

# Troposferski ozon i njegovi prekursori u Osijeku

---

**Kovačević, Monika**

**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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:182:995493>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-09-22**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



Sveučilište Josipa Juraja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Monika Kovačević

**Troposferski ozon i njegovi prekursori u Osijeku**  
**(Tropospheric ozone and its precursors in Osijek)**

Završni rad

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

Osijek, 2020.

## Sažetak

Troposferski ozon je sekundarni polutant koji nastaje fotokemijskim reakcijama u nižim dijelovima Zemljine troposfere. Za nastanak ozona bitni su prekursori iz kojih on nastaje; dušikovi oksidi i hlapljivi ugljikovodici, dok ugljikov(II) oksid posredno sudjeluje u produkciji ozona. Prekursori ozona se emitiraju s površine Zemlje u atmosferu, a glavni su im izvor u gradu Osijeku promet i industrijski procesi. U ovom završnom radu prikazani su i analizirani rezultati mjerenja koncentracije ozona, benzena, dušikovih oksida i ugljikovog(II) oksida za 2018. i 2019. godinu. Mjerna postaja se nalazi u gradu Osijeku i pomoću automatskog analizatora mjeri koncentraciju pojedinih zračnih polutanata. Grafičkom analizom prikazan je dnevni hod ozona s karakterističnim podnevnim maksimumom i jutarnjim minimumom. Izradom polarnih dijagrama može se utvrditi povezanost koncentracije ozona, benzena, dušikovih oksida i ugljikovog(II) oksida sa smjerom vjetrova. Izračunom koeficijenta korelacije i analizom glavnih komponenata utvrđena je korelacija između prosječnih dnevnih vrijednosti koncentracije polutanta i prosječnih dnevnih vrijednosti meteoroloških parametara.

Ključne riječi: troposferski ozon, prekursori ozona, dnevni hod ozona, polutanti, meteorološki parametri.

## Abstract

The tropospheric ozone is a secondary pollutant formed by photochemical reactions in the lower parts of the Earth's troposphere. The precursors from which ozone is formed are essential for the formation of ozone; nitrogen oxides and volatile organic compounds, while carbon monoxide indirectly participates in ozone production. Ozone precursors are emitted from the Earth's surface into the atmosphere and the main source of ozone precursors in the city of Osijek are traffic and industrial processes. The measuring results of the concentration of ozone, benzene, nitrogen oxides and carbon monoxide for 2018 and 2019 are presented and analyzed in this paper. The measuring station is located in the city of Osijek and uses an automatic analyzer to measure the concentration of individual air pollutants. The graphic analysis shows the average diurnal distribution ozone with a characteristic noon maximum and morning minimum. The correlation of the concentration of ozone, benzene, nitrogen oxides and carbon monoxide with the wind direction can be determined by making polar diagrams. By calculating the correlation coefficient and principal component analysis, the correlation between the average daily values of the pollutant concentration and the average daily values of meteorological parameters were determined.

Keywords: tropospheric ozone, ozone precursors, average diurnal distribution ozone, pollutants, meteorological parameters.

## Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. PREGLED LITERATURE .....	2
2.1. Fizikalna svojstva atmosfere.....	2
2.2. Kemija stratosfere .....	5
2.3. Kemija troposfere.....	6
2.3.1. Nastanak ozona u troposferi .....	6
2.3.2. Hidroksilni radikali .....	7
2.3.3. Dušikovi radikali .....	8
2.3.4. Reakcije oksidacije u troposferi.....	9
2.3.5. Utjecaj dušikovih oksida i hlapljivih ugljikovodika .....	12
2.3.6. Transport plinova u troposferi .....	15
2.4. Utjecaj meteoroloških uvjeta na koncentraciju ozona u troposferi.....	15
2.5. Obrada rezultata mjerenja.....	17
2.5.1. Analiza raspodjele mjernih podataka.....	17
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	19
3.1. Opis mjerne postaje Osijek.....	19
3.2. Postupak mjerenja koncentracije polutanata .....	20
3.3. Sakupljanje i obrada podataka .....	21
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	22
5. ZAKLJUČAK.....	33
6. LITERATURA .....	34

## 1. UVOD

Cilj ovog završnog rada je dobiti uvid u uvjete koji vladaju u nižoj troposferi grada Osijeka, koji je najveći industrijski i urbani centar Slavonije. Nadalje, cilj je analizirati jednosatne prosjeke koncentracije ozona, ugljikovog(II) oksida, dušikovih oksida i benzena, te iste analizirati s obzirom na meteorološke parametre i na kraju dobivene rezultate prikazati grafičkim dijagramima.

## 2. PREGLED LITERATURE

### 2.1. Fizikalna svojstva atmosfere

Planeti Sunčevog sustava, pa tako i Zemlja, obavijena su plinovitim omotačem koji se naziva atmosfera. Pod pojmom atmosfera se podrazumijeva zrak, odnosno smjesa plinova koji okružuju Zemlju i sudjeluju u Zemljinoj vrtnji. U osnovnom sastavu zraka te tako i same atmosfere, nalaze se: dušik (78,08%), kisik (20,95%), argon (0,93%), vodena para (od 0 do 4%), ugljikov(IV) oksid (0,03%), a u veoma malim količinama vodik, helij, ozon, metan, amonijak, ugljikov(II) oksid, kripton i ksenon. Koncentracija vodene pare u Zemljinoj atmosferi je varijabilna ovisno o temperaturi te se njen udio smanjuje s povećanjem visine. U prizemnom se sloju Zemljine atmosfere mogu nalaziti aerosoli anorganskog i organskog podrijetla.

Zemljina atmosfera je podijeljena na dvije glavne zone: homosferu i heterosferu. Homosfera je prizemna zona Zemljine atmosfere i u njoj prevladava turbulentna molekularna difuzija plinova. Homosfera se proteže do visine od 100 km i u toj zoni je sastav zraka neovisan o visini. Heterosfera je zona koja se nalazi na visini većoj od 100 km i u toj zoni dolazi do razdvajanja plinova na osnovi njihove molekulske mase te se tako teži plinovi nalaze u najnižim slojevima heterosfere, a oni lakši kao što su vodik i helij su najzastupljeniji u najvišim slojevima heterosfere na visini od oko 1000 km.

U stratosferi ozon nastaje kao posljedica djelovanja ultraljubičastog zračenja i fotodisocijacije molekularnog kisika na visini od 10 do 50 km.. U prizemnom sloju atmosfere na visini do 10 km ozon nastaje kao posljedica fotokemijskih reakcija i značajan je element fotokemijskog smoga koji ima štetne učinke na zdravlje ljudi i Zemljin ekosustav.

Nadalje, Zemljinu atmosferu možemo podijeliti s obzirom na ovisnost promjene temperature s porastom visine na: troposferu, stratosferu, mezosferu i termosferu. Tropopauza, stratopauza i mezopauza su granice koje razdvajaju navedene slojeve (Slika 2.1.).

Troposfera je najniži sloj Zemljine atmosfere koji u području oko ekvatora doseže visinu od oko 20 km i na toj visini ima temperaturu oko -80 °C, a u umjerenom i polarnom području doseže visinu od 7 do 11 km i temperaturu od -40 do -60 °C. U troposferi se na svakih 10 km temperatura smanjuje za 0,65 °C. Također je troposfera mjesto gdje nastaju oblaci, gdje pušu vjetrovi i gdje nastaju vremenske prilike i nepravilnosti.

Stratosfera je sloj Zemljine atmosfere koji se proteže do visine od oko 50 km. U nižim dijelovima stratosfere se temperatura gotovo ne mijenja, a na visini od oko 50 km dolazi do naglog porasta temperature, koja doseže vrijednost kao pri tlu do 15 °C.

Mezosfera je sloj Zemljine atmosfere koji se proteže od 50 do 80 km. S povišenjem visine temperature zraka u mezosferi opada te na visini od 80 km ima vrijednost između - 85 i -90 °C.

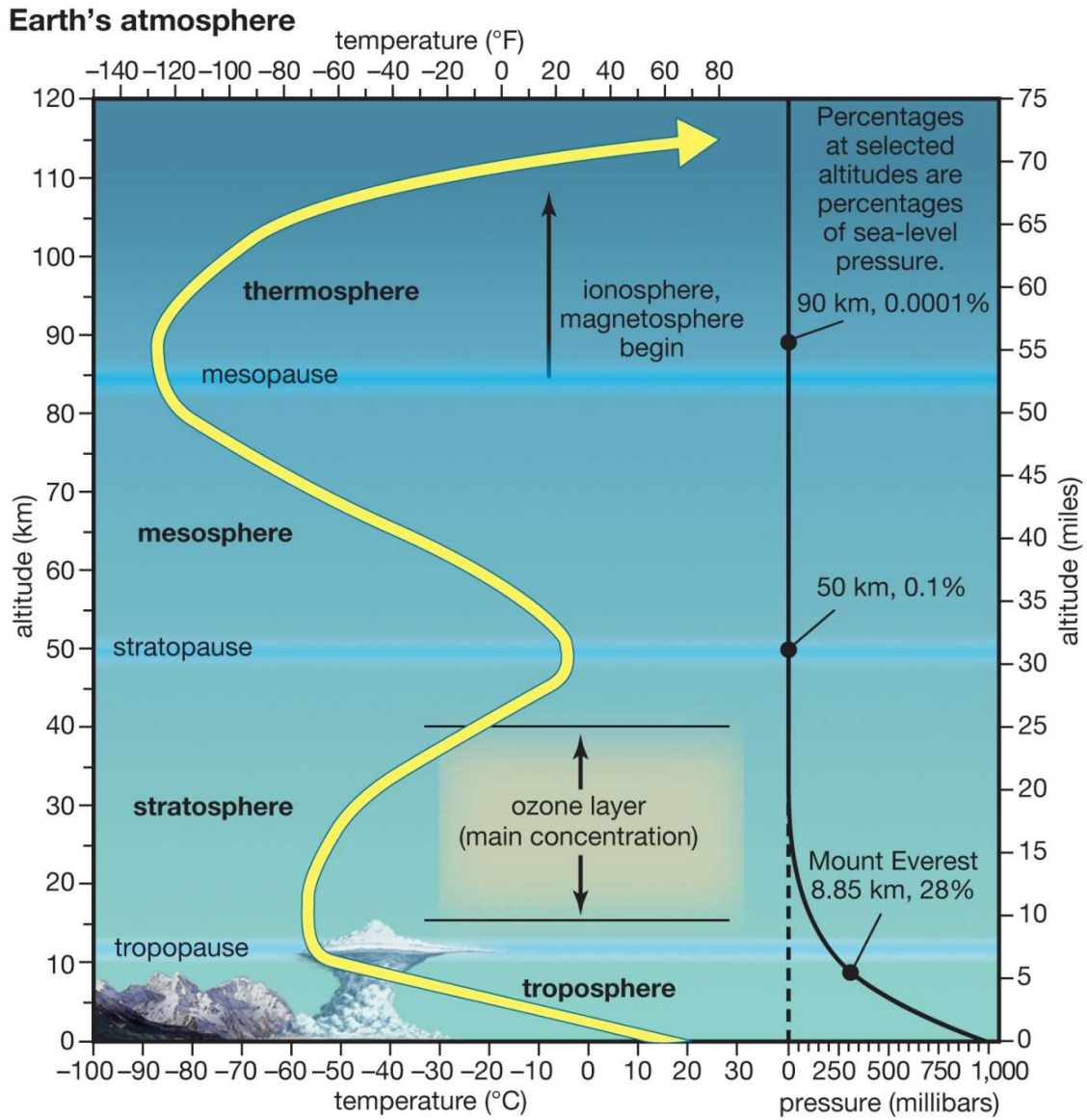
Termosfera je sloj Zemljine atmosfere koji se proteže na visini od 80 do 500 km, u termosferi dolazi do porasta temperature s povećanjem visine. Ionosfera je dio termosfere i u njemu su sadržane nabijene čestice – ioni koji nastaju kao posljedica djelovanja ultraljubičastog zračenja i strujanja elektrona koji dolaze sa Sunca. Ionosfera se proteže na visini od 60 do 400 km. Ionosfera ima sposobnost reflektirati signale radio valova natrag na Zemlju.

Gustoća zraka opada relativno brzo s povećanjem visine. Prosječna vrijednost gustoće zraka pri tlu iznosi 1,295 kg/m<sup>3</sup>, a na visini od 1 kilometra 1,112 kg/m<sup>3</sup>, na visini od 5 kilometara prosječna gustoća zraka spušta se na 0,736 kg/m<sup>3</sup>.

Kako gustoća zraka pada s povećanjem visine, jednako tako i tlak zraka pada s povećanjem visine. Normalan atmosferski tlak pri tlu iznosi 101 325 Pa, na visini od 1 kilometra iznosi oko 90 000 Pa, a na visini od 5,5 kilometara 50 000 Pa.

Na visini od oko 50 kilometara gustoća zraka ima vrijednost oko 0,001 kg/m<sup>3</sup>, a tlak zraka vrijednost 1/1000 tlaka zraka koji je pri tlu [1,2].





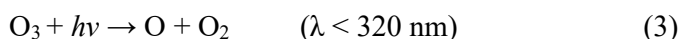
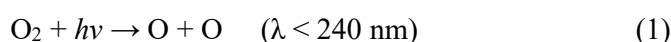
© 2012 Encyclopædia Britannica, Inc.

Slika 2.1. Slojevi Zemljine atmosfere – žutom linijom prikazana temperatura zraka na različitim visinama [2].

## 2.2. Kemija stratosfere

Stratosfera – sloj Zemljine atmosfere koja se nalazi iznad troposfere i ispod mezosfere. Iako se ozon u sastavu Zemljine atmosfere nalazi samo u tragovima, čak oko 90% atmosferskog ozona se nalazi u stratosferi, poznatiji pod nazivom – ozonski omotač.

Godine 1930. Sydney Chapman prvi predlaže temeljne reakcije stvaranja i rastvaranja ozona, zbog kojih je koncentracija ozona u stratosferi stalna. Danas su te reakcije poznatije pod nazivom Chapmanov ozonski ciklus i mogu se prikazati kao:



Nastanak ozona se odvija na visini većoj od oko 30 kilometara, djelovanjem Sunčevog ultraljubičastog zračenja (*eng. Ultraviolet, UV*) valnih duljina nižih od 242 nm, polaganom disocijacijom molekularnog kisika – ( $\text{O}_2$ ) na dva atomarna kisika – ( $\text{O}$ ) (reakcija 1). Atomarni kisik – ( $\text{O}$ ) reagira s molekulskim kisikom – ( $\text{O}_2$ ) u prisutnosti neke treće molekule  $\text{M}$  ( $\text{N}_2$  ili  $\text{O}_2$ ) koja apsorbira višak energije i stabilizira reakciju te nastaje ozon –  $\text{O}_3$  (reakcija 2). Apsorpcijom Sunčevog UV zračenja molekula ozona –  $\text{O}_3$  se disocira na atomarni kisik –  $\text{O}$  i molekulski kisik –  $\text{O}_2$  (reakcija 3). Nastali atomarni kisik –  $\text{O}$  može reagirati s ozonom –  $\text{O}_3$  tj. može razoriti molekulu ozona pri čemu nastaju dvije molekule kisika –  $\text{O}_2$  (reakcija 4).

Reakcija (2) je jedina reakcija kojom nastaje ozon u atmosferi. Molekula ozona nastala u toj reakciji može sama apsorbirati zračenje valnih duljina od 240 do 320 nm i raspasti se na atomarni i molekulski kisik. Reakcija (4) se odvija jako sporo, a to potvrđuje postojanje velikih koncentracija ozona u stratosferi i razlog zbog kojeg se više od 90% atmosferskog ozona nalazi u stratosferi.

I ozon i molekulski kisik apsorbiraju svjetlost valnih duljina nižih od 242 nm. Kad se stratosferski ozon ukloni reakcijama Chapmanovog mehanizma, preostaje više svjetlosti za fotolizu molekularnog kisika –  $\text{O}_2$ , reakcijama (1) i (2). Taj učinak “samoizlječenja” ozona

smanjuje uništavanje ozona pomoću drugih vrsta, kao što su CFC, halogeni ugljikovodici i dušikovi oksidi - (NO<sub>x</sub>) [3,4,5].

### 2.3. Kemija troposfere

Troposfera je sloj Zemljine atmosfere koji se proteže od Zemljine površine pa do najviše 20 kilometara u visinu (u tropskim područjima). U troposferi dolazi do procesa prijenosa topline između Zemljine površine i atmosfere i topline koja dolazi Sunčevim zračenjem. Bitne značajke troposfere su smanjenje tlaka zraka s povećanjem visine i temperaturna promjena s povećanjem visine. Troposfera u svom sastavu sadrži većinu mase Zemljine atmosfere – više od 80%, a plinovi koji su u sastavu atmosfere se u najvećoj mjeri emitiraju s površine Zemlje. Također i količina vodene pare u atmosferi može biti različita ovisno o temperaturi i nadmorskoj visini. Transport plinova iz troposfere u stratosferu je mnogo sporiji od samog miješanja plinova unutar troposfere.

Budući da je troposfera područje Zemljine atmosfere u kojem su prisutni različiti oblici života, velike količine hlapljivih ugljikovodika se emitiraju u troposferu iz antropogenih i biogenih izvora, a dušikovi oksidi ponajviše nastaju u procesima izgaranja fosilnih goriva iz automobila i elektrana.

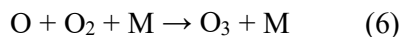
#### 2.3.1. Nastanak ozona u troposferi

Preostalih 10% od ukupnog atmosferskog ozona se nalazi u troposferi. Troposferski ozon je sekundarni polutant koji nastaje nizom fotokemijskih reakcija iz takozvanih prekursora; dušikovitih oksida – NO<sub>x</sub> (dušikov(II) oksid, NO + dušikov(IV) oksid, NO<sub>2</sub> = dušikovi oksidi, NO<sub>x</sub>) i hlapljivih organskih spojeva – VOC (eng. *Volatile Organic Compounds*), dok ugljikov(II) oksid – CO posredno sudjeluje u produkciji ozona. Prekursori se emitiraju s površine Zemlje u troposferu, a glavni su im izvori industrijska tvornička postrojenja, ispušni plinovi automobila i elektrane na fosilna goriva. Postoji nekoliko izvora ozona u troposferi: difuzija ili intruzija iz stratosfere, izboj u atmosferi, fotokemijski procesi u troposferi. Na koncentraciju ozona u troposferi utječe kemizam, reljef, klima, vegetacija i meteorološki parametri (temperatura, relativna vlažnost, smjer vjetera, brzina vjetera, Sunčevo zračenje, tlak, oborine) [8,10].

U nižoj troposferi izvor za stvaranje ozona, atom kisika, osigurava se fotolizom dušikovog(IV) oksida ( $\text{NO}_2$ ),  $\lambda < 420 \text{ nm}$  (5):



Nakon toga slijedi reakcija (6) ista onoj u stratosferi:



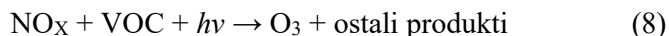
Dušikov(II) oksid nastao u reakciji (5) brzom reakcijom s ozonom tvori dušikov(IV) oksid:



Serijska reakcija (5,6,7) naziva se još i nulti ciklus, budući da nema ni nastanka ni gubitka ni jedne vrste uključene u reakciju [5].

Reakcijama (5,6,7) ne dolazi do nagomilavanja ozona u troposferi već se uspostavlja dinamička ravnoteža između  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$  i  $\text{NO}$  koja ovisi o koncentraciji dušikovih oksida i o količini Sunčevog zračenja.

U područjima Zemljine atmosfere gdje je koncentracija ozona povećana; istodobna prisutnost  $\text{NO}_x$  i VOC rezultira cjelokupnom reakcijom:

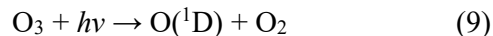


Serijska reakcija koje rezultiraju cjelokupnom reakcijom (8) obično započinju reakcijom jednog od prekursora ozona i hidroksilnog radikala ( $\text{OH}\cdot$ ) [8].

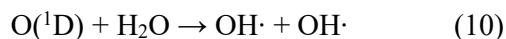
### 2.3.2. Hidroksilni radikali

Za razumijevanje kemije troposfere ključno je poznavanje hidroksilnih radikala – ( $\text{OH}\cdot$ ). Bitno je napomenuti da hidroksilni radikali ne reagiraju s najzastupljenijim plinovima u Zemljinoj atmosferi – dušik, kisik, vodena para i  $\text{CO}_2$ , ali su hidroksilni radikali najvažnija reaktivna vrsta troposfere. Hidroksilni radikali reagiraju s velikom većinom elemenata/spojeva u tragovima koje nalazimo u sastavu atmosfere. Najpoznatije su njihove reakcije s metanom, ugljikovim(II) oksidom, formaldehidom i drugim ugljikovim spojevima. Njihova relativno visoka reaktivnost za elemente/spojeve u tragovima proizlazi iz njihove visoke koncentracije u troposferi. Za nastanak hidroksilnih radikala u troposferi

bitan je fotokemijski prekursor – ozon. Fotolizom ozona pri valnim duljinama manjima od 319 nm dolazi do nastanka atomarnog kisika (9).



Reakcijom nastalog atomarnog kisika s vodenom parom nastaju dva hidroksilna radikala (10).



Reakcije (9) i (10) predstavljaju mehanizam nastanka hidroksilnog radikala - OH· u troposferi.

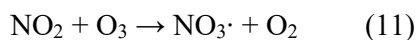
Reakcija (10) je jedina reakcija plinske faze u troposferi koja ima sposobnost pokidati OH vezu u molekuli vode [4].

Najveća koncentracija hidroksilnih radikala nalazi se u tropskom području, gdje je zenitni kut Sunčevog zračenja najmanji, stratosferski ozonski sloj je najtanji, a vlažnost zraka najviša [11].

### 2.3.3. Dušikovi radikali

Nitratni radikal je jak oksidans čija je koncentracija noću relativno vrlo visoka te reagira s velikim brojem lako hlapljivih organskih spojeva, uključujući alkene, aromatske spojeve i reducirane spojeve sumpora [14].

U troposferi nitratni radikal - NO<sub>3</sub>· nastaje prema reakciji (11):



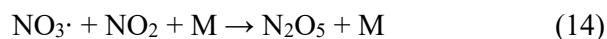
Noću se koncentracija NO<sub>2</sub> približava nuli – razlog je reakcija s ozonom.

Nitratni radikal u reakciji s dušikovim(II) oksidom prelazi u dušikov(IV) oksid.

Tijekom dana NO<sub>3</sub>· nastao reakcijom (11) fotolizira vrlo brzo:



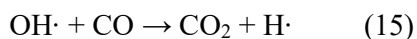
Noću NO<sub>3</sub>· reagira s NO<sub>2</sub> te nastaje dušikov(V) oksid – N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> prema reakciji (14):



Dušikov(V) oksid nastao reakcijom (14) može se fotolitički ili termički razgraditi natrag u  $\text{NO}_3\cdot$  i  $\text{NO}_2$  [4].

#### 2.3.4. Reakcije oksidacije u troposferi

OH radikal nastao u reakciji fotolize ozona ulazi u reakciju s CO i s  $\text{CH}_4$  prema reakcijama (15) i (16):

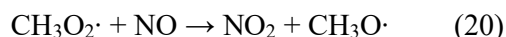
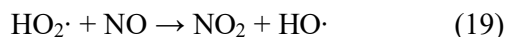


Reakcijom (15) troši se otprilike 90% ugljikovog(II) oksida i 70% hidroksilnih radikala, a nastaje 1/6 ugljikovog(IV) oksida sadržanog u troposferi. Preostalih 30% hidroksilnih radikala reagira s metanom prema reakciji (16) [15].

Radikali koji su nastali u prethodnim reakcijama (15) i (16) mogu brzom reakcijom s molekulom kisika izgraditi peroksilne radikale (17), (18):

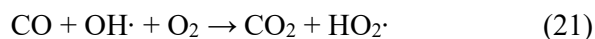


Nastali peroksilni radikali reagiraju mnogo lakše i brže nego sam molekularni kisik, te u prisustvu NO oksidiraju NO u  $\text{NO}_2$  i pri tome ponovno nastaju početni radikali (19), (20):



U velikim gradovima s razvijenom industrijom i prometnom zbog onečišćenosti atmosfere, odvijaju se prethodne dvije reakcije; pri tome je nastajanje ozona regulirano koncentracijom hidroksilnih radikala. Molekule CO i  $\text{CH}_4$  ulazeći u ciklus oksidacije izreagiraju, a NO se oksidira u  $\text{NO}_2$ .

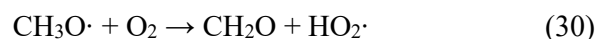
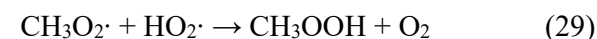
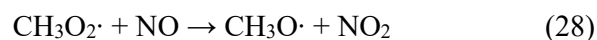
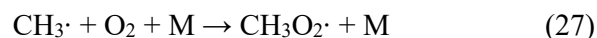
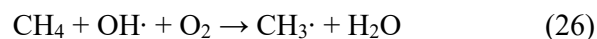
Ukupni ciklus oksidacije ugljikovog(II) oksida u atmosferi moguće je prikazati reakcijama:





Oksidacijom jedne molekule ugljikova(II) oksida uz utrošak dvije molekule kisika u prisutnosti Sunčevog zračenja i hidroksilnih radikala nastaje jedna molekula ozona i ugljikova(IV) oksida. U reakcija (21) i (22)  $\text{OH}\cdot$  je katalizator [4].

Ciklusom oksidacije metana također se povećava koncentracija ozona u troposferi, od (26) do (30):

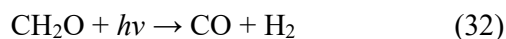
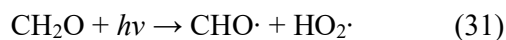


Reakcijom između metana i hidroksilnog radikala nastaje metil radikal ( $\text{CH}_3\cdot$ ), koji reagira s molekulskim kisikom i tvori metilperoksi radikal ( $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$ ), metilperoksi radikal u reakciji s dušikovim(II) oksidom stvara metiloksi radikal ( $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ ) i dušikov(IV) oksid. Nastali dušikov(IV) oksid može fotolizirati i dati atom kisika koji reakcijom s molekularnim kisikom tvori ozon, kao u reakcijama (23) i (24).

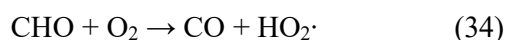
U drugom slučaju metilperoksi radikal može reagirati s hidroperoksilnim radikalom tvoreći metil hidroperoksid.

Metoksi radikal ( $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ ) nastao reakcijom (28) reagira s molekulskim kisikom i tvori formaldehid ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) i hidroperoksilni radikal ( $\text{HO}_2\cdot$ ).

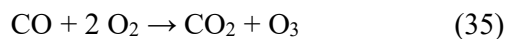
Formaldehid može fotolizirati na dva načina; čime nastaju formil radikali (CHO·) ili ugljikov(II) oksid, ili može reakcijom s hidroksilnim radikalom tvoriti formil radikal, od (31) do (33):



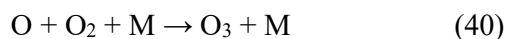
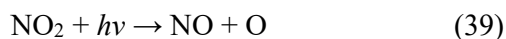
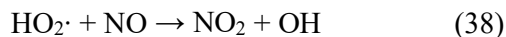
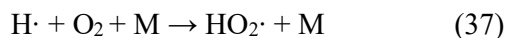
Nastali formil radikal (CHO·) reagira s molekulom kisika i tvori ugljikov(II) oksid i hidroperoksilni radikal (34):



Ugljikov(II) oksid se oksidira uz prisustvo hidroksilnih radikala, a ciklus reakcija kojima nastaje ozon može se sažeti prema reakciji (35):

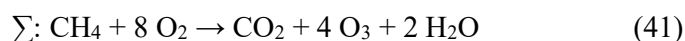


Ciklus oksidacije CO može se prikazati pojedinačnim reakcijama od (36) do (40):



Ugljikov(II) oksid u troposferi neizravno utječe na povećanje koncentracije troposferskog ozona.

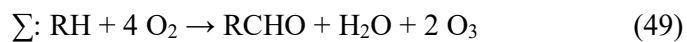
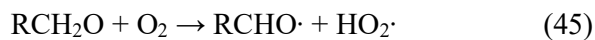
Ako se formaldehid razgradi reakcijom (33), ciklus metana dovodi do sumarne reakcije proizvodnje ozona (41):



Kada su u troposferi uvjeti visoke koncentracije dušikovih oksida (NO<sub>x</sub>), stvaranje hidroperoksilnog radikala (HO<sub>2</sub>·) je ekvivalentno stvaranju NO<sub>2</sub> reakcijom (38). Na taj način nastali NO<sub>2</sub> može u prisutnosti Sunčevog zračenja fotolizirati i osigurati O atom za stvaranje ozona.



Oksidacijom reaktivnih ugljikovodika (RH) uz prisutnost dušikovih oksida također može nastati ozon u troposferi prema reakcijama od (42) do (49):



U reakciji (45) uklanjaju se hidroksilni i hidroperoksilni radikali iz troposfere, a ciklusom oksidacije jedne molekule reaktivnog ugljikovodika (RH) stvaraju se dvije molekule ozona i jedna molekula karbonilnog spoja te jedna molekula vode. Nastali karbonilni spoj ima sposobnost ući u nove troposferske reakcije i stvoriti još molekula ozona [16].

### 2.3.5. Utjecaj dušikovih oksida i hlapljivih ugljikovodika

Dušikovi oksidi ( $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ ) se emitiraju u troposferu, ali mogu nastati i kao posljedica izboja u troposferi. Najčešće potječu iz antropogenih izvora, a emitiraju se procesima izgaranja fosilnih goriva iz automobila, termoelektrana i velikih industrijskih postrojenja, stoga su najveći izvori dušikovih oksida centri velikih gradova s razvijenom industrijom i prometnom infrastrukturom [12,13].

Hlapljivi ugljikovodici (eng. *Volatile Organic Compounds*) se također emitiraju u Zemljinu troposferu antropogenim i biogenim putem. Antropogeni izvori hlapljivih ugljikovodika mogu biti proizvodnja, distribucija i izgaranje fosilnih goriva, a tome najviše pridonose

isparavanje i nepotpuno izgaranje goriva motornih vozila i spaljivanje biomase. Biogeni izvor hlapljivih ugljikovodika je vegetacija, a najviše emitirani ugljikovodici su alkoholi, esteri, dieni i organske kiseline, a izlučuju se u obliku pare iz puči biljnih listova [20,21].

Ako dušikovi oksidi i hlapljivi ugljikovodici budu izloženi UV zračenju dolazi do nastanka fotokemijskog smoga. Intenzitet fotokemijskog smoga se znatno povećava tijekom ljeta, kada je Sunčeva insolacija najveća i najjača.

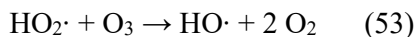
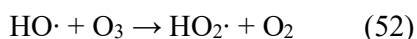
Kada je u atmosferi prisutan visok omjer koncentracija VOC/NO<sub>x</sub> hidroksilni radikali će uglavnom reagirati s hlapljivim ugljikovodicima, a tek onda kada je omjer koncentracija nizak može prevladati reakcija s dušikovim oksidima.

Hlapljivi ugljikovodici se uklanjaju iz troposfere procesima mokrog i suhog taloženja te sudjeluju u fotokemijskim reakcijama s hidroksilnim i nitratnim radikalima i ozonom. Degradacijom hlapljivih ugljikovodika nastaju RO<sub>2</sub>· i HO<sub>2</sub>· radikali, nastali radikali mogu stupiti u reakciju s dušikovim(II) oksidom koji se oksidira u dušikov(IV) oksid prema reakcijama (50) i (51):



Nastali dušikov(IV) oksid može fotokemijskim reakcijama (5) i (6) stvoriti novu molekulu ozona.

Ako je koncentracija dušikovog(II) oksida izrazito niska, dolazi do gubitka troposferskog ozona zbog njegove reakcije s hidroksilnim i peroksilnim radikalima, (52) i (53):



Suma fotokemijskih reakcija koje rezultiraju nastankom troposferskog ozona u odnosu na fotokemijske reakcije koje rezultiraju gubitkom troposferskog ozona ovise o koncentraciji NO, a određuje se stopom reakcije NO s HO<sub>2</sub>· radikalom (54) [12].



Budući da je proizvodnja troposferskog ozona direktno povezana sa Sunčevom insolacijom i prvo se mora dušikov(IV) oksid fotolizirati kako bi nulti ciklus započeo i nastao ozon u troposferi, koncentracija ozona će biti najveća tijekom dana u podnevnim satima i tijekom

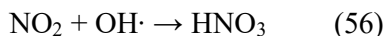
ljetne sezone. Međutim dušikov(II) oksid može reagirati i s peroksilnim radikalima kako bi se stvorio dušikov(IV) oksid bez gubitka ozona prema reakciji (55):



na taj način se osigurava još jedan put koji omogućava stvaranje ozona izvan nultog ciklusa.

U urbanim sredinama, s razvijenom prometnom infrastrukturom i industrijskim postrojenjima emitirani ugljikovodici reagiraju s dušikovim oksidima te na taj način povećavaju koncentraciju ozona i peroksida.

Međutim može doći i do reakcije dušikovog(IV) oksida s hidroksilnim radikalom pri čemu nastaje dušična kiselina, prema reakciji (56):

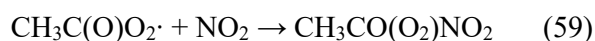
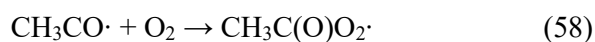
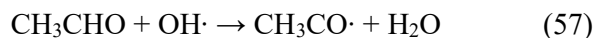


Zbog reakcije (56) koncentracija ozona u troposferi je snižena budući da se dušikov(IV) oksid troši na stvaranje dušične kiseline. Nastala dušična kiselina se zadržava na aerosolima, povećanjem relativne vlažnosti zraka ona se otapa i uklanja oborinama.

Početna koncentracija hidroksilnih radikala ovisi i o samoj koncentraciji hlapljivih ugljikovodika i o omjeru koncentracija  $[\text{VOC}]/[\text{NO}_x]$ . U uvjetima visoke koncentracije dušikovih oksida, dolazi do sniženja koncentracije hidroksilnih radikala, prema reakciji (56).

U ruralnim sredinama gdje nema antropogenih izvora dušikovih oksida, troposferski ozon ima tendenciju nastanka iz biogenog izvora - hlapljivih ugljikovodika. Hlapljivi ugljikovodici reakcijama razgradnje s hidroksilnim radikalima osiguravaju nastanak troposferskog ozona. Od važnijih biogenih hlapljivih ugljikovodika može se izdvojiti izopren – spoj koji je po svom sastavu dien te ima sposobnost brze reakcije s hidroksilnim radikalima i na taj način osigurava nastanak troposferskog ozona u ruralnom području [4,12,20].

PAN – peroksiacetyl nitrat –  $(\text{CH}_3\text{CO}(\text{O}_2)\text{NO}_2)$  – spoj koji služi kao spremnik dušikovih oksida i peroksiacetyl radikala u troposferi, a nastaje prema reakcijama, od (57) do (59) :



Acetaldehid reagira s hidroksilnim radikalom pri čemu nastaju acetil radikal ( $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ ) i voda. Nastali acetil radikal spaja se s molekulskim kisikom i nastaje peroksiacetil radikal. Peroksiacetil radikal može reagirati s dušikovim(IV) oksidom i time osigurati nastanak peroksiacetil nitrata – PAN-a. Topljivost PAN-a u vodi je niža od topljivosti dušične kiseline, a glavni procesi uklanjanja PAN-a iz troposfere su termičko raspadanje i fotoliza [4].

#### 2.3.6. Transport plinova u troposferi

Ozon može biti prenesen vertikalnim prijenosom iz stratosfere u troposferu.

Horizontalni vjetrovi imaju bitnu ulogu u transportu primarnih i sekundarnih polutanata. Nadalje jedna od bitnijih uloga horizontalnih vjetrova je razrjeđenje onečišćenja zraka, tj. izvora primarnih i sekundarnih polutanata. Porastom brzine vjetra uz izvor primarnih polutanata dolazi do pojačanog raspršenja čestica polutanata, a samim time se koncentracija polutanata smanjuje. Smanjenjem koncentracije glavnih primarnih prekursora za nastanak ozona smanjene su i kemijske reakcije koje rezultiraju nastankom sekundarnog polutanta ozona [23].

#### 2.4. Utjecaj meteoroloških uvjeta na koncentraciju ozona u troposferi

Vremenski uvjeti koji vladaju u nižoj troposferi grada Osijeka imaju bitan utjecaj na koncentraciju ozona, a samim time i na koncentraciju njegovih prekursora. Koncentracija ozona u troposferi raste prilikom prolaska sporih sustava visokog tlaka zraka tj. anticiklone. Polje anticiklone najčešće donosi stabilno vrijeme sa slabim vjetrovima i temperaturnom inverzijom, što omogućuje nakupljanje primarnih i sekundarnih polutanata u prizemnom sloju troposfere nad većim područjima. Temperaturna inverzija je pojava kojom temperatura zraka raste s porastom nadmorske visine. Može nastati na nekoliko načina; tijekom vedrih noći kada Zemljina površina zračenjem brže gubi toplinu nego vlaga u višim slojevima atmosfere, na taj način se sloj zraka koji se nalazi pri Zemljinoj površini više ohladi ili se apsorbacijom ultraljubičastog zračenja koje dolazi sa Sunca u gornjoj atmosferi više zagrije. Također može nastati prilikom strujanja toplog zraka iznad polja hladnog zraka ili kada se u polju ciklone hladniji zrak smješta ispod toplijeg zraka. Temperaturna inverzija sprječava

vertikalno miješanje zraka i na taj način se povećavaju koncentracije primarnih prekursora ozona. Noćna inverzija je najčešći oblik temperaturne inverzije koji se pojavljuje na nadmorskim visinama od 25 do 300 metara. Nastaje tijekom vedrih noći kada se Zemljina površina hladi brže nego zrak iznad nje. Najčešće nastaje za vrijeme dugih čistih zimskih noći. Noćna inverzija omogućuje zadržavanje polutanata koji su nastali tijekom noći u prizemnom sloju troposfere. Tijekom dana djelovanjem Sunčeve insolacije površina Zemlje se polagano zagrijava i postupno kreće proces vertikalnog miješanja, kojim se razara noćna inverzija do podneva i olakšava vertikalno raspršenje nakupljenih polutanata.

Dugogodišnja mjerenja pokazala su pozitivnu korelaciju između temperature zraka i koncentracije ozona; pri visokim temperaturama izmjerene su visoke koncentracije ozona. To se meteorološki može objasniti vezom između temperature zraka i pojačanog Sunčevog zračenja što dovodi do usporenog vertikalnog miješanja i pojave povišenih koncentracija ozona. Kemijski gledano povišenom temperaturom povećava se emisija biogenih i antropogenih hlapljivih ugljikovodika što vodi bržem nastajanju ozona [23,24].

## 2.5. Obrada rezultata mjerenja

### 2.5.1. Analiza raspodjele mjernih podataka

Koncentracije analiziranih zračnih polutanata su promatrane varijable koje su opisane statističkim analizama. Takvi se podatci najčešće iskazuju satnim ili dnevnim prosjekom. Funkcija gustoće raspodjele  $p(x)$  analiziranih zračnih polutanata se prikazuje grafičkim prikazom, poput linijskih dijagrama u kojima je izražen raspon i distribucija podataka. Funkcija raspodjele prikazuje koliko se često polutanti pojavljuju u određenom vremenskom razdoblju.

Korelacijska analiza prikazuje stupanj povezanosti ili međuodnos između promatranih varijabli, čije promjene je moguće opisati korištenjem matematičkih relacija. Oblik, smjer i jačinu linearne povezanosti između dviju varijabli je moguće opisati koeficijentom korelacije, ali nije moguće zaključivati o postojanju uzročno-posljedičnom odnosu između promatranih varijabli. Promatrane varijable koje se analiziraju pomoću korelacijske analize moguće je podijeliti u dvije skupine; nezavisna varijabla –  $(x)$  i zavisna varijabla –  $(y)$ .

Nezavisna varijabla  $(x)$  je varijabla za koju se pretpostavlja da uvjetuje promjenom druge varijable – zavisne varijable  $(y)$ .

Kako bi se na što jednostavniji način prikazala i uočila povezanost između dviju varijabli za grafički prikaz korelacijske analize koristi se dijagram raspršenja (eng. *Scatter Diagram*). Prilikom izrade dijagrama raspršenja bitno je točno odrediti koja je varijabla nezavisna –  $(x)$ , a koja zavisna –  $(y)$  te da se u koordinatni sustav unesu točni grafički parovi numeričkih podataka, kako bi se pronašao suodnos među varijablama. Ako postoji suodnos među varijablama kao rezultat grafičkog prikaza dobit će se niz točaka duž linije ili krivulje.

Korelacija može biti pozitivna i negativna. Pozitivna je ukoliko kvantitativan porast jedne varijable pravilno odgovara porastu druge varijable, a negativna ako porast jedne varijable odgovara smanjenju druge varijable [18,19].

Rezultati mjerenja koncentracije zračnih polutanata mogu se uspoređivati s meteorološkim parametrima, odnosno promatra se njihova međusobna povezanost. Jedan od modela je analiza glavnih komponenata (eng. *Principal Component Analysis*, PCA) i često se primjenjuje u atmosferskoj kemiji za proučavanje relacija, upotrebljivosti i značajnosti brojnih varijabli, koje mogu biti međusobno ovisne ili neovisne. Velik broj podataka nekog

mjerenja uvrsti se u matricu  $X$  kao vektore stupca ili retka te se linearnom kombinacijom komponenata reorganiziraju i reduciraju polazni podatci. Dobiveni izlazni podatci su relevantni i samim time je klasifikacija jednostavnija, često su dvije ili tri glavne komponente ključne za donošenje zaključka, budući da između polaznih podataka i izlaznih podataka postoji osnovna povezanost. Korištenjem analize glavnih komponenata (PCA) stvara se niz bitnih glavnih komponenata kojih je mnogo manje od izvornih podataka ( $PC1$ ,  $PC2$ ,  $PC3$ , ...,  $PC_i$ ).

$$PC_i = I_{1i}X_1 + I_{2i}X_2 + I_{3i}X_3 + \dots + I_{ni}X_n$$

Gdje je  $PC_i$  i-ta glavna komponenta, a  $I_{ji}$  podatci analizirane varijable  $X_j$ . Dobiveni novi skup podataka se prikazuje u novom koordinatnom sustavu koji prikazuje povezanost glavnih komponenata. Korelacija i važnost varijabli se utvrđuje iz baze podataka dok značajne varijable grade model glavnih komponenata [8,17].

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Opis mjerne postaje Osijek

Mjerna postaja se nalazi u Osijeku, gradu na istoku Slavonije. Osijek je upravno, administrativno, kulturno i industrijsko središte Osječko-baranjske županije i četvrti grad po veličini u Hrvatskoj. Površina grada Osijeka iznosi 171 km<sup>2</sup>, a broji oko 108 000 stanovnika. Osijek se smjestio na desnoj obali rijeke Drave, na nadmorskoj visini od 90 metara. Karakteriziraju ga tipična kontinentalna klima i prosječna temperature od 11 °C (proljeće 11°C, ljeto 21 °C, jesen 11,8 °C, zima 0,2 °C).

Mjerna postaja se nalazi na 45°33' sjeverne geografske širine i 18°41' istočne geografske dužine. Nalazi se na raskrižju Ulice kneza Trpimira i Europske avenije, dviju bitnih prometnica za Osijek i Osječko-baranjsku županiju (Slika 3.1.). Mjerna postaja OSIJEK-1, dio je državne mreže mjernih postaja za trajno praćenje kvalitete zraka. Cilj mjerenja je procjena utjecaja kvalitete zraka na zdravlje ljudi i okoliša te praćenje trenda kvalitete zraka. Mjerni podatci se dostavljaju Ministarstvu zaštite okoliša i prirode, Hrvatskoj agenciji za okoliš i prirodu i Europskoj komisiji. Mjerna postaja aktivno radi od 12.1.2004., a Državni hidrometeorološki zavod (DHMZ) je institucija odgovorna za nadzor postaje. Mjerna postaja mjeri koncentracije NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> spojeva izraženih kao NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, PM<sub>10</sub>, CO, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> i O<sub>3</sub>, uz to mjeri i meteorološke parametre: temperaturu, brzinu vjetra, smjer vjetra i relativnu vlažnost zraka [6,7]



Slika 3.1. Mjerna postaja u Osijeku

Izvor: <http://iszz.azo.hr/iskzl/postajad.html?pid=160&mt=1#>



### 3.2. Postupak mjerenja koncentracije polutanata

Mjerna postaja mjeri pomoću automatskog analizatora koncentracije polutanata navedenih u Tablici 3.2.

Tablica 3.2. Prikaz polutanata i mjernih metoda kojima se mjere koncentracije tih polutanata u mjernoj postaji Osijek [7]

FORMULA POLUTANTA	IME POLUTANTA	MJERNA METODA	MJERNA JEDINICA
NO <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub> spojevi izraženi kao NO <sub>2</sub>	kemiluminiscencija	µg/m <sup>3</sup>
NO <sub>2</sub>	dušikov(IV) oksid	kemiluminiscencija	µg/m <sup>3</sup>
SO <sub>2</sub>	sumporov(IV) oksid	UV fluorescencija	µg/m <sup>3</sup>
PM <sub>10</sub>	lebdeće čestice	analiza apsorpcije β zraka	µg/m <sup>3</sup>
CO	ugljkov(II) oksid	neraspršujuća infracrvena spektroskopija (NDIR)	µg/m <sup>3</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	benzen	plinska kromatografija pomoću plameno ionizacijskog detektora (GC-FID)	µg/m <sup>3</sup>
O <sub>3</sub>	ozon	UV apsorpcija	µg/m <sup>3</sup>

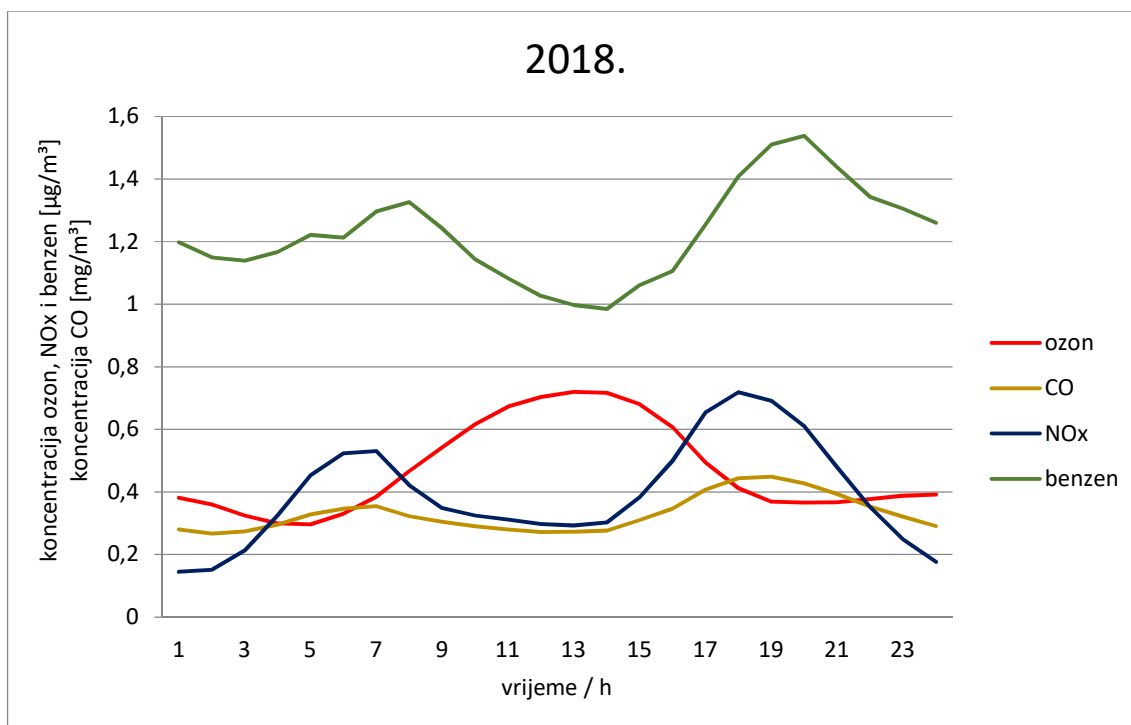
Suvremena mjerenja koncentracije ozona se izvode fotometrijskim metodama – mjerenjem UV apsorpcije. Intenzivna apsorpcijska vrpca molekule O<sub>3</sub> se nalazi na 253,7 nm. Zbog toga se kao izvor zračenja koristi niskotlačna žvina lampa koja ima 92% od ukupnog intenziteta na valnoj duljini od 253,7 nm. Prilikom snimanja spektra od velike je važnosti upotreba odgovarajućeg filtra koji sprječava prolazak valnih duljina koje bi mogle započeti stvaranje ozona u uzorku zraka. Za detekciju zraka se upotrebljava CsTe fotokatoda. Na prozoru magnezijevog fluorida fotokode nalazi se tanki sloj poluprozirnog CsTe. Spektrofotometrijska mjerenja koncentracije ozona se temelje na Lambert-Beer-ovoj jednadžbi gdje koeficijent apsorpcije ozona pri valnoj duljini od 253,7 nm, tlaku od 101 325 Pa i temperaturi od 273,15 K iznosi  $308 \pm 4 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ . Pomoću koeficijenta apsorpcije određuje se parcijalni tlak ozona. Nakon toga slijedi automatsko preračunavanje sastava uzorka zraka s obzirom na koncentraciju ozona koje se izražava volumnim udjelom (ppb) ili masenom koncentracijom ( $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ ). Zahvaljujući radnom i kontrolnom mjerenju instrumenta uspješno se izbjegavaju promjene u intenzitetu zračenja lampe. Kod atmosferskih mjerenja bitna je kalibracija jer nije moguće imati iste eksperimentalne uvjete prilikom ponavljanja eksperimenta. Zbog toga se koristi generator ozona za dobivanje primarnog standarda se generirani ozon uvodi u UV fotometar Koncentracija ozona koja predstavlja kalibracijsku vrijednost mjeri se korištenjem Lambert-Beer-ove jednadžbe uz korekciju tlaka i temperature. Mjerenja zahtijevaju precizan fotometar pa se tako fotometar namijenjen za kalibraciju koristi samo za kalibriranje s čistim kalibracijskim plinovima, a ne za mjerenje u okolišu [7].

### 3.3. Sakupljanje i obrada podataka

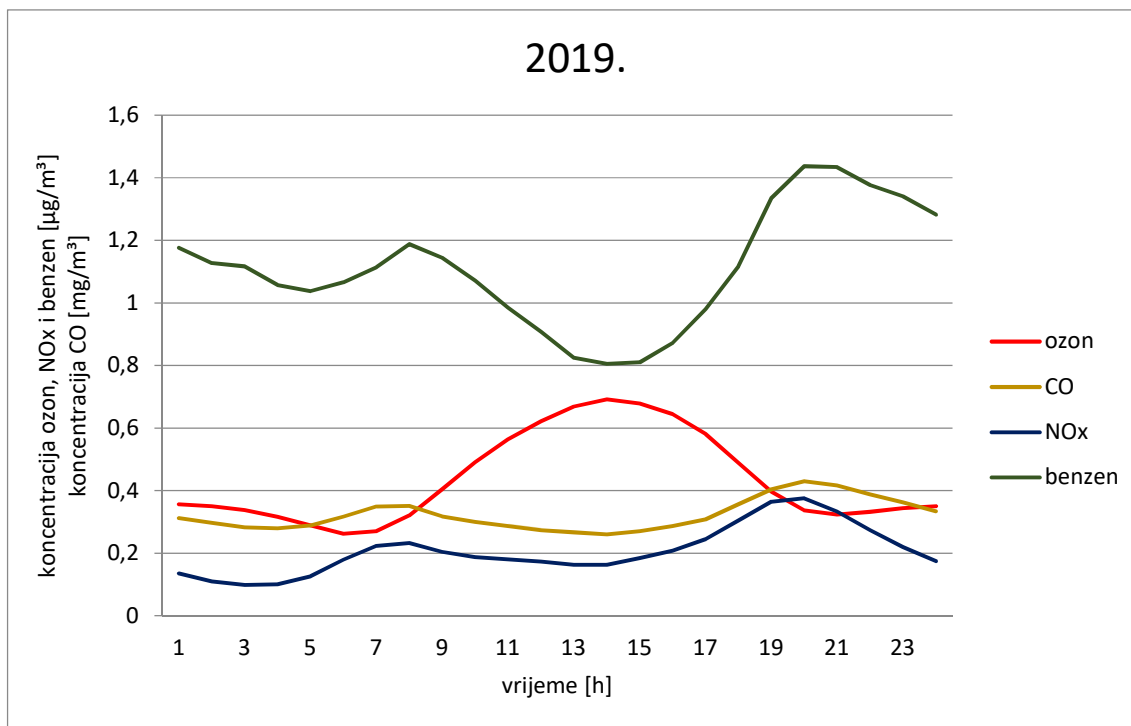
Dobiveni validirani podatci koncentracije primarnih polutanata; ugljikovog(II) oksida, benzena, dušikovih oksida i sekundarnog polutanta ozona su dobiveni iz Ministarstva zaštite okoliša i energetike, a meterološki podatci; relativna vlažnost, temperatura, smjer vjetrova, brzina vjetrova iz Državnog hidrometeorološkog zavoda.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

Validirani podatci izmjerenih koncentracija polutanata i meteoroloških parametara, obrađeni su i analizirani komercijalnim računalnim programima; Microsoft Excel, Statistica i Origin. Kako bi se rezultati što bolje prikazali izrađeni su linijski i polarni dijagrami. Nakon provedene analize glavnih komponenata izrađen je dvodimenzionalni dijagram analize glavnih komponenata.



Slika 4.1. Dnevni hod izmjerenih koncentracija ozona, ugljikovog(II) oksida, dušikovih oksida i benzena u 2018. godini, izmjerenih u Osijeku, ( $[\text{O}_3 \text{ i } \text{NO}_x] = 10^{-2} \mu\text{g}/\text{m}^3$ )

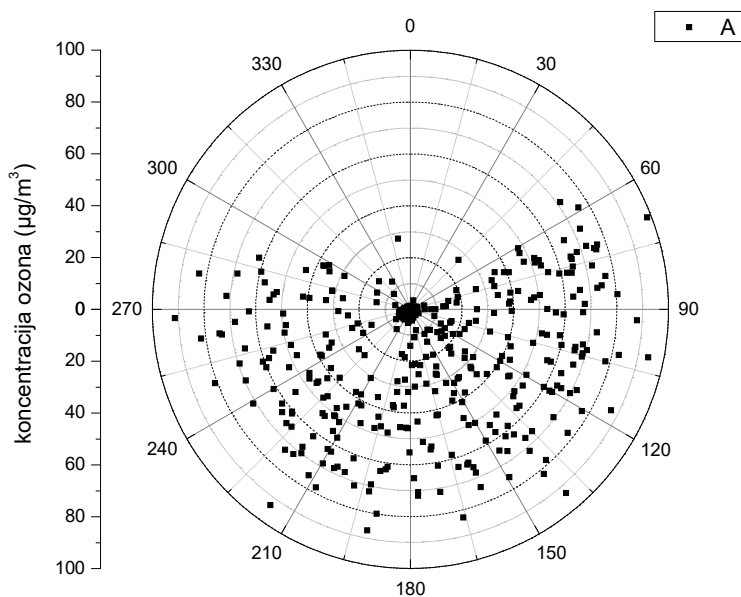


Slika 4.2. Dnevni hod izmjerenih koncentracija ozona, ugljikovog(II) oksida, dušikovih oksida i benzena u 2019. godinu, izmjerenih u Osijeku, ( $[O_3 \text{ i } NO_x] = 10^{-2} \mu\text{g}/\text{m}^3$ )

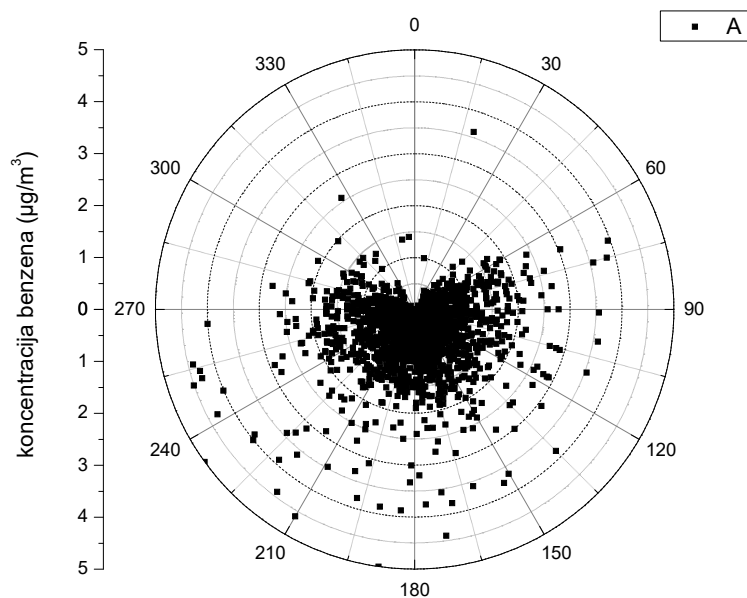
Slike 4.1. i 4.2. prikazuju dnevni hod izmjerenih koncentracija ozona, ugljikovog(II) oksida, dušikovih oksida i benzena tijekom 2018. i 2019. godine. Satna koncentracija ozona je podijeljena brojem 100 zbog jasnijeg prikaza dijagrama. Iz oba linijska dijagrama je vidljivo da su izmjerene koncentracije sekundarnog polutanta ozona najviše tijekom podnevnih sati (od 12 do 15 sati), tzv. podnevni maksimum, a koncentracije primarnih polutanata  $NO_x$ , CO i benzena prethode i slijede visoku koncentraciju ozona. To je očekivano ponašanje primarnih polutanata u urbanom području jer ujutro je prisutno više dušikovih oksida, budući da oni više nastaju tijekom noći kad nema Sunčeve insolacije. Ozon se tijekom noći troši na način da se dušikovi oksidi obnavljaju, a reakcije razgradnje ozona uzrokuju karakteristični jutarnji minimum ozona. Uočljivo je da se u ranim jutarnjim satima emitira više dušikovih oksida i ugljikovog(II) oksida, a uzrok može biti dnevna migracija ljudi. Stoga su glavni izvori emisija primarnih polutanata – ispušni plinovi automobila i gradskog autobusnog prijevoza. Emisija ispušnih plinova ovisi o starosti vozila, održavanju, tehnologiji vozila i vrsti motora.

Oko podnevnih sati (od 12 do 15 sati) kada je Sunčevo zračenje najintenzivnije odvijaju se fotokemijske reakcije prilikom kojih se dušikovi oksidi troše, a koncentracija ozona se povećava. Stoga je iz Slika 4.1. i 4.2. jasno uočljiv podnevni maksimum ozona. Kao što je već spomenuto za nastanak ozona se troše primarni prekursori; dušikovi oksidi, hlapljivi ugljikovodici – benzen i reakcijama s hidroksilnim radikalima ugljikov(II) oksid.

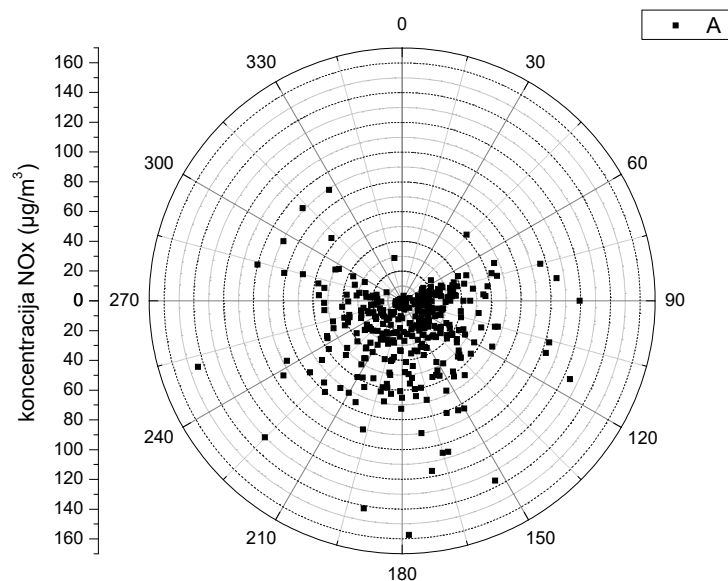
U poslijepodnevnim satima (od 16 do 19 sati) kada Sunčeva insolacija slabi i kada se ponovno poveća promet uočljivo je smanjenje koncentracije ozona, a povećanje njegovih primarnih prekursora – dušikovi oksidi, benzen (hlapljivi ugljikovodici) te koncentracija ugljikovog(II) oksida.



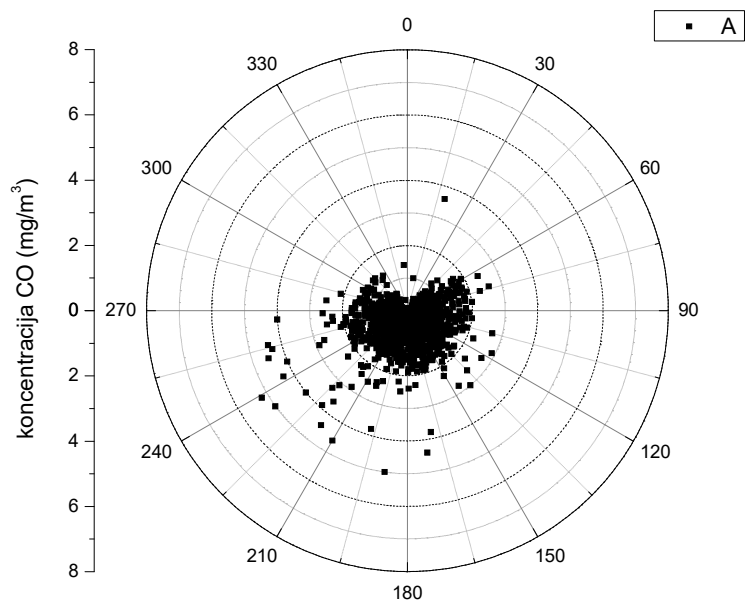
Slika 4.3.1. Polarni dijagram ozona za mjernu postaju Osijek tijekom 2018. godine (A – prosječna dnevna koncentracija ozona).



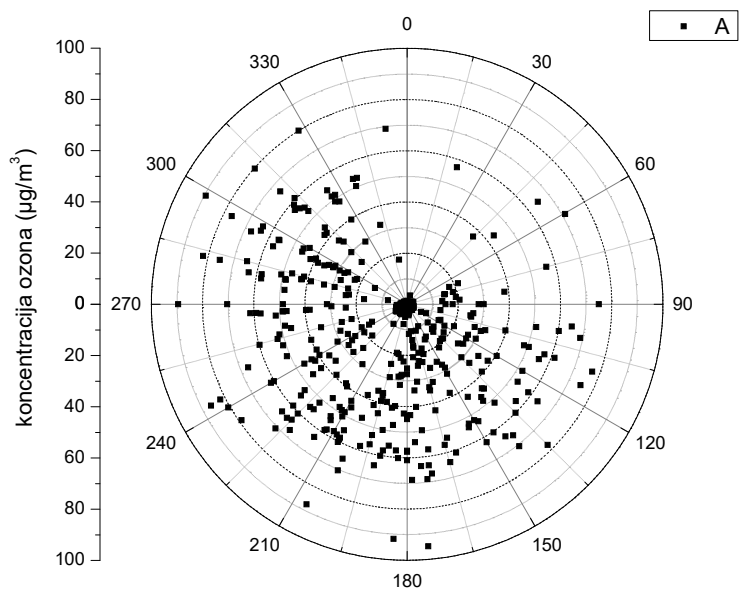
Slika 4.3.2. Polarni dijagram benzena za mjernu postaju Osijek tijekom 2018. godine (A – prosječna dnevna koncentracija benzena).



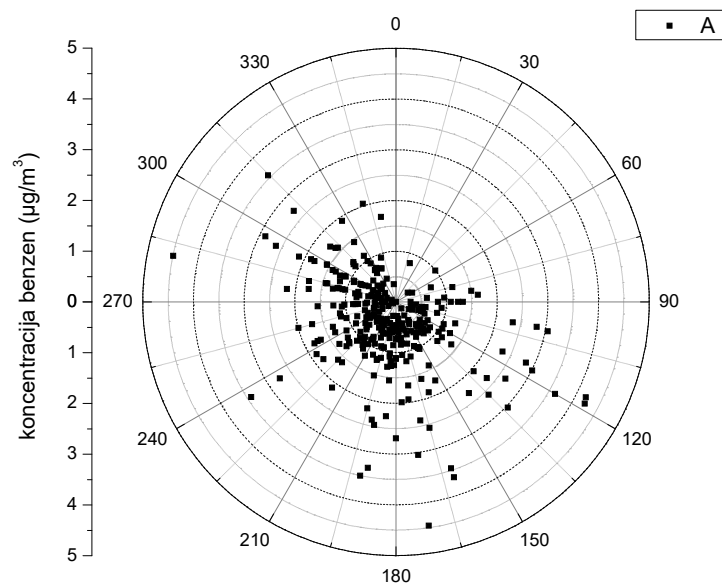
Slika 4.3.3. Polarni dijagram dušikovih oksida za mjernu postaju Osijek tijekom 2018. godine (A – prosječna dnevna koncentracija NOx).



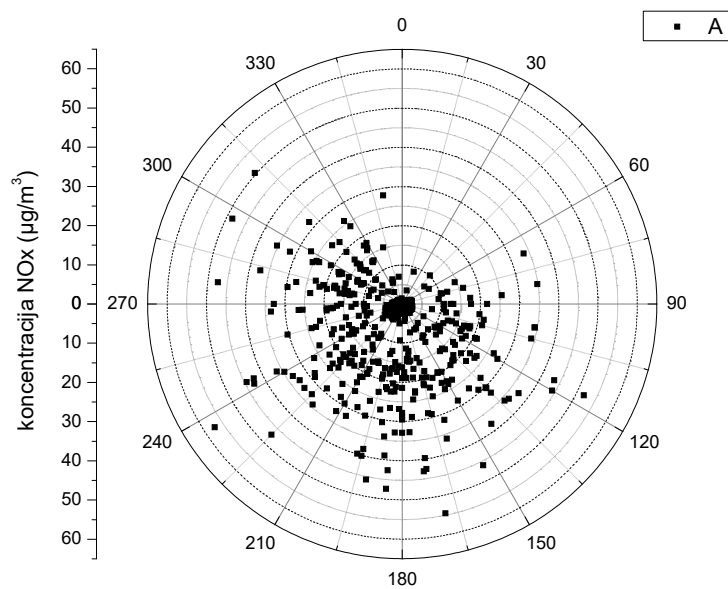
Slika 4.3.4. Polarni dijagram ugljikovog(II) oksida za mjernu postaju Osijek tijekom 2018. godine (A – prosječna dnevna koncentracija CO).



Slika 4.4.1. Polarni dijagram ozona za mjernu postaju Osijek tijekom 2019. godine (A – prosječna dnevna koncentracija ozona).

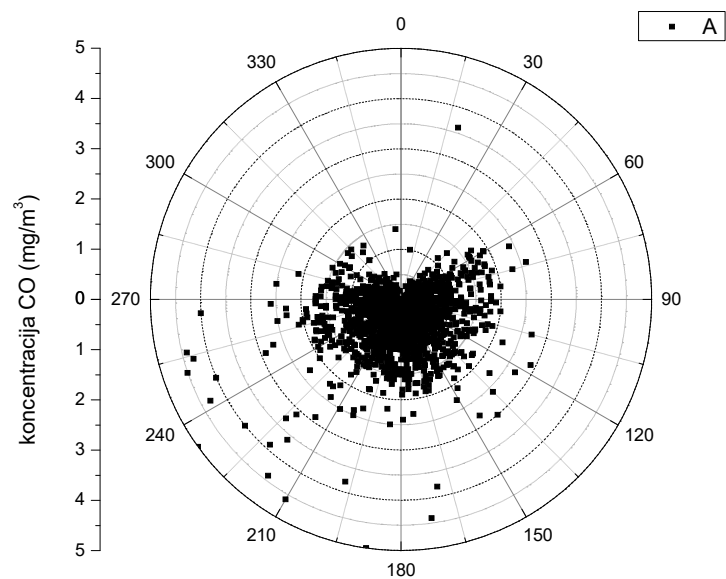


Slika 4.4.2. Polarni dijagram benzena za mjernu postaju Osijek tijekom 2019. godine (A – prosječna dnevna koncentracija benzena).



Slika 4.4.3. Polarni dijagram dušikovih oksida za mjernu postaju Osijek tijekom 2019. godine (A – prosječna dnevna koncentracija NOx).





Slika 4.4.4. Polarni dijagram ugljikovog(II) oksida za mjernu postaju Osijek tijekom 2019. godine (A – prosječna dnevna koncentracija CO).

Slike od 4.3.1. do 4.4.4. prikazuju polarne dijagrame izmjerenih koncentracija polutanata: ozona, benzena, dušikovih oksida i ugljikovog(II) oksida za mjernu postaju Osijek tijekom 2018. i 2019. godine. Polarni dijagrami za obje promatrane godine su slični te se može vidjeti kako je najmanja povezanost zračnih polutanata sa sjevernim i sjeveroistočnim vjetrom. Sa sjeverne i sjeveroistočne strane grada Osijeka smješten je Park prirode Kopački rit pa se može pretpostaviti da je doprinos zračnih polutanata iz tog smjera najmanji. Prema raspršenosti polarnih dijagrama za ozon i dušikove okside može se pretpostaviti da su antropogenog podrijetla. Najveća koncentracija dušikovih oksida potječe iz južnog i jugozapadnog dijela grada Osijeka budući da su u tom dijelu grada smještene bitne gradske prometnice, južna zaobilaznica, a i sama industrijska zona grada te se najviše dušikovih oksida emitira iz tog područja. Iz polarnih dijagrama ugljikovog(II) oksida i benzena jasno je vidljivo da je izvor njihove emisije u samom gradu. Također je uočljivo da nema povezanosti koncentracije ugljikovog(II) oksida i benzena sa sjevernim i sjeveroistočnim vjetrom, dok je vidljiva povezanost s južnim i jugozapadnim nanosima primarnih zračnih polutanata. Podrijetlo benzena i ugljikovog(II) oksida može biti iz sagorijevanja fosilnih goriva automobila i gradskog autobusnog prijevoza te također iz gradskog ložišta – toplane.

Izmjerenim podacima o koncentracijama polutanata i meteroloških parametara ispitana je njihova međusobna korelacija (Tablica 4.1. i 4.2.).

Tablica 4.1. Koeficijenti korelacije prosječnih dnevnih vrijednosti koncentracija polutanata i prosječnih dnevnih vrijednosti meteroloških parametara mjerenih u Osijeku 2018. godine (RV- relativna vlažnost, t- temperatura, SV – smjer vjetra, BV – brzina vjetra).

	<b>CO</b>	<b>NOx</b>	<b>O<sub>3</sub></b>	<b>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub></b>	<b>RV</b>	<b>t</b>	<b>SV</b>	<b>BV</b>
<b>CO</b>	1,00	<b>0,62</b>	<b>-0,36</b>	<b>0,68</b>	<b>0,41</b>	<b>-0,78</b>	0,08	<b>-0,44</b>
<b>NOx</b>		1,00	<b>-0,57</b>	<b>0,54</b>	0,06	<b>-0,28</b>	<b>0,30</b>	<b>-0,36</b>
<b>O<sub>3</sub></b>			1,00	<b>-0,48</b>	<b>-0,33</b>	<b>0,24</b>	-0,08	<b>0,28</b>
<b>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub></b>				1,00	<b>0,42</b>	<b>-0,58</b>	-0,03	<b>-0,44</b>
<b>RV</b>					1,00	<b>-0,54</b>	-0,03	<b>-0,21</b>
<b>t</b>						1,00	0,04	<b>0,26</b>
<b>SV</b>							1,00	<b>0,21</b>
<b>BV</b>								1,00

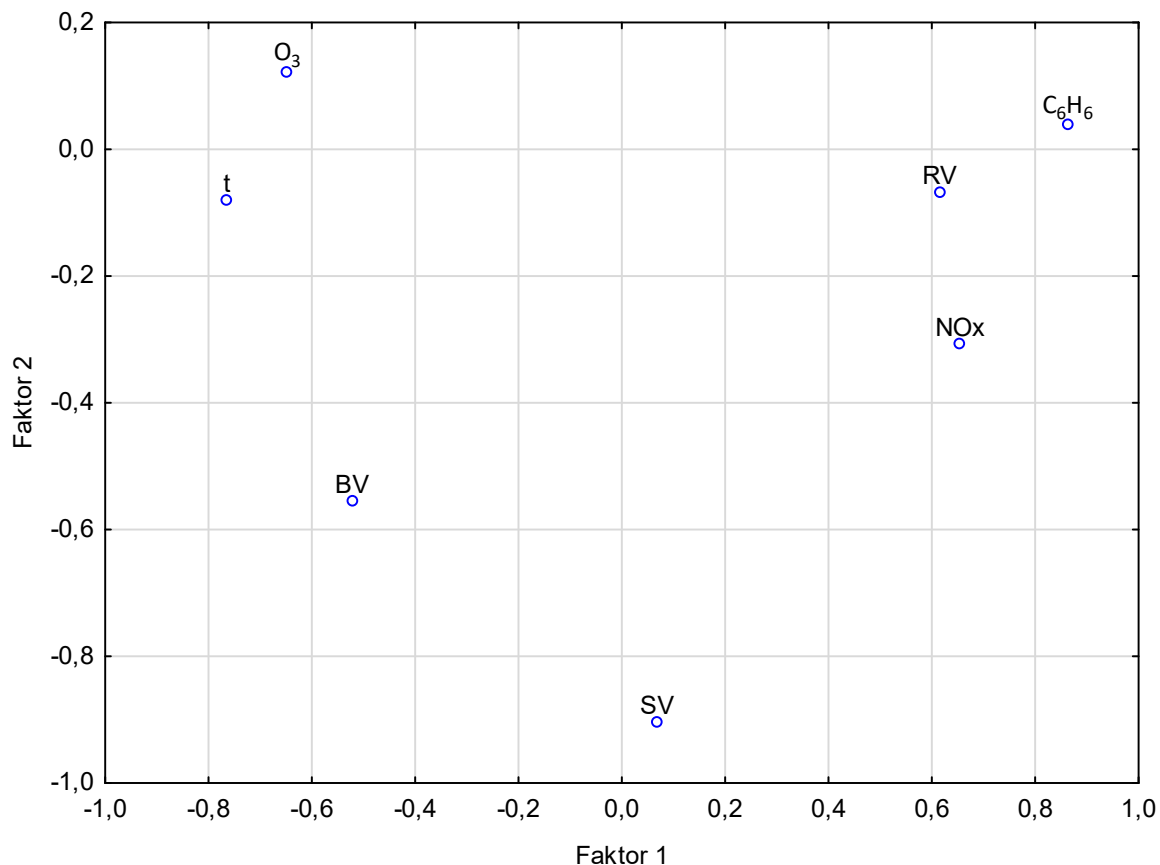
Tablica 4.2. Koeficijenti korelacije prosječnih dnevnih vrijednosti koncentracija polutanata i prosječnih dnevnih vrijednosti meteoroloških parametara mjerenih u Osijeku 2019. godine (RV – relativna vlažnost, t- temperatura, SV – smjer vjetra, BV – brzina vjetra).

	CO	NOx	O <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	RV	t	SV	BV
CO	1,00	<b>0,69</b>	<b>-0,65</b>	<b>0,92</b>	<b>0,30</b>	<b>-0,60</b>	<b>-0,13</b>	<b>-0,17</b>
NOx		1,00	<b>-0,45</b>	<b>0,45</b>	-0,07	<b>-0,18</b>	<b>-0,13</b>	<b>-0,28</b>
O <sub>3</sub>			1,00	<b>-0,59</b>	<b>-0,51</b>	<b>0,59</b>	<b>0,15</b>	<b>0,19</b>
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>				1,00	<b>0,38</b>	<b>-0,63</b>	-0,09	-0,08
RV					1,00	<b>-0,44</b>	-0,01	-0,05
t						1,00	<b>-0,12</b>	<b>-0,20</b>
SV							1,00	<b>0,20</b>
BV								1,00

Tablice 4.1. i 4.2. prikazuju koeficijente korelacije prosječnih dnevnih vrijednosti polutanata – ugljikovog(II) oksida, dušikovih oksida, benzena te ozona i prosječnih dnevnih vrijednosti meteoroloških parametara; relativne vlažnosti zraka, temperature zraka, smjera vjetra i brzine vjetra za 2018. i 2019. godinu. Analizirani podatci prikazuju značajnu negativnu korelaciju između polutanata NO<sub>x</sub>, benzena, CO i ozona. Što je zapravo i očekivano jer ozon nastaje na račun utroška ovih polutanata. Ozon je u pozitivnoj korelaciji s temperaturom zraka i brzinom vjetra, dok relativna vlažnost zraka značajno negativno korelira s ozonom. Pozitivna korelacija između ozona i temperature zraka je i očekivana jer s povećanjem Sunčeve insolacije, koja je ključna za fotokemijske reakcije, raste i temperatura zraka. Negativna korelacija između ozona i relativne vlažnosti zraka je također očekivana jer za vrijeme hladnijih dana u godini relativna vlažnost zraka je znatno povišena, a intenzitet Sunčevog zračenja je znatno smanjen što rezultira smanjenim koncentracijama ozona. Ugljikov(II) oksid i benzen značajno pozitivno koreliraju s relativnom vlažnosti zraka budući da visoka relativna vlažnost pogoduje visokim koncentracijama ugljikovog(II) oksid i benzena jer se oni na taj način ne troše u kemijskim reakcijama za stvaranje ozona. Temperatura zraka značajno negativno korelira s koncentracijom ugljikovog(II) oksida, dušikovih oksida, benzena i relativnom vlagom zraka što je očekivano s obzirom na fotokemijske reakcije koje se odvijaju za vrijeme sunčanih dana u godini koje rezultiraju trošenjem primarnih polutanata u svrhu nastanka sekundarnog polutanta – ozona.

Podatci za 2018. i 2019. godinu su vrlo slični, no ipak se razlikuju u prosječnim dnevnim vrijednostima meteoroloških parametara, zbog toga koncentracije ugljikovog(II) oksida i

dušikovih oksida pozitivno koreliraju sa smjerom vjetrova u 2018. godini, dok ozon i benzen pokazuju negativnu korelaciju. Prema podacima iz 2019. godine vidljiva je negativna korelacija između ugljikovog(II) oksida, dušikovih oksida i benzena sa smjerom i brzinom vjetrova, dok ozon pokazuje pozitivnu korelaciju.



Slika 4.5. Dvodimenzionalan dijagram analize glavnih komponenta za Osijek, ( $O_3$ ) – ozon, ( $NO_x$ ) – dušikovi oksidi, ( $C_6H_6$ ) – benzen, ( $RV$ ) – relativna vlažnost, ( $t$ ) – temperatura, ( $SV$ ) – smjer vjetrova, ( $BV$ ) – brzina vjetrova tijekom 2018. i 2019. godine.

Izvorni podatci o meteorološkim parametrima i koncentracijama polutanata u obliku satnih prosjeka svrstani su u matricu te je napravljena analiza glavnih komponenti u cilju definiranja varijable koja opisuje njihovu međusobnu ovisnost. Analizom glavnih komponenta (Slika 4.5.) između meteoroloških parametara i promatranih zračnih polutanata može se vidjeti kako koncentracija ozona značajno pozitivno korelira s temperaturom zraka, a negativno korelira s  $NO_x$ , benzenom i relativnom vlagom zraka. Kao

što je i očekivano s obzirom na brojne kemijske reakcije u atmosferi; porastom temperature i insolacijom raste i udio ozona u zraku. Koncentracija benzena i dušikovih oksida značajno pozitivno korelira s relativnom vlagom zraka, budući da se tijekom hladnih zimskih mjeseci kada je Sunčevo zračenje izrazito slabo benzen i dušikovi oksidi ne troše za nastanak ozona [9,20,22].

## 5. ZAKLJUČAK

Ozon je sekundarni polutant koji fotokemijskim reakcijama nastaje u troposferi i stratosferi. Za nastanak ozona u nižoj troposferi ključni su njegovi prekursori: dušikovi oksidi i hlapljivi ugljikovodici. Iz rezultata je vidljivo da ozon koji nastaje u nižoj troposferi grada Osijeka ima karakterističan dnevni hod i njegova koncentracija ovisi o intenzitetu Sunčevog zračenja te stoga ozon ima karakterističan podnevni maksimum i jutarnji minimum. Iz rezultata analize povezanosti smjera vjetrova i koncentracije polutanta vidljiva je najmanja povezanost sa sjevernim i sjeveroistočnim vjetrom u gradu Osijeku s obzirom na blizinu Kopačkog rita – močvarno područje, dok je s južnim i jugozapadnim vjetrom najveća povezanost. Izvor ozona i dušikovih oksida u južnom i jugozapadnom dijelu grada Osijeka su promet i industrija, a izvor benzena i ugljikovog(II) oksida je u samom gradu i ovisi o ljudskim djelatnostima. Analizom podataka o koncentracijama polutanata i meteorološkim parametrima utvrđeno je da ozon pozitivno korelira s temperaturom zraka i brzinom vjetrova, a negativno s relativnom vlažnosti zraka i s ostalim polutantima. Analiza glavnih komponenata potvrđuje pozitivnu korelaciju ozona s temperaturom zraka, a benzena i dušikovih oksida s relativnom vlažnosti zraka.

## 6. LITERATURA

1. Atmosfera, *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2020. (Dostupno na: <https://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=4464> , pristupljeno: 7.8.2020.).
2. <https://www.britannica.com/science/atmosphere> (Pristupljeno: 7.8.2020.)
3. <https://spaceplace.nasa.gov/stratosphere/en/> (Pristupljeno: 9.8.2020.)
4. J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2006.
5. B. J. Finlayson-Pitts, J.N. Pitts, Jr., *Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications*, Elsevier, 1999.
6. <http://iszz.azo.hr/iskzl/postajad.html?pid=160&mt=1> (Pristupljeno: 11.8.2020.)
7. <http://iszz.azo.hr/iskzl/postajad.html?pid=160&mt=1#> (Pristupljeno: 11.8.2020.)
8. E. Kovač-Andrić, J. Brana, i V. Gvozdić, *Impact of meteorological factors on ozone concentrations modelled by time series analysis and multivariate statistical methods*, Ecological Informatics **4.2** (2009), 117-122.
9. E. Kovač-Andrić, T. Radanović, I. Topalović B. Marković i N. Sakač, *Temporal Variations in Concentrations of Ozone, Nitrogen Dioxide, and Carbon Monoxide at Osijek, Croatia*, Advances in meteorology, **2013** (2013), 1-7.
10. Troposfera, *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2020. (Dostupno na: <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=62460> , pristupljeno: 17.8.2020.).
11. J. Lelieveld, F. J. Dentener, W. Peters i M .C. Krol, *On the role of hydroxyl radicals in the self-cleansing capacity of the troposphere*. Atmospheric Chemistry and Physics, **4(9/10)** (2004), 2337–2344.
12. R. Atkinson, *Atmospheric chemistry of VOCs and Nox*, Atmospheric Environment, **34(12-14)** (2000) 2063–2101.
13. P. J. Crutzen, *The Role of NO and NO<sub>2</sub> in the Chemistry of the Troposphere and Stratosphere*. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, **7(1)** (1979) 443–472.
14. N. L. Ng i sur., *Nitrate radicals and biogenic volatile organic compounds: oxidation, mechanisms, and organic aerosol*, Atmos. Chem. Phys., **17** (2017), 2103–2162.
15. K. L. Feilberg, S. R. Sellevåg, C. J. Nielsen, D. W. T. Griffith, M. S. Johnson, *CO + OH → CO<sub>2</sub> + H: The relative reaction rate of five CO isotopologues*. Phys. Chem. Chem. Phys., **4** (2002), 4687–4693.

16. D. Simone, *The Production and Characterisation of High Purity Ozone and Experimental and Modelling Studies of Anomalous Oxygen Isotope Effects in the Formation of Carbon Dioxide from Irradiated Mixtures of Carbon Monoxide and Ozone or Oxygen*, Université Pierre et Marie Curie – Paris, Pariz, 2014.
17. A. Lengyel, K. Héberger, L. Paksy, O. Bánhidi, R. Rajkó, *Prediction of ozone concentration in ambient air using multivariate methods*, *Chemosphere*, **57(8)** (2004), 889–896.
18. <http://www.znanostblog.com/korelacije/> (Pristupljeno: 21.8.2020.)
19. Korelacija, *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2020. (Dostupno na: <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=33163>, pristupljeno 21.8.2020.)
20. E. Kovač-Andrić, G. Herjavić i H. Muharemović, *Hlapljivi ugljikovodici u graničnom sloju u Tikvešu, Park prirode Kopački rit*, *Kemija u industriji*, **62 (7-8)** (2013), 235-239.
21. J. T. Houghton i sur., *Climate Change 2001: The Scientific Basis*, Cambridge University Press, Cambridge, 2001.
22. V. Gvozdić, E. Kovač-Andrić i J. Brana, *Influence of Meteorological Factors NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CO and PM<sub>10</sub> on the Concentration of O<sub>3</sub> in the Urban Atmosphere of Eastern Croatia*, *Environmental Modeling & Assessment*, **16(5)** (2011), 491–501.
23. M. Čavrak, Modeliranje i simulacija onečišćenja zraka nad širim riječkim područjem, Magistarski rad, Sveučilište u Rijeci, Tehnički fakultet, Rijeka, 2006.
24. Temperaturna inverzija, *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2020. (Dostupno na : <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=27719>: , pristupljeno 26.8.2020.)