18. Kalac, A. Koncentracija nikla u lebdećim česticama u okruženju naftne industrije u 2016. godini, Diplomski rad, Sveučilište u Rijeci, Medicinski fakultet, 2017.
19. <http://iszz.azo.hr/iskzl/datoteka?id=86720>
20. <http://iszz.azo.hr/iskzl/datoteka?id=105528>

## ŽIVOTOPIS

Zovem se Nina Vucelić i rođena sam 18.12.1996. godine u Ogulinu. Osnovnu školu pohađala sam u Ogulinu u Prvoj osnovnoj školi od 2003.-2011. godine. Završetkom osnovne škole upisujem opću gimnaziju Bernardina Frankopana u Ogulinu te istu završavam 2015. godine. Iste godine upisujem preddiplomski stručni studij Sanitarnog inženjerstva na Zdravstvenom Veleučilištu u Zagrebu. 2018. godine stječem naziv prvostupnik (baccalaurea) sanitarnog inženjerstva i upisujem Diplomski sveučilišni studij Sanitarnog inženjerstva u Rijeci. Kao mentora za svoj diplomski rad odlučujem se za Doc. dr. sc. Željko Linšak, dipl. sanit. ing. još za vrijeme trajanja kolegija Higijena zraka.