

**SMJERNICE ZA NAJBOLJE  
RASPOLOŽIVE TEHNIKE –  
MJERENJE EMISIJA I  
KORIŠTENJE PODATAKA O  
EMISIJAMA**

## 1 POLAZIŠTE SMJERNICA

Ključna je značajka IPPC direktive zahtjev da se dozvole temelje na primjeni najboljih raspoloživih tehnika (NRT). Najbolje raspoložive tehnike utvrđene su Zakonom o zaštiti okoliša. Ukratko, NRT podrazumijeva: sve tehnike, uključujući tehnologiju, planiranje, izgradnju, održavanje, rad i zatvaranje pogona, koje su primjenjive u praksi pod prihvatljivim tehničkim i ekonomskim uvjetima te su najučinkovitije u postizanju najvišeg stupnja zaštite okoliša kao cjeline. Od listopada 2007. godine, sva postrojenja trebaju ishoditi objedinjenu dozvolu koja određuje granične vrijednosti emisija temeljem NRT-a.

Ovo je jedna iz niza bilješki koje opisuju zaključke o najboljim raspoloživim tehnikama (NRT) za industrijske sektore. Sve bilješke imaju cilj pružiti čvrst okvir za postojane i transparentne propise o postupcima i postrojenjima. Pripremljeno je nekoliko priručnika o horizontalnim pitanjima a Priručnik o horizontalnom pitanju mjerenja emisija dokument je broj **xxxxxxx** i na njega se treba pozvati prilikom utvrđivanja uvjeta za dozvolu.

- Prilikom određivanja NRT-a za novo postrojenje, treba koristiti zaključke iz referentnih dokumenata o NRT-u (BREF), ili, gdje je primjenjivo, naprednije tehnike. Pri određivanju na lokalnoj razini, NRT-u pridružene granične vrijednosti emisija (BATAEL) ne smiju se prekoračiti, već bi trebalo primijeniti niže razine bilo kojeg opsega.
- Kod određivanja NRT-a za postojeće postrojenje, moguće je odlučiti se za odstupanje koje u obzir uzima troškove i koristi zaštite okoliša i na lokalnoj razini odrediti nešto manje strože granične vrijednosti. Čitav skup čimbenika može se razmatrati prilikom odlučivanja o najpogodnijim tehnikama koje pružaju najbolju zaštitu okolišu kao cjelini. Cilj je odrediti uvjete dozvole kako bi se postrojenje približilo što je moguće više normama postavljenim za novo postrojenje, ali uzimajući u obzir ekonomičnost, vremenski raspon i praktičnost izmjena na postojećem postrojenju. Prilog IV IPPC direktive navodi okolnosti koje treba razmotriti prilikom određivanja NRT-a na lokalnoj razini.
- Tijekom procjene primjenjivosti NRT-a ili pridruženih graničnih vrijednosti emisija za postojeće postrojenje, odstupanja se mogu prikazati kao stroža ili manje stroža od NRT-a, kako to opisuju referentni dokumenti (BREF). Tehnika koja najviše odgovara ovisi o lokalnim čimbenicima pa će možda biti potrebna lokalna procjena troškova i koristi raspoloživih rješenja kako bi se utvrdilo najbolje. Objašnjenje opravdanosti odstupanja od zaključaka iz BREF-a mora biti jasno i zabilježeno.
- Odstupanja mogu biti opravdana temeljem troškova i koristi zaštite okoliša, kao i lokalnih uvjeta kao što su tehnička svojstva predmetnog postrojenja, njegov zemljopisni smještaj i lokalni okolišni uvjeti, no ne i temeljem profitabilnosti pojedine tvrtke.
- Svi su postupci predmetom NRT-a. Općenito, ono što je NRT za jedan tehnološki postupak u sektoru, vjerojatno je i NRT za drugi usporedivi postupak; iako, kod svakog slučaja, u praksi je na regulatorima (podložno prizivu) da odluče što je NRT za pojedini tehnološki postupak, a u obzir trebaju uzeti promjenjive čimbenike (kao što su konfiguracija, veličina i druga svojstva postupka) i smiješaj

(kao npr. blizinu posebno osjetljivih prijamnika). U konačnici, NRT je svojstven pojedinoj lokaciji, no ove smjernice odnose se na većinu postupaka unutar sektora i tomu treba posvetiti naročitu pozornost kako bi se u najvećoj mjeri postigla odgovarajuća konzistentnost dozvola.

- Smjernice su namijenjene:
  - regulatorima, koji moraju smjernice uzeti u obzir prilikom pregleda zahtjeva i preispitivanja važećih odobrenja i dozvola,
  - operatorima, kojima se također savjetuje uzimanje u obzir smjernica prilikom sastavljanja zahtjeva, kao i tijekom daljnjeg postupka,
  - predstavnicima javnosti, koji mogu biti zainteresirani da znaju što se podrazumijeva pod odgovarajućim uvjetima za nadzor emisija kod većine postupaka unutar određenog industrijskog sektora.
- U vrijeme nastanka, ove su smjernice temeljene na poznavanju i razumijevanju:
  - tehnoloških postupaka u velikim uređajima za loženje,
  - potencijalnog utjecaja tih postupaka na okoliš, i
  - onoga što predstavlja NRT, u smislu sprečavanja i smanjena emisija.
- Ove se smjernice temelje na zaključcima o NRT-u iz Referentnih dokumenata (BREF) za sektor velikih uređaja za loženje. Ovaj BREF pruža puno dodatnih informacija, pored ovdje iznesenih, pa ukoliko postoje dvojbe u svezi sadržaja i zaključaka ovoga dokumenta, tada bi se trebalo posavjetovati s BREF-om. Korištene su i smjernice objavljene u drugim zemljama, tako da i one mogu poslužiti kao izvori dodatnih informacija.
- Povremeno, smjernice mogu biti izmijenjene i dopunjene kako bi se išlo u korak s usavršavanjem NRT-a, uključujući poboljšanje tehnika i nova saznanja o utjecajima na i rizicima po okoliš. Takve izmjene mogu biti u obliku cjelovitog dopunjenog izdanja ovog dokumenta, ili u obliku zasebnih dodatnih smjernica koje se bave posebnim pitanjima.
- Isto tako, u svrhu sveobuhvatnog razumijevanja ovih pitanja, potrebno je razmatrati i sljedeće hrvatske smjernice za:
  - procjenu NRT-a
  - energetske učinkovitost
  - tehnike praćenja (monitoringa)
  - buku
  - zatvaranje pogona
  - minimalizaciju otpada
  - sustave upravljanja okolišem
  - procjenu onečišćenja tla
  - emisije iz difuznih izvora ili fugalne emisije
  - pročišćavanje otpadne vode/plina
  - rashladne sustave.

## **2 MJERENJE EMISIJA I UPORABA PODATAKA**

Emisije treba izmjeriti tako da rezultati budu reprezentativni, međusobno usporedivi i da jasno opisuju odgovarajuće radno stanje postrojenja. Primijenjene moraju biti odgovarajuće nacionalne ili međunarodne metode i sredstva (kao npr. prema Europskom odboru za normizaciju [CEN]; ISO; VDI Richtlinien; Nizozemskim propisima o emisijama/Netherlands Emission Regulations - Ch4 [NER]; Britanskim smjericama/UK Guidance Notes: British Standards, itd.).

U nastavku su navedena opća načela.

### **2.1.1 Mjerenje emisija**

Mjerenje emisija služi za utvrđivanje tvari u čistom plinu ili otpadnoj vodi, kako bi se o njima izvijestilo, a podatke koristilo u svrhu nadziranja postupka ili uređaja za smanjenje, ili za predviđanje utjecaja na okoliš. Fugitivne (emisije iz difuznih izvora ili neuhvaćene) se emisije također mogu procijeniti mjerenjem. Prije mjerenja, sačinjavaju se planovi uzimanjem u obzir:

- načina djelovanja,
- radnog stanja uređaja za pročišćavanje sporednog plina ili efluenta,
- radnih uvjeta uređaja (neprekidan rad, isprekidan rad, pokretanje, zaustavljanje, izmjena opterećenja) i
- učinka čimbenika termodinamičke interferencije.

Ovi čimbenici, potom, tvore osnovu za odabir: radnih uvjeta pod kojima se bilježe najveće emisije, broja i trajanja mjerenja, najpogodnije metode mjerenja te lokacije mjerenja s utvrđenim točkama. Za emisije otpadnih voda mogu se koristiti slučajni kvalificirani uzorci ili 24-satni kompozitni uzorci, proporcionalno protokama.

Kod neprekidnog rada, obično je potrebno minimalno pola sata (srednja vrijednost) za uzimanje uzorka ili mjerenje. Ukoliko je sadržaj prašine nizak ili je potrebno utvrditi poliklorirane dibenzodioxine/dibenzofurane (PCDD/PCDF), možda su potrebna i vremenski dulja mjerenja a time i ostala referentna vremena jer postoji ograničenje mogućnosti otkrivanja. Uzorkovanje i mjerenje treba provoditi jedino za vrijeme trajanja tehnološkog postupka, a razrijeđeni zrak treba izostaviti. Kod neprekidnog rada gdje se pojavljuju samo manja kolebanja svojstava emisija, provode se 3 zasebna mjerenja najviše razine emisija. Ukoliko se pretpostavlja da će razina emisije biti vrlo promjenjiva tijekom neprekidnog rada, može se provesti više mjerenja, uzorkovanja i usrednjavanja vremena, ograničavajući se samo na fazu emisije.

Kod šaržiranja, vrijeme mjerenja i usrednjavanje vremena treba preinačiti kako bi se mogao uzeti uzorak ili uzorci tijekom cijelog trajanja šaržiranja, Ovi rezultati mogu se koristiti za izračun prosjeka ili za prikaz vršnih razdoblja tijekom ciklusa. I ovom slučaju, mjerenja treba provesti samo tijekom rada a razrijeđeni zrak treba izostaviti.

#### **2.1.1.1 Lokacije uzorkovanja**

Mjesta uzorkovanja moraju zadovoljiti uvjete odgovarajućih nacionalnih smjernica. Ona u pravilu trebaju:

- biti jasno označena,
- ukoliko je moguće, imati nesmetan protok u dijelu mjerenja,
- imati točke praćenja koje mogu biti zatvorene,
- imati potrebnu opskrbu energijom,
- imati dostatno velike radne platforme i
- imati osigurane uvjete zaštite na radu.

#### **2.1.1.2 Sastavnice i parametri.**

Najčešće komponente mjerenja su: prašina, metali, sumporni dioksid, ukupan ugljik (kao i HOS, katrani, ugljikovodik), dioksini, oksidi ugljika i oksidi dušika. Kiseline poput HCl i HF utvrđuju se samo za neke postupke, kao i kloridi i fluoridi. Posebno se utvrđuju PFC i PAH za primarni aluminij, PAH za ugljik i grafite, te još neke komponente koje su svojstvene nekim reagentima koji se koriste u određenim proizvodnim postupcima. Metode analize propisane su odgovarajućim nacionalnim i međunarodnim smjernicama za praćenje i analizu, kao što je CEN (internetska stranica: [www.cen.eu](http://www.cen.eu)).

Analiza nekih parametara može se načiniti primjenom metoda koje su utvrdila neka druga tijela poput OSPARCOM-a. U ovom primjeru, nekoliko je metoda uzorkovanja i mjerenja emisija u primarnoj proizvodnji aluminijske anode utvrđeno OSPARCOM-om ili su predmetom procjene. Mjerenje i utvrđivanje PAH-ova posebice je predmetom preispitivanja a preporučljivo je koristiti 16 PAH-ova EU-a, budući da je to obrazac prema kojemu se prikupljaju podaci EPRT-a.

#### **2.1.1.3 Referentni uvjeti**

Za emisije u zrak, treba utvrditi parametre sporednog plina, radi pretvaranja dobivenih koncentracija emisija u standardne uvjete 273 K, 101,3 kPa, izmjenog sadržaja kisika i suhog plina, kako slijedi:

- volumetrijski protok sporednog plina (radi izračuna koncentracije i protoka mase emisije)
- temperaturu sporednog plina,
- sadržaj vodene pare u sporednom plinu,
- statički tlak u dovodu sporednog plina i
- tlak zraka.

Može se zabilježiti i stopa proizvodnje u smislu izračuna specifičnih emisija po toni proizvoda.

#### **2.1.1.4 Stalno mjerenje**

Moguće je vršiti stalno mjerenje nekoliko komponenti plinova ili otpadne vode pa se u nekim slučajevima mogu stalno bilježiti točne koncentracije ili prosječne vrijednosti tijekom utvrđenog vremenskog razdoblja (svakih pola sata, dnevno, itd.). U tim slučajevima, analiza prosjeka i korištenje percentila pokazuje se kao fleksibilna metoda dokazivanja usklađenosti s uvjetima dozvole a prosjeci se mogu lako i automatski procijeniti. Treba vršiti stalno praćenje svih značajnih tvari ispuštanih iz glavnih emisijskih izvora. Stalno praćenje prašine važno je jer može koristiti za rano upozorenje kvara na uređaju za smanjenje, a prašina je također važan parametar u industrijskim sektorima proizvodnje metala.

Na raspolaganju su metode za stalno mjerenje:

- prašine
- SO<sub>2</sub>
- NO<sub>x</sub>
- CO
- fluora i njegovih spojeva
- klora i njegovih spojeva
- ukupnog ugljika.

Nadležna tijela mogu zahtijevati stalna mjerenja ovisno o protoku mase onečišćujuće tvari. Provodljivost, mutnost, pH i neke vrste iona mogu se stalno pratiti u vodi.

Čak i kada se apsolutne vrijednost ne mogu tumačiti kao pouzdane, stalno praćenje je vrlo važno jer koristi za ukazivanje na kretanja emisija ili radi nadzora parametara postupka ili uređaja za smanjenje emisija.

Neki se fizički parametri također mogu koristiti radi ukazivanja na prisutnost određenih sastavnica u plinskom mlazu. Primjerice, prisutnost anodnog učinka može ukazati na nastanak PFC-a u primarnoj proizvodnji aluminijske, a temperatura, sadržaj kisika i prašine u plinu mogu ukazati na razaranje dioksina. Isto tako, pH može koristiti za ukazivanje na uspješno taloženja metala.

## **2.2 Uvjeti za operaterov samonadzor**

Praćenje industrijskog ispuštanja provodi nadležno tijelo odgovorno za utvrđivanje usklađenosti s dozvolama, dostavu podatka o utjecaju na okoliš ili za izvješćivanje o emisijama za potrebe E-PRTR. Druga mogućnost je da se od operatera traži da sami provedu praćenje i o rezultatima izvijeste nadležna tijela. To je poznato kao operaterov samonadzor. Odgovornosti i zadaci, kako operatera tako i nadležnog tijela ostaju istovjetni kao u uvjetima konvencionalnog praćenja.

Operater je odgovoran za usklađenost s propisima, direktivama, dozvolama, itd., i njegov je zadatak osigurati poduzimanje svih mjera potrebnih za zaštitu okoliša.

Nadležna tijela procjenjuju i osiguravaju operaterovu usklađenost putem inspekcijskog nadzora, korištenjem vlastitih podataka nastalih praćenjem ili oslanjanjem na operaterov

samonadzor, ili kombinacijom obaju. Osim ovih odgovornosti, nadležna su tijela odgovorna i za provedbu.

Samonadzor nudi nadležnim tijelima dvije glavne pogodnosti:

- korištenje operaterova znanja i iskustva za potrebe daljnjeg planiranja i provedbe programa praćenja, što dalje vodi k poboljšanom nadzoru ispuštanja u okoliš; operater također ima bolji položaj što se samonadzora tiče, s obzirom na blizinu točkama praćenja.
- osiguranje mehanizma za osposobljavanje operatera u svezi uvjeta usklađenosti s relevantnim zakonima, propisima i dozvolama, kao i za povećanje odgovornosti uprave u pogledu usklađenosti i utjecaja ispuštanja iz tehnološkog postupka u okoliš.

Neusklađenost se obznanjuje prvo operateru, koji mora odgovarajuće djelovati i odmah izvijestiti nadležna tijela.

Operater mora posjedovati potrebnu stručnosti, opremu i analitička sredstva za provedbu određenih mjerenja, bilo u vlasništvu ili putem ugovora s drugom stranom. To je u skladu s načelom "onečišćivač plaća".

Uvjet za provođenje samonadzora mora bit postavljen operateru u okviru dozvola, općih obvezujućih pravila ili drugih odgovarajućih mehanizama sukladnih važećim sustavima svake države članice. Ti uvjeti ovise o opsegu samonadzora. Općenito pokrivaju:

- mjerenja instrumentima;
- okolnosti u tehnološkom postupku/postrojenju koje su važne u vrijeme mjerenja ili koje mogu utjecati na ispuštanja, kao što su vrijeme zastoja postrojenja ili postotak potpune iskorištenosti postrojenja;
- smanjenje (broja/opsega) podataka;
- izvješćivanje (temeljem prethodnog dogovora s regulatorom);
- osiguranje normi i kvalitete.

Pažljiva je specifikacija uvjet za smanjenje na najmanju mjeru mogućnosti prijave, zanemarivanja i nesporazuma na strani operatera. Općenito, uvjeti postavljeni operateru moraju osigurati:

- samonadzore organiziran i proveden u skladu s jasno određenim uvjetima te spreman za procjenu od strane nadležnih tijela;
- bilježenje svih potrebnih uzoraka, analiza, mjerenja instrumentima i slično, kao i izvješća na sljediv način, omogućavajući tako nadležnim tijelima lakšu provedbu revizije.

### **2.2.1 Uloga nadležnog tijela**

Sveobuhvatni zadatak nadležnih tijela i operatera ne mijenja se u režimu samonadzora. Odgovornost je nadležnih tijela da osiguraju operaterovu usklađenost sa zakonima,

propisima, dozvolom i uvjetima dozvole, uključujući one koji određuju samonadzor. Kako bi to postigla, nadležna tijela moraju:

- odrediti ili odobriti programe praćenja;
- odrediti ili odobriti određene mjerne norme, načine izvješćivanja i kvalitativne uvjete;
- procijeniti usklađenost s propisima, dozvolom i uvjetima dozvole, kao i drugim relevantnim ograničenjima;
- inspekcijski nadzirati operaterov program samonadzora;
- provjeriti pouzdanost operatera, uz pomoć, primjerice, neovisnog praćenja.

### **2.2.2 Izvješćivanje o podacima o emisijama**

Svako izvješće o mjerenju i mjerni protokol moraju biti u skladu s nacionalnim i međunarodnim smjernicama.

Izvješće može sadržavati:

- cilj,
- opće informacije o mjerenjima,
- opis postrojenja i njegova stanja te podatke o radu postrojenja,
- opis uvjeta rada postrojenja tijekom mjerenja,
- informacije o planiranju mjerenja,
- mjesta uzorkovanja,
- metode mjerenja,
- tablični prikaz pojedinačnih mjerenja, uključujući temperature, protoke i volumen plina,
- vrednovanje rezultata,
- osvrt na greške,
- prikaz mjera za osiguranje kvalitete i
- sažetak.

U pravilu, o podacima o emisijama izvješćuje se kao o satnim ili dnevnim prosjecima ili masi emisije po jedinici (toni) proizvodnje, a razrjeđenje plina ili otpadne vode nije prihvatljivo. Obje metode izvješćivanja korisne su pri određivanju učinkovitosti i utjecaja tehnološkog postupka. U svojim dozvolama ili priopćenjima podatka o emisijama, nadležna tijela u pravilu navode koncentracijske jedinice ( $\text{mg}/\text{Nm}^3$  ili  $\text{mg}/\text{l}$ ) i/ili posebne emisijske čimbenike ( $\text{g}/\text{t}$  ili metal). Ova se dva oblika iznošenja podataka mogu povezati uz uvjet da su dostupni i podaci za volumen plina za sve faze tehnološkog postupka. To nije uvijek slučaj stoga ovaj dokument u pravilu navodi emisije vezane za uporabu NRT-a kao prosječne dnevne koncentracije temeljene na stalnom praćenju tijekom razdoblja rada postrojenja. Koriste se standardni uvjeti od 273 K, 101.3 kPa, izmjerene sadržaja kisika i suhoga plina.

U slučajevima gdje se ne obavlja stalno praćenje, vrijednost će biti prosjek tijekom razdoblja uzorkovanja. Koncentracije metala ili drugih tvari u vodi ili otpadnoj vodi navode se kao ukupan topivi ili netopivi materijal. Emisije u vodu o kojima je izvješćeno ili koje su vezane za NRT temelje se na kvalificiranom slučajnom uzorku ili 24-satnom kompozitnom uzorku.



U vremenu nastanka ovoga dokumenta, nije bilo objavljeno dovoljno pouzdanih podataka da bi, usporedo s koncentracijama, bilo moguće navesti i određene emisije vezane za NRT.

#### **2.2.2.1 Međusoban odnos koncentracija i određenih emisija.**

Kada ima dovoljno informacija, moguće je prikazati međusoban odnos radi prijenosa koncentracijskih jedinica u određene emisijske čimbenike. Podaci o emisijama u oba oblika vrlo su korisni kako regulatoru, tako i operateru. Međutim, uspoređivanjem ili pretvorbom podataka u ovim oblicima, naročitu pozornost treba obratiti na fugitivne (neuhvaćene) emisije. Fugitivne emisije mogu tvoriti veliki dio ukupnih emisija, ovisno o tehnološkom postupku.

U dalje navedenom primjeru, primijenjena je jednostavna pretvorba prosječnih godišnjih emisija radi prikaza kako pretvoriti koncentraciju predmetne onečišćujuće tvari ( $\text{mg}/\text{Nm}^3$ ) u posebno volumetrijsko opterećenje ( $\text{m}^3/\text{t}$  proizvoda) i određeni emisijski faktor ( $\text{g}/\text{t}$  proizvoda).

- a) Izmjerena koncentracija prašine na godinu, što je na raspolaganju kao raspon koji se dobiva stalnim mjerenjem ( $\text{mg}/\text{Nm}^3$ )
- b) Prosječna godišnja koncentracija prašine ( $\text{mg}/\text{Nm}^3$ )
- c) Volumetrijska stopa protoka sporednog plina na sat ( $\text{Nm}^3/\text{h}$ )
- d) Broj radnih sati na godinu ( $\text{h}/\text{g}$ )

$$\mathbf{c \times d = e}$$

- e) Godišnji volumen sporednog plina ( $\text{Nm}^3/\text{g}$ )

$$\mathbf{b \times e = f \text{ mg/a}}$$

- f) Godišnja emisija prašine (kg onečišćujuće tvari)

- g) Godišnji kapacitet proizvodnje (t metala /g)

$$\mathbf{e \div g = h}$$

- h) Specifični volumen sporednog plina ( $\text{Nm}^3/\text{t}$ )

$$\mathbf{f \div g = i \text{ kg/t}}$$

- i) Specifični emisijski faktor (kg/t metala)

**Ovaj se izračun temelji na pouzdanom saznanju o sljedećim podacima:**

- koncentraciji prašine na temelju godišnjeg prosjeka ( $\text{mg}/\text{Nm}^3$ )
- volumetrijskoj stopi protoka sporednog plina na sat ( $\text{Nm}^3/\text{h}$ )
- godišnjem broju radnih sati ( $\text{h}/\text{g}$ )
- godišnjem kapacitetu proizvodnje (t metala /g)

Gore prikazani međusobni odnosi temelje se na saznanju o izmjerenim vrijednostima, kao što su, primjerice, raspon godišnjih koncentracija prašine i stvarna stopa volumetrijskog protoka, koje zatim treba prenijeti u godišnje prosjeke. Rezultati ovih izračuna vrijede samo za uhvaćene emisije i temelje se na prosječnim vrijednostima.

U slučaju novog postrojenja ili značajnih preinaka postojećeg, gore navedeni međusobni odnos može se temeljiti na teoretski izračunatim ili procijenjenim vrijednostima. U obzir treba uzeti i sve mjerne nesigurnosti, kao na primjer: volumen sporednih plinova može varirati sa sastavom koncentrata. Pouzdavanje u kapacitet ugrađenih ventilatora može dovesti do greške u procjenama budući da se uglavnom rabe ventilatori promjenjive brzine. Ovaj se problem mjerenja volumena susreće i kod procjene emisija iz difuznog izvora, odnosno fugitivnih emisija, a uzorkovanje i mjerenje plinova iz difuznog izvora obrađeno je u Smjernicama za emisije iz difuznih izvora.

### **2.2.2.2 Korištenje podataka o emisijama**

Kada je informacija dostupna, izračun godišnjih emisija prašine ( $\text{kg}/\text{g}$ ) i specifični faktor emisija onečišćujuće tvari ( $\text{g}/\text{t}$  proizvedenog metala) dopušta:

- utvrđivanje značaja pojedinačnih izvora emisija u zrak, vodu, bilo unutar postrojenja ili između više postrojenje;
- izvješćivanje o fugitivnim emisijama kao masenim emisijama po jedinici vremena, ili kao masi po toni proizvedenog metala;
- pružanje osnove za uspostavu prioriteta budućeg upravljanja okolišem u postrojenju ili primjene "pravila mjehurića" za emisije u zrak i vodu na složenoj lokaciji, ukoliko je poželjno.

U nastavku navedena tablica donosi iznose godišnjih emisija prašine iz nekih dijelova postupka primarne proizvodnje bakra, s proizvodnjom od 170 000 t/g blister bakra.

Sustav	Specifični emisijski faktor za prašinu [g/t bakra]
Sušilica	0.2
Pržilica	1.5
Paletiranje	0.1
Granulacija šljake	7.2
Kalup anoda	36.7
Ventilator u hali	19.3

**Tablica 1: Primjer utvrđivanja prioriteta podataka**

U ovom primjeru, jednadžba [**b × e =f**] omogućava izračun specifične emisije prašine i dovodi do zaključka da su kalup za anode i ventilator u hali najveći pojedinačni izvori emisija prašine i mora im se dati prioritet.

- Dugoročni i dalekosežni učinci emisija mogu se utvrditi korištenjem disperzijskog modeliranja i drugih tehnika.

Uporaba visokih dimnjaka koristi za poboljšanje disperzije plinova što može rezultirati utjecajima na okoliš daleko od postrojenja. Komponente poput sumpornog dioksida mogu imati dalekosežne, akumulativne učinke, a u nekim slučajevima, odnosno kod nekih onečišćujućih tvari, može biti premašeno i "kritično opterećenje". Disperzija, stoga, nije zamjena za niže emisije.

Primjena koncentracija temeljenih na definiranim parametrima i metodama mjerenja omogućava stalno praćenje mnogih parametara. Ovi parametri mogu biti vezani za sustav smanjenja koji je u uporabi. Mjerenje koncentracija omogućava:

- jednostavan prikaz usklađenosti
- prikaz učinkovitosti u "stvarnom vremenu"
- visoki stupanj nadzora smanjenja i rano upozorenje na kvar opreme.

## 3 METODE UZOKOVANJA I MJERENJA

### 3.1 Emisije u zrak

#### 3.1.1 Mjerenje čestica

Čestice materijala mogu se mjeriti kako ručno tako i metodama stalnog bilježenja. Ručno mjerenje se dokazalo no problemi mogu nastati s vrlo niskim sadržajima prašine (<1 mg/m<sup>3</sup>) i vlagom te izuzetno zasićenim ispušnim plinom (npr. nakon što je prošao kroz pročistače vode).

Između svih metoda stalnog mjerenja koje su dostupne, nisu sve jednako pogodne. Primjerice, s opremom za optičku transmisiju nije moguće raditi na izrazito zasićenom ispušnom plinu. Isto tako, nije pogodna niti za plinove s malim sadržajem prašine u provodnom kanalu s malim duljinama optičke staze. Kod ispušnog plina zasićenog vodenom parom, koriste se tehnike uzorkovanja ekstraktivnom metodom i metodom ponovnog zagrijavanja.

Primijenjena načela mjerenja uključuju mjerenje raspršenja svjetla i radiometrije. U slučaju niskog sadržaja prašine, koristi se prihvatljivija metoda temeljena na mjerenju raspršenog svjetla.

#### Uzorkovanje

Uzorkovanje čestica u ispušnom plinu koji struji mora se obaviti po istoj brzini koju ima plin radi sprječavanja odvajanja ili ometanja raspodjele čestica uzrokovane inercijom čestica, što vodi ka krivotvorenju sadržaja mjerenih tvari. To je poznato kao izokinetičko uzorkovanje. Standardna metoda je ISO 9096 za čiju primjenu je potrebno osposobljeno osoblje.

Ukoliko je učestalost uzorkovanja previsoka, izmjereni sadržaj prašine bit će prenizak, i obrnuto. Mehanizam ovisi o distribuciji veličine čestice. Kod čestica aerodinamičnog promjera <0,5 mm, učinak je ove inercije gotovo zanemariv.

#### Stalno mjerenje čestica

Postoji nekoliko načina stalnog praćenja čestica, kao npr. s *in-situ* opremom, gdje je provodni kanal mjerna stanica. Budući da se mjerenje obavlja kroz cijeli presjek dimnjaka, smještaj ovih instrumenata nije ključan, no treba imati na umu da su ove metode kalibrirane prema standardnoj ručnoj metodi (preporučeno niz struju) koja treba biti što bliže monitoru unutar dimnjaka te sukladna temeljnim odredbama ISO 9096.

Monitori za stalno praćenje čestica trebaju zadovoljavati visoke norme i mora ih odobriti nadležno tijelo. U upotrebi su:

- transmisometri, koji su najčešći i temelje se na prijenosu svjetla kroz upijajući plinski mlaz prema Beer-Lambertovom zakonu; gornja granica je oko 2000 mg/m<sup>3</sup> s preciznošću od oko 2 % punog otklona, dok donja granica nije manja od 10 mg/m<sup>3</sup>

- beta atenuacijski monitori koji se temelje na slabljenju snopa beta zraka, s dometom od 2 do 2000 mg/m<sup>3</sup>, ovisno o učestalosti uzorkovanja, frekvenciji uzorkovanja i integracijskim vremenima;
- instrumenti raspršivanja svjetla otkrivaju svjetlo raspršeno pod 15 stupnjeva i točni su kod niskih koncentracija čestica do 1 mg/m<sup>3</sup>; no ovdje nisu dostupne standardne ručne metode za umjeravanje;
- tribo-električni sustavi za mjerenje struje koja nastaje kada se čestice sudare sa šipkom, što ovisi o distribuciji veličine čestice i sastavu te zahtijeva pažljivo kalibriranje; postoji tvrdnja da ovi instrumenti mogu izmjeriti koncentracije čestica puno manje od 1 mg/m<sup>3</sup>.

Međutim, sve su ove metode precizne samo koliko i umjeravanje (kalibriranje) koje koristi ekstraktivni sustav, što je oko 10 %. No, one su, ipak, bitan dio sustava za otkrivanje kvara sustava za smanjenje.

#### Teški metali kao sastavni dio prašine

Najvažniji teški metali prisutni u česticama su: antimon, arsen, berilij, željezo, kadmij, krom, kobalt, bakar, mangan, nikal, paladij, platina, živa, rodij, selen, talij, vanadij, cink i kositar.

Dokazana metoda mjerenja sastoji se od sustava prikupljanja čestica i apsorpcijskog stupnja koga čine serijski spojene ispiralice, koji se upotrebljava i za mjerenje plinova kao što su SO<sub>2</sub> i HCl.

Ispušni se plin uzorkuje izokinetički uz pomoć sonde. Čestice zadržava filtarski sustav. Materijali koji prolaze kroz filter provlače se kroz zagrijanu cijev za uzorkovanje. Premosni mlaz provučen je kroz jedan ili više apsorpcijskih sustava paralelno, sastoji se od barem tri serijski povezane posude za apsorpciju plina. Metoda omogućava utvrđivanje mase prašine i njenih sastavnih dijelova kako prema jedinici vremena, tako i prema jedinici volumena.

### **3.1.2 Mjerenje anorganskih plinova**

#### Uzorkovanje

Mreža za mjerenje je nužna kod uzorkovanja emisija plina ukoliko koncentracija nije ravnomjerno raspoređena preko mjerenog presjeka. Međutim, to nužno ne podrazumijeva izokinetičko uzorkovanje (kao kod mjerenja prašine), već učestalost uzorkovanja proporcionalnu brzini ili masi.

Općenito, emisije plina uzorkuju se po brzini znatno nižoj od one koju ima ispušni plin. Isto tako, sonda nije paralelna sa smjerom protoka kao kod mjerenja prašine, već pod kutom od <90° prema smjeru protoka. Volumna brzina uzorkovanja u pravilu je 30-120 l/h. Sonda je načinjena od stakla, kvarca, titanija, nehrđajućeg čelika ili teflona. Obično se sonde i pridruženi cjevovodi zagrijavaju radi sprječavanja kondenzacije.

Kod analitičke opreme za bilježenje koja radi ekstraktivno, pravilan rad ovisi o obradi uzorkovanog plina (koji prije no što uđe u analizator, mora biti bez prašine, suh i bez korozivnih tvari), volumnoj brzini protoka, tlaku, a temperatura u pravilu mora biti unutar granica koje postavlja metoda mjerenja. Ukoliko je točka rošenja uzorkovanog plina viša od temperature onih dijelova sustava analize s kojima dolazi u kontakt, plin mora biti rashlađen na izlazu iz opreme za uzorkovanje, prije no što uđe u analizator radi kondenziranja vlage. U obzir treba uzeti mogućnost da se mjerene tvari otapaju u kondenzatu.

Ručne metode u pravilu uključuju primjenu ispitivanja uzoraka na vlak, što može biti u istoj aparaturi kao i sprava za uzorkovanje čestica. Ova bi se oprema trebala sastojati od barem tri naprave i to:

1. naprave za mjerenje protoka radi izračuna volumena protoka za uzorkovanje koja treba biti pravilno umjerena;
2. crpke za izdvajanje uzorka; preporučljiva je vrsta sa stalnim protokom budući da se u tom slučaju volumen izdvojenog zraka može lakše izračunati;
3. sakupljača uzoraka radi sakupljanja plinovitih spojeva za ispitivanje koji bi trebao imati kako visoku učinkovitost, tako i poznatu djelotvornost što se tiče određenog uzorkovanog plina; u tom smislu, na raspolaganju je nekoliko u nastavku navedenih postupaka.

Apsorpcija otopinama, koje se obično nazivaju "impingeri" (sabijači zraka). Plin se puni mjehurićima odgovarajuće otopine i zarobljava u otopini putem izravne solubilizacije ili kemijske reakcije.

Adsorpcija na fine tvari. Neki plinovi mogu biti adsorbirani na fino razdijeljene tvari; učinkovitost se adsorpcije povećava s tlakom i značajno smanjuje kada temperatura raste, pa je preporučljivo da se omogući hlađenje adsorbera. Nadalje, količina adsorbenta, čestice manje veličine, kao i sličnost adsorbenta spoju povećava učinkovitost. Nedostatak adsorpcije je da spoj mora biti desorbiran od adsorbera korištenjem odgovarajućih otopina.

Tehnike hlađenja. Sastoje se od spremnika u kojima se temperatura pojačano snižava pa se u svakom spremniku odvija kondenzacija onih plinova čija je točka vrelišta viša od temperature u tom spremniku.

Ukoliko je potrebno, mogu se koristiti i druge pojednostavljene ručne metode, kao što su vrećice za uzorke ili cijevi za detekciju.

Monitori za stalno praćenje plina mogu se svrstati pod *in-situ* sustave te ekstraktivne sustave. Ovi sustavi trebaju biti usklađeni s nekim temeljnim svojstvima koja su opisana u nastavku.

Ekstraktivni sustavi su oni u kojima se plin, ekstrahiran iz dimnjaka neprekidno uzduž linije uzorkovanja, prenosi i kondicionira prije ulaska u analizator. Točka uzorkovanja treba biti izabrana tako da je reprezentativna u odnosu na plinski mlaz.

Veliku pozornost treba obratiti na prijevoz i kondicioniranje plinova. Linije uzorkovanja moraju biti načinjene od materijala koji osigurava da se ne dogode reakcije sa spojevima plina; da se spoj koji treba mjeriti ne apsorbira/adsorbira na liniju, te da se materijal iz linije uzorkovanja ne doda plinu.

Kondenzacija vode u liniji uzorkovanja mora biti izbjegnuta jer mogu nastati gubici plinova koji se otapaju u vodi, a treba izbjeći i kondenzaciju ostalih plinova. U tu svrhu primjenjuju se dva postupka; prvi je zagrijavanje linija kako bi se plinovi održali iznad njihove točke orošavanja, a drugi je razrjeđivanje plina inertnim plinom (primjerice, dušikom).

Ukoliko je nužno ukloniti vodu, mogu se primijeniti kemijsko sušenje pri kom se mora pripaziti da ne dođe do uklanjanja ostalih plinova.

Ukoliko se u plinu nalaze još neke komponente koje bi mogle zasmetati pri očitavanju analizatora, treba ih ukloniti. Čestice koje bi mogle smetati mogu se ukloniti primjenom filtra koji je usklađen s ranije navedenim svojstvima.

Ekstraktivni sustavi trebaju biti umjereni kao cjeloviti sustavi radi izbjegavanja problema uzrokovanih apsorpcijom/adsorpcijom unutar sustava prije umjeravanja.

### **3.1.3 Mjerenje plinovitih organskih spojeva**

Propisi nalažu granične vrijednosti emisija za više od 150 organskih spojeva. Propisi se ne odnose samo na pojedine spojeve, već i na skupine tvari kao što su poliklorirani dibenzo-dioksini (PCDD), poliklorirani dibenzo-furani (PCDF) te poliklorirani bifenili (PCB). Gotovo sva postrojenja, uključujući grijanje u kućanstvu, promet, gospodarstvo i industriju, mogu biti izvori organskih tvari.

#### Uzorkovanje

Preporuke u svezi uzorkovanja proporcionalnog brzini, zagrijavanja sonde, građevinskih materijala, itd. su primjenjive i ovdje. Nadalje, kemijske promjene na organskim spojevima tijekom uzorkovanja uzrokovane toplinom, oksidacijom, nitracijom, kloriranjem, itd. moraju se spriječiti.

U pravilu, tvari treba sakupiti na niskoj temperaturi. Stoga, uzorkovani plin treba biti ohlađen tijekom uzorkovanja uz pomoć izmjenjivača topline ili dodavanjem pročišćenog zraka ili dušika kako bi se smanjila temperatura razrjeđivanjem. Vodenast kondenzat obično se stvara hlađenjem. Prašina se s uzorkovanog plina uklanja filtrom.

Kod tvari visokog vrelišta kao što su PCDD/F, PAH, i PCB, prašina sadrži komponente koje treba analizirati. Ovdje treba uzorkovati i analizirati obje faze, plinovitu i krutu, kako bi se dobila ukupna brojka. Relativan omjer plinovitih i krutih materijala u ukupnom uzorku ovisi o temperaturi ispušnog plina i uvjetima uzorkovanja.

Plin se može sakupiti u epruvete za uzorkovanje ili u apsorpcijski aparat s ispiralicama ili impingerom. Isto tako mogu se koristiti i kruti adsorbenti poput aktivnog ugljena, silika gela, florisila, smole ili raznih kromatografskih medija. Ovisno o granici praćenja ili

graničnoj vrijednosti emisija, aparat za sakupljanje mora podnijeti između nekoliko dm<sup>3</sup> i 20 m<sup>3</sup> uzorkovanog ispušnog plina a interval uzorkovanja može iznositi i do nekoliko sati.

#### Emisije u zrak – primjena standardnih referentnih uvjeta za plin

Uzorkovanje i kasnija analiza emisija u zrak obično će rezultirati određivanjem mase onečišćujuće tvari. To treba pretvoriti u koncentraciju, odnosno masu po jedinici volumena, a to zatim treba normalizirati ili ispraviti na standardne referentne uvjete. Kako bi se to postiglo, mjerenje treba obaviti u vrijeme uzorkovanja da bi vrijednosti volumena plina, sadržaja kisika, temperature i sadržaja vode mogle biti iskorištene za izračun.

#### Pretvorba u standardne referentne uvjete

Kako bi podaci o praćenju mogli biti uspoređeni s graničnim vrijednostima emisija i ostalim podacima, obično ih se objavljuje nakon normalizacije ili pretvorbe u standardne referentne uvjete. Podaci o dimnjaku u pravilu se mjere u smislu stvarnog protoka. Razlika je u tome što su normalizirani podaci standardizirani na određenu temperaturu i tlak, odnosno na 273 K, 101.3 kPa (0°C i 1 atmosferski tlak). Međutim, ponekad je ta referenca 25°C i 1 atmosferski tlak. Pri predstavljanju ovih podataka koriste se sljedeći izrazi:

- acm (eng.) – stvarni kubični metar (po stvarnoj temperaturi i tlaku);
- scm (eng.) – standardni kubični metar (obično na 25°C i 1 atmosferskom tlaku, iako ponekad može biti i na 20°C ili čak 0°C); i
- Nm<sup>3</sup> – normalan kubični metar, obično na 273 K, 101.3 kPa (0°C i 1 atmosferskom tlaku).

Tijekom mjerenja, obrađuju se i parametri navedeni u nastavku, radi omogućavanja ispravke rezultata na standardne referentne uvjete:

1. temperatura plina
2. sadržaj vlage u plinu
3. atmosferski tlak
4. sadržaj kisika u plinu
5. brzina i protok plina.

## **3.2 Emisije u vodu**

### **3.2.1 Mjerenje protoka**

Mjerenje je protoka od velike važnosti radi izračunavanja opterećenja onečišćujućih tvari u vodama prijamnika. Često je točnost opreme za mjerenje protoka u lošem stanju, a veća se točnost i mogućnost ponavljanja mjerenja može postići uključivanjem opširnog izvješća u program praćenja, s opisom načina mjerenja, provjere, umjeravanja i održavanja.



U određenim područjima, preporučeno je prihvaćanje pogreške u mjerenju protoka od =5%, kao opći cilj za sva postrojenja koja ispuštaju u prirodne prijamnike.

Mjerenje protoka ovisi o mjestu vodenog toka.

Kod otvorenih kanala, visina efluenta u pravilu se mjeri uporabom žljebova ili mjernih kanala. Važni parametri su kanal, nagib, oblik prepreke i vrsta korištenog mjerača protoka (plutajući, tlačni, ultrasonični ili s mjerenjem putem mjehurića zraka).

U slučaju zatvorenih kanala, opet je važan pristup, odabir zona turbulencije radi osiguranja dobrog miješanja, kao i odabir vrste mjerača protoka (elektromagnetski, ultrasonični).

Volumen protoka otpadne vode trebao bi biti ustanovljen primjenom odgovarajućih metoda mjerenja. Prilikom odabira opreme za mjerenje, svaki otklon od redovnog ispuštanja mora se uzeti u obzir. Oprema treba biti odgovarajuća za mjerenje vršnih razdoblja. Sredstva/oprema za mjerenje mora biti ispravno instalirana i u dobrom stanju, redovito čišćena i uvijek lako i sigurno dostupna.

Propisi nekih zemalja nalažu uporabu sustava stalnog praćenja protoka onda kada ispušteni protok prijeđe graničnu vrijednost.

### **3.2.2 Uzorkovanje otpadne vode**

Kod uzimanja uzoraka otpadne vode, tri se aspekta moraju uzeti u obzir: metoda uzorkovanja, karakter uzorka i čuvanje uzorka. Neki parametri moraju se odrediti *in-situ* jer se njihova vrijednost može promijeniti na putu do laboratorija.

#### **3.2.2.1 Metoda uzorkovanja**

U osnovi, dvije su metode uzorkovanja: kompozitno uzorkovanje i trenutno uzorkovanje.

Za izračune godišnjeg opterećenja, prihvatljivije je kompozitno uzorkovanje. Ipak, mogu nastati situacije gdje se iz toga ne mogu iščitati pouzdani rezultati. U tom slučaju, bolje je koristiti trenutne uzorke.

#### **Kompozitno uzorkovanje**

Postoje dvije vrste kompozitnog uzorka: proporcionalan protoku i proporcionalan vremenu. Kod protoku proporcionalnog, uzima se točno određena količina uzorka za svaki unaprijed određeni volumen. Kod vremenu proporcionalnog, uzima se točno određena količina uzoraka za svaku jedinicu vremena. Uzorci za uzorkovanje proporcionalno protoku su prihvatljiviji jer su reprezentativniji u odnosu na emisiju. Uzorkovanje proporcionalno vremenu pouzdano je ako su protoci otpadne vode stalni i redoviti.

Analiza kompozitnog uzorka daje srednju vrijednost parametra tijekom razdoblja u kom je uzorak prikupljen. Uobičajeno je prikupiti kompozitne uzorke tijekom 24 sata kako bi

se dobila dnevna srednja vrijednost. Koriste se i kraća vremenska razdoblja, kao 2 sata ili pola sata. Uobičajeno, kompozitno uzorkovanje je automatsko, gdje instrumenti automatski izvlače dio uzorka iz odgovarajućeg ispuštenog sadržaja ili u određenom vremenu.

### **Trenutni uzorci**

Trenutni se uzorci uzimaju nasumično i nisu vezani za protok, a primjenjuju se u sljedećim situacijama:

- kada se sastav otpadne vode ne mijenja
- ukoliko dnevni uzorak nije odgovarajući (npr. kada voda sadrži mineralno ulje ili hlapive tvari, ili kada su, uslijed raspadanja, hlapljenja ili zgrušavanja izmjereni niži postoci u dnevnim uzorcima no što su stvarno ispušteni)
- radi provjere kvaliteta ispuštene otpadne vode u određenom trenutku.

Trenutni se uzorci također koriste u svrhu inspekcijskog nadzora.

Ukoliko ima dovoljno kompozitnih uzoraka, isti se mogu koristiti radi određivanja reprezentativnog godišnjeg opterećenja. Trenutni se uzorci mogu koristiti za podupiranje i/ili potvrđivanje rezultata. Ukoliko nije određen dovoljan broj kompozitnih uzoraka, mogu se uvrstiti i rezultati trenutnih uzoraka.

U načelu, zasebna godišnja opterećenja izračunavaju se i kod kompozitnih uzoraka i kod trenutnih uzoraka. Tek tada se godišnja opterećenja međusobno uspoređuju i, ukoliko je nužno, ispravljaju.

Duplikati kompozitnih uzoraka zamrzavaju se, zatim međusobno izmiješaju radi izračuna tjedne, mjesečne ili godišnje srednje vrijednosti koncentracije.

### **3.2.2.2 Mjesto uzorkovanja**

Uzorci se otpadne vode trebaju uzimati u turbulentnom dijelu protoka. Trenutni se uzorak iz otvorenih sustava može uzeti tako da se lopaticom za uzorkovanje zagrabi manja količina vode iz protoka otpadne vode. Ukoliko je s uzorkom potrebno napuniti nekoliko staklenki, u zamjenu se može koristiti vjedro.

Trenutni se uzorak iz zatvorenih sustava može uzeti jedino ukoliko to dozvoljavaju određene mjere. To može uključiti automatski uzorkivač, uz pomoć kojega se trenutni uzorak uzima nasumično.

Pri automatskom kompozitnom uzorkovanju iz otvorenog sustava, usisna točka mora biti smještena nizvodno od i što je bliže moguće preljevu s oštricom na vrhu. Kada se uzorkuje iz zatvorenog sustava s opremom „in-line“, točka uzorkovanja ne smije biti u zavoju cijevi ili ondje gdje se cijev savija. Ukoliko se otpadna voda ispušta uz pomoć crpke, mjesto uzorkovanja mora biti na ispusnom dijelu crpke.

Ovisno o uvjetima iz dozvole, uzorci se otpadne vode mogu uzeti na izvornoj točki ispusta prije no što se pomiješa s ostalom otpadnom vodom unutar sustava odvodnje i/ili ispusti u rijeku. Potrebno je osigurati dovoljno prostora na lokaciji uzorkovanja kako bi se postavila automatska oprema za uzorkovanje.

### 3.2.2.3 Svojstva spremnika

U svrhu uzorkovanja, važno je pravilno odabrati spremnik određenih svojstava. Kao što je navedeno u nastavku, postoje tri vrste odgovarajućih materijala od kojih su načinjeni spremnici.

Spremnici od borosilikatnog stakla – u najširoj upotrebi, no ne uvijek raspoloživi. Primjerice, kada se utvrđuju fluori, ne može ih se koristiti budući da fluori reagiraju sa silikatom i stvaraju silikon tetrafluor koji je hlapiv, ili se otapa u vodi i tvori  $H_2SiF_6$ .

Spremnici od plastike – u širokoj primjeni, uglavnom zato što su lagani za prijevoz, no postoje i situacije u kojima ih ne bi trebalo koristiti, npr. kada treba ispitati plinove u vodi budući da mnogi plinovi prodiru kroz stjenke spremnika, ili kada treba ispitati ulja, ugljikovodike, pesticide, itd. budući da ti spojevi mogu biti adsorbirani od plastičnih materijala.

Spremnici od nehrđajućeg čelika – također u širokoj primjeni, međutim, važno je naglasiti da, kada se koriste metalni spremnici, mogu nastati problemi s korozijom, što može dovesti do pripojenja metalnih materijala spremnika uzorku.

### 3.2.2.4 Čuvanje uzorka

Neke spojeve treba utvrditi *in-situ*. Veliki broj ostalih treba sačuvati do trenutka analize, bilo na niskoj temperaturi ili dodavanjem kemijskih reaktanata. Uzorke treba sačuvati jer se mnogi parametri tijekom vremena mijenjaju uslijed nekog od sljedećih slučajeva:

- biološke akcije koja je razlog što se uzorci čuvaju na temperaturi ispod 4°C
- adsorpcije spojeva o stjenke spremnika
- gubitka rastopljenih plinova, što je posljedica kolebanja temperature
- precipitacije potaknute promjenom valentnosti spojeva.

U tom smislu, nužno je primijeniti međunarodno priznatu laboratorijsku praksu kako bi promjena stanja uzoraka u razdoblju između uzimanja i ispitivanja bila što je moguće manja. Ispitivanje treba provesti primjenom ranije homogeniziranog uzorka.

## 3.3 Otpad

Što se tiče otpada (s dozvolom) zaprimljenog ili proizvedenog u postrojenju, operater mora imati zabilješku i čuvati ju tijekom određenog razdoblja. Ista mora sadržavati podatke o:

- sastavu otpada
- najboljoj procjeni količine
- putovima zbrinjavanja (odlaganja)

- najboljoj procjeni količine namijenjene za uporabu.

### **3.3.1 Lokacija na kojoj se otpad ručno zahvaća iz tehnološkog postupka**

Tijekom postupka izdvajanja, otpad (prirast) se zahvaća na točno određenim mjestima. Prikuplja se i sprema u čisti spremnik kao kompozitni i označava kao primarni uzorak. Veličina svakog prirasta, korišteni alat te u kojoj fazi postupka uklanjanja je zahvaćen prirast ovisit će o volumenu otpada. Primarni se uzorak smješta na čisti prostor, gdje se otpad može dalje obrađivati (smanjivati).

### **3.3.2 Lokacija na kojoj se otpad sakuplja u kontejner i nema odgovarajućeg mjesta za uzorkovanje**

Ukoliko sigurno i odgovarajuće mjesto za uzorkovanje nije dostupno prije no što se otpad odloži u kontejner, onda treba pronaći odgovarajuće mjesto unutar kontejnera. U tom slučaju mogu postojati ograničenja poput:

- uzorkovanje je moguće samo na rubovima kontejnera,
- nepraktičnosti uzorkovanja unutar (u dubini) kontejnera
- primjena ograničenja vezanih za zaštitu zdravlja i sigurnosti na radu.

Ovaj kompozitni uzorak treba prikupiti u čisti spremnik kao primarni uzorak, a zatim prenijeti u čisto područje gdje je moguća dalja obrada (smanjenje) otpada.

### **3.3.3 Sakupljanje s pokretnog transportera ili iz neprekidnog mlaza (primjerice, tijekom ispuštanja iz uređaja za rashlađivanje)**

Uzorak se može uzeti bilo uz pomoć postavljanjem dovoljno velike posude (npr. kontejnera na kotačima) pod mlaz dok se ne zahvati otprilike 100 kg uzorka. Sukcesivni uzorci mogu se staviti u spremnike do obilježene razine kako bi se zajamčila dosljednost u težini poduzoraka iz ukupnog mlaza. Isto tako, uzorak istog volumena može se uzeti s odgovarajućeg mjesta na transporteru u vozilo ili na plastičnu foliju.

Potrebno je ukloniti samo vrlo velike primjerke materijala koji mogu uzrokovati otklon kod poduzoraka. To treba označiti kao primarni uzorak.

**NAPOMENA:** Svaki pokretni transporter treba zaustaviti prije uzimanja uzorka.

Nakon toga može početi redukcija primarnog uzorka.

### **3.3.4 Prikupljanje tijekom ispuštanja iz međuspremnik na cestovno vozilo ili tanker**

U ovoj fazi, svi uzorci trebaju biti sakupljeni tijekom ispuštanja i prijenosa otpada iz spremnika na kamion (izvoditelja toga posla). Što se krutog otpada tiče, potrebno je sakupiti deset gomila, da svaka teži oko 10 kg, cijelom širinom ispusta; i tijekom punog vremena trajanja mlaza koji se ispušta. Što se tekućeg otpada tiče, treba sakupiti deset puta 1 litru iz mlaza koji se ispušta, tijekom punog vremena njegova trajanja. Ove je zahvate potrebno smjestiti u odgovarajući čisti spremnik. Po završetku sakupljanja, ovaj se kompozitni uzorak označava kao primarni. Kod krutog otpada, potrebno je izdvojiti

samo vrlo velike primjerke materijala koji mogu uzrokovati otklon kod poduzorka. Nakon toga može početi redukcija primarnog uzorka.

### **3.3.5 Prikupljanje izravno iz jame za odlaganje otpada**

Uporabom odgovarajuće mehanizacije, zagrabiti uzorak skoro odloženo otpada iz odlagališne jame (oko 100 kg). Odložiti to u odgovarajući, čisti spremnik ili na čistu plastičnu foliju ravno položenu na tvrdu podlogu. Označiti kao primarni uzorak. Izdvojiti samo vrlo velike primjerke materijala koji mogu uzrokovati otklon kod poduzorka. Nakon toga može početi redukcija primarnog uzorka.

### **3.3.6 Oblikovanje uzorka u stožac i podjela u četvrtine**

1. Postaviti uzorak u duboki pladanj s ravnim dnom i pomiješati.
2. Oblikovati stožac pa ga sravniti sve dok se ne dobije jednakomjerna širina/dubina pepela.
3. Podijeliti to u 4 jednaka dijela koristeći šipku fino zaobljenih rubova.
4. Odvojiti dva dijagonalno suprotna dijela za daljnje oblikovanje u stožac i podjelu na četvrtine.
5. Ukloniti preostala dva dijela.
6. Ponoviti korake 1 i 3.
7. Odvojiti dva dijagonalno suprotna dijela (A) radi smanjenja veličine čestica.
8. Samljeti dio A u fini prah.
9. Podijeliti dio A po pola.

Pohraniti jednu polovicu na čuvanje (ovaj uzorak treba zadržati dok regulator ne odobri suprotno). Preostalu polovicu treba podijeliti radi analize prema uvjetima tablice 1 i/ili 2 Protokola i dostaviti u skladu s Dodatkom 1.

### **3.3.7 Uzorkovanje fine prašine**

Pretpostavlja se da je uzorak uzet u ovom stupnju dobro razdijeljen po svojoj prirodi, homogen i reprezentativan. Ne postoji potreba za daljnjim usitnjavanjem. Konačni se uzorak može dobiti primjenom gore opisanog postupka.

## **3.4 Mjerenja ispod najmanje granice detekcije**

Metode mjerenja inače imaju ograničenja s obzirom na najnižu koncentraciju koja se može otkriti/kvantificirati. Vrlo je važna jasnoća u svezi postupaka u takvoj situaciji i izvješćivanja o istoj. U mnogim slučajevima, problem može biti sveden na najmanju razinu primjenom osjetljivije metode mjerenja. U nastavku su navedena dva moguća načina postupanja s rezultatima ispod granice detekcije.

U idealnom slučaju, za rezultate ispod granice detekcije (eng. LOD) ustanovljava se da ih se ne može detektirati i navodi se specifikacija stvarne granice detekcije. U izračunu se može primijeniti apsolutna mjerna vrijednost. Ta je mogućnost otvorena samo za neke metode mjerenja. U nekim slučajevima, vrijednost mjerenja čak može biti negativna. U izračunima se koristi nula.

Važno je da dozvola jasno navodi odgovarajuće postupke kod takvih vrijednosti te, gdje je moguće, odabir treba biti dosljedan u odnosu na sektor i zemlju kako bi bile moguće nepristrane usporedbe.

“Outlier” (atipična vrijednost) se može definirati kao rezultat koji značajno odstupa od ostalih u mjernom nizu (uobičajeno, nizu podataka o praćenju) i koji ne može biti pripisan radu uređaja ili tehnološkom postupku. Atipične se vrijednosti obično utvrđuju temeljem statističkog ispitivanja zajedno s ostalim uvjetima kao što su, primjerice, abnormalni primjer emisije u određenom uređaju. Jedina razlika između atipične vrijednosti i izvanredne emisije jest u tome je li razlog utvrđen unutar radnih uvjeta u postrojenju. Pobliza analiza takvih radnih okolnosti uvijek je važan uvjet za utvrđivanje atipične vrijednosti.

Ostale aktivnosti utvrđivanja potencijalnih atipičnih vrijednosti uključuju:

- provjeravanje svih koncentracija prema dozvolama/nalazima koji su prethodili ili slijedili
- provjeravanje svih nalaza koji su dvostruko ili trostruko premašili normalnu razinu/razinu laboratorijske provjere
- provjeravanje ekstremnih nalaza kod proizvodnih jedinica.

Velika kolebanja u nalazima zahtijevaju ispitivanje od strane iskusnog operatera baze podataka.

Greške pri uzorkovanju ili ispitivanju uobičajen su razlog nestalnih rezultata kada se ne može utvrditi operativni razlog atipične vrijednosti; u tom slučaju valja upozoriti laboratorij koji obavlja ispitivanje da preispita učinak svoga rada i podatke o praćenju. Ukoliko je samonadzor proveden sa stalnim mjernim instrumentima, treba preispitati izvedbu/učinak. Ukoliko nije utvrđen razlog, a kritično preispitivanje mjerenja ne dovodi do ispravaka rezultata, atipična se vrijednost može izostaviti iz izračuna prosječnih koncentracija, itd. i to treba navesti u izvješću.

O osnovu utvrđivanja atipične vrijednosti, kao i o stvarnim podacima, treba uvijek izvijestiti nadležno tijelo.

### 3.5 Praćenje i uvjeti iz dozvole

Tri su ključna elementa za utvrđivanje GVE u dozvoli.:

- mora biti omogućeno praćenje GVE u praksi
- uvjeti praćenja, kao i GVE, moraju biti točno utvrđeni
- isto tako, zajedno s GVE, moraju biti točno određeni i postupci procjene usklađenosti.

Različiti tipovi GVE mogu uključivati:

- uvjete u tehnološkom postupku (npr. temperaturu loženja)
- učinkovitost opreme koja je dijelom tehnološkog postupka (npr. učinkovitost opreme za smanjenje)
- emisije iz tehnološkog postupka (npr. intervale ispuštanja onečišćujućih tvari)
- izlazne uvjete u tehnološkom postupku (npr. izlazna temperatura, izlazna brzina ili protok)
- iskorištenost resursa (npr. potrošnja energije ili ispušteno onečišćenje po jedinici proizvoda)
- postotak podataka o praćenju koje treba sačuvati.

Jasnoća u svezi međusobnog odnosa GVE i programa praćenja je ključna. Točno određeni uvjeti praćenja trebaju pokriti sve odgovarajuće aspekte GVE. U tu je svrhu, u praksi najbolje.:

- u dozvoli naznačiti da je praćenje nerazdvojiv i pravno nametnut uvjet te da je poštovanje obveze praćenja nužno kao i poštovanje graničnih vrijednosti.

- jasno i nedvosmisleno odrediti onečišćujuću tvar ili parametar za koga je ustanovljena granična vrijednost; to može uključiti točno određivanje pojedinosti kao npr.:

- ukoliko se prati hlapiva tvar, treba jasno naznačiti odnosi li se to na plinovitu i/ili krutu komponentu vezanu za čestice
- ukoliko se u vodi prati potreba kisika, treba jasno naznačiti koje se ispitivanje primjenjuje, npr. petodnevno ispitivanje biološke potrebe kisika
- ukoliko se prate čestice, treba točno odrediti omjer veličine, npr. ukupno <10 µm, <2.5 µm, itd.

Treba jasno odrediti mjesta uzorkovanja i mjerenja. To mora biti sukladno mjestima gdje se primjenjuju granične vrijednosti. Nužno je na raspolaganju imati odgovarajuća područja za mjerenje. S tim u svezi, dozvola mora navesti i određene prostorne i tehničke uvjete, poput zaštićenih platformi za mjerenje.

Kako je gore navedeno, treba točno odrediti i vremenske intervale uzorkovanja i mjerenja.

Nužno je razmotriti održivost ograničenja s obzirom na raspoložive metode mjerenja. Granične vrijednosti moraju biti utvrđene tako da uvjetovano praćenje usklađenosti bude u okviru mogućnosti metoda mjerenja. Primjerice, kako bi se iz okolnog zraka iznašle

količine dovoljne za detektiranje dioksina, obično je potrebno uzorkovati i po nekoliko sati. U ovom slučaju, usrednjavanje razdoblja treba biti sukladno vremenu praktičnog uzimanja uzoraka. Postupak utvrđivanja graničnih vrijednosti stoga mora razmotriti tehnička ograničenja predmetnih metoda praćenja, što uključuje uzimanje u obzir ograničenja detekcije, vrijeme potrebno za reakciju, interval uzorkovanja, moguća ometanja, opću raspoloživost metoda i moguću uporabu zamjenskih metoda.

Treba razmotriti uobičajene metode mjerenja raspoložive za odgovarajuće potrebe. Korisno je ako program praćenja graničnih vrijednosti prije svega općenito opisuje potrebno praćenje, prije opisivanja pojedinosti pojedine metode. Opći će pristup biti u skladu s potrebom obraćanja pozornosti na lokaciju, vrijeme i izvedivost, kao i uzimanja u obzir mogućnosti izravnog mjerenja, zamjenskih parametara, bilance mase, ostalih izračuna i primjene faktora emisija.

Potrebno je točno odrediti tehničke pojedinosti određenih metoda mjerenja, to jest pridruženu standardnu (ili zamjensku) metodu mjerenja i jedinice mjere. Veća pouzdanost i mogućnost usporedbe nastaje odabirom metoda mjerenja u skladu s sljedećim prioritetima:

- standardnim metodama uvjetovanim direktivama EU-a (u pravilu, norme CEN-a)
- normama CEN-a za određenu onečišujuću tvar ili parametar
- ISO ili nacionalnim norma
- zamjenskom metodom uz prethodno odobrenje nadležnog tijela, koje može postaviti dodatne uvjete.

Jasno se navode postupci procjene usklađenosti, to jest kako će se tumačiti podaci o praćenju u svrhu procjene usklađenosti s odgovarajućim graničnim vrijednostima, uzimajući u obzir nesigurnost rezultata praćenja.

Jasno se određuju uvjeti izvješćivanja, npr. o kojim rezultatima i drugim informacijama treba izvještavati, kada, kako i koga.

Treba uključiti uvjete kvalitete, kako bi mjerenja bila pouzdana, usporediva, dosljedna i omogućavala reviziju. Kvaliteta se najviše uzima u obzir kod:

- umjeravanja i održavanja sustava praćenja
- certificiranja/ovjeravanja, prema prihvaćenom planu, određenih instrumenata, osoblja i laboratorija za ispitivanje.

Ažuriranje uvjeta praćenja uključuje:

- promjenu graničnih vrijednosti
- najnovije stanje usklađenosti postupka
- nove tehnike praćenja.

Potrebno je osmisliti procjenu i izvješćivanje u situaciji izvanrednih emisija, kako predvidljivih (npr. prilikom, zatvaranja pogona, zaustavljanja, održavanja), tako i nepredvidljivih (npr. prilikom smetnji u postupku ili tehnici smanjena).



Svaka dozvola može sadržavati raspored tko, kako, kada i komu izvještava podatke, kao i koje su vrste podataka prihvatljive (npr. izračunani, izmjereni, procijenjeni). Raspored može obuhvaćati vremenske intervale i lokacije od interesa, kao i oblik podataka. Isto tako, može navoditi pojedinosti o određenim graničnim vrijednostima, jedinicama koje treba primijeniti, kao i o uvjetovanom stupnju (npr. standardni uvjeti temperature i tlaka).

Za prikupljanje podataka koriste se standardni obrasci kako bi bilo lako usporediti vrijednosti te utvrditi raskorake i anomalije; obrasci mogu biti u na papiru ili u elektronskom obliku. U obrascima se bilježi jesu li vrijednosti temeljene na mjerenju, izračunu ili procjeni; koje su metode praćenja, uzrokovanja i analize primijenjene; nesigurnosti i ograničenja ili prevladavajući radni postupci, kao i/ili uvjeti zaštite okoliša.

### **3.5.1 Praćenje okoliša**

Smještaj je postrojenja uvijek važan aspekt kod utvrđivanja usklađenosti s najboljim raspoloživim tehnikama. U nekoliko zemalja, lokacije na kojima se odvija proizvodnja imaju obvezne programe mjera koji obuhvaćaju utjecaj na okoliš područja u kom se nalazi proizvodna jedinica. U drugim slučajevima, mjerenja se mogu obaviti kao dio većih istraživačkih studija koje financiraju i druge strane osim proizvodne. Cilj može biti mjerenje određenih komponenti, npr. metala, u okolnom zraku, vodi ili tlu. Studije o okolišu poput modela disperzije u zraku, modeli prijenosa zrakom ili studije protoka vode uobičajene su. Primjenjuju se još i ispitivanja o biološkom ili utjecaju na zdravlje, ili sustavi za uzbunjivanje u slučaju nesreće.

Uzorci iz okoliša mogu se uzimati redovito, ovisno o kapacitetu postrojenja i ispuštanoj tvari, radi utvrđivanja utjecaja. Mjesta praćenja mogu se odabrati temeljem točaka najvećeg utjecaja na okoliš koji se može utvrditi uz pomoć disperzijskog modeliranja zraka. Uzorci zraka, materijala nataloženog putem zraka ili kiše, tla ili bilja koriste se radi utvrđivanja razina i tendencija u okolišu.