

# Mjerenje koncentracije krutih čestica u zraku

---

**Kostur, Lovro**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2020**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:235:039217>

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

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

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **DIPLOMSKI RAD**

**Lovro Kostur**

Zagreb, 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Davor Zvizdić, dipl. ing.

Student:

Lovro Kostur

Zagreb, 2020.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se svom mentoru Davoru Zvizdiću na pruženoj pomoći, savjetima i strpljenju tokom izrade ovog rada.

Zahvaljujem se i kolegama iz tvrtke Ekonerg d.o.o. na literaturi i stručnim savjetima te Institutu za medicinska istraživanja i medicinu rada na ustupljenim podacima i pomoći oko njihove obrade.

Na posljetku, zahvaljujem se svojoj obitelji i prijateljima na podršci iskazanoj tijekom studiranja.

Lovro Kostur



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite  
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:  
procesno-energetski, konstrukcijski, brodstrojarski i inženjersko modeliranje i računalne simulacije

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur. broj:	

## DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Lovro Kostur**

Mat. br.: 0035199799

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Mjerenje koncentracije krutih čestica u zraku**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Measurement of the concentration of particulate matter in air**

Opis zadatka:

Potrebno je opisati postupke mjerenja koncentracije krutih čestica u zraku.

Potrebno je:

- Izraditi pregled i opis važnosti određivanja koncentracije krutih čestica, teorijskih podloga, metoda, postojeće ispitne regulative, norma i tipova mjerila.
- Opisati metode bazirane na oscilirajućim mikro vagama, prigušivanju beta-zračenja, raspršivanju laserskog svjetla, itd.
- Opisati značajke korištenog mjernog sustava.
- Opisati postupak mjerenja.
- Procijeniti mjerne nesigurnosti dobivenih rezultata.
- Prikazati primjer mjerenja sa rezultatima ispitivanja.

Za mjerenja koristiti postojeće mjerne sustave na mjestu rada.

U radu navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

14. studenoga 2019.

Datum predaje rada:

16. siječnja 2020.

Predviđeni datum obrane:

20. – 24.1.2020.

Zadatak zadao:

Prof. dr. sc. Davor Zvizdić

Predsjednica Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Tanja Jurčević Lulić

## SADRŽAJ

POPIS SLIKA .....	III
POPIS TABLICA.....	IV
POPIS OZNAKA .....	V
SAŽETAK.....	VIII
SUMMARY .....	IX
1. UVOD .....	1
2. OPĆENITO O KRUTIM ČESTICAMA .....	2
2.1. Izvori krutih čestica .....	2
2.2. Utjecaj krutih čestica na zdravlje.....	3
2.3. Utjecaj krutih čestica na okoliš.....	4
2.4. Mjerenje koncentracije krutih čestica.....	4
3. TEHNIČKE SMJERNICE I REGULATIVA .....	6
3.1. Pravilnik o praćenju kvalitete zraka .....	6
3.2. Uredba o razinama onečišćujućih tvari u zraku.....	11
3.3. HRN EN 16450 .....	13
3.3.1. Komponente mjernih uređaja .....	13
3.3.2. Zahtjevi na radne značajke AMS-a .....	14
3.3.3. Terenski rad i kontrola kvalitete.....	16
3.3.4. Procjena ispravnosti rezultata.....	18
4. METODE MJERENJA .....	19
4.1. Gravimetrijska metoda .....	19
4.2. Oscilirajuća mikrovaga.....	21
4.3. Metoda upijanja $\beta$ -zračenja .....	23
4.4. Metoda raspršenja laserskog svjetla .....	25
5. OPIS KORIŠTENOG MJERNOG SUSTAVA .....	27
5.1. Procesi u mjernom volumenu .....	28
5.2. Proces mjerenja masene koncentracije lebdećih čestica.....	31
5.3. Održavanje uređaja i provjera radnih značajki .....	32
6. OPIS PROCJENE MJERNE NESIGURNOSTI.....	35
6.1. Studija ekvivalencije.....	36
6.2. Proračun ekvivalencije .....	37

---

7. OPIS MJERENJA I REZULTATI.....	41
7.1. Opis mjerenja.....	41
7.2. Rezultati mjerenja.....	41
7.2.1. PM <sub>2,5</sub> .....	42
7.2.2. PM <sub>10</sub> .....	46
8. ZAKLJUČAK .....	50
9. LITERATURA.....	51

**POPIS SLIKA**

Slika 1 – Dijagram toka procjene neispravnosti rezultata [12] .....	18
Slika 2 - Shema gravimetrijskog uređaja [18].....	19
Slika 3 - Jednostavna shema sustava s oscilirajućom mikrovagom [19] .....	21
Slika 4 - Shema metode upijanja $\beta$ -zračenja [20] .....	23
Slika 5 - Shema metode raspršenja laserskog svjetla [21] .....	25
Slika 6 - Shema mjernog volumena [22].....	25
Slika 7 - APDA-372 uređaj za mjerenje koncentracije lebdećih čestica [23] .....	27
Slika 8 – Shema senzora uređaja [21] .....	29
Slika 9 - Shema mjernog volumena [21].....	29
Slika 10 - Usporedba kalibracijskih krivulja monokromatske i polikromatske svjetlosti [21]	30
Slika 11 - Impuls pri prolasku čestice [21] .....	30
Slika 12 – Dijagram toka studije ekvivalencije [12] .....	37
Slika 13 – Sirovi rezultati mjerenja $PM_{2,5}$ .....	42
Slika 14 - Korigirani rezultati mjerenja $PM_{2,5}$ .....	44
Slika 15 – Sirovi rezultati mjerenja $PM_{10}$ .....	46
Slika 16 - Korigirani rezultati mjerenja $PM_{10}$ .....	48



**POPIS TABLICA**

Tablica 1 - Broj točaka uzorkovanja u ovisnosti o broju stanovnika [9] .....	9
Tablica 2 - Zahtjevi kvalitete rezultata mjerenja [9] .....	10
Tablica 3 - Mjerila provjere valjanosti prikupljenih podataka .....	10
Tablica 4 - Granične vrijednosti PM <sub>10</sub> [11].....	11
Tablica 5 - Granične vrijednosti PM <sub>2,5</sub> [11] .....	11
Tablica 6 - Gornji i donji prag procjene za lebdeće čestice [11].....	12
Tablica 7- Zahtjevi na radne značajke AMS-a [12] .....	14
Tablica 8 - Parametri provjere prikladnosti uređaja [12] .....	16
Tablica 9 - Postupci kontrole kvalitete [12] .....	17
Tablica 10 - Proces izračuna PM vrijednosti [21].....	31
Tablica 11 - Zahtjevi održavanja uređaja [21] .....	32
Tablica 12 - Zahtjevi učestalosti provjera i kvalitete rezultata [21].....	33
Tablica 13 - Osnovni podaci mjerenja PM <sub>2,5</sub> .....	42
Tablica 14 - Parametri regresijske analize mjerenja PM <sub>2,5</sub> .....	43
Tablica 15 - Parametri procjene mjerne nesigurnosti PM <sub>2,5</sub> .....	44
Tablica 16 - Rezultati obrade korigiranih rezultata PM <sub>2,5</sub> .....	45
Tablica 17 - Osnovni podaci mjerenja PM <sub>10</sub> .....	46
Tablica 18 - Rezultati obrade sirovih rezultata PM <sub>10</sub> .....	47
Tablica 19 - Rezultati obrade korigiranih rezultata PM <sub>10</sub> .....	49

**POPIS OZNAKA**

<b>Oznaka</b>	<b>Jedinica</b>	<b>Opis</b>
$a$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Odsječak regresijskog pravca
$A_F$	$\text{cm}^2$	Površina filtra
$b$	-	Nagib regresijskog pravca
$c$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Odsječak regresijskog pravca za korigirane rezultate
$d$	-	Nagib regresijskog pravca za korigirane rezultate
$d$	$\mu\text{m}$	Promjer čestice
$f, f_1, f_2$	Hz	Frekvencija
$g$	$\text{mg}/\text{cm}^2$	Površinska gustoća prašine pri akumulaciji na konstantnoj površini
$k$	-	Faktor pokrivanja
$K$	N/m	Konstanta opruge
$L$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Proračunska granična vrijednost
$m$	g	Masa flitiranih čestica
$M$	kg	Masa filtarskog sklopa
$n$	-	Očitani broj $\beta$ -čestica nakon uzorkovanja
$n_0$	-	Očitani broj $\beta$ -čestica na čistoj točki filtarske trake
$N(d)$	-	Broj čestica određenog promjera
$\text{PM}_x$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Masena koncentracija lebdećih čestica u zraku, aerodinamičkog promjera $x \mu\text{m}$ i manjih
$RSS$	$(\mu\text{g}/\text{m}^3)^2$	Rezidualna suma kvadrata
$S_{xx}, S_{yy}, S_{xy}$	$(\mu\text{g}/\text{m}^3)^2$	Pomoćni parametri regresijske analize
$u_a$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Nesigurnost odsječka regresijskog pravca
$u_b$	-	Nesigurnost nagiba regresijskog pravca
$u_c$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Nesigurnost odsječka regresijskog pravca korigiranih rezultata
$u_d$	-	Nesigurnost nagiba regresijskog pravca korigiranih rezultata

$u_{RM}$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Mjerna nesigurnost referentne metode
$u_{yi}$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Mjerna nesigurnost kandidat metode
$u_{yi,\text{corr}}$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Mjerna nesigurnost korigiranih rezultata
$u_{AMS}$	%	Relativna standardna mjerna nesigurnost automatskog mjernog sustava
$u_{AMS,\text{corr}}$	%	Relativna standardna mjerna nesigurnost korigiranih rezultata
$U$	%	Proširena mjerna nesigurnost
$U_{AMS}$	%	Proširena mjerna nesigurnost automatskog mjernog sustava
$U_{AMS,\text{corr}}$	%	Proširena mjerna nesigurnost korigiranih rezultata
$V$	$\text{m}^3$	Uzorkovani volumen aerosoli
$x$	$\mu\text{m}$	Očitani promjer čestice
$x_{\text{aero}}$	$\mu\text{m}$	Aerodinamički promjer čestice
$x_i$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Rezultat mjerenja referentnom metodom
$\bar{x}$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Aritmetička sredina rezultata referentne metode
$y_i$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Rezultat mjerenja kandidat metodom
$y_{i,\text{corr}}$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Korigirani rezultat mjerenja kandidat metodom
$\bar{y}$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Aritmetička sredina rezultata kandidat metode
$\delta_{cl}$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Interval pouzdanosti
$\Delta m$	kg	Promjena mase
$\mu$	$\text{cm}^{-1}$	Linearni koeficijent slabljenja $\beta$ -zračenja
$\rho$	$\text{g}/\text{cm}^3$	Gustoća apsorpcijskog materijala
$\rho(d)$	$\text{g}/\text{cm}^3$	Gustoća lebdeće čestice u ovisnosti o njenom promjeru
$\rho_c$	$\text{g}/\text{cm}^3$	Gustoća lebdeće čestice
$\chi$	-	Faktor oblika čestice

## **POPIS KRATICA**

- AMS - automatski mjerni sustav
- BAM - metoda mjerenja upijanjem  $\beta$ -zračenja
- CM - kandidat metoda
- DPP - donji prag procjene
- GPP - gornji prag procjene
- GT - granica tolerancije
- GV - granična vrijednost
- IADS - sustav sušenja aerosoli
- RM - referentna metoda
- WHO - Svjetska zdravstvena organizacija

## **SAŽETAK**

U ovom radu opisana je potreba za mjerenjem koncentracije lebdećih čestica u zraku. Preneseni su zahtjevi zakonodavne regulative te tehničke smjernice relevantnih normi. Opisane su danas korištene metode mjerenja koncentracije lebdećih čestica, s fokusom na metodu raspršenja laserske svjetlosti. Izvršeno je istraživanje s ciljem provedbe studije ekvivalencije kandidat metode (automatskog mjernog sustava) s referentnom metodom, kako bi se potvrdile tražene radne značajke kandidat metode. Studija ekvivalencije provedena je za  $PM_{2,5}$  i  $PM_{10}$ . Rezultati obje metode obrađeni su regresijskom analizom, iz koje proizlazi linearna ovisnost rezultata. Utvrđene su kalibracijske funkcije kojima se korigiraju rezultati AMS-a, te je izvršena procjena mjerne nesigurnosti.

Ključne riječi: krute čestice, kvaliteta zraka, automatski mjerni sustav, studija ekvivalencije, mjerna nesigurnost

**SUMMARY**

In this paper, the need for measurement of particulate matter in ambient air is described. Requirements set by the legislative regulations, as well as the technical guidelines given by the relevant standards, are quoted. Methods for determination of particulate matter in ambient air are described, with special attention to the light scattering method (optical method). Research was conducted with a view to demonstrate equivalence of the candidate method (automated measurement system) to the reference method. The equivalence study is conducted for both PM<sub>2,5</sub> and PM<sub>10</sub> measurement. Results of both methods are processed using a regression analysis, which provides a linear correlation between the results. Calibration functions for both particle sizes are calculated and used to calibrate AMS results. In the end, a measurement uncertainty assessment is conducted.

Key words: particulate matter, ambient air quality, automated measurement system, equivalence study, measurement uncertainty

## 1. UVOD

Čist zrak jedan je od temelja ljudskog zdravlja. No, zagađenje zraka, kao posljedica ljudskog djelovanja te prirodnih procesa, predstavlja ozbiljnu prijetnju zdravlju diljem svijeta. Prema istraživanjima Svjetske zdravstvene organizacije (u daljnjem tekstu: WHO), više od 2 milijuna preuranjenih smrti svake godine može se pripisati utjecaju zagađenja vanjskog i unutarnjeg zraka, od čega većinu tereta nosi stanovništvo zemalja u razvoju, gdje su i razine zagađenja zraka najviše [1]. Kao glavne komponente zraka koje su štetne po ljudsko zdravlje WHO identificira krute čestice (PM), ozon ( $O_3$ ), dušikov dioksid ( $NO_2$ ) te sumporov dioksid ( $SO_2$ ). Mjerenja koncentracija krutih (lebdećih) čestica i ozona pokazuju koncentracije koje predstavljaju opasnost po zdravlje u mnogim gradovima u razvijenim zemljama [2]. Nadalje, opseg različitih utjecaja na zdravlje koji se pripisuju onečišćenju zraka je sve veći, dok su koncentracije pri kojima se primjećuju utjecaji na zdravlje sve niže (posebno u slučaju krutih čestica). Poznavanjem sastava zraka te koncentracija onečišćujućih komponenata, uz razumijevanje njihovih pojedinačnih i zajedničkih utjecaja na zdravlje, moguće je utvrditi ciljeve poboljšanja kvalitete zraka, a samim time i kvalitete života. Ti ciljevi moraju biti ostvarivi kako bi se analizom troškova i koristi pronašla ekonomski smisljena rješenja. Temelj poboljšanja kvalitete zraka je kontinuirano motrenje koncentracija štetnih komponenata. Mjerenja koncentracija onečišćivača moraju biti vršena na lokacijama koje su reprezentativne stvarnoj izloženosti stanovništva. Razine zagađenja zraka mogu biti više u neposrednoj blizini posebnih izvora onečišćenja, poput cesta, elektrana, različitih industrijskih pogona i drugih stacionarnih izvora, zbog čega je potrebno prilagoditi mjerna mjesta, te uvesti posebne mjere kako bi se stanovništvu na takvim lokacijama omogućio normalan život. Ispunjenjem postavljenih ciljeva u vidu dozvoljenih koncentracija onečišćivača, mogu se očekivati znatna smanjenja akutnih i kroničnih zdravstvenih problema uslijed onečišćenog zraka.

Cilj ovog rada je opisati zakonsku regulativu vezanu za mjerenje koncentracije lebdećih čestica te definirati osnovne metode, postupke i uređaje mjerenja. Na posljetku, provedeno je istraživanje s ciljem provođenja studije ekvivalencije automatskog mjernog sustava s referentnom metodom, pri čemu se mjerna nesigurnost procjenjuje usporedbom rezultata s referentnom metodom.

## 2. OPĆENITO O KRUTIM ČESTICAMA

Lebdeće čestice predstavljaju složenu mješavinu organskih i anorganskih spojeva, koji mogu u zraku biti raspršeni u krutom ili kapljevitom stanju (unatoč nazivu „krute“ čestice). S obzirom na različitost mogućih porijekla čestica, one se razlikuju po veličini i kemijskom sastavu. Najpovoljnija podjela lebdećih čestica je prema njihovim aerodinamičkim svojstvima, iz nekoliko razloga:

- određuju prijenos i izdvajanje čestica iz zraka;
- upravljaju njihovim odlaganjem unutar dišnog sustava;
- povezana su s kemijskim svojstvima i izvorima čestica.

Navedena svojstva su prikladno sažeta aerodinamičkim promjerom, odnosno promjerom sfere uniformne gustoće koja ima jednaka aerodinamička svojstva. Uzorkovane čestice se opisuju korištenjem aerodinamičkog promjera, koji se pojednostavljeno naziva veličinom čestice. Veličina dispergiranih čestica razlikuje se preko četiri reda veličine, od nekoliko nanometara do desetaka mikrometara. Iako se čestice pojavljuju u različitim veličinama, dovoljno reprezentativan prikaz kakvoće zraka može se ostvariti pomoću dvije veličine,  $PM_{2,5}$  (sitne čestice) i  $PM_{10}$  (krupne čestice).

### 2.1. Izvori krutih čestica

Lebdeće čestice ulaze u atmosferu kao posljedica ljudskog djelovanja, ali i prirodnih procesa (npr. pješčane oluje, vulkanske erupcije). Pošto na prirodne procese još uvijek ne možemo utjecati, smanjenje koncentracije lebdećih čestica moguće je jedino prilagodbom ljudskog djelovanja. Do emisije krutih čestica dolazi pri velikom broju svakodnevnih aktivnosti. Ovisno o aktivnosti, emitirat će se čestice različitih kemijskih sastava te veličina. Krupne čestice (koje spadaju u  $PM_{10}$ ) većinom nastaju mehanički raspadaanjem većih krutih čestica. Glavni izvori krupnih lebdećih čestica su vjetrom nošena prašina sa poljoprivrednih površina, nepokrivenog tla, makadama i rudnika, promet, građevinski i industrijski procesi [3]. Sitne čestice ( $PM_{2,5}$ ) sadrže sekundarno formirane aerosoli (pretvaranje plina u čestice), produkte nepotpunog izgaranja (za slučaj krutih goriva) te ponovno kondenzirane organske pare i pare metala [3]. Također, sitne čestice sačinjavaju većinu kiselosti (vodikovih iona) te mutagene aktivnosti lebdećih čestica [3]. Visoke koncentracije  $PM_{2,5}$  često se susreću u zatvorenim prostorijama grijanim biomasom. Omjer koncentracija  $PM_{2,5}/PM_{10}$  u urbanim područjima



iznosi između 0,5 i 0,8 (u zemljama u razvoju približno 0,5) [2]. Usporednim mjerenjem obje koncentracije stvara se jasnija slika o potrebnim mjerama poboljšanja životnih uvjeta.

## 2.2. Utjecaj krutih čestica na zdravlje

Dokazi proizašli iz istraživanja lebdećih čestica i njihovog utjecaja na zdravlje nedvosmisleno upućuju na zaključak da pri koncentracijama kojima je izloženo gradsko stanovništvo imaju štetan učinak na zdravlje [2]. Raspon zdravstvenih problema koje uzrokuju je širok, pri čemu prevladavaju bolesti dišnog i krvožilnog sustava, poput izazivanja astme, kašlja i povećanja broja bolničkih prijema. U težim slučajevima može doći do preuranjene smrti uslijed bolesti srca, krvožilnog i dišnog sustava te raka pluća. Procjenjuje se da se na globalnoj razini 3% smrti uslijed srčanih i plućnih komplikacija te 5% slučajeva raka pluća može pripisati utjecaju lebdećih čestica [4]. Lebdećim česticama je izloženo svo stanovništvo, iako osjetljivost ovisi o starosti i općem zdravlju. Osjetljive skupine su djeca i stariji te ljudi koji već imaju srčanih ili plućnih problema. Do zdravstvenih problema može doći, kako nakon dugotrajne, tako i nakon samo kratkotrajne izloženosti onečišćenom zraku. Rizik od različitih posljedica proporcionalan je s razinom izloženosti te je vrlo teško dokazati graničnu vrijednost ispod koje se štetan utjecaj na zdravlje ne može očekivati. Štoviše, donji kraj raspona koncentracija pri kojima je štetan utjecaj na zdravlje dokazan nije znatno viši od koncentracija zabilježenih u ruralnim područjima SAD-a i zapadne Europe ( $3-5 \mu/m^3$  za  $PM_{2,5}$ ) [2]. Iz tog razloga nije za očekivati u budućnosti potpuno iščezavanje zdravstvenih problema uzrokovanih lebdećim česticama, neovisno o predloženim mjerama poboljšanja javnog zdravlja, već kompromis između željenog učinka na zdravlje i ekonomske isplativosti. Smatra se da je 80% onečišćenja zraka lebdećim česticama u zemljama EECCA (istočna Europa, Kavkaz i srednja Azija) moguće smanjiti korištenjem trenutno dostupnih tehnologija [5].

Veličina čestice određuje gdje će se u dišnom sustavu čestica zaustaviti pri udisanju. Veće čestice (veće od  $PM_{10}$ ) se uglavnom filtriraju u nosu i grlu, dok se manje čestice ( $PM_{10}$  i manje) mogu smjestiti u bronhima i plućima, gdje mogu izazvati zdravstvene poteškoće. Sitne čestice ( $PM_{2,5}$ ) dolaze do alveola, gdje ometaju izmjenu plinova, dok su najmanje čestice ( $PM_{0,1}$ ) toliko sitne da mogu ući u krv i doputovati u druge organe, uključujući mozak. Može se zaključiti da su lebdeće čestice to opasnije po zdravlje što su sitnije, posebice najsitnije čestice koje mogu imati vrlo nepredvidljiv utjecaj na zdravlje.

Masa čestica je proporcionalna sa trećom potencijom promjera, što znači da jedna čestica  $PM_{10}$  ima masu jednaku kao približno  $10^6$  čestica  $PM_{0,1}$ . Kako i  $PM_{10}$  ima vrlo malu masu, ovdje nastaje problem mjerenja masene koncentracije najsitnijih, a istovremeno najopasnijih, čestica. Iz tog razloga najsitnije čestice se obično mjere brojanjem (optičkim brojačem čestica) [2], te za njih ne postoje zakonska ograničenja.  $PM_{10}$  i  $PM_{2,5}$  su jedina dva parametra za koje trenutno postoje zakonska ograničenja, te se smatra da dovoljno dobro prikazuju razinu kvalitete zraka i njegovog utjecaja na ljudsko zdravlje sa stajališta lebdećih čestica.

### 2.3. Utjecaj krutih čestica na okoliš

Osim na zdravlje, krute čestice dispergirane u zraku negativno utječu i na okoliš. Njihova prisutnost dovodi do smanjenja vidljivosti te do štetnog djelovanja na klimu, ekosustave i materijale. Lebdeće čestice, prije svega  $PM_{2,5}$  utječu na vidljivost tako da mijenjaju način na koji se svjetlost apsorbira i raspršuje u atmosferi. Oštećenje okoliša ispoljava se sljedećim pojavama:

- zakiseljavanjem jezera, rijeka i potoka;
- promjenom ravnoteže hranjivih tvari u obalnim vodama i velikim riječnim slijevovima;
- iscrpljivanjem hranjivih tvari iz tla;
- oštećenjem osjetljivih šuma i usjeva;
- utjecanjem na raznolikost ekosustava;
- doprinošenjem kiselim kišama.

Lebdeće čestice mogu zaprljati materijale u obliku naslage ili ih oštetiti u sklopu kiselih kiša [6].

### 2.4. Mjerenje koncentracije krutih čestica

Može se zaključiti da je potrebno što je moguće više smanjiti koncentraciju lebdećih čestica u atmosferi, kako zbog ljudskog zdravlja, tako i radi zaštite okoliša. Prvi korak u procesu poboljšavanja kvalitete zraka je poznavanje koncentracija onečišćujućih tvari. Mjerenje koncentracije lebdećih čestica u vanjskom zraku vrši se referentnom metodom (gravimetrijskom) ili nekom od metoda za koju je dokazana ekvivalencija (oscilirajuća mikrovaga, upijanje  $\beta$ -zračenja ili raspršenjem laserskog svjetla). Mjerenja moraju biti izvršena tako da rezultati budu reprezentativni stvarnoj izloženosti stanovništva. Pri odabiru mjernih lokacija potrebno je određeno predznanje i iskustvo, kako bi se stanovništvo u blizini

značajnih onečišćivača (prometnice, elektrane, industrijski pogoni, odlagališta otpada...) moglo pravilno zaštititi. Poznavanjem razina izloženosti stanovništva i iskustvenim znanjem o utjecaju pojedinih onečišćivača može se razraditi dugoročni plan poboljšanja kvalitete vanjskog zraka.

### 3. TEHNIČKE SMJERNICE I REGULATIVA

Vođeno zakonodavstvom Europske Unije, zakonodavstvo Republike Hrvatske propisuje obvezu praćenja kvalitete zraka sljedećom zakonskom regulativom:

- *Zakon o zaštiti okoliša (NN 80/13, 153/13, 78/15, 12/18, 118/18);*
- *Zakon o zaštiti zraka (NN 130/11, 47/14, 61/17, 118/18);*
- *Pravilnik o praćenju kvalitete zraka (NN 79/17) (u daljnjem tekstu: Pravilnik);*
- *Uredba o razinama onečišćujućih tvari u zraku (NN 117/12, 84/17) (u daljnjem tekstu: Uredba o GV).*

Zakoni o zaštiti okoliša i zraka daju široku sliku propisanih mjera i zahtjeva koji se odnose na zaštitu okoliša i zraka, dok Pravilnik i Uredba o GV daju konkretne tehničke smjernice vezane za praćenje kakvoće vanjskog zraka.

Relevantna norma koja se odnosi na automatske sustave praćenja koncentracije lebdećih čestica u zraku je HRN EN 16450:2017.

#### 3.1. Pravilnik o praćenju kvalitete zraka

Pravilnik propisuje postupak praćenja kvalitete zraka, postupak određivanja lokacija i minimalnog broja mjernih mjesta, referentnu metodu mjerenja, postupak dokazivanja ekvivalentnosti za druge metode mjerenja, način provjere ispravnosti i umjeravanja mjernih uređaja, način obrade rezultata i usklađenost s hrvatskim normama te dostavljanje podataka za potrebe informacijskog sustava zaštite zraka i informiranje javnosti.

Odredbe Pravilnika (i Uredbe o GV) u skladu su s sljedećim aktima Europske Unije:

- *Direktiva 2008/50/EZ Europskog parlamenta i Vijeća o kvaliteti zraka i čistijem zraku za Europu (SL L 152, 11. 6. 2008.);*
- *Direktiva 2004/107/EZ Europskoga parlamenta i Vijeća koja se odnosi na arsen, kadmij, živu, nikal i policikličke aromatske ugljikovodike u zraku (SL L 23, 26. 1. 2005.);*
- *Direktiva Komisije (EU) 2015/1480 od 28. kolovoza 2015. o izmjeni određenih priloga direktivama 2004/107/EZ i 2008/50/EZ Europskog parlamenta i Vijeća o utvrđivanju pravila za referentne metode, validaciju podataka i lokaciju mjernih točaka uzorkovanja za ocjenjivanje kvalitete zraka (SL L 224, 29. 8. 2015.).*

Za potrebe praćenja kvalitete zraka potrebno je osigurati stalna mjerna mjesta na kojima se vrši neprekidno i/ili povremeno mjerenje/uzorkovanje koncentracija onečišćujućih tvari u zraku. Stalno mjerno mjesto mora biti opremljeno mjernim instrumentima za sakupljanje, pohranjivanje i prijenos podataka u informacijski sustav kvalitete zraka. Obvezna je provjera kvalitete mjernih postupaka te podataka dobivenih mjerenjem i/ili uzorkovanjem, kao i održavanje mjernih mjesta, instrumenata i opreme za prihvata i prijenos podataka.

Mjerenje i analiza onečišćenosti vanjskog zraka lebdećim česticama PM<sub>10</sub> i PM<sub>2,5</sub> vrši se sakupljanjem PM<sub>10</sub> i PM<sub>2,5</sub> frakcija lebdećih čestica sakupljačima volumnog protoka definiranim normom HRN EN 12341 (referentni sakupljači) ili sakupljačem kojem je dokazana ekvivalencija u skladu s HEN EN 12341. Ispitivanje ekvivalencije automatskih mjernih instrumenata s referentnim sakupljačima provodi se jednom u pet godina, a uključuje određivanje mjerne nesigurnosti i korekcijskih pravaca na svakom mjernom mjestu po sezonama.

Ključna stavka praćenja kvalitete zraka je osiguravanje reprezentativnog uzorka, koji odgovara stvarnoj izloženosti stanovništva. Općenite smjernice za odabir lokacija uzorkovanja na makrorazini su sljedeće [9]:

- mjerna mjesta su smještena tako da daju podatke o područjima unutar zona i aglomeracija gdje se pojavljuju najviše koncentracije kojima je stanovništvo izloženo, neposredno ili posredno, te o razinama u ostalim područjima unutar zona i aglomeracija koje su reprezentativne za izloženost općeg stanovništva;
- mjerna mjesta su smještena tako da je uzorkovani zrak reprezentativan za kvalitetu zraka, izbjegava se mjerenje vrlo malih mikro-okruženja u njihovoj neposrednoj blizini;
- gradska pozadinska mjerna mjesta se smještaju tako da na njihovu razinu onečišćenja utječe cjelokupno onečišćenje iz svih izvora koji se nalaze na strani postaje uz vjetar (osim ako ne postoji jedan prevladavajući izvor). Takva su mjerna mjesta reprezentativna za nekoliko kvadratnih kilometara;
- na mjerna mjesta u ruralnim pozadinskim područjima ne utječu aglomeracije ili industrijska mjesta u blizini, tj. mjesta bliža od pet kilometara;
- pri procjeni onečišćenja iz industrijskih izvora, jedno mjerno mjesto postavlja se u najbližem naseljenom području, u smjeru vjetera s obzirom na izvor. U slučaju

nepoznate pozadinske koncentracije, potrebna je dodatna točka uzorkovanja unutar glavnog smjera vjetra;

- mjerna mjesta su reprezentativna za slične lokacije koje se ne nalaze u neposrednoj blizini;
- potrebno je voditi računa o postavljanju mjernih mjesta na otocima, gdje je to potrebno radi zaštite zdravlja ljudi.

Nakon što je odabrana lokacija mjernog mjesta, mjerno mjesto je potrebno postaviti na način da omogućuje pravilan i neometan rad mjernih uređaja. Smjernice za postavljanje mjernih mjesta na mikrorazini su sljedeće [9]:

- protok zraka oko ulaza sonde za uzorkovanje mora biti neometan, bez znatnih prepreka (nekoliko metara udaljenosti od građevina, balkona, stabala i ostalih prepreka);
- ulaz uzorkivača nalazi se na visini između 1,5 m (zona disanja) i 4 m iznad zemlje;
- ulaz sonde nije u neposrednoj blizini izvora onečišćenja kako ne bi došlo do izravnog usisavanja emisija koje nisu pomiješane sa zrakom;
- ispušna cijev uzorkivača smještena je tako da ne dolazi do ponovnog usisavanja ispušnog zraka u uzorkivač;
- pri ispitivanju onečišćenja djelovanjem prometa, sonde za uzorkovanje postavljaju se najmanje 25 m od ruba većih križanja (gdje dolazi do zaustavljanja vozila, a time i promjene režima rada motora s unutrašnjim izgaranjem) i najviše 10 m od rubnika ceste;
- potrebno je razmotriti i ostale čimbenike: ometajući izvori, sigurnost, pristup, dostupnost el. energije i telekomunikacija, sigurnost javnosti i izvoditelja, poželjnost postavljanja mjernog mjesta za različite onečišćujuće tvari na isto mjesto, zahtjevi planiranja.

Ovisno o broju stanovnika u promatranoj aglomeraciji ili zoni, propisuje se najmanji broj točaka uzorkovanja za mjerenja na stalnim mjestima radi procjene sukladnosti s граниčnim vrijednostima za zaštitu zdravlja ljudi.

Tablica 1 - Broj točaka uzorkovanja u ovisnosti o broju stanovnika [9]

<b>Stanovništvo u aglomeraciji ili zoni (u tisućama)</b>	<b>Maksimalne koncentracije prelaze gornji prag procjene</b>	<b>Maksimalne koncentracije između gornjeg i donjeg praga procjene</b>
0-249	2	1
250-499	3	2
500-749	3	2
750-999	4	2
1 000-1 499	6	3
1 500-1 999	7	3
2 000-2 749	8	4
2 750-3 749	10	4
3 750-4 749	11	6
4 750-5 999	13	6
≥6 000	15	7

Napomena: Ako se na jednom mjernom mjestu istovremeno mjere koncentracije PM<sub>10</sub> i PM<sub>2,5</sub>, to se smatra kao dva mjerna mjesta.

Postrojenja koja uzrokuju emisije onečišćujućih tvari u okoliš (onečišćivači) dužna su prema Uredbi o okolišnoj dozvoli [16] motriti kvalitetu zraka u svojoj neposrednoj blizini, kao jedan od uvjeta za ishodovanje okolišne dozvole. Onečišćivači uključuju energetska i metaloprerađivačka postrojenja, industriju metala i kemijsku industriju, gospodarenje otpadom te druge djelatnosti. Mjere se koncentracije onih tvari za koje je poznato da se emitiraju kao nusprodukt rada postrojenja.

Osim tehničkih smjernica koje osiguravaju reprezentativan uzorak i zahtijevaju provjeravanje ispravnosti mjernih instrumenata, Pravilnik postavlja kriterije provjere valjanosti rezultata mjerenja, koji su prikazani u sljedećoj tablici.

**Tablica 2 - Zahtjevi kvalitete rezultata mjerenja [9]**

	<b>PM<sub>2,5</sub></b>	<b>PM<sub>10</sub></b>
<b>Mjerenja na stalnim mjernim mjestima:</b>		
-nesigurnost	25%	25%
-minimalni obuhvat podataka	90%	90%
<b>Indikativna mjerenja:</b>		
-nesigurnost	50%	50%
-minimalni obuhvat podataka	90%	90%
-minimalna vremenska pokrivenost	14%	14%
<b>Nesigurnost kod modeliranja (godišnji prosjek):</b>	50%	50%
<b>Nesigurnost objektivne procjene:</b>	100%	100%

Da bi se provjerila valjanost prilikom prikupljanja podataka i izračunavanja statističkih parametara u odnosu na granične vrijednosti, koriste se sljedeća mjerila:

**Tablica 3 - Mjerila provjere valjanosti prikupljenih podataka**

<b>Parametar</b>	<b>Zahtijevani udio valjanih podataka</b>
Satne vrijednosti	75% vrijednosti (tj. 45 minuta)
Osmosatne vrijednosti	75% vrijednosti (tj. 6 sati)
Najviša dnevna osmosatna srednja vrijednost	75% pomičnih uzastopnih osmosatnih prosjeka izračunatih na temelju satnih



	podataka (tj. 18 osmosatnih prosjeka na dan)
Dnevne vrijednosti	75% satnih prosjeka (tj. barem 18-satne vrijednosti)
Srednja godišnja vrijednost	90% satnih vrijednosti ili (ako satne vrijednosti nisu dostupne) dnevnih vrijednosti tijekom godine

Podaci o izmjerenim i kalibriranim vrijednostima koncentracije lebdećih čestica u zraku kontinuirano se šalju Hrvatskoj agenciji za okoliš i prirodu, koja ih čini javno dostupnima putem Informacijskog sustava zaštite zraka [17].

### 3.2. Uredba o razinama onečišćujućih tvari u zraku

Uredbom o GV propisuju se za pojedine onečišćujuće tvari u zraku granične vrijednosti (GV) i ciljne vrijednosti (CV), gornji i donji pragovi procjene, granice tolerancije (GT), te posebno za PM<sub>2,5</sub> pokazatelj prosječne izloženosti te ciljano smanjenje izloženosti na nacionalnoj razini. Odredbe koje sadrži Uredba sukladne su sa istim aktima Europske Unije kao i Pravilnik (Direktiva 2004/107/EZ, Direktiva 2008/50/EZ i Direktiva Komisije 2015/1480).

**Tablica 4 - Granične vrijednosti PM<sub>10</sub> [11]**

Vrijeme usrednjavanja	Granična vrijednost (GV)
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>

**Tablica 5 - Granične vrijednosti PM<sub>2,5</sub> [11]**

	Vrijeme usrednjavanja	Granična vrijednost (GV)	Datum do kojeg treba postići GV
1. stupanj	Kalendarska godina	25 µg/m <sup>3</sup> *	1. siječnja 2015. godine
2. stupanj	Kalendarska godina	20 µg/m <sup>3</sup>	1. siječnja 2020. godine

\* Za ovu vrijednost uvodi se granica tolerancije (GT). Tolerira se 20% vrijednosti na datum 11. lipnja 2008. godine, s tim da se sljedećeg 1. siječnja i svakih 12 mjeseci nakon toga smanjuje za jednake godišnje postotke, kako bi se do 1. siječnja 2015. godine dostiglo 0%.

Određivanje koncentracije lebdećih čestica može se izvršiti na nekoliko načina. Metode koje se priznaju kod dugotrajnog praćenja kvalitete zraka su mjerenje na stalnom mjernom mjestu i metoda modeliranja. Koja metoda će se koristiti ovisi o koncentraciji lebdećih čestica na zadanoj lokaciji. Ako je godišnja prosječna koncentracija ispod donjeg praga procjene, koncentraciju je moguće određivati samo modeliranjem. Ispod gornjeg praga procjene, određivanje koncentracija provodi se kombinacijom mjerenja i modeliranja, dok se iznad gornjeg praga procjene provodi isključivo mjerenjem.

**Tablica 6 - Gornji i donji prag procjene za lebdeće čestice [11]**

Onečišćujuća tvar	Prag procjene	Razdoblje praćenja	Vrijeme usrednjavanja	Iznos praga procjene
PM <sub>10</sub>	Gornji	Kalendarska godina	24 sata	35 µg/m <sup>3</sup> *
			1 godina	28 µg/m <sup>3</sup>
	Donji	Kalendarska godina	24 sata	25 µg/m <sup>3</sup> *
			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	Kalendarska godina	1 godina	12 µg/m <sup>3</sup>

\* Prag procjene ne smije biti prekoračen više od 35 puta u bilo kojoj kalendarskoj godini.

### 3.3. HRN EN 16450

HRN EN 16450:2017 Vanjski zrak – Automatski mjerni sustavi za mjerenje koncentracije lebdećih čestica (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub>) hrvatska je norma koja daje tehničke smjernice koje omogućuje kontinuirano mjerenje koncentracije lebdećih čestica automatskim mjernim sustavima sukladno zakonodavstvu Republike Hrvatske.

Za potrebe uobičajenih mjernih mreža rijetko se koriste referentne metode koje propisuje Pravilnik, dok većinu čine automatski mjerni sustavi (AMS). AMS mjere koncentraciju lebdećih čestica pomoću oscilirajućih mikrovaga, prigušivanja β-zračenja ili optičkim metodama. Takvi AMS sposobni su izmjeriti 24-satne uprosječene vrijednosti s mjernim rasponom do 1 000 µg/m<sup>3</sup> ili jednosatne uprosječene vrijednosti s mjernim rasponom do 10 000 µg/m<sup>3</sup>. Uprosječene vrijednosti koriste se za direktno informiranje javnosti i izračunavanje godišnjih prosjeka u svrhu izvještavanja i izrade planova zaštite okoliša. Uporaba takvih uređaja dozvoljena je nakon provjere ekvivalencije s referentnom metodom.

Rezultati mjerenja izvještavaju se u jedinici mase po volumenu uzorkovanog zraka pri okolišnim uvjetima (tlak, temperatura, vlažnost). Temperatura potrebna za pretvaranje rezultata na okolišne uvjete mjeri se u blizini ulaznog otvora, dok se okolišni tlak može mjeriti na mjernom mjestu ili na obližnjoj meteorološkoj postaji.

#### 3.3.1. Komponente mjernih uređaja

AMS za mjerenje koncentracije lebdećih čestica koriste različite metode. Većina uređaja za rad treba sljedeće komponente:

- selektivni filter za izdvajanje PM<sub>10</sub> ili PM<sub>2,5</sub> (osim optičkih sustava);
- cijev uzorkivača koja je dovoljno dugačka da zadovolji uvjet visine uzorkovanja;
- mjerna sekcija;
- vakuum pumpa;
- protokomjeri i upravljači protokom;
- senzori temperature i tlaka;
- sklopovlje i programska podrška za prikupljanje, skladištenje i proračun rezultata mjerenja.

Dodatna oprema može uključivati:

- grijače cijevi uzorkovanja;
- sustave za (parcijalno) sušenje uzorkovanog zraka;
- senzore vlage;
- sklopovlje i programsku podršku za izvođenje kompenzacijskih mjerenja (mjerenja u svrhu kompenzacije neželjenih utjecaja interferenata ili slučajnih odstupanja pri mjerenju mase čestica).

Ulazni otvor i linija uzorkovanja moraju biti izrađeni od materijala koji je inertan, otporan na koroziju i vodič el. energije, poput nehrđajućeg čelika, anodiziranog aluminijskog aluminija ili aluminijeve legure. Ulazni otvor mora sprječavati ulazak kišnice u mjernu liniju. Mjerna linija mora biti konstruirana na način da se minimiziraju gubici krutih čestica taloženjem uslijed kinetičkih procesa, kao i gubici uslijed toplinskih, kemijskih ili elektrostatičkih procesa. Kontakt uzorkovanog zraka s hladnim stijenkama može uzrokovati kondenzaciju te ga je potrebno izbjeći. Kondenzacija se najčešće sprječava grijanjem cijevi uzorkivača.

### 3.3.2. Zahtjevi na radne značajke AMS-a

Tablica 7- Zahtjevi na radne značajke AMS-a [12]

Radna značajka	Zahtjev	Lokacija
Mjerni raspon	0 do 1 000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ kao 24-satni raspon 0 do 10 000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ kao 1-satni raspon	Laboratorij
Negativni signali	Ne smiju biti zatajeni	Laboratorij
Nulta razina i prag detekcije	Nulta razina: $\leq 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Prag detekcije: $\leq 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$	Laboratorij
Točnost protoka	$\leq 2,0 \%$ , pri cijelom rasponu temperatura koji se javlja na mjernom mjestu	Laboratorij
Ujednačenost volumetričkog protoka uzorka	$\leq 2,0 \%$ protoka pri uzorkovanju $\leq 5 \%$ nazivnog protoka	Teren

Provjera nepropusnosti	$\leq 2,0$ % protoka pri uzorkovanju	Laboratorij
Ovisnost nule o okolnoj temperaturi	$\leq 2,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , pri cijelom rasponu temperatura koji se javlja na mjernom mjestu	Laboratorij
Ovisnost izmjerene vrijednosti o okolnoj temperaturi	$\leq 5$ % vrijednosti na nominalnoj ispitnoj temperaturi	Laboratorij
Utjecaj napona el. struje na signal mjerene vrijednosti	$\leq 5$ % vrijednosti na nominalnom ispitnom naponu	Laboratorij
Utjecaj zatajenja napajanja	Rezultati i radni parametri moraju biti očuvani. Pri povratku el. energije, uređaj automatski nastavlja s radom.	Laboratorij
Utjecaj vlage na izmjerenu vrijednost	$\leq 2,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ u nultom zraku pri promjeni relativne vlažnosti od 40 % do 90 % i natrag	Laboratorij
Provjera nule	Apsolutna vrijednost $\leq 3,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$	Teren
Zabilježavanje radnih parametara	Parametri koje je potrebno pratiti: protok i pad tlaka na filtru uzorkivača (ako je bitan), vrijeme uzorkovanja, uzorkovani volumen, masena koncentracija praćenih frakcija PM, okolišna temperatura i tlak, temperatura zraka u mjernoj sekciji, temperatura ulaznog presjeka uzorkivača (ako je grijan)	Teren
Dnevni prosjeci ili vrijednosti	AMS treba omogućiti dnevno uprosječivanje rezultata	Teren
Dostupnost*	Najmanje 90 % vremena	Teren
Proširena nesigurnost	$\leq 25$ % na razini 24-satnih prosjeka	Teren

Period održavanja/period rada bez nadzora	Najmanje 14 dana	Teren
Automatska dijagnostika	Mora biti moguća	Teren
Provjera senzora temperature, tlaka i vlažnosti	$\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ $\pm 1 \text{ kPa}$ $\pm 5 \text{ \%}$ relativne vlažnosti	Teren

\* odnosi se na ukupno vrijeme prikupljanja podataka te kalibracije i održavanja u odnosu na ukupno trajanje ispitivanja.

### 3.3.3. Terenski rad i kontrola kvalitete

Nakon odabira lokacije mjernog mjesta, potrebno je odabrati uređaj koji će vršiti mjerenje. Specifični uvjeti koji se javljaju na lokaciji mogu znatno ograničiti izbor mjernih uređaja, te je potrebno izvršiti test prikladnosti uređaja. Specifičnosti mjernog mjesta koje je potrebno provjeriti navedene su u tablici 8.

**Tablica 8 - Parametri provjere prikladnosti uređaja [12]**

Parametar	Opaska
Sastav lebdećih čestica	<p>Visoke i niske koncentracije poluhlapivih čestica, kako bi se procijenio njihov maksimalni utjecaj;</p> <p>Znatni udio krupnih čestica kad se konstrukcija ulaznog presjeka razlikuje u odnosu na referentnu metodu.</p>
Vlažnost i temperatura zraka	Visoke i niske temperature i relativne vlažnosti zraka kako bi se izračunao gubitak poluhlapivih čestica te rast čestica.
Brzina vjetra	Visoke i niske brzine vjetra kako bi se odredila ovisnost značajki rada ulaznog presjeka o odstupanjima od idealnog ponašanja koje je određeno mehaničkom konstrukcijom ili odstupanjima od nominalnog protoka.

Provjera prikladnosti može se ograničiti na ispitivanje kalibracijske funkcije ili ekvivalencije s referentnom metodom zadovoljavanjem zahtjeva proširene mjerne nesigurnosti.

Uređaj se smješta u mjernu stanicu na način da mu normalan rad nije ugrožen, odnosno štiti se od prašine, kiše i snijega, izravnog Sunčevog zračenja, značajnih temperaturnih varijacija i sličnih utjecaja. Nakon što je uređaj postavljen u stanici, provjerava se pravilnost njegovog rada, prema zahtjevima proizvođača i norme HRN EN 16450. Uz to, provjerava se zapisuje li uređaj podatke mjerenja na pravilan način te dostupnost tih podataka.

Kontrola kvalitete je nužna za zadržavanje mjerne nesigurnosti unutar dozvoljenih granica tijekom dugih perioda neprekinutog mjerenja. Ona se sastoji od održavanja (koje definira proizvođač), ispitivanja i provođenja kalibracije.

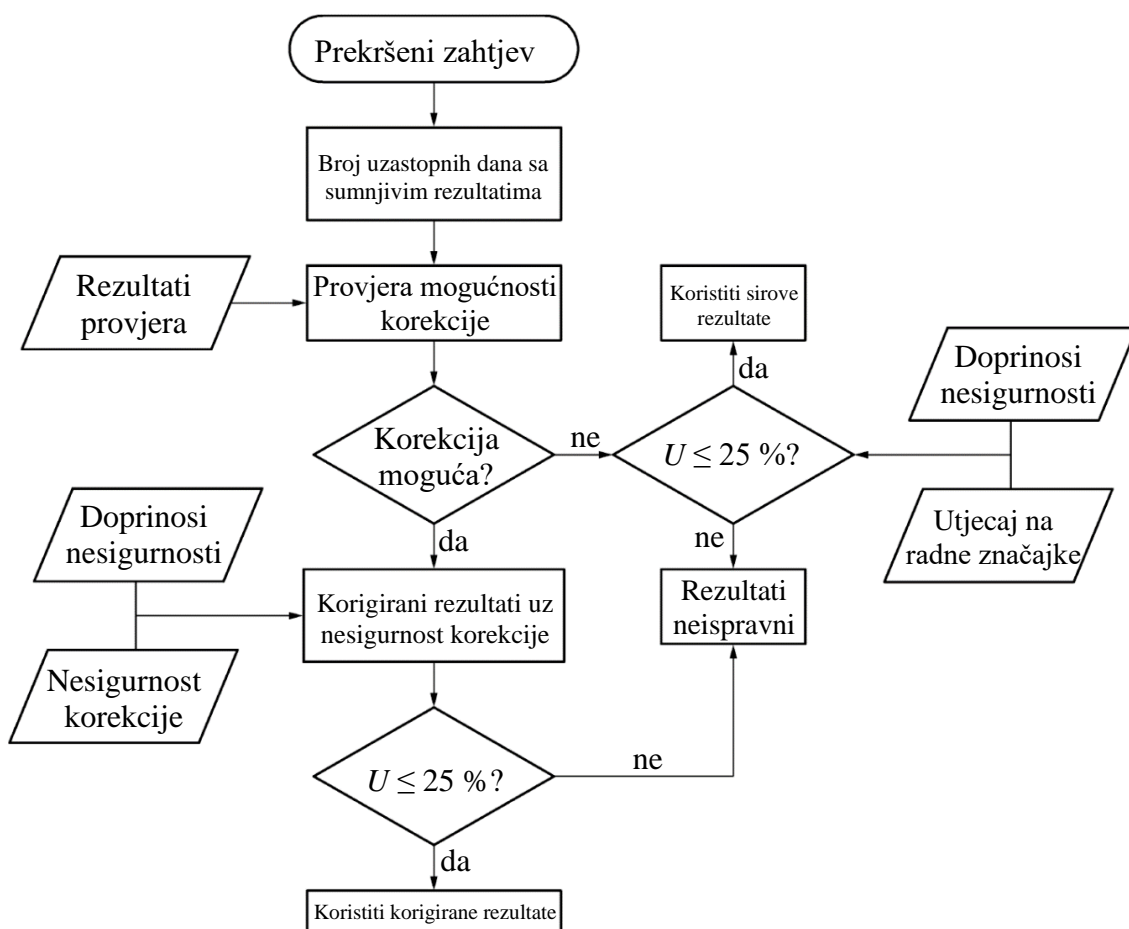
**Tablica 9 - Postupci kontrole kvalitete [12]**

<b>Postupak</b>	<b>Min. frekvencija</b>	<b>Kriterij djelovanja</b>	<b>Zahtjev mjerne nesigurnosti</b>
Provjera statusa uređaja, rezultata i radnih parametara	Dnevno (radnim danima)		
Provjera senzora tlaka, temperature i vlage	Svaka 3 mjeseca	$\pm 2$ °C $\pm 1$ kPa $\pm 5$ % rel. vlažnosti	
Kalibracija senzora tlaka, temperature i vlage	Jednom godišnje		1,5 °C 0,5 kPa 3 % rel. vlažnosti
Provjera protoka	Svaka 3 mjeseca	$\pm 5$ %	2 %
Kalibracija protoka	Jednom godišnje		1 %
Provjera nepropusnosti sustava uzorkovanja	Jednom godišnje	$\pm 2$ %	

Provjera očitavanja nule	Jednom godišnje	$\pm 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$	
Provjera sustava mjerenja mase	Jednom godišnje ili češće po zahtjevu proizvođača	Prema proizvođaču ili $\pm 3 \%$ (manja vrijednost)	
Redovito održavanje	Zadaje proizvođač	Zadaje proizvođač	

### 3.3.4. Procjena ispravnosti rezultata

U slučaju da je mjerenje nekog od parametara koji spadaju u kontrolu kvalitete neispravno, odnosno utvrđena mjerna nesigurnost je veće od dozvoljene, potrebno je procijeniti utjecaj tog parametra na konačni rezultat mjerenja. Cilj procjene je zadovoljiti kriterij vremenske pokrivenosti prikupljanja podataka ( $\geq 90 \%$  ukupnog vremena uključujući periode kalibracije i održavanja). Postupak procjene ispravnosti rezultata može se prikazati sljedećom shemom.



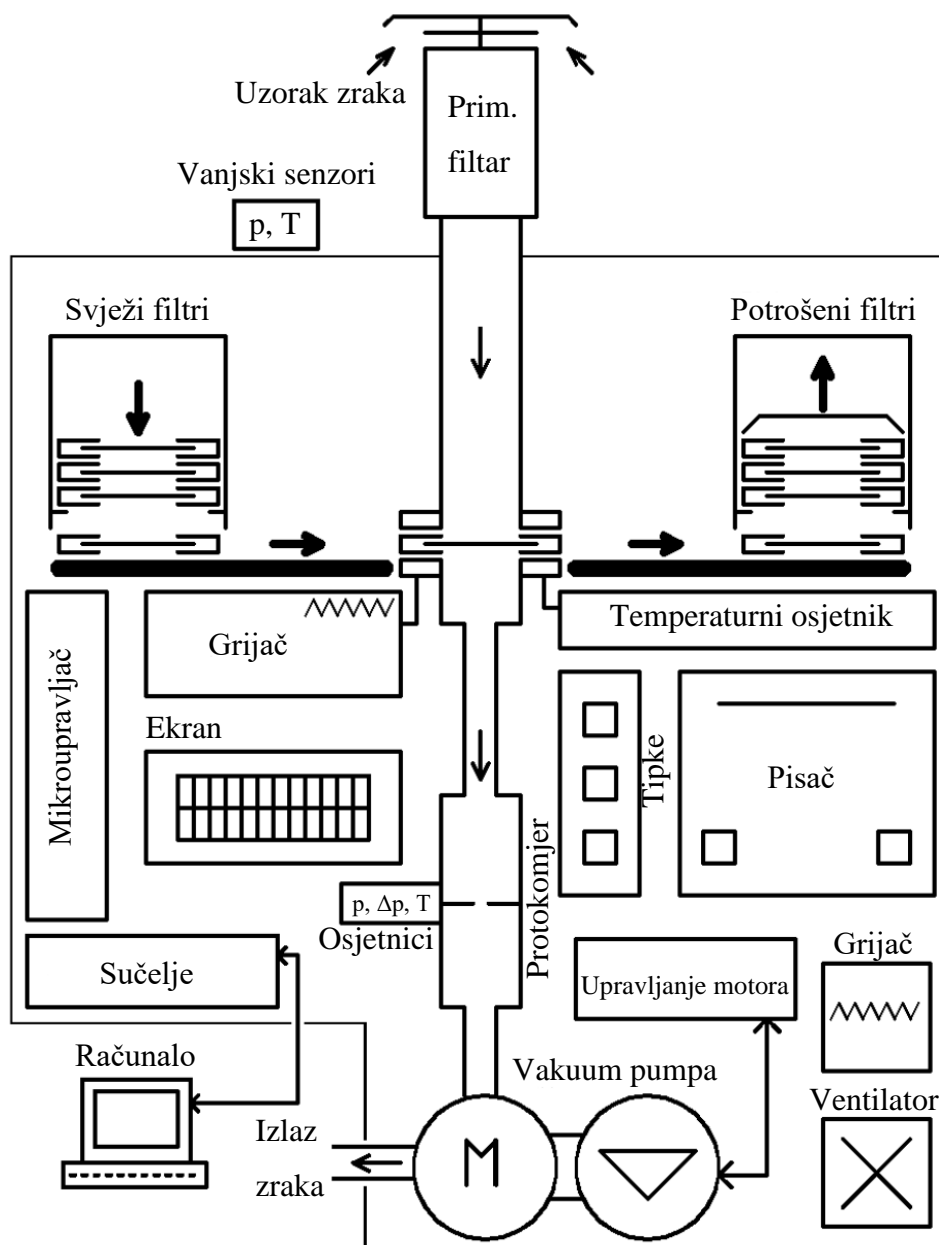
Slika 1 – Dijagram toka procjene neispravnosti rezultata [12]



## 4. METODE MJERENJA

### 4.1. Gravimetrijska metoda

Gravimetrijska metoda je referentna metoda mjerenja masene koncentracije lebdećih čestica u zraku, sukladno normi HRN EN 12341:2014.



Slika 2 - Shema gravimetrijskog uređaja [18]

Uzorak zraka usisava se u sustav djelovanjem vakuumpumpe, kroz ulazni presjek uzorkivača. Dio ulaznog presjeka je i primarni filter, koji definira veličinu čestica čija koncentracija će se mjeriti na mjernom (sekundarnom) filteru (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub> ili druge veličine). Nakon prolaska

kroz cijev uzorkivača, uzorak zraka prolazi kroz mjerni filter, na kojemu se zadržavaju preostale krute čestice. Mjerni filteri izrađuju se od staklenih vlakana, kvarcnih vlakana, Teflona (PTFE), celuloznih nitrata ili drugih membrana. Filteri se izmjenjuju pomoću automatskog sustava koji nakon isteka zadanog vremena uzorkovanja (lako programabilno, najčešće između 1 i 168 sati) ubacuje svježi filter, dok iskorišteni sprema u spremnik potrošenih filtera. Spremnici su jednakih kapaciteta (15 i više filtera, varira od uređaja do uređaja). Spremnik potrošenih filtera je često hlađen Peltierovim hladnjakom kako bi se spriječio gubitak lako hlapljivih frakcija. U tom slučaju nužno je ili ugraditi grijač cijevi uzorkivača i filtera ili uspostaviti strujanje vanjskog zraka oko cijevi uzorkivača, u svrhu sprječavanja kondenzacije hlapljivih frakcija uzorkovanog zraka na unutarnjoj stijenci cijevi pod utjecajem susjednog hladnjaka.

Protok zraka, također programabilan, provjerava se mjernom prigušnicom, sukladno Bernoullijevoj jednadžbi, uz mjerenje pomoćnih parametara prije i nakon prigušivanja. Traženi protok postiže se frekvencijskom regulacijom broja okretaja pumpe. Pumpe su regulirane tako da postižu konstantan volumni protok zraka. Vakuum pumpe koje se koriste najčešće su bezuljne, s karbonskim lopaticama. Opremljene su filtrom koji sprječava ulaz čestica u pumpu, koje bi mogle oštetiti lopatice, te filtrom na ispustu koji skuplja čestice nastale trošenjem lopatica te sprječava njihov ponovni ulazak u sustav, kako uređaj ne bi mjerio vlastito onečišćenje kao lebdeće čestice u sastavu zraka.

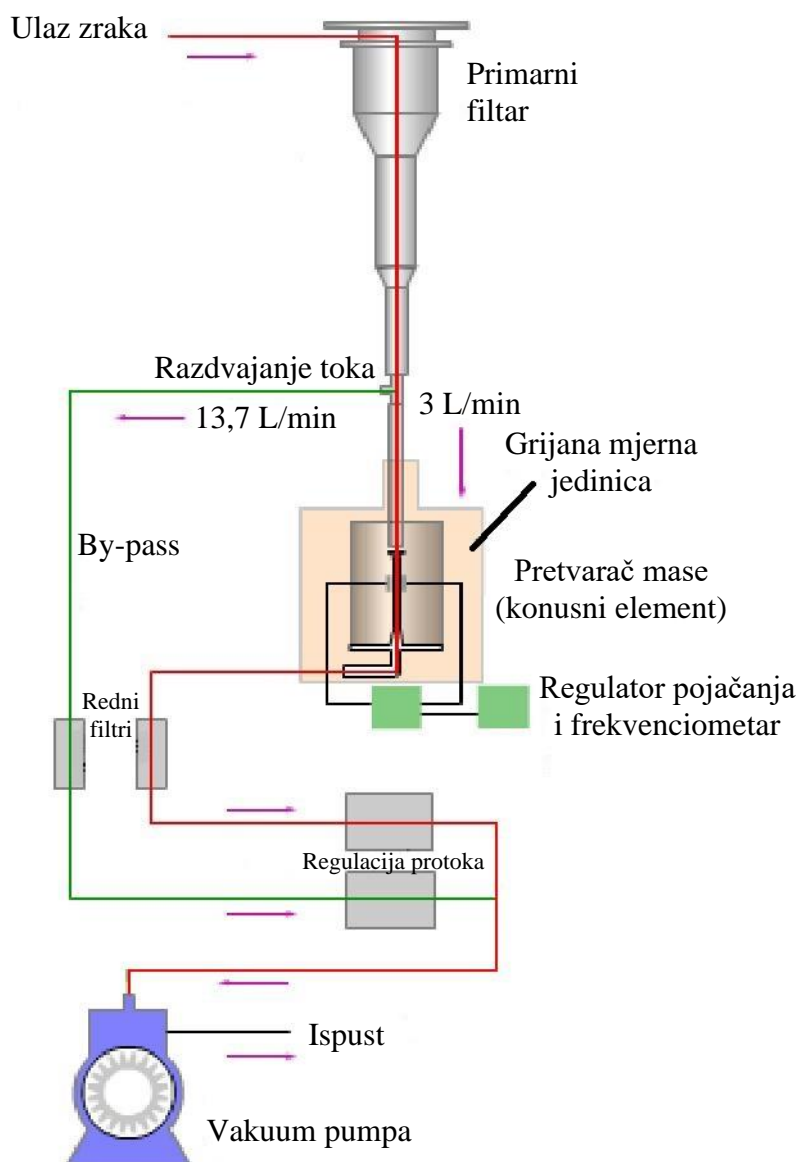
Pošto vaganje filtera nije zadatak koji obavlja uređaj, sljedeće provjere su potrebne za utvrđivanje pravilnog rada uređaja:

- provjera nepropusnosti – izvodi se začepljivanjem ulaznog kanala;
- kalibracija protoka – ugradnjom vanjskog protokomjera na mjesto ulaznog presjeka te usporednim mjerenjem.

Održavanje uređaja sastoji se od čišćenja ili zamjene svih filtera, pregleda stanja lopatica pumpe te vizualnog pregleda ostalih komponenata.

## 4.2. Oscilirajuća mikrovaga

Osnovna ideja mjerenja koncentracije lebdećih čestica u zraku metodom oscilirajuće mikrovage je iskorištavanje utjecaja povećanja mase filtra na njegova inercijska svojstva. Ovi se uređaji u praksi često spominju pod kraticom TEOM (*Tapered element oscillating microbalance*).



Slika 3 - Jednostavna shema sustava s oscilirajućom mikrovagom [19]

Zrak ulazi u sustav pri konstantnom volumnom protoku uslijed potlaka koji stvara vakuumpumpa. Primarni filter definira veličinu frakcije lebdećih čestica čija koncentracija će se mjeriti (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub> ili druge veličine). Tok zraka se razdvaja tako da je manji dio usmjeren

direktno na konusni element, dok većina prolazi zaobilaznim putem prema ispustu. Konusni element sastoji se od filtarskog uložka pričvršćenog na vrh šuplje staklene cijevi (konzole s poznatom konstantom opruge i masom). Baza cijevi je nepomična, dok vrh, na kojemu se nalazi filter, vibrira vlastitom prirodnom frekvencijom.

Glavna značajka sustava masa-opruga je promjena frekvencije osciliranja uslijed akumulacije mase lebdećih čestica. Automatski regulator pojačanja osigurava osciliranje sa stalnom amplitudom. Elektroničko sklopovlje osjeća promjenu frekvencije i direktno računa masenu koncentraciju lebdećih čestica, prema sljedećim izrazima:

$$f = \sqrt{\frac{K}{M}} \quad (1)$$

$$\Delta m = K \cdot \left( \frac{1}{f_2^2} - \frac{1}{f_1^2} \right) \quad (2)$$

Značajke vakuum pumpi jednake su kao i za gravimetrijsku metodu.

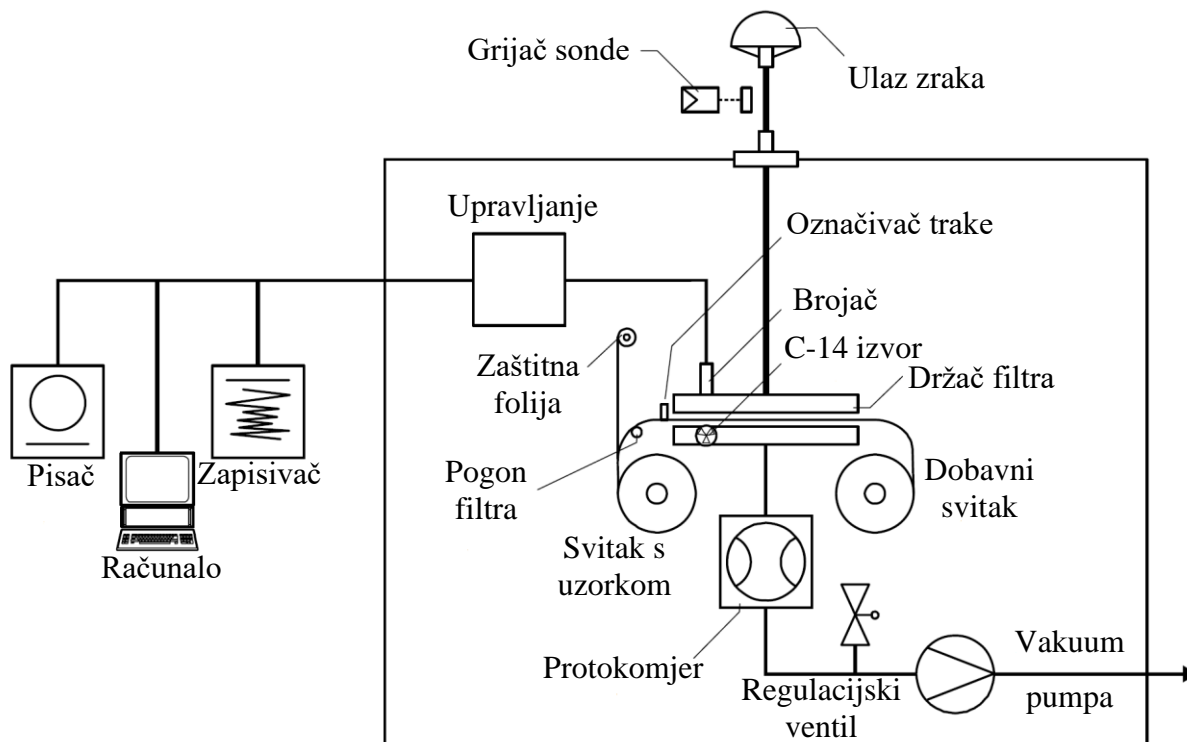
Prednost ovih sustava nad gravimetrijskim je, osim direktnog mjerenja koncentracija, sposobnost kontinuiranog mjerenja kojom se može doći do podataka o promjenama onečišćenja zraka tokom dana, što daje podlogu za procjenu utjecaja različitih izvora onečišćenja na ukupnu kvalitetu zraka. Uređaji mogu davati rezultate uz period uzorkovanja od svega 10 sekundi. Period promjene filtera je također rjeđi. Filter se mijenja kada dođe do 100 % zapunjenosti (mjereno padom tlaka preko filtra) ili svakih 30 dana.

Osim promjene filtera, potrebno je redovito vršiti sljedeće provjere i postupke održavanja:

- provjera nepropusnosti – začepljivanjem ulaznog kanala;
- kalibracija senzora vanjske temperature i tlaka, protoka, analognih signala te pretvarača mase (uz provjeru kalibracijske konstante  $K$ );
- čišćenje ili eventualna zamjena primarnog filtera te zaštitnih filtera pumpe.

### 4.3. Metoda upijanja $\beta$ -zračenja

Princip mjerenja ovom metodom temelji se na sposobnosti krutih čestica da upijaju  $\beta$ -zračenje. Ovakvi uređaji često se u praksi spominju pod kraticom BAM (*Beta attenuation monitor*).



Slika 4 - Shema metode upijanja  $\beta$ -zračenja [20]

Vakuumpumpa stvara potlak, čime usisava vanjski zrak koji ulazi u sustav kroz glavu sonde s primarnim filtrom koji određuje veličinu čestica koje će se uzorkovati. Zrak potom prolazi kroz filtarsku traku od staklenih vlakana na kojoj se zadržavaju lebdeće čestice. Protok zraka se održava konstantnim. Nakon prolaska traženog vremena uzorkovanja, uređaj kreće s određivanjem mase čestica na filtarskoj traci. Promjena mase određuje se upijanjem  $\beta$ -zračenja u masi zadržanih čestica. Zračenje konstantnog iznosa emitira  $^{14}\text{C}$  element s jedne strane filtarske trake, dok ga s druge strane očitava Geiger-Müllerov brojač. Pošto se proces uzorkovanja i mjerenja ne odvijaju istovremeno, uobičajeno jednosatno mjerenje sastoji se od sljedećih automatskih radnji:

- 1) Mjerenje upijanja  $\beta$ -zračenja na čistoj točki na filtarskoj traci (trajanje ca. 8 minuta).
- 2) Završava mjerenje čiste točke. Filtarska traka se pomiče tako da se netom zračenju podvrgnuta čista točka nađe na putu uzorkovanom zraku. Pokreće se pumpa.

Uzorkovanje traje ca. 42 minute. Tokom uzorkovanja, pošto sustav izvora i brojača nema drugi zadatak, vrši se automatska provjera raspona uređaja korištenjem filtarske trake i referentne membrane te provjera uređaja na klizanje uslijed promjene vanjskih parametara (temperatura, tlak, relativna vlažnost).

- 3) Gašenje pumpe. Filtarska traka se vraća u položaj iz prvog koraka. Pokreće se mjerenje upijanja  $\beta$ -zračenja kroz „prljavu“ točku, u trajanju ca. 8 minuta.
- 4) Izvor i brojač  $\beta$ -čestica se zaustavljaju do početka novog sata (novog mjerenja). Filtarska traka se pomiče na položaj za novo mjerenje.

Smanjenje intenziteta  $\beta$ -zračenja uslijed akumulacije mase čestica može se opisati sljedećom jednačinom:

$$\ln\left(\frac{n_0}{n}\right) = \left(\frac{\mu}{\rho}\right) \cdot g \quad (3)$$

Gdje su:

$\frac{n_0}{n}$  - omjer očitano broj  $\beta$ -čestica;

$\frac{\mu}{\rho}$  – koeficijent redukcije  $\beta$ -zračenja uslijed mase;

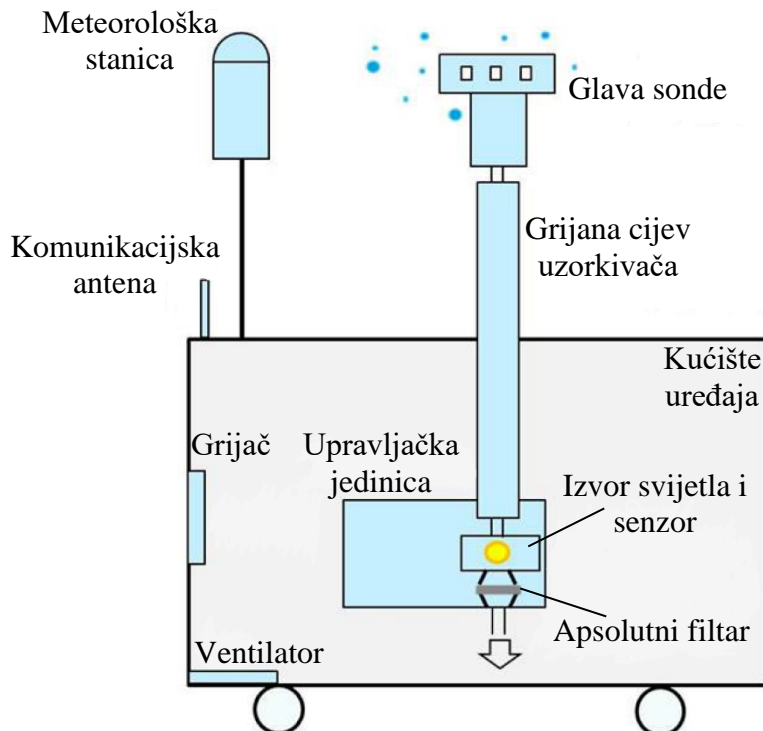
$g = \frac{m}{A_F}$  – površinska gustoća čestica u  $\text{mg}/\text{cm}^2$ .

Izvor i brojač zračenja izrađeni su tako da nije predviđen njihov servis tokom cijelog životnog vijeka uređaja (vrijeme poluraspada  $^{14}\text{C}$  iznosi 5730 godina), dok su bilo kakvi popravci tih komponenata zbog opasnosti od izlaganja zračenju dopušteni jedino tehničkom osoblju proizvođača.

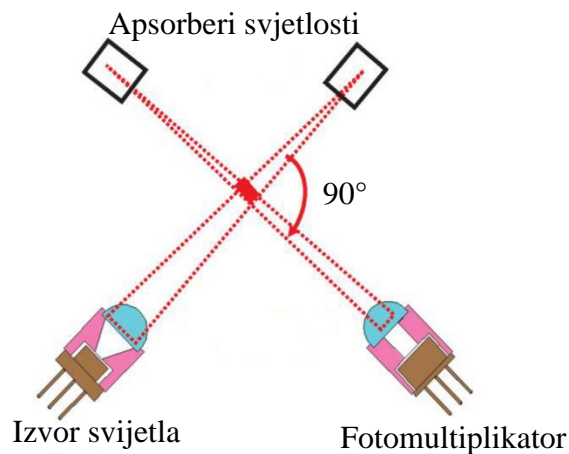
Održavanje uređaja svodi se na održavanje sustava protoka zraka, odnosno provjere nepropusnosti, kalibracije protoka, čišćenja mlaznica te filtara (primarni i zaštitni filtri pumpe). Osim toga, potrebno je provesti redovitu provjeru radnih parametara uređaja.

#### 4.4. Metoda raspršenja laserskog svjetla

Optička metoda temelji se na raspršenju laserskog svjetla uslijed osvjetljavanja krutih čestica.



Slika 5 - Shema metode raspršenja laserskog svjetla [21]



Slika 6 - Shema mjernog volumena [22]

Vakuumpumpa usisava vanjski zrak u sustav. Zrak ulazi kroz glavu sonde u kojoj se nalazi filtar krupnih čestica, koji sprječava ulazak čestica koje mogu potencijalno oštetiti uređaj. Selekcija veličine lebdećih čestica čija se koncentracija mjeri ne vrši se u glavi sonde. Zrak za uzorkovanje putuje kroz cijev uzorkivača prema mjernom volumenu. Cijev uzorkivača obavezno je grijana kako bi se izbjegla kondenzacija vodene pare i lako hlapivih frakcija na

njenim stijenkama. Raspršivanje svjetlosti u kondenzatu znatno bi narušilo rezultate mjerenja. U mjernom volumenu prolazeću česticu obasjava laserska svjetlost, koju čestica reflektira prema fotomultiplikatoru, gdje se reflektirana svjetlost pretvara u električni signal. Uređaj bilježi svaku česticu koja prolazi mjernim volumenom te svakoj pripisuje aerodinamički promjer sukladno količini raspršene svjetlosti. Iz podataka ukupnog broja i veličine čestica uređaj pomoću pretpostavljenih podataka o gustoći za svaku pojedinu veličinu čestica računa masenu koncentraciju. Na taj način jedan uređaj može istovremeno mjeriti PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub> te druge veličine čestica, što predstavlja znatnu prednost nad prethodno opisanim uređajima.

Uređaj mjerenje vrši konstantno, bez prekida između održavanja (približno 100 % vrijeme uzorkovanja), te bilježi rezultate svaku sekundu, tako da su dostupni i prosjeci po vremenskom razdoblju kraćem od jednog sata, a samim time i vrlo precizno praćenje promjena onečišćenja zraka.

Održavanje uređaja sastoji se od sljedećih radnji:

- provjera nepropusnosti;
- provjera nule, kalibracija volumnog protoka i fotomultiplikatora;
- čišćenje optičkog senzora (običnom maramicom za staklo);
- čišćenje/promjena usisnog filtra pumpe, koji zadržava sve krute čestice;
- provjera/čišćenje glave sonde;
- promjena brtvi;
- zamjena pumpe.

Pomoćni parametri nužni za rad uređaja su: brzina i smjer vjetera, vrsta i količina padalina, temperatura, relativna vlažnost i atmosferski tlak. Te podatke bilježi meteorološka stanica, koja može biti u sklopu uređaja (dodatna oprema), ali se u većini slučajeva koristi jedna meteorološka stanica za sve uređaje unutar mjerne postaje (zasebni uređaj).



## 5. OPIS KORIŠTENOG MJERNOG SUSTAVA

Za provedeno mjerenje korišten je uređaj APDA-372 proizvođača Horiba. Uređaj vrši mjerenje na principu raspršenja laserskog svjetla, odnosno radi se o optičkom brojaču čestica.



Slika 7 - APDA-372 uređaj za mjerenje koncentracije lebdećih čestica [23]

APDA-372 uređaj je koji kontinuirano (bez ikakvog prekida između uzastopnih servisa) i istovremeno mjeri sljedeće koncentracije: PM<sub>1</sub>, PM<sub>2,5</sub>, PM<sub>4</sub>, PM<sub>10</sub> te ukupni sadržaj lebdećih čestica (PM<sub>tot</sub>), kao i brojčanu količinu čestica u vanjskom zraku (broj čestica u uzorkovanom volumenu). Iako postoji zakonska obaveza samo za mjerenje koncentracija PM<sub>2,5</sub> i PM<sub>10</sub>, dodatno mjerenje ostalih veličina može doprinijeti raznim medicinskim istraživanjima, a posredno i zdravlju populacije.

Osnovne prednosti APDA-372 su sljedeće:

- kontinuirano i paralelno mjerenje višestrukih PM koncentracija (od 0,18 do 18  $\mu\text{m}$  aerodinamičkog promjera, pri koncentraciji do 10 000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ );
- dodatna informacija o broju lebdećih čestica (do 20 000 čestica/ $\text{cm}^3$ );
- podesiva vremenska razlučivost podataka od >1 s do 24 h;
- izvor svjetlosti: LED s visokom stabilnošću i dugim radnim vijekom (očekivano >20 000 sati pri punom opterećenju, dok je pri normalnom radu na 20% opterećenja);
- dugi radni vijek uređaja;
- niski zahtjevi održavanja, provjera kalibracije je jednostavna i moguća na terenu;
- intuitivno i jednostavno upravljanje;

- pouzdana kalibracijska krivulja;
- nema radioaktivnog materijala;
- nema potrošnog materijala;
- niski operativni troškovi.

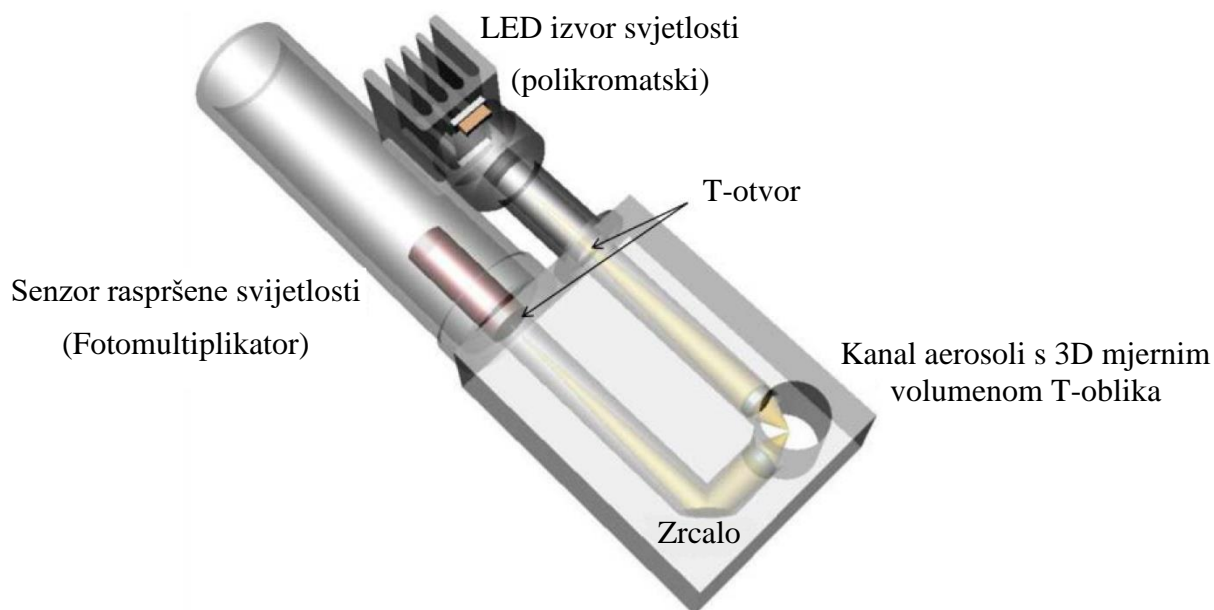
Uređaj može neometano raditi jedino u suhim prostorijama pri atmosferskom tlaku i pri temperaturi između +5 °C i +40 °C. Zadane uvjete rada omogućuje klimatizacijski sustav mjerne stanice. Osim toga, potrebno je pri radu izbjeći direktan utjecaj okoline, korozivan ili eksplozivan okoliš, električna ili elektromagnetska polja, ionizirajuće zračenje te utjecaj vibracija.

Osnovni princip rada uređaja odgovara opisanome u 4.4. Cijev uzorkivača kroz koju zrak prolazi prije ulaska u mjerni volumen dio je automatskog sustava sušenja zraka (IADS – *intelligent aerosol drying system*), koji grije zrak na 35 °C (u ekstremnim slučajevima 50 °C), kako bi se izbjegla kondenzacija lako hlapivih frakcija na stijenkama uzorkivača te ulaz kondenzata u mjerni volumen. Protok zraka osiguravaju dvije paralelno spojene volumetričke pumpe, koje od mjernog volumena dijele gravimetrijski i usisni filter te prigušnik, koji prigušuje pulsacije tlaka te omogućuje konstantan protok zraka kroz mjerni volumen. Pumpe rade istovremeno kako bi u slučaju kvara jedne druga u vrlo kratkom roku preuzela njen teret. Rad pumpi se kontinuirano prati. Povećanje potrošnje energije pumpi može označavati potrebu za čišćenjem/zamjenom filtera ili zamjenom pumpe (zbog isteka radnog vijeka). Radni vijek pumpi se produljuje paralelnim radom.

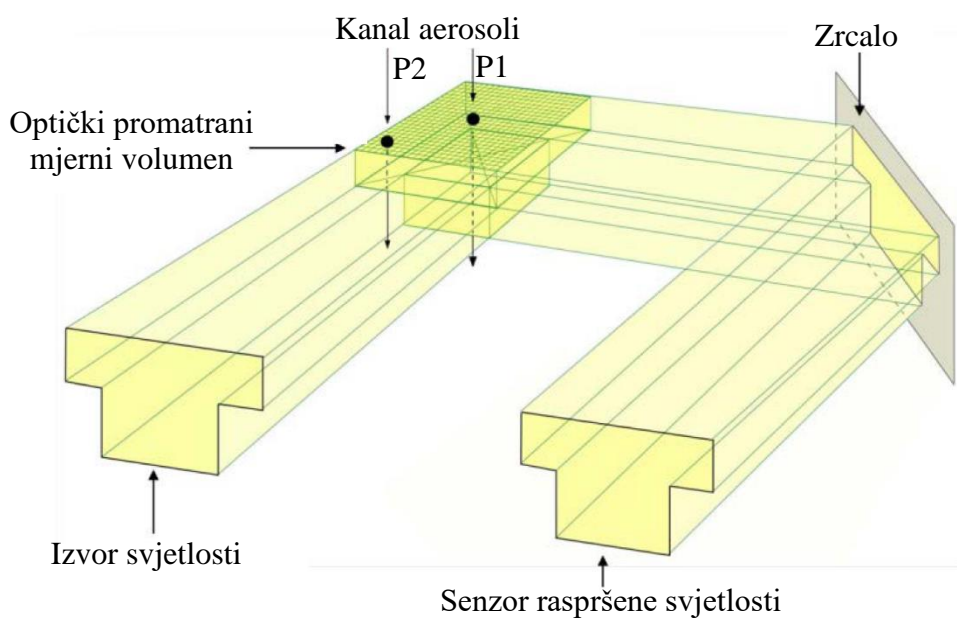
Okolišne uvjete (temperatura, tlak, relativna vlažnost) mjeri sami uređaj, pomoću ugradbene meteorološke stanice. Okolišni podaci nisu relevantni za rezultate mjerenja, pošto se rezultati izvještavaju pri okolišnim uvjetima, no utječu na rad pomoćnih sustava (npr. sušenje uzorka), te se mogu koristiti pri validaciji rezultata.

### **5.1. Procesi u mjernom volumenu**

Uređaj APDA-372 je optički spektrometar za aerosoli, koji određuje veličinu čestica raspršenjem svjetlosti na pojedinačnoj čestici, prema zakonu Lorenz-Mie raspršenja. Čestice suspendirane u zraku odvojeno se kreću kroz ograničeni mjerni volumen, koji je homogeno osvijetljen polikromatskom svjetlošću. Vanjske dimenzije mjernog volumena iznose 262 μm x 262 μm x 164 μm.

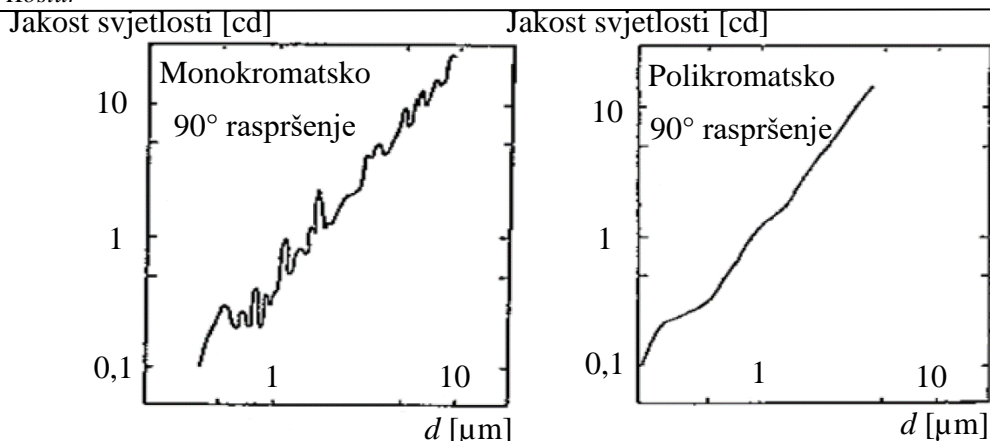


Slika 8 – Shema senzora uređaja [21]



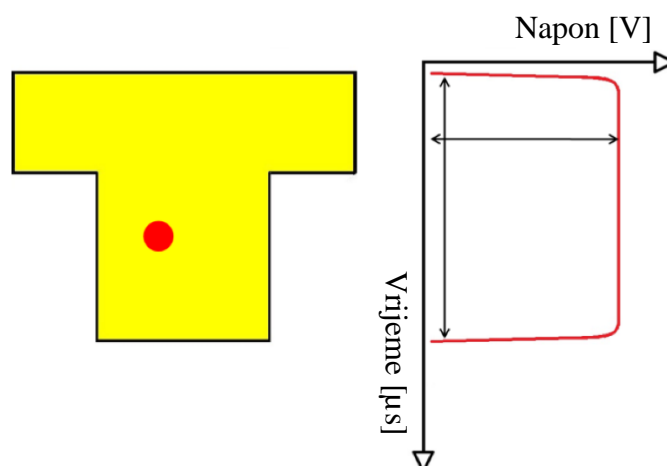
Slika 9 - Shema mjernog volumena [21]

Korištenjem polikromatskog (bijelog) LED izvora svjetlosti u kombinaciji s detekcijom raspršenja pri  $90^\circ$  postiže se precizna kalibracijska krivulja bez neodređenih signala. Time se veličina čestica očitava s vrlo visokom razlučivosti.



**Slika 10 - Usporedba kalibracijskih krivulja monokromatske i polikromatske svjetlosti [21]**

Svaka čestica stvara impuls raspršene svjetlosti, koji se očitava pri kutu od  $85^\circ$  do  $95^\circ$ . Koncentracija čestica (broj čestica) jednaka je broju impulsa podijeljenim s uzorkovanim volumenom. Amplituda impulsa je mjera promjera čestice.



**Slika 11 - Impuls pri prolasku čestice [21]**





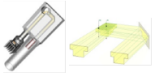

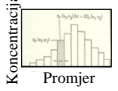


Jedna od grešaka koje mogu nastati kod ove metode je greška granične zone. Ona nastaje pri osvjetljavanju čestica na rubu mjernog volumena. U tom slučaju dolazi samo do djelomičnog osvjetljenja čestica, te do pogrešnog očitavanja, pošto je impuls raspršene svjetlosti slabiji no što bi trebao biti. Uređaj očitava veću koncentraciju sitnih čestica no što je ustvari slučaj. Korištenjem mjernog volumena u obliku slova T, čestice koje prolaze kroz „ruku“ slova T daju kraći signal u odnosu na one koje prolaze kroz srednji dio volumena, a koje su potpuno osvjetljene. Pod pretpostavkom homogenosti uzorka, uređaj zanemaruje kraće signale, čime se eliminira greška granične zone.

Iako je uređaj zamišljen da u jednom trenutku opaža samo jednu česticu (fotomultiplikator očitava samo količinu svjetlosti), nerijetko se dvije ili više čestica mogu istovremeno naći u

mjernom volumenu. Uređaj „vidi“ manji broj čestica te veće čestice no što one ustvari jesu. Ta greška naziva se greškom istovremenosti. Ona se prepoznaje dužim vremenom prolaska čestica kroz mjerni volumen (čestice ne prolaze u potpunosti istovremeno). Ako je greška značajnog iznosa (tolerira se do 10%), uređaj će obavijestiti korisnika da uvede korekciju prema Umhaueru i Sachwehu [21].

## 5.2. Proces mjerenja masene koncentracije lebdećih čestica

Tablica 10 - Proces izračuna PM vrijednosti [21]

Korak	Opis	Skica
1.	Čestice različitih veličina dispergirane u zraku	
2.	Usis čestica kroz glavu sonde	
3.	Sušenje čestica u cijevi uzorkivača	
4.	Mjerenje intenziteta raspršene svjetlosti s bijelim svjetlom i raspršivanjem pri 90°	
5.	Filtriranje signala greške granične zone i istovremenosti	
6.	Određivanje veličine čestica dodjeljivanjem promjera čestice svakom impulsu	
7.	Klasifikacija čestica u histogram	
8.	Prepoznavanje kapljica vlage iz oblika distribucije; eliminacija kapljica vlage	
9.	Pretvorba veličine čestica prema refrakcijskom indeksu reprezentativnom za lokaciju	
10.	Pretvorba veličine čestica bazirane na optičkom promjeru u veličinu baziranu na aerodinamičkom promjeru <sup>1</sup>	

11.	Analiza distribucije veličina čestica, određivanje parametara gustoće ovisno o obliku distribucije	
12.	Primjena ponašanja pri razdvajanja na PM filtru pojedine veličine na distribuciju veličina u ovisnosti o gustoći	
13.	Proračun mase čestica korištenjem funkcije pretvorbe ovisne o veličini čestica	$PM = \frac{\sum N(d) \cdot \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot d^3 \cdot \rho(d)}{V}$
14.	Rezultat – PM koncentracija	

<sup>1</sup> Aerodinamički promjer računa se sljedećim izrazom:

$$x_{aero} = x \cdot \sqrt{\frac{\rho_c}{1 \frac{g}{cm^3} \cdot \chi}} \quad (4)$$

Gdje je gustoća čestica obično između 0,7 i 3 g/cm<sup>3</sup>, dok faktor oblika  $\chi$  poprima vrijednosti između 1 i 1,5. Te vrijednosti odgovaraju većini aerosoli.

### 5.3. Održavanje uređaja i provjera radnih značajki

Proizvođač, u skladu s normom HRN EN 16450, postavlja sljedeće zahtjeve na učestalost održavanja uređaja te učestalost i kvalitetu rezultata provjera.

**Tablica 11 - Zahtjevi održavanja uređaja [21]**

Postupak	Učestalost
Kalibracija	Jednom mjesečno
Čišćenje optičkog senzora	Jednom godišnje ili ako napon fotomultiplikatora pri kalibraciji optičkog senzora odstupa više od 15% od tražene vrijednosti
Čišćenje/zamjena usisnog filtra pumpe	Jednom godišnje ili ako pumpa radi preko 50% opterećenja
Provjera/čišćenje glave sonde	Svaka 3 mjeseca

Promjena brtvi	Jednom godišnje ili u slučaju propuštanja sustava
Promjena modula pumpi	U slučaju kvara pumpi ili rada iznad 80% opterećenja

Tablica 12 - Zahtjevi učestalosti provjera i kvalitete rezultata [21]

Postupak (učestalost)	Parametar koji se provjerava	Uvjet	Napomena
Provjera nule (3 mjeseca)	Odstupanje nule	< 0,2 mV	Potpuno automatski
	Napon pri provjeri	> 2 V; < 3 V	
Provjera nepropusnosti (3 mjeseca)	Protok	< 0,1 l/min	Zatvaranjem ulaza
Provjera osjetljivosti senzora čestica (1 mjesec)	Mjereni maksimum	Nominalna vrijednost ± 0,5	Kalibracijskom prašinom
Provjera brzine čestica u mjernom volumenu (3 mjeseca)	Brzina čestica	± 0,2 m/s tvorničke vrijednosti	Kalibracijskom prašinom
Provjera volumnog protoka (3 mjeseca)	Protok	4,7 l/min ± 0,15 l/min, pri 25 °C I 1013 hPa	Baždarenim protokomjerom

Provjera je nužna ako uređaj tokom samostalnog rada javi neku od sljedećih grešaka:

- odstupanje protoka za 5 % od zadane vrijednosti;
- odstupanje brzine čestica više od 15 % od nominalne vrijednosti;
- greška istovremenosti s frekvencijom većom od 20 %;
- rad pumpi iznad 80 % opterećenja (makar uređaj i dalje pravilno mjeri);
- greška upravljanja temperature LED izvora svjetlosti.

Ako su učinjene sve provjere iz Tablica 12, znači da je provedena potpuna kalibracija uređaja. Prije početka kalibracije potrebno je uključiti uređaj na minimalno sat vremena kako bi se sve

komponente progrijale. Provjera osjetljivosti senzora čestica provodi se korištenjem kalibracijske prašine veličine čestica 1,26  $\mu\text{m}$  (MonoDust 1500). Nakon usisavanja čestica, uređaj mora prikazati maksimalnu vrijednost očitavanja u kanalu  $141,3 \pm 0,5$ . Sve dok je odstupanje veće, korigira se numerički faktor nagiba kalibracijskog pravca promjenom napona fotomultiplikatora. Zbog vrlo precizne i jednoznačne kalibracijske krivulje, provjera nule i jedna provjera s kalibracijskom prašinom dovoljne su za potpunu kalibraciju senzora (time je kalibriran i za ostale veličine čestica). Provjera brzine čestica u mjernom volumenu također se vrši pomoću kalibracijske prašine, s razlikom da je relevantan parametar vrijeme prolaska čestica kroz mjerni volumen. Ako je uređaj zadovoljio provjeru nepropusnosti i provjeru brzine čestica, provjera volumnog protoka nije potrebna.



## 6. OPIS PROCJENE MJERNE NESIGURNOSTI

Na svako mjerenje utječu faktori koji uzrokuju odstupanje rezultata mjerenja od stvarne vrijednosti. Tako i sam naziv govori da postoji određena sumnja u rezultat mjerenja. Stoga je uz svaki rezultat mjerenja nužno definirati određenu pouzdanost. Mjerna nesigurnost rezultata opisuje rasipanje vrijednosti koje se može pripisati mjerenoj veličini, odnosno definira područje unutar kojeg se, sa zadanom sigurnošću, nalazi stvarna vrijednost mjerene fizikalne veličine. Uzroci mjerne nesigurnosti mogu se tražiti u sljedećim nesavršenim uvjetima mjerenja:

- nepotpuna definicija mjerene veličine;
- nesavršeno ostvarenje definicije mjerene veličine;
- nereprezentativno uzorkovanje;
- nesavršeno mjerenje okolišnih uvjeta ili nepoznavanje njihovog djelovanja na rezultat mjerenja;
- greška pri očitavanju vrijednosti s analognih uređaja;
- razlučivost mjerila;
- netočnost mjernih etalona i referentnih materijala;
- netočnost konstanti i ostalih parametara iz vanjskih izvora;
- pretpostavke ugrađene u mjernu metodu i postupak;
- promjene rezultata pri opetovanim mjerenjima pod istovjetnim uvjetima [24].

Mjerna nesigurnost može se procijeniti na 2 načina: statističkom analizom niza opažanja ili znanstveno utvrđenim metodama (podacima prijašnjih mjerenja, poznavanjem ponašanja i bitnih svojstava mjerila, specifikacijama proizvođača, umjeravanjem ili nesigurnostima referentnih podataka [24]).

Automatski uređaji za mjerenje koncentracije lebdećih čestica u zraku specifični su po pitanju određivanja mjerne nesigurnosti. U njihovom slučaju ne postoje odgovarajući mjeriteljski standardi i referentni materijali za uspostavljanje sljedivosti mjerenja  $PM_{10}$  i  $PM_{2,5}$  do SI jedinica. Sljedivost je moguće dokazati za mjerenje volumnog protoka uzorka i mase krutih čestica, ali ne postoji primarni standard procjene doprinosa ostalih komponenata mjerne metode. Mjerna nesigurnost drugih (ne-referentnih) metoda određuje se usporedbom s referentnim uzorkivačem, sukladno normi HRN EN 12341.

Mjerna nesigurnost će u ovom radu biti određena pomoću studije ekvivalencije opisane mjerne metode s referentnom metodom. Procjena mjerne nesigurnost studijom ekvivalencije nužna je s obzirom na objektivne faktore poput sastava i oblika lebdećih čestica karakterističnih za mjerno mjesto, utjecaja dizajna ulaznog dijela uređaja, povišene radne temperature uređaja (čime se uzrokuje gubitak lako hlapivih frakcija), kao i zbog subjektivnih faktora, poput načina i učestalosti održavanja uređaja. Rezultati ekvivalencije omogućuju korekcije mjernih rezultata ovisno o klimatskoj sezoni, korekcije statističkih parametara za kategorizaciju kvalitete zraka te određivanje mjerne nesigurnosti uređaja.

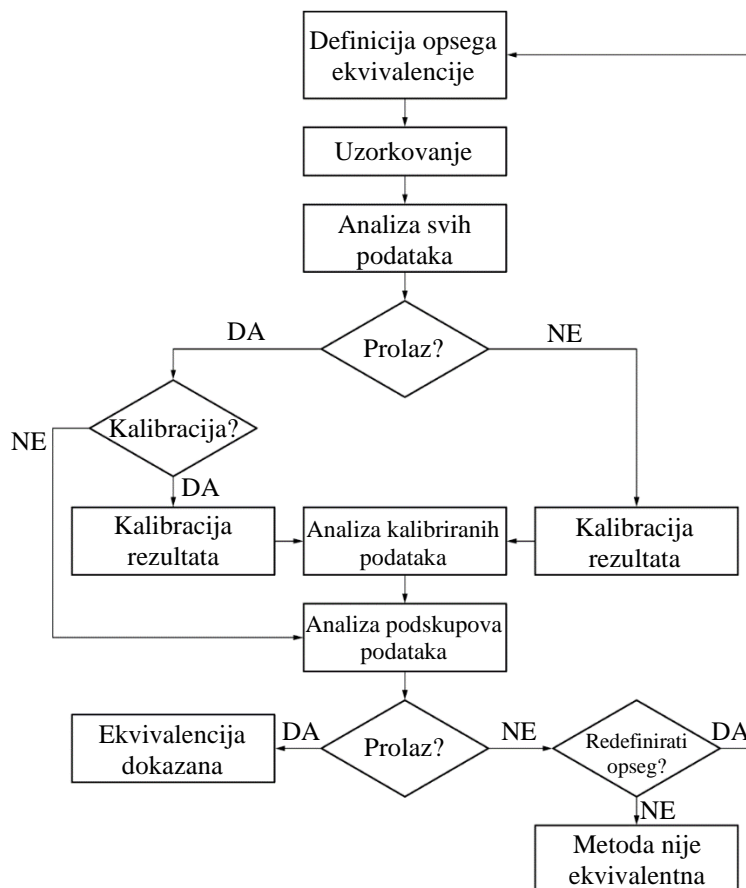
### 6.1. Studija ekvivalencije

Studija ekvivalencije provodi se istovremenim uzorkovanjem referentnom i ne-referentnom metodom, na istoj lokaciji. Usporedba se provodi posebno za svaku klimatsku sezonu:

- proljeće – 1. ožujka do 31. svibnja;
- ljeto – 1. lipnja do 31. kolovoza;
- jesen – 1. rujna do 31. studenog;
- zima – 1. prosinca do 28./29. veljače.

Pritom je naglasak stavljen na uvjete koje zahtijeva HRN EN 16450, a prikazuje Tablica 8. Svaka usporedba zahtijeva minimalno 40 ispravnih rezultata mjerenja, uprosječenih na interval od 24 sata. Uređaji se postavljaju na istu lokaciju kako bi utjecaj prostorne nehomogenosti bio zanemariv u odnosu na ostale doprinose nesigurnosti. Tokom odvijanja studije ekvivalencije s uređajima se ophodi jednako kao i pri normalnom radu, vrše se provjere kvalitete, kalibracijski postupci (čiji rezultati se bilježe), bilježe se situacije koje mogu imati utjecaj na mjernu nesigurnost, te svi podaci specifični za mjerno mjesto (sastav lebdećih čestica, relativna vlažnost, temperatura i tlak zraka).

Prikupljeni podaci se obrađuju regresijskom analizom, iz koje proizlazi mjerna nesigurnost, na temelju koje se može proglasiti ekvivalentnost s referentnom metodom. U većini slučajeva potrebno je kalibrirati rezultate faktorima koji se koriste i u budućim mjerenjima. Ovaj se postupak provodi za svaku klimatsku sezonu zasebno.



Slika 12 – Dijagram toka studije ekvivalencije [12]

## 6.2. Proračun ekvivalencije

Kada bi automatski mjerni uređaj bio u potpunosti ekvivalentan s referentnom metodom, odnos njihovih rezultata mogao bi se opisati linearnom jednačbom  $y_i = x_i$ . No, pošto u realnim slučajevima uvijek postoji razlika između rezultata, može se pretpostaviti da se odnos rezultata opisuje linearnom vezom:

$$y_i = a + bx_i \quad (5)$$

U praksi taj odnos nije uvijek linearan. Skup rezultata se obrađuje ortogonalnom regresijom kako bi se odnos linearizirao prema izrazu (5). Ortogonalna regresija provodi se za:

- sve rezultate zajedno;
- posebno za visoke koncentracije (iznad  $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$  za  $\text{PM}_{10}$  te  $18 \mu\text{g}/\text{m}^3$  za  $\text{PM}_{2,5}$ ), u slučaju da postoji minimalno 40 valjanih parova takvih rezultata;
- skupove podataka svake mjerne lokacije.

Algoritam proračuna regresijskih koeficijenata je sljedeći:

Nagib  $b$ :

$$b = \frac{S_{xx} - S_{yy} + \sqrt{(S_{yy} - S_{xx})^2 + 4 (S_{xy})^2}}{2 S_{xy}} \quad (6)$$

Odsječak  $a$ :

$$a = \bar{y} - b \bar{x} \quad (7)$$

Odstupanje nagiba i odsječka:

$$u_b^2 = \frac{S_{yy} - \left(\frac{S_{xy}^2}{S_{xx}}\right)}{(N-2) S_{xx}} \quad (8)$$

$$u_a^2 = u_b^2 \frac{\sum x_i^2}{N} \quad (9) \quad (9)$$

Pomoćni parametri se računaju na sljedeći način:

$$S_{xx} = \sum (x_i - \bar{x})^2 \quad (10)$$

$$S_{yy} = \sum (y_i - \bar{y})^2 \quad (11)$$

$$S_{xy} = \sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) \quad (12)$$

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum x_i \quad (13)$$

$$\bar{y} = \frac{1}{N} \sum y_i \quad (14)$$

Nakon proračuna ortogonalne regresije može se procijeniti mjerna nesigurnost originalnog seta podataka.

Za procjenu mjerne nesigurnosti automatskog mjernog sustava koristi se sljedeći izraz:

$$u_{yi}^2 = \frac{RSS}{(N-2)} - u_{RM}^2 + [a + (b-1)L]^2 \quad (15)$$

Proračunska granična vrijednost  $L$  ovisi o veličini čestica za koju se provodi studija ekvivalencije. U slučaju  $PM_{10}$  uzima se 24-satna granična vrijednost ( $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), dok se za  $PM_{2,5}$  računa s  $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Preporučeno je za studiju ekvivalencije koristiti 2 referentna uređaja, čiji rezultati se uspoređuju kako bi se procijenila mjerna nesigurnost referentne metode.

$$u_{\text{RM}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (x_{i,1} - x_{i,2})^2}{2N} \quad (16)$$

U slučaju samo jednog referentnog uzorkivača, standardno se za mjernu nesigurnost referentne metode može pretpostaviti vrijednost  $0,67 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Odstupanje rezultata automatskog mjernog sustava od pravca određenog ortogonalnom regresijom zastupljeno je u proračunu mjerne nesigurnosti rezidualnom sumom kvadrata  $RSS$ .

$$RSS = \sum_{i=1}^N (y_i - a - b x_i)^2 \quad (17)$$

Član  $\frac{RSS}{(N-2)}$  -  $u_{\text{RM}}^2$  predstavlja nesigurnost uslijed nasumičnog ponašanja rezultata ne-referentne metode dok član  $[a + (b - 1) L]$  predstavlja odstupanje rezultata pri proračunskoj graničnoj vrijednosti.

Relativna standardna nesigurnost računa se izrazom:

$$u_{\text{AMS}}^2 = \frac{u_{\text{yi}}^2}{L^2} \quad (18)$$

Konačno, proširena mjerna nesigurnost računa se množenjem relativne standardne nesigurnosti s faktorom pokrivanja. Najčešće se koristi faktor pokrivanja  $k = 2$ , što odgovara pouzdanosti rezultata od približno 95%.

$$U_{\text{AMS}} = k \cdot u_{\text{AMS}} \quad (19)$$

U slučaju da nagib pravca dobivenog ortogonalnom regresijom  $b$  znatno odstupa od 1 i/ili odsječak  $a$  znatno odstupa od 0, potrebno je izvršiti kalibraciju rezultata. Uvjeti za uvođenje kalibracije su sljedeći:

- $|b - 1| > 2 u_b$ ;
- $|a| > 2 u_a$ ;

Korekcija rezultata se uvodi za sve prikupljene rezultate. Može se korigirati samo odsječak (20), nagib (21) ili oboje (22). Korigirane vrijednosti  $y_{i,\text{corr}}$  koriste se za novi proračun ortogonalne regresije, čiji je rezultat jednadžba (23).

$$y_{i,\text{corr}} = y_i - a \quad (20)$$

$$y_{i,\text{corr}} = \frac{y_i}{b} \quad (21)$$

$$y_{i,\text{corr}} = \frac{y_i - a}{b} \quad (22)$$

$$y_{i,\text{corr}} = c + dx_i \quad (23)$$

Za korigirane vrijednosti također se računaju pomoćni parametri ( $RSS$ ,  $u_a$  i  $u_b$ ), identičnim postupkom kao i za originalni set podataka.

Mjerna nesigurnost korigiranih rezultata računa se sljedećim izrazom:

$$u_{y_{i,\text{corr}}}^2 = \frac{RSS}{(N-2)} - u_{\text{RM}}^2 + [c + (d-1)L]^2 + (u_a^2)^* + (L^2 u_b^2)^{**} \quad (24)$$

Član  $u_a^2$  koristi se u slučaju korekcije odsječka, a član  $L^2 u_b^2$  u slučaju korekcije nagiba. Ako se korigira oboje, tada su u izrazu (24) prisutna oba člana.

Proširena mjerna nesigurnost korigiranog seta podataka računa se ekvivalentno originalnom setu, izrazima (18) i (19).

## **7. OPIS MJERENJA I REZULTATI**

### **7.1. Opis mjerenja**

Mjerenje je izvršeno u neposrednoj blizini centra za gospodarenje otpadom. Praćenje koncentracija lebdećih čestica na spomenutoj lokaciji je uvjetovano okolišnom dozvolom. Granične vrijednosti onečišćujućih tvari za zaštitu ljudskog zdravlja (Tablica 4 i Tablica 5) vrijede i u ovom slučaju.

Cilj istraživanja je provođenje studije ekvivalencije prethodno opisanog uređaja APDA-372, koji će se u slučaju dokazivanja ekvivalencije i u budućnosti koristiti na lokaciji. U svrhu studije ekvivalencije korišten je, uz APDA-372, i referentni sakupljač. Nakon početne instalacije uređaja i inicijalnih provjera, uređaj je početkom kolovoza započeo s automatskim radom. Osim redovnog održavanja i provjera radnih parametara (opisanih u 5.3), pri radu uređaja nisu se javljale greške zbog kojih bi mjerenje bilo prekinuto. Referentni uređaj, s druge strane, osim uobičajenog održavanja i provjera zahtijeva svakih 17 dana promjenu mjernih filtara. Gravimetrijski filtri se nakon zamjene važu, nakon čega se mogu izračunati koncentracije onečišćujućih tvari.

### **7.2. Rezultati mjerenja**

Za potrebe rada provedena je studija ekvivalencije ne-referentne metode s referentnom za onečišćujuće tvari  $PM_{2,5}$  i  $PM_{10}$ . Rezultati mjerenja dostatni su za provedbu studije ekvivalencije za obje veličine čestica za jesensku sezonu. Podaci prikupljeni tokom ljetne i zimske klimatske sezone nisu dostatni za studiju ekvivalencije.

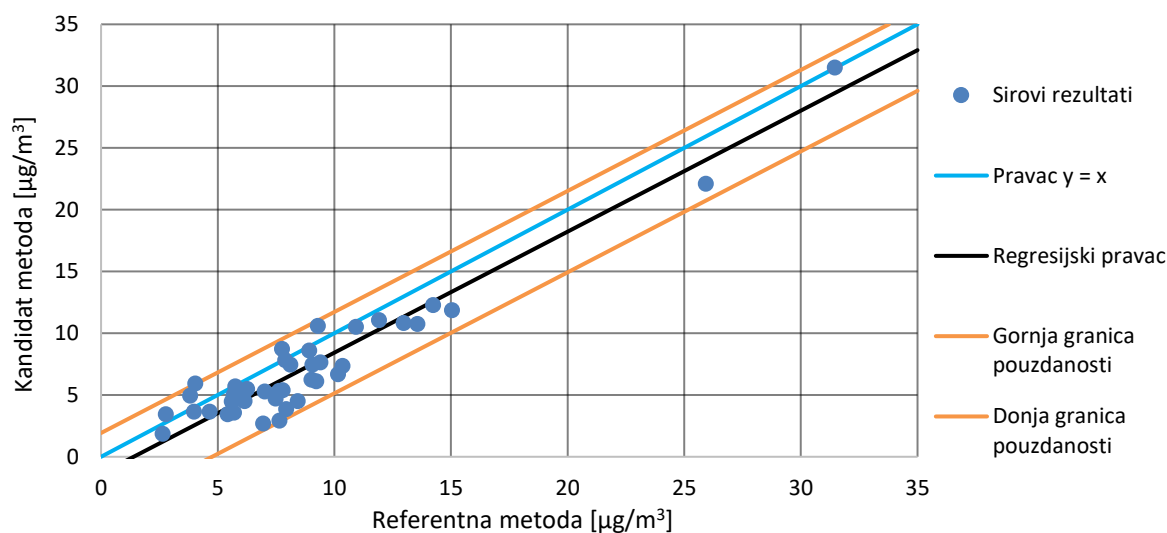
### 7.2.1. $PM_{2,5}$

Za potrebu studije ekvivalencije prikupljeno je 40 rezultata usporednih 24-satnih mjerenja referentnom i kandidat metodom. Svih 40 mjerenja provedeno je tokom jeseni, što je dovoljno za ocjenu ekvivalencije uređaja tokom navedene sezone te (po potrebi) proračun kalibracijskih vrijednosti kojima će se rezultati budućih mjerenja korigirati.

**Tablica 13 - Osnovni podaci mjerenja  $PM_{2,5}$**

Podatak	Iznos
Broj parova rezultata ( $N$ )	40
Prosjek CM ( $\bar{y}$ )	$7,40 \mu\text{g}/\text{m}^3$
Prosjek RM ( $\bar{x}$ )	$8,96 \mu\text{g}/\text{m}^3$
Broj rezultata RM iznad GPP	2
Broj rezultata RM iznad GV	2

Nedostatak rezultata iznad gornjeg praga procjene (svega 5 % u odnosu na zahtijevanih 20 %) može se opravdati mjerenjem na lokaciji na kojoj će se uređaj i u budućnosti koristiti. Osim toga, veliki udio niskih koncentracija doprinosi statističkoj značajnosti rezultata.



**Slika 13 – Sirovi rezultati mjerenja  $PM_{2,5}$**

Ortogonalnom regresijom rezultata usporednih mjerenja referentnom metodom i automatskim mjernim sustavom određuju se parametri  $a$  i  $b$ , koji definiraju jednadžbu regresijskog pravca.



Tablica 14 - Parametri regresijske analize mjerenja PM<sub>2,5</sub>

Parametar	Iznos
$S_{xx}$	1175 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) <sup>2</sup>
$S_{yy}$	1129 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) <sup>2</sup>
$S_{xy}$	1099 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) <sup>2</sup>
$b$	<b>0,9794</b>
$a$	<b>-1,3681 <math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math></b>
$u_b$	0,0476
$u_a$	0,4982 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

U ovom slučaju, regresijski pravac opisan je jednadžbom  $y_i = 0,9794 x_i - 1,3681$ . To znači da kandidat metoda pokazuje nešto niže rezultate u odnosu na referentnu metodu (nagib iznosi  $b = 0,9794$ ), dok postoji statistički značajan odsječak ( $a = -1,3681 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

U svrhu provjere rasipanja rezultata, mogu se u dijagramu prikazati granice pouzdanosti (gornja i donja). One definiraju interval očekivanog odstupanja rezultata u odnosu na regresijski pravac uz zadanu pouzdanost (najčešće 95 %, pri čemu  $k$  iznosi 2). Rezultati izvan intervala omeđenog granicama pouzdanosti nazivaju se nekarakterističnim vrijednostima te se mogu u slučaju opravdanog tehničkog razloga izuzeti iz analize ekvivalencije. Izuzeti se može  $\leq 2,5$  % rezultata, uz uvjet da preostaje minimalno 40 ispravnih parova rezultata. Interval između regresijskog pravca i granica pouzdanosti računa se sljedećom formulom:

$$\delta_{cl}^2 = k^2 \cdot \left( \frac{\text{RSS}}{(n-2)} + (u_a^2)^* + (L^2 u_b^2)^{**} \right) \quad (25)$$

Zvjezdicama označeni članovi koriste se kao i u jednadžbi (24)(25),  $u_a^2$  u slučaju korekcije odsječka,  $L^2 u_b^2$  u slučaju korekcije nagiba te oba člana u slučaju istovremene korekcije odsječka i nagiba.

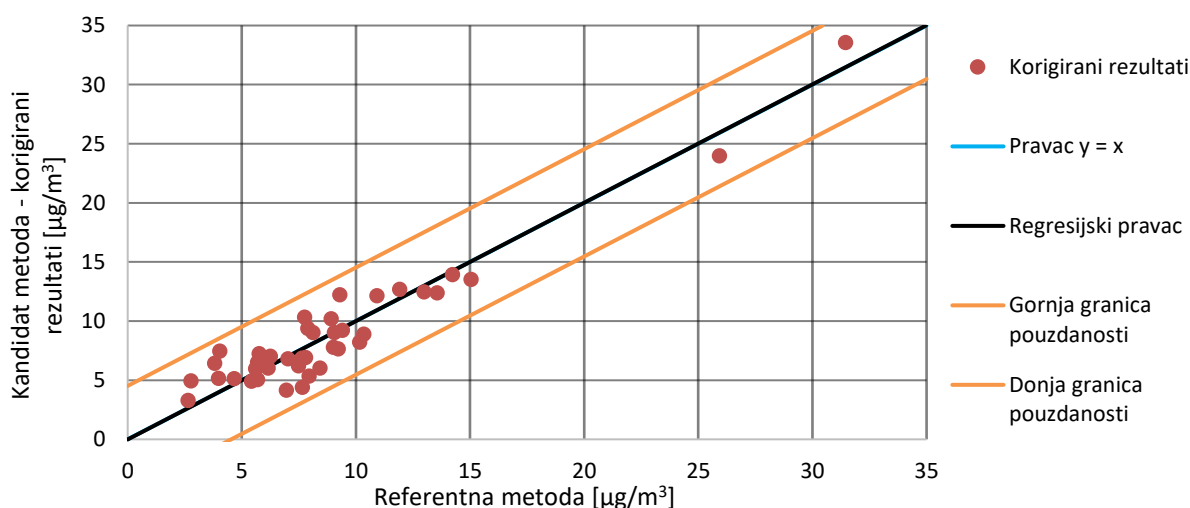
U ovom slučaju  $\delta_{cl}$  iznosi  $\pm 3,293 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , te se javlja tek jedna nekarakteristična vrijednost. Tijekom nekarakterističnog mjerenja nije bilo tehničkih problema, pa se taj rezultat ne izuzima iz daljnje analize.

Nakon ortogonalne regresije slijedi procjena mjerne nesigurnosti. Pri mjerenju je korišten samo jedan referentni uređaj, te se u nedostatku usporedbe za njegovu mjerna nesigurnost pretpostavlja iznos  $u_{RM} = 0,67 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Ostale vrijednosti računaju se izrazima (17), (15), (18) i (19).

**Tablica 15 - Parametri procjene mjerne nesigurnosti  $\text{PM}_{2,5}$**

Parametar	Iznos
$RSS$	$103 (\mu\text{g}/\text{m}^3)^2$
$u_{yi}$	$2,4985 \mu\text{g}/\text{m}^3$
$u_{AMS}$	8,3284 %
$U_{AMS}$	<b>16,6568 %</b>

Proširena mjerna nesigurnost zadovoljava uvjet iz Pravilnika ( $U_{AMS} \leq 25 \%$ ). No, pošto je odsječak statistički značajan (ne zadovoljava uvjet  $|a| > 2 u_a$ ), potrebno je uvesti kalibraciju rezultata kandidat metode (automatskog mjernog sustava). Uvodi se kalibracija odsječka i nagiba (iako je prema HRN EN 16450 dovoljna samo kalibracija odsječka), sukladno jednadžbi (22). Iz navedenoga slijedi korekcijska funkcija:  $y_{i,\text{corr}} = 1,021 y_i + 1,397$ .



**Slika 14 - Korigirani rezultati mjerenja  $\text{PM}_{2,5}$**

Za set korigiranih podataka provodi se identičan postupak obrade rezultata (ortogonalna regresija, procjena mjerne nesigurnosti) te će biti prikazani samo iznosi pomoćnih parametara i konačni rezultati.

Tablica 16 - Rezultati obrade korigiranih rezultata PM<sub>2,5</sub>

Parametar	Iznos
$\bar{y}_{\text{corr}}$	8,96 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
$\bar{x}$	8,96 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Broj rezultata $\text{CM}_{\text{corr}}$ iznad GPP	2
Broj rezultata $\text{CM}_{\text{corr}}$ iznad GV	2
$S_{xx}$	1175 $(\mu\text{g}/\text{m}^3)^2$
$S_{yy}$	1177 $(\mu\text{g}/\text{m}^3)^2$
$S_{xy}$	1122 $(\mu\text{g}/\text{m}^3)^2$
$d$	<b>1,001</b>
$c$	<b>-0,0091 <math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math></b>
$u_d$	0,0486
$u_c$	0,5088 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
$\delta_{cl}$	$\pm 4,529$
Nekarakterističnih rezultata	0
$RSS$	108 $(\mu\text{g}/\text{m}^3)^2$
$u_{y_i, \text{corr}}$	2,1628 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
$u_{\text{AMS, corr}}$	7,2092 %
$U_{\text{AMS, corr}}$	<b>14,4184 %</b>

Regresijski pravac seta korigiranih podataka praktički se poklapa s pravcem  $y = x$  (što prikazuje Slika 14), te se može opisati izrazom  $y_{i, \text{corr}} = 1,001 x_i - 0,0091$ , odnosno niti odsječak niti nagib nisu statistički značajni (ispunjavaju uvjete  $|d - 1| > 2 u_d$  i  $|c| > 2 u_c$ ). Interval pouzdanosti je širi nego prije kalibracije, zbog dodanog člana nesigurnosti kalibracije. Time više nema niti nekarakterističnih rezultata. Konačna proširena mjerna nesigurnost je nešto niža nego prije kalibracije, što je dodatan argument ispravnosti kalibracije, te još uvjerljivije zadovoljava uvjet  $U_{\text{AMS}} \leq 25 \%$ .

Zadovoljavanjem svih uvjeta utvrđena je ekvivalentnost kandidat metode i referentne metode. Ekvivalencija vrijedi za mjerenje  $PM_{2,5}$  tokom jesenske klimatske sezone, uz primjenu korekcijske funkcije na 24-satne uprosječene rezultate mjerenja. Korigirane 24-satne vrijednosti mogu se izvještavati sve do iduće provjere ekvivalencije (prema Pravilniku svakih 5 godina).

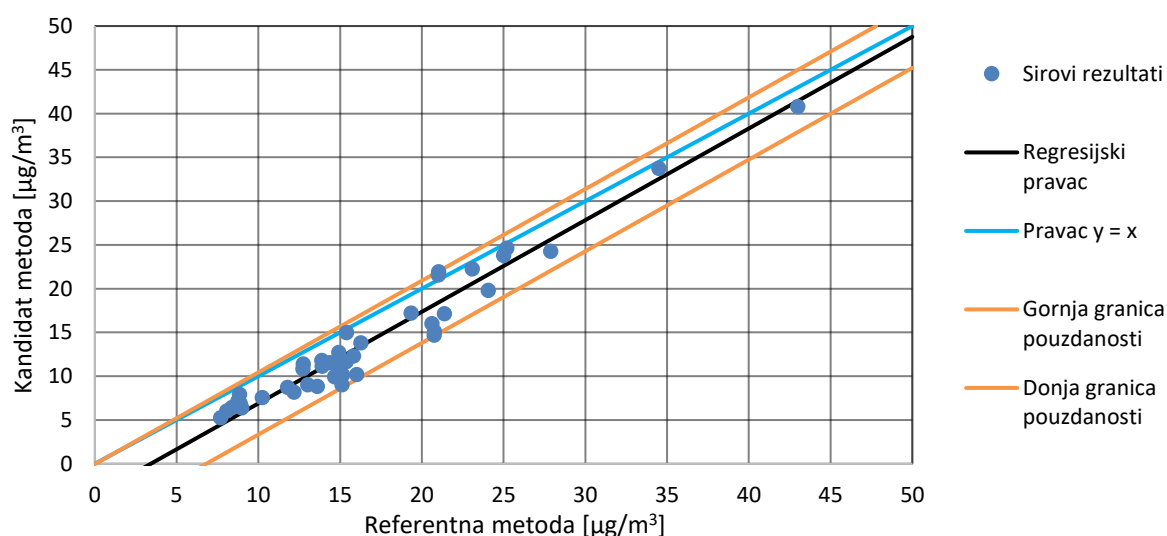
### 7.2.2. $PM_{10}$

Usporedna mjerenja koncentracije  $PM_{10}$  izvršena su također tokom jeseni. Prikupljen je 41 par ispravnih 24-satnih prosječnih rezultata referentne i kandidat metode.

**Tablica 17 - Osnovni podaci mjerenja  $PM_{10}$**

Podatak	Iznos
Broj parova rezultata ( $N$ )	41
Prosjek CM ( $\bar{y}$ )	14,01 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Prosjek RM ( $\bar{x}$ )	16,80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Broj rezultata RM iznad GPP	2
Broj rezultata RM iznad GV	0

Ponovno se javlja nedostatak rezultata iznad gornjeg praga procjene, koji se može opravdati mjerenjem na lokaciji i pri okolišnim uvjetima budućih mjerenja te većim statističkim značajem podataka.



**Slika 15 – Sirovi rezultati mjerenja  $PM_{10}$**

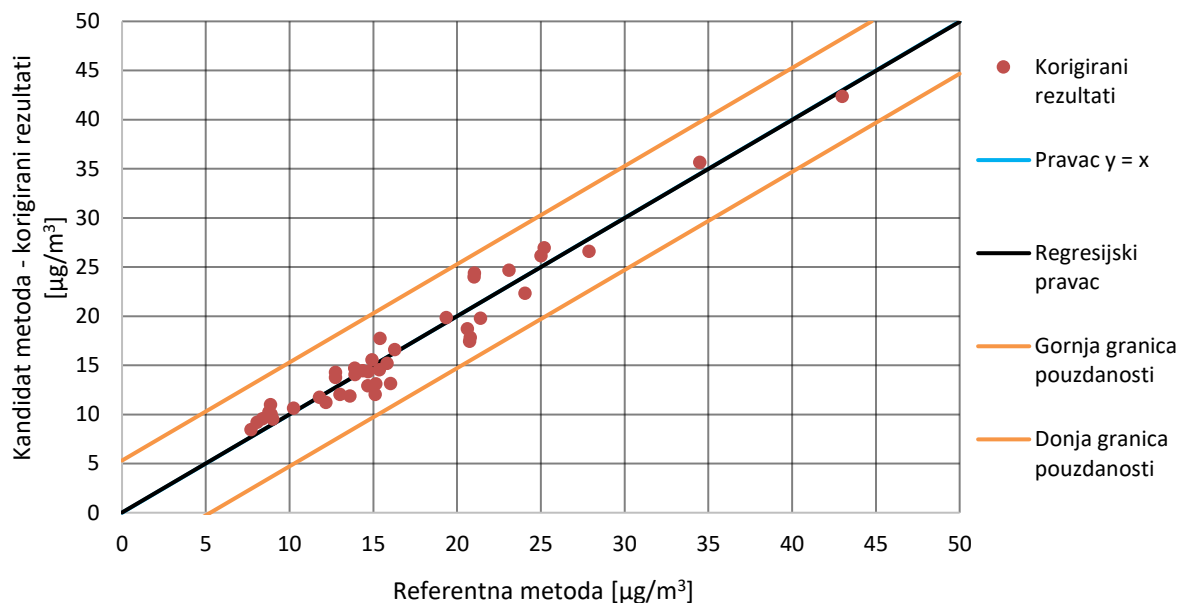
Postupak obrade sirovih podataka ekvivalentan je onom za  $PM_{2,5}$ , tako da će biti prikazani samo rezultati obrade.

**Tablica 18 - Rezultati obrade sirovih rezultata  $PM_{10}$**

Parametar	Iznos
$S_{xx}$	2137 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) <sup>2</sup>
$S_{yy}$	2337 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) <sup>2</sup>
$S_{xy}$	1,76 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) <sup>2</sup>
$b$	<b>1,0471</b>
$a$	<b>-3,5861 <math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math></b>
$u_b$	0,0381
$u_a$	0,6968 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
$\delta_{cl}$	$\pm 3,552$
Nekarakterističnih rezultata	0
$RSS$	123 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) <sup>2</sup>
$u_{yi}$	2,0517 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
$u_{AMS}$	4,1033 %
$U_{AMS}$	<b>8,2066 %</b>

Regresijski pravac definiran je jednadžbom  $y_i = 1,0471 x_i - 3,5861$ . Kao i kod  $PM_{2,5}$ , nagib je blizu neutralnog (u ovom slučaju pokazuje nešto veće vrijednosti), dok je odsječak značajan, te će biti potrebno provesti kalibraciju rezultata. Nekarakterističnih rezultata nema, što govori o vrlo dobrom podudaranju rezultata mjerenja, a ukazuje i na nisku mjernu nesigurnost. Proširena mjerna nesigurnost je znatno niža od uvjeta  $U_{AMS} \leq 25 \%$ .

S obzirom na značajan odsječak  $a$ , provest će se kalibracija rezultata, po odsječku i nagibu. Kalibracijska funkcija glasi:  $y_{i,corr} = 0,955 y_i + 3,425$ .



Slika 16 - Korigirani rezultati mjerenja  $PM_{10}$

Slika 16 pokazuje poklapanje regresijskog pravca korigiranih podataka s pravcem  $y = x$ , što potvrđuju nagib  $d$  i odsječak  $c$  koje prikazuje Tablica 19. Nagib i odsječak također zadovoljavaju uvjete  $|d - 1| > 2 u_d$  i  $|c| > 2 u_c$ . Interval pouzdanosti je ponovno širi nego prije korekcije, uslijed dodane nesigurnosti kalibracije. Konačna proširena mjerna nesigurnost kalibriranih rezultata nešto je veća nego prije kalibracije, no svejedno zadovoljava uvjet  $U_{AMS} \leq 25 \%$ . Razlog veće mjerne nesigurnosti leži u članu nesigurnosti kalibracije, koji ne postoji kod sirovih rezultata.

Zadovoljeni su svi uvjeti studije ekvivalencije (količina rezultata, nagib i odsječak regresijskog pravca i proširena mjerna nesigurnost), te se može utvrditi ekvivalentnost kandidat metode s referentnom metodom pri mjerenju koncentracije  $PM_{10}$  za jesensku klimatsku sezonu. Rezultati mjerenja (24-satni prosjeci) mogu se izvještavati uz utvrđenu korekciju, sve do sljedeće studije ekvivalencije (prema Pravilniku svakih 5 godina).

Tablica 19 - Rezultati obrade korigiranih rezultata PM<sub>10</sub>

Parametar	Iznos
$\bar{y}_{\text{corr}}$	16,80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
$\bar{x}$	16,80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Broj rezultata $\text{CM}_{\text{corr}}$ iznad GPP	2
Broj rezultata $\text{CM}_{\text{corr}}$ iznad GV	0
$S_{xx}$	2137 $(\mu\text{g}/\text{m}^3)^2$
$S_{yy}$	2131 $(\mu\text{g}/\text{m}^3)^2$
$S_{xy}$	2078 $(\mu\text{g}/\text{m}^3)^2$
$d$	<b>0,9988</b>
$c$	<b>0,0208 <math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math></b>
$u_d$	0,0364
$u_c$	0,6655 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
$\delta_{\text{cl}}$	$\pm 5,287$
Nekarakterističnih rezultata	0
$RSS$	112 $(\mu\text{g}/\text{m}^3)^2$
$u_{y_i,\text{corr}}$	2,5566 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
$u_{\text{AMS,corr}}$	5,1132 %
$U_{\text{AMS,corr}}$	<b>10,2264 %</b>

## 8. ZAKLJUČAK

Uvidom u studije učinka lebdećih čestica na ljudsko zdravlje ustanovljena je važnost praćenja njihovih koncentracija u atmosferi. Pregledom zakonske regulative i pripadajućih normi jasno je da se radi o striktno reguliranom području, s jasno postavljenim zahtjevima za određivanje reprezentativnih i točnih rezultata. Visoka tolerancija mjerne nesigurnosti ukazuje na znatne mogućnosti dodatnog istraživanja značajki lebdećih čestica.

U sklopu istraživanja korišten je automatski mjerni sustav najnovije generacije, zasnovan na optičkom brojaču čestica. Opisan je njegov princip rada te prednosti u odnosu na druge metode. Za potrebe studije ekvivalencije provedena su usporedna mjerenja referentnom i kandidat metodom na istoj mjernoj lokaciji, u neposrednoj blizini centra gospodarenja otpadom. Prikupljena je dostatna količina uparenih rezultata da bi se provela studija ekvivalencije s referentnom metodom za  $PM_{2,5}$  i  $PM_{10}$  za vrijeme jesenske klimatske sezone. Obradom sirovih rezultata (ortogonalnom regresijom i kalibracijom rezultata) potvrđena je ekvivalentnost automatskog mjernog uređaja s referentnom metodom. U oba slučaja je nakon kalibracije rezultata procijenjena proširena mjerna nesigurnost unutar dopuštenih granica, što omogućuje korištenje korigiranih rezultata kandidat metode pri izvještavanju javnosti i procjeni kvalitete zraka.

Niske koncentracije lebdećih čestica, koje su zabilježene tokom studije ekvivalencije, uz tek nekoliko rezultata iznad GV upućuju na zadovoljavajuću kvalitetu zraka. Za procjenu kvalitete zraka potrebni su cjelogodišnji podaci  $PM_{2,5}$  i  $PM_{10}$ . Prije toga potrebno je provesti studiju ekvivalencije za sve 4 klimatske sezone te odrediti pripadajuće kalibracijske funkcije. Visoke koncentracije onečišćujućih tvari na godišnjoj razini mogu ukazati na štetnost centra gospodarenja otpadom na zdravlje ljudi u neposrednoj blizini, odnosno biti pokretač poboljšanja sustava gospodarenja otpadom. Studije ekvivalencije za ostale klimatske sezone i ocjena kvalitete zraka nameću se kao logičan nastavak ovog rada.



## 9. LITERATURA

- [1] World Health Organization: World health report 2002. Reducing risks, promoting healthy life. Geneva, 2002.
- [2] World Health Organization: Air quality guidelines. Global update 2005. Geneva, 2005.
- [3] World Health Organization: WHO air quality guidelines for Europe, 2<sup>nd</sup> edition. Geneva, 2000.
- [4] Cohen AJ et al.: Urban air pollution. In: Ezzati M et al., eds.: Comparative quantification of health risks. Global and regional burden of disease attributable to selected major factors. Geneva, 2004.
- [5] WHO Regional Office for Europe: Health risks of particulate matter from long-range transboundary air pollution. Copenhagen, 2006.
- [6] United States Environmental Protection Agency: Health and Environmental Effects of Particulate Matter (PM). Washington, 2018. Dostupno na: [24. studeni 2019.]
- [7] Zakon o zaštiti okoliša (NN 80/13, 153/13, 78/15, 12/18, 118/18)
- [8] Zakon o zaštiti zraka (NN 130/11, 47/14, 61/17, 118/18)
- [9] Pravilnik o praćenju kvalitete zraka (NN 79/17)
- [10] Pravilnik o uzajamnoj razmjeni informacija i izvješćivanju o kvaliteti zraka i obvezama za provedbu odluke komisije 2011/850/EU (NN 3/16)
- [11] Uredba o razinama onečišćujućih tvari u zraku (NN 117/12, 84/17)
- [12] HRN EN 16450:2017 Vanjski zrak – Automatski mjerni sustavi za mjerenje koncentracije lebdećih čestica (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub>), prvo izdanje, ožujak 2017.
- [13] Direktiva 2008/50/EZ Europskog parlamenta i Vijeća o kvaliteti zraka i čistijem zraku za Europu (SL L 152, 11. 6. 2008.)
- [14] Direktiva Komisije (EU) 2015/1480 od 28. kolovoza 2015. o izmjeni određenih priloga direktivama 2004/107/EZ i 2008/50/EZ Europskog parlamenta i Vijeća o utvrđivanju pravila za referentne metode, validaciju podataka i lokaciju mjernih točaka uzorkovanja za ocjenjivanje kvalitete zraka (SL L 224, 29. 8. 2015.)
- [15] HRN EN 12341:2014 Vanjski zrak – Određivanje masene koncentracije suspendiranih čestica PM<sub>10</sub> ili PM<sub>2,5</sub> standardnom gravimetrijskom metodom, drugo izdanje, svibanj 2014.

- [16] Uredba o okolišnoj dozvoli (NN 08/14, 5/18)
- [17] Informacijski sustav zaštite zraka – Hrvatska agencija za okoliš i prirodu. Dostupno na: <http://iszz.azo.hr/iskzl/> [2. prosinac 2019.]
- [18] Sven Leckel Ingenieurbüro GmbH: Sequential Sampler SEQ47/50, Instruction Manual. Berlin, 2007.
- [19] Queensland Government: Tapered element oscillating microbalance. Brisbane, 2017. Dostupno na: <https://www.qld.gov.au/environment/pollution/monitoring/air/air-monitoring/measuring/oscillating-microbalance> [17. prosinac 2019.]
- [20] Verewa GmbH: Beta-Dust Monitor F-701-20, Technical Manual. Hamburg, 2005.
- [21] Palas GmbH: Fidas Fine Dust Monitor System, Operating manual. Karlsruhe, 2016.
- [22] Comde-Derenda GmbH: APM-2 Instruction Manual. Stahnsdorf, 2014.
- [23] EnviroSys Ltd.: APDA-372 Horiba Group Europe. Dostupno na: <https://enviro-sys.gr/en/catalog/environmental-systems/air-pollution/particulate-analyzers/apda-372-horiba-group-europe> [23. prosinac 2019.]
- [24] Svijet kvalitete: Mjerna nesigurnost. 2013. Dostupno na: <https://www.svijet-kvalitete.com/index.php/umjeravanje/1533-mjerna-nesigurnost> [30. Prosinac 2019.]

## **PRILOZI**

I      CD-R disk