Primarni i sekundarni polutanti u graničnom sloju atmosfere u Parku prirode Kopački rit

Čevizović Sekulić, Andrijana

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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:182:361413

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek







Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Andrijana Čevizović Sekulić

Primarni i sekundarni polutanti u graničnom sloju atmosfere u Parku prirode Kopački rit

Primary and secondary pollutants in the boundary layer of the atmosphere at Kopački rit Nature Park

Završni rad

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

Osijek, 2020.

Sažetak:

Atmosferski polutanti imaju utjecaj na samog čovjeka, ali i okoliš. Podijeljeni su na primarne polutante (direktnom emisijom dolaze u atmosferu) i na sekundarne polutante (nastaju nizom kemijskih reakcija u atmosferi). U ovom završnom radu analizirane su mjerene vrijednosti benzena kao primarnog polutanta te ozona kao sekundarnog polutanta. Za razliku od stratosferskog ozona koji štiti život na Zemlji od ultraljubičastog zračenja tako što ga apsorbira, prizemni/troposferski ozon je zapravo štetan i nastaje fotokemijskim reakcijama iz primarnih polutanata; dušikovih oksida i hlapljivih ugljikovodika. U radu je prikazan dnevni hod benzena i ozona u 2018. i 2019. godini, pomoću grafova. Podaci su prikupljeni u mjernoj postaji koja se nalazi u Tikvešu, Parku prirode Kopački rit.

Ključne riječi: atmosfera, troposferski ozon, polutanti

Abstract:

Atmospheric pollutants have an impact on human , but also on environment. They are divided into primary pollutants (they come into the atmosphere by direct emission) and secondary pollutants (formed by a series of chemical reactions in the atmosphere). In this paper, the measured values of benzene as the primary pollutant and ozone as the secondary pollutant are analyzed. Unlike stratospheric ozone, which protect life on Earth from ultraviolet radiation by absorbing it, ground level/tropospheric ozone is actually harmful and is formed by photochemical reactions from primary pollutants; nitrogen oxides and volatile hydrocarbons. The paper presents the daily course of benzene and ozone in 2018. and 2019., using graphs. The data were collected at a measuring station located in Tikveš, at Kopački rit Nature park.

Keywords: atmosphere, tropospheric ozone, pollutants

Sadržaj:

1. UVOD 1
2. LITERATURNI PREGLED 2
2.1. ATMOSFERA 2
2.1.1. PODJELA ATMOSFERE 2
2.1.2. FIZIKALNA SVOJSTVA ATMOSFERE 4
2.2. TROPOSFERA 7
2.2.1. OKVIRNI SLOJEVI TROPOSFERE 7
2.2.2. KEMIJSKE REAKCIJE U TROPOSFERI 8
2.3. UČINCI OZONA I BENZENA NA LJUDSKO ZDRAVLJE I OKOLIŠ 11
2.4. UTJECAJ METEOROLOGIJE NA POVIŠENE RAZINE OZONA 13
2.5. OBRADA REZULTATA 14
2.5.1. REGRESIJSKA I KORELACIJSKA ANALIZA 14
3. EKSPERIMENTALNI DIO 15
3.1. OPIS MJERNE POSTAJE 15
3.2. MJERNI INSTRUMENTI 16
4. REZULTATI I RASPRAVA 19
5. ZAKLJUČAK 27
6. LITERATURA 28

1. UVOD

Park prirode Kopački rit je jedno od najvećih močvarnih područja u Europi. Zahvaljujući prisutnoj vegetaciji u Kopačkom ritu moguće su emisije različitih hlapljivih ugljikovodika. S druge strane, geografski relativno blizu nalazi se grad Osijek te emisije različitih prisutnih vrsta u zraku mogu nesmetano miješati između Osijeka i Parka prirode Kopački rit.

Cilj ovog završnog rada je analizirati vrijednosti koncentracije benzena i ozona, kao primarnog i sekundarnog polutanta u zraku na području Parka prirode Kopački rit.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. ATMOSFERA

Atmosfera je sustav koji se mijenja sa vremenom, a nazivamo je još i Zemljin plinski omotač. Riječ atmosfera podrazumijeva zrak koji se sastoji od mnoštva plinova, a među zastupljenima su: dušik (78,09 %), kisik (29,05 %), argon (0,93 %), vodena para čija količina varira od 0 do 4 % i ugljikov dioksid (0,03 %); također u tragovima: vodik, ozon, helij, metan, amonijak, kripton, ksenon, ugljikov monoksid. Najniži slojevi atmosfere bogati su česticama anorganskog i organskog podrijetla koji su zapravo rezultat emisije vezane uz promet i industriju. Atmosfera je bezgranično područje prema Svemiru, no prema njegovim vanjskim dijelovima postaje sve rjeđa. Proizvoljno uzeta granica je Karmanova linija koja se proteže oko 100 km dalje od Zemljine površine [1].

2.1.1. PODJELA ATMOSFERE

Sama podjela atmosfere s obzirom na temperaturu je: troposfera, stratosfera, mezosfera, termosfera i egzosfera (Slika 1). Svaki od slojeva ima karakteristične temperature, tlakove i fenomene. Najniža je troposfera uz površinu Zemlje. Slojevi koji se nalaze između glavnih slojeva su: tropopauza, stratopauza i mezopauza.

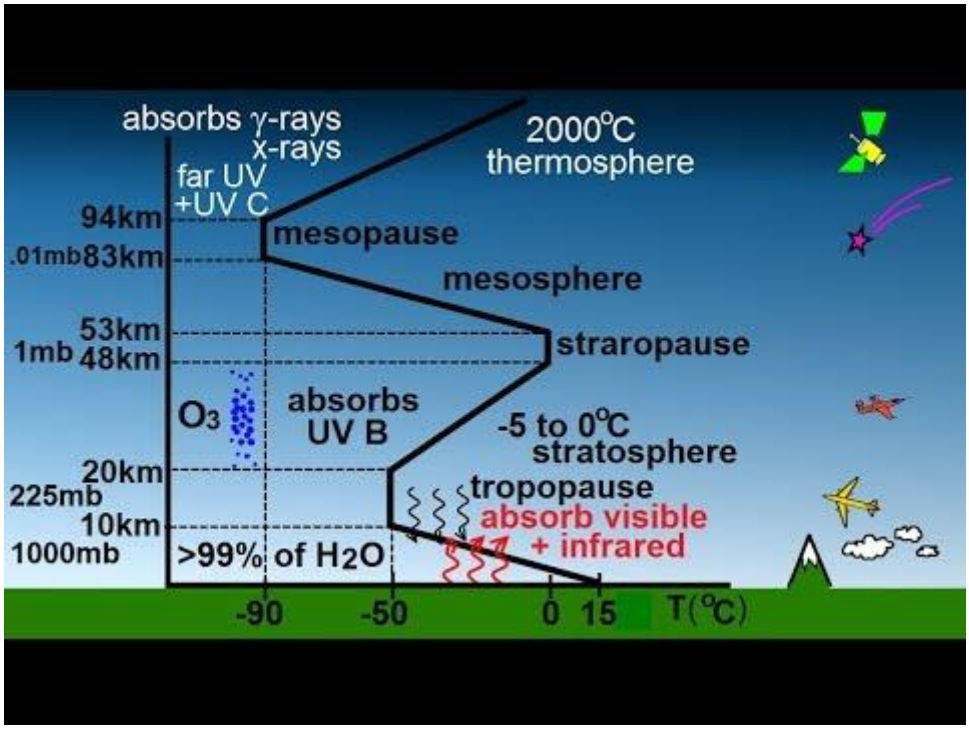
Stratosfera se proteže na oko 50 km od troposfere. U njoj se nalazi ozonski omotač čije molekule apsorbiraju štetno ultraljubičasto zračenje (*eng. Ultraviolet, UV*). U stratosferi porastom nadmorske visine raste i temperatura u samom sloju što ukazuje da u zraku nedostaje turbulencija.

Mezosfera se proteže na oko 85 km iznad Zemlje. Porastom nadmorske visine u ovom sloju temperatura zraka opada, što je suprotno nego u stratosferi. Tlak zraka također opada sa porastom visine.

Termosfera se nalazi iznad mezosfere. Temperatura raste sa apsorbiranim UV zračenjem Sunca kao i X zrakama. Činjenice ukazuju da termosfera zapravo kao da ne pripada dijelu atmosfere. Sam vrh termosfere pronalazi se dosta visokom području zbog odstupanja u količini energije dobivene od Sunca. Poznat fenomen koji se upravo

događa u tom dijelu je Aurora sjeverna - Aurora borealis i južna svjetlost – Aurora australis.

Egzosfera se ponekad koristi kao granica Zemljinog plinovitog omotača (ponekad je to pak termosfera). Zrak je vrlo rijedak. Vrh se nalazi na udaljenosti od čak 100000 km iznad Zemlje [2].



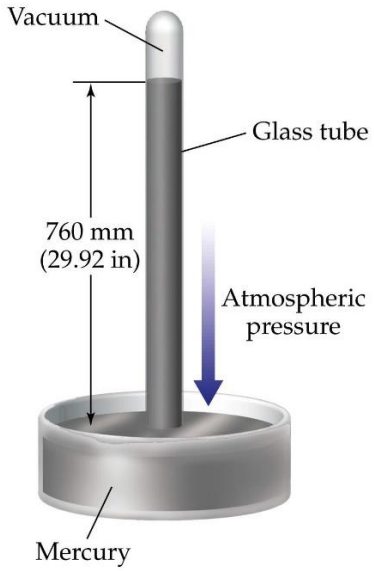
Slika 1. Podjela atmosfere sa obzirom na temperaturu

(Izvor: https://i.ytimg.com/vi/fpwGcxnk9UE/hqdefault.jpg) (preuzeto 14.9.2020.)

2.1.2. FIZIKALNA SVOJSTVA ATMOSFERE

ATMOSFERSKI TLAK

Atmosferski tlak definiramo kao posljedicu djelovanja nadzemne atmosfere na jedinicu površine. Može se izmjeriti živinim barometrom (Slika 2.). Sastoji se od duge staklene cijevi koja je iskrivljena i ispunjena živom. Jedan krak je otvoren i to je kraći krak, a jedan je zatvoren; dulji krak. U duljem kraku se nalazi vakuum iznad žive, a u kraćem kraku djeluje atmosferski tlak. Mjerenje tlaka izvodi se tako da se očita visina živina stupca u oba kraka. Težina stupca žive u kojem je visina jednaka razlici iščitanih visina odgovara tlaku zraka [4]. SI jedinica za tlak je paskal (Pa). Standardni tlak atmosfere iznosi $1{,}01325 \times 10^5$ Pa. U atmosferskim područjima najčešće se koristi milibar (mbar). Koriste se instrumenti čija su mjerenja bazirana na visini stupca žive (živin barometar) pa se i koristi jedinica mmHg koja iznosi 133,36 Pa. Jedinica mmHg se još naziva i Torr po znanstveniku Evangelistu Torricelliju. Jedinica milibar koristi se kod mjerenja tlaka na različitim visinama u atmosferi, a polako se zamjenjuje sa ekvivalentnom veličinom hbar (hektobar).



Slika 2. Živin barometar

(Izvor: https:// 3.bp.blogspot.com/0s0-h71lmL0/Tf9fCp170XI/AAAAAAAAAj8/QmTIuuN1q3E/s1600/MercuryBarometer.jpg)

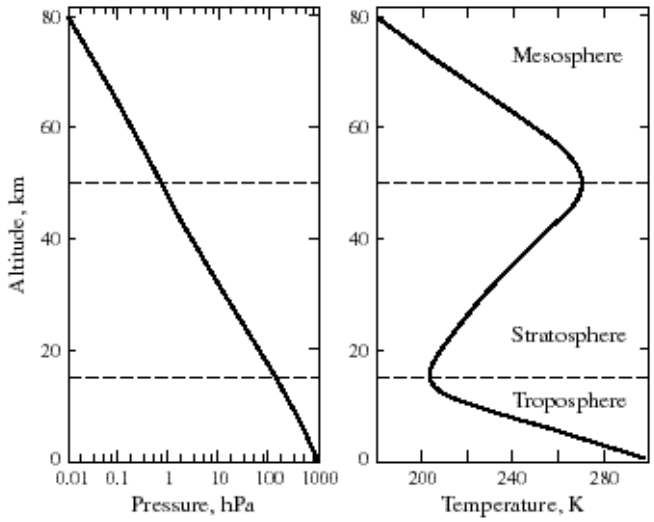
(preuzeto 14.9.2020.)

MASA ATMOSFERE

Srednji tlak na površini Zemlje poprima vrijednost od 984 hPa, što ukazuje da je manji od srednjeg tlaka na razini mora, a posljedica toga je nadmorska visina.

Ukupna masa atmosfere izračunata je pomoću formule: $m_a = 4\pi R^2 p_s/g = 5{,}2\text{x}10^{18}$ kg gdje je R (radijus Zemlje) 6400 km. Ukupni molovi zraka u atmosferi su $n_a = 1{,}8\text{x}10^{20}$ mol.

VERTIKALNE PROMJENE TLAKA I TEMPERATURE U ATMOSFERI



Slika 3. Vertikalna promjena tlaka i temperature [4].

Slika 3. prikazuje vertikalnu promjenu tlaka i temperature u atmosferi [5]. Na nju imaju utjecaj oblaci i plinovi koji uzrokuju zagrijavanje donjeg dijela troposfere, nazivaju se manjinskim plinovima. Oblaci i hlade i zagrijavaju [6]. Vidljivo je da sa porastom visine opadaju vrijednosti tlaka. Na visini od 80 km tlak iznosi oko 0,01 hPa, a to govori da je veliki udio atmosfere ispod te visine. Podjela atmosfere proizlazi iz vertikalne podjele na određene nivoe atmosfere s obzirom na gradijent temperature. Troposferu karakterizira smanjenje temperature sa porastom visine koje dolazi dijelom od solarnog zagrijavanja površine. U stratosferi porastom visine pak raste i temperatura na što odgovor daje apsorpcija UV zračenja ozonom, a fotolizom nastaju produkti koji su bogati energijom te zagrijavaju zrak [5]. Mezosfera je slična troposferi po smanjenju temperature porastom visine. U mezosferi je zrak razrijeđen pa je i nastanak novih molekula uzrokovan sudarima gotovo i nemoguć [6]. Iznad mezosfere je termosfera, sloj gdje se ponovno temperatura povećava sa visinom iz razloga što tamo dolazi do apsorpcije UV

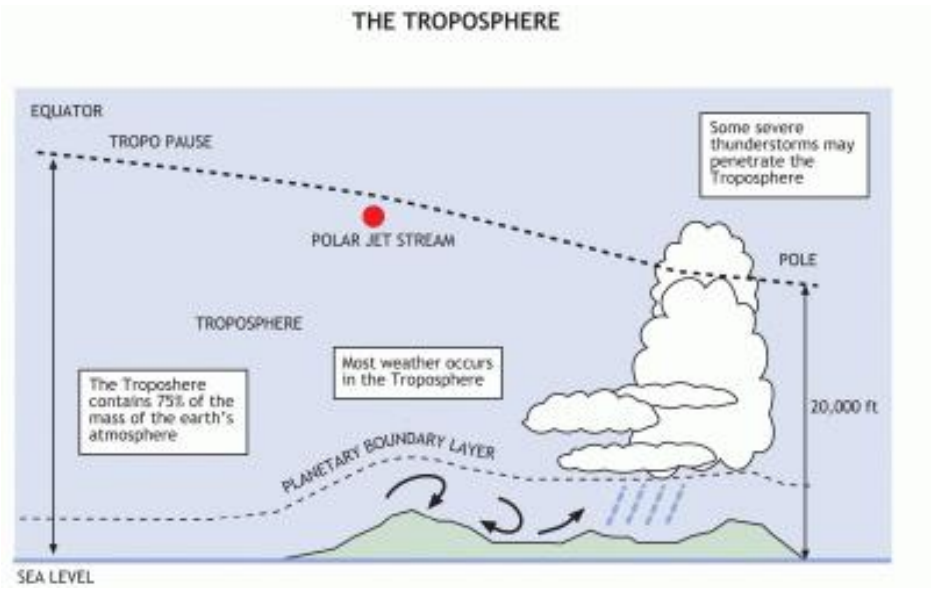
zračenja, ali postaje neznačajan rast temperature jer je gustoća plinova vrlo mala. U području troposfere i stratosfere nalazi se gotovo 90 % mase atmosfere pa su iz tog razloga i odgovorne za mnoge pojave vezane za okoliš [5].

2.2. TROPOSFERA

To je najniži sloj Zemljine atmosfere, no visina vrha ovog sloja je promjenjiva s obzirom na zemljopisnu širinu kao i godišnje doba. Sloj se proteže na oko 10 km iznad Zemlje. Porastom visine, temperatura opada kao i tlak te gustoća zraka. „Bogata“ je vlagom, a iz tog razloga se sve meteorološke promjene zapravo odvijaju u troposferi zbog prisutnih mnogobrojnih vrsta oblaka.

Prizemni sloj troposfere sadrži molekule ozona koje su vrlo štetne za razliku od prisutnog ozona u stratosferi čije molekule štite život na Zemlji od UV zraka. Molekule ozona u prizemnom sloju troposfere štete živim bićima, povećavaju efekt staklenika, onečišćuju zrak (sastavni dio gradskog smoga), oduzimaju toplinu i utječu na klimatske promjene na Zemlji [1].

2.2.1. OKVIRNI SLOJEVI TROPOSFERE



Slika 4. Struktura planetarnog graničnog sloja

(Izvor: https://www.ess.co.at/TRAINING/AIR/GIF/PBL.gif) (preuzeto: 14.9.2020.)

PLANETARNI GRANIČNI SLOJ, PBL (Slika 4.) naziva se još i donji sloj atmosfere, a nastao je djelovanjem zračnih masa koje potom uzrokuju miješanje. U PBL-u se odvijaju reakcije između atmosfere i površine. Struktura planetarnog graničnog sloja ovisi o različitim čimbenicima poput godišnjeg doba, meteoroloških parametara i doba dana. Dubina sloja također varira pa je on niži noću u zimskom periodu, a viši danju u ljetnom periodu.

Najniži sloj PLB-a naziva se i površinskim slojem, a njegova debljina noću iznosi oko 10 do 30 m, a danju 50 do 100 m. Izlaskom sunca raste i PBL sloj izazvanim turbulencijama, a nakon zalaska sunca nastaje noćni granični sloj. Donji dio sloja stabiliziran je hlađenjem površine tla noću.

Najvišim slojem troposfere naziva se slobodna troposfera u kojoj je temperatura konstantna odnosno raste sa porastom visine. Nema temperaturne inverzije niti promjene temperature sa obzirom na doba dana. Za svakih 100 m temperatura poraste za 0,6 do 0,7 ℃. Planetarni granični sloj ima ulogu u taloženju onečišćivača zraka [7].

2.2.2. KEMIJSKE REAKCIJE U TROPOSFERI

Ozon u stratosferi nastaje procesom koji započinje fotolizom kisika. Taj mehanizam se još naziva i Chapmanov mehanizam po znanstveniku Sydney Chapmanu koji ga je i predložio. Pomoću njega se predviđaju puno veće koncentracije ozona nego što su stvarno izmjerene. Iz tog razloga se smatra da se ozon troši dodatnim reakcijama. Kemiji stratosfere doprinos daje i Paul Crutzen koji je povezao dušikove okside sa stratosferskim ozonom. Crutzenovom zaključku prethodila su istraživanja koja je provodio znanstvenik Harold Johnson, a koja su se odnosila na smanjenje stratosferskog ozona. Utjecaj klora na stratosferski ozon primijetili su znanstvenici Mario Molina i F. Sherwood Rowland. Godine 1885. uočena je ozonska rupa nad Antarktikom.

Nastajanje troposferskog ozona opisano je kemijskim reakcijama oksidacije čiji su reaktanti hlapljivi organski spojevi (*eng. Volatile Organic Compounds, VOC*) i dušikovi oksidi. Reakcije se odvijaju djelovanjem UV zračenja (1):

$$NO + VOC + O_2 + h\nu \longrightarrow NO_2 + O_3 \qquad (1)$$

Kemijske reakcije dušikovih oksida i ozona prikazane su jednadžbama (2), (3) i (4):

$$NO_2 + h\nu \longrightarrow O + NO \qquad (2)$$

$$O + O_2 + M \longrightarrow O_3 + M \qquad (3)$$

$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2 \qquad (4)$$

$h\nu$ - foton s energijom koja ovisi o frekvenciji ν

M- molekula dušika ili kisika

Uloga VOC spojeva je pretvaranje NO_2 u NO bez ozona što dovodi do akumulacije ozona (2).

Ozon nastaje i reakcijom oksidacije reaktivnih ugljikovodika (RH). U toj reakciji (5) bitnu ulogu ima hidroksilni radikal (OH•). Za razliku od disocijacije dušikovog(IV) oksida čiji je krajnji rezultat stvaranje ozona, reakcija hidroksilnog radikala i ugljikovodika je pokretač samog ciklusa stvaranja troposferskog ozona.

$$RH + OH\bullet \longrightarrow R\bullet + H_2O \qquad (5)$$

$$R\bullet + O_2 \longrightarrow RO_2 \qquad (6)$$

$$RO_2 + NO \longrightarrow RO\bullet + NO_2 \qquad (7)$$

$$RCH_2O\bullet + O_2 \longrightarrow RCHO + HO_2\bullet \qquad (8)$$

$$HO_2\bullet + NO \longrightarrow OH\bullet + NO_2 \qquad (9)$$

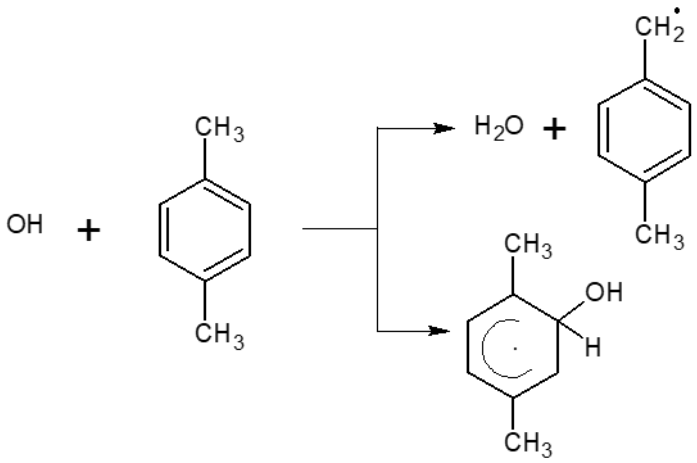
Zatim slijede reakcije disocijacije dušikovog(IV) oksida do ozona. Sumarna reakcija:

$$\Sigma: RH + 4O_2 \longrightarrow RCHO + H_2O + 2O_3 \qquad (10)$$

Oksidacijom nastaju dvije molekule ozona, a reakcija se odvija uz prisutnost dušikovih oksida. Molekula RCHO ponovno ulazi u ciklus kemijskih reakcija stvaranja ozona (8) [19].

REAKCIJE AROMATSKIH SPOJEVA

Najčešće zastupljeni aromatskim ugljikovodicima u atmosferi su: benzen, toluen, etilbenzen, i izomere ksilena odnosno o-, p-, m- ksilen. Njihov zajednički naziv je i BTEX koji dolazi od engleskih riječi Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylenes. Aromatski ugljikovodici svoju fotokemijsku razgradnju započinju reakcijom hidroksilnog radikala koja se događa tijekom dana (Slika 5.). Hidroksilni radikali reagiraju sa vodikovim atomom iz C-H veze u aromatskom prstenu, konkretno u slučaju reakcije sa benzenom. Nakon što se OH radikal veže na aromatski prsten nastaje hidroksicikloheksadienil ili supstituirani hidroksicikloheksadienilni radikal. Sam hidroksilni radikal adira se uobičajeno na orto položaj spoja [8, 20, 21].



Slika 5. Reakcije aromatskih spojeva.

2.3. UČINCI OZONA I BENZENA NA LJUDSKO ZDRAVLJE I OKOLIŠ

TROPOSFERSKI OZON

Znanstvenici smatraju da troposferski ozon predstavlja ozbiljnu opasnost za ljude, ali i za biljni svijet što povlači i paralelu sa proizvodnjom kojoj su potrebni primjerice biljni resursi. Ozon je sastavni dio fotokemijskog smoga, onečišćuje zrak te uzrokuje i smanjenje rasta i prinosa raznih biljnih vrsta. Izvori ozona u troposferi su intruzija iz stratosfere, fotokemijske reakcije i izboj u atmosferi. Ljeti fotokemijskim reakcijama nastaje više ozona što nepovoljno utječe na biljke koje se uzgajaju i dospijevaju u tom periodu godine. Kod biljaka može izazvati akutnu i kroničnu toksičnost. Akutna toksičnost se smatra kada su koncentracije ozona visoke djeluje na biljke par sati ili dan. Kronična izloženost smatra se kada niske koncentracije ozona djeluju na biljke za vrijeme cjelokupnog uzgoja. Akutna i kronična izloženost povezana je sa folijarnim ozljedama biljke. Učinak ozona na biljke varira ovisno o načinu reakcije same biljke na njega. Dugotrajnim djelovanjem troposferskog ozona štetno djeluje na cijeli ekosustav i ostavlja velike posljedice [9] .

Ozon ostavlja štetne učinke i na ljudsko zdravlje kao što su kratkoća daha, suhi kašalj ili bol u prsima prilikom udaha, ponekada i mučnina. Ozon ulazi u reakciju s molekulama u dišnom sustavu te dolazi do pucanja veza dodatkom kisika, a to sve izaziva akutnu upalu te ostale respiratorne probleme. Na izloženost ozona vrlo su osjetljiva djeca koja puno više udišu zraka, a samim time i ozona po gramu svoje težine [10].

BENZEN

Benzen je bezbojna lako hlapljiva i zapaljiva tekućina, aromatičnog mirisa. Ubraja se u skupinu hlapljivih ugljikovodika, odnosno svrstan je u primarne onečišćivače zraka [11] te se najčešće prate koncentracije benzena iz skupine hlapljivih ugljikovodika. Benzen može dospjeti u zrak iz prirodnih [20, 22] i antropogenih izvora [23]. Benzen je produkt nepotpunog sagorijevanja goriva, a to je upravo treći izvor prema poretku izvora onečišćivača, nalazi se u automobilima, industriji, otpadnim vodama [12]. Promet je česti izvor emisije benzena jer sirova nafta sadrži čak 4 g/l benzena, a dio ga se nalazi i u naftnim derivatima. Provedbom zakona, u Euro 5 benzinu udio benzena smanjen je na 1 % [13]. Benzen se nalazi u brojnom priboru koji se upotrebljava u kućanstvu te u materijalima u graditeljstvu. Topljiv je u vodi pa na taj način dospijeva u podzemne vode, no benzen ne utječe na biljne vrste jer se vrlo sporo razgrađuje

[11]. Koncentracije benzena su veće na benzinskim postajama, petrokemijskoj industriji, raznim ložištima u kojima dolazi do izgaranja goriva, pa čak i u dimu cigarete [13]. Srednje vrijednosti koncentracije benzena u zraku iznose oko 1 $\mu g/m^3$ za ruralna područja dok je za urbana područja 5 do 20 $\mu g/m^3$, a ta vrijednost nam ukazuje koncentraciju koja je najmanje štetna za ljudsko zdravlje, ali i biljni svijet [11].

Koncentracije atmosferskih polutanata se redovno mjere i pišu se izvješća o tome tijekom godine. Emisija polutanata prvi put je mjerena 1990. godine kada je Republika Hrvatska uključena u europski projekt baze podataka onečišćivača zraka CORINAIR. Emisije se analiziraju prema 11 glavnih sektora:

1. Izgaranje u termoenergetskim postrojenjima i postrojenjima za pretvorbu energije
2. Izgaranje u neindustrijskim ložištima
3. Izgaranje u industriji
4. Proizvodni procesi
5. Pridobivanje i distribucija fosilnih goriva i geotermalne energije
6. Korištenje otapala i ostalih proizvoda
7. Cestovni promet
8. Ostali pokretni izvori i strojevi
9. Obrada i odlaganje otpada
10. Poljoprivreda
11. Ostali izvori i ponori

Prostorne mreže govore o emisiji polutanata te se na temelju toga dobiva sam utjecaj lokalnih izvora onečišćenja (urbana područja). Iz tih podataka može se dobiti model za izračun disperzije i transporta polutanata. Praćenjem podataka iz modela saznaje se kvaliteta zraka te se omogućuje analiza prostorne razdiobe na velikoj prostornoj i vremenskoj skali koja nije zahvaćena mjerenjima [13].

2.4. UTJECAJ METEOROLOGIJE NA POVIŠENE RAZINE OZONA

Povišene razine ozona ne ovise samo o emisijama prekursora nego i o vremenskim uvjetima, pa je tako razina ozona vrlo povišena u razdoblju toplog i sunčanog vremena. Razina ozona dostiže maksimum kada dođe do kombinacije emisije prekursora ozona sa meteorološkim uvjetima odnosno ljeti kada su visoke temperature i Sunčevo zračenje. Prema istraživanju, ljeti, izmjerene su visoke koncentracije ozona koje su bile pod djelovanjem anticiklone odnosno visokog tlaka zraka. U tom razdoblju dominiraju reakcije nastanka ozona, a prekursori ozona slabo se disperziraju u atmosferu. Ukoliko vremenski uvjeti nisu „povoljni“ za emisiju ozona, postoje i mjeseci u godini kada je pojačan cestovni promet što uzrokuje emisiju dušikovog dioksida, prekursora ozona. Vrlo važan faktor za nastanak ozona je Sunčevo zračenje, ali i naoblaka jer pomoću vodene pare i kapljica vode zračenje prolazi u Zemljinu atmosferu [13].

2.5. OBRADA REZULTATA

Na temelju prikupljenih podataka koncentracija ozona i benzena u periodu jedne godine, mjerene koncentracije prikazuju se najčešće satnim prosjecima. Tijekom analize podataka koristi se velik broj podataka o izmjerenim koncentracijama zračnih polutanata te se zbog same praktičnosti koriste srednje satne ili dnevne vrijednosti koncentracija polutanata, u ovom slučaju ozona i benzena.

2.5.1. REGRESIJSKA I KORELACIJSKA ANALIZA

Analiza ovisnosti koncentracije ozona i benzena, zračnih polutanata, tijekom dvije godine temelji se na regresijskoj i korelacijskoj analizi. One se koriste odnosno provode na osnovu poznatih vrijednosti varijabli (pojava). Korelacijskom analizom određuje se veza između pojava po obliku (linijska, krivolinijska), smjeru (pozitivna ili negativna) i jakosti (funkcionalna ili statistička). Uvidom u regresijsku analizu može se provjeriti postoji li međusobna ovisnost jedne varijable o drugoj ili više njih. Jednadžba pravca određuje se poznavanjem parametara *a* i *b*. Procjena parametara izvodi se metodom najmanjih kvadrata. Veličina *b* je regresijski koeficijent koji pokazuje za koliko se mijenja vrijednost *y* (zavisne varijable) u odnosu na vrijednosti *x* (nezavisne varijable). Koeficijent linearne korelacije odnosno drugim nazivom Pearsonov koeficijent pokazatelj je jakosti i smjera statističke veze dviju varijabli. Zbog toga se za računanje koeficijenta koristi raspored točaka u dijagramu rasipanja. U ovom završnom radu korišten je model jednostavne linearne regresije koji opisuje odnos među varijablama za koje je karakteristično da svakom jediničnom porastu vrijednosti jedne varijable odgovara približna linearna promjena druge varijable.

$y = a + bx + u$

x - nezavisna varijabla

y - zavisna varijabla

u - odstupanje od funkcionalnog odnosa

a, *b* - parametri [14].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

SAKUPLJANJE I OBRADA PODATAKA

Validirani podaci o koncentracijama ozona i benzena dobiveni su iz Ministarstva zaštite okoliša i energetike, a meteorološki podaci iz Državnog hidrometeorološkog zavoda.

3.1. OPIS MJERNE POSTAJE

Mjerna postaja se nalazi u Tikvešu; kontinentalna Hrvatska, u Parku prirode Kopački rit. Aktivna je od 01.01.2013. Za mjernu postaju je odgovoran Državni hidrometereološki zavod. Podaci se dostavljaju Ministarstvu zaštite okoliša i prirode, Hrvatskoj agenciji za okoliš i prirodu i Europskoj komisiji. Ciljevi mjerenja su: procjena utjecaja na zdravlje ljudi i okoliš te praćenje trenda. Mjerna postaja je smještena na geografskoj širini 45,7 i dužini 18,83 stupnjeva [15]. Na mjernoj postaji se osim koncentracije ozona i benzena mjere i koncentracije lebdećih čestica PM_{10} i $PM_{2,5}$ (Tablica 1.).

TABLICA 1. Klasifikacija postaje [15].

Mjerna metoda	Tip područja	Tip postaje u odnosu na izvor emisija
KOPAČKI RIT, C_6H_6 [$\mu g/m^3$] plinska kromatografija praćena fotoionizacijskom detekcijom	Ruralno-regionalna	Pozadinska
KOPAČKI RIT, O_3 [$\mu g/m^3$], UV apsorpcija	Ruralno-regionalna	Pozadinska
KOPAČKI RIT, PM_{10} [$\mu g/m^3$],	Ruralno-regionalna	Pozadinska
KOPAČKI RIT, $PM_{2.5}$ [$\mu g/m^3$],	Ruralno- regionalna	Pozadinska

3.2. MJERNI INSTRUMENTI

TABLICA 2. Mjerne metode [15].

Onečišćujuća tvar	Mjerna postaja	Tip mjerenja
O_3 - ozon (μg/m^3)	Teledyne API 400E UV photometric O_3 analyser	Automatski analizator
Benzen (μg/m^3)	SYNTECH SPECTRAS GC 955-800	Automatski analizator
PM_{10} - lebdeće čestice (‹10 μm) (μg/m^3)	GRIMM model EDM 180 for PM_{10} and $PM_{2.5}$	Automatski analizator
$PM_{2.5}$ - lebdeće čestice (‹2.5 μm) (μg/m^3)	GRIMM model EDM 180 for PM_{10} and $PM_{2.5}$	Automatski analizator

TELEDYNE API 400E UV PHOTOMETRIC O_3 ANALYSER

Analizator UV apsorpcije (Slika 6.) radi na principu Beer-Lambertovog zakona u svrhu mjerenja malih raspona ozona u vanjskom zraku. UV svjetlo valne duljine 254 nm prolazi kroz ćeliju uzorka te se apsorbira prema koncentraciji ozona. Preklopni ventil je odgovoran za usporedbu između uzorka i uzorka sa pročišćenim ozonom. Instrument se sastoji od digitalnog zaslona u boji, kapacitivnog zaslona na dodir, korisničkog sučelja, fleksibilne tipke za paljenje i gašenje, prednja ploča ili RS232, Ethernet ili USB priključak omogućuju kontrolu prikupljenih podataka. Mogućnost povezivanja sa drugim računalom ostvaruje se pomoću softvera NumaView. Također, moguće je i preuzimanje podataka analizatora koji rade na pricipu rada istog [16].



Slika 6. Uređaj Teledyne API 400E Photometric O_3 analyser link

(Izvor: http://www.teledyne-api.com/products/oxygen-compound-instruments/t400) (preuzeto 14.9.2020.)

SYNTECH SPECTRAS GC955-800

Automatski instrument Syntech Spectras GC955-800 (Slika 7.) koristi se za mjerenje sumpora i ostalih komponenata sumpora, ali i za mjerenje benzena. Instrument je baziran na plinskoj kromatografiji i ima sustav za hlađenje. Instrument koristi klasično računalo sa razvijenim Windows sustavom ; pomoću kojeg se podaci pohranjuju na unutarnji tvrdi disk i na taj način postaju dostupni za obradu rezultata mjerenja. Moguće je povezivanje sa drugim sustavima jer ima analogni i digitalni izlaz. Otkriva čestice od 0,2 ppb za metilmerkaptan do 0,01 ppb za disulfide. Raspon mu je do 300 ppb. Vrijeme ciklusa je od 15 do 30 minuta. Temperaturni program od 45 - 110 °C. Potrošnja plina dušika pod tlakom od 3 bara je 10 ml/min. Jedno računalo ima mogućnost kontrole dviju plinskih kromatografija [17].



Slika 7. Uređaj Syntech Spectras GC955-800 link

(Izvor: https://tgel.ae/products/Analyzer_of_benzene_and_aromatic_hydrocarbons_synspec_GC955_model_601.html) (preuzeto 14.9.2020.)

GRIMM EDM 180

Za određivanje koncentracije krutih čestica (PM_{10}, $PM_{2,5}$) u vanjskom zraku koristi se instrument Grimm EDM 180. Sposobnost uređaja (Slika 8.) je da obavlja mjerenja za obje vrste čestica u isto vrijeme. Lako se održava i tih je prilikom rada. Uređaj se koristi primjerice za praćenje koncentracije čestica iz urbanih i ruralnih područja. Mjerno područje uređaja je od 0,25 do preko 30 µm, što je korisno za pustinjsku prašinu. Koristi se za nadgledanje sitne prašine te se podaci uspoređuju sa standardom propisanim zakonom. Podaci se mogu izvoziti putem RS 232 ili Etherneta. Uređaj se koristi gotovo u cijelom svijetu te je isto tako odobren od mnogih kao i od US-EPA [18].



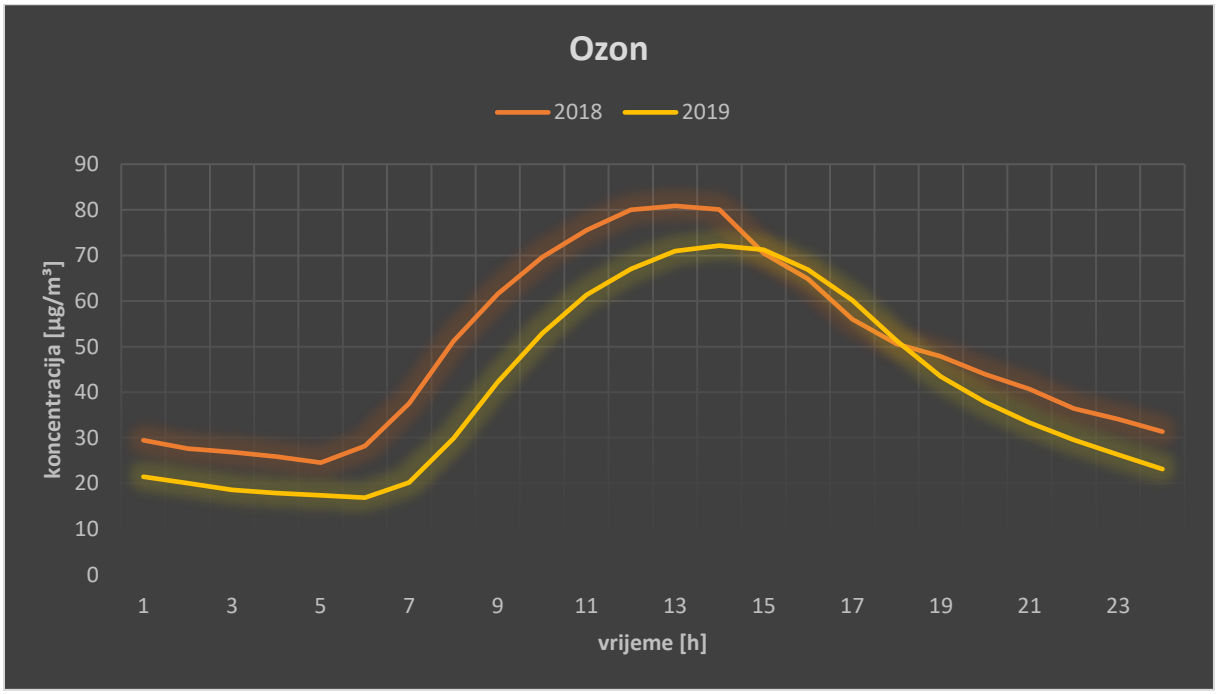
Slika 8. Sustav za određivanje koncentracije krutih čestica; Grimm EDM 180 link

(Izvor: https://www.directindustry.com/prod/grimm-aerosol-technik/product-69071-1754163.html) (preuzeto 14.9.2020.)

4. REZULTATI I RASPRAVA

Podaci izmjerenih koncentracija benzena i ozona u zraku u mjernoj postaji Tikveš u Parku prirode Kopački rit dobiveni su iz Ministarstva zaštite okoliša i energetike Republike Hrvatske. Obradom i analizom ovih podataka u svrhu jasnijeg prikazivanja rezultata napravljeni su grafički prikazi.

Dnevni hod izražen je prosjekom svih koncentracija izmjerenog zračnog polutanta (ozona ili benzena) svakog dana u pojedinom satu u razdoblju od 1. siječnja do 31. prosinca pojedine godine. Prosjekom koncentracija od 0 do 24 sata za svaki dan u godini dobije se dnevni prosjek odnosno prosječna dnevna koncentracija.

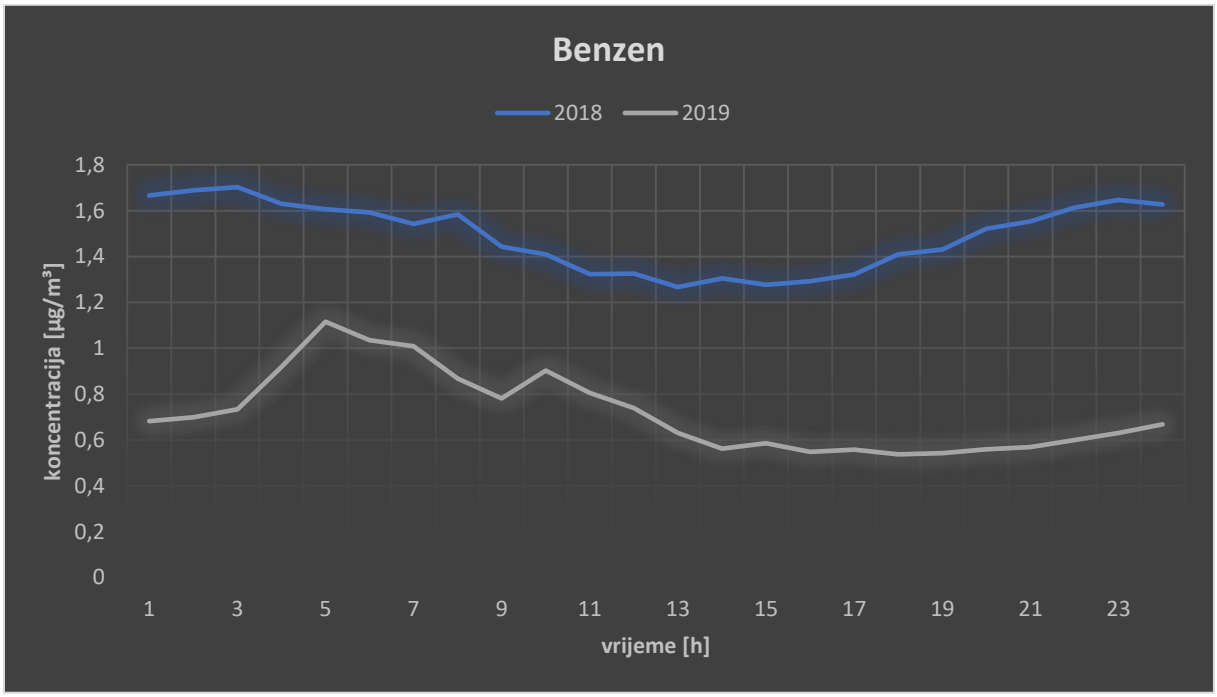


Slika 9. Dnevni hod izmjerene koncentracije ozona u 2018. i 2019. godini u mjernoj postaji Tikveš, Kopački rit.

Dnevni hod izmjerene koncentracije ozona na postaji Tikveš za obje promatrane godine (2018. i 2019.) prikazan je Slikom 9. i primjer je tipičnog dnevnog hoda prizemnog ozona.

Dnevni hod koncentracije ozona tijekom 2018. i 2019. godine slično se ponaša; ima podnevni maksimum i jutarnji minimum. U 2019. godini najniže su vrijednosti koncentracije ozona ispod

25 μg/m^3 izmjerene su u ranim jutarnjim satima (5 sati), a najviše vrijednosti iznad 80 ppb u podnevnim satima (od 13 do 14 sati). Tijekom 2018. godine najniže vrijednosti ispod 20 μg/m^3 izmjerene su u ranim jutarnjim satima (od 3 do 6 sati), a najviše vrijednosti iznad 70 ppb u podnevnim satima (od 13 do 17 sati). Dnevni hod za obje analizirane godine dosta je izražen, a to se pripisuje prisutnim ugljikovodicima u zraku koji utječu na stvaranje i razgradnju ozona. Prizemni ozon (u troposferi) nastaje fotokemijskim reakcijama i koncentracija ozona ima maksimum oko podneva, jer je tada najintenzivnije Sunčevo zračenje koje uzrokuje fotokemijske reakcije. Noćni minimum je rezultat reakcija razgradnje ozona, a izraženiji je u onečišćenim područjima gdje prisutni polutanti razgrađuju ozon.

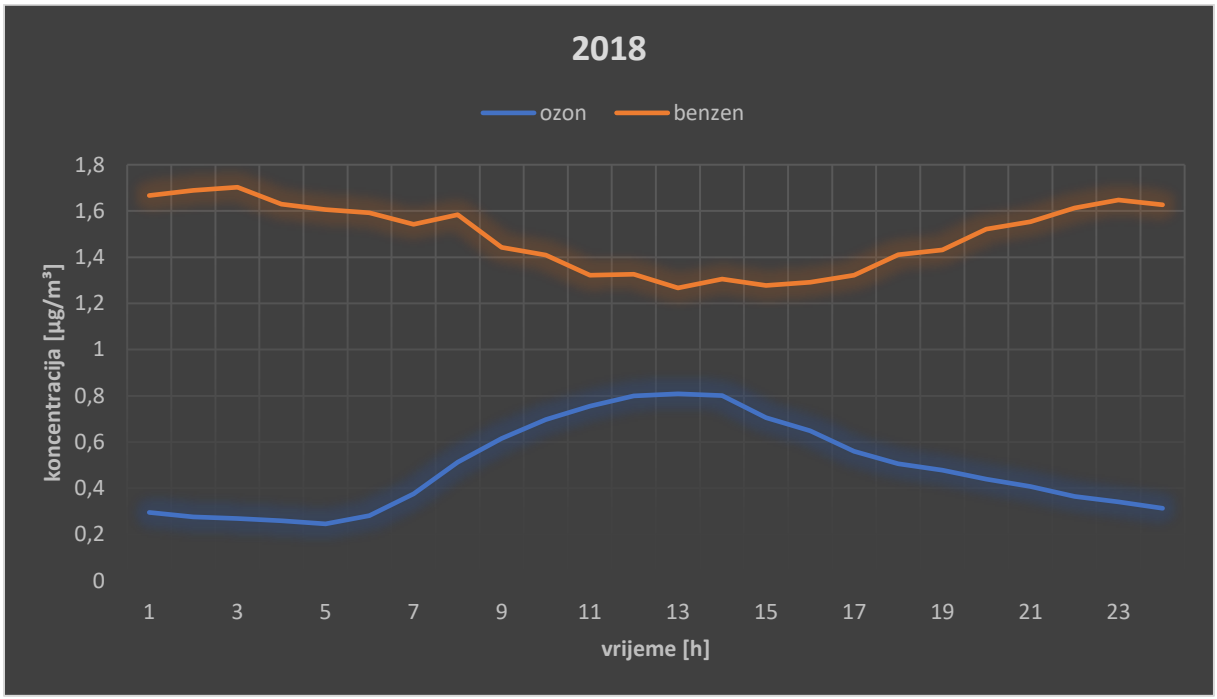


Slika 10. Dnevni hod izmjerene koncentracije benzena u 2018. i 2019. godini u mjernoj postaji Tikveš, Kopački rit.

Dnevni hod izmjerene koncentracije benzena u mjernoj postaji Tikveš za promatrane godine (2018. i 2019.) prikazan je Slikom 10.

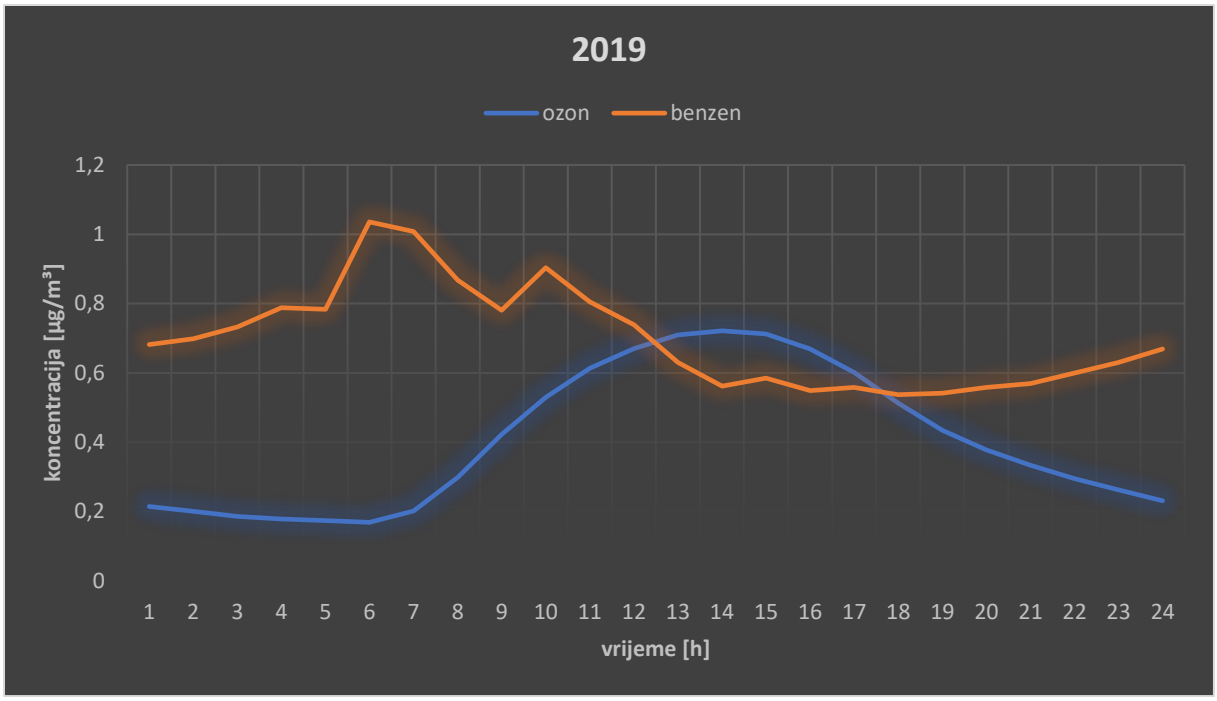
U 2018. godini u jutarnjim satima (do 7 sati) vidljiv je porast koncentracije benzena, a izmjerene koncentracije vrijednosti su oko 1,6 μg/m^3 dok je u popodnevnim satima (od 8 do 17 sati) vidljiv je pad koncentracije benzena, a vrijednosti se kreću oko 1,2 μg/m^3. Ponovni rast koncentracije je od 17 sati. U 2019. godini u jutarnjim satima primjećuje se porast koncentracije benzena (oko

5 sati, u tom vremenu je oko 1.1 μg/m^3). Pad koncentracije benzena uočava se u popodnevnim satima (od 13 sati) i iznosi oko 0,6 μg/m^3. Dnevni hod koncentracije benzena ponaša se obrnuto od dnevnog hoda ozona, a to je zapravo i očekivano zbog fotokemijskih reakcija kojima nastaje troposferski ozon. Benzen je primarni polutant iz kojeg nastaje sekundarni ozon.



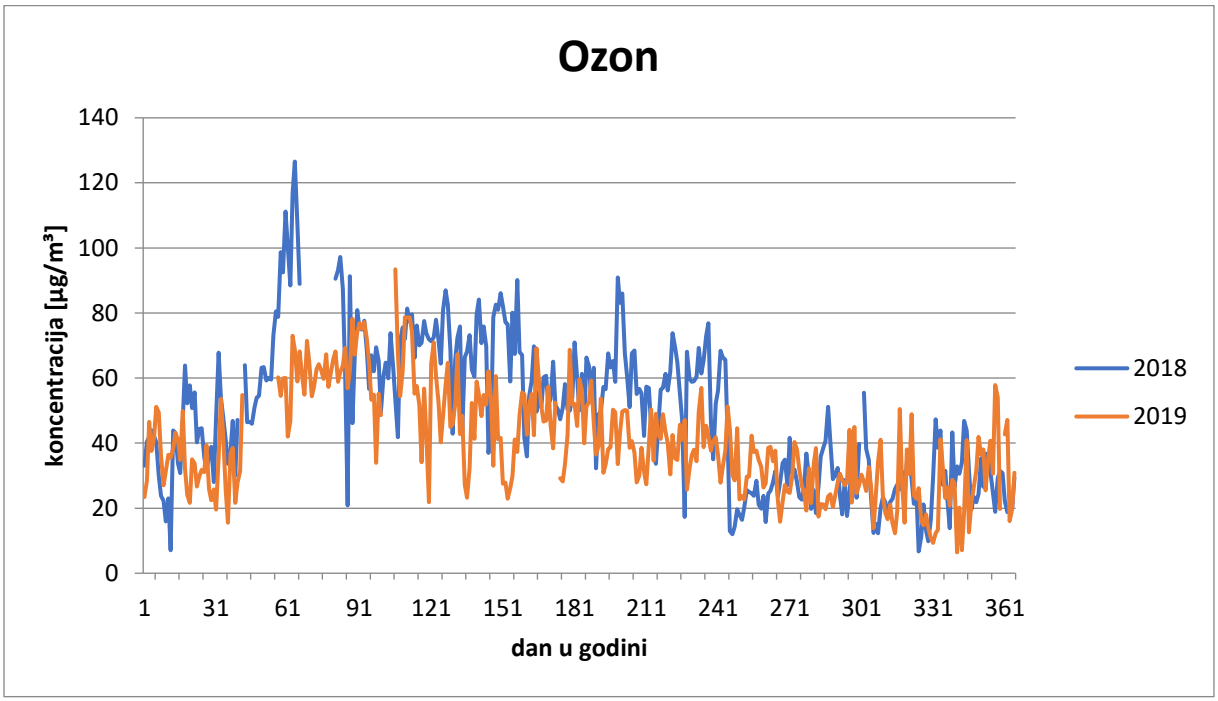
Slika 11. : Dnevni hod izmjerenih koncentracija benzena i ozona u 2018. godini u mjernoj postaji Tikveš, Kopački rit, ([O_3]= 10^{-2} μg/m^3)

Slika 11. pokazuje dnevni hod koncentracija benzena i ozona izmjerenih tijekom 2018. godine. Na slici je vidljivo kako su najveće vrijednosti koncentracije ozona izmjerene u vrijeme kada su izmjerene najniže vrijednosti koncentracije benzena što potvrđuje fotokemijsko nastajanje ozona; sekundarnog polutanta, nizom reakcija u kojima sudjeluje benzen; primarni polutant.



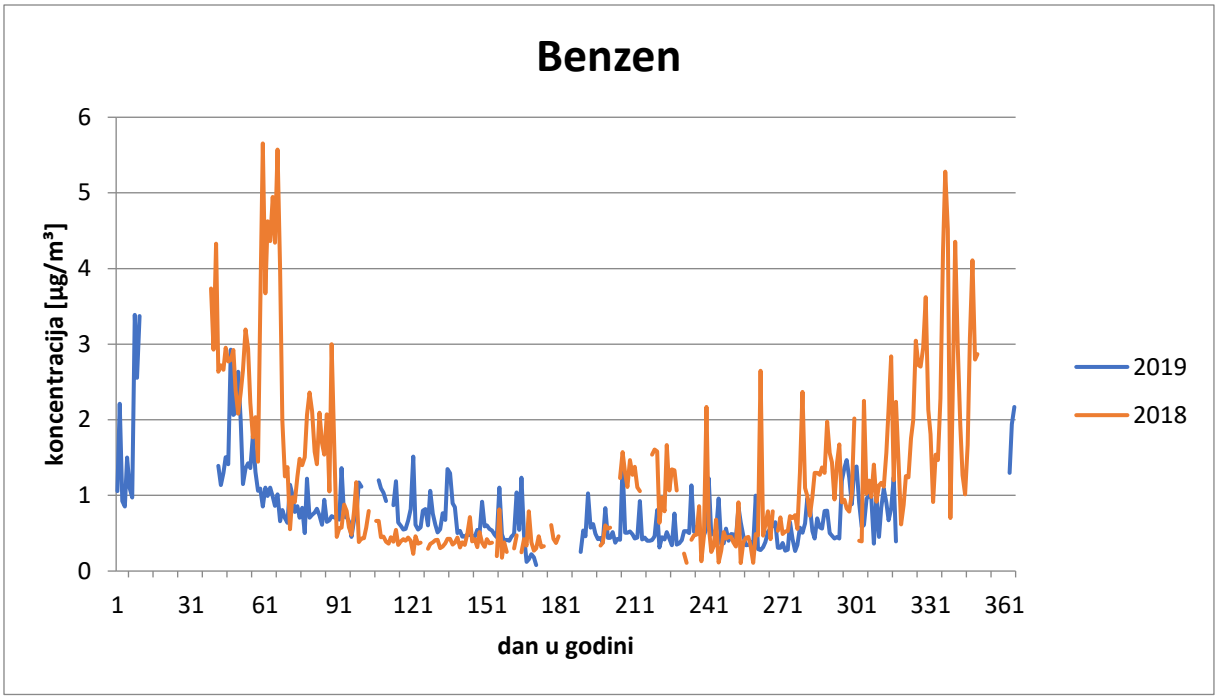
Slika 12. Dnevni hod izmjerenih koncentracija benzena i ozona u 2019. godini u mjernoj postaji Tikveš, Kopački rit, ([O_3]= 10^{-2} µg/m^3).

Slika 12. prikazuje dnevni hod koncentracija benzena i ozona u 2019. godini u mjernoj postaji Tikveš i podaci su vrlo slični onima iz 2018. godine. U trenutku porasta koncentracije ozona koncentracija benzena opada i obrnuto. Iz benzena, primarnog polutanta nastaje sekundarni ozon. Nastankom ozona troši se benzen i zbog toga su koncentracije ozona povećane, a benzena smanjene.



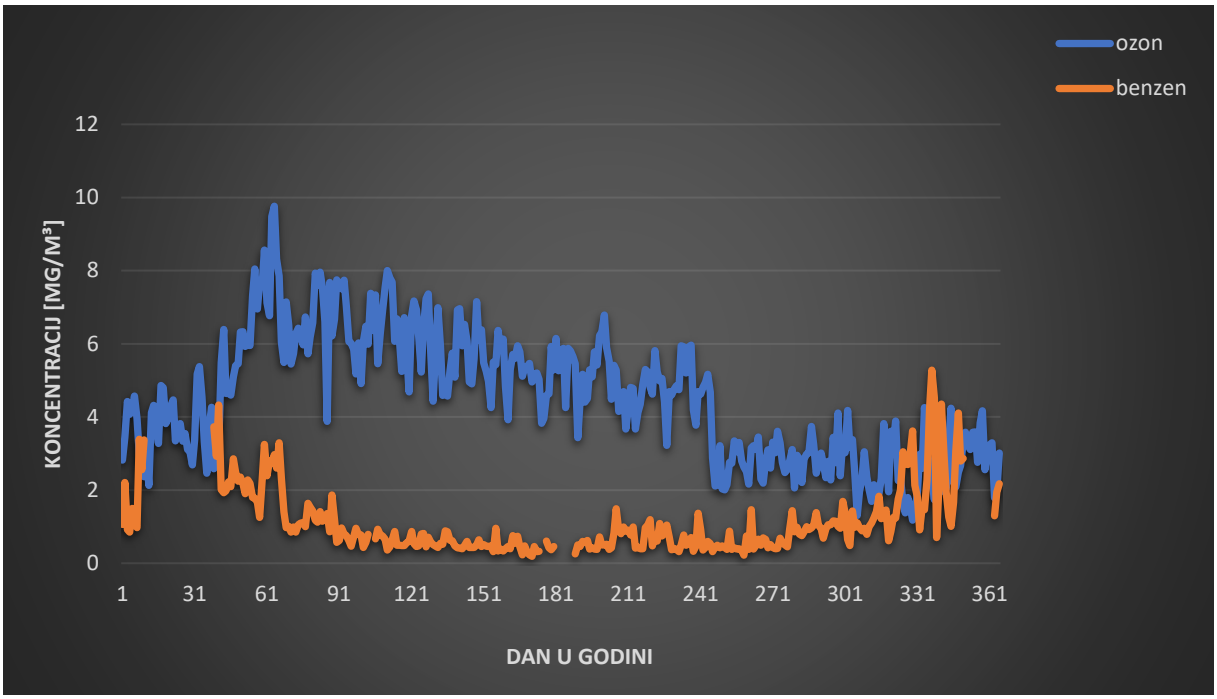
Slika 13. Prosječna dnevna izmjerena koncentracija ozona u 2018. i 2019. godini u mjernoj postaji Tikveš, Kopački rit.

Razlika u prosječnim dnevnim koncentracijama ozona mogu se vidjeti tijekom godine, odnosno u različitim godišnjim dobima. Zimi je udio ozona znatno smanjen i izmjerene vrijednosti ozona su niže za razliku od koncentracija u proljeće i ljeto kada su zbog brojnih fotokemijskih reakcija prosječne dnevne koncentracije veće (Slika 13.), što je i očekivano jer od proljeća udio ozona u zraku opada. Ponašanje udjela ozona u zraku tijekom godine ima svoju periodičnost, u proljeće je najintenzivnije Sunčevo zračenje pa se i očekuje povećana fotokemijska produkcija ozona [21].



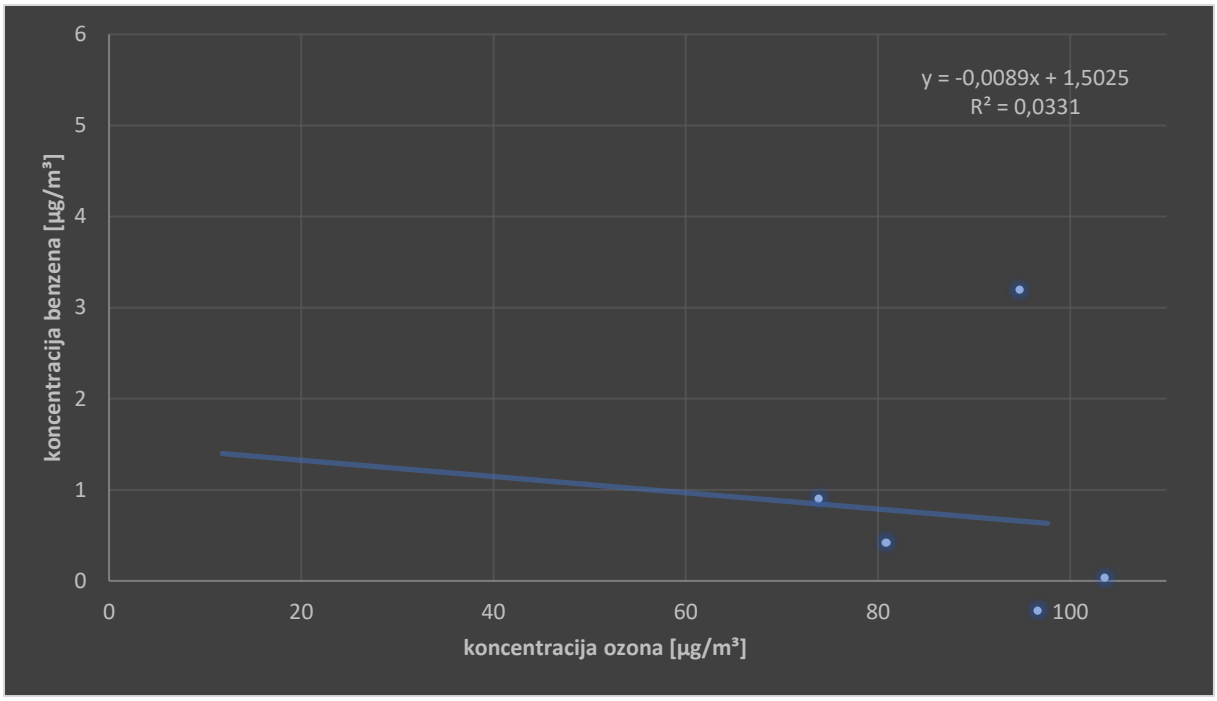
Slika 14. Prosječna dnevna izmjerena koncentracija benzena u 2018. i 2019. godini u mjernoj postaji Tikveš, Kopački rit.

Razlike u prosječnim dnevnim koncentracijama benzena mogu se vidjeti tijekom godine odnosno u različitim godišnjim dobima. Pa je tako zimi udio benzena povećan i izmjerene koncentracije benzena su više, a u proljeće i ljeto su izmjerene niže koncentracije benzena (Slika 14.). Razlog može biti što je u tom periodu povećana koncentracija ozona koji je nastao fotokemijskim reakcijama u kojima se razgrađuje benzen.



Slika 15. Prosječne dnevne izmjerene koncentracije benzena i ozona u 2018. i 2019. godini u mjernoj postaji Tikveš, Kopački rit, ($[O_3]= 10^{-1}$ µg/m^3).

Slika 15. potvrđuje prethodne zaključke na temelju usporedbe koncentracija ozona i benzena na razini godišnjeg mjerenja i prosječne dnevne izmjerene koncentracije oba polutanta.



Slika 16. Dijagram raspršenja za ozon i benzen u mjernoj postaji Tikveš, Kopački rit.

Na slici 16. prikazan je dijagram raspršenja, pravac regresije i korelacija između mjerenih koncentracija ozona i benzena. Za izračunavanje korelacije između ozona i benzena korišteni su prosječni podaci izmjerenih koncentracija za 2018. i 2019. godinu. Dijagram raspršenja je polazište za korelacijsku i regresijsku analizu. Vrijednosti analiziranih zračnih polutanata su vrlo slabo korelirane. Koeficijent korelacije R^2 iznosi oko 0,03 što pokazuje neznatnu povezanost između koncentracije ozona i koncentracije benzena. Vidljivo je da je korelacija negativnog smjera jer se povećanjem vrijednosti jedne varijable smanjuje vrijednost druge varijable i obrnuto. Jednadžba pravca regresije, (prema formuli $y = a + bx$):

$[C_6H_6] = -0{,}0089\ [O_3] + 1{,}5025$. Iz jednadžbe se može pretpostaviti da se povećanjem broja čestica ozona za 100 čestica, broj čestica benzena smanji za 0,89.

5. ZAKLJUČAK

Ljudi su prilično svjesni zagađenja, no ponekad ne razmišljajući pridonose još gorem zagađenju od današnjeg. Postoje mnogobrojni polutanti, no u ovom radu raspravljalo se primarno o benzenu i troposferskom ozonu. Prema podacima iz 2018. i 2019. iz mjerne postaje Tikveš; u Parku prirode Kopački rit, koji je dio ruralne sredine, vidljive su koncentracije oba polutanta na godišnjoj razini. Zanimljiva činjenica je da je Park prirode Kopački rit u blizini urbane sredine, Osijek, koja je izvor dušikovih oksida i prekursora samog ozona (promet, industrija, izgaranja goriva i dalje). Dnevni hod ozona i benzena su zapravo u obrnutom odnosu jer je benzen primarni polutant, a ozon sekundarni. Najveće koncentracije ozona izmjerene su kada su u isto vrijeme izmjerene najmanje koncentracije benzena i obratno.

6. LITERATURA

1. https://scied.ucar.edu/shortcontent/earths-atmosphere/(28.8.2020.)

2. https://scied.ucar.edu/atmosphere-layers/(28.8.2020.)

3. https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/Zrak.pdf/(28.8.2020.)

4. D. J. Jacob, Introduction to Atmospheric Chemistry, Princenton University Press, New Jersey, 1999.

5.https://media.wiley.com/product_data/excerpt/01/111894at74/11189474017.pdf/(28.8.2020.)

6. I. Lagzi, M. Meszaros, G. Gelybo, A. Leelossy, Atmospheric Chemistry, Eotvos Lorand University, 2013.

7. J. H. Seinfeld, S. N. Pandis: Atmospheric Chemistry and Physics, John Wiley and Sons, Inc., New Jersey, 2006.

8. E. Kovač-Andrić, Kvalitativna i kvantitativna analiza lako hlapljivih ugljikovodika u zraku nad Hrvatskom, Doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2010.

9. https://apsjournals.apsnet.org/doi/pdf/10.1094/PDIS.2001.85.1.4/(28.8.2020.)

10.https://earthobservatory.nasa.gov/features/OzoneWeBreathe/ozone_we_breathe2.ph/(28.8.2020.)

11. http://www.zzjzbpz.hr/images/stories/oneciscenje_zraka.pdf/(28.8.2020)

12. https://zrak.imi.hr/Kvaliteta/(28.8.2020.)

13. Amela J., Sonja V., Lukša K., Kornelija Š. Č., Vesna G., Ocjena kvalitete zraka na području Republike Hrvatske u razdoblju 2006-2010. godine prema EU direktivi 2008/50/EC, Državni hidrometeorološki zavod, Zagreb

14.http://www.unizd.hr/portals/4/nastavni_mat/2_godina/statistika/10_predavanje.pdf/(28.8.2020.)

15. http://iszz.azo.hr/iskzl/postajad.html?pid=255&mt=1/(28.8.2020.)

16.http://www.teledyne-api.com/products/oxygen-compound-instruments/t400/(28.8.2020.)

17. http://www.zenzors.com/datablad/sheetmerca1.PDF/(28.8.2020.)

18.https://www.directindustry.com/prod/grimm-aerosol-technik/product-69071-1754163.html/(28.8.2020.)

19. R. Atkinson, Gas phase tropospheric chemistry of organic compounds, U: „Volatile organic compounds in atmosphere“, (ur.) Hester, R.E., Harrison, R.M., Environ. Sci. Technol. 4 (1995) 65-89.

20. C. N. Hewitt, X. L. Cao, C. Boissard, S. C. Duckham, Atmospheric VOCs from natural sources, Environ, Sci. Technol, 4 (1995.) 17-36.

21. R. Atkinson, J. Arey, Atmospheric degradation of volatile organic compounds, Chemical Rewievs, 103 (2003.) 4605-4638.

22. R. Atkinson, J. Arey, Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review, Atmos Environ 37 (2003.) 197-219.

23. B. Zielinska, J. C. Sagebiel, G. Harshfield, A. W. Gertler, W. R. Pierson, Volatile organic compounds up to C_{20} emitted from motor vehicles; measurement methods, Atmos, Environ 30 (1996.) 2269-2286.