

# Onečišćenje neugodnim mirisima

---

**Peršić, Nino**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2021**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Rijeka, Faculty of Humanities and Social Sciences / Sveučilište u Rijeci, Filozofski fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:231:451493>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-09-16**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the University of Rijeka University Studies, Centers and Services - RICENT Repository](#)



SVEUČILIŠTE U RIJECI  
**Studij politehnike**

Preddiplomski sveučilišni studij politehnike

Nino Peršić

**Onečišćenje neugodnim mirisima**  
Završni rad

Mentor: Izv. prof. dr. sc. Lidija Runko Luttenberger

Rijeka, 2021.

SVEUČILIŠTE U RIJECI  
Studij politehnike  
Rijeka, 24.2.2021.

## Zadatak za završni rad

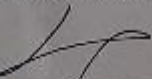
Pristupnik: Nino Peršić

Naziv završnog rada: Onečišćenje neugodnim mirisima

Naziv završnog rada na eng. jeziku: Odour pollution


Sadržaj zadatka: U radu je potrebno analizirati onečišćenje kemijskim spojevima koji se ispoljavaju kao neugodni mirisi, glavne izvore takvog onečišćenja, utjecaj na izloženu populaciju, moguće mjere njegova suzbijanja temeljem primjera prakse u svijetu, uz primjere regulatornih instrumenata.

Mentor: dr. sc. Lidija Runko Luttenberger



(potpis mentora)

Voditelj za završne radove



Zadatak preuzet: datumi

Nino Peršić  
(potpis pristupnika)

## SAŽETAK

Onečišćenje mirisom je pokazatelj promjena u okolišu koje mogu utjecati na dobrobit i zdravlje ljudi. Među izvorima onečišćenja mirisom su uzgoj životinja, odlagališta otpada, postrojenja za pročišćavanje, raznorazne industrije i kemijski spojevi koji idu u okoliš a imaju neugodan miris. Ljudi imaju jako osjetljiv osjet mirisa te mogu detektirati miris čak i kad su kemikalije prisutne u vrlo malim ili bolje rečeno niskim koncentracijama. S obzirom da je miris ljudska percepcija, izuzetno je komplicirano i teško izmjeriti miris pomoću kemijskih, mehaničkih ili elektroničkih aparata u odnosu kao što je to slučaj s drugim neugodnim utjecajima kao što su na primjer onečišćenje bukom ili svjetlosno onečišćenje. Bez obzira jesu li ugodni ili neugodni mirisi, izazvani su udisanjem hlapljivih organskih i neorganskih tvari u zraku. Spojevi koji proizvode mirise najčešće su sumporovodik (s mirisom trulog jaja) i amonijak (s ostrim mirisom). Ugljikov disulfid, merkaptani, produkt razgradnje bjelančevina (posebno životinjskog podrijetla) fenoli i neki naftni ugljikovodici su drugi uobičajeni mirisi. Različite kombinacije faktora mogu rezultirati štetnim učincima. U ovisnosti o vremenu, izloženosti i svemu ostalome možemo reći da postoje akutni i kronični učinci na zdravlje. Visoke temperature pojačavaju anaerobno propadanje i stvaranje neugodnih mirisa. Većina izvora su nastali čovjekovim djelovanjem kao npr. smeće, ispuštanje raznih plinova iz elektrana. Nepravilno odlaganje na neko prazno zemljište čest je fenomen koji dovodi do neugodnog mirisa zbog truljenja bačenog smeća. Nekontrolirana i divlja odlagališta otpada, povećana proizvodnja otpadnih voda i nepravilni postupci njihova pročišćavanja također proizvode neugodan miris. Zato je bitno pravilno odlaganje otpada, bitno je odabrati lokaciju na kojoj će se otpad odložiti. Također je potrebno kad govorimo o smanjenju smrada odabrati adekvatne metode za njegovo uklanjanje. Tu dolazi do problema u Hrvatskoj, primjerice kod centara za gospodarenje otpadom koji se nalaze na lokacijama u blizini naselja, koriste se zastarjele metode, a nadzor na terenu od strane nadležnih službi nije dovoljno učinkovit.

Ključne riječi : neugodni mirisi, onečišćenje, izvori onečišćenja, suzbijanje neugodnih mirisa

## **ODOUR POLLUTION**

Odour pollution is an indicator of changes in the environment that have impact on the health and human well-being. Among sources of odour pollution are landfills, animal rearing, treatment plants, various industries and chemical compounds that go into the environment and have an unpleasant odour. People have a very intense sense of smell and can detect odour even when the chemicals are present in very small or rather to say in low concentration. Considering that odour is human perception, it is extremely complicated and difficult to measure odour using chemical, mechanical or electronic devices, like it is case with other unpleasant influences such as noise pollution or light pollution. Whether pleasant or unpleasant odours, they are caused by inhalation of volatile organic and inorganic substances in the air. Compounds which produce odours are most often hydrogen sulfide (with smell of rotten eggs) and ammonia (with a pungent odour). Carbon disulfide, mercaptans, the decomposition product of proteins (especially of animal origin), phenols and some petroleum hydrocarbons are other common odours. Different combinations of factors can result in adverse effects. Depending on the weather, exposure and everything else we can say that there are acute and chronic effects on health. High temperatures intensify anaerobic decay and the creation of unpleasant odours. Most sources are made by man, such as garbage or release of various gases from power plants. Improper disposal on some empty land is a common phenomenon that leads to an unpleasant odour due to rotting of thrown garbage. Uncotrolled and illegal landfills, increased wastewater production and improper wastewater treatment processes also produce an unpleasant odour. That is why is important to dispose of waste properly, it is important to choose the location where the waste will be disposed. It is also necessary when talking about reducing the bad smell to choose adequate methods to remove it. One of the problems in Croatia are new waste management centres using outdated methods and located close to communities, while field inspection from the part of responsible bodies is ineffective.

Keywords : unpleasant odours, pollution, sources of pollution, odour control

# SADRŽAJ:

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. MIRIS I ONEČIŠĆENJE MIRISOM</b> .....	2
2.1. <i>Općenito o mirisu</i> .....	2
2.1.1. <i>Karakterizacija mirisa</i> .....	3
2.1.2. <i>Intenzitet mirisa</i> .....	3
2.2. <i>Onečišćenje neugodnim mirisom</i> .....	4
2.2.1. <i>Izvori neugodnog mirisa</i> .....	5
2.2.2. <i>FIDOL</i> .....	5
2.3. <i>Učinci neugodnog mirisa na zdravlje</i> .....	6
2.3.1. <i>Klasifikacija kroničnih i akutnih učinaka mirisa</i> .....	7
2.3.2. <i>Senzibilizacija i kronični učinci mirisa</i> .....	8
<b>3. ONEČIŠĆENJE KEMIJSKIM SPOJEVIMA NEUGODNOG MIRISA</b> .....	9
3.1. <i>Sumporovi oksidi</i> .....	9
3.2. <i>Dušikovi oksidi</i> .....	12
3.3. <i>Sumporovodik</i> .....	13
<b>4. METODE MJERENJA MIRISA</b> .....	15
4.1. <i>Dinamička olfaktometrija</i> .....	15
4.2. <i>Kemijska analiza - specificirana</i> .....	18
4.3. <i>Kemijska analiza – nespecificirana</i> .....	19
4.4. <i>Kemijska analiza – pojedinačni plinovi</i> .....	20
4.5. <i>Plinska kromatografija – olfaktometrija (GC-O)</i> .....	21
4.6. <i>Instrumentalno praćenje – E-nosovi</i> .....	22
4.7. <i>Terenska inspekcija</i> .....	23
4.8. <i>Terenska olfaktometrija</i> .....	24
4.9. <i>Građani u znanosti</i> .....	25
<b>5. METODE ZA KONTROLU I SMANJENJE MIRISA</b> .....	27
5.1. <i>Adsorpcija aktivnog ugljena</i> .....	28
5.2. <i>Toplinska oksidacija</i> .....	29
5.2.1. <i>Toplinski oksidator s izravnim paljenjem</i> .....	29
5.2.2. <i>Regenerativni toplinski oksidator</i> .....	30
5.2.3. <i>Rekuperativni toplinski oksidator</i> .....	31
5.3. <i>Katalitička oksidacija</i> .....	32
5.4. <i>Ionizacija / Hladna plazma</i> .....	33

5.5. <i>Foto / UV oksidacija</i> .....	34
5.6. <i>Mokro ispiranje plina</i> .....	35
5.7. <i>Biofiltracija</i> .....	37
<b>6. ZAKLJUČAK</b> .....	<b>39</b>
<b>7. LITERATURA</b> .....	<b>40</b>

# 1. UVOD

Upravo je onečišćenje mirisom jedan od najvećih problema onečišćenja u svijetu. Miris ili bolje rečeno smrad je nešto što gotovo svaki čovjek, neki više, neki manje mogu osjetiti. Međutim točno onečišćenje i koncentracije mirisa malo je teže odrediti samo udisanjem i mirisanjem određenih mirisa ili smrada. Ovaj rad ima za cilj pojasniti i opisati metode koje se koriste u svijetu za mjerenje koncentracije mirisa, te također i važnost njihova kontroliranja te smanjenja koncentracija. Onečišćenje neugodnim mirisima ima utjecaj i to negativan na sva živa bića, pa i na ljude. Tako ljudi imaju problema s spavanjem, postaju nervozni, te imaju glavobolje i druge poteškoće.

U ovom radu se pojašnjava kako i na koji način neugodan miris utječe na okoliš, ljude i ostala živa bića. U prvom dijelu se pojašnjava što je to onečišćenje mirisom, te koji su izvori i učinci i posljedice takvog onečišćenja. Analizira se pojam mirisa i njegove karakteristike, te intenzitet mirisa. Potom se daje pregled pojedinih kemijskih spojevima koji uzrokuju miris, poput sumporovih i dušikovih oksida te sumporovodika. Konačno se analiziraju metode mjerenja mirisa, te metode koje se koriste za njegovu kontrolu i smanjenje.



## 2. MIRIS I ONEČIŠĆENJE MIRISOM

Naš mozak percipira miris kao odgovor na kemikalije koje su prisutne u zraku i koje udišemo, to jest učinak tih kemikalija na ljude same. Utjecaj mirisa može se podijeliti u dvije faze, u prvoj fazi mozak prvo osjeća kemijski podražaj te se on interpretira na iskustvima koje je čovjek do tada imao u svome životu vezano za taj određeni miris. Prirodna varijacija osjetljivosti na miris i životnog iskustva u vezi mirisa mogu rezultirati na način da ovisno o pojedincu postoje različite reakcije na spojeve istog mirisa. Kako se u mozgu obrađuje odgovor na miris, ostala osjetila kao što su vid ili okus ili čak i odgoj mogu utjecati na našu percepciju mirisa i na to hoće li taj miris biti prihvatljiv ili neprihvatljiv i intenzivno neugodan. Na primjer mirisi koji se široko percipiraju kao neugodni mogu biti prihvatljivi za one koji rade u industriji. Za razliku od drugih osjetljivih informacija, mirisna stimulacija je jedini osjet koji dostigne moždane stanice bez prethodnog prolaska kroz talamus. To može dovesti do intenzivne emocionalne reakcije na određene mirise kod ljudi. Ljudi imaju jako osjetljiv osjet mirisa te mogu detektirati miris čak i kad su kemikalije prisutne u vrlo malim ili bolje rečeno niskim koncentracijama. S obzirom da je miris ljudska percepcija, izuzetno je komplicirano i teško izmjeriti miris pomoću kemijskih, mehaničkih ili elektroničkih aparata u odnosu kao što je to slučaj s drugim neugodnim utjecajima kao što su na primjer onečišćenje bukom ili svjetlosno onečišćenje. Trenutno je upravo procjena udisanja kroz nos najpouzdanija metoda za određivanje mirisa, odnosno laički rečeno „ako nešto smrdi, nešto nije u redu“ [1].

### 2.1. *Općenito o mirisu*

Miris je svojstvo mješavine tvari u zraku da ju možemo namirisati. Kad govorimo o mirisu možemo reći da postoje ugodni miris, te neugodni mirisi ili smrad. Percepcija mirisa započinje u nosnoj šupljini te završava sa prijenosom podražaja do mozga gdje zatim može uzrokovati ugodne ili neugodne osjećaje, ili čak dovesti do fizičkih reakcija ako zahvati termalni živac ili više razine mozga. Osjet mirisa je primarni osjet kod ljudi, ali i kod životinja. Miris dopušta organizmima s mirisnim receptorima da identificiraju hranu, partnera, grabežljivca i može pružiti osjećaje užitka (miris cvijeća ili parfema), a uz to može i pomoći da upozori od opasnosti kao što su npr. pokvarena hrana, raznorazne kemikalije i druge opasnosti. I za ljude i za životinje miris je jedno od najvažnijih čula ili sredstva kojima okolina komunicira sa nama. Unatoč tome što je toliko važna olfakcija je jedna od manje poznatih osjetila [2].

### 2.1.1. Karakterizacija mirisa

Mogu se definirati sljedeće komponente mirisa [2]:

- **Prag mirisa (koncentracija mirisa)** – minimalna koncentracija mirisa tvari koja utječe odnosno izaziva podražaj kod ljudi. Ovdje je važno da pragovi mirisa nisu aditivni što znači da miris od smjese nekih mirisa ne može biti jednostavno definiran zbrajanjem učinaka od svakog mirisa pojedinačno
- **Intenzitet** – to je mjera jačine mirisa odnosno podražaja mirisa. Naime koncentracija mirisa se može povezati sa specifičnim matematičkim izrazima (npr. Stevenov zakon, Weberov ili Fechnerov zakon)
- **Difuznost** – Miris se može osjetiti samo kad molekule mirisa dostignu mirisni epitelijum, te iz tog razloga hlapljivost osnovni parametar za procjenu sposobnosti kemijskih tvari koje uzrokuju miris. Indeks mirisa se definira kao omjer između tlaka pare mirisnih spojeva i mirisnog praga
- **Kvaliteta** – određuje se koristeći posebne klase mirisa ili deskriptora.
- **Hedonski ton** – hedonski ton je mjera ugodnosti odnosno mjera neugodnosti i može se izraziti ljestvicom u rasponu od -4 (izuzetno neugodan) do +4 (izrazito ugodan), dok je miris 0 onaj miris koji se ne smatra niti ugodnim, niti neugodnim već se smatra neutralnim.

### 2.1.2. Intenzitet mirisa

Percepcija intenziteta mirisa je u logaritamskom odnosu sa koncentracijom (isti se odnos javlja i za druga ljudska osjetila kao što su npr. sluh ili osjetljivost na svjetlo). To znači da ako se koncentracija mirisa poveća za 10 puta tada će povećanje intenziteta biti za mnogo manji iznos. Logaritamska priroda percepcije mirisa je važna za industrijske izvore. To znači da smanjenjem koncentracija mirisa za 10 puta će se smanjiti intenzitet za mnogo manju količinu. Intenzitet se može također ocijeniti na ljestvici koja se sastoji od 7 točaka, od toga da npr. na 0 nema mirisa, dok je na broju (6) miris jako snažan, što je i prikazano u tablici 1. Iako je to subjektivno, obzirom da svaki čovjek primijetiti različiti intenzitet mirisa, i dalje nam ta tablica pruža koristan alat pri procjeni mirisa, odnosno njegovog intenziteta.

Tablica 1 – Skala intenziteta mirisa [1].

Intenzitet mirisa	Razina intenziteta
Ekstreman	6
Jako intenzivan	5
Intenzivan	4
Izrazit	3
Slab	2
Jako slab	1
Nema mirisa	0

## 2.2. Onečišćenje neugodnim mirisom

Mirisi su danas među glavnim zagađivačima atmosfere, te glavni uzrok protesta stanovništva prema lokalnim vlastima. Nekoliko konvencionalnih onečišćujućih tvari nisu baš praćene ili se teško primjećuju od strane populacije, a možda su štetne za ljudsko, jer ljudi često prekorače normalne granične koncentracije kojima smiju biti izloženi. Neki mirisi se percipiraju daleko ispod normalnih graničnih koncentracija zbog prisutnih mirisnih spojeva koji imaju izuzetno nizak prag otkrivanja koncentracija mirisa. Vrijednosti praga mirisa su za mnoge spojeve mnogo manje od granica kojima se zapravo smiju ljudi izložiti, tako da se opasni spojevi mogu osjetiti pri znatno nižim koncentracijama od koncentracija kod kojih dolazi do štetnih učinaka po zdravlje ljudi. Iako spojevi s mirisom ne moraju biti nužno opasni i otrovni, poznato je da izloženost mirisu itekako može izazvati učinke na ljude, te negativno utjecati na ljudsku zdravlje i na ljudsko ponašanje [2].

Dugotrajno izlaganje mirisu može izazvati neželjene reakcije kod ljudi poput nelagode, iritacija, depresije, mučnina, glavobolja i sl. Znači pri dugotrajnoj izloženosti neugodnim mirisima dolazi do visoke razine uznemirenosti receptora koji onda postaju iznimno osjetljivi na miris, neovisno o ugodnosti mirisa. Upravo iz tih razloga su mirisi danas podložni kontroli i regulaciji u mnogim zemljama. Kao posljedica toga potreba za reguliranjem mirisa odnosno njegovog utjecaja podrazumijeva upotrebu posebnih metoda za njegovo mjerenje te za procjenu utjecaja samog mirisa. Mnoge kemijske tvari koje proizlaze kao posljedica brojnih aktivnosti mogu uzrokovati problem s mirisom. Emisije mirisa u okoliša se sastoje u principu od složenih smjesa

stotine različitih spojeva. Do neugodnosti dolazi onog trenutka kada na ljude utječe miris koji mogu osjetiti u svojoj okolini [2].

### 2.2.1. Izvori neugodnog mirisa

Izvori neugodnog mirisa su [3]:

- Odlagališta otpada
- Kemijska industrija
- Postrojenja za obradu i preradu hrane
- Neprimjereno zbrinjavanje otpadnih voda
- Kompostiranje
- Proizvodni pogoni
- Poljoprivreda, uzgoj stoke
- Elektrane na ugljen

### 2.2.2. FIDOL

Mirisi su rezultati nekoliko svojstva koje čovjek može osjetiti pomoću svojih receptora. Ta se svojstva mogu opisati u akronim pod nazivom „FIDOL“.

- F (frequency) – učestalost izlaganju – koliko često se detektira miris (je li kontinuirano prisutan, povremeno, svakodnevno, rijetko) odnosno koliko je često pojedinac izložen tom mirisu, i što je češće prisutan i što je dugotrajnija izloženost postoji veća vjerojatnost da će miris biti neugodan i imati jače posljedice na ljude
- I (intensity) – intenzitet mirisa – koliko je jak miris (može biti od vrlo slabog do izrazito jakog).
- D (duration) – trajanje izloženosti – koliko je vremenski trajalo izlaganje mirisu (u sekundama, minutama ili je pak trajalo satima?). Miris se može otkriti na način da se udahne kroz nos vrlo brzo, u samo nekoliko sekundi, a što su duže vremena izloženi tom mirisu posljedice će biti značajnije
- O (offensiveness) – karakter mirisa, koliko je taj miris neugodan, od toga da može biti vrlo ugodan do toga da može biti vrlo neugodan. Pojedini mirisi poput sumporovodika (na pokvarena jaja) i merkaptana (na pokvareni kupus) vrlo su neugodni, dok se ostali mirisi tumače kao relativno ugodni. Međutim iako ugodni, i takvi mirisi mogu dovesti do neželjenih posljedica ukoliko su prečesto prisutni.

- L (location) – gdje se taj miris osjeća ili gdje se je osjećao. Kad se neugodan miris osjeti kod određenog pojedinca u vrtu onda će rizik od pritužbi biti još i veći nego je to slučaj kod mirisa koji se recimo osjeti kod vožnje automobila

Različite kombinacije ovih faktora mogu rezultirati štetnim učincima. U ovisnosti o vremenu, izloženosti i svemu ostalom možemo reći da postoje akutni i kronični učinci na zdravlje o čemu će biti više riječi dalje u radu. Ovisno o ozbiljnosti neugodnog mirisa, nekad jedan jedini događaj može dovesti do štetnih učinaka, dok je nekad potrebno dugotrajnije i češće izlaganje kako bi se taj učinak smatrao dovoljno štetnim [4].

### *2.3. Učinci neugodnog mirisa na zdravlje*

Miris utječe na ljude na nekoliko načina. Kada je miris odnosno smrad jak, neugodan i intenzivan tada počinje smetati, te može utjecati na kvalitetu života, posebno ako smo često izloženi. Ovisno o tome koliko je čovjek izložen učinci mogu bit kratkotrajni ili trajni. Što smo više izloženi zraku koji je onečišćen raznoraznim otrovnim plinovima neugodnog mirisa to je utjecaj na naše zdravlje veći, a može doći i do kroničnih problema. Postoji opasnost od obolijevanja zbog onečišćenja zraka, i to vrijedi za sve ljude. Međutim oni najugroženiji utjecaju udisanja raznoraznih tvari su naravno djeca a zatim i starije osobe, također i osobe sa kroničnim kardiovaskularnim ili pak respiratornim bolestima. Onečišćenja, nakon što dospiju u atmosferu dalje se šire, odnosno mogu se raznositi zrakom, tlom, vodom, brojnim živim organizmima, te posebice i hranom [4].

U većini slučajeva onečišćenje neugodnim mirisom nema dugotrajne posljedice na zdravlje, no može biti jako neugodno i dovesti do niza utjecaja na tjelesno i psihičko zdravlje kod ljudi:

Izloženost mirisu dovodi do pojedinih problema na fizičko zdravlje kao na primjer :

- Glavobolje
- Povraćanja
- Mučnina
- Smanjen apetit
- Vrtoglavica
- Iritacija dišnih putova i očiju
- Probleme s disanjem
- Probleme sa spavanjem

Psihološki učinci koji su povezani izlaganjem mirisu jesu :

- Napetost
- Nervoja
- Bijes, frustracije
- Umor

Psihološki učinci dovode do onih fizičkih, primjerice stres od izloženosti mirisima uzrokuje nemir kod ljudi i to je povezano sa povišenim krvnim tlakom. Sve nabrojano doprinosi smanjenju kvalitete života kod pojedinaca koji su izloženi mirisima. Stoga je potrebno konstantno naglašavati važnost ove vrste onečišćenja.

Miris također i utječe na samu društvenu dobrobit i razne studije su otkrile da miris može smanjiti kvalitetu života na razne načine. Neugodan miris smanjuje aktivnosti na otvorenome, ukoliko poželimo prozračiti prostoriju i otvoriti prozore a neugodan miris je vani to nećemo učiniti, ljudi su prisiljeni napustiti domove zbog mirisa a time se i sama vrijednost imovine smanjuje ako je prisutan smrad [4].

### *2.3.1. Klasifikacija kroničnih i akutnih učinaka mirisa*

Ovisno o različitim kombinacijama FIDOL-a, neugodni i neprikladni učinci mogu biti uzrokovani od strane:

- Mirisa koji je neugodan, te prilično intenzivan i koji se javlja rijetko ili u kraćim periodima od nekoliko minuta do nekoliko sati i to se naziva akutnim učincima.
- Mirisa niskog intenziteta i umjereno neugodnog mirisa koji se javljaju često i kontinuirano tijekom dužeg razdoblja uzrokuju kronične učinke

I akutni i kronični učinci mogu nastati iz različitih izvora i mogu se procijeniti i mogu se regulirati i održavati na drugačije načine:

- Akutni mirisi obično nastaju zbog abnormalnih uvjeta poput određenih neispravnosti u procesima, posljedica industrijskih incidenata i sl. Utjecaj akutnih mirisa je obično od jako izraženog i nekontroliranog i često ga je vrlo teško kvantificirati. Potrebno je i dalje uzeti u obzir sve čimbenike FIDOL-a pri procjeni učinaka od akutnih mirisa kao što su recimo karakter mirisa i intenzitet mirisa te sama lokacija.
- Kronična ispuštanja mirisa tijekom prerade i proizvodnje obično su polukontinuirane emisije što rezultira zaostalim mirisima niske razine. Ti mirisi niske razine mogu imati štetan učinak iako nema niti jednog mirisa koji bi se mogao smatrati neprihvatljivim.

Dugoročno procjena učestalosti i prirode utjecaja mirisa potrebna je za kronične učinke mirisa [1].

### *2.3.2. Senzibilizacija i kronični učinci mirisa*

Za utvrđivanje kroničnih učinaka potrebno je određeno vrijeme, iz razloga jer su kronični učinci produkt kumulativnih mirisa niske razine koji se ne bi ocijenili kao neugodni mirisi. Ne treba brkati pojmove senzibilizacije i kroničnih učinaka mirisa. Senzibilizacija je kada se prag prihvatljivosti na miris kod ljudi smanjio. To može potrajati neko vrijeme ili se dogodi nakon samo jednog incidenta sa značajnim i štetnim posljedicama i učincima. Potrebno je shvatiti da ukoliko je jedna osoba osjetljiva na određene mirise, to ne mora nužno značiti da je to slučaj i za širu zajednicu. Senzibilizacija i kronični mirisni učinci trebali bi se ocrtati, jer dok jedan pojedinac može biti preosjetljiv, možda neće to biti slučaj kod drugih ljudi [1].

### 3. ONEČIŠĆENJE KEMIJSKIM SPOJEVIMA NEUGODNOG MIRISA

Neugodni mirisi mogu značajno utjecati na okoliš u negativnom smislu, a samim time što utječu na okoliš imaju utjecaj i na zdravlje ljudi te drugih živih bića što je opisano u prethodnom poglavlju. Osjet mirisa je zajedno sa osjetom ukusa, ugljikovog dioksida i kisika dio kemoreceptornog sustava, a kemoreceptorni sustav je jedan od pet receptornih sustava koji čine da ljudi doživljavaju svijet oko sebe. Prema nekim procjenama živa bića su u mogućnosti osjetiti 10.000 pa sve do 100.000 kemikalija sa različitim mirisom. U narodu postoji i izreka „ako nešto smrdi, nešto nije u redu“, odnosno time se misli da su neki prirodni procesi narušeni. Sama priroda nas upozorava sa neugodnim mirisima, upozorava nas na opasnosti npr. u slučaju sumporovodika. Ljudi osjete kada je jedna molekula sumporovodika prisutna na milijun molekula zraka, dok kod 100 molekula sumporovodika više ne osjećaju, a u slučaju tisuću molekula sumporovodika na milijun molekula zraka dolazi do trenutne smrti.

#### 3.1. Sumporovi oksidi

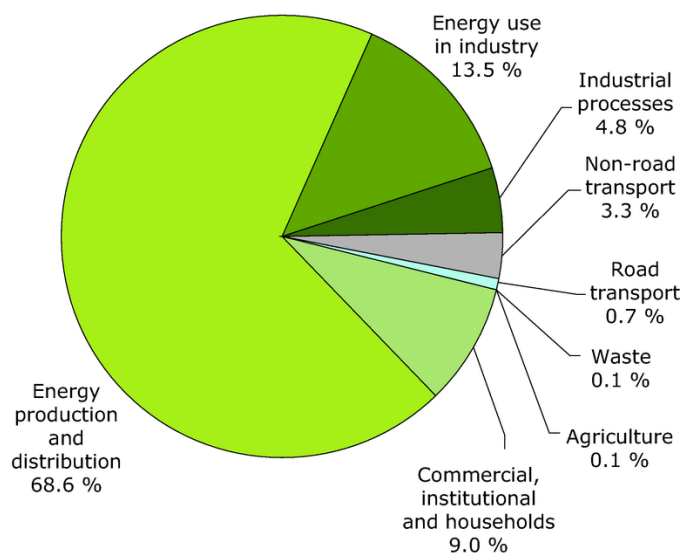
Sumporovi oksidi koji se nalaze u atmosferi i imaju negativan utjecaj su sumporov (IV) oksid koji je poznatiji pod nazivom sumporov dioksid ( $\text{SO}_2$ ), i sumporov (VI) oksid ( $\text{SO}_3$ ). Kako u atmosferi postoje raznorazne reakcije, produkti takvih reakcija su sulfati i sulfatna kiselina. Kad govorimo o prirodnim izvorima sumporovih oksida kažemo da su to aktivni vulkani ili šumski požari, no postoje i drugi izvori koji nisu zanemarivi. Upravo ove emisije koje nastaju iz tih izvora posljedica su mnogih anaerobnih procesa razgradnje gnojiva, biljnih i životinjskih ostataka te različitih aktivnosti u oceanima.

Sumporov dioksid predstavlja plin topljiv u vodi, koji je bez boje ali zato ima karakterističan i oštar miris, te je otrovan. Dobro je topiv u vodi pa iz tog razloga sa amonijakom spada u skupinu koja nadražuje gornji dišni sustav. Granične su vrijednosti utemeljene prvenstveno kako bi se osigurala zaštita koja štiti od oštećenja funkcija pluća, te kako bi se spriječili i brojni drugi respiratorni problemi i simptomi, pogotovo kod onih najranjivijih skupina. Pomoću njega se proizvodi sumporna kiselina. Kod industrije za proizvodnju vina on je poznat kao dodatak hrani E220. Također izbjeljuju vunu, slamu, i svilu odnosno materijale koji nisu namijenjeni izbjeljivanju klora. Primjena je i u laboratorijima, gdje sumporni anhidrid ima funkciju otapala, i još dodatno uz pomoć sumporova dioksida se mogu dobiti različite soli sumporne kiseline. Njegov nastanak vezan je uz izgaranje fosilnih goriva koja sadržavaju sumpor kao što su npr.



ložišta na ugljen u termoelektranama ili u kućanstvima. Upravo je izgaranje fosilnih goriva jedan od najvećih, ako ne i najveći izvor emisija sumporova dioksida. Također nastaje oslobađanjem iz ispušnih plinova kod onih vozila koja koriste gorivo onečišćeno sumporom. Izvori SO<sub>2</sub> su i industrijska postrojenja čiji su proizvodi dobiveni od mnogih sirovina kao što su ugljen ili nafta, pri čemu se naravno misli na rafinerije nafte i cementare. Što se tiče fosilnih goriva, sadržaj sumpora može biti različit te se kreće od 0,1 do 4 %, ovisno o kojoj vrsti goriva je riječ [5].

Prema podacima koje je objavila Europska agencija za okoliš, postoji pomak na bolje u odnosu na prošlost kad su u pitanju emisije sumporovih oksida. Te emisije smanjene su prema tim podacima za čak 74% u razdoblju od 1990. i 2011. godine. Najznačajniji izvori emisija sumporovih oksida su tijekom su proizvodnja te distribucija energija, koja čini više od polovine njegovih ukupnih emisija. Zatim slijedi uporaba energije u industriji a ostale emisije uzrok su cestovnog prometa, poljoprivrede, kućanstva i javne ustanove.



Slika 1 – Izvori emisija sumporovih oksida: proizvodnja i distribucija (68.6%), upotreba energije u industriji (13.5%), ustanove i kućanstva (9.0%), industrijski procesi (4.8%), cestovni prijevoz (3.3%), poljoprivreda (0.1%), otpad (0.1%) [16].

Kada se udiše, njegovo djelovanje je opisano kao jako nadražujuće respiratorno sredstvo. Udisanje sumporova dioksida direktno utječe na gornje dišne puteve pri čemu se misli na grlo, nos, dušnik te glavne dušnice, i stvara se brza reakcija u periodu od nekoliko minuta. Maksimalan učinak se postiže u roku od 10-15 min, a posebno kod onih osoba koje su oboljele od astme ili imaju drugih dišnih problema. Upravo osobe koje su oboljele od astme su najosjetljivije na nadražujuća sredstva, iako su i zdravi ljudi osjetljivi ali ipak u nešto manjoj

mjeri od ljudi koji imaju neke od bolesti dišnih putova. Neki od simptoma udisanja  $\text{SO}_2$  su pritisak u prsima, a može doći do kratkoće daha ili dolazi do jakog kašlja, koji su povezani sa smanjenjem kapacitetom disanja. Ukoliko smo izloženi  $\text{SO}_2$  pri tjelektivnoj vježbi, onda je moguće da će reakcija biti intenzivnija i više naglašena zbog pojačanog disanja koje je uzrokovano vježbanjem [5].

Povećava se broj pacijenata u bolnicama zbog kroničnih plućnih bolesti, zbog astme, i ostalih respiratornih bolesti, a sve je to povezano s razinama sumporova dioksida u zraku. Epidemiološke studije pokazuju da kada se poveća koncentracija  $\text{SO}_2$  od  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , tada se povećava dnevni prijem pacijenata u bolnicama koji pate od kardiovaskularnih smetnji za čak 1,4-2%, te da redukcija sumporova dioksida za 50% kroz 2,5 godina smanjuje smrtnost kod svih dobnih skupina, posebno od respiratornih i kardiovaskularnih bolesti. Procjena je da se povećava očekivano trajanje života za 0,73 godine za svakih  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  sumporova dioksida smanjenih u zraku. Dugotrajna izloženost  $\text{SO}_2$  i finim česticama sulfata su povezane s porastom smrti od karcinoma pluća i povezanosti s nastajanjem astme te kardiopulmonarnih bolesti.  $\text{SO}_2$  se adsorpcijom može vezati za čestice kao nosače te transportira, pri čemu mora biti uvjet da su čestice malog aerodinamskog promjera. Pošto je veza adsorpcijom reverzibilna, tamo gdje je transportiran  $\text{SO}_2$  dijelom se oslobađa i može onda oštetiti osjetljive strukture te obrambene funkcije u bronhiolama te u alveolama i može doći do zdravstvenih implikacija kao što je sklonost infekcijama i sl. Ulazi u atmosferu kao otpadni proizvod, a njegove emisije su najopasnije onda kada se metal topi, kada se proizvodi sumporna kiselina, a nafta, ugljen te prirodni plin se spaljuju [5].

Onečišćenje koje nastaje sumporovim dioksidom češće je posljedica čovjekove krivnje nego što se to dešava prirodnim putem. Kisik zraka zajedno sa svjetlom oksidira sumporni dioksid i to u obliku takozvanog sumpornog anhidrida. Proizvod ovog spoja se naziva aerosol sumporne kiseline, odnosno otopina u kišnici. Također dolazi do njegovog utjecaja na zdravlje kada prelazi u sulfat u obliku finih čestica (pri tome nastaje gradski smog). Taloženjem na tlo bilo u obliku sumporova dioksida ili u obliku sulfata (kisele kiše) utječe na zakiseljavanje tla te na vegetaciju. Osim toga štetno djeluje i na materijale, fasade zgrada i dr. Zaključno svemu nabrojanom je da je  $\text{SO}_2$  jako otrovan plin i da ima velik negativan utjecaj na dišne sustave te na sama pluća. Uzrokuje upale dišnih puteva koje dovode do kašlja, sekrecije sluzi, pogoršava astmu, te kronični bronhitis i čini ljude sklonijima raznoraznim infekcijama dišnoga sustava. Udisanje veće koncentracije sumporova dioksida dovodi do gušenja, poremećaja govora, povraćanja i uzrokuje poteškoće pri gutanju. Jako je toksičan i značajan je njegov utjecaj na

okoliš pošto pridonosi nastajanju aerosola odnosno zimskog smoga te kiselih kiša. I za nadodati je još da su glavni izvori sumporova dioksida ( $\text{SO}_2$ ) kemijski odnosno metalurški proizvodni pogoni, te kombinirane toplane i elektrane. Primjer ulaska sumporova dioksida u atmosferi prikazano je na slici 3 [6].



Slika 2 – Ispuštanje sumporova dioksida u atmosferu [6].

### 3.2. Dušikovi oksidi

Kada dođe do reakcije dušika s kisikom, onda dolazi u zraku do pojave dušikovitih oksida, uključujući i dušikov dioksid ( $\text{NO}_2$ ). Dušikov dioksid je plin vrlo neugodnog te oštrog i kiselog mirisa, a crveno-smeđe je boje. On je jedan od dušikovitih oksida ( $\text{NO}_x$ ) koji se dobivaju procesom gorenja. Prilikom izgaranja fosilnih goriva se pretvara dušik iz atmosfere te dušik iz goriva u dušikove oksid, i to u velikoj količini u dušikov monoksid ( $\text{NO}$ ), dok manje količine u dušikov dioksid ( $\text{NO}_2$ ). U atmosferi dolazi do polaganog oksidiranja  $\text{NO}$  u  $\text{NO}_2$ , a ta reakcija oksidiranja je sve brža i ubrzava se sa prisutnosti još jednog otrovnog plina ozona. Kad je prisutno sunčevo svjetlo, dolazi do toga da  $\text{NO}_x$  uključujući  $\text{NO}_2$  reagiraju sa hlapljivim organskim tvarima što dovodi do fotokemijskog smoga.

Glavni izvor pri nastanku  $\text{NO}_2$ , je izgaranje fosilnih goriva; ugljena, plina i nafte. Čak 80% dušikovitih dioksida u zraku dolazi od motornih vozila. Drugi izvori su komercijalna proizvodnja, proizvodnja hrane, prerađivanje nafte te metala itd. Također i proizvodnja el. energije iz fosilnih goriva i motorna vozila dovode do produciranja većih količina  $\text{NO}_2$  [5].

Dušikovi oksidi nisu lako topivi u vodi, i stoga prodiru do dubokih dijelova respiratornog trakta. Kada prodire u dišne putove dovodi do iritacije, te dolazi do oštećenja tkiva i uzrokuje smanjenje otpornosti na mikroorganizme te na slabljenje prirodnih mehanizama obrane od

raznoraznih drugih polutanata ili čestica koje sa sobom nose kancerogene tvari. Ukoliko kod djece dođe do udisanja  $\text{NO}_2$ , to kasnije u životu može oslabiti funkciju pluća. Utjecaj  $\text{NO}_2$  na zdravlje povezan je s lebdećim česticama, iz razloga jer se dušikov oksid u atmosferi pretvara u nitratne čestice i time je on i postao dio ukupne mase tih lebdećih čestica. Raznorazne studije koje su se provodile u više od 20- tak europskih gradova pokazale su da sa povećanjem koncentracije  $\text{PM}_{10}$  za  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  dolazi do povećanja mortaliteta za 0,8 %. Povećane koncentracije dušikova dioksida i ozona su također odgovorne i za povećanje pacijenata koji dolaze u bolnicu a koji boluju od respiratornih bolesti poput astme ili bronhitisa, a taj povećani prijem pacijenata se naročito odnosi na djecu, te na starije osobe izložene koncentracijama ovih kemijskih spojeva [5].

### 3.3. Sumporovodik

Sumporovodik je plin neugodnog mirisa i taj miris jako podsjeća na trula jaja. Čak i pri niskim koncentracijama ima nekakav neugodan miris, a ljudi mogu detektirati miris već pri malim razinama od 0,2 do  $2,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , dok pri 3 do 4 puta većim koncentracijama od toga taj miris postaje onakav po čemu je sumporovodik poznat, a to je miris na trula, pokvarena jaja. Nastaje dodavanje dva atoma vodika atomu sumpora pri čemu se stvara molekula  $\text{H}_2\text{S}$ . Reakcije spojeva između sumpora i vodika se odvijaju pri visokim temperaturama, a stvaranje takvih uvjeta je u zemljinoj kori ili vulkanima, tako da je prisutnost ovih molekula i u prirodi. Kada se otapa u vodi dolazi do nastanka slabe kiseline. Iznimno je zapaljiv te važi za izrazito otrovan plin. U malim dozama je koristan, dok izloženost velikim dozama sumporovodika nije preporučljiva jer je iznimno štetna i otrovna po zdravlje. Mnogo godina se već smatra jednim od glavnih zagađivača okoliša, te se zna da je negativan za zdravlje ljudi i drugih živih bića [7].

Sumporovodik se nalazi u geotermalnim područjima, a može nastati i u anaerobnim uvjetima kad su prisutne organske tvari te sulfati. Raznoraznim aktivnostima ljudi također potiču njegovu pojavu u prirodi i u atmosferi, recimo pri vađenju prirodnog plina ili u pri iskorištavanju topline geotermalnih voda. Sumporovodik se oslobađa u raznim industrijama kao npr. u rudarstvu, preradi nafte, u preradi papira i proizvodnji svile, štavljenju i dr. U opasnosti od udisanja ovog plina su oni ljudi koji rade u naftnoj, ili prerađivačkoj industriji, tekstilnoj industriji, djelatnici deponija tekućeg i čvrstog otpada i dr. Ima veću gustoću od zraka te je barem dvostruko više topljiv u organskim otapalima nego što je u vodi. Upravo zbog velike gustoće širi se u blizini zemlje, a najopasniji je u skućenim prostorima. Može se prirodno pojaviti u otpadnim vodama,

u jamama za gnoj, u bunarima, bušotinama nafte i plina te u vulkanima. Kako je sumporovodik plin, on ulazi u tijelo inhalacijom, a posljedice na ljude su kako je i prethodno već i rečeno najveće pri izloženosti većim koncentracijama koje nastaju u zraku i tad pri udisanju plin ulazi u tijelo čovjeka [5].

Prisutnost samog sumporovodika može se odrediti upravo njegovim neugodnim i oštrim mirisom koji podsjeća na pokvarena jaja. Prvi znak je naravno i neugodan osjećaj u organu mirisa, te gotovo odmah i trenutku dolazi do iritacije očiju, te osoba brzo trepće. Ukoliko dođe do udisanja niske koncentracije ovoga plina, to će vjerojatno proći bezopasno po život, međutim i ta niska koncentracija će uzrokovati iritaciju grla i nosa. Ta iritacija će brzo proći na svježem zraku. Trovanje sa sumporovodikom dovodi do smanjenja krvnog tlaka. Zbog toga moguće i da se osoba izložena sumporovodiku onesvijesti, a ukoliko se osoba onesvijestila u zatvorenom prostoru to je još i opasnije, i to iz razloga jer je u zatvorenim prostorima koncentracija otrovne tvari još i veća. Konstantna izloženost umjerenim dozama uzrokuje gubitak apetita te mučnine, kašalj, jake glavobolje i bolnu iritaciju sluznice očiju i nosa [7].

U prvih nekoliko minuta ili u prvih nekoliko sati nakon udisanja određene umjerene količine plina, dolazi do poteškoće kod disanja, odnosno osoba počinje otežano disati i započinje već spomenuti kašalj. Simptomi mogu biti od blagih do teških, a to sve ovisi o tome koliko je dugo trajala izloženost. Ukoliko je osoba više izložena dolazi do vrtoglavice, do jakog lupanja srca, javljaju se mučnine i povraćanje, izrazito jaka iritacija očiju, oči postaju osjetljive na svjetlo te se vid kviri i postaje zamagljen, dolazi do bolnog dermatitisa, javlja se svrbež [7].

Ukoliko je osoba 48 sati kontinuirano izložena sumporovodiku, opaža se brzo disanje i jaka glavobolja. Osoba počne gubiti ravnotežu i počinju napadaji. Ako se odmah ne pruži medicinska pomoć situacija se pogoršava i dovodi do promjena u središnjem živčanom sustavu. Počinju se grčiti mišići, svijest se gubi i sve to nam kazuje da je pojedinac poprimio veliku koncentraciju toksina i da je poprimio moguća teška oštećenja. U najkritičnijim slučajevima dolazi do toga da se onemogućiti disanje, odnosno dolazi do paralize daha, a time i do smrti. Naravno, da bi se to izbjeglo potrebno je na vrijeme dati pravu medicinsku skrb. U slučaju da dođe do akutnog trovanja ovim plinom, potrebno je u nekim slučajevima dati umjetno disanje unesrećenome, dati bocu kisika, ako su oči upaljene ili crvene mora ih se oprati sa mnogo vode. Ako vidimo da je osoba onesviještena na podu potrebno ju je maknuti sa mjesta na kojem je visoka koncentracija sumporovodika, i zatim maknuti s te osobe kontamiranu odjeću. U slučajevima kad to nije moguće, potrebno je unesrećenome zaštititi organe za disanje od udisanja štetnih tvari, i to u što kraćem vremenu [7].

## 4. METODE MJERENJA MIRISA

Posljednjih godina sve se veća pažnja posvećuje kvaliteti zraka i onečišćenju općenito. U današnje vrijeme onečišćenje mirisima povezano je sa različitim industrijskim aktivnostima poput poljoprivrednih djelatnosti, kemijske industrije, odlaganja otpada, postrojenja za vađenje ili rafiniranje nafte i prepoznato je kao jedno dobro poznato ekološki problem današnjice. Iako se emisije mirisa općenito smatraju bezopasnima, u nekim slučajevima smetaju građanima koji se zatim žale na smrad i neugodne mirise. Doista je istina da populacija ne osjeća određene konvencionalne onečišćujuće tvari čak i ako su one granične koncentracije premašene. S druge strane mirisi se mogu osjetiti i daleko ispod normalnih graničnih koncentracija izloženosti, iz razloga jer neki mirisni spojevi imaju izrazito niske granične koncentracije za otkrivanje mirisa. Stoga su mirisi danas jako podložni kontroli i propisima u mnogim zemljama, a razvijene su i metode za njegovo mjerenje. Metode uključuju senzorne i instrumentalne tehnike, od kojih svaka ima određene prednosti i nedostatke [2].

Najvažnije metode za mjerenje mirisa jesu:

- Dinamička olfaktometrija
- Kemijska analiza ( sa specijacijom ili ne specificirana )
- Plinska kromatografija – olfaktometrija (GC-O)
- Kemijska analiza – pojedinačni plinovi
- Instrumentalno praćenje – e - nosovi
- Inspekcija na terenu
- Terenska olfaktometrija
- Građani u znanosti

### 4.1. Dinamička olfaktometrija

Dinamička olfaktometrija je standardizirani način mjerenja koncentracija mirisa koji koristi ljudski osjet mirisa. Pripada takozvanim osjetilnim ili senzornim tehnikama, budući da je mjerenje koncentracije mirisa povezano sa osjećajem koje je uzrokovano uzorkom izravno na skupinu odabranih ljudi sa standardnim osjetom mirisa. Uzorci mirisnog zraka prikupljaju se na izvoru mirisa u prikladne vrećice, a zatim analiziraju razrjeđivanjem sa svježim, bez mirisnim ili neutralnim zrakom u sve manjim količinama. Analiza se provodi prezentiranjem uzorka panelistima pri povećanoj koncentraciji pomoću posebnog uređaja za razrjeđivanje koji

se zove olfaktometar koji razrjeđuje uzorke prema zadanim omjerima s referentnim zrakom, i zatim se filtriranjem sa aktivnim ugljenom ili silikat gelom uklanja vlaga i miris. Ishod takvog mjerenja je koncentracija mirisa od uzorka, koja se izražava u  $ouE/m^3$  (europskih jedinica za miris po metru kubičnom - European odour units per cubic meter). To prikazuje koliko je puta uzorak razrijeđen neutralnim (bez mirisnim) zrakom kako bi postigao prag koncentracije za otkrivanje mirisa. Ako uzorak treba biti razrijeđen 100 puta sa čistim zrakom tako da panelist ne može više osjetiti miris to znači da uzorak ima koncentraciju od  $100 ouE/m^3$  [2].

Najznačajniji korak prema standardizaciji olfaktometrije u Europi je bila 2003. godina, kad je došlo do uvođenja europskog standarda EN 13725 „Kvaliteta zraka – određivanje koncentracija mirisa dinamičkom olfaktometrijom“ koja se bavi sa nekoliko aspekta mjerenja, kao što su procedure i materijala, prezentacija uzorka i odabir ocjenjivača mirisa, bilježenje podataka, izračun i izvješćivanje te performanse kvalitete izvedbe [2].

Dinamička olfaktometrija se koristi za karakterizaciju izvora emisija mirisa. Doista, u pružanju objektivnih informacija o koncentracijama mirisa, može se koristiti sama za procjenu učinkovitosti mirisa sustavima za smanjenje emisija ili u kombinaciji sa disperzijskim modelima za procjenu utjecaja mirisa uzrokovanih različitim aktivnostima u zajednici. Kombinacija koncentracije mirisa sa podacima koji se odnose na emitirani protok zraka a priroda izvora emisija omogućuje procjenu razine mirisa (OER-odour emission rate), koji je u osnovi tok mirisa koji se emitira u atmosferu i parametar koji učinkovito uzima u obzir količinu mirisa koji se ispušta u atmosferu. Razina mirisna izražava se u  $ouE/s$ . EN 13725 se odnosi samo na dinamičku olfaktometriju namijenjenu za mjerenje koncentracija mirisa pri emisijama. Međutim, postoje i drugi izvodi dinamičke olfaktometrije koji se primjenjuju za određivanje intenziteta mirisa i je li taj miris ugodan ili neugodan (hedonski ton). Kao što je ranije spomenuto u radu, intenzitet se izražava na ljestvici od 0 do 6 tj. od neutralnog do izuzetno jakog, dok hedonski ton ili ugodnost/neugodnost mirisa dijelimo na ljestvici od -4 (jako neugodan) do +4 (iznimno ugodan). Jedna važna prednost dinamičke olfaktometrije je ta da pruža informacije koji se mogu koristiti kako bi se procijenila izloženost građana mirisima. Doista, koncentracija mirisa, zajedno s podacima vezanim uz emitirani protok zraka omogućuje procjenu tzv. razine emisija mirisa koja je u osnovi tok mirisa koji je emitiran u atmosferu, i parametar je koji odražava količinu mirisa koja je emitirana u atmosferu sa danim izvorom toga mirisa. Ovaj se podatak koristi kao ulazni podatak za određene matematičke modele koji kombiniraju informacije zajedno sa meteorološkim i geografskim podacima, i na taj način

izračunavaju kako se emisije mirisa prenose kroz atmosferu i koji je njihov utjecaj na ljude, recimo neki prosječni učinak na populaciju.

Ograničenja su da je ona diskontinuirana mjerna metoda. Uzorci se prikupljaju na izvoru u točno određenom trenutku, a zatim se prenose i analiziraju u laboratoriju. Iz tog razloga ne može se koristiti za kontinuirano praćenje emisija mirisa. Ne može se koristiti za dobivanje informacija o kvaliteti mirisa, pa tako ni ne može identificirati mirise ili razlikovati različite mirise. Daje informacije o emisiji mirisa, ali dakle ne može dati informacije o prisutnosti mirisa u zraku (emisije). U tu svrhu podatke od olfaktometrijske analize treba kombinirati sa meteorološkim i geografskim informacijama u posebnom modelu disperzije za procjenu prosječnog godišnjeg utjecaja mirisa [2].

Objektivno određivanje mirisa koje pruža ova metoda čini ovu metodu mjerenja mirisa korisnim alatom za procjenu ukupnih performansi i učinkovitost sustava za smanjenje u uklanjanju mirisa i hlapljivih organskih spojeva (VOCs). Primjeri usvajanja ove tehnike je za testiranje učinkovitosti industrijskih biofiltera pomoću sredstva za karakterizaciju uzoraka prikupljenih od jedinica za smanjenje mirisa. Gutierrez i Sowka su dokazali primjenjivost dinamičke olfaktometrije kao alata za provjeru performansi. Ova vrsta karakterizacije dopušta provjeru usklađenosti mirisnih koncentracija mjerenih pri ispitivanim emisijama sa regulatornim ograničenjima koja su utvrdila nadležna tijela. Gutierrez je također predložio kombinaciju dinamičke olfaktometrije s plinskom kromatografijom o čemu ćemo reći nekoliko riječi dalje u radu. Najčešća primjena dinamičke olfaktometrije podrazumijeva njezinu kombinaciju s disperzijom modeliranja, budući da određivanje same koncentracije mirisa nije dovoljno za procjenu njegova utjecaja na populaciju. Sironi je 2010. godine predstavio studiju u vezi s procjenom utjecaja mirisa s prisutnošću više sličnih izvora. Na temelju rezultata olfaktometrije istraživanja provedena u različitim godišnjim dobima, autori su procijenili prosječnu emisiju mirisa po svakoj biljci i identificirali što najviše doprinosi utjecaju mirisa na promatrano područje. Rezultati tog istraživanja su korišteni kao ulaz za model CALPUFF, čiji je ishod dopustio kvantifikaciju utjecaja mirisa relevantnog za četiri nadzirane biljke u okruženju. U 2019. godini Romanik je predstavio analizu, koja se bazira na kombinaciji dinamičke olfaktometrije i disperzijskog modeliranja i koja daje scenarij emisija koje su relevantne za industrijske aktivnosti prije i poslije instalacije opreme za smanjenje štetnih utjecaja. Dobiveni rezultati su zadovoljili dvostruku svrhu studije eksperimentalnog postupka a to je procjenu utjecaja mirisa na osjetljive receptore i procjenu učinkovitosti tehničke intervencije u vidu smanjenja emisije mirisa [2].



#### 4.2. Kemijska analiza - specifičirana

Kemijska analiza ( sa specifikacijom ) emisija mirisa se sastoji se od kompletne identifikacije i kvantifikacije mirisnih kemijskih spojeva u uzorku mirisa. To je instrumentalna analiza jer pomoću instrumenata istražuje miris. Senzibilni i jaki alati su neophodni za analize mirisa. Različiti instrumenti se mogu primijeniti za tu svrhu a glavna tehnika plinska kromatografija povezana je sa masovnom spektrometrijom (GC-MS). GC-MS je tehnika koja kombinira sposobnost odvajanja plinske kromatografije (GC) s spektrometrijom mase (MS), a koja omogućuje identifikaciju od razdvojenih spojeva. Plinska kromatografija može odvojiti molekule ovisno o njihovim kemijsko – fizikalnim svojstvima.

Budući da je kemijska analiza s GC-MS stara i konsolidirana tehnika, povijesno gledano je i prva metoda koja se primjenjivala za analizu mirisa. Međutim ne može se smatrati kao metoda koja je razvijena specifično za mjerenje mirisa, što podrazumijeva da vrsta informacije koja se može dobiti sa ovakvom analizom može biti vrlo ispravna i točna, iako ne izravno povezana sa percepcijom mirisa.

Na razini emisije, GC-MS se može primijeniti kako bi se dobile informacije o kemijskom sastavu emisija mirisa. Kao što je već i spomenuto, GC-MS omogućuje identifikaciju i kvantifikaciju složenijih emisija mirisa. Identifikacija i kvantificiranje kemijskih spojeva koji su prisutni u emisijama mirisa su važni za procjenu utjecaja emitiranih spojeva na okoliš i ljudsko zdravlje. Kemijska karakterizacija također daje procjenu usklađenosti emisija sa regulatornim koncentracijama koje je utvrdila nadležna tijela u svrhu zaštite radnika i građana od opasnosti izlaganju opasnim i otrovnim spojevima [2].

Kemijska analiza može biti vrlo teška, a nije uvijek učinkovita, posebno kod karakterizacije kompleksnih, složenih mirisa. Mirisi nisu aditivni u mirisnim smjesama, mogu se pojaviti različiti maskirajući efekti između mirisa zbog čega kemijski sastav uzorka mirisa ne može biti povezan s koncentracijom mirisa. Jedan od načina povezivanja kemijskih sastava mirisnih smjesa s koncentracijom mirisa je procjena tzv. „Vrijednost aktivnosti mirisa“ (OAV), koja se izračunava kao suma omjera između kemijske koncentracije svakog spoja u mješavini i praga mirisa spojeva.

$$OAV = \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{OT_i}$$

OAV (Odour Activity Value) = Vrijednost djelovanja mirisa

Ci (Concentration of compound) = Koncentracija spoja

OTi (Odour Treshold of compound) = Prag mirisa spoja

Koncentracija mirisa izračunata na ovaj način može biti vrlo neprecizna. Jedan od razloga nepreciznosti su poteškoće u pronalaženju OT vrijednosti, s obzirom da se od literature do literature razlikuju mirisni spojevi i do po nekoliko redova veličina. Ako su prisutni sinergijski učinci mirisnih spojeva, takav izračun podcijenit će koncentraciju mirisa od zadane mirisne smjese. Konačno analitičke tehnike nisu toliko osjetljive kao ljudski nos pri otkrivanju svih neugodnih mirisa spojeva. Doista ima ponekih mirisnih spojeva kao što su merkaptani koji imaju granične koncentracije u rasponu od ppb (dijelovi na milijardu) ili čak ppt (dijelovi na bilijardu), a to su razine koje se teško mogu otkriti instrumentalnim metodama.

Za primjer znanstvenik Wu je 2017. godine predložio usvajanje plinske kromatografije za procjenu utjecaja mirisa na odlagalištu otpada u Pekingu. Mirisni uzorci koji su prikupljeni sezonski su bili analizirani obostrano i sa kemijskom analizom i sa olfaktometrom kako bi se usporedile koncentracije mirisa sa izračunatom koncentracijom preko OAV-a. Specifikacija uzoraka mirisa prikupljenih od strane glavnih izvora mirisa na odlagalištima istaknula je da su sumporovodik i dimetil sulfid te trimetilamin spojevi koji su najviše pridonijeli emisiji mirisa. Studije su također istaknule da emisije mirisa imaju tendenciju opadati s povećanjem biološke stabilnosti materijala i omogućiti identifikaciju spojeva koji su najodgovorniji za emisiju mirisa. Međutim pronađena je slava povezanost između OAV-a i koncentracije mirisa. Kemijska analiza sa specifikacijom može biti također korištena i za praćenje efektivnosti sustava za smanjenje mirisa [2].

#### *4.3. Kemijska analiza – nespecificirana*

U slučajevima u kojima je problem posebno vezan s molekulama ugljikovodika ( tipično za rafinerije ), ne specificirana analiza se može primijeniti kao alat za prethodno ispitivanje radi procjene ukupne količine spojeva ugljikovodika. Ova metoda se izvodi sa lako prenosivim i relativno jeftinim alatima, poput FID-a (eng. Flame Ionization Detector, detektor ionizacije plamena) ili PID-a ( Photo Ionization Detector, detektor slika). Princip na kojem se ti alati temelje je piroliza organskih spojeva koji su prisutni u analizi plinova. Piroliza je omogućena uz prisutnost izvora energije koji proizvodi ione koje detektira električni senzor. Glavna razlika između ove dvije vrste senzora je da FID treba bocu vodika za održavanje plamena kao izvora energije, dok PID koristi UV svjetiljku. Zbog ovog različitog ionizacijskog mehanizma, FID je

u mogućnosti otkriti i metan koji je bez mirisa, dok je PID, koji ima slabiji izvor energije koristan za otkrivanje nemetanskih ugljikovodika (NHMC – Non Methanic HydroCarbons). Glavni nedostatak ove metode je ta da se koncentracija ugljikovodika koja se mjeri ne može izravno povezati sa koncentracijom mirisa. Izlaz ove vrste instrumenata je ukupna koncentracija VOC-a izražena u koncentracija ekvivalentnoj koncentraciji plina. Postoji nekoliko znanstvenih radova koji dokazuju da povezanost između ukupne koncentracije VOC-a (eng. Volatile organic compounds, hrv. HOS (hlapljivi organski spojevi)) i koncentracije uzoraka mirisa plina općenito nema. Instrumenti ne uzimaju u obzir različite pragove mirisa kod različitih spojeva.

Može biti vrlo korisna za detektiranje potencijalnih curenja plina, koji su potencijalno povezani sa difuznim emisijama mirisa. Tipičan primjer je rafinerija, gdje fugalne emisije iz opreme i cjevovoda mogu biti detektirane mjerenjem ukupne koncentracije VOC-a. Gdje je koncentracija VOC-a iznad određene vrijednosti, to znači da postoji curenje. Isti se pristup koristi i na odlagalištima radi utvrđivanja prisutnosti popuštanja u deponijski pokrov kroz koji se smrad od odlagališta ispušta u atmosferu. Ova tehnika je ograničena iz razloga jer ne daje nikakve podatke o mirisnim svojstvima analiziranog plina [2].

#### *4.4. Kemijska analiza – pojedinačni plinovi*

Postoje rijetki slučajevi u kojima je problem zagađenja mirisom uglavnom posljedica jednog jedinoga spoja, poput amonijaka ili sumporovodika. U takvim slučajevima, procjenom koncentracije tih pojedinačnih plinova moguće je dobiti pouzdanu kvantifikaciju emisija mirisa. Općenito za mjerenje emisija plinova pojedinačno, poput amonijaka i sumporovodika, postoje posebne tehničke norme koje definiraju metodu uzorkovanja i metodu analize. Budući da su koncentracije obično prilično visoke, također je moguće koristiti elektrokemijske senzore koji su laki za korištenje a i jeftini su. Pri određivanju koncentracije pojedinačnih mirisa u emisijama ili imisijama, važno je da se odabere prikladna metoda u funkciji očekivane koncentracije.

Ova vrsta kemijske analize omogućuje kvantifikaciju koncentracije pojedinačnih mirisa u emisijama. Može se koristiti za provjeru usklađenosti ograničenja emisija relevantnih za pojedine spojeve. U rijetkim slučajevima u kojima je emitirani miris direktno povezan s jednim specifičnim spojem, tada se određivanje koncentracije spojeva može koristiti za procjenu ispuštene koncentracije mirisa [2].

Kemijska karakterizacija pojedinačnih plinova beskorisna je u slučaju složenih mirisnih smjesa pri čemu koncentracija mirisa nije povezana s koncentracijom jedne komponente. Nažalost u

većini slučajeva je tipično da postoje mješavine različitih spojeva i mirisa u okolišu. Ova analiza znači ne daje nikakve podatke u tim slučajevima stoga je to veliki nedostatak ove izvedbe. Različite studije su provedene, 2007. godine predložena je uporaba integriranog sustava, uključujući električni nos, H<sub>2</sub>S detektor, NH<sub>3</sub> (amonijak) detektor za predviđanje koncentracije mirisa. Studija je uključivala analizu uzoraka mirisa iz izvora svinjskog gnoja. I linearna i umjetna neuronska mreža primijenjene su za razvoj korelacija. Pokazalo se je da su pojedinačni detektori sposobni predvidjeti koncentraciju mirisa ali sa slabom preciznošću i točnošću od oko 50 %, dok je integrirani sustav postigao točnije rezultate. 2018. godine Cangialosi je predstavio studiju koja uključuje instalaciju Jerome H<sub>2</sub>S analizatora za kontinuirano praćenje emisija mirisa na odlagalištima. H<sub>2</sub>S analizator je integriran s automatskim uzorkom zraka koji se aktivira u slučaju upozorenja od strane H<sub>2</sub>S detektora za vađenje uzoraka koji se šalju na olfaktometrijsku analizu. Međutim nije pronađena korelacija između kontinuiranih mjerenja H<sub>2</sub>S pomoću Jerome analizatora i vrijednosti dobivene dinamičkom olfaktometrijom [2].

#### *4.5. Plinska kromatografija – olfaktometrija (GC-O)*

Plinska kromatografija – olfaktometrija je metoda kombiniranja informacija dobivenih kemijskom karakterizacijom i percepcijom mirisa. Koristi sustav opremljen ulazom sa detekcijom njuha, a na izlazu se nalazi maska za njuškanje, gdje istrenirani panelist može osjetiti miris plina i pružiti informacije o prisutnosti njihova mirisa. Na kraju kolone GC, nakon odvajanja kemijskog spoja, uzorak je podijeljen na jednaki tok koji stiže do MS detektora i do panelista. Panelist njuši plin i svaki put kad nanjuši mirisnu tvar, isporučuje senzorni odgovor u smislu prisutnosti pojedine vrste mirisa. Svaki put kad panelist opazi miris, mora pritisnuti gumb i opisati miris. Također se mogu dodati vrijednosti intenziteta opisu pojedine vrste mirisa. Na ovaj način se dobiva olfaktogram koji omogućuje korelaciju kemijskih informacija koje su isporučene kromatogramom i osjetilnim percepcijama panelista. GC-O se sastoji od kombinacije instrumentalnih sposobnosti i ljudskog nosa i isporučuje i osjetilne i kemijske informacije. Jedan nedostatak je taj što na njega utječu subjektivnost i nepažnja panelista. I doista, odvratanje pažnje panelista može izazvati velike pogreške, osobito kada su mirisni podražaji slabi ili kratki, i zato je prikladan postupak mjerenja kako bi se izbjegao umor kod panelista koji su od iznimne važnosti u ovoj metodi. GC-O se može koristiti za pružanje važnih informacija o karakteru mirisa povezanom sa različitim molekulama koje su sadržane u uzorku mirisa. Dakle, omogućuje dobivanje informacija o kvaliteti mirisa. Ova tehnika je osobito prikladna za analizu mirisa uslijed upotrebe ljudskog nosa, koji je mnogo osjetljiviji od

instrumentalnog detektora. Ljudski nos ponekad može otkriti prisutnost mirisa i tamo gdje kromatogram ne otkriva [2].

Ograničenja su ta da ova tehnika ne daje nikakve podatke o koncentraciji mirisa uzorka. Ovdje imamo razdvajanje uzorka u pojedinačne komponente pa se mirisna svojstva uzorka ne razmatraju u cjelini. Iz tog razloga, podaci od GC-O analize ne mogu pružiti informacije o utjecaju mirisa, niti mogu bi korišteni direktno kao ulaz za modeliranje disperzije.

Kao primjer mogu se navesti pojedine studije gdje se usredotočujemo na razvoj metode karakterizacije mirisa za kvantitativne analize ključnih mirisa odgovornih za miris stoke. Ciljani spojevi su odvojeni u GC koloni, a izolirani spojevi su podijeljeni u detektor i tvor za njuh radi procjene njihove koncentracije i svojstva njuha (karakter mirisa, intenzitet, vrijeme trajanja i hedonski ton). U drugoj studiji predloženo je usvajanje plinske kromatografije – olfaktometrije za prepoznavanje karakterizacije emisija mirisa od strane postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda. Ova tehnika omogućuje identificiranje spojeva odgovornih za emisiju mirisa tijekom obrade bio krutine i omogućuje opis mirisnih svojstava koje pružaju mirisni kotači [2].

#### *4.6. Instrumentalno praćenje – E-nosovi*

Elektronički nos ili skraćeno E-nos je dio znanstvene opreme dizajnirane da oponašaju olfakciju sisavaca u otkrivanju i karakterizaciji jednostavnih ili složenih mirisa. Ovi uređaji omogućuju identifikaciju mješavina organskih uzoraka u cjelini osiguravajući njihov mirisni otisak prsta (prepoznatljiv prema izvorima koji su otpustili smjesu), bez prepoznavanja pojedinačnih spojeva koji stvaraju miris, kao što ljudski nos ne mora identificirati svaki pojedinačnu molekulu mirisa za razlikovanje mirisa jabuke ili mirisa pokvarenih jaja. Kako bi to mogli, instrument mora biti osposobljen, mora mu biti dostavljena baza podataka o mirisnim otiscima prstiju koji se odnose na mirise kojima može biti izložen tijekom analize. Ta se baza podataka stavlja zajedno sa analizom uzoraka zraka sa poznatim mirisnim svojstvima na različitim koncentracijama mirisa i na taj način se definira mirisna klasa koja se treba prepoznati. E nos se sastoji od tri različite komponente : 1) niz kemijskih senzora koji reagiraju na širok raspon mirisa (hlapljivi organski spojevi odgovorni za interakciju mirisa sa površinom senzora i koji uzrokuju promjenu u nekim kemijskim i fizičkim svojstvima ;2) Sustav za obradu signala koji organizira informacije sa senzora; 3) sustav za prepoznavanje mirisa koji uspoređuje te informacije koje se dobiju s katalogom od unaprijed pohranjenih skupova podataka za identifikaciju otkrivenih mirisa. Svaki miris ima jedinstveni otisak prsta koji se odnosi na

njegov kemijski sastav, što omogućuje E-nosu da uspoređuje i identificira svaki otkriveni miris, i to na isti način na koji bi ljudski nos prvo otkrio miris, i zatim upotrijebio memoriju za identifikaciju tog mirisa [2].

E-nos ima ogromnu prednost jer se mogu koristiti za kontinuirano određivanje koncentracije mirisa pri emisijama. U slučaju emisija, one se također mogu koristiti za kontinuirano praćenje učinkovitosti sustava za smanjenje mirisa. Kada se primjenjuju za praćenje emisija, mogu se koristiti kao ulazni podaci za modeliranje raspršivanja. Nedostatak je da E-nosovi ne mogu mjeriti intenzitet i ugodnost mirisa (hedonski ton). Kada se koriste za procjenu koncentracije mirisa pri emisijama, elektronički nosovi moraju biti istrenirani sa uzorcima koji se analiziraju sa dinamičkom olfaktometrijom. Iz tog razloga ova metoda ne može zamijeniti dinamičku olfaktometriju [2].

Za primjer mogu se koristiti za nadzor industrijskih procesa. Na primjer u studiji iz 2002. godine Figueiredo i Stentiford su koristili e-nos za praćenje procesa kompostiranja i otkrivanja prijelaza od aerobnih u anaerobne uvjete, koristeći laboratorijski reaktor sa kontroliranim temperaturama. 2012. godine Delgado-Rodriguez je ocijenio upotrebu e-nosa za mrežni nadzor, brzu metodu za kvantificiranje plinova iz kompostiranja krutog komunalnog otpada. E-nos je otkrio jasnu razliku u profilima hlapljivih spojeva koji su relevantni za plinove koji se ispuštaju tijekom kompostiranja, pomoću analize glavnih komponenti (PCA – Principal Component Analysis). PCA je smanjila skup podataka sa senzora sa dvije glavne komponente koje su činile 74.5% , 68.8% i 62.8% od ukupne varijacije tijekom primjene uzoraka za početne, termofilne i mezofilne faze kompostiranja. E-nosovi se mogu koristiti za kontinuirano praćenje industrijskih emisija. 2018. godine je Cangialosi istraživao mogućnost uporabe multisenzornog e-nosa i H<sub>2</sub>S kontinuiranog analizatora za kontinuirano praćenje zagađenja iz sanitarnog odlagališta neopasnog otpada koji se nalazi u južnoj Italiji. E-nos je bio istreniran i obučen prema odlagalištu i nakon instalacije je dokazao svoju učinkovitost za mrežni nadzor, kvantificiranje i identificiranje mirisa na odlagalištu. Suprotno tome, detekcije kontinuirane analize H<sub>2</sub>S su bile loše povezane izmjerenom koncentracijom mirisa u zraku sa dinamičkom olfaktometrijom [2].

#### *4.7. Terenska inspekcija*

Kako bi se procijenila prisutnost okolišnih mirisa moguće je koristiti ljudske senzore izravno na terenu. Moguće je osloniti se na obučene ocjenjivače provođenjem inspekcije na terenu kao što su mjerenja za ocjenjivanje opsega zahvaćenog područja. Glavna ideja terenskih pregleda je procijeniti stupanj uznemirenosti u problematičnom području pomoću olfaktornih

sposobnosti grupe ljudi (panelista) koji su posebno obučeni u tu svrhu. Mogu se primijeniti dva pristupa inspekcije na terenu: 1) Grid metoda koja koristi izravnu procjenu zraka od strane posebno obučenih panelista kako bi karakterizirali izloženost mirisu u definiranom području. 2) Plume metoda za određivanje nizova mirisnih vjetrova prema izvoru (nema izravne veze između prisutnosti prepoznatljivih mirisa i pojava neugodnog mirisa) [2].

Grid metoda omogućuje procjenu stupnja neugodnosti mirisa u smislu vremenskog postotka mirisnih sati u problematičnom području. Plume metodom moguće je odrediti opseg mirisa iz objekta pod posebnim meteorološkim uvjetima. Uz odgovarajuću obuku, procjenitelji koji provode terenske inspekcije mogu dati nekakve informacije o kvaliteti mirisa i prepoznati njegovo podrijetlo. Nedostatak ove metode je da nam ne može dati podatke o koncentraciji mirisa. 2018. godine u studiji su uspoređivali sate mirisa na temelju terenskih pregleda provedenih u blizini farma svinja koristeći Lagrangijski model čestica GRAL. Inspekcija na terenu je provedena na 12 mjernih mjesta u razdoblju od 5 mjeseci prema plume metodi. 2016. godine Mannebeck je predstavio rezultate studije provedene u njemačkim gradovima Mainzu i Wiesbadenu, karakterizirana prisutnošću nekoliko komercijalnih i industrijskih područja u neposrednoj blizini. 21 panelist, svi obučeni za tipične mirise industrijskih aktivnosti bili su uključeni u studiju. Studija je trajala ukupno šest mjeseci, napravljeno je ukupno 157 mjerenja kojima se upravljalo pomoću središnje online OFIM platforme. Percipirani mirisi su pokazali čitav niz industrijskih mirisa tijekom mjerenja. Učestalost mirisa je prešla granicu od 10% za većinu područja, a u blizini industrijskih područja vrijednosti su premašile granicu za 40% [2].

#### *4.8. Terenska olfaktometrija*

Terenski olfaktometri su prijenosni uređaji koji stvaraju seriju diskretnih razrjeđenja miješanjem mirisnog okolnog zraka sa čistim zrakom (bez mirisa). U tom slučaju panelisti se premještaju u problematično područje i koriste taj uređaj da bi kreirali nekoliko razrjeđenja kako bi znali D/T omjer, odnosno razrjeđivanje do granične vrijednosti (Dilution to Threshold). Omjer D/T je mjera broja razrjeđenja potrebnih da mirisni zrak postane neprepoznatljiv [2].

Može se koristiti za davanje naznaka koliko je puta potrebno da zrak bude razrijeđen da bi postao bez mirisa. Nedostatak je da ne osigurava koncentraciju mirisa u  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Koncentracija mirisa se mjeri samo pomoću referentne metode (tj. dinamička olfaktometrija prema EN13725 :2003) pri emisijama. Nije preporučljivo koristiti ovu metodu u blizini pogođenog stanovništva. Dobiveni rezultati podrazumijevaju veliku varijabilnost, što podrazumijeva nekoliko

čimbenika, i podrazumijeva da rezultati terenske olfaktometrije nisu usporedivi ni sa jednom referentnom metodom. Kalibracija ocjenjivača je ključni element, a štapići za njuškanje nisu prikladni za ovu kalibraciju. 2016. godine Barczak je upotrijebio terensku olfaktometriju za procjenu koncentracije mirisa pri potencijalnim izvorima emisija od postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda, kako bi se odredio njihova razina utjecaja. Kako bi se utvrdio raspon utjecaja izvora mirisa, izvori receptorskih točaka bile su lokalizirane niz vjetar prema izvoru ovisno o brzini vjetra i smjeru vjetra te nadmorskoj visini izvora emisija. Sva mjerenja su izvršila dva obučena procjenitelja, a za svaku mjernu točku su izvedena bar dva ponavljanja. Ova studija je omogućila identifikaciju izvora emisija koji su najodgovornije za utjecaj mirisa. 2017. godine Vieira je istraživao mogućnost kombiniranja olfaktometrije polja sa plume metodom mjerenja za praćenje difuznih i diskontinuiranih izvora emisija mirisa. Studija je provedena u Flandriji i uključivala je mjerenja na terenu oko pet industrijskih lokacija koje su provela da panelista. Vrijeme odziva pokazalo se kao kritičan aspekt za terensku olfaktometriju osobito na granicama perjanica i daleko od izvora mirisa. Štoviše, umor panelista i velika potrošnja plina za razrjeđivanje kod terenskog mjernog uređaja za određivanje različitih intenziteta mirisa unutar perjanice. Ipak, u blizini izvora mirisa (s relativno konstantnim mirisom i stabilnim uvjetima), mjerenja se mogu lako provesti i lako se može procijeniti jačina mirisa. Zaključno, čini se da terenska olfaktometrija nije općenito prikladna za određivanje različitih razina intenziteta mirisa unutar globalnog oblaka mirisa. Međutim može dati korisne informacije za karakterizaciju razine mirisa u nekoliko točaka, i zatim za provjeru rezultata modela raspršivanja [2].

#### *4.9. Građani u znanosti*

Sudjelovanje građana u znanosti (citizen science) pristupa praćenju mirisa koristeći jedan od najučinkovitijih senzora za miris a to je ljudski nos. Zajednice mogu zabilježiti učestalost, intenzitet i vrstu mirisa koju osjećaju i kombiniraju se pojedinačna zapažanja mnogih te se na taj način izgrađuje jasna slika problema. Što su više građani uključeni u razmjenu svojih podataka, razina subjektivnosti se smanjuje. Analiza vjerodostojnosti prikupljenih podataka može se provesti na različitim razinama :

- Na pojedinačnoj razini – zanemaruju se potencijalna lažna zapažanja



- Na kolektivnoj razini – Za identifikaciju mirisa koji pogađaju više od jednog građana na istom području u određenom vremenskom razdoblju. Modeliranje raspršivanja može se koristiti za procjenu potencijalnog porijekla opaženih mirisa.

Kad se poštuju standardi, sudjelovanje građana u znanosti dopušta stvaranje velikih skupova podataka i predstavlja inovativne ideje, potiče prihvaćanje kroz transparentne postupke te provjerava praktičnu primjenjivost na terenu. To je učinkovit instrument za suočavanje sa složenim društvenim pitanjima i za jačanje metodologije istraživanja. Kreativni pristupi uključuju građane u ranim fazama projekta te omogućuju definiranje pitanja ili problema koje treba riješiti a koji su relevantni za pogođene zajednice. U slučaju D- NOSES-a , model Extreme Citizen Science prilagođen je za ispunjavanje ciljeva projekta. Ovo je model koji ima za cilj uključiti sve građane od procesa istraživanja sve do analize podataka neovisno o njihovoj razini pismenosti, spolu ili društveno – ekonomskim razlikama.

Ograničenje je da ne osigurava koncentraciju u  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Koncentracija mirisa mjeri se samo referentnim metodama (dinamička olfaktometrija prema EN 13725: 2003) pri emisijama. Uključivanje građana u istraživanje može biti komplicirano kada metode zahtijevaju posebnu obuku. Osim toga pojedinačne točnosti mogu varirati, ovisno o težini zadataka. Elementi varijacije u prikupljanju i analizi podataka od strane građana trebaju biti uključeni u konačnu analizu i interpretaciju podataka/postupaka. Također, etički problemi se mogu uzeti u obzir pri uključivanju građana u ove projekte, a posebno u vezi sa zaštitom podataka [2].

## 5. METODE ZA KONTROLU I SMANJENJE MIRISA

Kontrola mirisa je jedna od najvećih i svakako jedna od svakodnevnih briga u industrijskom sektoru. Neugodni mirisi se vrlo brzo šire sa mjesta na kojem su nastali, tako da to širenje može uzrokovati brojne probleme u okolišu, a time povećati rizike od problema sa zdravljem. Kako bi se to širenje prekinulo, i kako bi držali mirise pod kontrolom razvijene su brojne tehnike kojima se taj miris može kontrolirati. Te različite tehnike imaju svoje prednosti i svoje mane, a neke od najčešće korištenih metoda kontrole mirisa uključuje sljedeće metode :

- Prevencija
- Biofiltracija
- Adsorpcija
- Vlažno kemijsko ispiranje
- Toplinska oksidacija, katalitička oksidacija

Ne može se reći sa točnošću koja je od ovih nabrojanih metoda kontrole mirisa najbolja, međutim generalno gledano prevencija je najbolja metoda, jer bolje liječiti nego spriječiti, tako da kao i u svemu preventivno razmišljanje je dobro. U nekim slučajevima skuplje je nešto preventivno odraditi međutim kasnije imamo bolju kontrolu procesa i rada a sve to na kraju vodi boljem radnom okruženju [2].

Izvore mirisa možemo podijeliti na :

- prienosne izvore (točkasti izvori) – izvori kod kojih su štetne tvari ispuštene u okoliš kroz dimnjak iz raznoraznih postrojenja, industrijskih pogona i sl. Neki od izvora su još i septičke jame, odlagališta otpada, tvornice i dr.
- raspršeni izvori – nemaju definirani otpadni zrak, emitiranje mirisa se događa difuzijom odnosno konvekcijom mirisnih površina koje se nalaze u atmosferi, nastaju pri curenju plina iz nepropusnih kanala ili opreme, nastaju iz različitih spremnika, zgrada i dr.

Sustavi za smanjenje mirisa se tipično primjenjuju za prienosne emisije dok kod difuznih emisija, u nedostatku protoka zraka tradicionalna oprema za smanjenje emisija nije primjenjiva. U slučaju difuznih izvora, emisije mirisa se mogu izbjeći prevencijom ili nekim drugim kontrolama mirisa.

Općenito kada govorimo o tehnologijama za kontrolu ili za smanjenje mirisa, one se mogu podijeliti na 3 tipa : fizičke, kemijske i biološke [2].

### 5.1. Adsorpcija aktivnog ugljena

Adsorpcija je heterogena reakcija u kojoj se molekule plina zadržavaju na krutoj ili tekućoj površini (adsorbent se također referira i kao molekularno sito) koja preferira specifične spojeve od drugih i tako ih uklanja od otpadnih tokova. Kad se površina toliko adsorbirala koliko može, adsorbirani sadržaj je desorbiran kao dio regeneracije adsorbenta. Kada se desorbira, onečišćivači su obično na višim koncentracijama i mogu biti obnovljeni ili zbrinuti. Tipični adsorbenti su:

- Granulirani aktivni ugljen (GAC), najčešći adsorbent koji ima široku učinkovitost i nije ograničen na polarne ili ne polarne spojeve. Može se impregnirati s oksidansima.
- Zeoliti, svojstva ovise o njihovoj proizvodnji, rade kao molekularna sita, selektivni ionski izmjenjivači ili hidrofobni HOS adsorberi
- Čestice makroporoznog polimera, koji se koristi kao granule ili kuglice a da nisu visoko selektivne u odnosu na HOS-ove
- Natrij-aluminij silikati, silikat gel

Kako bi rekli nešto više o adsorpciji aktivnim ugljenom prvo ćemo zapravo reći što je to uopće aktivni ugljen. Ima veliku unutarnju površinu, a to je idealno za adsorpciju [2].

Aktivni ugljen je izrađen od materijala koji sadrže amorfni ugljik poput drva, ugljena, treseta, ljuski kokosa itd. Nastaje termičkim postupkom gdje se hlapljive komponente uklanjaju iz materijala ispunjenog ugljikom u prisutnosti kisika. Posebnim se tretmanima stvara struktura pora koja određuje adsorpcijski kapacitet i svojstva aktivnog ugljena. Ovisno o veličini pora, aktivni ugljen se može klasificirati kao aktivni ugljen u prahu (PAC) ili granulirani aktivni ugljen (GAC). Sustav radi na taj način da nepročišćena voda ili plinovi ulaze u sustav, zatim se aktivni ugljen dodaje, organski spojevi se adsorbiraju odnosno skupljaju na površini. Znači filtracijom aktivnog ugljena negativne organske tvari se odvajaju i iz filtra izlazi pročišćena voda. Aktivni ugljen čisti od raznih nečistoća a može i ukloniti boju tekućine. Za primjer ubacimo tekućinu plave boje i uz pomoć aktivnog ugljena koji odvoji boju, izlazi nam čista tekućina bez boje. Treba pripaziti da ne dodajemo aktivni ugljen u prahu točno prije filtriranja jer bi to moglo stvoriti probleme s obzirom da te čestice ugljena prolaze kroz filter i može doći do tvrdog sloja na filteru te on neće raditi kako treba te tada na izlazu možemo imati prljavu vodu. Znači PAC dolazi u kontakt s kontaminantima u vodi, a otklanja se iz nje sedimentacijom ili filtracijom. Prednosti adsorpcije aktivnog ugljena: djelotvoran kod uklanjanja organskih kemikalija iz vode, primjena u raznim organskim spojevima, efikasno otklanja boju iz zagađene

vode, brzo pokretanje i gašenje sustava, sustav može biti dizajniran tako da je pokretan i da se može premještati. Nedostaci odnosno ograničenja : može se koristiti jedino kod otpada s niskom organskim koncentracijama i kod otpada s veoma niskim neorganskim koncentracijama, visoki troškovi zbog korištenja velike količine ugljena, uklanjanje zagađenog ugljena je problematično ukoliko se ne obnavlja [8].

## *5.2. Toplinska oksidacija*

Toplinska oksidacija ispuha zraka provodi se na temperaturama između 800 i 1100 stupnjeva celzija. Na tim temperaturama spojevi ugljikovodika oksidiraju kako bi proizveli ugljični dioksid, vodenu paru i spojeve poput sumporova dioksida (ako je prisutan sulfat) i HCl (ako je prisutan klor ili kloridi). Sustavi toplinske oksidacije relativno su jednostavni dijelovi opreme koji su učinkoviti u uklanjanju željenih spojeva. Međutim bilo bi vrlo neuobičajeno odabrati toplinsku oksidaciju za uklanjanje mirisa kao većinu mirisnih strujanja zraka u industriji (prehrambena industrija, industrija otpada, postrojenja za otpadne vode) koji se nalaze u ambijentu. Regenerativni toplinski oksidator (RTO) može značajno smanjiti potrošnju goriva u ovisnosti o temperaturi i komponentama strujanja zraka, ali ti operativni troškovi su jednostavno neekonomični za smanjenje zračnih strujanja većine mirisa. Treba napomenuti da nepotpuno izgaranje organskih spojeva koje može dovesti do problema i stvaranja opasnih tvari poput aldehida ili organskih kiselina koje mogu stvoriti probleme onečišćenja zraka. Izgaranje halogena može dovesti do stvaranja opasnih tvari kao što su sumporov dioksid, klorovodična kiselina koji zahtijevaju sustave pročišćavanja za njihovo uklanjanje i koji stvaraju tokove otpada koji zahtijevaju kasnije odlaganje [2].

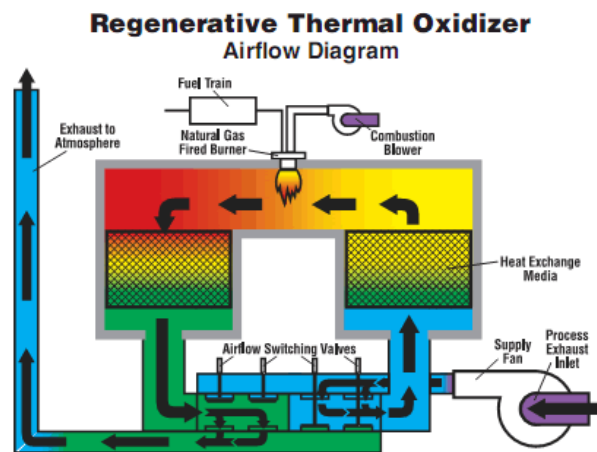
### *5.2.1. Toplinski oksidator s izravnim paljenjem*

Poznat i pod imenom „Afterburner“ ili izgarivač, spaljivač, on uništava hlapljive organske spojeve (HOS, engl. Volatile Organic Compounds (VOCs)) i opasne zagađivače zraka koji nastaju kemijskim procesima koji se nalaze u industrijskim ispušnim strujanjima. Uništava emisije procesom izgaranja. Toplinski oksidator s izravnim paljenjem je najraširenija tehnologija korištena za smanjenje industrijskih onečišćivala i može postići preko 99% uništavanja ugljikovodika. Komora za izgaranje ima tri svrhe unutar sustava: Pokretanje paljenja procesa, uvesti zrak za izgaranje u sagorijevač radi odgovarajućeg pravilnog sagorijevanja, zadržati procesni tok na radnoj temperaturi za potrebnu povišenu temperaturu kako bi se postigla željena učinkovitost uništavanja – to se obično naziva vrijeme zadržavanja. Najprikladniji su za ispušne tokove s vrlo visokim koncentracijama hlapljivih organskih

spojeva, mirisa ili dima koji se obično nalaze u procesima za preradu hrane, proizvodnji papira, obradi metala itd. [9].

Prednost ove metode je da se smatra isplativijom opcijom u odnosu na kemijske sustave za smanjenje kemikalija. Ima čvrstu unutarnju konstrukciju za dulju uporabu, nema vidljivosti plamena, brzo startanje, povoljna opcija opreme za kontrolu onečišćenja. Također sustav s izravnim paljenjem može biti učinkovitiji u potrošnji goriva, kada se kombinira s drugim izmjenjivačima topline, ima dulji vijek trajanja, minimalno se emitira toplina, minimalno je zagađenje bukom, nema izgaranja dima, postoji daljinski pristup za nadzor i upravljanje. Još neka od obilježja ovog sustava su da reaktor ima keramičku podlogu koja smanjuje pukotine i omogućuje dulji vijek trajanja proizvoda, jednostavna je instalacija, ima digitalni regulator koji omogućuje pravilnu kontrolu temperature. Također ima čelično kućište koje je otporno na vremenske uvjete i koje omogućuje obradu visoko koncentriranih ispušnih strujanja, ima i reaktorske komore koje omogućuju učinkovitost uništenja do 99%, i ima modulacijski plamenik [9].

### 5.2.2. Regenerativni toplinski oksidator



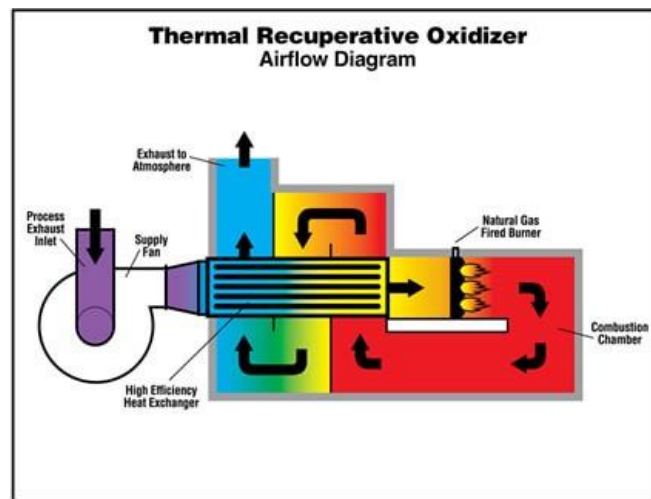
Slika 3 – Proces rada regenerativnog ciklusa [10].

Proces započinje sa ventilatorom za napajanje pod visokim tlakom koji ispuhuje paru u regenerativni termalni oksidator. Dovodni ventili usmjeravaju zagađeni zrak u jedan od spremnika za obnavljanje energije. Zrak dalje putuje od sklopa ventila kroz prvi spremnik izmjenjivača topline gdje se toplina upija od keramičkog medija. Predgrijani zrak ide u komoru za izgaranje i održava se na povišenoj temperaturi od 800-1000 °C blizu one potrebne za oksidaciju. Zagađivač se uništava dok je u komori za izgaranje. U komori za izgaranje onečišćenja se uklanjaju u vrlo velikom postotku. Nakon toga vrući zrak izlazi iz komore za

izgaranje i odmah kreće kroz drugi spremnik gdje keramički medij upija toplinu nastalu tijekom toplinske oksidacije. I na kraju čisti zrak snižava temperaturu te se pušta u atmosferu [10].

Zbog visoke temperature prostora za izgaranje, velikog viška zraka i malog utjecaja plamena, nastaju samo male količine ugljičnog monoksida (CO) i dušikovih oksida (NOX). Sustav je pogodan za strujanje otpadnih plinova s protocima u rasponu od 5000 – 10000 Nm<sup>3</sup>/h. Općenito se postiže 90-97% povrata topline (ostvaruje se predgrijavanje otpadnih plinova) [2].

### 5.2.3. Rekuperativni toplinski oksidator

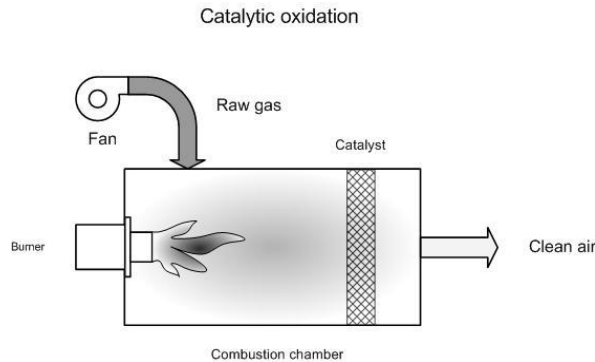


Slika 4 – Proces rada rekuperativnog oksidatora [11].

Tijekom rada, ispušni plinovi iz procesa potiskuju se u ulazni razvodnik rekuperativnog oksidanta (s ventilatorom za opskrbu pod visokim tlakom) i usmjeravaju se na hladnu stranu visoko učinkovitog toplinskog materijala, više prolaznog luskasto cijevnog tipa izmjenjivača topline. Zrak ispunjen onečišćujućim tvarima prolazi kroz komoru za izgaranje i temeljito se miješa radi ujednačenosti temperature i drži se na povišenoj temperaturi za vrijeme zadržavanja od 0,5 do 1,0 sekunde. Kontrola emisije HOS se odvija u komori za izgaranje. Vrlo je učinkovit sustav za smanjenje hlapljivih organskih spojeva. Nakon prolaska kroz komoru za izgaranje čisti vrući zrak usmjerava se natrag kroz vruću stranu izmjenjivača topline gdje kontinuirano predgrijava nadolazeći zrak. Nakon izlaska iz izmjenjivača topline, čisti, ohlađeni zrak prolazi kroz ispušnu komoru i na kraju kroz ispušni dimnjak. Izmjenjivači topline su izrađeni od nehrđajućeg čelika. Termalni rekuperacijski oksidanti uništavaju onečišćujuće tvari koje su ispuštene pri temperaturama od 760 do 815 °C. Osnovni koncept toplinske oksidacije je poticanje kemijske reakcije onečišćivača zraka sa kisikom na povišenim temperaturama. Ova reakcija uništava emisiju HOS u struji zraka pretvarajući je u toplinu. Brzinu reakcije kontroliraju čimbenici vremena, temperature i turbulencije [11].

Ovaj sustav posebno je prikladan za strujanje otpadnih plinova u rasponu od 1000-50000 Nm<sup>3</sup>/h. Općenito se postiže povrat topline od 50-80%. Kako bi se održale niske temperature vanjskog omotača i smanjili toplinski gubici zračenja jedinica je iznutra izolirana dugotrajnim modulima od keramičkih vlakana. Vanjski omotač je izrađen od ugljičnog čelika [2].

### 5.3. Katalitička oksidacija

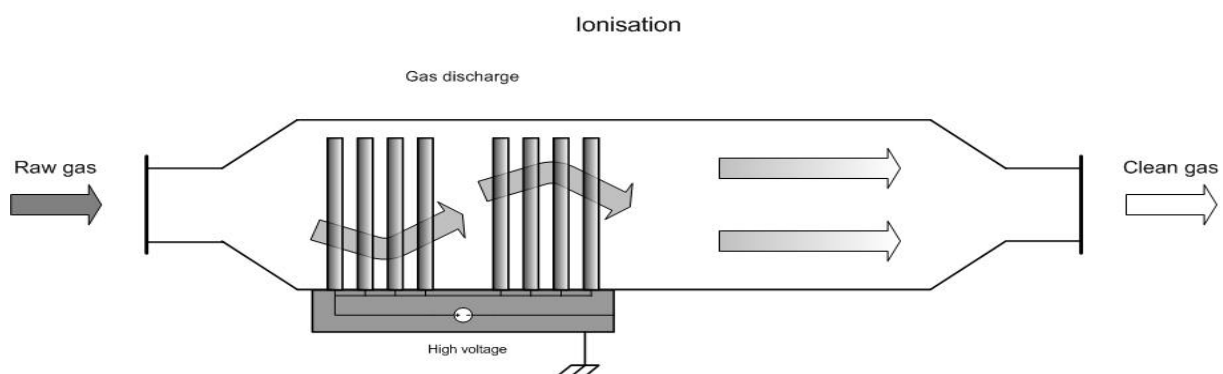


Slika 5 – Katalitička oksidacija [12].

Katalitički oksidatori djeluju na sličan način kao i toplinski, a glavna razlika je u tome da plin nakon što prođe kroz područje plamena, prolazi kroz sloj katalizatora. Katalizator ima učinak povećanja brzine reakcije oksidacije, omogućujući pretvorbu na nižoj reakcijskoj temperaturi nego u jedinicama za toplinsku oksidaciju. Katalizatori dopuštaju korištenje manjih oksidanta. Otpadni plin se zagrijava uz pomoćne plamenike na približno 300-500 °C prije ulaska u sloj katalizatora [12]. Maksimalna projektirana temperatura otpadnih plinova katalizatora tipično je 500-700 °C. Postoje nisko temperaturni katalizatori koji rade i na nižim temperaturama od 200-250 °C. Metoda kontakta plinskog toka sa katalizatorom služi za razlikovanje katalitičkog oksidacijskog sustava. Koriste se sustavi sa nepokretnim i sa fluidiziranim slojem. Katalizatori za oksidaciju HOS-a su tipično plemeniti metali poput platine, paladija, rodija oslonjeni na keramiku ili metal. Mogu biti prosti metali na keramičkim peletima, ili mješoviti oksidi metala, često podržani mehanički jakim nosačem poput oksida bakra, kroma, mangana, nikla itd. Katalizatori na bazi platine aktivni su za oksidacije HOS-a koji sadrže sumpor, dok se brzo deaktiviraju zbog prisutnosti klora. Prisutnost katalitičkih otrova ili sredstava za zasljepljivanje u struji otpadnih plinova, čestica ili reaktivnih kemikalija, mogu imati velik utjecaj na radni vijek katalizatora. Otrovanje zasljepljivanjem može biti reverzibilno, npr. premazivanje površine katalizatora uljima ili mastima smanjuju učinkovitost ali premaz se može spaliti povišenjem temperature. Međutim ako su prisutne određene kemikalija trovanje katalizatora tada je nepovratno. Kao i kod toplinske oksidacije, koriste se katalitički oksidator s izravnim

paljenjem, regenerativni i rekuperativni oksidator. Uobičajeni radni uvjeti za katalitičke oksidante uključuju : prirodni plin kao preferirano gorivo (kad je potrebno dodatno gorivo), raspodijeljen plamenik, komore su izrađene od nehrđajućeg čelika ili ugljičnog čelika. Odjeljak plamenika osigurava ravnomjeran protok i raspodjelu temperature po površini katalizatora, tipično vrijeme zadržavanja je od 0,3-0,5 sekundi. Kao i kod toplinske oksidacije, može biti potrebna prethodna obrada otpadnih plinova, poput kondenzacije vodene pare iz vlažnog otpadnog plina, uklanjanje krutih tvari i tekućina i ono što je tipično za ovaj sustav je uklanjanje otrova katalizatora. Treba ga projektirati da olakšava uklanjanje katalizatora za potrebe čišćenja ili zamjene. Katalitičke oksidatore treba redovito pregledavati i ako je potrebno i očistiti kako bi se održavale dobre performanse i učinkovitost. Kada dođe do viška naslaga, potrebno je poduzeti preventivne mjere čišćenjem ulaznog plina prije nego što uđe u oksidator. Trebaju se pratiti temperatura sloja katalizatora, pad tlaka preko sloja katalizatora, temperature izgaranja i sadržaj ugljičnog monoksida i kisika u struji otpadnog plina kako bi se mogli održati optimalni uvjeti izgaranja. Najviše odgovara sustavima s manjim količinama otpadnog plina, kada je mala varijacija u vrsti i koncentraciji HOS-a te gdje se pojavljuju katalizatorski otrovi. Katalitička oksidacija uglavnom se koristi za uklanjanje HOS-a iz isparavanja otapala. Primjeri implementacije su : proizvodnja organskih kemikalija, proizvodnja gume i polimera, nanošenje premaza napunjenih otapalima, proizvodnja smole [2].

#### 5.4. Ionizacija/Hladna plazma



Slika 6 – Sustav ionizacije [13].

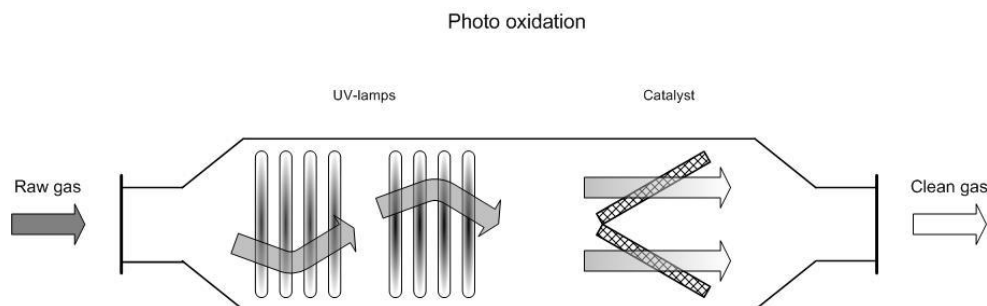
U ionizaciji ili kako se još naziva tehnika izravne hladne plazme, zrak ili ulazni plin teku kroz reakcijsku komoru gdje se podvrgavaju jakom električnom polju (20-30 kV). Zbog reakcija električnog pražnjenja koje se dešavaju struja plina se nalazi u stanju tzv. hladne plazme. U hladnoj plazmi molekule plina su prisutne u obliku iona, slobodnih elektrona, radikala itd.



Međutim nema značajnog povećanja temperature. Vrlo reaktivni spojevi u hladnoj plazmi uzrokuju razgradnju i (djelomičnu) oksidaciju prisutnih onečišćujućih tvari. Najaktivnije čestice su u ovom procesu radikali N, O i OH. Oni nastaju od dušika, kisika i vode. Oni nastaju od dušika, kisika i vode. Ako struja plina prođe ravno kroz plazma reaktor, reaktor se ponaša poput elektrostatičkog precipitatora s učinkovitošću uklanjanja prašine od preko 90% [13]. Direktnim tretmanom uklanjanje organskih kemikalija je moguće. U slučaju ubrizgavanja ioniziranog strujanja zraka, događa se izmjena mirisa molekula i u manjoj mjeri do uklanjanja organskog opterećenja. Razgradnjom HOS-a može doći do emisija CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CO, NOX itd. Ozon nastao u električnom polju je nuspojava, a ako se ne reagira na vrijeme dolazi do emisije ozona. Ozon ima osebujan miris i može biti štetan u visokim koncentracijama. U normalnim atmosferskim uvjetima ozon se brzo pretvara u kisik. Kada stavimo katalizator u seriju nakon ionizatora, ozon se potpuno uklanja. U industrijskim aplikacijama emisija ozona ostaje ispod jednog ppm. Mala količina vode za ispiranje, koja se koristi za čišćenje reaktora ispušta se kao otpadna voda. Ako je prisutna prašina to može dovesti do stvaranja krutog otpadnog proizvoda. Održavanje ovakvog sustava je jednostavno, a ako se uređaj koristi za ublažavanje mirisa, ispiranje jednom tjedno će možda biti potrebno i preporuča se jednom mjesečno unutarnji pregled. Napon je glavni parametar koji se mora pratiti.

Ionizacija je prvenstveno prikladna za struje plina s niskim koncentracijama HOS-a zbog niske potrošnje energije u usporedbi s toplinskim oksidansima. Zapravo koristi se u onda kad ni toplinska ni katalitička oksidacija nisu učinkovite. Ionizacija se koristi za kontrolu i smanjenje mirisa u sljedećim sektorima: pročišćavanje otpadnih voda (industrija hrane, kemikalija, kože), kompostiranje mulja, duhanskoj industriji, prehrambenoj industriji, preradi žita i soje, preradi krumpira industrija za proizvodnju hrane za životinje i za proizvodnju stočne hrane [13].

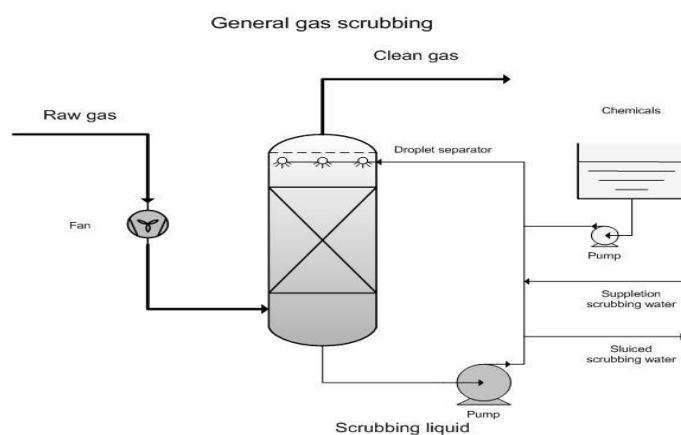
### 5.5. Foto / UV oksidacija



Slika 7 – UV oksidacija [2].

Ovim postupkom uklanjanju se HOS, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, merkaptani, mirisi itd. Zagađeni zrak struji i prolazi kroz reaktorsku komoru gdje se zrači kratkim UV valovima (UV-C, raspon valnih duljina od 100 do 280 nm). Pod utjecajem UV zračenja razgrađuju neželjeni spojevi. Razgradnja se odvija na dva načina, prvi način je izravnom fotolizom, a drugi način je oksidacijom reaktivnim radikalima kisika. Kod izravne fotolize spojevi poput HOS, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, merkaptani, amini koji su snažni apsorberi u korištenom rasponu valnih duljina mogu se izravno razgraditi pod utjecajem UV-C zračenja (fotolize). Kod oksidacije reaktivnim radikalima imamo prisutnost komponenta koje ne apsorbiraju izravno UV zračenje. Prisutnost visoko reaktivnih radikala kisika oksidira spojeve koji se ne razgrađuju izravno fotolizom i reakcijom produkata od fotolize. Ova tehnika je vrlo učinkovita za uklanjanje različitih komponenti mirisa. Na primjer mogu se ostvariti uklanjanje H<sub>2</sub>S od 98%, uklanjanje HOS od 95% itd. Osim istrošenih UV svjetiljki (očekivani vijek trajanja od oko 8000 sati), ne stvara se otpad potrošnja energije je u rasponu od 0,3–1,5 kWh/1000 Nm<sup>3</sup> [2].

### 5.6. Mokro ispiranje plina



Slika 8 - Čistač plina [14].

Mokro ispiranje ili apsorpcija je prijenos mase između topljivog plina i otapala (često voda) koji su u dodiru jedan s drugim. Fizičko ispiranje je poželjno za kemijski oporavak, budući da je kemijsko ispiranje ograničeno na uklanjanje i smanjivanje plinovitih spojeva. Fizikalno kemijsko ispiranje zauzima srednju poziciju. Spoj je otopljen u apsorbirajućoj tekućini i uključen u reverzibilnu kemijsku reakciju koje omogućuje oporavak plinovitih spojeva [14].

Ovisno o onečišćenjima koja se uklanjanju, koriste se nekoliko vodenih tekućina za ispiranje. Voda se koristi za uklanjanje otapala i plinova, poput vodikovih halogenida ili amonijaka sa ciljem oporavka i ponovne uporabe zagađivača. Alkalne otopine za uklanjanje spojeva s

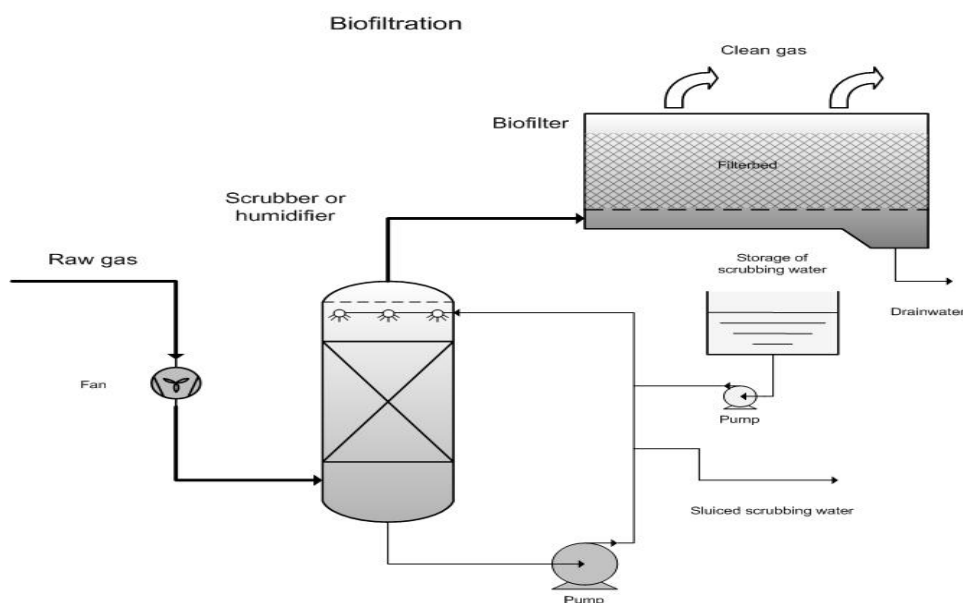
kiselinama poput sumpor dioksida, sumporovodika, fenola, klora. PH vrijednost alkalnog čistača ovisi o onečišćivačima koje treba ukloniti, pH se često održava između 8,5 i 9,5 (za uklanjanje sumporova oksida raspon pH od 6,5-7,5 a za uklanjanje sumporovodika potreban je pH 10 ili više. PH ne bi trebao biti previsok zbog apsorpcije  $\text{CO}_2$  u vodi. Tako da ako je pH 10 ili više to će uzrokovati da otopljeni  $\text{CO}_2$  bude prisutan u vodi kao karbonat uzrokujući dramatično povećanje alkalne potrošnje. Kalcijev karbonat će se također taložiti na brtvama, povećavajući pad tlaka. Alkalne otopine s oksidansima kao što su natrij hipoklorit, klor dioksid, ozon ili vodikov peroksid su posebno naznačeni za uklanjanje mirisa. Kisele otopine za uklanjanje alkalnih spojeva npr. amonijak, amini i esteri. Doziranje kiseline vrši se upravo regulacijom pH. U većini slučajeva pH se održava između 3 i 6. Koriste se različite vrste čistača poput aparata za pranje vlaknastih materijala, raspršivači, čistači s udarnom pločom. Njihov izbor ovisi o zahtjevima za učinkovitost izvedbe, energetske potrebe, reagensa, svojstva struje otpadnog plina [2].

Optimalni dizajn sustava za čišćenje za postizanje niske izlazne koncentracije uključuje visoku pouzdanost, automatske operacije i protustrujni protok tekućine i plina. Čistači obično rade s prethladnjacima za snižavanje temperature ulaznog plina i istovremeno zasićuju strujanje plina čime se izbjegava smanjivanje brzine apsorpcije i isparavanje otapala. Učinkovitost smanjenja plinskih čistača ovisi vremenu zadržavanja plina u apsorpcijskom odjeljku, vrsti pakiranja koja se koristi, omjeru tekućine i plina i temperaturi vode i dodavanju kemikalija u vodu. U slučaju alkalno oksidativnih čistača, učinkovitost smanjenja ovisi o oksidiranosti spojeva i vremenu zadržavanja u čistaču. Povećanje vremena zadržavanja zahtijeva veće instalacije i time i veće troškove. Pilot testovi neophodni su za postizanje dobrog dizajna. Potrošnja vode za čišćenje uvelike ovisi o dolasku i odlasku koncentracije plinovitih spojeva. Gubici pri isparavanju prvenstveno su određeni temperaturama i vlažnosti ulazne struje plina. Odlazni tok plina je u većini slučajeva kompletno zasićen sa vodenom parom. Nastaje otpadna voda koju je potrebno pročistiti. Potrebno je rutinsko mjerenje za pad tlaka preko čistača kao sredstvo za otkrivanje operativnih anomalija koji bi mogli zahtijevati održavanje. Još je potrebno i za protok nadopunjene vode za čišćenje, protok reciklirane vode, brzinu protoka reagensa [2].

Vlažne čistače je potrebno redovito pregledavati kako bi se ustanovilo pogoršanje u postrojenju npr. korozija ili začepljenje. Pristup čistaču treba biti lako dostupan, i bitno je da pogreške u radu budu brzo otkrivene i da se primjenjuju instrumenti s alarmima na odvodnom ventilu apsorpcijskog postrojenja kako bi se osiguralo upozorenje u slučaju nekog kvara opreme. Apsorpcija se poboljšava većom dodirnom površinom, većim omjerom tekućina/plin, većim

koncentracijama u struji plina i nižim temperaturama. Brzina protoka je od 50 – 500 000 Nm<sup>3</sup>/h, temperatura od 5-80 °C, prašina manje od 10 mg/m [14].

### 5.7. Biofiltracija



Slika 9 – Proces biofiltracije [15].

U biofilteru struja plina koju treba očistiti prolazi prema gore krpu tzv. filter bed koji je konstruiran od biološkog materijala kao što je kompost, kore drveća ili treseta. Materijal za filtriranje nosi tanki sloj vode koja je dom mikroorganizama. Onečišćujuće tvari u struji plina se zadržavaju u filtriranom materijalu adsorpcijom ili apsorpcijom, a zatim se razgrađuju s prisutnim organizmima. Materijal za filtriranje služi kao dobavljač potrebnih hranjivih tvari, a produkti razgradnje za pretvorbu su ugljični dioksid, sulfati, nitrati itd. [15].

Biofilteri se mogu podijeliti na otvoreni i zatvoreni biofilter. Otvoreni biofilter se sastoji od sloja poroznog materijala za biofiltriranje prekrivenog mrežom cijevi kroz koje se onečišćeni zrak upuhuje do filtra. Ovi filteri zahtijevaju dugo vrijeme zadržavanja i veliku tendenciju. Mogu se koristiti za niske stope plina. U područjima sa hladnom klimom nisu najprikladniji. Zatvoreni filter sastoji se od materijala koji podržava odgovarajuću odgovarajuću mikrobnu populaciju i stavljen je pod distribucijski sustav koji ravnomjerno isporučuje struju zagađenog otpadnog plina do filtera. Struja plina se dovodi električnim ventilatorima do samog filtera. Puhač (blower), ventilacijski sustav i konstrukcijski materijali biofiltera trebali bi minimizirati učinke korozivnog otpadnog plina, višak prašine i kondenzata. Većina biofiltera u radu su otvoreni, prije svega jer su jeftiniji od zatvorenih, ali su općenito i manje učinkovitiji. Mikroorganizmi

su zatvoreni u fiksnom ležištu. Visina materijala za filtriranje je između 0,5 o 1,5 metra sa najviše dva do tri sloja. Specifično opterećenje filter beda je između 100 i 500 Nm<sup>3</sup>/h po m<sup>2</sup> površine filtra. Parametri poput pH medija biofiltera, sadržaja vlage (potrebna je relativna vlaga plina od 95% i više) i temperatura ulaznog plina utječu na učinkovitost uklanjanja mirisa. Ravnoteža vlage je regulirana prethodno spojenim ovlaživačem zraka ili čistačem plina, ponekad u kombinaciji vlaže materijal filtera. Relativna vlažnost materijala za filtriranje treba biti ispod 60% kako bi se izbjeglo začepljenje. Uređaj za vlaženje mora biti zaštićen protiv smrzavanja u regijama gdje su temperature ispod 0 °C. Za primjenu na toplu strujanja otpadnih plinova (>35 °C) potrebno je hlađenje miješanjem sa zrakom ili uvođenjem plinskog čistača ili izmjenjivača topline. Mokro ispiranje može se primijeniti kao pred tretman s ciljem smanjenja prekomjernog sadržaja čestica, koncentracije mirisa na ulazu i količine onečišćujućih tvari koje nisu prikladne za biofiltraciju. Vrijeme zadržavanja koje omogućuje učinkovito smanjenje svega toga ovisi o koncentraciji na ulazu. Potrebno je odrediti minimalno vrijeme zadržavanja od 30-45 s. Za neke mirisne spojeve (Merkaptani, sumporovodici) učinkovitost smanjenja od 75% je minimum. Korištenjem biofiltera u kombinaciji s mokrim čistačem povećava učinkovitost. Za ostale mirisne spojeve ta je učinkovitost smanjenja nešto manja. Kod otvorenih biofiltera materijal za filtriranje se mora redovito obrađivati i odlagati na vrijeme. Kanaliziranje otpadnog plina može se dogoditi kroz filterski sloj, čime se smanjuje učinkovitost biofiltera. Učinkovitost ovisi o sastavu otpadnog toka plina, a također i nagle promjene u uvjetima medija biofiltera (npr. temperatura) mogu negativno utjecati na performanse samog sustava. Hlađenje je potrebno kod primjerne s protokom toplog zraka (>38 °C) i postiže se miješanjem s vanjskim zrakom, izmjenjivačem topline, ili vodenim čistačem. Filtrirajući materijali se trebaju svako toliko mijenjati (svakih 0,5-5 godina) ovisno o vrsti materijala i sastavu plinova. Iako su statični zahtijevaju redovite preglede i nadzor [2]. Učinkovitost smanjenja mirisa može biti izvrsna a poslije se smanjiti zbog nedostatka hranjivih tvari, problema s materijalom za filtriranje itd. Ravnotežu vlage je potrebno pažljivo ispitati jer je od ključne važnosti za rad biofiltera. Biofiltracija je dobro prilagođena niskim koncentracijama zagađivača koji su lako topljivi u vodi. To međutim obično nije prikladno za otpadne plinove koji sadrže mnogo različitih onečišćujućih tvari. Područja gdje se ovo koristi su : postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda, instalacije za kompostiranje, ljevaonice, kemijska industrija itd. [2].

## 6. ZAKLJUČAK

Onečišćenje mirisom je uistinu sve veći problem današnjice iz razloga rastućeg broja industrija i sve se više onečišćujućih tvari i mirisa otpušta u okoliš, te na taj način dolazi do raznih problema sa zdravljem kod ljudi. Velika je važnost mjerenja koncentracija mirisa, za određivanje ograničenja, i pragova koji se ne smiju prekoračiti.

Emisije mirisa treba regulirati, a prvenstveno sprječavati. Također kontrola i smanjenje mirisa pomoću metoda navedenih u radu vrlo je bitna kako se taj miris ne bi širio dalje i utjecao na područja udaljena od izvora onečišćenja. Ljudi su svjesni ove vrste zagađenja, u današnje vrijeme sve više, i stoga je nužno razvijati metode kojima se može to onečišćenje barem donekle kontrolirati. Također, potrebno je jedino redovno pregledavati i održavati sustave koji rade na smanjenju tog onečišćenja neugodnim mirisima.

Što se tiče reguliranja smrada u Hrvatskoj, postoje izraženi problemi s centraliziranim centrima za gospodarenje otpadom gdje se skuplja miješani otpad i ne poštuje se načelo blizine, primjerice Marišćina u Primorsko goranskoj i Kaštijun u Istarskoj županiji. Već godinama se građani žale na neugodne mirise koji se šire s Marišćine i Kaštijuna ali ništa se i dalje ne poduzima u vezi odvajanja biorazgradivog otpada i uvođenja deponijske infrastrukture, već stanovništvo neprestano živi u smradu. U Hrvatskoj je pored odabira pogrešne i zastarjele tehnologije regulacije neugodnih mirisa prisutan i problem odabira lokacija centara gospodarenja otpadom koji se nalaze u blizini naselja i na području koje je okrenuto turizmu. To rezultira ekonomski i ekološki neodrživim sustavom gospodarenja otpadom koji šteti zdravlju ljudi i okoliša.

## 7. LITERATURA

### *Internet izvori*

- [1] Ministry for the Environment, Manatau Mo Te Taiao, New Zeland, 2016. - <https://environment.govt.nz/assets/Publications/good-practice-guide-odour.pdf>
- [2] Review on odour pollution, odour measurement, abatement techniques, 2019. - [https://dnoses.eu/wp-content/uploads/2019/10/D2.1\\_Review-on-odour-pollution-measurement-abatement\\_v3.2.pdf](https://dnoses.eu/wp-content/uploads/2019/10/D2.1_Review-on-odour-pollution-measurement-abatement_v3.2.pdf)
- [3] Environment Protection Authority Victoria, EPA - <https://www.epa.vic.gov.au/for-community/environmental-information/odour/about-odour>
- [4] Environmental Protection Agency Johnstown Castle Estate Wexford, Ireland, 2019. - <https://www.epa.ie/publications/compliance--enforcement/air/air-guidance-notes/odour-emissions-guidance-note-air-guidance-note-ag9.php>
- [5] M.K. Šmit, S.Pajtar Gaćeša, Studija procjene mogućeg utjecaja ekoloških čimbenika na zdravstveno stanje stanovništva - [ekcim08.pdf](#)
- [6] Puntamarinero, Sumpor dioksid - <https://hr.puntamarinero.com/sulfur-dioxide-properties-preparation-and/>
- [7] Puntamarinero, Trovanje sumporovodikom - <https://hr.puntamarinero.com/hydrogen-sulfide-poisoning-symptoms-treatment/>
- [8] m-Kvadrat, izdanje br. 146, Adsorpcija aktivnog uglja - <https://m-kvadrat.ba/adsorpcija-aktivnog-uglja/>
- [9] Gulf Coast Environmental Systems - <http://www.gcesystems.com/thermal-oxidizers-to-direct-fire.html>
- [10] CMM, How Does a Regenerative Thermal Oxidizer Work - <https://www.thecmmgroup.com/how-does-a-regenerative-thermal-oxidizer-work/>
- [11] CMM, Recuperative Thermal Oxidizer - <https://www.thecmmgroup.com/custom-designed-thermal-recuperative-oxidizer-tos/>
- [12] Emis, Catalytic oxidation - <https://emis.vito.be/en/bat/tools-overview/sheets/catalytic-oxidation>

- [13] Emis, Ionisation - <https://emis.vito.be/en/bat/tools-overview/sheets/ionisation>
- [14] Emis, Gas scrubbing – general - <https://emis.vito.be/en/bat/tools-overview/sheets/gas-scrubbing-general>
- [15] Emis, Biofiltration - <https://emis.vito.be/en/bat/tools-overview/sheets/biofilter>
- [16] Emission by sector of sulphur dioxide - <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/sector-share-of-sulphur-dioxide-emissions-eea-member-countries-1>

*Tablice :*

Tablica 1 – Skala intenziteta mirisa - [https://dnoses.eu/wp-content/uploads/2019/10/D2.1\\_Review-on-odour-pollution-measurement-abatement\\_v3.2.pdf](https://dnoses.eu/wp-content/uploads/2019/10/D2.1_Review-on-odour-pollution-measurement-abatement_v3.2.pdf)

*Slike:*

Slika 1 – Izvori emisija sumporovih oksida - <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/sector-share-of-sulphur-dioxide-emissions-eea-member-countries-1>

Slika 2 - Ispuštanje sumporova dioksida u atmosferu - <https://hr.puntomariner.com/sulfur-dioxide-properties-preparation-and/>

Slika 3 - Proces rada regenerativnog ciklusa - <https://www.thecmmgroup.com/how-does-a-regenerative-thermal-oxidizer-work/>

Slika 4 - Proces rada rekuperativnog oksidatora - <https://www.thecmmgroup.com/custom-designed-thermal-recuperative-oxidizer-tos/>

Slika 5 - Katalitička oksidacija - <https://emis.vito.be/en/bat/tools-overview/sheets/catalytic-oxidation>

Slika 6 - Sustav ionizacije - <https://emis.vito.be/en/bat/tools-overview/sheets/ionisation>

Slika 7 – UV oksidacija - [https://dnoses.eu/wp-content/uploads/2019/10/D2.1\\_Review-on-odour-pollution-measurement-abatement\\_v3.2.pdf](https://dnoses.eu/wp-content/uploads/2019/10/D2.1_Review-on-odour-pollution-measurement-abatement_v3.2.pdf)

Slika 8 - Čistač plina - <https://emis.vito.be/en/bat/tools-overview/sheets/gas-scrubbing-general>

Slika 9 - Proces biofiltracije - <https://emis.vito.be/en/bat/tools-overview/sheets/biofilter>