

Identifikacija nositelja azbesta u industrijskom i građevnom otpadu

Šparac, Marko

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:528336>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-08**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET
Diplomski studij rudarstva

**IDENTIFIKACIJA NOSITELJA AZBESTA U INDUSTRIJSKOM I GRAĐEVNOM
OTPADU**

Diplomski rad

Marko Šparac

R266

Zagreb, 2021.

IDENTIFIKACIJA NOSITELJA AZBESTA U INDUSTRIJSKOM I GRAĐEVNOM OTPADU

MARKO ŠPARAC

Diplomski rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Sažetak

U ovom diplomskom radu prikazuju se metode identifikacije nositelja azbesta u industrijskom i građevnom otpadu. Teorijski dio opisuje uporabu azbesta u industriji i graditeljstvu, od početka do zabrane prodaje proizvoda koji ga sadrže te problematiku i zakonske okvire gospodarenja takvim otpadom. Budući da gospodarenje otpadom nije uvijek bilo adekvatno i u skladu sa današnjim spoznajama, daje se osvrt i na metode istraživanja potencijalno onečišćenih lokacija.

U praktičnom dijelu, analiziraju se tri primjerka građevnog otpada iz industrijskih postrojenja, jedan iz Vranjica i dva iz Lipika, kako bi se utvrdilo sadrže li azbest. Analize su izvedene u suradnji s Centrom za istraživanje „Metris“ koji je akreditirani laboratorij za analize metala i materijala u Puli. Metode korištene za utvrđivanje azbestnih vlakana su pretražujući elektronski mikroskop s tehnikom energetski disperzivne spektroskopije (SEM sa EDS) te FT-IR analiza kemijskog sastava materijala pomoću Fourier-Transform infracrvene spektroskopske metode. Pomoću navedenih metoda u uzorku iz Vranjica pouzdano je utvrđena prisutnost azbesta.

Ključne riječi: azbest, azbestno-cementni proizvodi, SEM, EDS, FT-IR, građevni otpad, gospodarenje otpadom, zakonska regulativa azbesta

Diplomski rad sadrži: 41 stranicu, 3 tablice, 27 slika, 18 referenci.

Jezik izvornika: hrvatski

Diplomski rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta
Pierottijeva 6, Zagreb

Mentorica: Doc. dr. sc. Anamarija Grbeš, RGNF
Komentorica: Doc. dr. sc. Vedrana Špada, Istarsko veleučilište

Ocenjivači: Doc. dr. sc. Anamarija Grbeš, RGNF
Prof. dr. sc. Goran Durn, RGNF
Izv. prof. dr. sc. Želimir Veinović, RGNF
Doc. dr. sc. Vedrana Špada, Istarsko veleučilište

University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology
and Petroleum Engineering

Master's Thesis

IDENTIFICATION OF ASBESTOS CARRIERS IN INDUSTRIAL AND CONSTRUCTION WASTE

MARKO ŠPARAC

Thesis completed in: University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology and Petroleum engineering
Institute of Mineralogy, Petrology and Mineral deposits,
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Abstract

This Master's thesis presents the methods of identification of asbestos carriers in industrial and construction waste. The theoretical part of the paper describes the use of asbestos in industry and construction, from the beginning to the ban on the sale of asbestos-containing products, health risks and legal frameworks for the management of such waste. Since waste management has not always been adequate and in line with today's knowledge, brief overview of research methods for potentially contaminated sites was shown.

In the practical part, three samples of construction waste from industrial plants are analyzed, one from Vranjica, and two from Lipik, to determine whether they contain asbestos. The analyzes were performed in cooperation with the Metris Research Center, which is an accredited laboratory for metal and materials analysis in Pula. The methods used to determine asbestos fibers were scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy (SEM with EDS) analysis and the Fourier-Transform infrared spectroscopic method (FT-IR) analysis of the chemical composition. The presence of asbestos was reliably determined in the sample from Vranjica using the above methods.

Keywords: asbestos, asbestos-cement products, SEM, EDS, FT-IR, construction waste, waste management

Thesis contains: 41 pages, 3 tables, 27 figures, 18 references.

Original in: Croatian

Thesis deposited in: Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering,
Pierottijeva 6, Zagreb

Mentor: Dr. Anamarija Grbeš, Assistant Professor at RGNF
Co-mentor: Dr. Vedrana Špada, Assistant Professor at Istrian Univ.

Reviewers: Dr. Anamarija Grbeš, Assistant Professor at RGNF
Dr. Goran Durn, Full Professor at RGNF
Dr. Želimir Veinović, Assistant Professor at RGNF
Dr. Vedrana Špada, Assistant Professor at Istrian Univ.

Date of defense: September 28, 2021, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, University of Zagreb

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1 Azbest u graditeljstvu i industriji	2
2.1.1 Azbest.....	2
2.1.2 Dobivanje i klasifikacija azbesta	3
2.1.3 Azbestni proizvodi.....	4
2.1.4 Azbestno-cementni proizvodi (azbestno-betonski proizvodi)	5
2.1.5 Postupci proizvodnje	5
2.1.6 Povijesni osvrt	7
2.1.7 Uporaba azbesta	7
2.1.8 Posljedice na zdravlje	8
2.1.9 Zakonsko reguliranje azbesta	9
2.1.10 Zbrinjavanje otpada koji sadrži azbest	10
2.2 Metode istraživanja potencijalno onečićenih lokacija	14
2.3 Metode identifikacije azbesta u materijalima.....	15
2.3.1 Skenirajuća elektronska mikroskopija s energetskom disperzijom	15
2.3.2 FT-IR spektroskopija.....	16
2.3.3 Rendgenska difraktometrija na prahu (XDR).....	17
2.4 Opis rada i postupanje s azbestom na siguran način – mjere zaštite na radu	17
3. PRAKTIČNI DIO: IDENTIFIKACIJA NOSITELJA AZBESTA U GRAĐEVNOM OTPADU	19
3.1. Nastanak građevnog otpada (povijest lokacije).....	19
3.2. Makroskopski opis uzorka.....	21
3.3. Laboratorijske metode	26
4. REZULTATI I DISKUSIJA.....	29
4.1 Rezultati SEM-a i EDS-a	29
4.2 Rezultati FT-IR-a	35
5. ZAKLJUČAK	39
6. LITERATURA	40

POPIS SLIKA

Slika 2-1. Azbestni minerali (Španović, 2010).....	2
Slika 2-2. Sastav i svojstva azbesta (Tehnička enciklopedija).....	3
Slika 2-3. Azbestni proizvod (Salonit ploče).....	5
Slika 2-4. Primjer kuće gdje je azbest našao svoju primjenu (Azbest, 2017).....	8
Slika 2-5. Rukovanje azbestom na adekvatan način (Cian d.o.o., 2020).....	11
Slika 2-6. Pripremljene plohe za odlaganje azbesta na odlagalištu (Cian d.o.o., 2020).....	12
Slika 2-7. Pravilan transport azbestnog otpada (Cian d.o.o., 2020).....	13
Slika 2-8. SEM Quanta Feg 250 (Metris, 2021).....	16
Slika 3-1. Prikaz lokacije tvornice „Antiša Vučićić“ u Vranjicu (Žižić, 2015).....	19
Slika 3-2. Uzorak S2, klasa 64/32 mm.....	21
Slika 3-3. Uzorak S6, klasa 32/16 mm.....	22
Slika 3-4. Uzorak S7, prije usitnjavanja.....	22
Slika 3-5. Pregledavanje uzorka na stereomikroskopu Olympus SZx10.....	23
Slika 3-6. Uzorak S2, povećanje 63x, uzorak je s lokacije tvornice stakla u Lipiku, cigla žute boje.....	24
Slika 3-7. Uzorak S6, povećanje 63x, uzorak je s lokacije tvornice stakla u Lipiku, mrežica sive boje.....	24
Slika 3-8. Uzorak S7, povećanje 63x, uzorak je s lokacije Vranjic, salonit ploča sive boje.....	25
Slika 3-9. Postavljanje uzorka na nosač u komori SEM-a.....	28
Slika 4-1. Površinska SEM slika uzorka S2 s lokaliteta Lipik (uvećanje: 6000X).....	29
Slika 4-2. Površinska SEM slika uzorka S6 s lokaliteta Lipik (uvećanje: 1600X).....	29
Slika 4-3. Površinska SEM slika uzorka S7 s lokaliteta Vranjic (uvećanje: 1600X).....	30
Slika 4-4. Rezultati mikroanalize EDS-a uzorka S2 s lokaliteta Lipik (W% - maseni postotak kemijskog elementa na površini uzorka u točki).....	31
Slika 4-5. Rezultati mikroanalize EDS-a uzorka S6 s lokaliteta Lipik (W% - maseni postotak kemijskog elementa na površini uzorka u točki).....	32
Slika 4-6. Rezultati mikroanalize EDS-a uzorka S7 s lokaliteta Vranjic (W% - maseni postotak kemijskog elementa na površini uzorka u točki).....	33
Slika 4-7. FT-IR spektar uzorka S6 s lokaliteta Lipik.....	35
Slika 4-8. FT-IR spektar kompozitnog uzorka S2 s lokaliteta Lipik.....	36
Slika 4-9. FT-IR spektar kompozitnog uzorka S7 s lokaliteta Vranjic.....	37
Slika 4-10. Usporedba uzorka S7 sa azbestom-krizotilom36.....	37

POPIS TABLICA

Tablica 2-1. Pregled postojećih ciljeva politike za lokalno onečišćenje tla (EEA, 2021).....	14
Tablica 3-1. Analize za utvrđivanje prisutnosti azbestnih vlakana (Report_RGNF, 2019).....	26
Tablica 4-1. Usporeba uzorka kroz 3 analitičke provjere.....	38

1. UVOD

Svrha ovog diplomskog rada je prikazati metode identifikacije nositelja azbesta u industrijskom i građevnom otpadu, te su u tu svrhu uzeta dva potencijalno onečišćena uzorka s dvije lokacije, Vranjic i Lipik. Prvi uzorak je azbestno-cementni proizvod iz Vranjica, dok su druga dva vatrostalni materijali iz Lipika za koje nije bilo poznato sadrže li azbestna vlakna. Za vrijeme Jugoslavije azbestno-cementne proizvode izrađivala je tvornica „Antiša Vučićić“ u Vranjicu pokraj Solina, dok je tvornica stakla Lipik Glas d.o.o. iz Lipika koristila azbestno-cementne krovove na građevinama.

Također, u svrhu rada prikazana je i problematika prisustva azbesta u graditeljstvu i industriji, procesi proizvodnje, utjecaj azbesta na zdravlje, zbrinjavanje azbestnog otpada, zakonska regulativa u Republici Hrvatskoj te usporedba s istim u državama članicama Europske Unije.

Diplomski rad izrađen je u suradnji s Centrom za istraživanje „METRIS“, akreditiranim ispitnim laboratorijem za analize materijala u Puli. Provedene su analize utvrđivanja prisutnosti azbesta u tri uzorka, jedan iz Vranjica i dva iz Lipika. Metode korištene za utvrđivanje prisutnosti azbestnih vlakana su SEM (Scanning elektronski mikroskop), EDS mikroanaliza kemijskog sastava i FT-IR analiza kemijskog sastava materijala pomoću infracrvene spektroskopske metode s Fourievovom transformacijom.

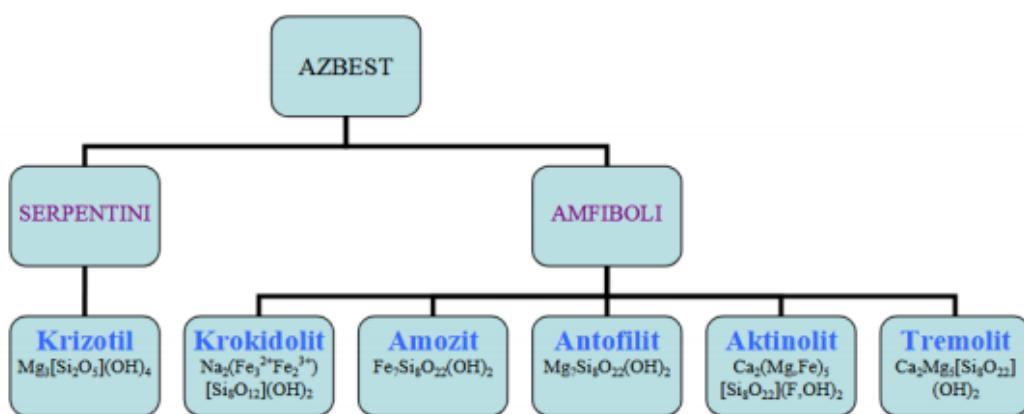
2. TEORIJSKI DIO

2.1 Azbest u graditeljstvu i industriji

2.1.1 Azbest

Pojam azbest odnosi se na komercijalno vrlo korisne tvari silikatnog podrijetla koje se u prirodi pojavljuju u vlaknastom obliku. Riječ "azbest" vuče korijene iz grčkog jezika (od grč. *asbestos*), a znači neuništivo ili negasivo. U prilog tome govori činjenica da se stoljećima koristio kao fililj za lampe. 1880. godine započinje eksploracija krizotila u Rusiji, Kanadi, Kaliforniji, Novom Zelandu, Australiji, Africi, Italiji i Cipru što ujedno označava i početak suvremene industrije azbesta. Obzirom na želju da se proizvede nezapaljiva tkanina cijela inicijativa upotrebe azbesta potekla je iz industrije pamuka u Francuskoj i Engleskoj. Za upotrebljivost azbesta u razne namjene ponajviše je zaslužna njegova vlaknasta struktura, a neke od svojstava azbesta su: zadovoljavajuća duljina, dugotrajnost, dobra čvrstoća i visoka finoća (Vučinić et al., 2007).

Azbesti upotrebljavani u tehnici načelno se mogu svrstati u dvije grupe: serpentinski i amfibolski azbest. Serpentinski azbest građen je od minerala krizotila, filosilikata iz grupe kaolina-serpentina, podgrupe trioktaedrijskih serpetinskih minerala formule $Mg_3[Si_2O_5](OH)_4$. Amfibolske azbeste tvore inosilikati iz grupe amfibola kao što su tremolit $Ca_2Mg_5[Si_8O_{22}](OH)_2$ u kojem može doći do zamjene magnezija za željezo ili željezo i aluminij (aktinolit), a jedan dio hidroksilne skupine fluorom; antofilit $Mg_2Si_8O_{22}(OH)_2$; krokidolit $Na_2(Fe_3^{2+}Fe_2^{3+})[Si_8O_{12}](OH)_2$ i dr. (Slika 2-1 i 2-2). Ekonomski gledano, najvažniji je serpentinski azbest koji čini do 95 % ukupne svjetske proizvodnje azbesta (Tehnička enciklopedija, 1963).



Slika 2-1. Azbestni minerali (Španović, 2010)

Sastav i svojstva	Hrizotil	Antofilit	Amosit	Tremolit, Aktinolit	Krokidolit
Sastav, %					
SiO ₂	37...44	56...58	49...53	51...62	49...53
MgO	39...44	28...34	1...7	0...30	0...3
FeO	0,0...6,0	3...12	34...44	1,5...5,0	13...20
Fe ₂ O ₃	0,1...5,0	—	—	—	17...20
Al ₂ O ₃	0,2...1,5	0,5...1,5	2...9	1...4	—
H ₂ O	12...15	1...6	2...5	0...5	2,5...4,5
CaO	0,0...5,0	—	—	0...18	—
Na ₂ O	—	—	—	0...9	4,0...8,5
CaO + Na ₂ O	—	—	0,5...2,5	—	—
Relativna gustoća	2,5	3,0	3,2	2,9...3,2	3,2
Tvrdoća po Mohsu	2,5...4	6	6	6	4
Čvrstoća na vlak, kp/mm ²	56...70	0,3	10...65	1...6	70...200
Savitljivost, opip	savitljiv, mekan, svilašt dobra	polusavitljiv do krt	prilično savitljiv do krt i oštar	polusavitljiv do krt i oštar slaba	prilično dobra 1390°
Predlijivost	zadovoljavaju ispod	vrlo slaba	prilična do slaba dobra	prilično dobra	prilična do slaba 1190°
Otpornost prema topolini	450°	1470°	1390°	1,61...1,63	1,7
Tacka taljenja	~1520°	1,61	žučkastosmeda, zelenkastosiva	žučkastosmeda, siva	modra
Indeks loma svjetla	1,51...1,55				
Boja	zelena, siva, žučkastobijela				

Slika 2-2. Sastav i svojstva azbesta (Tehnička enciklopedija, 1963)

Dospiju li azbestna vlakna u zrak, pod utjecajem loših vremenskih prilika ili kod gradnje raznih građevina, mogu postati prijetnja zdravlju. Bez obzira na povoljna svojstva i upotrebu u oko 5000 različitih proizvoda, dokazano je štetno djelovanje azbesta na ljudsko zdravlje pa je njegova proizvodnja, promet i upotreba u zemljama Europske unije pa tako i u Republici Hrvatskoj potpuno zabranjena. Dokazano je da je svaki pojedinac izložen manjim koncentracijama azbestnog otpada – azbestna vlakna, no ipak teže bolesti uzrokovane azbestnom prašinom javljaju se kod ljudi čije je izlaganje azbestu bilo dugotrajno, a to su najčešće građevinski radnici ili zaposlenici u proizvodnji proizvoda od azbesta (Srpak i Zeman, 2017).

2.1.2 Dobivanje i klasifikacija azbesta

Ležišta azbesta uglavnom se eksploriraju u površinskim kopovima tj. metodama površinskog otkopavanja. Na eksploracijskim poljima gdje se dobiva azbest dugih vlakana potrebno je na mjestu eksploracije ručnim probiranjem uz upotrebu čekića odvojiti komade s dugim vlknima odnosno komade s kraćim vlknima. Ruda čiji je proizvod kraći azbest podvrgava se procesima mehaničkog oplemenjivanja u separacijama, a to su najčešće: sitnjjenje i sijanje, pa klasiranje i sortiranje u zračnoj struji.

U upotrebi su razne klasifikacije azbesta zavisno od zemalja u kojima je proizveden. Pa se tako u SSSR-u azbest razlikovao prema duljini vlakna i teksturi (tvrdi, polutvrdi i meki), Kanađani azbest dijele u devet grupa prema duljini vlakna, a od grupe 3 dalje grupe se dijele u podgrupe po granulometrijskom sastavu. Azbest najduljeg vlakna, grupe 1 (>18 mm), grupe 2 (9-18 mm) i grupe 3 (6-9 mm) upotrebljava se uglavnom za tekstilnu industriju, azbest grupe 4 (4-6 mm) dobra je sirovina za proizvodnju azbestnog papira i ploča dok azbest grupe 5 (2-5 mm) svoju namjenu pronalazi u proizvodnji kvalitetnijih azbestno-cementnih proizvoda kao što su cijevi,

azbestno-asfaltne krovne mase, obloge za kočnice i kvačila, brtvila, punilo za plastične mase i izolaciju cijevnih vodova. Azbest grupe 6 (1-2 mm) naziva se i serpentinski azbest a koristi se najviše za azbestno-cementne proizvode, a svrha mu je slična kao i kod azbesta grupe 5. Azbest grupe 7 (dužina oko 1 mm) koristi se za izolaciju parnih kotlova, za azbestno-asfaltne mase i kitove, kao dodatak bojama, plastičnim masama, oklopima elektroda za zavarivanje i dr. Grupe 8 (pijesak) i 9 (šljunak), ostaci prostorne težine manje od 35 lb/ft^3 , koriste se kao punila u situacijama kad se zahtjeva velika specifična gustoća, osim toga pijesak se koristi za ojačanja sadrenog morta, a šljunak za šljunčanje ravnih krovova. Inače, azbestne grupe 1-3 mogu se presti te čine mali dio ukupno proizvedenog azbesta (u Kanadi cca. 8%) (Tehnička enciklopedija, 1963).

2.1.3 Azbestni proizvodi

Karakteristika najduljih vlakana azbesta je da se mogu sama presti, dok je ostale potrebno pomiješati s pamukom (do 20%). Tekstilnim strojevima pređa se prerađuje u užad, konac, pletivo i tkanine. U daljenjem postupku prerade od tkanine se proizvode odjevni predmeti otporni na vatru i kiseline, poštanske vreće, kazališni zastori, toplinski i električni izolacijski materijal, filterska platna otporna na kiseline i lužine i dr. Vrpce, užad i pletenice svoju su primjenu pronašle kao izolacijski i brtveni materijali, no potrebno ih je ojačati gumom ili žicom. Papir i ljepenka proizvode se od azbesta na sličan način kao od celuloze. Azbestna ljepenka sadrži cca. 75-80% azbesta i 3% veziva, ostatak je punilo (kaolin). Azbestne ploče bez punila sadrže 97-98% azbesta. Automobilske obloge za kočnice i kvačila također su jedni od proizvoda gdje je azbest pronašao svoju primjenu. Naime, ovakvi proizvodi prave se na način da se azbest, bilo raščihan i izmiješan s punilima i metalnim strugotinama bilo u obliku tkanine ojačane mjedenim žicama, veže smolama ili kaučukom i formira pod pritiskom. Proizvodi od azbesta pomiješanog s punilima i vezani kaučukom ili smolom, a služe za brtljenje, skupnim imenom nazivaju se "it-ploče" (Slika 2-3). Najveća količina azbesta troši se na proizvode od azbestnog betona (azbestno-cementni proizvodi). Još neke od primjena azbesta su: punilo za toplinsku izolaciju i proizvode od umjetnih smola, lake građevne ploče, filtracija (vina, sokovi, krvne plazme), podloga za katalizatore i mnoge druge (Tehnička enciklopedija, 1963).



Slika 2-3. Azbestni proizvod (Salonit ploče)

2.1.4 Azbestno-cementni proizvodi (azbestno-betonski proizvodi)

Azbestno-cementni odnosno azbestno-betonski proizvodi su proizvodi načinjeni od azbestnog betona odnosno cementa čija struktura je ojačana dodatkom azbesta. Dodatak čak i relativno malih količina azbestnih vlakana u stvrdujnoj cementnoj smjesi znatno utječe na poboljšanje cementnih svojstava odnosno na povećanje čvrstoće na zatezanje, savijanje te udarnu žilavost. Mehaničke osobine azbestnog betona odnosno azbestnog cementa razlikuju se unutar širokih granica zavisno od sadržaja azbesta, njegovog mineraloškog sastava, debljine i duljine njegovih vlakana, finoće mljevenja cementa, načina otvrđnjivanja cementa te mjere do koje je zgusnut pritiskom i rasporeda azbestnih vlakana u betonu. Odnos cementa i azbesta ovisi o željenim karakteristikama proizvoda, o vrsti i specifičnoj površini azbesta i cementa. Postoje određeni odnosi azbesta i cementa za svaki određeni proizvod kao i za svaki tip azbesta. Najčešće je ovaj odnos (azbest - cement) između 1:10 i 1:4 (Tehnička enciklopedija, 1963).

2.1.5 Postupci proizvodnje

Razlikuju se četiri postupka proizvodnje azbestno-cementnih proizvoda, a to su: mokri postupak na mašini za proizvodnju papira, mokri postupak prešanjem, polusuhi postupak i postupak prešanjem u kalupima.

2.1.5.1 Mokri postupak na mašini za proizvodnju papira

Prema ovom postupku, ujedno i najčešće korištenom postupku proizvodnje azbestno-cementnih proizvoda, azbest se nakon suhe dezintegracije razdvaja u mlinu na vlakanca, a ujedno se i miješa sa cementom. Nastala rijetka smjesa se namotava na formatni valjak sve dok se ne postigne željena debljina, a potom se reže u željene oblike. Dobivene ploče, između kojih je napoljeni lim, podvrgavaju se pritisku do 200 kp/cm^3 u hidrauličkim prešama, a onda ih je potrebno pustiti da otvrdu na zraku (2 mjeseca) ili u vlažnim komorama (95% vlažnosti) na 35°C ili se podvrgnu postupku otvrdnjavanja parom u komorama sa visokim pritiskom. Prednost ovog postupka nad ostalima je što se najbolje iskoristi armirajuće djelovanje azbesta, a nedostaci što se mogu proizvoditi predmeti manje debljine (do 10 mm) i potrebno je koristiti kvalitetni azbest.

2.1.5.2 Mokri postupak prešanjem

Karakteristika ovog postupka je da se sastojci suho pomiješaju i spreme u bunkere. Uzimaju se točno određene količine smjese koje se miješaju s vodom, a u hidrauličkoj preši se filtrira pod velikim pritiskom. Ovim postupkom se mogu proizvoditi ravne ploče debljine do 10 cm i duljine do 3 m.

2.1.5.3 Polusuhi postupak

Nakon što se sastojci suho pomiješaju, prebacuju se na dugu pokretnu traku na kojoj su izloženi postupku ovlaživanja vodom, a nastavno na taj postupak prolaze kroz potisne valjke i pretvaraju se u gustu traku koja se kasnije razreže (obično na crijebove) i otvrde na jedan od gore navedenih načina. Prednost ovog postupka proizvodnje azbestno-cementnih proizvoda je u velikoj brzini proizvodnje, jednostavnosti postupka, nema gubitaka za vrijeme filtracije, mali investicijski i pogonski troškovi te se može proizvoditi širok spektar proizvoda različitih veličina. Nedostatak je što se mogu proizvoditi samo ploče male debljine.

2.1.5.4 Postupak prešanjem u kalupima

Ovaj postupak primjenjuje se za proizvodnju komplikiranijih oblika, a sličan je postupku proizvodnje plastičnih masa pa je shodno tome potrebno veliko iskustvo za konstruiranje kalupa. Prešanjem u kalupima se proizvodi relativno mala količina predmeta koji se ne mogu proizvesti ni na koji drugi način (Tehnička enciklopedija, 1963).

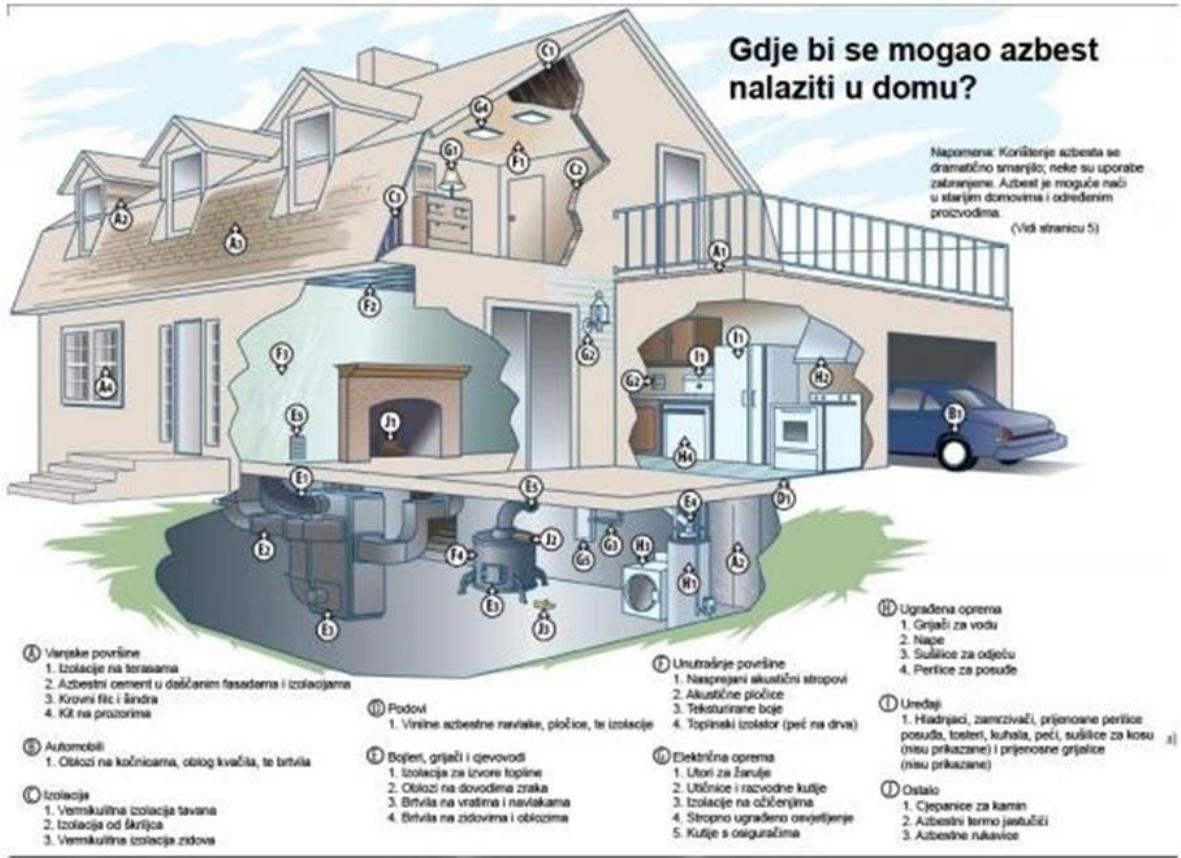
2.1.6 Povijesni osvrt

Prva zabilježena upotreba azbesta potječe 2500. godina prije Krista, a koristio se u Finskoj za učvršćivanje glinenih posuda. Također, postoje zapisi o Karlu Velikom koji je imao stolnjak od tzv. azbestusa, a isti je koristio za demonstraciju "magičnih" moći Barbarima bacajući ga u vatru te potom vadeći ga neoštećenog obzirom da azbest ne gori. Putujući trgovci koji su živjeli u doba križarskih ratova imali su negoriv sveti križ od azbesta, pa su ga prodavali po velikoj vrijednosti jer se vjerovalo da je na identičnom križu umro Isus Krist. Azbestna industrija rasla je posljednjih 60 godina, a posebice nakon II. svjetskog rata. Niska cijena azbestnih sirovina, velika otpornost na toplinu i abraziju, fibrozna svojstva, velika površina te velika otpornost na prekid daju azbestu prednost u odnosu na druga sintetička vlakna slične cijene. No, unatoč svim ovim prednostima ne treba zanemariti negativnu stranu azbestnih vlakana koje su opasne po zdravlje i život čovjeka. Kontakt sa azbestom dužeg vremenskog intenziteta izaziva teške kronične bolesti i smrt. Krajem 80-ih godina prošlog stoljeća stručnjaci Svjetske zdravstvene organizacije (WHO), Međunarodne organizacije rada (ILO) i Međunarodne agencije za istraživanje rada (REC) predlažu obustavu uporabe azbesta (Vučinić et al., 2007).

2.1.7 Uporaba azbesta

Dobra izolacija eliktriciteta, mehaničkih sila, zraka i topline te otpornost na koroziju neka su od svojstava zbog kojih se azbest primjenjuje u preko 5000 proizvoda (slika 2-4) bilo u maloj koncentraciji ili u 100%-tnoj zastupljenosti. U vrijeme kada je proizvodnja azbesta dosezala svoj vrhunac iz svih svjetskih tvornica izlazilo je cca. 5 milijuna tona azbesta godišnje, da bi se taj broj krajem 90-ih godina prošlog stoljeća sveo na 3 milijuna tona godišnje. Brodogradilišta, svemirske letjelice, bolnice, knjižnice, škole, državne zgrade, velika poduzeća, kancelarije, kuće i zgrade za stanovanje, elektroindustrija te mnoge grane gospodarstva neke su od primjera široke primjene azbesta. Nažalost, dugo nakon početka primjene nisu otkrivena ili se nisu smjela otkriti opasna svojstva azbesta što je dovelo do mnogobrojnih slučajeva u kojima je u ozbiljnim mjerama narušeno ljudsko zdravlje, a nerijetko bi došlo i do smrtnih slučajeva. Kao primjer može se navesti rušenje nebodera u SAD-u (11. rujna 2001. godine) u kojima je bilo ugrađeno oko 550.000 tona azbesta, a sudionici zaštite i spašavanja imali su zdravstvene posljedice koje će biti prisutne još dugo vremena. Ne treba zanemariti štetnost koju mogu prouzročiti i značajne količine azbesta u mnogim zgradama u kojima žive ljudi. Potrebno je tražiti nova rješenja za demontažu takvih objekata jer bi klasično rušenje dovelo do goleme

kontaminacije zraka azbestnim vlaknima, a neodgovorna upotreba azbesta u graditeljstvu došla bi na naplatu novim generacijama koje u tome nisu sudjelovale (Vučinić et al., 2007).



Slika 2-4. Primjer kuće i elemenata u kojima je azbest našao svoju primjenu (Azbest, 2017)

2.1.8 Posljedice na zdravlje

Bolest uzrokovana udisanjem azbestne prašine naziva se azbestoza, a osim azbestoze azbest je sposoban uzrokovati i razne maligne bolesti pluća. Bolesti ovoga tipa biti će prisutne još nekoliko desetaka godina nakon zabrane proizvodnje, prometa i upotrebe azbesta, jer će biti potrebno dekontaminirati onečišćena područja. Ne postoji stupanj izloženosti za koji se može smatrati sigurnim obzirom da izloženost azbestnim vlaknima ne mora biti zbog neposrednog dodira nego stradaju i osobe koje borave u blizini. Moguće je i da azbestne bolesti "spavaju" u nama i do cca. 30 godina pa se tek onda aktiviraju odnosno pokažu svoje prve simptome. Procijenjeno je da bi ukupan broj žrtava azbesta u svim državama mogao doseći brojku od oko 10 milijuna ljudi. Što se tiče Hrvatske, istraživanja su pokazala da azbestoza zauzima petinu svih profesionalnih bolesti, a nalazi se na drugom mjestu poslije oštećenja sluha zbog buke. Velike multinacionalne kompanije zbog strogih restrikcija vezanih za azbest u svojim zemljama, sele proizvodnju u siromašnije zemlje kao što su Indija, Brazil i Kazahstan, a gdje

se zakoni uglavnom ne poštuju. Takvim zemljama u razvoju isplativije je platiti kaznu i nastaviti raditi po "starom", nego obučiti svoje radnike za siguran rad i provoditi zaštitu na radu (Vučinić et al., 2007).

2.1.9 Zakonsko reguliranje azbesta

Europski parlament donio je 1976. godine Direktivu o ograničenju proizvodnje i uporabe azbesta s težištem da do 1. siječnja 2005. godine sve zemlje članice moraju napustiti i potpuno zabraniti upotrebu određenih opasnih tvari, a među kojima je i azbest. Nadalje, donesena je i odredba da se do 15. lipnja 2006. godine usklade zakoni s ovom direktivom, a izdani su i propisi vezani uz reklamiranje, upotrebu, promet i prodaju azbesta (Vučinić et al., 2007):

- 83/477/EEC (1983) – zaštita radnika od izloženosti azbestu,
- 83/478/EEC (1983) – reklamiranje i uporaba azbesta,
- 78/319/EEC, 87/217/EEC, 91/689/EEC – mjere za zaštitu okoline od onečišćenja azbestom kao i mjere za kontrolu otpada od azbesta,
- 67/548/EEC (1991) – klasifikacija svih vrsta azbesta,
- 91/382/EEC (1991) – smanjenje maksimalno dopuštene količine azbesta,
- 90/394/EEC (1990) – uvodi se način zamjene azbesta,
- 91/659/EEC – zabrana uporabe svih vrsta azbestnih vlakana
- 2003/18/EC – zaštita radnika od izloženosti azbestu pri radu.

Prema Zakonu o održivom gospodarenju otpadom (NN 94/13) zbrinjavanje otpada u čijem sastavu se nalazi azbest, a koji je nastao tijekom izvođenja radova gradnje, održavanja, rekonstruiranja ili uklanjanja građevine ili dijela građevine izvodi se na specijalno konstruiranim plohama odlagališta tzv. kazetama za zbrinjavanje azbesta. Europska unija 1987. godine donijela je Direktivu o azbestu koja obvezuje zemlje članice da usklade svoje zakone i propise do 2006. godine, a cilj Direktive bio je smanjiti izloženost azbestu, definirati granične vrijednosti i specifične minimalne zahtjeve za zaštitu ljudi i okoliša. Republika Hrvatska zabranila je proizvodnju, promet i upotrebu azbesta i materijala koji sadrže azbest od 01. siječnja 2006. godine. Obzirom na zakonsku regulativu zbrinjavanja građevnog otpada koji sadrži azbest na snazi su: Pravilnik o građevnom otpadu i otpadu koji sadrži azbest (NN 69/16), Pravilnik o načinu i uvjetima odlaganja otpada, kategorijama i uvjetima rada za odlagališta otpada (NN 114/15), Pravilnik o gospodarenju otpadom (NN 23/14, 51/14, 121/15, 132/15), Naputak o postupanju otpadom koji sadrži azbest (NN 89/08) i Odluka o postupanju Fonda za

zaštitu okoliša i energetsku učinkovitost za provedbu mjera radi unaprjeđenja sustava gospodarenja otpadom koji sadrži azbest (NN 58/11) (Srpk i Zeman., 2017).

2.1.10 Zbrinjavanje otpada koji sadrži azbest

Pravilnik o građevnom otpadu i otpadu koji sadrži azbest definira azbestni otpad ili otpad koji sadrži azbest te građevni otpad koji sadrži azbest kao: „*Azbestni otpad ili otpad koji sadrži azbest je opasni otpad koji je po sastavu sirovi azbest i svaka otpadna tvar ili predmet koji sadrži azbest i azbestna vlakna, azbestna prašina nastala emisijom azbesta u zrak obradom azbesta ili tvari, materijala i proizvoda koji sadrže azbest.*“ „*Građevni otpad koji sadrži azbest je opasni građevni otpad nastao prilikom građenja građevina, rekonstrukcije, održavanja ili uklanjanja postojećih građevina i uklanjanja građevinskih materijala koji sadrži azbest i azbestni otpad nastao od iskopanog materijala*“ (NN 94/13)

Istraživanjima je dokazano da azbestni otpad ima dvije osnovne podjele: čvrsto vezani azbestni otpad i slabo vezani azbestni otpad. Pa tako čvrsto vezani azbestni otpad ima specifičnu masu veću od 1000kg/m^3 i sadrži azbest te anorganske ili organske tvari (npr. fasadne i krovne ploče, cijevi za vodoopskrbu i odvodnju te azbest nanesen na tkanine ili karton postupcima otvrđivanja, podne obloge, brtvene mase, spojni kitovi), dok slabo vezani azbestni otpad ima specifičnu gustoću manju od 1000kg/m^3 , čestice azbesta nisu čvrsto vezane, takav se materijal može drobiti šakom, a to su pretežno izolacijski materijali koji sadrže azbest (npr. trake i odjeća za zaštitu od visokih temperatura, lake građevinske ploče, vatro otporne ploče, čestice prašine iz filtra) (NN 94/13).

Gospodarenje azbestnim otpadom u povijesti temeljilo se na djelatnostima sakupljanja, prijevoza, privremenog skladištenja i zbrinjavanja, odnosno obrade i odlaganja. Cilj gospodarenje azbestnim otpadom zasniva na uspostavi i provedbi mjera sprječavanja i smanjenja onečišćenja uzrokovanog azbestnim otpadom zbog zaštite ljudskog zdravlja i okoliša. Obzirom da je azbestni otpad, za razliku od običnog građevnog otpada, po sastavu opasan otpad, njime se mora rukovati na adekvatan način kako nebi došlo do ugroze zdravlja ljudi ili onečišćenja okoliša (Slika 2-5).



Slika 2-5. Rukovanje azbestom na adekvatan način (Cian d.o.o., 2020)

Sukladno tome, krajem 2008. godine u Republici Hrvatskoj uspostavljen sustav sakupljanja, prijevoza i odlaganja građevnog otpada koji sadrži azbest. Ovlašteni sakupljač dužan je besplatno preuzeti i sukladno propisima odložiti azbestni otpad na za to predviđeno mjesto. Azbestni otpad odlaže se na kazete – posebno pripremljene plohe na odlagalištu (Slika 2-6). Takve kazete moraju biti pripremljene u skladu s Pravilnikom o načinima i uvjetima odlaganja otpada, kategorijama i uvjetima rada za odlagališta otpada (NN 114/15).



Slika 2-6. Pripremljene plohe za odlaganje azbesta na odlagalištu (Cian d.o.o., 2020)

Također, prema Đurek (2016), postoji mogućnost odlaganja azbestnog otpada na odlagalište neopasnog otpada bez prethodne analize eluata i organskih parametara onečišćenja. U tom slučaju mora zadovoljiti sljedeće uvjete: otpad ne smije sadržavati druge opasne tvari osim čvrsto vezanog azbesta, fasadnih i krovnih ploča malih dimenzija, otpad je dozvoljeno odlagati samo u posebnim odlagališnim poljima odvojenim od ostalog otpada na odlagalištu, da bi se sprječilo oslobođanje azbestnih vlakana u okoliš potrebno je na dnevnoj bazi prekrivati područje s odloženim azbestnim otpadom. Rasuti otpad se prska vodom prije odlaganja, a procjedna voda se sakuplja sustavom odvodnje procjednih voda odlagališta kako nalaže Pravilnik o načinima i uvjetima odlaganja otpada, kategorijama i uvjetima rada odlagališta otpada. Nakon popunjavanja, kazete se zatvaraju i saniraju, a ne mogu se koristiti za bilo koju drugu prostornu namjenu. Nadalje, nije dopušteno vršiti nikakve aktivnosti na odlagališnim poljima koje mogu uzrokovati oslobođanje azbestnih vlakana u okoliš, a po zatvaranju odlagališta potrebno je osigurati ne korištenje površine odlagališta u bilo koju namjenu. Što se tiče transporta azbestnog otpada, ovlašteni sakupljač dužan je prije prihvaćanja otpada provjeriti je li otpad dovoljno namočen i pravilno složen kako bi se izbjegle neželjene štetne posljedice djelovanja azbestne prašine odnosno emisija azbesta u zrak prilikom transporta (Slika 2-7).

Slabo vezani azbestni otpad potrebno je zapakirati u ambalaže od nepropusne polietilenske folije. Takva folija, prema Pravilniku o načinu i postupcima gospodarenja otpadom koji sadrži azbest (NN 42/07), ne smije biti tanja od 0,4 mm. Isto tako, prijevoz azbestnog otpada mora se vršiti u nepropusnim kontejnerima kako ne bi došlo do emisije azbestnih vlakana u okoliš, a ambalaža i spremnici sa azbestnim otpadom moraju biti jasno naznačeni. Ne postoje regulirani propisi o transportnom vozilu za prijevoz azbestnog otpada, ali iskustvo je pokazalo da su najbolja rješenja za sprječavanje emitiranja azbestnih vlakana u okoliš tijekom transporta kamioni sa zatvorenim tovarnim prostorom ili kamioni sa mogućnošću prekrivanja otpada platnom. Dovoz do mjesta namijenjenog za odlaganje azbestnog otpada mora biti unaprijed pripremljeno tako da se otpad s transportnog vozila neposredno pretvara na mjesto namijenjeno za odlaganje takve vrste otpada.



Slika 2-7. Pravilan transport azbestnog otpada (Cian d.o.o., 2020)

2.2 Metode istraživanja potencijalno onečićenih lokacija

Potencijalno onečićena lokacija odnosi se na lokaciju na kojoj se sumnja na neprihvatljuvu kontaminaciju tla i gdje je potrebno provesti detaljna istraživanja kako bi se utvrdilo postoji li neprihvatljiv rizik od štetnih utjecaja. Pravni zahtjevi za opću zaštitu tla nisu dogovoreni na razini Europske unije i postoje samo u pojedinim državama članicama. Međutim, postoje određene direktive koje se primjenjuju, kao Direktiva o integriranoj kontroli onečićenja i spriječavanja (IPPC 2008/1/EZ) koja zahtijeva da operacije koje spadaju u njezin opseg ne stvaraju nova onečićenja tla (npr. Okvirna direktiva o vodama (WFD 2000/60/EZ), Okvirna direktiva o otpadu (2008/98/EZ) i Direktiva o odlagalištima otpada (99/31/EZ) pružaju neizravnu kontrolu onečićenja tla). (EEA, 2021)

Još uvjek nisu utvrđeni europski ciljevi za smanjenje zagađenosti tla. Nacionalni ciljevi pak postoje u mnogim zemljama članicama Europske unije i zemljama koje surađuju. Tablica 2-1 daje pregled postojećih nacionalnih/regionalnih ciljeva za lokalno onečićenje tla u pojedinim državama. (EEA, 2021)

Tablica 2-1. Pregled postojećih ciljeva politike za lokalno onečićenje tla (EEA, 2021)

Država	Godina	Politički ili tehnički cilj
Belgija	2036. godine	Sanacija je započela na mjestima s potencijalno zagađujućim aktivnostima i/ili za koja se smatra da su kontaminirana
Hrvatska	2025. godine	Sanacija "vrućih točaka", lokacija u okolišu koje su jako opterećene otpadom
Estonija	2030. godine	Sva kontaminirana područja treba sanirati ili održavati
Norveška	2012. godine	Dovršeno je rukovanje (približno 250) mjesta na kojima se pokazalo da je zagađenje najozbiljnije, tj. gdje se onečićenje ispušta u prioritetna područja ili može predstavljati opasnost po zdravlje ljudi
Srbija	2014.-2019. godine	Utvrđit će se lista prioriteta za sanaciju. Treba sanirati 20% prioritetnih mesta.
Kosovo prema UNSCR 1244/99	2018. godine 2025. godine	Izrada katastra zemljišta i razvoj sustava praćenja Ponovna obrada i odgovarajuće korištenje poljoprivrednog zemljišta

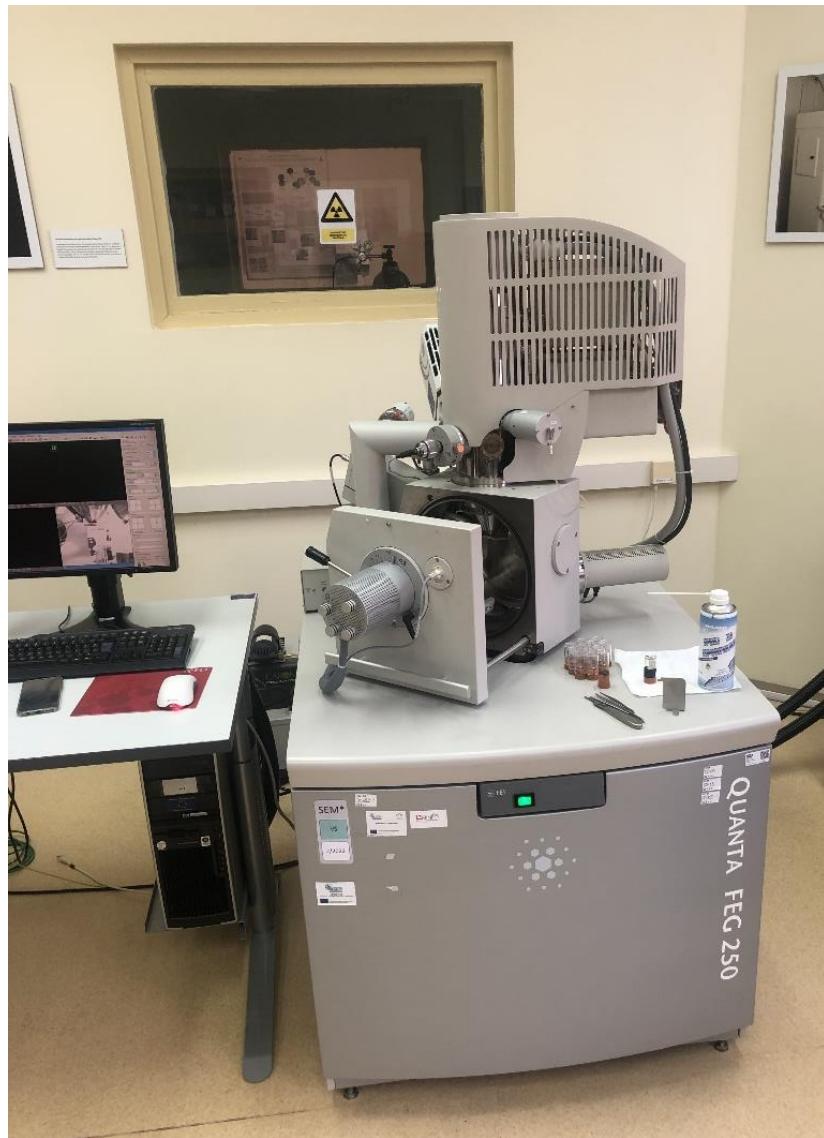
Kvaliteta tla-Konceptualni modeli mesta za potencijalno zagađena mesta (ISO 21365, 2019) europski je standard odobren od strane CEN-a 31.svibnja 2020. godine. Članovi CEN-a, među njima i Hrvatska, dužni su se pridržavati internih propisa CEN/CENELEC-a koji propisuje uvjete za davanje ovom Europskom standardu status nacionalnog standarda bez ikakvih promjena. Ovaj dokument daje definiciju konceptualnog modela mesta (CSM) za zagađena mesta u skladu s dugim ISO standardima koji se odnose na zagađena zemljište. Primjenjivo je za upravljanje potencijalno zagađenih mesta i mesta za koja se zna da su zagađena. CSM je alat koji se može razviti za planiranje istrage, za provođenje procjene rizika i za planiranje sanacije i naknadne njege mesta u kontekstu potencijalno zagađenog zemljišta. Postoji šest glavnih koraka za razvoj cjelovitog konceptualnog modela mesta (CSM) potencijalno zagađenog mesta:

1. definiranje općih ciljeva i granica (vremenskih i prostornih),
2. identifikacija poznatog i potencijalnog zagađivača i utvrđivanje izvora,
3. identifikacija svakog poznatog i potencijalno zagađenog medija,
4. identifikacija potencijalnih migracijskih puteva,
5. identificiranje receptora (definirani entitet koji je osjetljiv na štetne učinke), puteva izlaganja i točaka izloženosti,
6. identificiranje mogućih predvidivih događaja.

2.3 Metode identifikacije azbesta u materijalima

2.3.1 Skenirajuća elektronska mikroskopija s energetskom disperzijom

Elektronska mikroskopija (EM) je tehnika za dobivanje slika bioloških i nebioloških uzoraka visoke rezolucije. Visoka razlučivost EM slika proizlazi iz upotrebe elektrona, koji imaju vrlo kratke valne duljine, kao izvor svjetlosnog zračenja. Postoje dvije vrste elektronskog mikroskopa: transmisijski EM (TEM) i skenirajući EM (SEM). Uobičajena skenirajuća elektronska mikroskopija ovisi o emisiji sekundarnih elektrona s površine uzorka. SEM pruža detaljne slike površine stanica i cijelih organizama što nije moguće pomoću TEM-a. SEM se također može koristit za brojanje čestica i određivanje veličine te za kontrolu procesa. Naziva se skenirajućim elektronskim mikroskopom, jer se slika stvara skeniranjem fokusiranog snopa elektrona na površini uzorka. U radu je korištena skenirajuća elektronska mikroskopija s energetski disperzivnom spektroskopijom (SEM/EDS) (Slika 2-8). EDS je analitička tehnika koja se koristi za elementarnu analizu ili kemijsku karakterizaciju uzorka. (Electron Microscopy Facility, 2021)



Slika 2-8. SEM Quanta Feg 250 (Metris, 2021)

2.3.2 FT-IR spektroskopija

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FT-IR) tehnika je koja se koristi za dobivanje infracrvenog spektra apsorpcije ili emisije krutine, tekućine ili plina. FTIR spektrometar istovremeno prikuplja spektralne podatke visoke rezolucije u širokom spektralnom rasponu. FT-IR analiza koristi se za identifikaciju organskih, anorganskih i polimernih materijala koji koriste infracrveno svjetlo za skeniranje uzorka. Promjene karakterističnog uzorka apsorpcijskih traka jasno ukazuju na promjenu sastava materijala. FTIR je koristan za identificiranje i karakteriziranje nepoznatih materijala, otkrivanje onečišćenja u materijalu, pronalaženje aditiva te identifikaciju razgradnje i oksidacije. (ScienceDirect, 2021)

2.3.3 Rendgenska difraktometrija na prahu (XDR)

Rendgenska difrakcija na prahu definira se kao metoda za analizu i karakterizaciju polikristalnih materijala. Na osnovu ove metode dobivaju se podaci o materijalu koji se ispituje kao što je fazni sastav, zastupljenost prisutnih faza, struktura i mikronaprezanja. Metoda je iznimno precizna i nedestruktivna pa se uzorak nakon ispitivanja može sačuvati i koristiti za daljnu analizu. Količina materijala za ovu metodu iznosi između 2 do 20 mg. Ukoliko se ispitivanje vrši u cilju identifikacije prisutnih kristalih faza naziva se kvalitativna rendgenska analiza, a ukoliko se želi odrediti maseni udjel pojedinih kristala u uzorku onda je riječ o kvantitativnoj rendgenskoj analizi. Uređaj uz pomoć kojeg se dobiva difraktogram praha kristala naziva se difraktometar za prah. Difraktogram praha predstavlja rezultat snimanja nekog polikristalnog materijala na difraktometru tj. rezultat djelovanja rendgenskih zraka na kristal. Svaki difraktogram praha sastoji se od pikova (D. Pavkov et al, 2019).

2.4 Opis rada i postupanje s azbestom na siguran način – mjere zaštite na radu

Zaštita radnika od rizika zbog izlaganja azbestu u Hrvatskoj određena je i zapisana u Pravilniku o zaštiti radnika zbog izlaganja azbestu (NN 40/2007). Cilj pravilnika je zaštita radnika od rizika za njihovo zdravlje, uključujući i prevenciju takvih rizika koji nastaju ili bi mogli nastati od izlaganja azbestu na radu. On postavlja granične vrijednosti i druge posebne zahtjeve. U slučaju bilo koje aktivnosti kod koje su radnici izloženi ili mogu biti izloženi prašini koja nastaje od azbesta ili materijala koji sadrži azbest, poslodavac u skladu s odredbama Pravilnika o izradi procjene opasnosti mora procjeniti rizik na način na utvrdi prirodu, stupanj te trajanje izloženosti radnika azbestu. Procjenu rizika poslodavac redovito mora revidirati i dopunjavati u skladu s promjenama koje bi mogle utjecati na izloženost radnika. Poslodavac ne smije raspodijeliti mlade radnike, trudnice i dojilje na radna mjesta gdje bi mogli biti izloženi djelovanju azbesta. Prema pravilniku, poslodavac mora smanjiti izloženost radnika prašini azbesta ili materijala koji sadrže azbest na radnom mjestu na najmanju moguću mjeru i osigurati da u osmosatnom vremenski prilagođenom prosjeku niti jedan radnik nije izložen koncentraciji azbesta u zraku većoj od 0.1 vlakana na cm^3 . U tu svrhu poslodavac mora provoditi sljedeće mjere:

- broj radnika koji su izloženi ili bi mogli biti izloženi ograničiti na najmanju moguću mjeru,
- proces rada mora biti tako planiran, da pri njemu ne nastaje prašina azbesta, a ukoliko to nije moguće tako, da ne dolazi do oslobođanja prašine azbesta u zrak,

- c) svi prostori i oprema za obradu azbesta moraju biti takvi, da je moguće njihovo redovno i učinkovito čišćenje i održavanje prostorija i opreme,
- d) azbest ili materijale, koji sadrže azbest i stvaraju prašinu čuvati i prevažati u ambalaži koja je zatvorena, zapečaćena i označena,
- e) otpatke, koji sadrže azbest, prikupljati i što je moguće prije odvoziti s radnog mjeseta te odlagati u skladu s propisima zaštite okoliša.

Ukoliko je prekoračena granična vrijednost propisana člankom od 0.1 vlakana na cm³ treba utvrditi razloge prekoračenja te se ne smije nastaviti rad na ugroženom području dok se poduzmu odgovarajuće mjere za zaštitu izloženosti radnika. Poslodavac mora radnicima osigurati osobnu zaštitnu opremu za zaštitu organa za disanje u skladu s odredbama Pravilnika o uporabi osobnih zaštitnih sredstava kada sigurnost radnika nije moguće osigurati na drugačiji način. Također, mora voditi evidenciju radnika te specijalistu medicine rada, koji je odgovoran za zdravstveni nadzor, omogućiti uvid u evidenciju. Sve utvrđene slučajeve profesionalnih bolesti, koje su posljedica izlaganju prašini azbesta ili materijala koji sadrži azbest, verificira interdisciplinarna skupina stručnjaka, koju imenuje ministar, nadležan za zdravlje (NN 40/2007).

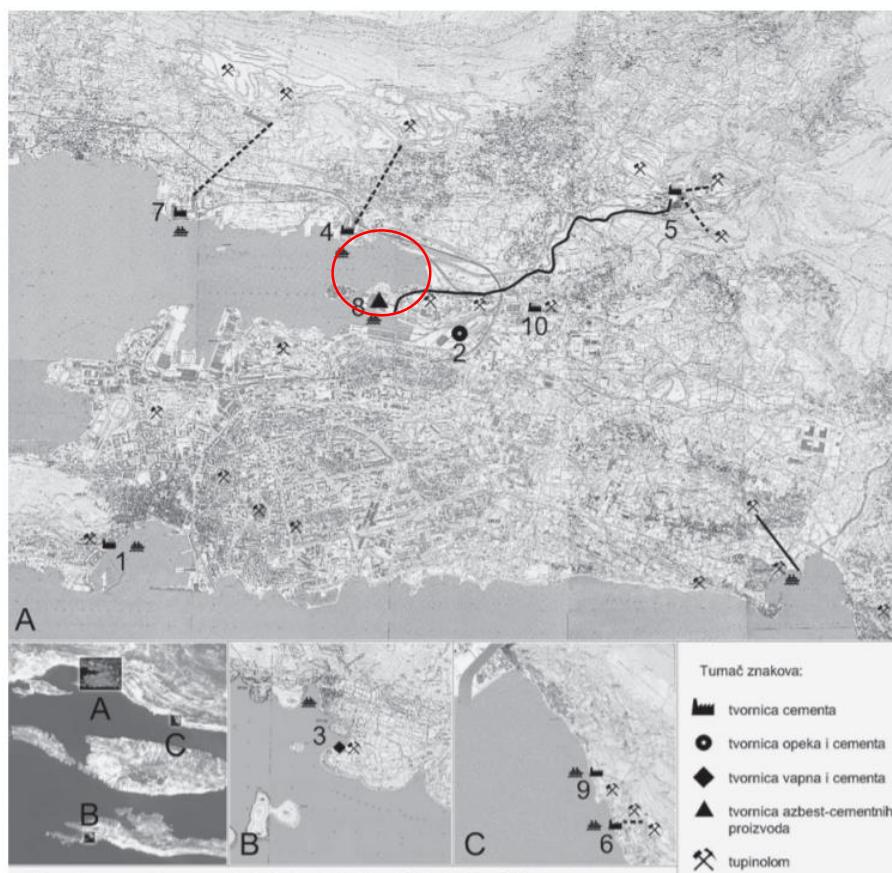
Gospodarenje azbestnim otpadom definirano je Pravilnikom o načinu i postupcima gospodarenja otpadom koji sadrže azbest, a podrazumijeva obavljanje djelatnosti skupljanja, prijevoza, privremenog skladištenja i zbrinjavanja odnosno obrade ili odlaganja azbestnog otpada (NN 42/2007). Azbestni otpad namijenje prijevozu mora se prije prijevoza obraditi površinskim očvršćivanjem ili postupkom otvrđnjivanja ili uništavanja azbestnih vlakana te zapakirati da se spriječi oslobođanje azbestnih vlakana i azbestne prašine u okoliš. Azbestni otpad mora se prije odlaganja obraditi, pakirati ili prekriti dok spremnici i ambalaža koja sadrži azbest moraju biti vidljivo označeni prema posebnom propisu. Azbestni otpad se na odlagalištu mora odlagati isključivo na mjesta vidljivo označena i namijenjena za odlaganje otpada koji sadrži azbest. Odlagatelj azbestog otpada dužan je voditi očeviđnik o nastanku i tijeku otpada i voditi podatke o količini, vrsti, načinu obrade odloženog azbestog otpada te mjestu gdje je azbesti otpad odložen (NN 42/2007).

3. PRAKTIČNI DIO: IDENTIFIKACIJA NOSITELJA AZBESTA U GRAĐEVNOM OTPADU

3.1. Nastanak građevnog otpada (povijest lokacije)

Uzorci za analizu prikupljeni su na dvije lokacije: Vranjic i Lipik.

Azbestni beton se u Hrvatskoj naziva salonit prema latinskom imenu Salona mesta Solina, gdje se nalazila prva tvornica tih proizvoda (Slika 3-1). Za vrijeme Jugoslavije azbestno-cementne proizvode izrađivala je tvornica „Antiša Vučićić“ u Vranjicu pokraj Splita sagrađena 1912. godine. Temeljem Zaključka Vlade Republike Hrvatske od 10. studenoga 2006. godine Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva zaduženo je za provedbu I. faze zbrinjavanja i sanacije azbestno-cementnog otpada iz kruga tvornice Salonit d.d. u stečaju, a Fond za zaštitu okoliša i energetsku učinkovitost za osiguranje finansijskih sredstava potrebnih za provedbu te sanacije. U razdoblju od 4. prosinca 2006. godine do 26. rujna 2007. godine zbrinuto je iz kruga tvornice Salonit d.d. u stečaju ukupno 8000 m^3 azbestno-cementnog otpada (Mladineo, 2009).



Slika 3-1. Prikaz lokacije tvornice „Antiša Vučićić“ u Vranjicu

(Žižić, 2015)

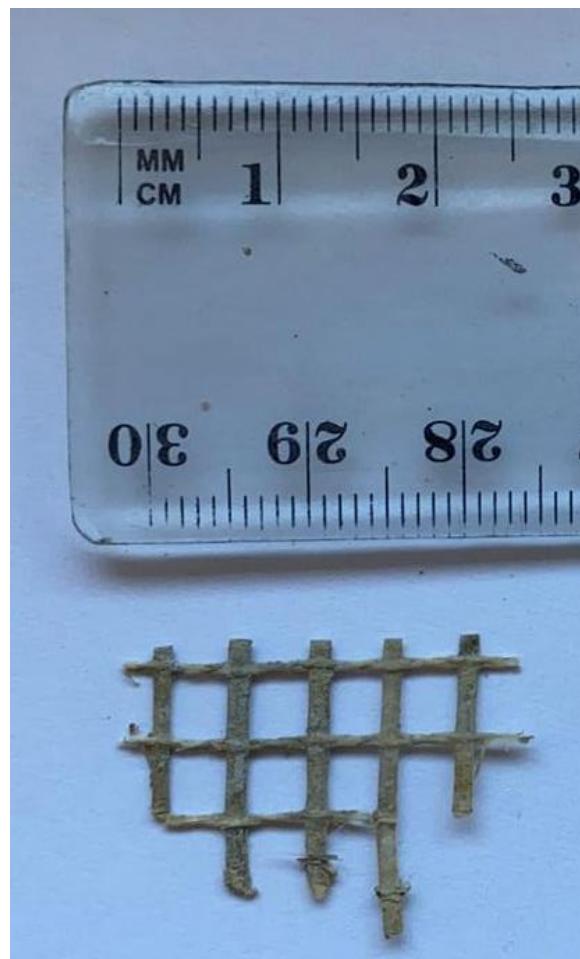
Tvornica stakla Lipik Glas d.o.o osnovana je 1963. godine i nalazi se u gradu Lipiku, županija Požeško-slavonska, u istočnom dijelu Hrvatske, EU. Tvornica je nakon rata (1991. - 1995.) rekonstruirana, a materijal je deponiran na jugoistočnom uglu posjeda. Uklanjanje salonit ploča sa zgrade u nedavnim rekonstrukcijama, radila je profesionalna služba za gospodarenje otpadom iz Osijeka. Proizvodnja stakla je toplinski proces koji koristi i proizvodi inertne mineralne tvari. Izolacija i građevinski elementi ponekad su, osobito u prošlosti, koristili azbest kao vatrostalni materijal s dobrim građevinskim svojstvima. U bivšoj Jugoslaviji, posebno 1960. - 1980-ih, azbestno-cementni proizvodi su se lako proizvodili i koristili, osobito kao krovne ploče, ravne ili valovite (tzv. salonit ploče), cijevi i kanali za vodoopskrbu, kanalizaciju, ventilaciju i zaštita električnih kabela, vodonepropusne pločice za zidove kupaonica, perforirane ploče za stropove u radnim prostorima za veliki broj ljudi (ventilacija i zvučna izolacija). Nije poznato jesu li vatrostalni elementi koji su ugrađivani u šezdesetim godinama sadržavali azbest, stoga je u ovom radu analiziran uzorak s tog područja. Prema Odjelu za javno zdravstvo, svaka zgrada izgrađena prije 2000. godine mogla bi imati azbestnih elemenata i materijala. (Report_RGNF, 2019) .

3.2. Makroskopski opis uzorka

Uzorak S2 prethodnim tretmanom drobljenja prosijan je na klasu 64/32 mm (slika 3-2) dok je uzorak S6 drobljen i prosijan na klasu 32/16 mm (slika 3-3). Za ova dva uzorka nije bilo potrebe dodatno ih usitnjavati dok to nije slučaj za uzorak S7 (slika 3-4) kojeg je bilo potrebno usitniti do klase 32/16mm.



Slika 3-2. Uzorak S2, klasa 64/32 mm



Slika 3-3. Uzorak S6, klasa 32/16 mm



Slika 3-4. Uzorak S7, prije usitnjavanja

Uzorci su makroskopski pregledani optičkim stereomikroskopom Olympus SZX10 (slika 3-5) s maksimalnim uvećanjem od 63x.



Slika 3-5. Pregledavanje uzorka na stereomikroskopu Olympus SZX10

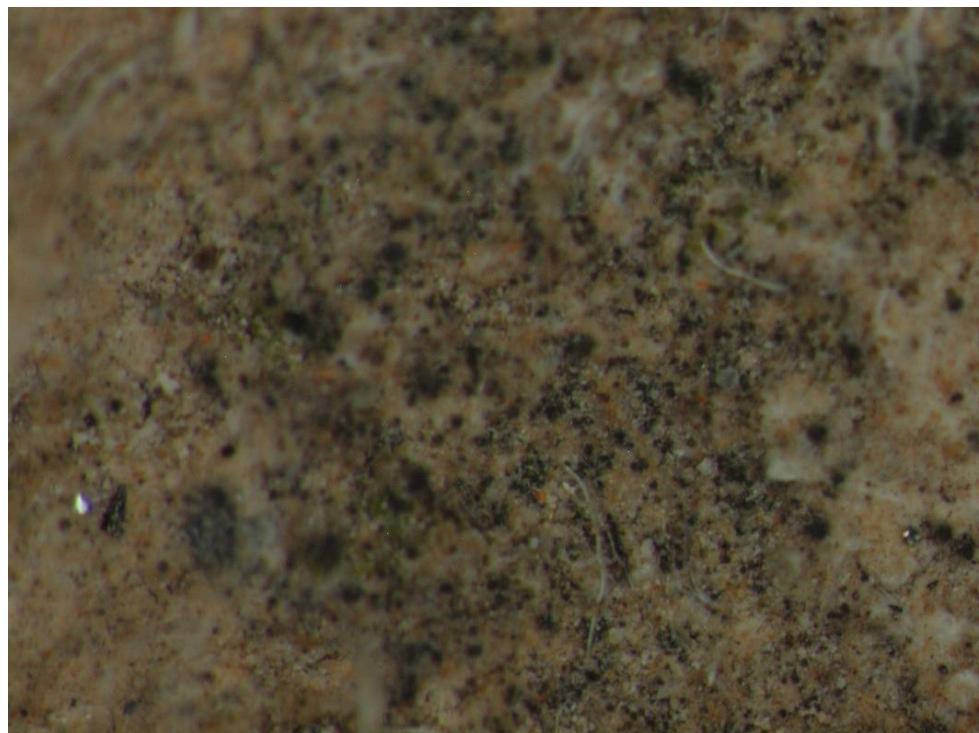
Analizirana su 3 uzorka : UZORAK S2, UZORAK S6 I UZORAK S7 i dobivene sljedeće slike:



Slika 3-6. Uzorak S2, povećanje 63x, uzorak je s lokacije tvornice stakla u Lipiku, cigla žute boje



Slika 3-7. Uzorak S6, povećanje 63x, uzorak je s lokacije tvornice stakla u Lipiku, mrežica sive boje



Slika 3-8. Uzorak S7, povećanje 63x, uzorak je s lokacije Vranjic, salonit ploča sive boje

3.3. Laboratorijske metode

Ispitivanje prisustva azbesta u uzorcima provodilo se u „METRIS-u“, akreditiranom ispitnom laboratoriju za analize metala i materijala u Puli, koji je razvio vlastitu metodu pod nazivom RU-AZ-1/0-1/2019. Metoda se sastoji od 3 uzastopna ispitivanja, odnosno tri neovisne analitičke provjere koje su navedene u tablici 3-1.

Tablica 3-1. Analize za utvrđivanje prisutnosti azbestnih vlakana (Report_RGNF, 2019)

Analiza	Opis
SEM	analiza površine materijala pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa (Scanning Elektronski mikroskop-SEM) u nano ljestvici
EDS	EDS mikroanaliza kemijskog sastava materijala pomoću elektronskog skenirajućeg mikroskopa (Rendgenska spektroskopija s disperzijom energije - EDS)
FT-IR	FT-IR analiza kemijskog sastava materijala pomoću infracrvene spektroskopske metode s Fourierovom transformacijom (FT-IR)

Uzorci za analizu moraju biti označeni, fotografirani, dobro zapakirani, u čvrstom stanju - aglomeratu te minimalne mase 1 grama. Prva analiza koja se provodi je analiza površine materijala pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa u nano ljestvici. Uzorci se postavljaju na nosač u komori (Slika 3-9), komora se zatvara i pumpa na željenu razinu vakuma, u ovom slučaju na 100 Pa obzirom da se radi o nevodljivim uzorcima. Površina uzorka treba biti okomita na snop elektrona prilikom skeniranja. Početno uvećanje mora biti minimalno 2000x, a napon između 5-20kV. Druga analiza koja se provodi je EDS mikroanaliza kemijskog sastava materijala pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa. Kemijski sastav izražava se tablicom s masenim udjelima uz standardnu devijaciju elemenata u uzorku. Kombinacijom SEM-morfološke analize i analize kemijskog sastava pomoću EDS analize moguće je razlikovati azbestna vlakna od ne-azbestnih te međusobno različita azbestna vlakna. Vlakno je bilo koja čestica duža od 5 μm , uža od 3 μm , čiji je omjer dužine i promjera 3:1. Azbestom se smatraju sljedeći silikatni minerali, koje možemo podijeliti u dvije grupe: amfiboli: krokidoliti, amoziti, antofiliti, tremoliti te aktinoliti; i serpentini: krizotili ili bilo koje mješavine koje ih sadrže.

Prema SEM/EDS analizi azbestom se smatra vlakno:

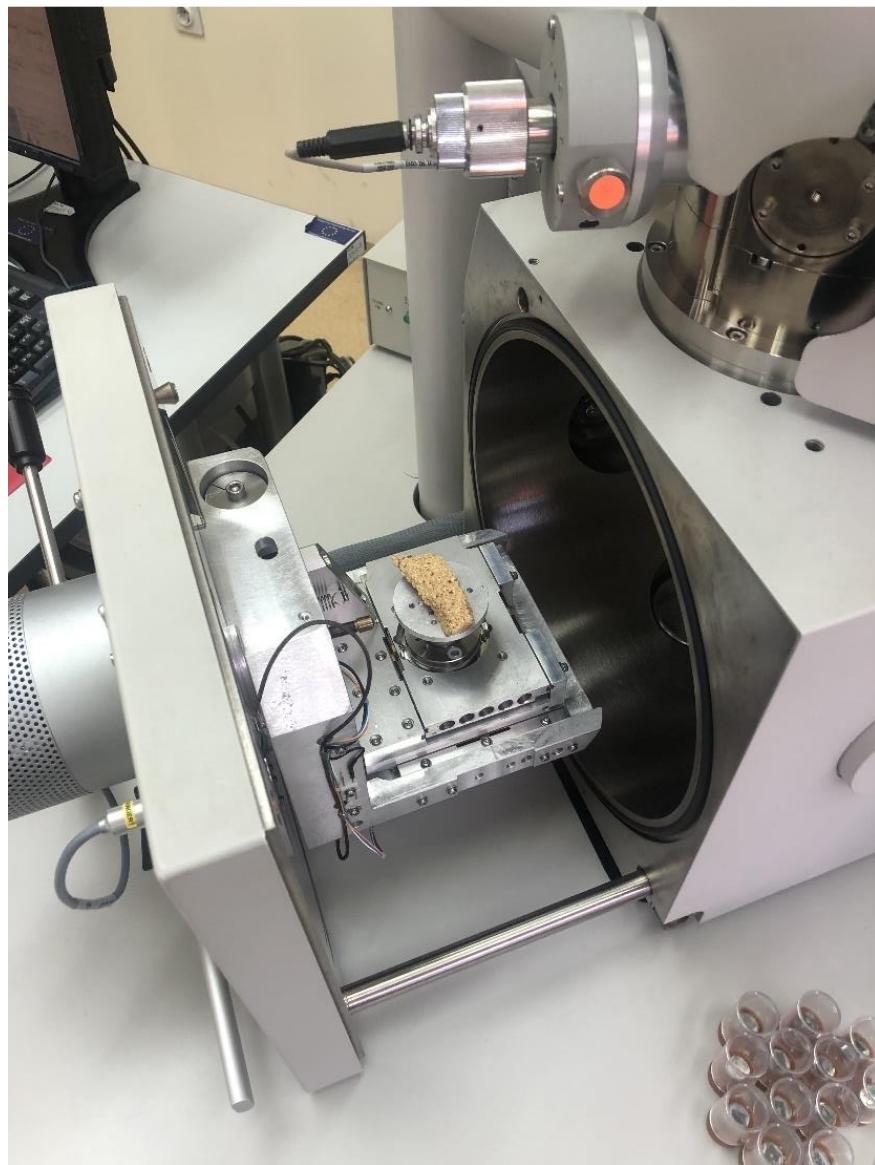
- koje ima EDS spektar isti kao referentni uzorak vlakna azbesta u bazi podataka;
- čiji EDS spektar ima iste elemente kao referentni spektar azbestnog vlakna, ali s promjenama u kemijskom sastavu do $\pm 30\%$;
- čiji EDS spektar sadrži elemente tipične za referentna vlakna, ali također sadrži elemente iz poznatog onečišćenja;
- ukoliko je promjer vlakana premalen za uspješno provođenje EDS analize ($0,2 \mu\text{m}$ ili manje).

Vlakno se smatra ne-azbestnim ukoliko:

- je promjera $> 0,2 \mu\text{m}$ i ne sadrži većinski metale ili silicij;
- njegov EDS spektar sadrži neke ili sve elemente bar jednog referentnog uzorka azbestnog vlakna, ali su omjeri kemijskog sastava vrlo različiti od referentnog (npr. visok udio Ca, vrlo nizak udio Si, vrlo nizak udio Mg)
- njegov EDS spektar sadrži visoke udjele elemenata koji se ne nalaze u nekom od referentnih vrsta azbesta i nema znakova očite kontaminacije vlakana (npr. vrlo visok udio Fe, vrlo nizak udio Si).

Treća analitička provjera je FT-IR analiza koja je odradena na FT-IR spektroskopu Tensor 27 Bruker metodom izrade KBr pastile. FT-IR analizom izradom KBr pastile, analizirano je oko 3

milograma ispitnih uzoraka (radni nazivi-Uzorak S2, S6 i S7). Nakon izrade, pastile su sušene na 60 °C preko noći kako bi se uklonila suvišna vlaga.

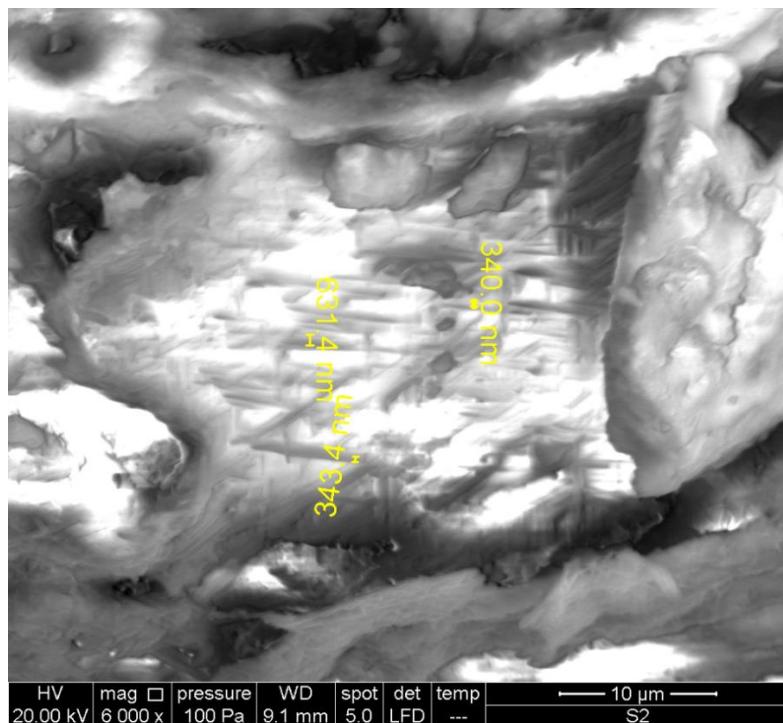


Slika 3-9. Postavljanje uzorka na nosač u komori SEM-a

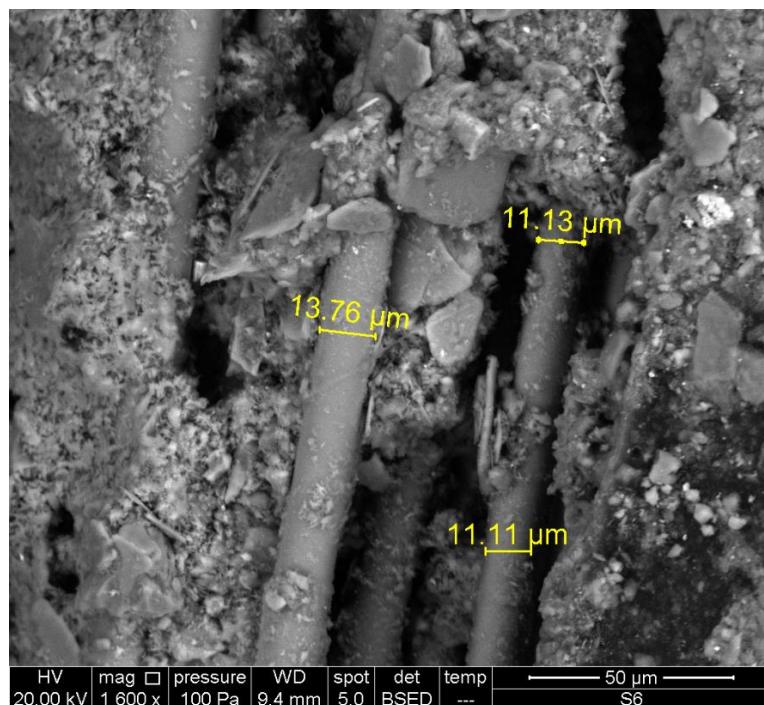
4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1 Rezultati SEM-a i EDS-a

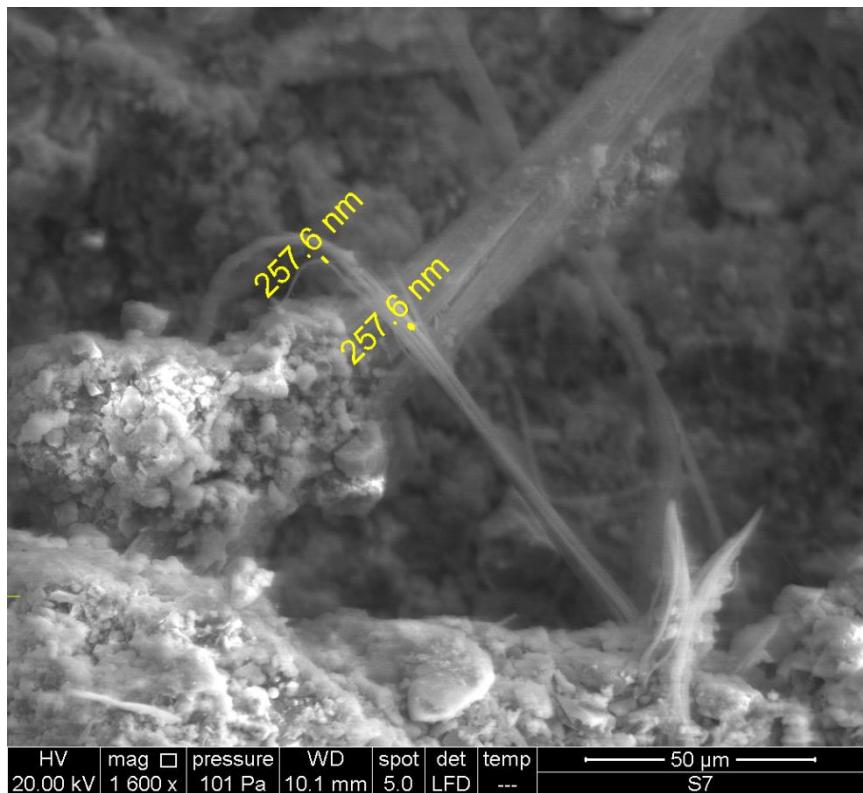
Nakon pregleda uzorka SEM-om uočene su vlaknaste strukture u sva tri uzorka (slike 4-1, 4-2 i 4-3).



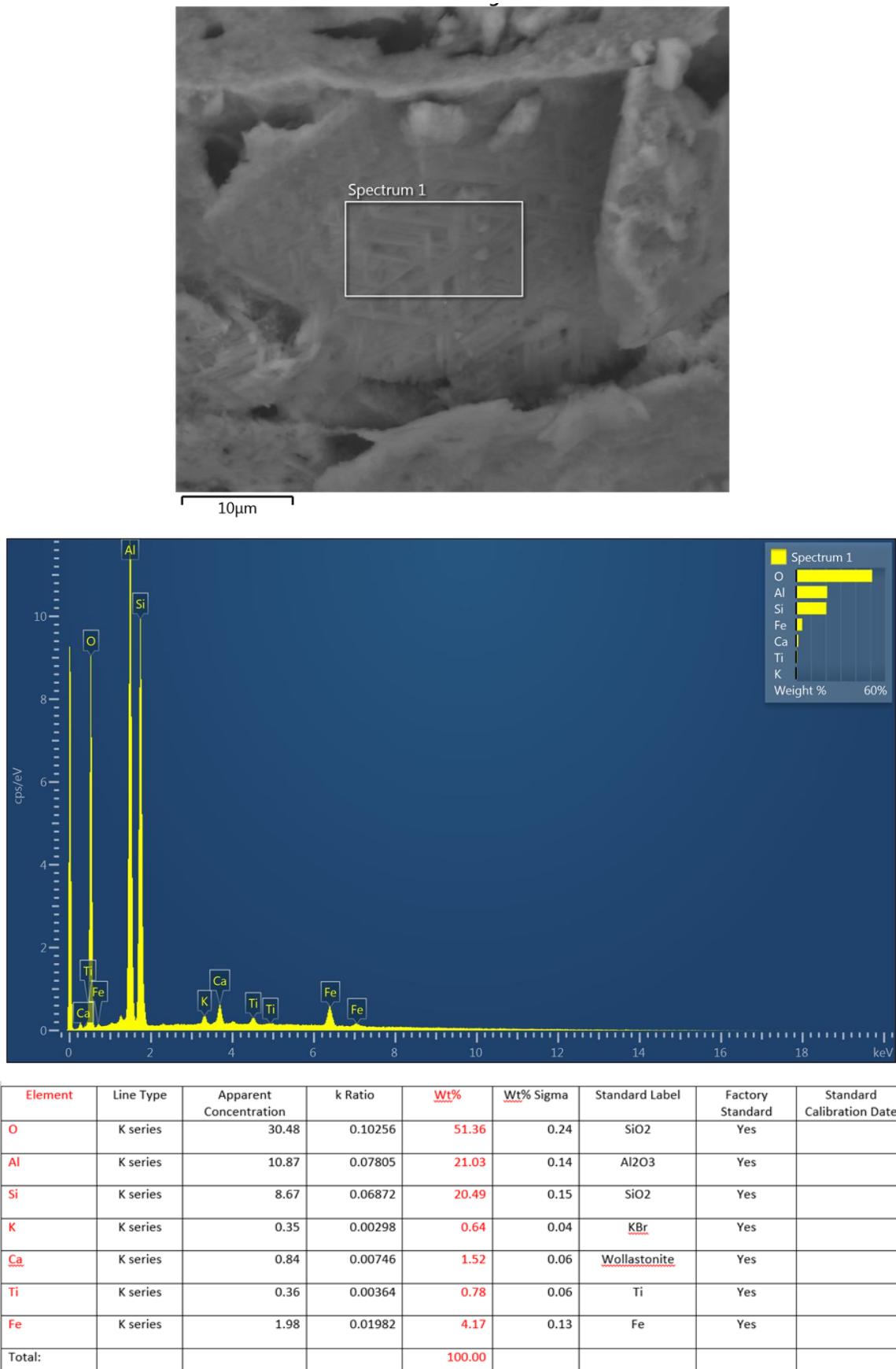
Slika 4-1. Površinska SEM slika uzorka S2 s lokalitetom Lipik (uvećanje: 6000X)



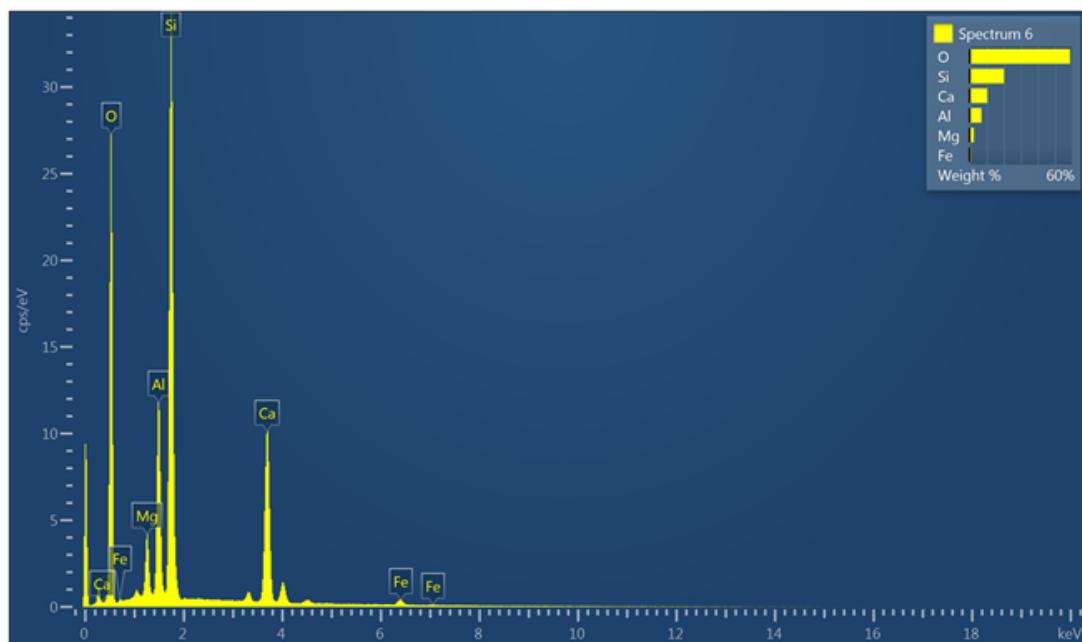
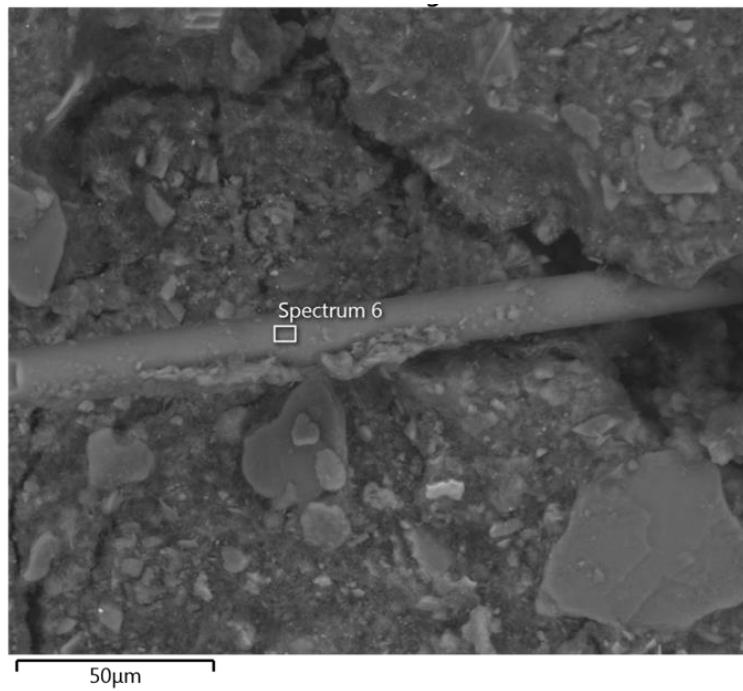
Slika 4-2. Površinska SEM slika uzorka S6 s lokalitetom Lipik (uvećanje: 1600X)



Slika 4-3. Površinska SEM slika uzorka S7 s lokaliteta Vranjic (uvećanje: 1600X)

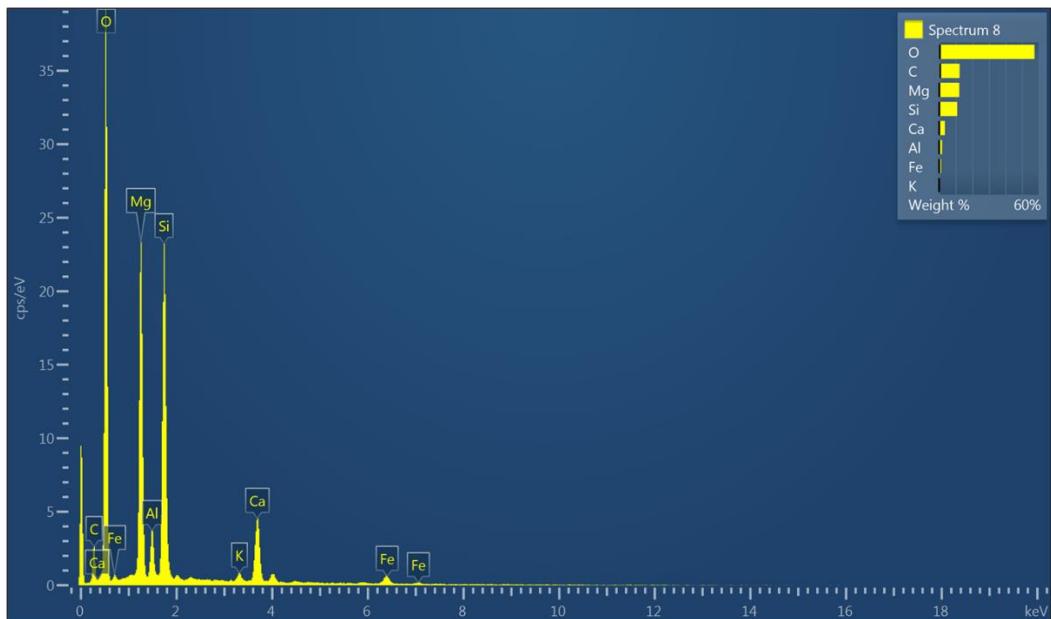
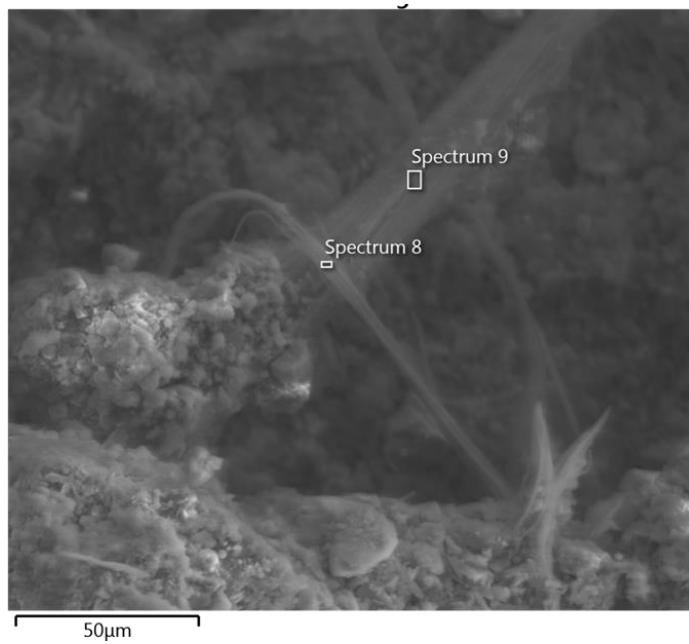


Slika 4-4. Rezultati mikroanalize EDS-a uzorka S2 s lokaliteta Lipik (W% - maseni postotak kemijskog elementa na površini uzorka u točki)



Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Standard Label	Factory Standard	Standard Calibration Date
O	K series	90.03	0.30297	58.90	0.19	SiO ₂	Yes	
Mg	K series	3.43	0.02274	2.55	0.05	MgO	Yes	
Al	K series	10.37	0.07447	7.00	0.07	Al ₂ O ₃	Yes	
Si	K series	30.08	0.23833	20.22	0.12	SiO ₂	Yes	
Ca	K series	18.09	0.16162	10.43	0.09	Wollastonite	Yes	
Fe	K series	1.31	0.01306	0.90	0.06	Fe	Yes	
Total:				100.00				

Slika 4-5. Rezultati mikroanalize EDS-a uzorka S6 s lokaliteta Lipik (W% - maseni postotak kemijskog elementa na površini uzorka u točki)



Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Standard Label	Factory Standard	Standard Calibration Date
C	K series	5.21	0.05214	12.40	0.64	C Vit	Yes	
O	K series	129.79	0.43677	57.61	0.48	SiO ₂	Yes	
Mg	K series	21.43	0.14215	12.17	0.16	MgO	Yes	
Al	K series	2.92	0.02101	1.77	0.07	Al ₂ O ₃	Yes	
Si	K series	20.25	0.16047	10.98	0.14	SiO ₂	Yes	
K	K series	0.90	0.00759	0.39	0.04	KBr	Yes	
Ca	K series	7.91	0.07068	3.52	0.08	Wollastonite	Yes	
Fe	K series	2.20	0.02199	1.17	0.08	Fe	Yes	
Total:				100.00				

Slika 4-6. Rezultati mikroanalize EDS-a uzorka S7 s lokaliteta Vranjic (W% - maseni postotak kemijskog elementa na površini uzorka u točki)

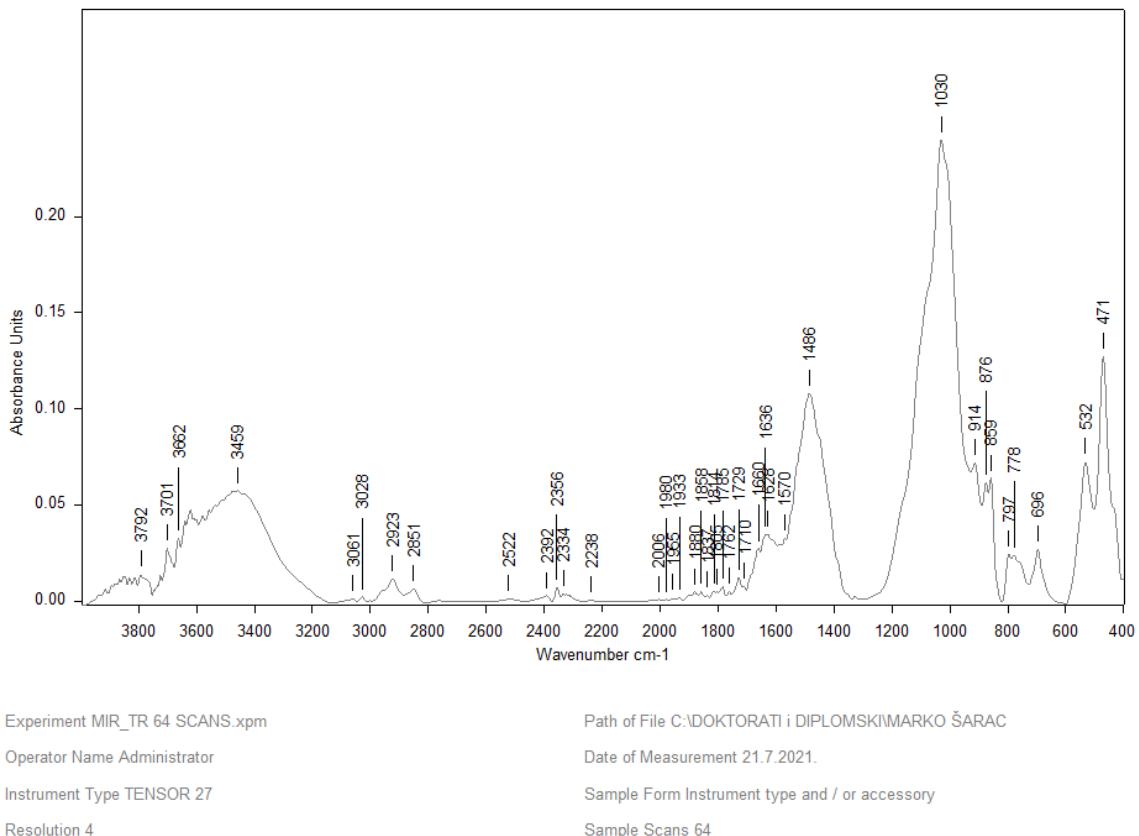
Kod uzorka S2 vidi se mrežica, koja izgledom ne upućuje na azbestna vlakna međutim dimenzija vlakana je manja od 2 mikrometra što bi moglo odgovarati azbestnim vlaknima (slika 4-1). Radila se dodatna provjera pomoću EDS-a gdje se gledao kemijski sastav. Kemijski sastav nije daleko od azbesta, jer bi azbest trebao sadržavati puno silicija kao i u ovom slučaju, međutim uzorak S2 sadržava i puno aluminija (Slika 4-4). Zaključuje se po strukturi i sastavu kako se ne radi o azbestnim vlaknima već o kristalima, najvjerojatnije alumosilikatima.

Kod uzorka S6 vidi se jasna razlika između njega i uzorka S2. Vlakna su puno veća i deblja od azbestnih vlakana (Slika 4-2). Kod ovakvog uzorka EDS analiza nije ključna jer se već po samoj debljini vlakna vidi odstupanje od kriterija za azbestna vlakna.

Uzorak S7 na SEM-u pokazuje vlaknastu strukturu čija vlakna debljinom i veličinom odgovaraju azbestnim vlaknima, manja su od 0,2 mikrometra (Slika 4-3). EDS analiza daje spektar sličan referentnom uzorku vlakana azbesta u bazi podataka (Slika 4-6). Kao dodatna potvrda radi se FT-IR analiza.

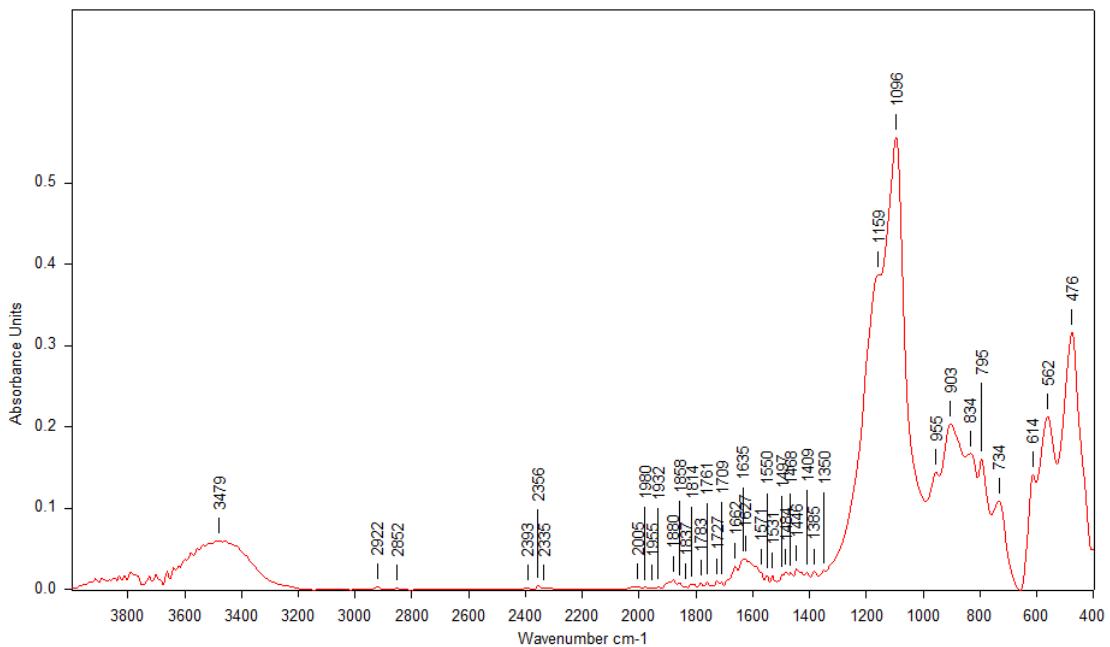
4.2 Rezultati FT-IR-a

Dobiveni spektri rezultat su srednje vrijednosti 64 snimljena spektra, a rezolucija snimanja je 4 cm^{-1} . Na spektrima su označene vrijednosti dobivenih vrpci.



Slika 4-7. FT-IR spektar uzorka S6 s lokaliteta Lipik

Uzorak S6 (slika 4-7) – izražene vrpce alumosilikata (1030 cm^{-1} , $797\text{-}778\text{ cm}^{-1}$ istezanje vrpce Si-O, 532 Si-O-Al i $471\text{ Si-O-Si cm}^{-1}$), $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ istezanje OH vrpci, 3662 cm^{-1} Al---O-H istezanje, aditivi za povećanje plastičnosti materijala ($2005\text{-}1486$, $914\text{-}859\text{ cm}^{-1}$).



Experiment MIR_TR 64 SCANS.xpm

Operator Name Administrator

Instrument Type TENSOR 27

Resolution 4

Path of File C:\DOCTORATI i DIPLOMSKI\MARKO ŠARAC

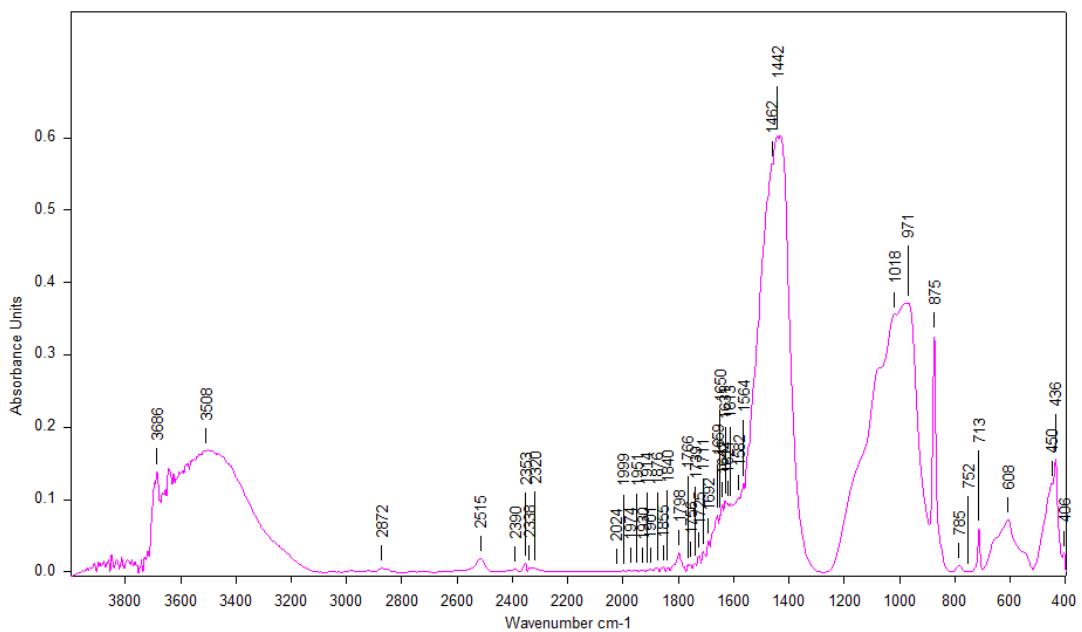
Date of Measurement 21.7.2021.

Sample Form Instrument type and / or accessory

Sample Scans 64

Slika 4-8. FT-IR spektar kompozitnog uzorka S2 s lokaliteta Lipik

Uzorak S2 (slika 4-8) – izražene vrpce silikata ($1159, 1096, 795, 734, 614, 476 \text{ cm}^{-1}$ SiO_2), 3479 cm^{-1} istezanje OH vrpcu, $2005-1350 \text{ cm}^{-1}$ oksidi metala, aditivi za povećanje plastičnosti materijala ($955-834$ i 562 cm^{-1}).



Experiment MIR_TR 64 SCANS.xpm

Operator Name Administrator

Instrument Type TENSOR 27

Resolution 4

Path of File C:\DOKTORATI i DIPLOMSKI MARKO ŠARAC

Date of Measurement 21.7.2021.

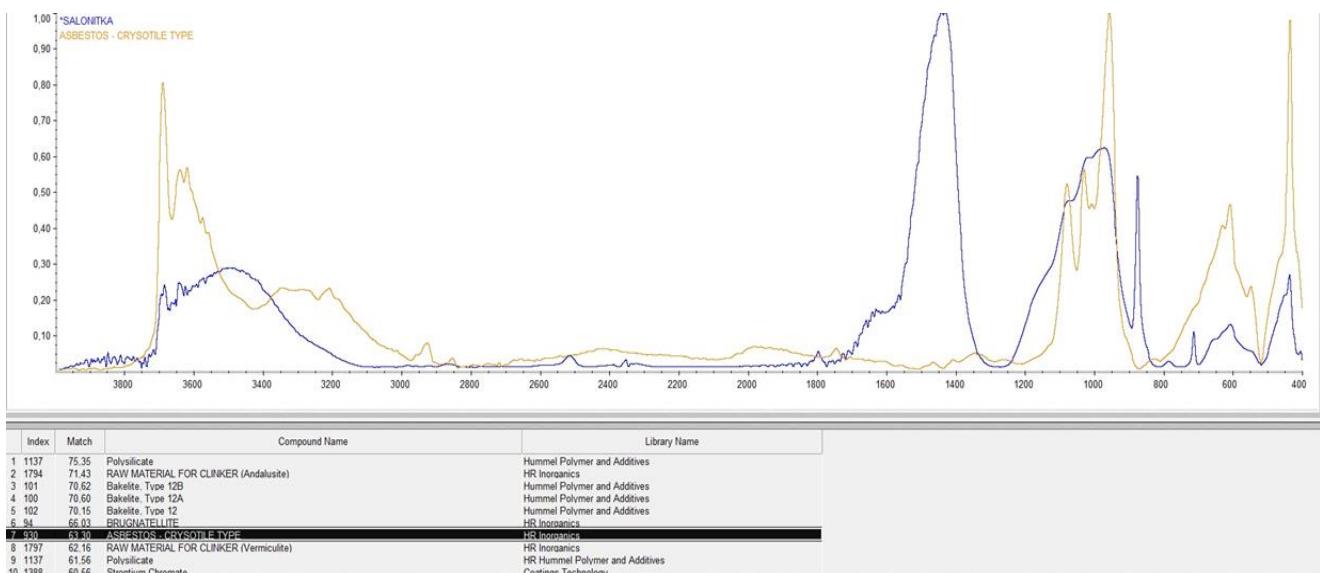
Sample Form Instrument type and / or accessory

Sample Scans 64

Slika 4-9. FT-IR spektar kompozitnog uzorka S7 s lokaliteta Vranjic

Uzorak S7 (slika 4-9) – izražene vrpce kalcijevog karbonata ($1442, 875, 713\text{ cm}^{-1}$), kalcijeva oksalata (1462 cm^{-1}), silikata ($1018, 971, 608$ i 436 cm^{-1}).

Usporedbom spektra ovog uzorka (plava linija) s dostupnim spektrima iz biblioteke utvrđena je određena podudarnost s bijelim azbestom-krizotilom (slika 4-10)



Slika 4-10. Usporedba uzorka S7 sa azbestom-krizotilom

Kao zaključak i sažetak provedenih metoda na sva tri uzorka, u tablici 4-1 prikazana je usporedba uzoraka i provedenih metoda, odnosno pozitivnih i negativnih rezultata dobivenih testiranjem uzoraka na azbest.

Tablica 4-1. Usporeba uzoraka kroz 3 analitičke provjere

	SEM	EDS	FT-IR
UZORAK S2	da	ne	ne
UZORAK S6	ne	ne	ne
UZORAK S7	da	da	da

5. ZAKLJUČAK

Azbest predstavlja zdrastveni rizik za respiratorni sustav, a bolesti uzrokovane azbestom biti će prisutne još nekoliko desetaka godina nakon zabrane proizvodnje, prometa i upotrebe azbesta jer će biti potrebno dekontaminirati onečišćena područja. Takvi materijali se najčešće nalaze u proizvodima kao što su žbuka, izolacijski elementi i salonitne ploče. Krizotil, krokidolit, amozit, antofilit, aktinolit i tremolit su vrste azbesta, inertni i vrlo otporni, a njihova opasnost je to što su vlakna i iglice promjera manjeg od $0,2 \mu\text{m}$.

Obzirom da je Europski parlament 1976. godine donio Direktivu o ograničenju proizvodnje i uporabe azbesta, sve zemlje članice moraju napustiti i potpuno zabraniti upotrebu određenih opasnih tvari, među kojima je i azbest. Temeljem Zaključka Vlade Republike Hrvatske od 10. studenoga 2006. godine Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva zaduženo je za provedbu I. faze zbrinjavanja i sanacije azbestno-cementnog otpada iz kruga tvornice Salonit d.d. u stečaju.

U ovom diplomskom radu od raspoloživih metoda i tehnika koristile su se one najselektivnije i najspecifičnije za taj tip istraživanja, a to su pretražujući elektronski mikroskop sa tehnikom energetski disperzivne spektroskopije (SEM s EDS) te FT-IR analiza kemijskog sastava materijala pomoću Fourier-Transform infracrvene spektroskopske metode.

Prema rezultatima analize uzorka iz Vranjica i Lipika, azbest se još uvijek može pronaći na području tvornice Salonit d.d. u stečaju iako je s tog područja u razdoblju od 4. prosinca do 26. rujna 2007. godine zbrinuto ukupno 8000 m^3 azbestno-cementnog otpada. Na području Lipika analizom dva uzorka nisu pronađena azbestna vlakna. Dakle, u uzorcima S6 i S7 nije pronađen azbest, dok u uzorku S2 jeste.

Kao zaključak rada potrebna je daljnja edukacija i informiranje stanovništva o načinu rukovanja i zaštite prilikom gospodarenja takvom vrstom otpada.

6. LITERATURA

- ĐUREK, D., 2016. *Gospodarenje azbestnim otpadom.* Završni rad, Sveučilište Sjever, Varaždin
- HRN EN ISO 21365: 2019, Kvaliteta tla – Konceptualni modeli lokacija za potencijalno onečišćene lokacije
- MLADINEO V., 2009. *Zbrinjavanje građevinskog otpada koji sadržava azbest u Republici Hrvatskoj.* Stručni rad, Fond za zaštitu okoliša i energetsku unčikovitost, Zagreb.
- NARODNE NOVINE br. 94/13. Zakon o održivom gospodarenju otpadom. Zagreb: Narodne novine d.d.
- NARODNE NOVINE br. 40/2007. Pravilnik o zaštiti radnika zbog izlaganja azbestu. Zagreb: Narodne novine d.d.
- NARODNE NOVINE br.42/2007. Pravilnik o načinu i postupcima gospodarenja otpadom koji sadrže azbest. Zagreb: Narodne novine d.d.
- PAVKOV D.V., BAKIĆ M.G., MAKSIMOVIĆ V., MATOVIĆ B., ĐUKIĆ M., 2019. *Rendgenska difraktometrija praha – XRPD;* Sinteza
- SRPAK M., ZEMAN S., 2017. *Zbrinjavanje azbestnog otpada.* Zbornik radova Međimurskog veleučilišta u Čakovcu, 8 (2), 95-106
- ŠPANOVIĆ A., 2010. *Ekološki, javnozdrastveni i tehnički aspekt upotrebe azbesta u gradevinarstvu.* Seminarski rad, Prirodoslovno - matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb
- TEHNIČKA ENCIKLOPEDIJA, 1.svezak A-Beta, 1963. Azbest
- VUČINIĆ J., KIRIN S., KOVAČEVIĆ S., 2007. *Analize proizvodnje azbesta i posljedice na zdravlje ljudi;* Sigurnost; 49 (2); 137-144

INTERNET IZVORI

- AZBEST (2017). URL: <http://www.epa.org.me/images/publikacije/prirucnik-za-azbest.pdf> (8.8.2021)
- CIAN D.O.O. (2020). URL: <https://www.cian.hr/environmental-protection-gallery-det.php?id=1&lang=HR> (8.8.2021)
- ELECTRON MICROSCOPY FACILITY (2021). URL:
<https://www.umassmed.edu/cemf/whatisem/> (10.8.2021)
- EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY (2021). URL: <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/progress-in-management-of-contaminated-sites-3> (19.8.2021)
- PROSTOR (2015). URL: file:///C:/Users/Dell/Downloads/04_zizic2.pdf (12.8.2021)

REPORT_RGNF (2019). URL: file:///C:/Users/Dell/Downloads/Report_RGNF.pdf (12.8.2021)

SCIENCECIRECT (2021). URL: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/fourier-transform-infrared-spectroscopy> (14.8.2021)



KLASA: 602-04/21-01/166
URBROJ: 251-70-11-21-2
U Zagrebu, 13.09.2021.

Marko Šparac , student

RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM 602-04/21-01/166, URBROJ: 251-70-11-21-1 od 03.05.2021. priopćujemo vam temu diplomskog rada koja glasi:

IDENTIFIKACIJA NOSITELJA AZBESTA U INDUSTRIJSKOM I GRAĐEVNOM OTPADU

Za voditeljicu ovog diplomskog rada imenuje se u smislu Pravilnika o izradi i obrani diplomskog rada Doc.dr.sc. Anamarija Grbeš nastavnik Rudarsko-geološko-naftnog-fakulteta Sveučilišta u Zagrebu i suvoditeljicu Doc.dr.sc.Vedrana Špada.

Voditelj

(potpis)

Doc.dr.sc. Anamarija Grbeš

(titula, ime i prezime)

Predsjednik povjerenstva za
završne i diplomske ispite:

(potpis)

Doc.dr.sc. Dubravko
Domitrović

(titula, ime i prezime)

Suvoditeljica

(potpis)

Doc.dr.sc.Vedrana Špada

(titula, ime i prezime)

Prodekan za nastavu i studente:

(potpis)

Izv.prof.dr.sc. Dalibor
Kuhinek

(titula, ime i prezime)