Emisije sumporovodika u okruženju naftne industrije kao pokazatelj procjene kvalitete zraka

Španić, Magdalena

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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:184:742158

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the University of Rijeka, Faculty of Medicine - FMRI Repository

zir.nsk.hr

UNIRI DIGITALNA KNJIŽNICA

Image not found or type unknown

SVEUČILIŠTE U RIJECI

MEDICINSKI FAKULTET

DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ

SANITARNOG INŽENJERSTVA

Magdalena Španić

EMISIJE SUMPOROVODIKA U OKRUŽENJU NAFTNE INDUSTRIJE KAO POKAZATELJ PROCJENE KVALITETE ZRAKA

Diplomski rad

Rijeka, 2019.

SVEUČILIŠTE U RIJECI

MEDICINSKI FAKULTET

DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ

SANITARNOG INŽENJERSTVA

Magdalena Španić

EMISIJE SUMPOROVODIKA U OKRUŽENJU NAFTNE INDUSTRIJE KAO POKAZATELJ PROCJENE KVALITETE ZRAKA

Diplomski rad

Rijeka, 2019.

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

Diplomski rad obranjen je dana 12.07.2019. godine na Katedri za zdravstvenu ekologiju Medicinskog fakulteta Sveučilišta u Rijeci pred povjerenstvom u sastavu:

1. izv.prof.dr.sc. Aleksandar Bulog, dipl.sanit.ing.
2. izv.prof.dr.sc. Sandra Pavičić Žeželj, dipl.sanit.ing.
3. doc.dr.sc. Željko Linšak, dipl.sanit.ing.

Rad ima 39 stranica, 15 slika, 8 tablica, 20 literaturnih navoda.

Sažetak:

Onečišćenje zraka je svako unošenje štetnih tvari i energije čime se narušava prirodno funkcioniranje živih i neživih organizama. Postoje različiti izvori onečišćenja, ali razina njihova opterećenja biosfere ovisi o napretku tehnologije u poljoprivredi, prometu i industriji, što je i glavna tema ovog istraživanja. Naftna industrija onečišćuje zrak tijekom prerade sirove nafte ili plina uslijed čega dolazi do oslobađanja sumporovodika. Sumporovodik je otrovan, zapaljiv plin bez boje koji mirisom podsjeća na pokvarena jaja. Klinički učinci sumporovodika ovisni su o trajanju izloženosti i koncentraciji istog. U radu će se promatrati utjecaj sumporovodika na kvalitetu zraka u okruženju naftnih industrija tijekom 2018. godine, prema podacima s mjernih postaja koje su u blizini rafinerija. Kvaliteta zraka na tim područjima nije jednaka, zabilježena je 1. i 2. kvaliteta zraka, odnosno čist i onečišćen zrak.

Ključne riječi : sumporovodik, nafta, naftna industrija, kvaliteta zraka

Abstract:

Air pollution occurs when harmful substances and energy are being introduced into the environment, which damages the natural environment of living and non-living organisms. There are different sources of pollution; however, the level they pollute the biosphere depends of technology development in agriculture, traffic and industry - which is the main point of this research. Gas and oil industry causes the air pollution by releasing hydrogen sulphide, which occurs when processing crude oil or gas. Hydrogen sulfide (H_2S) is toxic, flammable and transparent gas with rotten egg like smell. The clinical effects of H_2S depend on its concentration and the duration of exposure. In this work, we will examine the impact of H_2S on air quality in oil and gas industry environment in 2018, using the data of the monitoring capabilities near refineries. Air quality in this environment is not the same; we recorded this as level I and level II air quality – clean and polluted air.

Key words: Hydrogen Sulfide, gas and oil, oil industry, air quality

SADRŽAJ:

1. UVOD 1
1.1. SUMPOROVODIK (H_2S) 1
1.1.1. TOKSIČNOST SUMPOROVODIKA 2
1.2. NAFTA 3
1.2.1. KEMIJSKI SASTAV 4
1.2.2. DOBIVANJE NAFTE 4
1.2.3. TRANSPORT NAFTE 5
1.2.4. PROCESI PRERADE NAFTE 5
1.2.5. PROIZVODI PRERADE 7
1.2.6. UTJECAJ PRERADE NAFTE NA OKOLIŠ 8
1.2.7. RAFINERIJA NAFTE URINJ 10
1.2.8. RAFINERIJA NAFTE BROD 11
1.3. ZRAK 12
1.3.1. ONEČIŠĆENJE ZRAKA 14
1.3.2. ZAKONSKI PROPISI I KVALITETA ZRAKA 17
2. CILJ ISTRAŽIVANJA 19
3. MATERIJALI I METODE 20
3.1. MJERNA POSTAJA URINJ 20
3.2. MJERNA POSTAJA SLAVONSKI BROD 2 22
3.3. METODA MJERENJA 23
3.4. PRINCIP METODE 24
4. REZULTATI 26
4.1. TABLIČNI PRIKAZ REZULTATA 26
4.2. GRAFIČKI PRIKAZ REZULTATA 29
5. RASPRAVA 33
6. ZAKLJUČAK 36
7. LITERATURA 37
8. ŽIVOTOPIS 39

1. UVOD

1.1. SUMPOROVODIK (H_2S)

Sumporovodik je zapaljivi, bezbojni, otrovni plin s mirisom na pokvarena jaja. U zraku gori blijedo plavim plamenom. Vodene otopine sumporovodika su nestabilne, a budući da apsorbirani kisik uzrokuje stvaranje elementarnog te otopine postaju mutne. Topljiv je u vodi, eteru, alkoholu i glicerolu. Tekući oblik je stabilan na sobnoj temperaturi. Sumporovodik se emitira spaljivanjem loživog ulja i ugljena koji sadrže sumpor pri čemu organska tvar prolazi kroz proces truljenja. Velike količine sumporovodika se koriste u proizvodnji teške vode za nuklearne reaktore. Može se proizvesti u industriji kože u kojoj se koristi natrijev sulfid za uklanjanje dlaka iz kože prije štavljenja. Koristi se u metalurgiji te u proizvodnji kemikalija, kao analitički reagensi. Primarni stacionarni izvori kod kojih su prijavljene emisije sumporovodika su elektroprivredna poduzeća, operacije vađenja nafte i plina te usluge opskrbe parom i klimatizacijom. Molekulska masa spoja je 34,1 g/mol, gustoća vodene otopine je 1,343 g/ml. Točka vrenja mu iznosi -60 °C, a talište -82 °C. Reagira kao kiselina i kao redukcijsko sredstvo te je eksplozivan i zapaljiv kada se izlaže bakru, tj. bakrenom prahu, u prisutnosti kisika. Unatoč tome što je sumporovodik vrlo zapaljiv i eksplozivan, smatra se stabilnim plinom. S obzirom da je teži od zraka, može doseći znatno dalje od mjesta paljenja te je odgovoran za mnoge incidente, posebice u naftnoj industriji. Klinički učinci sumporovodika ovisni su o koncentraciji i trajanju izloženosti istom. (1,2)

1.1.1. TOKSIČNOST SUMPOROVODIKA

Inhalacija je najvjerojatniji put izlaganja čovjeka sumporovodiku. Akutna izloženost može uzrokovati trenutni zastoj disanja ako je čovjek izložen visokim koncentracijama sumporovodika. Teži je od zraka pa se zato nakuplja pri dnu prostorije. Stvara složene veze sa željezom u enzimima mitohondrijskih citokroma te na taj način blokira vezanje kisika i stanično disanje. Prema prijavljenim podacima, sumporovodik je jedan od najčešćih uzroka iznenadne smrti u radnoj okolini. Može iritirati dišne puteve i oči te postoji mogućnost nastanka plućnog edema nakon dulje izloženosti. Simptomi do kojih dolazi nakon izloženosti su glavobolja, mučnina, kašalj i povraćanje. Bolesnici nakon trovanja sumporovodikom mogu imati oštećenje sluznica, tahikardiju, cijanozu, laktičnu acidozu i gubitak svijesti. Otkrivanje sumporovodika kod pacijenata za koje se sumnja da su izloženi može se postići mjerenjem razine tiosulfata kromatografijom tkiva ili krvi. Žrtve trovanja sumporovodikom potrebno je ukloniti s mjesta izlaganja te primjeniti kisik. Nacionalna smjernica za izloženost sumporovodiku je 70 mg/m^3 tijekom 10 minuta. Pri koncentracijama koje prelaze 70 mg/m^3 olfaktorni umor spriječava otkrivanje mirisa na pokvarena jaja te dolazi do gubitka osjeta njuha. Periferni živčani sustav je primarni ciljni sustav koji je odgovoran za kroničnu toksičnost, a krajnja točka za akutnu toksičnost je dišni sustav. Karcinogenost sumporovodika nije ispitivana od strane Međunarodne agencije za istraživanje raka. (2,3)

1.2. NAFTA

Nafta je tekuća (kapljevita) do polučvrsta tvar koja se sastoji od mnoštva ugljikovodika te sadrži dušikove, sumporove organske spojeve, kisikove organske spojeve te male udjele teških metala. Najčešće je smeđe-zelene te smeđe-crne boje. Nafta je nastala od preostalih organskih tvari u slojevima zemlje, životinjskog je te biljnog podrijetla. Nafta se pretežito nalazi u odvojenim ležištima koja su nastala djelovanjem utjecaja erozijskih procesa. Uz naftu, ondje se može pronaći i plin (najvećim djelom sastoji se od metana), a sadrži i sumporovodik, ugljikov dioksid, pare i plinove viših ugljikovodika i druge plinove. Plinovi su poznatiji kao zemni ili prirodni plin, u krutom obliku kao bitumen ili asfalt, a u tekućem kao nafta. Plinovi se mogu izvojiti na način da se smanji tlak kod proizvodnje nafte na naftnom polju te kod procesa primarne prerade nafte u rafinerijama. Neke krutine, npr. parafin i bitumen, dobivaju se preradom nafte, dok neke ostaju u naftnim proizvodima. Prirodni plin se može pronaći zajedno s naftom ili bez nje, samostalno. Svjetska potrošnja i proizvodnja nafte uvjetovana je potrebama petrokemijske industrije i energetskim potrebama. Nafta se ne upotrebljava u njenom izvornom obliku, odnosno teško ju je koristiti u prvobitnom obliku, no nakon frakcionacije poprima svojstva koja olakšavaju njenu upotrebu. Kod naftne industrije vidljiv je napredak u razvijanju procesa prerade, ponajviše konverzijskih i separacijskih procesa. Nafta je ograničene dostupnosti jer je neobnovljivo fosilno gorivo koje će još dugi niz godina biti glavni izvor energije, a to je izvedivo zbog otkrivanja inovativnih postupaka crpljenja iz već postojećih izvora, otkrivanjem novih izvora i poboljšanjem procesa prerade. Potražnja nafte je uvelike bazirana na ukapljene plinove, petrokemijske sirovine i motorna goriva te neke posebnije proizvode (npr. bitumen). (4,20)

1.2.1. KEMIJSKI SASTAV

Nafta sadrži ugljikovodične spojeve, organske spojeve dušika, kisika i sumpora, te metale u manjoj količini. Organski spojevi dušika, kisika i sumpora imaju sklonost za koncentriranje u frakcijama nafte s povišenim temperaturama vrelišta te se zato otežava obrada tih naftnih frakcija. Dio nafte koji se sastoji od ugljikovodika je spoj parafinskih, aromatskih i naftenskih organskih spojeva. Udio sumporovih spojeva u nafti je između 0.1 i 2% i jedni su od najvažnijih heteroatomskih spojeva. U nafti ima otprilike 200 sumpornih spojeva, a najčešći su sulfidi, sumporovodik, disulfidi, merkaptani, tiofeni... (4)

1.2.2. DOBIVANJE NAFTE

Najveći dio nafte smješten je u ležištima koja su pod visokim tlakovima. Pri takvim uvjetima u nafti su otopljene velike količine naftnog plina. Nafta je pogodnija za dobivanje i lakša ako je količina plina u njoj veća. Nafta se kroz bušotine prenosi na površinu koje se postavljaju u obliku trokutne, odnosno četverokutne mreže. Dvije bušotine obično moraju biti razmaknute od 300 do 400 metara. Nafta se na površinu iznosi samoizlijevanjem ili mehaničkim podizanjem. U početku iskorištenja ležišta naftu eruptiraju bušotine, a kako tlak postaje postupno nedostatan za iznošenje naftne na površinu, počinje se primjenjivati plinski lift ili dubinske sisaljke. Kontinuiranim podizanjem plinskim liftom nastavlja se eruptiranje, dok se kod povremenog podizanja plin potiskuje u bušotine koje se nalaze ispod stupca nakupljene nafte te se širenjem i tlakom nafta podiže na površinu. Nafta se iz dubina crpi dubinskim sisaljkama. Ovisno radi li se o laganoj ili viskoznoj i gustoj nafti koriste se centrifugalne i klipne sisaljke, odnosno vijčane sisaljke. (19)

1.2.3. TRANSPORT NAFTE

Nafta se od mjesta dobivanja do rafinerija u kojima se prerađuje transportira brodovima, željezničkim ili autocisternama i naftovodima. Transportiranje nafte željezničkim ili autocisternama je skuplje te se najčešće koristi na kratkim relacijama gdje nema naftovoda. Kod plovnih rijeka na čijim se obalama nalaze rafinerije, nafta se transportira u riječnim teglenicama (brodovi). Najjeftiniji način transporta je naftovod koji se koristi za transport nafte od naftnih polja do nekih većih morskih luka iz kojih se nafta prevozi brodom do pojedine rafinerije ili terminala. Od rafinerija ili terminala se ponovno naftovodima transportira do rafinerija koje su smještene u unutrašnjosti. (20)

1.2.4. PROCESI PRERADE NAFTE

Procesi su podijeljeni na primarne, sekundarne i procese obrade. Primarni procesi su oni kod kojih se ne mijenja ni struktura ni veličina ugljikovodika, a čine ih sljedeće operacije: destilacija, apsorpcija, adsorpcija, desorpcija, kristalizacija, ekstrakcija, itd.

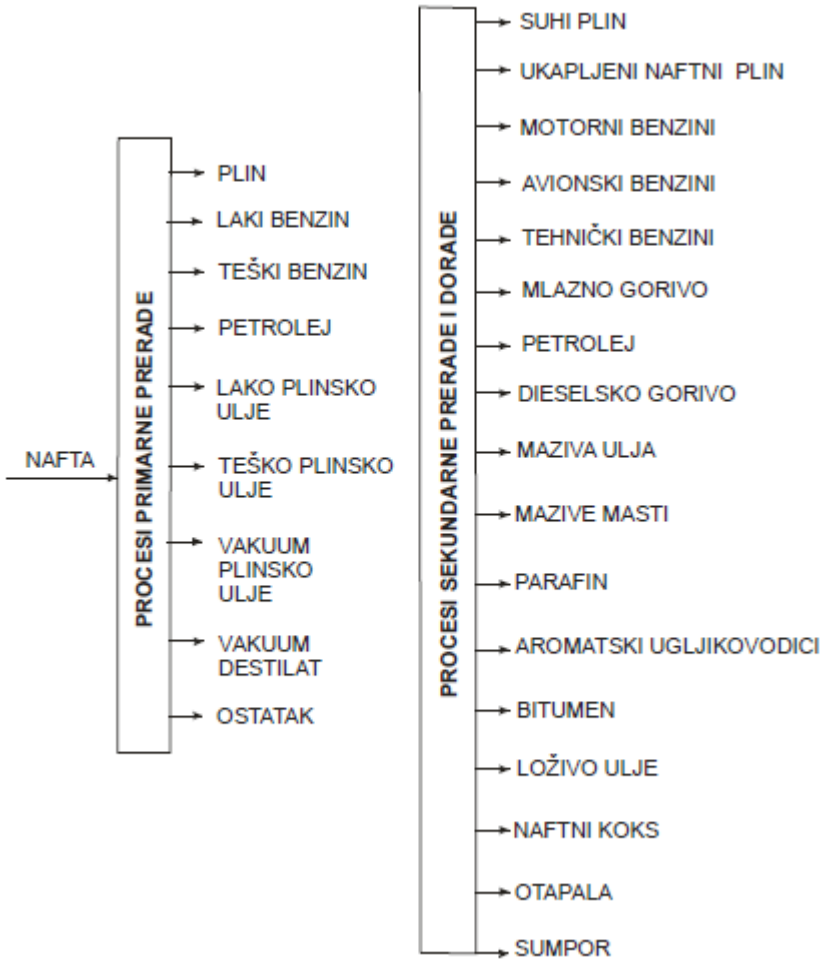
Destilacija

Rafinerijska prerada započinje procesom destilacije i na taj način se dobivaju osnovne frakcije, kao što su plinske frakcije, laki i teški benzin. Te osnovne frakcije se najčešće rabe kao polazne tvari (sirovine) kod sekundarne prerade nafte. Proces se izvodi u kolonama za destilaciju, a provode se dvije vrste: destilacija koja se izvodi pri sniženom tlaku i destilacija koja se provodi pri atmosferskom tlaku. Frakcije kojima je vrelište niže od 400^{o}C izdvojit će se destilacijom pod atmosferskim tlakom, zato što se povišenjem temperature pokreće reakcija krekiranja te se nakon toga vakumskom destilacijom provodi frakcionacija. Rasponi vrelišta ovisni su o željenim svojstvima proizvoda i sastavu nafte.

Da bi se povećali udjeli pojedinih ekonomičnih proizvoda te radi povećavanja kvalitete istih, kod sekundarnih procesa vrši se pretvorba prisutnih ugljikovodika. Glavni cilj tih takozvanih obratnih procesa je pretvorba proizvoda s višim vrelištem u proizvode s nižim vrelištem. Primjeri sekundarnih procesa su: izomerizacija, oligomerizacija, alkilacija, reformiranje i krekiranje.

Procesi obrade se koriste da bi se poboljšala kvaliteta naftnih gotovih proizvoda i međuproizvoda. Ponajprije se koriste za uklanjanje dušičnih spojeva, sumpornih spojeva i kisikovih spojeva te da bi se poboljšala oksidacijska stabilnost. Najbitniji procesi su: oksidacijski procesi, obrađivanje vodikom, kemijske metode i procesi kod kojih se dobivaju maziva ulja. (4)

1.2.5. PROIZVODI PRERADE



Slika 1. Shematski prikaz produkata dobivenih primarnim i sekundarnim procesima

Izvor: Sertić-Bionda, K., 2006.,Procesi prerade nafte, Zagreb, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

1.2.6. UTJECAJ PRERADE NAFTE NA OKOLIŠ

Rafinerije nafte pretvaraju sirovu naftu, ugljen ili prirodne plinove u gorivo (benzin, dizel, parafin, kerozin). Rafinerije nafte zagađuju vodu, zemlju i zrak. Zrak je zagađen s mnoštvom zagađivača koji se ispuštaju i izlaze iz rafinerije. Tlo je zagađeno s velikom količinom štetnog otpada koji se uklanja iz rafinerija. Voda je također zagađena posljedicama onečišćenja zraka te ispuštanjem štetnih tvari iz rafinerija u vodotoke, a podzemna voda također može biti onečišćenja slučajnim izljevima nafte iz rafinerija. Naftne rafinerije uzrokuju stvaranje smoga i zagađenje zraka te svakodnevno ispuštaju preko 100 vrsta kemikalija. Emitiraju plinove kao što su ugljični dioksid, sumporni dioksid, sumporovodik, dušikov oksid, metan, dioksini, fluorovodik, klor, benzen i drugi. Mnogi plinovi koje ispuštaju rafinerije su štetni za ljude i mogu uzrokovati trajno oštećenje i smrt, a simptomi koji se mogu primjetiti su respiratorni problemi (astma, kašalj, bol u prsima, otežano disanje, gušenje), iritacije kože, problemi s očima, mučnina, glavobolje pa sve do raka i leukemije. Najviše pogođena dobna skupina su mala djeca i starije osobe. Slika 2. prikazuje kako izgleda zrak iznad rafinerije u Bosanskom Brodu. (5)



Slika 2. Rafinerija Bosanski Brod

Izvor: https://www.tportal.hr/vijesti/clanak/sporazum-o-zastiti-okolisa-s-bih-sto-prije-20130109/print

Naftna industrija je industrija koja svake godine preradi oko 3,5 milijarde tona sirove nafte. Veće rafinerije integrirane s petrokemijskim postrojenjima mogu proizvesti dodatne različite sintetičke derivate, od goriva i maziva, čistih kemikalija, aditiva, sintetičkih proizvoda, itd. Osnovna svrha naftne industrije je pronaći i donijeti nadzemni prirodni plin i sirovu naftu, preraditi ga u gotove proizvode i distribuirati naftne derivate kupcima. Do zagađenja dolazi zbog nekontroliranog izlijevanja i curenja, te tijekom transporta sirove nafte i proizvoda. Zagađenje zraka iz naftne industrije može se klasificirati kao emisije iz izgaranja, procesne emisije, emisije iz rukovanja i skladištenja tekućim naftnim derivatima, fugitivne emisije i sekundarne emisije. Propuštanjem tekućine iz procesa, proizvodnje, skladišne opreme ili cjevovoda do tla, može se također doprinijeti zagađenju podzemne vode. Do onečišćenja zraka tijekom prerade prirodnog plina ili sirove nafte dolazi zbog oslobađanja hlapljivih organskih spojeva, sumporovodika i amonijevih spojeva u različitim omjerima. Emisija se uglavnom odvija kroz otvore (npr. reaktore), opremu za odvajanje i pročišćavanje proizvoda (filteri, centrifuge) i opremu destilacijskih kolona (kondenzatori, posude za prihvat, pumpe). Zbog visoke potrošnje energije u rafinerijama, više od 50% ukupne količine zagađivača nastaje izgaranjem iz rafinerije te onečišćuje zrak. Fugitivne emisije u rafineriji oslobađaju se iz curenja opreme, ventila, pumpi, prirubnica, kompresora, rasterećenja tlakova. Sekundarne emisije su emisije koje nastaju na izvoru prikupljanja i pročišćavanja otpadnih voda, npr. u rovovima, jamama, bazenima za površinsku akumulaciju i aeraciju. Ova kategorija uključuje i organsku emisiju iz postupaka spaljivanja tekućeg otpada, slučajnog izlijevanja, izlijevanja, curenja i drugih raznih izvora. (6)

1.2.7. RAFINERIJA NAFTE URINJ

INA (Industrija nafte d.d.) ima dvije rafinerije goriva koje su smještene u Sisku i u Kostreni (Urinj). Rafinerija nafte Urinj smještena je na morskoj obali te ima pristup luci za brodove dubokog gaza i cjevovodnom sustavu JANAF (Jadranski naftovod d.d.). Riječka rafinerija osnovana je 1882. godine, a s radom je počela 1883. godine na lokaciji Mlaka u Rijeci te je treća po starosti djelatna rafinerija nafte u Europi. S obzirom na burnu povijest grada Rijeke, riječka je rafinerija izgrađena kao izravna posljedica naraslih potreba Austro-Ugarske Monarhije za naftom te je riječka industrija u tom razdoblju snagom bila jednaka polovici industrije cjelokupne Hrvatske. Vlada Republike Hrvatske 2003. godine je objavila obavijest o privatizaciji državne kompanije INA-e, a to uključuje i Rafineriju nafte Rijeka. Mađarska kompanija MOL postaje postaje Inin strateški partner te do sada vlasnik već 47,16% INA-nih dionica. 2007. godine rafinerija je zabilježila preradu 150-milijunte tone nafte. U rafineriji se krenulo u novi razvojni ciklus da bi se moglo pratiti norme koje donose pomake u kvaliteti goriva. To uključuje izgradnju postrojenja hidrodesulfurizacije, proizvodnje vodika, blagog hidrokrekinga, proizvodnje sumpora i drugih. Slika 3. prikazuje rafineriju nafte Urinj. (12, 13)



Slika 3. Rafinerija nafte Urinj

Izvor: https://kostrena.hr/obavijest-rafinerije-nafte-rijeka-2/

1.2.8. RAFINERIJA NAFTE BROD

„Rafinerija nafte Brod“ jedina je kompanija u Bosni i Hercegovini za preradu nafte i naftnih derivata. Rafinerija nafte Brod proizvodi naftne derivate i prerađuje sirovu naftu te su usklađeni s europskom normom kvaliteta EURO 5. Kontinuirano se provodi kvaliteta sirove nafte i rada procesa postrojenja, kao i kvaliteta gotovih komercijalnih proizvoda koju provodi centralni laboratorij Rafinerije nafte Brod. Naftni derivati plasiraju se na domaća, regionalna te strogo kontrolirana europska tržišta. Kapaciteti proizvodnje zadovoljavaju potrebe domaćeg tržišta, a rad rafinerije utječe na cijenu i kvalitetu naftnih derivata u BiH. U okviru rafinerije nalaze se: energane, kompleksi spremnika, laboratoriji, postrojenja za tretman otpadnih voda, pristanište za otpremu nafte vodenim putem, odlagališta naftnih derivata kamionskim spremnicima, tehnološka postrojenja stare i nove linije. Osnovni proizvodu su: motorni benzini, bitumeni, dizel goriva, tekući naftni plin, sumpor, lož ulje. Postrojenja za preradu nafte opskrbljuju se sirovom naftom Jadranskim naftovodom (JANAF) te to omogućuje kontinuiran rad. Rafinerija nafte Brod posluje u sklopu OPTIMA grupe, a u vlasništvu je ruske naftne kompanije „Zarubezhneft“. Rafinerija je jedan od najvažnijih privrednih subjekata u BiH i Republici Srpskoj te svojim poslovanjem doprinosi razvoju i rastu zaposlenosti i industrijske proizvodnje. Slika 4. prikazuje rafineriju nafte Brod. (14)



Slika 4. Rafinerija nafte Brod

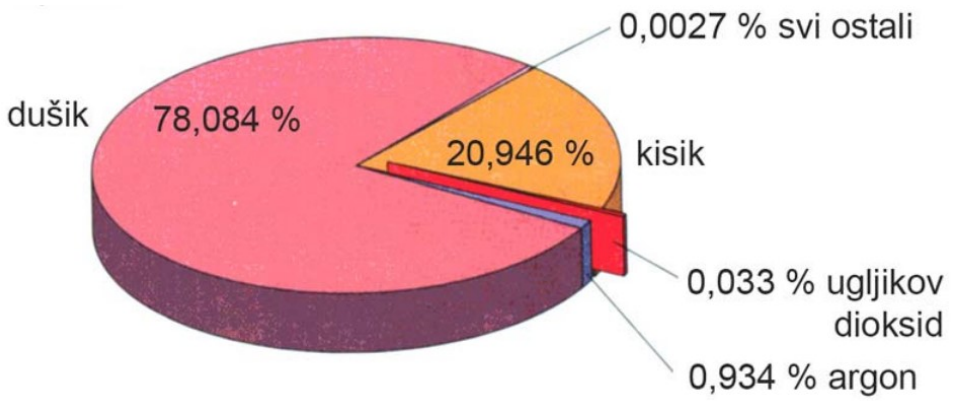
Izvor: http://www.poslovni.hr/hrvatska/graani-slavonskog-broda-uskoro-bi-trebali-udisati-cisti-zrak-pao-dogovor-izmeu-cermaka-rusa-i-plinacroa-353566

1.3. ZRAK

Atmosferski zrak je smjesa plinova vezana uz Zemlju gravitacijskim silama i nužna je za život na Zemlji, sudjeluje u njezinoj rotaciji i tvori atmosferu. Kisik i dušik su najzastupljeniji sastojci zraka koji čine 99,03% čistog i suhog zraka. Osim dušika i kisika, u zraku ima u malim količinama plemenitih plinova (argon, helij, neon, kripton, ksenon), ugljikova dioksida i metana. Sastav zraka prikazan je na slici 5. Suhi, čisti zrak je plin bez okusa, boje i mirisa. Ukupna masa suhog zraka iznosi $5{,}2 \cdot 10^{18}$ kg. Njegova fizikalna svojstva ovisna su o tlaku, temperaturi i nadmorskoj visini. Prosječna molarna masa suhog zraka iznosi 28,96 g/mol, a gustoća pri temperaturi 0 C i tlaku 101325 Pa, iznosi 1,225 kg/m^3. Vjetar nastaje miješanjem zračnih masa različite temperature, gustoće i tlaka. U sastavu zraka nalazi se i vodena para kojoj je volumni udjel prosječno 1%, ovisno o nadmorskoj visini. Važni sastojci zraka su

vodena para i ugljikov dioksid koji provode absorpciju toplinskog zračenja zemlje, pretežno ga vraćaju na Zemlju te se na taj način zagrijavaju oceani i tlo.

Kisik je najreaktivniji sastojak zraka i troši se pri izgaranju fosilnih goriva, mnogim tehnološkim procesima i u prirodnim procesima (oksidacija stijena, disanje ljudi, biljaka i životinja). Dušik je esencijalan element, kemijski inertan te je kao takav jedan od najvažnijih sudionika u biološkim procesima. Atmosferski zrak je zagađen u industrijskim područjima. Zrak u tim područjima sadrži visoke koncentracije sumpornih spojeva, kao što je sumporni dioksid (SO_2) koji uzrokuje kisele kiše i dušične okside (NO_2). Kada se kiseloj kiši doda magla ili rosa nastaje ekstremno mokra i nagrizajuća okolina. U industrijskim procesima zrak, odnosno kisik ima ulogu oksidansa, osim toga primjenjuje se kao sredstvo za hlađenje i grijanje te ima brojne druge funkcije. (7,8)



Slika 5: Sastav suhog zraka na razini mora

Izvor: http://eskola.chem.pmf.hr/udzbenik/u72/8%20zrak.pdf

1.3.1. ONEČIŠĆENJE ZRAKA

Onečišćenje zraka je odstupnje od njegovog normalnog sastava što uzrokuje izravnu štetu za zdravlje ljudi i opstanak živih organizama. Obuhvaća prisutnost jedne ili više tvari kao što su pare i plinovi u koncentracijama koje mogu negativno utjecati na žive organizme i biljke, te aerosoli (magla, dim, prašina). Unatoč tome što se nastoji smanjiti štetne emisije koje zagađuju zrak, danas prema procjenama u svijetu godišnje umire oko 3 milijuna ljudi zbog zagađenja. Postoje dvije vrste zagađenja: akutni (kratkotrajni) i kronični (dugotrajni) učinci. Brojna istraživanja dokazuju da onečišćenje zraka može dovesti do raznih zdravstvenih problema, npr. akutne respiratorne bolesti, astma, plućne bolesti i karcinomi. Izvori onečišćenja se dijele na prirodne i umjetne.

Prirodni izvori onečišćenja zraka su:

- dim
- pepeo
- plinovi koje uzrokuju šumski požari
- močvarni plinovi
- mikroorganizmi
- magla
- vulkanski pepeo i vulkani
- prašina
- aeroalergeni
- čestice morske soli
- prirodna radioaktivnost
- prirodna isparavanja

Umjetni izvori onečišćenja zraka obuhvaćaju onečišćenje uzrokovano procesima i aktivnostima kojima upravlja čovjek:

- poljoprivredna i industrijska postrojenja
- transportna sredstva
- proizvodnja električne ili toplinske energije
- onečišćenje uzrokovano spaljivanjem različitog otpada
- procesi kemijskog čišćenja, bojanja, tiskanja, zaprašivanja insekata, rušenja objekata

Emisija znači odaslati, izaslati, dok imisija znači prihvatiti te mogu biti posebne i opće. Emisija je istjecanje smjesa i tvari iz nekog izvora u okoliš, a nastalo je zbog čovjekova djelovanja. Opća emisija predstavlja emitiranja onečišćenja iz svih izvora onečišćenja na Zemlji u atmosferu, dok se posebnom emisijom prikazuje emitiranje onečišćenja jednog ili više izvora onečišćenja na određenom prostoru. Imisija je koncentracija smjese ili tvari koja se nalazi u okolišu, za koju je prezicirano mjesto i vrijeme. Stanje onečišćenja zraka određenog područja prikazano je u tzv. katastru emisija u kojem se nalaze popisi svih izvora onečišćenja na nekom području. Kvaliteta zraka je određena koncentracijom i vrstom onečišćenja, a to se određuje mjerenjima čestica CO, SO_x i NO_x. U industrijskim područjima se utvrđuje ovisno o vrsti izvora onečišćenja (mjere se koncentracije organskih tvari,teških metala...). (9) (10)

Glavne posljedice zagađenja i onečišćenja zraka su efekt staklenika, fotokemijski i industrijski smog, kisele kiše, ozonske rupe te negativan utjecaj na ljudsko zdravlje što ugrožava cjelokupni život na zemlji. Zagađivanje i onečišćenje moglo bi se spriječiti ili smanjiti uporabom raznih filtara koji hvataju zagađivala u industrijskim postrojenjima, uporabom katalitičkih konvertora i bezolovnog benzina u automobilima, upotrebom alternativnijih izvora energije te snižavanjem ukupne potrošnje energije, recikliranjem otpada, upotrebom goriva koja su čistija, itd. U tablici 1. su prikazana najvažnija zagađivala zraka. (7)

Tablica 1. Najvažnija zagađivala zraka

Izvor: Štefanović, D.,1993. Tehnička enciklopedija, Izdanje i naklada leksikografskog zavoda „Miroslava Krleže“, Zagreb

Zagađivalo	**Izvor**	**Zadržavanje u zraku**	**Odvod**
Ugljični monoksid (CO)	nepotpuno izgaranje	0,1-3 godine	vezanje na tlo, mikrobiološka oksidacija u CO_2
Ugljični dioksid (CO_2)	izgaranje, fermentacija, desorpcija iz tla i vode	2-10 godina	otapanje u vodi, fotosinteza u biljkama
Sumporni dioksid (SO_2)	izgaranje, geotermički izvori	0-7 dana	vezanje na oborine,oksidacija u sufatne čestice
Sumporovodik (H_2S)	geotermički izvori, raspad organskih tvari	0,1-2 dana	oksidacija u SO_2
Dušični monoksid (NO)	izgaranje	4-5 dana	oksidacija u NO_2
Dušični dioksid (NO_2)	izgaranje	3-5 dana	vezanje na oborine, oksidacija u nitrate
Amonijak (NH_3)	biološki	0-2 dana	vezanje na oborine, oksidacija
Ozon (O_3)	sekundarni, fotokemijski procesi, električno izbijanje	0-3 dana	fotokemijski i katalizirani raspad u O_2
Halogeni spojevi	geotermički izvori, industrija	do stotinjak godina (freoni)	redukcija u anorganske halogenide
Ugljikovodici	naftna industrija, proizvodnja energije i transport, mikrobiološka razgradnja	< 2 godine	oksidacija u CO_2, vezanje na tlo, mikrobiološka ili fotokemijska razgradnja
Lebdeće čestice	električno izbijanje, industrija, izgaranje	nekoliko dana	sedimentacija, otapanje
Radioaktivne tvari	akcidenti, nuklearni pokusi, nuklearna postrojenja	nekoliko dana	sedimentacija, raspad

1.3.2. ZAKONSKI PROPISI I KVALITETA ZRAKA

Republika Hrvatska donijela je brojne podzakonske i zakonske akte koji se odnose na praćenje i utvrđivanje kakvoće zraka, izvore i mjerenja emisija u zrak. Zaštita zraka pravnu osnovu sadrži u Zakonu o zaštiti zraka (Narodne novine broj 130/11, 47/14, 61/17, 118/18) i Zakonu o zaštiti okoliša (Narodne novine broj 80/13, 153/13, 78/15, 12/18, 118/18) te ostalim provedbenim propisima koji su doneseni, a temelje se na tim zakonima. Zakonom o zaštiti zraka određuje se odgovornost i nadležnost o zaštiti zraka i ozonskog sloja, ublažavanje klimatskih promjena, praćenje i procjenjivanje kvalitete zraka, planski dokumenti, mjere za spriječavanje i smanjivanje onečišćenja zraka, izvještavanje o kvaliteti zraka i razmjeni podataka, tvari koje oštećuju ozonski sloj i fluorirani staklenički plinovi, djelatnost praćenja kvalitete zraka i emisija u zrak te ostala pitanja koja dolaze u vezu s tim.

Kvaliteta zraka prati se na osnovi:

- mjerenja na stalnim mjernim mjestima ili ocjene razine onečišćenosti zraka na teritoriju Republike Hrvatske,
- mjerenja i analize meteoroloških uvjeta i kvalitete zraka,
- mjerenja i opažanja promjena koje ukazuju na učinak onečišćenosti zraka : na tlu, biljkama, građevinama, biološkim nalazima,
- modeliranje transporta i disperzije onečišćujućih tvari atmosferskim modelima,
- ostalih metoda mjerila i procjene koji se primjenjuju na području Europske Unije.

Prema razinama onečišćenosti, s obzirom na propisane granične vrijednosti (GV) postoje dvije kategorije kvalitete zraka:

- prva kategorija kvalitete zraka je čist ili neznatno onečišćen zrak kod kojeg nisu prekoračene granične vrijednosti
- druga kategorija kvalitete zraka je onečišćen zrak kod kojeg su prekoračene granične vrijednosti. (10)

Granična vrijednost (GV) je propisana vrijednost razine emisija kod određenih pokazatelja, a prikazana je kao prosjek tijekom određenog vremenskog perioda. Graničnu vrijednost ne smije biti prekoračena, a ako smije, Uredbom je propisano koliko puta i u kojem vremenskom periodu. Do GV se dolazi temeljem znanstvenih spoznaja. (11)

Tablica 2. Granične vrijednosti koncentracije onečišćujuće tvari (sumporovodik) u zraku

Izvor: http://iszz.azo.hr/iskzl/datoteka?id=86716

Onečišćujuća tvar	**Vrijeme usrednjavanja**	**Granična vrijednost (GV)**	**Učestalost dozvoljenih prekoračenja**
Sumporovodik, H_2S	1 sat	7 $\mu g/m^3$	24 puta/god.
Sumporovodik, H_2S	24 sata	5 $\mu g/m^3$	7 puta/god.

U tablici 2. navedena je promatrana onečišćujuća tvar te njene granične vrijednosti u određenom vremenskom periodu koje su propisane Uredbom o onečišćujućim tvarima koje se ispituju u zraku na području mogućeg utjecaja naftne rafinerije.

2. CILJ ISTRAŽIVANJA

Cilj ovog istraživanja je analizirati koncentraciju sumporovodika u okruženju naftnih industrija u 2018. godini te:

- odrediti i proučiti koncentracije sumporovodika u okruženju naftne industrije Urinj
- odrediti i proučiti koncentracije sumporovodika u okruženju naftne industrije u Bosanskom Brodu te njeno djelovanje na kvalitetu zraka u Slavonskom Brodu
- utvrditi utjecaj sumporovodika na kvalitetu zraka

3. MATERIJALI I METODE

3.1. MJERNA POSTAJA URINJ

Tablica 3. Opći podaci o mjernoj postaji Urinj

Izvor: http://iszz.azo.hr/iskzl/datoteka?id=86716

Ime postaje:	Urinj
Ime grada/naselja:	Urinj, Općina Kostrena
Ime stručne institucije koja je odgovorna za postaju:	Nastavni zavod za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije
Tijelo ili programi kojima se dostavljaju podaci:	Općina Kostrena, INA rafinerija nafte Rijeka
Cilj mjerenja:	zaštita zdravlja stanovništva
Geografske koordinate:	N 45°17'19" E 14°31'42" 88 m/nm
Onečišćujuće tvari koje se mjere:	SO_2, NO_x, NH_3, H_2S, CO, PM_{10}, $PM_{2.5}$, benzen, toluen, ksilen, etil benzen, Pb/Cd/As/Ni u PM_{10} i UTT (19/80/82/87), UTT, EM, MM, DMS, DMDS
Tip područja:	prigradsko
Tip postaje u odnosu na izvor emisije:	industrijska
Reprezentativnost postaje:	promjer otprilike 500 m u svim smjerovima
Udaljenost od izvora:	50 m
Vrijeme uzorkovanja	kontinuirano

Podaci za proučavanje koncentracija sumporovodika u okruženju naftne industrije Urinj preuzeti su sa službene stranice Hrvatske agencije za okoliš i prirodu – HAOP. Na slici 6. je prikazan satelitski prikaz naftne industrije Urinj.



Slika 6. Satelitski prikaz područja naftne industrije Urinj

Izvor: http://iszz.azo.hr/iskzl/postaja.html?id=221

3.2. MJERNA POSTAJA SLAVONSKI BROD 2

Tablica 4. opći podaci o mjernoj postaji Slavonski Brod 2

Izvor: http://iszz.azo.hr/iskzl/datoteka?id=80520

Ime postaje:	Slavonski Brod 2
Ime grada/naselja:	Slavonski Brod
Ime stručne institucije koja je odgovorna za postaju:	DHMZ
Tijelo ili programi kojima se dostavljaju podaci:	MZOIP, AZO, EEA/EIONET
Cilj mjerenja:	Praćenje kvalitete zraka i utjecaja industrije
Onečišćujuće tvari koje se mjere na postaji:	benzen, CO, SO_2, H_2S, PM_{10}, PM_{10} frakcija lebdećih čestica, $PM_{2.5}$ frakcija lebdećih čestica
Tip područja:	Prigradsko
Tip postaje u odnosu na izvor emisije:	Industrijska
Reprezentativnost postaje:	Radijus 2000 m

Podaci za proučavanje koncentracija sumporovodika preuzeti su sa službene stranice Hrvatske agencije za okoliš i prirodu – HAOP te se pručavaju na temelju podataka s mjerne postaje

Slavonski Brod 2 koja se nalazi u Republici Hrvatskoj, samo nekoliko kilometara od rafinerije Brod. Slika 7. prikazuje satelitski prikaz naftne rafinerije Brod koja se nalazi u BiH te mjerne postaje Slavonski Brod 2, koja se nalazi u Hrvatskoj.



Slika 7. Satelitski prikaz naftne rafinerije Brod i mjerne postaje Slavonski Brod 2

Izvor: http://iszz.azo.hr/iskzl/postaja.html?id=275

3.3. METODA MJERENJA

Određivanje sumporovodika određuje se analizatorom sumporovodika koji radi na principu konverzije H_2S u SO_2 te se njegova koncentracija određuje mjerenjem fluoroscencije UV svjetlom pobuđenih molekula SO_2 (nakon konverzije prema HRN EN 14212:2012). Za mjerenje sumporovodika u zraku koristi se automatski analizator Horiba APSA-H370. Analizator radi po principu metode oksidacijskih katalizatora u kombinaciji s UV

fluorescencijom. Područje detekcije masenih koncentracija koje se mogu mjeriti je u rasponu od 0 do 1 ppm. Minimalna osjetljivost detekcije je 1 ppb za raspon 0-1 ppm te analizator automatski mijenja raspon detekcije. Kod informacijskog sustava za praćenje kakvoće zraka postoji mogućnost prikazivanja masene koncentracije u ppm ili mg/m. Stopa prikupljanja uzoraka je na 0,7 l/min. Slika 8. prikazuje automatski analizator Horiba APSA-H370. (15)



Slika 8. Automatski analizator Horiba APSA-H370

Izvor: http://library.umac.mo/ebooks/b28109879.pdf

3.4. PRINCIP METODE

Metoda se zasniva na emisiji ultraljubičaste fluoroscencije iz molekule SO_2 pobuđene UV zračenjem i povratkom u osnovno stanje.

Prvi korak reakcije:

$SO_2 + h\nu \rightarrow SO_2^*$

U drugom koraku reakcije pobuđena molekula SO_2 vraća se u osnovno stanje te emitira energiju hν prema sljedećoj reakciji:

$SO_2^* \rightarrow SO_2 + h\nu\ (UV)$

Intenzitet fluoroscencije proporcionalan je broju molekula SO_2 u ispitivanom volumenu stoga i koncentraciji SO_2.

$F = k \times c_{SO2}$

F – intenzitet fluoroscencije

k – faktor proporcionalnosti

c_{SO2} – koncentracija SO_2

Prije ulaska u analizator uzorak zraka mora proći kroz filter da se isključe eventualne interferencije uzrokovane kontaminacijom sa česticama. Uzorak zraka se pročišćava da se eliminiraju interferencije s aromatskim ugljikovodicima koji mogu biti prisutni. U tu svrhu koristi se pročišćivač ugljikovodika.

Uzorak zraka se tada uvodi u reakcijsku komoru te se tamo ozrači s UV svjetlom valne duljine λ od 200 do 220 nm. UV fluorescentno svjetlo emitirano unutar valnih duljina λ od 240 do 420 nm se filtrira i pretvara u električne signale s UV detektorom – fotomultiplikatorskom cijevi. Odgovor analizatora proporcionalan je broju molekula SO_2 u reakcijskoj komori. Temperatura i tlak moraju biti konstantni ili ako se dogode varijacije ovih parametara, izmjerene vrijednosti moraju biti korigirane.

Koncentracije sumporovog dioksida se direktno mjere u ppb jedinicama (V/V). Konačni rezultati su izraženi u $\mu g/m^3$ koristeći faktor konverzije 1 ppm = 2,67 mg/m^3 pri standardnim uvjetima od 20°C i 101,3 kPa.

4. REZULTATI

4.1. TABLIČNI PRIKAZ REZULTATA

Tablica 5. Rezultati mjesečnog mjerenja onečišćenja zraka sumporovodikom na mjernoj postaji Urinj (μg/m^3)

Izvor: http://iszz.azo.hr/iskzl/podatak.htm

Mjesec	Broj uzoraka	Min. izmjerena konc.	n> 5	Max. izmjerena konc.	Srednja vrijednost	Datum max. konc.
Siječanj	30	1,623	0	4,040	2,710	19.01.2018.
Veljača	27	0,891	1	6,211	1,537	01.02.2018.
Ožujak	28	1,676	0	4,153	2,348	01.03.2018.
Travanj	27	1,312	0	4,643	2,749	24.04.2018.
Svibanj	18	0,890	0	2,678	1,700	10.05.2018.
Lipanj	27	1,224	0	4,325	1,694	30.06.2018.
Srpanj	31	-1,908	0	4,355	1,256	21.07.2018.
Kolovoz	24	0,850	0	2,659	1,508	10.08.2018.
Rujan	29	1,305	0	2,998	2,182	19.09.2018.
Listopad	27	1,473	2	8,090	2,689	30.10.2018.
Studeni	27	0,659	0	3,212	1,265	03.11.2018.
Prosinac	20	0,795	0	3,917	1,589	22.12.2018.
Ukupno	315	-1,908	3	8,090	1,940	30.10.2018.

*n>5 : broj podataka koji prelaze graničnu vrijednost

U tablici 5. prikazani su rezultati mjerenja koncentracija sumporovodika tijekom 12 mjeseci u 2018. godini na mjernoj postaji Urinj, bazirani na dnevnim podacima.

Tablica 6. Rezultati mjesečnog mjerenja onečišćenja zraka sumporovodikom na mjernoj postaji Slavonski Brod 2 (µg/m^3)

Izvor: http://iszz.azo.hr/iskzl/podatak.htm

Mjesec	Broj uzoraka	Min. izmjerena konc.	n> 5	Max. izmjerena konc.	Srednja vrijednost	Datum max. konc.
Siječanj	15	1,418	3	6,464	3,794	07.01.2018.
Veljača	15	1,227	0	2,091	1,522	21.02.2018.
Ožujak	31	1,386	5	11,159	3,046	26.03.2018.
Travanj	29	1,855	1	10,586	2,866	03.04.2018.
Svibanj	30	2,627	0	3,348	2,920	21.05.2018.
Lipanj	30	2,582	0	3,323	2,812	11.06.2018.
Srpanj	31	2,895	0	4,000	3,430	05.07.2018.
Kolovoz	30	3,492	0	4,622	3,928	06.08.2018.
Rujan	30	3,539	0	5,165	4,289	27.09.2018.
Listopad	31	3,857	0	5,143	4,322	09.10.2018.
Studeni	30	-0,543	0	5,239	3,249	11.11.2018.
Prosinac	22	-0,578	0	2,822	0,471	21.12.2018.
Ukupno	324	-0,578	9	11,159	3.054	26.03.2018.

*n>5 : broj podataka koji prelaze graničnu vrijednost

Tablica 6. prikazuje rezultate mjerenja koncentracija sumporovodika tijekom 12 mjeseci u 2018. godini na mjernoj postaji Slavonski Brod 2, bazirani na dnevnim podacima.

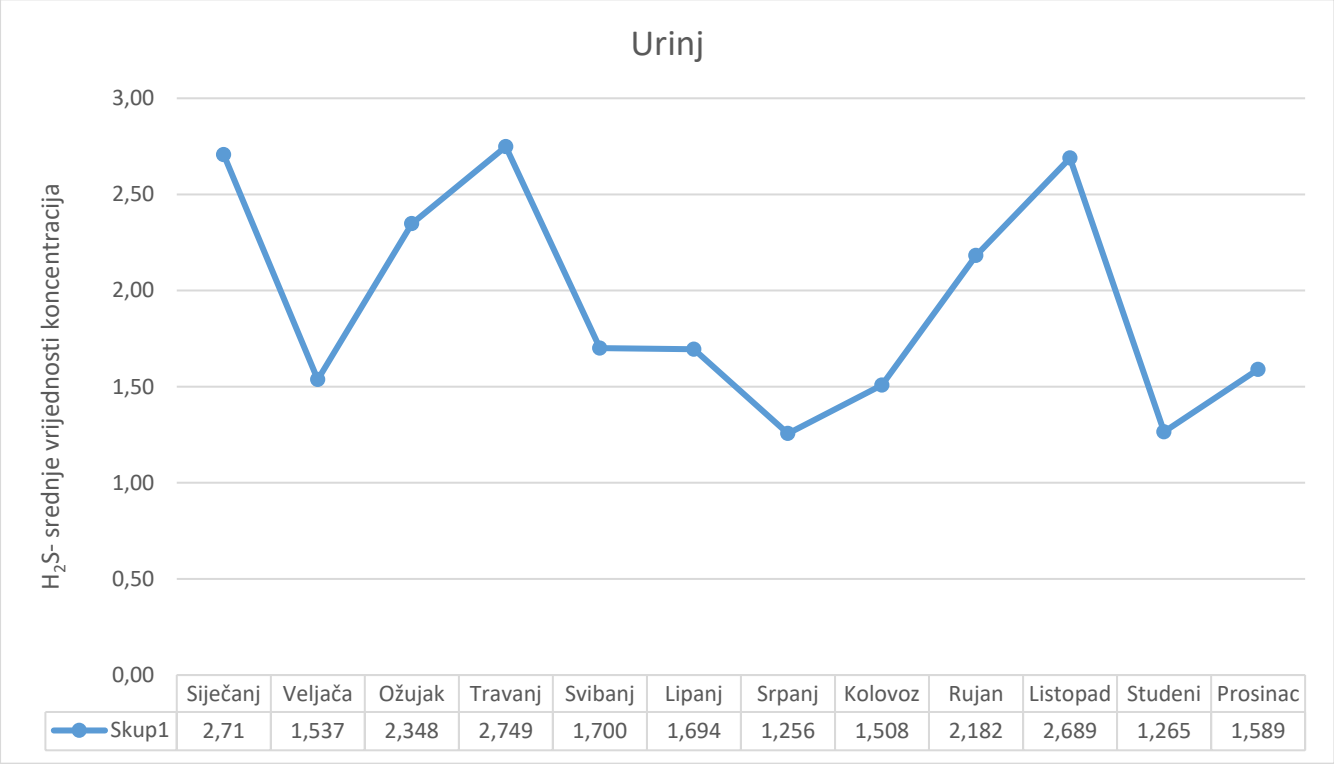
Tablica 7. Kategorizacija zraka prema dnevnim izmjerenim koncentracijama sumporovodika u okolici mjernih postaja Urinj i Slavonski Brod 2 u 2018. godini.

Mjerna postaja	**Broj uzoraka koji prelaze GV**	**Kategorizacija kvalitete zraka**
Urinj	3	I kategorija
Slavonski Brod 2	9	II kategorija

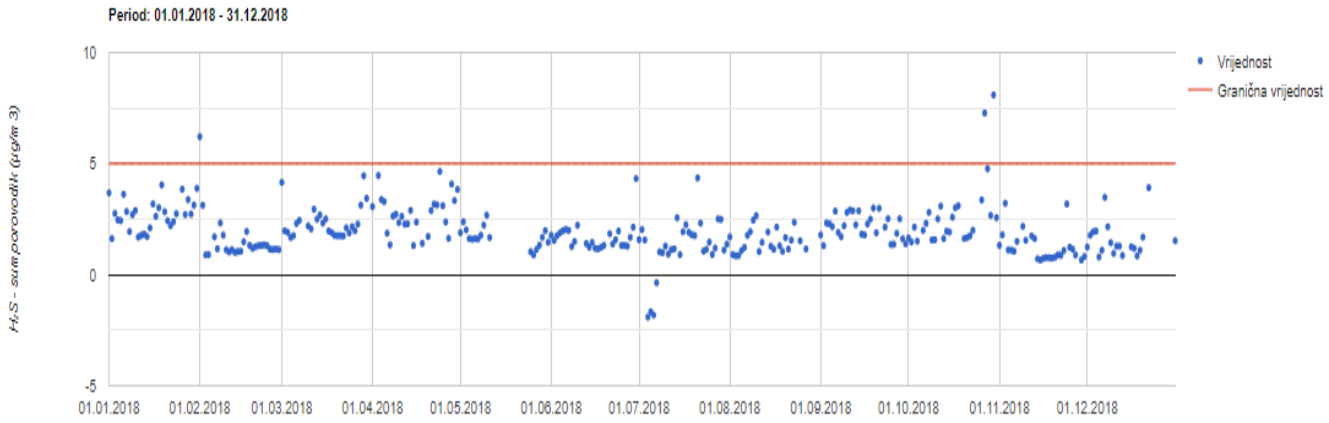
Tablica. 8. Kategorizacija zraka prema satnim izmjerenim koncentracijama sumporovodika u okolici mjernih postaja Urinj i Slavonski Brod 2 u 2018. godini.

Mjerna postaja	**Broj uzoraka koji prelaze GV**	**Kategorizacija kvalitete zraka**
Urinj	86	II kategorija
Slavonski Brod 2	79	II kategorija

4.2. GRAFIČKI PRIKAZ REZULTATA

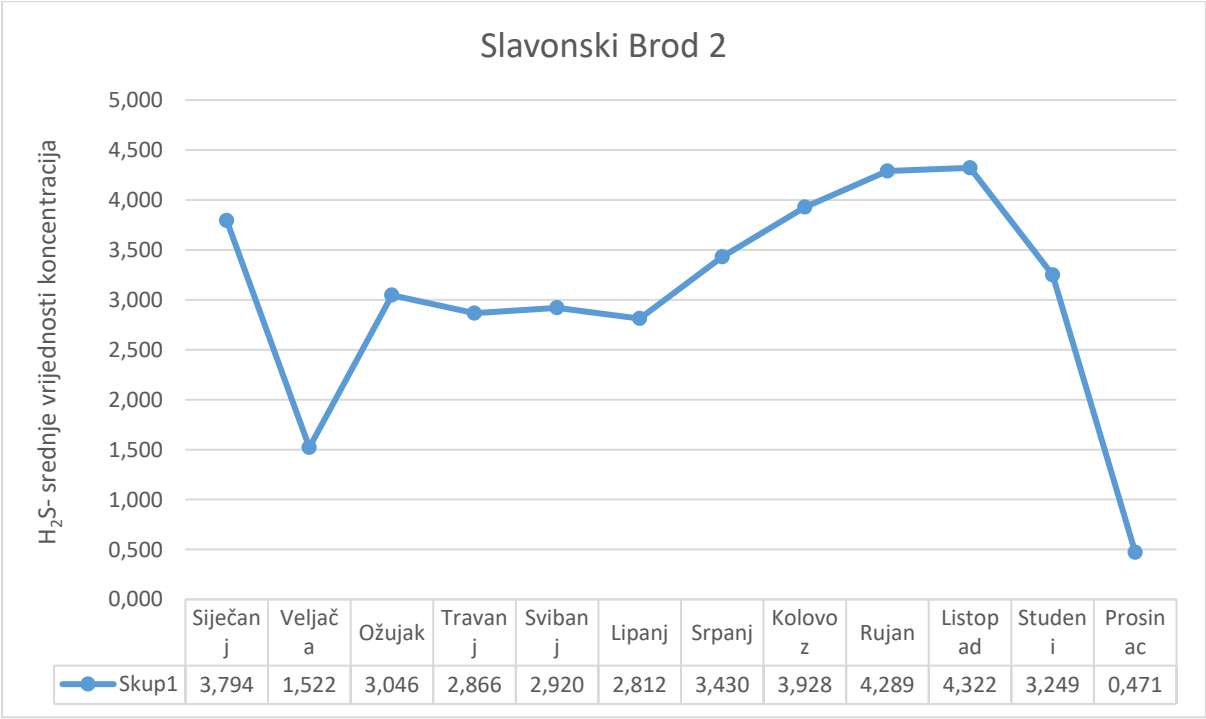


Slika 9. Grafički prikaz srednjih dnevnih vrijednosti sumporovodika za 2018. godinu na mjernoj postaji Urinj

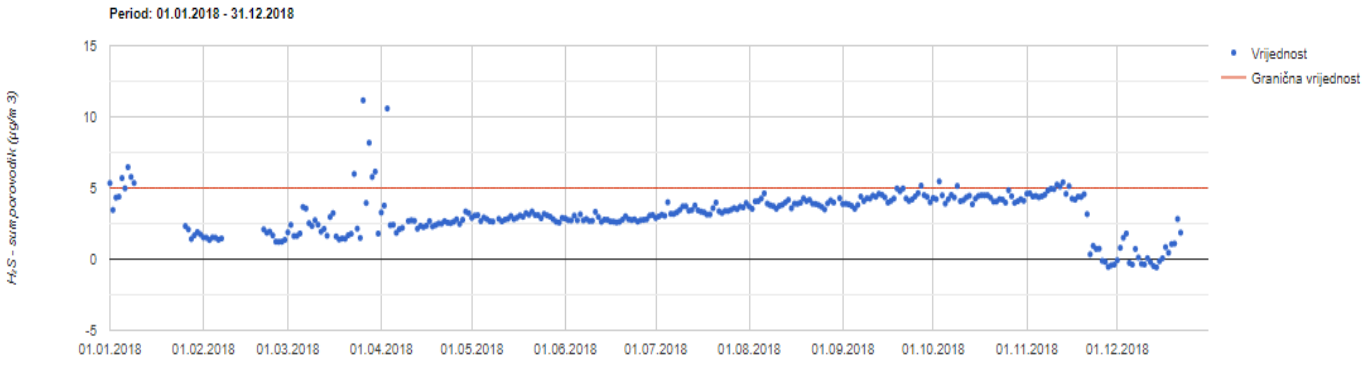


Slika 10. Grafički prikaz dnevnih rezultata koncentracija sumporovodika u 2018. godini na mjernoj postaji Urinj

Izvor: http://iszz.azo.hr/iskzl/podatak.htm

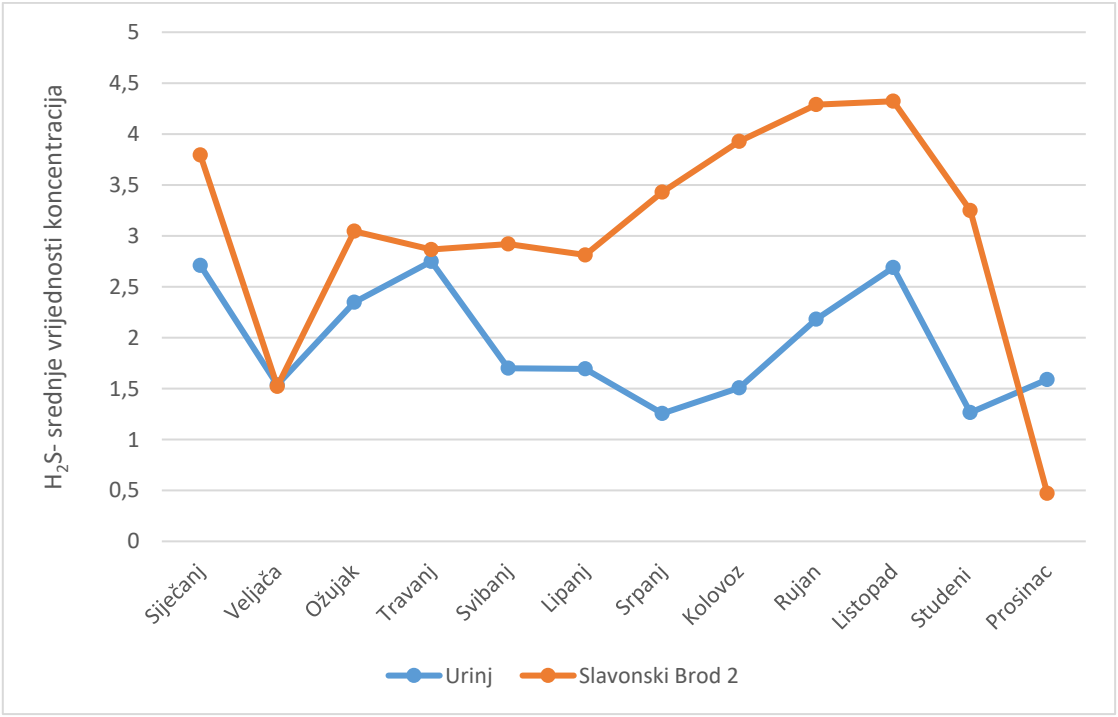


Slika 11. Grafički prikaz srednjih vrijednosti sumporovodika za 2018. godinu na mjernoj postaji Slavonski Brod 2

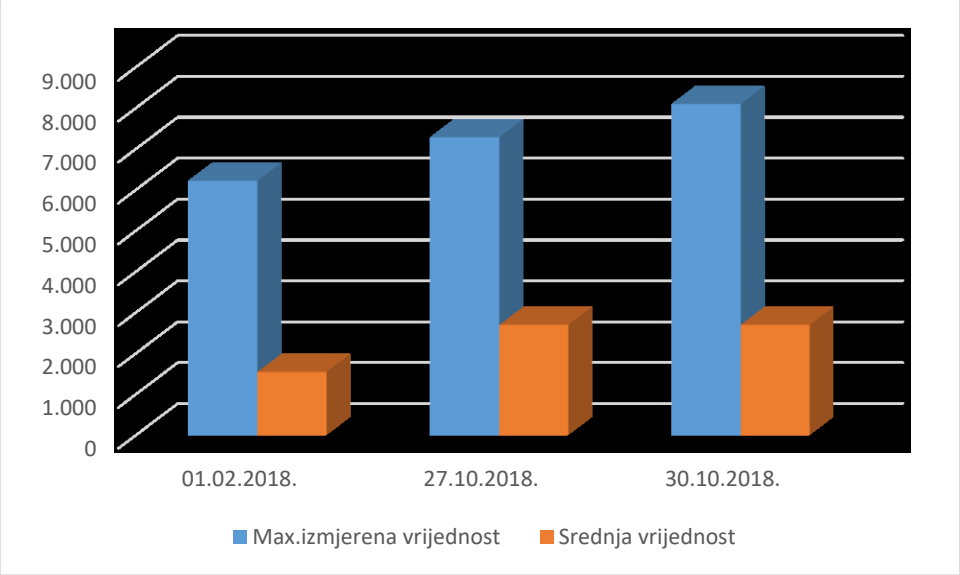


Slika 12. Grafički prikaz dnevnih rezultata koncentracija sumporovodika sumporovodika u 2018. godini na mjernoj postaji Slavonski Brod 2

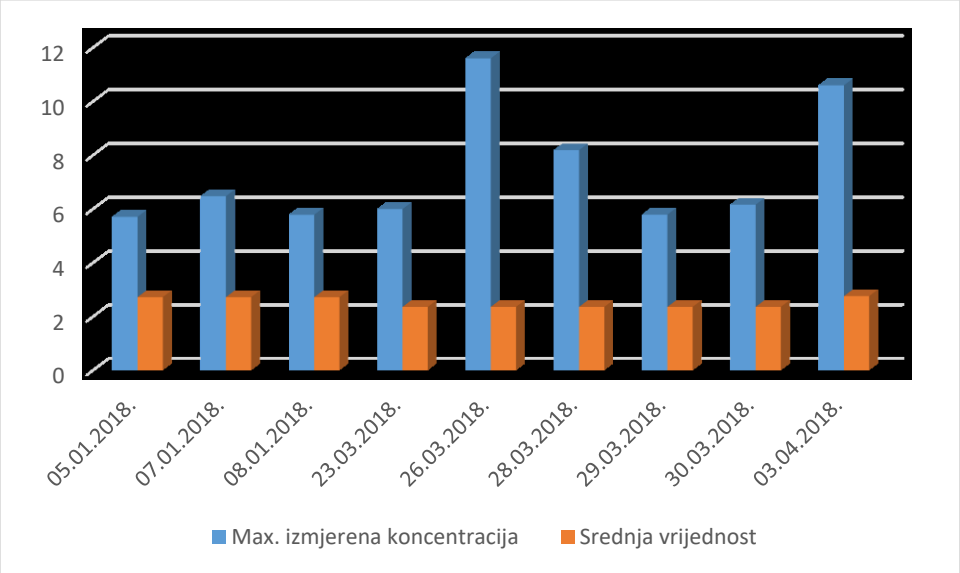
Izvor. http://iszz.azo.hr/iskzl/podatak.htm



Slika 13. Usporedba zbirnih dnevnih rezultata koncentracija sumporovodika u 2018. godini na dvjema mjernim postajama (Urinj i Slavonski Brod 2)



Slika 14. Usporedba maksimalnih izmjerenih koncentracija i srednjih vrijednosti sumporovodika na datume kada su izmjerene koncentracije koje prekoračuju granične vrijednosti na mjernoj postaji Urinj



Slika 15. Usporedba maksimalnih izmjerenih koncentracija i srednjih vrijednosti sumporovodika na datume kada su izmjerene koncentracije koje prekoračuju granične vrijednosti na mjernoj postaji Slavonski Brod 2

5. RASPRAVA

Onečišćenje prirode, a time i zraka, je svako unošenje štetnih tvari i energije koji narušavaju prirodno funkcioniranje živih i neživih organizama. Postoje različiti izvori onečišćenja, ali stupanj njihova opterećenja biosfere ovisi o napretku tehnologije u poljoprivredi, prometu i industriji, koja je na kraju krajeva i glavna tema ovog istraživanja. (16) Naftna industrija onečišćuje zrak tijekom prerade sirove nafte ili plina uslijed čega dolazi do oslobađanja sumporovodika, amonijevih, organskih te drugih spojeva u različitim omjerima.

Granične vrijednosti sumporovodika prikazane su u tablici 2. te ukazuju na to da se granična vrijednost od 5 $\mu g/m^3$ ne smije ponoviti više od 7 puta godišnje. Također se u tablici 2. nalaze i satne koncentracije, a njihova granična vrijednost iznosi 7 $\mu g/m^3$ koja se ne smije ponoviti više od 24 puta tijekom jedne godine. Ukoliko su vrijednosti za satne ili 24- satne koncentracije više od graničnih vrijednosti, zrak pripada drugoj kategoriji kvalitete, odnosno ukoliko su niže, pripada prvoj kategoriji kvalitete. U tablici 5. prikazani su rezultati 24-satnog mjerenja koncentracija sumporovodika na mjernoj postaji Urinj tijekom 2018. godine i vidljivo je jedno prekoračenje GV tijekom veljače i dva prekoračenja tijekom listopada. Prvo prekoračenje je zabilježeno 01.02.2018. godine i iznosi 6,211 $\mu g/m^3$, dok je minimalna izmjerena koncentracija za isti dan 0,890 $\mu g/m^3$. Sljedeća dva prekoračenja zabilježena su u listopadu, a maksimalna izmjerena koncentracija zabilježena je 30.10.2018. te iznosi 8,090 μg/m3, dok je minimalna za isti dan 1,473 μg/m3. S obzirom na 3 dnevna prekoračenja tijekom 12 mjeseci, zrak u okruženju naftne industrije Urinj pripada prvoj kvaliteti kakvoće zraka, što bi značilo da je zrak čist. U tablici 6. su prikazani rezultati 24-satnog mjerenja (dnevno mjerenje) koncentracija sumporovodika na mjernoj postaji Slavonski Brod 2 tijekom 2018. godine i vidljivo je čak 9 prekoračenja granične vrijednosti. Prva prekoračenja zabilježena su već u siječnju, od kojih je najveće zabilježeno 07.01.2018. te iznosi 6,464 $\mu g/m^3$, a najmanja

koncentracija za taj datum je 1,418 μg/m^3. Sljedeća prekoračenja koncentracija su u ožujku, gdje ih je čak 5, a najveće je zabilježeno 26.03.2018. koje iznosi 11,159 μg/m^3, što je dvostruko više od granične vrijendosti. Najmanja zabilježena koncentracija za isti dan iznosi 1,386 μg/m^3. U travnju je također zabilježeno prekoračenje koje iznosi 10,586 μg/m^3, što također dvostruko prelazi graničnu vrijednost. Najmanja izmjerena koncentracija tog dana je 1,855 μg/m^3. S obzirom na 9 prekoračenja graničnih vrijednosti, od toleriranih 7, zrak u okruženju mjerne postaje Slavonski Brod 2 pripada drugoj kategoriji kvalitete, tj. zrak je onečišćen. Prema 24-satnim rezultatima možemo zaključiti da kvaliteta zraka u okruženju naftne industrije Urinj pripada prvoj kvaliteti zraka, dok je kvaliteta zraka u okruženju naftne industrije Brod, prema rezultatima s mjerne postaje Slavonski Brod 2, znatno lošija. U tablici 8. je prikazano kako s obzirom na satne koncentracije sumporovodika tijekom 2018. godine i Urinj i Slavonski Brod 2 pripadaju drugoj kategoriji kvalitete zraka. Na mjernoj postaji Urinj ima čak 86 prekoračenja, dok Slavonski Brod 2 ima 79 prekoračenja, od dopuštenih 24 tijekom jedne kalendarske godine.

Zagađenjem zraka iz rafinerije Brod koja se nalazi u Bosanskom Brodu, svega nekoliko kilometara od granice s Hrvatskom, stanovnici Slavonskog Broda nisu nimalo zadovoljni te dolazi do brojnih prosvjeda stanovništva, što nije ni začuđujuće s obzirom na rezultate koje prikazuje 2018. godina. Takvi rezultati onečišćenja zraka Slavonski Brod uvrštavaju na sam vrh liste najzagađenijih gradova u Hrvatskoj. Veliki problem predstavlja što rafinerija u Brodu koristi mazut kao pogonsko gorivo, što izaziva veliko zagađenje sumporovodikom kako u BiH tako i u Hrvatskoj, ponajviše u Slavonskom Brodu. (17)

Rafinerija Brod radi po principu izomaks postrojenja, što bi značilo da se radi o postrojenju hidrokrekinga u kojem se plinska ulja krekiraju pri tlaku od 150 bara uz pomoć vodika i katalizatora te se na taj način dobivaju dizelska goriva, benzin, a dio koji preostaje je sirovina koja služi u proizvodnji ulja. Postrojenje hidrokrekinga najopasnije je u cijeloj rafineriji jer su

tamo najveći tlakovi, a konkretno u rafineriji Brod ono je staro oko 50 godina. Najveći problem rafinerije Brod je zastarjela tehnologija koja može dovesti do havarije. Bosanska rafinerija je u vlasništvu ruske kompanije Zarubežnjeft koja koristi naftna polja u Vijetnamu, a nafta iz Vijetnama je vrlo teška i sumporna. Okolno stanovništvo trpi smrad i plinove uzrokovano tom teškom i sumpornom naftom. (18)

Prema dobivenim rezultatima možemo zaključiti da je rafinerija u Urinju ekološki prihvatljivija od rafinerije u Brodu, s obzirom na promatrane koncentracije sumporovodika, barem prema dnevnim podacima, prema kojima pripada u prvu kategoriju kvalitete zraka. Slika 13. prikazuje odstupanje dviju rafinerija prema dnevnim podacima iz čega je očito da mjerna postaja Slavonski Brod 2 bilježi znatno više koncentracije sumporovodika od Urinja tijekom 2018. godine. Ako ih uspoređujemo na temelju satnih koncentracija, nedvojbeno je da kvaliteta u okruženju naftne industrije Urinj također pripada drugoj kvaliteti zraka, odnosno zrak je znatno onečišćen.

Rafinerija nafte Urinj ima bogatu i dugu povijest u pogledu istraživanja nafte u Hrvatskoj. U rafineriji nafte Urinj radi se na povećanju proizvodnje visokovrijednih srednjih destilata što dovodi do istovremene eliminacije proizvodnje loživog ulja koje ima visok sadržaj sumpora. Urinj pripada Općini Kostrena gdje postoji još faktora i subjekata koji mogu utjecati na kakvoću zraka, no većina tih utjecaja se ne analizira u okviru kakvoće zraka u Općini Kostrena. (16)

Dana 9. listopada 2018. godine došlo je do eksplozije u rafineriji Brod tijekom koje je 9 radnika ozlijeđeno, a jedan je poginuo. Eksplozija je rezultirala zatvaranjem rafinerije.

6. ZAKLJUČAK

Nakon provedenog istraživanja dolazi se do zaključka da su u okruženju naftnih industrija vrlo visoke koncentracije sumporovodika. S obzirom da su na mjernoj postaji Urinj zabilježena 3 dnevna prekoračenja granične vrijednosti, a na mjernoj postaji Slavonski Brod 2 čak 9 prekoračenja, iz te perspektive rafinerija Urinj je ekološki prihvatljivija jer ima čak trostruko manje prekoračenja granične vrijednosti koje je prihvatljivo čime se zrak na tom prostoru svrstava u prvu kategoriju kvalitete. Proučavanjem satnih koncentracija na obje rafinerije dolazimo do vrlo visokih i učestalih koncentracija sumporovodika te se zbog toga zrak na obje rafinerije svrstava u drugu kategoriju kvalitete. Do povišenja koncentracija sumporovodika na mjernim postajama ne dolazi u određeno doba dana ili godine, tako da se pretpostavlja da ne ovisi o vremenskim uvjetima i kretanju stanovništva, već radu postrojenja rafinerija.

7. LITERATURA

1. Svojstva vodikovog sulfida (H_2S), rizici i uporaba. Preuzeto s: https://hr.thpanorama.com/articles/qumica/cido-sulfhdrico-h2s-propiedades-riesgos-y-usos.html Pristupljeno: 25.04.2019.
2. Hydrogen sulphide. Preuzeto s: http://scorecard.goodguide.com/chemical-profiles/html/hydrogen_sulfide.html?fbclid=IwAR0DV09STYTe4NfnQG_LQYydFNixB4rEKHfsCeOWDS9Uypu34j2y_e2JhxI Pristupljeno: 25.04.2019.
3. Sahand Rahnama-Moghadam, L. David Hilis, Richard A. Lange, 2015, Heart and Toxins, Environmental Toxins and the Heart. Preuzeto s: https://www.sciencedirect.com/topics/biochemistry-genetics-and-molecular-biology/hydrogen-sulfide Pristupljeno: 30.04.2019.
4. Sertić-Bionda, K., 2006., Procesi prerade nafte, Zagreb, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, str. 1-19
5. Oil Refineries, your health and the environment. Preuzeto s: https://www.groundwork.org.za/factsheets/Oil%20Refineries.pdf Pristupljeno: 29.04.2019.
6. Air pollution engineering manual, 889 pp., (ed. A. J. Buonicore and W. Davis), Van Nostrand Reinhold, New York, NY, USA.,1992. str. 96-105
7. Štefanović, D.,1993., Tehnička enciklopedija, Izdanje i naklada leksikografskog zavoda „Miroslava Krleže“, Zagreb, str. 638 - 645
8. Atmospheric air. Preuzeto s: https://www.corrosionpedia.com/definition/115/atmospheric-air Pristupljeno: 22.05.2019.
9. Onečišćenje zraka. Preuzeto s: http://www.zzjzbpz.hr/images/stories/oneciscenje_zraka.pdf Pristupljeno: 22.05.2019.

10. Zakon o zaštiti zraka, Narodne novine broj 130/11, 47/14, 61/17, 118/18
11. Zakon o zaštiti okoliša, Narodne novine broj 80/13, 153/13, 78/15, 12/18, 118/18
12. INA, d.d. Preuzeto s: https://www.ina.hr/kolika-rafinerija-ina-ima-i-gdje-su-smjestene/10097 Pristupljeno: 02.06.2019.
13. Đekić, V.,2010. Rafinerija nafte Rijeka – europski pionir u preradi crnog zlata. Povijest u nastavi, VIII str. 126
14. Rafinerija nafte Brod. Preuzeto s: . https://rafinerija.com/Content/Read/onama Pristupljeno: 04.06.2019.
15. Lopez Badilla G., Valdez B., Schorr M.,2012. Air quality- New Perspective, InTech str. 104-105
16. Službeno glasilo Primorsko-goranske županije. Preuzeto s: http://www.sn.pgz.hr/default.asp?Link=odluke&id=27048 Pristupljeno: 05.06.2019.
17. https://www.tportal.hr/vijesti/clanak/nadeno-rjesenje-za-zagadeni-zrak-koji-udisu-brodani-pao-dogovor-izmedu-cermaka-rusa-i-plinacroa-foto-20190523/print Pristupljeno: 06.06.2019.
18. https://www.tportal.hr/biznis/clanak/rafinerija-bosanski-brod-daleko-je-od-hidrogenske-bombe-ali-jedna-stvar-tamo-ipak-smrdi-foto-20181010 Pristupljeno: 06.06.2019.
19. Enciklopedija, Leksikografski zavod „Miroslava Krleže“ . Preuzeto s: http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=42761 Pristupljeno: 06.06.2019.
20. Cerić,E. 2006. Nafta, Procesi i proizvodi, Ina industrija nafte d.d. Zagreb, Biblioteka Ina, knjiga br. 34, Kigen d.o.o. Zagreb (14.-18. str.)

8. ŽIVOTOPIS:

Zovem se Magdalena Španić i rođena sam 21.04.1994. u Novoj Gradišci. Osnovnu školu pohađala sam u Starom Petrovom Selu u OŠ „Ivan Goran Kovačić“ 2001.-2009. Nakon osnovne škole odlazim u Zagreb i srednju školu upisujem na Zdravstvenom učilištu Zagreb, smjer laboratorijski tehničar. Srednju školu završavam 2013. godine i iste godine upisujem preddiplomski stručni studij Sanitarnog inženjerstva na Zdravstvenom veleučilištu u Zagrebu. Preddiplomski studij završavam 2017. godine čime stječem naziv prvostupnik (baccalaurea) sanitarnog inženjerstva i upisujem Diplomski sveučilišni studij Sanitarnog inženjerstva u Rijeci. Tijekom prve godine diplomskog studija razmišljala sam o području na temu kojeg bi htjela pisati diplomski rad i nakon odslušanog kolegija „Higijena zraka“ odlučila sam se za mentora doc. dr. sc. Željko Linšak, dipl. sanit. ing.