

**INSTITUT ZA MEDICINSKA ISTRAŽIVANJA I MEDICINU RADA**



**STUDIJA EKVIVALENCIJE ZA NE-REFERENTNU METODU MJERENJA  
FRAKCIJE LEBDEĆIH ČESTICA PM<sub>10</sub> I PM<sub>2.5</sub> NA MJERNOJ POSTAJI  
KOPRIVNICA-1**



***SEQUENTIAL SAMPLER  
SEQ47/50-CD  
WITH COOLER***



***Grimm EDM 180***

**Zagreb, travanj 2022.**

**JEDINICA ZA HIGIJENU OKOLINE**

Studiju proveli i izvještaj izradili:

Dr. sc. Ivan Bešlić, dipl. ing. fizike

Dr. sc. Silvije Davila, prof. informatike i fizike

**Naziv i adresa naručitelja** sukladno Ugovoru Klasa: 351-01/20-09/113; Urbroj:  
517-04-2-20-1 od 29. listopada 2020. i Ugovoru br.  
2021/001388, Klasa: 351-04/21-02/2, Urbroj: 563-02-02/206-  
21-2 od 5. ožujka 2021.

**Broj ugovora:** Klasa: 351-01/20-09/113; Urbroj: 517-04-2-20-1 od 29.10.2020.  
i Ugovor br. 2021/001388, Klasa: 351-04/21-02/2, Urbroj: 563-  
02-02/206-21-2 od 5. ožujka 2021.

**Broj izvještaja:** IMI-P-484/2022

Ovaj izvještaj se sastoji od ukupno 19 stranica.

Predstojnica Jedinice za higijenu okoline:



Dr. sc. Gordana Pehnac, dipl. ing. kem.

Ravnateljica Instituta:



Prof.dr. sc. Ana Lucić Vrdoljak, dipl. ing. med. biokem.

## 1. UVOD

Na osnovi Ugovora Klasa: 351-01/20-09/113; Urbroj: 517-04-2-20-1 od 29. listopada 2020. sklopljenog između Ministarstva gospodarstva i održivog razvoja, Državnog hidrometeorološkog zavoda i Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada te Ugovora br. 2021/001388, Klasa: 351-04/21-02/2, Urbroj: 563-02-02/206-21-2 od 5. ožujka 2021., sklopljenog između Državnog hidrometeorološkog zavoda i Fonda za zaštitu okoliša i energetske učinkovitost, Jedinica za higijenu okoline Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada izradila je Studiju ekvivalencije za ne-referentnu metodu mjerenja masenih koncentracija frakcija lebdećih čestica PM<sub>10</sub> i PM<sub>2.5</sub> na mjernoj postaji Koprivnica-1, za četiri sezone tijekom 2021. i 2022. godine.

## 2. SVRHA ISPITIVANJA

U okviru ove studije analiziran je stupanj ekvivalencije rezultata određivanja masene koncentracije frakcija lebdećih čestica PM<sub>10</sub> i PM<sub>2.5</sub> metodom ortogonalnog svjetlosnog raspršenja na česticama s masenim koncentracijama određenim gravimetrijskom metodom sukladno HRN EN 12341 u svrhu kategorizacije kvalitete zraka s obzirom na postojeće propise (Zakon o zaštiti zraka, NN 127/19; Pravilnik o praćenju kvalitete zraka, NN 72/20). Određivanje ekvivalencije te posljedično korekcija izmjerenih rezultata na pojedinom mjernom mjestu su nužni s obzirom na objektivne faktore poput sastava i oblika lebdećih čestica karakterističnog za to mjereno mjesto te zbog utjecaja dizajna ulaznog dijela uređaja, povišene radne temperature u uređaju što uzrokuje gubitak hlapivih komponenti već sakupljenih čestica, kao i s obzirom na subjektivne faktore, prvenstveno načina i učestalosti održavanja mjernog uređaja.

Rezultati ekvivalencije omogućuju sezonske korekcije mjernih rezultata te korekcije statističkih parametara za kategorizaciju kvalitete zraka, srednje godišnje vrijednosti dnevnih masenih koncentracija te broja prekoračenja dnevne granične vrijednosti od 50 µg/m<sup>3</sup> za PM<sub>10</sub> frakciju lebdećih čestica..

## 3. MJERNO MJESTO

Obrađeni su rezultati mjerenja za četiri razdoblja tijekom 2021. i 2022. godine sa početkom mjerenja 01. 03. 2021., određeni na postaji Koprivnica-1.

**EOI kod:** HR0036A    **Oznaka postaje:** RH0128    **Koordinate:** N 46° 09' 15,80"  
E 16° 50' 11,98"

#### 4. KORIŠTENI UREĐAJI

Masene koncentracije PM<sub>10</sub> i PM<sub>2.5</sub> frakcija lebdećih čestica određivane su ne-referentnom metodom ortogonalnog raspršenja svjetlosti pomoću automatskog analizatora Grimm EDM 180 MC (s/n 118A19085) trajno instaliranog na mjernoj postaji. Dnevni uzorci PM<sub>10</sub> i PM<sub>2.5</sub> frakcija lebdećih čestica sakupljani su referentnim sakupljačima Sven Leckel SEQ 47/50-CD (s/n 14/0068 i 15/0164) u skladu sa zahtjevima referentne normirane gravimetrijske metode HRN EN 12341.

Kako su gravimetrijskim metodama uzorci sakupljani od podneva do podneva te se tako dobivaju 24-satni prosjeci koncentracija, moguć je proračun ekvivalencije rezultata mjerenja samo za 24-satna i duža razdoblja. U tu su svrhu 1-satni rezultati dobiveni automatskim analizatorom usrednjavani na 24-satna razdoblja, također od podneva do podneva.

#### 5. METODA PRORAČUNA

S obzirom na to da pri realnim uvjetima rada uvijek postoje mjerne nesigurnosti, kako ispitivanog ( $U_y > 0$ ), tako i referentnog uređaja ( $U_x > 0$ ), te da je za očekivati da su one približno istog reda veličine ( $U_x > U_y/3$ ) nužno je pri proračunu ekvivalencije rezultata koristiti ortogonalnu regresiju (*eng. reduced major axis method*).

Pri određivanju relativne proširene mjerne nesigurnosti korištena je srednja dnevna granična vrijednost od 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  za frakciju PM<sub>10</sub> i ciljna vrijednost od 30  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  za frakciju PM<sub>2.5</sub>.

##### Definicija sezona:

Pri određivanju korekcijskih funkcija obrađivali su se podaci prema klimatološkoj definiciji sezona.

Sezona	Razdoblje
Proljeće	01.03. – 31.05.
Ljeto	01.06. – 31.08.
Jesen	01.09. – 30.11.
Zima	01.12. – 28.02.

Pri proračunima zadane su sljedeće postavke tabličnog računara:

Granice pouzdanosti: 97,5%

Granična vrijednost za PM<sub>10</sub>: 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Ciljna vrijednost za PM<sub>2.5</sub>: 30  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Uporabljene jedinice koncentracija:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Maksimalna dozvoljena proširena nesigurnost na graničnoj vrijednosti: 25%

Rezultati proračuna su ocijenjeni usporedbom iznosa proširene relativne mjerne nesigurnosti s maksimalno dozvoljenom vrijednošću, te svrstani u dvije kategorije prikazane zelenom i crvenom bojom zbog preglednosti:

1. Zadovoljava
2. Ne zadovoljava

Studijom je provedena korekcija smjera regresijskog pravca i korekcija odsječka pravca na ordinati čime se za korekciju rezultata određenih ne-referentnom metodom trebaju koristiti **korekcijske funkcije** (pravci).

Također, studijom su određene **korekcijske funkcije za svaku sezonu**, i godišnja korekcijska funkcija.

Studija je izrađena sukladno 'Guide to the demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods',

## 6. REZULTATI

Tablica 1. Usporedba izvornih i sezonski korigiranih podataka određenih referentnim SEQ47/50 sakupljačem i automatskim analizatorom za PM<sub>10</sub> frakciju tijekom 2021. i 2022. godine.

Izvorni podaci	Korigirani podaci	Korekcijska funkcija
Proljeće ; N = 44 ; R <sup>2</sup> = 0,960		
$y = 1,179x - 2,237$ U = 29,1 %	$y = 0,997x + 0,077$ U = 12,3 %	$y_1 = 0,848y + 1,897$
Ljeto ; N = 36 ; R <sup>2</sup> = 0,918		
$y = 1,262x - 4,044$ U = 37,9 %	$y = 0,990x + 0,194$ U = 15,8 %	$y_1 = 0,792y + 3,204$
Jesen ; N = 45 ; R <sup>2</sup> = 0,959		
$y = 1,099x - 1,246$ U = 19,4 %	$y = 0,998x + 0,066$ U = 14,1 %	$y_1 = 0,910y + 1,133$
Zima ; N = 42 ; R <sup>2</sup> = 0,976		
$y = 1,055x - 0,284$ U = 15,9 %	$y = 0,999x + 0,025$ U = 13,6 %	$y_1 = 0,948y + 0,269$
Cjelogodišnje razdoblje ; N = 167 ; R <sup>2</sup> = 0,968		
$y = 1,089x - 0,821$ U = 18,8 %	$y = 0,999x + 0,039$ U = 11,6 %	$y_1 = 0,919y + 0,754$

Tablica 2. Usporedba srednjih vrijednosti masenih koncentracija određenih referentnim SEQ47/50 sakupljačem i automatskim analizatorom za PM<sub>10</sub> frakciju po sezonama izražene u µg/m<sup>3</sup> i broj prekoračenja dnevne granične vrijednosti od 50 µg/m<sup>3</sup>.

	Proljeće	Ljeto	Jesen	Zima	Godina	GV > 50
SEQ 47/50	22,32	19,54	33,01	38,52	28,77	21
Grimm izvorni	24,01	20,62	35,03	40,51	30,50	34
Grimm korigirani	22,26	19,54	33,01	38,67	28,80	20

Tablica 3. Usporedba izvornih i sezonski korigiranih podataka određenih referentnim SEQ47/50 sakupljačem i automatskim analizatorom za PM<sub>2,5</sub> frakciju tijekom 2021. i 2022. godine.

Izvorni podaci	Korigirani podaci	Korekcijska funkcija
Proljeće ; N = 44 ; R <sup>2</sup> = 0,956		
$y = 1,182x - 0,870$ U = 34,6 %	$y = 0,996x + 0,059$ U = 16,2 %	$y_1 = 0,846y + 0,736$
Ljeto ; N = 44 ; R <sup>2</sup> = 0,827		
$y = 0,948x - 0,037$ U = 18,4 %	$y = 1,005x - 0,069$ U = 20,9 %	$y_1 = 1,054y + 0,039$
Jesen ; N = 42 ; R <sup>2</sup> = 0,986		
$y = 1,046x + 2,197$ U = 26,4 %	$y = 1,000x + 0,008$ U = 11,8 %	$y_1 = 0,956y - 2,100$
Zima ; N = 41 ; R <sup>2</sup> = 0,980		
$y = 1,059x + 0,672$ U = 24,4 %	$y = 0,999x + 0,019$ U = 18,8 %	$y_1 = 0,944y - 0,635$
Cjelogodišnje razdoblje ; N = 172 ; R <sup>2</sup> = 0,973		
$y = 1,092x - 0,182$ U = 24,7 %	$y = 0,999x + 0,026$ U = 16,6 %	$y_1 = 0,916y + 0,167$

Tablica 4. Usporedba srednjih vrijednosti masenih koncentracija određenih referentnim SEQ47/50 sakupljačem i automatskim analizatorom za PM<sub>2,5</sub> frakciju po sezonama izražene u µg/m<sup>3</sup>.

	<b>Proljeće</b>	<b>Ljeto</b>	<b>Jesen</b>	<b>Zima</b>	<b>Godina</b>
<b>SEQ 47/50</b>	15,23	13,11	24,20	33,73	21,39
<b>Grimm Izvorni</b>	17,13	12,40	27,52	36,45	23,17
<b>Grimm korigirani</b>	15,23	13,10	24,21	33,77	21,41

## 7. ANALIZA REZULTATA

### *Frakcija PM<sub>10</sub>*

Za sva četiri razdoblja paralelnog mjerenja uključujući i za cjelogodišnje razdoblje, zabilježeno je nisko raspršenje parova rezultata. Koeficijenti determinacije R<sup>2</sup> su viši od 0,95 osim za ljetno razdoblje (R<sup>2</sup> = 0,918).

Koeficijenti smjera regresijskih pravaca su viši od 1 što ukazuje na činjenicu kako su automatskim analizatorom određene više vrijednosti masenih koncentracija u usporedbi s referentnom metodom. Najviši koeficijent smjera pravca zabilježen je tijekom ljetnog razdoblja mjerenja uz značajni negativni odsječak na ordinati. Više srednje vrijednosti određene automatskom mjernom metodom po sezonama i za cjelogodišnje razdoblje pregledno su prikazani tablicom 2.

Korigirani rezultati **zadovoljavaju** zahtjevu za mjernom nesigurnošću od 25 % na graničnoj vrijednosti od 50 µg/m<sup>3</sup>. Također, u tablici 2 se može zamijetiti izuzetno dobro slaganje srednjih vrijednosti masenih koncentracija određenih referentnom metodom i vrijednosti određenih automatskom metodom nakon korekcije.

### *Frakcija PM<sub>2,5</sub>*

Kao i za frakciju PM<sub>10</sub>, zabilježeno je nisko raspršenje parova rezultata. Koeficijenti determinacije R<sup>2</sup> su viši od 0,95 osim za ljetno razdoblje (R<sup>2</sup> = 0,827).

Samo za ljetno razdoblje zabilježen je koeficijent nagiba pravca regresija niži od 1. Odstupanje ljetnog razdoblja vidljivo je i iz tablice 4. Samo je za ljetno razdoblje srednja vrijednost masenih koncentracija određena automatskom metodom niža od srednje vrijednosti određene referentnom metodom.

Korigirani rezultati **zadovoljavaju** zahtjevu za mjernom nesigurnošću od 25 % na ciljnoj vrijednosti od 30 µg/m<sup>3</sup>.

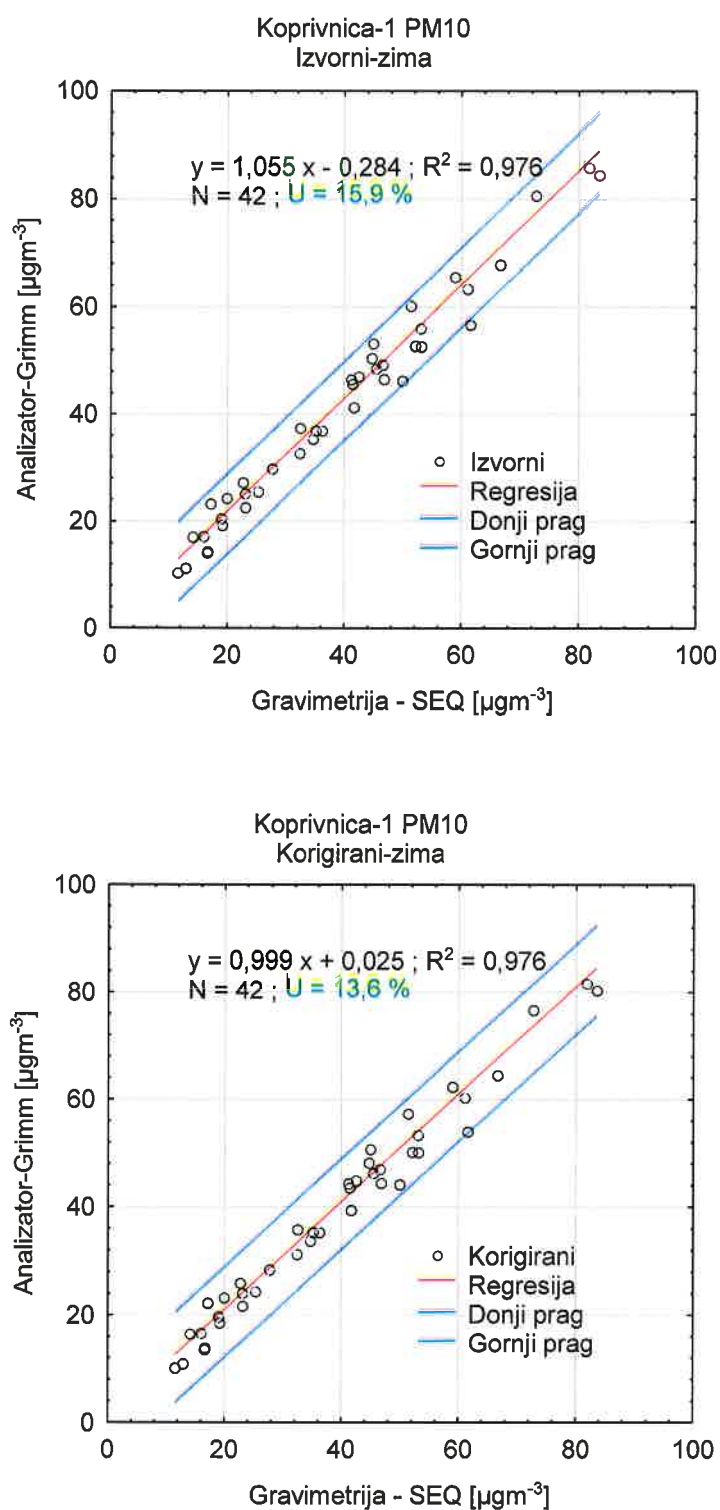
## 8. ZAKLJUČCI

- Viši rezultati određeni automatskom metodom u usporedbom sa rezultatima određenim referentnom metodom očekivani su za mjerni princip ortogonalnog raspršenja svjetlosti.
- Korekcijske funkcije ne razlikuju se značajno po sezonama.
- Zamijećeno je povećano raspršenje parova koncentracija samo za ljetno razdoblje mjerenja kod obje frakcije lebdećih čestica.
- Korigirani rezultati po sezonama **zadovoljavaju** zahtjevu za relativnom proširenom mjernom nesigurnošću nižom od 25 %.
- Korigirani rezultati za cjelogodišnje razdoblje također **zadovoljavaju** zahtjevu za relativnom proširenom mjernom nesigurnošću nižom od 25 %
- Na osnovi dobivenih rezultata i dosadašnjih iskustava preporučljivo je provoditi **sezonsku korekciju rezultata** određenih automatskim analizatorom lebdećih čestica.

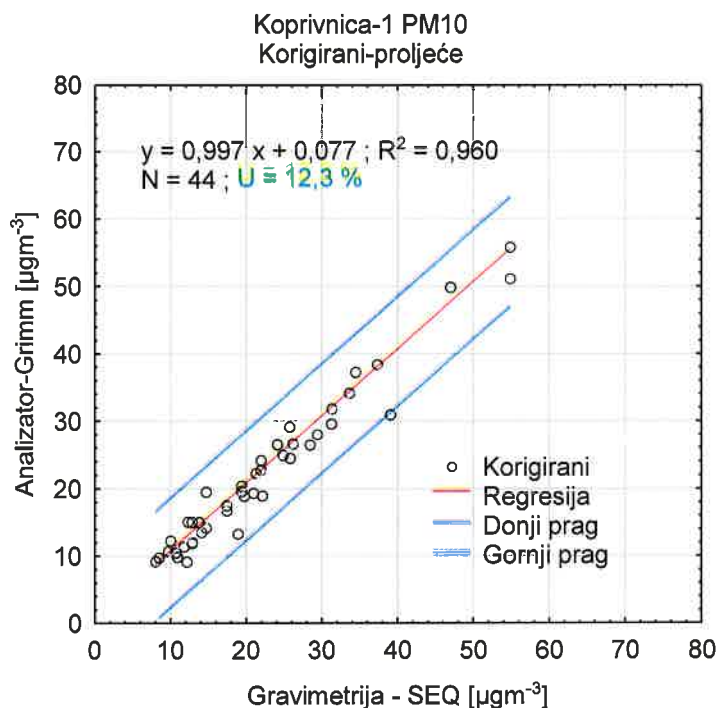
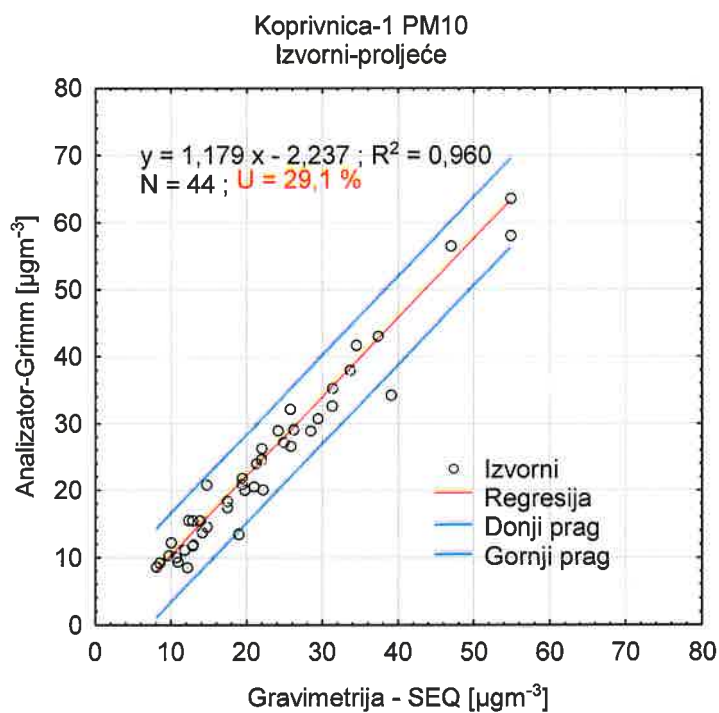


## **PRILOG**

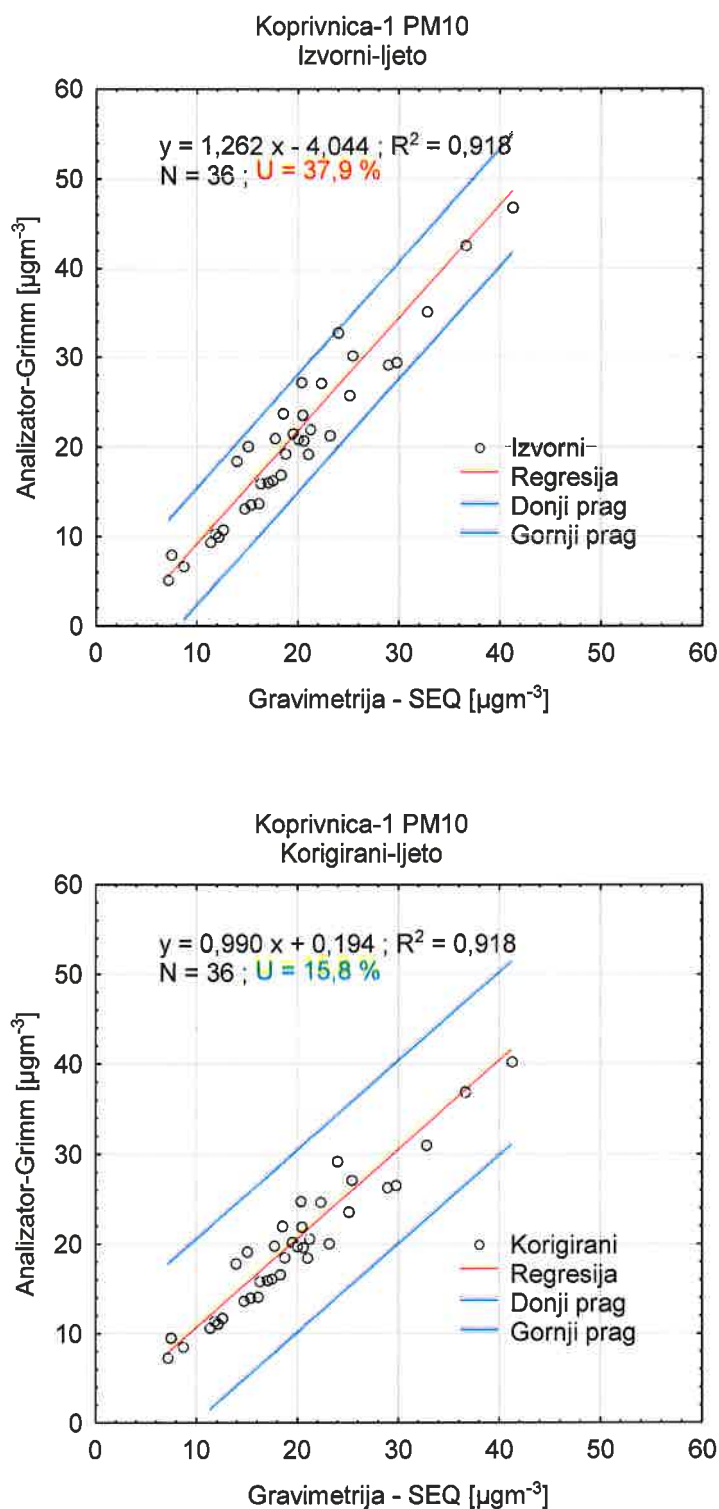
**Rezultati ortogonalne regresije izvornih i sezonski korigiranih podataka  
automatske metode s rezultatima referentne gravimetrijske metode po  
sezonama i za cjelogodišnje razdoblje tijekom 2021. i 2022. godine.**



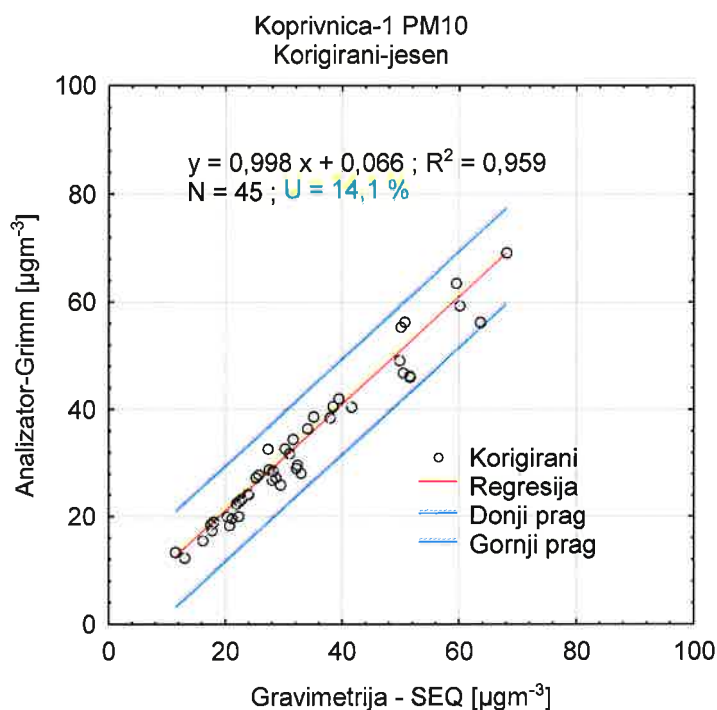
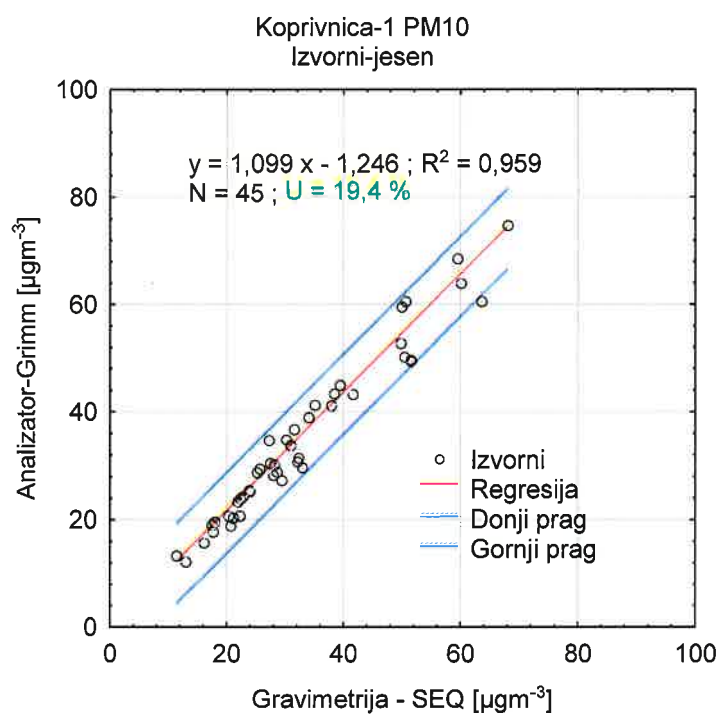
Slika 1. Rezultati ortogonalne regresije izvornih i korigiranih PM<sub>10</sub> podataka određenih automatskim analizatorom Grimm EDM 180 MC s podacima određenih referentnim SEQ 4.7/50 sakupljačem tijekom zime 2021/2022.



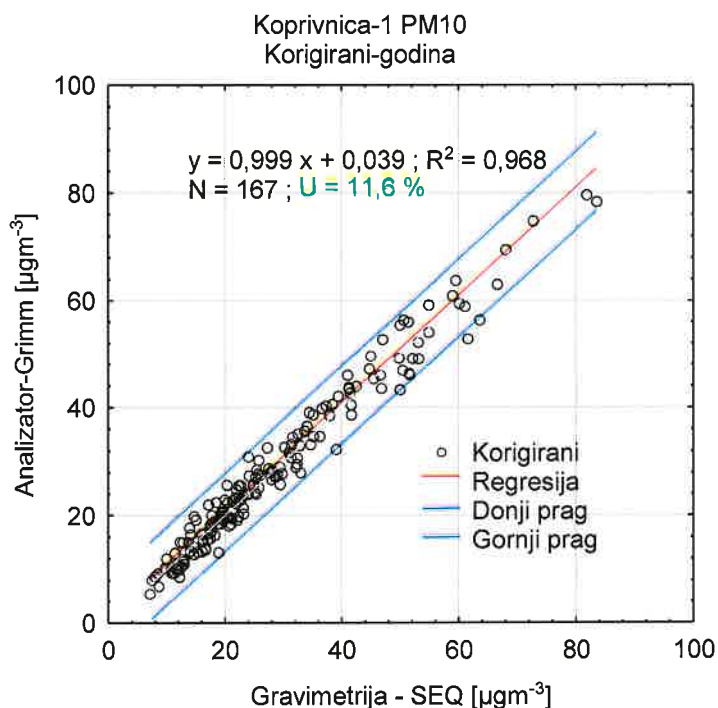
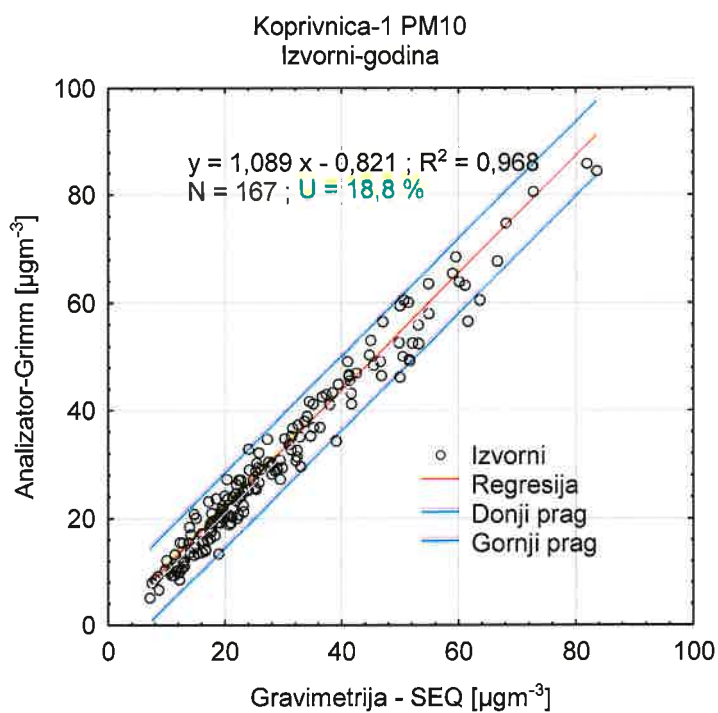
Slika 2. Rezultati ortogonalne regresije izvornih i korigiranih PM<sub>10</sub> podataka određenih automatskim analizatorom Grimm EDM 180 MC s podacima određenih referentnim SEQ 47/50 sakupljačem tijekom proljeća 2021.



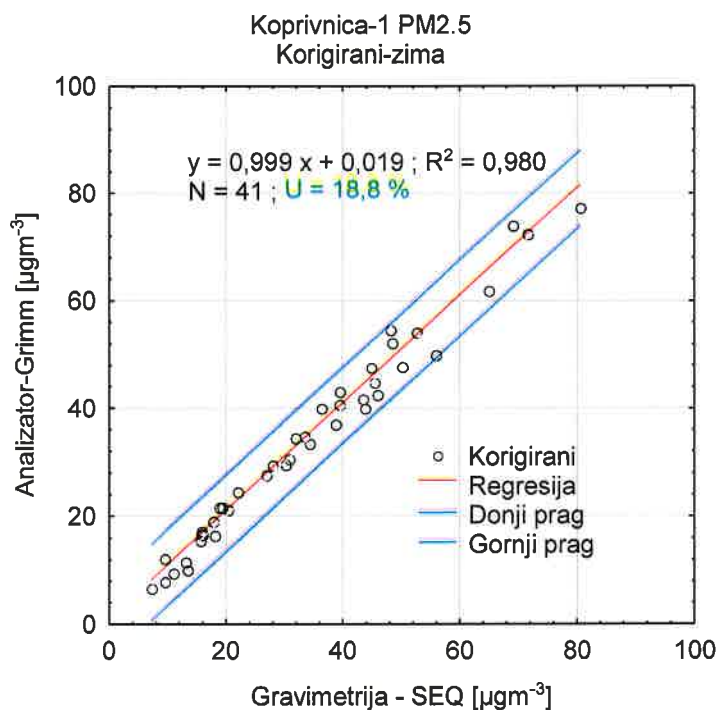
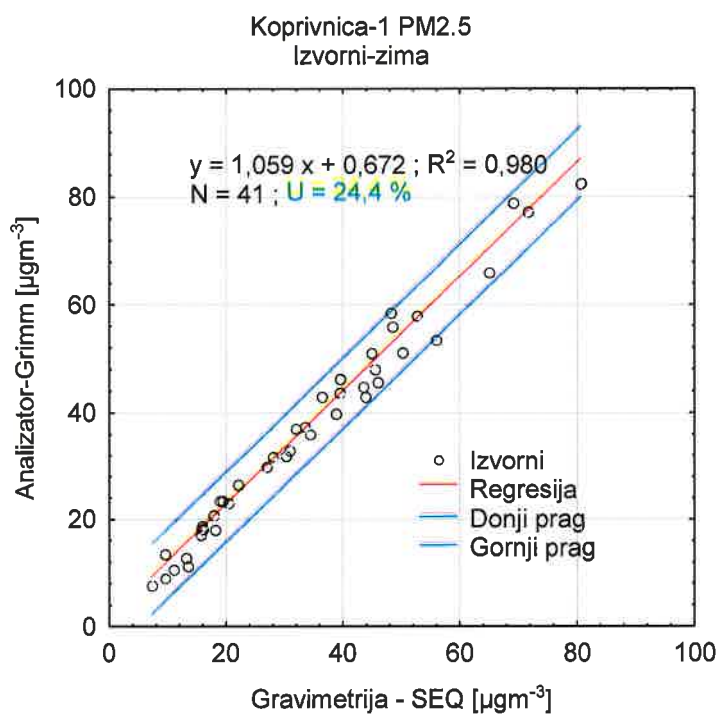
Slika 3. Rezultati ortogonalne regresije izvornih i korigiranih PM<sub>10</sub> podataka određenih automatskim analizatorom Grimm EDM 180 MC s podacima određenih referentnim SEQ 47/50 sakupljačem tijekom ljeta 2021.



Slika 4. Rezultati ortogonalne regresije izvornih i korigiranih PM<sub>10</sub> podataka određenih automatskim analizatorom Grimm EDM 180 MC s podacima određenih referentnim SEQ 47/50 sakupljačem tijekom jeseni 2021.

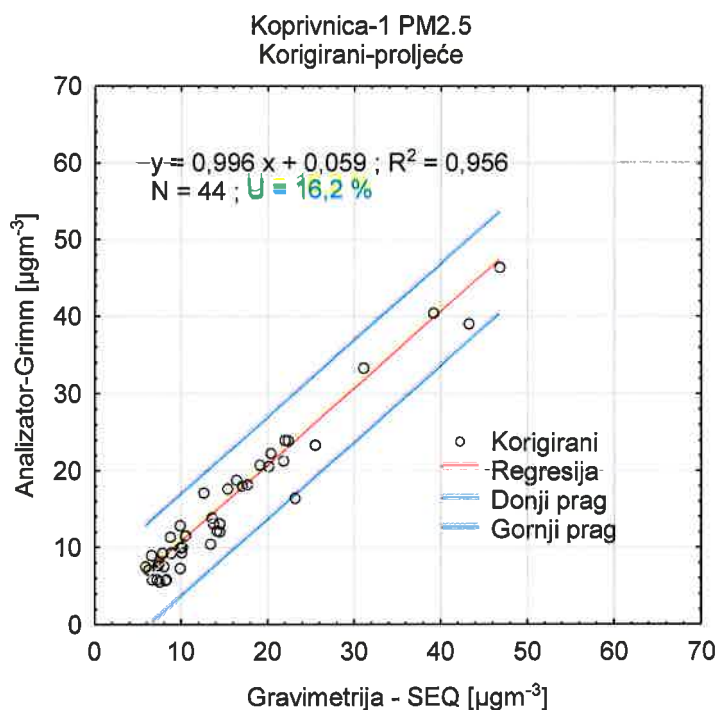
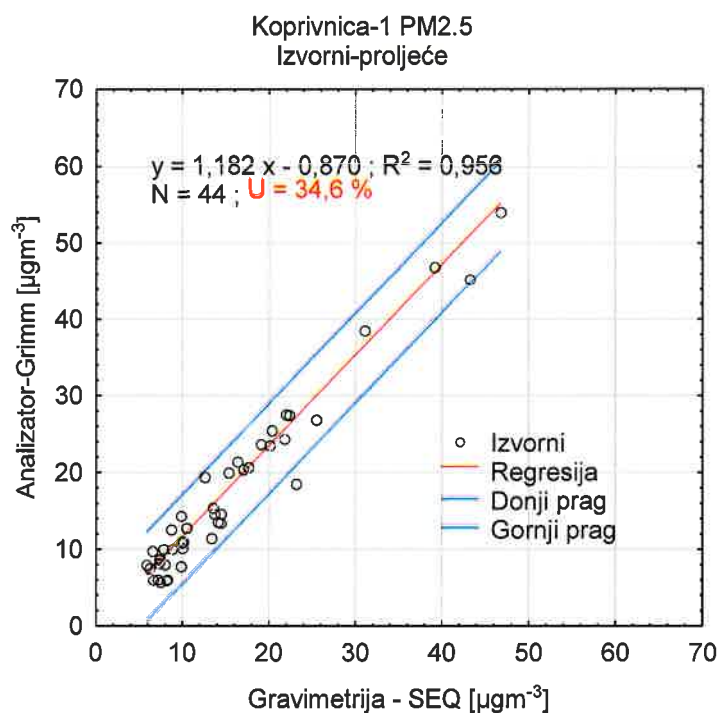


Slika 5. Rezultati ortogonalne regresije izvornih i korigiranih PM<sub>10</sub> podataka određenih automatskim analizatorom Grimm EDM 180 MC s podacima određenih referentnim SEQ 47/50 sakupljačem za cjelogodišnje razdoblje.



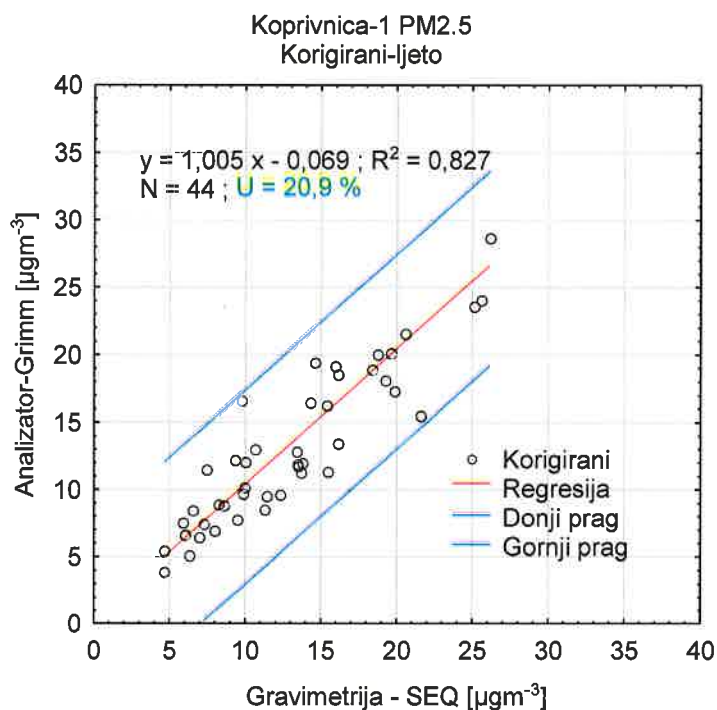
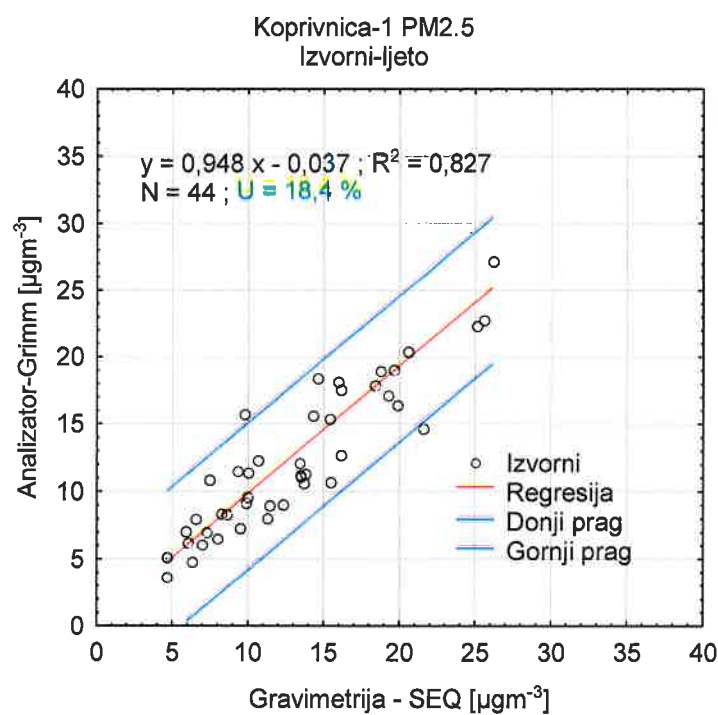
Slika 6. Rezultati ortogonalne regresije izvornih i korigiranih PM<sub>2,5</sub> podataka određenih automatskim analizatorom Grimm EDM 180 MC s podacima određenih referentnim SEQ 47/50 sakupljačem tijekom zime 2021/2022.



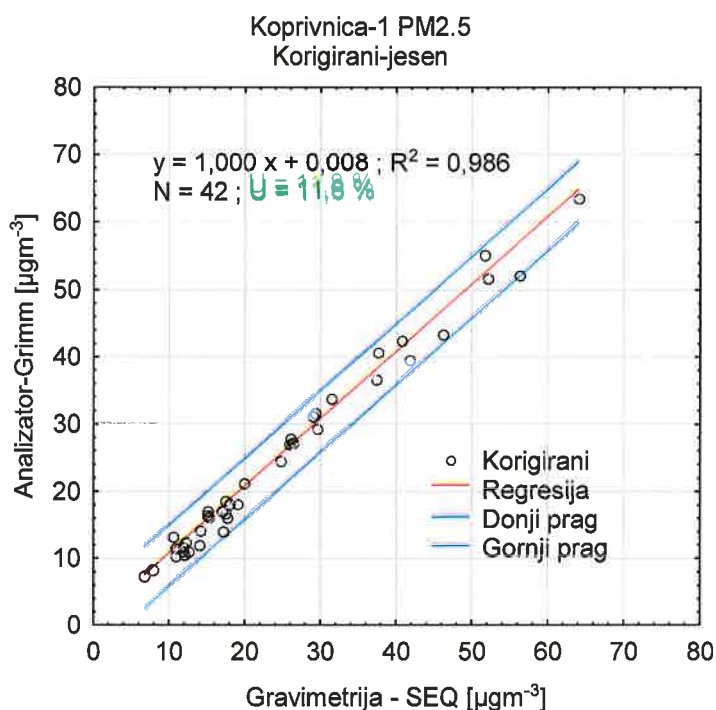
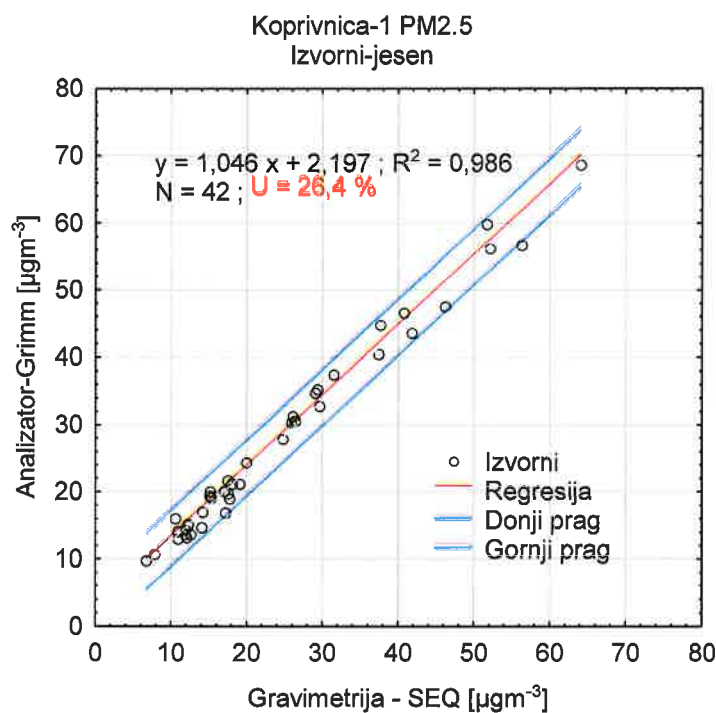


Slika 7. Rezultati ortogonalne regresije izvornih i korigiranih PM<sub>2.5</sub> podataka određenih automatskim analizatorom Grimm EDM 180 MC s podacima određenih referentnim SEQ 47/50 sakupljačem tijekom proljeća 2021.

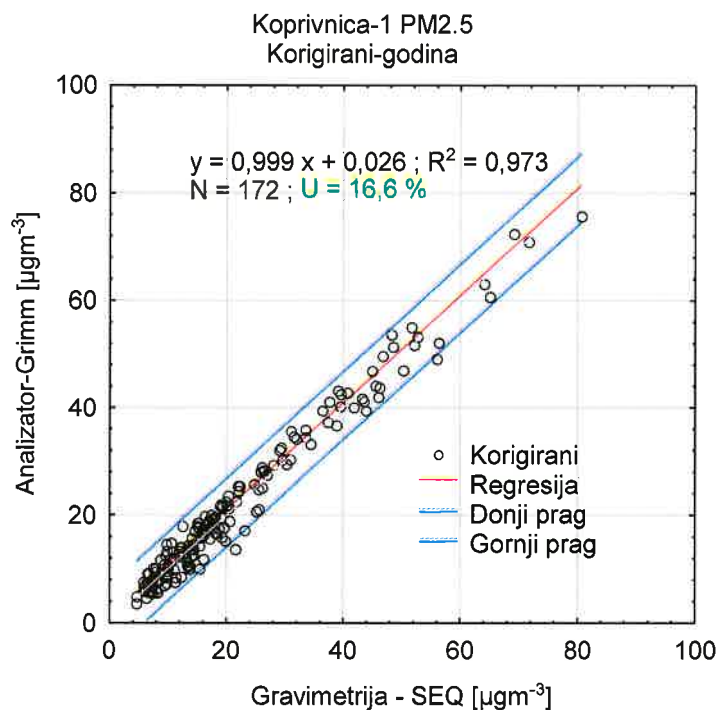
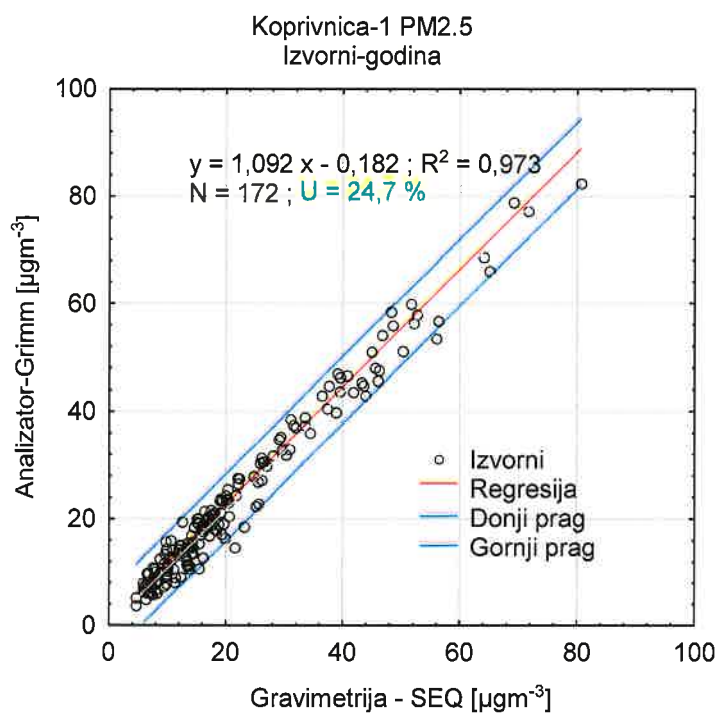




Slika 8. Rezultati ortogonalne regresije izvornih i korigiranih  $PM_{2.5}$  podataka određenih automatskim analizatorom Grimm EDM 180 MC s podacima određenih referentnim SEQ 47/50 sakupljačem tijekom ljeta 2021.



Slika 9. Rezultati ortogonalne regresije izvornih i korigiranih PM<sub>2,5</sub> podataka određenih automatskim analizatorom Grimm EDM 180 MC s podacima određenih referentnim SEQ 47/50 sakupljačem tijekom jeseni 2021.



Slika 10. Rezultati ortogonalne regresije izvornih i korigiranih PM<sub>2.5</sub> podataka određenih automatskim analizatorom Grimm EDM 180 MC s podacima određenih referentnim SEQ 47/50 sakupljačem za cjelogodišnje razdoblje.