



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Branimir JANKOVIĆ

**PROCJENA IZLOŽENOSTI OPASNIM I
ŠTETNIM TVARIMA PRI PODZEMNIM
RADOVIMA**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2012.



UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF MINING, GEOLOGY AND PETROLEUM
ENGINEERING

Branimir JANKOVIĆ

**EXPOSURE ASSESSMENT IN
UNDERGROUND WORKINGS TO
DANGEROUS AND HARMFUL
CHEMICAL AGENTS**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2012



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Branimir JANKOVIĆ

**PROCJENA IZLOŽENOSTI OPASNIM I
ŠTETNIM TVARIMA PRI PODZEMNIM
RADOVIMA**

DOKTORSKI RAD

Mentor:
Prof. dr. sc. Darko VRKLJAN

Zagreb, 2012.

Z A H V A L A

Istraživanje kojeg su rezultati prikazani u ovom radu pomogli su:

Odjel za vjetrenje ugljenokopa Velenje (*Premogovnik Velenje*, d.d., SLO),

HTZ Velenje, I.P., d.o.o., SLO,

poslovna udruga Spie Batignolles T.P. / Mediteran-Union Tunel d.d.,

ELMECH-RAZVOJ d.o.o., Gotalovec,

COOPCOSTRUTTORI Zagreb,

INSTITUT IGH, d.d., Zagreb,

poslovna udruga Viadukt-Strabag,

HIDROELEKTRA NISKOGRADNJA d.d., Zagreb,

VIADUKT d.d., Zagreb,

PORR Hrvatska d.o.o., Zagreb,

STRABAG d.o.o., Zagreb,

SKLADGRADNJA-GRUP d.o.o., Split,

RUDNICI BOKSITA JAJCE d.d., BIH,

Industrochem d.o.o., Pula,

Dräger Safety d.o.o., Zagreb,

Metroalfa d.o.o., Zagreb,

Zavod za javno zdravstvo "Dr. Andrija Štampar", Zagreb,

Nastavni Zavod za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije, Rijeka,

Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb

Zavod za rudarstvo i geotehniku, Rudarsko – geološko – naftni fakultet, Zagreb.

Svaki od rudara, kad silazi u rov i kad čuje pozdrav "sretno" zna, da mu na svakom koraku i u svakom času prijeti opasnost. On ali mora osjećati i to, da će u slučaju opasnosti primiti pomoć svojih drugova i da će oni i uz cijenu svog života spasavati njegov život (Kesić, 1939, p. 26).

Sadržaj

Sadržaj	I
Popis slika	III
Popis tablica	V
Popis korištenih simbola	VII
Popis pojmova	IX
Popis kratica	X
SAŽETAK	XI
SUMMARY	XIII
1. UVOD	1
2. OPIS DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA	4
3. OPĆI DIO	24
3.1. JAMSKI ZRAK	24
3.1.1. Kemijski sastav	24
3.2. STALNE SASSTOJINE JAMSKOG ZRAKA	26
3.2.1. Kisik	26
3.2.2. Dušik	26
3.2.3. Ugljikov dioksid	26
3.2.3.1. Zdravstveni učinci	27
3.2.3.2. Biološki monitoring	28
3.2.4. Vodena para	28
3.3. POVREMENE SASSTOJINE JAMSKOG ZRAKA	28
3.3.1. Ugljikov monoksid	28
3.3.1.1. Zdravstveni učinci	30
3.3.1.2. Biološki monitoring	31
3.3.2. Dušikov monoksid	31
3.3.2.1. Zdravstveni učinci	32
3.3.2.2. Biološki monitoring	32
3.3.3. Dušikov dioksid	33
3.3.4. Metan	33
3.3.4.1. Zdravstveni učinci	35
3.3.4.2. Biološki monitoring	35
3.3.5. Sumporovodik	35
3.3.5.1. Zdravstveni učinci	36
3.3.5.2. Biološki monitoring	36
3.3.6. Sumporov dioksid	36
3.3.6.1. Zdravstveni učinci	37
3.3.6.2. Biološki monitoring	38
3.3.7. Formaldehid	38
3.3.7.1. Zdravstveni učinci	38
3.3.7.2. Biološki monitoring	39
3.3.8. Krute čestice	39
3.3.9. Ispuh dizelovih motora	40
3.3.9.1. Zdravstveni učinci	41
3.3.9.2. Biološki monitoring	42

3.4.	PREGLED METODA ZA OTKRIVANJE I ODREĐIVANJE KONCENTRACIJA OPASNIH I ŠTETNIH TVARI U ATMOSFERI RADNOG PROSTORA	42
3.4.1.	Instrumentalne metode analize	46
3.4.1.1.	Analitička reakcija	46
3.4.1.2.	Rezultat analize.....	47
3.4.1.3.	Kalibracija i normizacija.....	50
3.4.1.4.	Granična vrijednost analita	51
3.4.1.5.	Obrada analitičkih podataka	51
3.4.2.	Kromatografija	52
3.4.3.	Spektrometrija	54
3.4.3.1.	Vrste spektrometrijskih metoda.....	58
3.4.4.	Kemijska luminescencija (kemiluminescencija)	60
3.4.5.	Elektrokemijske metode	61
3.4.5.1.	Kulometrija	62
3.4.5.2.	Polarografija	62
3.4.5.3.	Elektrokemijska osjetila	63
3.4.5.3.1.	Radna obilježja.....	64
3.4.5.3.1.1.	Čimbenici s privremenim učinkom	65
3.4.5.3.1.2.	Čimbenici s trajnim učinkom.....	65
3.4.6.	Optičke metode	66
3.4.6.1.	Refraktometrija.....	67
3.4.6.2.	Interferometrija	69
3.4.7.	Indikatori	71
3.4.8.	Indikatorske cjevčice.....	77
4.	EKSPERIMENTALNI DIO.....	80
4.1.	METODE I UREĐAJI.....	80
4.2.	METODOLOŠKA ISTRAŽIVANJA	81
4.2.1.	Usporedba dviju metoda – mjerenja u tunelu "Sv. Rok"	82
4.2.2.	Uvjeti mjerenja i prikladnost metoda.....	89
4.2.2.1.	Temeljno načelo strategije mjerenja	101
4.2.2.2.	Opća načela strategije mjerenja	102
4.3.	TERENSKA ISTRAŽIVANJA	104
4.3.1.	Opis radnog ciklusa.....	106
4.3.2.	Predložen postupak i strategija mjerenja	111
4.4.	LABORATORIJSKA ISPITIVANJA	116
4.4.1.	Validacija analitičkih metoda	133
5.	PROCJENA IZLOŽENOSTI	137
5.1.	REZULTATI.....	138
5.1.1.	Sumarni rezultati	139
6.	RASPRAVA.....	144
6.1.	POVEZANOST SMJENSKIH IZLOŽENOSTI I DULJINE PODZEMNOG ISKOPA.....	154
6.2.	POVEZANOST SMJENSKIH IZLOŽENOSTI I KOLIČINE EKSPLOZIVNOG PUNJENJA	155
7.	ZAKLJUČAK.....	156
	BIBLIOGRAFIJA.....	160
	ŽIVOTOPIS.....	172
	PRILOZI	177

Popis slika

Slika 1. Shematski prikaz analize	48
Slika 2. Vrste signala	50
Slika 3. Raspodjela između dviju faza.....	52
Slika 4. Spektrometar apsorpcije infracrvenog zračenja (IRB, Zagreb)	55
Slika 5. Osnovne jedinice spektrometra	55
Slika 6. Tipična mjerna shema očitavanja analognog signala	56
Slika 7. Linijski blok-dijagram spektrometra apsorpcije elektromagnetskog zračenja s jednom zrakom	57
Slika 8. Blok-dijagram instrumenta upravljanog računalom.....	58
Slika 9. Tipični polarogram.....	63
Slika 10. Prolaz elektromagnetskog zračenja kroz medije s različitim gustoćama .	67
Slika 11. Put svjetlosne zrake kroz Michelsonov interferometar	69
Slika 12. Ruski interferometar ŠI 10	70
Slika 13. Orsatov aparat za analizu plinova	72
Slika 14. Shema eksplozimetra MSA.....	74
Slika 15. Pelistor	75
Slika 16. Uređaj za izravno indiciranje i mjerenje koncentracija opasnih plinova Dräger Multiwarn II	76
Slika 17. Zeissov konimetar	77
Slika 18. Prekoračenje mjernog područja indikatorske cjevčice	78
Slika 19. Prikaz situacije na dan 19.4.2002. na radilištu tunela "Sv. Rok" s mjestom opažanja kemijskih štetnosti (M 1:2000)	83
Slika 20. Koncentracije plinova izmjerene paralelnim mjerenjem instrumentom i indikatorskim cjevčicama.....	85
Slika 21. Odnos koncentracija CO dobivenih paralelnim mjerenjima	86
Slika 22. Shema Drägerovog elektrokemijskog osjetila.....	88
Slika 23. Testiranje radnih obilježja analitičkih metoda električnih aparata s izravnim očitanjem u suradnji sa Zavodom za javno zdravstvo grada Zagreba (danas "Dr. Andrija Štampar").....	89
Slika 24. Tipična krivulja koncentracije plinova u atmosferi radnog prostora tunelskog iskopa	91
Slika 25. Glavni vjetreni i transportni pravci u Rudniku Velenje u kolovozu 2002. godine.....	93
Slika 26. Široko čelo u Rudniku Velenje (Dervarič i Strahovnik, 2005).....	97
Slika 27. Tlocrt "rudnika" Tehničkog muzeja u Zagrebu.....	99
Slika 28. Izmjerene koncentracije ugljikova dioksida instrumentom MULTIWARN ARSA 0403	100
Slika 29. Utovar stijenske mase na tunelu "Mala Kapela"	107
Slika 30. Otkop V etaže ležišta L-21 jame "Crvene Stijene" 23.3.2009. s mjestom opažanja opasnih i štetnih tvari	111
Slika 31. Sustav za zaštitu osjetila od zračnog udara i prašine (M 1:1).....	113
Slika 32. Nastajanje zaklona uslijed ograničenja cikličke tehnologije iskopa.....	113
Slika 33. Strujanje zraka u radnom prostoru tunelskog iskopa	114
Slika 34. Zona uzorkovanja prilikom mjerenja u jami "Bešpelj"	115

Slika 35. Grafički prikaz vremena rada osjetila korištenih u I kampanji istraživanja	118
Slika 36. Grafički prikaz vremena rada osjetila korištenih u II kampanji istraživanja	119
Slika 37. Grafički prikaz vremena rada osjetila korištenih u III kampanji istraživanja	123
Slika 38. Povezanost vrijednosti odstupanja i ukupnog vremena rada osjetila za NO	129
Slika 39. Povezanost vrijednosti odstupanja i ukupnog vremena rada osjetila za CO	130
Slika 40. Povezanost vrijednosti odstupanja i ukupnog vremena rada osjetila za NO ₂	131

Popis tablica

Tablica 1. Koncentracije CO ₂ u ugljenokopima s ručnim iskopom (Kesić, 1939)	5
Tablica 2. Percentili prosječnih pojedinačnih izloženosti (Groves i Cain, 2000).....	8
Tablica 3. Prosječne pojedinačne izloženosti pojedinih skupina radnika (Bakke et al. siječanj 2001).....	10
Tablica 4. Prosječne pojedinačne izloženosti pojedinim kemijskim štetnostima (Bakke et al. srpanj 2001).....	14
Tablica 5. Koeficijenti korelacije za pojedine onečišćujuće komponente ispuha dizelovih motora (Wheatley i Sadhra, 2004).....	16
Tablica 6. Prosječne pojedinačne izloženosti (Backé et al. 2004).....	17
Tablica 7. Instrumenti za određivanje koncentracija kemijskih štetnosti u jamskoj atmosferi i instrumentarij za uzorkovanje (Dahmann et al. 2007b).....	19
Tablica 8. Validacija instrumenata/metoda Dahmanna i suradnika prema rezultatima istraživanja i iskustvima mjeritelja (2007b).....	20
Tablica 9. Srednje vrijednosti smjenske izloženosti za sve rudnike (Dahmann et al. 2007b).....	21
Tablica 10. Sveukupne kratkotrajne izloženosti (Dahmann et al. 2007b).....	22
Tablica 11. Kemijski sastav vanjskog zraka.....	25
Tablica 12. Zdravstveni učinci formaldehida u ovisnosti o koncentracijama (Kalinić, 1994).....	39
Tablica 13. Metode koje preporučuje NIOSH.....	45
Tablica 14. Tehničke karakteristike prijenosnog plinskog kromatografa HGS-1M (Ugljenokop Velenje d.d.).....	54
Tablica 15. Usporedba rezultata mjerenja instrumentom i indikatorskim cjevčicama.....	84
Tablica 16. Utjecaj interferencije osjetila za ugljikov monoksid s nekim ometajućim tvarima na odstupanje očitavanja od prave vrijednosti (Dräger).....	87
Tablica 17. Dozvoljene koncentracije opasnih i štetnih plinova u Rudniku Velenje 2002. godine (Odjeljenje Vjetrenje).....	95
Tablica 18. Izmjerene koncentracije kisika indikatorskim cjevčicama.....	98
Tablica 19. GVI prema različitim pravilnicima.....	103
Tablica 20. Uporabljena dizel-mehanizacija na tunelskim iskopima tijekom I. i II. kampanje istraživanja.....	108
Tablica 21. EU norme za emisiju ispuha teških kamiona (masa veća od 3,5 tona).....	108
Tablica 22. Uporabljena dizel-mehanizacija na tunelskim iskopima tijekom III. kampanje istraživanja.....	109
Tablica 23. Granične vrijednosti izloženosti (važeće u vrijeme istraživanja).....	109
Tablica 24. Sumarni prikaz vremena rada i odstupanja osjetila korištenih u I kampanji istraživanja.....	117
Tablica 25. Sumarni prikaz vremena rada i odstupanja osjetila korištenih u II kampanji istraživanja.....	120
Tablica 26. Sumarni prikaz vremena rada i odstupanja osjetila korištenih u III kampanji istraživanja.....	122

Tablica 27. Sumarni prikaz vremena rada i odstupanja osjetila korištenih u IV kampanji istraživanja	125
Tablica 28. Sumarni prikaz vremena rada i odstupanja osjetila korištenih u V kampanji istraživanja	127
Tablica 29. Sumarni rezultati laboratorijskih ispitivanja osjetila za CO ₂	128
Tablica 30. Sumarni rezultati laboratorijskih ispitivanja osjetila za NO	129
Tablica 31. Sumarni rezultati laboratorijskih ispitivanja osjetila za CO	130
Tablica 32. Sumarni rezultati laboratorijskih ispitivanja osjetila za NO ₂	131
Tablica 33. Regresijske jednadžbe za odnose odstupanja osjetila i vremena rada osjetila preko praga koncentracija A1	132
Tablica 34. Regresijske jednadžbe za odnose odstupanja osjetila i ukupnog vremena rada osjetila	132
Tablica 35. Prognoza vremena do ponovnog umjeravanja osjetila	133
Tablica 36. Dozvoljena odstupanja	134
Tablica 37. Izračunate kombinirane i proširene mjerne nesigurnosti za pojedine analitičke metode određivanja onečišćujućih tvari.....	135
Tablica 38. Validacija analitičkih metoda.....	136
Tablica 39. Sveukupne prosječne smjenske (profesionalne) izloženosti	140
Tablica 40. Prosječne pojedinačne izloženosti	141
Tablica 41. Prosječne smjenske izloženosti CO ₂ rukovatelja utovarača u I kampanji istraživanja	141
Tablica 42. Prosječne smjenske izloženosti NO rukovatelja utovarača u I kampanji istraživanja.....	142
Tablica 43. Prosječne smjenske izloženosti CO rukovatelja utovarača u I kampanji istraživanja.....	142
Tablica 44. Prosječne smjenske izloženosti NO ₂ rukovatelja utovarača u I kampanji istraživanja	142
Tablica 45. Prosječne vrijednosti utjecajnih čimbenika na kvalitetu radne atmosfere u I kampanji istraživanja.....	143
Tablica 46. Recentna istraživanja profesionalne izloženosti opasnim i štetnim tvarima koje se javljaju pri podzemnim radovima.....	145
Tablica 47. Usporedba smjenskih izloženosti rukovatelja utovarača u I i III kampanji istraživanja	153
Tablica 48. Povezanost smjenskih izloženosti rukovatelja utovarača na tunelu "Grič" i duljine podzemnog iskopa	154
Tablica 49. Povezanost smjenskih izloženosti rukovatelja utovarača na tunelu "Mala Kapela" i duljine podzemnog iskopa	155
Tablica 50. Povezanost smjenskih izloženosti rukovatelja utovarača na tunelu "Grič" i količine eksplozivnog punjenja	155
Tablica 51. Povezanost smjenskih izloženosti rukovatelja utovarača na tunelu "Mala Kapela" i količine eksplozivnog punjenja	155

Popis korištenih simbola

Veličine

simbol	opis	jedinica
A	napredak	m
F	površina poprečnog presjeka prostorije	m ²
I	jakost struje, izloženost	A, koncentracija × vrijeme
I_s	smjenska izloženost	volumna ili masena koncentracija
m	masa tvari izdvojena na elektrodi	g
M	molarna masa	g/mol
n	broj izmijenjenih elektrona po molekuli, indeks loma, broj mjerenja	-
P	ukupna snaga dizelovih motora u radnom prostoru	kW
Q	količina zraka na kraju ventilacijske cijevi	m ³ /s
R_m	molarna refrakcija	m ³ /mol
t	vrijeme	s
TM	duljina tunelskog iskopa	m
V	snaga ventilacijske stanice	kW

Grčki alfabet

simbol	opis	jedinica
Θ	kut upada ili izlaska elektromagnetskog zračenja iz neke sredine	°
ρ	gustoća	kg/m ³
v	brzina prolaza zračenja	m/s

Bezdimenzijske značajke

simbol	opis
s	standardno odstupanje
u_{OTmaks}	nesigurnost povezana s tipom mjerila
u_L	nesigurnost povezana sa standardnim odstupanjem
u_s	nesigurnost povezana sa sustavnom pogreškom
U	proširena mjerna nesigurnost

Indeksi

simbol	opis
i,k	indeksi u indeksnoj notaciji
maks	maksimalni

Popis pojmova

pojam	značenje
analit, analizirana tvar	sastojina uzorka zraka koji se izravno ili neizravno mjeri
inhalabilna frakcija	masa čestica koje ulaze u dišni sustav pri odgovarajućoj koncentraciji ukupnih čestica u zraku
izloženost (udisanjem)	prisutnost kemijskog ili biološkog agensa u zraku koji osoba udiše
kemijska štetnost	kemijska tvar koja može uzrokovati različita oštećenja zdravlja radnika koji su joj izloženi
kemijski agens	kemijski element ili spoj, samostalan ili u smjesi, u prirodnom stanju ili kao proizvod radne djelatnosti, namjerno ili nenamjerno proizveden, koji se nalazi ili ne nalazi na tržištu
lebdeće čestice	čestice koje lebde u zraku dovoljno dugo da se mogu otkriti odgovarajućim fizikalnim postupkom
ometajuća tvar	sastojina uzorka zraka, osim sastojine/sastojina koje se mjere, koja utječe na očitavanje instrumenta
onečišćujuća tvar	bilo koja tvar ispuštena u atmosferu ljudskim djelovanjem ili prirodnim procesima koja djeluje nepovoljno na ljude ili na okoliš
postupak mjerenja	postupak uzorkovanja i analiziranja jednog ili više kemijskih ili bioloških agenasa u zraku, uključujući pohranu i prijenos uzoraka
pozadinska onečišćenost	razina onečišćujućih tvari u radnoj atmosferi izvan utjecaja primarnog izvora onečišćenja
respirabilna frakcija	masa inhalabilnih čestica koje prodiru u alveolarne prostore (aerodinamički ekvivalentni promjer čestica < 0,2 – 10 µm)
selektivnost	stupanj neovisnosti o ometajućim tvarima
ukupne lebdeće čestice u zraku	sve lebdeće čestice u određenom volumenu zraka
uzorak	rezultat postupka uzorkovanja zraka
validacija	postupak ocjenjivanja značajki postupka mjerenja i provjeravanje da li te značajke zadovoljavaju neka prethodno postavljena mjerila
vrijeme usrednjavanja	vremensko razdoblje za koje se postupkom mjerenja dobiva jedna vrijednost

Popis kratica

kratica	značenje
ANFO	amonijsko-nitratni uljni eksplozivi
ARB	kalifornijski odbor za zračne resurse
DI	dizelov ispuh
DNFH	dinitrofenilhidrazin
DPM	čestice porijeklom iz dizelova ispuha
DZNM	Državni zavod za normizaciju i mjeriteljstvo
EC	elementarni ugljik
EE	emulzijski eksplozivi
EEC	Europska ekonomska zajednica
EPA	Agencija za zaštitu okoliša
EU	Europska unija
GVI	granična vrijednost izloženosti
IARC	Međunarodna agencija za istraživanje raka
ILO	Međunarodna organizacija rada
IUPAC	Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju
KGVI	kratkotrajna granična vrijednost izloženosti
NIOSH	Nacionalni institut za zaštitu na radu
OC	organski ugljik
OEHHA	Ured za procjenu zdravstvenih rizika povezanih s onečišćenjem okoliša
OSHA	Agencija za zaštitu na radu
oVOC	hlapivi organski spojevi
PAU	policiklički aromatski ugljikovodici
TC	ukupni ugljik
UK	Ujedinjeno Kraljevstvo
ULČ	ukupne lebdeće čestice
US	Sjedinjene američke države
VGVI	vršna granična vrijednost izloženosti
WHO	Svjetska zdravstvena organizacija

SAŽETAK

Najtočnija ocjena izloženosti neke skupine radnika može se izraditi na temelju rezultata dinamičkih mjerenja pojedinačnih izloženosti svakog ispitanika. Međutim, cijena takvih mjerenja i mogućnost provedbe u radnim uvjetima pri podzemnim radovima značajno limitiraju takav pristup. Alternativu predstavlja proračun izloženosti na osnovi praćenja kretanja i trajanja boravka u pojedinim mikrookolinama i u njima izmjerenim koncentracijama. Da bi se na alternativni način odredila izloženost, potrebno je ne samo odabrati prikladne analitičke metode za određivanje očekivanih kemijskih štetnosti, nego i razraditi postupak i strategiju mjerenja čiji će rezultati najbolje odražavati pravu izloženost na jednostavan i ekonomičan način. Između 2002. i 2004. godine na dionici autoceste Zagreb – Split od Bosiljeva do Sv. Roka, približne dužine 145 km bilo je planirano probiti 5 tunela ukupne duljine desetak kilometara. Zaštita na radu s aspekta izloženosti kemijskim štetnostima pri podzemnim radovima trebala se postići pridržavanjem propisanih graničnih vrijednosti izloženosti (GVI) uz minimalnu upotrebu zaštitnih sredstava i učestalim mjerenjima kvalitete radne atmosfere. Izvršenje ovog zadatka povjerenje je Laboratoriju za ventilaciju i kvalitetu zraka Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta u Zagrebu. U sklopu pripreme Laboratorija izvedena su metodološka istraživanja u suradnji sa Zavodom za javno zdravstvo grada Zagreba (danas "Dr. Andrija Štampar") koja su imala za cilj iznaći pouzdanu i ekonomičnu metodu određivanja očekivanih kemijskih štetnosti (ugljikov monoksid, ugljikov dioksid, dušikov monoksid i dušikov dioksid). Rezultat metodoloških i terenskih istraživanja jest pronalazak adekvatne metode određivanja koncentracija plinova u radnim atmosferama i procjene izloženosti za radna mjesta pri podzemnim radovima, koja je opisana u ovom radu. Na temelju brojnih ispitivanja utvrđena je izloženost pojedinih skupina radnika na alternativan način, a rezultati istraživanja (2002. – 2010.) dobro se slažu sa rezultatima istraživanja drugih autora koji su izloženost određivali direktno. Za sve mjerene komponente određene su osmosatne smjenske izloženosti za pojedine skupine radnika (kohorte) prema usvojenoj EU normi. Najviše prosječne smjenske

izloženosti ugljikovom monoksidu (10,36 ppm), ugljikovom dioksidu (556 ppm), dušikovom monoksidu (2,40 ppm) i dušikovom dioksidu (0,37 ppm) nađene su za rukovatelje utovarača. Za validaciju primijenjenih analitičkih metoda provedena su laboratorijska ispitivanja ovisnosti preciznosti uporabljenih osjetila i dužine njihovih radnih intervala. Regresijska analiza rezultata ispitivanja ukazuje na linearnost ovisnosti preciznosti uporabljenih osjetila s trajanjem njihova korištenja. Najveći koeficijent korelacije dobiven je za elektrokemijsko osjetilo kojim se mjeri dušikov monoksid ($r=0,99$). Validacijom je potvrđena sukladnost primijenjenih analitičkih metoda sa zahtjevima norme HRN EN 482:2008. Studentovim t-testom za nezavisne uzorke provjerena je značajnost razlika razina izloženosti između dviju karakterističnih kampanja mjerenja. Provjerom je potvrđena statistički značajna razlika izloženosti dušikovu monoksidu (1 %) i ugljikovu monoksidu (2 %), čime je pokazano da su te dvije komponente dobar pokazatelj izloženosti dizelovom ispuhu.

Ključne riječi

Ocjena izloženosti, Zaštita na radu, Kemijske štetnosti

SUMMARY

The most correct exposure assessment for any workers' group can be made on the basis of results of dynamic measurements of single exposure of every examinee. However, price of such measurements and difficulties in executing them in work conditions in underground significantly limit such approach. Alternative to that approach is the calculation of exposure on the basis of combining information on exposure concentration and time of contact in every single microenvironment. In order to alternatively assess the exposure, it is not just necessary to choose the appropriate analytical method for the obtaining expected chemical concentration information, but it is also of great importance to develop the measurement procedure and measurement strategy which results will best reflect the true exposure on a simple and economical way. Between 2002 and 2004 on the Zagreb –Split highway section from Bosiljevo to Sv. Rok of approximate length 145 km five tunnels with total length of about ten kilometres have been planned to be constructed. Work safety concerning the exposure to harmful agents in the underground working environment has been meant to be guaranteed with proper threshold limit values (TLV's) in combination with intensive control and assessment of the air quality. This task has been appointed to the Laboratory for the Ventilation and Air Quality Control of the Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, Zagreb. Within the initial preparation of the Laboratory, the methodological research has been conducted on the performance characteristics of measurement procedures aiming to find the most reliable and economical measurement procedure of expected chemical agents (carbon monoxide, carbon dioxide, nitrogen monoxide and nitrogen dioxide) in the cooperation with the Zagreb County Department of Public Health (today "Dr. Andrija Štampar"). The result of the methodological and field research is the discovery of the adequate method of determining the concentrations of gases in workplace atmospheres and assessing the exposure for underground workplaces. That method has been described in this work. On the basis of results of numerous surveys the 8 hour shift exposures have been determined for all components and job categories in the alternative way, and the results of the research (2002 – 2010)

are reasonably in line with the results of researches of other authors which assessed exposure directly. For all measured components eight hour shift exposures were determined for each job category towards the adopted EU standard. The highest shift averages of exposures to carbon monoxide (10,36 ppm), carbon dioxide (556 ppm), nitrogen monoxide (2,40 ppm) and nitrogen dioxide (0,37 ppm) were found for loader drivers. For the validation of the applied analytical methods a series of lab tests were performed on the dependence of precision of used sensors and their working time intervals. Regression analyses of these results have shown the linearity of dependence of precision of used sensors with the duration of their use. The highest correlation coefficient was obtained for electrochemical sensor for measuring nitrogen monoxide ($r=0,99$). The validation has confirmed that the applied analytical methods are in accordance with HRN EN 482:2008 standard. A Student's t-test for independent samples was used to evaluate the differences in exposure levels between two characteristic campaigns of measurements. The test has confirmed a statistically significant difference between exposure to nitrogen monoxide (1 %) and carbon monoxide (2 %), which has shown that these two components are good indicators of exposure to diesel exhaust.

Keywords

Exposure assessment, Work safety, Chemical agents

1. UVOD

Različiti primjeri ocjena izloženosti ljudi čimbenicima okoliša datiraju u prvu polovinu dvadesetog stoljeća, kada započinje njihova primjena u istraživanjima iz područja epidemiologije (WHO 1983), medicine rada (Cook, 1969; Paustenbach, 1985) i medicinske fizike (Upton, 1988). Epidemiologija je znanost koja proučava pojavu bolesti i čimbenike koji utječu na zdravlje ljudi, dok se kasnije razvijene srodne preventivnomedicinske discipline prvenstveno bave profesionalnom izloženošću (Rothman et al. 2008). Ocjena izloženosti je multidisciplinarno područje (NIOSH siječanj 2010) koje kombinira elemente navedenih znanstvenih disciplina, a u njenoj izradi neophodno je sudjelovanje stručnjaka raznih profila (US EPA 1992), što joj daje interdisciplinarni karakter. Njen značaj porastao je početkom sedamdesetih godina prošlog stoljeća zbog sve veće ekološke svijesti u društvu, akademskoj zajednici, industriji i državnoj upravi. Osim toga, tih godina sve više dolazi do izražaja važnost percepcije uvjeta koji vladaju pri radu u specifičnoj zdravstvenoj zaštiti radnika, što je, između ostalog, rezultiralo donošenjem Konvencije Međunarodne organizacije rada br. 148. o zaštiti radnika od profesionalnih opasnosti u radnoj okolini uzrokovanih onečišćenjem zraka, bukom i vibracijama (ILO 1977). Republika Hrvatska notificirala je ovu konvenciju 8. listopada 1991. godine (Učur, 2007).

Najveći broj ocjena izloženosti se izrađuje u okviru procjene rizika oštećenja zdravlja, bilo da se radi o općoj populaciji, jednom njenom segmentu ili pojedinim osobama (US EPA 1992). Uz prepoznavanje opasnosti, ocjenu odnosa doze (ili razine izloženosti) i odgovora (ili učinka) i karakterizaciju rizika, ocjena izloženosti jedan je od najvažnijih dijelova procjene zdravstvenih rizika (NRC 1983), a u profesionalnim uvjetima ona je temelj tog procesa (Cantrell et al. 1996; NIOSH siječanj 2010).

Suvremena zakonska rješenja koja reguliraju sigurnost i zaštitu zdravlja na radu obvezuju poslodavce na izradu procjene rizika oštećenja zdravlja radnika. U Europskoj uniji to pitanje riješeno je transponiranjem Direktive Vijeća 89/391

(EEC 1989) u nacionalna zakonodavstva država članica. Europska Komisija 1996. godine donijela je i Smjernice za procjenu opasnosti na radu (EC 1996), u kojima se predlaže stupnjeviti pristup izradi procjene rizika. Prvi koraci u tom procesu su prepoznavanje opasnosti i ocjenjivanje duljine i načina izloženosti opasnostima u radnom prostoru. U navedenoj Direktivi pod pojmom opasnost podrazumijeva se sve što ima potencijal da uzrokuje oštećenje zdravlja bez obzira da li se radi o ozljedi na radu ili profesionalnoj bolesti. Prema tome, ukoliko je opasnost uzrokovana npr. onečišćenjem atmosfere radnog prostora, potrebno je procijeniti razinu rizika oštećenja zdravlja onih radnika koji zbog predodređenosti mjesta rada udišu onečišćeni zrak. Za ispunjenje te zadaće potrebno je prethodno ocijeniti izloženost radnika opasnim i štetnim tvarima u onečišćenom zraku.

Američka agencija za zaštitu okoliša je prva izradila konkretne Smjernice za ocjenu izloženosti čimbenicima okoliša (US EPA 1992), u kojima je uz prikaz mogućih pristupa kvantitativnoj ocjeni razina izloženosti dano i objašnjenje "klasične" podjele na direktni i indirektni pristup.

Direktnim pristupom smatra se mjerenje osobne izloženosti izravnim dinamičkim mjerenjima ili određivanjem koncentracija onečišćujućih tvari naknadnom analizom osobnog uzorka, pri čemu je uzorkovanje izvedeno dinamički.

Razina izloženosti pojedinim kemijskim tvarima može se pratiti i metodama "biološkog monitoringa" ili biološkog praćenja. Međutim, tada je na osnovu analize karakterističnih pokazatelja u biološkim uzorcima (krv, urin, izmet ili kosa) moguće samo procijeniti stvarnu izloženost (Brčić Karačonji, 2004; Bogadi-Šare et al. 2002). Ove metode također predstavljaju direktan pristup ocjeni osobne izloženosti.

Indirektan pristup ocjeni izloženosti podrazumijeva da mjerenjima nisu obuhvaćena mjerenja osobne izloženosti, pa se izloženost procjenjuje na osnovu podataka dobivenih mjerenjem koncentracija opasnih i štetnih tvari u mikrookolini ili mikrookolinama gdje ispitanici borave i vremena njihova zadržavanja u istim.

Osnovni problem, koji je uočen već na samom početku istraživanja, sadržan je u činjenici da odgovarajući instrumenti i postupci za dinamičko mjerenje osobne

izloženosti očekivanih kemijskih štetnosti pri podzemnim radovima zahtijevaju znatan materijalni i kadrovski potencijal, ukoliko se takvim mjerenjima želi obuhvatiti reprezentativni uzorak skupina radnika u pojedinim segmentima podzemnih radova, što bi dalo najtočniji uvid u izloženost radnika prema kategorijama obavljanih poslova.

Kako je ovaj problem vrlo čest, a troškovi istraživanja nisu jedini ograničavajući faktor za praćenje pojedinačne izloženosti svih osoba u nekom reprezentativnom vremenu, obično se pristupa drugom načinu ocjene izloženosti, a to je indirektan način, koji se zasniva na proračunu koji uzima u obzir vrijeme boravka ispitanika u određenoj mikrookolini i koncentracije opasnih i štetnih tvari izmjenjenih u toj mikrookolini u vremenu dok ispitanici tamo borave (Šišović, 1994). Taj pristup primijenjen je i u ovom istraživanju.

Međutim, da bi se osigurala potrebna vrijednost tih proračuna za procjenu izloženosti na indirektan način, bilo je potrebno pronaći postupak prikladan za mjerenje što većeg broja očekivanih opasnih i štetnih tvari pri podzemnim radovima i razraditi strategiju mjerenja kojom bi se na najjednostavniji i najekonomičniji način dobili reprezentativni podaci.

S tim u vezi postavljena je i temeljna znanstvena hipoteza kojom je rečeno da se analizom vlastitih metoda mjerenja i procjene izloženosti opasnim i štetnim tvarima pri podzemnim radovima i sličnih istraživanja u Europskoj uniji, može dati rješenje kojim je moguće praktično i sigurno procijeniti izloženost zaposlenika opasnim i štetnim tvarima pri podzemnim radovima, a koje će biti u skladu sa suvremenim trendovima u predmetnoj problematici u EU, te sa regulatornog i tehničkog aspekta lako usvojivo.

Rezultati metodoloških i terenskih istraživanja, kao i laboratorijskih ispitivanja, s ciljem što vjernije procjene izloženosti opasnim i štetnim tvarima pri podzemnim radovima, prikazani su u ovom radu.

2. OPIS DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

Prva hrvatska knjiga o profesionalnim bolestima je knjiga dr. Branka Kesića "Higijena na radu, profesionalne bolesti rudara i radnika onih poduzeća koja potpadaju pod rudarske zakone" iz 1939. godine. Kesić je prvi koji u toj knjizi definira zadatak tehnike sigurnosti pri podzemnim radovima na ovim prostorima:

- Zaštita rada u rudnicima predstavlja jedan od najtežih problema. Za provedbu zaštite rada u rudnicima treba ponajprije provesti sve mjere u cilju smanjenja opasnosti od nesreća i oboljenja. To je zadatak tehničke zaštite.

Velika Kesićeve kvaliteta multidisciplinarnog i interdisciplinarnog stručnjaka ogleda se u odličnom poznavanju specifičnih rudarskih disciplina kao što je, npr., ventilacija rudnika. Tako Kesić u svojoj knjizi piše

Radi teških klimatskih prilika i nedovoljnog pristupa zraka provodi se u rudniku zračenje koje ima zadatak, da ljudima i životinjama (konji, mazge), koji rade u rudniku, dovodi svjež zrak i da u isto vrijeme odvodi ugljičnu kiselinu, plinovite produkte truljenja i štetne plinove, koji se stvaraju u rovu (metan, ugljični monoksid, sumporovodik itd.). Osim toga ima ventilacija zadatak, da snizi temperaturu radne atmosfere. Od naročito je značenja ventilacija u rudnicima ugljena, zemnog ulja i kalijevih soli, gdje se u pravilu stvaraju štetni plinovi u velikoj i opasnoj koncentraciji. Sama ventilacija nije uvijek dovoljna, da ukloni opasnost od štetnih plinova, nego je potrebno u takvim slučajevima primijeniti specijalne zaštitne metode za borbu protiv opasnosti od plinova. Uz štetne plinove stvara se u rudnicima prašina rudače, od kojih je prašina kremenog kamenja naročito opasna, jer izazivlje teška oboljenja organa za disanje, a prašina ugljena radi opasnosti od eksplozije i požara. Udisanjem olovne prašine nastaju kod radnika teška trovanja olovom (Kesić, 1939, pp. 21-22).

Vrijednost ovog djela je u tome što se prvi puta uz sustavni pregled opasnosti i štetnosti pri podzemnim radovima – s obzirom na izvore, izloženosti i učinke – obrađuju bolesti i oštećenja organa i organskih sustava s ulogom profesionalne izloženosti. S druge strane, obzirom da se u to vrijeme nije rabila dizel-mehanizacija u rudnicima, izvorni i nepatvoreni podaci o koncentracijama opasnih i štetnih tvari koje Kesić navodi u toj knjizi danas možda predstavljaju još i veću vrijednost, jer mogu poslužiti kao orijentacija u procjenama razina pozadinske

onečišćenosti u nekim rudnicima. U tablici 1 dane su koncentracije ugljikova dioksida u ugljenokopima toga vremena na temelju Kesićeva istraživanja (1939).

TABLICA 1. KONCENTRACIJE CO₂ U UGLJENOKOPIMA S RUČNIM ISKOPOM (KESIĆ, 1939)

Minimalne koncentracije	Najučestalije koncentracije	Uobičajene koncentracije
0,1 – 0,2 %	≥ 0,5 %	1 – 2 %

Do sada u Republici Hrvatskoj nije bilo istraživanja profesionalne izloženosti opasnim i štetnim tvarima pri podzemnim radovima osim mjerenja zaprašnosti ugljenom prašinom u Istarskim ugljenokopima za potrebe istraživanja pneumokonioze od ugljena rudara (Žuškin et al. 2002).

Opisi recentnih istraživanja profesionalne izloženosti očekivanim opasnim i štetnim tvarima pri podzemnim radovima u literaturi su rijetki. To se pogotovo odnosi na istraživanja koja su uključivala odgovarajuća mjerenja razina izloženosti, kao npr. Bakke i suradnici (2001 siječanj, srpanj), Dahmann i suradnici (2009, 2007a, b). U značajnije radove svakako spada istraživanje profesionalne izloženosti emisijama ispuha dizelovih motora koje su u svom radu opisali Groves i Cain (2000). U tom istraživanju Groves i Cain su na teritoriju Ujedinjenog Kraljevstva odabrali 40 lokacija na kojima su određivali izloženost emisijama ispuha u zraku radnih prostora. Mjerenja su obuhvatila osobnu i pozadinsku izloženost plinovitim onečišćujućim tvarima, respirabilnoj prašini, elemenatnom ugljiku, organskom ugljiku i ukupnom ugljiku. Zabilježeni su i uvjeti u kojima su se odvijala mjerenja. Za vrijeme provođenja istraživanja nije bilo poznato koja komponenta ispuha dizelovih motora najbolje odražava izloženost tim emisijama. Autori iznose mišljenje da recentna istraživanja profesionalne izloženosti ispušnim plinovima dizelovih motora favoriziraju mjerenja lebdećih čestica čađe, ali da oni nisu htjeli isključiti mjerenja plinovitih komponenata ispuha. Stoga su svoju strategiju mjerenja, čije je težište bilo na utvrđivanju osobne izloženosti, prilagodili tako da osim uzorkovanja lebdećih čestica vrše i uzorkovanje plinova ne opterećujući radnike dodatnim instrumentarijem (sisaljka) koji bi otežavao uobičajene aktivnosti. U tu svrhu je nabavljena veća količina indikatorskih cjevčica za difuzno, dugotrajno uzorkovanje, iako su autorima bila poznata ograničenja takvih cjevčica glede interferencije s ometajućim tvarima i uskog područja mjerenja. Mjerenje ugljikova monoksida izvedeno je indikatorskim cjevčicama Dräger 50/a-D ili Gastec Dosi No. 1 DL (granica detekcije oko 6 ppm u vremenskom intervalu od 8

h); mjerenje ugljikova dioksida izvedeno je sa ind. cjevčicama Dräger 500/a-D ili Gastec Dosi No. 2 D (granica detekcije oko 65 ppm u vremenskom intervalu od 8 h za Drägerove cjevčice, odnosno 250 ppm za Gastecove cjevčice); mjerenje dušikova dioksida izvedeno je sa ind. cjevčicama Gastec Dosi No. 9 D (granica detekcije 0,1 ppm u vremenskom intervalu od 8 h). Respirabilna frakcija čestica za koju se smatralo da uglavnom potječe iz emisije ispuha dizelovih motora uzorkovana je na prethodno izvagane kvarcne filtre promjera 25 mm preko aerociklona s protokom uzorkovanja od 1,9 l/min (kvarcni filtri su zagrijani u komori na 550 °C u trajanju od 4,5 h prije uporabe radi uklanjanja rezidualnog ugljika). Nakon uzorkovanja, filtri su ponovno izvagani te je izvedena kontrola na slijepu vrijednost, zatim su tretirani razrijeđenom hidroklornom kiselinom (200 µl od 1,5 %) kako bi se uklonile karbonatne tvari i potom su analizirani u Strohlein kulometru na elementarni i organski ugljik. Kulometrom se izvodi analiza u dvije faze. U prvoj fazi, kvarcni filtri se stavljaju u infracrvenu komoru i zagrijavaju u struji dušika na temperaturi od oko 800 °C. Organske tvari adsorbirane na česticama ugljika isparavaju i katalitički se prevode u ugljikov dioksid. Ugljikov dioksid se adsorbira u barij-perklorat i određuje kulometrom na način da se izbroje ekvivalenti mase ugljika od 0,02 µg. Rezultat se pretvara u masu ugljika u isparenim organskim tvarima i navodi se kao organski ugljik (OC). To je masa organskog ugljika adsorbirana na česticama ugljika u osobnom uzorku iz zone emisije ispuha bez obzira koliko je različitih tvari bilo prisutno pri uzorkovanju. Nakon što je prva faza završena, na filtrima moraju ostati samo čestice ugljika. U drugoj fazi, komora se ponovo zagrijava na temperaturu od 800 °C, ali ovaj put uz prisutnost kisika. U takvim uvjetima, ugljik se spaja s kisikom i stvara ugljikov dioksid koji se potom određuje u kulometru. Rezultat je masa elementarnog ugljika (EC) i predstavlja količinu čestica ugljika u osobnom uzorku iz zone emisije ispuha dizelovih motora. Zbrajanjem ovih dviju vrijednosti (OC i EC) dobiva se masa ukupnog ugljika (TC). Analizi su za svaki set uzoraka podvrgnuti i slijepi uzorci te su prema tome korigirani rezultati mjerenja. Nije detektirano pirolitičko izdvajanje EC iz čestica dimnih plinova izgaranja dizel-goriva tijekom prve faze analize (OC) u opisanim uvjetima analize. Na nekim pozadinskim točkama opažanja pokušalo se uzorkovati aldehide (akrolein, formaldehid i acetaldehid) korištenjem filtara od staklenih vlakana tretiranih sa 2,4-dinitrofenilhidrazinom (DNFH) uz protok uzorkovanja od 200 ml/min. Ipak, postalo je jasno da DNFH nije nepodesan za mjerenje

akroleina samo zbog toga što u doticaju s njim reagira i stvara više novih spojeva nego je i sam DNFH reagirao sa nekim komponentama ispušnih plinova na pojedinim točkama opažanja. Na kraju se od tog mjerenja odustalo. Uzorkovanje je izvedeno u zoni disanja radnika koji su potencijalno izloženi ispuhu dizelovih motora tijekom svoje smjene. Stacionarno uzorkovanje je osim u radnim prostorima izvedeno i tamo gdje je bilo nepraktično izvesti osobno uzorkovanje. Gdje god je bilo moguće nastojalo se da vrijeme kontinuiranog uzorkovanja ne bude manje od 6 h kako bi se osigurala dovoljna količina pepela za analizu, međutim, neki radni procesi neizbježno su kraće trajali što je rezultiralo kraćim vremenom uzorkovanja. Svi prikazani rezultati izraženi su kao vremenski ponderirane osmosatne smjenske izloženosti. U osnovi, iz svakog seta osobnih i pozadinskih uzoraka dobivene su razine pojedinačnih izloženosti: respirabilnoj prašini, elementarnom ugljiku, organskim ugljiku, ukupnom ugljiku, ugljikovom dioksidu, ugljikovom monoksidu i oksidima dušika. Ukupno je prikupljen 691 uzorak respirabilne prašine. Jedan osobni uzorak izuzet je iz analize zbog kvara sisaljke. Zatim, prijavljeno je daljnjih 5 neispravnih osobnih i 29 neispravna pozadinska uzoraka zbog oštećenja filtra (negativna promjena mase), što je rezultiralo ukupnim brojem od 656 ispravnih uzoraka respirabilne prašine koji čine 215 osobnih i 441 pozadinski uzorak. Detaljnim pregledom rezultata analize uzoraka respirabilne prašine utvrđena su dodatna 65 neispravna uzorka (26 osobnih, 39 pozadinskih) zbog prekoračenja sume odvaga elementarnog i organskog ugljika u odnosu na masu respirabilne frakcije čestica na filtru. To je na kraju značilo da od ukupnog broja prikupljenih uzoraka preko 14 % njih nije dalo rezultat mjerenja, odnosno, prihvaćeno je ukupno 189 osobnih i 402 pozadinska rezultata mjerenja. Za respirabilnu prašinu određena je masena koncentracija od $63 \mu\text{g}/\text{m}^3$ u zraku radnih prostora kao granica detekcije zbog ograničenja u postupku uzorkovanja i preciznosti vage. Percentili prosječnih pojedinačnih izloženosti kemijskim štetnostima razvrstani prema skupinama radnika dani su u tablici 2.

TABLICA 2. PERCENTILI PROSJEČNIH POJEDINAČNIH IZLOŽENOSTI (GROVES I CAIN, 2000)

Analit	Percentil (%)	Smjenske izloženosti ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)							
		Sveukupno	1	2	3	4	5	6	7
Respirabilna prašina	90	520	180	730	540	430	215	805	450
	95	730	180	920	800	640	220	871	500
	99	980	180	920	902	980	220	1356	520
Elementarni ugljik	90	75	42	84	42	60	21	359	56
	95	107	42	98	46	78	31	390	60
	99	359	42	111	50	217	31	403	71
Organski ugljik	90	196	83	148	254	189	80	257	140
	95	262	83	384	494	253	91	297	197
	99	528	83	610	606	297	91	358	210
Ukupni ugljik	90	281	125	244	302	249	100	524	190
	95	416	125	475	513	352	104	531	224
	99	622	125	681	622	416	104	748	232

1 – mehaničari kola hitne pomoći, 2 – mornari na trajektima, 3 – mehaničari željezničkih lokomotiva, 4 – mehaničari autobusa, 5 – ispitivači u stanicama za tehnički pregled vozila, 6 – rukovatelji viličara, 7 – radnici na održavanju prometnica, tunela i naplati cestarine

Groves i Cain su iz prikazanih rezultata svojeg istraživanja primijetili da je 95 percentil za većinu skupina radnika manji od $110 \mu\text{g}/\text{m}^3$ za EC, dok je za rukovatelje viličara isti percentil iznosio $390 \mu\text{g}/\text{m}^3$, što je ukazivalo na značajno veću izloženosti EC radnika na poslovima rukovatelja viličara. Mjerenja sa indikatorskim cjevčicama dala su rezultate upitne vrijednosti zbog nedovoljne osjetljivosti na niske koncentracije plinova koje su bile najučestalije. Od 202 uporabljene indikatorske cjevčice za mjerenje osobne izloženosti ugljikovom monoksidu 113 nije dalo očitak, jednako kao i 118 od 216 indikatorskih cjevčica za mjerenje pozadinskih razina onečišćenja tim plinom. Sveukupno, geometrijska sredina (GS) pojedinačnih izloženosti ugljikovom monoksidu bila je niža od 6 ppm. Samo su uvjeti u kojima su se odvijale aktivnosti prve skupine radnika vezanih uz garaže ambulantičkih kola dali mjerljive koncentracije CO (38 ppm), ali taj podatak bio je rezultat samo dvaju mjerenja pa mu je vrijednost dosta upitna. Od 202 mjerenja osobne izloženosti ugljikovom dioksidu, 49 ih je bilo ispod granice detekcije, kao i 116 mjerenja pozadinske razine onečišćenja (od 216) istim plinom. Najviša GS pojedinačnih izloženosti bila je za rukovatelje viličara (1200 ppm) te su još dva rezultata mjerenja izloženosti za prvu skupinu radnika bila slične magnitude, dodajući težinu rezultatima mjerenja koncentracija ugljikova monoksida u zraku garaža u kojima je radila ta skupina radnika. Za razliku od nalaza ostalih mjerenja izloženosti emisijama ispuha, na treće mjesto ljestvice po

kriteriju izloženosti ugljikovom dioksidu (900 ppm) se svrstala peta skupina radnika vezanih uz stanice za tehnički pregled vozila. Indikatorske cjevčice za mjerenje dušikova dioksida također nisu dala rezultate koji bi poslužili vjernijoj ocjeni izloženosti toj kemijskoj štetnosti, jer od 202 indikatorske cjevčice 176 njih nije dalo očitavanje. Također, 157 od 216 indikatorskih cjevčica uporabljenih za mjerenje pozadinskih razina onečišćenosti nije dalo očitak. Pa ipak, mjerenjima je ponovo nađena najviša GS izloženosti za rukovatelje viličara (0,2 ppm), što donekle podržava nalaze ostalih mjerenja. Iz navedenih rezultata mjerenja indikatorskim cjevčicama Groves i Cain zaključuju da zbog nedostatne osjetljivosti indikatorskih cjevčica za dugotrajno uzorkovanje i određivanje prosječnih koncentracija ugljikova monoksida, ugljikova dioksida ili dušikova dioksida u zraku gdje su prisutne emisije ispuha dizelovih motora one nisu prikladne za mjerenje izloženosti tim onečišćujućim tvarima, osim kada su razine izloženosti relativno visoke. Oni također zaključuju da, iako je teško u tako kompleksnoj smjesi kao što je ispuh dizelovih motora utvrditi koja bi komponenta najbolje odražavala izloženost tom ispuhu, elementarni ugljik daje statistički značajnu razliku.

Uz neke izuzetke, kao što je proizvodnja i uporaba drvenog ugljena i u rudnicima ugljena, jedini značajan izvor elementarnog ugljika je sagorijevanje dizel-goriva u dizelovim motorima (Groves i Cain, 2000).

Bakke i suradnici (siječanj 2001) istraživali su utjecaj plinova iza detonacije eksplozivnog punjenja minskih bušotina na izloženost i kratkotrajnu promjenu plućne funkcije radnika angažiranih na izradi tunela. Oni su pratili razine ugljikova monoksida, formaldehida i dušikova dioksida u rovnim atmosferama radilišta s različitim korištenim eksplozivima, kao i masene koncentracije ukupnih lebdećih čestica (ULČ) i hlapivih organskih spojeva (oVOC) te para i maglica ulja, respirabilne frakcije čestica te sadržaja kvarca u respirabilnoj frakciji čestica. Postupci uzorkovanja, mjerenja i analitičke metode u ovom radu samo su navedene a detaljnije su opisane u kasnije objavljenom radu Bakkea i suradnika (srpanj 2001) koji je sažeto prikazan u nastavku. Kao ocjenu izloženosti pojedinim kemijskim štetnostima daju se prosječne pojedinačne izloženosti radnika razvrstanih u skupine prema vrsti uporabljenog eksploziva za izbijanje poprečnog presjeka podzemnog iskopa (tablica 3 i nastavak tablice 3 – I).

TABLICA 3. PROSJEČNE POJEDINAČNE IZLOŽENOSTI POJEDINIH SKUPINA RADNIKA (BAKKE ET AL. SIJEČANJ 2001)

Skupina radnika	Ukupna prašina (mg/m ³)			Respirabilna prašina (mg/m ³)						
	M	N	AS	GS	M	N	AS	GS	GSD	
ANFO radnici	52	23	2,20	1,70	2,20	54	23	1,00	0,73	2,40
EE radnici	11	5	1,70	1,50	1,60	9	5	0,29	0,26	1,80
Radnici na otvorenom	35	17	1,20	1,00	1,80	40	19	0,25	0,20	1,70

Napomena: U tablici 3 dani su samo neki rezultati istraživanja Bakkea i suradnika (siječanj 2001)

M – broj mjerenja, N – broj ispitivanja, AS – aritmetička sredina, GS – geometrijska sredina, GSD – geometrijsko standardno odstupanje

NASTAVAK TABLICE 3 – I

Skupina radnika	Formaldehid (ppm)			Dušikov dioksid (ppm)			Ugljikov monoksid (ppm)								
	M	N	AS	GS	M	N	AS	GS	M	N	AS	GS	GSD		
ANFO radnici	16	12	0,020	0,016	1,900	18	14	0,86	0,57	2,60	13	9	14,00	10,00	2,40
EE radnici	-	-	-	-	-	3	3	0,18	0,12	3,50	3	3	4,00	4,00	1,00
Radnici na otvorenom	7	7	0,006	0,006	1,200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

M – broj mjerenja, N – broj ispitivanja, AS – aritmetička sredina, GS – geometrijska sredina, GSD – geometrijsko standardno odstupanje

Tunelski iskopi u kojima su za proboj korišteni ANFO (2) i emulzijski eksplozivi (2) opisani su samo sa površinama poprečnih presjeka; 61 m² i 111 m² (ANFO) i 50 m² i 65 m² (emulzija). Slično opisu uvjeta mjerenja potonjeg istraživanja autori navode da su sva četiri tunelska iskopa bila vjetrena putem ventilacijskih cijevi u tlačnom režimu s dobavom ventilatora od 1400 – 2500 m³/min i da je korištena istovjetna dizel-mehanizacija za utovar i izvoz te električno pokretana tunelska bušilica. Na osnovu dobivenih podataka i provedene statističke analize (Kruskal-Wallis provjera za procjenu razlike razina izloženosti između tri skupine radnika, Mann-Whitney provjera za usporedbu razina izloženosti između ANFO i EE skupina radnika svim kemijskim štetnostima osim dušikovu dioksidu čije su razine u zraku ispitivanih prostora za ANFO i EE radnike uspoređivane s rezultatom jednog ambijentalnog mjerenja pomoću Studentovog t-testa) autori zaključuju da je svim mjerenim komponentama statistički najizloženija ANFO skupina radnika. Napominje se da niti jedan radnik nije nosio respiratornu zaštitu tijekom ispitivanja te da iako je prosječna pojedinačna izloženost ANFO skupine radnika dušikovu dioksidu manja od 1 ppm, ta je skupina radnika bila najizloženija najvišim vršnim razinama tog plina kod prolaska kroz plinove eksplozije tijekom ciklusa utovara i transporta odnirane stijenske mase. Maksimalna razina izloženosti ovom plinu bila je 20 ppm za odabrano vrijeme usrednjavanja od 2 minute. Medijan vršnih razina izloženosti iznosio je 3,5 ppm, a pojedinačne vršne izloženosti kretale su se od 0,2 – 20 ppm (nije prikazano u rezultatima mjerenja opisa istraživanja). Ukupno govoreći, 28 % mjerenja izloženosti dušikovu dioksidu ANFO skupine radnika rezultiralo je izmjerenim vršnim razinama iznad 10 ppm. Za uzvrat, izmjerene vršne razine izloženosti dušikovu dioksidu EE skupine radnika nisu prelazile 2 ppm za vrijeme kada su radnici te skupine prolazili kroz plinove eksplozije. Razmatrajući rezultate dobivene tim istraživanjem Bakke i suradnici (siječanj 2001) uviđaju da je plućna funkcija ANFO skupine radnika kratkotrajno smanjena za 3 % (rezultati kliničkih ispitivanja nisu prikazani u ovom pregledu). Svejedno, Bakke i suradnici zaključuju da na temelju podataka tog istraživanja nije moguće ustanoviti konkretno koja je kemijska štetnost (ili štetnosti) prouzročila to smanjenje. Uspoređujući izloženost mjerenim kemijskim štetnostima za ANFO skupinu radnika s propisanim norveškim graničnim

vrijednostima izloženosti (tablica 4), oni također zaključuju da su razine izloženosti te skupine bile niske do umjerene.

Od mjerenih kemijskih štetnosti (vidi ispred, tablica 3 i nastavak tablice 3 – I) autori napominju kako su samo granične vrijednosti izloženosti dušikovu dioksidu određene na osnovu opasnosti od opstrukcije dišnih putova (Bakke et al. siječanj 2001).

Ocjene izloženosti pojedinih skupina radnika prašini i plinovima pri podzemnim radovima norveških izvođača s ciljem dobivanja relevantnih ulaznih podataka za epidemiološku studiju odnosa izloženosti i opstruktivne bolesti pluća opisali su u svom radu Bakke i suradnici (srpanj 2001). Oni su mjerili osobnu izloženost radnika razvrstanih u kategorije prema značajkama poslova koje su obavljali. Istraživanjem, koje je trajalo od lipnja 1996. do srpnja 1999. godine, a sufinancirao ga je Fond za radni okoliš Konfederacije norveških poduzetnika i industrije (*Working Environment Fund of the Confederation of Norwegian Business and Industry – WHO*), obuhvaćeno je petnaest radilišta u Norveškoj i jedno u Italiji. Bakke i suradnici u tom radu ne daju pobliži opis lokaliteta obuhvaćenih istraživanjem. Tek navode da se radi o tunelskim iskopima (13), podzemnim prostorijama (4) i oknima (1) s poprečnim presjecima od 13 do 340 m² i dužinama: od 500 do 2500 m (tuneli); od oko 100 m (podzemne prostorije); od 200 m (jedno okno za vrijeme istraživanja). Navodi se da su svi podzemni iskopi imali isti – tlačni sustav separatnog vjetrenja i da je dobava zraka bila između 1800 i 2500 m³/min. Udaljenost otvora ventilacijskih cijevi od čela tunela kretala se od 40 – 60 m. Na svim radilištima uporabljena je istovjetna dizel-mehanizacija. Vrijeme uzorkovanja bilo je ograničeno na 5 do 8 sati zbog ograničenog kapaciteta baterija sisaljki za uzorkovanje. Autori iznose mišljenje da to ne narušava reprezentativnost sakupljenih uzoraka za čitavo trajanje smjene, jer je uzorkovanje izvedeno u slučajno odabranim intervalima unutar radnog vremena (10 sati s 2 odmora od po 30 minuta). Ukupne lebdeće čestice (ULČ) i krute čestice policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAU) uzorkovane su na akrilne kopolimerne membranske filtre (Versapore 800, Gelman Sciences, Ann Arbor, Mich.) s otvorima pora veličine 0,8 µm, uloženi u aerociklone veličine otvora 25 mm (Gelman Sciences) uz protok uzorkovanja od 2 l/min. Masa čestica dobivena je vaganjem na mikro vagi (Sartorius AG, MC 210 p, Goettingen, Njemačka) s minimalnom odvagom od 0,06

mg (granica detekcije 0,063 mg/m³ s obzirom na osmosatni interval uzorkovanja). Za uzorkovanje PAU i drugih hlapivih organskih spojeva (oVOC) prazan prostor iza filtra bio je u cijelosti zapunjen adsorbentom XAD-2 (SKC, Blandford Forum, UK). Uzorci ukupnih PAU i oVOC analizirani su plinskom kromatografijom (GC) s plameno ionizacijskim detektorom. Granica detekcije za ukupne PAU bila je 0,2 µg/m³, dok je za oVOC iznosila 0,01 mg/m³ (s obzirom na osmosatni interval uzorkovanja uz protok uzorkovanja od 2 l/min). Respirabilna prašina uzorkovana je na celulozno acetatne filtre promjera 37 mm s otvorima pora 0,8 µm uporabom ciklonskog separatora (Casella TI3026/2, London, UK) uz protok uzorkovanja od 2,2 l/min. Masa čestica dobivena je gravimetrijski (granica detekcije iznosila je 0,06 mg), a sadržaj kvarca u respirabilnoj frakciji prašine analiziran je rendgenskom difrakcijom prema *National Institute for Occupational Safety and Health* (NIOSH) metodi br. 7500. Formaldehid je uzorkovan istim postupkom kao i u istraživanju Grovesa i Caina (2000). Uzorci su analizirani visokoučinskom tekućinskom kromatografijom s ultraljubičastim detektorom prema uputama proizvođača dozimetara (GMD Systems). Određivana je razina elementarnog ugljika (EC) u zraku kao pokazatelja izloženosti dizelovom ispuhu. Uzorkovanje je izvedeno na kvarcne filtre promjera 37 mm uz protok sisaljki od 2,0 l/min. Uzorci su analizirani prema metodi NIOSH –a br. 5040 s granicom detekcije od 1,28 µg (1,33 µg/m³ s obzirom na osmosatni interval uzorkovanja). Osim navedenih kemijskih štetnosti uzorkovane su još pare i maglice ulja. Koncentracije ugljikova monoksida i dušikova dioksida mjerene su aparatom za izravno indiciranje i mjerenje jednog plina s pomoću elektrokemijskog osjetila i s mogućnošću zapisa rezultata mjerenja u memoriju aparata (*Neotox-xl personal single-gas monitor*, Neotronics Limited, Takeley, UK). Odziv elektrokemijskog osjetila kalibriran je svaka tri mjeseca. Odabrano vrijeme usrednjavanja bilo je 2 min. Granica detekcije za dušikov dioksid bila je 0,2 ppm, a za ugljikov monoksid 2 ppm. Uporabljene indikatorske cjevčice za određivanje koncentracija ugljikova dioksida i amonijaka postupkom difuznog uzorkovanja imale su granicu detekcije od 63 ppm (CO₂) i 2,5 ppm (NH₃) s obzirom na osmosatni interval uzorkovanja. U tablici 4 prikazani su sažeti rezultati mjerenja izloženosti pojedinim kemijskim štetnostima.

TABLICA 4. PROSJEČNE POJEDINAČNE IZLOŽENOSTI POJEDINIM KEMIJSKIM ŠTETNOSTIMA (BAKKE ET AL. SRPANJ 2001)

Analit	Jedinice	Broj mjerenja	Broj ispitivanja	Aritmetička sredina (AS)	Geometrijska sredina (GS)	Geometrijsko standardno odstupanje	Raspon	GVI	TLV
ULČ	mg/m ³	379	155	5,500	3,500	2,600	0,2-56	10	10 ^B
Respirabilna prašina	mg/m ³	386	151	1,700	1,200	2,400	0,03-9,3	5	3
α-kvarc	mg/m ³	299	127	0,130	0,035	5,000	0,001-2,0	0,1	0,05
oVOC	mg/m ³	106	52	4,000	1,800	5,700	0,004-26		
Formaldehid	ppm	34	25	0,020	0,018	1,600	0,005-0,04	0,5	0,3 ^D
Dušikov dioksid	ppm	82	51	0,800	0,600	2,600	0,03-2,9	2 ^E	3
Ugljikov monoksid	ppm	78	45	8,600	5,700	2,500	0,8-40	25	25
Ugljikov dioksid	ppm	196	104	1100,000	1000,000	1,700	87-3100	5000	5000
Amonijak	ppm	177	96	6,000	— ^A		<2,5-60	25	25
Elementarni ugljik	µg/m ³	10	8	220,000	160,000	2,200	63-580	— ^C	— ^C

Napomena: 47 uzoraka PAU sakupljenih osobnim uzorkovanjem na 25 ispitnika bilo je ispod granice detekcije (GD) (0,2 µg/m³)

^A Ne može se izračunati jer je previše mjerenja bilo ispod GD (2,5 ppm), n = 88

^B Inhalabilna frakcija čestica

^C Za vrijeme provođenja istraživanja nije bila određena granična vrijednost izloženosti (GVI)

^D Odnosi se na kratkotrajnu graničnu vrijednost izloženosti (KGVI)

^E Vršna granična vrijednost izloženosti (VGVI)

Na osnovu rezultata dobivenih istraživanjem i uočenog bolesnog stanja u dišnim sustavima ispitivanih radnika, Bakke i suradnici (srpanj 2001) zaključuju da je potrebno provesti mjere zaštite za smanjenje izloženosti radnika mjerenim kemijskim štetnostima.

Wheatley i Sadhra (2004) uspoređivali su rezultate svojeg istraživanja profesionalne izloženosti pojedinim onečišćujućim sastojinama ispušnih plinova dizelovih motora koje su pokušali dovesti u međusobnu vezu. Oni su paralelno mjerili sadržaj pojedinih emisija ispuha u zraku radnih prostora devet distribucijskih skladišta u kojima su korišteni viličari pogonjeni dizelovim motorima. Istraživanje je provedeno u Ujedinjenom Kraljevstvu. Uzorkovalo se na viličarima i na pozadinskim mjestima opažanja. Raspon izmjerenih koncentracija pojedinih onečišćujućih tvari na mjestima ispitivanja bio je: respirabilna prašina (n=76), GS \leq 80-179 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; elementarni ugljik (n=79), GS = 7-55 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; organski ugljik (n=79), GS = 11-69 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; ultrafine čestice (n=17), raspon = 58-231 \times 10³ čestica/cm³; izdvojena kruta faza policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAU) (n=14), raspon = 6-37 ng/m³. Osim mjerenja lebdećih čestica i njihovih komponenata, paralelnim mjerenjima bila su obuhvaćena i neka plinovita onečišćenja zraka distribucijskih skladišta; ugljikov dioksid (CO₂) i ugljikov monoksid (CO). Ta mjerenja izvedena su instrumentom *Q Track detector* proizvođača *TSI*. Instrument radi na načelu nedisperzivne infracrvene spektroskopije (vidi odjeljak 3.4.3.) i koristi isto infracrveno osjetilo za mjerenja CO₂ i CO. Za utvrđivanje osobne izloženosti ugljikovom dioksidu korištene su indikatorske cjevčice za dugotrajno uzorkovanje proizvođača Dräger (Lübeck, Njemačka). Maksimalna geometrijska sredina osobnih izloženosti CO₂ iznosila je 563 ppm. Izračunati koeficijenti korelacije nakon eliminacije sumnjivih rezultata mjerenja prikazani su u tablici 5.

TABLICA 5. KOEFICIJENTI KORELACIJE ZA POJEDINE ONEČIŠĆUJUĆE KOMPONENTE ISPUHA DIZELOVIH MOTORA (WHEATLEY I SADHRA, 2004)

	Resp.	TC	EC	OC	EC/OC	PAU	UČ
TC	0,72a						
EC	0,67a	0,97a					
OC	0,73a	0,97a	0,89a				
EC/OC	0,29a	0,63a	0,76a	0,44a			
PAU	0,90a	0,93a	0,91a	0,91a	0,52a		
UČ	0,76a	0,70a	0,62a	0,75a	0,43	0,85a	
CO ₂	0,37a	0,47a	0,51a	0,39a	0,49a	0,36	0,34

^aP<0,05; Resp. – respirabilna frakcija čestica; TC – ukupni ugljik; EC – elementarni ugljik; PAU – policiklički aromatski ugljikovodici; UČ – ultrafine čestice

Specifičnost ovog istraživanja je nađena dobra korelacija između aerosolnih komponenata emisije ispuha ($r = 0,62-0,97$). Neki su drugi autori (Groves i Cain, 2000) našli slabu korelaciju između respirabilne prašine, elementarnog i organskog ugljika te ukupnog ugljika. Wheatley i Sadhra primjećuju to neslaganje i obrazlažu ga djelomično različitim postupcima uzorkovanja a djelomično i različitim količinama prosisanog zraka preko filtera (2,2 l/min). Još jedan razlog kojeg navode da bi mogao utjecati na tako veliku međuovisnost mjerenih kemijskih štetnosti je veća homogenost predmeta istraživanja (identična vozila i slični prostori, servisni intervali i aktivnosti). Na osnovu koeficijenata korelacije danih u tablici 6, autori su pokušali višestrukom regresijskom analizom utvrditi je li moguće na osnovu podataka mjerenja respirabilne prašine i ugljikova dioksida procijeniti masene koncentracije nekih drugih onečišćujućih tvari. Rezultat je bio poboljšani model za procjenu količina ukupnog ugljika (TC) u zraku distribucijskih skladišta:

$$TC = -0,45 + 0,436 \times \text{Resp.} + 0,125 \times \text{CO}_2, (\mu\text{g}/\text{m}^3) \quad (1)$$

a budući da je povišena koncentracija CO₂ iznad pozadinskih razina onečišćenja volumna mjera potrošnje dizel-goriva (ukoliko se zanemari izdahnuti CO₂ od radnika), ovaj se model dobro slagao sa izmjerenim koncentracijama TC. Naravno, taj model je strogo specifičan i ne može se upotrebljavati u drugim situacijama bez pažljivog ugađanja.

Backé i suradnici (2004) pratili su imunološke pokazatelje rudara u rudnicima soli; prašinama soli, ispuhu dizelovih motora i nitroznim plinovima te mjerili zapašenost radne atmosfere sa solju, masenu koncentraciju elementarnog ugljika

(EC) u radnoj atmosferi kao pokazatelja izloženosti dizelovom ispuhu i razine nitroznih plinova u jamskom zraku na radilištima. Masene koncentracije lebdećih čestica soli (NaCl, KCl, MgCl₂ i MgSO₄ × H₂O) određivane su gravimetrijski u dvije frakcije (inhalabilna i respirabilna frakcija čestica) prema zahtjevima norme HRN EN 481:2007 (Atmosfera radnih prostora – Definicije veličina frakcija za mjerenje lebdećih čestica). Sadržaji nitroznih plinova u zraku određeni su instrumentalnom analizom pomoću elektrokemijskih osjetila (uređaj Multiwarn II, Dräger). Mjerenja su izvedena dinamički osobnim uzorkovanjem za uobičajene vrste poslova pri podzemnoj eksploataciji soli. Rudari s osobnim uzorkovačima pridodani su skupinama (15) koje su formirane prema značajkama poslova koje su obavljale. Razine pojedinačnih izloženosti su potom izračunate u odnosu na izloženost pojedinih skupina rudara u trajanju od 5 godina. Prosječne pojedinačne izloženosti zajedno s izloženostima na tipičnom radnom mjestu s niskom razinom izloženosti i tipičnom radnom mjestom s visokom razinom izloženosti prikazane su u tablici 6.

TABLICA 6. PROSJEČNE POJEDINAČNE IZLOŽENOSTI (BACKÉ ET AL. 2004)

Analit	Srednja vrijednost	Standardno odstupanje	Medijan	Granične vrijednosti ^a	Tipične razine izloženosti ^b	
					Tipične niske razine izloženosti ^b	Tipične visoke razine izloženosti ^c
Inhalabilna frakcija čestica soli (mg/m ³)	12,500	7,400	11,600	Ne postoje	1,100	22,600
Respirabilna frakcija čestica soli (mg/m ³)	2,370	1,150	2,440	Ne postoje	0,300	3,500
Elementarni ugljik (EC) (mg/m ³)	0,085	0,032	0,083	0,300	0,030	0,150
NO (ppm)	1,700	0,950	1,720	25,000	0,130	3,600
NO ₂ (ppm)	0,420	0,240	0,400	5,000	0,030	0,940

^a Prema TRGS (2000) (*Technische Regeln für Gefahrstoffe*)

^b Izloženost mehaničara u garaži

^c Izloženost rukovatelja tunelske bušilice

Na temelju rezultata te studije Backé i suradnici (2004) zaključuju da istovremena izloženost solnoj prašini, nitroznim plinovima i ispuhu dizelovih motora iskazana pomoću elementarnog ugljika (EC) izgleda da utječe na imunološki sustav. U istom radu Backéa i suradnika (2004) iznosi se mišljenje da ukupni rezultati sugeriraju kako analiza određenih bioloških pokazatelja može pomoći u drugim istraživačkim

studijama medicine rada usmjerenim na učinke udahnutih kemijskih tvari na zdravlje za praćenje odnosa doza-učinak. Zaključuje se također da će biti neophodno provesti daljnja istraživanja o odnosu izloženosti i učinka kako bi se mogla odrediti predvidljiva veličina imunoloških promjena.

Osim dosada opisanih istraživanja s direktnim pristupom ocjeni profesionalne izloženosti, Dahmann i suradnici u svom radu (2007b) opisali su postupak mjerenja razina opasnih i štetnih tvari u jamskoj atmosferi njemačkih rudnika kalijeve soli koji se djelomice oslanjao na stacionarna uzorkovanja. Doduše, autori tvrde da je osobno uzorkovanje zbog prevladavajućeg mišljenja da takav postupak uzorkovanja rezultira točnijom ocjenom izloženosti bilo prvi izbor u njihovom istraživanju. Međutim, autori na temelju rezultata nekih prethodnih istraživanja tvrde da je pouzdano dokazano kako u uvjetima izdašnog jamskog vjetrenja na radilištima postoji tek neznatna razlika između rezultata određivanja masenih koncentracija dizel-čestica (*diesel particulate matter* – DPM) statičkim i dinamičkim – osobnim uzorkovanjem zbog prirode tih čestica (Bauer et al. 1995). Nadalje, Dahman i suradnici pri opisu strategije mjerenja tvrde kako su zbog nedovoljne osjetljivosti indikatora kojim su dinamički mjerili razine plinovitih onečišćenja u jamskoj atmosferi u zoni blizu ventilacijskih okana morali pristupiti mjerenju stacionarnim instrumentima.

Svrha tog istraživanja bila je dvojaka. Osnovni cilj bio je povezati podatke o izloženosti rudara kemijskim štetnostima s rezultatima medicinskih pretraga u reprezentativnim skupinama kategoriziranim prema značajkama poslova koje su obavljale. Drugi razlog bio je iskoristiti rezultate detaljnih mjerenja razina kemijskih štetnosti za izradu procjene opasnosti u rudnicima koje je bilo potrebno tvrtci. Istraživanje se provodilo u razdoblju od 1995. do 2003. u dva njemačka rudnika kalijevih soli. Dobivanje mineralne sirovine izvodilo se bušenjem i miniranjem. Ležište je otkopavano po komorno-stupnoj metodi. Širina slijepih hodnika na radnim čelima iznosila je 9 – 16 m, a visina im je ovisila o debljini otkopavanog sloja. Za različite radne operacije korištena je flota od 1700 strojeva pokretanih dizelovim motorima. Snaga dizelovih motora utovarača na radnim čelima kretala se od 187 do 320 kW. Svježi zrak iz protočne zračne struje za razblaženje emisija ispuha dizelovih motora i plinova eksplozije dopreman je na radna čela pomoćnim ventilatorima. Istrošena zračna struja vraćala se od radnog

čela kroz slijepi hodnik prema ventilacijskim oknima. Popis instrumenata korištenih u istraživanju dan je u tablici 7.

TABLICA 7. INSTRUMENTI ZA ODREĐIVANJE KONCENTRACIJA KEMIJSKIH ŠTETNOSTI U JAMSKOJ ATMOSFERI I INSTRUMENTARIJ ZA UZORKOVANJE (DAHMANN ET AL. 2007B)

Analit	Naziv	Proizvođač	Postupak uzorkovanja	Analitička metoda
NO	Multiwarn	Dräger, Lübeck	Osobno	Elektrokemijsko osjetilo, izravno očitavanje
NO	CLD 700 AL	TECAN	Stacionarno	Kemiluminescencija
NO ₂	Multiwarn	Dräger, Lübeck	Osobno	Elektrokemijsko osjetilo, izravno očitavanje
NO ₂	CLD 700 AL	TECAN	Stacionarno	Kemiluminescencija
CO	Multiwarn	Dräger, Lübeck	Osobno	Elektrokemijsko osjetilo, izravno očitavanje
CO ₂	Multiwarn	Dräger, Lübeck	Osobno	Infracrveno osjetilo, izravno očitavanje
DPM	MPG II	DEHA, Friolzheim	Stacionarno	Respirabilna frakcija čestica, mlazni taložnik
DPM, respirabilna prašina	PGP FSP	GSM, Neuss	Osobno	Aerociklon
Inhalabilna prašina	PGP GSP	GSM, Neuss	Osobno	

Dahmann i suradnici (2007b) pišu da se instrumentarijem korištenim za uzorkovanje prašine rukovalo pridržavajući se dobro utvrđenim normiranim postupcima (Dahmann et al. 2004), ali napominju da tako nije bilo i za mjerenja indikatorom plinova. Oni u svom radu u više navrata opominju kako prema njihovim iskustvima instrumenti za praćenje kvalitete vanjskog zraka nisu prikladni za mjerenja u rudnicima s podzemnom eksploatacijom zbog njihove tehnički složene izvedbe i velike osjetljivosti na uvjete u kojima se odvijaju mjerenja u jami, pa su stoga podložni čestom kvarenju odmah nakon upotrebe. S druge pak strane, za indikator plinova Multiwarn izriču primjedbu kako su njegova glavna radna obilježja pouzdanost, ali i mala razlučivost. Također, primjedba autora je na neophodnu intenzivnu kontrolu radnih značajki uređaja s ciljem osiguravanja kvalitete mjerenja. Zbog opasnosti da elektrokemijska osjetila

reagiraju u doticaju sa ometajućim tvarima, oni preporučuju njihovu čestu i pažljivu kalibraciju. S obzirom na promjene u atmosferskom tlaku i sadržaju vlage u jamskoj atmosferi, autori poručuju kako je neophodno kalibrirati osjetila standardnim plinovima i u samoj jami. Dodatno, autori u svom radu daju vlastite rezultate validacija metoda (tablica 8).

TABLICA 8. VALIDACIJA INSTRUMENATA/METODA DAHMANN I SURADNIKA PREMA REZULTATIMA ISTRAŽIVANJA I ISKUSTVIMA MJERITELJA (2007B)

Analit	Instrument	Ocjena	Primjedba	Donja granica detekcije (DGD)
NO	Multiwarn	Osrednja	Interferencija s CO, veliki mjerni opseg	1 ppm
NO	CLD 700 AL	Vrlo dobra	Preosjetljiva s obzirom na uvjete mjerenja	0,002 ppm
NO ₂	Multiwarn	Dobra	Relativno mali mjerni opseg i odlična selektivnost	1 ppm
NO ₂	CLD 700 AL	Vrlo dobra	Preosjetljiva s obzirom na uvjete mjerenja	0,002 ppm
CO	Multiwarn	Osrednja	Veliki mjerni opseg	1 ppm
CO ₂	Multiwarn	Slaba	Vrlo veliki mjerni opseg, visoke razine pozadinske onečišćenosti	Nije utvrđeno
DPM		Vrlo dobra		0,01 mg/m ³
Respirabilna prašina		Vrlo dobra	DGD za membranske filtre	0,15 mg/m ³
Inhalabilna prašina		Vrlo dobra	DGD za membranske filtre	0,1 mg/m ³

Komentirajući rezultate mjerenja Dahmann i suradnici (2007b) ističu važnost pažnje posvećene kategorizaciji poslova prema očekivanoj razini izloženosti rudara opasnim i štetnim tvarima. Oni su identificirali tri glavne zone u rudnicima na kojima su očekivali različite profile izloženosti. U prvu zonu ubrajaju proizvodne otkope na relativno većoj udaljenosti od ventilacijskih okana gdje se očekuju više razine izloženosti. U drugu zonu autori su svrstali radionice locirane bliže ventilacijskim oknima s dotokom svježeg zračnog struje. Treća je zona podgrađivanja s zapunjavanjem otkopanih prostora jalovinom. Prema značajkama poslova koje su rudari obavljali autori su za svaku zonu razlučili više kategorija. Tako je za proizvodnu zonu razlikovano sedam kategorija: rukovatelj dizel-utovarača, rukovatelj elektro-utovarača, bager s hidrauličkim čekićem, tunelska bušilica, vozilo za dopremu eksplozivnih sredstava, mala prijevozna sredstva, administrativni prostor. Za zonu radionica razlikovane su tri kategorije: glavna

radionica, elektro-servis, pomoćna radionica. U zoni podgrađivanja razlikovane su pak dvije kategorije poslova: odlaganje jalovine i popravak transportnih traka. Prikaz rezultata mjerenja autori su dali u tablicama na način da nakon aritmetičke sredine rezultata mjerenja za pojedinu kategoriju poslova slijedi geometrijska sredina za istu kategoriju, zatim standardno odstupanje i maksimalna vrijednost izloženosti unutar 95 % rezultata mjerenja (95 percentil), što isključuje veće vrijednosti izloženosti i moguće pogreške mjerenja. Autori ističu kako je ova konvencija korištena zbog toga jer je u najmanju ruku u Njemačkoj 95 percentil rezultata mjerenja bio relevantan za raspravu o graničnim vrijednostima izloženosti. Autori su našli statistički veliku korelaciju između svih šest analita čiji se sadržaj određivao u jamskoj atmosferi na pojedinim točkama opažanja. Oni također tvrde da nije postojala statistički značajna razlika između, na primjer, intenzivne izloženosti ugljikovom dioksidu i krutim česticama, što je, po njihovu mišljenju u skladu s očekivanjima. U tablici 9 dani su sveukupni rezultati njihova istraživanja profesionalne izloženosti rudara za sve poduzete kampanje mjerenja (bilo ih je 3). Prema tvrdnji autora ti podaci su reprezentativni za ocjenu profesionalne izloženosti svih rudara zaposlenih u rudnicima kalijevih soli u Njemačkoj.

TABLICA 9. SREDNJE VRIJEDNOSTI SMJENSKE IZLOŽENOSTI ZA SVE RUDNIKE (DAHMAN ET AL. 2007B)

Analit	Broj mjerenja	Aritmetička sredina	Standardno odstupanje	95 percentil
Respirabilna prašina (mg/m ³)	557	1,57	1,52	4,66
Inhalabilna prašina (mg/m ³)	516	10,76	13,86	36,74
DPM (mg/m ³)	546	0,10	0,07	0,24
CO (ppm)	407	2,70	2,34	7,39
NO (ppm)	409	2,57	1,93	5,73
NO ₂ (ppm)	417	0,74	0,56	1,78

Dahmann i suradnici u istom su radu (2007b) procijenili kako je kratkotrajna izloženost vrlo značajna s obzirom na učinak na zdravlje rudara, a po njihovom mišljenju to se najviše odnosi na plinovite nadražljivce dišnih putova. Autori pišu kako ih je to navelo da se u ranoj fazi istraživanja odluče na praćenje plinovitih onečišćujućih tvari na način koji će omogućiti prikupljanje podataka s obzirom na taj aspekt izloženosti. Oni dalje obrazlažu kako je *Institut für Gefahrstoff-*

Forschung – IGF prethodno razvio novi alat za ocjenu kratkotrajne izloženosti u slučajevima kada prethodno nije poznato u kojim intervalima tijekom smjene se javljaju vršne razine izloženosti (Dahmann i Monz 2000), te da su s pomoću njega došli do spoznaja o maksimalnim vrijednostima kratkotrajne izloženosti (tablica 10). Od važnijih informacija autori još ističu da zbog malog postotka vlage u rudnicima kalijeve soli dizel-mehanizacija postiže izuzetno dug radni vijek. Time objašnjavaju činjenicu da su u rudnicima tijekom istraživanja prevladavali strojevi čija emisija ispuha odgovara Euro normama I – III. Autori ističu izuzetno nisku razinu emisija ispuha zrakom hlađenih motora marke DEUTZ. Navode da se mehanizacija s tim motorima koristila na otkopima.

TABLICA 10. SVEUKUPNE KRATKOTRAJNE IZLOŽENOSTI (DAHMANN ET AL. 2007B)

Analit	Broj mjerenja	Aritmetička sredina	Standardno odstupanje	95 percentil
CO (ppm)	331	7,08	5,14	15,90
NO (ppm)	347	4,15	4,28	12,45
NO ₂ (ppm)	344	1,66	1,01	3,60

Dahmann i suradnici (2009) prikazali su u svom radu ocjenu izloženosti dušikovim oksidima i ugljikovom monoksidu pri podzemnoj eksploataciji kamenog ugljena u Njemačkoj. Za sve tri komponente određene su osmosatne smjenske izloženosti prema europskoj normi EN 689:1995. Autori u radu daju osnovne tehničko-tehnološke podatke o dobivanju kamenog ugljena u Njemačkoj: godišnja proizvodnja se kreće oko 21 milion tona; dobivanje se isključivo izvodi širokočelnim metodama; hodnici se izrađuju korištenjem kombajna s rotacijskom glavom za bušenje cijelog profila (23000 m u 2007.) ili klasično, bušenjem i miniranjem (32000 m u 2007.); miniranja se izvode niskoenergetskim eksplozivom s uravnoteženom bilancom kisika, osim pri nailasku na tvrde stijene kada se koristi uobičajeni komercijalni eksploziv; ugljen se izvozi iz jama pomoću transportnih traka; transport rudara, materijala i opreme se izvodi pomoću jamskih željeznica pogonjenih dizel-lokomotivama ukupne snage 18.500 kW; utovarači i jamske bušilice na čelima hodnika u napredovanju pogonjene su električnom energijom; površina poprečnog presjeka hodnika iznosi oko 25 m².

Slično kao i u prethodnom istraživanju u rudnicima kalijeve soli 2007. godine, gdje su za dobivanje reprezentativnih podataka za ocjenu izloženosti primijenili dinamička mjerenja osobne izloženosti rudara razvrstanih u kategorije prema

značajkama poslova koje su obavljali, Dahmann i suradnici (2009) primijenili su sličnu strategiju mjerenja. Odstupanja od prethodne strategije mjerenja učinjena su za mjerenja razina izloženosti vozača dizel-lokomotiva i minera u slijepim hodnicima sa separatnim vjetrenjem. Tamo su izvedena stacionarna mjerenja u istrošenoj zračnoj struji. Osim toga vozači dizel-lokomotiva nosili su instrumente za dinamička mjerenja dok minerali nisu. Sami autori smatraju rezultate tih mjerenja za procjenu izloženosti nedostatnim zbog malog broja provedenih mjerenja. Mjerenja su izvedena pomoću instrumenata s izravnim očitanjem (Multiwarn). Konfiguracija instrumenata bila je: elektrokemijska osjetila za dušikov monoksid, ugljikov monoksid i dušikov dioksid.

Parcijalni rezultat istraživanja Dahmanna i suradnika (2009) na temelju 12 provedenih ispitivanja bila je prosječna smjenska izloženost vozača dizel-lokomotiva u protočnoj zračnoj struji u njemačkim rudnicima kamenog ugljena. Ta izloženost je iznosila: 1,35 ppm dušikovom monoksidu, 0,21 ppm dušikovom dioksidu i 2,6 ppm ugljikovom monoksidu. U nastavku istraživanja na temelju tih podataka Dahmann i suradnici (2009) izradili su procjenu dugotrajne izloženosti rudara u njemačkim rudnicima kamenog ugljena dušikovim oksidima.

3. OPĆI DIO

U općem dijelu ovog rada daje se pregled opasnih i štetnih tvari koje se javljaju pri podzemnim radovima i utjecaj na zdravlje ljudi. Pri procjeni izloženosti ljudi nekoj tvari u radnim uvjetima, potrebno je utvrditi sve putove njenog mogućeg ulaska u organizam iz radnog prostora. Ovisno o raširenosti u radnoj okolini istraživane tvari čovjek može biti izložen preko kože i iz zraka, tj. udisanjem (US EPA 1992). Za procjenu izloženosti udisanjem služi mjerenje koncentracija različitih opasnih i štetnih tvari u atmosferi radnog prostora. Zato se daje i pregled analitičkih metoda kojima je moguće odrediti te koncentracije. Izloženost putem kože tj. dodirom u ovom radu nije razmatrana, jer se ne smatra značajnom pri podzemnim radovima.

3.1. JAMSKI ZRAK

Dovođenje svježeg zraka, stalno i u dovoljnim količinama, predstavlja jedan od preuvjeta za obavljanje rada u jami. Prema tome je i glavni zadatak ventilacije rudnika osiguravanje takve jamske atmosfere koja bi, što je moguće više, odgovarala onoj na površini, kako u pogledu kemijskog sastava, tako i u pogledu klimatskih parametara. Takav zrak koji najpribližnije odgovara vanjskom, u ventilaciji rudnika nazivamo svježim.

3.1.1. Kemijski sastav

Kad zrak uđe u jamu ili neki drugi podzemni prostor, u njegovom obujamskom sastavu ima oko 78 % dušika, 21 % kisika i 1 % drugih plinova. Preciznija analiza suhog vanjskog zraka ima kemijski sastav kako je to prikazano u tablici 11.

TABLICA 11. KEMIJSKI SASTAV VANJSKOG ZRAKA

Sastojina zraka	Kemijski simbol	Volumni udio (%)	Maseni udio (%)
Dušik	N ₂	78,05	75,55
Kisik	O ₂	20,95	23,1
Argon	Ar	0,93	1,3
Ugljikov dioksid	CO ₂	0,03	0,05
Vodik	H ₂	0,01	-
Neon	Ne	0,0018	-
Helij	He	0,0005	-
Kripton	Kr	0,0001	-
Ksenon	Xe	0,000008	-

U proračunima vjetrenja suhi vanjski zrak tretira se obično kao volumetrijska mješavina slijedećih plinova: kisika 0,210; dušika 0,781 i argona 0,009.

Molarna masa ove mješavine predstavlja sumu molarnih masa komponenata i može se odrediti na slijedeći način:

$$Ma = 32 O_2 + 28,016 N_2 + 39,948 Ar, \quad (2)$$

$$Ma = 32 \times 0,210 + 28,016 \times 0,781 + 39,948 \times 0,009,$$

$$Ma = 28,96 \text{ g/mol},$$

gdje je Ma – molarna masa suhog vanjskog zraka.

Pored stalnih sastojina, vanjski zrak sadrži u promjenljivim količinama i vodenu paru čiji udio može dostići i do 4,00 %.

Za rutinske proračune može se uzeti da zrak obujamski ima ovaj sastav:

kisika 21%;

dušika 79%.

Pod pojmom jamskog zraka podrazumijeva se vanjski zrak sa nešto smanjenim sadržajem kisika, povećanim sadržajem vodene pare, ali bez prisutnosti zagušljivih i toksičnih plinova.

Međutim, na svom putu kroz jamske prostorije, zrak može značajno promijeniti svoj kemijski sastav, jer preuzima određene opasne i štetne tvari koje nazivamo povremenim pratiocima jamskog zraka. Na taj način u rudnicima imamo zagušljiv zrak koji sadrži povećane količine dušika, metana, vodika, ugljikova dioksida i

sličnih plinova, kao i otrovan zrak koji sadrži otrovne plinove kao što su npr.: ugljikov monoksid, sumporovodik, dušikovi oksidi, živine pare i sl.

3.2. STALNE SASTOJINE JAMSKOG ZRAKA

Zbog svoje prisutnosti u vanjskom zraku kisik, dušik i ugljikov dioksid se ubrajaju u stalne sastojine jamskog zraka.

3.2.1. Kisik

To je plin bez boje, mirisa i okusa, molarne mase 32. Gustoća pri normiranim uvjetima ($t = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $p = 101.325\text{ Pa}$) iznosi $1,429\text{ kg/m}^3$. Topivost kisika je neznatna, ali je veća nego topivost zraka. Parcijalni pritisak kisika u vanjskom zraku normalnog sastava iznosi $21.331,6\text{ Pa}$.

3.2.2. Dušik

Molarna masa dušika iznosi $28,016$, a gustoća $1,25\text{ kg/m}^3$. Plin je bez boje, okusa i mirisa i teško se topi u vodi. Nije otrovan ali svojim povećanim udjelom u jamskoj atmosferi čini zrak nepogodnim za disanje. Takva nepovoljna jamska atmosfera nastaje ako se sadržaj dušika poveća na 83% i više.

3.2.3. Ugljikov dioksid

To je plin bez boje i mirisa, kiselkastog okusa. Prisutnost ugljikova dioksida pri podzemnim radovima vrlo je značajno, tako da zahtjeva posebnu pažnju. U rudnicima se javlja kao posljedica intenzivnijih oksidacijskih procesa, a vezan je za neke minerale i prateće stijene.

Strukturna formula: $\text{O}=\text{C}=\text{O}$

Naziv po IUPAC-u: Carbon dioxide

Poznati sinonimi: ugljični dioksid, ugljik(IV)-oksid

Empirijska formula: CO_2

Molarna masa: $44,010\text{ g/mol}$

Gustoća: $1,977\text{ kg/m}^3$ na $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ i 101.325 Pa .

Ugljikov dioksid (CO₂) se ubraja u skupinu jednostavnih (inertnih) zagušljivaca. To je plin bez boje, slaba mirisa, kisela okusa i teži je od zraka. Kako je ugljikov dioksid najviši stupanj oksidacije ugljika to on sam ne gori, a niti podržava gorenje i disanje. Pri kompresiji se lako pretvara u tekuće stanje, a pri visokim temperaturama (> 1000 °C) raspada se na ugljikov monoksid i kisik. Otapanjem u vodi vrlo malim dijelom nastaje ugljikova kiselina.

Ugljikov dioksid nije otrovan, ali kod većih koncentracija istiskuje kisik iz okolne atmosfere i uzrokuje gušenje.

Ugljikov dioksid nastaje u prirodi kod svih procesa disanja i izgaranja ugljika. Na pojedinim mjestima Zemljine kore (doline, špilje) struji kao plin i radi svoje težine taloži se u donjim dijelovima prostora, što treba imati na umu pri provjetranju. Ima ga mnogo i vezanog u obliku karbonata. U rudnicima ugljena česte su provale većih količina ugljikova dioksida pri rastresanju produktivnog sloja miniranjem, kada postoji opasnost od stvaranja opasne atmosfere po zaposlene. Inače, normalno je da ugljikov dioksid izlazi u ugljenokopima iz pukotina u malim i bezopasnim količinama. Osim toga, oksidacijskim djelovanjem kisika na ugljen stvara se u rudnicima ugljena trajno ugljikov dioksid. Prema tome je i koncentracija ugljikova dioksida u jamskoj atmosferi ugljenokopa u pravilu povećana, i rijetko iznosi ispod 1000 ppm (Kesić, 1939).

Osim jamske atmosfere ugljenokopa, izvori profesionalne izloženosti ugljikovom dioksidu su plinovi koji nastaju prilikom miniranja i emisije ispuha dizelovih motora.

3.2.3.1. Zdravstveni učinci

Štetno djelovanje ugljikova dioksida zasniva se prvenstveno na potiskivanju kisika iz zraka, odnosno iz pluća, što dovodi do gušenja ili asfiksije. Prema važećem Pravilniku o graničnim vrijednostima izloženosti opasnim tvarima pri radu i o biološkim graničnim vrijednostima (NN 13/09), kronična izloženost koncentracijama iznad 5000 ppm smatra se opasnom za zdravlje. Koncentracije od preko 50000 ppm predstavljaju akutnu opasnost. Plamen se gasi kod koncentracije od 80000 ppm.

Ugljikovom dioksidu pripisuje se izvjesno omamljujuće djelovanje. Često se događa da čovjek, nakon samo nekoliko sekundi ulaska u prostor gdje se ugljikov dioksid nalazi u visokoj koncentraciji, pada iza nekoliko ubrzanih udisaja u duboku komu, koja u kratkom vremenu završava smrtno. Koliko je poznato, ugljikov dioksid ne uzrokuje specifična oštećenja središnjega živčanog sustava. Poznato je da srčani bolesnici vrlo teško podnose i samo malo povišene razine izloženosti ugljikovom dioksidu (Patnaik, 2007).

3.2.3.2. Biološki monitoring

Za biološki monitoring profesionalne izloženosti ugljikovu dioksidu, kao i ostalim jednostavnim (inertnim) zagušljivcima, nije potvrđen zadovoljavajući indikator.

3.2.4. Vodena para

Također je stalna sastojina, kako vanjskog, tako i jamskog zraka. Molarna masa joj je 18. Povećane količine vodene pare u jamskoj atmosferi negativno djeluje na radni komoditet.

3.3. POVREMENE SASTOJINE JAMSKOG ZRAKA

Brojne kemijske reakcije mogu prouzročiti promjene sastava jamskog zraka. Oksidacijski procesi oduzimaju kisik i obično rezultiraju nastajanjem ugljikova ili sumporova dioksida. Kisele otpadne vode iz jame u doticaju sa sulfidnim mineralima stvaraju sumporovodik, dok sagorijevanje goriva i korištenje eksploziva stvara čitav niz opasnih i štetnih tvari. Većina nesreća sa smrtnim ishodom u jamskim požarima i eksplozijama uzrokovana je velikim količinama toksičnih plinova koji se u takvim uvjetima brzo razvijaju.

Nadalje se u svježju zračnu struju oslobađaju plinovi zarobljeni u naslagama kroz koje napreduju jamske prostorije. Tipični predstavnici zemnih plinova su metan i ugljikov dioksid.

3.3.1. Ugljikov monoksid

Ugljikov monoksid (CO) je toksični plin bez boje, mirisa i okusa i u čistom stanju težak gotovo kao zrak (relativne gustoće 0,95). Teško ga je pretvoriti u tekuće stanje i vrlo je malo topiv u vodi. U prisutnosti kisika izgara u ugljikov dioksid modrim plamenom. U smjesi je sa zrakom eksplozivan u širokom rasponu koncentracija (12,5 do 74,2% CO). Može se oksidirati i s oksidima željeza, bakra,

olova, mangana, nikla, srebra, kositra, kobalta i molibdena pri temperaturama 300 – 1500 °C. U reakciji s vodom stvaraju se ugljikov dioksid i vodik.

Strukturna formula: $C \equiv O$

Naziv po IUPAC-u: *Carbon monoxide*, *Carbon(II) oxide*

Poznati sinonimi: ugljični monoksid, ugljik(II)-oksid

Empirijska formula: CO

Molarna masa: 28,010 g/mol

Gustoća: 1,145 kg/m³ na 25 °C i 101325 Pa

U Pravilniku o graničnim vrijednostima izloženosti opasnim tvarima pri radu i o biološkim graničnim vrijednostima (NN 13/09), čijim je stupanjem na snagu prestao važiti Pravilnik o maksimalno dopustivim koncentracijama štetnih tvari u atmosferi radnih prostorija i prostora i o biološkim graničnim vrijednostima (NN 92/93), ugljikov monoksid je razvrstan u opasne tvari zbog svojih svojstava vrlo lake zapaljivosti i toksičnosti. Granična vrijednost izloženosti s obzirom na osmosatno radno vrijeme je 30 ppm.

Ugljikov monoksid javlja se u vulkanskim plinovima i pri nepotpunom izgaranju ugljika i tvari koje sadržavaju ugljik. U prirodi rijetko dolazi čist. Obično ga nalazimo u smjesi raznih plinova. Kod miniranja, ovisno o sastavu eksploziva, dolazi 3 do 10 pa i 60% ugljikova monoksida u plinovima eksplozije. U ispušnim plinovima benzinskih motora može se nalaziti i do približno 7% CO, dok je u dizelovom ispuhu udio CO manji zbog boljeg izgaranja goriva na višim temperaturama (ARB 1998). Požari na otvorenim i zatvorenim prostorima značajni su izvori ugljikova monoksida. Iako se u atmosferu oslobađaju velike količine ugljikova monoksida kao rezultat nepotpunog izgaranja goriva koja sadržavaju ugljik, ugljikov je monoksid prisutan u atmosferi samo u tragovima, jer se brzo raspada na ugljik i ugljikov dioksid. Prisutan je u rudnicima ugljena (Bogadi-Šare et al. 2002).

Izvori su profesionalne izloženosti ugljikovom monoksidu učestali. U plinovitim produktima detonacije komercijalnih eksploziva javlja se ugljikov monoksid u vrlo

visokim i opasnim koncentracijama. Količina razvijenog ugljikova monoksida ovisi o bilanci kisika uporabljenog eksploziva (Janković et al. travanj 2004, Vukić, 1978), pri čemu se pri detonaciji eksploziva s neuravnoteženom bilancom kisika razvija veća količina ugljikova monoksida. Može se reći da u rudarstvu i građevinarstvu ugljikov monoksid dolazi kao nusprodukt kod miniranja. Drugi značajan izvor profesionalne izloženosti je radna atmosfera onečišćena ugljikovim monoksidom od ispušnih plinova angažirane mehanizacije (Bauer, 1995; McPherson, 2005).

Potrebno je naglasiti da kod katastrofalnih eksplozija u rudnicima, i to kod eksplozija koje nastaju uslijed eksplozije smjese zraka i metana i/ili ugljene prašine, najčešći uzrok smrti je trovanje ugljikovim monoksidom (McPherson, 2005).

3.3.1.1. Zdravstveni učinci

Otrovnost ugljikova monoksida očituje se prvenstveno u djelovanju na krv, u kojoj ugljikov monoksid potiskuje kisik iz hemoglobina i stvara karboksihemoglobin (COHb). Afinitet je hemoglobina prema ugljikovom monoksidu oko 240 puta veći od afiniteta prema kisiku i na taj se način sprječava osnovna funkcija hemoglobina da prenosi kisik.

Stupanj otrovanja ovisi o koncentraciji ugljikova monoksida u udahnutom zraku, fizičkom opterećenju, trajanju izloženosti i o osjetljivosti izložene osobe. Pri akutnom otrovanju u trajanju od oko 50 min i koncentraciji od 200 ppm, simptomi su glavobolja praćena lakim sniženjem mentalnih funkcija, kod 500 ppm javljaju se isti simptomi već nakon 20 minuta izloženosti, kod 1000 – 10000 ppm javlja se glavobolja, vrtoglavica i mučnina nakon 10 minuta, a ako se izloženost nastavlja tada nastupaju nesvjestica i smrt. U slučaju izloženosti ugljikovom monoksidu > 10000 ppm, smrt nastupa kroz nekoliko minuta a da se simptomi uopće ne pojave ili su vrlo oskudni. U oko trećine osoba koje su izgubile svijest zbog otrovanja ugljikovim monoksidom razvijaju se trajna neurološka oštećenja koja se očituju dva do tri tjedna nakon akutnog otrovanja. Ona mogu varirati od finih promjena osobnosti i intelektualnih oštećenja do grubih neuroloških deficita kao što su sljepoća, gluhoća, gubitak koordinacije i parkinsonizam. Umjerena i ponavljana izloženost ugljikovom monoksidu koja ne uzrokuje nesvjesno stanje

može izazvati smrt pojedinih moždanih stanica s posljedičnim simptomima kao što su glavobolja, vrtoglavica, oštećenje pamćenja, emocionalna preosjetljivost, opća slabost i promjena osobnosti (Bogadi-Šare et al. 2002).

3.3.1.2. Biološki monitoring

Za biološki monitoring izloženosti ugljikovom monoksidu najčešće se primjenjuje analiza karboksihemoglobina u krvi. Biološka granična vrijednost za profesionalnu izloženost iznosi 0,05 mol COHb/mol Hb (5% COHb), a za izloženost iz okoliša u općoj populaciji 0,025 mol COHb/mol Hb (2,5% COHb). Moguće je primijeniti i analizu ugljikova monoksida u krvi na kraju radne smjene ili analizu krajnje izdahnutoga zraka na kraju radne smjene (Bogadi-Šare et al. 2002).

3.3.2. Dušikov monoksid

Dušikovi oksidi, pa tako i NO, ubrajaju se u skupinu nadražljivaca donjih dišnih putova i još su poznati pod nazivom nitrozni plinovi (dušikov monoksid, NO, dušikov oksidul, N₂O, dušikov dioksid, NO₂, anhidrid dušikaste kiseline, N₂O₃, i anhidrid dušične kiseline N₂O₅).

Strukturna formula: N=O

Naziv po IUPAC-u: *Nitrogen monoxide*

Poznati sinonimi: *Nitric oxide* (engl.), dušični oksid, dušični monoksid, dušik(II)-oksid

Empirijska formula: NO

Molarna masa: 30,006 g/mol

Gustoća: 1,34 kg/m³

Nitrozni plinovi nastaju pri proizvodnji i uporabi dušične kiseline i organskih nitro-spojeva. Također su sastavni dio emisije ispuha dizelovih motora. Pri podzemnim radovima se mogu pojaviti nakon požara i miniranja s eksplozivima na nitratnoj osnovi (Sapko et al. 2002). Udio i međusobna ravnoteža pojedinih dušikovih oksida u smjesi nitrozni plinova ovise o tijeku fizikalnog i kemijskog procesa iz kojeg rezultiraju nitrozni plinovi. Većina njih je crveno-smeđe boje.

Smjesa je teža od zraka i iz tog razloga se zadržava pri tlu. Otrovnost smjese pretežno ovisi o količini dušikova dioksida.

Prema dosadašnjim spoznajama i važećem Pravilniku o graničnim vrijednostima izloženosti opasnim tvarima pri radu i o biološkim graničnim vrijednostima (NN 13/09), kronična profesionalna izloženost koncentracijama iznad 25 ppm NO smatra se opasnom za zdravlje.

Izvori profesionalne izloženosti su plinovi koji nastaju miniranjem i emisije ispuha dizelovih motora.

3.3.2.1. Zdravstveni učinci

Tipična posljedica udisanja nitroznih plinova, kao i ostalih nadražljivaca donjih dišnih putova je razvoj plućnog edema. Ako se izloženost prekine u ranoj fazi, kada se klinička slika očituje akutnim bronhospazmom i dispnejom, kašljem te bolima u prsima, simptomi se dalje ne razvijaju (Patnaik, 2007).

Mehanizam djelovanja nitroznih plinova osniva se na kemijskoj reakciji dušikovih oksida s vodom, pri čemu se stvara dušična kiselina, jaki iritans dišnih putova. Nitrozni plinovi zbog relativno nedovoljno izraženog mirisa, mogu biti posebno opasni plinovi, jer se može dogoditi da radnik udahne obilnu količinu dušikovih oksida s fatalnim ishodom ili s ireverzibilnim oštećenjem pluća prije bilo kakve spoznaje o teškom otrovanju. Kod relativno niske izloženosti nitroznim plinovima (4 - 20 ppm) nakon 1 do 2 sata javlja se nadražaj spojnice, a kod viših koncentracija kašalj, boli u prsima uz osjećaj nedostatka zraka. Izloženost visokim koncentracijama nitroznih plinova izaziva već spomenuti plućni edem koji nastaje u roku od nekoliko sati do 24 sata, a iznimno i do tri dana od početka izloženosti. Za sada nema dovoljno dokaza da dugotrajna izloženost niskim koncentracijama nitroznih plinova izaziva bilo koju plućnu bolest, iako se sumnja da je veća učestalost kroničnog bronhitisa, bronhalne astme i emfizema povezana s izloženošću nitroznim plinovima, posebice NO i NO₂ (Lotz et al. 2008; Backé et al. 2004; Bakke et al. 2004; Bakke et al. siječanj 2001).

3.3.2.2. Biološki monitoring

Za biološki monitoring profesionalne izloženosti nitroznim plinovima, što uključuje dušikov monoksid, nije potvrđen zadovoljavajući indikator.

3.3.3. Dušikov dioksid

Jednako kao i dušikov monoksid, dušikov dioksid dio je smjese raznih plinovitih spojeva dušika s kisikom, poznate pod nazivom nitrozni plinovi.



Naziv po IUPAC-u: Nitrogen dioxide

Poznati sinonimi: dušični dioksid, dušik(IV)-oksid

Empirijska formula: NO₂

Molarna masa: 46,0055 g/mol

Gustoća: 2,62 kg/m³ na 22 °C

Kao što je navedeno za porijeklo i mehanizam djelovanja na zdravlje nitrozni plinova (vidi ispred) dušikov dioksid, jedna od sastojina te smjese, dijeli s njima iste karakteristike.

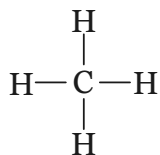
Izvori profesionalne izloženosti su plinovi koji nastaju miniranjem i emisije ispuha dizelovih motora.

Zbog svojih nagrizajućih i toksičnih svojstava, u Pravilniku o graničnim vrijednostima izloženosti opasnim tvarima pri radu i o biološkim graničnim vrijednostima (NN 13/09) je razvrstan u opasne tvari. Granična vrijednost izloženosti s obzirom na omotatno radno vrijeme iznosi 3 ppm.

3.3.4. Metan

Metan je plin bez boje i mirisa, relativne gustoće 0,56. Kao i ugljikov dioksid (CO₂), ubraja se u skupinu jednostavnih (inertnih) zagušljivaca. Nastaje raspadanjem organskih tvari. Zato što je lakši od zraka, zadržava se u gornjim dijelovima radnih prostora, napose onih koji nisu dobro provjetravani. U smjesi je sa zrakom eksplozivan ("praskavi plin"). U prisutnosti nezaštićenog plamena, za eksploziju je najpovoljnija smjesa koja sadržava 9,8 % metana i 90,2 % zraka. Granica eksplozivnosti smjese metana i zraka ovisi o količini metana i nalazi se između 5 i 14 % metana. No, često se i smjesa s manje od 5% pod djelovanjem neke

eksplozije može zgusnuti, a ona od 14 % zbog uzvitlavanja zraka razrijediti i tako nastaju optimalni uvjeti za stvaranje eksplozivne smjese, odnosno "praskavoga plina".



Strukturna formula:

Naziv po IUPAC-u: Methane

Empirijska formula: CH₄

Molarna masa: 16,042 g/mol

Gustoća: 0,717 kg/m³

Potrebno je napomenuti da u radnoj atmosferi koja sadrži preko 13% metana, može doći do ugušenja radnika (Kesić, 1939, p. 23, Patnaik, 2007).

Metan se najčešće javlja kao sastavni dio prirodnoga plina i čini glavnu gorivu komponentu (94 – 97%) toga plina. U rudnicima ugljena dolazi često u naglim prodorima i u velikim količinama, ili izlazi iz slojnih pukotina polagano. Pojava metana ovisi o petrografskim svojstvima ugljena (McPherson, 2005).

Izvori profesionalne izloženosti su, dakle, povezani sa izdašnostima nakupina metana zarobljenih u ugljenim slojevima i razvoju rudarskih radova pri podzemnoj eksploataciji ugljena. Moguće su povremene izloženosti u profesionalnim uvjetima i u tunelogradnji, te naftnom inženjerstvu.

Nakupljanjem metana u ograničenu prostoru smanjuje se količina zraka i stvaraju se uvjeti za eksploziju, kod koje, osim mehaničkog djelovanja, postoji opasnost od termičkog djelovanja zbog visoke topline plinova (> 2500 °C) u času eksplozije. Plamen eksplozije "praskavoga plina" može upaliti i uskovitlanu ugljenu prašinu i takva je eksplozija najopasnija.

3.3.4.1. Zdravstveni učinci

Poput svih jednostavnih (inertnih) zagušljivaca, metan je fiziološki neutralan plin, te svojom prisutnošću istiskuje kisik iz atmosfere, odnosno iz pluća, čime izaziva gušenje.

3.3.4.2. Biološki monitoring

Nema potvrđenog zadovoljavajućeg indikatora.

3.3.5. Sumporovodik

Jednako kao i ugljikov monoksid i sumporovodik se ubraja u toksične plinove. Bezbojni je plin, nešto teži od zraka (relativna gustoća 1,19) i vrlo neugodna mirisa. Može se pretvoriti u tekućinu i dobro se otapa u vodi. Lako je zapaljiv, gori plavim plamenom, pri čemu nastaje sumporov dioksid. U smjesi sa zrakom eksplozivan je u širokom rasponu (4,5 – 45,5% H₂S), a eksplozivan je i u smjesi sa sumporovim dioksidom (Bogadi-Šare et al. 2002).



Naziv po IUPAC-u: *Hydrogen sulfide*

Empirijska formula: H₂S

Molarna masa: 34,082 g/mol

Gustoća: 1,393 kg/m³

Sumporovodik se stvara pri truljenju organskih tvari koje sadržavaju sumpor. Javlja se u plinovima vulkana i sumpornih izvora, u nafti, prirodnom plinu, u rudnicima ugljena, u napuštenim bunarima, septičkim jamama i u kanalizaciji. Kao nusprodukt stvara se u industrijskim procesima u kojima se sumpor ili razni sumporni spojevi dovode u reakciju s organskim tvarima pri visokoj temperaturi.

Izrazita toksičnost, zapaljivost i eksplozivnost sumporovodika zahtijevaju pojačan nadzor u pojavljivanju iz mogućih nekontroliranih izvora. Bitna je odgovarajuća ventilacija, koju treba prilagoditi tako da se spriječi zadržavanje plina u nižim zonama radnih prostora. Moraju se upotrebljavati plinske maske i ostala osobna zaštitna sredstva. To je napose važno kada se ulazi u prostore ograničenog

provjetravanja, a u kojima sumporovodik nastaje truljenjem organskih tvari koje sadržavaju sumpor (Bogadi-Šare et al. 2002).

Izvori profesionalne izloženosti u podzemlju su iz slojeva ugljena koji sadrži pirit.

3.3.5.1. Zdravstveni učinci

Otrovanje ljudi sumporovodikom može biti perakutno, akutno, subakutno i kronično.

Perakutno je otrovanje iznimno rijetko i javlja se pri izloženosti iznimno visokim koncentracijama sumporovodika (> 1000 ppm), a najčešće uz istodobnu izloženost metanu, dušiku, ugljikovom dioksidu i amonijaku. U pravilu, takvo otrovanje završava smrću.

Akutno otrovanje nastaje kod izloženosti visokim koncentracijama sumporovodika (oko 1000 ppm) kroz nekoliko sekunda do nekoliko minuta.

Subakutno otrovanje nastaje kod izloženosti nižim koncentracijama sumporovodika (100 - 1000 ppm) kroz nekoliko sati. Pri takvom otrovanju vodeći su simptomi nadražaj očiju uz razvoj konjuktivitisa te nadražaj gornjih dišnih putova.

Kronično otrovanje nastaje kod dugotrajne ili ponavljane izloženosti još nižim koncentracijama sumporovodika (50 – 100 ppm). Pri takvom otrovanju prisutni su trajni nespecifični subjektivni simptomi, najčešće nadražaj očiju. Zapažene su i promjene osobnosti, oštećenje pamćenja i gastrointestinalne smetnje. Bolesnik je po izgledu blijed i gubi na težini. Osjeća se trom, nema apetita i muči ga besanica (Patnaik, 2007).

3.3.5.2. Biološki monitoring

Za biološki monitoring profesionalne izloženosti sumporovodiku nije potvrđen zadovoljavajući indikator.

3.3.6. Sumporov dioksid

Sumporov dioksid se ubraja u vrlo toksične plinove. Bezbojni je plin karakterističnog podražajnog mirisa. Pri sniženoj temperaturi i uz normalni tlak prelazi u tekućinu. Relativno je inertan i stabilan plin, a može se zagrijavati i do

2000 °C bez značajne razgradnje. Sa zrakom ne stvara gorivu ili eksplozivnu smjesu (Patnaik, 2007).

Strukturna formula: $\text{O}=\text{S}=\text{O}$

Naziv po IUPAC-u: Sulfur Dioxide

Poznati sinonimi: sumpor dioksid

Empirijska formula: SO_2

Molarna masa: 64,07 g/mol

Gustoća: 2,551 kg/m³

Sumporov je dioksid prisutan u vulkanskim plinovima. U rudnicima kamenog ugljena javlja se prilikom jamskih požara zbog izgaranja sumpora prisutnog u ugljenu. Prisutan je i u ispušnim plinovima motora s unutarnjim sagorijevanjem, iako se kontinuirano nastoji smanjiti njegova emisija pooštavanjem regulative o sadržaju sumpora u gorivu (Čulinović i Ropar, 2000).

Izvor profesionalne izloženosti sumporovom dioksidu u pravilu je onečišćeni zrak ispušnim plinovima motora s unutarnjim sagorijevanjem.

Granična vrijednost izloženosti (GVI) u profesionalnim uvjetima, prema važećem Pravilniku o graničnim vrijednostima izloženosti opasnim tvarima pri radu i o biološkim graničnim vrijednostima (NN 13/09), postavljena je na 2 ppm. Prema istom Pravilniku, zbog nagrizajućih i toksičnih svojstava, razvrstan je u opasne tvari.

3.3.6.1. Zdravstveni učinci

Sumporov dioksid se može osjetiti u vrlo niskim koncentracijama (< 1 ppm). U višim koncentracijama (6 do 12 ppm) izaziva nadražaj nosa i grla, bol u abdomenu i u grlu te akutni bronhitis. Kronična izloženost niskim koncentracijama sumporovog dioksida očituje se kroničnim bronhitisom.

3.3.6.2. Biološki monitoring

Za biološki monitoring profesionalne izloženosti sumporovom dioksidu nije potvrđen zadovoljavajući indikator.

3.3.7. Formaldehid

Formaldehid je najjednostavniji aldehid i spada u skupinu plinova nadražljivaca. Bezbojni je plin jakog mirisa. Relativna gustoća mu je 1,067. Zbog lake topivosti u vodi pogađa respiratorne sluznice gornjih dišnih putova.



Naziv po IUPAC-u: Methanal

Poznati sinonimi: metanal, metilen oksid, metilaldehid, oksometan, oksimetilen

Empirijska formula: CH₂O (HCHO)

Molarna masa: 30,03

Prisutan je u gornjim slojevima atmosfere gdje prirodnim procesima nastaje i do 90% od ukupne količine tog plina u okolišu.

Izvor profesionalne izloženosti formaldehidu, jednako kao i sumporovom dioksidu, je zrak onečišćen ispušnim plinovima motora s unutarnjim sagorijevanjem.

3.3.7.1. Zdravstveni učinci

U mnogim zemljama zabranjena je uporaba formaldehida u proizvodnji namještaja, zbog opasnosti od stalnog otpuštanja formaldehida u zatvorenim prostorima (stanovi, uredi). Zdravstveni učinci mogu biti toksički, alergijski i karcinogeni. Neka proučavanja upućuju na povezanost izloženosti formaldehidu s menstrualnim smetnjama, poremećajima trudnoće i rađanjima djece s niskom porođajnom težinom (Beritić-Stahuljak et al. 2001).

Zdravstvene smetnje vezane uz određene koncentracije formaldehida prikazane su u tablici 12. Nadražaj sluznice i gornjih dišnih putova, kao i osjetljivost kože, simptomi su koji se najčešće javljaju kao posljedica izloženosti formaldehidu.

TABLICA 12. ZDRAVSTVENI UČINCI FORMALDEHIDA U OVISNOSTI O KONCENTRACIJAMA
(KALINIĆ, 1994)

Zdravstveni učinci	Prosječne koncentracije formaldehida (mg/m ³)
Nema ih	0-0,06
Neuropsihološki učinci	0,06-1,8
Prag mirisa	0,06-0,22
Nadražaj očiju	0,01-2,4
Nadražaj gornjih respiratornih putova i smetnje na plućima	6-36
Edem pluća, upala pluća	60-120
Smrt	>120

U važećem Pravilniku o graničnim vrijednostima izloženosti opasnim tvarima pri radu i o biološkim graničnim vrijednostima (NN 13/09), formaldehid je razvrstan u opasne tvari jer je otrovan za ljude. Granična vrijednost profesionalne izloženosti je 2 ppm.

3.3.7.2. Biološki monitoring

Za biološki monitoring profesionalne izloženosti formaldehidu nije potvrđen zadovoljavajući indikator.

3.3.8. Krute čestice

Strojno bušenje na komprimirani zrak danas se primjenjuje sve rjeđe u rudnicima, a može se reći da je pri probojima tunela potpuno iščezlo. Iznošenje krhotina iz bušotine na suvremenim bušilicama riješeno je ispiranjem vodom pod pritiskom. Na taj način gotovo je potpuno eliminirana prašina iz radne okoline.

Potrebno je razlikovati štetnu kvarcnu prašinu i onu karbonatnog porijekla. Topiva prašina koja nije toksična, a takve nalazimo u radnim atmosferama pri podzemnim radovima u karbonatnim stijenama, potpuno je bezopasna za organizam (Kesić, 1939; Patnaik, 2007). S druge strane, netopiva kvarcna prašine predstavlja za organizam uvijek strano tijelo. Stoga će dugotrajnije udisanje respirabilne kvarcne prašine na pojedinim poslovima vjerojatno rezultirati razvojem silikoze, koja je jedna od poznatijih pneumokonioza.

Prema definiciji Međunarodne organizacije rada (1971), pneumokonioze su stanja (bolesti) uzrokovane depozicijom udahnute prašine u plućima i reakcijom plućnoga tkiva na deponiranu prašinu. Pod prašinom se razumijevaju aerosoli krutih neživih čestica (ILO, 1977).

Silikoza je fibrogena plućna bolest uzrokovana udisanjem čestica slobodnoga silicijevog dioksida (SiO_2), napose onih veličine 1 do 2 mikrometra. Za razvoj silikoze potrebna je višegodišnja izloženost slobodnom silicijevom dioksidu (Patnaik, 2007).

Osim silikoze za rudarstvo je značajan rizik od pneumokonioze od ugljena. Jednostavna pneumokonioza od ugljena obično se razvija nakon desetak godina izloženosti ugljenoj prašini. I dalje je prijeporno što uzrokuje prelazak jednostavne pneumokonioze od ugljena u progresivnu masivnu fibrozu pluća (PMF). Na temelju istraživanja u hrvatskim rudnicima kamenog ugljena smatra se da je za razvoj PMF-a odgovoran sadržaj slobodnoga silicijevog dioksida (Žuškin et al. 2002).

3.3.9. Ispuh dizelovih motora

Dizelov ispuh (DI) je kompleksna mješavina koja sadrži tisuću anorganskih i organskih spojeva (IARC 1989), kako je navedeno u radnom Izvještaju kalifornijskog odbora za zračne resurse (ARB 1998), koji se javljaju u plinovitoj i krutoj fazi. Sastav te smjese varira ovisno o konstrukciji motora, njegovim radnim značajkama, gorivu, mazivu i primijenjenom sustavu za smanjenjem emisija (ARB 1998). Zbog svoje kompleksnosti i činjenice da se mnoge njegove sastojine mogu u atmosferi nalaziti neovisno o emisiji dizelovih motora, u zaštiti okoliša i zaštiti na radu ne prati se cjelokupna emisija, nego samo određene komponente (vidi poglavlje 2) koje se mogu jednostavno mjeriti a predstavljaju reprezentativan uzorak cijele mješavine.

U recentnim istraživanjima opisanim u 2. poglavlju favorizira se mjerenje razina lebdećih čestica iako neki autori naglašavaju važnost određivanja plinovitih komponenti (Groves i Cain, 2000).

Istraživanja na sjevernoameričkom kontinentu govore da DI izražen u masenoj koncentraciji dizel-čestica (DPM) čini gotovo 6 % od ukupne ambijentalne mase krutih čestica aerodinamičnog promjera od 2,5 μm ili manje, i oko 23 % te mase ukoliko se izuzmu prirodni izvori (US EPA 2002).

3.3.9.1. Zdravstveni učinci

Od učinaka koji ne uzrokuju rak u studijama se spominju učinci na dišni sustav koji uključuju simptome bronhitisa, kašlja, otežanog disanja i smanjenja plućne funkcije. Kako bilo, ograničavajući čimbenici prisutni pri izlaganju često onemogućuju povezivanje izloženosti i učinka u tim studijama (OEHHA 1998). U istraživanju kojeg je provodio kalifornijski Ured za procjenu zdravstvenih rizika povezanih s onečišćenjem okoliša (*Office of Environmental Health Hazard Assessment – OEHHA*) do iste godine navodi se kako u radovima Albrighta i Goldsteina (1996), Petersona i Saxona (1996) te Devalia i suradnika (1997) postoje naznake da ispuh dizelovih motora ima utjecaja na povećanje prevalencije astme i ostalih alergijskih bolesti dišnog sustava. U istom istraživanju se tvrdi da izloženost DI može dovesti do mjerljivih povećanja nekih imunoloških pokazatelja koji se povezuju sa upalama dišnog sustava. Također se ističe kako tada dostupni podaci istraživanja na ljudima koji su bili izloženi dizelovom ispuhu nisu dovoljni za donošenje zaključka o preporučenoj graničnoj vrijednosti izloženosti u odnosu na učinke koji ne uzrokuju rak. U Procjeni opasnosti od oštećenja zdravlja Američke agencije za zaštitu okoliša (US EPA) od izloženosti DI (2002), navodi se da je u pojedinim istraživanjima profesionalne izloženosti DI nađeno da su nadražujući i respiratorni simptomi osjetljiviji pokazatelji zdravstvenih rizika povezanih s izloženošću DI od smanjenja plućne funkcije, za koju se konstantno tvrdi da nije u značajnoj vezi s izloženošću DI. U toj Procjeni, procijenjena je granična vrijednost izloženosti udisanjem DI (izražena u DPM) kojoj ljudi mogu biti izloženi bez opasnosti od respiratornih bolesti koje nemaju maligni karakter tijekom ljudskog životnog vijeka ($5 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Karcinogenost DI istraživana je uglavnom pokusima na životinjama. Dok se za manje sisavce tvrdi da je izlaganje bilo adekvatno cilju poduzetih istraživanja, te su rezultati bili u skladu s očekivanjima, odnosno, dokazana je karcinogenost DI, za studiju Lewisa i suradnika (1986, 1989) koja je bila negativna, a provodila se na majmunima, navodi se da je trajanje izloženosti bilo značajno kraće od životnog vijeka tih životinja, zbog čega se smatra nepodesnom za određivanje karcinogenosti DI (OEHHA 1998). U navedenoj Procjeni koju je izradila US EPA 2002. godine zaključuje se na temelju opsežnog razmatranja rezultata do tada dokumentiranih istraživanja kako pokusi na glodavcima koji su bili izloženi visokim dozama DI udisanjem ukazuju da je DI potencijalni plućni karcinogen. Uz

opasku kako istraživanja doza-učinak na štakorima nisu pogodna za ekstrapolaciju doze-učinka na ljude, u toj Procjeni se implicira kako pozitivan odgovor na inducirano izlaganje štakora DI predstavlja rizik po zdravlje ljudi.

U istoj Procjeni (US EPA 2002) se također na temelju razmatranja 22 epidemiološke studije, od kojih je za tematiku ovog rada najvažnija studija koju su izradili Saverin i suradnici 1999. godine jer se odnosi na kohortu njemačkih rudara kalijeve soli, zaključuje da ipak postoji kauzalna povezanost između izloženosti DI i raku pluća iako je statistička povezanost mala do umjerena prema epidemiološkim mjerilima.

DI je, prema Međunarodnoj agenciji za istraživanje raka (*International Agency for Research on Cancer – IARC*) klasificiran u drugu A skupinu (IARC 2A), kao potencijalni karcinogen za rak pluća u čovjeka (IARC 1989). IARC metoda za klasifikaciju karcinogena prvi je puta razrađena 1971. godine, a kriteriji su revidirani nekoliko puta (Valić i Mustajbegović, 2001).

3.3.9.2. Biološki monitoring

Za biološki monitoring profesionalne izloženosti DI nije potvrđen zadovoljavajući indikator.

3.4. PREGLED METODA ZA OTKRIVANJE I ODREĐIVANJE KONCENTRACIJA OPASNIH I ŠTETNIH TVARI U ATMOSFERI RADNOG PROSTORA

Otkrivanje i određivanje koncentracija opasnih i štetnih tvari u radnoj atmosferi obavlja se najrazličitijim metodama. Razvojem tih metoda bavi se, u prvom redu, analitička kemija.

U osnovi, tvar koju se ispituje (kemijski sustav) treba karakterizirati u kvalitativnom i kvantitativnom smislu. Pod kvalitativnim sastavom neke tvari podrazumijeva se njen kemijski elementarni sastav. Ako se traže količinski podaci o pojedinim sastavnim dijelovima, biti će to zadatak kvantitativne analize. Ti sastavni dijelovi mogu biti pojedini elementi ili grupacije elemenata, tj. funkcionalne grupe, ioni ili različiti spojevi. Obje navedene vrste kemijske analize međusobno su usko povezane, jer se bez poznavanja kvalitativnog sastava uzorka ne može provesti ispravna kvantitativna analiza.

Informacije o kvalitativnom i kvantitativnom sastavu dobivamo iz jednog ograničenog dijela kemijskog sustava koji se ispituje, i taj dio se naziva uzorak. Zbog toga što je u pravilu količina uzorka s obzirom na ukupnu količinu tvari vrlo mala, pravilno uzimanje uzorka ima osobitu važnost. Uzorak za analizu mora biti reprezentativan, što znači da u uzorku moraju biti sadržane iste informacije o kvalitativnom i kvantitativnom sastavu kao i u izvornoj tvari. Osim činjenice da izvor informacija mora biti reprezentativan uzorak u primarnom stanju, analitičar mora paziti na pravilnu obradu uzorka i na pravilno odabranu analitičku metodu, kako bi dobivene informacije bile odraz samo one komponente koja se određuje.

Izbor analitičke metode kojom će se određivati opasne i štetne tvari u radnom prostoru ili na radnim mjestima gdje su te tvari prisutne, danas je nezamisliv bez suradnje kemičara, stručnjaka zaštite na radu ili inženjera koji poznaje prirodu tehnološkog procesa odgovornog za emisiju opasnih i štetnih tvari i specijalista medicine rada. To je prvenstveno zbog složenosti zadatka ispitivanja koje se sastoji od slijedećih faza: postavljanje zadatka mjerenja (analize), planiranje mjerenja (izbor metode), uzimanje uzorka, obrada uzorka prije analize, izvođenje analize, te izračunavanje i obrada rezultata. Prije preuzimanja zadatka moraju biti točno definirani zahtjevi kojima analiza treba udovoljiti, npr. preciznost, ekonomičnost, potrebno vrijeme itd. Nadalje, ako je ispitivanje poduzeto radi ocjene učinaka profesionalnih štetnosti na zdravlje, planiranje mjerenja i odabir metode dodatno se usložnjava. Na osnovi dodatnih informacija, npr. da nisu prisutne ometajuće tvari, izabrana se metoda može ponekad i pojednostavniti. Ako metoda određivanja nije dovoljno selektivna ili dovoljno točna, mora se kombinirati s nekom metodom separacije ili obogaćenja supstancijom koja se određuje. Ispravnost odabranog postupka, ukoliko se radi o eksperimentalnoj metodi, ispituje se određivanjem uzoraka poznatih sastava, odnosno standarda, čime se utvrđuje da li ta metoda odgovara postavljenom zadatku i da li postoje sustavne pogreške. Sva takva vrednovanja mogu biti dovoljno sigurna samo primjenom matematičko-statističkih metoda.

Postoje dva načina određivanja kemijskog sastava neke tvari a razlikuju se u pristupu pobuđivanju promjene u kemijskom sustavu koji je predmet ispitivanja (analize). Sredstva kojima se pobuđuju te promjene mogu biti kemijske ili fizičke prirode. Promjena, odnosno kemijska reakcija, pobuđuje se kemijski onda kada se

tvar dovodi u kontakt s reagensom. Dakle, kemijska je promjena posljedica interakcije materija-materija. Drugi način izazivanja promjene temelji se na interakciji materija-energija. To su promjene pobuđene djelovanjem topline, elektriciteta, svjetlosti itd. Bez obzira na način kako je pobuđena kemijska promjena koja je osnova analitičkog određivanja, svaka kemijska analiza završava konačnim određivanjem (opažanjem promjene u kvalitativnoj analizi, odnosno mjerenjem u kvantitativnoj analizi) nekog kemijskog ili fizičkog svojstva koje je u direktnoj ili indirektnoj vezi s određivanom komponentom u ispitivanom uzorku.

Prema vrsti konačnog određivanja (opažanja ili mjerenja), analitičke metode mogu biti klasične kemijske metode, te fizičko-kemijske metode. U fizičko-kemijskim metodama mjeri se ili promatra neko fizičko svojstvo sustava pomoću prikladnih instrumenata, pa se te metode nazivaju i instrumentalnim metodama analize.

Ove potonje metode analize intenzivno se razvijaju nakon 1945. godine pod utjecajem naglog razvoja elektronike i optike. Istodobno su, pred zahtjevima rastuće industrije i posljedično sve veće potrebe za zaštitom na radu zaživjele nove primijenjene znanstvene discipline: tehnička zaštita na radu (tehnika sigurnosti) i medicina rada.

Paralelno s razvojem navedenih znanstvenih disciplina i svijesti o potrebi poboljšanja radnih uvjeta, u razvijenim zemljama izučavaju se brojni radni procesi i odnosi, uzroci i posljedice, prava, obveze i odgovornosti, među koje se neosporno ubrajaju i oni koji se odnose na profesionalnu izloženost opasnim i štetnim tvarima i prava (i obveze) subjekata radnog i drugih odnosa po tom osnovu.

U SAD-u nakon više desetljeća nastojanja da se osiguraju takvi radni uvjeti koji neće ugroziti zdravlje zaposlenika, 1970. godine stupa na snagu Zakon o sigurnosti i zaštiti zdravlja na radu (engl. *Occupational Safety and Health Act of 1970*). Posljedica donošenja ovog Zakona je osnivanje Nacionalnog instituta za zaštitu na radu (engl. *National Institute for Occupational Safety and Health – NIOSH*) i Agencije za zaštitu na radu (engl. *Occupational Safety and Health Administration – OSHA*). NIOSH je u sklopu američkog Ministarstva zdravstva usmjeren na istraživanje, edukaciju i usavršavanje na području zaštite na radu, dok je OSHA regulatorna agencija unutar američkog Ministarstva rada i njezina je zadaća donošenje i provedba propisa iz istog područja. Spomenuti Zakon obvezuje

poslodavce u SAD-u da, između ostalog, osiguraju takvo mjesto rada na kojem nisu prisutne poznate opasnosti koje bi mogle naštetiti zdravlju zaposlenika ili dovesti do nesreće sa smrtnim ishodom. Pored toga, oni se moraju povinovati propisima koje donosi OSHA (OSHA, 2010).

Iz dosad izloženog jasno je da kada se govori o razvoju analitičkih metoda za ispitivanje profesionalne izloženosti u SAD-u – glavnu ulogu ima NIOSH. Pri tome valja naglasiti da je NIOSH naslijedio rezultate brojnih istraživanja koja je, kada je riječ o rudarstvu i radu u podzemlju, provodio Američki ured za rudarstvo (engl. *U.S. Bureau of Mines* – USBM) do svoga zatvaranja 1996. godine. U tablici 13 dan je prikaz metoda za određivanje očekivanih kemijskih štetnosti pri podzemnim radovima koje danas preporučuje NIOSH (NIOSH studeni 2010).

TABLICA 13. METODE KOJE PREPORUČUJE NIOSH

Tvar	Preporučena metoda	Alternativna metoda
sumporov dioksid	ionska kromatografija	titracija, masena spektrometrija
sumporovodik	ionska kromatografija, konduktometrija	
dušikov monoksid, dušikov dioksid	vidljiva apsorpcijska spektrofotometrija	
ugljičkov dioksid	plinska kromatografija (prijenosna), TCD	
ugljičkov monoksid	elektokemijska mjerna ćelija	sakupljanje u prijenosne spremnike i naknadna analiza
formaldehid	visokoučinska tekućinska kromatografija	
aerosoli	gravimetrija	

Europske zemlje su i prije stupanja u Europsku uniju također razvijale vlastitu zakonsku regulativu u sferi zaštite na radu, pa su shodno tome osnivale i istraživačke centre koji su imali vodeću ulogu pri pronalaženju adekvatnih metoda za ispitivanje profesionalne izloženosti. Jedna od tih institucija je Institut za ispitivanje opasnih tvari (njem. *Institut für Gefahrstoff-Forschung* – IGF) u Njemačkoj. Mnoge od tih metoda su i normirane, o čemu će kasnije biti riječ. Iz tablice 13 vidljivo je da se uglavnom radi o instrumentalnim analitičkim metodama, pa će se one pobliže obraditi u nastavku.

3.4.1. Instrumentalne metode analize

Instrumentalne metode analize su one metode analize kemijskog sustava u kojima se za dobivanje podataka o analitu upotrebljavaju instrumenti, bez obzira na način pobuđivanja kemijske promjene u uzorku (dovođenjem energije ili dodavanjem kemijskog reagensa). Obično se radi o složenim uređajima koji podatke o reagiranju ispitivanog sustava na izazvane promjene prevode u električni oblik pogodan za registraciju ili dalju elektroničku obradu. Za razliku od instrumentalnih metoda, u kemijskim (tzv. klasičnim) analitičkim metodama za opažanje ili mjerenje promjena dovoljni su jednostavni uređaji neelektrične prirode.

Instrumentalne metode su brojne i različite, a najpoznatije su: elektrokemijske, u koje spadaju potenciometrija, konduktometrija, kulometrija, zatim optičke i termokemijske metode, te automatska analiza. Među najstarijim instrumentalnim metodama su spektrometrijske metode koje se baziraju na interakciji uzorka i energije, a kao posljedicu interakcije mjerimo elektromagnetsko zračenje ili zračenje raznih čestica (elektrona, protona, iona). Od poznatijih metoda svakako treba spomenuti kromatografske analitičke metode, kojih ima više vrsta i odlikuje ih velika osjetljivost uz istodobno malu potrebnu količinu uzorka, što je, između ostalih, u svom istraživanju izloženosti stanovnika PAU pokazala Šišović (1984).

3.4.1.1. Analitička reakcija

Za provođenje analize moraju postojati najmanje tri elementa: analit, reagens i rezultat njihove interakcije. Ti se elementi nalaze u slijedećem odnosu:

analit + reagens -> rezultat interakcije.

Rezultat interakcije posljedica je određene analitičke reakcije koja može biti uzrokovana kemijskim (elementi, ioni, kemijski spojevi, smjese spojeva), fizičkim (elementarne čestice, kvanti zračenja) ili biološkim (organele, stanice, organizmi) reagensom kao sredstvom za pobuđivanje pogodnih promjena u analitu.

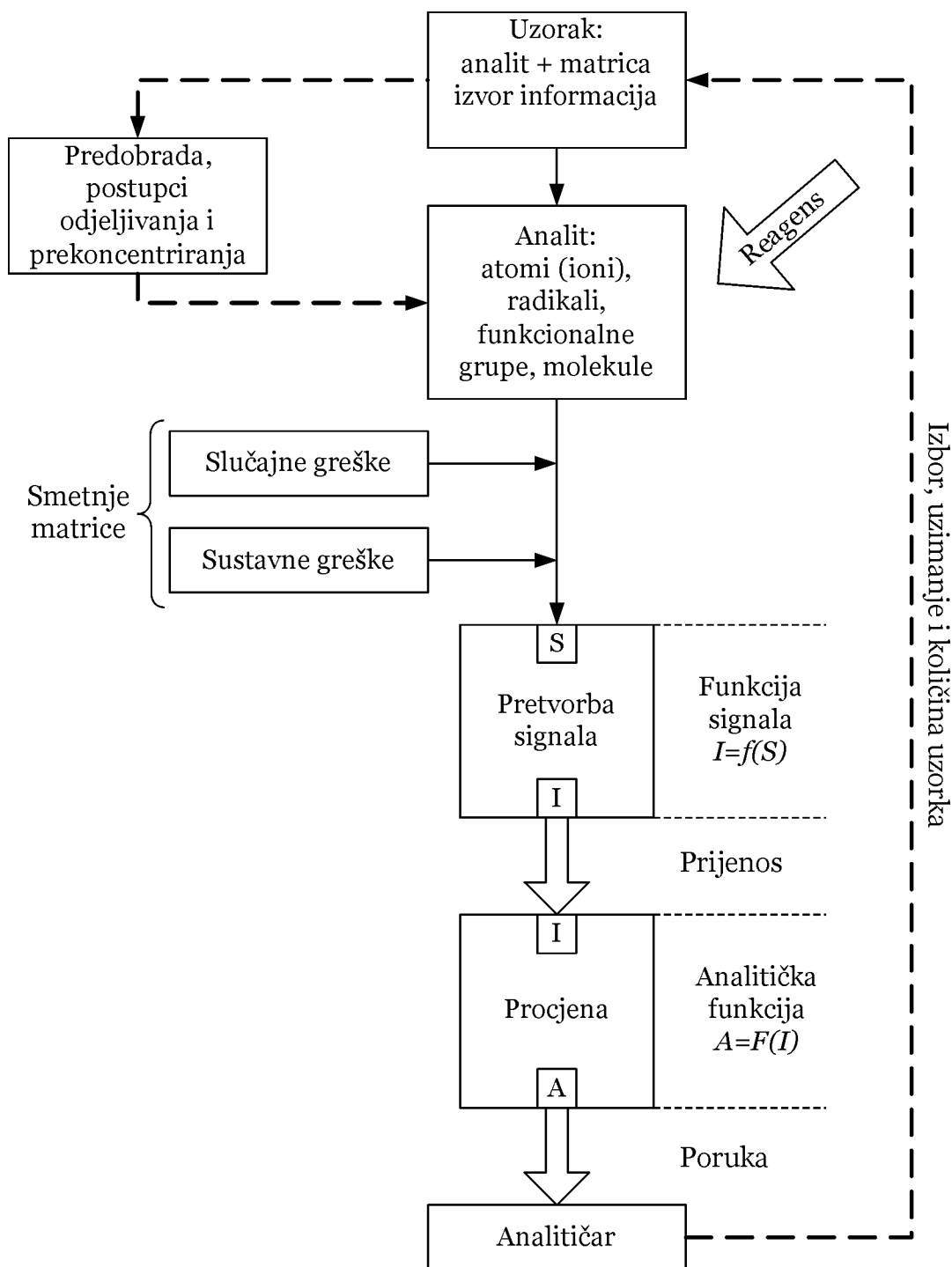
Analitički signal je fizičko stanje neke obavijesti o analitu, odnosno materijalna predodžba te obavijesti. Rezultat interakcije obično je analitički signal koji može i ne mora biti produkt kemijske reakcije (npr. talog, obojena tekućina, plin). Rezultat interakcije u gravimetriji i volumetriji nije analitički signal. U ovim

metodama analitički signal je moment izjednačavanja mase prilikom vaganja (gravimetrija) i moment promjene nekog karakterističnog svojstva indikatora prilikom titracije (volumetrija). U kvalitativnoj kemijskoj analizi analitički je signal određena specifična kemijska promjena, a u kvalitativnoj i kvantitativnoj instrumentalnoj metodi analize analitički je signal određena specifična fizička promjena. U instrumentalnim metodama analize nastoji se, kad je to moguće, pomoću prikladnog pretvornika (npr. fotoelement, termočlanak) analitički signal pretvoriti u električnu veličinu (npr. struja, napon), koja se elektronički obrađuje, već prema izlaznom obliku na instrumentu (pokazni i zapisni, analogne ili digitalne vrste).

Prema svom postanku analitički signali mogu biti specifični i nespecifični signali. Specifični analitički signal, signal analita ili neto-signal x_a , konvencionalno se smatra signalom iako to nije, nego je izvedena veličina koja predstavlja razliku dvaju signala: cjelovitog signala uzorka, odnosno grubog signala x_{a+b} i signala slijepog uzorka x_b . Dakle, $x_a = x_{a+b} - x_b$. Signal slijepog uzorka je nespecifični analitički signal.

3.4.1.2. Rezultat analize

Analitički podatak o količini analita A dobiva se u pravilu na kraju niza: uzorak -> analit -> signal S -> informacija I -> količina analita A (slika 1). Između uzorka i rezultata analize često postoje dvije funkcionalne veze: funkcija signala, $I = f(S)$, i analitička funkcija, $A = F(I)$.



S – signal, I – informacija, A – količina analita

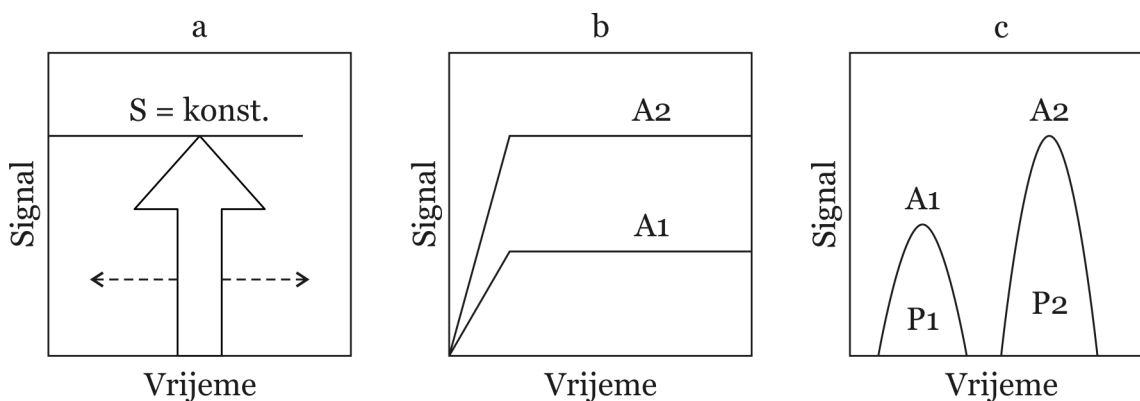
SLIKA 1. SHEMATSKI PRIKAZ ANALIZE

S obzirom na namjenu i vrstu analize signal S, informacija I i količina analita A stoje u različitim međusobnim odnosima. Kako se u kvalitativnoj analizi ne određuje količina analita A, nego se samo utvrđuje njegova prisutnost, to će količina analita A, zbog naravi analize, ostati nepozata. U kvalitativnoj analizi

signal S konačni je rezultat analize. Signal tada može biti neposredno (kemijske i vizualne instrumentalne metode analize) i posredno (većina instrumentalnih metoda analize) opažen i može se izjednačiti s informacijom I . U kvantitativnoj analizi signal i informacija ne mogu se izjednačavati. Informacija je u potonjem slučaju izmjerena masa tvari ili volumen standardne otopine titranta (kvantitativne metode kemijske analize), ali S i I nisu povezani funkcijom signala. U kvantitativnim instrumentalnim metodama analize postoji funkcija signala, $I = f(S)$. U ovim metodama signali su, npr., razlika potencijala ili razlika intenziteta svjetla, a informacije su tada vrijednost pH i vrijednost ekstinkcije. Funkcija signala često nije linearne prirode. Za nju vrijedi zahtjev da proces stvaranja signala i proces promjene signala moraju biti ponovljivi (reproducibilni). Za proces normizacije svake instrumentalne analitičke metode bitna je linearnost analitičke funkcije barem za neko usko područje količine analita.

Rezultat kvantitativne analize može biti izražen na različite načine, kao informacija I (npr. negativni logaritam koncentracije vodikovih iona u pH-metriji) ili količina analita A (npr. broj molova analita u spektrofotometriji). Ako je A rezultat analize, tada mora biti poznata analitička funkcija, $A = F(I)$, odnosno $A = F(S)$.

U analizi se upotrebljavaju tri glavne vrste signala. Vizualni signal (slika 2 a) neovisan je o vremenu t i količini analita A . Funkcija signala ne postoji, pa se informacija I pronalazi direktno ($S = \text{konstanta}$). Pokazni signali karakteristični su za metode gravimetrije i volumetrije (titrimetrije). Signal stanja (slika 2 b) praktički je neovisan o vremenu t , ali je ovisan o količini analita A . Funkcija signala postoji. Signali stanja karakteristični su, npr. za metode fotometrije otopina, neke metode mjerenja potencijala itd. Zbirni vremenski signal (slika 2 c) ovisan je o vremenu t i količini analita A . Funkcija signala postoji, a podaci za I i A proporcionalni su nekoj površini P . Ta se vrsta signala javlja, između ostalog, u metodama aktivacijske analize i plinske kromatografije.



a – vizualni signal, b – signal stanja, c – zbirni vremenski signal, A – količina analita, P – površina, S – signal

SLIKA 2. VRSTE SIGNALA

S obzirom na količinu analiziranog uzorka, do osamdesetih godina prošlog stoljeća u analitičkoj kemiji razlikovane su makrometode, semimikrometode, mikrometode i ultramikrometode. Danas umjesto tih naziva se upotrebljavaju oni koje preporučuje IUPAC, Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju. Mikrogram-metode i nanogram-metode upotrebljavaju se kad su uzorci zbog teškoće pripreme ili dobivanja (dijelovi tkiva i stanica, rijetko dostupni materijal, umjetnine), zbog opasnosti za okoliš (radioaktivne, otrovne i eksplozivne tvari), zbog skupocjenosti ili drugih razloga pristupačni u vrlo malim količinama.

3.4.1.3. Kalibracija i normizacija

Kalibracija je postupak koji pokazuje ovisnost signala o masi, volumenu ili koncentraciji analita u uzorku. Kalibracijom se mjere signali uzorka točno poznatog sastava i poznate količine analita (standard). Na temelju tih mjerenja izrađuju se krivulje kalibracije, koje služe za grafičko ili matematičko prikazivanje odnosa vrijednosti signala prema koncentraciji standarda i za izračunavanje nepoznate koncentracije analita.

Normizacija je postupak kojim se u analitičkim metodama postiže veća sigurnost i bolja preglednost dobivenih rezultata i omogućuje međusobna usporedba analitičkog postupka i dobivenih rezultata analize. Potrebno je normirati mjerne jedinice, analitičke procese (faze rada) i obradu podataka. Posebno treba paziti na normizaciju opsega mjernog područja koncentracije analita i normizaciju načina mjerenja uzorka i standarda. Referentna metoda treba da bude definirana svim objektivno važnim stupnjevima rada, kako za postupak određivanja (od uzimanja

uzorka i njegove obrade do mjerenja), tako i za postupak vrednovanja rezultata (matematičko-statistički i heuristički testovi). Tim se testovima mogu utvrditi i objasniti vrste i broj konstanta funkcionalne veze između signala i koncentracije analita, standardno odstupanje metode, granica dokazivanja i grube pogreške mjerenja.

Prilikom provjeravanja analitičke metode treba najprije ispitati (analizirati) osnovni analitički sustav (analit bez komponenata koje čine matricu uzorka) da bi se odredio utjecaj osnovnih otopina koje su potrebne za izvršenje analize (puferne otopine, reagens, organsko otapalo itd.) na krajnji rezultat analize. Ako se prilikom takvog mjerenja dobije upotrebljiva kalibracijska krivulja za određivanje analita, može se ustanoviti i utjecaj matrice, a time i selektivnost ispitivane analitičke metode prema stranoj tvari. Utjecaj matrice uzorka ustanovljuje se za određene koncentracije analita usporedbom rezultata mjerenja osnovnog analitičkog sustava s rezultatima mjerenja sustava uzorka s kompletnim sustavom.

3.4.1.4. Granična vrijednost analita

Granična vrijednost analita je najmanja količina (apsolutna vrijednost) ili najmanja koncentracija (relativna vrijednost) analita koja se može signifikantno razlikovati od slijepe vrijednosti. Slijepu vrijednost daje mjerenje slijepog uzorka u kojem analit nije prisutan. Granična vrijednost analita može se izraziti u kvalitativnom (granica identifikacije) i kvantitativnom (granica određivanja) smislu.

3.4.1.5. Obrada analitičkih podataka

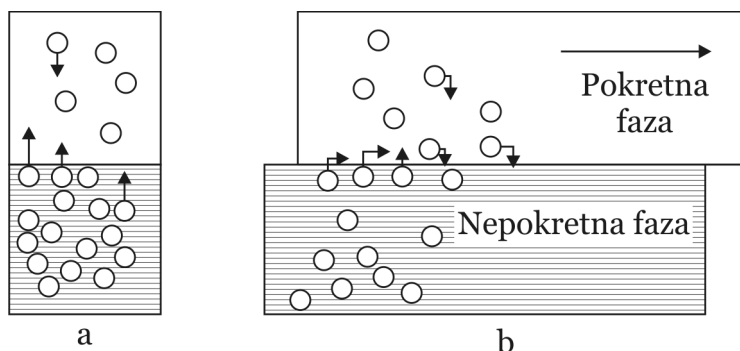
Analitički podatak je veličina koja je potrebna da bi se shvatila i izrazila analitička informacija. Analitički podaci mogu biti krajnji rezultati ili međurezultati analize. U modernim postupcima analize podaci se obično sakupljaju polumehanizirano. Kada se fizička ljudska djelatnost u prikupljanju podataka zamijeni nekim mehanizmom (strojem), moguće je izvesti automatsku analizu.

U procjeni i primjeni pojedinih analitičkih metoda u upotrebi je niz pojmova koji se mogu prikazati brojčano: točnost, preciznost i osjetljivost metode, granica dokazivanja metode, selektivnost (specifičnost) metode, sadržaj informacije dobivenog analitičkog podatka itd. Metode obrade, prikazivanja i tumačenja podataka u analitičkoj kemiji temelje se najviše na matematičkoj statistici i računu

vjerojatnosti. U prikazivanju i tumačenju dobivenog rezultata analize ili utvrđivanju karakteristika odabrane analitičke metode u prvom se redu razmatra kolika je vjerojatnost da mjerena vrijednost x_i leži između dviju graničnih vrijednosti x_1 i x_2 , koje su karakteristične granice krivulje raspodjele podataka.

3.4.2. Kromatografija

Kromatografija je metoda odjeljivanja i analiziranja tvari, koja se zasniva na različitoj sorpciji sastojaka smjese na nekom prikladnom sorbensu, tj. na tvari sa sposobnošću sorpcije (površinskog vezivanja ili upijanja drugih tvari). Prilikom kromatografskog odjeljivanja postoji reverzibilno međusobno djelovanje između sastojaka smjese, pokretne (mobilne) faze i sorbensa (nepokretne faze). Pokretna faza (neki plin ili tekućina) nosi sastojke smjese i kreće se iznad sorbensa. Prilikom svog putovanja molekule sastojka smjese neprestano se sorbiraju i desorbiraju (slika 3). Nepokretna (stacionarna) faza mora biti tako odabrana da je zadržavanje molekula na njoj selektivno, pa različiti sastojci putuju različitom brzinom i tako se jedan od drugoga odjeljuju.



a – dinamička ravnoteža molekula između mirujućih faza, b – model kromatografskog procesa

SLIKA 3. RASPODJELA IZMEĐU DVIJU FAZA

Kromatografska analiza ne zaostaje u mnogim svojim karakteristikama za kemijskim analitičkim metodama, a ima pred njima i nekih prednosti. Većina je kromatografskih aparatura relativno jednostavna i jeftina, a često se i s vrlo malim količinama uzorka postiže visoka osjetljivost (Šišović, 1984). Posebna je odlika kromatografije što omogućuje odvajanje i analiziranje i takvih tvari kojih prisutnost u smjesi nije poznata, a često je i neočekivana.

Kromatografske metode i njihove mogućnosti razlikuju se s obzirom na agregatno stanje pokretne i nepokretne faze. U plinskoj kromatografiji pokretna faza je plin, a u tekućinskoj kromatografiji to je tekućina. Dalja podjela unutar tih dviju osnovnih grupa proizlazi iz razlike u primijenjenoj nepokretnoj fazi. U plinskoj kromatografiji kao nepokretna faza može služiti tekućina nanesa na čvrsti nosač (plinsko-tekućinska kromatografija) ili to može biti čvrsti adsorbens (plinsko-adsorpcijska kromatografija). U tekućinskoj kromatografiji podjela je s obzirom na nepokretnu fazu mnogo šira, jer osim tekućine ili adsorbensa kao nepokretna faza može služiti ionski izmjenjivač i neionski umreženi polimer (gel).

Uz adsorbens kao nepokretnu fazu (adsorpcijska kromatografija) mogu se primijeniti tri načina izvedbe kromatografskog procesa: eluiranje ili ispiranje, u kojem struja inertne pokretne faze nosi sastojke smjese razdvajane na nepokretnoj fazi, frontalna analiza, u kojoj je pokretna faza sama razdvajana smjesa, i istiskivanje, u kojem se pokretna faza adsorbira jače od svakog sastojka u razdvajanoj smjesi i tako istiskuje sastojke s adsorbensa.

Na tekućoj nepokretnoj fazi (razdjelna kromatografija) proces separacije je selektivno otapanje sastojaka, pa je tehnika izvođenja gotovo uvijek eluiranje ili ispiranje.

Plinskokromatografska separacija može se izvesti samo u zatvorenom sustavu s nepokretnom fazom smještenom u koloni, a tekućinska kromatografija provodi se i u koloni (kolonska kromatografija) i na otvorenim ploham (plošna kromatografija – papirna i tankoslojna).

Osim što se plinski kromatografi učestalo koriste za laboratorijsko analiziranje uzorkovanih smjesa plinova, proizvode se također i prenosivi uređaji za terenska mjerenja. Za vrijeme trajanja ovog istraživanja u velenjskom ugljenokopu (*Premogovnik Velenje d.d.*) bili su dostupni podaci o takvom kromatografu ruske proizvodnje, ali zbog nedostatka rezervnih dijelova više nije bio u upotrebi. Neke tehničke karakteristike tog kromatografa (tip HGS-1M), dane su u tablici 14.

TABLICA 14. TEHNIČKE KARAKTERISTIKE PRIJENOSNOG PLINSKOG KROMATOGRAFA HGS-1M (UGLJENOKOP VELENJE D.D.)

Analit	Mjerni opseg (% Vol.)	Mjere i neke tehničke karakteristike	
CO ₂	0,1 – 100	širina (mm)	240
CO	0,1 – 10	visina (mm)	325
H ₂	0,1 – 20	dužina (mm)	485
O ₂	0,1 – 21	Masa (kg)	15
CH ₄	0,1 – 100	Plin nosioc	N ₂
C ₂ H ₆	0,1 – 5	Min. protok plina nosioca (ml/min)	100 ± 5
C ₃ H ₈	0,1 – 5	Volumen uzorkovanog zraka (ml)	10
C ₄ H ₁₀	0,1 – 5	Trajanje analize jednog uzorka zraka na CO ₂ , CO, H ₂ i CH ₄ (min.)	10

U navedenom kromatografu analiza uzorka se provodi tako da se određena količina ispitivane smjese (10 ml) uvodi sa strujom inertnog plina dušika (plin nosioc) u kromatografsku kolonu koja sadrži plinske adsorbense. U kromatografskoj koloni sastojci smjese uzorkovanog plina se odjeljuju između sorbensa (nepokretne faze) i plina nosioca (pokretne faze). Prisutnost i količina odijeljenih sastojaka smjese u plinu nosiocu po izlasku iz kolone utvrđuje se u katalitičkoj ćeliji, uređaju koji na osnovu generirane topline na užarenoj niti registrira promjenu napona, a time i sadržaj odijeljene komponente.

3.4.3. Spektrometrija

Spektrometrija je grana analitičke kemije koja se bavi mjerenjem spektra, tj. intenziteta izdvojenih dijelova nekog zračenja u ovisnosti o nekom njegovu svojstvu (energiji, valnoj duljini, frekvenciji). Pritom se zračenjem (radijacijom) smatra bilo koji oblik energije koju materijalne čestice ili elektromagnetski valovi usmjereno nose kroz prostor.

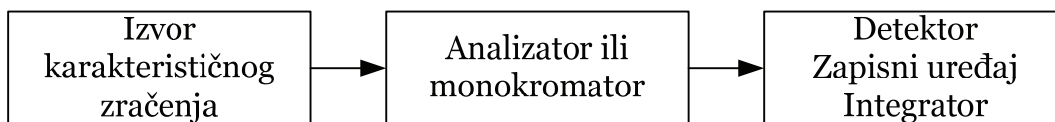
Za mjerenje profesionalne izloženosti dušikovim oksidima NIOSH preporučuje spektrofotometriju koja je spektrometrijska analitička metoda. Tom metodom određuje se sastav, odnosno količina neke tvari na osnovu mjerenja količine elektromagnetskog zračenja određene valne duljine koju ta tvar apsorbira. Instrument kojim provodimo takvu analizu nazivamo spektrofotometar ili spektrometar apsorpcije.

Na slici 4 prikazan je spektrometar apsorpcije infracrvenog zračenja kakav je u uporabi u Laboratoriju za molekulsku spektroskopiju Instituta Ruđer Bošković (IRB) u Zagrebu.



SLIKA 4. SPEKTROMETAR APSORPCIJE INFRACRVENOG ZRAČENJA (IRB, ZAGREB)

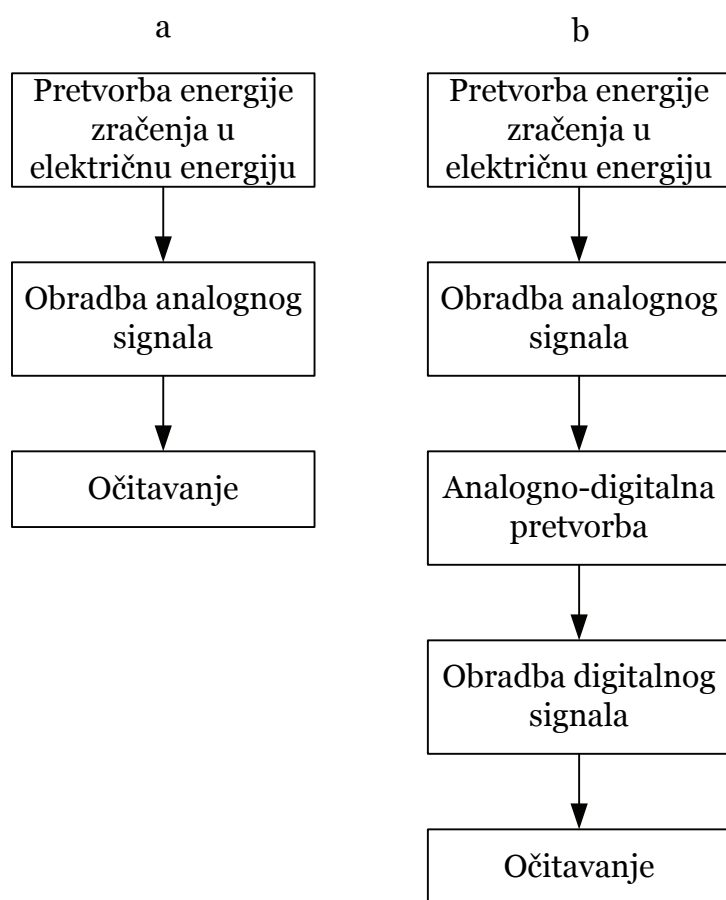
Princip rada prikazanog spektrometra zasniva se na interakciji infracrvenog zračenja i tvari koju ispituujemo (analiziramo). Princip rada se za sve vrste spektrometara može svesti na jednostavan zajednički oblik i prikazati blok-dijagramom (slika 5). Osnovne su funkcije svakog spektrometra: proizvodnja zračenja kojemu je frekvencija u skladu s promjenama energije u uzorku, spektralno ispitivanje zračenja radi kvalitativne analize uzorka te mjerenje jakosti zračenja odabranih frekvencija radi kvantitativne analize uzorka. Već prema spektrometrijskoj tehnici uzorak može sam ispunjavati funkciju izvora karakterističnog zračenja, može biti smješten između izvora i analizatora (slika 4) ili između analizatora i detektora.



SLIKA 5. OSNOVNE JEDINICE SPEKTROMETRA

Glavni su koraci spektrometrijskog mjerenja generiranje signala, njegovo detektiranje i/ili pretvorba, pojačanje, procesiranje ili modifikacija te izlaz ili očitavanje. Očitavanje može biti zapisnog i pokaznog tipa, a informacija se u oba slučaja može prezentirati u analognom ili digitalnom obliku (slika 6). Kao i druge instrumentalne metode, tako su i spektrometrijske metode relativne, što znači za razliku od apsolutnih metoda, kao što je npr. gravimetrija, zahtijevaju uspoređivanje poznatog i nepoznatog uzorka. Za uspoređivanje se upotrebljavaju standardni uzorci koji se mjere pod istim uvjetima kao i nepoznati uzorci. Ovo uspoređivanje se još može na temelju kalibracije instrumenta provoditi i za seriju

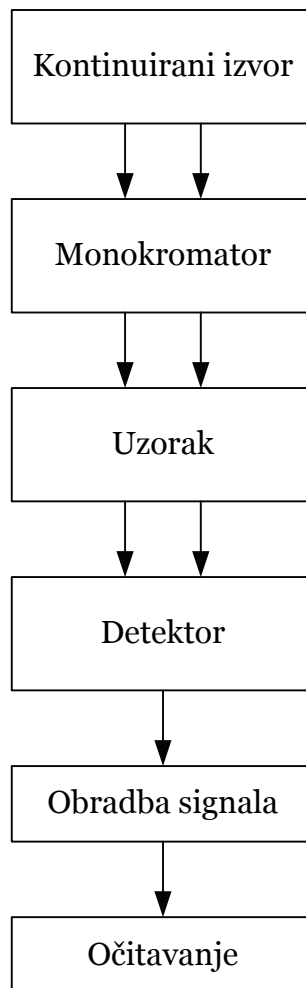
mjerenja ili se uspoređivanje vrši u odnosu na kalibracijsku krivulju. Sve varijable koje utječu na vrijednost fizikalnog svojstva ili na opažanje te vrijednosti moraju biti upravljane ili na neki način uzete u obzir. Kalibracijske krivulje se dobivaju serijom mjerenja na standardnim uzorcima i omogućuju otklanjanje utjecaja varijabli kojima se veličina ne može lako ocijeniti ili kojima pomaci ne mogu biti prikladno kontrolirani. Varijable se također mogu mijenjati od mjerenja do mjerenja, pa se tada upotrebljavaju tzv. slijepi uzorci, u pripremi identični nepoznatim uzorcima ali bez analita.



a – analogni oblik, b – digitalni oblik

SLIKA 6. TIPIČNA MJERNA SHEMA OČITAVANJA ANALOGNOG SIGNALA

Spektrometri se prema rasporedu jedinica koje obavljaju osnovne funkcije mogu svrstati u one s jednim ili dvije zrake. U spektrometru s jednom zrakom jedinice su poredane u nizu pa zračenje, odnosno signal, putuje od jedne jedinice do druge, što je prikazano jednostavnim blok-dijagramom na slici 7.



– dvostruka strelica prikazuje tok zračenja, a jednostruka tok signala

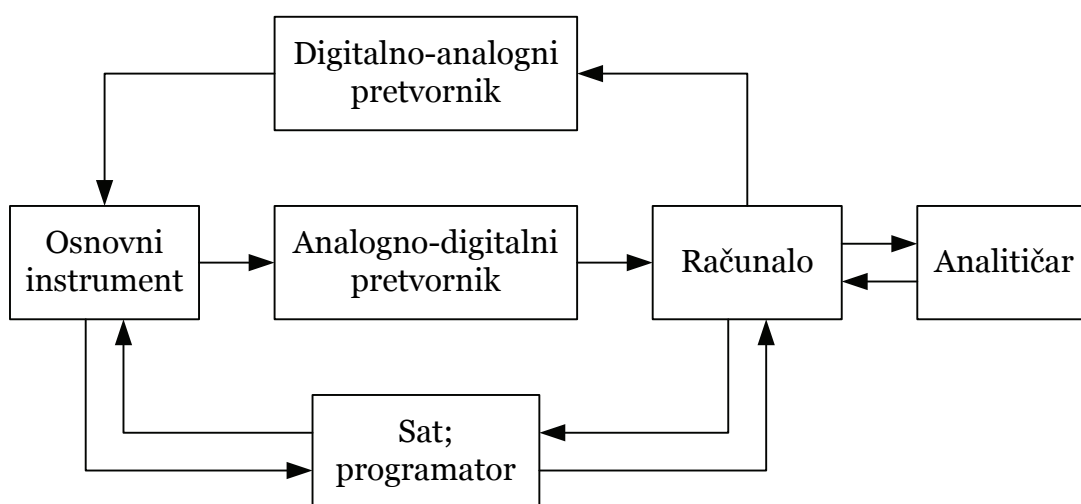
SLIKA 7. LINIJSKI BLOK-DIJAGRAM SPEKTROMETRA APSORPCIJE ELEKTROMAGNETSKOG ZRAČENJA S JEDNOM ZRAKOM

U spektrometru s dvije zrake tok se zračenja dijeli. Slijepi se uzorak stavlja u jedan, a nepoznati uzorak u drugi snop, što omogućuje njihovu istodobnu usporedbu. Posljedica toga je da se takvim spektrometrima ne mora dva puta mjeriti da bi se dobio jedan analitički podatak. Obje konstrukcije imaju prednosti i nedostatke, ali će konstrukcija s dvije zrake svakako imati prednosti kad su varijable koje utječu na mjerenje samo djelomično pod kontrolom, jer se smanjuju pogreške nastale zbog promjena napona, intenziteta izvora, odziva detektora i sl. Konstrukcija s dvije zrake upotrebljava se također kad se zahtijeva uporaba zapisne sprave i automatsko djelovanje, te onda kada se traži diferencijalno mjerenje.

Sa aspekta preciznosti očitavanja, mogu se razlikovati postupci kompenzacije (princip izjednačavanja na nulu) i izravnog očitavanja. U instrumentima s

kompenzacijom posebna naprava dopušta usporedbu mjernog signala sa standardnim signalom, a kompenzacija može biti optička (linearni i logaritamski oslabljivači zrake) i potenciometrijska. Instrumenti s kompenzacijom su precizniji, ali složeniji i skuplji.

Upravljanje spektrometrom može biti ručno, automatizirano i pomoću računala. Prilikom ručnog upravljanja analitičar provodi bitne korake pri mjerenju. Zahvaljujući ugrađenim povratnim vezama i servomotorima spektrometar s automatiziranim upravljanjem ne zahtijeva posluživanje, te je za provođenje analize potreban samo rukovatelj koji odabire način rada i pokreće spektrometar. Kad se rad spektrometra upravlja digitalnim računalom vezanim uz spektrometar, ono odabire uvjete prikupljanja podataka radi dobivanja potrebne informacije (slika 8).



SLIKA 8. BLOK-DIJAGRAM INSTRUMENTA UPRAVLJANOG RAČUNALOM

3.4.3.1. Vrste spektrometrijskih metoda

Prema vrsti informacija koje pružaju većina se spektrometrijskih metoda može svrstati u atomsku ili molekulsku spektrometriju. Metode atomske spektrometrije su one u kojima su valne duljine opaženih apsorpcijskih i emisijskih linija karakteristika nekog kemijskog elementa, a intenziteti spektralnih linija razmjerni broju atoma koji podliježu elektronskom prijelazu. Metode molekularne spektrometrije su one u kojima se molekule kemijskih spojeva karakteriziraju na osnovi linija i vrpca u apsorpcijskom spektru.

Prema mehanizmu na kojem se osnivaju, većina se spektrometrijskih metoda dijeli na spektrometriju apsorpcije i spektrometriju emisije, s potpodjelom prema području spektra u kojem se nalaze analitičke linije i vrpce, odnosno prema veličini promjene energije koja se zbiva u tvari (analitu). Ove podjele su najčešće u literaturi ali nisu cjelovite i pretežno se odnose na najproširenije metode, tj. na one u kojima elektromagnetsko zračenje stupa u interakciju s tvari uzorka uz promjenu njezine energije.

Polazeći od šireg poimanja spektrometrije, mjesto pojedine metode u cjelovitoj podjeli može se odrediti na temelju zračenja koje stupa u interakciju s uzorkom, zatim na temelju vrste (mehanizma) te interakcije i na temelju zračenja kojemu se svojstvo nakon interakcije mjeri. U interakciju s uzorkom mogu stupiti elektromagnetsko zračenje (fotoni), elektroni, protoni i ioni. Vrsta interakcije može biti apsorpcija, inducirana apsorpcija, emisija, raspršivanje i odbijanje. Nakon interakcije mogu se mjeriti svojstva elektromagnetskog zračenja (valna duljina, jakost, snaga), svojstva elektrona (energija) i iona (energija, omjer mase i naboja).

Prema posljednjoj podjeli, metoda koju preporuča NIOSH za mjerenje profesionalne izloženosti nitroznim plinovima spada u metode u kojima se mjeri elektromagnetsko zračenje nakon apsorpcije. U tu skupinu spada i spektrometrija apsorpcije infracrvenog zračenja, koja je također značajna za ispitivanje profesionalne izloženosti.

U jamskim mjerenjima plinova često je u uporabi infracrveni indikator plina, koji je u stvari forma apsorpcijskog spektrometra. Sastoji se od dviju komora, jedne koja sadrži plin koji ne apsorbira infracrveno zračenje (obično dušik), i druge koja se puni strujom uzorkovanog zraka. Obje komore izložene su sporo pulsirajućem infracrvenom zračenju. Iza referentne komore i komore za uzorkovanje nalazi se dvodijelni zabrtvljeni spremnik (detektorska jedinica) ispunjen plinom identičnom onom koji se smjera odrediti. Detektorske jedinice se obično mogu mijenjati kako bi se mogli određivati različiti plinovi. Dvije komore detektorske jedinice imaju isti nominalan tlak i odijeljene su jedna od druge savitljivom membranom. Pulsiranje infracrvenog zračenja usmjerava se u obje komore detektorske jedinice i zagrijava sadržani plin što rezultira u porastu tlaka u komorama. Ipak, zraka koja je prošla kroz komoru za uzorkovanje bila je parcijalno apsorbirana relevantnim valnim

dužinama molekula uzorkovanog plina. Stoga je pulsiranje tlaka induciranog na membranu sa strane komore za uzorkovanje slabijeg intenziteta. Amplituda savitljive membrane mjeri se elektroničkim kondenzatorom i transformira u izlazni signal.

Infracrveni plinski indikatori uglavnom se koriste kao stacionarni uređaji iako su u uporabi i prenosive izvedbe.

Laserska spektrometrija je još jedan vid analize zraka značajnog potencijala za primjenu pri podzemnim radovima. Moguća je primjena dvaju sistema. Jedan je pomoću diferencijalne apsorpcijske jedinice koja koristi dva slična lasera, jedan je ugođen za apsorpciju valnih dužina plina kojeg treba indicirati i jedan na nešto drugačiju valnu duljinu. Obje laserske zrake prolaze kroz uzorkovanu zračnu struju i reflektiraju se na jedinici za primanje. Razlika između dvaju signala procesira se kako bi se izmjerila koncentracija plina koji se određuje. Primjena ovog sustava referentnih zraka eliminira utjecaj prašine i vlage te ometajućih plinova na rezultate mjerenja.

Druga laserska tehnika za analizu plina je metoda svjetlosne detekcije koja se oslanja na Raman efekt. Pobuđivanje plina monokromatskom radijacijom iz lasera uzrokuje stvaranje sekundarne radijacije. Sekundarna radijacija ima rasap zračenja. Spektar ovog sekundarnog zračenja je moguće analizirati kako bi se iskazala koncentracija plina koje ga je uzrokovalo.

Primamljivost laserskih tehnika za mjerenje jamskih plinova je u tome što laserske zrake mogu biti usmjerene preko velikih podzemnih otvora i mogu dati srednju vrijednost plina u zraku podzemnih prostorija kroz koje zrake prolaze. Nadalje, laserima se može također mjeriti brzina strujanja zraka. Zasada su ti uređaji preskupi i njihovo je korištenje vrlo rijetko.

3.4.4. Kemijska luminescencija (kemiluminescencija)

Kemijskom luminescencijom smatra se emisija elektromagnetskog zračenja (obično vidljivog spektra) iz tvari oslobođena pri nekim egzotermnim kemijskim reakcijama. Te su kemijske reakcije obično oksidacije, pa se tako kemijska luminescencija događa na isti način kao i luminescencija anorganskog kemijskog

elementa fosfora kada se on promatra na vlažnom zraku. Prvi put je to primjećeno 1699. godine, a radi se o kemijskoj reakciji u plinskoj fazi.

Jedna druga reakcija u plinskoj fazi je osnova detekcije dušikova oksida u komercijalnim izvedbama analitičkih instrumenata koji se primjenjuju za ispitivanja kvalitete vanjskog zraka. Ozon se pridodaje dušikovu oksidu s kojim formira dušikov dioksid u aktivnom stanju:



Aktiviran $\text{NO}_2(\text{A})$ luminescira svjetlost u širokom spektru od vidljivog do infracrvenog područja, jer se vraća na niže energijsko stanje. Fotomultiplikator i prateća elektronika broji fotone čija je količina proporcionalna količini prisutnog NO. Da bi se utvrdila količina dušikova dioksida, NO_2 , u uzorku (koji ne sadrži NO), to ga se prvo mora pretvoriti u dušikov monoksid, NO, na način da se uzorak propusti kroz pretvarač kako bi se provela prethodno objašnjena aktivacija ozonom (3). Reakcija s ozonom rezultira stvaranjem fotona čiji je broj proporcionalan NO koji je proporcionalan NO_2 prije nego što je pretvoren u NO. U slučaju kada uzorak sadrži NO i NO_2 , primjenom gore spomenute reakcije dolazi se do pojedinačnih količina NO i NO_2 u uzorku zraka, uz pretpostavku da je uzorak prošao kroz pretvarač. Ako mješoviti uzorak ne prolazi kroz pretvarač, reakcija s ozonom rezultira aktivacijom $\text{NO}_2(\text{A})$ samo u odnosu na sadržaj NO u uzorku. Tada se NO_2 u uzorku ne aktivira u reakciji s ozonom. Iako je neaktivni NO_2 prisutan s aktiviranim $\text{NO}_2(\text{A})$, otpuštena energija proporcionalna je samo s aktiviranim dijelom uzorka, izvornim NO. U završnom koraku, oduzima se NO od $(\text{NO} + \text{NO}_2)$ da bi se došlo do količine NO_2 .

3.4.5. Elektrokemijske metode

Elektrokemijske metode čine skupinu onih instrumentalnih analitičkih postupaka kod kojih informaciju odnosno podatak o koncentraciji, aktivitetu ili nekom drugom podatku određivane molekulske vrste dobivamo posredstvom međusobno razmjernih električnih veličina (napona, struje ili naboja).

Elektrokemijske metode su vrlo zastupljene u analitici, a neke od važnijih su npr. kulometrija, polarografija i amperometrija.

3.4.5.1. Kulometrija

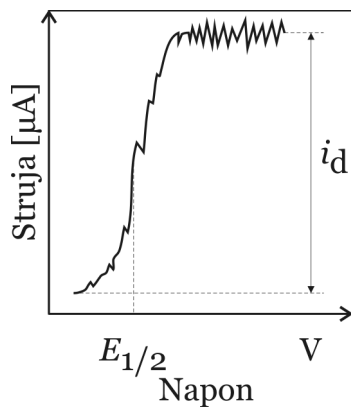
Kulometrijska analiza zasniva se na količini elektriciteta koja prolazi kroz neki sustav koji se pokorava Faradayevim zakonima. To znači da se na svakoj elektrodi u elektrokemijskoj ćeliji odvija po jedna reakcija. Kulometrijska analiza može biti direktna ili indirektna. U direktnoj analizi gravimetrijski se određuje masa depolarizatora izlučenog na elektrodi. Indirektna ili posredna kulometrijska analiza sastoji se u elektrokemijskom stvaranju reaktanta koji kemijski reagira sa tvari koja se određuje, pa se tako znatno proširuju mogućnosti primjene. Odnos između molarne mase tvari, jakosti električne struje, trajanja elektrolize i broja ekvivalenta nastalog reaktanta (Faradayev zakon) određen je izrazom:

$$m = \frac{Mt}{n96487}, \quad (4)$$

gdje je m masa tvari izdvojena na elektrodi (u gramima), M molarna masa tvari (g/mol), I jakost struje (u amperima), t vrijeme (u sekundama), n broj izmijenjenih elektrona po molekuli. Na temelju toga izračunava se količina reaktanta, pa prema tome i količina analizirane tvari. Kulometrija je vrlo točna metoda, jer se dva bitna parametra, struja i vrijeme, mogu vrlo točno mjeriti.

3.4.5.2. Polarografija

U polarografskoj analizi prati se ovisnost jakosti električne struje o naponu nametnutom elektrokemijskoj ćeliji posebne izvedbe (polarografska ćelija). Ovom se elektrokemijskom metodom kvalitativno i kvantitativno određuju kemijski sastojci u otopinama u koje su uronjene elektrode. Signal pobude je električni napon, a mjerena fizikalna veličina jest električna struja ćelije. Postupnim povećanjem napona na elektrodama struja ostaje gotovo konstantna dok se ne postigne napon potreban za redukciju jednog sastojka otopine. Za vrijeme redukcije struja naglo raste do nove vrijednosti, na kojoj opet ostaje konstantna dok se ne postigne napon potreban za redukciju slijedećeg sastojka itd. Nagli porasti struje označavaju se u dijagramu struja-napon (polarogram) kao polarografski valovi (slika 9).



i_d – difuzijska struja, $E_{1/2}$ – poluvalni potencijal

SLIKA 9. TIPIČNI POLAROGRAM

Polarografski valovi za različite sastojke otopine nalaze se na različitim naponima ($E_{1/2}$), pa se na temelju toga kvalitativno određuju različiti sastojci otopine. Visina vala i_d , podatak je iz kojeg se određuje količina prisutnih sastojaka.

3.4.5.3. Elektrokemijska osjetila

Poznato je i iz prethodno opisanih elektrokemijskih metoda jasno da se elektrokemijska mjerenja provode u elektrokemijskoj ćeliji. Ona se sastoji od najmanje dviju elektroda uronjenih u otopinu koja provodi električnu struju (elektrolit). Elektrode su elementi ćelije na kojima nastaje analogna električna veličina koju mjerimo.

Tako razlika potencijala između elektrode i otopine nastaje uranjanjem elektrode u otopinu koja sadržava molekulsku vrstu s kojom elektroda ostvaruje elektrokemijsku reakciju. Tada elektroda ima ulogu osjetila, tj. pretvornika koji fizikalnu veličinu molekulske vrste prisutne u otopini pretvara u razliku potencijala na dodirnoj površini elektroda-otopina (Piljac, 1995).

Elektrokemijska se osjetila često koriste za određivanje kisika i toksičnih plinova u radnim atmosferama. Svako osjetilo konstruirano je za određivanje jedne plinovite tvari. U osnovi, elektrokemijska osjetila su elektrokemijske ćelije koje se sastoje od elektroda od plemenitih kovina uronjenih u elektrolit. Kada plin difundira u elektrolit, ovisno o tipu ćelije dolazi ili do promjene jakosti izlazne struje elektrokemijske ćelije koja je proporcionalna koncentraciji plina ili do uspostave ravnotežnog elektrodnog potencijala u ćeliji.

U amperometriji, konstantni napon vanjskog izvora propušta se preko elektroda elektrolitne ćelije kako bi izazvao daljnju polarizaciju elektroda. Uzorak plina dovodi se do međuprostora između elektrolita i jedne od elektroda, npr. radne elektrode. To se može postići difuzijom uzorkovanog plina kroz šuplju i propusnu radnu elektrodu ili plinopropusnu membranu. Elektrokemijska reakcija između elektroda/elektrolita mijenja brzinu pri kojoj se elektroni oslobađaju toku kroz elektrolit i prikupljaju na pomoćnoj elektrodi. Na primjer, u elektrokemijskom osjetilu sumporova dioksida, oksidacija se odvija na slijedeći način:



Rezultirajuća promjena u jakosti struje proporcionalna je koncentraciji sumporova dioksida u uzorkovanom plinu.

U potenciometriji, mjeri se razlika potencijala između elektroda elektrokemijske ćelije uz ravnotežne uvjete, tako da kroz ćeliju ne teče struja. Oba tipa ćelija podložna su interferenciji s ometajućim plinovima. Ovo se ublažava odgovarajućim odabirom materijala korištenog za izradu elektroda i elektrolita, primijenjenom polarizirajućem naponu i prikladnim odabirom filtara. Usprkos pažljivom odabiru elektroda i elektrolita, finom baždarenju potencijala radne elektrode i primjeni filtara, teško je proizvesti katalizator koji neće reagirati sa aktivnijim plinom od onoga koji se nastoji odrediti. Naposljetku, korištenje filtra obično rezultira sporijim odzivom ćelije odnosno osjetila.

Elektrokemijska osjetila u stvari mjere parcijalni pritisak plina, ne i njegovu koncentraciju. To zahtijeva kalibriranje instrumenta kada se prenosi kroz značajne promjene u atmosferskom tlaku – što će se dogoditi prenošenjem iz jednog u drugi horizont jame.

3.4.5.3.1. Radna obilježja

Glavna radna obilježja elektrokemijskih osjetila su trajnost, preciznost i pouzdanost. Osim interferencije i promjene tlaka na rad elektrokemijskih osjetila utječu i neki drugi čimbenici. Oni mogu privremeno prekinuti normalno funkcioniranje osjetila ili ih djelomično pa i trajno onesposobiti.

3.4.5.3.1.1. Čimbenici s privremenim učinkom

Niske temperature. Rad elektrolitnih ćelija na niskim temperaturama smanjuje protok struje kroz ćeliju odnosno odziv ćelije. Ukoliko se temperatura ćelije spusti ispod 0 °C može se potpuno zaustaviti protok struje kroz ćeliju, što ovisi o korištenom elektrolitu. Obično se pri povratku na sobnu temperaturu ponovo uspostavlja protok struje kroz ćeliju, a time i normalno funkcioniranje osjetila.

Manjak kisika. Za normalno odvijanje kemijskih reakcija na elektrodama (oksidacija i redukcija) neophodan je kisik. Kada bi se zaustavilo normalno pritjecanje kisika u ćeliju došlo bi do prekida toka električne struje kroz ćeliju, a time i kroz vanjski električni krug što povezuje dvije elektrode. Rezultat toga bio bi prekid rada ćelije odnosno osjetila. Pri određivanju niskih koncentracija plinova u normalnim uvjetima, jamska atmosfera sadrži dovoljno kisika te je dobava kisika u ćeliju neometana. Do manjka kisika može doći iz nekoliko razloga:

- prvi je izlaganje osjetila visokim koncentracijama reaktivnog plina u neprekinutom vremenskom intervalu dužeg trajanja;
- drugi je rad osjetila u zaplinoj atmosferi u kojoj su prisutni reaktivni plinovi u koncentracijama nekoliko puta većim od gornje granice detekcije osjetila;
- treći je začepljenje plinopropusne membrane osjetila taloženjem krutih čestica ili kondenzacijom vlage.

U prva dva slučaja vjerojatno će se sav kisik koji pritječe u osjetilo potrošiti u elektrokemijskoj reakciji, što će dovesti do manjka kisika i prekida rada osjetila isto kao i u posljednjem slučaju kada je dotok kisika fizički zapriječen.

Prisutnost reduktivnih i oksidativnih plinova u uzorku. U slučaju kada u uzorku postoje plinovi koji reagiraju na anodi i katodi, doći će do suprotne reakcije na katodi u osjetilu koje je konstruirano za određivanje oksidativnih plinova i obratno, što može poremetiti ispravno funkcioniranje osjetila.

3.4.5.3.1.2. Čimbenici s trajnim učinkom

Pare otapala. Pare alkohola, ketona, fenola i sl. mogu naštetiti plastičnim kućištima ćelije i filtra. Osjetila koja se koriste za mjerenja u takvim atmosferama obično imaju kraći životni vijek.

Visoke temperature. Neprekinuti rad osjetila na visokim temperaturama (40 °C) prouzrokovati će isušivanje elektrolita, a na ekstremno visokim temperaturama

može doći i do ključanja elektrolita. Učestalim korištenjem na temperaturama od oko 30 °C mnoga osjetila počinju gubiti odziv i smanjuje im se mjerno područje.

Vlaga. Za razliku od mnogih krutih poluvodičkih elektroničkih elemenata, na elektrokemijske ćelije vlaga ne djeluje direktno. Ipak, neprekinuti rad ispod 15 % ili iznad 90 % relativne vlage može promijeniti sadržaj vode u elektrolitu što utječe na rad ćelije. Ova se pojava odvija vrlo sporo i ovisi o temperaturi, elektrolitu i parnoj membrani. Glavni problem kod rada osjetila u uvjetima visoke vlage je povećanje volumena elektrolita koji može premašiti zapreminu slobodnog prostora, uzrokujući curenje ćelije. Nadalje, povećanje sadržaja vode u elektrolitu može također rezultirati povećanju afiniteta elektrolita ka smrzavanju. U uvjetima s vrlo malo vlage u zraku, sadržaj kiseline u elektrolitu može se povećati, uzrokujući kristalizaciju ili nagrizanje brtvenih dijelova. Općenito, učestali rad na visokim temperaturama i u uvjetima s vrlo malo vlage vjerojatno će rezultirati oštećenjem osjetila.

Trajnost osjetila. Aktivnost elektrokemijskih ćelija je neprekinuta čak i onda kada su pohranjena s ugrađenim kratkospojnikom, pa prema tome imaju ograničen životni vijek. Osjetila starije generacije s dvoelektrodnim ćelijama imala su očekivanu trajnost od tri godine. Za produženje životnog vijeka elektrokemijskih ćelija bolje ih je pohraniti u hladnjaku nego na sobnoj temperaturi.

Smanjenje trajnost osjetila ovisi o različitim čimbenicima od kojih su najčešći niska razina vlage u zraku, visoke temperature i izlaganje agresivnim atmosferama po materijal kućišta ćelije i filtara.

Izlaganje analitu uništava mali dio elektrolita, stoga će neprekinuto izlaganje analitu ili ometajućim plinovima skratiti korisni životni vijek osjetila. Ugradnja filtara može produžiti životni vijek elektrolita ali će skratiti životni vijek samog filtra, ukoliko se učestalo izlaže ometajućem plinu za koji je predviđen.

3.4.6. Optičke metode

Najpoznatija optička metoda koja se upotrebljava za ispitivanje optičkih, kristalografskih i morfoloških svojstava najraznovrsnijih materijala (tlo, ugljen, koks, rude, minerali, keramika, drvena građa i dr.) zove se mikroskopija. Za

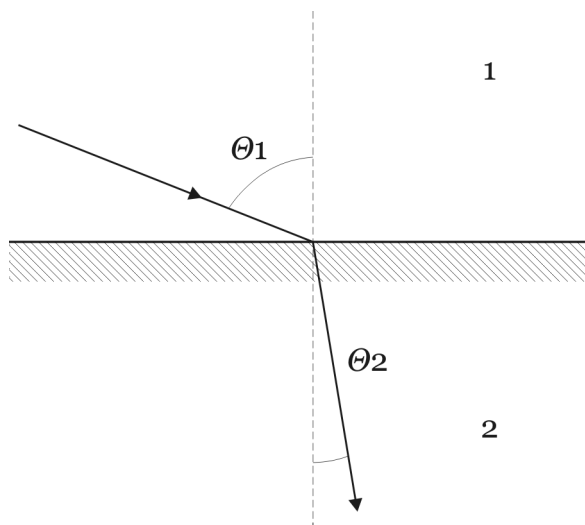
mjerenje profesionalne izloženosti najčešće se koristi refraktometrija i interferometrija.

3.4.6.1. Refraktometrija

Refraktometrija je optička instrumentalna metoda koja se temelji na lomu elektromagnetskog zračenja na prijelazu iz jedne sredine u drugu s različitim fizičkom gustoćom, a nastaje zbog razlike u brzinama prolaza tog zračenja kroz te dvije sredine. Lom elektromagnetskog zračenja ili lom zračenja je definiran omjerom:

$$\frac{\sin \Theta_1}{\sin \Theta_2} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{n_2}{n_1}, \quad (6)$$

gdje je Θ kut upada ili izlaska elektromagnetskog zračenja iz neke sredine, v brzina prolaza zračenja, a n indeks loma (slika 10). Ako je brzina $v_1 = c$ (brzina svjetlosti, tj. ako se odnosi na vakuum), indeks loma n_2 jednak je omjeru sinusa kutova upada (Θ_1) i loma (Θ_2).



SLIKA 10. PROLAZ ELEKTROMAGNETSKOG ZRAČENJA KROZ MEDIJE S RAZLIČITIM GUSTOĆAMA

Brzina širenja elektromagnetskih valova u nekoj tvari, a zbog toga i indeks loma, ovisi o nekoliko fizičkih svojstava. Pokazalo se da je indeks loma povezan s brojem, nabojem i masom vibrirajućih čestica u tvari kroz koju zračenje prolazi. Broj vibrirajućih čestica u spoju određen je brojem atoma i vrstom elektronskih veza. Indeks loma doveo se u vezu i s gustoćom i relativnom molekulskom masom za

klase spojeva koje imaju relativno konstantan broj čestica na jedinicu mase. Korelacije te vrste bile su naročito uspješne u analizi smjesa ugljikovodika i mogu se primijeniti za izračunavanje molarne refrakcije R_m prema jednadžbi L. V. Lorentza i H. A. Lorentza (1880):

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \left(\frac{m}{\rho} \right), \text{ (m}^3\text{/mol)} \quad (7)$$

gdje je n indeks loma, m relativna molekulska masa, a ρ gustoća.

Određivanje strukture nekog nepoznatog spoja izvodi se tako da se mjeri njegova molarna refrakcija i uspoređuje s teorijskim molarnim refrakcijama spojeva različitih pretpostavljenih struktura. Teorijska je vrijednost suma refrakcija pojedinih atoma uvećana za dodatne iznose koji odgovaraju nezasićenim vezama, prstenovima ili drugim grupama. Vrijednosti za elemente, strukturne jedinice i konjugirane sustave lako su pristupačne u stručnoj literaturi. Dosad se ustanovilo da molarna refrakcija pravilno raste s porastom broja ugljikovih atoma u homolognome nizu. To je dovelo do zaključka da se molarna refrakcija nekog spoja može smatrati sumom refrakcijskih inkremenata pojedinih atoma, te da je unutar određenih granica doprinos svakog atoma isti u svakoj molekuli. Ti se inkrementi za pojedine atome mogu izračunati iz molarnih refrakcija niza čistih spojeva, a zatim upotrijebiti za računanje molarnih refrakcija drugih spojeva, bez mjerenja.

Instrumenti za mjerenje indeksa loma zovu se refraktometri. Odlikuje ih visoka točnost i jednostavnost upotrebe. Refraktometri za laboratorijska mjerenja različiti su od onih koji se upotrebljavaju u industrijskim pogonima.

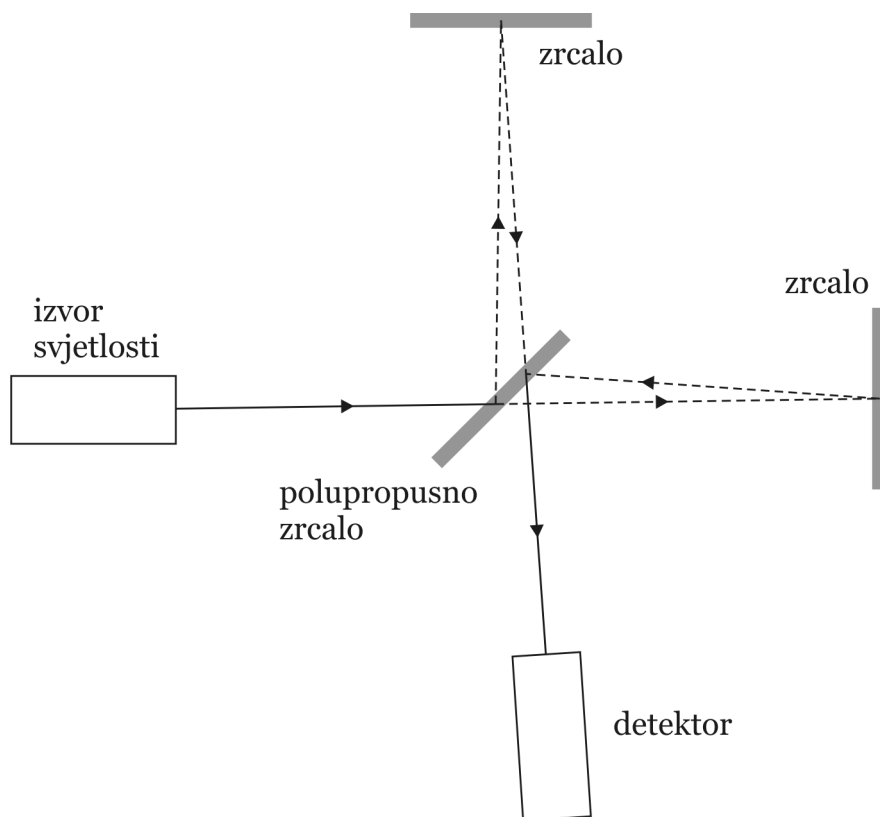
Većina laboratorijskih instrumenata radi na principu mjerenja kritičnog kuta, tj. na mjerenju kuta loma u uzorku kad je kut upadnog zračenja 90° ($\sin \Theta_1 = 1$).

Izmjerena vrijednost indeksa loma ovisi o temperaturi i valnoj duljini zračenja, pa ih za vrijeme mjerenja valja kontrolirati i navesti uz podatak o indeksu loma (npr. n_D^{20} je vrijednost indeksa loma izmjerena uz D-liniju natrija pri 20°C). Promjena tlaka je važna prilikom rada s plinovitim uzorcima i to treba imati na umu kod mjerenja razina izloženosti plinovitim onečišćujućih tvari.

Refraktometri se moraju povremeno kalibrirati. Kalibrira se sa čistim tekućim supstancijama, npr. s vodom ($n_D^{20} = 1,3330$). Stakleni standard, koji se dobiva zajedno s instrumentom, također može poslužiti za tu svrhu. Eventualne razlike između indeksa loma standarda i očitavanja na skali refraktometra primjenjuju se kao aritmetičke korekture pri daljim mjerenjima.

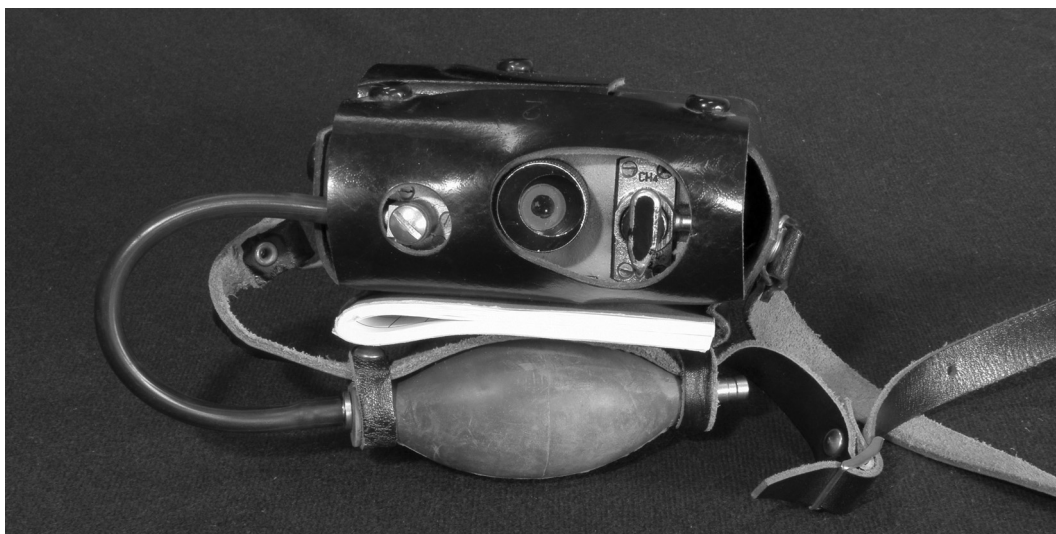
3.4.6.2. Interferometrija

Interferometrija se zasniva na načelu superpozicije, koji vrijedi za sva valna gibanja. Kako pri zbrajanju (superpoziciji) dvaju ili više valova nastaje interferencija, moguće je tu pojavu iskoristiti za različita mjerenja. To je zato jer pri superpoziciji dvaju valova jednakih frekvencija rezultatna interferencija određena je faznom razlikom između tih valova – ako su valovi u fazi doći će do konstruktivne interferencije, a ako to nisu dolazi do destruktivne interferencije. Uređaji kojima se opaža interferencija zovu se interferometri. Najpoznatiji od njih je Michelsonov interferometar (slika 11), a služi za mjerenje duljina ili mjerenje promjena u duljini sa velikom točnošću.



SLIKA 11. PUT SVJETLOSNE ZRAKE KROZ MICHELSONOV INTERFEROMETAR

U rudarskoj praksi za određivanje sadržaja metana (CH₄) i ugljikova dioksida (CO₂) u jamskom zraku koriste se interferometri koji rade na istom principu kao i Michelsonov, s tom razlikom što jedna zraka prolazi kroz uzorkovani zrak a druga kroz zabrtvljenu komoru koja sadrži čisti zrak. Dvije zrake se ponovo sjedinjuju i skreću kroz staklenu prizmu radi prikazivanja pomoću mikroskopa. Optička interferencija između dviju zraka uzrokuje stvaranje uzorka razlomljenih resa u vidnom polju. One obično poprimaju formu dviju crnih linija u sredini sa crvenom i zelenom linijom na objema stranama. Linije se kreću uz skalu proporcionalno količini prisutnog plina. Na prostoru bivše Jugoslavije u upotrebi je više tipova interferometara koji se razlikuju ponajprije glede mjernog opsega, načina osvjetljenja optičkog sustava, konstrukcije kontrole interferencijske slike i sl. U dijelu ovog istraživanja za mjerenje koncentracija CO₂ i CH₄ korišteni su ruski interferometri oznake ŠI 10 (slika 12), koje je ustupio i umjerio laboratorij ugljenokopa Velenje.



SLIKA 12. RUSKI INTERFEROMETAR ŠI 10

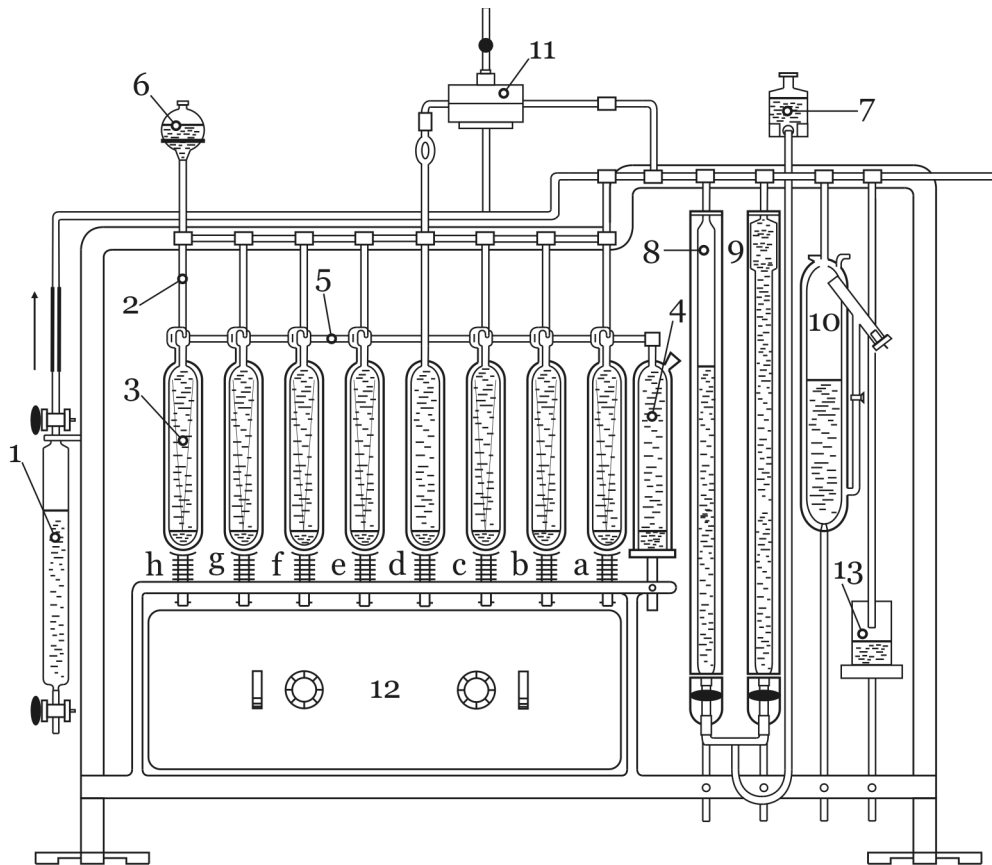
Gore prikazani interferometar ima prednost pred ostalim tipovima zbog mogućnosti kontrole interferencijske slike u zapljinenom prostoru. Mjerni opseg ovog instrumenta je: 0 – 6 vol % za CH₄ i 0 – 6 vol % za CO₂. Maksimalna pogreška pri mjerenju koncentracija CH₄ i CO₂ iznosi 0,2 vol %. Fizikalni i mikroklimatski čimbenici jamske atmosfere ne utječu bitno na mjerenje u granicama: temperatura zraka od - 10 do + 40 °C, atmosferski pritisak od 933,3 do 1066,6 hPa (700 do 800 mm Hg).

Za uklanjanje ometajućih tvari pri mjerenju interferometrom ŠI 10 rabi se kemikalija za adsorpciju ugljikova dioksida (mjerenje CH₄) ili silikagel (mjerenje CO₂) za apsorpciju vlage.

3.4.7. Indikatori

Sve do kraja dvadesetog stoljeća smatralo se da je za potpunu i točnu analizu sastava i količine plinova u zraku neophodna naknadna analiza uzoraka prikupljenih sa mjesta na kojem se ispituje kvaliteta zraka u ispitnom laboratoriju. Laboratorijska analiza podrazumijevala je primjenu klasičnih kemijskih analitičkih metoda. U tim se metodama uzorak plina dovodi u kontakt s prikladnim reagensima (apsorpcijskim sredstvima), koja vežu pojedine sastojine plina. Najčešće se reagensi primjenjuju određenim redoslijedom, selektivno uklanjajući pojedine sastojine iz plinske smjese. Tako će se, npr., selektivno apsorbirati CO₂, zatim O₂ i konačno CO ako plin prolazi redom kroz otopinu kalij-hidroksida, alkalnu otopinu pirogalola i amonijačnu otopinu bakar(I)-klorida. Količina nekog plina određuje se nakon njegove apsorpcije u specifičnom reagensu na temelju mjerenja promjene volumena plina uz konstantni pritisak i temperaturu (volumetrijske metode) ili promjene pritiska plina uz konstantan volumen i temperaturu (manometrijske metode).

Prije dva desetljeća su za analizu jamskih i dimnih plinova korištene različite izvedbe Orsatovih aparata (Furman, 1962) od kojih je jedna prikazana na slici 13.



1 – Winklerova pipeta s uzorkom plina, 2 – sustav kapilara, 3 – apsorpcijske pipete (a i d zavorna tekućina, b i c dimeća sumporna kiselina ili bromna voda, e – fosfor ili tzv. O₂-multirapid, f, g i h neutralna otopina Cu₂Cl₂ s bakrenom žicom), 4 – ekspanzijska posuda s destiliranom vodom, 5 – spoj stražnjih dijelova pipeta s ekspanzijskom posudom, 6 – spremnik sa zavornom tekućinom, 7 – nivo-posuda, 8 – odmjerna bireta od 100 ml, 9 – odmjerna bireta od 200 ml, 10 – pipeta za mirno izgaranje, 11 – peč za izgaranje s bakar-oksidiom, 12 – ploča za ukapčanje peći, 13 – izljev suviše zavorne tekućine iz kapilarnog sustava

SLIKA 13. ORSATOV APARAT ZA ANALIZU PLINOVA

Ovaj je postupak spor, pa su stoga razvijeni uređaji za neposredno utvrđivanje prvenstveno količine metana, a zatim i uređaji za neposredno utvrđivanje razina izloženosti kemijskim i fizikalnim štetnostima (onečišćujućim tvarima i buci). Ti uređaji nazvani su indikatorima.

Treba spomenuti da je Davy-Wolfova benzinska sigurnosna svjetiljka najstariji indikator za metan i manjak kisika, a pomoću nje moguće je i približno procijeniti količinu ugljikova dioksida koji guši otvoreni plamen.

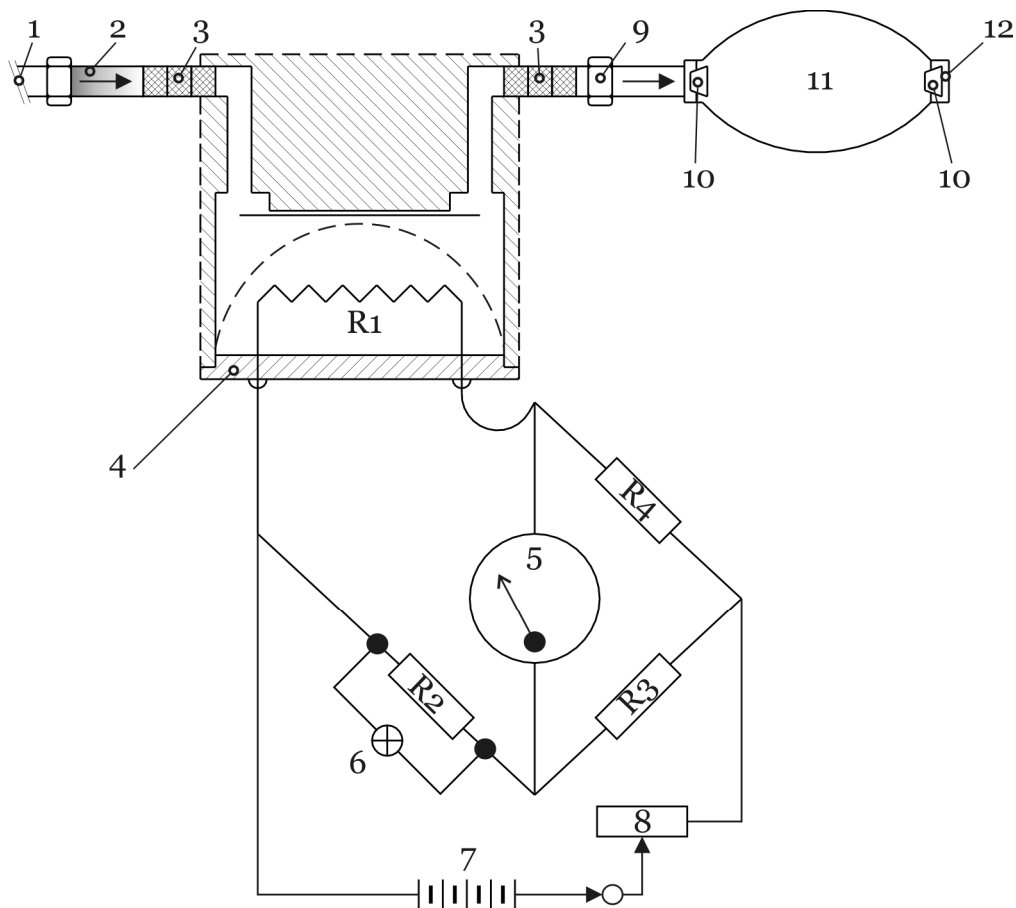
Princip na kojem se temelji rad benzinske sigurnosne svjetiljke je nužnost dostizanja temperature paljenja eksplozivne atmosfere njenim zagrijavanjem da bi

došlo do detonacije, i konstrukcijskim onemogućavanjem takvog zagrijavanja pomoću metalne mrežice koja distribuira toplinu na veliku površinu, sprečavajući tako da maksimalna temperatura takvog metalnog štita dostigne temperaturu paljenja eksplozivne atmosfere. Na reduciranom plamenu metan sagorijeva stvarajući prozirnu plavkastu aureolu po visini koje se procjenjuje koncentracija metana.

U rudnicima ugljena Ujedinjenog Kraljevstva jedna od odobrenih metoda za određivanje sadržaja metana u jamskom zraku i dalje se temelji na izumu Sir Humphry Davya iz 1815., ali u konstrukcijskoj formi iz 1987. godine i tipu svjetiljke: *Protector Garforth GR6S*. Ova je sigurnosna svjetiljka, osim što je u uporabi za određivanje metana u UK i širom svijeta, korištena i za čuvanje Olimpijskog Plamena pri prenošenju iz grčke Olimpije do njegova odredišta na mjestu održavanja Olimpijskih igara, i to još od 2000. godine kada su igre održane u Sydneyu. Proizvođač (*Protector Holdings Ltd.*) iz Engleske naziva je jednostavno Rudarskom svjetiljkom.

Zbog katastrofalnih posljedica koje ima eksplozija praskavog plina u rudniku oduvijek je bilo od najveće važnosti određivanje prisutnosti i mjerenje količine metana u jamskoj atmosferi. U tu svrhu razvila se posebna grana mjerenja koja se naziva *metanometrija*. Iako se benzinskom sigurnosnom svjetiljkom može pouzdano odrediti sadržaj metana, ona ne daje odviše svjetla, a i njena zloraba dovela je, između ostalog, do propisivanja obvezne električne rasvjete pri podzemnoj eksploataciji.

Takav razvoj događaja pogodovao je pak razvoju indikatora kojih se djelovanje temelji na razlici toplinske vodljivosti plinova, jer je za njihov rad potrebna električna struja. Prvi eksplozimetar proizvela je američka tvrtka koja se specijalizirala za proizvodnju sigurnosne rudarske opreme – *Mine Safety Appliances Company* (MSA) 1935. godine. Rad tog uređaja zasnivao se na sagorijevanju metana na užarenoj niti koja je tvorila jednu granu Wheatstoneovog mosta. Sagorijevanje metana povisilo bi temperaturu užarene niti i time poremetilo ravnotežu Wheatstoneovog mosta. Uslijed toga bi se kazaljka mjernog instrumenta pomaknula iz nultog položaja i na skali se direktno mogla očitati koncentracija metana. Na slici 14 dan je shematski prikaz uređaja.



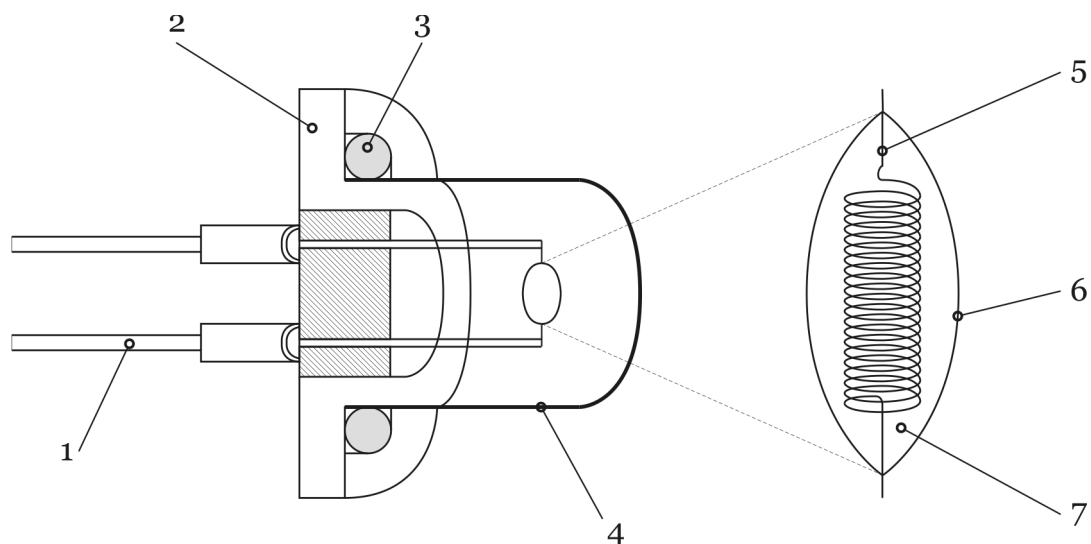
1 – Ulaz, 2 – filtar, 3 – zaštitna mrežica, 4 – brtva, 5 – galvanometar, 6 – balastna lampica, 7 – baterija suhih ćelija, 8 – regulacijski otpornik, 9 – regulator protoka, 10 – ventil, 11 – usisna loptica, 12 – izlaz, R1 – detektorska nit promjenljivog otpora, R2, R3, R4 – nepromjenljivi otpornici

SLIKA 14. SHEMA EKSPLOZIMETRA MSA

Opisani uređaj prikazan na slici 16 ipak nije korišten u podzemnim kopovima. Ista tvrtka razvila je električni metanometar za primjenu u podzemlju tek 1949. godine koji je bio poznat pod nazivom W8 metanometar, s napajanjem pomoću baterije naglavne rudarske svjetiljke.

Metanometri koji su se rabili sredinom prošlog stoljeća, kao npr. MSA GP metanometar, radili su na sličnom principu kao MSA eksplozimetar, samo što su umjesto jedne užarene niti spojene na jednu granu Wheatstoneovog mosta imali dvije, od kojih se grijala samo jedna (aktivna žarna nit). Žarna nit koja se nije grijala tvorila je drugu granu Wheatstoneovog mosta i bila je također izložena uzorkovanom zraku (pasivna žarna nit). Na taj način postavljanjem aktivne i pasivne žarne niti u isti uzorak dobio se kontrolni mehanizam za kompenzaciju atmosferskih varijacija kao što su relativna vlaga, temperatura i pritisak.

Naknadna istraživanja koja su se vodila u svrhu prevladavanja određenih slabosti indikatora sa žarnim nitima (žarne niti bile su osjetljive i mogle su uzrokovati nepredviđene promjene izlaznog napona), dovela su do usavršene verzije gore opisanog principa Wheatstoneovog mosta poznatog kao "pelistor". Danas je pelistor najčešće ugrađivano osjetilo u suvremenim metanometrima (slika 15).



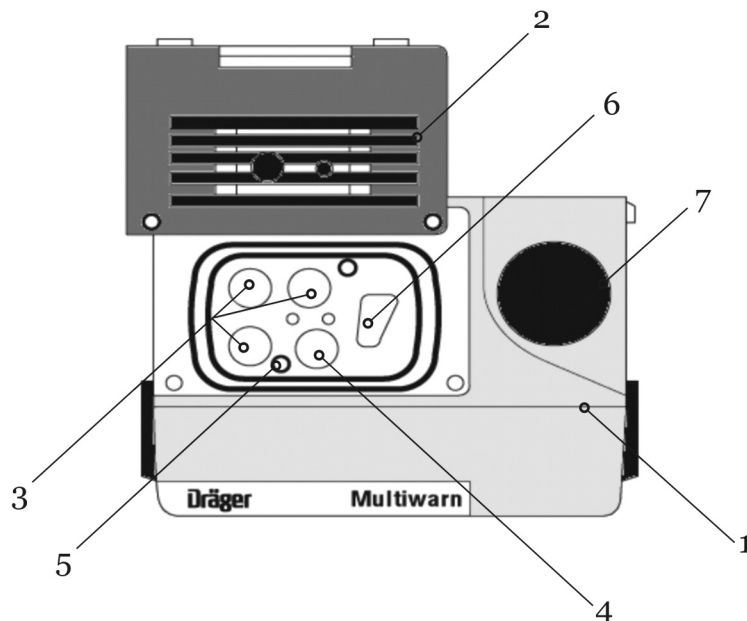
1 – Savitljivi el. vodič, 2 – glavica, 3 – brtveni prsten, 4 – zaštitna kapica, 5 – platinska žica, 6 – katalizator, 7 – aluminijska kuglica

SLIKA 15. PELISTOR

Nedostatci pelistora (katalitičke ćelije) se očituju u smanjenju selektivnosti zbog zasićenja katalizatora ometajućim tvarima (sumporastim plinovima i halogeniziranim ugljikovodicima).

U indikatore spadaju također i uređaji kojih se djelovanje temelji na različitom indeksu loma svjetlosti zraka i zapljinjene atmosfere, opisani u odjeljku 3.4.6.2.; kao i uređaji kojih se djelovanje temelji na apsorpciji infracrvenog zračenja u nekim plinovima (vidi odjeljak 3.4.3.1.).

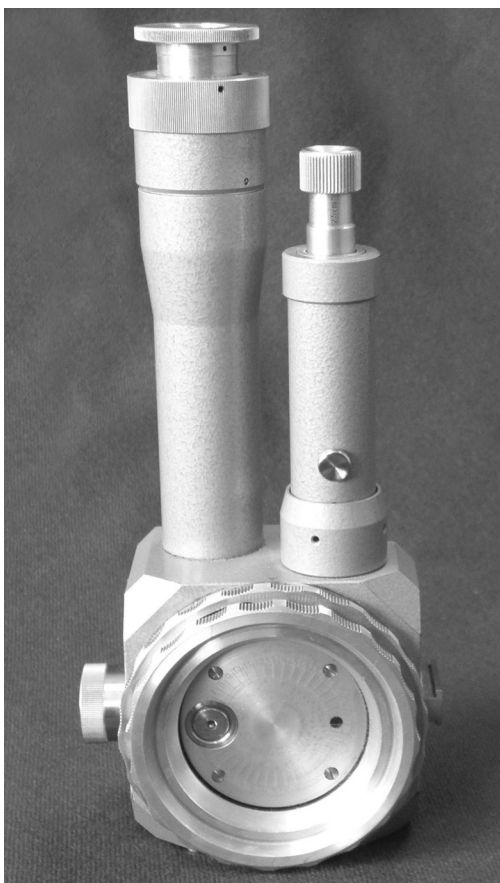
Današnji komercijalno dobavljeni indikatori u stanju su mjeriti do pet različitih plinova istodobno. To se postiže minijaturizacijom u konstrukciji osjetila koja rade na nekom od dosad opisanih načela. Osjetila se mogu po potrebi mijenjati, što smanjuje troškove ispitivanja. Jedan takav potpuno opremljeni uređaj koji je služio u ovom istraživanju prikazan je na slici 16.



1 – Kućište, 2 – Zaštitna ploča, 3 – Elektrokemijska osjetila, 4 – Katalitička ćelija (Pelistor), 5 – Otvor crpke, 6 – Infracrveni spektrometar, 7 – Zvučnik

SLIKA 16. UREĐAJ ZA IZRAVNO INDICIRANJE I MJERENJE KONCENTRACIJA OPASNIH PLINOVA DRÄGER MULTIWARN II

Osim važnosti određivanja količine metana u rudnicima ugljena zbog opasnosti od eksplozije i razina izloženosti toksičnim plinovima, vrlo je važno i određivanje količine ugljene prašine, kao i silikatne prašine u rudnicima metala i nemetala. U tu svrhu razvili su se također neki aparati koji su sve do nedavno bili u uporabi. Jedan od njih je npr. brojač prašine po Owensu, kojim se kombiniranim načinom mjerenja određivala količina i dimenzije čestica. U aparat se usisavao određeni volumen zraka, pa je prašina sedimentirala na stakalce ili na vlažni filter-papir za odvagu. Tindaloskopom se utvrđivao broj čestica prašine na bazi disperzije svjetlosti. Zeissovim konimetrom (slika 17) utvrđvao se broj čestica na kubni centimetar pomoću posebne tehnike prebrojavanja pod mikroskopom. Aparat Aera bio je vrlo pogodan za utvrđivanje količine prašine u jamskom zraku. Sastojao se uglavnom od reduktora, ejektora sa Venturijevom cijevi, boce za komprimirani zrak, manometra, sekundometra, cjevčice za uzimanje uzorka i gumene cijevi kroz koju se usisavao zrak u aparat. Pružao je mogućnost utvrđivanja količine težinski, ali ne i dimenzija čestica.



SLIKA 17. ZEISSOV KONIMETAR

3.4.8. Indikatorske cjevčice

Indikatorske cjevčice su u širokoj upotrebi za mjerenje koncentracija velikog broja plinova. To su cjevčice izrađene od stakla, u kojima se nalazi kruti inertni nosač s reagensom (indikatorski sloj) koji je više ili manje specifičan za plinoviti kemijski spoj koji se njime određuje. Pri dodiru plinovite tvari s reagensom zbiva se na indikatorskom sloju kemijska reakcija kojom se promijeni boja tog sloja; visina obojenog dijela indikatorskog sloja ili intenzitet boje mjerilo su koncentracije plinovite tvari u uzorku zraka koji se ispituje (slika 18).



– bijela oznaka naglašava visinu obojenog dijela indikatorskog sloja

SLIKA 18. PREKORAČENJE MJERNOG PODRUČJA INDIKATORSKE CJEVČICE

Konstrukcija indikatorskih cjevčica te broj i sastav krutih nosača u tim cjevčicama mogu biti različiti i ovise o prirodi plinovite tvari koja se njima određuje, o istovremenoj prisutnosti drugih plinovitih tvari u zraku i o nekim drugim čimbenicima.

Uzorak zraka u kojem treba odrediti razinu nekog plina može se uzeti postupkom kratkotrajnog ili dugotrajnog uzorkovanja. Kratkotrajno uzorkovanje obavlja se u pravilu ručnim sisaljkaama koje mogu biti različitih konstrukcija, ali je važno da su od istog proizvođača kao i cjevčice koje se kane koristiti. Dugotrajno uzorkovanje zraka obavlja se na dva načina: pomoću motorne sisljke kojom se zrak siše određeno vrijeme kroz sredstvo za apsorpciju dotične onečišćujuće tvari; volumen usisanog zraka utvrđuje se mjeračem protoka zraka a apsorpcijsko sredstvo se nakon završenog uzorkovanja zraka podvrgava analitičkom postupku, i difuzijom zraka kroz prikladno adsorpcijsko sredstvo; količina adsorbirane plinovite tvari utvrđuje se analitičkim postupkom ili (kod nekih indikatorskih cjevčica posebne konstrukcije) očita direktno na skali.

Sa aspekta sigurnosti i zaštite zdravlja na radu indikatorske cjevčice udovoljavaju nekim zahtjevima koje bi bilo poželjno da imaju analitičke metode za ispitivanje profesionalne izloženosti. To su prije svega brzina, jednostavnost, pouzdanost, specifičnost i niska cijena. Takve cjevčice mogu poslužiti za brza orijentacijska ispitivanja onečišćenosti zraka opasnim i štetnim plinovima u radnom prostoru.

Ako se pomoću indikatorske cjevčice utvrdi da zrak sadrži neku plinovitu tvar u koncentraciji koja je veća od najviše dopustive koncentracije, ispitivanje treba ponoviti barem još jedanput, a potom rezultat potvrditi i nekom točnijom analitičkom metodom (HRN EN 689, 2006).

Indikatorske cjevčice imaju i nekih manjkavosti; mnoge od njih nisu strogo specifične, tj. zbog pomanjkanja prikladnijih sadrže takve reagense koji mogu reagirati s različitim plinovitim spojevima. Ako je u zraku prisutno istovremeno više plinovitih tvari koje reagiraju slično ili na isti način s reagensom u dotičnoj indikatorskoj cjevčici, onda će se određivanjem jedne od njih dobiti nerealan, tj. previsoki rezultat. Moguć je i obratan slučaj: istovremena prisutnost nekih plinova i para u zraku može utjecati na određivanje određenog plina ili pare na taj način da se dobije rezultat koji je niži od stvarne vrijednosti. Stoga neke indikatorske cjevčice imaju jedan ili više predlojeva na kojima se zadrže (adsorbiraju) neke od plinovitih tvari koje bi mogle smetati određivanju određenog plina ili pare dotičnom indikatorskom cjevčicom. Međutim, ima slučajeva kad nije moguće na taj način potpuno isključiti utjecaj pojedinih plinova/para na određivanje neke određene plinovite tvari. Nadalje, ako zrak sadrži istovremeno pare organskih spojeva istog homolognog niza, takav postupak pročišćavanja uzorka zraka nije moguć (Uhlik, 1994). Sve to ukazuje na to da osoba koja određuje opasne plinove i pare u zraku pomoću indikatorskih cjevčica mora poznavati ne samo prirodu tehnološkog procesa ili djelatnosti koje emitiraju plinovite tvari u radni prostor, nego i značajke pojedinih indikatorskih cjevčica kako bi prilikom prosudbe rezultata analize mogla uzeti u obzir sve relevantne faktore.

Proizvođači indikatorskih cjevčica prilažu uz te cjevčice i upute o načinu njihove upotrebe, o njihovim značajkama, specifičnostima i ograničenjima te o načinu izračunavanja mjernih rezultata. Nažalost, mnogi od onih koji upotrebljavaju indikatorske cjevčice često ne obraćaju pažnju ili olako prelaze preko posebnih napomena o specifičnostima pojedinih cjevčica što može dovesti do pogrešnih interpretacija mjernih rezultata.

4. EKSPERIMENTALNI DIO

Terenska istraživanja u tunelima, rudnicima i drugdje, te ispitivanja provedena u laboratoriju s ciljem dokazivanja ispravnosti primijenjenih metoda dvije su zasebne cjeline koje čine eksperimentalni dio ovog rada. Tome su prethodila metodološka istraživanja kojima je bio cilj odabir optimalne metode uzorkovanja i određivanja opasnih i štetnih tvari pri podzemnim radovima, te razrada postupka i strategije mjerenja čiji su rezultati trebali što vjernije ocrtavati profesionalnu izloženost određivanim komponentama.

4.1. METODE I UREĐAJI

Mjerenja koncentracija opasnih i štetnih plinova i kisika izvedena su u skladu s usvojenim normama HRN EN 482:2008, HRN ISO 8760:1997 i HRN EN 45544-1:2008, HRN EN 45544-2:2008, HRN EN 45544-3:2008, HRN EN 45544-4:2008. Instrumenti korišteni za ova ispitivanja su MULTIWARN ARSA 0403 i MULTIWARN ARUA 0180 (tip Multiwarn II). Navedeni instrumenti su tijekom istraživanja periodično umjeravani i ovjeravani u ovlaštenom laboratoriju tvrtke Dräger Croatia d.o.o. (kasnije Dräger Safety d.o.o.). Instrumenti rade na načelu elektrokemijskih, infracrvenih i katalitičkih mjernih ćelija (vidi odjeljke 3.4.5.3., 3.4.3.1. i 3.4.7.), pa spadaju u skupinu električnih aparata za izravno indiciranje i mjerenje opasnih i štetnih tvari. Osim ovih instrumenata korištene su i odgovarajuće indikatorske cjevčice za mjerenje koncentracije kisika; Dräger Sauerstoff 5 %/B (tvor. br:6728081, mjerno područje: 5 – 23 % Vol.) i ugljikova monoksida; Kohlenstoffmonoxid 10/c (tvor. br: 8101951, mjerno područje: 10 – 250 ppm).

Norma HRN EN 482:2008 daje opće zahtjeve za radnim obilježjima metoda određivanja koncentracija opasnih i štetnih tvari u atmosferi radnog prostora, neovisno o vrsti kemijskog agensa (plin, para ili lebdeće čestice) koji se ima odrediti (HRN EN 482, prosinac 2008). HRN ISO 8760:1997 je u trenutku započinjanja istraživanja bila jedina hrvatska norma u kojoj je dan analitički postupak (metoda) za određivanje masene koncentracije ugljikova monoksida u

atmosferi radnog prostora. Ta je metoda prikladna za osobno uzorkovanje i uzorkovanje atmosfere radnog prostora trenutačnim uzorkovanjem, uz uvjet da se radi o koncentracijama analita većim od 10 mg/m³ (HRN ISO 8760, studeni 1997). Norma HRN EN 45544-1-4:2008 se sastoji od četiri djela i daje opće zahtjeve i metode testiranja električnih aparata za izravno indiciranje i mjerenje koncentracija toksičnih plinova i para u radnim atmosferama glede njihove konstrukcije i određivanja radnih obilježja. Ona također daje smjernice za odabir, montažu, korištenje i održavanje takvih aparata (instrumenata), a zasniva se na normi HRN EN 482:2008 (HRN EN 45544-1-4, listopad 2008).

Proizvođač instrumenata, odnosno njegov predstavnik u Hrvatskoj, Dräger Croatia d.o.o. (danas Dräger Safety d.o.o.), ishodio je tipno odobrenje izdano od tadašnjeg Državnog zavoda za normizaciju i mjeriteljstvo (danas Državni zavod za mjeriteljstvo), Zagreb, kojim je potvrđeno da uređaji zadovoljavaju mjeriteljske zahtjeve temeljem odrednica Pravilnika o metrološkim uvjetima za analizatore plinova. Taj je Pravilnik Hrvatska transponirala u nacionalnu regulativu 8. listopada 1991. godine ukazom o proglašenju Zakona o preuzimanju Zakona o mjernim jedinicama i mjerilima koji se u Republici Hrvatskoj primjenjuje kao republički zakon (NN 53/91). Obzirom da je navedeni Pravilnik nastao na temelju tehničke norme, može se reći da su instrumenti načelno u skladu sa zahtjevima norme HRN EN 45544-1:2008. Uređaj MULTIWARN ARSA 0403 je ispitan i prvi put ovjeren pri Državnom zavodu za normizaciju i mjeriteljstvo u Zagrebu, 27.03.2002.

Koncentracija prašine određena je gravimetrijski. Uzorkovanje je izvedeno korištenjem filtara od staklastih vlakana i glava promjera 37 mm tvrtke ZAMBELLI te osobnih uzorkovača ZAMBELLI: EGO LC tv.br 4056; EGO TT tv.br. 4190; EGO tv.br. 4141 te sisaljke ISO6000 PLUS tv.br. 0080. Mjerenja koncentracija prašine izvedena su u skladu s usvojenom normom HRN EN 481:2007 – Atmosfere radnih prostora – Definicije veličina frakcija za mjerenje lebdećih čestica (EN 481:1993).

4.2. METODOLOŠKA ISTRAŽIVANJA

U pripreмноj fazi istraživanja, nakon što je razmotrena problematika mjerenja i odabrane analitičke metode te adekvatni instrument (vidi odjeljak 4.2.2.), te je

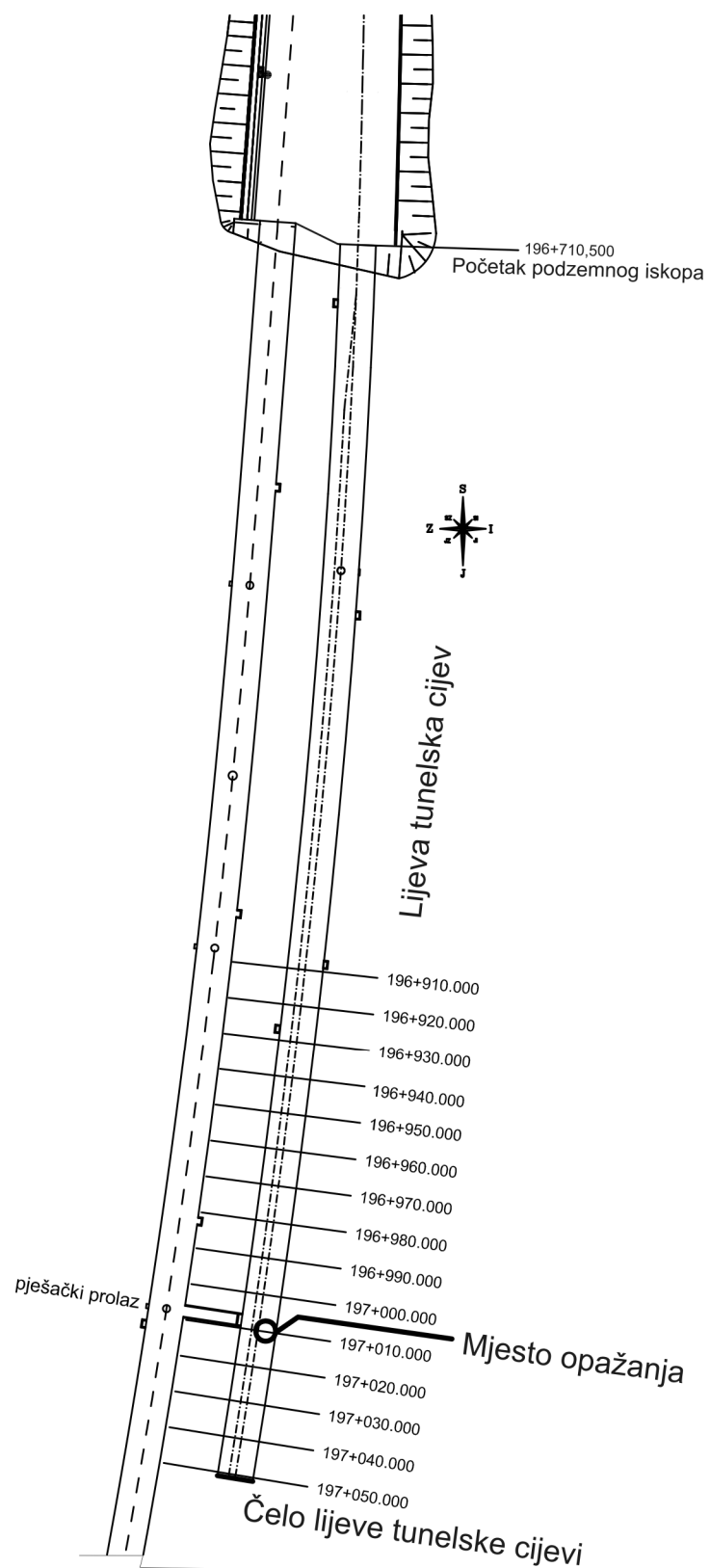
početna konfiguracija nabavljenog instrumenta MULTIWARN ARSA 0403 (tablica 24) ovjerena u DZNM-u, bilo je potrebno ispitati taj instrument u realnim uvjetima kako bi se došlo do spoznaja o njegovoj prikladnosti za terenska mjerenja, te kako bi se razradio postupak i strategija mjerenja čiji bi rezultati što vjernije ocrtavali profesionalnu izloženost opasnim i štetnim tvarima pri podzemnim radovima.

U tu se svrhu provelo mjerenje koncentracija opasnih i štetnih plinova paralelnim mjerenjem instrumentom MULTIWARN ARSA 0403 (početna konfiguracija) i navedenim indikatorskim cjevčicama za određivanje ugljikova monoksida tijekom miniranja i vjetrenja u radnom prostoru čela lijeve tunelske cijevi tunela "Sv. Rok" dana 19.4.2002.

4.2.1. Usporedba dviju metoda – mjerenja u tunelu "Sv. Rok"

Navedenog se datuma čelo lijeve tunelske cijevi tunela "Sv. Rok" nalazilo na stac. 197+051. Površina profila geotehničke konstrukcije podzemnog iskopa iznosila je oko 80 m² (Dobrilović, 1999). Uzorkovanje instrumentom MULTIWARN ARSA 0403 izvedeno je difuzijom preko spužvastog filtra debljine 5 mm, postavljenog zbog zaštite osjetila od prašine i zračnog udarnog vala na zaštitnu ploču instrumenta (slika 16). Uređaj je bio smješten u perforiranu zaštitnu komoru koja je imala funkciju vanjskog štita od odbačenih krhotina stijenske mase na udaljenosti od oko 40 m od čela iskopa (Belan, 2002). Crtež s mjestom opažanja opasnih i štetnih plinova prikazan je na slici 19.

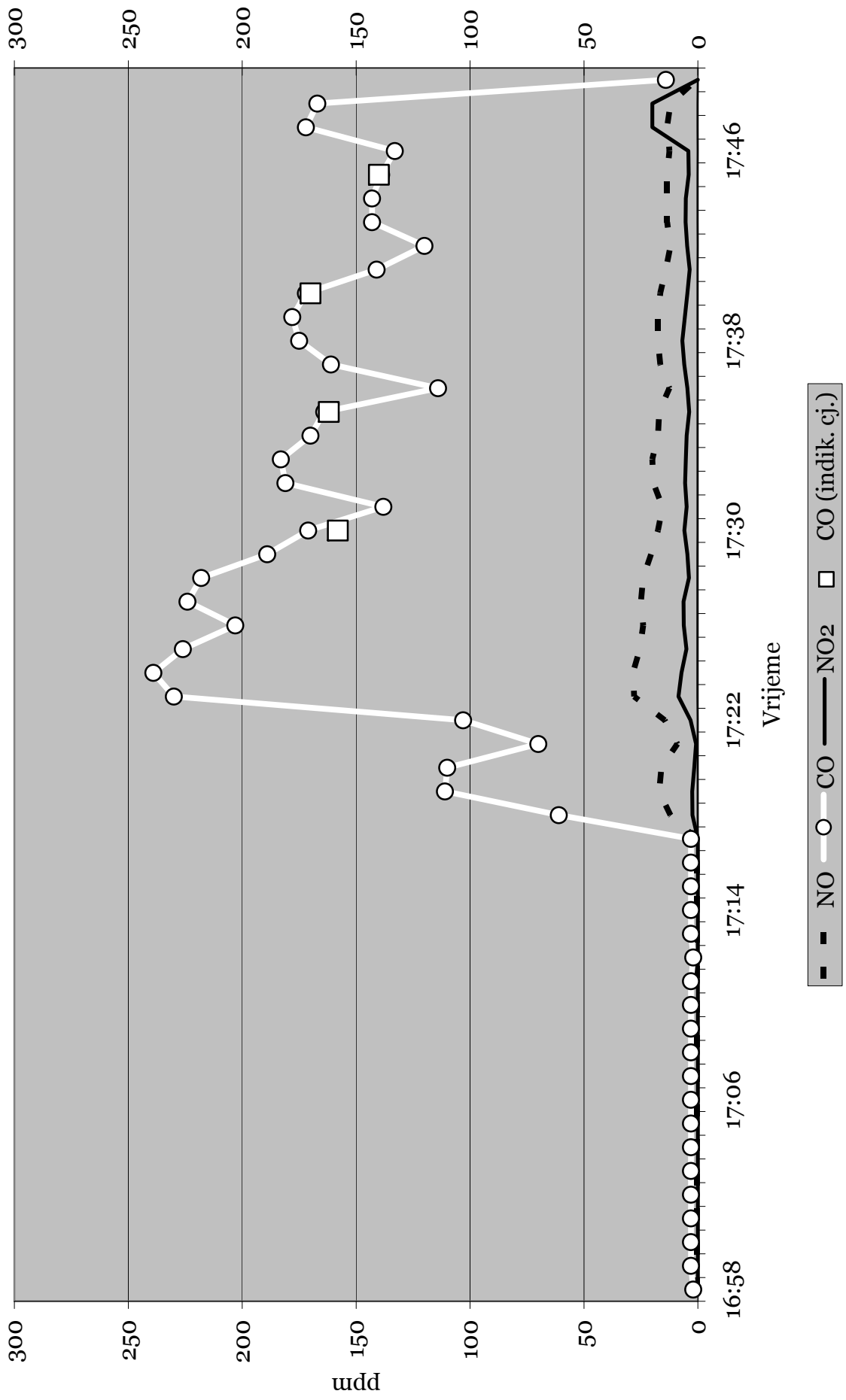
Osim navedenim instrumentom, izvedena su paralelna mjerenja koncentracija ugljikova monoksida indikatorskim cjevčicama. U tu svrhu se zrak uzorkovao pomoću ručne sisaljke "Acuro" na mah, prema uputama proizvođača (Dräger). Rezultati mjerenja dobiveni po jednoj i drugoj metodi prikazani su na slici 20 i tablici 15.



SLIKA 19. PRIKAZ SITUACIJE NA DAN 19.4.2002. NA RADILIŠTU TUNELA "SV. ROK" S MJESTOM OPAŽANJA KEMIJSKIH ŠTETNOSTI (M 1:2000)

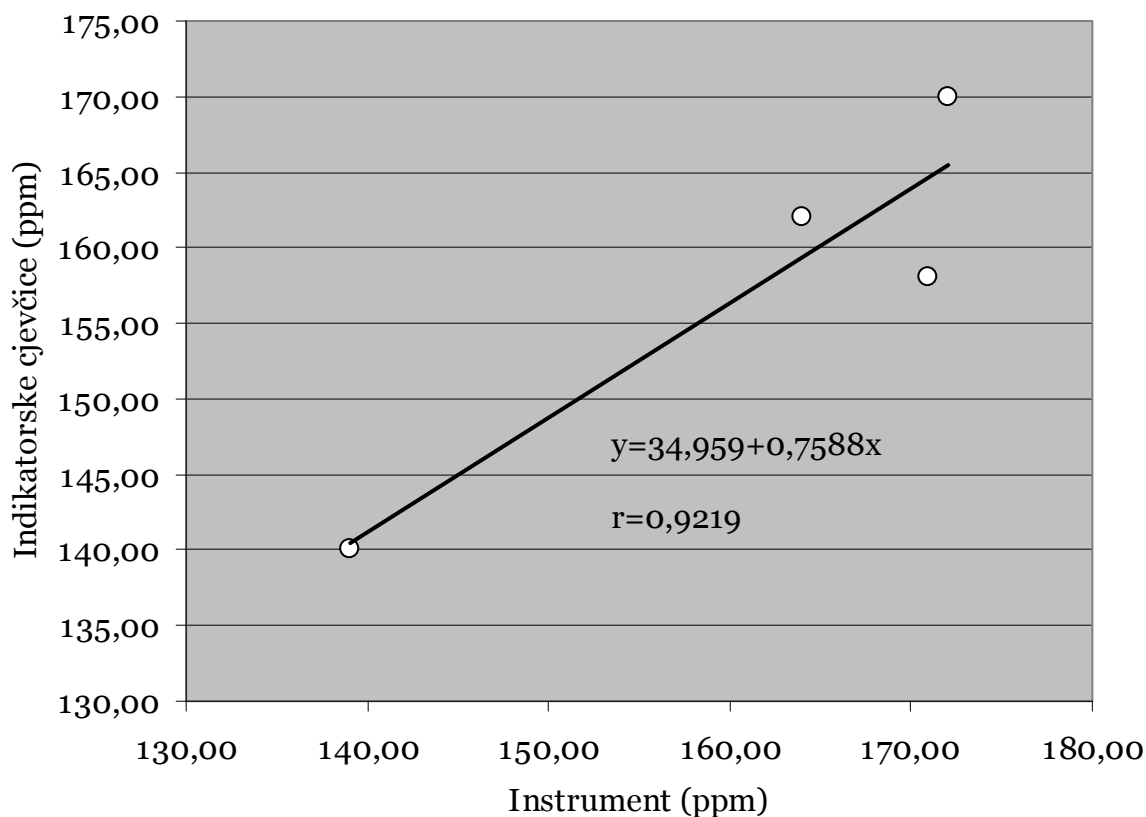
TABLICA 15. USPOREDBA REZULTATA MJERENJA INSTRUMENTOM I INDIKATORSKIM
CJEVČICAMA

vrijeme uzorkovanja (h)	CO - instrument (ppm)	CO - indik. cj. (ppm)	odstupanje (ppm)	srednja vrijednost odstupanja (ppm)	standardno odstupanje (ppm)
17:30:00	171,00	158,00	13,00	4,50	5,69
17:35:00	164,00	162,00	2,00		
17:40:00	172,00	170,00	2,00		
17:45:00	139,00	140	1,00		



SLIKA 20. KONCENTRACIJE PLINOVA IZMJERENE PARALELNI MJERENJEM INSTRUMENTOM I INDIKATORSKIM CJEVČICAMA

Odnos koncentracija ugljikova monoksida izmjerenih instrumentom i indikatorskim cjevčicama paralelnim uzorkovanjem prikazan je na slici 21.



SLIKA 21. ODNOS KONCENTRACIJA CO DOBIVENIH PARALELNIM MJERENJIMA

Rezultati pokazuju da je koeficijent korelacije rezultata mjerenja koncentracija ugljikova monoksida paralelnim uzorkovanjem visok i značajan. On bi bio i veći kada bi se odbacio prvi rezultat mjerenja indikatorskim cjevčicama zbog vjerojatne pogreške pri uzorkovanju. Međutim, zbog malog broja izvedenih mjerenja indikatorskim cjevčicama, koji je uvjetovan samim postupkom mjerenja, to je mjerenje uzeto u obzir. To potvrđuje pretpostavku o adekvatnoj selektivnosti elektrokemijskog osjetila za ugljikov monoksid pri mjerenjima u zapljinjenoj jamskoj atmosferi, čime je otklonjena mogućnost sustavnog odstupanja od prave vrijednosti. Ova mogućnost istaknuta je u radovima nekih autora, od kojih je noviji rad Austina i suradnika (2006). U tom radu daje se kritički osvrt i rezultati ispitivanja nedokumentirane interferencije elektrokemijskih osjetila s ometajućim tvarima, posebno alkoholima i otapalima. Naprotiv, u ovom ispitivanju je iz prikazane analize rezultata mjerenja u ekstremno zapljinjenoj jamskoj atmosferi

nađeno dobro slaganje izmjerenih koncentracija ugljikova monoksida instrumentom i indikatorskim cjevčicama s obzirom na prisutne ometajuće tvari; dušikov monoksid i dušikov dioksid, čiji je utjecaj na odstupanje očitavanja dokumentiran u Drägerovom prospektu zajedno sa još nekim ometajućim tvarima (tablica 16).

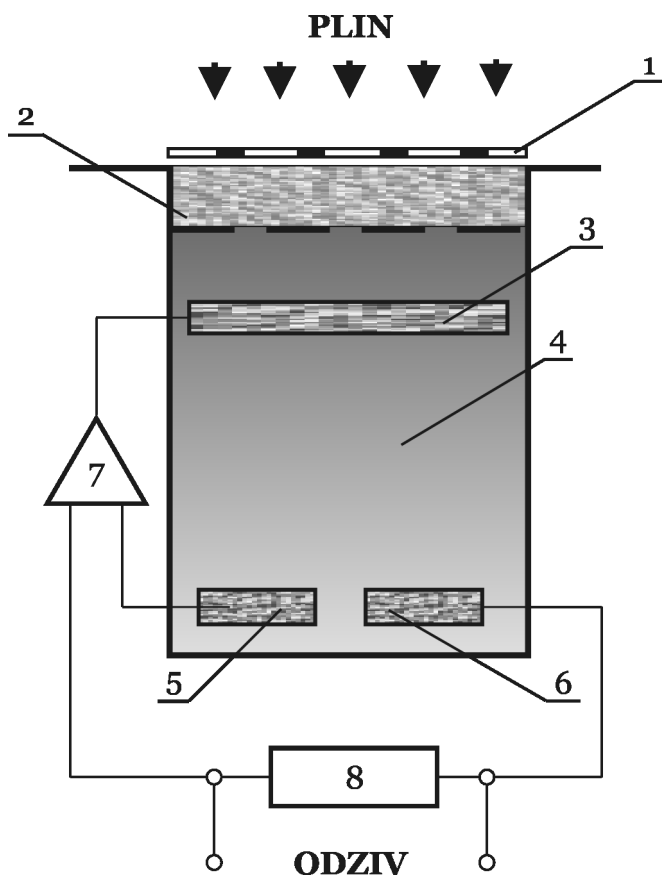
TABLICA 16. UTJECAJ INTERFERENCIJE OSJETILA ZA UGLJIKOV MONOKSID S NEKIM OMETAJUĆIM TVARIMA NA ODSUPANJE OČITANJA OD PRAVE VRIJEDNOSTI (DRÄGER)

Ometajuća tvar	Empirijska formula	Koncentracija	Odstupanje očitavanja od prave vrijednosti CO bez primjene filtra (ppm)
Aceton	CH ₃ COCH ₃	1000 ppm	≤ 20
Amonijak	NH ₃	200 ppm	≤ 1
Klor	Cl ₂	20 ppm	≤ 1
Etanol	C ₂ H ₅ OH	200 ppm	≤ 400
Formaldehid	HCHO	20 ppm	≤ 30
Ugljikov dioksid	CO ₂	30 % Vol.	≤ 1
Metan	CH ₄	5 % Vol.	≤ 1
Metanol	CH ₃ OH	175 ppm	≤ 150
Propan	C ₃ H ₈	1 % Vol.	≤ 1
Dušikov dioksid	NO ₂	20 ppm	≤ 1
Dušikov monoksid	NO	25 ppm	≤ 50
Toluen	C ₆ H ₅ CH ₃	1000 ppm	≤ 1
Vodik	H ₂	0,1 % Vol.	≤ 90

Austin i suradnici (2006) u uvodu svog rada referiraju se na dvije prethodne studije koje su pokazale da Drägerov indikator ugljikova monoksida; Datalogger 190, griješi pri određivanju koncentracije analita ako je u matrici uzorka prisutan amonijak, uz napomenu da koncentracija amonijaka nije navedena. Isti autori, nadalje, tvrde da oni u svom istraživanju nisu našli na interferenciju navedenog indikatora s ometajućom smjesom od 2,5 % metana i 0,6 % propana, niti s 18 ppm NO₂, 9 ppm H₂S ili 21 ppm SO₂. Ipak, navode da su njihova ispitivanja pokazala značajan odziv Dataloggera 190 na ometajuće tvari u koncentracijama; 40 ppm NO, 500 ppm H₂ i 1 % etilena, dajući redom očitavanja od 77 ppm, 33 ppm i 200 ppm.

Kako bilo, Drägerov Datalogger 190 predstavlja stariju generaciju indikatora opremljenog jednim elektrokemijskim osjetilom. Noviju generaciju elektrokemijskih osjetila korištenih u ovom istraživanju ovaj proizvođač usavršio je naprednijom konstrukcijom dodajući treću, referentnu elektrodu (slika 22).

Referentna elektroda u troelektrodnoj ćeliji služi samo za kontrolu signala pobude odnosno za mjerenje signala odziva.



1 – Filtar za prašinu, 2 – Plinopropusna membrana, 3 – Radna elektroda, 4 – Elektrolit, 5 – Referentna elektroda, 6 – Pomoćna elektroda, 7 – Potenciostat, 8 – Otpornik

SLIKA 22. SHEMA DRÄGEROVOG ELEKTROKEMIJSKOG OSJETILA

Načelo rada elektrokemijskih osjetila potanje je opisano u odjeljku 3.4.5.3.

Prednost korištenih osjetila u odnosu na, u to vrijeme konvencionalna elektrokemijska osjetila s dvije elektrode je u povećanoj selektivnosti i dužim radnim intervalima osjetila do ponovne kalibracije (od 18 do nešto više od 36 mjeseci prema prospektu proizvođača).

Osim na terenu u opisanim uvjetima izvedeno je i paralelno mjerenje koncentracija CO, NO₂ i NO u plinskoj komori u Gotalovcu, u suradnji s tadašnjim Zavodom za javno zdravstvo grada Zagreba (danas "Dr. Andrija Štampar"). Volumen komore iznosio je 3 m³, a količina otpucanog eksploziva 100 g. Paralelna mjerenja izvedena su instrumentima MULTIWARN ARSA 0403 (početna konfiguracija) i ECOM. Oba

aparata su prethodno umjerena u ovlaštenom laboratoriju tvrtke Dräger Croatia d.o.o. (kasnije Dräger Safety d.o.o.). Mjerenja aparatom ECOM nisu dala rezultat za dušikove okside, kao ni za CO (slika 23). Aparat ECOM je inače predviđen za mjerenje emisija dimnih plinova, pa je zaključeno da ipak nije primjereno njegovo korištenje za mjerenje plinova eksplozije.



SLIKA 23. TESTIRANJE RADNIH OBILJEŽJA ANALITIČKIH METODA ELEKTRIČNIH APARATA S IZRAVNIM OČITANJEM U SURADNJI SA ZAVODOM ZA JAVNO ZDRAVSTVO GRADA ZAGREBA (DANAS "DR. ANDRIJA ŠTAMPAR")

S obzirom na činjenicu da zavisnost preciznosti suvremenih elektrokemijskih osjetila s dužinom radnih intervala nije istraživana ili rezultati takvih istraživanja prema saznanjima autora u novijoj znanstvenoj i stručnoj literaturi nisu još objavljeni, poduzeta su laboratorijska ispitivanja koja su trebala pružiti dovoljno informacija s pomoću kojih bi se ta zavisnost mogla opisati (vidi odjeljak 4.4.).

4.2.2. Uvjeti mjerenja i prikladnost metoda

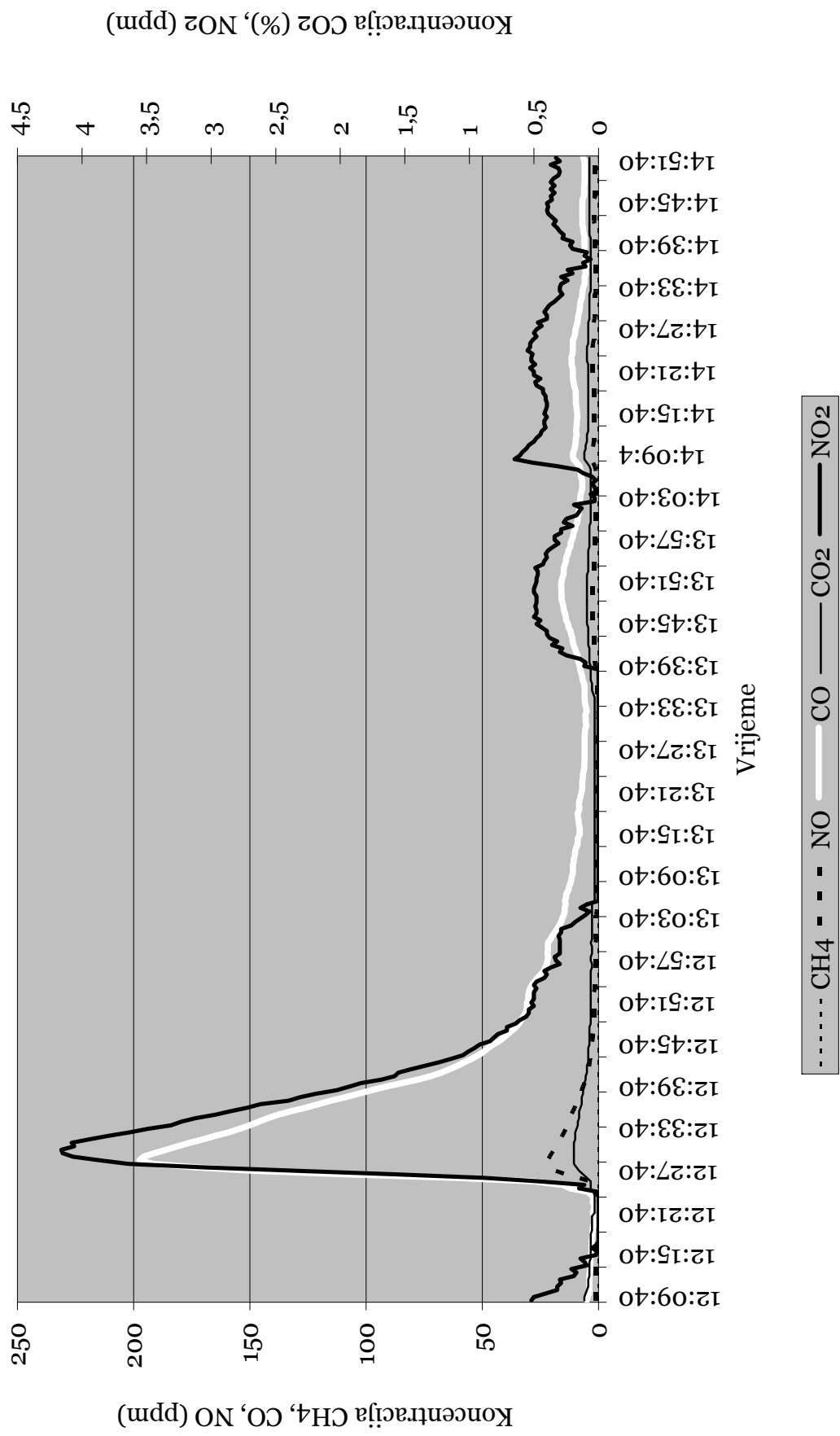
Gotovo u pravilu, podzemni radovi se izvode iz dva razloga: prvi je izrada podzemnih rudničkih prostorija otvaranja, razrade i pripreme, te dobivanje mineralne sirovine u rudarstvu; a drugi je probijanje tunela u građevinarstvu.

U jednom i drugom slučaju najčešće se koristi energija eksploziva kako bi se ostvario napredak. Pod napretkom se podrazumijeva izrađena dužina podzemne prostorije u stijeni po završenom radnom ciklusu.

Ciklus rada na izradi podzemnih rudničkih prostorija i na probijanju tunela se ne razlikuje, dok je kod dobivanja mineralnih sirovina ovisan o specifičnostima primijenjene metode otkopavanja. Kada se govori o izradi podzemnih prostorija i probijanju tunela, on se u osnovi sastoji od slijedećih radnih operacija:

- izbijanja poprečnog presjeka;
- utovara i odvoza materijala;
- privremenog i stalnog podgrađivanja;
- pomoćnih radova (odvodnjavanje, provjetravanje, priprema podgrade i dr.).

Zbog činjenice da se za izradu podzemnih prostorija i tunela najčešće koristi energija eksploziva i dizel-mehanizacija, nameće se zaključak da će pri podzemnim radovima najveće emisije opasnih i štetnih tvari u radnu atmosferu činiti upravo emisije koje su posljedica korištenja tih dvaju sredstava, a to su, od plinovitih komponenata najviše: ugljikov monoksid, ugljikov dioksid i dušikovi oksidi (Janković et al. svibanj 2004). Iz opisa istraživanja drugih autora (vidi poglavlje 2) kojima je od interesa bila izloženost dizelovom ispuhu (DI), navodi se da su se, osim krutih čestica, CO₂, CO i NO₂, pokušali mjeriti još i akrolein, formaldehid i acetaldehid (Grooves i Cain, 2000). Bakke i suradnici (siječanj 2001), koji su istraživali izloženost kemijskim štetnostima pri podzemnim radovima su također mjerili, osim krutih čestica i plinove: ugljikov monoksid, dušikov dioksid i formaldehid. U ostalim opisanim istraživanjima (vidi poglavlje 2) favorizira se mjerenje krutih čestica, posebno elementarnog ugljika (EC) koji se u posljednje vrijeme smatra pokazateljem izloženosti dizelovom ispuhu, ali se uglavnom ne odstupa se od navedenog odabira mjerenja plinovitih onečišćujućih tvari (CO, CO₂, NO_x). Kod dobivanja mineralne sirovine značajna je još i emisija prašine čija količina ovisi o primijenjenoj tehnologiji i metodi otkopavanja. U rudnicima ugljena glavna emisija opasnih plinova dolazi iz ležišta. Tipična krivulja koncentracija plinova u atmosferi radnog prostora tunelskog iskopa tijekom miniranja i utovara i transporta stijenskog materijala prikazana je na slici 24.



SLIKA 24. TIPIČNA KRIVULJA KONCENTRACIJE PLINOVA U ATMOSFERI RADNOG PROSTORA TUNELSKOG ISKOPA

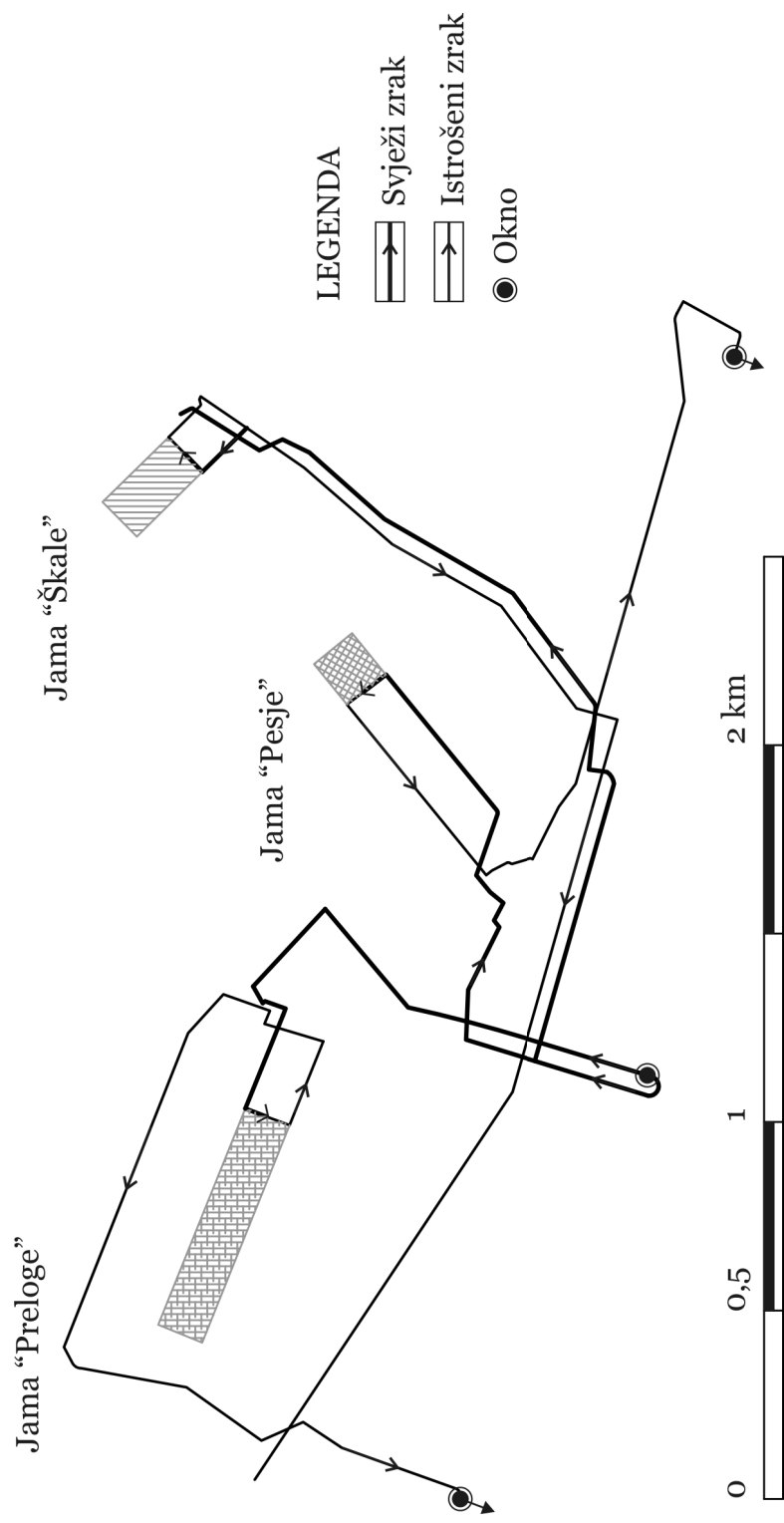
Vršne razine plinova u rovnoj atmosferi tunelskog iskopa uzrokovane detonacijom eksplozivnog punjenja minskih bušotina razrijedile su se prihvatljivo brzo s obzirom na potrebnu dinamiku radnog ciklusa, i to unutar pola sata provjetravanja bez prisustva radnika u ispitivanom prostoru. Iz dijagrama prikazanog na slici 24 vidljivo je ponovno povećanje koncentracija CO, NO, NO₂ i CO₂, koje je povezano s početkom rada dizel-mehanizacije na raščišćavanju te utovaru i transportu odminirane stijenske mase.

U takvim uvjetima kada je radna atmosfera zasićena prašinom i plinovima eksplozije, a to se redovito događa nakon miniranja, ugroženo je funkcioniranje i jednostavnijih instrumenata, a pogotovo onih za mjerenja kvalitete vanjskog zraka. Drugi problem je aktivnost u prostoru u kojem se vrši mjerenje, jer usprkos svojoj organiziranosti navedenih radnih operacija, nemoguće je predvidjeti sve pokrete mehanizacije i radnika. To otvara mogućnost oštećenja ili čak uništenja mjernih instrumenata i mjeriteljske opreme, a u slučaju kada je za mjerenje neophodan mjeritelj, on lako može biti daleko izloženiji opasnim i štetnim tvarima i buci od radnika, jer se mora nalaziti unutar okruženja u kojem se nalaze radnici čitavo vrijeme mjerenja, a radnici se smjenjuju ovisno o aktualnoj radnoj operaciji.

Nadalje, u jamama gdje postoji opasnost od eksplozije, svi aparati i mjeriteljska oprema moraju imati potvrdu o izvedenoj protueksplozijskoj zaštiti.

Postoji mogućnost od naglih i nepredvidivih prodora vode, urušavanja i slično. Kod detonacije eksploziva dolazi do zračnog udarnog vala, što svakako treba imati na umu prilikom planiranja mjerenja.

U cilju što kvalitetnijeg informiranja o metodama mjerenja opasnih i štetnih tvari u tadašnjoj rudarskoj praksi pri podzemnoj eksploataciji ugljena, izvedena je rudarska prospekcija u ugljenokopu Velenje (*Premogovnik Velenje, d.d., SLO*) od 25.08. do 06.09.2002. godine. Na slici 25 prikazan je crtež glavnih rudničkih hodnika i situacije otkopa na dan 2. kolovoza 2002. U to vrijeme se na pravcima prikazanim na slici 25 dnevno izmjenjivalo i do 36 milijuna m³ zraka putem ventilacijskih postaja "Pesje", "Šoštanj" i "Hrastovec" (Kovačević Zelić i Janković, 2002). U kolovozu 2001. godine mjesečna proizvodnja iznosila je blizu 260 tisuća tona, a u istom mjesecu 2002. godine (za vrijeme prospekcije) ona je bila nešto manja, zbog obustave radova na jami "Preloge".



SLIKA 25. GLAVNI VJETRENI I TRANSPORTNI PRAVCI U RUDNIKU VELENJE U KOLOVOZU 2002. GODINE

Dinamiku rada u ugljenokopu najbolje karakteriziraju brojke. Najveći dnevni napredak svih radilišta na pripremi otvaranja ležišta pri izradi jamskih hodnika iznosio je 99,1 m/dan, 20.1.1998. Maksimalno pojedinačno napredovanje pripremnog hodnika dosegnuto je 6.4.1998. i iznosilo je 18 m/dan s ugradnjom klasične, i 6 m/dan s ugradnjom armirano-betonske podgrade. Maksimalna dnevna proizvodnja po otkopu iznosila je preko 16 tisuća tona uz otkopni učinak od 209 t/dnev. i produktivnost 124,32 t/m/dan. Maksimalna dnevna proizvodnja iznosila je 33 tisuće tona, a najveća godišnja proizvodnja rudnika zabilježena je 1985. godine (5106400 t). Prosječna godišnja proizvodnja u zadnjem desetljeću 20 st. kretala se oko 4 milijuna tona. Ukupna proizvodnja Rudnika Velenje do 8.1.1998. iznosila je 170745853 t.

Zaštita zdravlja na radu s aspekta izloženosti kemijskim štetnostima vršila se pridržavanjem graničnih vrijednosti izloženosti (GVI) putem kontinuiranog praćenja razina metana, ugljikova monoksida i dima u radnoj atmosferi sustavom centralnog nadzora, te učestalim analizama uzorkovanog zraka u laboratoriju. Na pravcu glavne zračne struje istrošenog zraka iz jame "Škale" nalazila su se dva osjetila za metan; prvo na 45, a drugo na oko 100 m udaljenosti od širokog čela. Neposredno nakon križišta s glavnim rudničkim transportnim i vjetrenim pravcima smjera jugoistok – sjeverozapad nalazila su se još 2 osjetila za metan u glavnom transportnom i vjetrenom hodniku jame "Škale", na udaljenosti od oko 1300 m od širokog čela. Najbliže osjetilo za ugljikov monoksid nalazilo se na oko 165 m od širokog čela. Sličan razmještaj osjetila bio je i na ostalim jamama. U slučaju registriranja razine metana u jamskoj atmosferi iznad dozvoljenih prema rudarskim propisima i pravilnicima Rudnika (tablica 17), u ugroženom prostoru daje se znak za uzbunu i postupa se sukladno utvrđenim postupcima u slučaju opasnosti.

Osim naprijed navedenim sredstvima kontrole zaplinjenosti radne atmosfere radnici Odjela za vjetrenje mjerili su koncentracije metana i ugljikova dioksida u radnoj atmosferi pomoću interferometra prikazanog u odjeljku 3.4.6.2. Iz rezultata mjerenja primijećena je tendencija povećanja koncentracija ovih dvaju plinova prema kraju radilišta s transportnim hodnikom, koji je ujedno i pravac istrošene zračne struje.

TABLICA 17. DOZVOLJENE KONCENTRACIJE OPASNIH I ŠTETNIH PLINOVA U RUDNIKU VELENJE 2002. GODINE (ODJELJENE VJETRENJE)

Jamski plin	Kemijska formula	Značajke	Gustoća kg/m ³	Eksplozivan u smjesi sa zrakom	Dozvoljene koncentracije	Učinak i ostalo
Metan	CH ₄	eksplozivan zagušljiv	0,72	5 – 15 % (9,5 %)	pri normalnim radnim uvjetima u Rudniku Velenje do 1,5 %	eksplozivan plin sadržaj metana u jamskom zraku smije iznositi: svježa zračna struja (ulaz) 0,5 % glavna izlazna zračna struja 1,0 % istrošeni zrak iz ventilacijskog odjeljenja 1,5 % radni prostor i izlazna zračna struja sa radilišta 1,5 %
Ugljikov dioksid	CO ₂	zagušljiv	1,98	-	1,0 % iznimno 1,5 % uz uvjet da sadržaj kisika u jamskom zraku ne bude manji od 19 %	6 % - javlja se gušenje 7 % - bolovi u glavi i obamrlost 10 % - nesvjestica
Ugljikov monoksid	CO	toksičan eksplozivan	1,145	12,5 – 75 % (29,6 %)	50 ppm 0,005 %	20 % - neposredna smrtna opasnost 0,2 % - neopasno zadržavanje u zaplinjenom prostoru ne duže od 1/2 sata

0,5 % - neposredna smrtna opasnost
ZNACI TROVANJA: vrtoglavica, mučnina pri disanju, mutan vid, jače lupanje srca

Jamski plin	Kemijska formula	Značajke	Gustoća kg/m ³	Eksplozivan u smjesi sa zrakom	Dozvoljene koncentracije	Učinak i ostalo
Sumporovodik	H ₂ S	toksičan eksplozivan	1,39	4,3 – 46 %	7 ppm 0,0007 %	0,1 % - neposredna smrtna opasnost ZNACI TROVANJA: glavobolja i vrtoglavica, nadražuje dišne organe i oči
Nitrozni plinovi	NOx	toksični	1,34 2,6	-	5 ppm 0,0005 %	ZNACI TROVANJA: jaki kašalj, jaka glavobolja, razvoj bolnog plućnog edema
Sumporov dioksid	SO ₂	toksičan	2,6	-	4 ppm 0,0004 %	nadražuje sluznicu, osobito pluća i oči, uzrokuje plućna oboljenja
Dimetilsulfid	(CH ₃) ₂ S	goriv i eksplozivan toksičan	0,846	2,2 – 19,7 %	19 ppm 0,0019 %	0,1 % - neposredna smrtna opasnost pri višim koncentracijama nadražuje oči, nos i grlo
Formaldehid	HCHO	toksičan	-	-	u EU od 0,5 do 2 ppm	kontinuiramo izlaganje nižim koncentracijama uzrokuje glavobolju, vrtoglavicu, gušenje i anksioznost
Vodik	H ₂	zagušljiv eksplozivan	0,089	4,0 – 75 % (29,6 %)	1,0 %	

Nedostaci takvog mjerenja su učestale slučajne pogreške zbog krivog očitavanja interferometra do kojih dolazi uslijed objektivnih teškoća mjeritelja povezanih s neprekidnim pomicanjem širokog čela, radnika i strojeva u promatranom prostoru (slika 26). Prijenosni plinski kromatograf HGS-1M, koji je jedno kratko vrijeme bio u uporabi (vidi odjeljak 3.4.2.), pokazao se preosjetljiv na uvjete u radnoj okolini u kojoj su se odvijala mjerenja i stoga je bio podložan čestim kvarovima. Ovdje valja primjetiti da su slična zapažanja imali i autori koji su, doduše, primjenili jednu drugu analitičku metodu (kemiluminescenciju) za stacionarna mjerenja dušikovih oksida (Dahmann et al. 2007b). Obje metode (kromatografija i kemiluminescencija) zahtijevaju kompleksne izvedbe mjernih uređaja koji se zbog veće razlučivosti inače koriste za mjerenja u vanjskom zraku. Međutim, takvi uređaji su prema nalazima rudarske prospekcije neprikladni za primjenu pri podzemnim radovima zbog svoje osjetljivosti na uvjete u radnoj okolini gdje se odvijaju mjerenja. Za razliku od njih, suvremeni indikatori plinova, uz adekvatno održavanje, rade pouzdano u uvjetima koji vladaju pri podzemnim radovima. Zbog toga se za vrijeme prospekcije u Rudniku razmatrala nabavka suvremenih indikatora plinova koji bi omogućili istodobno praćenje koncentracija više opasnih i štetnih plinova navedenih u tablici 17.



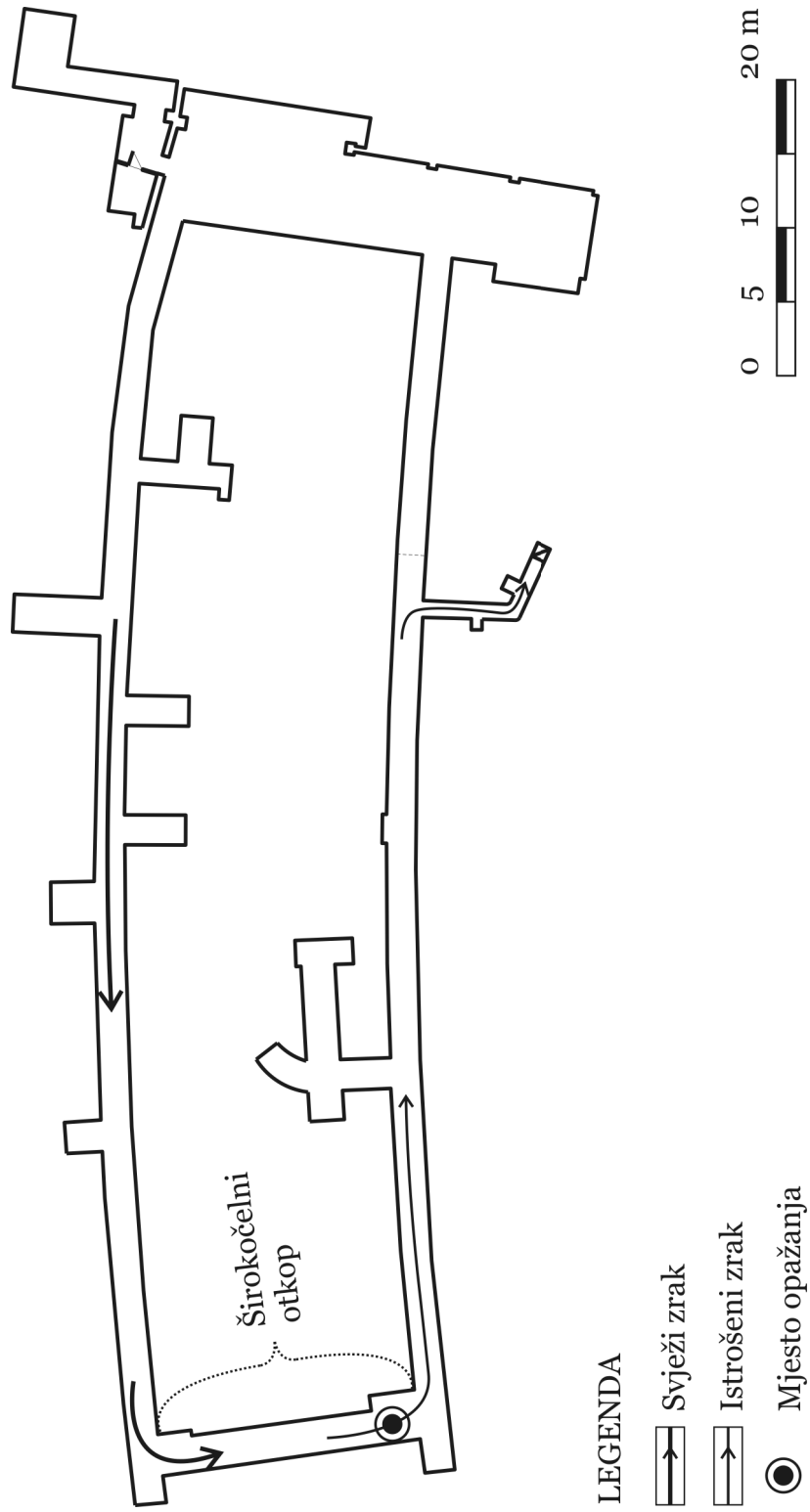
SLIKA 26. ŠIROKO ČELO U RUDNIKU VELENJE (DERVARIČ I STRAHOVNIK, 2005)

To je potvrdilo zaključke prethodnog istraživanja metoda mjerenja provedenog u Tehničkom muzeju u Zagrebu u suradnji sa Službom za zdravstvenu ekologiju Zavoda za javno zdravstvo grada Zagreba (danas "Dr. Andrija Štampar") 17.5.2002., gdje su u mjerilu 1:1 (slika 27) izvedena mjerenja u kontroliranim uvjetima bez opasnosti po život mjeritelja i uništenja instrumenata i ostale mjeriteljske opreme. Upotrijebljene su indikatorske cjevčice za mjerenje razine kisika, interferometri ŠI 10 i instrument MULTIWARN ARSA 0403 za mjerenje ugljikova dioksida (infracrveno osjetilo). Indikatorskim cjevčicama simulirana je tada normirana metoda mjerenja koncentracija ugljikova monoksida. Mjerenjem uz prisustvo posjetitelja u "rudniku" Tehničkog muzeja koji su se kretali kroz prostor simulirajući pokrete radnika u radu na širokom čelu u stvarnim uvjetima; metode mjerenja indikatorskim cjevčicama i interferometrima nađene su neprikladne zbog čestog ometanja mjeritelja pri mjerenju i nemogućnosti postizanja potrebne frekvencije uzorkovanja za reprezentativan skup podataka o razini izloženosti pojedinoj mjerenoj komponenti, a kamoli za više njih. Mjerenja indikatorskim cjevčicama dala su ukupno 7 podataka (tablica 18), a mjerenja interferometrima nisu dala očitak, vjerojatno jer nije dosegnuta donja granica detekcije za te instrumente. Nasuprot njima, mjerenje instrumentom MULTIWARN ARSA 0403 proteklo je bez ikakvih problema i za vrijeme usrednjavanja od 1 minute dalo je profil izloženosti CO₂ za vrijeme mjerenja (prilog 4 i slika 28). Navedeni profil izloženosti izrađen je na osnovu 255 podataka mjerenja (prilog 4).

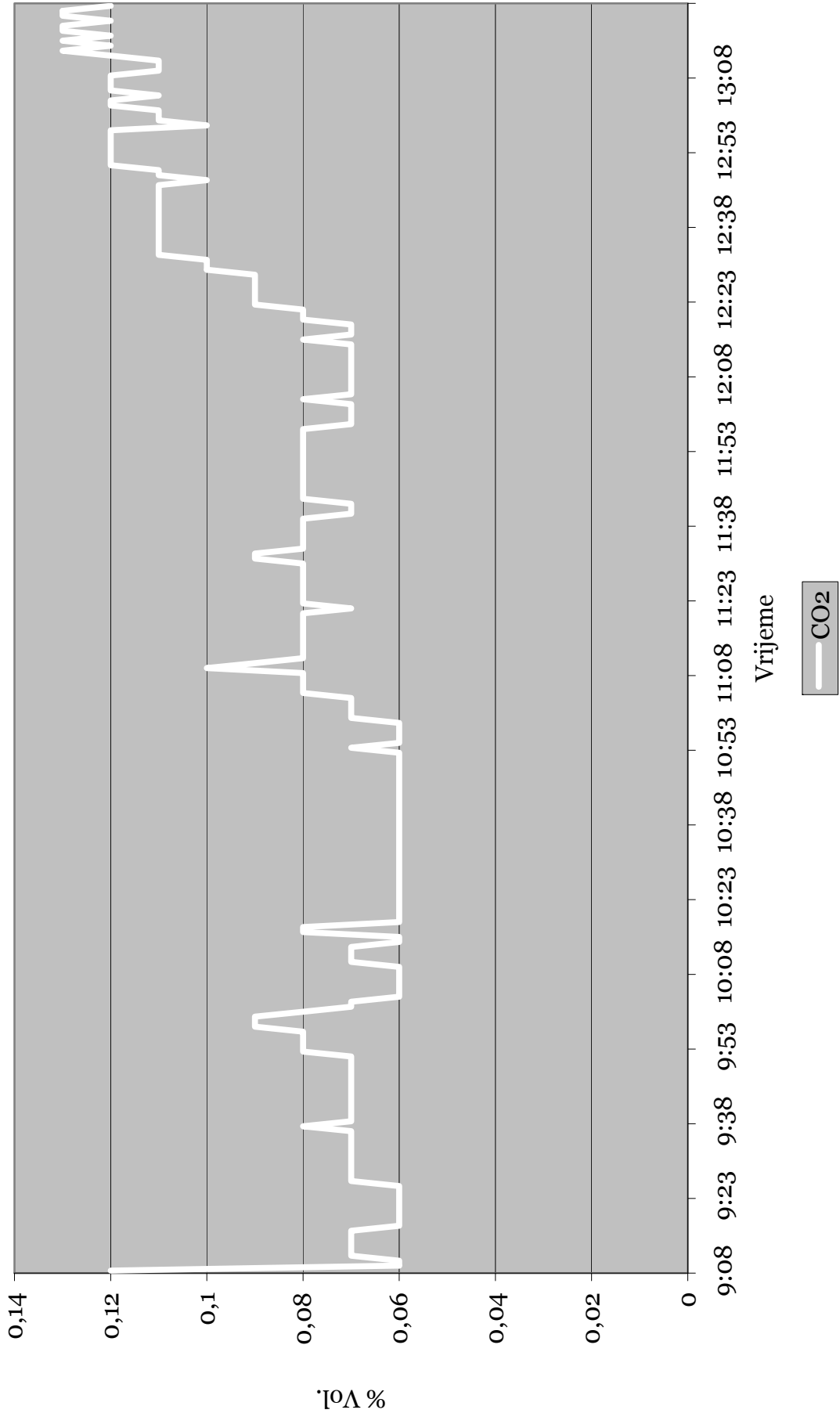
TABLICA 18. IZMJERENE KONCENTRACIJE KISIKA INDIKATORSKIM CJEVČICAMA

Vrijeme	Koncentracija % Vol.
9:57	20,74
10:42	20,85
11:47	19,77
12:10	20,74
12:37	20,092
12:58	20,64
13:05	20,805

Naknadna analiza uzorkovanog zraka u laboratoriju obično daje najtočnije rezultate, uz uvjet da je isti opremljen odgovarajućim analitičkim aparatima, ali su nedostaci takvog utvrđivanja razina opasnih i štetnih tvari u radnoj atmosferi zakašnjela reakcija s aspekta zaštite na radu i visoka cijena usluge.



SLIKA 27. TLOCRT "RUDNIKA" TEHNIČKOG MUZEJA U ZAGREBU



SLIKA 28. IZMJERENE KONCENTRACIJE UGLJIKOVA DIOKSIDA INSTRUMENTOM MULTIWARN ARSA 0403

Suvremeni indikatori plinova čiji razvoj je i započeo radi zaštite na radu pri podzemnim radovima imaju, kako je pokazano u odjeljku 4.2.1., dovoljnu selektivnost i frekvenciju uzorkovanja (1 s za aparate Dräger Multiwarn II) koje omogućuju donošenje kvalitetne procjene (stacionarno uzorkovanje) ili ocjene (dinamičko uzorkovanje) izloženosti opasnim i štetnim tvarima pri podzemnim radovima. Na temelju podataka mjerenja dobivenih instrumentom Dräger MULTIWARN ARSA 0403 izrađen je testni profil izloženosti CO₂ (slika 28) u "rudniku" tehničkog muzeja na "širokom čelu" (slika 27). Iz prikazanog profila izloženosti očito je moguće, pod pretpostavkom poznavanja vremenskog intervala u kojem se zadržavaju osobe na "širokom čelu", kvalitetno procijeniti izloženost tih osoba. Prema tome može se reći da je ispitivanjem u Tehničkom muzeju u Zagrebu opravdana nabavka instrumenta Dräger MULTIWARN ARSA 0403, koji je korišten u istraživanju. Navedenim instrumentom moguće je mjeriti pet različitih plinova odjednom (vidi odjeljak 3.4.7. i sliku 16), tri elektrokemijski, eksplozivan plin katalitički i ugljikov dioksid infracrvenom spektrometrijom. Kako je iz opisanih uvjeta u kojima se odvijaju mjerenja jasno da treba što je moguće više smanjiti broj različitih instrumenata, od presudnog je značaja bio odabir instrumenta kojim je moguće mjeriti sve plinove koji su od najvećeg interesa istraživanja, a to su, kako je naprijed objašnjeno, plinovi koji nastaju detonacijom komercijalnih eksploziva i izgaranjem dizel-goriva: ugljikov dioksid (CO₂), ugljikov monoksid (CO), dušikov monoksid (NO) i dušikov dioksid (NO₂). Mjerenje ugljikova dioksida odvijati će se u infracrvenom osjetilu, dok će ostale navedene plinove mjeriti elektrokemijska osjetila (tablica 24). Na taj način odabrane su i glavne analitičke metode korištene u istraživanju. Posebna je pogodnost što je instrument protueksplozijske izvedbe, pa se može koristiti i u metanskim jamama.

4.2.2.1. Temeljno načelo strategije mjerenja

S obzirom na naprijed iznesene činjenice i osnovni problem nametnut previsokom cijenom ogovarajućih indikatora za određivanje pojedinačnih izloženosti (Dräger Multiwarn II), odlučeno je da se provedu stacionarna mjerenja indikatorima u najnepovoljnijim uvjetima s aspekta izloženosti kemijskim štetnostima rudara i radnika pri podzemnim radovima, što je u skladu sa zahtjevima norme HRN EN 689:2006 (tijekom metodoloških istraživanja nije bila na snazi u Hrvatskoj). Zatim

da se na osnovu izmjerenih koncentracija i vremena zadržavanja radnika u promatranom prostoru indirektno proračuna njihova izloženost.

4.2.2.2. Opća načela strategije mjerenja

Osim prikupljanja podataka za potrebe istraživanja, mjerenjima je bilo potrebno osigurati zaštitu zdravlja radnika pri podzemnim radovima. Poznato je da su izvoditelji radova na probojima tunela prihvaćanjem kratkih rokova prilikom ugovaranja često primorani skratiti potrebno vrijeme razblaženja koncentracija opasnih i štetnih tvari kako bi skratili trajanje radnog ciklusa i time ubrzali napredovanje iskopa. Iz slike 24 na kojoj je prikazana tipična krivulja koncentracije plinova na čelu tunelskog iskopa je jasno da će se najveće kratkotrajne izloženosti dogoditi prilikom ulaska radnika u podzemni iskop nakon miniranja. S aspekta zaštite na radu, ovaj ulazak ne smije biti prerano tempiran kako ne bi doveo do neželjenih profesionalnih bolesti ili mogućih nesreća na radu. S druge pak strane, nepotrebno zadržavanje nastupajućih radnih operacija nakon razblaženja sadržaja opasnih i štetnih komponenata radne atmosfere na prihvatljivu mjeru je nepovoljno s aspekta efikasnosti radnog procesa (otkopnog učinka). Stoga je mjerenjem koncentracija opasnih i štetnih tvari u atmosferi radnog prostora trebalo pomiriti ova dva, naizgled suprotstavljena zahtijeva.

U vrijeme započinjanja istraživanja primjena zakonskih rješenja koja su regulirala zaštitu na radu pri podzemnim radovima bila je vrlo nedosljedna i konfuzna. S jedne strane traženo je da se poštuju propisane maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK) koje su vrijedile za sva radna mjesta, bez obzira na specifične uvijete rada i posebnosti radnih operacija. Te su MDK bile propisane Pravilnikom o maksimalno dopustivim koncentracijama štetnih tvari u atmosferi radnih prostorija i prostora i o biološkim graničnim vrijednostima (NN 92/93). Taj pravilnik je, bez većih izmjena propisanih MDK, zamijenjen s trenutno važećim Pravilnikom o graničnim vrijednostima izloženosti (GVI) opasnim tvarima pri radu i o biološkim graničnim vrijednostima (NN 13/09). S druge strane, podzemni radovi su rudarska domena u kojoj postoji jasan niz pravila izgrađivanih često i na negativnim iskustvima tijekom proteklog stoljeća (Breslin, 2010), pa bi sukladno tome trebali vrijediti pravilnici iz rudarstva. U potonjem slučaju to bi bili: Pravilnik o tehničkim mjerama i zaštiti na radu pri podzemnim rudarskim radovima (SL 11/67) i Pravilnik o tehničkim normativima za strojeve s dizelskim motorima koji

se upotrebljavaju pri podzemnim rudarskim radovima u nemetanskim jamama (SL 66/78). Ovaj posljednji, između ostalog, propisuje GVI opasnim i štetnim plinovima koji se javljaju u zraku jamskih prostorija i prostora gdje je u uporabi dizel-mehanizacija. Razlike prva dva u odnosu na posljednji pravilnik iz rudarstva prikazane su u tablici 19.

TABLICA 19. GVI PREMA RAZLIČITIM PRAVILNICIMA

Analit	GVI ^a (ppm)	GVI ^b (ppm)
Ugljikov monoksid (CO)	30	50
Dušikov monoksid (NO)	25	25
Dušikov dioksid (NO ₂)	3	5
Ugljikov dioksid (CO ₂)	5000	5000
Sumporov dioksid (SO ₂)	2	4
Formaldehid (HCHO)	2	0,8

GVI^a – Pravilnik o maksimalno dopustivim koncentracijama štetnih tvari u atmosferi radnih prostorija i prostora i o biološkim graničnim vrijednostima (NN 92/93), GVI^b – Pravilnik o tehničkim normativima za strojeve s dizelskim motorima koji se upotrebljavaju pri podzemnim rudarskim radovima u nemetanskim jamama (SL 66/78)

Budući da su novijim pravilnikom propisane niže GVI nekim kemijskim štetnostima, što je obično rezultat epidemioloških istraživanja, pri planiranju mjerenja uzete su i te vrijednosti u obzir. Mjerenja nisu obuhvaćala komponente krute faze dizelovog ispuha, jer je njihova analiza u laboratoriju, kako je opisano u 2. poglavlju (Groves i Cain, 2000) vrlo zahtjevna i nadilazila je kadrovske i financijske mogućnosti istraživanja. U vrijeme započinjanja istraživanja nije bilo opće prihvaćenog stajališta o najboljem pokazatelju izloženosti dizelovom ispuhu, pa se smatralo da će se istovremenim mjerenjima plinovitih komponenata (tablica 19) dobiti dovoljno kvalitetna slika o izloženosti tim emisijama.

Glavni cilj mjerenja je, osim dobivanja informacija o razinama izloženosti mjerenim kemijskim štetnostima bio i dobivanje informacije o potrebnom vremenu razblaženja mjerenih kemijskih štetnosti, kada se mjerenje odvijalo za vrijeme i nakon miniranja.

Poznavajući ciklus rada na izradi podzemnih prostorija i tunela bilo je jasno da će radnici koji sudjeluju u raščišćavanju i utovaru i transportu odminiranog stijenskog materijala, a to su rukovatelji utovarača, biti najizloženije skupina radnika na iskopu tunela, jer sudjeluju u radnoj operaciji koja slijedi neposredno

nakon miniranja i uz to su dodatno izloženi dizelovom ispuhu. Zato je prvenstveno za te radnike trebalo procijeniti njihovu izloženost.

Kako je odlučeno da se provedu stacionarna mjerenja, mjesto opažanja na koje se postavlja instrument mora biti tako odabrano da uvjeti mjerenja ne utječu na rezultate mjerenja. Rezultati mjerenja moraju dati reprezentativan podatak o izloženosti u radnim uvjetima.

Kad god je moguće, mjerenja treba izvoditi onda kada se na radilištu očekuju najveće koncentracije opasnih i štetnih tvari. Na taj način dobiti će se podaci o vršnim kratkotrajnim razinama izloženosti na temelju kojih se mogu sugerirati tehničke mjere zaštite na radu.

4.3. TERENSKA ISTRAŽIVANJA

Terenska istraživanja izvodila su se u nekoliko serija – kampanja. Prvu kampanju istraživanja koja obuhvaća razdoblje od 27.3.2002. do 23.12.2003. karakterizira u početku suradnja sa spomenutom Službom za zdravstvenu ekologiju Zavoda za javno zdravstvo grada Zagreba (danas "Dr. Andrija Štampar") na metodološkim istraživanjima za ispitivanje profesionalne izloženosti pri podzemnim radovima. Ova suradnja okrunjena je novim spoznajama i zajedničkim mjerenjima prikazanim u radu Belana (2002) i Izvještaju br. V/1.4.-1957/1-02 Zavoda za javno zdravstvo grada Zagreba (arhiv Laboratorija za ispitivanje kvalitete zraka i ventilaciju). Zahvaljujući tim istraživanjima prikazanim u odjeljku 4.2. odabrane su analitičke metode (elektrokemijska za ugljikov monoksid i dušikove okside te apsorpcijska spektrometrija za ugljikov dioksid) i predložena načela strategije mjerenja za koja se smatralo da će dati najbolje rezultate kako za ispitivanje profesionalne izloženosti tako i za zaštitu na radu pri podzemnim radovima.

Spoznaje koje su proizašle iz te suradnje trebalo je potom provjeriti in situ. Prilika za to se ukazala na dijelu autoceste Zagreb – Split od Bosiljeva do Sv. Roka koju je gradila američka tvrtka Bechtel International Inc. sa svojim partnerom Enka Insaat ve Sanayi A.S. Ova dionica duga je približno 145 km, a rok izgradnje bio je konac 2004. godine. Bechtel nije ugovorio tunele na toj dionici: "Mala Kapela", "Brinje", "Brezik", "Plasina" i "Grič" (ukupne duljine desetak kilometara), a njihova je izgradnja ustupljena izvoditeljima koji su nakon provedenog natječaja za svaki

tunel dobili posao. Na tim je tunelskim iskopima provedeno istraživanje tijekom prve kampanje. To je bilo moguće prvenstveno zahvaljujući podugovorenim poslovima za koje je IGH angažirao RGN fakultet, a ticali su se nadzora miniranja i ventilacije na iskopima tunela "Mala Kapela" i "Grič". Kasnije se to pojedinačnim narudžbama kontrole kvalitete zraka proširilo i na ostale navedene tunelske iskope.

Svrha istraživanja tijekom prve kampanje nije bila samo potvrđivanje pretpostavki metodoloških istraživanja, nego je također na osnovu rezultata mjerenja prikazanim u službenim izvještajima trebalo sugerirati mjere zaštite na radu kako bi se osigurao siguran i neometan rad na čelima navedenih tunelskih iskopa. Iako su za tunelske iskope u tunelogradnji nadležni građevinari, njihovi propisi o tehničkim mjerama zaštite u slučaju izvođenja podzemnih i minerskih radova pozivaju se na vrijedeće propise iz rudarstva. U tom slučaju relevantni propisi u Republici Hrvatskoj su oni navedeni u odjeljku 4.2.2.2. Navedeni propisi su zapravo propisi koji su preuzeti od bivše države Zakonom o standardizaciji. Naročito je tu relevantan pravilnik koji se odnosi na primjenu dizel mehanizacije pri podzemnim rudarskim radovima, što je slučaj i pri izradi tunelskih iskopa. U kasnijim kampanjama istraživanja nije se značajno odstupalo od navedenog koncepta, ali je zbog sigurnosnih razloga u uvjetima kada je jedan podzemni iskop napredovao dublje u planinski masiv nabavljeno osjetilo za određivanje koncentracije metana (II kampanja).

Druga kampanja istraživanja provodila se na tunelskom iskopu kroz planinski masiv "Mala Kapela". Vremensko razdoblje u kojem se provodila ova kampanja istraživanja odnosi se na period od 23.12.2003. do 10.2.2004.

U trećoj kampanji mjerenja su proširena na neke onečišćujuće tvari koje su također komponente emisije ispuha dizelovih motora (sumpor dioksid i acetaldehid). Ta su osjetila zajedno sa osjetilom za mjerenje razine kisika ugrađena u nabavljeni novi instrument Multiwarn II (serijski broj ARUA 0180). Treća kampanja istraživanja obuhvaća period od 10.2.2004. do 17.9.2008. Težište terenskih istraživanja u trećoj kampanji bilo je na trasi autoceste Rijeka – Zagreb i riječkoj obilaznici (tuneli "Veliki Gložac", "Sleme", "Tuhobić", "Trsat", "Škurinje I i II"), kao i u rudnicima "Zrinski", "Kokel" i "Sv. Trojstvo" koji su preuređivani u

turističke svrhe. Tijekom 2004. godine instrumenti su upotrijebljeni za mjerenja na deponiji otpada "Turčin". Na kraju treće kampanje izvedena su dodatna podešavanja instrumenata za pojedina osjetila: acetaldehid je prekalibriran u formaldehid, a očitavanje za metan je prebačeno u postotni udio. Također, promijenjena je konfiguracija instrumenta MULTIWARN ARSA 0403: umjesto osjetila za dušikove okside i ugljikov monoksid ugrađena su osjetila za amonijak (NH₃), metilalilsulfid (C₄H₈S) i sumporovodik (H₂S). To su bili očekivani plinovi na odlagalištu komunalnog otpada u slijedećoj kampanji mjerenja.

Četvrta kampanja istraživanja trajala je od 25.9.2008. do 19.3.2009., a provodila se na odlagalištu komunalnog otpada "Turčin". Nakon četvrte kampanje istraživanja konfiguracija instrumenta MULTIWARN ARSA 0403 ponovo je prilagođena određivanjima plinova koji se najčešće javljaju pri podzemnim radovima, pa su vraćena osjetila za dušikove okside i ugljikov monoksid.

Posljednja, peta kampanja istraživanja provedena je u rudnicima sa eksploatacijom ("Rudnici boksita Jajce") i bez eksploatacije mineralnih sirovina ("Zrinski"), u vremenskom rasponu od 19.3.2009. do 17.6.2010. U ovom potonjem slučaju radilo se ponovo o rudniku preuređenom u turističke svrhe.

Terenski dio četvrte kampanje istraživanja tematski ne pripada u područje ovog dijela rada, pa stoga ovdje i nije prikazan.

4.3.1. Opis radnog ciklusa

Na svim se podzemnim iskopima izbijanje poprečnog presjeka izvodilo klasično – primjenom bušenja minskih bušotina i miniranja. Radne operacije koje čine radni ciklus na izradi podzemnog iskopa navedene su u odjeljku 4.2.2. Poprečni profil tunelskog iskopa ovisio je o kategoriji stijenske mase i kretao se u granicama od 74 do 80 m², osim tamo gdje se iskop na puni profil izvodio u dvije faze (tunel "Grič"). U rudnicima poprečni profil hodnika rijetko je bio veći od 4 m². Osnovni podaci o dimenzijama podzemnih iskopa, ukupnoj snazi dizel-motora uporabljene mehanizacije na radnim čelima, parametrima ventilacijskih sustava i količini i vrsti utrošenog eksploziva dani su u prilogu 5.

Za različite radne operacije na probojima tunela angažirana je u pravilu dizel-mehanizacija izuzev tunelskih bušilica koje su bile elektropokretane. Posebnost

tehničkog procesa na iskopu tunela "Mala Kapela" bio je u korištenju plinskog agregata CAT G130 u radnom prostoru čela za proizvodnju električne energije kojom se napajala tunelska bušilica također na čelu iskopa. U tablici 20 navedena je dizel-mehanizacija po pojedinim tunelskim iskopima koji su obuhvaćeni u prvoj i drugoj kampanji istraživanja. Utovarači za utovar i raščišćavanje odminirane stijenske mase na radnim čelima su najveći potrošači dizel-goriva zbog velike snage motora i vremena rada u smjeni, pa su stoga i najveći izvori dizel-emisija (slika 29).



SLIKA 29. UTOVAR STIJENSKE MASE NA TUNELU "MALA KAPELA"

Za vrijeme istraživanja u rudnicima sa eksploatacijom mineralnih sirovina u upotrebi su bili utovarno-transportni strojevi pokretani na komprimirani zrak. Bušenje minskih bušotina izvodilo se ručnim bušaćim čekićima koji su se također koristili energijom komprimiranog zraka.

TABLICA 20. UPORABLJENA DIZEL-MEHANIZACIJA NA TUNELSKIM ISKOPIMA TIJEKOM I. I
II. KAMPANJE ISTRAŽIVANJA

Tunelski iskop	Dizel-strojevi	Godina proizvodnje
Grič	Liebherr bager D 924 T-E (99 kW), utovarač snage oko 170 kW, dva kamiona-istresača (dampera) marke Kiruna snage 175 kW (zapremina sanduka 21 m ³) i jedan kamion-miješalica snage oko 240 kW	1979. – 1990.
Mala Kapela – sjeverna strana	Mercedesovi kamioni-istresači (tip 2628, 206 kW, 4 komada, tip 2632, 239 kW, 1 kom., tip 2626, 188 kW, 1 kom, utovarač Ö&K L45 snage 176 kW, bager CAT 325-LN (141 kW) i kamion-miješalica snage oko 240 kW, plinski agregat CAT G130 (130 kW)	1977. – 1999.
Mala Kapela – južna strana	Kamioni MAN (400 kW i 280 kW) i IVECO (360 kW i 420 kW), utovarač Fiat-Hitachi FR 220.2 (170 kW), bager Liebherr 914 (112 kW), plinski agregat CAT G130 (130 kW)	1985. – 1999.
Brinje	Utovarač CAT 966 IIG (193 kW), Liebherr bager oznake 932 (132 kW), šest kamiona-istresača: 1 marke Kiruna (211 kW), 1 kom. GHH 5 (206 kW), 4 kom. GHH 30.1 (204 kW)	1979. – 1999.
Plasina	Dva kamiona-istresača marke Tatra i jedan Mercedes 2628 (206 kW), utovarač marke Fiat-Kobelco W270 (200 kW) i 3 kom. Caterpillarovih kamiona-istresača (380 kW)	1977. – 1998.
Brezik	Utovarač Fiat-Hitachi FH 270.3 (132 kW) ili CAT 966 IIG (193 kW) i 3 kom. kamiona-istresača Volvo A25C (187 kW), a za logističke radove kamion-miješalica marke Tatra	1977. – 1999.

Uporabljena mehanizacija na navedenim tunelskim iskopima po količini emisija štetnih i opasnih tvari prema godinama proizvodnje, u prosjeku, pripada u kategoriju EURO O do EURO I (tablica 21).

TABLICA 21. EU NORME ZA EMISIJU ISPUHA TEŠKIH KAMIONA (MASA VEĆA OD 3,5 TONA)

Naziv	Stupanje na snagu	CO	HC	NOx	Čestice	Dim
				g/kWh		
Euro O	1988-1992	12,3	2,60	15,8	-	-
Euro I	1992-1995	4,9	1,23	9,0	0,40	n/a
Euro II	1995-1999	4,0	1,10	7,0	0,15	n/a
Euro III	1999-2005	2,1	0,66	5,0	0,10	0,8
Euro IV	2005-2008	1,5	0,46	3,5	0,02	0,5
Euro V	2008-2012	1,5	0,46	2,0	0,02	0,5

U tablici 22 navedena je dizel-mehanizacija po pojedinim tunelskim iskopima koji su obuhvaćeni u trećoj kampanji istraživanja. Ta se dizel-mehanizacija prema

godinama proizvodnje može, u prosjeku, svrstati u EURO III kategoriju kvalitete ispuha (tablica 21).

TABLICA 22. UPORABLJENA DIZEL-MEHANIZACIJA NA TUNELSKIM ISKOPIMA TIJEKOM III. KAMPANJE ISTRAŽIVANJA

Tunelski iskop	Dizel-strojevi	Godina proizvodnje
Veliki Gložac - zapad	Utovarač CAT 966 G (192 kW) 3 kom. kamiona-istresaća Volvo A25C (187 kW)	1999. – 2002.
Sleme	Utovarač CAT 966 G (192 kW), kamioni MAN (3 kom.) snage 277 kW	1999. – 2002.
Tuhobić	Kamioni VOLVO (3 kom. × 177 kW), utovarač New Holland (202 kW), bager New Holland (185 kW), kamion marke Tatra (148 kW)	1985. – 2002.
Trsat	Utovarač Ö&K L45.5 snage 180 kW, bager Comatsu EX 350, kamion marke Tatra, kamion-istresać Fiat-Hitachi (250 kW)	1985. – 2002.
Škurinje II	Utovarač CAT 966 IIG (193 kW), kamion-istresać MAN (2 kom. × 294 kW)	1999. – 2004.
Škurinje I	Utovarač CAT 966H (211 kW), kamion-istresać VOLVO A30E (251 kW), bager Komatsu PC 350 NLC-8 (184 kW)	2000. – 2006.

Zaštitu zdravlja na radu trebalo je postići pridržavanjem propisanih graničnih vrijednosti izloženosti (tablica 23) uz minimalnu upotrebu zaštitnih sredstava i učestalim mjerenjima kvalitete radne atmosfere.

TABLICA 23. GRANIČNE VRIJEDNOSTI IZLOŽENOSTI (VAŽEĆE U VRIJEME ISTRAŽIVANJA)

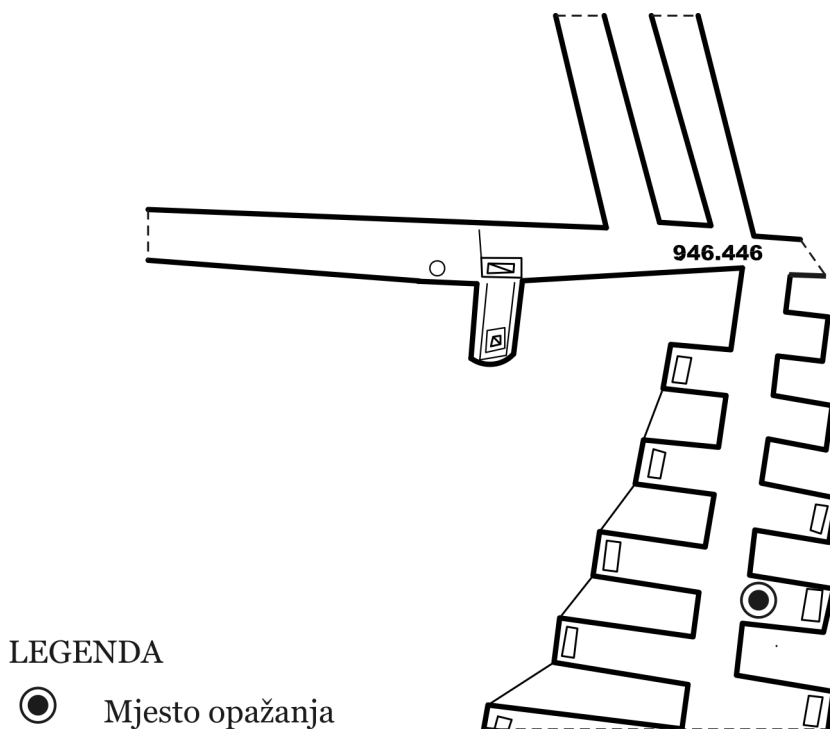
Analit	Glavni izvor emisije	GVI
Dizel čestice (DPM) iskazane kao "elementarni ugljik"	Dizelovi motori	0,3 mg/m ³
Respirabilna prašina	Miniranje / utovar i transport	3 mg/m ³ (ne primjenjuje se za "topivu prašinu")
Inhalabilna prašina	Miniranje / utovar i transport	10 mg/m ³ (ne primjenjuje se za "topivu prašinu")
Ugljikov monoksid (CO)	Eksplozivi / dizelovi motori	30 ppm
Dušikov monoksid (NO)	Eksplozivi / dizelovi motori	25 ppm
Dušikov dioksid (NO ₂)	Eksplozivi / dizelovi motori	3 ppm
Ugljikov dioksid (CO ₂)	Eksplozivi / dizelovi motori / prirodni izvori	5000 ppm

Prema Pravilniku o maksimalno dopustivim koncentracijama štetnih tvari u atmosferi radnih prostorija i prostora i o biološkim graničnim vrijednostima (NN 92/93) i *Technische Regeln für Gefahrstoffe* (TRGS) 900 (2000)

Radni uvjeti za neprekidni boravak i rad u radnom prostoru bez štetnih posljedica po zdravlje radnika osiguravani su adekvatnim vjetrenjem. Pod radnim prostorom podrazumijeva se zona u kojoj se odvijaju radne operacije opisane u odjeljku 4.2.2., a ona se u pravilu na tunelskim iskopima proteže od ušća ventilacijske cijevi do čela iskopa (prilog 1), dok su u jamama tipični radni prostori otkopi (slika 30). Na probojima tunela za vjetrenje su zaduženi ventilacijski sustavi koji se u osnovi sastoje od ventilacijske stanice i pripadajućeg zračnog cjevovoda – zrakovoda – koji se vodi uzdužno, pod stropom geotehničke konstrukcije iskopa. Na svim tunelskim iskopima odabran je tlačni režim separatnog vjetrenja odnosno tlačna ventilacija. Prednost je tlačne ventilacije u pogodnom ispiranju radnog čela, odnosno čela podzemnog iskopa i intenzivnom miješanju i razrjeđivanju plinova eksplozije i dizel-ispuha. Izvjestan nedostatak predstavlja strujanje mješavine kroz podzemni iskop (Teply, 1990).

Dobava svježeg zraka u radni prostor tunelskih iskopa opadala je njihovim napredovanjem uslijed gubitaka duž zrakovoda.

Vjetrenje jama u "Rudnicima boksita Jajce" izvedeno je kombinirano; prirodnom depresijom i mehaničkim ventilacijskim sustavima po konstrukciji sličnim onima na tunelskim iskopima. Razlike su u manjoj instaliranoj snazi ventilacijskih stanica i korištenju zrakovoda s mogućnošću rada u tlačnom i depresijskom režimu vjetrenja.



LEGENDA

- Mjesto opažanja

SLIKA 30. OTKOP V ETAŽE LEŽIŠTA L-21 JAME “CRVENE STIJENE” 23.3.2009. S MJESTOM OPAŽANJA OPASNIH I ŠTETNIH TVARI

Instalirane snage ventilacijskih stanica na tunelskim iskopima kretale su se od minimalnih 33 kW pa sve do 250 kW, a u svom sastavu imale su minimalno dva aksijalna ventilatora s kontrarotirajućim impelerima. Promjeri zrakovoda bili su u rasponu od 1,5 do 2 m.

Brzine strujanja zraka u svijetlom presjeku tunelskog iskopa kretale su se od 0,001 m/s do 1,07 m/s i opadale su s napredovanjem proboja tunela. Na rudničkim otkopima izmjerene su brzine od 0,2 m/s.

4.3.2. Predložen postupak i strategija mjerenja

Na osnovu rezultata provedenih metodoloških istraživanja i postavljenih načela strategije mjerenja, trebalo je na terenu usavršiti postupak i strategiju mjerenja kako bi se dobili reprezentativni podaci o izloženosti u radnim uvjetima.

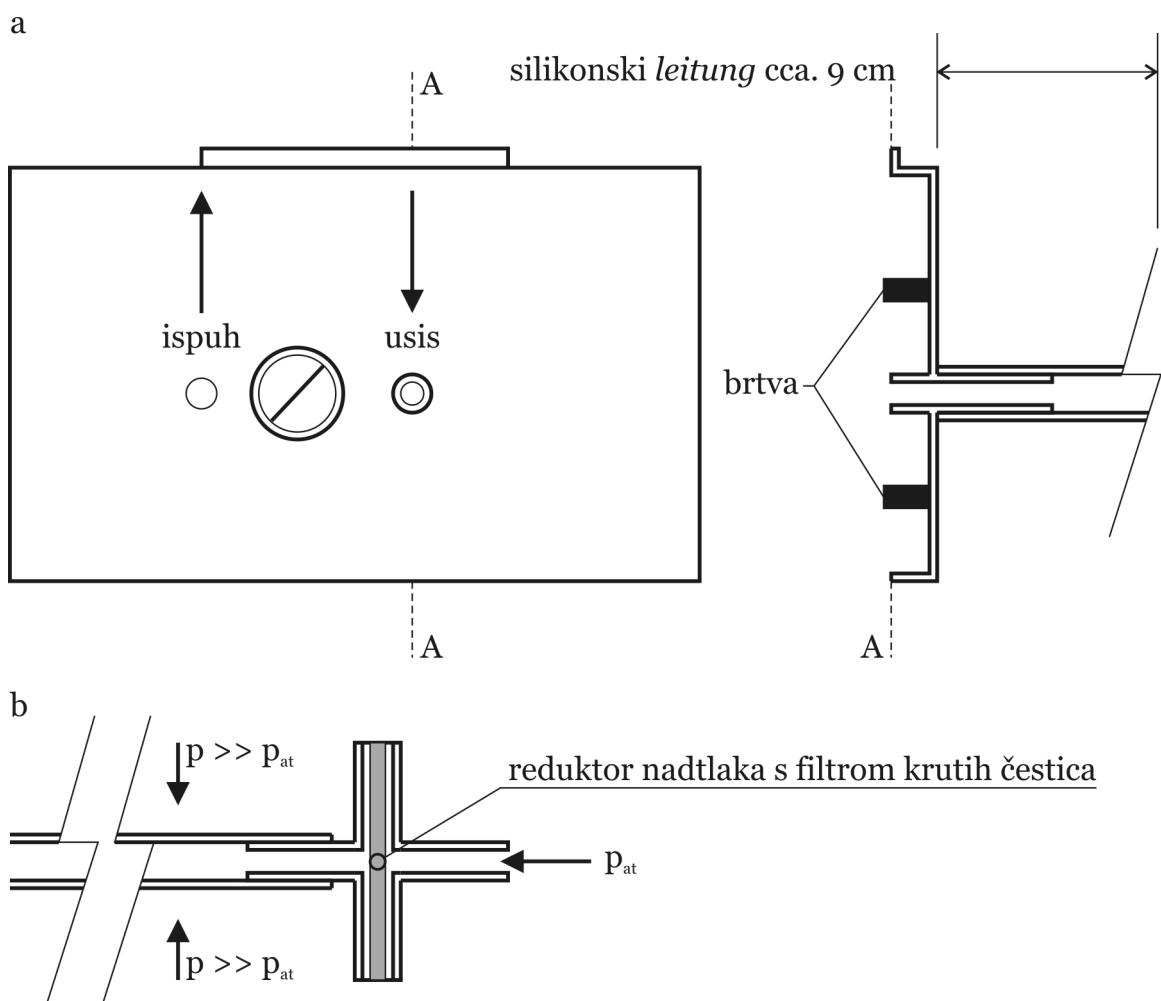
Na početku istraživanja odlučeno je da se postupak i strategija mjerenja oslanja na odgovarajuće norme, čime je omogućena usporedivost analitičkih metoda i dobivenih rezultata istraživanja s rezultatima drugih autora (vidi odjeljak 3.4.1.3.).

Hrvatska se u to vrijeme pripremala za ulazak u EU i u svoje je zakonodavstvo postepeno transponirala zakonska rješenja koja su na snazi u istoj. U takvim regulatornim uvjetima trebalo je mjerenja na temelju kojih se nastojalo procijeniti profesionalnu izloženost pri podzemnim radovima prilagoditi zahtjevima normi koje su bile tada na snazi u EU. Ovaj pristup imali su i drugi istraživači koji su istovremeno provodili slična istraživanja profesionalne izloženosti (vidi poglavlje 2). 1995 godine u EU je stupila na snagu norma EN 689, koja daje upute za ocjenu izloženosti kemijskim štetnostima u radnim atmosferama koje su zasićene opasnim i štetnim tvarima i na razini graničnih vrijednosti (HRN EN 689:2006). Strategija mjerenja pripremana tijekom metodoloških istraživanja podrazumijevala je stacionarno mjerenje poštujući zahtjeve navedene norme. Glavni zahtjevi zadovoljeni su postavljanjem općih načela strategije mjerenja, od kojih je najvažniji takav smještaj instrumenta pri mjerenjima koji mora osigurati dobivanje reprezentativnog podatka o izloženosti u radnim uvjetima (vidi odjeljak 4.2.2.2.).

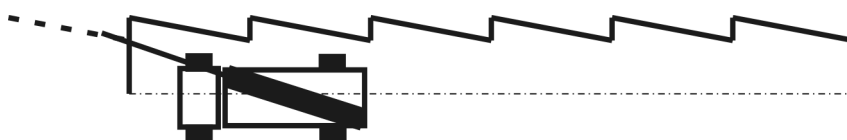
Osim toga, mjerenjima je trebalo dobiti informaciju o potrebnom vremenu razblaženja plinova eksplozije kako bi se nesmetano moglo pristupiti raščišćavanju i utovaru i transportu odminirane stijenske mase. To je značilo da instrument za vrijeme miniranja ostaje u radnom prostoru čela tunelske cijevi i mjeri koncentracije plinova. Da bi se osiguralo sigurno funkcioniranje instrumenta u tim uvjetima trebalo je pronaći takav postupak mjerenja koji će adekvatno zaštititi uporabljena osjetila i instrument i neće dovesti do značajnijih odstupanja izmjerenih vrijednosti od stvarnih koncentracija.

Razmatrane su tri mogućnosti s obzirom na zaštitu instrumenta i osjetila: prva, koja je ispitana na tunelu "Sveti Rok" (vidi odjeljak 4.2.1.) zahtijevala je vanjsku fizičku zaštitu instrumenta i spužvasti filter na zaštitnoj ploči instrumenta (slika 16), a uzorkovanje je izvedeno pasivno; druga mogućnost bila je aktivno uzorkovanje pomoću ugrađene crpke instrumenta iz prostora u kojem se izvode radovi putem cijevi i sonde te naknadno mjerenje instrumentom na udaljenosti većoj od dometa stijenskih krhotina prilikom miniranja. Treća mogućnost bila je zaštita osjetila od zračnog udarnog vala i prašine pomoću dodatne zaštitne ploče sa sustavom zaštite osjetila koji se postavlja na postojeću zaštitnu ploču na kućištu instrumenta pri aktivnom uzorkovanju (slika 31 a i b). Instrument se u tom slučaju

štiti postavljanjem u zaklon koji nastaje kao posljedica ograničenja cikličke tehnologije iskopa (slika 32). Kao najbolja opcija s aspekta zahtjeva primijenjenih normi i zaštite na radu odabrana je ova posljednja.



SLIKA 31. SUSTAV ZA ZAŠTITU OSJETILA OD ZRAČNOG UDARA I PRAŠINE (M 1:1)



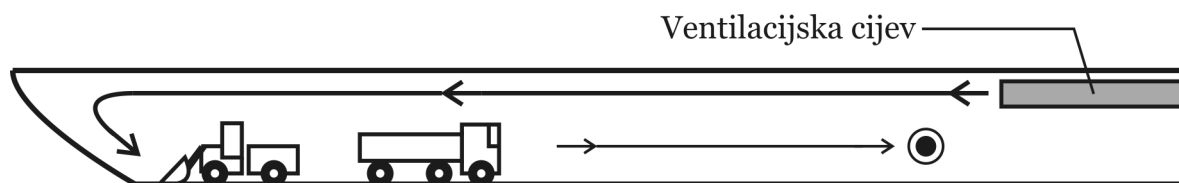
– crtkano je naznačen smjer bušenja konturne minske bušotine

SLIKA 32. NASTAJANJE ZAKLONA USLIJED OGRANIČENJA CIKLIČKE TEHNOLOGIJE ISKOPA




Za dobivanje reprezentativnog podatka o izloženosti u radnim uvjetima instrument je trebalo postaviti što je moguće bliže radnicima. Zato je mjesto opažanja za vrijeme odvijanja bezopasnih radnih operacija s aspekta zaštite instrumenta (torkretiranje, bušenje minskih bušotina i rad minera) odabrano neposredno uz

radnike, u visini glave radnika. Za radne operacije koje slijede neposredno nakon miniranja (raščišćavanje čela i utovar i transport), odabrano mjesto opažanja u prosjeku je bilo na udaljenosti od oko 50 m od čela tunela. Na toj udaljenosti nije se očekivalo moguće oštećenje instrumenta zračnim udarnim valom, a mjerenje se još uvijek odvijalo unutar radnog prostora.

Tipična mjesta opažanja (MO-1 i MO-2) opasnih i štetnih plinova na tunelskim iskopima prikazana su u prilogu 1. Iz tog priloga je vidljivo da se mjerenje odvija ispred ušća ventilacijske cijevi unutar radnog prostora na čelu iskopa. Mjesto opažanja odabire se uz uvjet sigurnog funkcioniranja instrumenta u istrošenoj (povratnoj) zračnoj struji koja se kreće od čela tunelskog iskopa prema ušću tunelske cijevi (slika 33).



LEGENDA

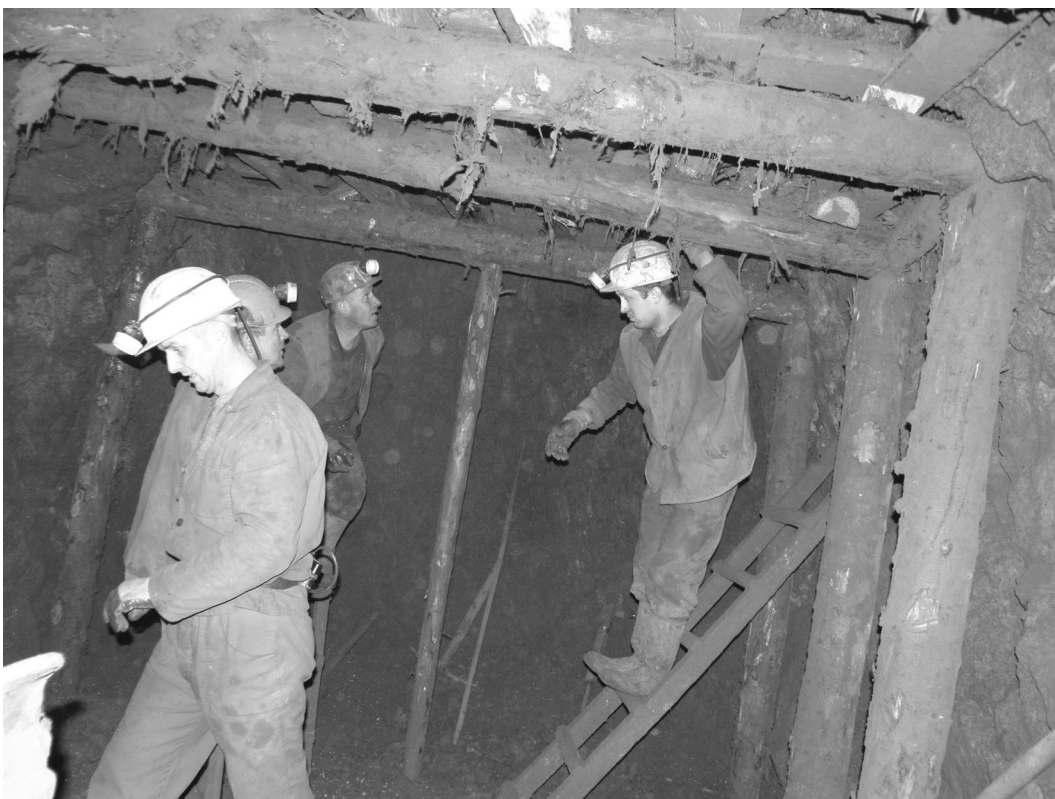
-  Svježi zrak
-  Istrošeni zrak
-  Mjesto opažanja

SLIKA 33. STRUJANJE ZRAKA U RADNOM PROSTORU TUNELSKOG ISKOPA

Ovako postavljena strategija mjerenja na tunelskim iskopima omogućila je dobivanje informacija o potrebnom vremenu razblaženja plinova eksplozije i izloženosti radnika na raščišćavanju i utovaru i transportu odminirane stijenske mase. Ispušni plinovi dizel-mehanizacije nakon razblaženja strujom svježeg zraka koja oplakuje čelo radilišta putuju kroz radni prostor prema mjestu opažanja (slika 33). Zbog toga može doći do izvjesnog dodatnog razblaženja tih plinova prije mjerenja, što je nepovoljno s aspekta odražavanja prave izloženosti radnika u radnom prostoru. Ipak, budući da se mjere komponente koje su teže od zraka (osim CO), nije se očekivalo njihovo znatnije razblaženje i miješanje sa svježom zračnom strujom koja putuje pod stropom tunelske cijevi. Iz tipične krivulje koncentracija plinova u atmosferi radnog prostora tunelskog iskopa (slika 24)

može se jasno razabrati period razblaženja plinova eksplozije i rada dizel-mehanizacije, što ukazuje da je mjesto opažanja dovoljno blizu čela tunelskog iskopa za dobivanje reprezentativnog podatka o izloženosti radnika u radnim uvjetima.

Na rudničkim otkopima nastojalo se uzorkovanje izvesti u zoni disanja rudara. Na slici 34 prikazana je jedna takva zona prilikom mjerenja u jami "Bešpelj" ("Rudnici boksita Jajce"). Tipično mjesto opažanja na rudničkim otkopima prikazano je na slici 30.



SLIKA 34. ZONA UZORKOVANJA PRILIKOM MJERENJA U JAMI "BEŠPELJ"

Radnici za koje se nastojalo procijeniti izloženost pri podzemnim radovima podijeljeni su u skupine prema pojedinim kategorijama poslova. Kategorije su formirane uz uvjet da ih čine skupine radnika koji obavljaju iste ili slične radne zadatke. Na taj način dobiveno je šest homogenih skupina radnika s obzirom na njihovu izloženost. To su: rukovatelj utovarača, rukovatelj tunelske bušilice, mineri, rukovatelj bagera, radnici na torkretiranju i rudari na rudničkim otkopima. Za svaku kategoriju poslova, odnosno, za svaku skupinu radnika, mjereno je

vrijeme zadržavanja u radnom prostoru i razina onečišćujućih tvari u atmosferi tog prostora, te parametri radnog komoditeta i čimbenici od najvećeg utjecaja na isti.

Uzorkovanje prašine izvedeno je prema dobro utvrđenim normiranim postupcima (vidi odjeljak 4.1.). Odabrano vrijeme usrednjavanja za indikatore plinova iznosilo je 1 minutu.

4.4. LABORATORIJSKA ISPITIVANJA

Cilj ovih ispitivanja bio je utvrditi zavisnost odstupanja izmjerenih koncentracija plinova instrumentima od stvarnih koncentracija o vremenu rada ugrađenih osjetila i uvjetima u kojima se izvode mjerenja. Na taj način bi se pobliže odredila preciznost analitičkih metoda koje su navedene u tablicama 24 do 28 za svako uporabljeno osjetilo. Ovo je bilo moguće izvesti međulaboratorijskim ispitivanjima ili mjerenjem standarda nakon određenog perioda uporabe osjetila.

Na žalost čak i danas, a pogotovo u vrijeme započinjanja istraživanja, u Hrvatskoj gotovo da i nema laboratorija sa opremom za ispitivanje profesionalne izloženosti opasnim i štetnim tvarima u radnoj atmosferi. Kako je za uspješno provođenje međulaboratorijskog ispitivanja neophodno da više laboratorija raspolaže s odgovarajućom opremom, odobrenom metodom i osposobljenim ispitivačima, a izbor je bio nedovoljan za ispunjenje tog zahtijeva, iskorištena je jedina opcija i s laboratorijem u kojem su instrumenti umjeravani i ovjeravani dogovoreno je da se prije umjeravanja osjetila ispituju sa standardima (referentnim plinovima). Na taj način dobivena su odstupanja pojedinih osjetila od prave vrijednosti. Spomenuti laboratorij dao je suglasnost za objavu ovih rezultata ispitivanja (prilog 3). Rezultati laboratorijskih ispitivanja dani su u prilogu 2, stranice 1 do 12.

Iz podataka laboratorijskih ispitivanja i podataka deriviranih iz izvještaja Laboratorija za ventilaciju i kvalitetu zraka (tablice 24 do 28 i prilog 5), daje se prikaz koji je značajan za utvrđivanje ove zavisnosti.

Laboratorijska ispitivanja poduzimana su nakon što je završena pojedina kampanja terenskih istraživanja (vidi odjeljak 4.3.). Za svaku provedenu kampanju istraživanja načinjena je analiza podataka iz koje je dobiveno ukupno vrijeme rada osjetila i trajanje intervala rada osjetila iznad pragova koncentracija plinova A1, A2

i > m.o. (iznad područja mjerenja). U tablici 24 dan je sumarni prikaz vremena rada i odstupanja osjetila za prvu kampanju istraživanja (27.3.2002. – 23.12.2003.) na tunelima dionice autoceste Zagreb – Split od Bosiljeva do Sv. Roka.

TABLICA 24. SUMARNI PRIKAZ VREMENA RADA I ODSUPANJA OSJETILA KORIŠTENIH U I KAMPANJI ISTRAŽIVANJA

Datum	Osjetilo	CO ₂	NO	CO	NO ₂
	Tvornički broj	6808365	6809125	6809105	6809155
	Analitička metoda	IC	EC	EC	EC
	Mjerni opseg	25 % Vol.	50 ppm	500 ppm	20 ppm
	A1	0,5 % Vol.	25 ppm	30 ppm	5 ppm
	A2	1 % Vol.	50 ppm	60 ppm	10 ppm
	> m. o. (min.)	0:00	40:37	29:45	59:03
	A1 (min.)	5:07	111:45	1135:27	210:30
	A2 (min.)	0:00	41:55	548:14	115:05
	vrijeme rada (min.)	6065:24	6065:24	6065:24	6065:24
22.12.2003	odstupanje prije	0,12 % Vol.		7,77 ppm	
23.12.2003	odstupanje poslije	0,01 % Vol.	3,00 ppm	1,00 ppm	2,00 ppm

A1 – prvi prag koncentracije plinova, A2 – drugi prag koncentracije plinova

> m. o. (min.) – vrijeme rada osjetila iznad područja mjerenja

A1 (min.), A2 (min.) – vrijeme rada osjetila iznad prvog odnosno drugog praga koncentracije plinova

odstupanje prije – odstupanje prije umjeravanja

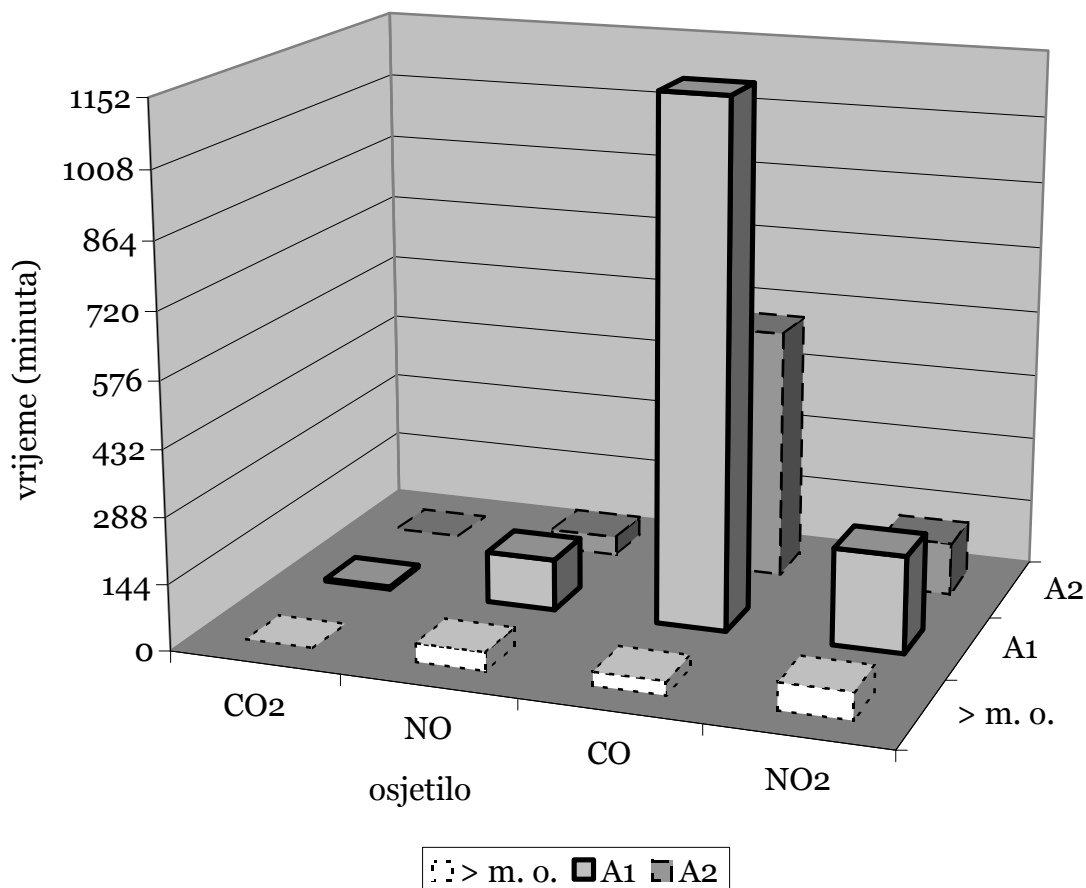
odstupanje poslije – odstupanje poslije umjeravanja

IC – infracrveno osjetilo

EC – elektrokemijsko osjetilo

Trajanje intervala rada pojedinih osjetila iznad pragova koncentracija plinova A1,

A2 i > m.o. iz tablice 24 grafički su prikazani na slici 35.



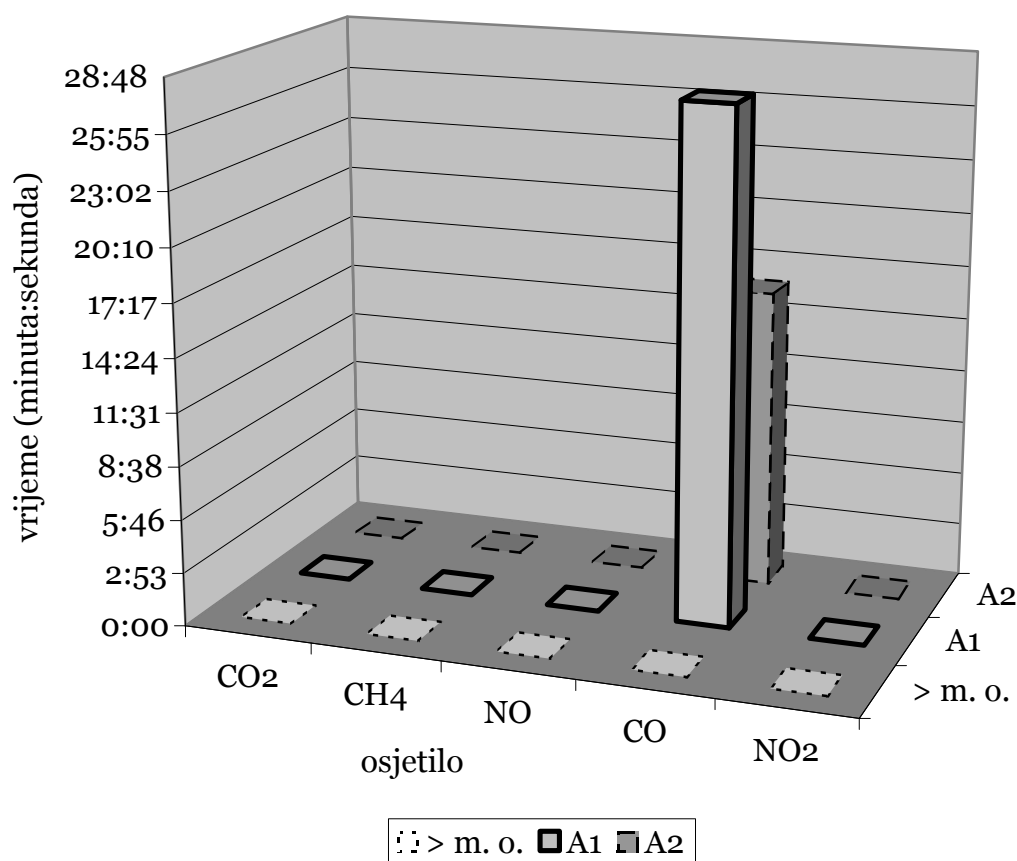
> m. o. (min.) – vrijeme rada osjetila iznad područja mjerenja
 A1, A2 (min.) – vrijeme rada osjetila iznad prvog odnosno drugog praga koncentracije plinova

SLIKA 35. GRAFIČKI PRIKAZ VREMENA RADA OSJETILA KORIŠTENIH U I KAMPANJI ISTRAŽIVANJA

Mjerenje odstupanja od standarda nakon I kampanje istraživanja izvedeno je samo za osjetila za CO₂ i CO (tablica 24). Iz grafikona koji prikazuje vrijeme rada osjetila iznad pojedinih pragova koncentracija u zapljinjenim atmosferama (slika 35), vidljiva je tzv. opterećenost (vrijeme izlaganja osjetila analitu koje je u funkciji trajnosti osjetila kako je razjašnjeno u odjeljku 3.4.5.3.1.2.) pojedinih osjetila prilikom terenskih mjerenja. Najopterećenije osjetilo bilo je osjetilo za ugljikov monoksid, a potom osjetila za dušikove okside, od kojih je više bilo opterećeno ono za dušikov dioksid.

U tablici 25 dan je sumarni prikaz vremena rada i odstupanja osjetila za drugu kampanju istraživanja (23.12.2003. – 10.2.2004.) na tunelu "Mala Kapela". Iz grafikona na slici 36 vidljivo je da je opet najopterećenije osjetilo bilo osjetilo za CO. Na ostalim korištenim osjetilima nisu zabilježene koncentracije iznad praga

A1. Na kraju ove kampanje istraživanja nabavljen je novi instrument MULTIWARN ARUA 0180 sa osjetilima za kisik (O₂), sumporov dioksid (SO₂) i acetaldehid (C₂H₄O), koja su umjerena 10.2.2004. godine (prilog 2, stranica 5). Posljednja dva osjetila odabrana su kako bi se proširilo određivanje koncentracija plinova ispuha dizelovih motora za još dvije karakteristične komponente, s namjerom da se osjetilo za acetaldehid što prije prekalibrira u formaldehid (HCHO). Osjetilom za određivanje razine kisika namjeravalo se dobiti bolji uvid u stanje jamske atmosfere. Iz tablice 25 vidljivo je da su odstupanja nakon umjeravanja novih osjetila u rangu odstupanja osjetila za dušikove okside prije umjeravanja, koja u ovoj kampanji istraživanja nisu bila znatnije opterećena. To potvrđuje pretpostavku da do većih odstupanja dolazi onda kada su osjetila izložena plinu za kojeg su predviđena.



> m. o. (min.) – vrijeme rada osjetila iznad područja mjerenja
 A1, A2 (min.) – vrijeme rada osjetila iznad prvog odnosno drugog praga koncentracije plinova

SLIKA 36. GRAFIČKI PRIKAZ VREMENA RADA OSJETILA KORIŠTENIH U II KAMPANJI ISTRAŽIVANJA

TABLICA 25. SUMARNI PRIKAZ VREMENA RADA I Odstupanja osjetila korištenih u II kampanji istraživanja

Datum	Osjetilo	CO2	CH4	NO	CO	NO2	O2	SO2	C2H4O
Tvornički broj	6808365	6808280	6809125	6809105	6809155	6809130	6809160	6809115	
Analička metoda	IC	KAT	EC	EC	EC	EC	EC	EC	
Mjerni opseg	25 % Vol.	100 % UEG	50 ppm	500 ppm	20 ppm	25 % Vol.	20 ppm	50 ppm	
A1	0,5 % Vol.	10 % UEG	25 ppm	30 ppm	5 ppm	19 % Vol.	2 ppm	10 ppm	
A2	1 % Vol.	20 % UEG	50 ppm	60 ppm	10 ppm	23 % Vol.	4 ppm	20 ppm	
> m. o. (min.)	0:00	0:00	0:00	0:00	0:00	0:00			
A1 (min.)	0:00	0:00	0:00	27:32	0:00	0:00			
A2 (min.)	0:00	0:00	0:00	16:09	0:00	0:00			
vrijeme rada (min.)	282:25		282:25	282:25	282:25	282:25			
4.2.2004 odstupanje prije	0,07 % Vol.	0,00 % UEG	1,00 ppm	5,60 ppm	0,39 ppm				
10.2.2004 odstupanje poslije						0,08 % Vol.	0,10	0,90	

A1 – prvi prag koncentracije plinova, A2 – drugi prag koncentracije plinova

> m. o. (min.) – vrijeme rada osjetila iznad područja mjerenja

A1 (min.), A2 (min.) – vrijeme rada osjetila iznad prvog odnosno drugog praga koncentracije plinova

odstupanje prije – odstupanje prije umjeravanja

odstupanje poslije – odstupanje poslije umjeravanja

IC – infracrveno osjetilo

KAT – katalitičko osjetilo

EC – elektrokemijsko osjetilo

U tablici 26 dan je sumarni prikaz vremena rada i odstupanja osjetila za treću kampanju istraživanja (10.2.2004. – 17.9.2008.) na tunelima na trasi autoceste Rijeka – Zagreb i riječkoj obilaznici, a jedan dio ove kampanje provodio se u rudnicima koji su preuređivani ili korišteni u turističke svrhe. Također, u ljeto 2004. godine izvedena su mjerenja na odlagalištu komunalnog otpada gdje su izmjerene povišene koncentracije metana (CH_4). Zanimljivo je primjetiti relativno velika odstupanja osjetila za dušikove okside. Grafikon opterećenja osjetila prikazan je na slici 37.

Nakon treće kampanje istraživanja promijenjena je konfiguracija instrumenta MULTIWARN ARSA 0403, te je potom izvedeno umjeravanje novih osjetila za amonijak (NH_3), metilalilsulfid ($\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$) i sumporovodik (H_2S) 25.9.2008. Konfiguracija instrumenta od 25.9.2008. prilagođena je mjerenjima plinova na odlagalištu komunalnog otpada (tablica 26). Također, osjetilo za acetaldehid ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) je prekalibrirano u formaldehid (HCHO). Odstupanja nakon umjeravanja dana su u tablici 26 i prilogu 2, stranica 7 i 8.

TABLICA 26. SUMARNI PRIKAZ VREMENA RADA I Odstupanja osjetila korištenih u III kampanji istraživanja

Datum	Osjetilo	CO2	CH4	NO	CO	NO2	O2	SO2	C2H4O
	Tvornički broj	6808365	6808280	6809125	6809105	6809155	6809130	6809160	6809115
	Analička metoda	IC	KAT	EC	EC	EC	EC	EC	EC
	Mjerni opseg	25 % Vol.	100 % UEG	50 ppm	500 ppm	20 ppm	25 % Vol.	20 ppm	50 ppm
	A1	0,5 % Vol.	10 % UEG	25 ppm	30 ppm	5 ppm	19 % Vol.	2 ppm	10 ppm
	A2	1 % Vol.	20 % UEG	50 ppm	60 ppm	10 ppm	23 % Vol.	4 ppm	20 ppm
	> m. o. (min.)	57:31	184:13	4:06	1:25	39:03	0:00	0:00	113:27
	A1 (min.)	649:04	601:05	22:33	372:24	160:31	3:02	0:00	533:47
	A2 (min.)	612:31	445:55	4:34	132:36	102:01	0:00	0:00	240:06
	vrijeme rada (min.)	2693:28	2693:28	2693:28	2693:28	2693:28	2693:28	2693:28	2693:28
17.9.2008	odstupanje prije	0,14 % Vol.	5,00 % UEG	19,00 ppm	4,00 ppm	8,40 ppm			
	Osjetilo	CO2	CH4	NH3	C4H8S	H2S	O2	SO2	HCHO
	Tvornički broj	6808365	6808280	6809145	6809200	6809180	6809130	6809160	6809115
	Analička metoda	IC	KAT	EC	EC	EC	EC	EC	EC
	Mjerni opseg	25 % Vol.	100 % Vol.	200 ppm	20 ppm	500 ppm	25 % Vol.	20 ppm	50 ppm
	A1	0,5 % Vol.	4,4 % Vol.	20 ppm	10 ppm	50 ppm	19 % Vol.	2 ppm	10 ppm
	A2	1 % Vol.	8,8 % Vol.	40 ppm	20 ppm	100 ppm	23 % Vol.	4 ppm	20 ppm
25.9.2008	odstupanje poslije	0,02 % Vol.	0,86 % Vol.	0,10 ppm	0,40 ppm	6,00 ppm	0,10 % Vol.	0,40 ppm	1,00 ppm

A1 – prvi prag koncentracije plinova, A2 – drugi prag koncentracije plinova

> m. o. (min.) – vrijeme rada osjetila iznad područja mjerenja

A1 (min.), A2 (min.) – vrijeme rada osjetila iznad prvog odnosno drugog praga koncentracije plinova

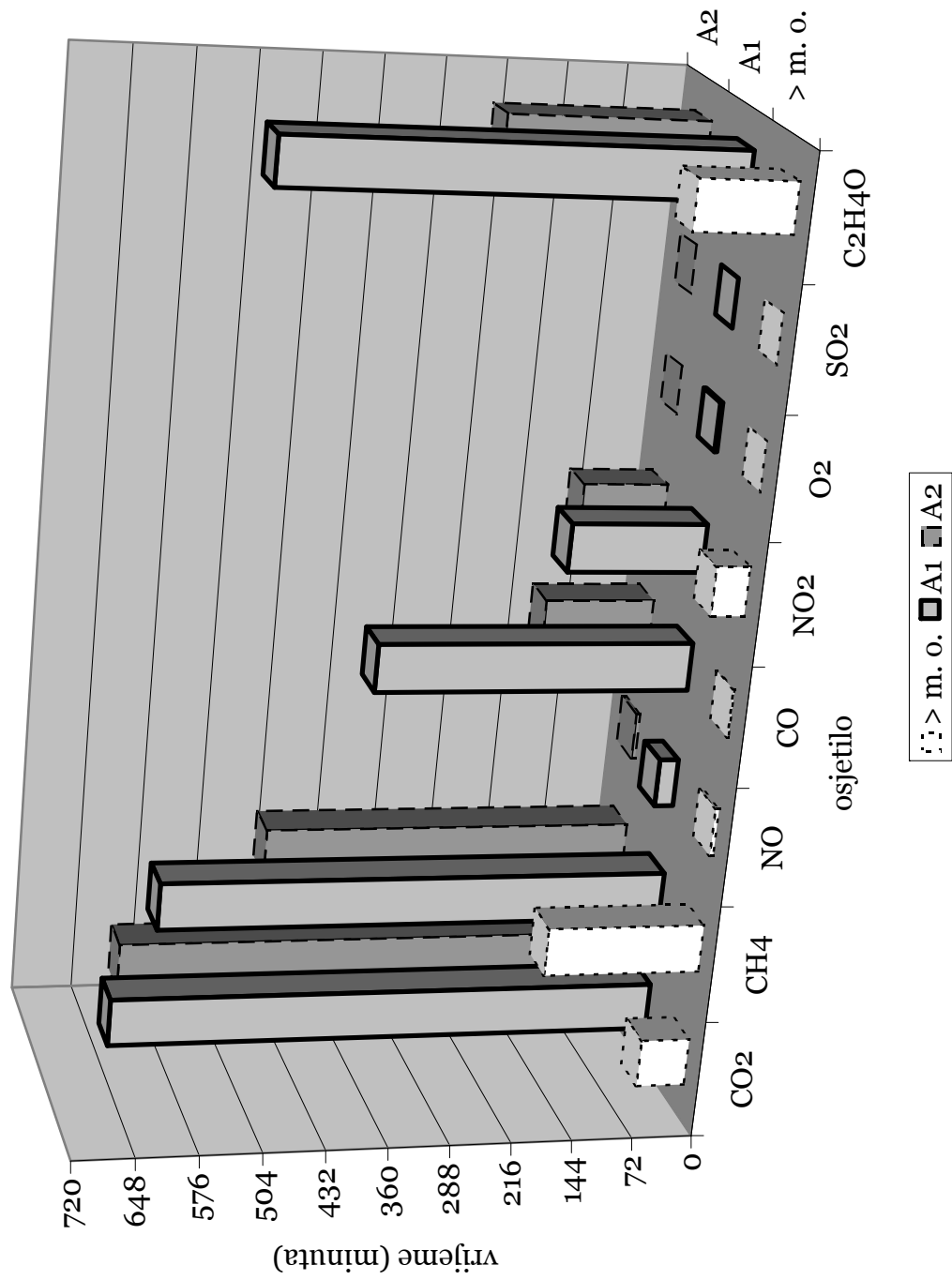
odstupanje prije – odstupanje prije umjeravanja

odstupanje poslije – odstupanje poslije umjeravanja

IC – infracrveno osjetilo

KAT – katalitičko osjetilo

EC – elektrokemijsko osjetilo



> m. o. (min.) – vrijeme rada osjetila iznad područja mjerenja
 A1, A2 (min.) – vrijeme rada osjetila iznad prvog odnosno drugog praga koncentracije plinova
 SLIKA 37. GRAFIČKI PRIKAZ VREMENA RADA OSJETILA KORIŠTENIH U III KAMPANJI ISTRAŽIVANJA

U tablici 27 dan je sumarni prikaz vremena rada i odstupanja osjetila za četvrtu kampanju istraživanja (25.9.2008. – 19.3.2009.). U ovoj kampanji istraživanja uporabljena je konfiguracija instrumenata od 25.9.2008. koja je prilagođena primjeni na odlagalištima komunalnog otpada.

Nakon četvrte kampanje istraživanja ponovno su vraćena osjetila za dušikove okside i ugljikov monoksid kako bi se konfiguracija instrumenta MULTIWARN ARSA 0403 prilagodila mjerenjima plinova koji se javljaju pri podzemnim radovima. Ispitivanje osjetila izvedeno je 20.3.2009. Odstupanja nakon umjeravanja dana su u tablici 27 i prilogu 2, stranica 10.

TABLICA 27. SUMARNI PRIKAZ VREMENA RADA I ODSUPANJA OSJETILA KORIŠTENIH U IV KAMPANJI ISTRAŽIVANJA

Datum	Osjetilo	CO2	CH4	NH3	C4H8S	H2S	O2	SO2	HCHO
	Tvornički broj	6808365	6808280	6809145	6809200	6809180	6809130	6809160	6809115
	Analička metoda	IC	KAT	EC	EC	EC	EC	EC	EC
	Mjerni opseg	25 % Vol.	100 % Vol.	200 ppm	20 ppm	500 ppm	25 % Vol.	20 ppm	50 ppm
	A1	0,5 % Vol.	4,4 % Vol.	20 ppm	10 ppm	50 ppm	19 % Vol.	2 ppm	10 ppm
	A2	1 % Vol.	8,8 % Vol.	40 ppm	20 ppm	100 ppm	23 % Vol.	4 ppm	20 ppm
	> m. o. (min)	0:00	0:00	0:00	0:00	0:00	0:00	0:00	0:00
	A1 (min)	0:00	0:00	0:00	0:00	0:00	0:00	0:00	0:00
	A2 (min)	0:00	0:00	0:00	0:00	0:00	0:00	0:00	0:00
	vrijeme rada (min)	12454:50	12454:50	12454:50	12454:50	12454:50	12454:50	12454:50	12454:50
19.3.2009	odstupanje prije						0,20 % Vol.	0,90 ppm	0,07 ppm
	Osjetilo	CO2	CH4	NO	CO	NO2	O2	SO2	HCHO
	Tvornički broj	6808365	6808280	6809125	6809105	6809155	6809130	6809160	6809115
	Analička metoda	IC	KAT	EC	EC	EC	EC	EC	EC
	Mjerni opseg	25 % Vol.	100 % Vol.	50 ppm	500 ppm	20 ppm	25 % Vol.	20 ppm	50 ppm
	A1	0,5 % Vol.	4,4 % Vol.	25 ppm	30 ppm	5 ppm	19 % Vol.	2 ppm	10 ppm
	A2	1 % Vol.	8,8 % Vol.	50 ppm	60 ppm	10 ppm	23 % Vol.	4 ppm	20 ppm
20.3.2009	odstupanje poslije	0,03 % Vol.	0,00 % Vol.	0,00 ppm	0,15 ppm	0,86 ppm			

A1 – prvi prag koncentracije plinova, A2 – drugi prag koncentracije plinova

> m. o. (min.) – vrijeme rada osjetila iznad područja mjerenja

A1 (min.), A2 (min.) – vrijeme rada osjetila iznad prvog odnosno drugog praga koncentracije plinova

odstupanje prije – odstupanje prije umjeravanja

odstupanje poslije – odstupanje poslije umjeravanja

IC – infracrveno osjetilo

KAT – katalitičko osjetilo

EC – elektrokemijsko osjetilo

U tablici 28 dan je sumarni prikaz vremena rada i odstupanja osjetila za petu kampanju istraživanja (19.3.2009. – 17.6.2010.) u "Rudnicima boksita Jajce" i rudniku "Zrinski". U posljednjoj kampanji istraživanja primijenjena je konfiguracija instrumenta od 20.3.2009. koja je prilagođena za mjerenja u podzemnim prostorijama i prostorima. Nakon ove kampanje istraživanja osjetila su ispitana s standardima. Odstupanja prilikom ispitivanja (prije umjeravanja) dana su u tablici 28 i prilogu 2, stranice 11 i 12.

TABLICA 28. SUMARNI PRIKAZ VREMENA RADA I ODSUPANJA OSJETILA KORIŠTENIH U V KAMPANJI ISTRAŽIVANJA

Datum	Osjetilo	CO2	CH4	NO	CO	NO2	O2	SO2	HCHO
	Tvornički broj	6808365	6808280	6809125	6809105	6809155	6809130	6809160	6809115
	Analiitička metoda	IC	KAT	EC	EC	EC	EC	EC	EC
	Mjerni opseg	25 % Vol.	100 % Vol.	50 ppm	500 ppm	20 ppm	25 % Vol.	20 ppm	50 ppm
	A1	0,5 % Vol.	4,4 % Vol.	25 ppm	30 ppm	5 ppm	19 % Vol.	2 ppm	10 ppm
	A2	1 % Vol.	8,8 % Vol.	50 ppm	60 ppm	10 ppm	23 % Vol.	4 ppm	20 ppm
	> m. o. (min)	0:00	0:00	0:00	0:00	0:00	0:00	0:00	0:00
	A1 (min)	0:00	0:00	0:00	0:00	0:00	0:00	0:00	7:43
	A2 (min)	0:00	0:00	0:00	0:00	0:00	0:00	0:00	0:00
	vrijeme rada (min)	780:24	780:24	780:24	780:24	780:24	780:24	780:24	780:24
17.6.2010	odstupanje prije			3,00 ppm	1,00 ppm	0,70 ppm		0,90 ppm	0,20 ppm

A1 – prvi prag koncentracije plinova, A2 – drugi prag koncentracije plinova

> m. o. (min.) – vrijeme rada osjetila iznad područja mjerenja

A1 (min.), A2 (min.) – vrijeme rada osjetila iznad prvog odnosno drugog praga koncentracije plinova
odstupanje prije – odstupanje prije umjeravanja

IC – infracrveno osjetilo

KAT – katalitičko osjetilo

EC – elektrokemijsko osjetilo

Pretpostavljeno je kako je moguće na osnovu predočenih podataka iz tablica 24 do 28 istražiti preciznost mjerenja osjetilima u uvjetima u kojima se ona koriste i o trajanju njihova korištenja.

Određena konfiguracija instrumenta odgovara zahtjevima za ispitivanjem profesionalne izloženosti u različitim uvjetima, ovisno o radnim operacijama i mehanizaciji koja se koristi, a često i o prirodnim uvjetima. Zbog toga što je svaka prethodno navedena kampanja istraživanja imala svoje specifičnosti, svaki puta je ponešto izmijenjena konfiguracija instrumenta. Međutim, zbog određenih poteškoća nisu se mogla ispitati odstupanja na svim osjetilima nakon svake poduzete kampanje istraživanja, pa se nastojalo ispitati ona osjetila za koja se smatralo da su najopterećenija pri mjerenjima. Tako su u tablici 29 prikazani sumarni rezultati laboratorijskih ispitivanja osjetila za CO₂.

TABLICA 29. SUMARNI REZULTATI LABORATORIJSKIH ISPITIVANJA OSJETILA ZA CO₂

Kampanja	1.	2.	3.
Tvornički broj	6808365	6808365	6808365
> m. o. (min.)	0:00	0:00	57:31
A1 (min.)	5:07	0:00	649:04
A2 (min.)	0:00	0:00	612:31
vrijeme rada (min.)	6065:24	282:25	2693:28
odstupanje prije (% Vol.)	0,12	0,07	0,14
odstupanje poslije (% Vol.)	0,01		0,02

> m. o. (min.) – vrijeme rada osjetila iznad područja mjerenja

A1 (min.), A2 (min.) – vrijeme rada osjetila iznad prvog odnosno drugog praga koncentracije plinova

odstupanje prije – odstupanje prije umjeravanja

odstupanje poslije – odstupanje poslije umjeravanja

U tablici 30 prikazani su sumarni rezultati laboratorijskih ispitivanja osjetila za NO.

TABLICA 30. SUMARNI REZULTATI LABORATORIJSKIH ISPITIVANJA OSJETILA ZA NO

Kampanja	2.	3.	5.
Tvornički broj	6809125	6809125	6809125
> m. o. (min.)	0:00	4:06	0:00
A1 (min.)	0:00	22:33	0:00
A2 (min.)	0:00	4:34	0:00
vrijeme rada (min.)	282:25	2693:28	780:24
odstupanje prije (ppm)	1,00	19,00	3,00
odstupanje poslije (ppm)		0,10	

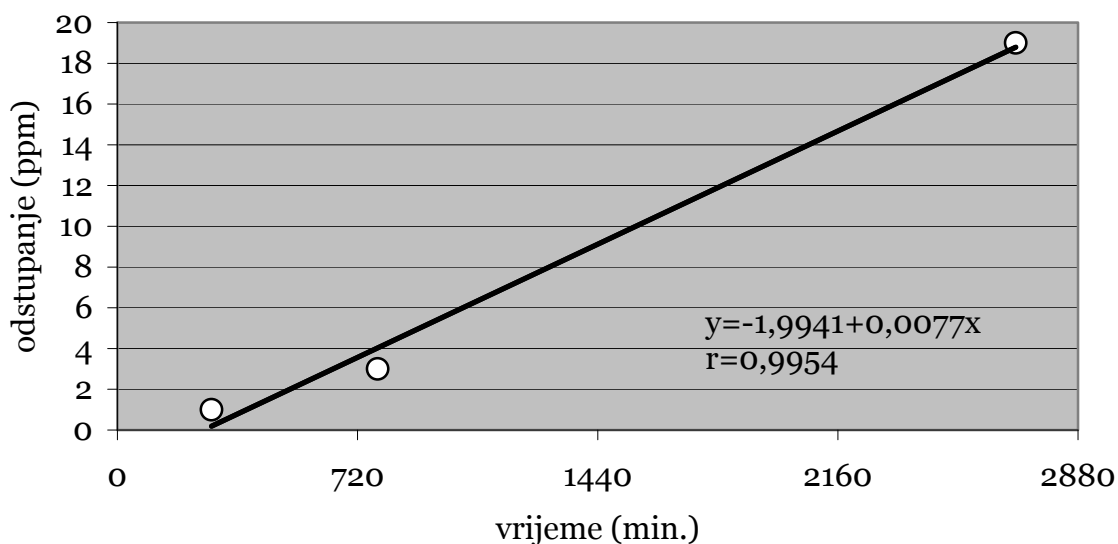
> m. o. (min.) – vrijeme rada osjetila iznad područja mjerenja

A1 (min.), A2 (min.) – vrijeme rada osjetila iznad prvog odnosno drugog praga koncentracije plinova

odstupanje prije – odstupanje prije umjeravanja

odstupanje poslije – odstupanje poslije umjeravanja

Povezanost vrijednosti odstupanja i ukupnog vremena rada osjetila za NO prikazano je dijagramom na slici 38.



SLIKA 38. POVEZANOST VRIJEDNOSTI ODSUPANJA I UKUPNOG VREMENA RADA OSJETILA ZA NO

Osjetilo za CO se tijekom čitavog istraživanja, a naročito u I kampanji pokazalo najopterećenijim. U tablici 31 prikazani su sumarni rezultati laboratorijskih ispitivanja za to osjetilo.

TABLICA 31. SUMARNI REZULTATI LABORATORIJSKIH ISPITIVANJA OSJETILA ZA CO

Kampanja	1.	2.	3.	5.
Tvornički broj	6809105	6809105	6809105	6809105
> m. o. (min.)	29:45	0:00	1:25	0:00
A1 (min.)	1135:27	27:32	372:24	0:00
A2 (min.)	548:14	16:09	132:36	0:00
vrijeme rada (min.)	6065:24	282:25	2693:28	780:24
odstupanje prije (ppm)	7,77	5,60	4,00	1,00
odstupanje poslije (ppm)	1,00		0,40	

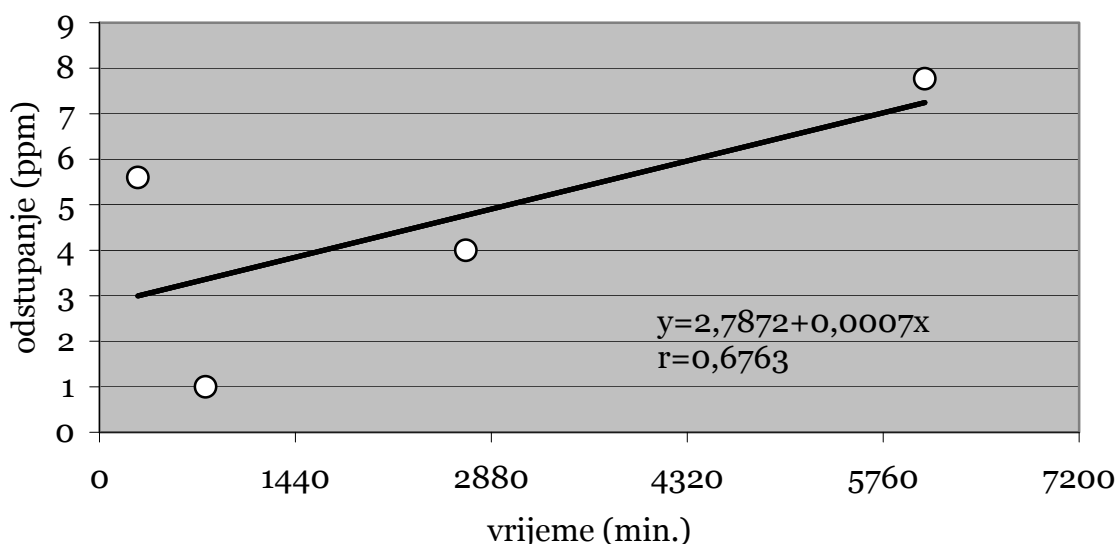
> m. o. (min.) – vrijeme rada osjetila iznad područja mjerenja

A1 (min.), A2 (min.) – vrijeme rada osjetila iznad prvog odnosno drugog praga koncentracije plinova

odstupanje prije – odstupanje prije umjeravanja

odstupanje poslije – odstupanje poslije umjeravanja

Povezanost vrijednosti odstupanja i ukupnog vremena rada osjetila za CO prikazana je dijagramom na slici 39.



SLIKA 39. POVEZANOST VRIJEDNOSTI ODSUPANJA I UKUPNOG VREMENA RADA OSJETILA ZA CO

Osjetilo koje je bilo znatnije opterećeno u odnosu na ostala osjetila, ali manje nego osjetilo za CO, bilo je ono za NO₂. U tablici 32 prikazani su sumarni rezultati laboratorijskih ispitivanja za to osjetilo.

TABLICA 32. SUMARNI REZULTATI LABORATORIJSKIH ISPITIVANJA OSJETILA ZA NO₂

Kampanja	2.	3.	5.
Tvornički broj	6809155	6809155	6809155
> m. o. (min.)	0:00	39:03	0:00
A1 (min.)	0:00	160:31	0:00
A2 (min.)	0:00	102:01	0:00
vrijeme rada (min.)	282:25	2693:28	780:24
odstupanje prije (ppm)	0,39	8,40	0,70
odstupanje poslije (ppm)		6,00	

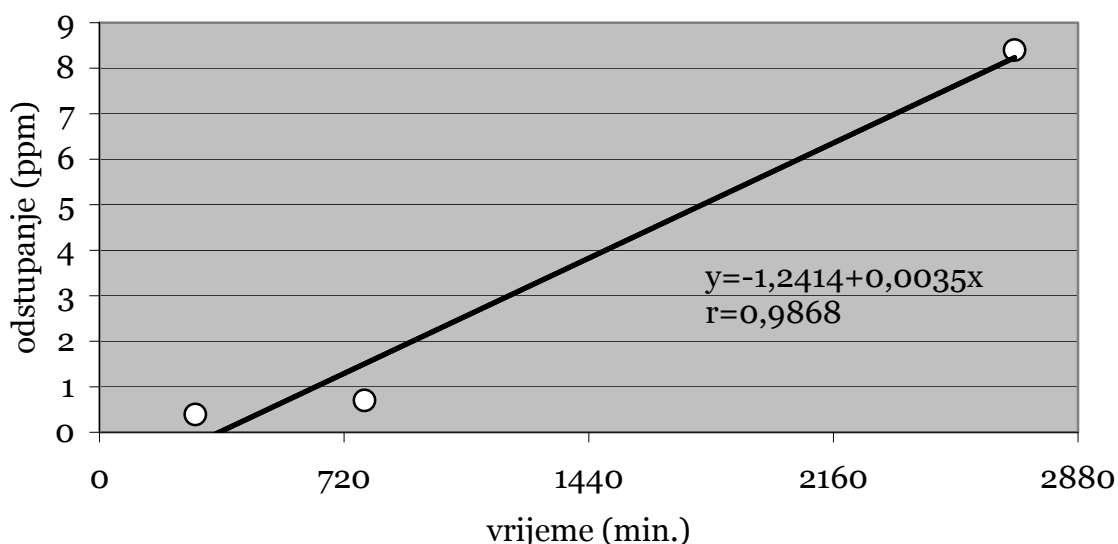
> m. o. (min.) – vrijeme rada osjetila iznad područja mjerenja

A1 (min.), A2 (min.) – vrijeme rada osjetila iznad prvog odnosno drugog praga koncentracije plinova

odstupanje prije – odstupanje prije umjeravanja

odstupanje poslije – odstupanje poslije umjeravanja

Povezanost vrijednosti odstupanja i ukupnog vremena rada osjetila za NO₂ prikazano je dijagramom na slici 40.



SLIKA 40. POVEZANOST VRIJEDNOSTI ODSUPANJA I UKUPNOG VREMENA RADA OSJETILA ZA NO₂

Regresijska analiza podataka iz tablica 29 do 32 upućuje na linearnost vrijednosti odstupanja osjetila od standarda s obzirom na trajanje radnih intervala osjetila. Veće vrijednosti koeficijenata korelacije dobivene su između vrijednosti odstupanja elektrokemijskih osjetila i radnih intervala tih osjetila od koeficijenta korelacije za istu pojavu za infracrveno osjetilo. Jednadžbe pravaca dobivenih

linearnom regresijom za radne intervale preko praga koncentracije A1 dane su u tablici 33, a za ukupno vrijeme rada osjetila u tablici 34.

TABLICA 33. REGRESIJSKE JEDNADŽBE ZA ODNOS ODSTUPANJA OSJETILA I VREMENA RADA OSJETILA PREKO PRAGA KONCENTRACIJA A1

Analit	r	y=a+bx
CO ₂	0,72531	y=0,0947+7×10 ⁻⁵ x
NO	0,99485	y=2+0,7539x
CO	0,7551	y=3,0308+0,0041x
NO ₂	0,99942	y=0,545+0,0489x

r – koeficijent korelacije, y=a+bx – jednačba pravca linearne regresije

TABLICA 34. REGRESIJSKE JEDNADŽBE ZA ODNOS ODSTUPANJA OSJETILA I UKUPNOG VREMENA RADA OSJETILA

Analit	r	y=a+bx
CO ₂	0,6214	y=0,0868+7,7×10 ⁻⁶ x
NO	0,99546	y=-1,9941+0,0077x
CO	0,67627	y=2,7872+0,0007x
NO ₂	0,98679	y=-1,2414+0,0035x

r – koeficijent korelacije, y=a+bx – jednačba pravca linearne regresije

Strmiji nagibi pravaca ovisnosti vrijednosti odstupanja osjetila o vremenu korištenja u jako zapljinjenim atmosferama (tablica 33) i ukupnog vremena rada osjetila bez obzira na uvjete korištenja (tablica 34) za elektrokemijska osjetila (NO, CO, NO₂) znače njihovu veću osjetljivost na uvjete korištenja i starost u odnosu na infracrveno osjetilo (CO₂), što je u skladu sa tvrdnjama proizvođača. Na osnovu dobivenih pravaca ovisnosti odstupanja osjetila i ukupnog vremena rada može se prognozirati vrijeme do ponovnog umjeravanja osjetila (tablica 35).

TABLICA 35. PROGNOZA VREMENA DO PONOVOG UMJERAVANJA OSJETILA

Analit	Dozvoljeno odstupanje prema preporuci proizvođača (prilog 2)	$y=a+bx$	Radnih minuta	Radnih sati
CO ₂	0,05 % Vol.	$y=0,0868+7,7\times 10^{-6}x$	nedovoljan broj ispitivanja	nedovoljan broj ispitivanja
NO	15,10 ppm	$y=-1,9941+0,0077x$	2220	37
CO	6,55 ppm	$y=2,7872+0,0007x$	5375	89
NO ₂	4,60 ppm	$y=-1,2414+0,0035x$	1668	27

$y=a+bx$ – jednačba pravca linearne regresije

4.4.1. Validacija analitičkih metoda

Na osnovu podataka laboratorijskih ispitivanja osjetila (prilog 2) i zahtjeva norme HRN EN 482:2008 izračunate su kombinirane mjerne nesigurnosti za metode određivanja najčešće prisutnih onečišćujućih tvari pri podzemnim radovima: ugljikova dioksida (CO₂), ugljikova monoksida (CO) i dušikovih oksida (NO_x) prema (8):

$$u_c = \sqrt{u_{OT_{maks}}^2 + u_L^2 + u_S^2}, \quad (8)$$

gdje je u_c kombinirana mjerna nesigurnost, $u_{OT_{maks}}$ nesigurnost povezana s tipom mjerila, u_L nesigurnost povezana sa standardnim odstupanjem i u_S nesigurnost povezana sa sustavnom pogreškom.

Nesigurnost povezana s tipom mjerila $u_{OT_{maks}}$ izračunata je prema (9):

$$u_{OT_{maks}} = \left(\frac{OT_{maks}}{\sqrt{3}} \right), \quad (9)$$

gdje je OT_{maks} maksimalno odstupanje tipa mjerila (dozv. odstupanje) i za metode određivanja navedenih onečišćujućih tvari dano je u izvještajima o ispitivanjima osjetila (prilog 2 i tablica 36).

TABLICA 36. DOZVOLJENA ODSTUPANJA

	CO ₂	NO	CO	NO ₂
OT_{maks}	0,05 % Vol.	15,1 ppm	6,55 ppm	4,6 ppm

Nesigurnost povezana sa standardnim odstupanjem u_L izračunata je prema (10):

$$u_L = \left(\frac{s}{\sqrt{n}} \right), \quad (10)$$

gdje je s standardno odstupanje i n broj mjerenja.

Nesigurnost povezana sa sustavnom pogreškom u_s izračunata je prema (11):

$$u_s = (L - \bar{X}), \quad (11)$$

gdje je L koncentracija standarda i \bar{X} aritmetička sredina koncentracija dobivenih ispitivanjem osjetila istim standardom.

U tablici 37 dane su izračunate kombinirane mjerne nesigurnosti na kraju svake kampanje istraživanja za metode određivanja navedenih onečišćujućih tvari, zatim izračunate proširene mjerne nesigurnosti za te iste tvari, koncentracije standarda i koncentracije standarda zahtijevane normom HRN EN 45544-1:2008.

TABLICA 37. IZRAČUNATE KOMBINIRANE I PROŠIRENE MJERNE NESIGURNOSTI ZA POJEDINE ANALITIČKE METODE ODREĐIVANJA ONEČIŠĆUJUĆIH TVARI

Kampanja		1.	2.	3.	5.
u_c	CO ₂ (% Vol.)	0,091	0,076	0,143	
	NO (ppm)		8,768	20,905	9,220
	CO (ppm)	8,472	6,193	5,505	3,912
	NO ₂ (ppm)		2,676	8,810	2,746
U	CO ₂ (% Vol.)	0,182	0,152	0,286	
	NO (ppm)		17,536	41,810	18,440
	CO (ppm)	16,944	12,386	11,010	7,824
	NO ₂ (ppm)		5,352	17,620	5,492
L_1	CO ₂ (% Vol.)	1 % Vol.	0 % Vol.	2 % Vol.	
	NO (ppm)		0 ppm	150 ppm	25 ppm
	CO (ppm)	131 ppm	0 ppm	50 ppm	50 ppm
	NO ₂ (ppm)		0 ppm	30 ppm	10 ppm
L_2	CO ₂ (% Vol.)		0,5 % Vol.		
	NO (ppm)		25 ppm		
	CO (ppm)		50 ppm		
	NO ₂ (ppm)		3 ppm		

u_c – kombinirana mjerna nesigurnost

$U=2 \times u_c$ – proširena mjerna nesigurnost prema HRN EN 482:2008

L_1 – koncentracije standarda

L_2 – koncentracije standarda prema normi HRN EN 45544-1:2008

Proširena mjerna nesigurnost zahtijevana normom HRN EN 482:2008 iznosi 50 % od koncentracija standarda prema HRN EN 45544-1:2008. To znači da kada se gleda striktno poštivanje zahtijeva normi analitičke metode određivanja dušikovih oksida (elektrokemijska osjetila) ne bi njima udovoljavale. Npr. za dušikov monoksid (NO) izračunate proširene mjerne nesigurnosti (U) na kraju 2., 3. i 5. kampanje istraživanja iznose redom 17,5; 41,8 i 18,4 ppm (tablica 37), što je veće od $50 \% \times 25$ ppm. Isto tako, za ugljikov dioksid (CO₂) proširena mjerna nesigurnost (U) na kraju treće kampanje istraživanja iznosi 0,286 % Vol. (tablica 37), što je veće od $50 \% \times 0,5$ % Vol.. Međutim, iz tablice 37 i priloga 2 se može vidjeti da su koncentracije standarda kojima su ispitivana osjetila za dušikove okside nakon 3. kampanje, a za dušikov dioksid (NO₂) i nakon 5. kampanje daleko iznad onih koncentracija koje su zahtijevane normom HRN EN 45544-1:2008. Koncentracija standarda kojim je ispitivano osjetilo za dušikov monoksid (NO) nakon 3. kampanje višestruko premašuje mjerni opseg osjetila (50 ppm), a osjetilo za dušikov dioksid (NO₂) ispitivano je standardom čija je koncentracija 50 % veća od mjernog opsega tog osjetila (20 ppm). Umjerni laboratorij Dräger Safety d.o.o. gdje su izvedena ispitivanja osjetila standardima objasnio je ovakvo odstupanje

koncentracija standarda od onih zahtijevanih normom HRN EN 45544-1:2008 nemogućnošću nabavke standarda tih koncentracija, odnosno dugim periodom isporuke tih standarda. To znači da su i odstupanja izmjerena na tim osjetilima razmjerno veća nego da su osjetila ispitivana koncentracijama standarda koje su zahtijevane normom HRN EN 45544-1:2008, pa se i iz tablice 37 može vidjeti da se proširena mjerna nesigurnost za ta osjetila približava zahtijevanoj kada su koncentracije standarda niže. Iz tipične krivulje koncentracija plinova u atmosferi radnog prostora tunelskog iskopa (slika 24) može se vidjeti da osjetila za određivanje dušikovih oksida dobro prate situaciju u prostoru mjerenja, jer se dobro razlikuje period razrjeđivanja plinova eksplozije (visoke koncentracije) i period utovara i transporta (niske koncentracije). Prema tome i u odnosu na naprijed rečeno su elektrokemijske metode za određivanje ovih plinova ocijenjene dobrim. U tablici 38 dane su ocjene primijenjenih analitičkih metoda.

TABLICA 38. VALIDACIJA ANALITIČKIH METODA

Analit	Ocjena	Primjedba	Analitička metoda	Donja granica detekcije (DGD)
NO	Dobra	Dobra selektivnost unatoč visokim koncentracijama CO	Elektrokemijsko osjetilo	1 ppm
NO ₂	Dobra	Relativno mali mjerni opseg i odlična selektivnost	Elektrokemijsko osjetilo	0,2 ppm
CO	Vrlo dobra	Dobra selektivnost	Elektrokemijsko osjetilo	1 ppm
CO ₂	Dovoljna	Vrlo veliki mjerni opseg	Infracrveno osjetilo	0,03 % Vol.

5. PROCJENA IZLOŽENOSTI

Kao što je u Uvodu već rečeno, direktno praćenje osobnih izloženosti skupina radnika prema kategorijama poslova obično nije praktički izvodivo, pa se stoga pokušala procijeniti izloženost radnika na pojedinim poslovima na temelju proračuna njihove izloženosti na radnom mjestu.

Izloženost za pojedine skupine radnika indirektno se može izračunati iz podataka o prosječnim koncentracijama opasnih i štetnih tvari u atmosferi radnog prostora i vremena zadržavanja tih radnika u toj atmosferi prema Fugaš (1975), kako je navedeno u radu Šišović (1994) i danom izrazu:

$$I = \sum_{i=1}^n t_i \times C_i, \quad (12)$$

gdje je I izloženost izražena u jedinicama koncentracija \times vrijeme, C_i je aritmetička sredina koncentracija opažane komponente i t_i je trajanje izloženosti u određenoj mikrookolini.

U rezultatima (prilog 5) dane su smjenske izloženosti koje su proračunate ponderiranjem izloženosti s trajanjem smjene, pa izraz (12) prelazi u:

$$I_s = \frac{\sum_{i=1}^n t_i \times C_i}{t_s}, \quad (13)$$

gdje je I_s smjenska izloženost izražena u odgovarajućim jedinicama koncentracije i t_s je trajanje smjene.

Ovakav način proračuna smjenske izloženosti sukladan je s Smjernicom za ocjenu izloženosti kemijskim tvarima udisanjem za usporedbu s graničnim vrijednostima i strategiju mjerenja (HRN EN 689:2006).

Prilagodбом posljednjeg izraza (13) za proračun smjenskih izloženosti pri podzemnim radovima, gdje se radne operacije prepoznatih kategorija poslova (vidi

odjeljak 4.3.2.) odvijaju ciklički u istoj mikrookolini, razvijen je model za procjenu smjenskih izloženosti pri podzemnim radovima:

$$I_s = \frac{n_k(t_k \times C_k)}{t_s}, \quad (14)$$

gdje je I_s smjenska izloženost za odabranu kategoriju poslova (skupinu radnika), n_k je broj ponavljanja radne operacije za odabranu kategoriju poslova u smjeni, t_k je trajanje radne operacije odabrane kategorije poslova, C_k je aritmetička sredina koncentracija opažane komponente za odabranu kategoriju poslova i t_s je trajanje smjene.

Prema prikazanom modelu (14) indirektno su proračunate smjenske (profesionalne) izloženosti za prepoznate kategorije poslova.

5.1. REZULTATI

U prilogu 5 dan je ispis iz baze podataka koji za svaku kampanju istraživanja daje tablični pregled prikupljenih podataka tijekom provođenja pojedinih kampanja, zatim rezultata mjerenja iskazanih kao aritmetičke sredine koncentracija opažanih opasnih i štetnih tvari razvrstanih prema kategorijama poslova i proračunate smjenske izloženosti za iste kategorije. Iako su se mjerenja izvodila tijekom vremenskog razdoblja od gotovo 8 godina nije bilo promjena u analitičkim metodama niti većih odstupanja od naprijed objašnjene strategije mjerenja, osim manjih prilagodbi uvjetovanih čimbenicima radne okoline. Razvrstavanjem karakterističnih djelatnih aktivnosti pri podzemnim radovima u kategorije poslova nastojalo se dobiti podatke o izloženosti pojedinih skupina radnika na istim poslovima, uz uvjet da postoji dovoljno podataka za procjenu izloženosti.

Prepoznato je šest kategorija poslova za koja se očekivalo da imaju različite profile i razine izloženosti. To su: rukovatelj utovarača, rukovatelj tunelske bušilice, mineri, rukovatelj bagera, radnici na torkretiranju (ugradnji mlaznog betona) i rudari na otkopima.

U nastavcima svih tablica označenim rimskim brojevima od dva na dalje, dani su rezultati za pojedine kategorije poslova u provedenim kampanjama istraživanja, osim za posljednju, V kampanju. U posljednjoj kampanji istraživanja nije

navedena kategorija poslova za koju je procijenjena izloženost, već su u nastavku tablice 5 – I dani opisi zona uzorkovanja. Budući da se u "Rudnicima boksita Jajce" prilikom provođenja ispitivanja nastojala procijeniti izloženost rudara na otkopima, jer su isti najudaljeniji od pravaca svježe zračne struje i stoga najizloženiji kemijskim štetnostima, uzorkovanja su izvedena na otkopima i pristupnim hodnicima. Prikazani rezultati se stoga odnose na rudare na otkopima (nastavci tablice 5 – II i III).

Organizacija podataka u navedenim tablicama temelji se na broju zapisa (Zap. br.) dodijeljenom svakom provedenom ispitivanju (prva kolona svih tablica). U posljednjim nastavcima svih tablica za odgovarajući set podataka označen brojem zapisa dane su smjenske izloženosti. Ovaj format prikaza podataka u tablicama omogućuje povezivanje procijenjene izloženosti i utjecajnih čimbenika prilikom određivanja razina onečišćujućih tvari.

Na primjeru ispitivanja u desnoj tunelskoj cijevi iskopa tunela "Grič", koje je u tablici 1 priloga 5 označeno sa brojem zapisa 4, vidi se da se radi o ispitivanju poduzetom u prvoj kampanji istraživanja (naslov tablice) i da se ispitivanje odvijalo 12.11.2002. godine u trajanju od šest sati i šesnaest minuta. U nastavku tablice 1 – I za isto ispitivanje, odnosno za isti broj zapisa, daju se utjecajni čimbenici na razine izloženosti: površina poprečnog presjeka iskopa F (m²), napredak A (m), udaljenost od otvora tunelske cijevi TM (m), dobava zraka na otvoru ventilacijske cijevi Q (m³), vrijeme potrebno za razblaženje plinova eksplozije – Razblaženje (min.) itd. U nastavku tablice 1 – II za isto ispitivanje (Zap. br. 4) dane su aritmetičke sredine koncentracija opažanih komponenti za rukovatelja utovarača, a u nastavku tablice 1 – IV za tu kategoriju poslova (Zap. br. 4) prilikom navedenog ispitivanja dana je proračunata smjenska izloženost opažanim komponentama.

Ekvivalentno prikazanom primjeru iz priloga 5 moguće je doći do podataka za sva provedena ispitivanja.

5.1.1. Sumarni rezultati

U tablici 39 dani su sažeti rezultati istraživanja dobiveni obradom podataka iz priloga 5. Za svaku kategoriju poslova dane su prosječne smjenske (profesionalne) izloženosti glavnim onečišćujućim tvarima u pojedinim kampanjama istraživanja.

TABLICA 39. SVEUKUPNE PROSJEČNE SMJENSKE (PROFESIONALNE) IZLOŽENOSTI

Kategorija poslova	Kampanja	Prosječne smjenske izloženosti (ppm)			
		CO ₂	NO	CO	NO ₂
Rukovatelj utovarača	I	324	2,40	10,36	0,35
	II	556	1,67	6,79	0,37
	III	263	0,74	5,59	0,31
Rukovatelj tunelske bušilice	I	235	1,90	4,22	0,23
Mineri	I	249	1,63	2,74	0,21
Rukovatelj bagera	I	65	0,46	0,95	0,05
Torkretiranje	I	75	0,71	1,19	0,05
	III	37	0,12	0,08	0,00
Rudari na otkopima	V	263	0,47	3,17	0,09

Općenito gledajući sažete rezultate istraživanja prikazane u tablici 39, najviše profesionalne izloženosti nađene su za rukovatelje utovarača. Relativno visoke izloženosti rukovatelja tunelske bušilice, koji su po izloženosti odmah iza rukovatelja utovarača, posljedica su posebnosti tehničkog procesa na iskopu tunela "Mala Kapela", gdje je za proizvodnju električne energije za napajanje tunelske bušilice korišten plinski agregat u radnom prostoru čela iskopa. Na isti način može se objasniti relativno visoka izloženost minera na tunelskim iskopima, čiji radni ciklus počinje iza bušenja minskih bušotina. Mineri su po visini profesionalne izloženosti na trećem mjestu u ovom istraživanju. Profesionalna izloženost rudara na otkopima na razini je minera, nešto je viša ugljikovom monoksidu i ugljikovom dioksidu i manja dušikovim oksidima. Radnici na torkretiranju najmanje su bili izloženi mjerenim komponentama u ovom istraživanju. To je i razumljivo jer je njihova nazočnost u radnom prostoru bila najkraća, a odvijanje radne operacije u kojoj sudjeluju bilo je na dovoljnoj vremenskoj distanci od utovara i transporta za vrijeme kojeg se stvaraju najveće emisije ispuha dizelovih motora. Profesionalna izloženost rukovatelja bagera bila je na razini izloženosti radnika na torkretiranju.

U tablici 40 prikazane su prosječne pojedinačne izloženosti pojedinim kemijskim štetnostima.

TABLICA 40. PROSJEČNE POJEDINAČNE IZLOŽENOSTI

Analit	AS	GS	SD	Maks.	GVI
CO ₂	285,4	230,5	167,3	714,7	5000
NO	1,726	1,045	1,549	6,962	25
CO	6,941	4,651	6,781	26,35	30
NO ₂	0,273	0,179	0,252	1,149	3

AS – aritmetička sredina, GS – geometrijska sredina, SD – standardno odstupanje, Maks. – najviša pojedinačna izloženost, GVI – granične vrijednosti izloženosti

Uspoređujući izloženosti pojedinih skupina radnika razvrstanih prema kategorijama poslova s GVI, može se reći da su samo rukovatelji utovarača u I kampanji istraživanja bili umjereno izloženi određenim kemijskim štetnostima. Za ostale kategorije poslova izloženost je bila niska. Međutim, iz podataka o maksimalnim izloženostima iz tablice 40 vidljivo je da je očito bilo situacija kada su radnici bili izloženi visokim razinama određenih kemijskih štetnosti.

U prvoj kampanji istraživanja izveden je najveći broj mjerenja. Radi lakše usporedbe dobivenih rezultata za pojedine tunnelske iskope, za rukovatelje utovarača koji su najizloženija skupina radnika dan je sumarni prikaz prosječnih smjenskih izloženosti u tablicama 41 do 44. Podaci su razvrstani u odnosu na lokalitete istraživanja i dani kao aritmetičke sredine (AS) smjenskih izloženosti za pojedine mjerene komponente iza kojih slijedi standardno odstupanje (SD) i najviša procijenjena smjenska izloženost (Maks).

TABLICA 41. PROSJEČNE SMJENSKE IZLOŽENOSTI CO₂ RUKOVATELJA UTOVARAČA U I KAMPANJI ISTRAŽIVANJA

Podzemni prostor	Ugljikov dioksid (ppm)				
	T (H:mm)	M	AS	SD	Maks.
Grič	9:06	546	222	108	398
Mala Kapela	25:11	1511	372	158	684
Brinje	6:12	372	212	31	234
Plasina	3:18	198	428	49	463
Brezik	1:58	118	136	-	136

T – ukupno vrijeme mjerenja, M – ukupan broj mjerenja, AS – aritmetička sredina, SD – standardno odstupanje, Maks. – najviša smjenska izloženost

TABLICA 42. PROSJEČNE SMJENSKE IZLOŽENOSTI NO RUKOVATELJA UTOVARAČA U I KAMPANJI ISTRAŽIVANJA

Dušikov monoksid (ppm)					
Podzemni prostor	T (H:mm)	M	AS	SD	Maks.
Grič	9:06	546	0,91	0,49	1,73
Mala Kapela	25:11	1511	3,07	1,77	6,96
Brinje	6:12	372	1,39	0,07	1,44
Plasina	3:18	198	2,70	0,88	3,32
Brezik	1:58	118	1,08	-	1,08

T – ukupno vrijeme mjerenja, M – ukupan broj mjerenja, AS – aritmetička sredina, SD – standardno odstupanje, Maks. – najviša smjenska izloženost

TABLICA 43. PROSJEČNE SMJENSKE IZLOŽENOSTI CO RUKOVATELJA UTOVARAČA U I KAMPANJI ISTRAŽIVANJA

Ugljikov monoksid (ppm)					
Podzemni prostor	T (H:mm)	M	AS	SD	Maks.
Grič	9:06	546	2,91	1,43	4,19
Mala Kapela	25:11	1511	14,00	6,95	26,35
Brinje	6:12	372	3,05	0,42	3,34
Plasina	3:18	198	12,99	2,09	14,47
Brezik	1:58	118	2,21	-	2,21

T – ukupno vrijeme mjerenja, M – ukupan broj mjerenja, AS – aritmetička sredina, SD – standardno odstupanje, Maks. – najviša smjenska izloženost

TABLICA 44. PROSJEČNE SMJENSKE IZLOŽENOSTI NO₂ RUKOVATELJA UTOVARAČA U I KAMPANJI ISTRAŽIVANJA

Dušikov dioksid (ppm)					
Podzemni prostor	T (H:mm)	M	AS	SD	Maks.
Grič	9:06	546	0,15	0,10	0,29
Mala Kapela	25:11	1511	0,47	0,21	0,84
Brinje	6:12	372	0,09	0,09	0,16
Plasina	3:18	198	0,40	0,14	0,50
Brezik	1:58	118	0,21	-	0,21

T – ukupno vrijeme mjerenja, M – ukupan broj mjerenja, AS – aritmetička sredina, SD – standardno odstupanje, Maks. – najviša smjenska izloženost

Iz prikazanih rezultata prve kampanje istraživanja u tablicama 41 do 44 može se uočiti konstantno najviša profesionalna izloženost rukovatelja utovarača na iskopima tunela "Mala Kapela" i "Plasina" za sve mjerene komponente. S obzirom da nije bilo promjena postupka ni strategije mjerenja, kao ni promjene modela za procjenu izloženosti tijekom istraživanja, dobiveni rezultati mogu se objasniti samo čimbenicima od utjecaja na kvalitetu radne atmosfere navedenih tunelskih iskopa. Prosječne vrijednosti utjecajnih čimbenika na kvalitetu radne atmosfere navedenih tunelskih iskopa dane su u tablici 45.

TABLICA 45. PROSJEČNE VRIJEDNOSTI UTJECAJNIH ČIMBENIKA NA KVALITETU RADNE ATMOSFERE U I KAMPANJI ISTRAŽIVANJA

Podzemni prostor	Masa eksplozivnog punjenja (kg)	Trajanje ciklusa (h:mm)	Q (m ³ /s)	P (kW)
Grič	347	2:17	49	374
Mala Kapela	464	4:07	19	1007
Brinje	258	2:24	42	400,5
Plasina	522	3:30	28	580
Brezik	154	1:40	33	380

Trajanje ciklusa – trajanje ciklusa utovara i transporta, Q – dobava svježeg zraka na kraju ventilacijske cijevi, P – ukupna snaga motora angažirane dizel-mehanizacije u radnom prostoru

Iz tablice 45 može se vidjeti da su utjecajni čimbenici na kvalitetu radne atmosfere najnepogodniji na tunnelskim iskopima na kojima su utvrđene najviše profesionalne izloženosti.

Prosječna masena koncentracija inhalabilne (udisajne) prašine, određena na rudničkim otkopima s eksploatacijom mineralne sirovine u petoj kampanji istraživanja iznosi 3,6 mg/m³. Radi se o karbonatnoj prašini. S aspekta zaštite zdravlja na radu ta se koncentracija ne smatra opasnom za zdravlje, jer je značajno manja od granične vrijednosti smjenske izloženosti od 10 mg/m³ za netopive prašine (tablica 23). Zbog prekratkog trajanja uzorkovanja nije određena smjenska izloženost, međutim, kako je uzorkovanje izvedeno za vrijeme vršnih izloženosti, za očekivati je da je prosječna smjenska izloženosti inhalabilnoj prašini niža od navedene prosječne masene koncentracije od 3,6 mg/m³.

6. RASPRAVA

U 2. poglavlju sažeto su opisana istraživanja profesionalne izloženosti emisijama ispuha dizelovih motora (Groves i Cain, 2000; Wheatley i Sadhra, 2004) i opasnim i štetnim tvarima pri podzemnim radovima (Bakke et al. siječanj 2001; srpanj 2001; Backé et al. 2004; Dahmann et al. 2007b; Dahmann et al. 2009). Opisana istraživanja izvedena su u EU (Njemačka, Norveška, Italija i UK) i oslanjala su se na važeće norme.

Emisije ispuha dizelovih motora, uz plinove nastale detonacijom eksploziva čine najznačajniji izvor opasnih i štetnih tvari pri podzemnim radovima u ovom istraživanju. Stoga prikazani rezultati istraživanja izloženosti dizelovim emisijama mogu potpomognuti kritički osvrt na predloženi postupak i strategiju mjerenja, a uz određeni oprez mogu se grubo usporediti i dobiveni rezultati tih istraživanja s rezultatima drugih istraživanja.

Četiri opisana istraživanja izvedena su u sličnim uvjetima kao i ovo istraživanje; dva na iskopima tunela i podzemnih prostorija gdje je korištena slična mehanizacija i primijenjena ista tehnologija iskopa (uporabom eksploziva), te ventilacijski sustavi sličnih karakteristika s dobavom zraka od 23 do 42 m³/s (Bakke et al. siječanj 2001; srpanj 2001) i dva u rudnicima kalijeve soli (Backé et al. 2004; Dahmann et al. 2007b). Rezultati istraživanja izloženosti rudara u njemačkim rudnicima kamenog ugljena također su dani za usporedbu (Dahmann et al. 2009), ali treba imati na umu da su oni dobiveni samo na osnovu mjerenja u protočnoj zračnoj struji.

U svim opisanim istraživanjima (osim vlastitog) primijenjen je direktan pristup ocjeni izloženosti. Direktan pristup ocjeni izloženosti podrazumijeva direktna mjerenja osobnih izloženosti radnika svrstanih s obzirom na očekivane profile izloženosti u što je moguće homogenije skupine (kohorte). Srednja vrijednost pojedinačnih izloženosti radnika određene skupine predstavlja izloženost radnika te skupine (kohorte). U ovom radu izloženost radnika je procijenjena indirektno, pomoću razvijenog modela koji uzima u obzir trajanje njihova boravka u radnom

prostoru i u njemu izmjerenim koncentracijama. Rezultati opisanih istraživanja, zajedno s rezultatima ovog istraživanja, sažeto su prikazani u tablici 46.

TABLICA 46. RECENTNA ISTRAŽIVANJA PROFESIONALNE IZLOŽENOSTI OPASNIM I ŠTETNIM TVARIMA KOJE SE JAVLJAJU PRI PODZEMNIM RADOVIMA

Autori	Kohorta	Rezultati	Nedostaci
Groves i Cain (2000)	1 – mehaničari kola hitne pomoći, 2 – mornari na trajektima, 3 – mehaničari željezničkih lokomotiva, 4 – mehaničari autobusa, 5 – ispitivači u stanicama za tehnički pregled vozila, 6 – rukovatelji viličara, 7 – radnici na održavanju prometnica, tunela i naplati cestarine	Elementarni ugljik (EC), GS - najizloženija kohorta (6) = 66 µg/m ³ ; Respirabilna prašina, GS - najizloženija kohorta (6) = 369 µg/m ³ ; CO, GS - sveukupno < 6 ppm; CO ₂ , GS - najizloženija kohorta (6) = 1200 ppm, NO ₂ , GS - najizloženija kohorta (6) = 0,2 ppm	Upitna vrijednost rezultata mjerenja plinovitih onečišćujućih tvari zbog pogrešno odabrane analitičke metode (indikatorske cjevčice); odbačenih rezultata za CO, CO ₂ i NO ₂ je redom 56, 24 i 87 %
Bakke et al. (siječanj 2001)	1 - ANFO radnici, 2 - EE radnici, 3 - radnici na otvorenom	Respirabilna prašina, AS - najizloženija kohorta (1) = 1 mg/m ³ ; CO, AS - najizloženija kohorta (1) = 14 ppm; HCHO, AS - najizloženija kohorta (1) = 0,02 ppm; NO ₂ , AS - najizloženija kohorta (1) = 0,86 ppm	Razlike u površinama poprečnih presjeka tunela

Autori	Kohorta	Rezultati	Nedostaci
Bakke et al. (srpanj 2001)	1 - mineri, 2 - posada Alimaka, 3 - posada TBM-a, 4 - pomoćni radnici, 5 - radnici na torkretiranju, 6 - električari	Elementarni ugljik (EC), AS - sveukupno = 220 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; Respirabilna prašina, AS - sveukupno = 1,7 mg/m^3 ; CO, AS - sveukupno 8,6 ppm; CO ₂ , AS - sveukupno = 1100 ppm; HCHO, AS - sveukupno = 0,02 ppm; NO ₂ , AS - sveukupno = 0,8 ppm	Pomiješanost podzemnih prostorija s većim površinama poprečnih presjeka i tunelskih iskopa s manjim površinama poprečnih presjeka i tehnologija iskopa
Wheatley i Sadhra (2004)	rukovatelji viličara	Elementarni ugljik (EC), GS - maksimalno = 55 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; Respirabilna prašina, GS - maksimalno = 179 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; CO ₂ , GS - maksimalno = 563 ppm	Nije razjašnjena interpretacija rezultata mjerenja osobne izloženosti CO ₂ indikatorskim cjevčicama i stacionarnim mjerenjem
Backé et al. (2004)	rudari kalijeve soli - 15 kategorija koje nisu pobliže opisane	Elementarni ugljik (EC), AS - sveukupno = 0,085 mg/m^3 ; Respirabilna prašina, AS - sveukupno = 2,37 mg/m^3 ; NO, AS - sveukupno 1,7 ppm; NO ₂ , AS - sveukupno = 0,42 ppm	Nije razjašnjena strategija mjerenja plinova - prema opisu za svaku kategoriju poslova (profila izloženosti) korišten 1 aparat (Multiwarn II, Dräger)

Autori	Kohorta	Rezultati	Nedostaci
Dahmann et al. (2007b)	1 - rukovatelj dizel-utovarača, 2 - rukovatelj elektro-utovarača, 3 - rukovatelj bagera s hidrauličkim čekićem, 4 - rukovatelj tunelske bušilice, 5 - vozilo za dopremu eksplozivnih sredstava, 6 - mala prijevozna sredstva, 7 - administrativni prostor, 8 - glavna radionica, 9 - elektro-servis, 10 - pomoćna radionica, 11 - odlaganje jalovine, 12 - popravak transportnih traka	Respirabilna prašina, AS - sveukupno = 1,57 mg/m ³ ; CO, AS - sveukupno 2,7 ppm; NO, AS - sveukupno 2,57 ppm; NO ₂ , AS - sveukupno = 0,74 ppm	Pomiješanost kohorti i zona mjerenja razina kemijskih štetnosti
Dahmann et al. (2009)	1 - vozači dizel lokomotiva, 2 - mineri	CO, AS - najizloženija kohorta (1) = 2,6 ppm; NO, AS - najizloženija kohorta (1) = 1,35 ppm; NO ₂ , AS - najizloženija kohorta (1) = 0,21 ppm	Premali broj mjerenja za procjenu izloženosti rudara u slijepim hodnicima
Janković (2012)	1 - rukovatelj utovarača, 2 - rukovatelj tunelske bušilice, 3 - mineri, 4 - rukovatelj bagera, 5 - radnici na torkretiranju, 6 – rudari na otkopima	CO ₂ , AS - najizloženija kohorta (1) = 324 ppm; NO, AS - najizloženija kohorta (1) = 2,4 ppm; CO, AS - najizloženija kohorta (1) = 10,4 ppm; NO ₂ , AS - najizloženija kohorta (1) = 0,4 ppm CO ₂ , AS - sveukupno 285 ppm; NO, AS - sveukupno 1,73 ppm; CO, AS - sveukupno 6,94 ppm; NO ₂ , AS - sveukupno = 0,27 ppm	Nisu provedena mjerenja krute faze dizelova ispuha

GS – geometrijska sredina, AS – aritmetička sredina

Zahvaljujući činjenici da su sva opisana istraživanja provedena oslanjajući se na zahtjeve važećih normi u EU, čime je osigurana točnost rezultata, rezultate je, uz razumijevanje uvjeta u kojima su istraživanja provedena, moguće grubo usporediti. Dva su opisana istraživanja (Bakke et al. siječanj 2001; srpanj 2001) provedena u vrlo sličnim uvjetima kao i ovo istraživanje. Uspoređujući rezultate tih istraživanja s rezultatima ovog istraživanja, može se primijetiti dobro slaganje rezultata za najizloženiju kohortu za CO, ali i dvostruko manja izloženost NO₂ (Bakke et al. siječanj 2001). Sveukupni rezultati za CO su još bliži, ali se za NO₂ udaljuju (Bakke et al. srpanj 2001). Ako se rezultati ovog istraživanja uspoređuju s rezultatima istraživanja provedenim u rudnicima soli, gdje se dobivanje izvodilo uz pomoć eksploziva i na radilištima je korištena dizel-mehanizacija (Backé et al. 2004; Dahmann et al. 2007b), podudarnost je dobra za dušikov monoksid, za dušikov dioksid izloženost se čini malo podcijenjena, ali je nađena izloženost CO više nego dvostruko veća. Usporedba rezultata ovog istraživanja sa rezultatima Dahmanna i suradnika (2009) koji su odredili izloženost rudara u protočnoj zračnoj struji u njemačkim rudnicima kamenog ugljena dušikovim oksidima i ugljikovom monoksidu daje vidljivo veće vrijednosti dobivene u ovom istraživanju, što je i razumljivo. Usporedba rezultata za CO₂ moguća je s rezultatima istraživanja koja su provedena pri podzemnim radovima (Bakke et al. srpanj 2001) i u zatvorenim prostorima (Groves i Cain, 2000; Wheatley i Sadhra, 2004). Nađena izloženost CO₂ najbliža je izloženosti rukovatelja viličara do koje su došli Wheatley i Sadhra (2004). Oni su primijenili istu analitičku metodu za mjerenje CO₂ koja je korištena i u ovom istraživanju (infracrvena spektroskopija). Drugi navedeni autori odredili su izloženost CO₂ na temelju rezultata mjerenja indikatorskim cjevčicama za dugotrajno uzorkovanje. Komentirajući svoje rezultate Groves i Cain (2000) zaključuju da navedene indikatorske cjevčice nisu prikladne za određivanje razina izloženosti ispušnim plinovima dizelovih motora zbog nedostatne osjetljivosti (vidi poglavlje 2). Zbog toga su morali odbaciti četvrtinu rezultata mjerenja razina CO₂ (vidi tablicu 46), pa se ne može reći da su rezultati njihova istraživanja izloženosti CO₂ reprezentativni.

U posljednja tri opisana istraživanja (Backé et al. 2004; Dahmann et al. 2007b, Dahmann et al. 2009), primijenjene su iste analitičke metode (elektrokemijska osjetila) za mjerenje dušikovitih oksida (Backé et al. 2004) te dušikovitih oksida i

ugljikova monoksida (Dahmann et al. 2007b; Dahmann et al. 2009) i isti tip instrumenta (Multiwarn II, Dräger).

Istraživanja drugih autora, čiji su rezultati sažeto prikazani u 2. poglavlju i tablici 46, sadržavala su veliki broj mjerenja u sličnim uvjetima s aspekta primijenjene tehnologije za izradu podzemnih prostorija. Bakke sa suradnicima je u svom prvom istraživanju provodio mjerenja na četiri tunelska iskopa, a u drugom na 13 tunelskih iskopa, 4 podzemne prostorije i jednim oknom u trajanju od tri godine. Backé i suradnici rezultate svojeg istraživanja u rudnicima soli temelje na mjerenjima koja su se provodila 5 godina, a Dahmann i suradnici na mjerenjima koja su se provodila 8 godina u dva njemačka rudnika kalijeve soli.

S obzirom na veliki broj mjerenja u navedenim istraživanjima koja su provedena u skladu s važećim normama, može se tvrditi da su prikazani rezultati tih istraživanja reprezentativni za ocjenu izloženost radnika opasnim i štetnim tvarima pri podzemnim radovima u tunelskim iskopima i u nemetanskim jamama.

Rezultati vlastitog istraživanja koje sam prikazao u ovom radu također se temelje na velikom broju mjerenja provedenih prema zahtjevima odgovarajućih normi (ukupno 59 ispitivanja na 11 tunelskih iskopa i 3 jame s eksploatacijom mineralne sirovine). To znači da, ukoliko su dobro odabrani postupak i strategija mjerenja, rezultati dobiveni pomoću razvijenog modela za procjenu izloženosti ne bi smjeli značajno odstupati od rezultata drugih autora.

Usporedba rezultata ovog istraživanja s rezultatima istraživanja izvedenih u sličnim uvjetima (prikazanim u tablici 46), ukazala je na dosta dobro slaganje rezultata, osim za NO₂ koji su nešto niži, što potvrđuje da su razvijeni model za procjenu izloženosti i postupak mjerenja, kao i predložena strategija mjerenja valjani.

Dapače, iz sumarnih rezultata istraživanja prikazanih u odjeljku 5.1.1. na pojedinim tunelskim iskopima u prvoj kampanji istraživanja vidljivo je da razvijeni model za procjenu izloženosti, zajedno s predloženim postupkom i strategijom mjerenja dobro odražava radne uvjete za rukovatelje utovarača. Naime, za sve mjerene kemijske štetnosti nađena je konstantno najviša izloženost rukovatelja utovarača na tunelskim iskopima "Mala Kapela" i "Plasina" (tablice 41 do 44).

Analizom utjecajnih čimbenika na kvalitetu radne atmosfere u istom odjeljku (tablica 45), utvrđeno je da su oni najnepogodniji upravo na navedenim tunelskim iskopima gdje su i nađene najviše izloženosti. To potkrepljuje pretpostavku o valjanosti razvijenog modela za procjenu izloženosti te postupka i strategije mjerenja.

U dijelu rada koji se odnosi na metodološka istraživanja opisana su paralelna mjerenja razina ugljikova monoksida po normiranoj metodi indikatorskim cjevčicama i instrumentom koji se koristio u istraživanju (vidi odjeljak 4.2.1.). Primijećeno je dobro slaganje rezultata u zapljinjenoj jamskoj atmosferi nakon miniranja (koef. korelacije $r=0,92$). Time je potvrđeno da je dobro odabrana analitička metoda za mjerenje ugljikova monoksida (elektrokemijska mjerna ćelija). Ovu analitičku metodu za određivanje CO u radnoj atmosferi preporučuje i NIOSH (vidi odjeljak 3.4. i tablicu 13). Ista analitička metoda primijenjena je i za određivanje razina dušikovih oksida. Na osnovu rezultata laboratorijskih ispitivanja i provedene validacije analitičkih metoda ocijenjeno je da one zadovoljavaju odgovarajuće norme (vidi odjeljak 4.4.1. i tablicu 38), čime je osigurana točnost dobivenih rezultata. Rudarskom prospekcijom u ugljenokopu Velenje uočeni su nedostaci metode mjerenja veće razlučivosti i niže donje granice detekcije (plinska kromatografija) – velika osjetljivost instrumenta na uvjete mjerenja i česti kvarovi. Isti nedostaci metode određivanja razina dušikovih oksida kemiluminescencijom priopćili su u svom radu Dahmann i suradnici (2007b). Uočavanjem nedostataka instrumentalnih metoda visoke razlučivosti koje se inače koriste za stacionarna mjerenja u vanjskom zraku izbjegnuta je njihova primjena u ovom istraživanju. Također, metode mjerenja indikatorskim cjevčicama za kratkotrajno uzorkovanje i ručne – optičke metode, nađene su neprikladne za primjenu pri podzemnim radovima, podjednako s aspekta dobivanja točnih rezultata i dovoljnog broja podataka za procjenu izloženosti (vidi odjeljak 4.2.2.). Metodološka istraživanja rezultirala su i osnovnim postavkama strategije mjerenja koja je morala zadovoljiti zahtjeve za dobivanjem reprezentativnih podataka za procjenu izloženosti i osiguravanjem zaštite zdravlja radnika pri podzemnim radovima. Odlučeno je da se provedu stacionarna mjerenja indikatorima u najnepovoljnijim uvjetima s aspekta izloženosti kemijskim štetnostima rudara i radnika pri podzemnim radovima. Zatim da se na osnovu izmjerenih koncentracija

i vremena zadržavanja radnika u radnom prostoru indirektno proračuna njihova izloženost.

Terenska istraživanja rezultirala su usavršenim postupkom i strategijom mjerenja opasnih i štetnih tvari pri podzemnim radovima (vidi odjeljak 4.3.2.). Razvijen je takav postupak i strategija mjerenja pomoću kojih je osim reprezentativnih podataka o izloženosti u radnim uvjetima moguće dobiti informaciju o potrebnom vremenu razblaženja plinova eksplozije kako bi se nesmetano moglo pristupiti raščišćavanju i utovaru i transportu odminirane stijenske mase. Razvijeni postupak i strategija mjerenja su jedinstveni i do sada nisu opisani u radovima koji se bave istraživanjima izloženosti opasnim i štetnim tvarima pri podzemnim radovima. Pomoću opisanog postupka i strategije mjerenja te razvijenog modela za proračun izloženosti (vidi poglavlje 5), moguće je praktično i sigurno procijeniti izloženost skupine radnika na istim radnim zadacima (kategorijama poslova).

U odjeljku 4.4. opisana su laboratorijska ispitivanja analitičkih metoda – osjetila s obzirom na zavisnost njihove preciznosti i vremena rada. Regresijska analiza podataka odstupanja osjetila i vremena rada (tablice 29 do 32) ukazala je na linearnu funkciju te zavisnosti. Najveći koeficijenti korelacije dobiveni su za osjetila za određivanje dušikovih oksida (tablice 33 i 34) koja rade na načelu elektrokemijske mjerne ćelije. Manji koeficijenti korelacije dobiveni su za elektrokemijsko osjetilo za određivanje ugljikova monoksida i najmanji za infracrveno osjetilo za određivanje ugljikova dioksida. Na osnovu dobivenih modela zavisnosti odstupanja i vremena rada moguće je korigirati rezultate mjerenja ili prognozirati vrijeme do potrebnog ponovnog umjeravanja (tablica 35).

Izvjeshni nedostatak ovog istraživanja je što mjerenjima nije obuhvaćena kruta faza dizelova ispuha. Međutim, u trenutku započinjanja istraživanja nije bilo znanstvenog konsenzusa koji pokazatelj najbolje odražava izloženost emisijama ispuha dizelovih motora. Također, analit koji se određuje u krutoj fazi dizelova ispuha – elementarni ugljik (EC) – ne može se koristiti kao pokazatelj izloženosti dizelovom ispuhu u rudnicima ugljena (vidi poglavlje 2, Groves i Cain, 2000). U svrhu provjere koliko plinovite komponente dizelova ispuha dobro odražavaju izloženost emisijama ispuha dizelovih motora iskorištena je činjenica što je treća kampanja istraživanja provedena na tunelskim iskopima s novijom dizel-

mehanizacijom u odnosu na prvu kampanju istraživanja (vidi odjeljak 4.3.1.). Samim tim novija dizel-mehanizacija zadovoljavala je i strože EU norme u pogledu kvalitete ispuha i koristila kvalitetnije gorivo, što bi se trebalo odraziti na rezultatima istraživanja. Uspoređene su smjenske izloženosti rukovatelja utovarača, koji su najizloženija skupina radnika (kohorta). Za provjeru jesu li razlike u smjenskim izloženostima rukovatelja utovarača u I i III kampanji istraživanja statistički značajne, odnosno mogu li se pripisati očekivanom slučajnom odstupanju ili su uzrokovane čimbenicima koji generiraju razlike u kvaliteti radne atmosfere za navedenu kohortu (kvaliteta ispuha dizelovih motora), primijenjen je Studentov t-test za nezavisne uzorke. Kako bi se ujednačili utjecajni čimbenici na radne uvjete, odabrani su tunelski iskopi podjednake dimenzije podzemnih otvora (duljine iskopa od 200 do 700 m). Rezultati su prikazani u tablici 47.

TABLICA 47. USPOREDBA SMJENSKIH IZLOŽENOSTI RUKOVATELJA UTOVARAČA U I I III KAMPANJI ISTRAŽIVANJA

I kampanja		Smjenska izloženost (ppm)			
Zap. br.	CO ₂	NO	CO	NO ₂	
3	156	0,748	4,192	0,092	
7	341	2,482	13,070	0,837	
8	175	0,739	1,622	0,085	
9	398	0,925	3,717	0,192	
10	103	0,5844	12,238	0,0825	
13	381	2,7523	12,481	0,5556	
20	190	1,3451	2,7566	0,1596	
21	234	1,4421	3,3444	0,028	
25	463	3,3204	11,513	0,3062	
26	394	2,0715	14,473	0,501	
III kampanja		Smjenska izloženost (ppm)			
Zap. br.	CO ₂	NO	CO	NO ₂	
43	169	0,755	2,179	0,129	
47	413	1,434	7,188	1,149	
49	200	0,410	3,136	0,093	
50	211	0,517	2,565	0,041	
51	218	0,412	2,919	0,016	
Deskriptivna statistika I kampanje					
M	10	10	10	10	
AS	283,521	1,641	7,941	0,284	
SD	125,595	0,961	5,171	0,265	
Deskriptivna statistika III kampanje					
M	5	5	5	5	
AS	241,959	0,705	3,597	0,285	
SD	97,186	0,431	2,040	0,485	
t-test					
Parametar					
t	0,706	2,600	2,320	-0,007	
P(T<=t)	0,25	0,01	0,02	0,50	

M – ukupan broj mjerenja, AS – aritmetička sredina, SD – standardno odstupanje, P – vjerojatnost pogreške druge vrste

Iz tablice 47 vidimo da su razlike statistički značajne za NO i CO na razinama značajnosti od 1 i 2 %. Iz toga slijedi da su te dvije komponente dobar pokazatelj izloženosti emisijama ispuha dizelovih motora, jer je za njih dobivena statistički značajna razlika između prve i treće kampanje istraživanja.

Drugim autorima kojima je u njihovim istraživanjima od interesa bila također izloženost dizelovom ispuhu, favorizirali su mjerenja krute faze dizelova ispuha. Ta mjerenja su složena. Zahtijevaju znatne kadrovske i financijske potencijale jer se

sastoje od nekoliko koraka: uzorkovanja na posebne filtre koji se tretiraju u laboratoriju prije i nakon ispitivanja, te provođenja analize u kulometru (vidi poglavlje 2). Rezultat analize je masena koncentracija elementarnog ugljika (EC). Uzorci se, kad god je moguće, prikupljaju osobnim uzorkovanjem. Isti autori za mjerenje razina plinovitih komponenata ispuha dizelovih motora primijenili su postupak mjerenja indikatorskim cjevčicama za dugotrajno uzorkovanje koji nije dao dobre rezultate (vidi poglavlje 2 i tablicu 46, Groves i Cain, 2000).

6.1. POVEZANOST SMJENSKIH IZLOŽENOSTI I DULJINE PODZEMNOG ISKOPA

Iz podataka o smjenskim izloženostima za rukovatelje utovarača na probojima tunela "Grič" i "Mala Kapela" i duljinama tunelskih cijevi u trenutku mjerenja, ispitana je povezanost smjenskih izloženosti i duljine podzemnog iskopa. Rezultati korelacijske analize prikazani su u tablicama 48 i 49. Iz te se analize vidi da je povezanost različita za različite mjerene komponente i najveća je za NO pri probouju tunela "Grič". Za tu komponentu povezanost je statistički značajna samo pri probouju tunela "Grič". Za ostale komponente povezanost nije statistički značajna.

TABLICA 48. POVEZANOST SMJENSKIH IZLOŽENOSTI RUKOVATELJA UTOVARAČA NA TUNELU "GRIČ" I DULJINE PODZEMNOG ISKOPA

Zap. br.	Analit	M	r	P	$y=a+bx$
4, 9, 16	CO ₂	3	0,33804	0,47	$y=203,680+0,0985x$
4, 9, 16	NO	3	0,99993	0,03	$y=0,213+0,0014x$
4, 9, 16	CO	3	0,83576	0,49	$y=1,304+0,0028x$
4, 9, 16	NO ₂	3	0,9828	0,39	$y=0,045+0,0002x$

M – ukupan broj mjerenja, r – koeficijent korelacije, P – vjerojatnost pogreške druge vrste, $y=a+bx$ – jednadžba pravca linearne regresije

TABLICA 49. POVEZANOST SMJENSKIH IZLOŽENOSTI RUKOVATELJA UTOVARAČA NA TUNELU "MALA KAPELA" I DULJINE PODZEMNOG ISKOPA

Zap. br.	Analit	M	r	P	y=a+bx
7, 10, 37, 39	CO ₂	4	0,80179	0,54	y=122,251+0,2229x
7, 10, 37, 39	NO	4	0,75937	0,54	y=0,909+0,0014x
7, 10, 37, 39	CO	4	0,50296	0,23	y=11,527+0,0039x
7, 10, 37, 39	NO ₂	4	0,09195	0,32	y=0,484+3,36×10 ⁻⁵ x

M – ukupan broj mjerenja, r – koeficijent korelacije, P – vjerojatnost pogreške druge vrste, y=a+bx – jednačba pravca linearne regresije

6.2. POVEZANOST SMJENSKIH IZLOŽENOSTI I KOLIČINE EKSPLOZIVNOG PUNJENJA

Slično kao u prethodnom odjeljku ispitana je povezanost smjenskih izloženosti i količina eksplozivnog punjenja za tunnelske iskope "Grič" i "Mala Kapela". Rezultati korelacijske analize prikazani su u tablicama 50 i 51.

TABLICA 50. POVEZANOST SMJENSKIH IZLOŽENOSTI RUKOVATELJA UTOVARAČA NA TUNELU "GRIČ" I KOLIČINE EKSPLOZIVNOG PUNJENJA

Zap. br.	Analit	M	r	P	y=a+bx
4, 9, 16	CO ₂	3	0,24734	0,62	y=412,003-0,4620x
4, 9, 16	NO	3	0,83478	0,54	y=-1,492+0,0076x
4, 9, 16	CO	3	0,38458	0,98	y=0,165+0,0083x
4, 9, 16	NO ₂	3	0,71056	0,70	y=-0,188+0,0011x

M – ukupan broj mjerenja, r – koeficijent korelacije, P – vjerojatnost pogreške druge vrste, y=a+bx – jednačba pravca linearne regresije

TABLICA 51. POVEZANOST SMJENSKIH IZLOŽENOSTI RUKOVATELJA UTOVARAČA NA TUNELU "MALA KAPELA" I KOLIČINE EKSPLOZIVNOG PUNJENJA

Zap. br.	Analit	M	r	P	y=a+bx
7, 10, 37, 39	CO ₂	4	0,78606	0,49	y=-360,466+1,6163x
7, 10, 37, 39	NO	4	0,83161	0,40	y=-2,767+0,0116x
7, 10, 37, 39	CO	4	0,21113	0,63	y=10,628+0,0121x
7, 10, 37, 39	NO ₂	4	0,9596	0,12	y=-0,687+0,0026x

M – ukupan broj mjerenja, r – koeficijent korelacije, P – vjerojatnost pogreške druge vrste, y=a+bx – jednačba pravca linearne regresije

Najveći koeficijenti korelacije dobiveni su za dušikove okside, pogotovo za dušikov dioksid na tunelu "Mala Kapela".

7. ZAKLJUČAK

Procjena izloženosti opasnim i štetnim tvarima prilikom izgradnje tunela i podzemnih prostorija u Republici Hrvatskoj do sada nije izvođena. Budući u Hrvatskoj, izuzev eksploatacije arhitektonsko-građevnog kamena u Kanfanaru, nema podzemne eksploatacija mineralnih sirovina, ova činjenica je zabrinjavajuća prvenstveno zbog mnogobrojnih tunela izvođenih na autocestama u zadnjih petnaestak godina i predstojećoj izgradnji znatnog broja cestovnih i željezničkih tunela na velikim infrastrukturnim projektima (autocesta Ravča-Dubrovnik, Križišće-Žuta Lokva, nizinska pruga Rijeka-Zagreb). Nesumnjiva je značajna izloženost radnika prilikom izvođenja tunelskih iskopa, budući se iskopi u okršenim karbonatnim stijenama izvode gotovo isključivo miniranjem i primjenom dizel mehanizacije.

U ovom radu dat je prikaz i analiza istraživanja procjene izloženosti opasnim i štetnim tvarima prilikom izgradnje tunela i podzemnih prostorija u Europi. U svim opisanim istraživanjima primijenjen je direktan pristup ocjeni izloženosti, što podrazumijeva direktna mjerenja osobne izloženosti radnika. Nemogućnost opremanja reprezentativnog uzorka pojedinih skupina radnika instrumentima za dinamička mjerenja osobne izloženosti i skroman kadrovski istraživački potencijal uputila je na alternativno rješenje, procjenu izloženosti indirektnim načinom.

Cjelokupno istraživanje se sastojalo od metodoloških istraživanja i laboratorijskih ispitivanja te pet terenskih kampanja u ukupnom trajanju od 8 godina. Četvrta kampanja istraživanja provodila se na odlagalištima komunalnog otpada i parcijalni rezultati te kampanje korišteni su samo u laboratorijskim ispitivanjima. U preostale četiri kampanje istraživanja s mjerenjem razina kemijskih štetnosti na 11 tunelskih iskopa i 3 rudnika u Hrvatskoj i Bosni i Hercegovini određene su izloženosti ugljikovom dioksidu, dušikovom monoksidu, ugljikovom monoksidu i dušikovom dioksidu za osmosatno radno vrijeme. U trećoj kampanji istraživanja pridodano je mjerenjima i mjerenje koncentracija acetaldehida, a u posljednjoj kampanji istraživanja uz mjerenja ugljikova monoksida, ugljikova dioksida i dušikovih oksida, mjerile su se koncentracije formaldehida i sumporova dioksida

koji su uglavnom zanemareni u recentnim istraživanjima slične tematike. Također, u posljednjoj kampanji istraživanja određene su masene koncentracije inhalabilne prašine na rudničkim otkopima. Rezultati dobro odražavaju promjene uvjeta u kojima su izvedena mjerenja i uglavnom se slažu s objavljenim rezultatima sličnih istraživanja prikazanim u ovom radu.

Metodološka istraživanja rezultirala su odabirom adekvatnih analitičkih metoda za određivanje razina očekivanih opasnih i štetnih tvari pri podzemnim radovima. To potvrđuju rezultati paralelnih mjerenja s normiranom metodom i provedena validacija na osnovu rezultata laboratorijskih ispitivanja. Također, činjenica da su autori tri od pet opisanih istraživanja provedenih u podzemnim prostorijama i prostorima koristili iste analitičke metode i isti tip instrumenta potvrđuje zaključak o adekvatnosti odabranih analitičkih metoda za mjerenja pri podzemnim radovima. Rezultat metodoloških istraživanja su i osnovni postulati strategije mjerenja koja se temelji na stacionarnim mjerenjima indikatorima u najnepovoljnijim uvjetima s aspekta izloženosti kemijskim štetnostima rudara i radnika pri podzemnim radovima, te indirektnog proračuna njihove izloženosti na osnovu izmjerenih koncentracija i vremena njihova zadržavanja u radnom prostoru.

Tijekom terenskih istraživanja usavršeni su postupak i strategija mjerenja koji su jedinstveni u odnosu na prikazana mjerenja u dosadašnjim istraživanjima izloženosti opasnim i štetnim tvarima pri podzemnim radovima. Analiza rezultata terenskih istraživanja ukazuje kako razvijeni model, zajedno s predloženim postupkom i strategijom mjerenja dobro odražava radne uvjete za rukovatelje utovarača. Osim dobrog slaganja s rezultatima opisanih istraživanja u sličnim uvjetima, to potkrepljuje pretpostavku o valjanosti razvijenog modela za procjenu izloženosti te postupka i strategije mjerenja. Time je potvrđena temeljna znanstvena hipoteza kojom je rečeno da se analizom vlastitih metoda mjerenja i procjene izloženosti opasnim i štetnim tvarima pri podzemnim radovima i sličnih istraživanja u Europskoj uniji, može dati rješenje za prihvatljivu i pouzdanu procjenu izloženost zaposlenika opasnim i štetnim tvarima pri podzemnim radovima. Osim reprezentativnih podataka za procjenu izloženosti, razvijeni postupak i strategija mjerenja omogućuju dobivanje informacije o potrebnom vremenu za razblaženje plinova eksplozije nakon miniranja.

Regresijska analiza rezultata laboratorijskih ispitivanja ovisnosti preciznosti analitičkih metoda – osjetila i vremena rada ukazala je na linearnu funkciju te zavisnosti. Na osnovu dobivenih modela zavisnosti odstupanja i vremena rada moguće je korigirati rezultate mjerenja te prognozirati vrijeme do potrebnog ponovnog umjeravanja, što se može iskoristiti u nastavku istraživanja.

Iz opisanih radova recentnih istraživanja profesionalne izloženosti emisijama ispuha dizelovih motora i drugim emisijama prisutnim pri podzemnim radovima, vidljivo je favoriziranje mjerenja krute faze dizelova ispuha. Ta mjerenja su skupa i rezultiraju masenom koncentracijom elementarnog ugljika (EC) koji se ne može upotrijebiti kao pokazatelj izloženosti dizelovom ispuhu u rudnicima ugljena. Zato je u ovom istraživanju učinjen napor u iznalaženju drugih pokazatelja izloženosti dizelovom ispuhu. Studentovim t-testom za nezavisne uzorke testirana je značajnost razlika u izloženosti pojedinim komponentama ispuha dizelovih motora rukovatelja utovarača u prvoj i trećoj kampanji istraživanja. Pretpostavljeno je da će se razlike u izloženosti za tu skupinu radnika pojaviti zbog razlika u kvaliteti ispuha korištenih dizel-strojeva. Utvrđena je statistički značajna razlika izloženosti dušikovu monoksidu (1 %) i ugljikovu monoksidu (2 %), iz čega proizlazi da te dvije komponente mogu biti dobri pokazatelji izloženosti emisijama ispuha dizelovih motora.

Velika pažnja tijekom istraživanja usmjerena je na prikupljanje svih relevantnih čimbenika utjecajnih na mjerene kemijske štetnosti. Analizom tih čimbenika i utvrđenih izloženosti došlo se do nekih spoznaja o povezanosti pojedinih mjerenih veličina i tehničko-tehnoloških čimbenika. Naročito dobra povezanost nađena je između razina dušikovih oksida i duljine tunelskih iskopa i/ili količine eksplozivnog punjenja minskih bušotina. Rezultati mjerenja ukazuju na povećanje koncentracija dušikovih oksida s povećanjem duljine podzemnog iskopa i/ili povećanjem količine otpucanog eksploziva. Ta činjenica važna je za epidemiološka istraživanja i poduzimanje zaštitnih mjera pri podzemnim radovima jer su dušikovi oksidi, posebice dušikov dioksid, označeni kao glavni uzročnici profesionalnih respiratornih poteškoća.

Daljnja istraživanja treba voditi u svrhu kalibracije razvijenog modela za procjenu izloženosti. To je moguće paralelnim stacionarnim mjerenjima prema

predloženom postupku i strategiji mjerenja i dinamičkim mjerenjima za pojedinu skupinu radnika. Pri tome je zbog ekonomičnosti istraživanja svakoj skupini radnika moguće dati jedan instrument za dinamičko mjerenje razina najčešćih opasnih i štetnih tvari pri podzemnim radovima: ugljikovom monoksidu i dušikovim oksidima. Primjenu indikatorskih cjevčica za mjerenja razina opasnih i štetnih tvari pri podzemnim radovima treba izbjegavati, jer su se postupci mjerenja kratkotrajnim i dugotrajnim uzorkovanjem pokazali neprikladnima u uvjetima u kojima se izvode mjerenja i/ili nisu dali reprezentativne rezultate za procjenu izloženosti.

BIBLIOGRAFIJA

A. KNJIGE

1. Bard, A. J. (1966): *Electroanalytical chemistry, a series of advances*. Vol. 1, Marcel Dekker, New York
2. Belan, R. (2002): *Indiciranje i mjerenje koncentracija štetnih plinova u atmosferi radnih prostora*. Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, pp. 50, Zagreb
3. Brčić Karačonji, I. (2004): *Procjena izloženosti humane populacije aromatskim ugljikovodicima određivanjem benzena, toluena, etilbenzena i izomera ksilena u urinu*. Magistarski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, pp. 85, Zagreb
4. Breslin, J.A., (2010): *One Hundred Years of Federal Mining Safety and Health Research*. National Institute for Occupational Safety and Health, Pittsburgh Research Laboratory, Pittsburgh
5. Dahmen, E. A. M. F. (1986): *Electroanalysis: theory and applications in aqueous and non-aqueous media and in automated chemical control*. Elsevier, Amsterdam
6. Dobrilović, M (1999): *Seizmički utjecaj miniranja prilikom izbijanja druge cijevi tunela Sveti Rok*. Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, pp. 39, Zagreb.
7. Đerek, A. (2008): *Procjena opasnosti u Kamen d.d. Pazin*. Sveučilište u Zagrebu, Diplomski rad, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, pp. 40, Zagreb.
8. Furman N.H. ed. (1962): *Standard Methods of Chemical Analysis*. Van Nostrand Co., pp. 1401, Princeton, New Jersey
9. Jovičić, V. (1974): *Ventilacija rudnika*. Izdavačko-informativni centar studenata, pp. 400, Beograd.
10. Kesić, B. (1939): *Higijena na radu, profesionalne bolesti rudara i radnika onih poduzeća koja potpadaju pod rudarske zakone*. Tipografija d.d., Zagreb
11. Kalinić, N. (1994): *Izloženost formaldehidu u zraku zatvorenih prostora*. Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, pp. 89, Zagreb
12. Meites, L. (1966): *Polarographic techniques*. Wiley-Interscience, New York

13. Milković, Đ. (1998): Izloženost zračenju, mogućnosti zaštite i procjena rizika pri snimanju dišnih puteva djece. Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Medicinski fakultet, Specijalna bolnica za bolesti dišnog sustava djece i mladeži Srebrnjak, Laboratorij za radijacijsku kemiju i dozimetriju instituta "Ruđer Bošković", pp. 131, Zagreb
14. Ozomwna I. K. ed. (2007): Recent Advances in Analytical Electrochemistry 2007. Transworld Research Network
15. Piljac, I. (1995): Elektroanalitičke metode : teorijske osnove, mjerne naprave i primjena. RMC d.o.o., pp. 409, Zagreb
16. Patnaik, P (2007): A Comprehensive Guide to the Hazardous Properties of Chemical Substances. 3rd ed., Wiley & Sons, pp. 1059, Hoboken, NY
17. Rothman, K.J., Greenland, S., Lash, T.L. (2008): Modern Epidemiology. Lippincott, ed. 3, pp. 758, Philadelphia
18. Šarić, M., Žuškin, E. urednici (2002): Medicina rada i okoliša. Medicinska naklada, pp. 829, Zagreb
19. Šišović, A. (1994): Procjena izloženosti stanovnika policikličkim aromatskim ugljikovodicima. Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, pp. 148, Zagreb
20. Teply, E. (1990): Rudnička ventilacija. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Institut za rudarstvo, geotehniku i naftu, pp. 410, Zagreb.
21. Turek, S., urednik (2003): Zdravlje na radu - nužan čimbenik gospodarstva: zbornik radova međunarodnog simpozija, Zagreb, 12. i 13. prosinca 2003, Hrvatska gospodarska komora, pp. 125, Zagreb
22. Valić, F. et al. (2001): Zdravstvena ekologija. Medicinska naklada, pp. 199, Zagreb
23. Vukić, M. (1978): Otrovnici gasovi u procesu miniranja. Tehnička knjiga Zagreb.
24. Wang, J. C. (2000): Analytical electrochemistry. John Wiley & Sons, New York
25. Welcher, F. J. (1966): Standard methods of chemical analysis, Vol. IIIA, Instrumental analysis. Van Nostrand Co., New York

B. ELEKTRONIČKA GRAĐA

1. Bangs, G. (2001): Exposure Assessment Example for Chemical C. U.S. EPA, pristupljeno 2.11.2009., URL: www.epa.gov/oppt/vccep/pubs/bangfnl2.pdf
2. EU-OSHA (2008): Workplace exposure to nanoparticles. pristupljeno 2.11.2009., URL: <http://osha.europa.eu/en/publications>

3. EU-OSHA (2004): Achieving better safety and health in construction. pristupljeno 2.11.2009., URL: <http://osha.europa.eu/en/publications>
4. FOERCH (2009): Sigurnosno-tehnički list za kemijske proizvode 1907/2006 prema odredbi (EZ), dodatak II. pristupljeno 25.11.2009., URL: www.foerch.hr
5. Gamulin, S. (2008): Specijalistički studij – Klinička epidemiologija. pristupljeno 20.11.2009., URL: <http://www2.mefst.hr/>
6. IARC (1989): IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic risk to Humans. pristupljeno 19.4.2011., URL: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php>
7. ILO (1977): C148 Working Environment (Air Pollution, Noise and Vibration) Convention, 1977. pristupljeno 26.11.2009., ILOLEX baza podataka, URL: <http://www.ilo.org/ilolex/english/convdisp1.htm>
8. McPherson, M.J. (2005): Subsurface Ventilation and Environmental Engineering. E knjiga, Mine Ventilation Services, Inc., pristupljeno 21.1.2005., URL: <http://www.mvsengineering.com>
9. NIOSH (studeni 2010): NIOSH Manual of Analytical Methods. pristupljeno 21.11.2010., URL: <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/>
10. NIOSH (siječanj 2010): NIOSH Program, Exposure assessment. pristupljeno 10.1.2010., URL: <http://www.cdc.gov/niosh/programs/expa/>
11. Cal/EPA's Office of Environmental Health Hazard Assessment and The American Lung Association of California (2001): Health Effects of Diesel Exhaust (Fact sheet). OEHHA, pristupljeno 11.3.2005., URL: http://www.oehha.ca.gov/public_info/facts/dieselfacts.html
12. Sapko, M., Rowland, J., Mainiero, R., Zlochower I. (2002): Chemical and Physical Factors that Influence Nox Production During Blasting: Exploratory Study. Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, pristupljeno 9.11.2009., URL: <http://www.cdc.gov/niosh/mining/pubs/pubreference/outputid196.htm>
13. Šega, K. (2007): Znanstveno-istraživački projekt (Min. Znan. Obraz. i Šport. RH br. 022-0222882-2271) – Vremensko-prostorna razdioba i porijeklo lebdećih čestica u urbanim sredinama. pristupljeno 26.11.2009., URL: <http://www.imi.hr/projekt.php?pid=80>
14. U.S. EPA (2007a): What Is OPPT's Approach to Exposure Assessment? U.S. EPA, pristupljeno 5.5.2009., URL: <http://www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/opptexpo.htm>
15. U.S. EPA (2007b): What is An Exposure Assessment? U.S. EPA, pristupljeno 5.5.2009., URL: <http://www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/exposurerep.htm>

16. U.S. EPA (1997): Exposure Factors Handbook. U.S. EPA, pristupljeno 17.3.2009., URL: <http://www.epa.gov>
17. Vitale, K. (2009a): Čestice svuda oko nas. pristupljeno 25.11.2009., URL: <http://www.mojdoktor.hr/default.aspx?page=83&article=3308>
18. Vitale, K. (2009b): Dizel - skup i opasan?!. pristupljeno 24.11.2009., URL: <http://www.mojdoktor.hr/default.aspx?page=83&article=3893>

C. OSTALI IZVORI

1. Cal/EPA's Office of Environmental Health Hazard Assessment (svibanj 1998): Health Risk Assessment for Diesel Exhaust. OEHHA, pp. 453, Sacramento
2. California Air Resources Board (1998): Report to the Air Resources Board on the Proposed Identification of Diesel Exhaust as a Toxic Air Contaminant – Part A: Exposure Assessment. ARB, pp. 103, Sacramento
3. European Commission, Public Health and Safety at Work Directorate: Guidance on risk assessment at work, Luxembourg, 1996.
4. European Economic Community: Council Directive 89/391/EEC on the introduction of measures to encourage improvements in the safety and health of workers at work, Luxembourg, 1989.
5. EN 14530 (2004): Workplace atmospheres – Determination of diesel particulate matter – General requirements (EN 14530:2004). European Committee for Standardization, pp. 19, Brussels
6. EN 15051 (2006): Workplace atmospheres – Measurement of the dustiness of bulk materials – Requirements and reference test methods (EN 15051:2006). European Committee for Standardization, pp. 23, Brussels
7. EN 45544-1 (1999): Workplace atmospheres – Electrical apparatus used for the direct detection and direct concentration measurement of toxic gases and vapours – Part 1: General requirements and test methods. European Committee for Standardization, pp. 22, Brussels
8. EN 45544-2 (1999): Workplace atmospheres – Electrical apparatus used for the direct detection and direct concentration measurement of toxic gases and vapours – Part 2: Performance requirements for apparatus used for measuring concentrations in the region of limit values. European Committee for Standardization, pp. 9, Brussels
9. EN 45544-3 (1999): Workplace atmospheres – Electrical apparatus used for the direct detection and direct concentration measurement of toxic gases and vapours – Part 3: Performance requirements for apparatus used for measuring concentrations well above limit values. European Committee for Standardization, pp. 8, Brussels

10. EN 45544-4 (1999): Workplace atmospheres – Electrical apparatus used for the direct detection and direct concentration measurement of toxic gases and vapours – Part 4: Guide for selection, installation, use and maintenance. European Committee for Standardization, pp. 8, Brussels
11. HRN EN 481 (2007): Atmosfere radnih prostora – Definicije veličina frakcija za mjerenje lebdećih čestica (EN 481:1993). Hrvatski zavod za norme, Zagreb
12. HRN EN 482 (prosinac 2008): Atmosfere radnog prostora – Opći zahtjevi za provođenje postupaka mjerenja kemijskih tvari (EN 482:2006). Hrvatski zavod za norme, pp. 27, Zagreb
13. HRN EN 1540 (2006): Atmosfere radnih prostora – Nazivlje (EN 1540:1998). Hrvatski zavod za norme, pp. 28, Zagreb
14. HRN EN 689 (2006): Atmosfere radnih prostora – Smjernica za ocjenu izloženosti kemijskim tvarima udisanjem za usporedbu s graničnim vrijednostima i za strategiju mjerenja (EN 689:1995). Hrvatski zavod za norme, pp. 28, Zagreb
15. HRN EN ISO 9169 (2007): Kvaliteta zraka – Definicije i određivanje radnih značajaka automatskog mjernog sustava (ISO 9169:2006; EN ISO 9169:2006). Hrvatski zavod za norme, pp. 40, Zagreb
16. HRN ISO 3534-1 (1997): Statistika – Rječnik i znakovi – 1. dio: Vjerojatnost i opći statistički nazivi (ISO 3534-1:1993). Hrvatski zavod za norme, pp. 56, Zagreb
17. HRN ISO 3534-2 (1997): Statistika – Rječnik i znakovi – 2. dio: Statističko upravljanje kakvoćom (ISO 3534-2:1993). Hrvatski zavod za norme, pp. 44, Zagreb
18. HRN ISO 4225 (1997): Kakvoća zraka – Opća gledišta – Rječnik (ISO 4225:1994) Trojezično izdanje. Hrvatski zavod za norme, pp. 24, Zagreb
19. HRN ISO 6879 (1998): Kakvoća zraka – Radna obilježja i srodni pojmovi za metode mjerenja kakvoće zraka (ISO 6879:1995). Hrvatski zavod za norme, pp. 12, Zagreb
20. HRN ISO 8760 (1997): Radna atmosfera – Određivanje masene koncentracije ugljikova monoksida – Metoda uporabe detektorskih cjevčica za kratkotrajno uzorkovanje s izravnim očitavanjem (ISO 8760:1990). Hrvatski zavod za norme, pp. 76, Zagreb
21. MDHS 14/3 (2000): General methods for sampling and gravimetric analysis of respirable and inhalable dust. Methods for determination of hazardous substances. Health and safety laboratory, Norwich
22. National Research Council. (1983): Risk assessment in federal government: Managing the process. Committee on the Institutional Means for

- Assessment of Risks to Public Health, Commission on Life Sciences, NRC. Washington, DC: National Academy Press.
23. NIOSH (2008): The Application of Major Hazard Risk Assessment (MHRA) to Eliminate Multiple Fatality Occurrences in the U.S. Minerals Industry. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, Spokane Research Laboratory, pp. 142, Publication No. 2009-114, Washington
 24. Pravilnik o graničnim vrijednostima izloženosti opasnim tvarima pri radu i o biološkim graničnim vrijednostima. Narodne novine, 13/2009.
 25. Pravilnik o izmjenama i dopunama Pravilnika o izradi procjene opasnosti. Narodne novine, br. 144/2009.
 26. Pravilnik o izmjenama i dopunama Pravilnika o izradi procjene opasnosti. Narodne novine, br. 126/2003.
 27. Pravilnik o izmjenama i dopunama Pravilnika o izradi procjene opasnosti. Narodne novine, br. 114/2002.
 28. Pravilnik o izradi procjene opasnosti. Narodne novine, br. 48/1997.
 29. Pravilnik o maksimalno dopustivim koncentracijama štetnih tvari u atmosferi radnih prostorija i prostora i o biološkim graničnim vrijednostima. Narodne novine, br. 92/1993.
 30. Pravilnik o tehničkim mjerama i zaštiti na radu pri podzemnim rudarskim radovima. Službeni list SFRJ, br. 11/1967.
 31. Pravilnik o tehničkim normativima za strojeve s dizelskim motorima koji se upotrebljavaju pri podzemnim rudarskim radovima u nemetanskim jamama. Službeni list SFRJ, br. 66/1978.
 32. Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) 900 (2000) Grenzwerte in der Luft am Arbeitsplatz, "Luftgrenzwerte", B ArbBl, 10, 34
 33. US EPA (2002): Health Assessment Document for Diesel Engine Exhaust. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, pp. 669, Washington
 34. US EPA (1992): Guidelines for Exposure Assessment. U.S. Environmental Protection Agency, pp. 126, Washington, pp. 126, Washington DC
 35. World Health Organization (WHO). (1983): Guidelines on studies in environmental epidemiology. Geneva, Switzerland: WHO, Environmental Health Criteria 27.
 36. Zakon o zaštiti na radu. Narodne novine 59/1996.

D. ČASOPISI

1. Asbach, C., Kaminski, H., Fissan, H., Monz, C., Dahmann, D. (2009): Comparison of four mobility particle sizers with different time resolution for stationary exposure measurements. *J Nanopart Res*, 11, 1593-1609
2. Austin C.C., Roberge B., Goyer N. (2006): Cross-sensitivities of electrochemical detectors used to monitor worker exposures to airborne contaminants: False positive responses in the absence of target analytes. *Journal of Environmental Monitoring*, 8, 161-166
3. Backé, E., Lotz, G., Tittelbach, U. (2004): Immunological biomarkers in salt miners exposed to salt dust, diesel exhaust and nitrogen oxides. *Int Arch Occup Environ Health*, 77 (5), 319-327
4. Bakke, B., Ulvestad, B., Stewart, P., Lund, M.B., Eduard, W. (siječanj 2001): Effects of blasting fumes on exposure and short-term lung function changes in tunnel construction workers. *Scand J Work Environ Health*, 27 (4), 250-257
5. Bakke, B., Stewart, P., Ulvestad, B., Eduard, W. (srpanj 2001): Dust and gas exposure in tunnel construction work. *A journal for the science of occupational and environmental health and safety*, 62, 457-465
6. Bakke, B., Ulvestad, B., Stewart, P., Eduard, W. (2004): Cumulative exposure to dust and gases as determinants of lung function decline in tunnel construction workers. *Occup Environ Med*, 61, 262-269
7. Bauer, H.D. et al. (1995): Dieselmotoremissionen am Arbeitsplatz – Probleme beim Vergleich verschiedener Probenahmeverfahren. *Staub Reinhalt Luft*, 55, 103-106
8. Bauner, D., Laestadius, S., Norimasa I. (2008): Evolving technological systems for diesel engine emission control: balancing GHG and local emissions. *Clean Techn Environ Policy*, 11 (3), 339-365
9. Bråtveit, M., Moen, B.E., Mashalla, Y.J.S., Maalim, H. (2003): Dust Exposure During Small-scale Mining in Tanzania: A Pilot Study. *Ann. occup. Hyg.*, 47 (3), 235–240
10. Brčić, I. (2004): Izloženost opće populacije hlapljivim aromatskim ugljikovodicima. *Arh Hig Rada Toksikol*, 55, 291-300
11. Cook, W.A. (1969): Problems of setting occupational exposure standards – background. *Arch Environ Health*, 19, 272-276.
12. Čačković, M., Vadić, V., Šega, K. (2000): Sulphates, Nitrates And Chlorides In Particle Fractions Of Different Size. *Arh Hig Rada Toksikol*, 51, 193-198
13. Čulinović, S., Ropar, S. (2000): Gorivo za dizelove motore – "novi" zahtjevi u primjeni. *Goriva i maziva*, 39 (5), 273-294

14. Dahmann, D., Morfeld, P., Monz, C., Noll, B., Gast, F. (2009): Exposure assessment for nitrogen oxides and carbon monoxide in German hard coal mining. *Int Arch Occup Environ Health*, 82, 1267-1279
15. Dahmann, D., Bauer, H.-D., Stoyke, G. (2007a): Retrospective exposure assessment for respirable and inhalable dust, crystalline silica and arsenic in the former German uranium mines of SAG/SDAG Wismut. *Int Arch Occup Environ Health*, 81, 949-958
16. Dahmann, D., Monz, C., Sönsken, H. (2007b): Exposure assessment in German potash mining. *Int Arch Occup Environ Health*, 81 (1), 95-107
17. Dahmann, D., Taeger, D., Kappler M. et al. (2007c): Assessment of exposure in epidemiological studies: the example of silica dust. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, 18, 452-461
18. Dahmann, D., Plitzko, S., Yang, L., Hartfiel, G.-D. et al. (2004): Comparison of sampling instruments using DIN EN 13205. *Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft*, 64 (7/8), 345-352
19. Dahmann, D., Monz, C. (2000): Arbeitsplatzexpositionsprofile (AEP). *Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft*, 60 (10), 397-401
20. Dodič-Fikfak, M. (2007): An experiment to develop conversion factors to standardise measurements of airborne asbestos. *Arh Hig Rada Toksikol*, 58, 179-185
21. Doko Jelinić, J., Lasić, I., Nola, I.A. et al. (2008): Hazardous Agents In Anode Manufacture. *Arh Hig Rada Toksikol*, 59, 73-80
22. Filipović, I., Pikula, B., Dževad, B. et al. (2005): Primjena alternativnih goriva u cilju smanjenja emisije zagađivača kod cestovnih vozila. *Goriva i maziva*, 44 (4), 241-262
23. Georgopoulos, P.G., Wang, S.W., Georgopoulos, I.G. et al. (2006): Assessment of human exposure to copper: A case study using the NHEXAS database. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, 16, 397-409
24. von Glehn, F.H., Bluhm, S.J. (2000): Practical aspects of the ventilation of high-speed developing tunnels in hot working environments. *Tunnelling and Underground Space Technology*, 15 (4), 471-475
25. Godec, R. (2008): Ugljik u lebdećim česticama u zraku. *Arh Hig Rada Toksikol*, 59, 309-318
26. Goshima, T., Terasaka, K. (2007): Simultaneous Measurements of Gas-Solid Flow Rates and Pressure Drop in Downcomer of J-Valve in CFB. *Chem Biochem Eng Q*, 21 (4), 357-363
27. Groves, J., Cain J.R. (2000): A Survey of Exposure to Diesel Engine Exhaust Emissions in the Workplace. *Ann. occup. Hyg.*, 44 (6), 435-447

28. Haney, R.A., Fields, K.G., Vail, S.G. (1995): Evaluation of Diesel Particulate Exposures and Control Technology in a Nonmetal Mine. Sixth International Mine Ventilation Congress, 1-12
29. Harris, M.L., Mainiero, R.J. (2008): Monitoring and removal of CO in blasting operations. *Safety Science*, 46, 1393-1405
30. Hayes, A.W. (2005): The precautionary principle. *Arh Hig Rada Toksikol*, 56, 161-166
31. Hebisch, R., Dabill, D., Dahmann, D. et al. (2003): Sampling and analysis of carbon in diesel exhaust particulates – an international comparison. *Int Arch Occup Environ Health*, 76, 137-142
32. Hoffmann, B., Jöckel, K.-H. (2006): Diesel Exhaust and Coal Mine Dust – Lung Cancer Risk in Occupational Settings. *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 1076, 253–265
33. Huršidić-Radulović, A., Cvitković, J. (2003): Izloženost olovu u radnika na naplatnim stanicama autoceste. *Arh Hig Rada Toksikol*, 54, 133-140
34. Jankowski, T., Jankowska, E. (2007): Investigation of air pollutants dispersion at workstands. *Sigurnost*, 49 (1), 1-7
35. Jansson, C., Johansson, A.L.V., Bergdahl, I.A., Dickman, P.W., Plato, N., Adami, J., Boffetta, P., Lagergren, J. (2005): Occupational exposures and risk of esophageal and gastric cardia cancers among male Swedish construction workers. *Cancer Causes and Control*, 16, 755-764
36. Jones, T., Morgan, A., Richards, R. (2003): Primary blasting in a limestone quarry: physicochemical characterization of the dust clouds. *Mineralogical Magazine*, 67 (2), 153-162
37. Kiesswetter, E., Schäper, M., Buchta, M., Schaller, K. H., Rossbach, B., Scherhag, H., Zschiesche, W., Letzel, S. (2007): Longitudinal study on potential neurotoxic effects of aluminium: I. Assessment of exposure and neurobehavioural performance of Al welders in the train and truck construction industry over 4 years. *Int Arch Occup Environ Health*, 81, 41-67
38. Kovačević Zelić, B. i Janković, B. (2002): Prva ljetna praksa studenata rudarstva 2002. godine. *Mineral*, 28, pp. 54-55
39. Leahy, C. (2008): Managing safety in workplaces with potentially explosive atmospheres. *Engineers Journal*, 62 (4), 255-259
40. Lotz, G., Plitzko, S., Gierke, E., Tittelbach, U., Kersten, N., Schneider, W.D. (2008): Dose-response relationships between occupational exposure to potash, diesel exhaust and nitrogen oxides and lung function: cross-sectional and longitudinal study in two salt mines. *Int Arch Occup Environ Health*, 81 (8), 1003-1019

41. Macan, J., Kanceljak-Macan, B., Mustač, M. et al. (2005): Analysis Of Dust Samples From Urban And Rural Occupational Environments In Croatia. *Arh Hig Rada Toksikol*, 56, 327-332
42. Nadilo, B. (2001): Gradilišta; Autocesta Zagreb - Split - gradnja dionice Bosiljevo-Sv. Rok. *Građevinar* 53, pp. 801-808
43. Parent, M.-É., Rousseau, M.-C., Boffetta, P. (2006): Exposure to Diesel and Gasoline Engine Emissions and the Risk of Lung Cancer. *American Journal of Epidemiology*, 165 (1), 53-62
44. Pehnc, G., Kezele, N., Šorgo, G. (2007): Estimation of UV exposure in croatia over the summer using a simple approximate formula. *Arh Hig Rada Toksikol*, 58, 387-397
45. Piacitelli, G.M., Amandus, H.E., Dieffenbach, A. (1990): Respirable Dust Exposures in U.S. Surface Coal Mines (1982-1986). *Archives of Environmental Health*, 45 (4), 202-209
46. Prlić, I., Mihić, M., Marović, G., Meštrović, T. (2008): Total occupational exposure during characterisation, conditioning and securing of radioactive sealed sources: a new dosimetric concept using active electronic dosimeters. *Arh Hig Rada Toksikol*, 60, 53-60
47. Pronk, A., Coble, J., Stewart, P.A. (2009): Occupational exposure to diesel engine exhaust: a literature review. *J Expo Sci Environ Epidemiol*, 19 (5), 443-457
48. Sabolić Pipinić, I., Macan, J. (2009): Profesionalna izloženost organskim otapalima kao uzrok bolesti jetre vezane uz rad. *Sigurnost*, 51 (2), 157-160
49. Schauer, J.J. (2003): Evaluation of elemental carbon as a marker for diesel particulate matter. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 13, 443-453
50. Sheldon, L.S., Hubal, E.A.C. (2009): Exposure as Part of a Systems Approach for Assessing Risk. *Environ Health Perspect*, 117, 1181-1184
51. Steinsvåg, K., Bråtveit, M., Moen, B., Austgulen, L.T. et al. (2008): Expert assessment of exposure to carcinogens in Norway's offshore petroleum industry. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, 18, 175-182
52. Sušak, M. (2002): Zanimljivosti iz svijeta. *Goriva i maziva*, 41 (5), 348-353
53. Šega, K., Fugaš, M. (1991): Different Approaches to the Assessment of Human Exposure to Nitrogen Dioxide, *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 1, 227-235
54. Šega, K., Fugaš, M. (1982): Personal exposure versus monitoring station data for respirable particles. *Environ Int*, 8, 259-263

55. Tielemans, E., Kupper, L.L., Kromhout, H., Heederik, D., Houba, R. (1998): Individual-based and Group-based Occupational Exposure Assessment: Some Equations to Evaluate Different Strategies. *Ann occup Hyg*, 42 (2), 115-119
56. Tomić, T., Šegudović, N. (2003): Udio policikličkih aromatskih ugljikovodika u uzorcima dizelskog goriva HPLC metodom. *Goriva i maziva*, 42 (4), 283-291
57. Učur, M.Đ. (2007): Zdravstveno osiguranje zaštite zdravlja na radu u projektu reforme zdravstva. *Sigurnost*, 49 (3), 243-261
58. Uhlik, B. (1994): Indikacija plinova i para, *Kemijska Industrija*, 43 (9), 367-374
59. Upton, A.C. (1988): Evolving perspectives on the concept of dose in radiobiology and radiation protection. *Health Physics*, 55 (4), 605-614
60. Volkwein, J.C., Mischler, S.E., Davies, B. et al. (2008): Field Measurement of Diesel Particulate Matter Emissions. *Ann. Occup. Hyg.*, 52 (2), 99-105
61. Wheatley, A.D., Sadhra, S. (2004): Occupational Exposure to Diesel Exhaust Fumes. *Ann. occup. Hyg.*, 48 (4), 369-376

E. ZBORNICI

1. Cantrell, B.K., Watts, W.F. (1996): Diesel Exhaust Aerosol, Review of Measurement Technology. The Canadian Adhoc Committee Proceedings of the November 6-7, 1996, Plenary Conference in Toronto, Ontario, Diesel Emissions Exposure Reduction in Mines. Toronto, Ontario, Canada: Canada Centre for Mineral and Energy Technology (CANMET), November, 7.1-7.9, Toronto
2. Fugaš, M. (1975): Assessment of the total exposure to an air pollutant, Proceedings of the International Symposium on Environmental Monitoring, Las Vegas 1975, N.V. Institute of Electrical and Electronic Engineers, Inc. New York 2, 38-45.
3. Janković, B., Vrkljan, D., Ester, Z. (svibanj 2004): Imission Measurements during Tunneling Operations // 5th International Carpathian Control Conference – ICC' 2004 / Smutny, Lubomir ; Kostur, Karol ; Adam, Tihamer (ur.). Krakow: Faculty of Mechanical Engineering and Robotics, AGH–UST Krakow, 1; 579-582
4. Janković, B., Vrkljan, D., Ester, Z. (travanj 2004): Explosive Type Selection with respect to the Ventilation Cycle Duration // 7th Seminar New Trends in Research of Energetic Materials / Vagenknecht, Jiri ; Zeman, Svatopluk (ur.). Pardubice : University of Pardubice, 2; 500-505
5. Janković, B., Vrkljan, D., Ester, Z. (2003): Air Quality Inspection during Construction of Motor Highway Zagreb – Split // 4th International

F. DOPRINOSI

1. Beritić-Stahuljak, D., Žuškin, E., Mustajbegović, J. (2001): Zdravstveni učinci najčešćih ekoloških otrova. U: Valić, F. et al., Zdravstvena ekologija. Medicinska naklada, pp. 199, Zagreb
2. Bogadi-Šare, A. et al. (2002): Kemijske štetnosti. U: Šarić, M., Žuškin, E., urednici. Medicina rada i okoliša. II. dio: Štetnosti na radu i u okolišu: izvori, izloženost, učinci. I. Izdanje, Medicinska naklada, pp. 129-275, Zagreb
3. Paustenbach, D.J. (1985): Occupational exposure limits, pharmacokinetics, and usual work schedules. In: Cralley, L.J., Cralley, L.V., eds. Patty's industrial hygiene and toxicology. Volume 3a: The work environment. 2nd ed. NY: Wiley-Interscience, pp. 111-277, New York
4. Valić, F., Mustajbegović, J. (2001): Okoliš i rak. U: Valić, F. et al., Zdravstvena ekologija. Medicinska naklada, pp. 199, Zagreb
5. Žuškin, E. et al. (2002): Pluća i bronhi. U: Šarić, M., Žuškin, E., urednici. Medicina rada i okoliša. II. dio: Štetnosti na radu i u okolišu: izvori, izloženost, učinci. I. Izdanje, Medicinska naklada, pp. 129-275, Zagreb

ŽIVOTOPIS

Branimir Janković je rođen 18. kolovoza 1971. godine u Zagrebu. Osnovnu i srednju informatičku školu "Nikola Tesla" završio je u Zagrebu. Nakon završene srednje škole i upisa na Rudarsko-geološko-naftni fakultet na zagrebačkom Sveučilištu, odslužio je vojni rok koji se odužio do početka agresije na Hrvatsku. Kroz studij je radio kao organizator prodajnih prezentacija i prodajni zastupnik u zagrebačkoj tvrtci Diadora d.o.o. Studij je završio s vrlo dobrim uspjehom. Diplomirao je na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu 2001. godine na temi pod nazivom: "Određivanje optimalnih parametara miniranja prilikom izboja tunela Veliki Gložac" gdje je zaposlen iste godine kao znanstveni novak na znanstveno-istraživačkom projektu 195012 pod nazivom: "Podzemno odlaganje radioaktivnog i opasnog otpada" kod glavnog istraživača prof.dr.sc. Zvonimira Estera. Fakultetsko vijeće matične ustanove na 1. redovitoj sjednici u ak. godini 2006/07., održanoj 13. listopada 2006. izabiralo ga je u suradničko zvanje asistenta.

U početku svog stručnog rada 2002. godine surađuje na stručnom nadzoru na izgradnji autoceste Bosiljevo – Sv. Rok, dionice IIIB1 Ličko Lešće – Lički Osik i IIIB2 Lički Osik – Sv. Rok. Od kraja 2003. pa do ožujka 2004. suradnik je na stručnom projektu i poslovima uklanjanja objekata u tvornici "Diokom" u Splitu razgradnjom i miniranjem. Od 2003. do 2005. godine bio je član odbora za informatizaciju, poslovanje i nastavu RGNF-a i jedan od izrađivača Prijedloga održavanja fakultetske računalne mreže i "stabla" fakultetskog web-a te sadržaja pojedinih stranica. Između 2004. i 2005. godine koordinirao je stručnu suradnju sa Zavodom za javno zdravstvo grada Zagreba (danas "Dr. Andrija Štampar"). Suradnjom je omogućen protok informacija i uzajamna stručna pomoć na poslovima ispitivanja kvalitete zraka i predustroja Laboratorija za ventilaciju i kvalitetu zraka prema normi HRN EN ISO/IEC 17025. Bio je voditelj stručne suradnje 2006. godine s tvrtkom INDUSTROCHEM d.o.o. iz Pule na praćenju emisija onečišćujućih tvari u zraku. U sklopu suradnje istraživao je utjecaj tehnologije proizvodnje nemetala na okoliš u smislu povećanih emisija prašine (glavna onečišćujuća tvar). Sa slovenskim parterom Marmor Hotavljem d.d.

suradivao je između 2007. i 2008. godine na kategorizaciji stijenske mase u podzemnom kamenolomu. Do 2012. učestvovao je u izradi nekoliko stručnih projekata i studija utjecaja na okoliš i bio glavni projektant nekoliko kamenoloma.

Kao autor i koautor ima objavljeno oko dvadesetak što stručnih što znanstvenih radova u časopisima i zbornicima s međunarodnih i domaćih znanstvenih i stručnih skupova. Urednik je sveučilišnog udžbenika "Površinska eksploatacija mineralnih sirovina".

IMENOVANJA I KVALIFIKACIJE

Branimir Janković ima dozvolu Ministarstva unutarnjih poslova za nadzemna, specijalna i podzemna miniranja, položen stručni ispit pri Ministarstvu gospodarstva, rada i poduzetništva od 12.11.2004., rješenje matične ustanove o imenovanju ovlaštene osobe za poslove praćenja kakvoće zraka i emisija u zrak od 12.7.2006. i Uvjerenje o položenom ispitu za ustrojstvo laboratorija prema HRN EN ISO/IEC 17025 od 5.12.2002.

ZNANSTVENI RADOVI U DRUGIM ČASOPISIMA

Galić, Ivo; Janković, Branimir; Mrakovčić, Igor. AN ANOTHER WAY FOR OPEN PIT MINE DESIGN OPTIMIZATION – FLOATING SLOPES METHOD. Rudarsko-geološko-naftni zbornik. 21 (2009); 103-111 (članak, znanstveni).

Mario Dobrilović, Zvonimir Ester, Branimir Janković. MEASUREMENT IN BLAST HOLE STEM AND INFLUENCE OF STEMING MATERIAL ON BLASTING QUALITY. Rudarsko-geološko-naftni zbornik. 17 (2005); 47-53 (članak, znanstveni).

Janković, Branimir. Zbrinjavanje tehnološkog otpada utiskivanjem u podzemlje. Rudarsko-geološko-naftni zbornik, Glasilo Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu i Udruge hrvatskih rudarskih inženjera. 14 (2002); 55-64 (pregledni rad, znanstveni).

OSTALI RADOVI U DRUGIM ČASOPISIMA

Janković, Branimir. NEKA OGRANIČENJA SUSTAVA KATEGORIZACIJE STIJENSKIH MASA DIO III. Mineral. Časopis za područje rudarstva i graditeljstva. 1 (2009); 24-29 (pregledni rad, stručni).

Janković, Branimir; Mihalić, Snježana; Frgić, Lidija. NEKA OGRANIČENJA SUSTAVA KATEGORIZACIJE STIJENSKIH MASA DIO I. Mineral. Časopis za područje rudarstva i graditeljstva. 5 (2008); 20-23 (pregledni rad, stručni).

Janković, Branimir; Mihalić, Snježana; Frgić, Lidija. NEKA OGRANIČENJA SUSTAVA KATEGORIZACIJE STIJENSKIH MASA DIO II. Mineral. Časopis za područje rudarstva i graditeljstva. 6 (2008); 22-25 (pregledni rad, stručni).

Kovačević Zelić, Biljana; Janković, Branimir. Prva ljetna praksa studenata rudarstva 2002. godine. Mineral. 28 (2002); 54-55 (članak, ostalo).

ZNANSTVENI RADOVI U ZBORNICIMA SKUPOVA S MEĐUNAR. REC.

Dobrilović, Mario; Ester, Zvonimir., Janković Branimir. Measurement in blast hole stem and influence of stemming material on blasting quality. Proceedings of of the 8 th seminar New trends in research of energetic materials. Jiri Vagenknecht (ur.). Pardubice: University of Pardubice, 2005, 510-519 (predavanje, međunarodna recenzija, objavljeni rad, znanstveni).

Dobrilović, Mario; Kujundžić, Trpimir; Janković, Branimir. DETERMINATION OF SHOCK WAVE FORCE IN SHOCK TUBE. Proceedings of 6th International Carpathian Control Conference. Adam, Tihamer; Serfozo, Peter; Varga, Attila K.; Vasarhelyi, Jozsef (ur.). Miskolc: Department of Automation, Institute of Electrical Engineering, University of Miskolc, 2005, 173-178 (predavanje, međunarodna recenzija, objavljeni rad, znanstveni).

Ester, Zvonimir; Dobrilović, Mario; Janković, Branimir. Dual method of demolition industrial buildings by blasting performed above aqueduct protected by UNESCO. Proceedings of the 3rd World Conference on Explosives & Blasting. Roger Holmberg (ur.). Brighton: European Federation of Explosives Engineers, 2005, 159-165 (predavanje, međunarodna recenzija, objavljeni rad, znanstveni).

Dobrilović, Mario; Ester, Zvonimir; Janković, Branimir. Ground Oscillation Measurement during the Demolition by Blasting of Industrial Buildings with New Combined Method Performed in Split. Proceedings of 5th International Carpathian Control Conference. Kot, Andrzej (ur.). Krakow: Faculty of Mechanical Engineering and Robotics, AGH-UST Krakow, 2004, 171-176 (predavanje, međunarodna recenzija, objavljeni rad, znanstveni).

Janković, Branimir; Gaurina-Međimurec, Nediljka; Živković, Stanislav. Geotechnical Constraints on the Feasibility of Waste Disposal in Salt Caverns. Proceedings of 8th Conference on Environment and Mineral Processing. Fečko, Peter (ur.). Ostrava: VŠB-Technical University of Ostrava, 2004, 375-381 (predavanje, međunarodna recenzija, objavljeni rad, znanstveni).

Janković, Branimir; Vrkljan, Darko; Ester, Zvonimir. Immission Measurements during Tunneling Operations. Proceedings of 5th International Carpathian Control Conference. Kot, Andrzej (ur.). Krakow: Faculty of Mechanical Engineering and Robotics, AGH-UST Krakow, 2004, 579-582 (predavanje, međunarodna recenzija, objavljeni rad, znanstveni).

Janković, Branimir; Vrkljan, Darko; Ester, Zvonimir. Explosive Type Selection with Respect to the Ventilation Cycle Duration. Proceedings of the 7th seminar New trends in research of energetic materials. Vagenknecht, Jiri (ur.). Pardubice: University of Pardubice, 2004, 500-505 (poster, međunarodna recenzija, objavljeni rad, znanstveni).

Gaurina-Međimurec, Nediljka; Živković, Stanislav; Janković, Branimir. Possibilities of Toxic Granular Solid Waste Disposal in Salt Solution Caverns. Proceedings of the Fourth International Symposium Mining and Environmental Protection : MEP 03 / Grujić, Miloš (ur.). Beograd: Center for Environmental Engineering of Mining Department Faculty of Mining and Geology, 2003, 240-247 (predavanje, međunarodna recenzija, objavljeni rad, znanstveni).

Janković, Branimir; Vrkljan, Darko; Ester, Zvonimir. Air quality inspection during construction of motor highway Zagreb – Split. Proceedings of 4th International Carpathian Control Conference ICC 2003. Podlubny, Igor; Kostur, Karol (ur.).

Košice: TU Košice, BERG Faculty, 2003, 93-96 (predavanje, međunarodna recenzija, objavljeni rad, znanstveni).

DRUGE VRSTE RADOVA

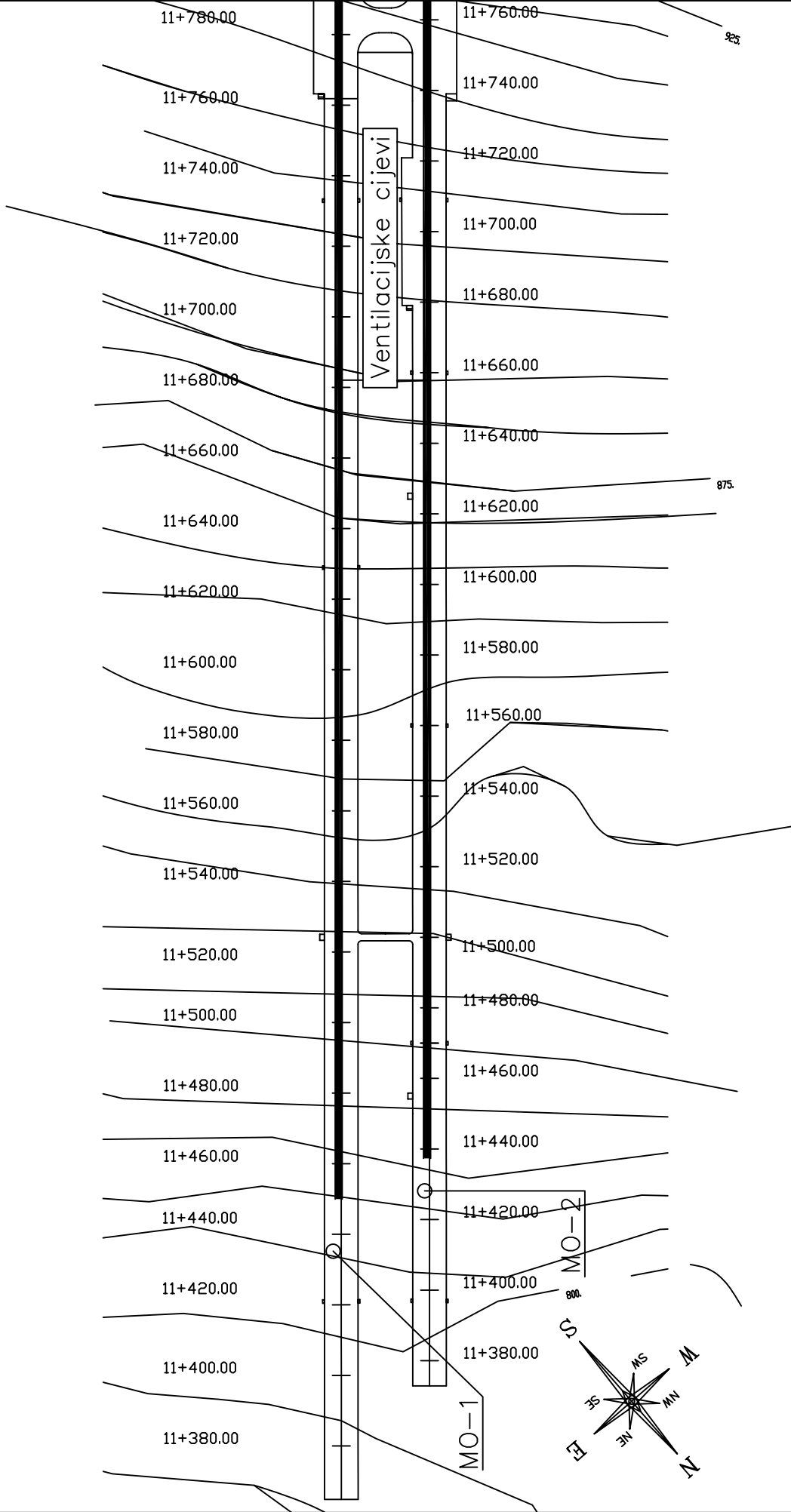
Galić, Ivo; Dragičević, Ivan; Hajsek, Danijel; Janković, Branimir. Glavni rudarski projekt eksploatacije ležišta boksita L-36 u eksploatacijskom polju “Bešpelj”, 2010. (elaborat).

Galić, Ivo; Dragičević, Ivan; Hajsek, Danijel; Janković, Branimir. Dopunski rudarski projekt eksploatacije ležišta boksita u eksploatacijskom polju “Bešpelj”, 2007. (elaborat).

PRILOZI

- PRILOG 1 Situacijska karta s tipičnim mjestima opažanja opasnih i
 štetnih plinova (MO-1 i MO-2)
- PRILOG 2 Rezultati laboratorijskih ispitivanja
- PRILOG 3 Suglasnost ovlaštenog laboratorija za objavljivanje rezultata
 laboratorijskih ispitivanja
- PRILOG 4 Rezultati mjerenja razina ugljikova dioksida u "rudniku"
 tehničkog muzeja
- PRILOG 5 Rezultati procjene izloženosti opasnim i štetnim tvarima pri
 podzemnim radovima

PREDMET: ISPITIVANJE KAKVOĆE ZRAKA I MIKROKLIMATSKIH UVJETA



SADRŽAJ:	Situacija radnih čela tunela "Mala Kapela" - jug - točke opažanja	NARUČITELJ: INSTITUT GRAĐEVINARSTVA HRVATSKE d.d.	IZVODITELJ: Laboratorij za ventilaciju Rudarsko - geološko - naftnog fakulteta sveučilišta u Zagrebu	IZRADIO: Branimir Janković, dipl.ing. KONTROLIRAO: Dr. sc. Darko Vrkljan, dipl.ing. SURADNICI:	DATUM: 16.02.2004.	M
					BR. EVID. / DATOTEKA: VL-002-2004 / 040204s3.dwg	%
					BROJ PRILOGA: 1	

Datum:	27.3.2002
Aparat:	ARSA0403

SessionID -
Datalogger
(s) 30

Osjetilo	Analit	Standard	Tvornički broj	Mjerni opseg	Koncentracija standarda
IR	CO ₂	CO ₂	6808365	0 - 25 Vol. %	2 Vol. %
CAT	-	-	-	-	-
EC1	NO	NO	6809125	0 - 50 ppm	151 ppm
EC2	CO	CO	6809105	0 - 500 ppm	100 ppm
EC3	NO ₂	NO ₂	6809155	0 - 20 ppm	41 ppm

Rezultati ispitivanja:

Osjetilo	Mjerenje broj			Maks. odstupanje	Dozv. odstupanje
	1	2	3		
IR	2,00	2,00	2,00	0,00	0,05
CAT	-	-	-	-	-
EC1	150,00	148,00	151,00	3,00	15,10
EC2	99	100	101	1,00	6,55
EC3	40	40	39	2,00	4,60

Ocjena ispitivanja:

Osjetilo	Primjedba
IR	Zadovoljava
CAT	Zadovoljava
EC1	Zadovoljava
EC2	Zadovoljava
EC3	Zadovoljava

Izvor podataka

Izvešće o ispitivanju br. 0321/02

Izveštaj o periodičnoj kontroli br. 28402

Datum:	22.12.2003
Aparat:	ARSA0403

SessionID No19
 Datalogger
 (s) 30

Osjetilo	Analit	Standard	Tvornički broj	Mjerni opseg	Koncentracija standarda
IR	CO2	CO2	6808365	0 - 25 Vol. %	1 Vol. %
CAT	CH4	CH4	6808280	0 - 100 Vol. %	45 % DGE
EC1	NO	NO	6809125	0 - 50 ppm	302 ppm
EC2	CO	CO	6809105	0 - 500 ppm	131 ppm
EC3	NO2	NO2	6809155	0 - 20 ppm	92 ppm

Rezultati ispitivanja:

Osjetilo	Mjerenje broj			Maks. odstupanje	Dozv. odstupanje
	1	2	3		
IR	0,88	0,98		0,12	0,05
CAT	> m. o.	> m. o.	> m. o.	-	2,25
EC1	> m. o.	> m. o.	> m. o.	-	15,10
EC2	123,23	123,3	123,73	7,77	6,55
EC3	> m. o.	> m. o.	> m. o.	-	4,60

Ocjena ispitivanja:

Osjetilo	Primjedba
IR	Ne zadovoljava
CAT	Zadovoljava
EC1	Zadovoljava
EC2	Ne zadovoljava
EC3	Zadovoljava

Izvor podataka

Gas Vision 5.0 Report GVreport

Datum:	23.12.2003
Aparat:	ARSA0403

SessionID No19
 Datalogger
 (s) 30

Osjetilo	Analit	Standard	Tvornički broj	Mjerni opseg	Koncentracija standarda
IR	CO ₂	CO ₂	6808365	0 - 25 Vol. %	1 Vol. %
CAT	CH ₄	CH ₄	6808280	0 - 100 Vol. %	45 % DGE
EC1	NO	NO	6809125	0 - 50 ppm	302 ppm
EC2	CO	CO	6809105	0 - 500 ppm	131 ppm
EC3	NO ₂	NO ₂	6809155	0 - 20 ppm	92 ppm

Rezultati ispitivanja:

Osjetilo	Mjerenje broj			Maks. odstupanje	Dozv. odstupanje
	1	2	3		
IR	1,00	0,99	1,00	0,01	0,05
CAT	45,00	44,00	45,00	1,00	2,25
EC1	300,00	299,00	301,00	3,00	15,10
EC2	130	130	131	1,00	6,55
EC3	94	94	93	2,00	4,60

Ocjena ispitivanja:

Osjetilo	Primjedba
IR	Zadovoljava
CAT	Zadovoljava
EC1	Zadovoljava
EC2	Zadovoljava
EC3	Zadovoljava

Izvor podataka

Izveštaj o umjeravanju br. U-035/03
 Izveštaj o periodičnoj kontroli br. 258403

Datum:	4.2.2004
Aparat:	ARSA0403

SessionID No19
 Datalogger
 (s) 30

Osjetilo	Analit	Standard	Tvornički broj	Mjerni opseg	Koncentracija standarda
IR	CO2	CO2	6808365	0 - 25 Vol. %	o Vol. %
CAT	CH4	CH4	6808280	0 - 100 Vol. %	o % DGE
EC1	NO	NO	6809125	0 - 50 ppm	o ppm
EC2	CO	CO	6809105	0 - 500 ppm	o ppm
EC3	NO2	NO2	6809155	0 - 20 ppm	o ppm

Rezultati ispitivanja:

Osjetilo	Mjerenje broj			Maks. odstupanje	Dozv. odstupanje
	1	2	3		
IR	0,07	0,07	0,07	0,07	0,05
CAT	0,00	0,00	0,00	0,00	2,25
EC1	1,00	1,00	0,80	1,00	15,10
EC2	5,60	4,93	4,13	5,60	6,55
EC3	0,39	0,37	0,20	0,39	4,60

Ocjena ispitivanja:

Osjetilo	Primjedba
IR	Ne zadovoljava
CAT	Zadovoljava
EC1	Zadovoljava
EC2	Zadovoljava
EC3	Zadovoljava

Izvor podataka

Gas Vision 5.0 Report [GVreport](#)

Datum:	10.2.2004
Aparat:	ARUA0180

SessionID -
Datalogger
(s) 60

Osjetilo	Analit	Standard	Tvornički broj	Mjerni opseg	Koncentracija standarda
EC1	O ₂	O ₂	6809130	0 - 25 Vol. %	24,08 Vol. %
EC2	SO ₂	SO ₂	6809160	0 - 20 ppm	17,3 ppm
EC3	C ₂ H ₄ O	C ₂ H ₄ O	6809115	0 - 50 ppm	19,9 ppm

Rezultati ispitivanja:

Osjetilo	Mjerenje broj			Maks. 3 odstupanje	Dozv. odstupanje
	1	2	3		
EC1	24,00	24,10	24,10	0,08	1,20
EC2	17,20	17,20	17,30	0,10	0,87
EC3	20,00	19,00	20,00	0,90	1,00

Ocjena ispitivanja:

Osjetilo	Primjedba
EC1	Zadovoljava
EC2	Zadovoljava
EC3	Zadovoljava

Izvor podataka

Izveštaj o umjeravanju br. U-010/04

Izveštaj o periodičnoj kontroli br. Ex 07304

Datum:	17.9.2008
Aparat:	ARSA0403

SessionID 35
Datalogger
(s) 60

Osjetilo	Analit	Standard	Tvornički broj	Mjerni opseg	Koncentracija standarda
IR	CO ₂	CO ₂	6808365	0 - 25 Vol. %	2 Vol. %
CAT	CH ₄	CH ₄	6808280	0 - 100 Vol. %	50 Vol. %
EC1	NO	NO	6809125	0 - 50 ppm	150 ppm
EC2	CO	CO	6809105	0 - 500 ppm	50 ppm
EC3	NO ₂	NO ₂	6809155	0 - 20 ppm	30 ppm

Rezultati ispitivanja:

Osjetilo	Mjerenje broj		Maks. 3 odstupanje	Dozv. odstupanje
	1	2		
IR	2,14 -	-	0,14	0,10
CAT	45,00 -	-	5,00	2,51
EC1	131,00 -	-	19,00	15,10
EC2	54 -	-	4,00	6,55
EC3	21,6 -	-	8,40	4,60

Ocjena ispitivanja:

Osjetilo	Primjedba
IR	Ne zadovoljava
CAT	Ne zadovoljava
EC1	Ne zadovoljava
EC2	Zadovoljava
EC3	Ne zadovoljava

Izvor podataka
Multiwarn Test Report

Datum:	25.9.2008
Aparat:	ARSA0403

SessionID 35
Datalogger
(s) 60

Osjetilo	Analit	Standard	Tvornički broj	Mjerni opseg	Koncentracija standarda
IR	CO ₂	CO ₂	6808365	0 - 25 Vol. %	2 Vol. %
CAT	CH ₄	CH ₄	6808280	0 - 100 Vol. %	50,14 Vol. %
EC1	NH ₃	NH ₃	6809145	0 - 200 ppm	18 ppm
EC2	C ₄ H ₈ S	C ₄ H ₈ S	6809200	0 - 20 ppm	29,2 ppm
EC3	H ₂ S	H ₂ S	6809180	0 - 500 ppm	250 ppm

Rezultati ispitivanja:

Osjetilo	Mjerenje broj			Maks. odstupanje	Dozv. odstupanje
	1	2	3		
IR	2,00	2,00	1,98	0,02	0,10
CAT	50,00	51,00	51,00	0,86	2,51
EC1	18,10	18,10	18,00	0,10	0,90
EC2	29,6	29,4	29,6	0,40	1,46
EC3	244	244	246	6,00	12,50

Ocjena ispitivanja:

Osjetilo	Primjedba
IR	Zadovoljava
CAT	Zadovoljava
EC1	Zadovoljava
EC2	Zadovoljava
EC3	Zadovoljava

Izvor podataka

Izveštaj o ispitivanju br. I-145/08

Izveštaj o završnom ispitivanju br. Ex 81408

Datum:	25.9.2008
Aparat:	ARUA0180

SessionID No06
 Datalogger
 (s) 60

Osjetilo	Analit	Standard	Tvornički broj	Mjerni opseg	Koncentracija standarda
EC1	O2	O2	6809130	0 - 25 Vol. %	18 Vol. %
EC2	SO2	SO2	6809160	0 - 20 ppm	10 ppm 50 ppm (28 ppm HCHO)
EC3	HCHO	CO	6809115	0 - 50 ppm	HCHO)

Rezultati ispitivanja:

Osjetilo	Mjerenje broj			Maks. odstupanje	Dozv. odstupanje
	1	2	3		
EC1	18,10	18,00	18,00	0,10	0,90
EC2	10,20	10,40	10,20	0,40	0,50
EC3	27,00	27,00	28,00	1,00	1,40

Ocjena ispitivanja:

Osjetilo	Primjedba
EC1	Zadovoljava
EC2	Zadovoljava
EC3	Zadovoljava

Izvor podataka

Izveštaj o ispitivanju br. I-144/08

Izveštaj o završnom ispitivanju br. Ex 81308

Datum:	19.3.2009
Aparat:	ARUA0180

SessionID No07
Datalogger
(s) 600

Osjetilo	Analit	Standard	Tvornički broj	Mjerni opseg	Koncentracija standarda
EC1	O2	O2	6809130	0 - 25 vol %	20,9 vol %
EC2	SO2	SO2	6809160	0 - 20 ppm	0 ppm
EC3	HCHO	CO	6809115	0 - 50 ppm	0,5 ppm

Rezultati ispitivanja:

Osjetilo	Mjerenje broj			Maks. 3 odstupanje	Dozv. odstupanje
	1	2	3		
EC1	20,70	20,74	20,75	0,20	0,90
EC2	0,00	0,90 -		0,90	0,50
EC3	0,46	0,48	0,43	0,07	1,40

Ocjena ispitivanja:

Osjetilo	Primjedba
EC1	Zadovoljava
EC2	Ne zadovoljava
EC3	Zadovoljava

Izvor podataka
Gas Vision 5.0 Report

Datum:	20.3.2009
Aparat:	ARSA0403

SessionID 37
Datalogger
(s) 600

Osjetilo	Analit	Standard	Tvornički broj	Mjerni opseg	Koncentracija standarda
IR	CO2	CO2	6808365	0 - 25 vol %	0 vol %
CAT	CH4	CH4	6808280	0 - 100 vol %	0 vol %
EC1	NO	NO	6809125	0 - 50 ppm	0 ppm
EC2	NO2	NO2	6809155	0 - 20 ppm	0 ppm
EC3	CO	CO	6809105	0 - 500 ppm	0 ppm

Rezultati ispitivanja:

Osjetilo	Mjerenje broj			Maks. odstupanje	Dozv. odstupanje
	1	2	3		
IR	0,03	0,03	0,03	0,03	0,10
CAT	0,00	0,00	0,00	0,00	2,51
EC1	0,00	0,00	0,00	0,00	15,10
EC2	0,85	0,86	0,86	0,86	4,60
EC3	0,00	0,15	0,00	0,15	6,55

Ocjena ispitivanja:

Osjetilo	Primjedba
IR	Zadovoljava
CAT	Zadovoljava
EC1	Zadovoljava
EC2	Zadovoljava
EC3	Zadovoljava

Izvor podataka

Gas Vision 5.0 Report GVreport

Datum:	17.6.2010
Aparat:	ARUA0180

SessionID No10
 Datalogger
 (s) 60

Osjetilo	Analit	Standard	Tvornički broj	Mjerni opseg	Koncentracija standarda
EC1	O2	O2	6809130	0 - 25 vol %	18 vol %
EC2	SO2	SO2	6809160	0 - 20 ppm	10 ppm 50 ppm (28 ppm HCHO)
EC3	HCHO	CO	6809115	0 - 50 ppm	HCHO)

Rezultati ispitivanja:

Osjetilo	Mjerenje broj			Maks. odstupanje	Dozv. odstupanje
	1	2	3		
EC1	-	-	-	-	0,90
EC2	10,90	-	-	0,90	0,50
EC3	27,80	-	-	0,20	1,40

Ocjena ispitivanja:

Osjetilo	Primjedba
EC1	-
EC2	Zadovoljava
EC3	Zadovoljava

Izvor podataka
 Multiwarn Test Report GVreport

Datum:	18.6.2010
Aparat:	ARSA0403
SessionID	39
Datalogger (s)	60

Osjetilo	Analit	Standard	Tvornički broj	Mjerni opseg	Koncentracija standarda
IR	CO2	CO2	6808365	0 - 25 vol %	2 vol %
CAT	CH4	CH4	6808280	0 - 100 vol %	2,24 vol %
EC1	NO	NO	6809125	0 - 50 ppm	25 ppm
EC2	NO2	NO2	6809155	0 - 20 ppm	10 ppm
EC3	CO	CO	6809105	0 - 500 ppm	50 ppm

Rezultati ispitivanja:

Osjetilo	Mjerenje broj			Maks. odstupanje	Dozv. odstupanje
	1	2	3		
IR	-	-	-	-	0,10
CAT	-	-	-	-	2,51
EC1	28,00	-	-	3,00	15,10
EC2	10,70	-	-	0,70	4,60
EC3	51,00	-	-	1,00	6,55

Ocjena ispitivanja:

Osjetilo	Primjedba
IR	-
CAT	-
EC1	Zadovoljava
EC2	Zadovoljava
EC3	Zadovoljava

Izvor podataka
Multiwarn Test Report GVreport

Dräger Safety d.o.o. • Froudeova 13 • 10000 Zagreb

RGN Fakultet
Branimir Janković
Zavod za rudarstvo i geotehniku
Pierottieva 6

10000 Zagreb

DATUM
21. lipanj 2010

NAŠ ZNAK

TEL

FAX

E MAIL
@draeger.com

INTERNET
www.draeger.com

Predmet: Izjava o suglasnosti za korištenje podataka ispitivanja

Poštovani,

ovime izjavljujemo da se podaci dobiveni ispitivanjem uređaja Multiwarn (ser. br. ARSA-0403; ARUA-0180) u našem laboratoriju mogu koristiti u znanstvene svrhe.

S poštovanjem,

Dräger Safety d.o.o.



Marijan Gorše
Prodaja

Dräger safety

Dräger Safety d.o.o. ²
Froudeova 13 • HR-10020 Zagreb

TABLICA 1. IZMJERENE KONCENTRACIJE UGLJIKOVA DIOKSIDA INSTRUMENTOM MULTIWARN ARSA 0403

Vrijeme	Koncentracija (% Vol.)	Vrijeme	Koncentracija (% Vol.)	Vrijeme	Koncentracija (% Vol.)	Vrijeme	Koncentracija (% Vol.)
9:08:10	0,12	9:33:10	0,07	9:58:10	0,09		
9:09:10	0,06	9:34:10	0,07	9:59:10	0,09		
9:10:10	0,06	9:35:10	0,07	10:00:10	0,08		
9:11:10	0,07	9:36:10	0,07	10:01:10	0,07		
9:12:10	0,07	9:37:10	0,08	10:02:10	0,07		
9:13:10	0,07	9:38:10	0,07	10:03:10	0,06		
9:14:10	0,07	9:39:10	0,07	10:04:10	0,06		
9:15:10	0,07	9:40:10	0,07	10:05:10	0,06		
9:16:10	0,07	9:41:10	0,07	10:06:10	0,06		
9:17:10	0,06	9:42:10	0,07	10:07:10	0,06		
9:18:10	0,06	9:43:10	0,07	10:08:10	0,06		
9:19:10	0,06	9:44:10	0,07	10:09:10	0,06		
9:20:10	0,06	9:45:10	0,07	10:10:10	0,07		
9:21:10	0,06	9:46:10	0,07	10:11:10	0,07		
9:22:10	0,06	9:47:10	0,07	10:12:10	0,07		
9:23:10	0,06	9:48:10	0,07	10:13:10	0,07		
9:24:10	0,06	9:49:10	0,07	10:14:10	0,06		
9:25:10	0,06	9:50:10	0,07	10:15:10	0,06		
9:26:10	0,07	9:51:10	0,07	10:16:10	0,08		
9:27:10	0,07	9:52:10	0,08	10:17:10	0,08		
9:28:10	0,07	9:53:10	0,08	10:18:10	0,06		
9:29:10	0,07	9:54:10	0,08	10:19:10	0,06		
9:30:10	0,07	9:55:10	0,08	10:20:10	0,06		
9:31:10	0,07	9:56:10	0,08	10:21:10	0,06		
9:32:10	0,07	9:57:10	0,09	10:22:10	0,06		

NASTAVAK TABLICE 1 – I

Vrijeme	Koncentracija (% Vol.)	Vrijeme	Koncentracija (% Vol.)	Vrijeme	Koncentracija (% Vol.)	Vrijeme	Koncentracija (% Vol.)
10:23:10	0,06	10:48:10	0,06	11:13:10	0,08		
10:24:10	0,06	10:49:10	0,06	11:14:10	0,08		
10:25:10	0,06	10:50:10	0,06	11:15:10	0,08		
10:26:10	0,06	10:51:10	0,06	11:16:10	0,08		
10:27:10	0,06	10:52:10	0,06	11:17:10	0,08		
10:28:10	0,06	10:53:10	0,07	11:18:10	0,08		
10:29:10	0,06	10:54:10	0,06	11:19:10	0,08		
10:30:10	0,06	10:55:10	0,06	11:20:10	0,08		
10:31:10	0,06	10:56:10	0,06	11:21:10	0,07		
10:32:10	0,06	10:57:10	0,06	11:22:10	0,08		
10:33:10	0,06	10:58:10	0,06	11:23:10	0,08		
10:34:10	0,06	10:59:10	0,07	11:24:10	0,08		
10:35:10	0,06	11:00:10	0,07	11:25:10	0,08		
10:36:10	0,06	11:01:10	0,07	11:26:10	0,08		
10:37:10	0,06	11:02:10	0,07	11:27:10	0,08		
10:38:10	0,06	11:03:10	0,07	11:28:10	0,08		
10:39:10	0,06	11:04:10	0,08	11:29:10	0,08		
10:40:10	0,06	11:05:10	0,08	11:30:10	0,08		
10:41:10	0,06	11:06:10	0,08	11:31:10	0,09		
10:42:10	0,06	11:07:10	0,08	11:32:10	0,09		
10:43:10	0,06	11:08:10	0,08	11:33:10	0,08		
10:44:10	0,06	11:09:10	0,1	11:34:10	0,08		
10:45:10	0,06	11:10:10	0,09	11:35:10	0,08		
10:46:10	0,06	11:11:10	0,08	11:36:10	0,08		
10:47:10	0,06	11:12:10	0,08	11:37:10	0,08		

NASTAVAK TABLICE 1 – II

Vrijeme	Koncentracija (% Vol.)	Vrijeme	Koncentracija (% Vol.)	Vrijeme	Koncentracija (% Vol.)	Vrijeme	Koncentracija (% Vol.)
11:38:10	0,08	12:03:10	0,08	12:28:10	0,09		
11:39:10	0,08	12:04:10	0,07	12:29:10	0,1		
11:40:10	0,07	12:05:10	0,07	12:30:10	0,1		
11:41:10	0,07	12:06:10	0,07	12:31:10	0,1		
11:42:10	0,07	12:07:10	0,07	12:32:10	0,11		
11:43:10	0,08	12:08:10	0,07	12:33:10	0,11		
11:44:10	0,08	12:09:10	0,07	12:34:10	0,11		
11:45:10	0,08	12:10:10	0,07	12:35:10	0,11		
11:46:10	0,08	12:11:10	0,07	12:36:10	0,11		
11:47:10	0,08	12:12:10	0,07	12:37:10	0,11		
11:48:10	0,08	12:13:10	0,07	12:38:10	0,11		
11:49:10	0,08	12:14:10	0,07	12:39:10	0,11		
11:50:10	0,08	12:15:10	0,08	12:40:10	0,11		
11:51:10	0,08	12:16:10	0,07	12:41:10	0,11		
11:52:10	0,08	12:17:10	0,07	12:42:10	0,11		
11:53:10	0,08	12:18:10	0,07	12:43:10	0,11		
11:54:10	0,08	12:19:10	0,08	12:44:10	0,11		
11:55:10	0,08	12:20:10	0,08	12:45:10	0,11		
11:56:10	0,08	12:21:10	0,08	12:46:10	0,11		
11:57:10	0,08	12:22:10	0,09	12:47:10	0,1		
11:58:10	0,07	12:23:10	0,09	12:48:10	0,11		
11:59:10	0,07	12:24:10	0,09	12:49:10	0,11		
12:00:10	0,07	12:25:10	0,09	12:50:10	0,12		
12:01:10	0,07	12:26:10	0,09	12:51:10	0,12		
12:02:10	0,07	12:27:10	0,09	12:52:10	0,12		

NASTAVAK TABLICE 1 – III

Vrijeme	Koncentracija (% Vol.)	Vrijeme	Koncentracija (% Vol.)
12:53:10	0,12	13:18:10	0,13
12:54:10	0,12	13:19:10	0,12
12:55:10	0,12	13:20:10	0,13
12:56:10	0,12	13:21:10	0,13
12:57:10	0,12	13:22:10	0,12
12:58:10	0,1		
12:59:10	0,11		
13:00:10	0,11		
13:01:10	0,11		
13:02:10	0,12		
13:03:10	0,12		
13:04:10	0,11		
13:05:10	0,12		
13:06:10	0,12		
13:07:10	0,12		
13:08:10	0,12		
13:09:10	0,11		
13:10:10	0,11		
13:11:10	0,11		
13:12:10	0,12		
13:13:10	0,13		
13:14:10	0,12		
13:15:10	0,13		
13:16:10	0,12		
13:17:10	0,13		

TABLICA 1. REZULTATI I KAMPANJE ISTRAŽIVANJA (27.3.2002. – 23.12.2003.)

Zap. br.	Izv. br.	Lokalitet	Datum	Početak	Kraj	Trajanje (h:mm)	Br./ozn. izvještaja
1	12	Tunel "Grič", sjever, desna tunelska cijev	12.11.2002	10:48:00	10:54:47	0:06	2002-11-29
2	12	Tunel "Grič", sjever, lijeva tunelska cijev	12.11.2002	11:33:00	11:41:14	0:08	2002-11-29
3	12	Tunel "Grič", sjever, lijeva tunelska cijev	12.11.2002	13:30:30	13:47:31	0:17	2002-11-29
4	12	Tunel "Grič", sjever, desna tunelska cijev	12.11.2002	11:00:50	17:17:21	6:16	2002-11-29
5	13	Tunel "Mala Kapela", jug, desna tunelska cijev	28.11.2002	11:10:00	11:16:20	0:06	2002-12-02
6	13	Tunel "Mala Kapela", sjever, lijeva tunelska cijev	28.11.2002	14:58:20	17:05:20	2:07	2002-12-02
7	14	Tunel "Mala Kapela", sjever, desna tunelska cijev	11.2.2003	12:27:20	12:44:17	0:16	2003-03-07
8	15	Tunel "Grič", sjever, lijeva tunelska cijev	20.2.2003	14:22:16	14:56:31	0:34	2003-05-05 rev. 1
9	15	Tunel "Grič", sjever, desna tunelska cijev	20.2.2003	18:05:50	18:25:33	0:19	2003-05-05 rev. 1
10	16	Tunel "Mala Kapela", sjever, desna tunelska cijev	17.4.2003	10:55:20	10:59:20	0:04	2003-05-05 rev. 2
11	16	Tunel "Mala Kapela", sjever, lijeva tunelska cijev	17.4.2003	11:00:20	11:56:28	0:56	2003-05-05 rev. 2
12	16	Tunel "Mala Kapela", sjever, lijeva tunelska cijev	17.4.2003	16:34:50	17:00:33	0:25	2003-05-05 rev. 2
13	17	Tunel "Mala Kapela", jug, desna tunelska cijev	27.2.2003	12:45:40	17:44:40	4:59	2003-05-08
14	17	Tunel "Mala Kapela", jug, desna tunelska cijev	27.2.2003	17:47:40	18:12:40	0:25	2003-05-08

Zap. br.	Izv. br.	Lokalitet	Datum	Početak	Kraj	Trajanje (h:mm)	Br./ozn. izvještaja
15	17	Tunel "Mala Kapela", jug, desna tunelska cijev	27.2.2003	18:13:40	18:57:40	0:44	2003-05-08
16	18	Tunel "Grič", sjever, desna tunelska cijev	20.5.2003	11:44:40	13:23:40	1:39	2003-05-31
17	19	Tunel "Mala Kapela", sjever, desna tunelska cijev	14.5.2003	10:53:00	11:19:54	0:26	2003-06-05
18	19	Tunel "Mala Kapela", sjever, lijeva tunelska cijev	14.5.2003	12:38:10	14:27:16	1:49	2003-06-05
19	20	Tunel "Mala Kapela", jug, lijeva tunelska cijev	20.5.2003	16:54:22	17:54:48	1:00	2003-06-09
20	21	Tunel "Brinje", sjever, desna tunelska cijev	17.6.2003	11:00:20	12:40:58	1:40	2003-06-21
21	21	Tunel "Brinje", sjever, lijeva tunelska cijev	17.6.2003	10:32:00	15:03:45	4:31	2003-06-21
22	22	Tunel "Mala Kapela", jug, desna tunelska cijev	2.7.2003	12:52:40	15:45:38	2:52	2003-07-14
23	23	Tunel "Mala Kapela", jug, desna tunelska cijev	10.6.2003	10:54:44	12:25:24	1:30	2003-07-15
24	24	Tunel "Mala Kapela", sjever, desna tunelska cijev	2.7.2003	17:44:22	18:25:41	0:41	2003-07-15 rev. 1
25	25	Tunel "Plasina", jug, lijeva tunelska cijev	8.7.2003	12:41:00	14:57:50	2:16	2003-07-16 8.7.2003
26	25	Tunel "Plasina", jug, desna tunelska cijev	8.7.2003	16:45:10	17:46:22	1:01	2003-07-16 8.7.2003
27	26	Tunel "Mala Kapela", jug, lijeva tunelska cijev	11.7.2003	9:50:00	12:21:40	2:31	2003-07-16 11.7.2003
28	27	Tunel "Mala Kapela", jug, lijeva tunelska cijev	11.9.2003	9:06:00	9:10:21	0:04	2003-09-11
29	27	Tunel "Mala Kapela", jug, lijeva tunelska cijev	11.9.2003	10:35:50	11:52:50	1:17	2003-09-11

Zap. br.	Izv. br.	Lokalitet	Datum	Početak	Kraj	Trajanje (h:mm)	Br./ozn. izvještaja
30	27	Tunel "Mala Kapela", jug, lijeva tunnelska cijev	11.9.2003	14:35:10	16:09:39	1:34	2003-09-11
31	28	Tunel "Mala Kapela", sjever, prolaz za vozila	25.9.2003	9:40:43	9:43:21	0:02	2003-10-25
32	28	Tunel "Mala Kapela", sjever, lijeva tunnelska cijev	25.9.2003	10:07:00	11:55:40	1:48	2003-10-25
33	28	Tunel "Mala Kapela", sjever, lijeva tunnelska cijev	25.9.2003	12:35:10	15:53:23	3:18	2003-10-25
34	28	Tunel "Mala Kapela", sjever, desna tunnelska cijev	25.9.2003	16:00:35	17:22:40	1:22	2003-10-25
35	29	Tunel "Brezik", jug, desna tunnelska cijev	3.10.2003	12:41:00	14:39:59	1:58	2003-10-03
36	29	Tunel "Brezik", jug, desna tunnelska cijev	3.10.2003	14:45:00	15:06:44	0:21	2003-10-03
37	30	Tunel "Mala Kapela", sjever, desna tunnelska cijev	29.10.2003	10:59:40	11:46:40	0:47	2003-10-29 sjever
38	31	Tunel "Mala Kapela", jug, lijeva tunnelska cijev	29.10.2003	14:10:10	14:37:49	0:27	2003-10-29 jug
39	32	Tunel "Mala Kapela", sjever, desna tunnelska cijev	10.12.2003	13:45:00	15:11:27	1:26	2003-12-10

NASTAVAK TABLICE 1 – I: UTJECAJNI ČIMBENICI NA RAZINE IZLOŽENOSTI

Zap. br.	Vrsta eksploziva	Masa eksplozivnog punjenja (kg)	F (m ²)	A (m)	Trajanje ciklusa (h:mm)	TM (m)	V (kW)	Q (m ³ /s)	Razblaženje (min)	P (kW)
1	-	-	78,11	-	1:40	144	250	71,93	-	0
2	-	-	52	-	1:50	239	250	nije mj.	-	40

Zap. br.	Vrsta eksploziva	Masa eksplozivnog punjenja (kg)	F (m ²)	A (m)	Trajanje ciklusa (h:mm)	TM (m)	V (kW)	Q (m ³ /s)	Razblaženje (min)	P (kW)
3	emulzija/želatina	400	52	3	1:50	239	250	nije	15	374
4	emulzija/želatina	302,49	78,11	3	2:45	144	250	mj.	10	374
5	-	-	74	-	2:20	97	33	nije	-	0
6	emulzija/želatina	479	72	5	4:14	71	33	mj.	17	788
7	emulzija/želatina	547	78	5	4:30	329	33	nije	15	788
8	-	-	50	-	1:40	550	250	nije	-	417
9	emulzija/želatina	275	60,2	3	2:40	505	250	mj.	10	374
10	emulzija/želatina	294,5	78	3	2:45	635	66	23,28	21	788
11	-	-	78	-	2:15	811	66	31,49	6	130
12	emulzija/želatina	369,5	78	5	2:00	811	66	31,49	15	788
13	želatina/emulzija	539,75	78	5	4:59	586	33	nije	43	1250
14	želatina/emulzija	539,75	78	5	0:25	586	33	mj.	32	112
15	želatina/emulzija	539,75	78	5	2:10	586	33	mj.	32	130
16	emulzija/želatina	411	52	3	1:55	1059	250	26,6	25	374
17	-	-	78	-	2:25	804	99	nije	-	130
18	emulzija/želatina	482,75	78	5	4:20	939	66	25,36	47,15	788
19	-	-	78	-	4:15	1307	66	15,57	-	1250
20	emulzija/želatina	166,7	68	2,5	2:00	533	180	40	11	404

Zap. br.	Vrsta eksplozivna	Masa eksplozivnog punjenja (kg)	F (m ²)	A (m)	Trajanje ciklusa (h:mm)	TM (m)	V (kW)	Q (m ³ /s)	Razblaženje (min)	P (kW)
21	emulzija/želatina	350	74	3,3	2:48	638	180	44	13	397
22	-	-	78	-	4:40	1660	99	22	-	1250
23	-	-	78	-	4:15	1459	99	24	-	1250
24	-	-	78	-	2:05	1114	132	28	-	130
25	želatina/vodoplastika/emulzija	546	74	3,5	3:30	382	180	25	38	580
26	želatina/vodoplastika/emulzija	498	75	3,5	3:30	470	180	31	66	580
27	emulzija/želatina	523	74	5	4:15	1709	99	21	43	1250
28	-	-	78	-	0:40	2105	99	18	-	112
29	-	-	78	-	2:05	2105	99	18	-	130
30	emulzija/želatina	484	78	5	4:30	2105	99	18	32,3	1250
31	-	-	30	-	2:20	1625	99	13	-	141
32	-	-	74	-	1:55	1780	99	13	-	40
33	želatina/emulzija	225,75	74	3	2:55	1780	99	13	37	788
34	-	-	78	-	1:50	1614	99	13,73	-	150
35	želatina	154	76	1,5	1:40	170		32,64	40	380
36	-	-	76	-	0:20	170		32,64	-	295
37	emulzija/želatina	491,5	78	5	4:15	1818	99	10	> GVI	1084
38	emulzija/želatina	593	80	5	5:05	2372	99	15,2	38	1250
39	emulzija/želatina	534	78	5	5:00	2093	99	9,83	50	788

NASTAVAK TABLICE 1 – II: ARITMETIČKE SREDINE KONCENTRACIJA OPAŽANIH OPASNIH I ŠTETNIH TVARI

Zap. br.	AS - Rukovatelj utovarača (ppm)				AS - Rukovatelj tunelske bušilice (ppm)				AS - Mineri (ppm)			
	CO	NO	CO	NO2	CO	NO	CO	NO2	CO	NO	CO	NO2
1												
2					300	0,4	0	0	300	0,2857	0	0

Zap. br.	AS - Rukovatelj utovarača (ppm)				AS - Rukovatelj tunelske bušilice (ppm)				AS - Mineri (ppm)			
	CO2	NO	CO	NO2	CO2	NO	CO	NO2	CO2	NO	CO	NO2
3	682,35	3,2647	18,294	0,4								
4	378,57	1,2321	3,25	0,1893								
5					350	0,25	0	0,05				
6	545,31	0,5859	5,6797	-								
7	605,88	4,4118	23,235	1,4882								
8	839,39	3,5455	7,7879	0,4091								
9	1195	2,775	11,15	0,575								
10	300	1,7	35,6	0,24								
11					598,25	5,8036	26,732	0,7821				
12	526,92	4,75	45,962	1,1808								
13	612,33	4,4183	20,037	0,892								
15					1186,7	7,4556	7,5333	0,9289				
16	1047	7,215	16,34	1,222								
17					636	5,2	6,72	0,596				
18	584,55	4,9273	21,118	0,5873								
19	851,67	9,5833	24,567	1,4133								
20	760,4	5,3804	11,027	0,6385								
21	668,13	4,1203	9,5555	0,0799								
22	570,23	5,8561	12,565	0,6875								
23	724,44	9,0667	26,8	0,9733								
24					744,58	5,5273	16,6	0,5604				
25	1057,3	7,5896	26,316	0,7								
26	900	4,7348	33,081	1,1452								
27	1208,3	13,105	48,481	1,2652								
29					2020,9	20,029	42,835	2,4683				
30	725,93	6,3203	40,527	0,4744								

AS - Rukovatelj utovarača (ppm)		AS - Rukovatelj tunelske bušilice (ppm)				AS - Mineri (ppm)						
Zap. br.	CO2	NO	CO	NO2	CO2	NO	CO	NO2	CO2	NO	CO	NO2
31					920	7,346	16,86	0,812				
32									754,42	6,7487	11,427	0,8595
33	650,38	6,7487	11,427	0,8595								
34					642,59	4,6955	7,8309	0,7973				
35	654,43	5,1721	10,587	1,0044								
37	843,16	5,6652	49,609	1,122								
38	676,79	3,4898	30,132	0,5375								
39	1094,2	7,2887	21,574	0,9365								

NASTAVAK TABLICE 1 – III: ARITMETIČKE SREDINE KONCENTRACIJA OPAŽANIH OPASNIH I ŠTETNIH TVARI

AS - Rukovatelj bagera (ppm)		AS - Torkretiranje (ppm)						
Zap. br.	CO2	NO	CO	NO2	CO2	NO	CO	NO2
14	653,85	3,3846	3,9615	0,5308				
28	750	6,9288	17,82	0,6213				
36					597,06	5,6694	9,5394	0,4065

NASTAVAK TABLICE 1 – IV: SMJENSKE IZLOŽENOSTI

Trajanje smjene (h)		Broj ponavljanja radne operacije u smjeni				Smjenska izloženost (ppm)			
Zap. br.	CO2	NO	CO	NO2	CO2	NO	CO	NO2	
1	8		1		62,500	0,083	0,000	0,000	
2	8		2		137,500	0,033	0,000	0,000	
3	8		1		156,373	0,748	4,192	0,092	
4	8		1		130,134	0,424	1,117	0,065	
5	8		1		102,083	0,073	0,000	0,015	

Zap. br.	Trajanje smjene (h)	Broj ponavljanja radne operacije u smjeni	Smjenska izloženost (ppm)			
			CO2	NO	CO	NO2
6	8	1	288,561	0,310	3,006	-
7	8	1	340,809	2,482	13,070	0,837
8	8	1	174,874	0,739	1,622	0,085
9	8	1	398,333	0,925	3,717	0,192
10	8	1	103,13	0,584	12,24	0,083
11	8	1	168,257	1,632	7,518	0,220
12	8	1	131,73	1,188	11,49	0,295
13	8	1	381,43	2,752	12,48	0,556
14	8	2	68,109	0,353	0,413	0,055
15	8	1	321,389	2,019	2,040	0,252
16	8	1	250,84	1,729	3,915	0,293
17	8	1	192,125	1,571	2,030	0,180
18	8	1	316,63	2,669	11,44	0,318
19	8	1	452,45	5,091	13,05	0,751
20	8	1	190,1	1,345	2,757	0,16
21	8	1	233,85	1,442	3,344	0,028
22	8	1	332,63	3,416	7,33	0,401
23	8	1	384,86	4,817	14,24	0,517
24	8	1	193,9	1,439	4,323	0,146
25	8	1	462,57	3,32	11,51	0,306
26	8	1	393,75	2,071	14,47	0,501
27	8	1	641,93	6,962	25,76	0,672
28	8	1	62,5	0,577	1,485	0,052
29	8	1	526,28	5,216	11,16	0,643
30	8	1	408,33	3,555	22,8	0,267
31	8	1	268,33	2,143	4,918	0,237

Zap. br.	Trajanje smjene (h)	Broj ponavljanja radne operacije u smjeni	Smjenska izloženost (ppm)			
			CO2	NO	CO	NO2
32	8	2	361,49	3,234	5,475	0,412
33	8	1	237,12	2,46	4,166	0,313
34	8	1	147,26	1,076	1,795	0,183
35	8	1	136,34	1,078	2,206	0,209
36	8	3	74,632	0,709	1,192	0,051
37	8	1	447,93	3,01	26,35	0,596
38	8	1	430,04	2,217	19,15	0,342
39	8	1	683,89	4,555	13,48	0,585

TABLICA 2. REZULTATI II KAMPANJE ISTRAŽIVANJA (23.12.2003. – 10.2.2004.)

Zap. br.	Izv. br.	Lokalitet	Datum	Početak	Kraj	Trajanje (h:mm)	Br./ozn. izvještaja
40	33	Tunel "Mala Kapela", sjever, lijeva tunnelska cijev	4.2.2004	8:47:37	9:55:23	1:07	2004-02-17
41	34	Tunel "Mala Kapela", jug, lijeva tunnelska cijev	4.2.2004	11:42:15	12:05:27	0:23	2004-02-04
42	34	Tunel "Mala Kapela", jug, desna tunnelska cijev	4.2.2004	14:05:40	14:53:51	0:48	2004-02-04

NASTAVAK TABLICE 2 – I: UTJECAJNI ČIMBENICI NA RAZINE IZLOŽENOSTI

Zap. br.	Vrsta eksploziva	Masa eksplozivnog punjenja (kg)	F (m ²)	A (m)	Trajanje ciklusa (h:mm)	TM (m)	V (kW)	Q (m ³ /s)	Razblaženje (min)	P (kW)
40	-	-	76	-	4:45	2609	99	8,91	-	788
41	-	-	74	-	4:50	2902	132	12,3	-	1250
42	emulzija/želatina	439	74	5	4:30	2887	132	19	27	1250

NASTAVAK TABLICE 2 – II: ARITMETIČKE SREDINE KONCENTRACIJA OPAŽANIH OPASNIH I ŠTETNIH TVARI

AS - Rukovatelj utovarača (ppm)						
Zap. br.	CO2	CH4	NO	CO	NO2	
40	1203,7	0	3,7884	18,307	0,8361	
41	886,36	0	2,8977	8,0666	0,6555	
42	743,16	0	1,7722	8,2085	0,3644	

NASTAVAK TABLICE 2 – III: SMJENSKE IZLOŽENOSTI

Zap. br.	Trajanje smjene (h)	Broj ponavljanja radne operacije u smjeni	Smjenska izloženost (ppm)				
			CO2	CH4	NO	CO	NO2
40	8	1	714,715	0,000	2,249	10,870	0,496
41	8	1	535,511	0,000	1,751	4,874	0,396
42	8	1	418,026	0,000	0,997	4,617	0,205

TABLICA 3. REZULTATI III KAMPANJE ISTRAŽIVANJA (10.2.2004. – 17.9.2008.)

Zap. br.	Izv. br.	Lokalitet	Datum	Početak	Kraj	Trajanje (h:mm)	Br./ozn. izvještaja
43	36	Tunel "Veliki Gložac", zapad, desna tunnelska cijev	22.11.2005	11:40:30	12:50:59	1:10	I 05/01
44	37	Tunel "Veliki Gložac", istok, desna tunnelska cijev	29.11.2005	10:33:00	12:58:39	2:25	I 05/02
45	38	Rudnik "Zrinski"	2.12.2005	9:12:40	9:58:23	0:45	2005-12-02
46	39	Rudnik "Zrinski"	12.12.2006	12:39:00	13:56:17	1:17	I 06/04
47	40	Tunel "Sleme", istok, desna tunnelska cijev	6.3.2007	12:46:00	15:25:48	2:39	I 07/01
48	42	Tunel "Tuhobić", zapad, desna tunnelska cijev	30.7.2007	22:40:10	23:39:40	0:59	I 07/02
49	43	Tunel "Trsat" istok, južna (desna) tunnelska cijev	10.7.2008	13:40:40	15:42:10	2:01	I 08/01
50	44	Tunel "Škurinje II", istok, južna (desna) tunnelska cijev	17.7.2008	21:37:00	23:35:35	1:58	I 08/02
51	45	Tunel "Škurinje I", zapad, južna (desna) tunnelska cijev	28.7.2008	20:49:49	23:03:02	2:13	I 08/03
52	46	Rudnici "Kokel" i "Sveto Trojstvo"	6.9.2008	10:35:27	11:45:20	1:09	JANKOVIC 080906

NASTAVAK TABLICE 3 – I: UTJECAJNI ČIMBENICI NA RAZINE IZLOŽENOSTI

Zap. br.	Vrsta eksploziva	Masa eksplozivnog punjenja (kg)	F (m ²)	A (m)	Trajanje ciklusa (h:mm)	TM (m)	V (kW)	Q (m ³ /s)	Razblaženje (min)	P (kW)
43	želatina	180	75	1	1:30	555	90	13	32	382
44	-	-	75		0:20	541	90	42	-	259
45			1,7425							
46			1,7425							
47	želatina	202,5	75	3	3:30	375	90	17	53	470

Zap. br.	Vrsta eksplozivna	Masa eksplozivnog punjenja (kg)	F (m ²)	A (m)	Trajanje ciklusa (h:mm)	TM (m)	V (kW)	Q (m ³ /s)	Razblaženje (min)	P (kW)
48	želatina	279,18	75	3	3:00	1181	180	28,3	120	527
49	želatina	189,6	75	3	2:40	470	180	18	20	430
50	želatina	122,3	75	3	2:20	145	90	25,2	37	487
51	emulzija/želatina	166	75	2	1:55	241	90	26	36	462
52	-	-	2,2							

NASTAVAK TABLICE 3 – II: ARITMETIČKE SREDINE KONCENTRACIJA OPAŽANIH OPASNIH I ŠTETNIH TVARI

AS - Rukovatelj utovarača (ppm)		AS - Pozadinska onečišćenost (ppm)										
Zap. br.	CO ₂	CH ₄	NO	CO	NO ₂	C ₂ H ₄ O	CO ₂	CH ₄	NO	CO	NO ₂	C ₂ H ₄ O
43	902,82	0	4,0263	11,621	0,6863	12,868	300	0	0	0	0	0
45							300	0	0	0	0	0
46												
47	785,96	0	2,7306	13,692	2,1882	14,192						
48	813,33	0	2,0555	34,518	0,9019	28,545						
49	498,76	0	1,0241	7,841	0,2313	5,5114						
50	602,1	0	1,4759	7,3273	0,1171	5,5549						
51	698,8	0	1,3228	9,3735	0,0515	6,8137						
52							5767	0	0	5,555	0	0,274

NASTAVAK TABLICE 3 – III: ARITMETIČKE SREDINE KONCENTRACIJA OPAŽANIH OPASNIH I ŠTETNIH TVARI

AS - TOKRETIRANJE (PPM)						
Zap. br.	CO ₂	CH ₄	NO	CO	NO ₂	C ₂ H ₄ O
44	300	0	0,945	0,641	0,02	1,543

NASTAVAK TABLICE 3 – IV: SMJENSKE IZLOŽENOSTI

Zap. br.	Trajanje smjene (h)	Broj ponavljanja radne operacije u smjeni	Smjenska izloženost (ppm)						
			CO ₂	CH ₄	NO	CO	NO ₂	C ₂ H ₄ O	
43	8	1	169,278	0,000	0,755	2,179	0,129	2,413	
44	8	3	37,500	0,000	0,118	0,080	0,003	0,193	
47	8	1,2	412,632	0,000	1,434	7,188	1,149	7,451	
48	8	1,2	366,000	0,000	0,925	15,533	0,406	12,845	
49	8	1,2	199,502	0,000	0,410	3,136	0,093	2,205	
50	8	1,2	210,735	0,000	0,517	2,565	0,041	1,944	
51	8	1,3	217,648	0,000	0,412	2,919	0,016	2,122	

TABLICA 4. NEKI PODACI O IV KAMPANJI ISTRAŽIVANJA (25.9.2008. – 19.3.2009)

Izv. br.	Lokalitet	Period	Početak	Kraj	Trajanje (h:mm)	Br./ozn. izvještaja
47	Odlagalište kom. otpada "Turčin"	25. - 30.9.2008	25.9.2008	30.9.2008	111:02	I 08/05
47	Odlagalište kom. otpada "Turčin"	8. - 12.12.2008	8.12.2008	12.12.2008	96:31	I 08/05

TABLICA 5. REZULTATI V KAMPANJE ISTRAŽIVANJA (19.3.2009. – 17.6.2010.)

Zap. br.	Izv. br.	Lokalitet	Datum	Početak	Kraj	Trajanje (h:mm)	Trajanje ciklusa (h:mm)	Br./ozn. izvještaja
53	48	Rudnici boksita Jajce	23.3.2009	10:12:11	10:35:20	0:23	6:30	I 09/01
54	48	Rudnici boksita Jajce	23.3.2009	12:35:20	12:57:25	0:22	6:30	I 09/01
55	48	Rudnici boksita Jajce	23.3.2009	13:36:00	13:47:05	0:11	0:20	I 09/01
56	48	Rudnici boksita Jajce	23.3.2009	16:12:00	16:38:26	0:26	6:30	I 09/01
57	49	Rudnik "Zrinski"	24.4.2009	10:52:42	12:25:08	1:32		I 09/02
58	50	Rudnik "Zrinski"	11.12.2009	10:01:54	13:02:14	3:00		I 09/03
59	51	Rudnik "Zrinski"	8.9.2010	8:59:00	10:00:42	1:01		I 10/01

NASTAVAK TABLICE 5 – I

Zap. br.	Vrsta eksploziva	Masa eksplozivnog punjenja (kg)	Opis mjesta uzorkovanja	AS - Pozadinska onečišćenost (ppm)						
				CO2	CH4	NO	NO2	CO	SO2	HCHO
53	želatina	12	Jama "Bešpelj" - 8. etaža ležišta L-27 (otkop), A = 4 m ²	300	0	0	0	0	0,002	2,776
54	-	-	Jama "Crvene Stijene" - ležište L-21 (otkop), A = 4 m ²							
55	želatina	20	Jama "Crvene Stijene" - ležište L-22 (uskop) - nakon miniranja Vitezitom, A = 12 m ²	300	0	0	0	0	0,006	0,086
56	želatina	20	Jama "Poljane" - 2. etaža ležišta L-29 (otkop), A = 6 m ²	300	0	0	0	0	0	0
57			Rudnik preuređen u turističke svrhe, A = 1,7425	300	0	0	0	0	0	0
58			Rudnik preuređen u turističke svrhe, A = 1,7425	300	0	0	0	0	0	0
59			Rudnik preuređen u turističke svrhe, A = 1,7425	300	0	0	0	0	0	0

NASTAVAK TABLICE 5 – II: ARITMETIČKE SREDINE KONCENTRACIJA OPAŽANIH OPASNIH I ŠTETNIH TVARI

AS - Plinovite onečišćujuće tvari (ppm)		Kruće čestice (mg/m ³)						
Zap. br.	CO ₂	CH ₄	NO	NO ₂	CO	SO ₂	HCHO	Inhalabilna prašina
53	360	0	0,042	0	0	0,02	0,576	4,33
54	300	0	0	0	0	0	0,293	4,33
55	1300	0	7,435	0,924	10,68	0	10,46	4,15
56	600	0	2,073	0,432	15,32	0	8,508	1,66

NASTAVAK TABLICE 5 – III: SMJENSKE IZLOŽENOSTI

		Smjenska izloženost (ppm, *mg/m ³)										*
Zap. br.	Trajanje smjene (h)	Broj ponavljanja radne operacije u smjeni	CO ₂	CH ₄	NO	NO ₂	CO	SO ₂	HCHO	Inhalabilna prašina		
53	8	1	292,5	0	0,034	0	0	0,016	0,468	Inhalabilna prašina	prekratko trajanje mjerenja	
54	8	1	243,8	0	0	0	0	0	0,238	Inhalabilna prašina	prekratko trajanje mjerenja	
55	8	0,5	27,083	0,000	0,155	0,019	0,222	0,000	0,218	Inhalabilna prašina	prekratko trajanje mjerenja	
56	8	1	487,5	0	1,684	0,351	12,44	0	6,912	Inhalabilna prašina	prekratko trajanje mjerenja	