Vremenske varijacije koncentracije atmosferskih polutanata u južnom dijelu Slavonije

Miškić, Josipa

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:324257

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski studij kemije

Josipa Miškić

VREMENSKE VARIJACIJE KONCENTRACIJE ATMOSFERSKIH POLUTANATA U JUŽNOM DIJELU SLAVONIJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor: doc.dr.sc. Elvira Kovač-Andrić

Osijek, 2019.

ZAHVALE

Prvenstveno bih se htjela zahvaliti svojoj mentorici doc.dr.sc. Elviri Kovač-Andrić ukazanom povjerenju, prenesenom znanju, strpljivosti, podršci i pomoći tijekom cijelog studija i pisanja ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem se i doc.dr.sc. Brunislavu Matasoviću na tehničkoj podršci tijekom pisanja rada.

Zahvaljujem se i ostalima koji su mi bili podrška a najviše svojim roditeljima koji su mi omogućili bezbrižno školovanje i studiranje.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku Diplomski rad

Odjel za kemiju

Diplomski studij kemije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

VREMENSKE VARIJACIJE KONCENTRACIJE ATMOSFERSKIH POLUTANATA U JUŽNOM DIJELU SLAVONIJE

Josipa Miškić

SAŽETAK RADA

Onečišćenje zraka postao je globalni problem koji ne poznaje granice. U ovom radu su prikazani rezultati mjerenja koncentracija atmosferskih polutanata u južnom dijelu Slavonije za 2015.,2016., i 2017. godinu. Sve koncentracije praćenih polutanata mjerene su automatskim analizatorima koji su u vlasništvu Ministarstva zaštite okoliša i prirode, a mjerna postaja smještena je u prigradskoj industrijskoj zoni Slavonskog Broda. Analizom podataka dobiveni su rezultati iz kojih se može pretpostaviti da su koncentracije polutanata u zraku uglavnom antropogenog podrijetla. Koncentracije nekih polutanata se pravilno smanjuju i povećavaju tijekom određenih godišnjih doba ili doba dana što je dokaz fotokemijskih reakcija.

U metodičkom dijelu diplomskog rada obrađena je nastavna jedinica „Kisik“ za 3. razred gimnazije. Sastoji se od pripreme za nastavni sat koja uključuje plan učeničkog zapisa i radnog listića. Predviđen je frontalni rad s učenicima, zaključno s ponavljanjem nastavne jedinice pomoću predviđenog radnog listića.

Ključne riječi: Slavonski Brod**,** atmosfera, polutanti, meteorološki parametri

Diplomski rad obuhvaća: 82 stranica, 37 slika i 2 tablica

Jezik izvornika: Hrvatski

Mentor: doc. dr. sc. Elvira Kovač-Andrić

Rad prihvaćen: 6.9.2019.

Stručno povjerenstvo: 1. Doc. dr. sc. Vlatka Gvozdić

2. Doc.dr.sc. Elvira Kovač – Andrić

3. Doc. dr. sc. Brunislav Mataović

Rad je pohranjen u knjižnici Odjela za kemiju, Ulica Franje Kuhača 20, 31000 Osijek

BASIC DOCUMENTATION CARD

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek Graduation thesis

Department of Chemistry

Graduate University Study Programme in Chemistry

Scientific field: Natural Science

Scientific discipline: Chemistry

TEMPORAL VARIATIONS IN THE CONCENTRATION OF ATMOSPHERIC POLLUTANTS IN SOUTHERN SLAVONIA

Josipa Miškić

ABSTRACT

Air pollution has become a global problem that knows no boundaries. This paper presents the results of measurements of atmospheric pollutants in the southern part of Slavonia for 2015, 2016, and 2017. All concentrations of monitored pollutants were measured by automatic analyzers owned by the Ministry of Environment and Nature, and the local station was located in the suburban industrial area of Slavonski Brod. By analyzing the results obtained, it can be observed that the concentration of pollutants would be in the air of mainly anthropogenic origin. Concentrations of some pollutants properly decrease and increase during certain seasons or days, which is evidence of photochemical reactions.

In the methodical part of the diploma thesis, the unit "Oxygen" was analyzed for the 3rd grade of high school. It consists of teacher preparation that includes a plan for student records and a worksheet. Frontal work with students is foreseen, including the repetition of teaching units using the provided worksheet.

Key words: Slavonski Brod, atmosphere, pollutants , meteorological parameters

Graduation thesis includes: 82 pages, 37 pictures i 2 tabels

Original language: Croatian

Supervisor: Assist. Prof. Elvira Kovač-Andrić

Thesis accepted: 6.9.2019.

Reviewers: 1. Assist. Prof. Vlatka Gvozdić

2. Assist. Prof. Elvira Kovač-Andrić

3. Assist. Prof. Brunislav Matasović

Thesis deposited in Department of Chemistry library, Ul. Franje Kuhača 20, 31000 Osijek

Sadržaj

1. UVOD 7

2.LITERATURNI PREGLED 8

1.1. Fizikalna i kemijska svojstva atmosfere 8

2.2. Kemija stratosfere 10

2.3. Kemija troposfere 11

2.4. Atmosferski polutanti 14

2.4.1.Sumporov(IV) oksid 15

2.4.2.Sumporovodik 17

2.4.3. Dušikovi oksidi 18

2.4.4. Ozon 20

2.4.5. Benzen 23

2.4.6. Benzo(a)piren 25

2.4.7. Lebdeće čestice 26

2.5. Izvori zagađenja 28

2.6. Utjecaj onečišćenja zraka na okoliš 29

2.6.1. Nastanak kiselih kiša 30

2.6.2. Ozonska rupa 32

2.6.3. Globalno zagrijavanje 34

2.6.4. Utjecaj onečišćenja zraka na ljudsko zdravlje 36

2.7. Obrada rezultata mjerenja 40

2.7.1. Analiza raspodjele mjernih podataka 40

2.7.2. Zračne trajektorije 42

2. EKSPERIMENTALNI DIO 43

3.1. Opis mjerne postaje 43

3.2. Postupak mjerenja koncentracije polutanata 44

3. REZULTATI I RASPRAVA 47

4.1. Koncentracije SO_2 47

4.2. Koncentracije H_2S 49

4.3. Koncentracije NO_x i ozona 50

4.4. Koncentracije benzena 56

4.5. Koncentracije lebdećih čestica PM_{10}, $PM_{2,5}$ i bezo(a)pirena 58

4.6.Korelacija 61

4.6.1. Dijagrami raspršenja 62
4.7. Koncentracije polutanata i meteorološki parametri 67
5.METODIČKI DIO 72
5.1. Priprema za nastavni sat: Kisik 72
5.2. Primjer radnog listića- Kisik 77
5.3. Rješenja radnog listića: 78
6. ZAKLJUČAK 79
7. LITERATURA 80

1. UVOD

Zemljina atmosfera je plinoviti omotač oko površine Zemlje koji se sastoji od čvrstih, plinovitih i kapljevitih (aerosola) čestica. Čestice u atmosferu dospijevaju antropogenim, biogenim i geogenim djelovanjem. Antropogena i prirodna onečišćenja najprije dospijevaju u najniži sloj atmosfere, to jest u troposferu. Troposfera je prizemni ujedno najniži i najgušći dio, koji se nalazi između Zemljine površine i tropopauze. Atmosferski uvjeti, odnosno različiti meteorološki parametri određuju vrijeme zadržavanje prisutnih tvari, prijenos i njihovo uklanjanje iz atmosfere. Pojedine tvari koje mogu neposredno ili direktno utjecati na ljudsko zdravlje i prirodnu ravnotežu nazivaju se polutanti. Polutanti su kemijski spojevi, kemijski elementi i čestice čije koncentracije premašuju granične vrijednosti pri bilo kojim atmosferskim uvjetima i na taj način ugrožavaju živi svijet.

Cilj ovog diplomskog rada je analizirati izmjerene koncentracije atmosferskih polutanata i njihovu međusobnu korelaciju u južnom dijelu Slavonije (razdoblje od 2015. do 2017.) te istražiti moguće podrijetlo promatranih atmosferskih polutanata obzirom na meteorološke parametre.

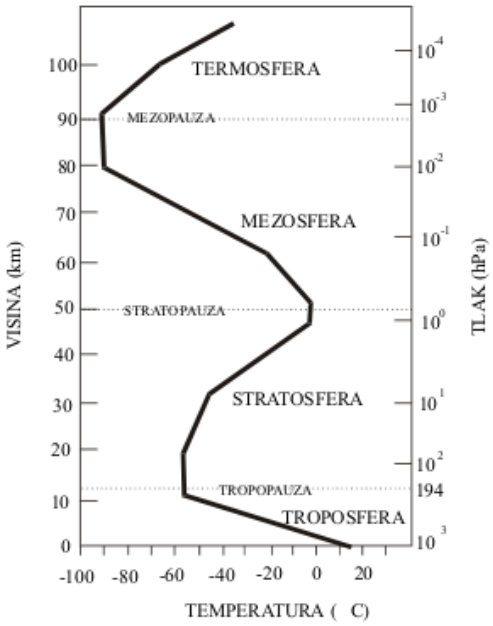
2.LITERATURNI PREGLED

1.1. Fizikalna i kemijska svojstva atmosfere

Pretpostavlja se da se izvorna Zemljina atmosfera nakon postanka planeta sastojala od smjese vodene pare, ugljikova(II) oksida (CO), ugljikova(IV) oksida (CO_2),dušika, metana, amonijaka i u tragovima vodika [1]. Prije 2,3 milijarde godina znatno se povećala koncentracija kisika (O_2) u atmosferi. Za prvotnu koncentraciju O_2 na Zemlji bili su odgovorni primitivni organizmi nastali u oceanima cijanobakterije ili se još nazivaju i modro zelene alge. Modro zelene alge procesom fotosinteze su oksidirale dotad siromašnu atmosferu kisikom, a kao dokaz tomu služe stromatoliti, najstariji fosili, cijanobakterija sačuvani u stijenama. Današnje koncentracije kisika u atmosferi održavaju se zbog ravnotežnog procesa između respiracije i fotosinteze te biološke razgradnje organskih ugljikovih spojeva [7]. Današnja Zemljina atmosfera se sastoji od smjese plinova većinskim dijelom volumnog udjela dušika (78%) i kisika (21%). U sastavu još se pronalaze tragovi argona 1%, ugljikovog(IV) oksida, metana, vodika i plemenitih plinova (helij, neon, ksenon i kripton). Atmosferu bez vodene pare i ostalih primjesa nazivamo suhi zrak. U primjese spadaju vodena para i razne čestice u tekućem, plinovitom i čvrstom stanju (aerosoli) koji onečišćuju zrak. Volumni udjeli aerosola i vodene pare su promjenjivi. Volumni udio vodene pare u atmosferi varira od 0% u suhim hladnim predjelima, do 4% u vlažnim tropskim predjelima [2].

Prema temperaturi Zemljinu atmosferu možemo podijeliti na 4 vertikalna sloja : troposfera, stratosfera, mezosfera i termosfera (Slika 2.1). Troposfera u srednjem pojasu doseže visinu od 10-12 km , na ekvatoru prosječno 16-18 km dok na polovima nešto manje oko 7 km nadmorske visine. Za troposferu je karakterističan pad temperature svakih 100 m visine za oko 0,65 °C . Na graničnom solju troposfere , ovisno o visini, temperatura je –50 °C u polarnom pojasu i –80 °C na predjelu ekvatora, dok je prosječna temperatura na površini zemlje oko 15 °C. Granični sloj između troposfere i stratosfere čini tropopauza gdje je temperatura konstantna. Iznad tropopauze prostire se stratosfera u rasponu od 12 do 50 km visine. U ovom sloju temperatura raste s porastom visine sa maksimumom od oko 50 km visine gdje temperatura doseže 0 °C. Granični sloj stratosfere sa mezosferom se naziva stratopauza. U prijelaznom sloju stratopauze temperatura je konstantna i iznosi 0 °C takva pojava se naziva izotermija. Iznad stratopauze

prostire se sloj mezosfere koji seže od oko 50 do 80 km visine. U ovom atmosferskom sloju temperatura naglo opada s visinom pa na gornjoj granici mezosfere iznosi od oko –70 do –80 °C. Područje iznad 80 km visine nazivano i ionosfera i obuhvaća dijelove mezosfere i termosfere. U ionosferu molekule plinova apsorbiraju ultraljubičaste (UV) zrake što uzrokuje fotokemijske reakcije i ionizaciju plinova. Na vrhu mezosfere se nalazi mezopauza prijelazni sloj od desetak kilometara visine u kojem se temperatura ne mijenja. Na mezopauzu se nastavlja najviši sloj atmosfere termosfera (od 90 do 600 m visine). U početnim visinama sloja temperatura je konstantna a nakon toga naglo raste. U ovom sloju dolazi do velikih promjena dnevne i noćne temperature koja danju doseže i do 2000 °C, a noću pada na oko 1000 °C. Egzosfera(grč. exo - izvana i grč. sphaira - lopta) je područje koje je od termosfere odvojeno termopauzom. Ona predstavlja područje u kojem atmosfera postupno iščezava i njena granica nije točno određena [2]. U ovom sloju temperature su izrazito visoke i dosežu do čak 4000 °C, a atomi plina potpuno su ionizirani i gibaju se kaotično. Zrak je razrijeđen i molekule zraka odlaze tako u međuplanetarni prostor. Atmosfera se osim prirodnog zagrijavanja zagrijava i procesima izgaranja na Zemlji, isto tako i apsorpcijom te refleksijom toplinskog zračenja. Tlak zraka se za razliku od temperature u atmosferi smanjuje s porastom visine (Slika 2.2).



Slika 2.1. Prosječna promjena temperature u pojedinim slojevima atmosfere. (28.6.2019.)

Izvor: http://jadran.gfz.hr/pojmovnik_s.html

2.2. Kemija stratosfere

Stratosfera je sloj atmosfere koji se vertikalno proteže između mezosfere i troposfere i seže do 50 km visine. Ovaj sloj je stabilan zbog temperaturne inverzije. Donji sloj stratosfere nazivamo još i hladna stratosfera sve do visine od oko 25 km dok gornji sloj od 25 do 50 km visine nazivamo i topla stratosfera. Upravo u toj toploj stratosferi nalaze se veće koncentracije ozona zbog sunčevog zračenja, nego u ostatku atmosfere pa se taj sloj naziva i ozonosfera. U stratosferi se nalazi 90% atmosferskog ozona. Temperatura osjetno raste s porastom visine zbog prisutnosti ozona koji upija UV zračenje koje dolazi od Sunca [2]. UV zračenje ima važan biološki značaj za čovjeka. Sintetizira vitamin D i na taj način pridonosi zdravlju kostiju, zubi i kože. Međutim u prekomjernim količinama ima i štetne posljedice za čovjeka i njegovo zdravlje [3].

Engleski znanstvenik S.Cahpman 1930. godine predložio je mehanizam fotokemijskih reakcija koji prikazuje ciklus nastanka ozona u stratosferi. Važno je reći da se ozon stalno stvara i uništava Chapmanovim ciklusom te se taj proces odvija već milijune godina [4]. Cijeli proces možemo prikazati sljedećim reakcijama:

$$O_2 + h\nu\ (<242\ nm) \rightarrow O + O \qquad (1)$$

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \qquad (2)$$

$$O_3 + h\nu \rightarrow O + O_2 \qquad (3)$$

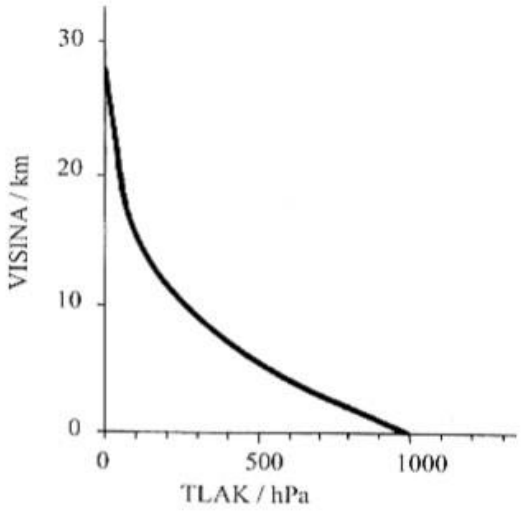
$$O_3 + O \rightarrow O_2 + O_2 \qquad (4)$$

Na molekule kisika (O_2) u atmosferi djeluje UV zračenje (200 - 240 nm), visoke energije, te razara veze unutar molekule (reakcija 1). Na taj način se molekula kisika raspada na dva slobodna atoma kisika. Atomarni kisik se sudara s molekulama kisika i dolazi do nastanka molekule ozona (O_3) (reakcija 2). M predstavlja inertnu česticu, najčešće N_2 ili O_2, koji na sebe vežu višak energije koja nastaje pri formiranju ozona. U reakciji (3) novonastala molekula ozona djelovanjem UV zraka raspada se na dvoatomnu molekulu kisika i atomarni kisika. U posljednjoj reakciji (4) ovog ciklusa koja je ujedno i najsporija, ozon u reakciji s atomarnim kisikom se raspada na dvije molekule kisika [5]. Upijajući 90% štetnog sunčevog zračenja ozon štiti živi svijet na Zemlji. Tijekom 20. stoljeća znanstvenici dolaze do otkrića da dolazi do

razrjeđenja ozonskog sloja u stratosferi što dovodi do nastanka tzv. “ozonskih rupa”. “Ozonske rupe” su isključivo posljedica ljudskog djelovanja [6].

2.3. Kemija troposfere

Troposfera (gr. trope (okretaj, promjena)) je najniži, najgušći i najtopliji dio atmosfere,prosječne visine od oko 11 km nešto niži na polovima 6-8 km a nešto viša na ekvatoru 16-18 km visine. Ovakva odstupanja u visini posljedica su jačeg Sunčevog zračenja, a time i zagrijavanja zraka na ekvatoru. Zbog toga se na ekvatoru zrak više širi nego u polarnom pojasu. Troposferu možemo podijeliti na niži prizemni sloj koji doseže visinu 2 do 3 km visine i gornji advekcijski sloj. U ovom sloju se temperatura smanjuje s porastom visine. Premda se troposfera proteže u prosijeku do samo 11 km visine, ona predstavlja 75-80% ukupne zemljine atmosfere. Zrak je smjesa plinova koja se može stlačiti, a to uzrokuje veći tlak zraka u donjim dijelovima zbog vlastite težine gornjih slojeva atmosfere te dolazi do pravilnog smanjenja atmosferskog tlaka zraka s porastom visine [2].



Slika 2.2. Smanjenje tlaka *p* zraka s porastom visine *h* u atmosferi. (28.6.2019.)

Izvor: file:///C:/Users/Home/Desktop/Atmosfera_opcenito_i_dio_protokola.pdf

Sve meteorološke pojave koje nazivamo "vrijeme" odvijaju se u troposferi. Razlog tome je što se u troposferi nalazi sva vodena para te se topli zrak diže s površine, a hladniji zrak se spušta iz gornjih slojeva upravo to miješanje toplog i hladnog zraka uzrokuje meteorološka zbivanja na Zemlji (npr. nastajanje oblaka, oluje, uragani, nastajanje oborina i slično). Iako većina Sunčevog zračenja zaostaje u stratosferskom sloju dio svijetlosti ipak dođe i do troposferskog sloja. Sunčevo zračenje kraćih valnih duljina do 310 nm je pokretač fotokemijskih reakcija u troposferi. Ove reakcije dovode do stvaranja hidroksilnih radikala (OH·) koji, iako prisutni u vrlo niskim koncentracijama, uklanjaju većinu plinova nastalih antropogenim i prirodnim procesima. Unazad nekoliko desetljeća ozon u prizemnom sloju troposfere nastaje fotokemijskim reakcijama zahvaljujući prisutnim dušikovim oksidima: dušikovom(II) oksidu (NO) i dušikovom(IV) oksidu (NO_2), koji se zajedno označavaju NO_x. Dušikovi oksidi, NO_x su značajni u procesu nastanka ozona i u troposferu dospijevaju ljudskom aktivnošću. To je najizraženije u velikim urbanim gradovima sa suhom i topolom klimom, koji obiluju velikim brojem sunčanih sati (npr. Milano, Pariz, Peking i drugi)[9]. U takvim sredinama bogatim dušikovim oksidima i ozonom dolazi do zagađenja zraka koji se naziva i fotokemijski smog [8]. Ova pojava prvi puta je primijećena 1940. godine u Los Angelesu.[9]

Nastajanje ozona u troposferi uvjetuju i ispušni automobilski plinovi, koji sadrže dušikove okside i hlapljive ugljikovodike. Svjetlost pri kraćim valnim duljinama od 430 nm (plavo-blisko UV zračenje) degradira dušikov(IV) oksid u dušikov(II) oksid i atomarni kisik (reakcija 5):

$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O \qquad (5)$$

Nadalje, nastali slobodni atom kisika iz prethodne reakcije vrlo je reaktivan i reagira s molekulom kisika te nastaje molekula ozona (reakcija 6):

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \qquad (6)$$

Ozon koji je nastao dalje reagira sa NO i tako regenerira NO_2 (reakcija 7):

$$O_2 + NO \rightarrow NO_2 + O_2 \qquad (7)$$

Noću kada nema Sunčeve svijetlosti NO_2 ne podliježe fotokemijskim reakcijama, nego se razara pri velikim koncentracijama dušikova oksida. Ovom reakcijom potroši se molekula ozona i regenerira molekula dušikovog dioksida (reakcija 8), koja ponovno se fotolizira prema reakciji (1):

$$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2 \quad (8)$$

Osim uz prisustvo dušikovih oksida ozon može nastati i uz prisustvo drugih molekula (hidroksilni radikali). U troposferi uz prisustvo većih koncentracija polutanata, reaktivne molekule poput CO i hlapljivih ugljikovodika sudjeluju u reakcijama oksidacije dušikovog(II) oksida u dušikov(IV) oksid koji je prekursor u nastanku ozona. Ako se ravnoteža oksidacije takve reakcije pomakne u smjeru nastanka produkata, odnosno NO_2, može doći do prekomjernog stvaranja ozona [7]. Prekomjerne koncentracije ozona u troposferi su štetne za ljudsko zdravlje i okoliš [6]. Osim fotokemijskim reakcijama ozon može dospjeti u troposferu u procesima difuzije i intruzije iz stratosfere ili može biti posljedica izboja u atmosferi. Pošto su prekursori nastanka ozona polutanti ozon može nastati i u ciklusu reakcijama oksidacije reaktivnih ugljikovodika (RH) uz prisutnost dušikovih oksida (reakcija 9):

(9) $RH + OH\cdot \rightarrow R + H_2$

$R + O_2 \rightarrow RO2$

$RO_2 + NO \rightarrow RO + NO_2$

$RCH_2O + O_2 \rightarrow RCHO + HO_2$

$HO_2 + NO \rightarrow OH\cdot + NO_2$

$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$ (2x)

$O + O_2 \rightarrow O_3$ (2x)

$\sum: RH + 4O_2 \rightarrow RCHO + H_2O + 2O_3$

Suma ovih reakcije pokazuje da nastaju dvije molekule ozona i jedna molekula karbonilnog spoja. Nastala molekula karbonilnog spoja može ponovno sudjelovati u reakcijama nastanka ozona. Omjer koncentracija NO/NO_2 izravno utječe na koncentracije ozona u troposferi [7].

2.4. Atmosferski polutanti

Polutanti (lat. *Poluare* = opoganiti, uprljati) su sve tvari koje su iritirajuće i otrovne te sudjeluju o onečišćenju zraka. Nalaze se u čvrstom, tekućem i plinovitom stanju. Mogu biti prisutne u zraku kao posljedica biogenog, odnosno geogenog (prirodni izvori) ili antropogenog (umjetni izvori - djelovanjem čovjeka) podrijetla [10].

Biogeni i geogeni polutanti mogu biti: prašina (pustinjska), dim, pepeo, magla, čestice morske soli, vulkanski pepeo i plinovi, mikroorganizmi, meteorska prašina, prirodna isparavanja i drugo. Antropogeni izvori onečišćenja mogu nastati: izgaranjem naftnih derivata (benzin, dizel, kerozin), iz industrijskih postrojenja , spaljivanjem čvrstog otpada, ispuštanjem različitih anorganskih i organskih ugljikovih spojeva. Atmosferski polutanti se dijele na primarne i sekundarne onečišćujuće tvari. U primarne se ubrajaju lebdeće čestice (eng. *Particulate Matter,* PM), spojevi sumpora (SO_2 i H_2S), dušikovi spojevi (NO, NO_2 i NH_3), ugljikovi spojevi (CO, CO_2, CH_4 i hlapljivi organski spojevi) i organski spojevi s klorom, bromom i fluorom. Sekundarni onečišćivači u zraku ne potječu direktno iz nekog izvora nego nastaju kao posljedica reakcija iz primarnih onečišćivača. U sekundarne onečišćivače se ubrajaju: HNO_3, O_3, kapljice H_2SO_4 i HNO_3, aerosoli sulfata i nitrata te organski aerosoli. Polutanti pomoću vjetra ili oborina mogu dospjeti i na mjesta koja su manje onečišćena te je tako teško utvrditi podrijetlo polutanata. Smog iz urbanih područja prenosi se u okoliš i do 100 km udaljenosti od izvora. Onečišćeni zrak može negativno utjecati na zdravlje ljudi i ostali živi svijet. Posljedice zagađenja zraka odnosno prisustva onečišćujućih tvari vidljive su obliku; smoga u urbanim sredinama, kiselih kiša, oštećenja stratosferskog ozona (nastanak “ozonskih rupa”), onečišćenja zraka u zatvorenim prostorima i globalnog zatopljenja [9].

2.4.1.Sumporov(IV) oksid

Sumporov(IV)oksid, (SO_2) je bezbojni i otrovni plin bockava, neugodna mirisa koji podražuje receptore za kašalj. Nastaje reakcijom gorenja sumpora koji se spaja s kisikom iz zraka (reakcija 10):

$$S\ (s) + O_2\ (g) \rightarrow SO_2\ (g) \qquad (10)$$

SO_2 može imati antropogeno ili prirodno podrijetlo. Prirodno podrijetlo potječe kao posljedica erupcija vulkana i šumskih požara međutim glavni izvor SO_2 prirodnog podrijetla nalazi se iznad svjetskih oceana. Fitoplanktoni i neke morske alge ispuštaju dimetilsulfid koji oksidira u SO_2. Raspršivanjem morske vode uz prisustvo vjetra i valova pridonosi tome da dimetilsulfid dospijeva u okolni zrak. 90% SO_2 zadržava se u zraku iznad oceana a samo 10% dospijeva do kopna. Ipak primarni izvor su ugljen, nafta i naftni derivati (fosilna goriva). Najznačajniji udio sumporovih spojeva nalazi se u ugljenu i emitira se prilikom korištenja ugljena u proizvodnji električne energije, a znatno manji udio se nalazi u ostalim fosilnim gorivima [10].

SO_2 se oksidira s kisikom iz zraka te nastaje sumporov(VI) oksid, SO_3, koji reagira s vlagom iz zraka stvarajući sumpornu kiselinu, H_2SO_4 (reakcije 11 i 12):

$$2\ SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3 \qquad (11)$$

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 \qquad (12)$$

U atmosferi u kojoj se koncentracije SO_2 prekomjerne, prikazane reakcije su uzrok što zagađena atmosfera djeluje kiselo i korozivno. Takva atmosfera je jedan od razloga nastajanja smoga u urbanim područjima i industrijskim sredinama. SO_2 u tako velikim količinama uzrokuje i koroziju kamena, građevina , kulturnih spomenika (naročito u Europi). Isto tako šteti biljnom i životinjskom svijetu. Štetno djelovanje na biljke vidljivo i golim okom na listovima se javljaju bijela područja (koloraza) odumrlo tkivo na mjestima gdje se pod utjecajem velikih koncentracija razgradio pigment. Štetno djeluju i na usjeve a samim time indirektno i na čovjeka. Kada se SO_2 pomiješa s vodenom parom uzrokuje i kisele kiše [9]. Ovisno u vremenskim uvjetima SO_2 se iz zraka može ukloniti u suhom ili kapljevitom obliku. Ukloniti se može u blizini izvora ali i na velikim udaljenostima i do 100 km od samog izvora. Najznačajniji proces uklanjanja SO_2 iz zraka uključuje vrlo reaktivne hidroksilne radikale ($OH\cdot$) koji nastaju

reakcijom degradacije troposferskog ozona te reakcijom atomarnog kisika s molekulom vode (reakcije 13 i 14). Slobodni radikali nadalje dolaze u reakciju s molekulama SO_2 te tako nastaju hidrogensulfitni radikali(HSO_3) (reakcija 15). HSO_3 radikali dalje ulaze u reakcije oksidacije do peroksi-radikala (HO_2)i SO_3 (reakcija 16).

$$O_3 + h\nu \rightarrow O + O_2 \quad (13)$$

$$O + H_2O \rightarrow 2(OH\cdot) \quad (14)$$

$$(OH) + SO_2 + M \rightarrow (HSO_3) + M \quad (15)$$

$$(HSO_3) + O2 \rightarrow (HO_2) + SO_3 \quad (16)$$

Još jedan mehanizam uklanjanja SO_2 iz zraka u obliku suhog-kiselog taloga prikazuje jednadžba 17:

$$SO_2 + O + M \rightarrow SO_3 + M \quad (17)$$

U ovoj reakciji atomarni slobodni kisik reagira sa molekulom SO_2 pri čemu nastaje SO_3 a gdje M predstavlja teći član u jednadžbi (čestice prašine ili neka druga inertna molekula plina) koji preuzima sav višak energije koja je nastala pri nastanku nove kemijske veze. Suhi i kiseli talozi nastaju kao posljedica toplih i sunčanih dana, a vlažni kiseli talozi nastaju tijekom zimskih mjeseci [9].

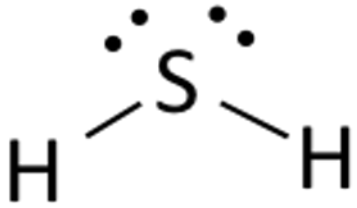
SO_2 se upotrebljava za proizvodnju sredstava za dezinfekciju, koristi se i za izbjeljivanje tekstila i vune, u rashladnim uređajima te različitim industrijskim granama. Dokazano je da izlaganje većim koncentracijama SO_2 utječe na nastanak kroničnih bolesti dišnih puteva. Danas su na snazi mjere za smanjenje emitiranja SO_2 te je jedna od mjera odsumporavanje ugljena i naftnih derivata ili korištenje energenata s nižim udjelom sumpora. U Republici Hrvatskoj je propisana granična vrijednost SO_2, Uredbom o raznim onečišćujućih tvari u zraku (NN 117/2012) koja za 1 h iznosi 350 μg m^{-3} dok za 24 sata propisana granična vrijednost je 125 μg m^{-3} [9].

2.4.2.Sumporovodik

Sumporovodik (H_2S) je plin bez boje, pri standardnim uvjetima u plinovitom agregatnom stanju, otrovan i topljiv u vodi. Naziva se još i "plin smrdljivac" zbog karakterističnog mirisa pokvarenih jaja. Iako je jakog karakterističnog mirisa nakon kratkog vremena izloženosti H_2S paralizira osjetilo mirisa pa osoba koja je izložena nije svjesna opasnosti [12]. Zapaljiv je i na zraku gori plavim plamenom, a u smjesi sa zrakom može biti eksplozivan. Sumporovodik je veće gustoće od zraka pa se često sakuplja pri dnu zatvorenih prostorija i prostora kao što su podrumi, šahtovi i kanalizacijske cijevi [9].

Talijanski liječnik Bernardino Ramazzini u svojim opažanjima koja datiraju iz davnih 1700-tih godina spominje iritaciju i bolnu upalu oka kod kanalizacijskih radnika uzrokovanu tzv. "kanalizacijskim plinom". U Parizu je 1770-tih godina došlo raznih nesreća uzrokovanih plinom koji izlazi iz starih drvenih kanalizacijskih sustava. Kasnije je identificirano da je "kanalizacijski plin" zapravo H_2S. Prvi ga je kao kemijski spoj identificirao Carl Wilhelm Scheele kemičar švedsko-njemačkog podrijetla 1775. godine. Godinu kasnije 1776. godine francuski kemičar Claude Louis Berthollet je odredio i kemijski sastav plina primijetivši njegovu kiselu prirodu [11].

Molekula prikazana Lewisovom strukturom (Slika 2.3.) nalikuje strukturi molekule vode i savijena pod kutom od 92.1°. Polarnost molekule manja je u molekuli H_2S zbog manje elektronegativnosti atoma sumpora za razliku od atoma kisika u molekuli vode.



Slika 2.3. Lewisova struktura molekule H_2S. (28.6.2019.)

Izvor: https://socratic.org/questions/what-is-an-example-of-a-tetrahedral-bent-molecule-other-than-water

Upravo zbog manje elektronegativnosti sumpora u molekulama sumporovodika vodikove veze su slabo izražene te su tališta i vrelišta niža nego kod molekula vode. Otapanjem u vodi nastaje

slaba sumporasta kiselina. Stoljećima se H_2S promatrao kao posljedica mikrobnih i geoloških aktivnosti. Često nastaje kao posljedica mikrobnog djelovanja na organsku tvar na mjestima gdje je prisutan nedostatak kisika kao što su močvare, jezera, kanalizacije i drugo. Ovaj proces je poznat pod nazivom anarobna probava. U prirodi se javlja i u vulkanskim plinovima, izvorima bunarske vode i mineralne vode te u plinovima prirodnog podrijetla. H_2S u zrak dospijeva i kao posljedica ljudske aktivnosti. Nusprodukt je pri dobivanju nafte, koksa i prirodnog plina. Industrije kože, ljepila, bojila te klaonice i šećerane također emitiraju velike količine H_2S i tiola. Koristi se i kao analitički reagens za taloženje sulfida [9]. Industrijski se H_2S dobiva zagrijavanjem željezova(II) sulfida uz prisustvo jake koncentrirane kiseline poput klorovodične ili sumporene. Reakcija se odvija u Kippovu aparatu (reakcija 18):

$$FeS_{(s)} + 2H^+_{(aq)} \rightarrow H_2S_{(g)} + Fe2^+_{(aq)} \quad (18)$$

Samo 10% globalnih emisija spada u emisije antropogenog podrijetla, a ostatak čini biogeno i geogeno podrijetlo. Zbog svoje otrovnosti tijekom Prvog svjetskog rata H_2S se koristio kao kemijsko oružje od strane Velike Britanije. Granična propisana vrijednost H_2S uredbom o razinama onečišćujućih tvari u zraku (NN 117/2012) iznosi za 1 sat 7 μg m^{-3} dok za 24 sata granična vrijednost iznosi 5 μg m^{-3} [9].

2.4.3. Dušikovi oksidi

U dušikove okside se ubrajaju spojevi koji se sastoje od atoma dušika i kisika kao npr. N_2O, NO, NO_2 i drugi. Svi plinovi ove skupine imaju različit utjecaj na čovjeka i okoliš. Također imaju i aktivnu ulogu u zagađenju zraka i uključeni su u nastanak fotokemijskog smoga i kiselih kiša. Najznačajniji onečišćivači među dušikovim oksidima su dušikov(II) oksid (NO) i dušikov(IV) oksid (NO_2) koji se zajedno označavaju NO_x ($NO + NO_2 = NO_x$). NO u atmosferi najčešće nastaje nizom reakcija u procesu izgaranja goriva pri visokim temperaturama. Niz reakcija započinje spajanjem atmosferskog N_2 i O_2 (reakcije 19, 20 i 21):

$$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO \quad (19)$$

$$N_2 + O \rightarrow NO + N \quad (20)$$

$$N + O_2 \rightarrow NO + O \quad (21)$$

Cestovni promet u urbanim područjima i zemljama velike razvijenosti pridonosi 35% u ukupnoj količini emitiranih NO_x. Industrijski procesi su također jedan od glavnih uzroka emitiranja NOx. NO brzo se oksidira u zraku, u prisutnosti ozona i prelazi u dušikov(IV) oksid (reakcija 22):

$$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2 \quad (22)$$

Novonastala molekula NO_2 uz prisustvo svjetlosti odnosno sunčevog zračenja, fotokemijskom pretvorbom ponovno nastaje NO (reakcija 23):

$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O \quad (23)$$

U sljedećoj reakciji ozon se opet regenerira (reakcija 24)[5]:

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \quad (24)$$

Dušikov(IV) oksid je vrlo opasan plin. Njegove povišene koncentracije u industrijskoj proizvodnji mogu biti vrlo opasne. Smrtonosna količina tog plina može se udahnuti bez ikakvih nuspojava na organizam. Stoga se radnici industrijskih postrojenja moraju pridržavati uputa o zaštiti na radu i nositi zaštitnu opremu. Industrijska postrojenja u kojima je najveća opasnost trovanja dušikovim oksidima su industrije u kojima se proizvode lijekovi, bojila, lakovi, različiti premazi i drugo [9].

Dušikov(I) oksid (N_2O) je najzastupljeniji u zraku, a nastaje u procesu denitrifikacije. Denitrifikacija je kemijski proces u tlu gdje anaerobni organizmi u zemlji iskorištavaju nitrate (NO_3^-) umjesto kisika za disanje (respiraciju).To je nepoželjan proces u poljoprivredi koji se odvija u područjima gdje su tla osiromašena kisikom. Proces se odvija kada tlu nedostaje kisika uz prisustvo denitrifikacijskih bakterija, nitratni i nitritni dušik prelazi u slobodni dušik ili dušikove okside. Upravo zbog tog procesa povećana potrošnja mineralnih gnojiva pridonosi porastu koncentracija N_2O u zraku. Pošto je N_2O molekula koja teško stupa u reakcije, njen vijek trajanja se produžuje i u zraku može ostati do 20 godina. Zbog nemogućnosti i nedostatka prirodnog mehanizma uklanjanja dušikovog oksida iz troposfere, N_2O sve više dospijeva u stratosferski sloj. U stratosferi N_2O podliježe fotokemijskim reakcijama ili reakcijama s slobodnim atomom kisika. Kada N_2O stupi u reakcije fotolize nastaju molekule N_2 i O_2 prema reakciji 25:

$$N_2O + h\nu \rightarrow 2N_2 + O_2 \quad (25)$$

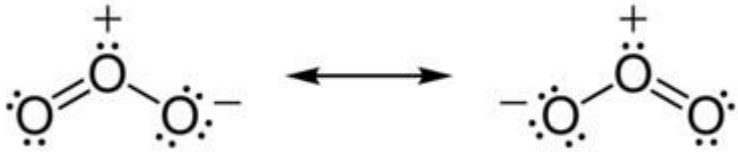
U reakciji s atomarnim kisikom u stratosferi nastaje NO (reakcija 26). NO djeluje katalitički na smanjenje koncentracije stratosferskog ozona.

$$N_2O + O \rightarrow 2\ NO \quad (26)$$

Ruralna područja imaju znatno manje koncentracije dušikovih oksida u atmosferi u odnosu na urbane sredine što je pokazatelj da je glavni izvor antropogeno djelovanje. Uredbom o razinama onečišćujućih tvari u zraku (NN 117/2012) granična vrijednost za NO_2 iznosi za satnu vrijednost 200 μg m^{-3}, dok za srednju godišnju koncentraciju u kalendarskoj godini ta vrijednost iznosi nešto manje 40 μg m^{-3} [9].

2.4.4. Ozon

Ozon je molekula koja se sastoji od tri atoma kisika te je ozon alotropska modifikacija kisika. Karakterističnog je jakog mirisa, plave do plavo ljubičaste boje. Ozon je nakon fluora najjače oksidacijsko sredstvo i oksidira sve metale osim zlata, paladija i iridija. Otkrio ga je Christian Friedrich Schönbein 1840., koji ga je nazvao prema grčkoj riječi *ozein* što bi značilo miris, prema karakterističnom mirisu posebno prisutnom nakon grmljavinskih munja i oluja. Ozon je polarna molekula koja posjeduje jednu jednostruku i jednu dvostruku vezu. Strukturna formula ozona određena je 1863. godine [14].



Slika 2.4. Prikaz molekule ozona Lewisovom strukturnom formulom. (1.7.2019.)

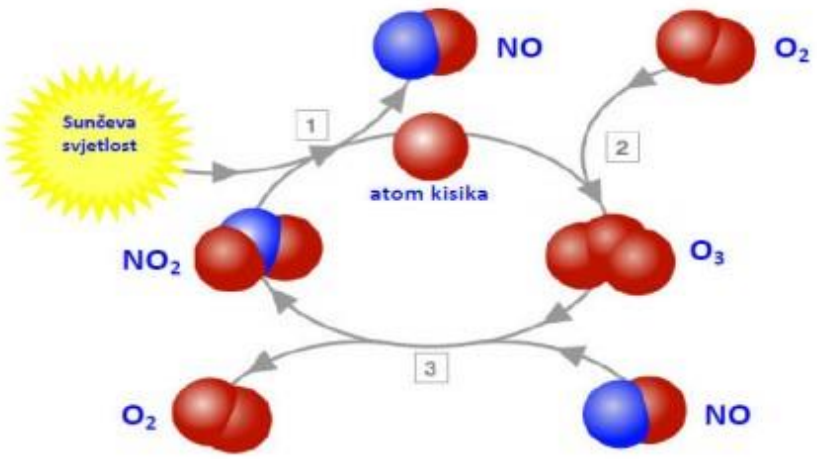
Izvor: https://hr.wikipedia.org/wiki/Ozon

U atmosferi ozon je prisutan u troposferskom i stratosferskom sloju. U troposferskom sloju je nepoželjan u većim koncentracijama, dok je u stratosferskom sloju njegova uloga značajna za život na Zemlji. Troposferski ozon nastaje djelovanjem Sunčeva zračenja na molekulu NO_2 pri čemu nastaje atomarni kisik koji nadalje dolazi u reakciju sa molekulom O_2. Reakcije 27 i 28 prikazuju osnovni mehanizam nastajanja ozona u troposferi. Nadalje molekula NO reagira s molekulom ozona i nastaju dušikov(IV) oksid i molekula kisika (reakcija 29). Ovaj proces se ponavlja [15].

$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O \quad (27)$$

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \text{ (M najčešće } O_2 \text{ ili } N_2) \quad (28)$$

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \quad (29)$$



Slika 2.5. Prikazuje ciklus nastanka i razgradnje ozona u zraku. (1.7.2019.)

Izvor: https://bib.irb.hr/datoteka/783913.Tahir_Sofili_ZDRAVLJE_I_OKOLI_recenzirano.pdf

Troposferski ozon se svrstava u sekundarne polutante, odnosno onečišćivače zraka naziva se još i "loš ozon". Pri visokim koncentracijama ozon u zraku može uzrokovati oštećenja dišnog sustava kod ljudi, negativno djeluje na vegetacijsku i ekosustave. Ozon utječe na procese

fotosinteze i na taj način usporava rast biljaka što direktno utječe i na smanjene prinose u poljoprivredi. Ozon je vrlo reaktivan plin koji lako stupa u reakcije s ugljikovim spojevima. Djeluje na dvostruke veze kod ugljikovih spojeva gdje puca ugljikov lanac. Neki prirodni polimeri poput gume celuloze i kože, isto tako mnogi drugi materijali poput plastičnih materijala i industrijskih bojila, lako se uništavaju pod utjecajem ozona i gube svoja prvotna svojstva. Kako bi se to spriječilo u ove materijale se dodaju sredstva koja sprečavaju reakcije ozona na dvostrukim vezama.

Stratosferski ozon naziva se još i "dobri ozon". On čini 90% ukupnog ozona u atmosferi. Štiti Zemlju od ultraljubičastih (UV) zraka [16]. UV zračenje je kratkovalno elektromagnetsko zračenje valnih duljina od 10 do 400 nm. Dijeli se u 3 skupine: blisko ultraljubičasto područje UV-A zrake (315-400 nm), srednje ultraljubičasto područje UV-B zrake (280-315 nm) i ekstremno ultraljubičasto područje UV-C zrake (< 280 nm). UV-B prodiru do površine Zemlje dok UV-C zrake ujedno i najopasnije ne dopiru do troposfere, već bivaju odstranjene već u višim slojevima atmosfere. Stratosferski ozon djelomično zaustavlja prodor štetnih UV-B zraka i potpuno zaustavlja prodor smrtonosnih UV-C zraka. Urbanizacijom gradova i razvojem industrije došlo je do uništavanja "dobrog ozona" u stratosferi. Plinovi koji sadrže samo ugljik, klor, fluor i brom nazivaju se klorofluorugljikovodici ili poznatiji pod nazivom CFC-i glavna su prijetnja uništavanja ozona u stratosferi [16].

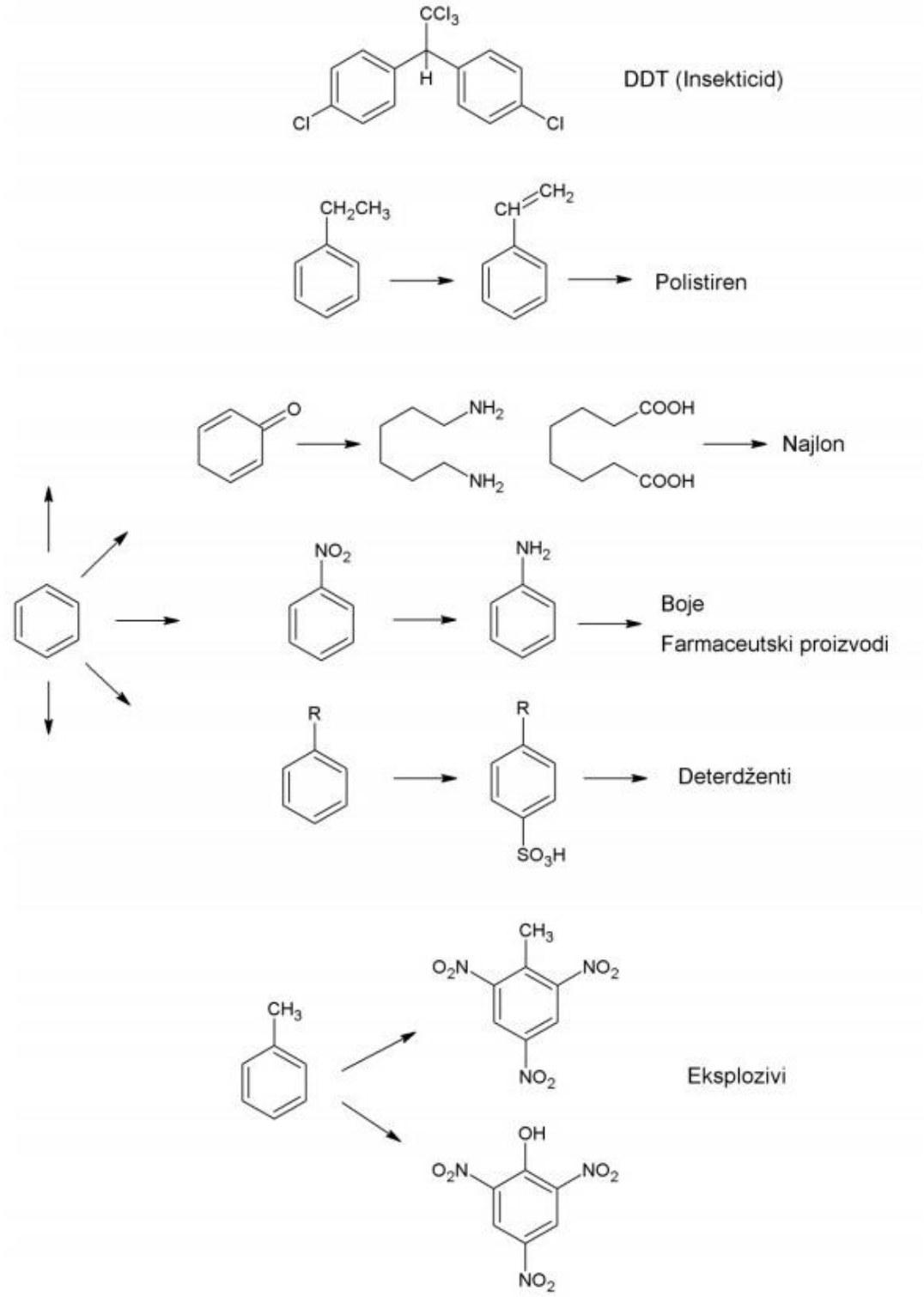
Tijekom 20. stoljeća koristili su se u rashladnim uređajima, klimatizacijskim sustavima, protupožarnim aparatima, proizvodnji plastičnih masa, te u proizvodima za osobnu higijenu (lakovi za kosu, parfemi, antiperspiranti i drugo). Većina CFC spojeva dugo ostaje u atmosferi, a kada uz pomoć vjetra i strujanja zraka dospiju do stratosfere tamo se razgrade do slobodnih reaktivnih atoma. Primjer takvog reaktivnog atoma je atom klora, Cl, koji nakon što se oslobodi u stratosferi još godinama sudjeluje u degradaciji molekula ozona i na taj način utječe na nastanak ozonske rupe. Propisana granična koncentracija Uredbom o razinama onečišćujućih tvari u zraku (NN 117/2012) za dnevnu srednju vrijednost iznosi 120 $\mu g\ m^{-3}$ i ne smije se prekoračiti više od 25 puta kroz kalendarsku godinu. Radi zaštite vegetacije i biljnog svijeta propisano je da od mjeseca svibnja do mjeseca srpnja propisana vrijednost u zraku ne smije iznositi više od 18000 $\mu g\ m^{-3}$ u razdoblju od 5 godina [9].

2.4.5. Benzen

Benzen molekulske formule C_6H_6 je najjednostavniji predstavnik iz skupine spojeva aromatskih ugljikovodika. Kemičar Friedrich August Kekulé von Stradonitz predložio je 1865. strukturu šesterokuta s naizmjenično raspoređenim jednostrukim i dvostrukim vezama između ugljikovih atoma [18]. Benzen je spoj jakog karakterističnog mirisa, vrlo otrovna bezbojna, lako hlapljiva tekućina pri sobnoj temperaturi. Lako je zapaljiv i gori čađavim plamenom. Benzen je dobiven dekarboksilacijom benzojeve kiseline, a izoliran je iz benzojeve smole po kojoj je dobio ime. Benzojeva smola je aromatična tvar koja se dobiva zarezivanjem stabla stiraksa (Liquidambar orientalis) [19].

Tijekom 19. stoljeća koristio se kao losion poslije brijanja, a prije 1920 .godine benzen se koristio kao otapalo i industriji. Njegova smanjena upotreba dogodila se kada je otkrivena njegova toksičnost za čovjeka. Tako je u industriji zamijenjen derivatima benzena, sličnih svojstava koji nemaju kancerogeno djelovanje (npr. toulen ili ksilen). Od strane Međunarodne agencije za istraživanje raka, benzen je kvalificiran kao karcinogena skupina 1. Još uvijek se koristi kao prekursor u industrijskoj proizvodnji maziva, guma, najlona, boja, eksploziva, deterdženata, lijekova i pesticida (Slika 2.6.) [17].

Biogeni izvor benzena su šumski požari, emisije iz vulkana i glavni je sastojak sirove nafte. Benzen lako prelazi iz tla ili vode u zrak i obrnuto. U antropogene izvore ubrajamo ispušne plinove automobila, hlapljenje spremnika benzinskih crpki i dim cigareta [20]. Iako vrlo stabilan spoj u tlu ili vodi kada dospije u zrak vrlo brzo dolazi do oksidacijske razgradnje. Atmosferski OH radikali vežu se na molekule benzena i na taj način ga degradiraju. U onečišćenim područjima s povećanim koncentracijama benzena može doći i do ubrzane razgradnje reakcijama s dušikovim oksidima i sumporovim dioksidom (oba spoja prisutna u smogu) [22].

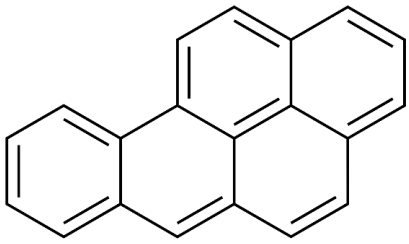


Slika 2.6. Primjena benzena u industriji kao važnog prekursora različitih spojeva. (4.7.2019.)

Izvor: file:///C:/Users/Home/Desktop/lutz_natalija_kemos_2016_diplo_sveuc.pdf

2.4.6. Benzo(a)piren

Benzo(a)piren (B(a)P) kemijske formule $C_{20}H_{12}$ spada u skupinu policikličkih aromatskih ugljikovodika (eng. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, PAH). Nastaje kao posljedica nepotpunog izgaranja organskih tvari pri temperaturama između 300 ° C i 600 ° C, nije topljiv u vodi, ali topljiv u organskim otapalima. Benzo(a)piren je vrlo otrovan spoj koji se sastoji od benzenskog prstena kondenziranog s pirenom. Tijekom 18. stoljeća dimnjačari su obolijevali od raka testisa dok su u 19. stoljeću primijetili povezanost ovog spoja sa rakom kože kod industrijskih radnika. B(a)P je uvršten u 1. skupinu kancerogena prema IARC-u (eng. *International Research Agency on Cancer*). Prirodni izvor benzo(a)pirena su najčešće dim šumskih požara i vulkanskih erupcija, a u najzastupljenije antropogene izvore spadaju katran, ispušni plinovi automobila i dim koji nastaje izgaranjem organskog materijala (dim cigareta). Lako se transportira na velike udaljenosti u atmosferi što dovodi do široke rasprostranjenosti na kontinentalnoj razini. Benzo(a)piren je veliki problem u dijelovima gdje se ugljen i drvo spaljuju odnosno koriste za grijanje domova [21]. Stoga je Europi donesena Europska direktiva kojom je određena ciljna vrijednost koja iznosi 1 ng m^{-3} kao godišnji prosjek. Unazad nekoliko desetljeća otkrivene su nove metode plinske i tekućinske kromatografije za analizu benzo(a)pirena u okolišu. Navedene kromatografske tehnike pokazale su zadovoljavajuće rezultate dok za praćenja koncentracije benzo(a)pirena u zraku koristi isključivo metoda tekućinkse kromatografije visoke djelotvornosti (HPLC) s fluorescentnim detektorom. Glavne mehanizmi razgradnje benzo(a)pirena u atmosferi su oksidacija i fotoksidacij [23]. Benzo(a)piren može ući u tijelo čovjeka udisanjem zraka u kojem je prisutan te na taj način može uzrokovati iritaciju respiratornog trakta. Međutim izlaganje malim koncentracijama neće imati nikakve negativne posljedice za zdravlje ljudi [12].



Slika 2.7. Strukturna formula benzo(a)pirena. (5.7.2019.)

Izvor: https://sh.wikipedia.org/wiki/Benzopiren

2.4.7. Lebdeće čestice

Lebdeće čestice (eng. *Particulate Matter*, PM) ili aerosoli su mješavina organskih i anorganskih čestica raspršene u nižim dijelovima troposfere. Mogu se nalaziti u čvrstom ili kapljevitom obliku [9]. S obzirom na njihovo podrijetlo dijele se na primarne i sekundarne. Primarne su lebdeće čestice koje su direktno emitirane iz nekog izvora, dok u sekundarne lebdeće čestice nastale u atmosferi tijekom kemijskih reakcija uz prisustvo prekursora. U najznačajnije prekursore lebdećih čestica ubrajamo dušikove okside, sumporov dioksid i hlapive organske spojeve (eng. *Volatile Organic Compouds*, VOC) [24]. U donje dijelove atmosfere dospijevaju najčešće direktno emitirane izgaranjem fosilnih goriva (promet, energetika), građevinskim radovima, poljoprivrednim aktivnostima i izgaranjem drvne biomase te industrijskom proizvodnjom. U lebdeće čestice mogu se uvrstiti gotovo sve onečišćujuće tvari u zraku (osim vodene pare, H_2O). To su prašina, vodena prašina i magla, crni dim nastao nepotpunim sagorijevanjem , dimovi i smog [9].

Prema arodinamičkom promjeru lebdeće čestice možemo ih podijeliti u 3 skupine: a) grube čestice s premijerom promjer 2,5 - 10 μm (PM_{10}) b) fine čestice s premijerom manjim od manjim od 2,5 μm ($PM_{2,5}$) c) ultra fine čestice premijerom manjim od manjim od 0,1 μm ($PM_{0,1}$). Za usporedbu promjer jedne vlasi kose iznosi od 50 do 70 μm. Prema porijeklu mogu se podijeliti na tri tipa: kontinentalne, maritimne i temeljne čestice. Kontinentalne čestice su posljedica ljudske aktivnosti, češće prisutne u urbanim predjelima, a sastoji se od mineralne prašine i raznih čestica urbanog podrijetla. Osnovna komponenta maritimnih čestica je morska sol koja u zrak dospijeva iz mora i oceana, odnosno kao posljedica raspršenja morske soli u atmosferu. Lebdeće čestice sastavljene su od topivih i ne topivih tvari u vodi. U vodi topive tvari su kationi poput Na^+ , K^+, Mg^{2+}, H^+, NH_4^+ i Ca^{2+} , a netopive anioni Cl^-, SO_4^{2-} i NO_3^-. Navedeni kationi i anioni dospijevaju u zrak iz raspršene morske vode, vulkanskom aktivnošću, mikrobiološkom razgradnjom tla, prenošenjem vjetrom sa tla, ljudskom djelatnošću i drugo. Čestice areodinamičkog promjera veličine do 10 μm u zrak se transportiraju s površine kopna. Najčešće su to čestice SiO_2, Al, Fe i morska sol. Lebdeće čestice veličine do 2,5 μm u zraku potječu od prijevoznih sredstava te procesima kondenzacije i koagulacije između plinova i pare u atmosferi. Takve čestice su aerosoli sulfata (SO_4^{2-}) i nitrata (NO_3^-), koje su nastale nizom različitih reakcija H_2SO_4 i HNO_3 s NH_3 i organski aerosoli nastali reakcijama hlapivih organskih spojeva s

česticama iz zraka ili različitih plinova [9]. Tako nastali aerosoli apsorbiraju i reflektiraju Sunčevu svjetlost. U prošlosti koncentracije dima odnosno aerosola u zraku nisu bile kontrolirane ni zakonski ograničene. Stoga je u velikim urbanim gradovima poput Londona došlo do smanjenja prodiranja sunčeve svijetlosti. Takva pojava poznata je pod nazivom "Londonski smog". Pojam "smog" nastao je kao složenica dvije engleskih riječi: *smoke* = dim i *fog* = magla. Smog je normalna i učestala pojava u tako velikim gradovima no London je po tome jedan od najpoznatijih. 5. Prosinca 1952. godine London je bio prekriven gustim smogom četiri dana. Tijekom ta četiri dana živote je izgubilo više od 4500. ljudi te je službeno postala jedna od najgorih katastrofa povezanih sa onečišćenjem zraka. Smog se može prepoznati po neugodnom mirisu, prljavo smeđe žutoj boji i njegovoj gustoći [25].



Slika 2.8. Prikaz Londonskog smoga 6. Prosinca 1952. Godine. (7.7.2019.)

Izvor: https://www.thoughtco.com/the-great-smog-of-1952-1779346

Smanjen dotok Sunčeve svijetlosti uzrokovan smogom u niže slojeve atmosfere, direktno utječe na okoliš, pogotovo biljke kojima je Sunčeva energija neophodna za proces fotosinteze. Isto tako lebdeće čestice utječu i na razne klimatske promjene u svijetu. Lebdeće čestice i ozon smatraju se najopasnijim polutantima u troposferi za zdravlje čovjeka. Čestice manjeg promjera

do 2,5 µm nesmetano mogu uči u dišne puteve i na taj način uzrokovati razne dišne i srčane tegobe. U današnje vrijeme razvijeni su različiti procesi i metode za uklanjanje i obradu onečišćujućih tvari. I sama priroda posjeduje prirodne mehanizme uklanjanja lebdećih čestice iz atmosfere. Koncentracije lebdećih čestica u zraku ovise o: temperaturi zraka, relativnoj vlazi zraka, smjeru i jakosti vjetra, količini oborina, naoblaci, sunčevom zračenju i stabilnosti troposfere [24].

2.5. Izvori zagađenja

Postoje mnogobrojni izvori zagađenja zraka, a s obzirom na njihovo podrijetlo dijele se u dvije osnovne kategorije prirodne i umjetne izvore. U prirodne odnosno biogene izvore zagađenja ubrajamo: vulkanske erupcije, gorenje šuma, pješčane oluje, velike koncentracije biljne peludi i emisija hlapivih organskih spojeva. U umjetne, odnosno antropogene izvore ubrajamo sve one izvore koji su posljedica ljudske djelatnosti. Oni su puno zastupljeniji od prirodnih izvora i uzrokuju znatno veće posljedice onečišćenje zraka, a samim time i za ljude i okoliš [26]. Umjetne izvore možemo svrstati u 2 potkategorije: a) nepokretni izvori onečišćenja i b) pokretni izvori onečišćenja. U nepokretne se ubrajaju: a) točkasti izvori kod kojih se polutanti u zrak ispuštaju kontrolirano kroz za to posebno previđene i oblikovane dimnjake odnosno ispuste (razna postrojenja, tehnološki procesi, industrijska postrojenja, uređaji i drugo) i b) difuzni izvori kroz koje polutanti u zrak nekontrolirano ulaze bez posebno predviđenih dimnjaka ili ispusta. U pokretne izvore onečišćenja ubrajaju se prijevozna sredstva cestovnog prometa kao što su razna motorna vozila i strojevi koji se koriste u poljoprivredi. U pokretne izvore onečišćenja pripadaju i ne cestovni pokretni strojevi kao što su primjerice zrakoplovi, lokomotive ,pokretne dizalice, buldožeri, pomorski objekti i drugo. Ispušni plinovi motornih vozila su jedan od glavnih razloga zašto je današnja atmosfera onečišćena ugljikovim(II) oksidom (CO) , ugljikovim(IV) oksidom (CO_2), raznim ugljikovodicima, dimom i čađom [9]. Ugljikov oksid kao jedna od navedenih tvari direktno je povezan i s procesom globalnog zagrijavanja. Ne treba zanemariti ni poljoprivredne aktivnosti koji za posljedice imaju emisiju velikih količina amonijaka i drugih spojeva kao što su freoni, ugljikov(IV) oksid, metan i lebdeće čestice. No najveći izvor onečišćenja je sagorijevanje u industriji i u kućnim ložištima radi zagrijavanja domova. Kao produkti sagorijevanja fosilnih goriva nastaju prvenstveno oksidi sumpora, ali i razni drugi spojevi kao što su NO_x , aromatski policiklički ugljikovodici i ostali

plinovi koji sudjeluju u nastanku kiselih kiša, koje štete cijelom ekosustavu. Može se zaključiti da su izvori onečišćenja uzrokovani ljudskom aktivnošću puno zastupljeniji te nose daleko veće posljedice i negativno utječu na kvalitetu života na Zemlji. Dok prirodni izvori i njihovi procesi su sastavni dio Zemlje i života na Zemlji.

2.6. Utjecaj onečišćenja zraka na okoliš

Onečišćenjem zraka smatra se svako odstupanje od sastava zraka od normalnog, odnosno sastav u kojem su prisutne nepoželjne onečišćujuće tvari u većim koncentracijama. Povišene koncentracije onečišćivača u zraku izravno narušavaju zdravlje ljudi i negativno djeluju na cijeli ekosustav. Polutanti koji uzrokuju onečišćenje zraka uzrokuju velike promjene na cijeloj Planeti i uzročnici su mnogih globalnih problema današnjice. Priroda je povezani sustav u kojem kada narušimo samo jednu komponentu tog sustava možemo očekivati neugodne posljedice. Zagađenje zraka nije samo problem urbanih razvijenih područja jer se strujanjem zraka i vjetrovima zagađuju sva područja. Kao jedan od velikih zagađivača u zraku su freoni koji emitirani u zrak uzrokuju zagrijavanje atmosfere te pridonose procesu globalnog zatopljenja. Zagrijavanjem donjih dijelova atmosfere i ispuštanjem povećanih koncentracija CO_2 i kolorofluorugljika (CFC) u zrak utječe i na efekt staklenika. Posljednjih stotinjak godina (industrijska revolucija) utjecaj efekta staklenika se povećava i dovodi do prekomjernog zagrijavanja atmosfere, a samim time i do klimatskih promjena. Freoni i haloni (tvari koje se primjenjuju u hladnjacima) uzrokuju i razaranje ozonskog omotača u stratosferi koji štiti Zemlju od prodiranja i štetnog utjecaja UV zračenja. Kao posljedicu zagađenja zraka možemo navesti i kisele kiše koje nastaju emisijom dušikovih i sumporovih oksida u atmosferi koji su posljedica izgaranja fosilnih goriva. Tako prisutni dušikovi i sumporovi oksidi u zraku miješaju se s kišom te nastaju kisele kiše koje mijenjaju sastav tla, zagađuju rijeke, jezera, mora i cijeli vodeni ekosustav te štetno djeluju na vegetaciju. Onečišćenje zraka djeluje negativno i na životinjski svijet. Kisele kiše uništavaju cijele ekosustave, zagađuju vodu što dovodi do toga da životinje moraju promijeniti svoja prirodna staništa što je uzrok i nestanka nekih vrsta.

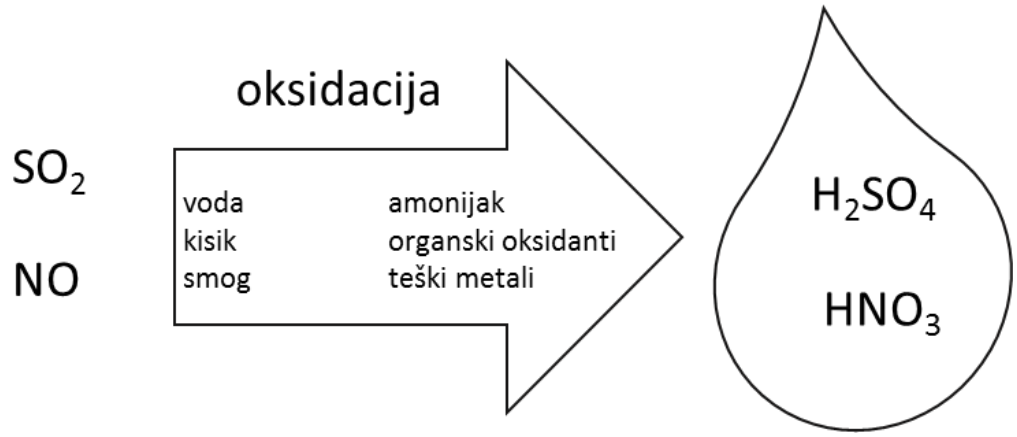
2.6.1. Nastanak kiselih kiša

Kisele kiše su dobile ime po svojoj većoj kiselosti u odnosu na kiše prirodnih izvora. Njihova pH vrijednost je smanjena s optimalnog pH oko 5 na nižu pH vrijednost od 4 do 4,5. Kisele kiše su postale jedan od glavnih problema današnjice ako govorimo o onečišćenju zraka [28]. Iako u svom nazivu posjeduju pojam "kiše" ne mora se manifestirati u obliku isključivo kiše nego i u obliku snijega, susnježice, tuče i magle a uključuje i suho taloženje koje se sastoji od plinova i kiselih čestica, koje se talože u razdoblju kada nema padalina. Veliki je problem u Sjevernoj Americi, Kanadi ,Zapadnoj Europi i Aziji. Izraz kisela kiša prvi je put upotrijebio škotski kemičar Robert Angus Smith 1852. godine prilikom svog istraživanja kemijskog sastava kišnice u blizini industrijskih gradova u Engleskoj i Škotskoj. Međutim tek krajem 50-tih godina prošlog stoljeća kisele kiše si prepoznate kao ekološki globalni problem prvenstveno u Skandinaviji. Polutanti nošeni vjetrom miljama daleko dospjeli su iz industrijalizirane Velike Britanije sve do Skandinavije [29].

Daljnjim istraživanjem još iz 1994. godine zaključeno je da su najodgovorniji za nastanak kiselih kiša u Europi: Velika Britanija, Njemačka, Poljska i Španjolska. Vlade pojedinih Europskih država su uočile da kisele kiše stvaraju veliki globalni problem te su se uključile u proces smanjenja emisije štetnih plinova kao što su SO_2 i NO_x. Kisele kiše negativno djeluju na rijeke ,jezera, mora, cijeli biljni i životinjski svijet. Prirodno nastale "čiste kiše" po sastavu su blago kisele . Takva kiselost posljedica je ugljične kiseline koja u reakcijom ugljikovog dioksida i vode iz atmosfere (reakcija 30) [27]:

$$(30)\ CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3 \rightarrow HCO_3 + H^+$$

Suprotno tome nastanak kiselih kiša su posljedica većinskim dijelom čovjekove aktivnosti. Urbanizacijom i razvojem industrije došlo je do ispuštanja sve većih količina dušikovih i sumporovih oksida u atmosferu. Nadalje sumporovi i dušikovi oksidi dolaze u reakcije s vodenom parom iz zraka i dolazi do nastanka dušične odnosno sumporne kiseline [27].



Slika 2.9. Shematski prikaz nastanka HNO_3 i H_2SO_4 reakcijama oksidacije iz sumpornih i dušikovih oksida.

Princip nastanka kiselih kiša može se opisati u 6 jednostavnih koraka:

1.) U atmosferu ljudskim aktivnostima iz različitih izvora dospijevaju SO_2 i NO_x.
2.) Dio oksida vraća se nazad u tlo u suhom obliku (suho taloženje).
3.) Pod utjecajem Sunčeve svjetlosti dolazi do stvaranja ozona u atmosferi.
4.) Reakcijama SO_2 i NO_x nastaju produkti H_2SO_4 i HNO_3
5.) SO_2 i NOx zajedno s ostalim plinovima, amonijakom i oksidima otapaju se u oblacima odnosno vodenoj pari i tako dolazi do stvaranja kiselina u kišnim kapima (H_3O^+ ; NH_4^+) , nitrata (NO_3^-) i sulfata (SO_4^{2-}).
6.) Kisele kiše u svom sastavu sadrže vodikove ione (H^+), amonijeve (NH_4^+) ione, nitrate (NO_3^-), sulfate (SO_4^{2-}) i talože se u obliku otopina - mokro taloženje [30].

Kisele kiše u manjim količinama mogu biti uzrokovane i emitirane iz prirodnih izvora. Emitiranje štetnih plinova u atmosferu iz vulkana jedan je od primjera. Još neki prirodni izvori su: munje i biološki procesi (mikrobiološka aktivnost). Kao što je već spomenuto kisele kiše imaju mnoge negativne utjecaje. Oštećenja šuma, odumiranje biljaka i pomor ribe su jedan od najčešćih problema uzrokovanih zakiseljavanjem tla i voda. Procjenjuje se da je oko 60 % svih šuma oštećeno u manjem ili većem postotku djelovanjem kiselih kiša. Biljka može unijeti štetne tvari putem listova ili krojenja, a vidljive promjene prvo se uočavaju na visokim i starim stablima. Šume na velikim nadmorskim visinama posebno su ugrožene zbog gotovo stalnog

prisustva zakiseljene magle i oblaka. Također utječe i na smanjenu otpornost biljaka na druge stresore poput suše, ekstremne hladnoće i drugo. Tlo je u nekoj mjeri otpornije na zakiseljavanje jer može neutralizirati dio kiselina iz padalina. O pH tla, odnosno kiselosti ovisi razvoj i zdravlje biljaka što izravno utječe na prinose u poljoprivredi, a shodno tome i na čovjeka. Najveći utjecaj kiselih kiša je na vodu. Sniženjem pH vode dolazi do izrazitih promjena u flori i fauni vodenog staništa. Organizmi i vegetacija kojoj sniženi pH vode ne pogoduje, nestat će iz površinskih voda, dok one vrste kojima kiselost pogoduje za rast i razvoj nastanit će se u novonastaloj sredini. Na taj način dolazi do promjene u biljnom i životinjskom svijetu i vodenom staništu. U kiselim vodama je populacija i raznolikost biljnog i životinjskog svijeta bitno smanjena i osiromašena. Jedan od glavnih razloga uginuća slatkovodnih organizama je trovanje teškim metalima koji se otapaju iz tla pod utjecajem povećane kiselosti vode (npr. aluminij, živa) [30].

Osim što utječu na cijele ekosustave kisele kiše uništavaju i zgrade, spomenike kulture, povijesne spomenike, kipove i drugo. Najčešće posljedice uništenja su hrđanje metala (npr. bronce, bakra i željeza) te uništenje boje, kamena i oblika koje sadrže velike količine kalcijevog karbonata (npr. mramora ili vapnenca). Takva oštećenja su prisutna diljem zapadne Europe pogotovo u urbanim turističkim gradovima [30]. Jedina mogućnost sprječavanja nastanka kiselih kiša je prevencija odnosno smanjenje emisija koje uzrokuju onečišćenje te veća upotreba alternativnih izvora energije poput solarne energije, hidroenergije, geotermalne energije i energije vjetra.

2.6.2. Ozonska rupa

Ozonski sloj se nalazi na visini od 12 do 50 km visine u stratosferskom sloju atmosfere. Sedamdesetih godina prošlog stoljeća prvi put je primijećen fenomen prorjeđenja ozonskog sloja. Prvi instrument za praćenja ozona u atmosferi razvio je oko 1920. Godine Gordon M.B.Dobson. Instrument je nazvan Dobsonov ozonski spektrofotometar. Mjerna jedinica za površinsku gustoću ozona u atmosferi je dobila ime upravo prema ovom Britanskom znanstveniku i naziva se Dobsonova jedinica (DU) [33].

U južnoj hemisferi nad Antartikom prvi puta su zamijećene neobične koncentracije ozona u stratosferi. Takvo nestajanje ozonskog sloja iznad Antarktika nazvano je “ozonska rupa”.

Pojam rupa se odnosi na područje gdje je koncentracija ozona pala ispod 220 DU, dok normalna količina ozona iznosi od 290 do 310 DU. Propadanje antarktičkog ozona je pojava koja se prvenstveno pojavljuje i izraženije je tijekom kasne zime i ranog proljeća. Vrlo niske temperature pogoduju nastanku ledenih oblaka tzv. polarnih stratosferskih oblaka (PSO). Formiraju se kada temperature u polarnim područjima padnu ispod -78 °C . U tako nastalim polarnim stratosferskim oblacima odvijaju se najznačajnije kemijske reakcije. Dolazi do formiranja vrlo reaktivnog plina ClO koji utječe na uništenje stratosferskog ozona. Kako se tijekom proljeće temperatura u polarnoj stratosferi povećava dolazi do prestanka nastajanja PSO i stvaranje reaktivnog plina ClO se prekida. Povećanjem geografske širine od ekvatora prema polovima dolazi do smanjenja koncentracije ozona. Prvotno nije bilo poznato je li ozonska rupa prirodni fenomen ili je posljedica ljudske djelatnosti zagađenja atmosfere. Ubrzo je otkriveno da je uzrokovana ljudskom djelatnošću, odnosno ispuštanjem reaktivnih halogenih plinova (CFC) u stratosferu [32]. Fotolizom CFC-a u stratosferi, nastaju slobodni reaktivni atome klora ili broma (reakcija 31):

$$(31)\ CFCl_3 + h\nu \rightarrow CFCl_2 + (Cl)$$

Nadalje atomi Cl ili Br reagiraju sa ozonom i kao produkti nastaju oksidi Cl i Br te O_2 (reakcija 32):

$$(32)\ Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$$

Nastali ClO stupa u reakciju sa drugom molekulom ozona pa ponovno nastaju atomi Cl i O_2 prema reakciji 33:

$$(33)\ ClO + O_3 \rightarrow Cl + 2O_2$$

Slobodni atom Cl stupa u reakciju sa sljedećom molekulom ozona pa se tako u nizu reakcija uništava stratosferski ozon [31].

Atomi klora se regeneriraju i ponovno ulaze u niz lančanih reakcija koje uzrokuju uništenja tzv. ozonskog omotača. Najpovoljniji uvijete za odvijanje ovih reakcija su na visini od 30 km, a ujedno je i na toj visini koncentracija ozona najveća. Utvrđeno je da jedan slobodni atom klora koji se u atmosferi zadržava do nekoliko godina može uništiti nekoliko desetaka tisuća molekula ozona dok slobodni atom Br uništava i do 40 puta više ozona u stratosferi. Na taj način dolazi do neravnoteže između nastanka i razgradnje ozona. Vulkanske erupcije također mogu

uzrokovati emitiranje reaktivnih plinova koji sadrže Cl ali ovi plinovi su lako topljivi u kiši i ledu i na taj način nestaju iz stratosfere prije nego što i dospiju u stratosferski sloj. Ozonski omotač propada već više od 40 godina i trenutno je smanjen za nešto više od 4%. Ozonska rupa prvi puta se iznad Hrvatske pojavila 1999 godine. Zahvaćala je čitavo područje sjeverne Hrvatske, Slavonije i Istre. Ozonska rupa odnosno svojevrsni "oblak" smanjenje koncentracije ozona protezao se nad Srednjom Europom od Španjolske sve do Hrvatske. Stratosferski vjetrovi iznad troposfere su tu kratkotrajnu ozonsku rupu ubrzo odjeli prema jugu pa su se koncentracije ozona iznad Srednje Europe ubrzo vratile u okvire normalnih vrijednosti. Montrealskim protokolom 1987. godine u Beču donesene su mjere prestanka proizvodnje i uporabe plinova CFC-a. Ratificiran je u Londonu 1990. godine, a 1992. godine u Kopenhagenu ugovor je dodatno prilagođen i dopunjen. Razvijene zemlje su do 1995. potpuno regulirale i smanjile uporabu CFC-a. Kao zamjenu ove zemlje uvode nepotpuno halogenirane ugljikovodike, klorfluorugljikovodike (HCFC-i). Naknadno su znanstvenici utvrdili da i HCFC-i podliježu reakcijama fotolize i prodiru u stratosferu. 2007. godine zemlje potpisnice Montrealskog protokola dogovorile se i o prestanku proizvodnje i emitiranja HCFC-a. Za zemlje u razvoju rok za prestanak uporabe HCFC-a je do 2030. godine dok taj rok za razvijene zemlje je nešto kraći do 2020 godine. Montrealski protokol je najuspješniji međunarodni sporazum kojeg su potpisale 197 država. Američka agencija za praćenja kvalitete zraka donijela je uredbu kojom su odredili da prizemno onečišćenje ozonom ne smije prelaziti vrijednost od 0,12 ppm. Navedena prosječna jednosatna vrijednost ne bi smjela prelaziti više od jednom godišnje. 16. rujna 1994. godine odlukom Ujedinjenih naroda proglašen je za Međunarodni dan zaštite ozonskog sloja [9].

2.6.3. Globalno zagrijavanje

Postupno zagrijavanje Zemljine površine i najnižih dijelova atmosfere nazivamo globalno zagrijavanje (eng. *Global warming*). Blagi porast temperature na Zemlji bilježi se već od 1880.-ih godina. Posljednjih 100 godina Zemlja bilježi najveći porast temperature u posljednjih 1300 godina. Takve klimatske promjene osjećaju se u cijelom svijetu i postaju globalni problem današnjice. Globalni problem zagrijavanja uzrokovan je prvenstveno antropogenim djelovanjem čovjeka. Prekomjerno ispuštanje stakleničkih plinova u atmosferu uzrokovano je porastom broja stanovnika pa time i povećanje prometa, proizvodnje električne i toplinske

energije i sve veći razvoj industrijske proizvodnje [34]. U stakleničke plinove ubrajamo prvenstveno vodenu paru, a onda i CO_2, CH_4, N_2O, CFC-i i HCFC-i. Povećanjem koncentracije navedenih plinova dolazi do povećanog učinka staklenika te na taj način dolazi do povećanja prosječne globalne temperature odnosno tzv. globalnog zatopljenja. Energija koju Zemlja prima u obliku Sunčevog kratkovalnog zračenja prolazi kroz atmosferu. 30 % Sunčevog zračenja se reflektira natrag u svemir u obliku dugovalnog infracrvenog (IC) zračenja. Ostalih 70 % se apsorbira u tlu, oceanima, oblacima, aerosolima, plinovima i ostalim površinama na Zemlji, te tako dolazi do zagrijavanja atmosfere i površine Zemlje. Ovaj proces omogućava život na Zemlji i bez njega bi temperatura na površini Zemlje bila znatno niža za oko 33 °C. Stakleнički plinovi u atmosferi upijaju IC zrake i tako sprječavaju refleksiju IC zraka natrag u svemir. Na taj način stakleнički plinovi "zarobljuju" toplinu u Zemljinoj atmosferi. Stakleнički plinovi ostaju godinama zarobljeni atmosferi. Povećanje koncentracija CO_2 i NO_2 u atmosferi pripisujemo izgaranju fosilnih goriva u velikim postrojenima za proizvodnju energije (nafta, ugljen i prirodni plin). Povećanje prosječne temperature je globalni problem, ali nije jednoliko zastupljen u svim dijelovima Zemlje. Kopno se brže zagrijava od vode u oceanima te zbog neravnomjerne raspodjele kopna i mora dolazi do nejednolikog porasta temperature. Shodno tome zagrijavanje atmosfere izraženije je na području sjeverne polutke u odnosu na južnu. Nizovima mjerenja utvrđeno je da se prosječna temperatura zraka unazad stotinu godina povisila od 0,02 do 0,07 °C. Povećanje prosječne temperature zabilježeno je i na mjernim postajama u Hrvatskoj. Trend porasta temperature zraka zabilježen je zadnjih 50-tak godina a izraženiji je posljednjih 25 godina. Dokazi koji upućuju na globalni porast temperature najviše se prisutni u ekosustavima. Topljenje ledenjaka i snježnog pokrivača osobito u proljeće i ljeto dovodi do povećanja razine mora. Razina mora na godišnjoj razni raste za oko 2 mm dok je u 20. stoljeću razina mora porasla za oko 17 cm. Učestalost i dinamika oborina se uvelike promijenila. Sve je veći broj sušnih razdoblja u području Europe pogotovo Mediterana te dijelovima Afrike i Azije. Sve ove klimatske promjene utječu na biljni i životinjski svijet ekosustava te ih na taj način ugrožavaju i dovode u neravnotežu. Isto tako imaju negativne učinke na čovjeka povezane s smanjenom dostupnosti pitke vode te porast boja oboljelih vezanih za bolesti koje se javljaju kao posljedica vrućina.

Kako bi se spriječile daljnje posljedice na ekosustave i čovjeka, razvijene zemlje su se dogovorile o smanjenju emitiranja stakleničkih plinova u atmosferu. Dogovor je stupio 1992.

godine u Rio de Janeiru na Okvirnoj konvenciji Ujedinjenih naroda o promijeni klime (eng. *United Nations Framework Convention on Climate Change* – UNFCC). Na trećoj konferenciji 11. prosinca 1997. godine u Kyotu donesen je Protokol iz Kyota kojim su razvijene zemlje postavile cilj da se u razdoblju od 2008 do 2012 godine u odnosu na 1990. godinu smanji emitiranje stakleničkih plinova za 5,2 %. Kako bi protokol stupio na snagu bilo je potrebno da ga ratificira najmanje 55 država i da te države čine najmanje 55% zagađivača. Protokol je ratificiran i stupio je na snagu 16. veljače 2005. godine nakon što ga je ratificirala Rusija kao 55. država. Republika Hrvatska ga je ratificirala 27. travnja 2007. godine kao 170. država. Hrvatska se prihvaćanjem ovog dokumenta obvezala da u razdoblju od 2008. do 2012. godine, smanji emitiranje stakleničkih plinova u atmosferu za 5% [9].

2.6.4. Utjecaj onečišćenja zraka na ljudsko zdravlje

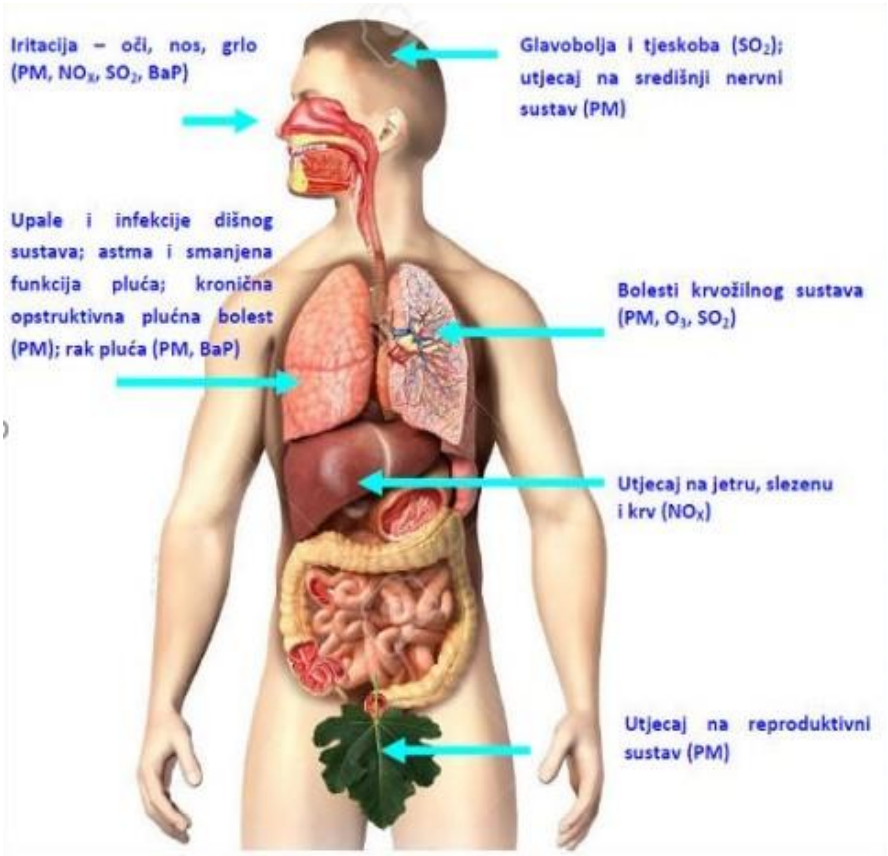
Otkrićem vatre čovjek je počeo utjecati na kvalitetu zraka. Onečišćenje zraka je globalni problem i ne poznaje granice. U posljednje vrijeme javlja se u svim dijelovima svijeta neovisno o razvijenosti. Onečišćeni zrak se lako širi vjetrom a može doseći velike udaljenosti i do tisuće kilometara od izvora onečišćenja. Čovjek kroz dan udahne od 10 do 20 kg (10-20 tisuća litara zraka) zraka ovisno o aktivnostima i konstituciji tijela. U zraku se pojavljuju različite onečišćujuće tvari koje mogu imati šetne učinke na čovjekovo zdravlje. To mogu biti različite organske i anorganske tvari a njihovo štetno djelovanje ovisi o njihovim koncentracijama u zraku kao i o vremenu i intenzitetu izloženosti čovjeka. Štetne tvari u tijelo mogu ući udisanjem, preko kože i konzumiranjem zagađene vode ili hrane [36]. U područjima onečišćenog zraka smanjuje se kvaliteta života, ljudi obolijevaju češće i žive kraće. Izravne učinke onečišćivača iz zraka na zdravlje ljudi možemo podijeliti u dvije kategorije: a) akutni učinci koji se razvijaju iznenada kao posljedica znatnog povećanja koncentracije polutanata u zraku uzrokovana nekim meteorološkim uvjetima ili industrijskom katastrofom kao npr. eksplozija u nuklearnoj elektrani Černobil 1986. godine u Ukrajini, i b) kronični učinci kao posljedica svakodnevnom izlaganju malih koncentracija atmosferskih polutanata. Nije cijela populacija ljudi jednako osjetljiva na onečišćenje zraka. Osjetljivost na onečišćenje može biti uvjetovano životnom dobi, trudnoćom, uhranjenosti, općim stanjem zdravlja, genetskim karakteristikama i nekim specifičnim

karakteristikama pojedinaca. Ugroženija populacija su dakako trudnice, dojenčad, osobe životne starije dobi, pothranjene osobe i osobe s kroničnim bolestima. U Tablici 1. prikazan je rezultat epidemiološke studije utjecaja zagađenog zraka na odraslu populaciju i djecu u Europi. Vrsta i stupanj onečišćenja zraka utječe na stupanj i oblik zdravstvenih tegoba. One mogu varirati od lakših poput osjećaja umora ili iritacije očne i nosne sluznice do smrtnog ishoda [12].

Tablica 1. Utjecaj zagađenja zraka na odraslu populaciju i djecu prema European Center for Environment and Health, ECEH.

SIMPTOMI BOLESTI VEZANI UZ ZAGAĐENJE ZRAKA	**UDIO BOLESNIKA VEZAN UZ ZAGAĐENJE**	**GODIŠNJI BROJ SLUČAJEVA**
Kašalj i iritacija očne sluznice (djeca)	0,4-0,6%	2,6-4 milijuna
Bolest donjih respiratornih puteva (djeca)	7-10%	4-6 milijuna
Bolest donjih respiratornih puteva (djeca)-potrebno liječenje	0,2-0,4%	90-200 tisuća
Smanjenje plućne funkcije za više od 5%	19%	14 milijuna
Incidencija kronične opstruktivne plućne bolesti (KOPB)	3-7%	18-42 tisuće
Hospitalizacija zbog plućne bolesti	0,2-0,4%	4-8 tisuća

Dokazano je da prekomjerno izlaganje onečišćenom zraku može dovesti i do oboljenja od težih bolesti kao što su: astma, bolesti srca i krvnih žila, kronične opstruktivne plućne bolesti (KOPB), maligna oboljenja, akutne bolesti dišnih puteva (Slika 2.10.) [24].



Slika 2.10. Utjecaj onečišćujućih tvari u zraku na zdravlje čovjeka.

Izvor: https://bib.irb.hr/datoteka/783913.Tahir_Sofili_ZDRAVLJE_I_OKOLI_recenzirano.pdf

CO koji se često se naziva i tihi ubojica, kao jedan od glavnih onečišćivača zraka ima štetno djelovanje prvenstveno na osobe s bolestima kardiovaskularnog sustava. Lako se veže za hemoglobin u krvi i sprječava prijenos kisika do stanica. U velikim koncentracijama može dovesti do smrti, a u povišenim koncentracijama u zagađenom zraku dovodi do iritacije nosa, grla, očiju, vrtoglavice i glavobolje. Pokazatelj prisustva u zraku može biti i povećan umor odnosno osjećaj smanjene budnosti pa naposljetku i gubitak svijesti [12].

SO_2 prisutan u zraku posljedica je izgaranja fosilnih goriva koja u svom sastavu sadrže sumpor. Udisanje SO_2 može dovesti do suženja dišnih puteva što može dovesti do pojave astme. Prekomjerne koncentracije SO_2 povezane su s mnogim bolestima a često dovodi i do smrtnog ishoda. Prag detekcije mirisom kod ljudi je individualan, ali već i neugodan miris može biti znak za opasnost od trovanja [9].

Visoke koncentracije H_2S otrovne s kao HCN (cijanovodik) zbog paralize živčanog sustava koji upravlja disanjem, nakon čega nastupa gušenje. Koža i unutarnji organi akutno otrovanog čovjeka poprimaju sivo-zelenu boju što je posljedica nastajanja sulfohemoglobina odmah nakon što nastupi smrt. Nakon CO (36%) drugi najčešći uzročnik smrti, uzrokovan udisanjem plina na radnom mjestu je H_2S (7,7%).Kod kroničnog trovanja manjim koncentracijama javljaju se različiti simptomi kao što su glavobolja, proljev, gubitak tjelesne težine, konjunktivitis i nesvjestica [9].

NO_x nastaju emitiranjem iz motora motornih vozila pa su njihove najveće koncentracije u blizini velikih prometnica. Uzrokuju suženje dišnih puteva te na taj način povećavaju rizik od akutnih i kroničnih oboljenja dišnih puteva. Osim primarnih polutanata i sekundarni polutanti utječu na zdravlje čovjeka. Primjer takvog polutanata je troposferski ozon koji nastaje kao posljedica emitiranja NO_x u troposferu [12].

Ozon u manjim koncentracijama prisutnim u gotovo svim urbanim područjima iritira sluznicu očiju i nosa te dišne puteve. Posebno negativno utječe na bolesnike s astmom, bronhitisom i srčanim bolestima. Uloga ozona u stratosferi je da apsorbira štetno UV zračenje i na taj način štiti Zemljinu površinu od štetnih posljedica. Nakon što je došlo do degradacije ozonskog sloja uslijed onečišćenja zraka, ljudi su sve više izloženosti štetnim UV zračenjima koja oštećuju tkiva ljudi i životinja. UV zračenje Uzrokuje i razna teža oboljenja kao što su fotokonjuktivitis, fotokreatitis (tzv. snježna sljepoća),karcinom kože, melonom, degeneracije mrežnice oka i drugo. Blaža kozmetička posljedica pretjeranog izlaganja UV zrakama je ubrzano starenje kože [12]. Istraživanja su pokazala da dugoročna izloženost onečišćenom zraku ima utjecaj na razvoj raka pluća. Posebno se naglašava štetnost dima cigarete te aromatskih cikličkih ugljikovodika (npr. benzena) [26]. Veći rizik za oboljenje od svih malignih bolesti ima populacija koja je često i dugoročno izložena velikim razinama onečišćenja [36]. Dokazano je da starija populacija od 50-te do 69-te godine života dugoročno izložena onečišćenom zraku dvostruko više obolijevaju od karcinoma želudca. Ova bolest spada u prva četiri uzroka smrti od karcinoma kod muškaraca u Americi [37].

2.7. Obrada rezultata mjerenja

Validirani podatci o koncentracijama pojedinih zračnih polutanata analizirani su u razdoblju od 3 uzastopne godine 2015., 2016. i 2017. godine. Za analizu podataka korišteni se jednosatni prosjeci izmjerenih koncentracija polutanata. Za obradu i analizu podataka često se koriste komercijalni računalni programi. Najčešće se podatci uvrste u Excelove makro-tablice iz kojih se mogu pretvoriti u različite formate izmjerenih jednosatnih prosjeka. U svrhu zornijeg prikaza podataka izrađeni su grafovi. Za prikaz koncentracija korišteni su linijski grafikoni koji se koriste za prikaz trenda tijekom određenog vremenskog razdoblja (godina, mjeseca ili dana). Dnevni hod izračunat je u programu Excel prosjekom svih prosječnih satnih koncentracija svakog sata u danu u razdoblju od početka godine (siječanj) do kraja godine (prosinac). Prosjekom koncentracija od 0 do 24 sata za svaki dan u godini se dobije prosječna srednja dnevna koncentracija, odnosno dnevni prosjek. Za analizu podataka korišteni su komercijalni programi Excel i Statistica.

2.7.1. Analiza raspodjele mjernih podataka

Izmjerene koncentracije polutanata najčešće se prikazuju u satnim prosjecima. Satni prosjek predstavlja slučajnu varijablu u statističkoj analizi. Slučajna varijabla opisna je funkcijom gustoće raspodjele *p*(x). Funkciju je najbolje prikazati Grafičkim prikazom poput histograma učestalosti pojavljivanja u odnosu na koncentraciju. Postoje li ekstremna odstupanja od srednje vrijednosti koristi se robusna statistika, tako nazivamo statističke metode neosjetljive na oblik razdiobe. Kod slučajne varijable funkcija raspodijele je simetrična i zadana Gaussovom raspodijelom:

$$p(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2}(x-\mu)^2\right]$$

gdje parametar μ u prikazanoj jednadžbi predstavlja srednju vrijednost ili matematičko očekivanje, a parametar σ2 u prikazanoj jednadžbi označava varijancu, dok parametar σ predstavlja tzv. standardnu devijaciju (standardno odstupanje). Uvjeti za Gausssovu raspodijele

je prvenstveno veliki broj mjerenja i da su sva mjerenja provedena jednakom metodom i u što sličnijim uvjetima.

S meteorološkim parametrima mogu se uspoređivati rezultati mjerenja koncentracija polutanata poput benzena te na taj način ustanoviti njihovu međusobnu povezanost. U kemiji atmosfere najčešće od različitih oblika statističkih analiza biramo korelacijsku analizu, pomoću koje proučavamo odnose, upotrebljivost i značajnost brojnih varijabli. Korelacijska analiza proučava suodnos ili međusobnu povezanost između dviju pojava, njen oblik, jačinu i smjer. Promjena vrijednosti jedne varijable utječe i na promjenu vrijednosti druge varijable. Shodno tome razlikujemo ovisnu i neovisnu varijablu. Neovisna varijabla je ona koja utječe i mijenja vrijednost ovisne varijable na koju se utječe. S obzirom na smjer korelacija se dijeli na pozitivnu i negativnu. Prema jakosti korelacija može biti: potpuna ili funkcionalna; jaka; srednje jaka; slaba ili uopće ne postoji korelacija. Korelacijska analiza mora uključivati grafički prikaz odnosno dijagram rasipanja i izračunavanje koeficijenta korelacije tj. brojčanog pokazatelja. Koeficijent korelacije *r* prikazuje statističku mjeru povezanosti između dvije varijable: vrijednost koeficijenta korelacije kreće se u intervalu od -1 do + 1.Najčešći korišten koeficijent korelacije kod linearnih modela je Pearsonov koeficijent korelacije. Pomoću njega se mjeri jakost i smjer linearne korelacije i računa se prema izrazu:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i y_i - N\bar{x}\bar{y}}{\sqrt{\left(\sum_{i=1}^{N} x_i^2 - N\bar{x}^2\right)\left(\sum_{i=1}^{N} y_i^2 - N\bar{y}^2\right)}}$$

gdje je u prikazanoj jednadžbi N - broj parova, X - varijabla, Y – varijabla.

Dijagram raspršenja (scatter dijagram) koristi se kako bi na jednostavno vizualan način prikazali statističku korelaciju između dviju pojava odnosno varijabli. Dijagram predstavlja grafički prikaz točaka koje predstavljaju niz uređenih parova u koordinatnom sustavu : $(x_1,y_1),(x_2,y_2)$ …, (x_n,y_n); pri čemu $x_1,x_2,\ldots,x_n$, predočavaju vrijednosti jedne varijable (X), dok $y_1,y_2,\ldots,y_n$, predočavaju vrijednosti druge varijable (Y). Uočava li se neka pravilnost u raspodijeli točaka u dijagramu rasipanja, mogu se izvesti zaključci o smjeru i jakosti korelacije [41].

2.7.2. Zračne trajektorije

Pojam trajektorija dolazi od srednjovjekovne latinske riječi *traiectorius* što bi značilo prebačen. Općenito predstavlja putanju koju neki objekt prolazi u funkciji vremena, dok u matematici i fizici trajektorija predstavlja dva različita pojma.

U matematici, pojam trajektorija predstavlja krivulju u nekom prostoru. Krivulju čine niz točka odnosno čestica ili tijela u gibanju. Vektor brzine čestice ili tijela u gibanju tangencijalan je na trajektoriju. Kod jednakomjernog gibanja nakupine čestica, npr. slojeva fluida, trajektorije su istovjetne strujnicama. U suprotnom, zakrivljenje trajektorije K_T odnosi se prema zakrivljenju strujnica K_S sukladno sljedećoj jednadžbi:

$$K_T = K_S - \frac{1}{v}\frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

gdje v u jednadžbi predstavlja brzinu sloja, a $\partial\Psi/\partial t$ u danoj jednadžbi predstavlja lokalnu promjenu smjera toka.

U fizici pojam trajektorija predstavlja – putanju, stazu, krivulju koju prilikom gibanja opisuje uzastopni slijed položaja materijalne točke ili središta mase nekog tijela. Trajektorija može biti prikazana u više oblika poput pravaca, parabole, kružnice, elipse, cikloida ili bilo koje prostorne krivulje. Prostorna krivulja predstavlja niz neprekinuto povezanih točaka prostora, koje leže u istoj ravnini.

Duljina putanje koju je tijelo prešlo od početnoga i konačnoga položaja naziva se prijeđeni put.

Vektor koji spaja ishodište nekoga koordinatnoga sustava i točku putanje naziva se Vektor položaja (r). Sukladno tomu kako se tijelo giba mijenja se i vektor položaja.

Razlika između dva određena vektora položaja: $\Delta r = r_2 - r_1$ naziva se vektor pomaka, Δr, koji ne ovisi o izboru ishodišta. Obzirom da se putanja tijela manifestira nizom uzastopnih pomaka tijela, opis putanje i gibanja ne zavise o odabiru ishodišta. U astronomiji putanja u obliku kružnice nekog svemirskoga tijela u gravitacijskome polju nekog drugog tijela naziva se orbita ili planetarna putanja. Riječ orbita dolazi od latinske riječi od *orbis* što znači krug.

Zračne trajektorije se računaju pomoću programa METEX software (Centre for Global Environmental Research, Tsukuba, Japan).

2. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Opis mjerne postaje

Mjerna postaja Slavonski Brod 1 nalazi se na području Slavonskog Broda u prigradsko industrijskoj zoni. Grad Slavonski Brod zajedno s prigradskim naseljima broji oko 64600 stanovnika i nalazi se na prosječnoj nadmorskoj visini od 92 m, smješten između planine Dilj na sjeveru i rijeke Save na jugu. Središte je Brodsko-posavske županije, po veličini i broju stanovništva drugi je grad u Slavoniji, a sedmi po veličini u Republici Hrvatskoj. Mjerna postaja je aktivna od 30.1.2010. godine i nalazi se u zapadnom predgrađu 45.6° sjeverno i 17.59° istočno u blizini rijeke Save i rafinerije nafte Rafinerija nafte Bosanski Brod a.d. koja se nalazi na području susjedne države Bosne i Hercegovine. Mjerna postaja je dio Državne mreže za trajno praćenje kvalitete zraka. Podatci se nakon mjerenja dostavljaju Ministarstvu zaštite okoliša i prirode, Hrvatskoj agenciji za okoliš i prirodu i Europskoj komisiji. Tip postaje s obzirom na izvor onečišćenja je pozadinska postaja, što znači da postaja mjeri zagađenje kojem je direktni izvor udaljen nekoliko kilometara od same postaje. Onečišćujuće tvari koje mjeri postaja su sumpor dioksid (SO_2), dušikovi oksidi (NO_x), prizemni ozon (O_3) , sumporovodik (H_2S) , benzen (C_6H_6), lebdeće čestice- PM_{10}, lebdeće čestice- $PM_{2,5}$, benzo(a)piren (BaP) i druge. Visina mjesta uzorkovanja za plinove iznosi 3 m dok je za frakcije lebdećih čestica nešto niža i iznosi 1,8 m. Mjerna postaja mjeri i meteorološke parametre kao što su: temperatura zraka, relativna vlažnost zraka, smjer i brzina vjetra.



Slika 3.1. Mjerna postaja Slavonski Brod 1. (5.8.2019.)

Izvor: http://iszz.azo.hr/iskzl/postaja.html?id=165

3.2. Postupak mjerenja koncentracije polutanata

Sve koncentracije onečišćujućih tvari mjerene su automatskim analizatorima koji su u vlasništvu Ministarstva zaštite okoliša i prirode. Tijekom praćenja kvalitete zraka za plinove su određivane satne vrijednosti dok su za lebdeće čestice $PM_{2,5}$ i PM_{10} određivane dnevne vrijednosti masenih koncentracija. Minimalni obuhvat podataka je 90%, pri čemu nisu uključeni gubitci podataka zbog uobičajenog održavanja i umjeravanja mjernih instrumenata. Sastav zraka u uzorku izražava se volumnim udjelima (ppm, eng. *parts per million*) ili masenom koncentracijom (µg m^{-3}). Navedene veličine se koriste za predočavanje udjela mikrosastava atmosfere.

SO_2 mjeren je pomoću Horiba model APSA 370 SO_2 analizatora visoke osjetljivosti, mjernom metodom UV fluorescencije. Mjerna metoda se temelji na zračenju svijetlosti prilikom izlaganja ultraljubičastom zračenju. Kako bi se spriječile moguće smetnje koje se stvaraju uslijed prisustva drugih molekula u struji plina, posebno je odabran UV spektralni raspon kako bi reducirao sve signale iz prisutnih plinova, koji bi ometali signal za SO_2 prilikom mjerenja.

Fluorescencija je vrsta luminiscencije gdje se pobuđena molekula izravno vraća u svoje osnovno stanje i pri tome se oslobođena energija emitira u obliku fluorescentnog svjetla [47].

Satne koncentracije plina H_2S u zraku mjerene su pomoću Thermo i450 analizatora uz korištene UV fluorescencije kao mjerne metode koja je prethodno opisana za mjerenje koncentracija SO_2.

Za kontinuirano praćenje NO_2 i NO_x koristi se Horiba model APNA 370 NO_x analizator visoke osjetljivosti i mjerna metoda kemiluminiscencije u kombinaciji s metodom komparativnog izračuna. Metoda se temelji na oslobađanju energije pri egzotermnim kemijskim reakcijama u obliku elektromagnetskog zračenja. Spomenute kemijske reakcije najčešće su reakcije oksidacije. Izmjereni podatci inteziteta emitirane energije koriste za računanje koncentracije polutanata. Glavna razlika kemiluminiscencija u odnosu na fluorescenciju i fosforescenciju je u tome što svjetlost koja nastane kao nusprodukt proizlazi iz kemijske reakcije, a ne apsorpcije fotona u molekuli [42].

Kao mjernu metodu za O_3 koristi se ultraljubičasta (UV) fotometrija, pomoću Horiba model APOA 370 O_3 analizatora visoke osjetljivosti. Fotometar je uređaj koji mjeri intenzitet elektromagnetskog zračenja u rasponu od ultraljubičastog do infracrvenog, uključujući vidljivi spektar, dok je UV fotometar dizajniran za područja UV (ultraljubičastog) i VIS (vidljivog) spektra. Metoda UV apsorpcije djeluje na principu da ozon apsorbira UV zrake u području do 254 nm. Mjerenja se izvode kontinuiranim injektiranjem uzorka plina i referentnog plina u mjernu ćeliju [43].

Plinska kromatografija je analitička metoda pomoću koje višekomponentni sustav razdvajamo na pojedine komponente pomoću kapilarne kolone (stupca) i na taj način mjerimo sastav različitih komponenti u uzorku. Kao mobilna faza koristi se inertni plin (plin nosač) u 90 % slučajeva helij, ali može biti vodik ili dušik. Plinovi moraju biti pročišćeni i ne smiju sadržavati primjese poput kisika, ugljikovodika ili vodene pare. Stacionarna faza nalazi u krutom ili tekućem stanju. Komponente koje sadrži plinski kromatograf su rezervoar s plinom nosačem, regulator tlaka i protoka, injektor, stupac i detektor. Princip rada plinske kromatografije : uzorak koji je injektiran u mjerni instrument ulazi u rezervoar s plinom nosačem koji ga prenosi do kolone. Unutar stupca dolazi do separacije na komponente. Nadalje detektor mjeri količinu komponenti koje eluiraju iz kolone. Usporedba vremena zadržavanja u koloni omogućava identifikaciju plina. Za mjerenje koncentracije nepoznatog uzroka u instrument se dodaje

standardni uzorak poznate koncentracije. Ako su uvjeti stalni, određeni plin će ispirati s istim vremenom zadržavanja. Signal koji izlazi iz detektora prevodi se do pojačala koji nadalje rezultate prenosi na računalo, gdje se vrši daljnja analiza i obrada podataka. Na ekranu računala može se pratiti kromatogram [44]. Opisana mjerna metoda korištena je za mjerenje masenih koncentracija benzena pomoću mjernog uređaja Chromatotec Airtoxic.

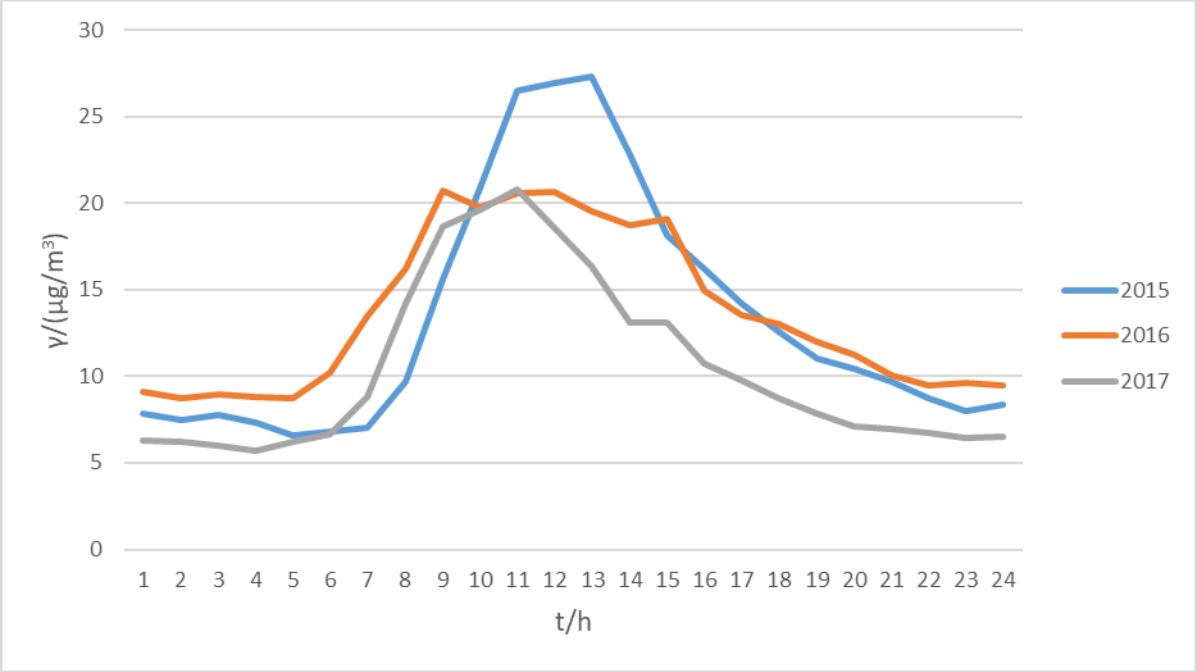
Satne vrijednosti masenih koncentracija lebdećih čestica $PM_{2,5}$ i PM_{10} određene su ne referentnom metodom prigušenja *ß*-zračenja. Metoda je provedena uz pomoć automatskog analizatora Grimm 180 EDM (s/n 18A09002). Uzorci frakcija lebdećih čestica su sakupljani gravimetrijskim metodama uz pomoć referentnih sakupljača Sven Leckel SEQ 47/50-CD. Uzorci su sakupljani tijekom cijelog dana te su dobiveni dnevni prosijeci tijekom čitave godine.

B(a)P se određuje metodom tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti- masena spektrometrija (HPLC-MS). Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (eng. *High performance liquid chromatography*) je kromatografija koja se zasniva na razdvajanju komponenti iz smjese pomoću specifičnih kemijskih i fizičkih interakcija između tvari koja se analizira i stacionarne faze u stupcu pod visokim tlakom [45]. Masena spektrometrija je analitička metoda kojom se analiziraju molekule na temelju njihovog omjera mase i naboja. Pojednostavljeno maseni spektar mjeri masu unutar uzorka. Prvi korak u provođenju masene spektrometrije je ionizacija molekula pomoću ionizatora. Tako nastali ioni se provode kroz analizator (najčešće magnetsko polje) koji ih razdvaja na temelju njihove mase i naboja. Na kraju prolaze kroz detektor u kojem se razdvojeni ioni sakupljaju i karakteriziraju. HPLC-MS je analitička tehnika koja kombinira ove dvije metode i na taj način čini sustav koji omogućuje odjeljivanje različitih komponenata iz smjese tvari, te njihovu analizu na temelju omjera mase i naboja nabijenih čestica. Ova analitička tehnika može se koristiti pri analizi biokemijskih, organskih i anorganskih spojeva koji se obično nalaze u složenim uzorcima okolišnog i biološkog podrijetla [46].

3. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Koncentracije SO_2

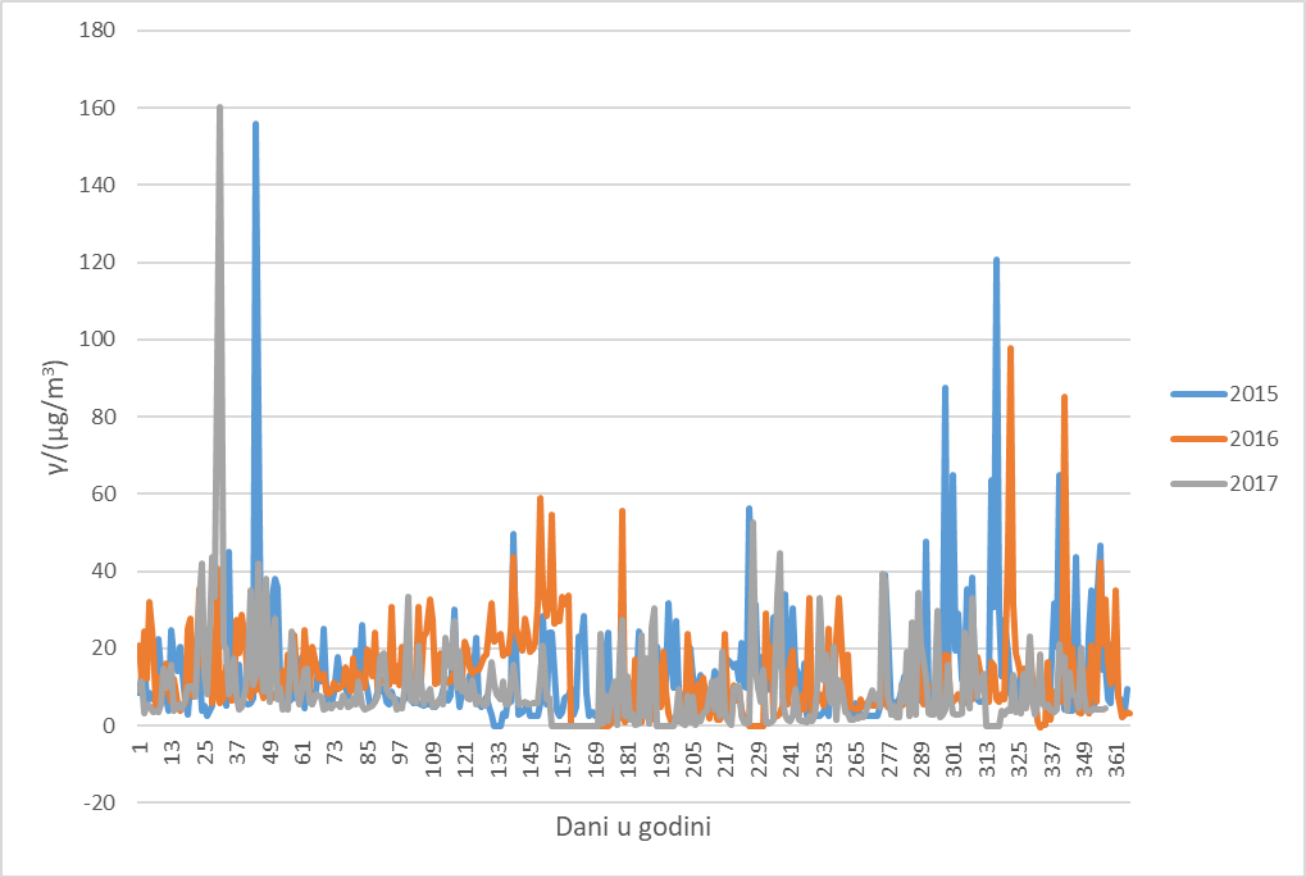
Slika 4.1. prikazuje linijski grafikon pomoću kojeg je prikazan dnevni hod SO_2 kroz vremensko razdoblje od 3 uzastopne godine 2015.,2016. i 2017. godine. Na slici su prikazani rano jutarnji i večernji minimumi te podnevni maksimumi kroz sve ti godine. Kroz 2015. godinu koncentracije SO_2 najmanje osciliraju, ali prikazuju i koncentracije najviše vrijednosti dok kroz 2016. i 2017. oscilacije u koncentracijama su prisutne, ali nisu izražene u odnosu na 2015. godinu



Slika 4.1. Dnevni hod koncentracije SO_2 za 2015., 2016. i 2017. godinu na mjernoj postaji Slavonski Brod 1.

Slika 4.2. prikazuje linijski grafikon pomoću kojeg je prikazana kretanje srednjih dnevnih koncentracija plina SO_2 u zraku, kroz cijelu godinu u vremenskom razdoblju od 2015 do 2017. godine na mjernoj postaji Slavonski Brod 1. Koncentracije tijekom 2017. godine kod koje je prisutna i najviša koncentracija tijekom tri praćene godine, tri puta je prekoračena dozvoljena

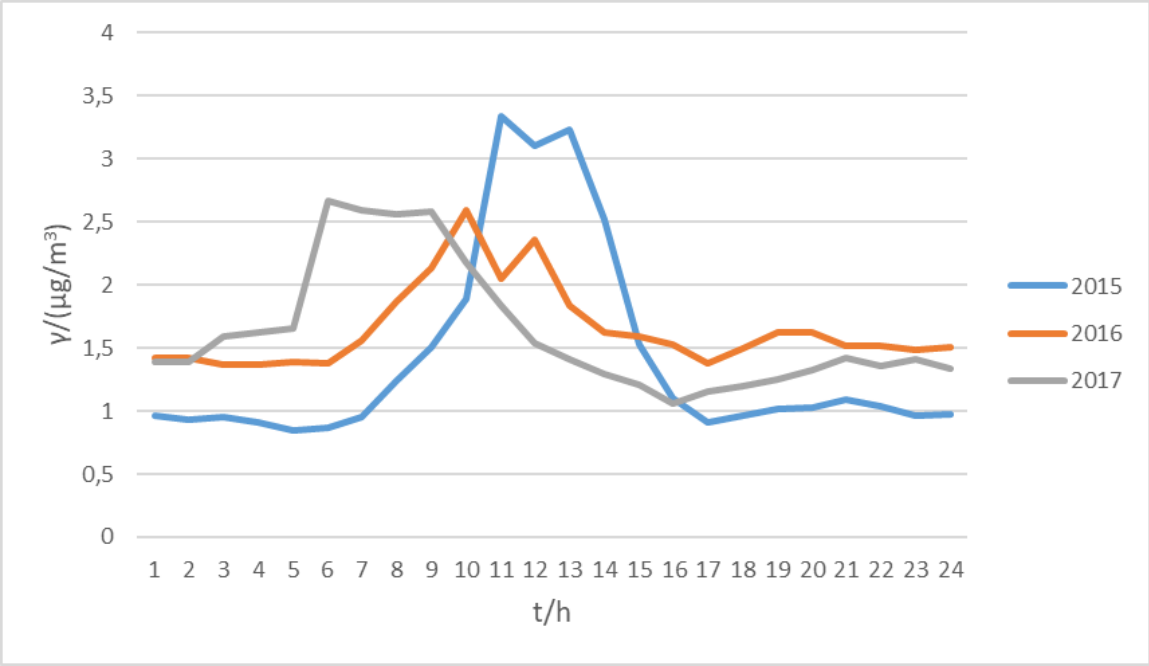
granična satna vrijednost koja iznosi 350 µg m^{-3} (broj dozvoljenih prekoračenja 24 puta) a dnevna dozvoljena granična vrijednost koja iznosi 125 µg m^{-3} prekoračena je samo jednom tijekom cijele godine. Prema razini onečišćenosti zraka i dalje se svrstava u 1. Kategoriju kvalitete zraka - čist ili neznatno onečišćen zrak. Vidljive su izrazito povišene koncentracije tijekom početka i kraja godine, odnosno tijekom zimskih i jesenskih mjeseci. Povišene koncentracije tijekom hladnih mjeseci mogu se pripisati grijanju u kućanstvima kao posljedica sagorijevanju biomase i fosilnih goriva [10].



Slika 4.2. Kretanje srednjih dnevnih koncentracija SO_2 u zraku na mjernoj postaji Slavonski Brod 1 za 2015., 2016. i 2017. godinu.

4.2. Koncentracije H_2S

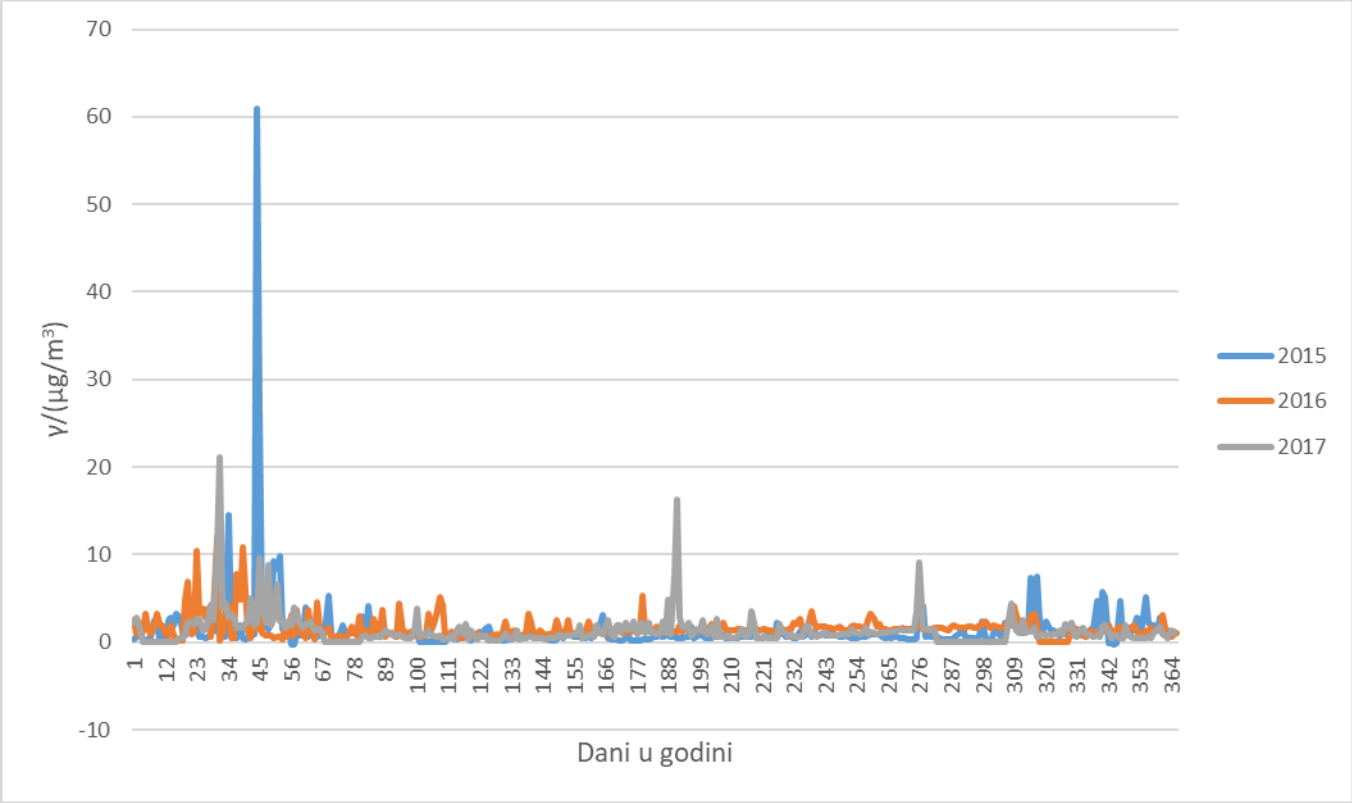
Slika 4.3. prikazuje linijski grafikon pomoću kojeg je prikazan dnevni hod H_2S kroz vremensko razdoblje od 3 uzastopne godine 2015.,2016. i 2017. godine. Koncentracije H_2S najviše su tijekom prijepodnevnih sati u 2017. godini i podnevnih sati tijekom 2015. i 2016. godine. Razlog tomu može biti antropogeno djelovanje koje je najviše izraženo upravo u jutarnjem i podnevnom dijelu dana.



Slika 4.3. Dnevni hod koncentracije H_2S za 2015., 2016. i 2017. godinu na mjernoj postaji Slavonski Brod 1.

Slika 4.4. prikazuje linijski grafikon pomoću kojeg je prikazano kretanje srednjih dnevnih koncentracija H_2S u zraku, kroz cijelu godinu u vremenskom razdoblju od 2015. do 2017. godine na mjernoj postaji Slavonski Brod 1. Kroz 2017. godinu zabilježeno je 141 prekoračenje graničnih koncentracija satnih vrijednosti H_2S koja iznosi 7 µg m^{-3} (broj dozvoljenih prekoračenja je 24 puta) dok su dnevne prekoračene granične vrijednosti koje iznose 5 µg m^{-3}, prekoračene 8 puta (dozvoljen broj prekoračenja je 7 puta kroz godinu. U odnosu na razdoblje od 2010. do 2017. godine spada u 2. Kategoriju kvalitete zraka - onečišćen zrak. Ovakva

prekoračenja graničnih vrijednosti jasno su vidljiva i na prikazanom grafikonu, a mogu biti posljedica antropogenog djelovanja.

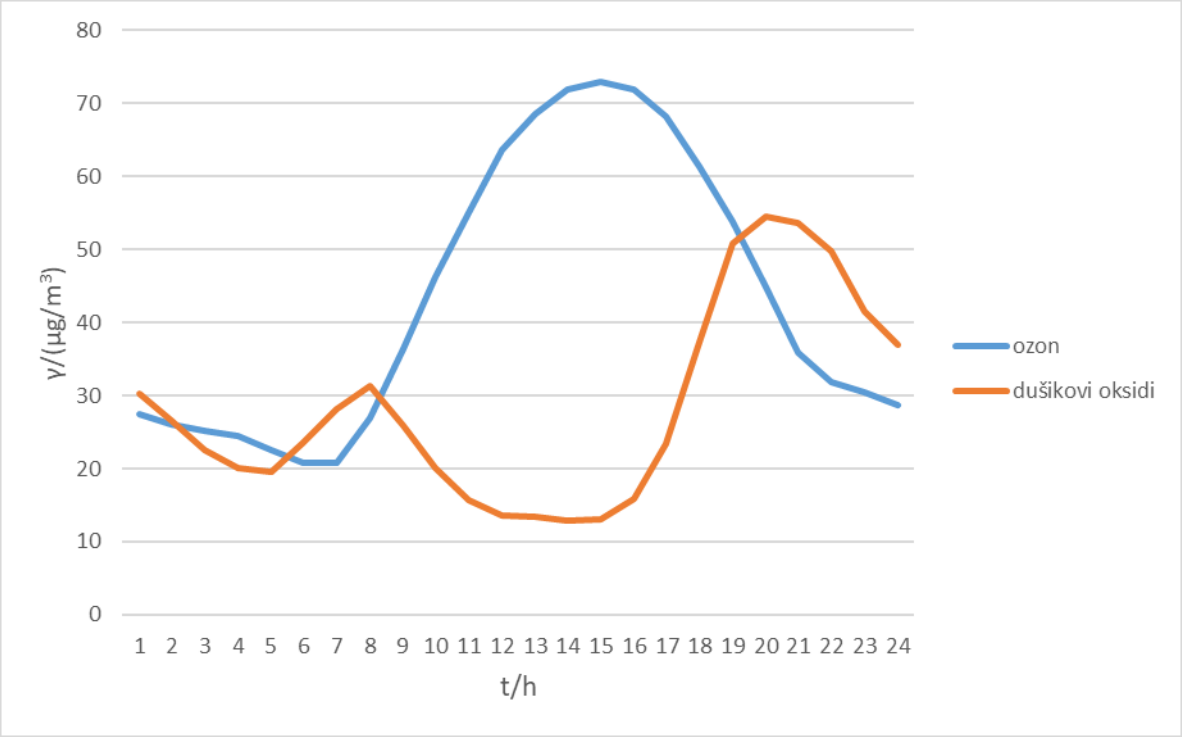


Slika 4.4. Kretanje srednjih dnevnih koncentracija H_2S u zraku na mjernoj postaji Slavonski Brod 1 za 2015., 2016. i 2017. godinu.

4.3. Koncentracije NO_x i ozona

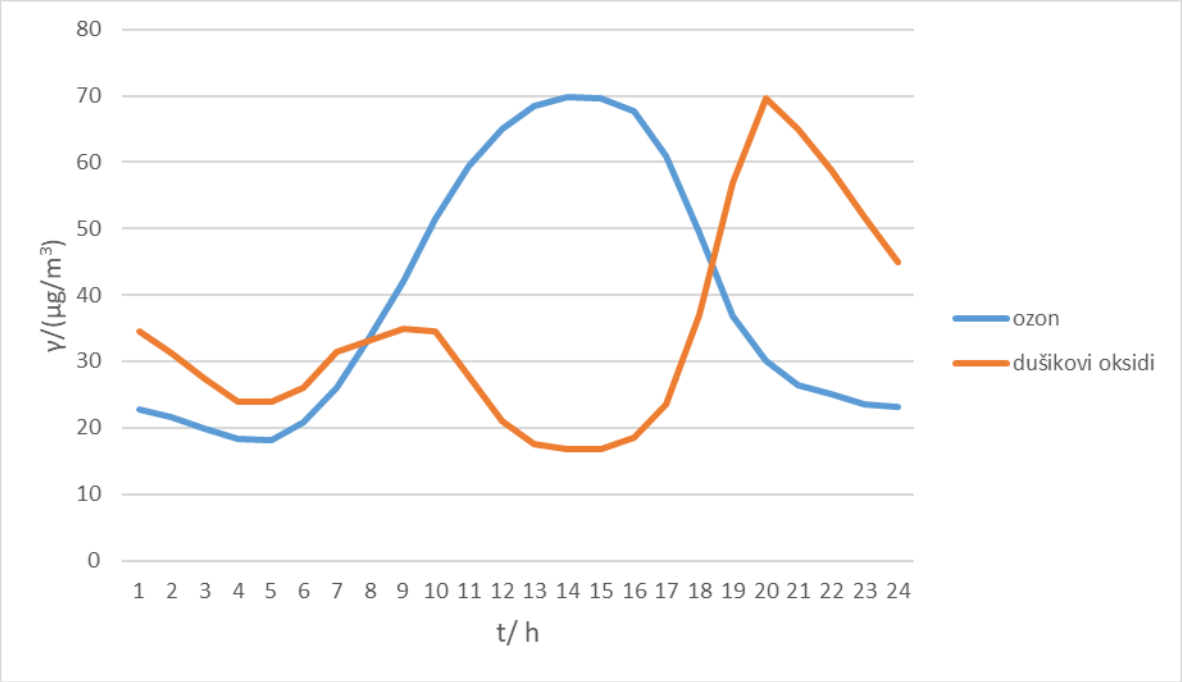
Slika 4.5. prikazuje linijski grafikon pomoću kojeg je usporedno prikazan dnevni hod NO_x i O_3 kroz 2015. godinu. Iz grafikona se vide povećane koncentracije O_3 u podnevnim satima i povećane koncentracije NO_x u večernjim satima, odnosno ova dva polutanta se ponašaju obrnuto razmjerno. Tijekom ranih jutarnjih sati povećava se koncentracija NO_x što je posljedica povećane gustoće prometa. Sve kreće iz motora automobila i ostalih prometnih vozila koja ispuštaju NO_x i hlapljive ugljikovodike. Kako se Sunčeva insolacija pojačava tijekom podnevnih sati, dolazi do fotokemijskih reakcija pri kojima se NO_x troše te nastaje ozon čija koncentracija raste tijekom osunčanog dijela dana. Tijekom popodneva i večeri prestaje

generiranje O_3 i dolazi do regeneriranja NO_x čime se njegova koncentracija ponovno povećava [9].



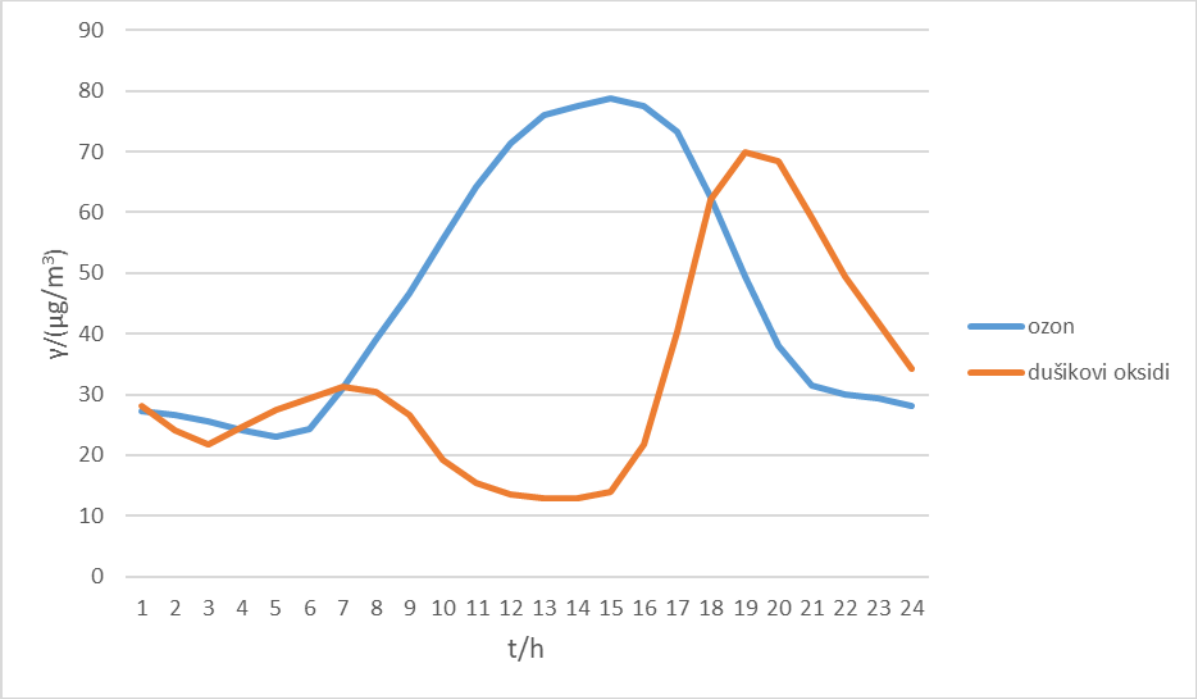
Slika 4.5. Dnevni hod koncentracije NO_x i O_3 za 2015.godinu na mjernoj postaji Slavonski Brod 1.

Slika 4.6. prikazuje linijski grafikon pomoću kojeg je usporedno prikazan dnevni hod NO_x i O_3 kroz 2016. godinu. Za koncentracije O_3 vidljive su jutarnje minimalne koncentracije koje do podneva dosežu svoj maksimum. Niz fotokemijskih reakcija za koje je potrebno intenzivno sunčevo zračenje objašnjava podnevne maksimume koncentracija O_3. Obrnuto razmjerno koncentracijama O_3 kreću se koncentracije NO_x kao što je vidljivo i iz prethodno prikazanog grafikona (slika 4.5.).



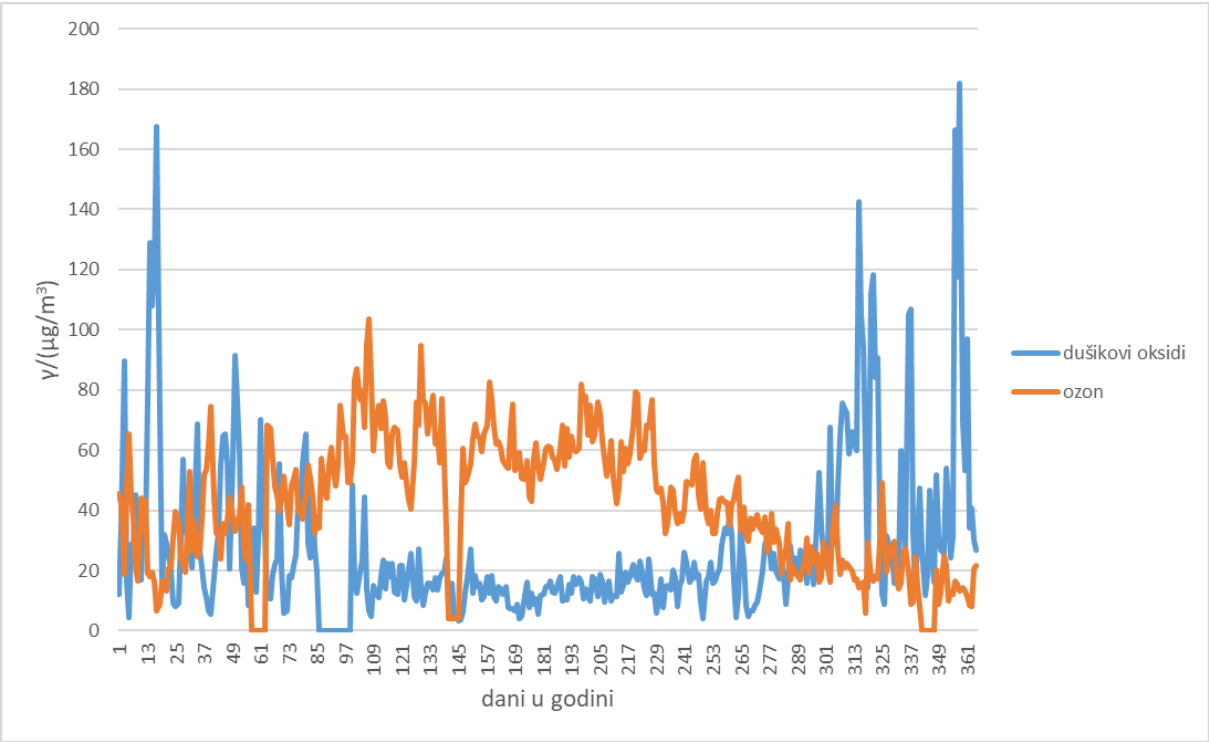
Slika 4.6. Dnevni hod koncentracije NO_x i O_3 za 2016.godinu na mjernoj postaji Slavonski Brod 1.

Slika 4.7. prikazuje linijski grafikon pomoću kojeg je usporedno prikazan dnevni hod NO_x i O_3 kroz 2017. godinu. Kao i na prethodno prikazanim grafikonima (slika 4.5. i slika 4.6.) mjerene koncentracije praćenih polutanata O_3 i NO_x se odnose obrnuto razmjerno. Najniže koncentracije izmjerene su u ranim jutarnjim satima za O_3 dok su najniže koncentracije za NO_x izmjerene tijekom podnevnih sati kada su koncentracije O_3 dostizale svoje najveće vrijednosti.



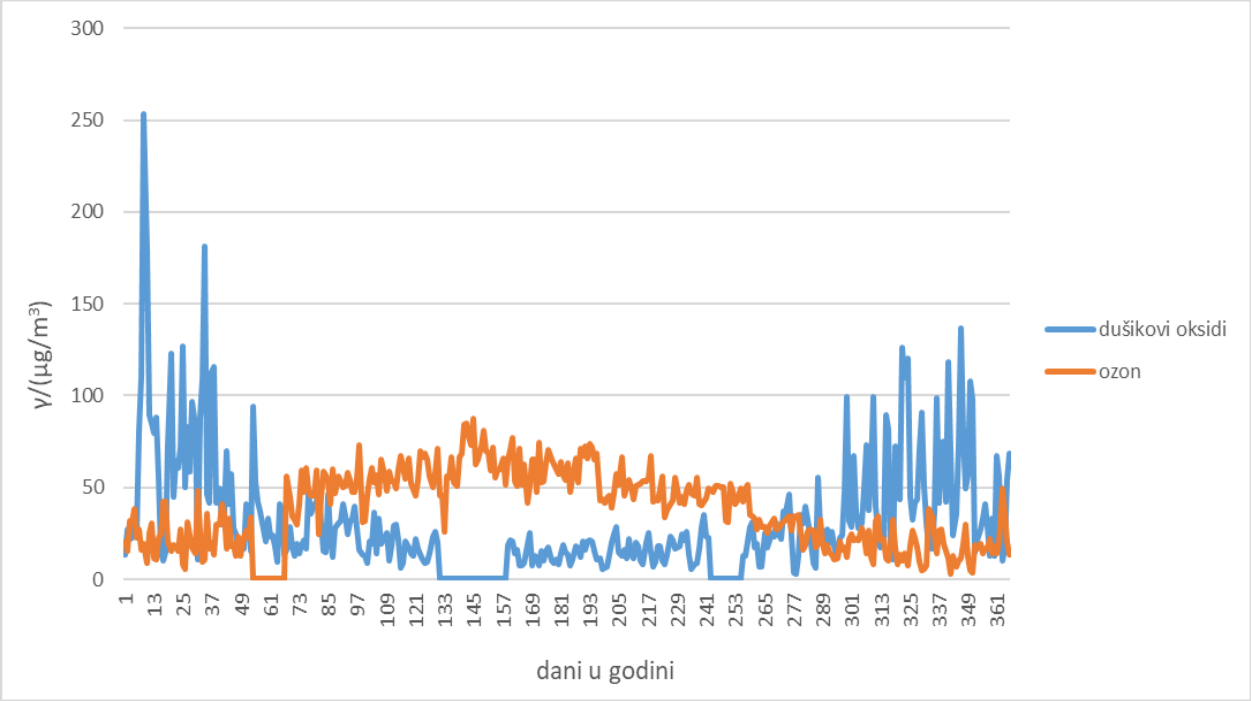
Slika 4.7. Dnevni hod koncentracije NO_x i O_3 za 2017.godinu na mjernoj postaji Slavonski Brod 1.

Slika 4.8. prikazuje linijski grafikon pomoću kojeg je prikazana kretanje srednjih dnevnih koncentracija plina NO_x i O_3 u zraku, kroz cijelu 2015. godinu. Iz grafikona se vidi da su polutanti kao i u grafikonu koji prikazuje dnevni hod njihovih koncentracija ponašaju obrnuto razmjerno. O_3 svoj maksimum doseže u proljetnim i ljetnim mjesecima, dok NO_x svoj maksimum doseže tijekom hladnijih mjeseci odnosno jeseni i zime. Upravo ovakav grafički prikaz dokazuje da O_3 posjeduje svoj godišnji ciklus. O_3 tijekom zime se akumulira i doseže svoj vrhunac tijekom proljeća. Kako Sunčeva insolacija postaje sve slabija tako i koncentracije ozona znatno opadaju u jesenskim mjesecima što je dokaz manjeg broja fotokemijskih reakcija potrebnih za nastanak O_3. Obrnuto razmjerno NO_x svoje maksimalne koncentracije doseže u jesenskim i zimskim mjesecima što se pripisuje grijanju u kućanstvima odnosno sagorijevanju fosilnih goriva i biomase [9]. Kroz posljednje 3 godine kada se uzme prosjek koncentracija ciljna vrijednost za koncentraciju O_3 koja iznosi 120 µg m^{-3}, prekoračena je 15 dana (8 dana kroz 2015. godinu, 9 dana kroz 2016. godinu i 29 dana kroz 2017. godinu.). Prema podatcima zrak spada u 1. Kategoriju kvalitete zraka - čist ili neznatno onečišćen zrak.



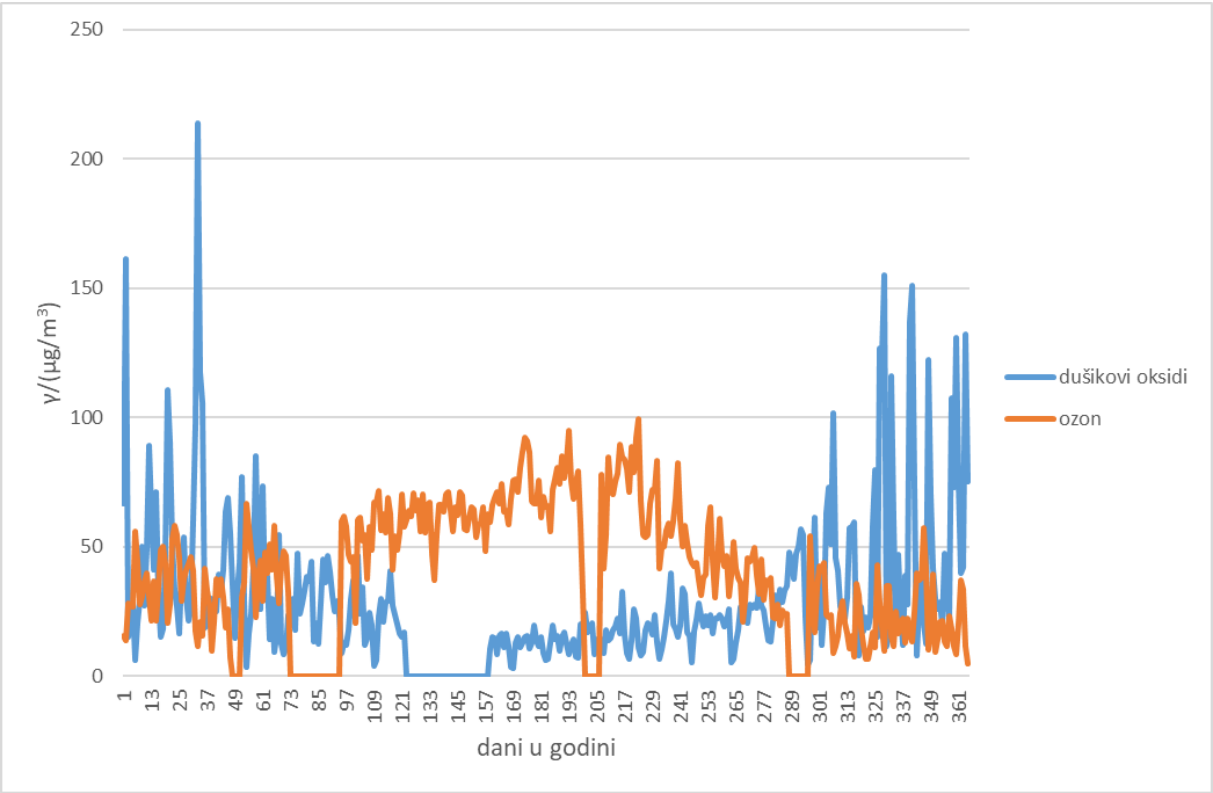
Slika 4.8. Kretanje srednjih dnevnih koncentracija NO_x i O_3 u zraku na mjernoj postaji Slavonski Brod 1 za 2015. godinu.

Slika 4.9. prikazuje linijski grafikon pomoću kojeg je prikazana kretanje srednjih dnevnih koncentracija plina NO_x i O_3 u zraku, kroz cijelu 2016. godinu. Iz grafikona se vidi da se polutanti odnose obrnuto razmjerno. Koncentracije O_3 kroz ljetne i proljetne mjesece rastu dok koncentracije NO_x padaju u tom razdoblju kao i kroz 2015. godinu. Najmanje koncentracije O_3 su u jesenskom periodu godine. Tijekom 2016. godine nisu zabilježena prekoračenja granice upozorenja.



Slika 4.9. Kretanje srednjih dnevnih koncentracija NO_x i O_3 u zraku na mjernoj postaji Slavonski Brod 1 za 2016. godinu**.**

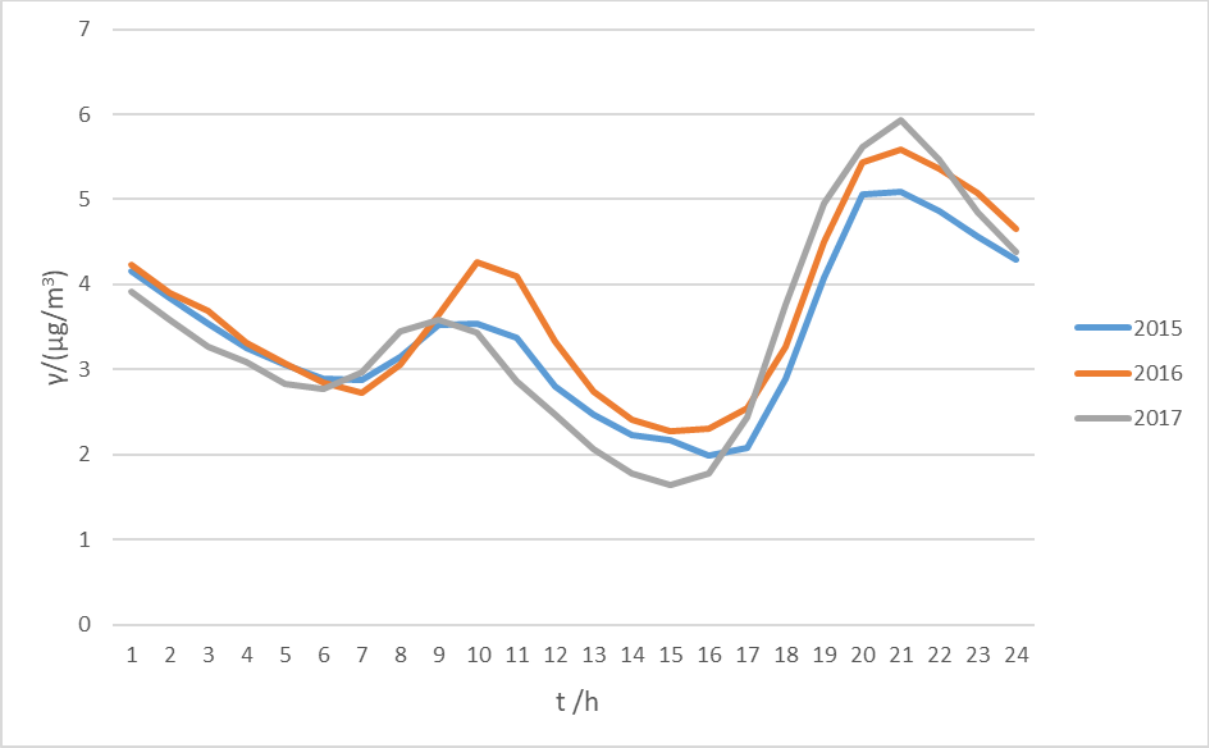
Slika 4.10. prikazuje linijski grafikon pomoću kojeg je prikazana kretanje srednjih dnevnih koncentracija plina NO_x i O_3 u zraku, kroz cijelu 2017. godinu. Grafički prikaz ne pokazuje znatna odstupanja u vrijednostima koncentracija za oba polutanta u odnosu na prethodno praćene godine. Središnja godišnja koncentracija O_3 iznosi 76 μg m^{-3} što je najveća središnja godišnja koncentracija mjerena od 2010. godine. Uzroci povećanih koncentracija O_3 povezani su s klimatskim faktorima i sunčevom insolacijom te prijenosom prizemnog ozona i njegovih prekursora iz područja visoke emisije na velike udaljenosti [9]. Ciljna vrijednost kroz 2017. godinu prekoračena je 29 puta. Kada se analizira trogodišnji prosjek za prekoračenje ciljne vrijednosti za prizemni ozon zaključuje se da zrak u odnosu na prizemni ozon spada u 1. Kategoriju kvalitete zraka - čist ili neznatno onečišćen zrak.



Slika 4.10. Kretanje srednjih dnevnih koncentracija NOx i O_3 u zraku na mjernoj postaji Slavonski Brod 1 za 2017. godinu.

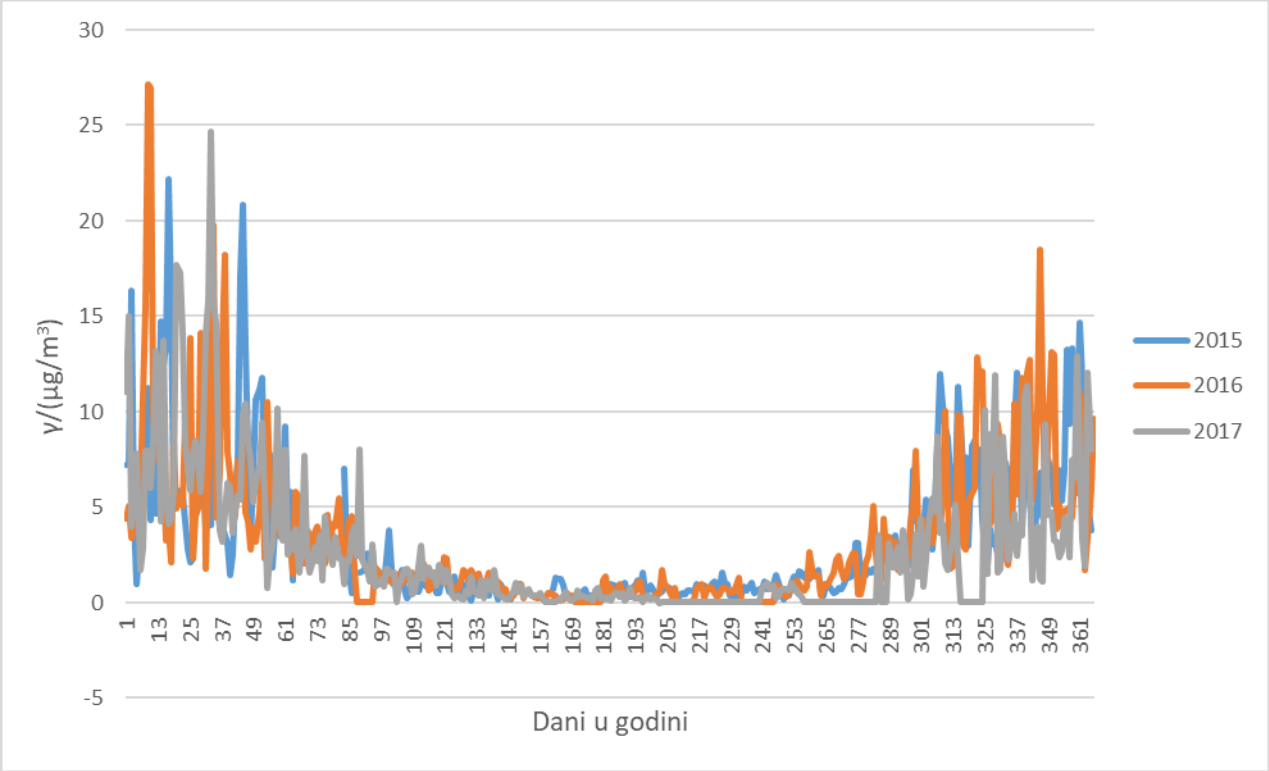
4.4. Koncentracije benzena

Slika 4.11. prikazuje linijski grafikon pomoću kojeg je prikazan dnevni hod benzena kroz vremensko razdoblje od 3 uzastopne godine 2015.,2016. i 2017. godine. Iz grafičkog prikaza može se vidjeti da su koncentracije benzena veće u jutarnjim satima te nakon toga koncentracija u popodnevnim satima naglo opada. Upravo je to dokaz fotokemijskih reakcija nastanka O_3, niža koncentracija benzena u popodnevnim satima je očekivana jer je benzen jedan od prekursora pri nastanku O_3. Nadalje tijekom noći uz nedostatak Sunčevog zračenja izostaju fotokemijske reakcije pa dolazi do akumulacije benzena u prizemnom sloju zraka te uslijed toga i povećanja njegove koncentracije [20], [22].



Slika 4.11. Dnevni hod koncentracije benzena za 2015., 2016. i 2017. godinu na mjernoj postaji Slavonski Brod 1.

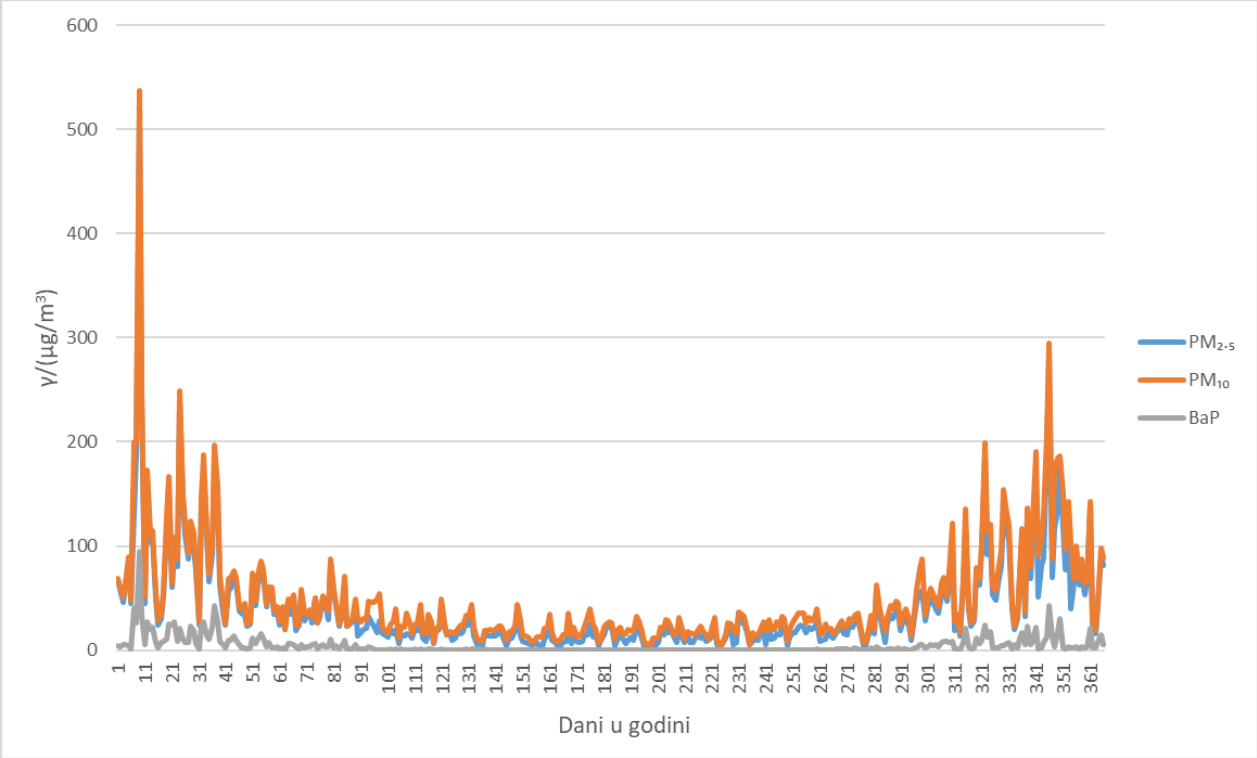
Slika 4.12. prikazuje linijski grafikon pomoću kojeg je prikazana kretanje srednjih dnevnih koncentracija plina benzena u zraku, kroz cijelu godinu u vremenskom razdoblju od 2015. do 2017. godine. Tijekom jesenskog i zimskom mjernog perioda uočava se povećana koncentracija što je očekivano jer je UV zračenje slabijeg intenziteta. Obrnuto proporcionalno tome tijekom ljeta i proljeća koncentracije dosežu niske vrijednosti što je očekivano s obzirom da je benzen prekursor u nastajanju ozona i insolacija je najintenzivnija u to doba godine. Središnja godišnja vrijednost za 2017. godinu iznosi 3.6 µg/m³ dok granična vrijednost iznosi 5 µg/m³ što znači da nije premašena granična vrijednost, prema tim podatcima izvršena je kategorizacija kvalitete zraka s obzirom na zdravlje ljudi, te benzen spada u 1. Kategoriju kvalitete zraka - čist ili neznatno onečišćen zrak.



Slika 4.12. Kretanje srednjih dnevnih koncentracija benzena u zraku na mjernoj postaji Slavonski Brod 1 za 2015., 2016. i 2017. godinu.

4.5. Koncentracije lebdećih čestica PM_{10}, $PM_{2,5}$ i bezo(a)pirena

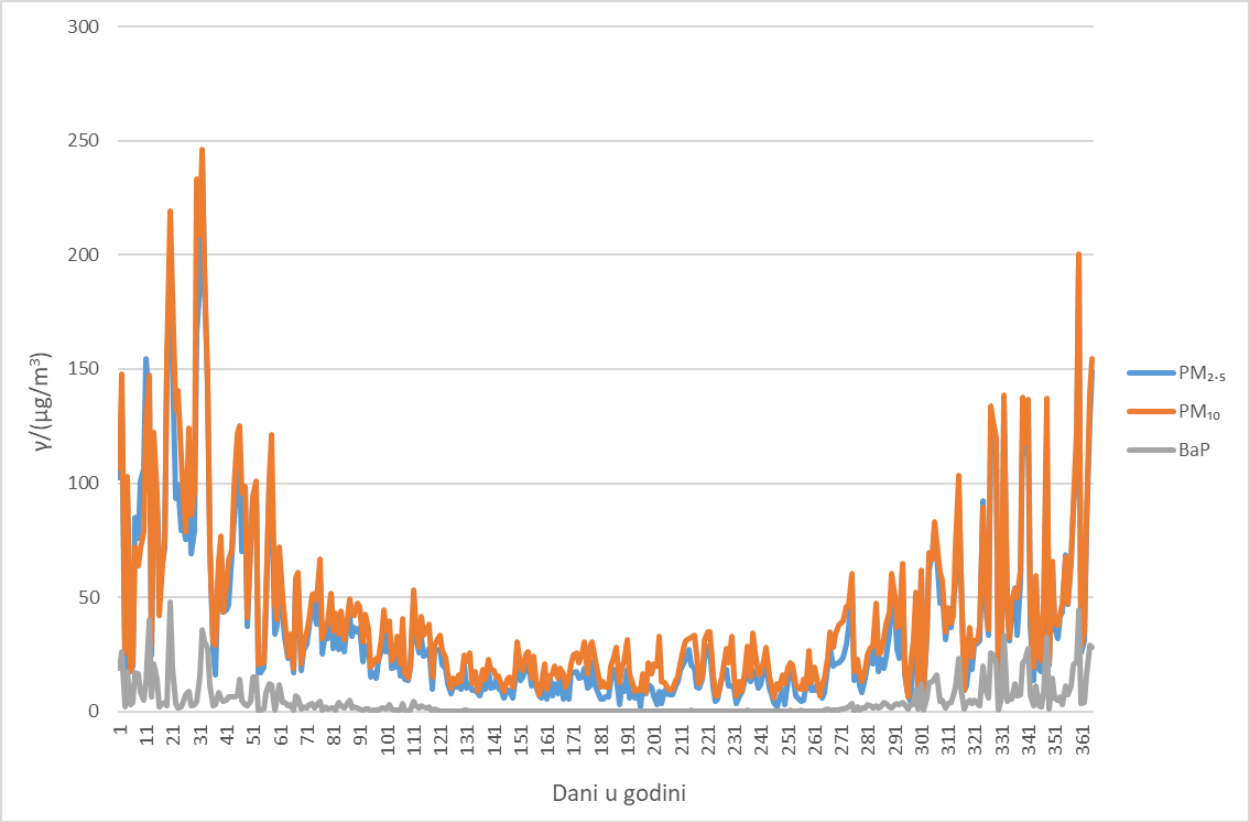
Slika 4.13. prikazuje prosječne dnevne koncentracije onečišćujućih tvari PM_{10}, $PM_{2,5}$ i benzo(a)pirena kroz 2016. godinu. Na grafikonu su jasno prikazani maksimumi sva tri polutanta jesenskom i zimskom periodu mjerenja, dok isto tako sva tri polutanta svoje minimume dosežu tijekom toplih mjeseci odnosno proljetnog i ljetnog perioda mjerenja. Povećane koncentracije PM_{10}, $PM_{2,5}$ i benzo(a)pirena u zraku posljedica su pojačanog antropogenog djelovanja u zimskim mjesecima. Glavni izvor emisije ovih čestica je sagorijevanje tvari odnosno grijanje u domovima izgaranje fosilnih goriva i biomase. Problem je posebno izražen u područjima gdje se ugljen i drvo spaljuju i na taj način koriste za grijanje domova [9], [21].



Slika 4.13. Kretanje srednjih dnevnih koncentracija lebdećih čestica PM_{10}, $PM_{2,5}$ i benzo(a)pirena u zraku na mjernoj postaji Slavonski Brod 1 za 2016. godinu.

Slika 4.14. Prikazuje prosječne dnevne koncentracije onečišćujućih tvari PM_{10}, $PM_{2,5}$ i benzo(a)pirena kroz 2017. godinu. Kao i u prethodnom grafikonu očite su povišene vrijednosti promatranih polutanata tijekom zimskog i jesenskog perioda mjerenja dok su niske vrijednosti zapažene tijekom toplih mjeseci. Uzrok tako pravilne raspodijele koncentracije po godišnjim dobima je antropogeno djelovanje, odnosno kao što je prethodno već navedeno glavni izvor emisije ovih spomenutih čestica je izgaranje tvari. Tijekom 2017. Godine srednja godišnja koncentracija lebdećih čestica $PM_{2,5}$ iznosila je 37 μg m^{-3} s čime je prekoračena propisana granična vrijednost koja iznosi 25 μg m^{-3}. Tijekom 2017. godine također je mjerena srednja godišnja koncentracija lebdećih čestica PM_{10} koja prekoračuje dozvoljenu graničnu vrijednost i iznosi 43 μg m^{-3}. Propisana granična vrijednost za lebdeće čestice PM_{10} iznosi 40 μg m^{-3}. Srednja granična koncentracija za čestice benzo(a)pirena kroz 2017. godinu prekoračena je i iznosila je ng/m³. Srednja godišnja ciljna vrijednost za čestice benzo(a)pirena iznosi 1 ng/m³.

Za sva tri navedena polutanta kroz 2017. godinu, zrak prema razini onečišćenosti pripada u 2. Kategoriju kvalitete zraka - onečišćen zrak, prekoračene su granične vrijednosti.



Slika 4.14. Kretanje srednjih dnevnih koncentracija lebdećih čestica PM_{10}, $PM_{2,5}$ i benzo(a)pirena u zraku na mjernoj postaji Slavonski Brod 1 za 2017. godinu.

4.6.Korelacija

Za računanje korelacije između promatranih polutanata korištene su dnevne prosječne koncentracije (μg / m³) tijekom razdoblja od 2015. do 2017, mjerne postaje Slavonski Brod 1.

Tablica 2. Korelacijski koeficijenti praćenih polutanata u razdoblju od 2015. do 2017.

	ā	**St. Dev.ā**	**$PM_{2,5}$**	**PM_{10}**	**BaP**	**O_3**	**NOx**	**C_6H_6**	**H_2S**	**SO_2**
$PM_{2,5}$	45,18	39,49	1,00	**0,86**	**0,67**	**-0,32**	**0,60**	**0,68**	**0,16**	**0,15**
PM_{10}	51,52	49,02		1,00	**0,84**	0,05	**0,39**	**0,84**	**0,31**	**0,30**
BaP	4,85	8,07			1,00	**0,15**	**0,29**	**0,78**	**0,20**	**0,15**
O_3	35,45	24,39				1,00	**-0,39**	0,06	**0,12**	**0,13**
NOx	38,12	27,93					1,00	**0,35**	0,04	0,02
C_6H_6	3,72	4,15						1,00	**0,38**	**0,31**
H_2S	1,62	2,96							1,00	**0,71**
SO_2	13,13	14,96								1,00

Izmjerene koncentracije čestica $PM_{2,5}$ koreliraju koncentracijama svih izmjerenih polutanata: iz tablice 2 je vidljiva jaka pozitivna korelacija s izmjerenim koncentracijama PM_{10}, B(a)P, NO_x i benzena, slabija pozitivna korelacija s H_2S i SO_2, a s O_3 vidljiva je značajna negativna korelacija. S obzirom na pozitivne korelacije između čestica $PM_{2,5}$, PM_{10}, B(a)P, NO_x, benzena, H_2S i SO_2 može se pretpostaviti da su zajedničkog podrijetla, odnosno nastaju povezanim kemijskim reakcijama što je i očekivano.

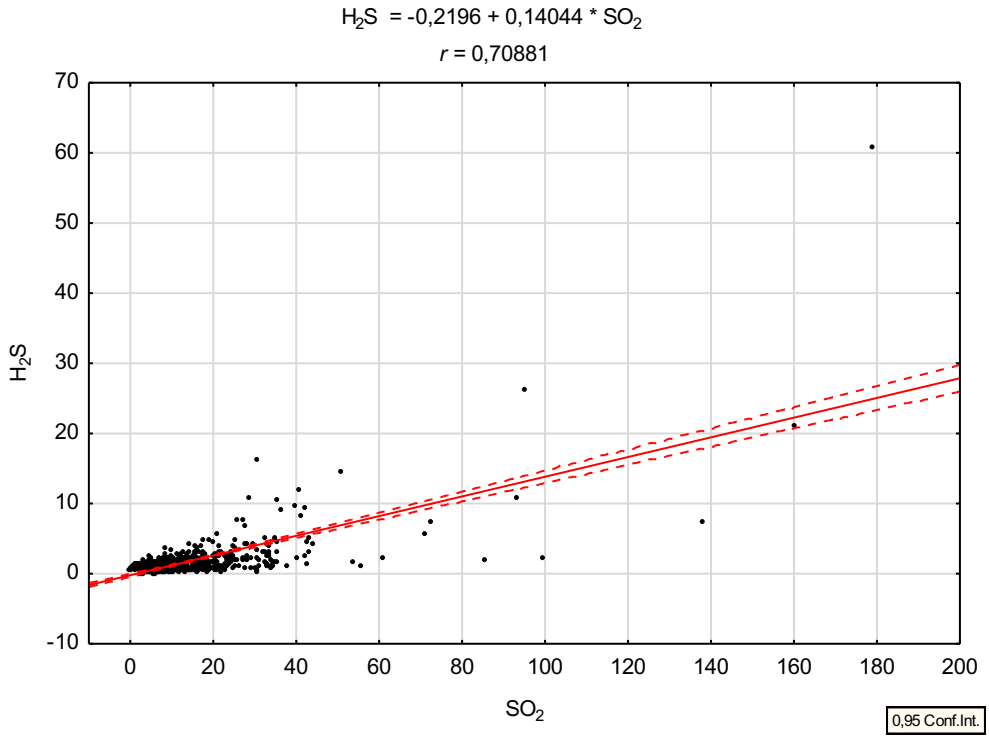
Značajna negativna korelacija je između izmjerenih koncentracija O_3 i NO_x te između izmjerenih koncentracija O_3 i čestica $PM_{2,5}$. Negativna korelacija između ozona i dušikovih oksida je i očekivana obzirom na produkciju i razaranje ozona tijekom fotokemijskih reakcija.

Obzirom da svi analizirani polutanti sudjeluju u fotokemijskim reakcijama može se pretpostaviti da na produkciju ozona u značajnoj mjeri utječu B(a)P, H_2S i SO_2, a na degradaciju ozona utječu povećane koncentracije NO_x i lebdećih čestica $PM_{2,5}$.

4.6.1. Dijagrami raspršenja

S obzirom na jaku pozitivnu korelaciju između sumporovodika i sumporovog(IV) oksida, zatim benzena i B(a)P, čestica benzena i PM_{10}, čestica PM_{10} i B(a)P te čestica PM_{10} i $PM_{2,5}$ napravljeni su dijagrami raspršenosti za navedene polutante.

Jednadžba pravca regresije, prema formuli: $y = a + bx$

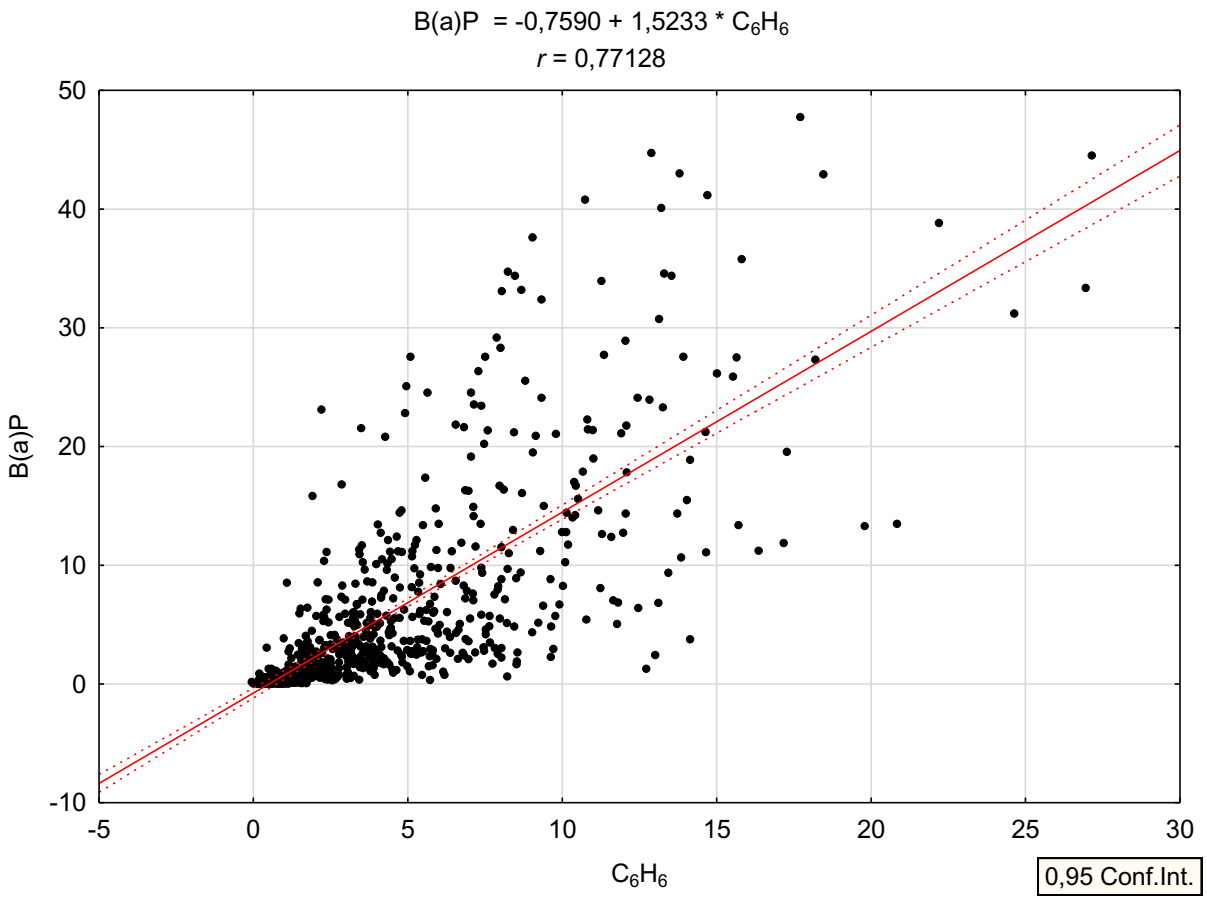


Slika 4.15. Dijagram raspršenja za SO_2 i H_2S u mjernoj postaji Slavonski Brod 1.

Jednadžba pravca regresije:

$H_2S = -0,2196 + 0,14044 \cdot SO_2$

Prema statističkim podatcima povećanjem broja čestica SO_2 za 100 čestica, broj čestica H_2S se poveća za 14 čestice više. Vrijednost korelacijskog koeficijenta *r* iznosi 0,70881.

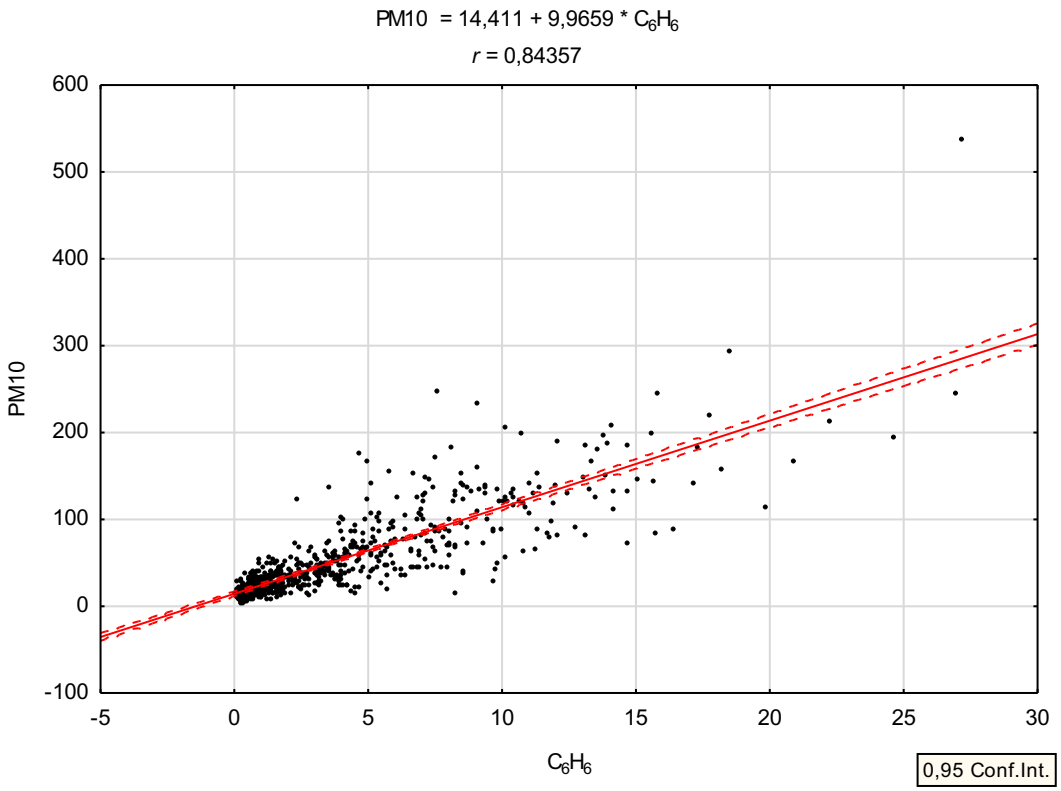


Slika 4.16. Dijagram raspršenja za B(a)P i benzen u mjernoj postaji Slavonski Brod 1.

Jednadžba pravca regresije:

$B(a)P = -0{,}7590 + 1{,}5233 \cdot C_6H_6$

Prema statističkim podatcima povećanjem broja čestica benzena za 100 čestica, broj čestica B(a)P se poveća za 152 čestice više. Vrijednost korelacijskog koeficijenta *r* iznosi 0,77128.

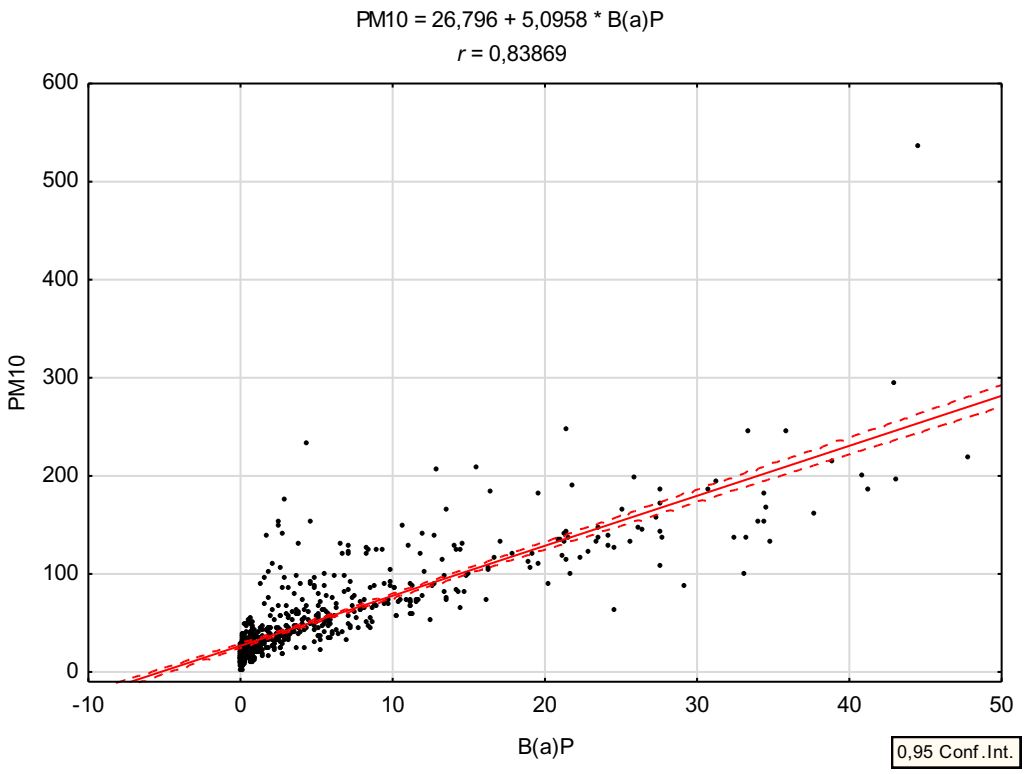


Slika 4.17. Dijagram raspršenja za PM_{10} i benzen u mjernoj postaji Slavonski Brod 1.

Jednadžba pravca regresije:

$PM_{10} = 14{,}411 + 9{,}9659 \cdot C_6H_6$

Prema statističkim podatcima povećanjem broja čestica benzena za 100, broj čestica PM_{10} povećava se za 996 čestice više. Vrijednost korelacijskog koeficijenta *r* iznosi 0,84357.

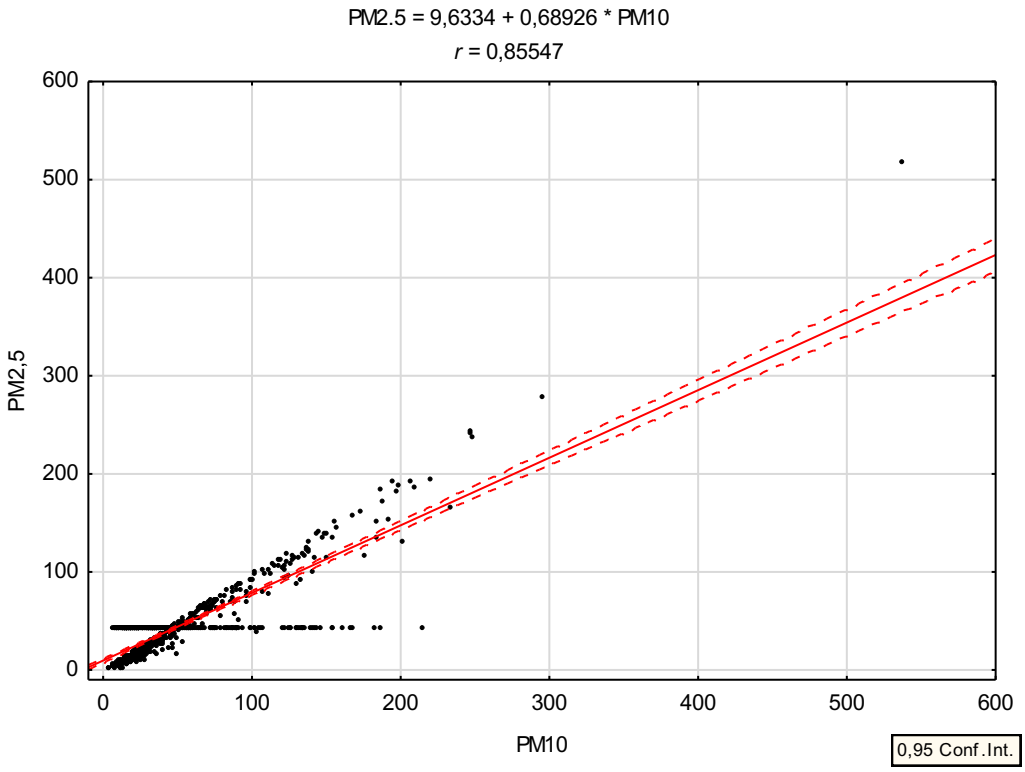


Slika 4.18. Dijagram raspršenja za PM_{10} i B(a)P u mjernoj postaji Slavonski Brod 1.

Jednadžba pravca regresije:

$PM_{10} = 26{,}796 + 5{,}0958 \cdot B(a)P$

Prema statističkim podatcima povećanjem broja čestica B(a)P za 100, broj čestica PM_{10} povećava se za 509 čestica više. Vrijednost korelacijskog koeficijenta *r* iznosi 0,83869.



Slika 4.19. Dijagram raspršenja za $PM_{2,5}$ i PM_{10} u mjernoj postaji Slavonski brod 1.

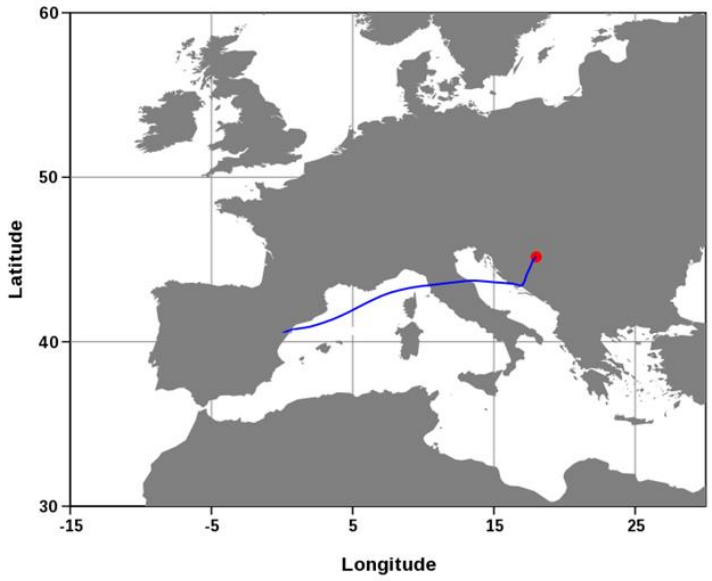
Jednadžba pravca regresije:

$PM_{2,5} = 9,6334 + 0,68926 \cdot PM_{10}$

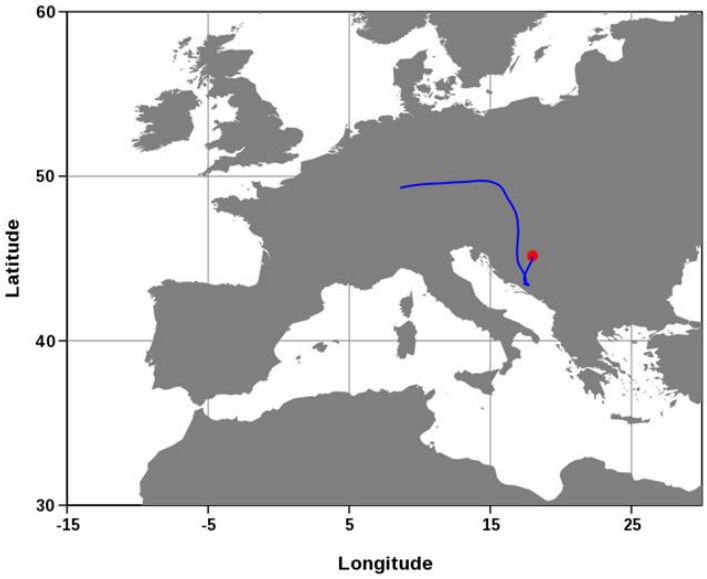
Prema statističkim podatcima povećanjem broja čestica PM_{10} za 100, broj čestica $PM_{2,5}$ povećava se za 68 čestice više. Vrijednost korelacijskog koeficijenta *r* iznosi 0,85547.

4.7. Koncentracije polutanata i meteorološki parametri

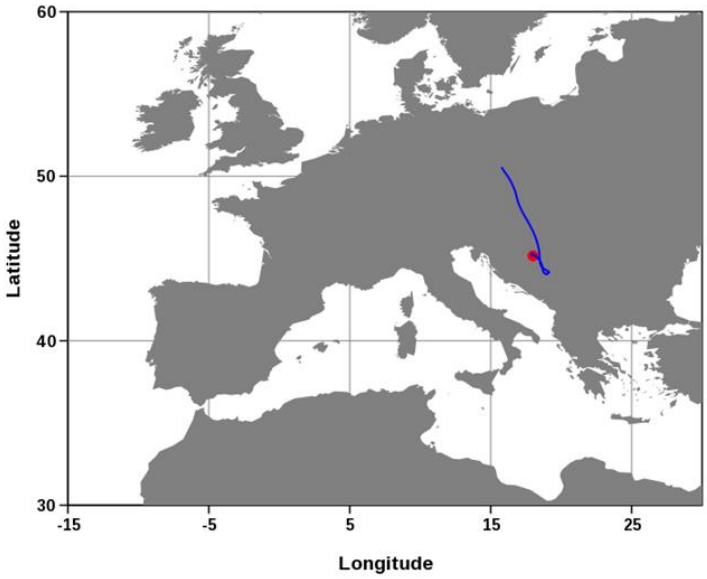
Analizom dnevnih prosjeka koncentracija polutanata PM_{10} i $PM_{2,5}$ (s obzirom da je svaki maksimum u PM_{10} popraćen maksimumima u $PM_{2,5}$) uočene su visoke vrijednosti i odabrani su dani kada vrijednosti koncentracija prelaze vrijednosti od 0.2 mg/m^3 (200 µg/ /m^3). Analizom podataka dobivenih iz mjerne postaje Slavonski Brod 1 uočeno je 12 dana u kojima koncentracije prelaze vrijednosti prethodno spomenute koncentracije. Obzirom da su neke visoke dnevne vrijednosti koncentracija pojavljivale nekoliko uzastopnih dana mjerenja, uprosječeni su podatci u jedan podatak te je izabran jedan od dana u grupi sličnih podataka. To je zato što program za izračunavanje trajektorija ionako uzima u analizu posljednjih 10 dana. Krajnjom analizom trajektorije su se računale za 7 navedenih datuma: 17. 1.2015., 9.1.2016., 24.1.2016., 11.12.2016., 20.1.2017., 31.1.2017., 26.12.2017..



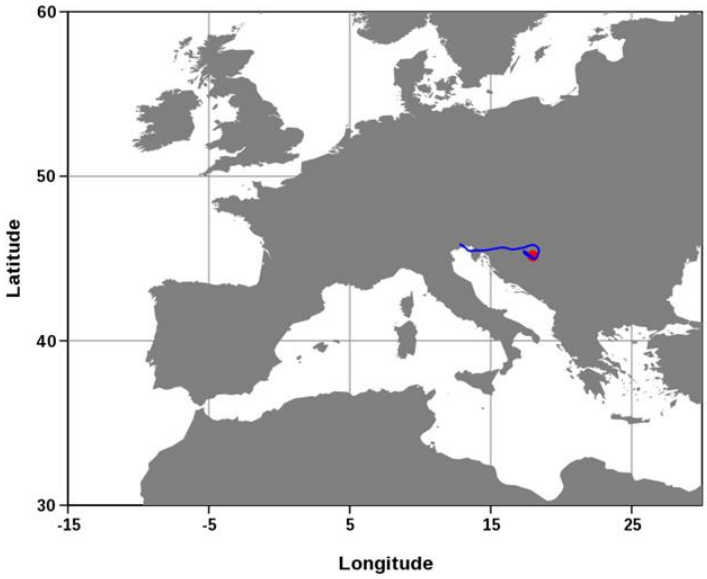
Slika 4.20. Grafički prikaz trajektorija 17. 1.2015. u mjernoj postaji Slavonski Brod 1.



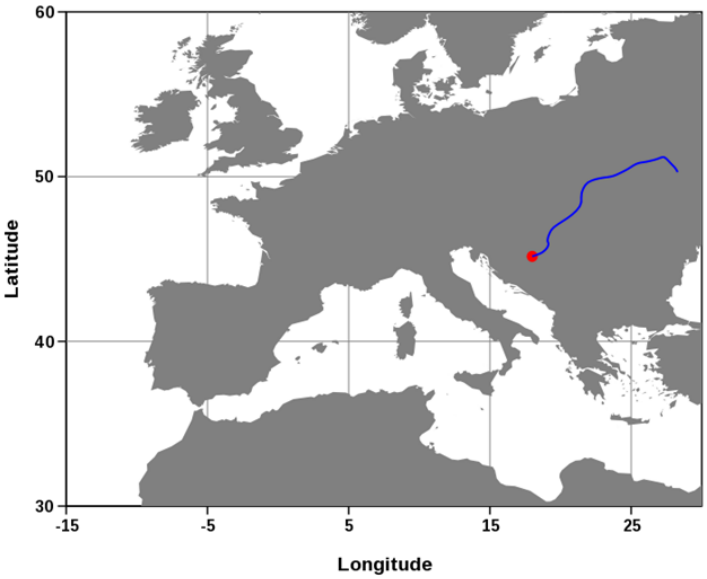
Slika 4.21. Grafički prikaz trajektorija 9.1.2016. u mjernoj postaji Slavonski Brod 1.



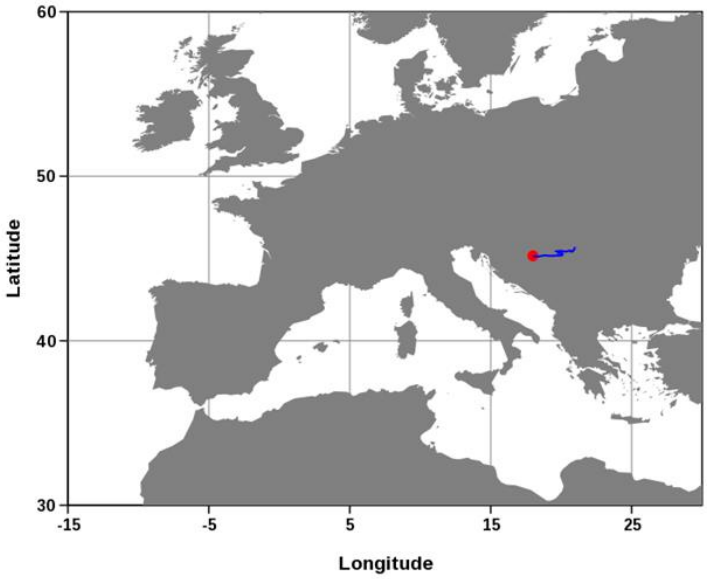
Slika 4.22. Grafički prikaz trajektorija 24.1.2016. u mjernoj postaji Slavonski Brod 1.



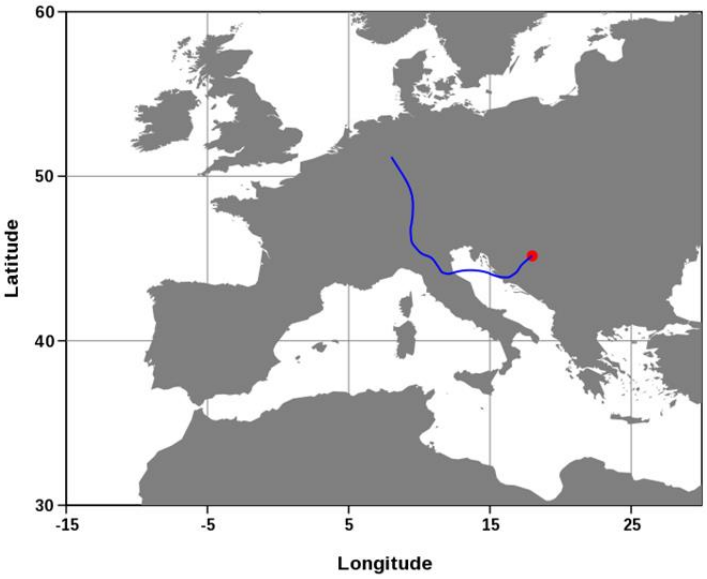
Slika 4.23. Grafički prikaz trajektorija 11.12.2016. u mjernoj postaji Slavonski Brod 1.



Slika 4.24. Grafički prikaz trajektorija 20.1.2017. u mjernoj postaji Slavonski Brod 1.



Slika 4.25. Grafički prikaz trajektorija 31.1.2017. u mjernoj postaji Slavonski Brod 1.



Slika 4.26. Grafički prikaz trajektorija 26.12.2017. u mjernoj postaji Slavonski Brod 1.

Trajektorije su izračunate za mjernu postaju Slavonski Brod 1 primjenom softvera METEX i kinematskim modelom. Izračuni se provedeni tijekom određenih zimskih dana (Slike od 4.20 do 4.26.)

Putanje pokazuju kretanje zračne mase iz različitih smjerova, ali najčešće u samu mjernu postaju zračne mase pristižu s južne strane. S obzirom na geografski položaj mjerne postaje može se reći kako nema ograničavajućih faktora koji bi utjecali na strujanje zraka te se ovi rezultati mogu objasniti lokalnim utjecajima. Potrebna su sveobuhvatnija mjerenja i skupovi podataka koji bi dali konkretnije zaključke.

5.METODIČKI DIO

5.1. Priprema za nastavni sat: Kisik

Razred: 3. razred gimnazije

Ime i prezime nastavnika: Josipa Miškić

Predmet: Kemija

Nastavna cjelina/tema: Halkogeni elementi

Nastavna jedinica: Kisik

Cilj: Objasniti rasprostranjenost i važnost kisika za život na Zemlji, naučiti njegova svojstva. Na temelju tih svojstava predvidjeti koje kemijske spojeve gradi i u kojim kemijskim reakcijama sudjeluju te na koji način se koristi u svakodnevnom životu. Spoznati važnost ozona i njegovog ciklusa u prirodi.

Potrebna predznanja i vještine: PSE, halkogeni elementi, pisanje jednadžbi kemijskih reakcija

Razrada postignuća (ishoda) i zadaci/aktivnosti za provjeru njihove usvojenosti

a) Izdvojiti postignuće/a iz PIP-a te razraditi ishode učenja.

b) Predložiti/planirati aktivnosti i/ili zadatke za provjeru njihove usvojenosti uporabom revidirane Bloomove taksonomije

POSTIGNUĆA IZ PIP-A ***Preslikati odgovarajuća postignuća.***	***ISHODI UČENJA I POUČAVANJA*** *Jedno postignuće može biti razrađeno na jedan ili više ishoda.* *Pri razradi postignuća treba voditi računa da ishodi učenja budu u skladu s razinom postignuća te da ishodi učenja više razine podrazumijevaju usvojenost ishoda niže razine.*	***RAZINA ISHODA (prema Crooksu, 1988):*** *1. reprodukcija i literarno razumijevanje* *2. konceptualno razumijevanje i primjena* *3. rješavanje problema* **UPISATI ODGOVARAJUĆI BROJ RAZINE ISHODA*	***PLANIRANI ZADACI/AKTIVNOST I ZA PROVJERU USVOJENOSTI ISHODA UČENJA I POUČAVANJA*** *Potrebo navesti za svaki pojedini ishod.*	***OSTVARENOST PLANIRANIH ZADATAKA/AKTIVNOST I ZA PROVJERU USVOJENOSTI ISHODA UČENJA I POUČAVANJA*** *Označiti + ili – pored planiranog ishoda učenja i poučavanja.*
Opisati svojstva zraka i povezati dosadašnja znanja o zraku	• **Navesti sastojke zraka i njihove volumne udijele u zraku** • **Opisati važnost kisika za život na Zemlji**	***R1*** R1 R2 R2	***R1 Kako se naziva zračni omotač koji obavija Zemlju?*** ***R1Kako se naziva sloj atmosfere koji je neposredno u kontaktu sa Zemljom?*** ***R2 Koji su stalni sastojci zraka?*** ***R2 Koji je od halkogenih elemenata glavni sastojak živih bića?***	
Usvojiti i ponoviti proces fotosinteze	• **Opisati i objasniti proces fotosinteze** • **Objasniti važnost kisika kao produkta fotosinteze**	***R1*** R1 R2	***R1 Koja je važnost procesa fotosinteze za život na Zemlji?*** ***R1 Koji je najvažniji produkt koji nastaje procesom fotosinteze?*** ***R2 Koji je najzastupljeniji element***	

			u stijenama Zemljine kore?	
Opisati dobivanje kisika	• **Opisati laboratorijsko dobivanje kisika** • **Objasniti proces industrijskog dobivanja kisika**	R1 R2 R1 R2	***R1 Je li kisik reaktivan pri sobnoj temperaturi?*** ***R2 Kako sve možemo dobiti kisik u laboratoriju?*** ***R1 Kojim procesom se proizvodi industrijski kisik?*** ***R2 U čemu se transportira plinoviti kisik industrijski dobiven?***	
Opisati i objasniti spojeve kisika i uporabu kisika u svakodnevnom životu	• **Opisati i objasniti spojeve oksida, peroksida i superoksida** • **Prepoznati o objasniti važnost kisikovih spojeva** • **Navesti i objasniti uporabu kisika u svakodnevnom životu**	R1 R2 R2 R1	***R1 Koji su najbrojniji spojevi kisika s drugim elementima osim s fluorom?*** ***R2 Na koje načine se sve mogu dobiti peroksidi?*** ***R2 Zašto su superoksidi važni za čovjeka?*** ***R1 Gdje koristimo i primjenjujemo kisik u svakodnevnom životu?***	
Definirati i opisati plin ozon i njegova svojstva	• **Opisati i definirati ozon** • **Navesti osnovna svojstva ozona** • **Objasniti dobivanje i uporabu ozona u svakodnevnom životu**	R1 R2 R1 R1 R2	***R1 Što je ozon?*** ***R1 Kada se u prirodi može osjetiti miris ozona?*** ***R2 koji je najjednostavniji proces dobivanja ozona?*** ***R1 Gdje sve koristimo ozon u svakodnevnom životu?*** ***R1 Koja je uloga ozona u zemljinoj Atmosferi?***	
Opisati i objasniti ozonske rupe i ciklus ozona u prirodi	• **Navest i objasniti važnost ozona u atmosferi** • **Opisati i objasniti proces ciklusa ozona u atmosferi** • **Opisati i objasniti nastanak ozonskih rupa i njihovo štetno djelovanje**	R2 R1 R2 R2	***R2 Kako nazivamo reakcije raspada molekula ozona pod djelovanjem svijetlosti?*** ***R2 Koji su glavni uzročnici smanjenja koncentracije ozona u stratosferi?*** ***R1 Što su ozonske rupe i kako su nastale ?*** ***R2 Koje su štetne posljedice nastanka ozonskih rupa?*** ***R2Da li je opasnost od pojačanog UV zračenja prisutna i u Europi?***	

Tijek nastavnog sata

ETAPE NASTAVNOG SATA	Aktivnosti učitelja/nastavnika	Aktivnosti učenika	Sociološki oblici rada
Uvodni dio	-uvoditi djecu u sat pitanjima vezanim uz dotadašnje spoznaje o zraku i spojevima s kisikom te najaviti cilj nastavne jedinice.	- aktivno sudjeluju u motivacijskom razgovoru - odgovaraju na pitanja	**Frontalni i rad** - razgovor
Središnji dio	- Usvojiti svojstva zraka i povezati dosadašnja znanja o zraku - Usvojiti i ponoviti proces fotosinteze -Jednadžbama prikazati i opisati dobivanje kisika - Opisati i objasniti spojeve kisika i uporabu kisika u svakodnevnom životu - Definirati i opisati plin ozon i njegova svojstva - Opisati i objasniti ozonske rupe i ciklus ozona u prirodi	-izvode pokus prema uputama iz PowerPoint prezentacije -sudjeluju u razgovoru, donose zaključke -pišu u bilježnicu -donose zaključke o novim pojmovima	**Frontalni i Individualni rad** -individualni - pisanje -razgovor
Završni dio	-ponavljanje nastavne jedinice pomoću pitanja za ponavljanje - Uputiti učenike na rješavanje radnog listića	- aktivno sudjeluju u ponavljanju nastavne jedinice -odgovaraju na pitanja -samostalno rješavaju zadatke s radnog listića	**Frontalni i Individualni rad** **-** pisanje -odgovaranje na pitanja - razgovor

Materijalna priprema

Udžbenik i radna bilježnica iz kemije za treći razred gimnazije odobreni od Ministarstva znanosti i obrazovanja, radni listić

Plan učeničkog zapisa :

KISIK

Zrak je složena smjesa plinova koja omogućuje život na Zemlji.

Kisik je najzastupljeniji element u ljudskom organizmu i najzastupljeniji element u Zemljinoj kori**.**

Svojstva kisika:

- Bez boje, mirisa i okusa
- U plinovitom agregatnom stanju
- Teži od zraka
- Kemijski je vrlo reaktivan
- Ne gori, ali podržava gorenje

Spojevi kisika:

- Oksidi, najznačajniji
- Peroksidi
- Superoksidi

Uporaba kisika:

- Održavanje i razvoj gotovo svih živih organizama
- Industrije čelika i stakla
- U medicini u uređajima za umjereno disanje

Alotropske modifikacije kisika

- Kisik tvori dvoatomne molekule (običan kisik) i troatomne molekule (ozon)
- Ozon (O_3) modrikasti je plin karakteristična mirisa koji nastaje u višim slojevima atmosfere
- Jako je oksidacijsko sredstvo
- Štiti zemlju od štetnog UV zračenja

Razaranjem ozonskog sloja u atmosferi stvorile su se tzv. **ozonske rupe.**

Korištena metodička i stručna literatura za pripremu nastavnog sata

B. Tkalčec, A.Peterski : Kemijski elementi i njihovi spojevi , Školska knjiga, Zagreb, 2014. 113.-119 str.

5.2. Primjer radnog listića- Kisik

1. Koji Halkogeni element je biološki najvažniji?

   _____

2. Navedi barem tri svojstva kisika!

   _____
   _____

3. Kako se naziva proces industrijske proizvodnje kisika ?

   _____
   _____

4. Gdje sve koristimo kisik u svakodnevnom životu ?

   _____
   _____

5. Koja je važnost stratosferskog ozona za život na Zemlji?

   _____
   _____

5.3. Rješenja radnog listića:

1. 1.Koji Halkogeni element je biološki najvažniji?

   Od halkogenih elemenata biološki je najvažniji kisik i glavni je sastojak živih bića.

2. Navedi barem tri svojstva kisika!

   Kisik je teži oz zraka, ne gori ali podržava gorenje ,kemijski je vrlo reaktivan , plin bez boje mirisa i okusa.

3. Kako se naziva proces industrijske proizvodnje kisika i ?

   Industrijski, kisik se proizvodi frakcijskom destilacijom ukapljenog zraka.

4. Gdje sve koristimo kisik u svakodnevnom životu ?

   Velike količine čistog kisika rabe se pri proizvodnji čelika i stakla, koristi se za postizanje visoke temperature pri rezanju i zavarivanju i u medicini u uređajima za umjetno disanje pri trovanju plinovima.

5. Koja je važnost stratosferskog ozona za život na Zemlji?

   Ozon u stratosferi ima ključnu ulogu u očuvanju života na Zemlji štiteći ga od štetnog djelovanja ultraljubičastog zračenja od Sunca.

6. ZAKLJUČAK

Atmosferski polutanti mogu imati izraženo štetno djelovanje na živi svijet. S obzirom na podrijetlo možemo ih podijeliti na polutante biogenog, geogenog te antropogenog podrijetla. Sve promatrane koncentracije polutanata u ovom radu mjerene su automatskim analizatorima u razdoblju od 2015. do 2017. godine u mjernoj postaju Slavonski Brod 1. Iz analiziranih podataka može se zaključiti da se dnevni hod koncentracija plinova NO_x i O_3 te benzena i O_3 u zraku odnose obrnuto proporcionalno. Kako se Sunčeva insolacija pojačava tijekom podnevnih sati, dolazi do degradacije odnosno smanjenja koncentracije NO_x i benzena te nastaje O_3 čija koncentracija raste tijekom osunčanog dijela dana. To je dokaz da su NO_x i benzen prekursori u nastanku ozona, a razdoblje dana je važan dokaz fotokemijskih reakcija. Također se može zaključiti da ozon posjeduje svoj godišnji ciklus, što je prikazano kroz povećane koncentracije ozona tijekom proljetnih i ljetnih mjeseci, bogatih sunčevom energijom u odnosu na zimske i jesenske mjesece. Povećane koncentracije lebdećih čestica PM_{10}, $PM_{2,5}$ i benzo(a)pirena u zraku tijekom hladnog perioda mjerenja odnosno jeseni i zime, dokaz su da je zagađenje zraka ovim polutantima gotovo isključivo uzrokovano antropogenim djelovanjem, odnosno sagorijevanjem biomase i fosilnih goriva. Isto tako povećane koncentracije i ostalih promatranih polutanata poput SO_2 i H_2S kao izvor emisije imaju ljudske aktivnosti. Sve veći broj prometnih vozila, industrijalizacija te nebriga i nepažnja čovjeka, dovele su do velikog globalnog problema onečišćenja zraka. U metodičkom dijelu, obrađena je nastavna jedinica „Kisik“. Nastavna jedinica namijenjena je učenicima 3. razreda gimnazije. Cilj nastavnog sata je upoznati se pojmom zraka, kružnim tokom kisika u prirodi, dobivanjem kisika, spojevima kisika kao i uporabom kisika u svakodnevnom životu. Kroz nastavnu jedinicu obrađuje se i ozon kao alotropska modifikacija kisika te ozonske rupe i ozonov ciklus.

7. LITERATURA

1. https://www.britannica.com/topic/evolution-of-the-atmosphere-1703862 (28.6.2019.)
2. I. Penzar , B.Penzar, Agroklimatologija, Školska knjiga, Zagreb,1985.
3. http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=63114 (28.6.2019.)
4. J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, Atmospheric chemistry and physics, from air pollution to climate change, WileyPublishers, New Yersey, 1998.
5. M. J. Molina, Pure & Applied Chemistry 68 (1996), 1749-1756
6. V.Glavač, Uvod u globalnu ekologiju, Državna uprava za zaštitu prirode i okoliša, Hrvatske šume, Zagreb, 1999.
7. J. Haqq-Misra, J. F. Kasting & S. Lee Astrobiology, 11(4), (2011), 293–302.
8. P. A. Leighton, Photochemistry of Air Pollution, Academic Press, New York 1961.
9. F.Briški, Zaštita okoliša, Element, Zagreb, 2016.
10. A. Daly, P. Zannetti, Ambient Air Pollution P. Zannetti, , The Arab School for Science and Technology (ASST) and The EnviroComp Institute, Fremont, CA (USA), 2007.
11. C .Szabo, A timeline of hydrogen sulfide (H_2S) research: From environmental toxin to biological mediator. Biochemical Pharmacology, 2017, 149, 5–19.
12. D.Puntarić, M. Miškulin, J.Bošnir i suradnici, Zdravstvena Ekologija, Medicinska naklada, Zagreb,2012.
13. https://www.who.int/ipcs/publications/cicad/en/cicad53.pdf (29.6.2019.)
14. M. Rubin, Bull. Hist. Chem., 26 (1), (2001) 40-56
15. V. Grubišić, Ozon u atmosferi, polarne ozonske rupe i fotosmog, Geofizika 7 (1990), 95-98.
16. M. M. Caldwell, & S. D. Flint, Climatic Change, 28(4), (1994) 375–394
17. R.T. Morrison, R.N. Boyd, Organska kemija, Liber, Zagreb, 1979.
18. S. H. Paine, Organska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1994.
19. http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=6975 (7.7.2019.)
20. http://apps.sepa.org.uk/spripa/Pages/SubstanceInformation.aspx?pid=21 (7.7.2019.)
21. C. B. B.Guerreiro, J. Horálek, F. de Leeuw & F .Couvidat, Environmental Pollution, 214, (2016), 657–667.

22. S.E. Jørgensen & B. D. Fath Encyclopedia of Ecology, Elsevier Science, Amsterdam, The Netherlands, 2008.
23. I. Jakovljević & S. Žužul, Arh Hig Rada Toksikol, 62 (4), (2011), 357-370
24. T. Sofilić, Zdravlje i okoliš, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2015.
25. M. L.Bell D. L.Davis, & T. Fletcher, Environmental Health Perspectives, 112(1), (2003), 6–8.
26. http://www.zzjzbpz.hr/images/stories/oneciscenje_zraka.pdf (9.7.2019.)
27. R. Čož-Rakovec , H. Hacmanjek, Z. Teskeredžić , M. Tomec , E. Teskeredžić , V. Šojat, D. Borovečki Croatian Journal of Fisheries : Ribarstvo, 53 (1), 1995.
28. Roger W. Boston College Environmental Affairs Law Review, 4 (4), (1975), 745-756.
29. K. J. Gregory, I. Simmons, A. Brazel, J.W Day, E.A .Keller, A. Yanez-Arancibia, A. G. Sylvester, Environmental Sciences: A Student's Companion, Sage publications, 2009.
30. C. C. Park.,1987a: Acid Rain – Rhetoric and Reality, Methuen and Co. Ltd, London, 1989.
31. LJ. Tanay, E. Draganović, Tehnologija s ekologijom, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
32. Twenty Questions and Answers about the Ozone Layer, World Meteorological Organization (WMO, United Nations Environment Programme, 2015.
33. https://www.encyclopedia.com/science/dictionaries-thesauruses-pictures-and-press-releases/dobson-gordon-miller-bourne (3.8.2019)
34. V. Ramanathan, & Y. Feng, Atmospheric Environment, 43(1), (2009), 37–50.
35. M. Kampa & E. Castanas, Environmental Pollution, 151(2), (2008), 362–367.
36. W. Winkelstein & S. Kantor, An International Journal, 18(4), (1969), 544–547.
37. http://iszz.azo.hr/iskzl/postaja.html?id=165 (5.8.2019.)
38. J. Zeng, Y. Tohjima, Y.Fujinuma, H. Mukai., M. Katsumoto, Atmospheric Environment 27, 2003, 1911-1919.
39. Y. Tomikawa, K. Sato, Polar Meteorology and Glaciology 19, (2005), 120-137.
40. J. Zeng, M. Katsumoto, R. Ide, M. Inagaki, H.Mukai, Y. Fujinuma, Center for Global Environmental Research, NIES, Japan. 2003,19–72.
41. I. Topalović, Diplomski rad, Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku, 2014.
42. A. Fontijn, A. J. Sabadell, & R. J. Ronco, Analytical Chemistry, 42(6), (1970), 575–579.

43. W. B. DeMore & M. Patapoff, Environmental Science & Technology, 10(9), (1976), 897–899.
44. E. Heftmann, Journal of Chromatography Library, 69, (2004), 1-518.
45. R. L. Snyder, J. J. Kirkland, J. W. Dolan, Introduction to modern liquid chromatograph, Springer-Verlag, USA, 2010.
46. E. De Hoffmann, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, 2000.
47. J. R. Lakowicz, Principles of Fluorescence Spectroscopy, Plenum, New York, 1983.