Analiza podataka o atmosferskim polutanatima mjerenim u Slavonskom Brodu u ljetnom periodu 2013. godine

Varaždinac, Marinela

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

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:182:878029

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek



Sveučilište J.J.Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Marinela Varaždinac

Analiza podataka o atmosferskim polutantima mjerenim u Slavonskom Brodu u ljetnom periodu 2013. godine

Analysis of atmospheric pollutants data measured in Slavonski Brod during summer period of year 2013

Završni rad

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

Osijek, 2015.

Sažetak:

Atmosferski polutanti značajno utječu na zdravlje živih bića i biljnih vrsta. Veliki problem predstavlja visoka koncentracija polutanata u gradskim sredinama. U ovom radu prikazani su rezultati mjerenja volumnih koncentracija ozona, benzena, sumporovodika, dušikovih oksida i lebdećih čestica na području Slavonskog Broda u ljetnom periodu 2013. godine, kao i svojstva svakog od polutanata. Mjerna postaja nalazi se na povišenju i u blizini rafinerije koja se smatra glavnim proizvođačem polutanata.

Ključne riječi: Atmosfera, polutanti

Abstract:

Atmospheric pollutants have a big impact on live beings and plants. The biggest problem is the high pollutant concentration in the urban areas. This analysis presents the results of measuring the volume concentrations of ozone, benzene, hydrogen sulfide, nitrogen oxides and particulate matter, in the area of Slavonski Brod, during the summer period of 2013. Also, the properties of each pollutant are explained. Measuring station is located on an elevation, near the refinery, which is considered the main source of the pollutants.

Keywords: Atmosphere, pollutants

Sadržaj:

1. Uvod
2. Literaturni pregled
   - 2.1. Atmosfera
   - 2.2. Kemija stratosfere
   - 2.3. Kemija troposfere
   - 2.4. Atmosferski polutanti
     - 2.4.1. Spojevi sumpora
     - 2.4.2. Spojevi dušika
     - 2.4.3. Spojevi ugljika
     - 2.4.4. Lebdeće čestice
     - 2.4.5. Ozon
   - 2.5. Meteorološki utjecaji
   - 2.6. Utjecaj polutanata na zdravlje
   - 2.7. Obrada rezultata mjerenja
3. Eksperimentalni dio
   - 3.1. Opis mjerne postaje
   - 3.2. Postupak mjerenja koncentracije polutanata
   - 3.3. Skupljanje i obrada podataka
   - 3.4. Rezultati i rasprava
     - 3.4.1. Koncentracije polutanata
     - 3.4.2. Koncentracije polutanata i meteorološki parametri
4. Zaključak
5. Literatura

1. Uvod

Atmosfera je dinamičan sustav plinova koji su nužni za život na Zemlji. Polutanti su kemijski spojevi iz zraka koji mogu naštetiti živim bićima ili okolišu. Oni mogu biti u krutom, tekućem ili plinovitom stanju. Kemijski sastav atmosfere može se promijeniti zbog prirodne emisije plinova (vulkani i grmljavina) ili zbog emisije spojeva uzrokovane ljudskom aktivnošću (promet, industrija itd.). Polutanti se dijele na primarne i sekundarne. Primarni polutanti su spojevi koji se direktno emitiraju tijekom nekog procesa (npr. pepeo iz vulkanskih erupcija). Sekundarni polutanti se ne emitiraju direktno već se stvaraju putem reakcija primarnih polutanata (npr. troposferski ozon).

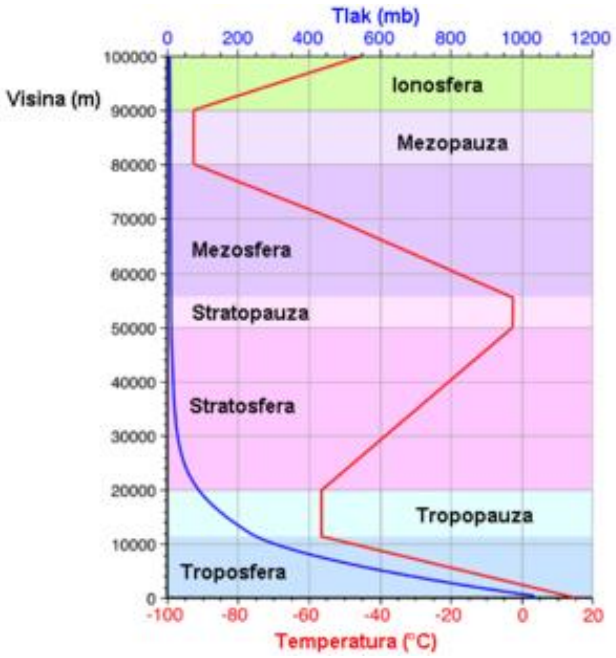
Područje Slavonskog Broda bilježi veliku zagađenost atmosferskim polutantima, a cilj ovog završnog rada je objasniti njihovu važnost, podrijetlo i povezanost s atmosferskim promjenama i meteorološkim parametrima. Proučavani vremenski period je ljetni period 2013. godine.

2. Literaturni pregled

2.1.Atmosfera

Atmosfera je Zemljin plinoviti omotač, koji nije statični sustav, nego se mijenja u vremenu. Pod pojmom atmosfera se podrazumijeva zrak, odnosno, smjesa plinova koja okružuje Zemlju. Osnovni sastojci zraka su dušik (78,09%), kisik (20,95%), argon (0,93%), u promjenjivim količinama vodena para (0-4%) i ugljikov dioksid (0,03%), a u tragovima vodik, helij, ozon, metan, amonijak, ugljikov monoksid, kripton i ksenon. Količina vodene pare mijenja se ovisno o temperaturi, a udio se smanjuje s visinom. U najnižim slojevima atmosfere se mogu naći i sitne čestice anorganskog (prašina, sol, pepeo) i organskog podrijetla (mikrobi i pelud), te olovni, dušikovi i sumporni spojevi i čađe, što je posljedica emisija industrije i prometa. Atmosfera nema granicu završetka prema svemiru već postaje sve rjeđa prema vanjskim dijelovima svemira. Granica je proizvoljno obilježena Karmanovom linijom na oko 100 km udaljenosti od Zemljine površine.

Prema temperaturi, atmosfera se dijeli na troposferu, stratosferu, mezosferu, termosferu i egzosferu. Tropopauza, stratopauza i mezopauza su granice između navedenih slojeva. Troposfera je najniži sloj Zemljine atmosfere, čija je prosječna visina 10-12 km u srednjem pojasu, 16-18 km u ekvatorskom dijelu i 6-8 km na polovima Zemlje. Za nju je značajan konstantan pad temperature za oko 0,65°C na svakih 100 m visine, prema tome je na granici troposfere njena temperatura između -50°C (polarni dijelovi) i -80°C (ekvatorski dijelovi)[8]. Nakon troposfere se nalazi stratosfera (na visini od 10 km, a na polovima oko 8 km), u njoj temperatura neprestano raste od oko -50°C na polovima, odnosno -80°C na ekvatorskim dijelovima, do 0°C. Atmosfera se prema elektromagnetskim svojstvima dijeli na ionosferu, magnetosferu i van Allenove pojaseve zračenja[10]. Sloj između 50 i 80 km naziva se mezosfera i u njemu temperatura zraka opada s visinom, da bi na vrhu dosegnula vrijednost od -85 do -90°C. Iznad mezosfere, pa sve do 500 km se proteže termosfera, u kojoj temperatura raste s visinom.



Slika 2.1. Slojevi atmosfere i promjene temperature i tlaka s visinom

2.2. Kemija stratosfere

Stratosfera je sloj atmosfere koji se prostire između mezosfere i troposfere. U svom donjem dijelu se zove još i ozonosfera. Sloj je stabilan zbog temperaturne inverzije (viši slojevi su topliji, a hladni zrak je u nižim slojevima). Među značajnijim molekulama stratosfere ističe se ozon koji ovdje apsorbira ultraljubičasto zračenje te se raspada na atomski (O) i molekulu kisika (O_2). Što je veća udaljenost od Zemlje, veći je i udio ultraljubičastih (UV) zraka, pa time i udio ozona. Iznad 120 km, kisik se pojavljuje isključivo u obliku ozona. Stratosfera sadrži 90% atmosferskog ozona. Visoke koncentracije ozona se javljaju i u ozonskim rupama (rukavcima) ozonosfere. Ozon je ovome sloju prisutan u volumnim udjelima te se izražava u dijelovima na milijun (ppm). Prema mehanizmu S. Chapmana iz 1930. godine ciklus stratosferskog ozona može se prikazati u nizu reakcija:

$$(1) \quad O_2 + h\nu \rightarrow O + O$$

$$(2) \quad + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$$

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

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

Najprije molekula kisika apsorbira ultraljubičasto zračenje pri čemu se stvara atomski kisik (1). Potom se stvoreni atomski kisik spaja s drugom molekulom kisika tvoreći ozon (2). M pritom predstavlja bilo koju molekulu u zraku (N_2 ili O_2) koja apsorbira višak energije stabilizirajući tako reakciju. Apsorbiranjem zračenja molekula ozona se raspada (3) te nastali atomski kisik potom može ponovno reagirati razarajući druge molekule ozona (4). Posljednja reakcija u stratosferi se odvija sporo što objašnjava postojanje tolike koncentracije ozona u stratosferi. No, koncentraciju ozona u stratosferi neposredno kontroliraju manje koncentracije dušikovih oksida prema reakcijama:

(5) $NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$

(6) $NO_2 + O \rightarrow NO + O_2$

Prema reakciji (5), dušikov (II) oksid reagira s ozonom pri čemu je moguća njegova oksidacija u dušikov (IV) oksid. Ukoliko oksidacija poprima velike razmjere te se odvija bez prisustva ozona, dolazi do stvaranja sve veće koncentracije ozona što može predstavljati ozbiljnu štetu za okoliš. S druge strane, neke umjetno stvorene kemikalije poput klorfluorugljika (CFC, poznati pod nazivom "freoni"), razaraju ozon preko niza kataliziranih reakcija, dok se ti sami spojevi zbog velike inertnosti ne mogu razgraditi.

2.3. Kemija troposfere

Troposfera je sloj koji leži uz Zemljinu površinu. Najniži je, najgušći i najtopliji dio atmosfere. Najviši je na ekvatoru, dok je na polovima najniži. Ta razlika u visini posljedica je toga što je zrak u ekvatorskom pojasu izložen jačem solarnom zračenju i zagrijavanju, koje jače utječe na širenje zraka nego u polarnim pojasevima. Promjene atmosferskih svojstava, a time i promjena vremena odvija se u ovom sloju. Temperatura unutar sloja opada kako udaljenost raste, dok je tlak maksimalan u razini mora, a smanjuje se s porastom udaljenosti od površine Zemlje. Premda se većina Sunčeva zračenja jačih valnih duljina otklanja u stratosferi, jedan dio svjetlosti prodire u sloj troposfere potičući tako fotokemijske reakcije.

Hidroksilni radikali predstavljaju glavne pokretače takvih reakcija. Značajan čimbenik u kemiji troposfere čini i prisutnost velike koncentracije vodene pare, dok se većina kemijskih reakcija u ovom sloju temelji na stvaranju i razaranju ozona. Fotolizom dušikovog dioksida u troposferi se stvara atomski kisik koji potom reakcijama kao u stratosferi stvara ozon, koji se nadalje razara s dušikovim oksidom prema reakciji:

$$(7) \quad O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$$

Oksidacija dušikovog oksida u dušikov dioksid provodi se i s drugim molekulama (hidroksilni radikali) jer bi u protivnom koncentracije ozona bile bitno smanjene. U atmosferi s većim udjelom polutanata, niz reaktivnih molekula poput ugljikovodika ili ugljikovog monoksida ulaze u ciklus reakcija oksidacije dušikovog dioksida u dušikov oksid. Ukoliko se ravnoteža bitno pomiče u smjeru navedene oksidacije, može doći do stvaranja sve većeg udjela ozona što može predstavljati štetu za okoliš. Prisutnost ozona u troposferi, osim stvaranjem fotokemijskim reakcijama, može imati stratosfersko podrijetlo (procesi difuzije i intruzije) ili može biti posljedica izboja u atmosferi. S obzirom da navedene fotokemijske reakcije uključuju brojne polutante kao prekursore ili pokretače takvih reakcija, ovakav izvor ozona u troposferi može ukazati na samu onečišćenost atmosfere kao posljedicu ljudskog djelovanja. Troposferski ozon se tako može stvoriti oksidacijom reaktivnih ugljikovodika (RH) uz prisutne dušikove okside:

$$(8) \quad RH + OH \rightarrow R + H_2O$$

$$(9) \quad R + O_2 \rightarrow RO_2$$

$$(10) \quad RO_2 + NO \rightarrow RO + NO_2$$

$$(11) \quad RCH_2O + O_2 \rightarrow RCHO + HO_2$$

$$(12) \quad HO_2 + NO \rightarrow OH + NO_2$$

$$(13) \quad NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O \quad (2x)$$

$$(14) \quad O + O_2 \rightarrow O_3 \quad (2x)$$

$$(15) \quad \sum: RH + 4O_2 \rightarrow RCHO + H_2O + 2O_3$$

Ukupna reakcija ovog ciklusa ukazuje na to da se stvaraju dvije molekule ozona po svakoj molekuli ugljikovodika i jednoj molekuli karbonilnog spoja. Molekule karbonilnih spojeva tako ponovno ulaze u kemijske reakcije stvaranja novih molekula ozona. Ugljikov monoksid ima utjecaj na oksidaciju NO u NO_2, dok sam omjer NO/NO_2 bitno utječe na udio ozona u atmosferi. Same koncentracije plinova u troposferi npr. ozona (O_3), vodene pare, hlapljivih ugljikovodika (VOC, eng. *Volatile Organic Compounds*), dušikovog monoksida i dušikovog dioksida (NO_x), u međuovisnosti su s koncentracijom hidroksilnih radikala. Oksidacija s hidroksilnim radikalima može se izbjeći kada su navedeni plinovi izravno emitirani u stratosferu, bez prijenosa preko tropopauze. Ozon u troposferu može doći putem intruzije stratosferskog zraka što se očituje povišenjem koncentracije ozona s porastom visine što upućuje na intruzije kao značajan izvor ozona u troposferskom sloju.

2.4. Atmosferski polutanti

Atmosferski polutanti su tvari koje nisu dio prirodne atmosfere. Oni mogu imati antropogeno (ljudska djelatnost), biogeni (djelovanje biljnih organizama) i geogeno (procesi u prirodi) podrijetlo[2]. To su plinovi ili čestice koje u većim koncentracijama predstavljaju opasnost za zdravlje živih bića i ravnotežu u prirodi. Četiri su vrste procesa kojima se polutanti mogu naći u atmosferi, a to su emisije, kemijske reakcije, depozicija i transport.

Polutanti se dijele na primarne i sekundarne[3]. Primarni su oni koji izravnom emisijom dospiju u atmosferu, dok su sekundarni stvoreni u nizu kemijskih reakcija iz primarnih polutanata. Neki od primarnih su lebdeće čestice, spojevi ugljika (CO, CO_2, CH_4, VOC (eng. *Volatile Organic Compounds*), oksidi dušika, oksidi sumpora i halogeni spojevi. Neki od sekundarnih polutanata su sumporna i dušična kiselina, ozon te organski i anorganski aerosoli.

2.4.1. Spojevi sumpora

Glavni izvor sumpora u atmosferi su goriva čijim sagorijevanjem nastaje sumporov dioksid[4]. Značajni spojevi sumpora u atmosferi su sumporovodik (H_2S), dimetil-sulfid (CH_3SCH_3),

ugljikov disulfid (CS_2), karbonil sulfid (OCS), i sumporov (IV) oksid (SO_2) (Tablica 2.1), sumpor je tako u atmosferi prisutan u 5 oksidacijskih stanja. Spojevi oksidacijskih stanja -2 ili -1 se brzo oksidiraju uz hidroksilne i druge radikale, što ograničava njihov boravak u atmosferi na nekoliko dana. S porastom oksidacijskog broja raste topljivost sumporovih spojeva u vodi, pa su oni s manjim oksidacijskim brojem u plinovitom stanju, a oni s većim (+6) često u obliku aerosola. Dimetilsulfid (DMS) je sumporov spoj čiji su izvor emisije oceani, stvaraju ga morski fitoplanktoni te se preko granične površine mora i zraka prenosi u atmosferu gdje reagira s hidroksilnim i nitratnim radikalima pritom stvarajući metilsumporastu kiselinu (MSA). Karbonilni sulfid je jedan od najčešćih sumporovih spojeva u atmosferi zbog male reaktivnosti u troposferi, uz SO_2 je jedini sumporov spoj koji ulazi u stratosferu. Sumporov dioksid je otrovni plin nadražujućeg mirisa. Nastaje reakcijom sumpora i kisika pri visokim temperaturama. Glavni izvori emisije su industrijski (prerada nafte, fosilna goriva) i geogeni (erupcije vulkana, šumski požari). Ima jaku tendenciju reagirati s kisikom iz zraka dajući SO_3:

$$(16)\quad 2SO_2+O_2 \rightarrow 2SO_3$$

S obzirom na malu brzinu reakcije bez prisutstva katalizatora u plinovitoj fazi, reakcija je zanemariva kao izvor atmosferskog SO_3. Dominantne reakcije SO_2 su one s hidroksilnim radikalima:

$$(17)\quad SO_2 + OH^{\bullet} + M \rightarrow HOSO_2^{\bullet} + M$$

Nakon čega slijedi regeneracija HO_2 radikala:

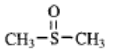
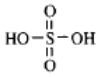
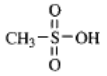
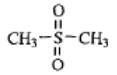
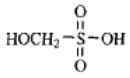
$$(18)\quad HOSO_2^{\bullet} + O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + SO_3$$

Sumporov trioksid se potom, uz prisutnost vodene pare, brzo prevodi u sumpornu kiselinu:

$$(19)\quad SO_3 + H_2O + M \rightarrow H_2SO_4 + M$$

S obzirom na reakcije s OH radikalima i lako uklanjanje depozicijom, životni vijek sumporovog dioksida u atmosferi iznosi oko tjedan dana.

Tablica 2.1. Spojevi sumpora u atmosferi

Oksidacijsko stanje	Kemijski spoj		Kemijska struktura	Fizikalno stanje tvari u atmosferi
	Naziv	Formula		
-2	Sumporovodik	H_2S	H−S−H	Plin
	Dimetil sulfid (DMS)	CH_3SCH_3	CH_3-S-CH_3	Plin
	Ugljikov disulfid	CS_2	S=C=S	Plin
	Karbonilni sulfid	OCS	O=C=S	Plin
	Metiltiol	CH_3SH	CH_3-S-H	Plin
-1	Dimetil disulfid	CH_3SSCH_3	$CH_3-S-S-CH_3$	Plin
0	Dimetil sulfoksid	CH_3SOCH_3		Plin
4	Sumporov dioksid	SO_2	O=S=O	Plin
		$SO_2 \cdot H_2O$		Tekuće
	Disulfitni ion	HSO_3^-		Tekuće
	Sulfitni ion	SO_3^{2-}		Tekuće
6	Sumporna kiselina	H_2SO_4		Aerosol
	Disulfatni ion	HSO_4^-		Tekuće/aerosol
	Sulfatni ion	SO_4^{2-}		
	Metilsumporasta kiselina	CH_3SO_3H		Plin/aerosol
	Dimetilsulfon	$CH_3SO_2CH_3$		Plin
	Hidroksimetil sumporasta kiselina (HMSA)	$HOCH_2SO_3H$		Tekuće

2.4.2. Spojevi dušika

Goriva koja sadrže dušik prilikom sagorijevanja stvaraju elementarni dušik, a udio koji ne podliježe pretvorbi stvara dušikov oksid, NO. Zatim je moguća oksidacija NO u NO_2 i ti

spojevi su združeni pod oznakom NO_x. Dušikov dioksid ima sposobnost otpuštanja kisikovog atoma prema reakciji:

$$(20)\quad NO_2 \rightarrow NO + O$$

Jaka trostruka veza između atoma čini molekulu dušika inertnom i kemijski stabilnom, što znači da nije uključena u kemijske reakcije troposfere i stratosfere. Neki važniji dušikovi spojevi u atmosferi su dušikov (I) oksid, dušikov (II) oksid, dušikov (IV) oksid, dušična kiselina i amonijak. N_2O je bezbojan plin koji ima prirodne emisijske izvore (bakterije u tlu), NO se emitira prirodno i antropogeno, dok NO_2 u atmosferu dolazi procesima sagorijevanja ili oksidacijom NO[4]. Dušična kiselina je produkt oksidacije dušikovog dioksida u atmosferi, a zbog dobre topljivosti u vodi, lako podliježe depoziciji na površni u obliku vodenih kapljica. Uz prisutnost amonijaka može stvarati amonijev nitrat (NH_4NO_3) kao aerosol. Amonijak u atmosferu dolazi uglavnom prirodnim emisijama. Nitratni radikal ($NO_3^{\bullet}$) važan je čimbenik u kemiji troposfere, jak oksidans, prisutan posebice tijekom noći u većim koncentracijama. U troposferi se stvara prema reakcijama:

$$(21)\quad NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3^{\bullet} + O_2$$

Fotoliza NO_3 tijekom dana se odvija vrlo brzo prema reakcijama:

$$(22)\quad NO_3 + h\nu \rightarrow NO + O_2$$

$$(23)\quad NO_3 + h\nu \rightarrow NO_2 + O$$

Udio NO, odnosno NO_2 u zraku može biti dobar pokazatelj udjela oksidiranog dušika. Mjerenja tijekom desetljeća pokazuju da izolirani ruralni predjeli imaju znatno niže koncentracije dušikovih spojeva od manje izoliranih predjela ili gradskih sredina, što upućuje na većinom antropogeno podrijetlo ovakvih spojeva u atmosferi.

2.4.3. Spojevi ugljika

Među najznačajnijim spojevima ugljika u atmosferi su ugljikov monoksid, ugljikov dioksid i hlapljivi ugljikovodici (eng. *Volatile Organic Compounds*)[4]. Značajan udio CO se stvara

oksidacijom metana uz hidroksilni radikal, a izravnom emisijom dolazi zbog tehnoloških procesa, gorenja biomase i oksidacije nemetanskih ugljikovodika. Udjeli CO u troposferi su oko 40-200 ppb, dok se zadržava 30-90 dana. Isto kao i dušikovi oksidi, ima utjecaj na stvaranje ozona u troposferskom sloju, a maksimalni doprinos se pokazuje mehanizmom:

$$(24)\quad CO + OH^{\bullet} \rightarrow CO_2 + HO_2^{\bullet}$$

$$(25)\quad HO_2^{\bullet} + NO \rightarrow NO_2 + OH^{\bullet}$$

$$(26)\quad NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O_3$$

$$(27)\quad \sum: CO + 2O_2 + h\nu \rightarrow CO_2 + O_3$$

Maksimalan doprinos je moguć ukoliko su velike koncentracije NO_x, koje bi omogućile svaku reakciju hidroksilnog radikala s NO, u tom bi se slučaju stvorila jedna molekula ozona na svaku reakciju CO i hidroksilnog radikala. Hlapljivi organski spojevi uključuju niz ugljikovodika koji imaju različite izvore emisije. Velik udio u atmosferi je antropogenog podrijetla (motori, rafinerije, sredstva za čišćenje, boje, lakovi). Porastom koncentracije VOC u zraku može porasti i koncentracija hidroksilnih radikala. Pri manjim omjerima VOC/NO_x hidroksilni radikali se uklanjaju reakcijom s NO_2, dok povećanjem koncentracije NO_x može doći do usporavanja nastanka ozona. Utjecaj VOC može se predočiti pojednostavljenim mehanizmom gdje je ova skupina ugljikovodika označena s RH prema reakcijama:

$$(28)\quad RH + OH \rightarrow RO_2 + H_2O$$

$$(29)\quad RO_2 + NO \rightarrow NO_2 + R'CHO + HO_2$$

$$(30)\quad HO_2 + NO \rightarrow NO_2 + OH$$

$$(31)\quad OH + NO_2 \rightarrow HNO_3$$

$$(32)\quad HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$$

$$(33)\quad RO_2 + HO_2 \rightarrow ROOH + O_2$$

$$(34)\quad NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O_3$$

$$(35)\quad O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$$

Mehanizam započinje oksidacijom ugljikovodika (RH) s hidroksilnim radikalom pri čemu se stvara alkilperoksilni radikal, RO_2 (28) koji nadalje reagira s NO stvarajući HO_2 radikal (29). Dolazi do oksidacije NO u NO_2 (30) i stvaranja HNO_3 (31). HO_2 radikali međusobno reagiraju

stvarajući nove spojeve, a preostali NO_2 stupa u reakcije stvaranja ozona (34) do ponovne oksidacije u NO_2.

2.4.4. Lebdeće čestice

Osim plinova, u atmosferi se nalaze tvari koje su kao krutine ili tekućine raspršene u zraku. To su aerosoli ili lebdeće čestice pod oznakom PM (eng. *Particulate Matter*). Aerosoli se uglavnom nalaze u nižim dijelovima troposfere, a dijele se prema aerodinamičkom promjeru[3]. Čestice većih promjera (1-10 μm) se raznose vjetrom (morska sol, prašina, krhotine i sl.). Fine čestice promjera manjeg od 1 μm se stvaraju kondenzacijom plinova u atmosferi (glavni sastojci čestica su sulfati, nitrati, ugljik i metali), a najvažniji izvor emisije je sagorijevanje tvari. Imaju sposobnost raspršenja svjetlosti čime mijenjaju smjer zraka bez apsorpcije zračenja, što za posljedicu ima ograničavanje vidljivosti u atmosferi. Pri velikoj relativnoj vlažnosti zraka, aerosoli apsorbiraju vodu, čime raste njihov volumen i nastaje zamagljenost zraka (aerosolni sustavi: prašina, magla, dim, smog, čađa, izmaglica i sl.)[6]. Lebdeće se čestice iz atmosfere mogu ukloniti depozicijom na Zemljinu površinu (suha depozicija) ili pripajanjem kapljica koje stvaraju oblaci (mokra depozicija). Njihov vijek trajanja je kratak, od nekoliko dana do par tjedana. Pretežno su sastavljene od vodene otopine sumporne kiseline (w= 60-80%).

2.4.5. Ozon

Među glavnim iritirajućim tvarima fotokemijskog onečišćenja je ozon, no u kemizam njegova nastajanja uz primarni fotolitički korak uključene su mnoge reakcije, ponajprije s ugljikovodicima. Pritom nastaju aldehidi, peroksidi i drugi spojevi s izrazito štetnim djelovanjem. Hidroksilni radikal je najvažnija vrsta u krugu reakcija koje vode nastanku ozona u troposferi. Pri tome reakcija između hidroksilnog radikala i ugljikovodika pokreće taj ciklus, dok reakcija disocijacije dušikova dioksida vodi nastanku ozona. Ove dvije reakcije odvijaju se jednakom brzinom samo pri određenom množinskom omjeru ugljikovodika i dušikovih oksida, koji ovisi o vrsti ugljikovodika prisutnih u zraku. Povećana koncentracija dušikovih

oksida djeluje na stvaranje troposferskog ozona, a nastajanje ozona povećava se povećanjem koncentracije ugljikovodika. Izvori dušikovih oksida središta su velikih gradova i izgaranje različitih vrsta fosilnih goriva. Nastajanje ozona u ruralnom području osjetljivo je na koncentracije hlapljivih ugljikovodika. Meteorološki uvjeti koji favoriziraju visoku koncentraciju ozona uključuju visoke temperature zraka, niske količine vlage, veći udio sati sunčeve svjetlosti, visoko zračenje, manja brzina vjetra. Iz toga se da zaključiti da je fotokemijsko zagađenje često pri uvjetima anticiklone ljeti[4].

2.5. Meteorološki utjecaji

Atmosferski zrak se neprestano giba, a relativna vlažnost i temperatura se mijenjaju. Ti aspekti su vezani s kvalitetom zraka, koja ovisi o emisijama i stvaranju polutanata, njihovom prijenosu s jednog područja na drugo te njihovom uklanjanju iz atmosfere[7]. Meteorološki uvjeti zapravo određuju razmjer, mjesto i vrijeme zagađenja. Većina emisija plinove dovodi u troposferu, nakon čega polutanti mogu biti raspršeni ili su koncentrirani s malim volumenima, što vodi do onečišćenja. Dobro ili loše miješanje zraka i polutanata ovisi o temperaturi i brzini vjetra. Ako su uvjeti stabilni, pri brzini vjetra jednakoj nuli, dolazi do sporog vertikalnog miješanja. Temperaturne inverzije predstavljaju ograničenu mogućnost miješanja zraka i veću stabilnost atmosferskih uvjeta[9]. Uz inverziju i slab vjetar je prijenos polutanata ograničen pa se očekuje veća koncentracija u području izvora emisija. Vertikalno miješanje zraka povezano je s promjenama temperature s visinom u atmosferi[2].

2.6. Utjecaj polutanata na zdravlje

Posljedica razvoja tehnologije i sve većih urbanih središta je velik udio polutanta, oko 60%, koju ulazi u atmosferu putem antropogenog djelovanja. Neki od tih polutanata su dušikovi oksidi, benzen i ugljikov monoksid, iz kojih mogu nastati drugi polutanti, poput ozona. Bilježi se i pojava fotokemijskog smoga, koji je prvi put uočen u Los Angelesu 1940-ih godina. Identificiran je kao produkt fotokemijskih reakcija prekursora (dušikovi oksidi i hlapljivi

ugljikovodici) i Sunčeve svjetlosti, čime nastaju ozon i drugi sekundarni polutanti. Neki sekundarni polutanti (sulfati, nitrati, organski aerosoli)[6] se mogu prenositi tisućama kilometara depozicijom, što uzrokuje pojavu tzv. „kiselih kiša“. Što se tiče utjecaja polutanata na ljudsko zdravlje, treba uzeti u obzir njihovu koncentraciju, trajanje izloženosti (sekunde, minute, sati, dani, mjeseci i godine), smještaj mjesta i blizina prometa te populaciju izloženu polutantima. Većina ih u ljudsko tijelo ulazi disanjem i shodno tome su organi dišnog sustava u najvećoj opasnosti. Sumporov dioksid, koji u atmosferu dolazi sagorijevanjem goriva koja sadrže sumpor, je plin čije veće koncentracije vode do iritacije plućnog tkiva i predstavljaju problem oboljelima od astme. Dušikovi oksidi (NO_x) najčešće nastaju kao ispušni plinovi prometala, njihove velike koncentracije smanjuju sposobnost vida i povećavaju rizik od akutnih i kroničnih bolesti respiratornog sustava. Ugljikov monoksid je plin čije udisanje smanjuje udio kisika u krvi te vodi do glavobolje, vrtoglavice, gubitka svijesti i u najgorem slučaju smrti. Njegove visoke koncentracije mogu narušiti neurološki i kardiovaskularni sustav te mišićno tkivo. Ozon u troposferi može imat štetno djelovanje, pa tako može izazvati iritaciju očiju, pogoršanje bolesti dišnog sustava te predstavljati štetu za biljne i životinjske organizme[1]. Lebdeće čestice su polutanti koji predstavljaju opasnost za ljudsko zdravlje jer se unose u organizam putem disanja kroz nos i usta, manje mogu prodrijeti u dublje dijelove dišnog sustava, pa čak i do krvi. Zbog malih dimenzija ih je teško detektirati i teško je pratiti njihov točan kemijski sastav. U skupini hlapljivih organskih spojeva nalaze se benzen, toluen, ksilen i slični spojevi, koji mogu uzrokovati glavobolje, mučnine, oštećenja jetre i bubrega, centralnog živčanog sustava, dišnog sustava i alergijske reakcije na koži. U težim su slučajevima mogući tumori kod životinja. U manjim količinama se metaboliziraju u tijelu i uklanjaju putem urina, a u većim količinama mogu biti kancerogeni.

2.7. Obrada rezultata mjerenja

Izmjerene koncentracije plinova u atmosferi se najčešće izražavaju satnim prosjecima. Oni predstavljaju slučajnu varijablu opisanu funkcijom gustoće raspodjele. Najbolje se prikazuje grafički, prikazom učestalosti pojavljivanja u ovisnosti o koncentraciji. Postoje i metode neosjetljive na oblik razdiobe, najpogodnije su kad postoje velika odstupanja od srednje

vrijednosti, a zovemo ih robustnom statistikom. Jedna od tih metoda se koristi za usporedbu različitih i nepravilnih razdioba, a temelji se na kvantilima, koji se mogu definirati kao inverzna funkcija kumulativne razdiobe vjerojatnosti. Prilikom opisa kvantilima, sve mjerne vrijednosti se poredaju po veličini u rastućem nizu. Za ocjenu kakvoće zraka su najznačajniji 0,95 i 0,98 percentili. Uz određeni vremenski period u kojem se kontinuirano pratila koncentracija polutanta na jednom mjernom mjestu, statistički se obrađuju satni prosjeci pa razdoblje od N dana obuhvaća 24 skupa podataka sa po N članova, koji će se poredati u rastućem nizu i kojima će se pridružiti odgovarajući percentili. Mjerni rezultati se mogu uspoređivati i s meteorološkim parametrima čime se utvrđuje njihova povezanost. Pri tome se koriste oblici multivarijantne analize, kao što je multipla linearna regresija, faktorska analiza i analiza glavnih komponenata[1].

3. Eksperimentalni dio

3.1. Opis mjerne postaje

Mjerna postaja nalazi se u Slavonskom Brodu, čija je populacija oko 63 000. Stanica se nalazi na povišenju od oko 20m i locirana je u zapadnom predgrađu, 45.6° sjeverno i17.59° istočno, blizu rijeke Save i zone utjecaja rafinerije u susjednoj Bosni i Hercegovini. Grad je okružen planinskim lancem Dilj na sjeveru i rijekom Savom na jugu. Godišnja prosječna temperatura je 11°C. Mjerna postaja u Slavonskom brodu je dio nacionalne mreže za kontinuirani nadzor kvalitete zraka, Hrvatskog Ministarstva zaštite okoliša i prirode. Mreža nadzire koncentracije NO_2, H_2S, SO_2, $PM_{2.5}$ i O_3, temperaturu, relativnu vlažnost, brzinu i smjer vjetra te vlažnost zraka[2].



Slika 3.1. Mjerna postaja u Slavonskom Brodu

3.2. Postupak mjerenja koncentracije polutanata

Koncentracije svih polutanata mjere se automatskim analizatorom. Sumporov dioksid se dokazuje UV fluorescencijom, ozon UV apsorpcijom, dušikov dioksid kemiluminiscencijom, $PM_{2.5}$ apsorpcijom beta zračenja, bezen i buta-1,3-dien plinskom kromatografijom (fotoionizirajuća detekcija), sumporovodik katalitičkom oksidacijom (UV fluorescencija)[11]. Temelj spektrofotometrijskih mjerenja koncentracije je Lambert-Beerova jednadžba. Tako koeficijent apsorpcije ozona i iznosi iznosi 308 ± 4 cm^{-1} atm^{-1} pri temperaturi od 273,15 K i tlaku od 101325 Pa. Sastav uzorka zraka s obzirom na polutant prikazuje se instrumentom u volumnim udjelima (ppb) ili masenoj koncentraciji (μg m^{-3}) što predstavlja automatski preračun iz izmjerenog tlaka i temperature uzorka. Instrument izvodi radno i kontrolno mjerenje kao dva ciklusa mjerenja kako bi se izbjegle promjene u intenzitetu zračenja lampe. Prilikom mjerenja atmosferskih mikrokonstituenata potrebna je kalibracija zbog nemogućnosti ponavljanja jednom odrađenog eksperimenta. Okolnosti ovakvog mjerenja zahtijevaju precizan fotometar pa se tako fotometar namijenjen za kalibraciju koristi za kalibriranje s čistim kalibracijskim plinovima, a ne za mjerenja u okolišu.

3.3. Skupljanje i obrada podataka

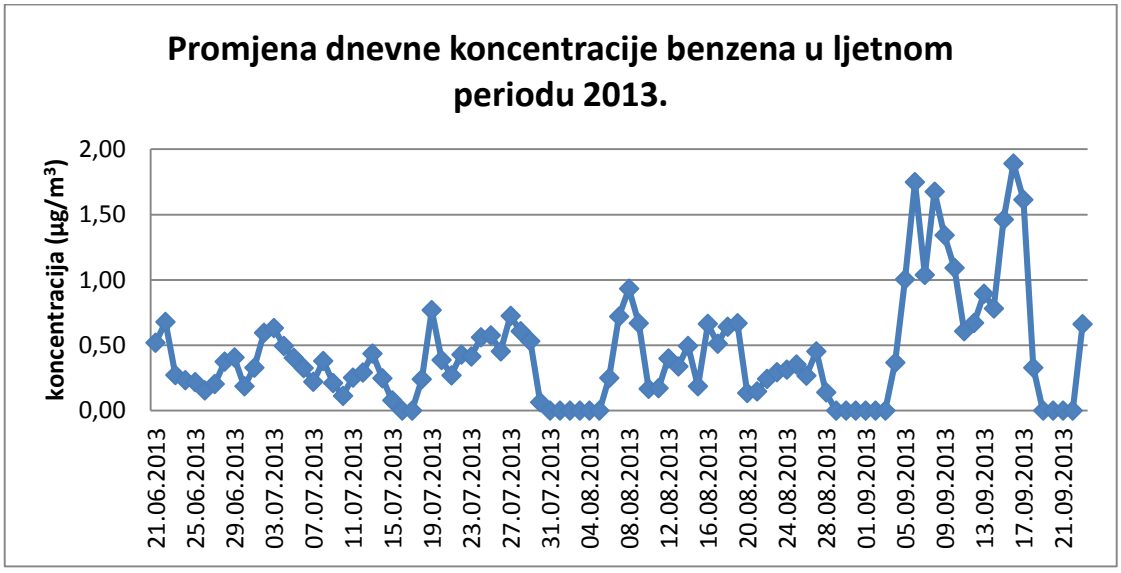
Podaci su prikupljeni u mjernoj postaji u Slavonskom Brodu, mjerene su koncentracije polutanata tijekom cijele godine, svake tri minute i uprosječeni su dobiveni podatci na satne vrijednosti koncentracije svakog pojedinog polutanta. Koncentracije su izražene u µg/m3, a obrada je napravljena u programu Microsoft Excel.

3.4. Rezultati i rasprava

3.4.1. Koncentracije polutanata

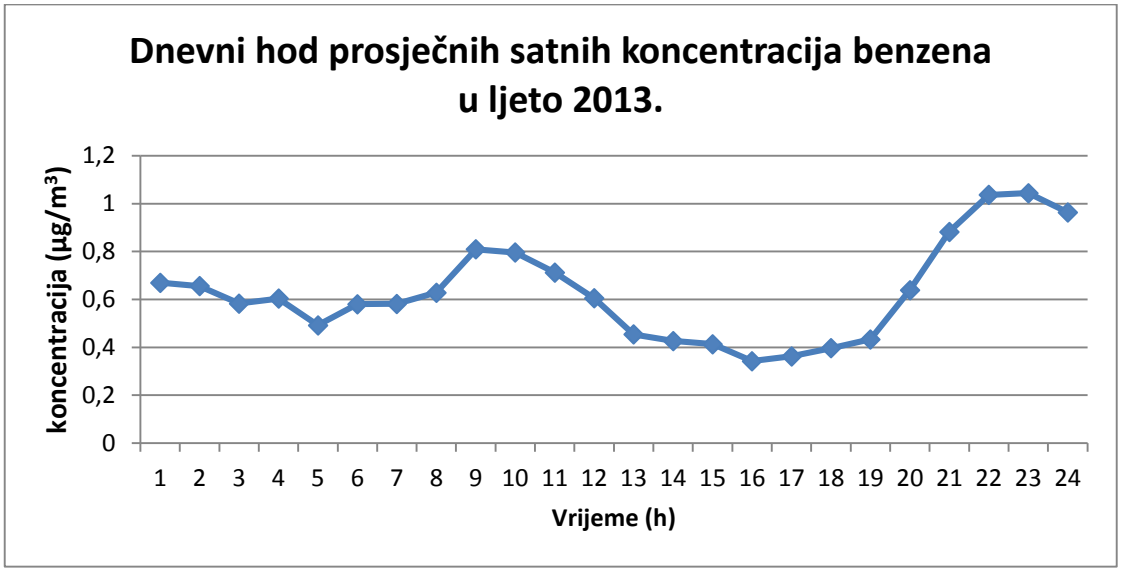
Polutanti koji su analizirani su benzen, NO_x, H_2S, ozon i lebdeće čestice. U obzir je uzet ljetni period 2013. (21.6.2013.-23.9.2013.). Važno je naglasiti da svaki od polutanata ima svoju

graničnu vrijednost koja ne bi trebala biti prekoračena[5]. Prema Zakonu o zaštiti zraka[12], u 24 sata granične vrijednosti polutanata (u µg/m^3) iznose 5 za H_2S (ne smije biti prekoračena više od 7 puta tijekom kalendarske godine), 80 za NO_x (ne smije biti prekoračena više od 7 puta tijekom kalendarske godine), 5 za benzen, 25 za lebdeće čestice i 120 za ozon.



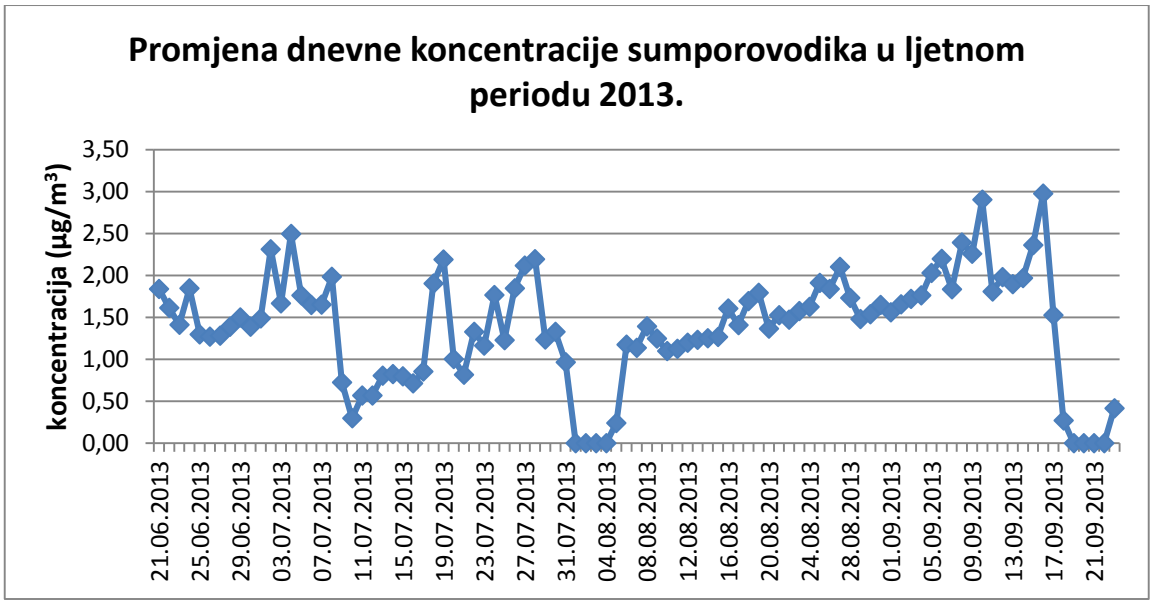
Slika 3.4.1. Prikaz promjene koncentracije benzena (u µg/m^3) u ljetnom periodu 2013. godine

U ljetnom periodu su vrijednosti benzena bile prihvatljive, tek pred kraj razdoblja se vidi nešto veći porast. Granična vrijednost nije bila prekoračena.



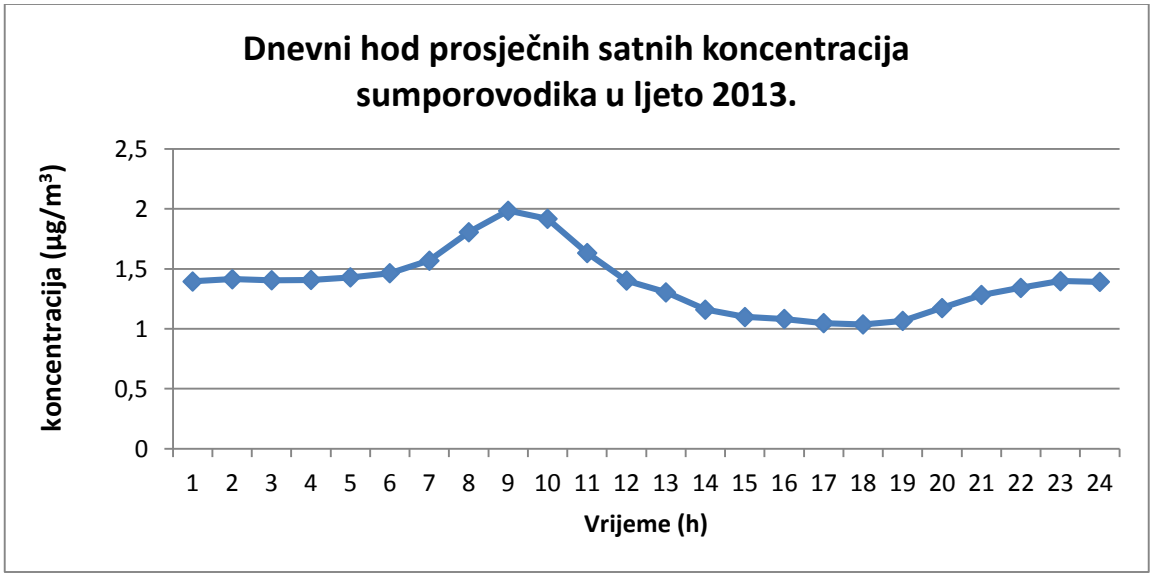
Slika 3.4.2. Prikaz dnevnog hoda prosječnih satnih koncentracija benzena (µg/m^3)

Iz grafičkog prikaza dnevnog hoda benzena, vidljivo je da je koncentracija značajnije raste u kasnim večernjim satima, dok je najniža u popodnevnim i jutarnjim.



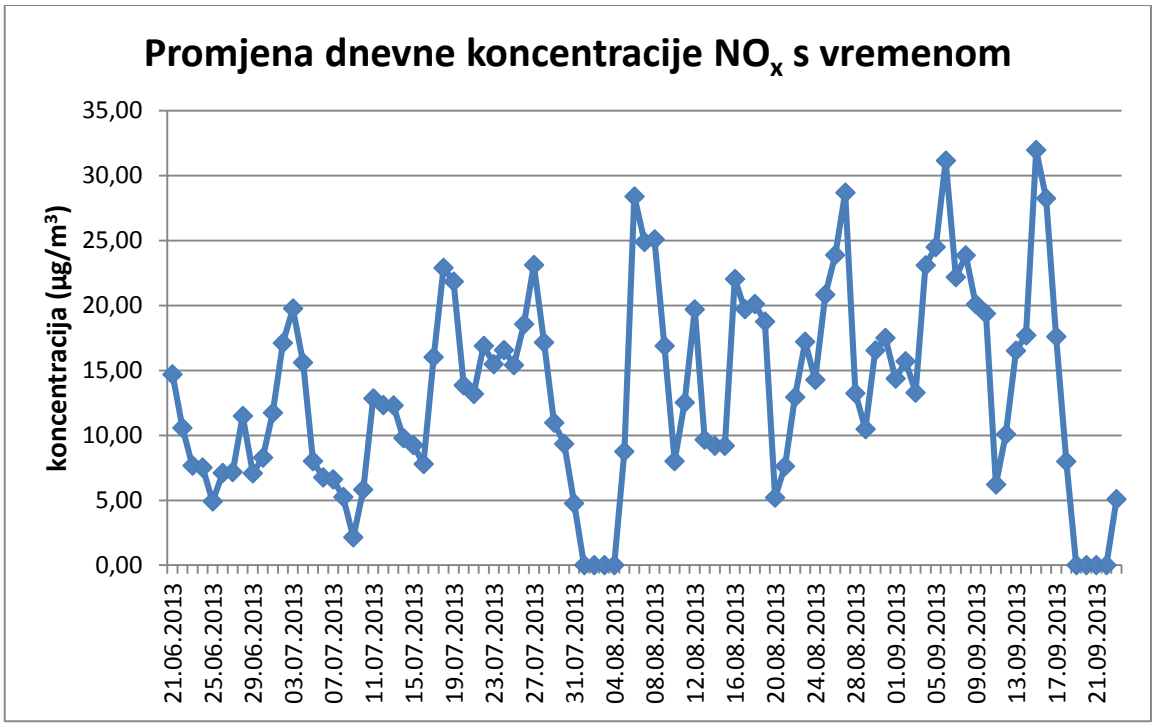
Slika 3.4.3. Prikaz promjene koncentracije H_2S (µg/m^3) u ljetnom periodu 2013. godine

Koncentracija sumporovodika također nije prešla graničnu vrijednost, iako je najveća bila krajem ljetnog perioda.



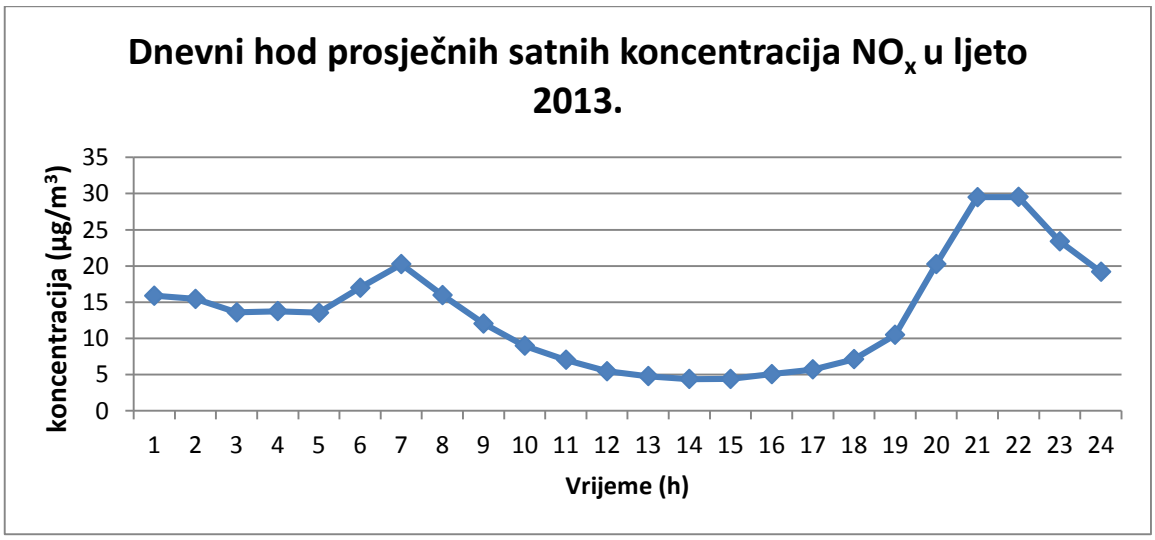
Slika 3.4.4. Prikaz dnevnog hoda prosječnih satnih koncentracija sumporovodika (µg/m^3)

Koncentracija sumporovodika najveća je u jutarnjim i prijepodnevnim satima, zbog antropogenog djelovanja, dok je najniža tijekom večeri.



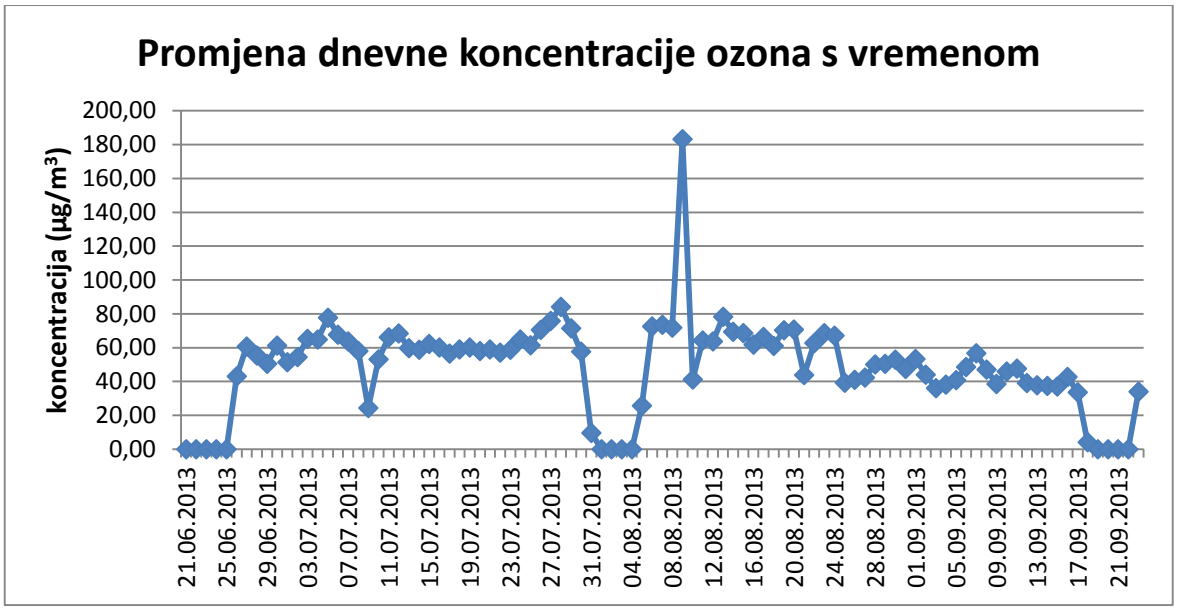
Slika 3.4.5. Prikaz promjene koncentracije NO_x ($\mu g/m^3$) u ljetnom periodu 2013. godine

Koncentracije dušikovih oksida, također, su porasle pred kraj ljetnog perioda ali nisu prešle graničnu vrijednost od 80$\mu g/m^3$.



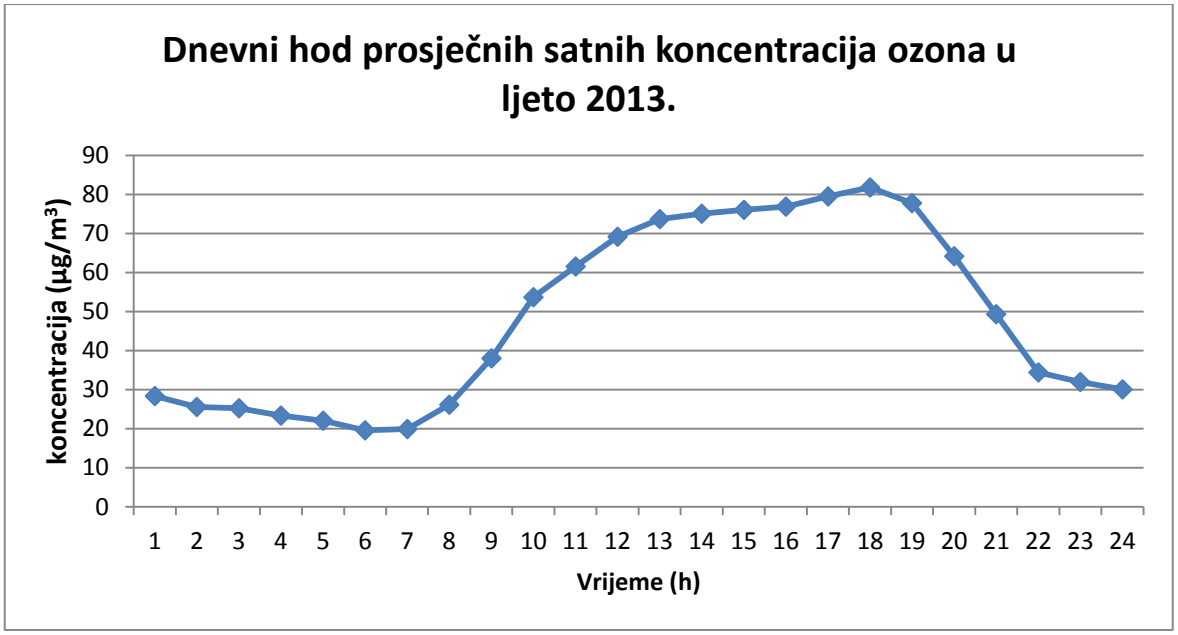
Slika 3.4.6. Prikaz dnevnog hoda prosječnih satnih koncentracija NO_x ($\mu g/m^3$)

Koncentracija NO_x maksimalnu koncentracija doseže tijekom večernjih sati, dok je najniža tijekom poslijepodneva jer tada se isti troše u fotokemijskim reakcijama.



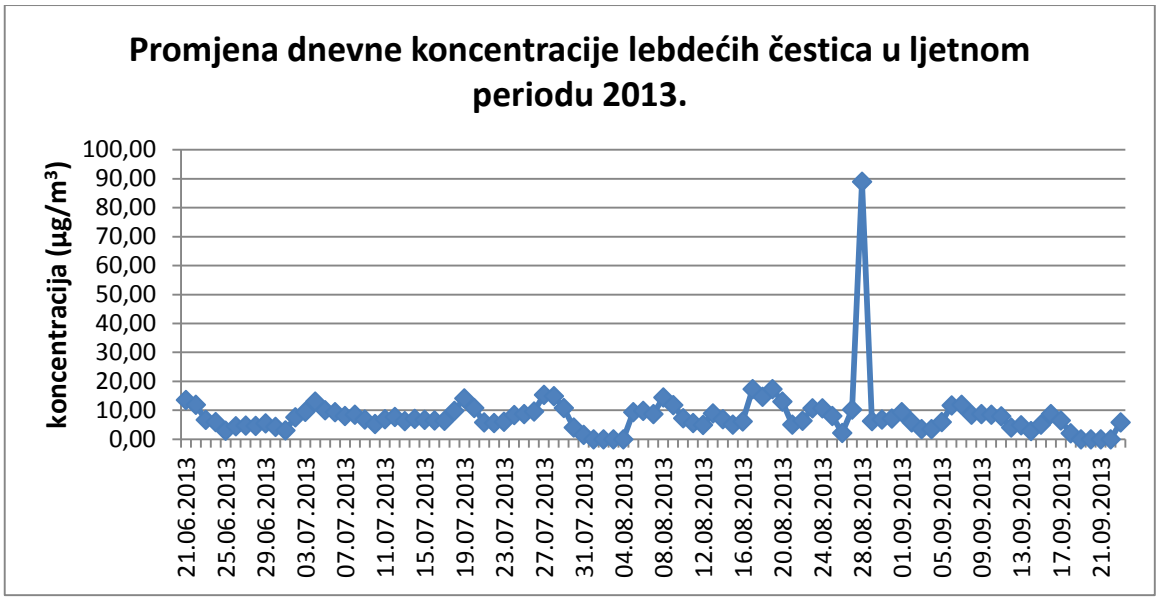
Slika 3.4.7. Prikaz promjene koncentracije ozona (µg/m^3) u ljetnom periodu 2013. godine

Koncentracija ozona bila je najviša sredinom promatranog perioda te je prešla graničnu vrijednost od 120µg/m^3.



Slika 3.4.8. Prikaz dnevnog hoda prosječnih satnih koncentracija ozona (µg/m^3)

Iz grafičkog se prikaza vidi da je koncentracija ozona najviša tijekom dana jer nastaje u fotokemijskim reakcijama, dok je tijekom noći i ranih jutarnjih sati niska.



Slika 3.4.9. Prikaz promjene koncentracije lebdećih čestica (µg/m^3) u ljetnom periodu 2013. godine

Vrijednost lebdećih čestica se u cijelom periodu nalazila tek nešto ispod granične, dok je pred kraj perioda drastično porasla iznad granične vrijednosti.

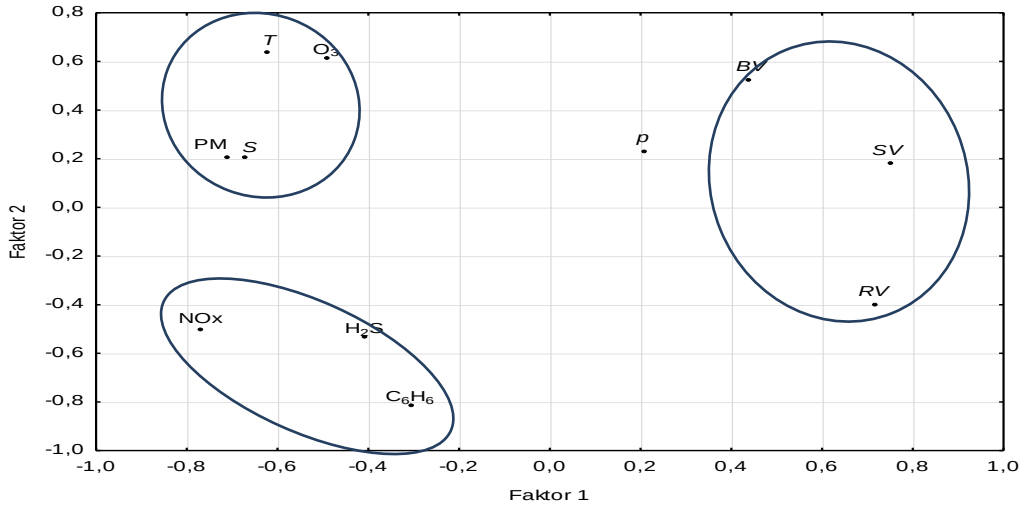


Slika 3.4.10. Prikaz dnevnog hoda prosječnih satnih koncentracija lebdećih čestica (µg/m^3)

Koncentracija lebdećih čestica niska je u jutarnjim satima, dok tijekom dana kontinuirano raste.

3.4.2. Koncentracije polutanata i meteorološki parametri

Koncentraciju polutanata moguće je usporediti s određenim meteorološkim parametrima te tako utvrditi njihovu povezanost. Podatci pojedinih meteoroloških parametara (relativna vlažnost zraka (*RV*/%), smjer vjetra (*SV*/ °), brzina vjetra (*BV*/ m s^{-1}), atmosferski tlak (*p*/ hPa), temperatura zraka (*T*/ °C), Sunčeva insolacija (*S*/ %)) dobiveni su iz *Državnog hidrometeorološkog zavoda.* Pri usporedbi koriste se oblici multivariantne analize, konkretno faktorska analiza, koja identificira faktore koji objašnjavaju interkorelacije izvornih varijabli i time određuju strukturu varijabilnosti, a posljedica je redukcija dimenzionalnosti prostora. Pri redukciji dimenzionalnosti prostora iz *p* dimenzija (izvorni podatci) izvornog prostora ekstrahira se *k* (*k*≤*p*) linearnih kombinacija tih latentnih varijabli koje će u značajnoj proporciji objasniti ukupnu varijabilnost. Slika 3.4.11. pokazuje povezanost promatranih varijabli. Koncentracija ozona povezana je s temperaturom zraka i sunčevom insolacijom, što je očekivano s obzirom na to da se ozon formira fotokemijskim reakcijama. Dušikovi oksidi, benzen i sumporovodik doprinose razgradnji ozona te nisu u pozitivnoj korelaciji s ozonom. Također, vidljivo je da atmosferski tlak nije povezan s niti jednom varijablom.



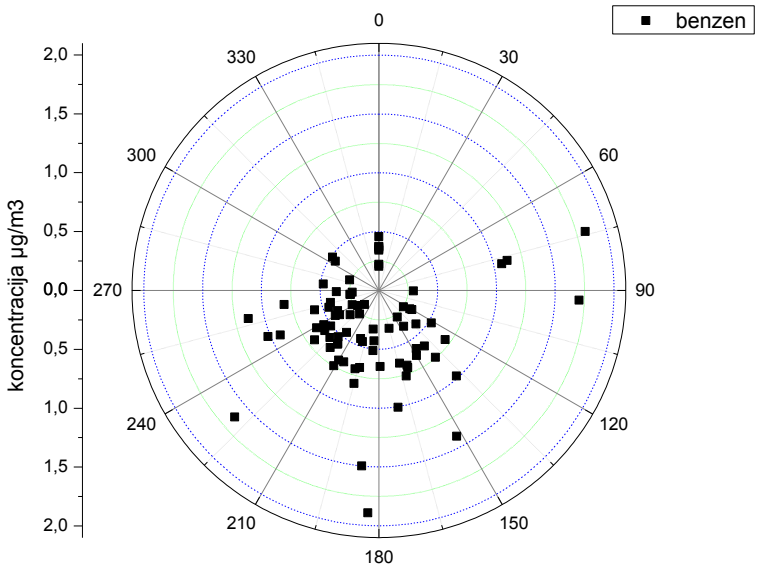
Slika 3.4.11. Grafički prikaz faktorske analize mjerenih polutanata i meteoroloških parametara

Tablica 3.4.1. Korelacijski koeficijenti za prosječne satne koncentracije polutanata (benzen (C_6H_6), sumporovodik (H_2S), dušikovi oksidi (NO_x), ozon (O_3), lebdeće čestice (PM)) i meteoroloških parametara (relativna vlažnost zraka (*RV*/%), smjer vjetra (*SV*/ °), brzina vjetra (*BV*/ m s^{-1}), atmosferski tlak (*p*/ hPa), temperatura zraka (*T*/ °C), Sunčeva insolacija (*S*/ %)

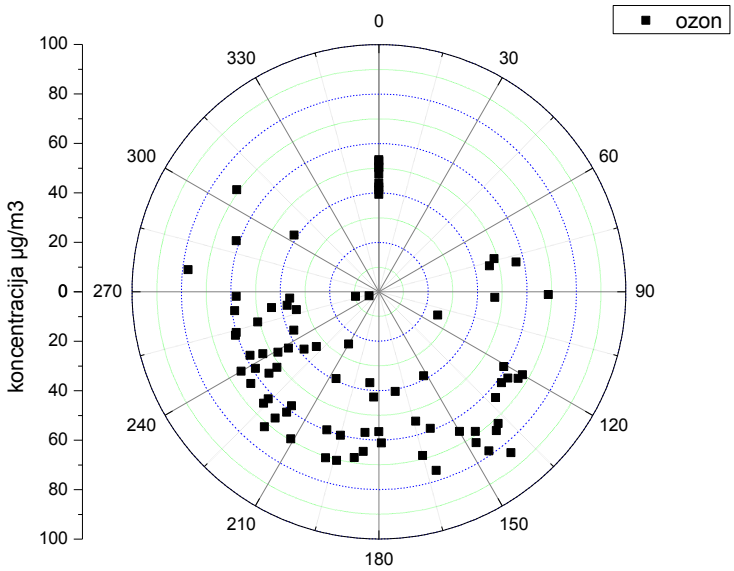
	N=69, p < 0,05000												
	Sr. vrijed.	Std.Dev.	*RV*	*SV*	*BV*	*p*	*T*	*S*	C_6H_6	H_2S	NOx	O_3	PM
RV	68,14	10,24	1,00	0,48	0,02	-0,06	-0,57	-0,67	0,04	0,01	-0,38	-0,46	-0,42
SV	17,40	5,11	0,48	1,00	0,41	0,06	-0,29	-0,34	-0,31	-0,34	-0,61	-0,24	-0,41
BV	1,42	0,50	0,02	0,41	1,00	0,11	0,01	-0,26	-0,39	-0,25	-0,58	0,10	-0,11
p	1005,81	3,81	-0,06	0,06	0,11	1,00	-0,08	0,02	-0,36	0,01	-0,26	-0,08	-0,19
T	20,69	3,81	-0,57	-0,29	0,01	-0,08	1,00	0,44	-0,33	-0,05	0,17	0,67	0,63
S	61,66	25,93	-0,67	-0,34	-0,26	0,02	0,44	1,00	-0,00	0,08	0,45	0,28	0,31
C_6H_6	0,65	0,39	0,04	-0,31	-0,39	-0,36	-0,33	-0,00	1,00	0,50	0,60	-0,29	0,12
H_2S	1,52	0,57	0,01	-0,34	-0,25	0,01	-0,05	0,08	0,50	1,00	0,53	-0,05	0,29
NOx	14,97	6,96	-0,38	-0,61	-0,58	-0,26	0,17	0,45	0,60	0,53	1,00	0,07	0,34
O_3	58,42	20,94	-0,46	-0,24	0,10	-0,08	0,67	0,28	-0,29	-0,05	0,07	1,00	0,47
PM	8,10	3,55	-0,42	-0,41	-0,11	-0,19	0,63	0,31	0,12	0,29	0,34	0,47	1,00

Izračunati korelacijski koeficijenti (Tablica 3.4.1.) potvrdili su rezultate faktorske analize.

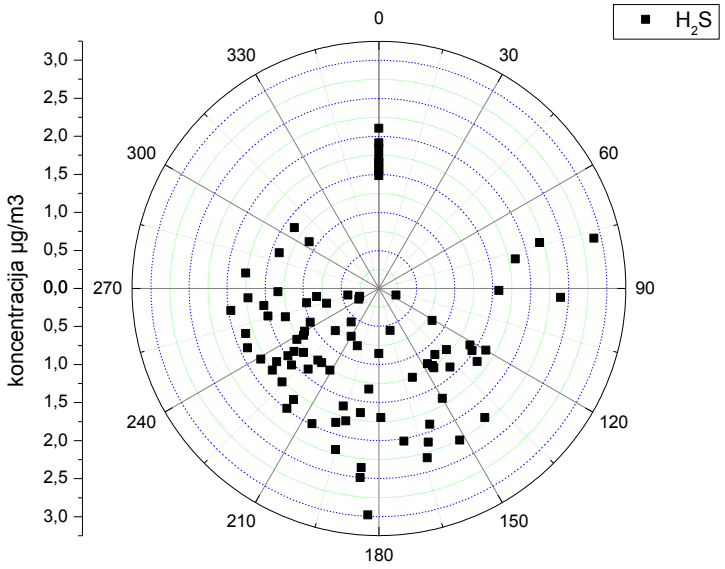
Uzimajući u obzir koncentraciju pojedinog polutanta i određenog smjera vjetra, može se dobiti statistički profil povezanosti koncentracije polutanta sa smjerom vjetra. Na slikama *3.4.12.* – *3.4.16.* prikazana je povezanost koncentracije pojedinog polutanta sa smjerom vjetra, za ljetno razdoblje 2013. godine u Slavonskom Brodu. Prema slikama se može vidjeti da je koncentracija pojedinih polutanata gotovo ista za vjetrove iz smjera juga, istoka i zapada, dok vjetrovi iz smjera sjevera značajno ne pridonose ukupnoj koncentraciji polutanata. No u slučaju analize povezanosti smjera vjetra s koncentracijom PM čestica slika je drugačija, naime ovdje je izvor PM čestica blizu mjerne postaje.



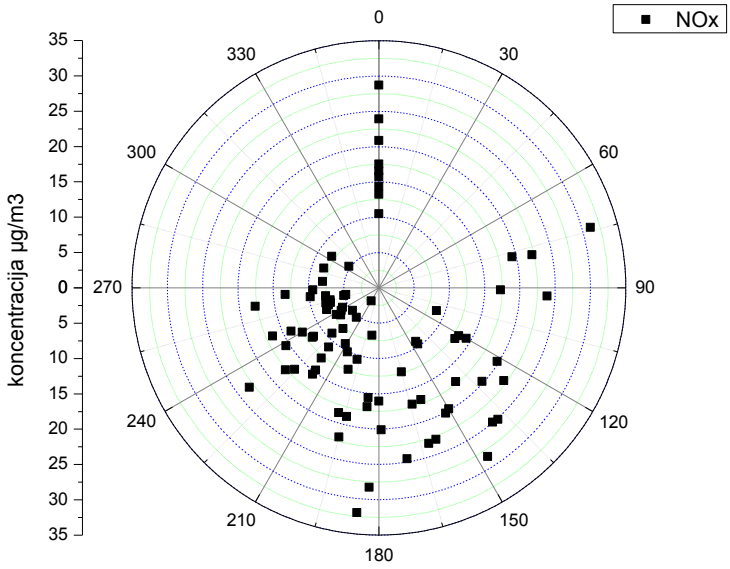
Slika 3.4.12. Polarni dijagram povezanosti smjera vjetra sa satnom koncentracijom benzena



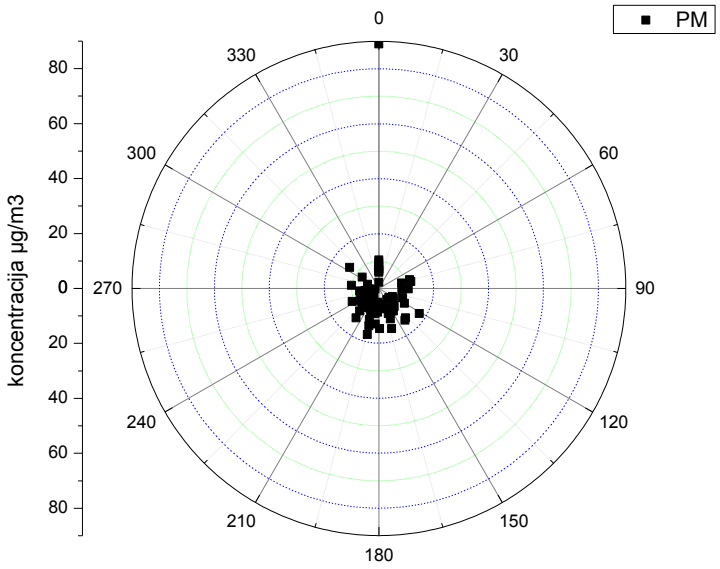
Slika 3.4.13. Polarni dijagram povezanosti smjera vjetra sa satnom koncentracijom ozona



Slika 3.4.14. Polarni dijagram povezanosti smjera vjetra sa satnom koncentracijom sumporovodika



Slika 3.4.15. Polarni dijagram povezanosti smjera vjetra sa satnom koncentracijom dušikovih oksida



Slika 3.4.16. Polarni dijagram povezanosti smjera vjetra sa satnom koncentracijom lebdećih čestica

4. Zaključak

Polutanti u troposferi mogu imati izrazito nepovoljan učinak na ljudsko zdravlje, kao i na prinos biljaka i razne materijale. U atmosferi se mogu javljati kao posljedica ljudskog djelovanja, aktivnosti biljaka ili mikroorganizama te određenih procesa u prirodi.

U ljetnom periodu 2013. godine, u Slavonskom Brodu, mjerene su koncentracije benzena, sumporovodika, dušikovih oksida, ozona te lebdećih čestica. Prema dobivenim podacima, većina polutanata ne prelazi propisane granične vrijednosti, a podrijetlo njihove emisije najčešće je antropogeno djelovanje. Utvrđena je i povezanost koncentracija polutanata s meteorološkim parametrima faktorskom analizom, koja je pokazala da samo atmosferski tlak nije povezan s niti jednim polutantnom.

5. Literatura

[1] E. Kovač-Andrić et al. / Ecological Informatics 4 (2009) 117–122

[2] V. Gvozdić et al.: Air Pollution Issue, Coll. Antropol. 35 (2011) 4: 1135–1141

[3] http://www.britannica.com/science/air-pollution

[4] http://www.dhmz.htnet.hr/

[5] http://slavonski-brod.hr/index.php/zagadjenje-zraka

[6] A. Alebić-Juretić, T. Cvitaš, L. Klasinc, Aerosoli u kemiji atmosfere, Zaštita atmosfere (0350-1973) 16 (1988), 2; 73-77

[7] D. Ehhalt, M. Prather, Atmospheric Chemistry and Greenhouse Gases, 234-264, IPCC, 2001

[8] Crutzen, P.J., and P.H. Zimmermann, The changing photochemistry of the troposphere, Tellus, 43AB, 136–151,1991

[9] IPCC, Climate Change 1995: The Science of Climate Change, Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK, 572 p.,1996.

[10] http://www.ucar.edu/communications/gcip/m7sssystem/m7pdfc3.pdf

[11] http://globalchange.mit.edu/files/document/MITJPSPGC_Rpt25.pdf

[12] Zakon o zaštiti zraka (Vlada RH (2014): Zakon o zaštiti zraka, Narodne novine, Zagreb, 47/14.)