

Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Sonja Srdanović

Dugotrajne promjene u koncentracijama polutanata u zraku

- istraživanje skrivenih ciklusa

Završni rad

Mentor:

doc. dr. sc. Vlatka Gvozdić

Osijek, 2013.

Sažetak

Svrha ovog rada bila je pronalaženje nevidljivih ciklusa u koncentracijama onečišćivača i vrijednostima praćenih meteoroloških parametara na području Slavenskog Broda. Istovremeno su istraženi mogući utjecaji meteoroloških parametara na prostornu i vremensku dinamiku tih onečišćivača.

Na temelju mjerenja onečišćujućih tvari na mjernoj postaji u Slavenskom Brodu provedena je Fourierova analiza kvalitete zraka u 2010. godini. Analiza je obuhvatila sljedeće onečišćivače: H₂S, O₃, NO₂, SO₂ i lebdeće čestice (PM_{2,5}). Provedena je i Fourierova analiza podataka satnih koncentracija meteoroloških parametara: temperature, relativne vlage i brzine vjetra. Pored uobičajenih, rezultati provedene Fourierove analize ukazali su na postojanje zajedničkih varijacija među onečišćivačima, ali i postojanje zajedničke periodičnosti između koncentracija nekih onečišćivača i praćenih meteoroloških parametara.

Ključne riječi: zrak, onečišćivači, meteorološki parametri, Fourierova analiza

Abstract

The purpose of this paper was to analyze pollutant concentration in urban and industrial area of Slavonski Brod so as determine correlation with meteorological parameters. Due to results of pollution measurements, Fourier analysis was applied to these time series. H₂S, O₃, NO₂, SO₂ and PM_{2.5} particles were measured in 2010. During that time hourly concentration of pollutants were measured and their cycles were observed. This paper confirms the existence of common peaks in the period region which most probably are connected to meteorological influences.

Keywords: air, pollutants, meteorological parameters, Fourier analysis

Sadržaj

1. Uvod	5
2. Literaturni pregled	6
2.1. Istraživanje pojava periodičnosti.....	6
2.2. Fourierova analiza	6
2.3. Onečišćujuće tvari u atmosferi	7
2.3.1. H ₂ S	7
2.3.2. PM _{2,5}	8
2.3.3. O ₃	9
2.3.4. SO ₂	10
2.3.5. NO ₂	10
3. Eksperimentalni dio	11
3.1. Lokacija	11
3.2. Analiza podataka	12
4. Rezultati eksperimentalnog rada	12
5. Diskusija rezultata eksperimentalnog rada	31
6. Zaključak	33
7. Literatura	34

1. Uvod

U ovom su radu obrađeni podaci mjerne postaje u Slavonskom Brodu tijekom 2010. godine kada su mjerene koncentracije sljedećih onečišćujućih tvari: H_2S , O_3 , NO_2 , SO_2 , lebdećih čestica ($PM_{2.5}$) i meteoroloških parametara: temperature, relativne vlage i brzine vjetra. U obradi podataka primijenjena je jedna od metoda analize vremenskih serija, Fourierova analiza u svrhu dobivanja informacija o varijacijama koncentracija zračnih onečišćivača, ali i o utjecaju antropogenih i meteoroloških faktora.

Naizgled nepravilne varijacije u satnim koncentracijama atmosferskim onečišćivača i meteoroloških parametara analizirane su metodom Fourierove transformacije nakon čega je bilo moguće uočiti da naizgled nepravilne varijacije u vrijednostima praćenih parametara, sadrže do tada nevidljive cikluse. Opažene cikluse nastojalo se objasniti, odnosno povezati s antropogenim utjecajima, utjecajima meteorologije, sezonskim dobima, lokacijom mjerne postaje, industrijom urbanog područja Slavanskog Broda, ali i prekograničnog područja Bosne i Hercegovine.

Rad je podijeljen u nekoliko poglavlja. Iza uvoda slijedi pregled dosadašnjih istraživanja vezanih uz primjenu metoda vremenskih serija na atmosferske podatke, a potom i osvrt na prirodu atmosferskih onečišćivača detektiranih u Slavonskom Brodu. U tom je dijelu izvršen osvrt i na moguće posljedice prekoračenja dozvoljenih koncentracija. Nakon toga je opisana mjerna postaja, način na koji su podatci obrađeni prije primijenjene metode, a potom i korištena metoda. Slijede rezultati rada i diskusija rezultata te se na samom kraju nalaze zaključak i korištena literatura.

2. Literaturni pregled

2.1. Istraživanje pojava periodičnosti

Pojave periodičnosti u atmosferskim podacima detektirane uz pomoć primjene Fourierove metode zabilježene su na raznim lokacijama.^{[1]-[7]} Što je više periodičnosti u pojavama poznato, lakše je uočiti, a potom i otkloniti nastale nepravilnosti. Analize podataka kvalitete zraka u frekvencijskoj domeni pridonose boljem razumijevanju periodičnih svojstava te daju značajne informacije o vremenskim i prostornim skalama „skrivenih“ procesa. Dok su kratkoročne promjene u koncentracijama zračnih onečišćivača povezane s pojavama koje se odvijaju na lokalnom nivou, sezonske će promjene i daljinski transport postati vidljivi pri nižim frekvencijama spektra.^[4] U prikazima ovisnosti koncentracija onečišćivača o vremenu, moguće je uočiti uglavnom dnevne i godišnje cikluse, ali ne i one teže uočljive, a koje mogu biti povezane sa meteorološkim utjecajima. Metoda Fourierove analize primijenjena na vremenske serije zračnih onečišćivača metoda je koja može dati značajne informacije o prirodi procesa i otkriti teško vidljive ili nevidljive cikluse.

2.2. Fourierova analiza

Promatranjem nekoga vremenskog signala ne može se ustvrditi sadržaj informacije, ona je sadržana u signalu, ali nije razlučiva. Razlaganje signala je moguće izvesti transformacijom vremenskog signala u frekvencijsko područje. Frekvencijske komponente svojom amplitudom, frekvencijom i fazom predstavljaju sadržaj informacija. Jedna od temeljnih transformacija koje vremenski signal transformiraju u frekvencijsko područje je Fourierova transformacija.

Postavlja se pitanje zašto Fourier. Jer je moguće formirati funkciju $f(x)$ koja bi bila suma serije sinusa i kosinusa kao izraza frekvencije. Bilo koja serija podataka koja se sastoji od n podataka može biti prikazana analizom, na način da se harmonijska funkcija pronalazi u svakom podatku i sumira cijelu seriju po jednadžbi (1):

$$y_t = \bar{y} + \sum_{k=1}^{\infty} \left\{ A_k \cos \left[\frac{2\pi kt}{T} \right] + B_k \sin \left[\frac{2\pi kt}{T} \right] \right\} \quad (1)$$

gdje su A i B Fourierovi koeficijenti, t predstavlja vrijeme, a k harmonijski broj.

Karakteristike vremenskih nizova koje su Fourierovim transformacijama preinačene u frekvencijsku domenu najčešće se prikazuju grafički, u obliku periodograma, tj. Fourierovog linijskog spektra. Takvi grafički prikazi, nazvani još i spektri snage (engl. power spectrums), predstavljaju kvadriranu amplitudu: $C_k^2 = A_k^2 + B_k^2$ kao funkciju frekvencija (ili perioda). Najveće vrijednosti periodograma ukazuju na najvažnije cikluse, stoga je iz takvih prikaza moguće procijeniti doprinos sezonskih, tjednih ili dnevnih promjena ukupnoj varijanci podataka.^[8]

2.3. Onečišćujuće tvari u atmosferi

Onečišćujuće tvari okarakterizirane su kao tvarima ispuštenima u zrak, bilo namjerno ili neljudskim djelovanjem te imaju nepovoljan utjecaj na ljudsko zdravlje ili okoliš. Koncentracije onečišćujućih tvari u zraku, tj. granične i tolerantne vrijednosti definirane su Uredbama, a rezultati mjerenja u ovom radu uspoređeni su sa istima. Najveći onečišćivači zraka su industrijska postrojenja, izgaranje fosilnih goriva i promet. Onečišćivači obrađeni u ovom radu nastaju kao posljedica navedenih djelovanja. Povećana svijest o zdravstvenim problemima uzrokovanim zagađenim zrakom urbaniziranih dijelova sve je naglašenija kao i propisi te kontrole dozvoljenih koncentracija onečišćivača. Emisije onečišćujućih tvari prvi su put izmjerene 1990. kada se Hrvatska pridružila europskom projektu baze podataka onečišćivača zraka CORINAIR, te se od tada redovito prate što se može potvrditi godišnjim izvješćima Državnog hidrometeorološkog zavoda.^[9]

2.3.1. H₂S

Hidrogen sulfat je inače komponenta sirove nafte i zemnog plina te je zabilježena izrazito povećana koncentracija praćenjem kvalitete zraka u Slavanskom Brodu. Preradom nafte i zemnog plina oslobađa se hidrogen sulfid, rutinski ili nenamjerno, tijekom skladištenja, transporta ili jednostavno tijekom procesa obrade. Kako se hidrogen sulfat ne prodaje, uobičajeno ga je paliti. Produkt gorenja hidrogen sulfata je sumporni dioksid (SO₂), no i hidrogen sulfat se pronalazi u zraku pri nepotpunom izgaranju. Kao i ostali onečišćivači, povećana koncentracija hidrogen sulfata može biti i jest opasna po zdravlje. Stanovništvo u neposrednoj blizini industrijskih postrojenja, kao u Slavanskom Brodu, kronično je izloženo onečišćenjima. Ovisno o koncentraciji hidrogen sulfida, posljedica izloženosti su iritacija kože i

respiratorni problemi. U ruralnim područjima raspon koncentracije hidrogen sulfida je između 0.02 i 0.07 ppm, dok urbana područja mjere od 0.11 do 0.33 ppm. Miris trulih jaja karakterizira hidrogen sulfat, a čovjek ga osjeti već pri koncentracijama od 0.5ppm, a pri koncentraciji većoj od 150ppm postaje nepodnošljiv. Izloženost toksičnom hidrogen sulfatu ima za posljedicu simptome kao što su vrtoglavica, glavobolja, uznemirenost, mučninu, povraćanje, proširene zjenice te nesvjesticu. Javljaju se i plućni simptomi: kašalj, stezanje u plućima, nedostatak daha, cijanoza, tekućina u plućima. Pri dužoj izloženosti hidrogen sulfida koncentracija između 30 i 50 ppm posljedice su nesvjestica te iritacije očiju te dišnih putova.

Granična satna vrijednost H_2S iznosi $7\mu g/m^3$, a ta vrijednost ne smije biti premašena više od 7 puta u godini dana.^[10]

2.3.2. $PM_{2.5}$

Lebdeće čestice (PM_x čestice) u atmosferi dijelovi su onečišćenja u obliku krutine ili tekućine. Mogu se podijeliti s obzirom na mehanizam njihova nastajanja ili se pak mogu okarakterizirati veličinom, koja može sezati od nekoliko nanometara (nm) pa sve do mikrometara (μm). Zapis PM_x se odnosi na supstancu čija je veličina manja od $X \mu m$, najčešće su to veličine 1, 2.5 ili 10. Detaljnije, krupne čestice su one čija veličina prelazi $2.5 \mu m$, fine i ultrafine čestice su veličine manje od $2.5 \mu m$, odnosno $100 \mu m$. Većina ih se može pripisati prirodnim izvorima kao što su zemni plin, oceani, vulkani te emisije zemnih plinova. PM čestice u atmosferi su uglavnom ravnomjerno raspoređene, značajniji utjecaj na koncentraciju PM čestica u urbanim područjima čine antropogeni izvori. Antropogeni izvori, tj. čovjekov utjecaj očituje se ponajviše u prometu te industriji. Tipičan uzorak zraka sa urbanog područja u sebi sadrži različite PM čestice: sulfate, nitrate, amonijak, kloride, ugljik te biološke. Povišena koncentracija PM čestica posljedica je emisije dizel vozila koja u kombinaciji sa gustim prometom na cestama i slabim disperzijskim uvjetima može biti opasna po zdravlje. S druge strane, povećana koncentracija PM čestica primijećena je u neposrednoj blizini industrijskih pogona. Lebdeće čestice ulazeći u sustav za disanje, otežavaju ga i mijenjaju pH u plućima. Dok se veće čestice zadržavaju u nosu i grlu, manje prodiru do pluća i alveola gdje apsorbiraju kisik. Stoga su manje čestice, $PM_{2.5}$ opasnije po zdravlje. Prema tome, $PM_{2.5}$ se i nazivaju respirabilnim česticama, dok se PM_{10} nazivaju inhabilnim („dišnim“) česticama. Godišnja granična vrijednost $PM_{2.5}$ iznosi $25\mu g/m^3$.^[11]

2.3.3. O₃

Ozon kao sekundarni onečišćivač u troposferi nastaje složenom fotokemijskom reakcijom uz emisiju plinova prekursora (dušikovih oksida, hlapljivih organskih spojeva i ugljikovog monoksida). Atmosferski procesi, količina sunčeve radijacije i prisutnost slobodnih radikala definiraju proces razgradnje i stvaranje prizemnog ozona, koji se koristi i kao indikator fotokemijske zagađenosti. Njegova oksidirajuća svojstva mogu biti štetna za ljude životinje ili vegetaciju, posebice u gusto naseljenim i industrijskim područjima. Prisutnost ozona u troposferi povećava učinak staklenika u obliku fotokemijskog smoga, a može se opisati nastajanjem reakcijama oksidacije u kojima sudjeluju hlapljivi organski spojevi (uglavnom ugljikovodici (HC) i dušikovi oksidi) uz sunčevo zračenje: $\text{NO} + \text{HC} + \text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_3$. Dušikovi oksidi i ozon međusobno reagiraju u atmosferi što se može opisati slijedećim reakcijama:

$\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{O} + \text{NO}$ (gdje $h\nu$ predstavlja foton s energijom zavisnom o frekvenciji svjetlosti)

$\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$ (gdje je M molekula zraka (N₂ ili O₂) koja preuzima višak energije)

$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$

Uloga hlapljivih organskih spojeva je da omogući pretvorbu NO u NO₂ bez sudjelovanja ozona što dovodi do njegove akumulacije.

Ozon u troposferi, osim opisanog fotokemijskog procesa, može doći iz stratosfere difuzijom ili kao posljedica izboja u atmosferi. Ozon koji nastaje kao produkt fotokemijskih procesa bitan je jer uključuje antropogene faktore koji se mogu povezati sa urbanim područjima. Izloženost ozonu utječe na strukturu i funkciju respiratornog sustava, uzrokuje povećano obolijevanje od astme pa u nekim slučajevima čak i smrt. Na vegetaciju ozon ostavlja posljedice u obliku oštećenja listova biljaka, smanjen rast, promjene u kvaliteti uroda. Najviša dnevna osmosatna vrijednost za jednu godinu iznosi 120 μg/m³. ^{[5][12][13][14][15]}

2.3.4. SO₂

SO₂ je plin koji nastaje pri izgaranju fosilnih goriva koja u svom sastavu sadrže sumpor, pri rafiniranju nafte, taljenju metala ili sličnim postupcima. Najveći izvor SO₂ su antropogeni izvori među kojima je izgaranje fosilnih goriva, svega mali dio emisije SO₂ rezultat je prirodnih izvora. U reakciji sa ozonom, peroksidima, vodenom parom i nekim drugim spojevima prelazi u sumpornu kiselinu, jednog od glavnih uzročnika kiselih kiša. Štetan je za zdravlje jer i u plućima sa vlagom stvara sumporastu i sumpornu kiselinu čime se ozbiljno oštećuju organi za disanje. Nadalje, nadražuje sluzokožu i organe njuha i vida. Granična satna vrijednost SO₂ iznosi 350µg/m³.^[12]

2.3.5. NO₂

Dušikovi spojevi u atmosferi vrlo su reaktivni i najvećoj mjeri odgovorni za stvaranje kemijskog smoga, ali kako je već i navedeno, važnu ulogu imaju i u stvaranju prizemnog ozona. Najveći izvor NO₂ su antropogeni izvori poput prometa i stalnog izgaranja. NO₂ kao i O₃ netopljiv je te ima mogućnost prodiranja u respiratorni sustav uzrokujući akutni endem pluća. Granična satna vrijednost NO₂ iznosi 200µg/m³.^[12]

3. Eksperimentalni dio

3.1. Lokacija

Gradska postaja Slavonski Brod 1 sastavni je dio Državne mreže za trajno praćenje kakvoće zraka u nadležnosti Državnog hidrometeorološkog zavoda koja kontinuirano mjeri koncentracije onečišćivača na tom području. Smještena je u neposrednoj blizini rijeke Save na geografskim koordinatama $45^{\circ}9'34,1''$, $17^{\circ}59'42,36''$ i nadmorskoj visini 83m. Zbog pretpostavke da je rafinerija uz granicu sa susjednom BiH jedan od najvažnijih uzroka prekomjerno onečišćenog zraka (Slika 1).^[9]



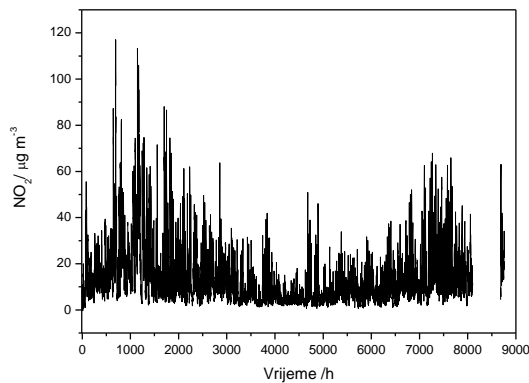
Slika 1. Geografski položaj Slavonskog Broda, prostorni raspored industrijskih zona i mjerne stanice

3.2. Analiza podataka

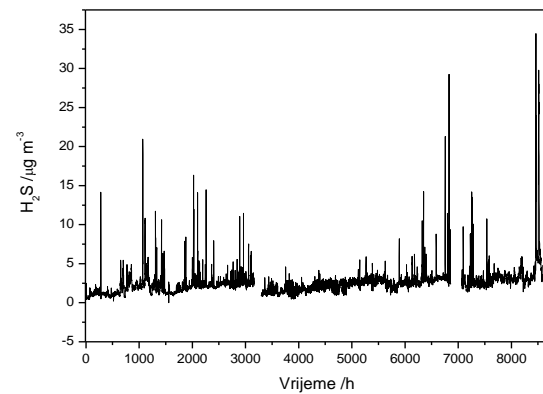
Prije izvođenja Fourierove analize, izvorne vremenske serije, 8102 podatka satnih koncentracija mjerenih u vremenskom razdoblju od 1.1.2010. do 4.12.2010., metodom interpolacije su dopunjeni podaci koji su nedostajali. S obzirom da je glavni cilj ovoga rada bio otkrivanje nevidljivih ciklusa u podacima, iz izvorne su vremenske serije uklonjeni trend i prosječna vrijednost.

4. Rezultati eksperimentalnog rada

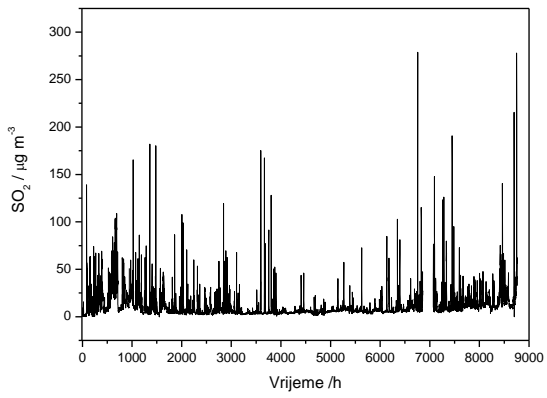
Satne vrijednosti koncentracija zračnih onečišćivača i meteoroloških parametara prikazane su na Slici 2.



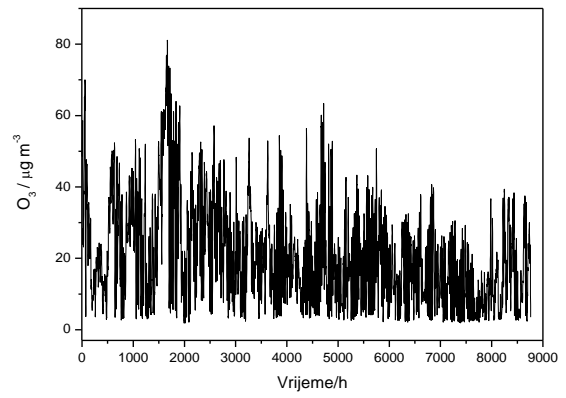
a) NO₂



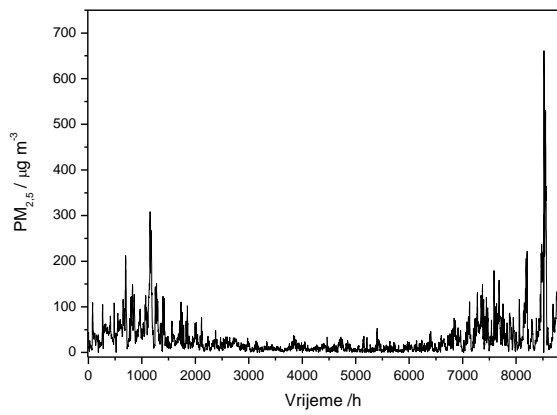
b) H₂S



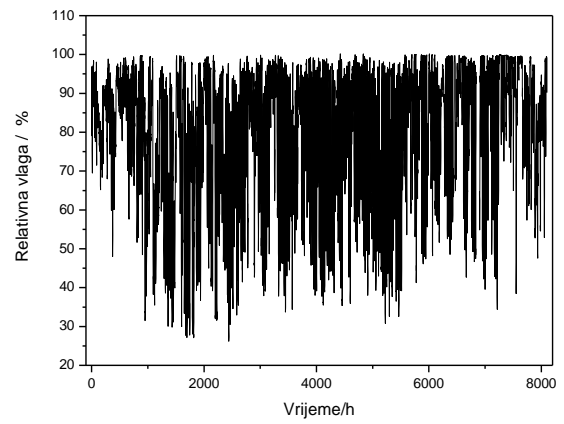
c) SO₂



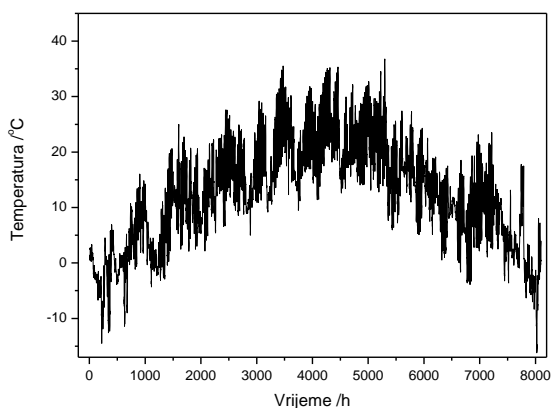
d) O₃



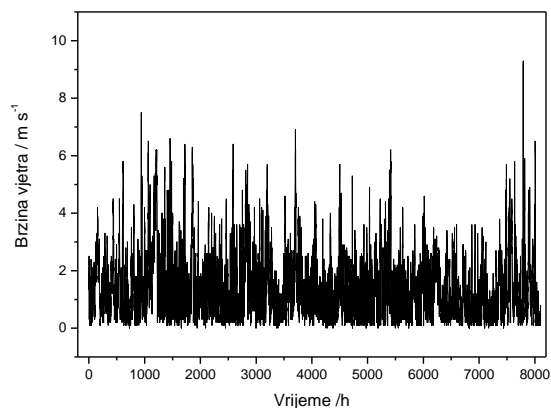
e) PM_{2.5}



f) relativna vlaga



g) temperatura



h) brzina vjetra

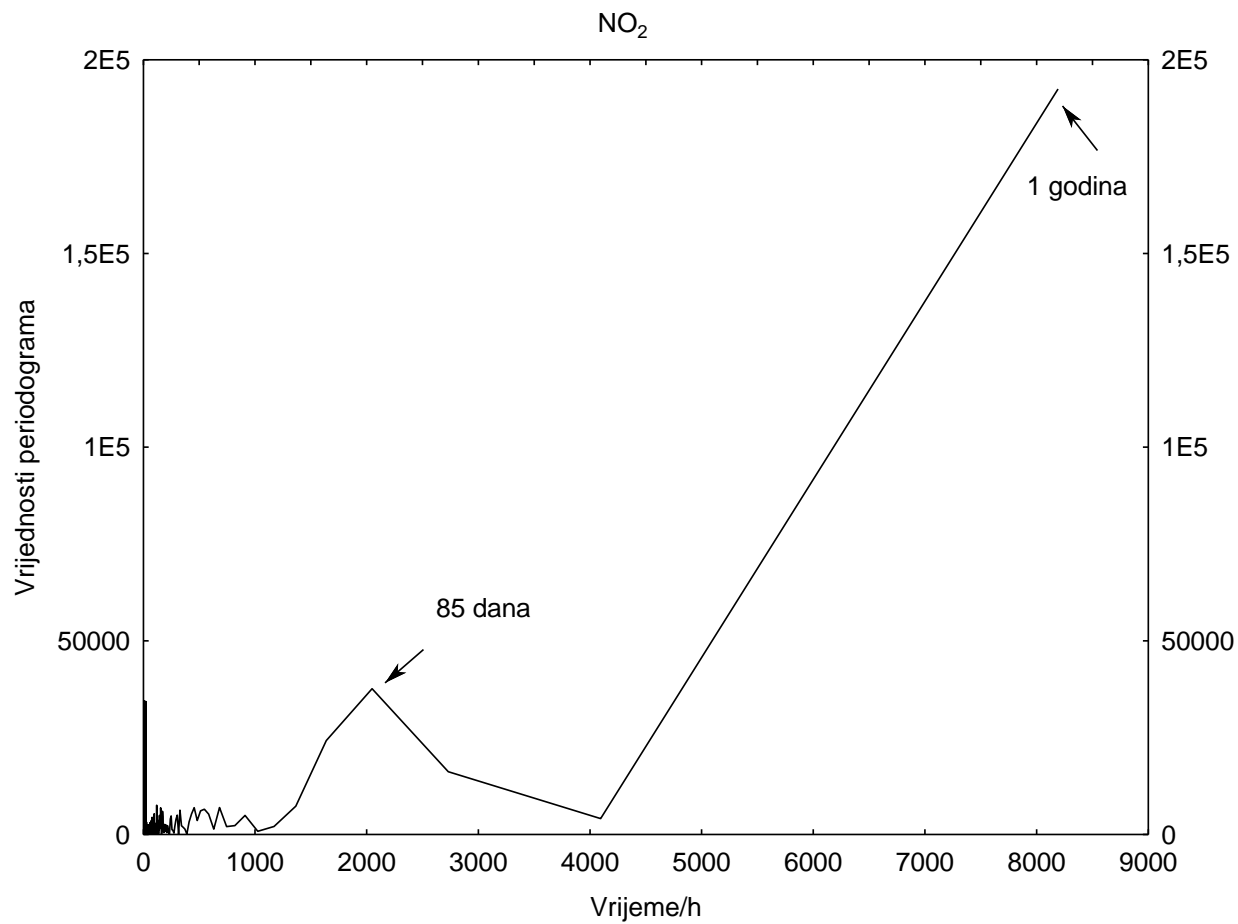
Slika 2. (a-h) Satne vrijednosti koncentracija zračnih onečišćivača i meteoroloških parametara

Rezultati Fourierove analize prikazani su na slikama 3. do 18. u obliku grafikona zvanih periodogramima kojima su prikazane vrijednosti kvadrirane amplitude $C^2=A^2+B^2$ u funkciji perioda. Vrijednosti deset najvećih perioda prikazani su u Tablici 1.

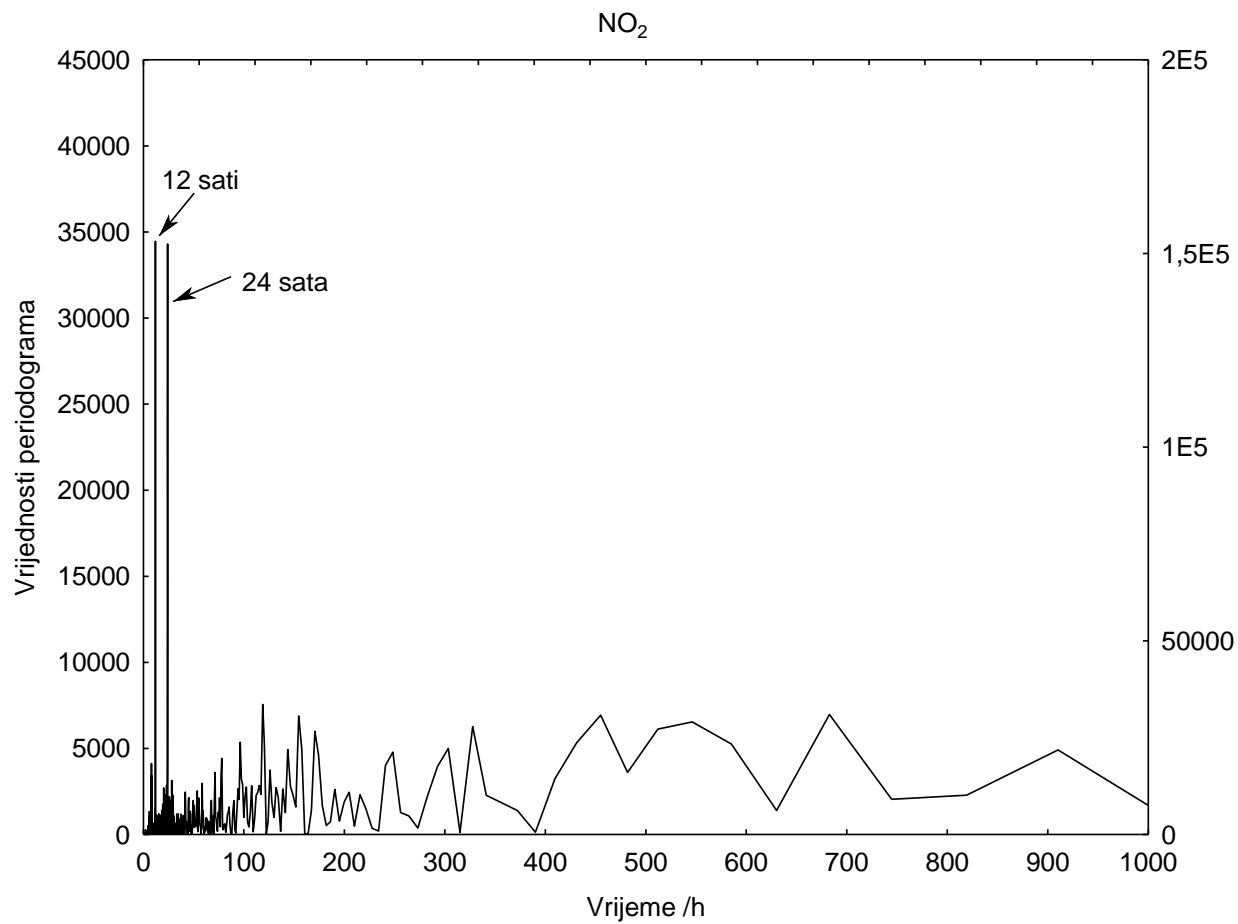
Tablica 1. Najvažniji pronađeni periodi u Fourierovoj analizi onečišćivača i meteoroloških parametara u Slavonskom Brodu

NO ₂	H ₂ S	SO ₂	O ₃	PM _{2,5}	TEMPERATURA	RELATIVNA VLAGA	BRZINA VJETRA
8192	4096	8192	24	8192	8192	24	24
2048	1365	24	819	2048	24	23,9	23,9
11,9	2048	2048	23,9	1638	24	8192	819
24	1170	24	1024	2730	431	2730	431
24	1638	1638	4096	118,7	819	910	2048
1638	24	248	585	24	910	1365	1638
23,5	227	2730	23,8	682	512	4096	282
2730	8192	1024	910	512	2730	240	215
23,8	409	23,07	512	431	390	409	132
24,16	910	23,8	546	1365	481	341	157

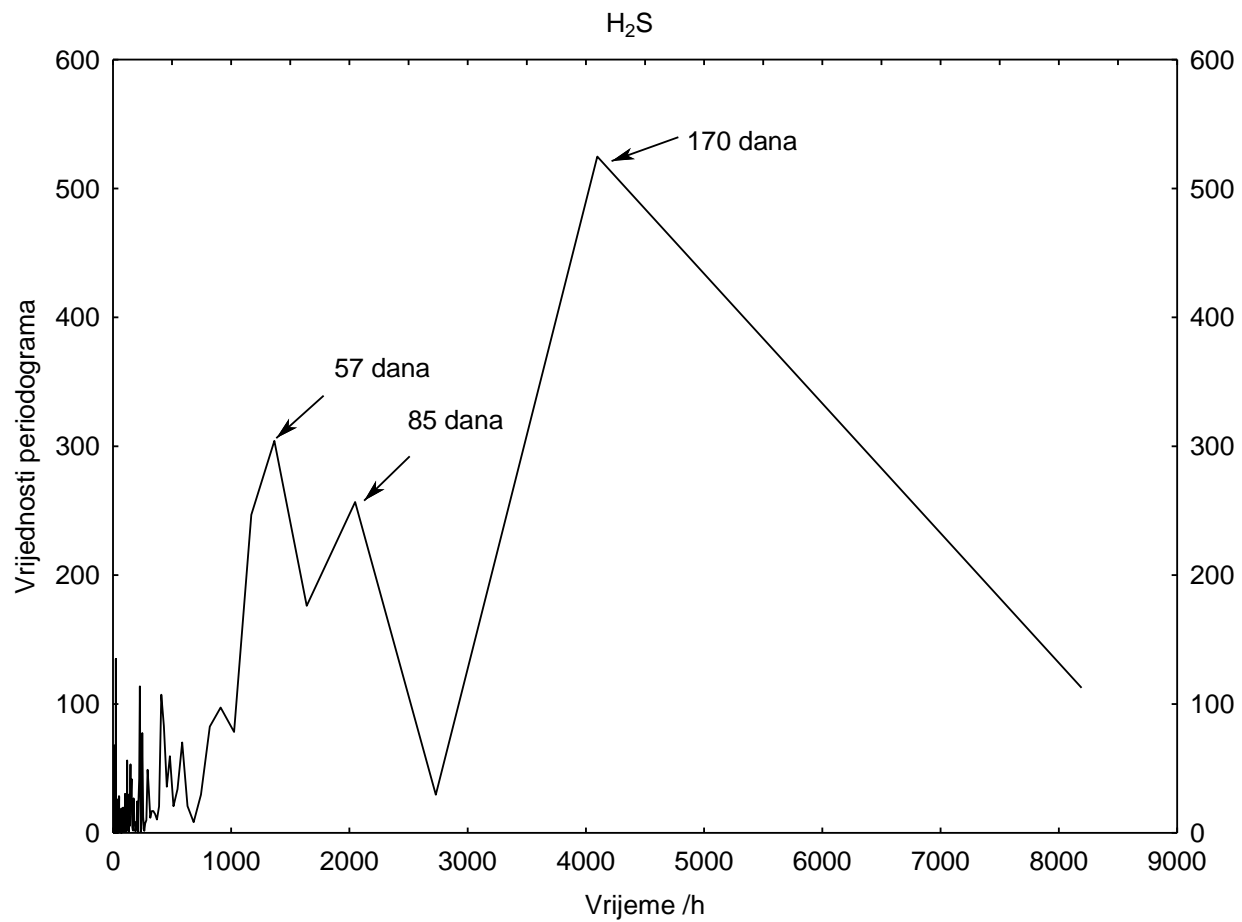
*izražene vrijednosti su u satima



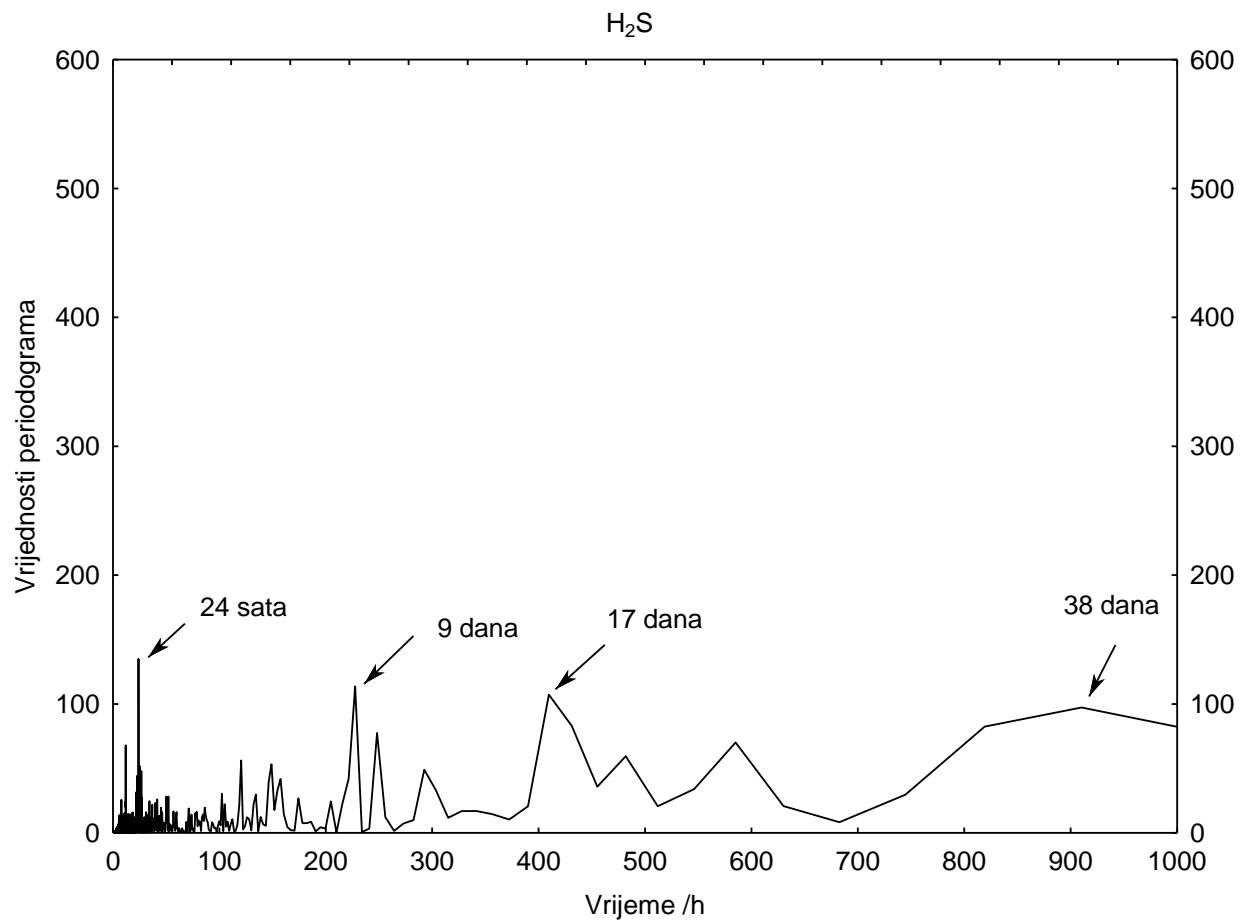
Slika 3. Fourierov spektar za NO₂, prikaz dužeg vremenskog perioda



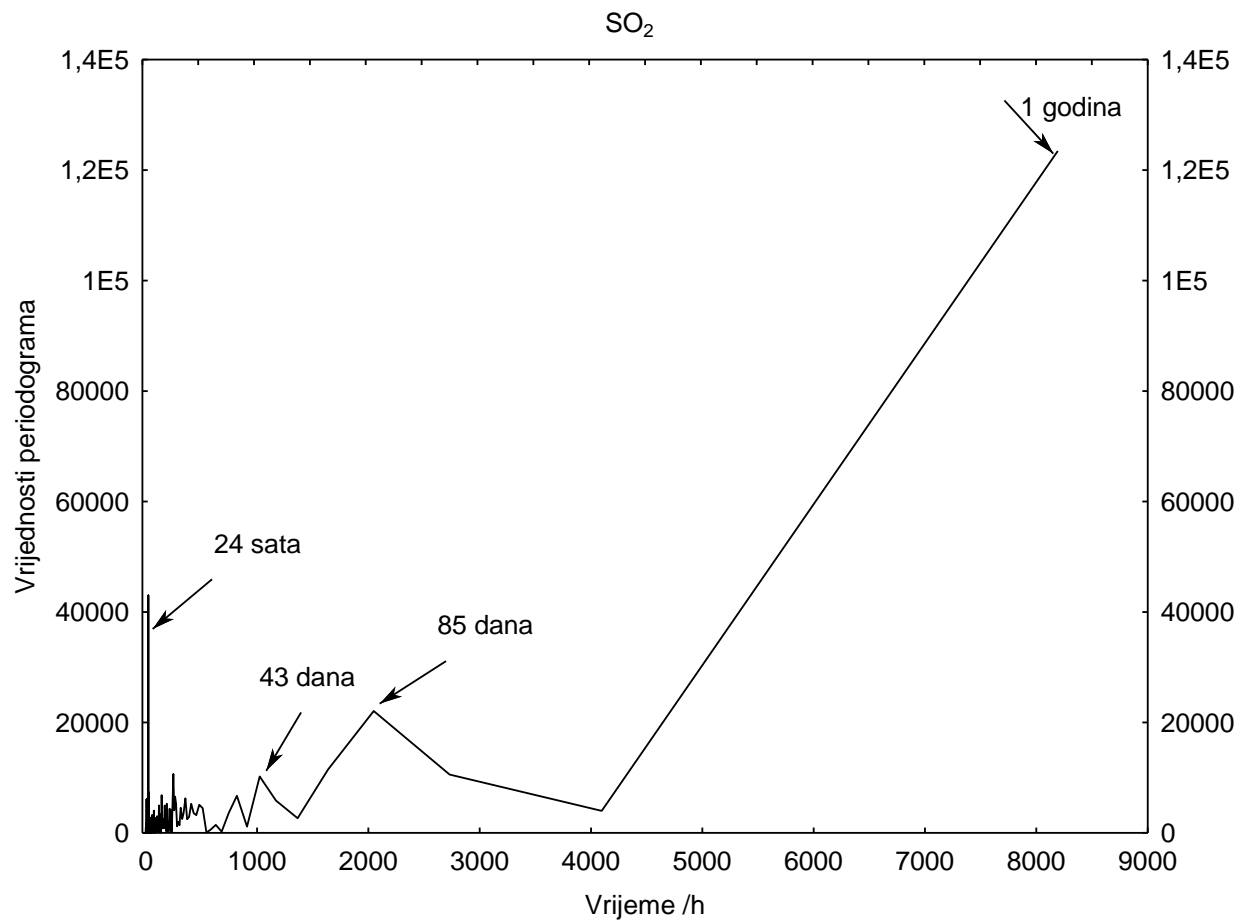
Slika 4. Fourierov spektar za NO₂, prikaz kraćeg vremenskog perioda



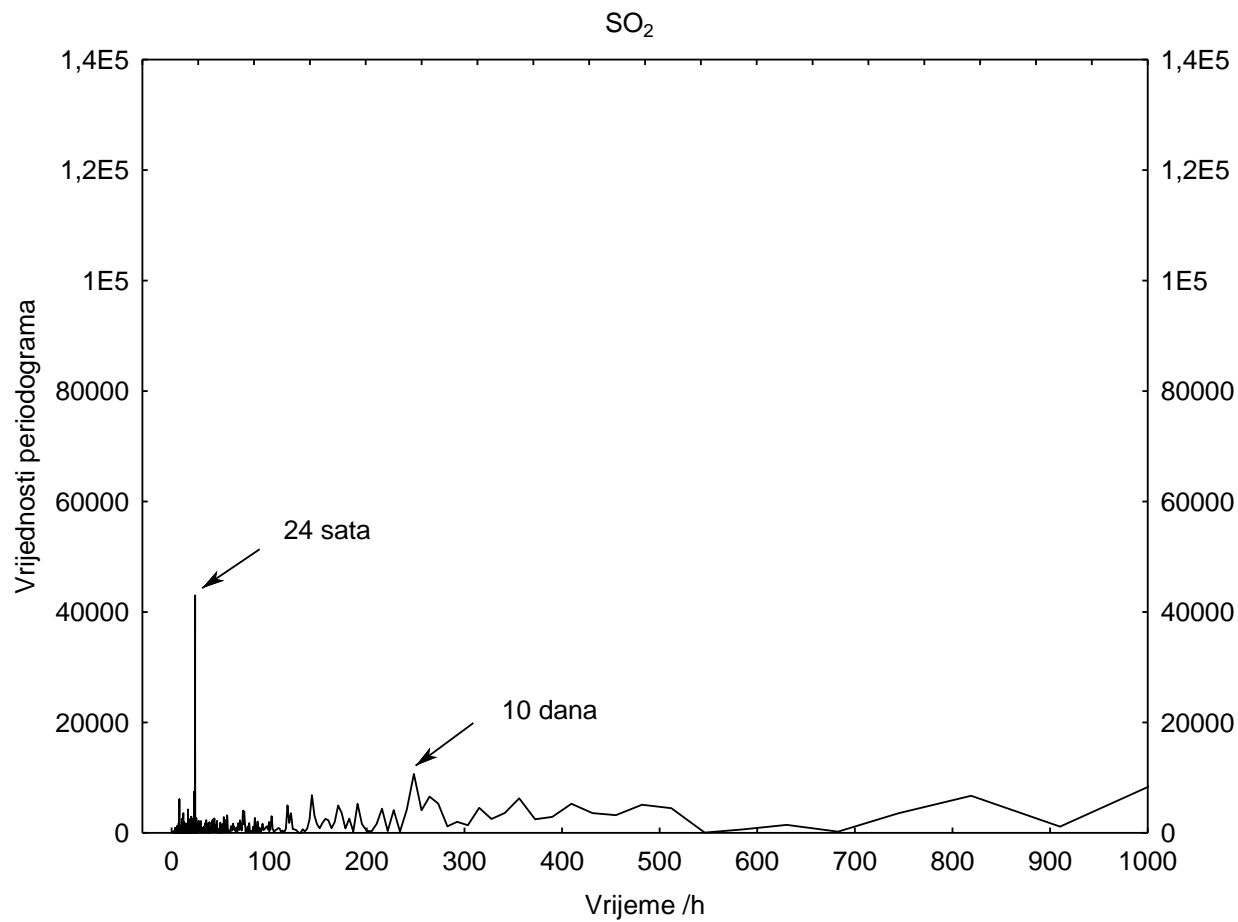
Slika 5. Fourierov spektar za H_2S , prikaz dužeg vremenskog perioda



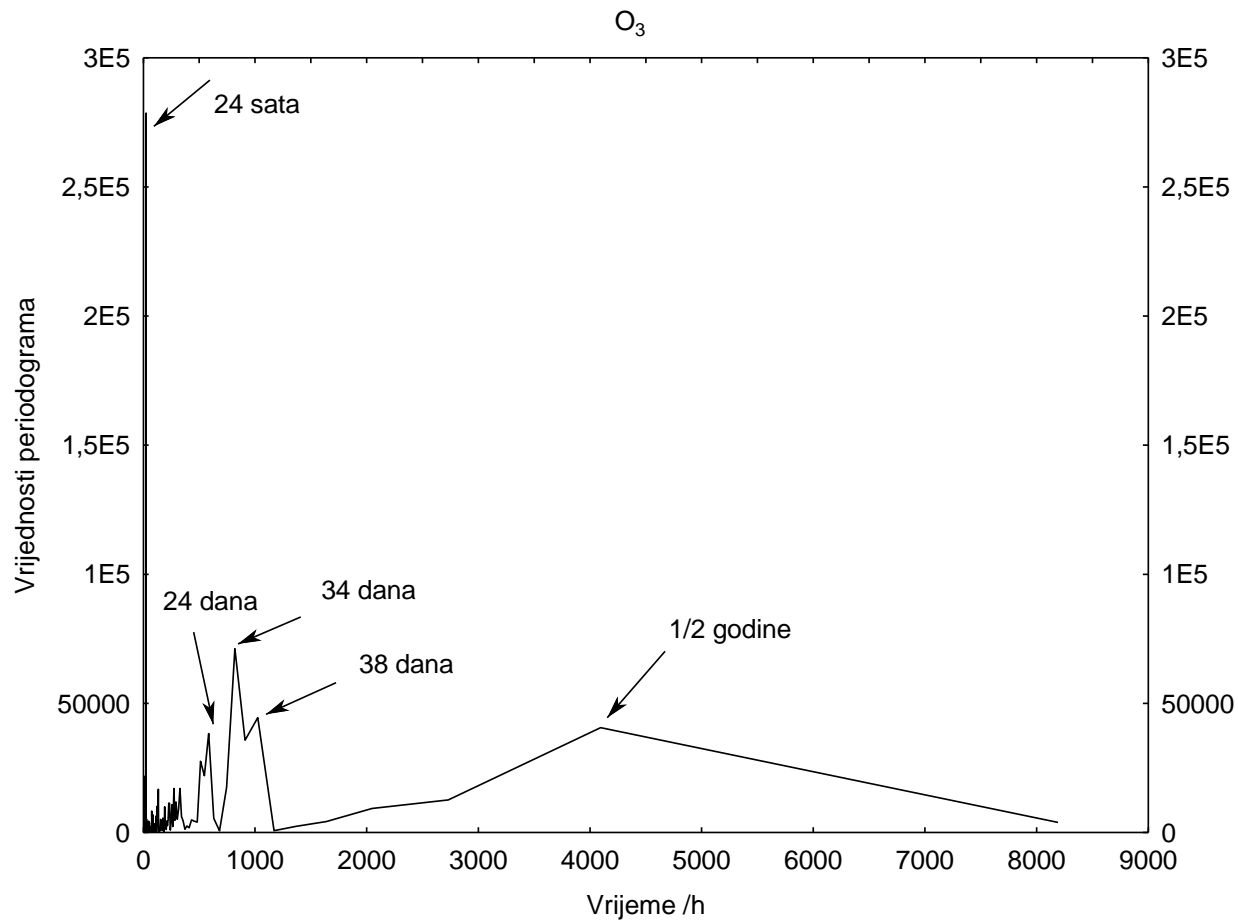
Slika 6. Fourierov spektar za H_2S , prikaz kraćeg vremenskog perioda



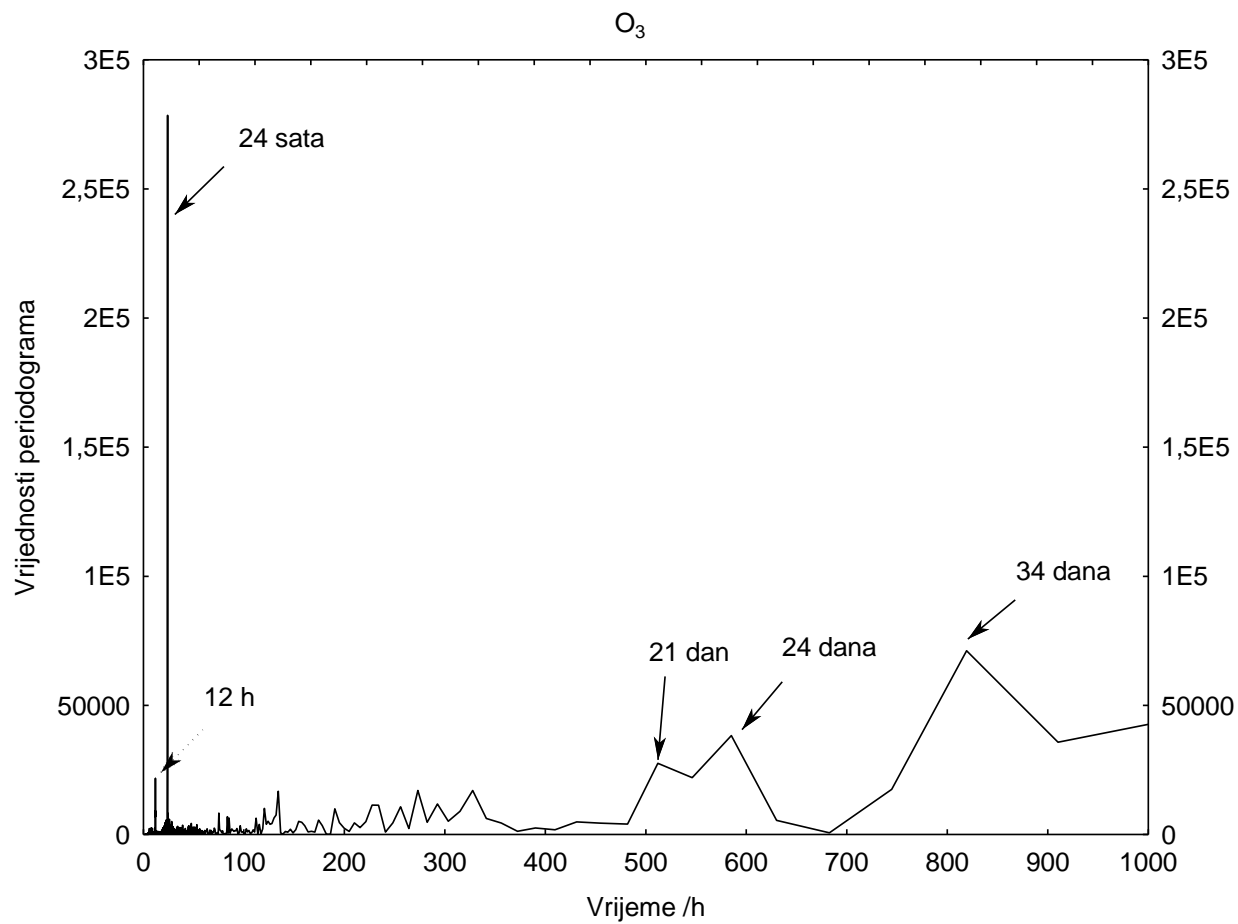
Slika 7. Fourierov spektar za SO₂, prikaz dužeg vremenskog perioda



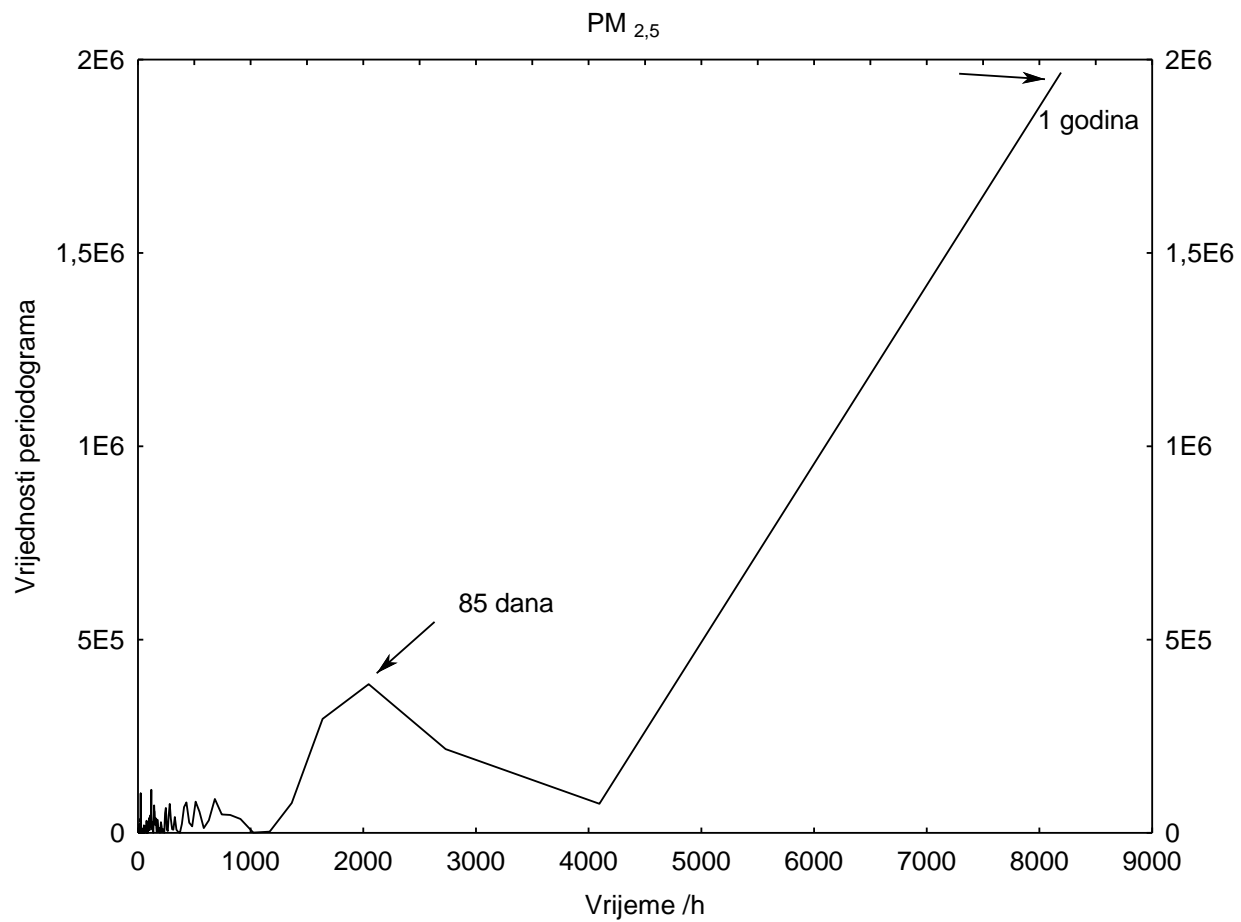
Slika 8. Fourierov spektar za SO₂, prikaz kraćeg vremenskog perioda



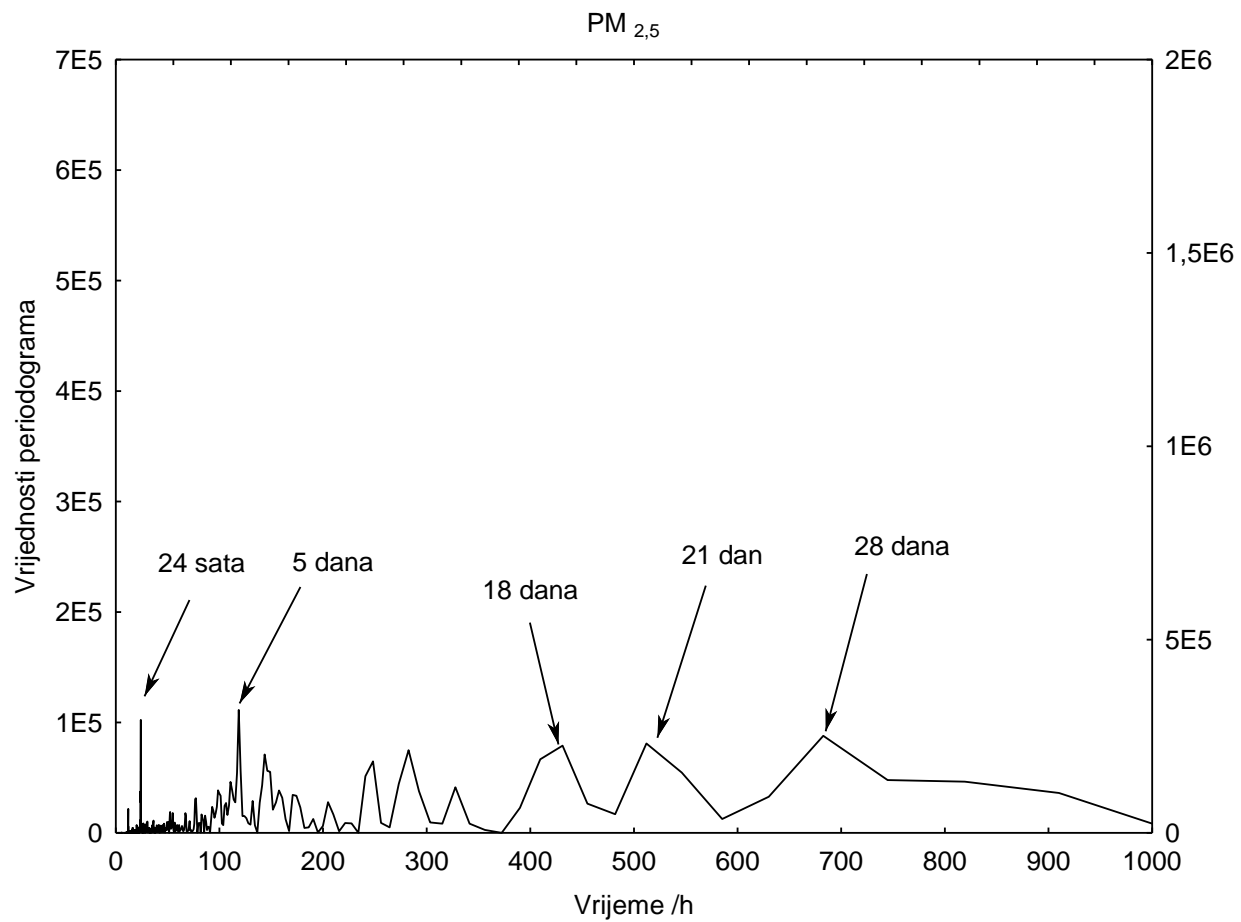
Slika 9. Fourierov spektar za O_3 , prikaz dužeg vremenskog perioda



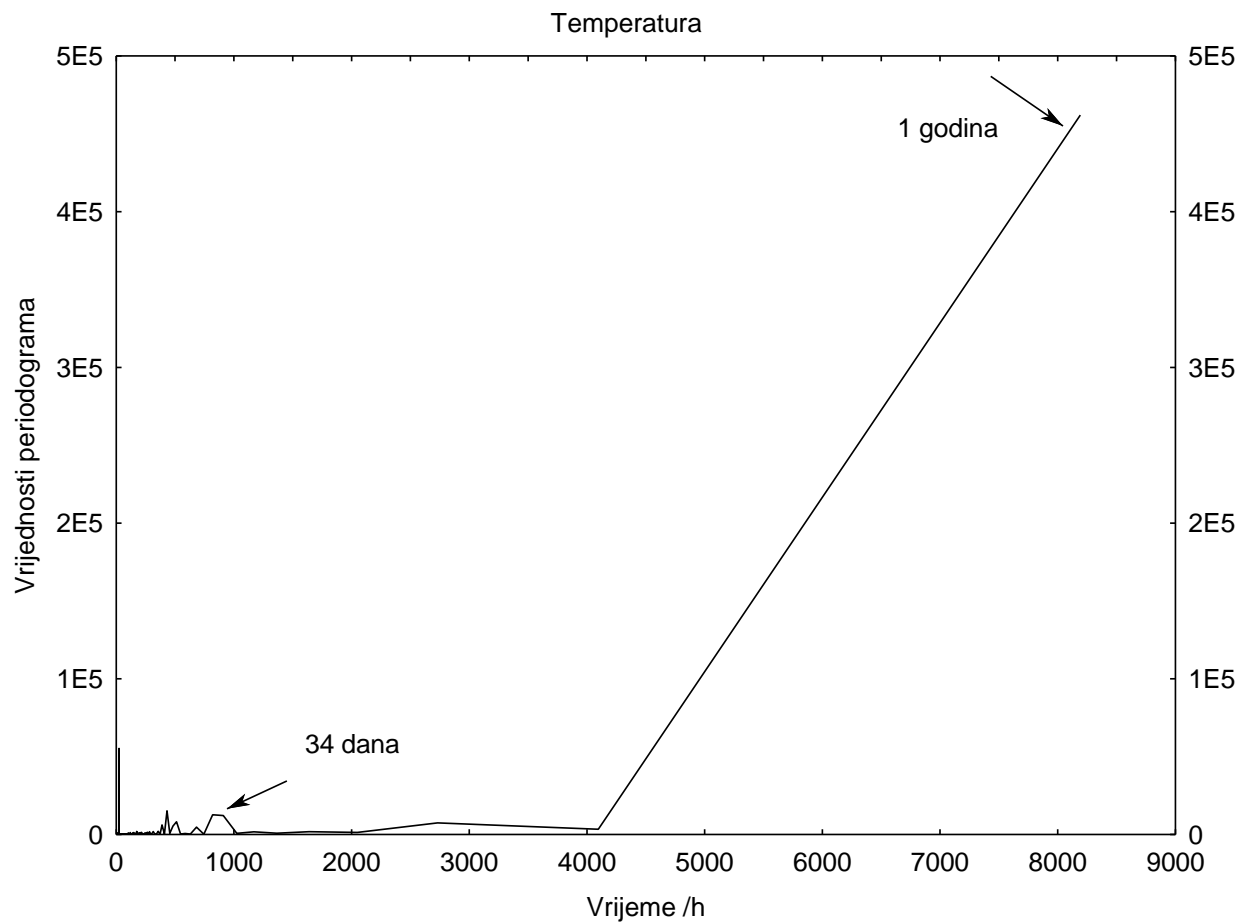
Slika 10. Fourierov spektar za O_3 , prikaz kraćeg vremenskog perioda



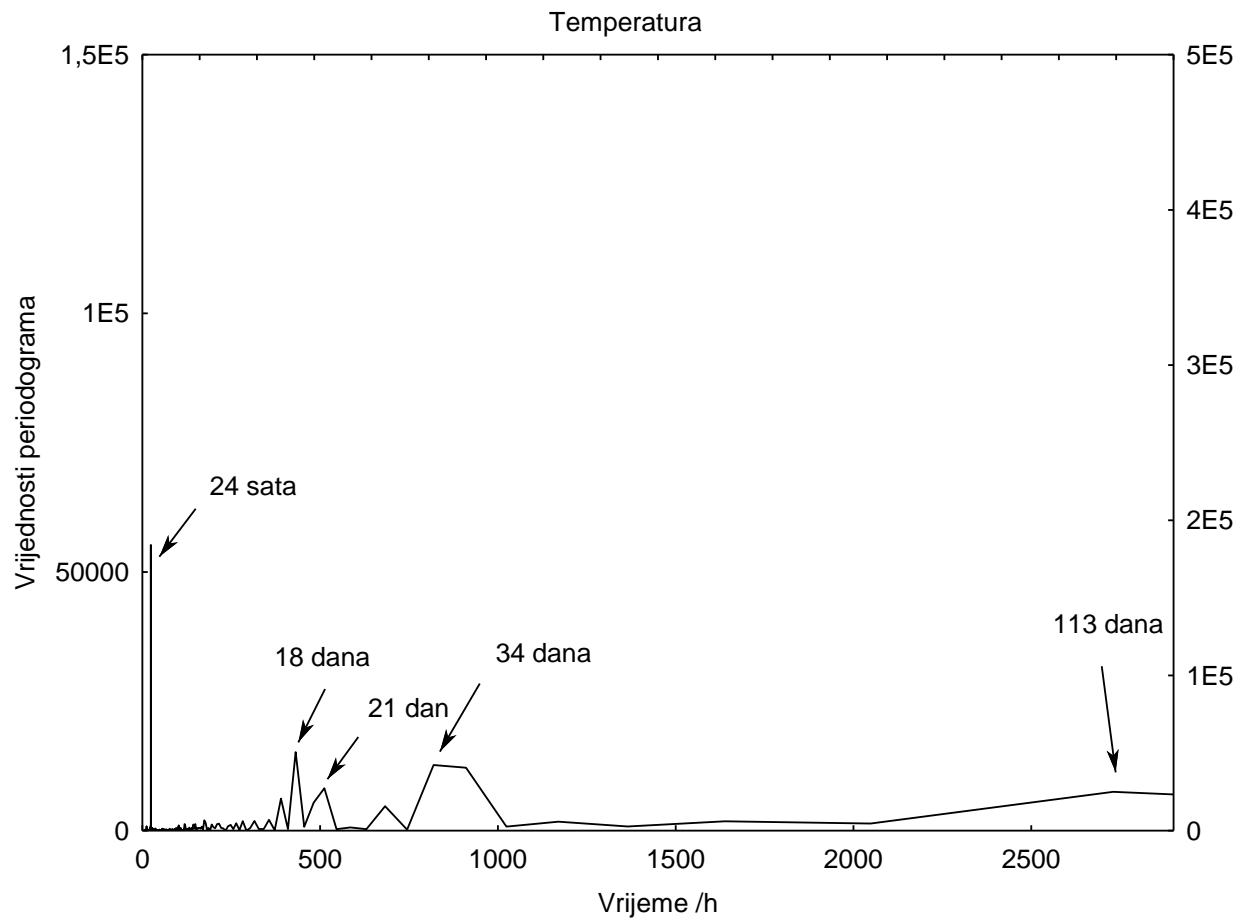
Slika 11. Fourierov spektar za PM_{2,5}, prikaz dužeg vremenskog perioda



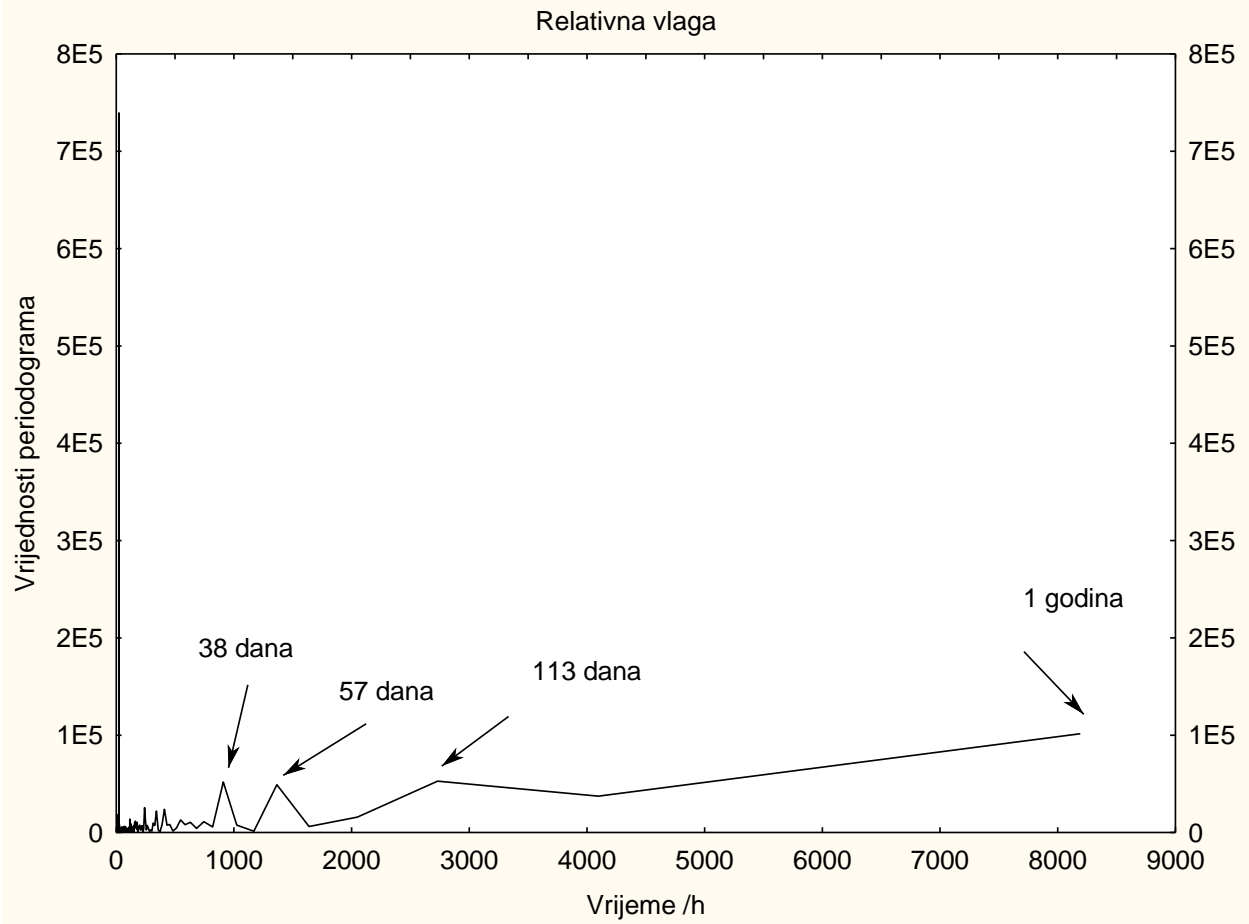
Slika 12. Fourierov spektar za PM_{2,5}, prikaz kraćeg vremenskog perioda



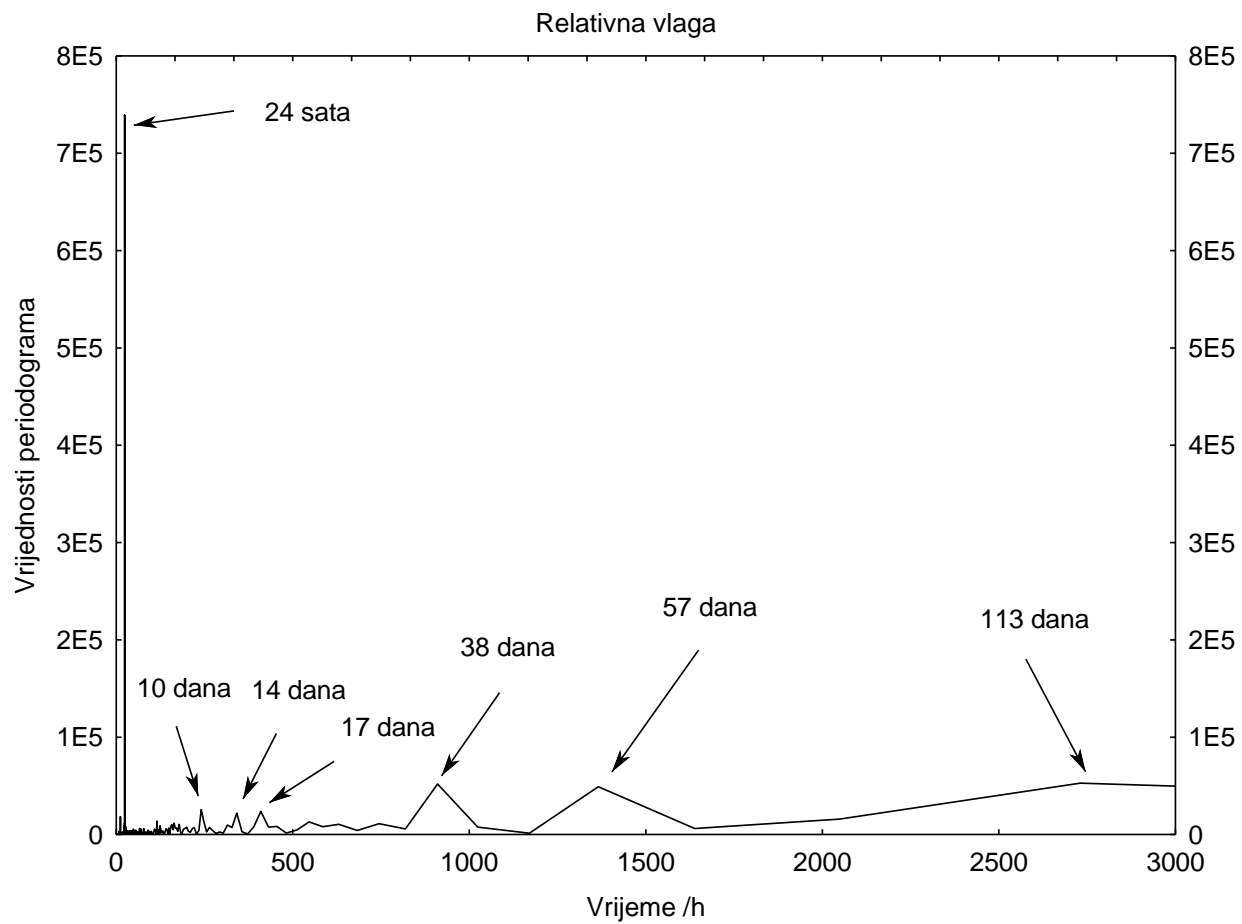
Slika 13. Fourierov spektar temperature, prikaz dužeg vremenskog perioda



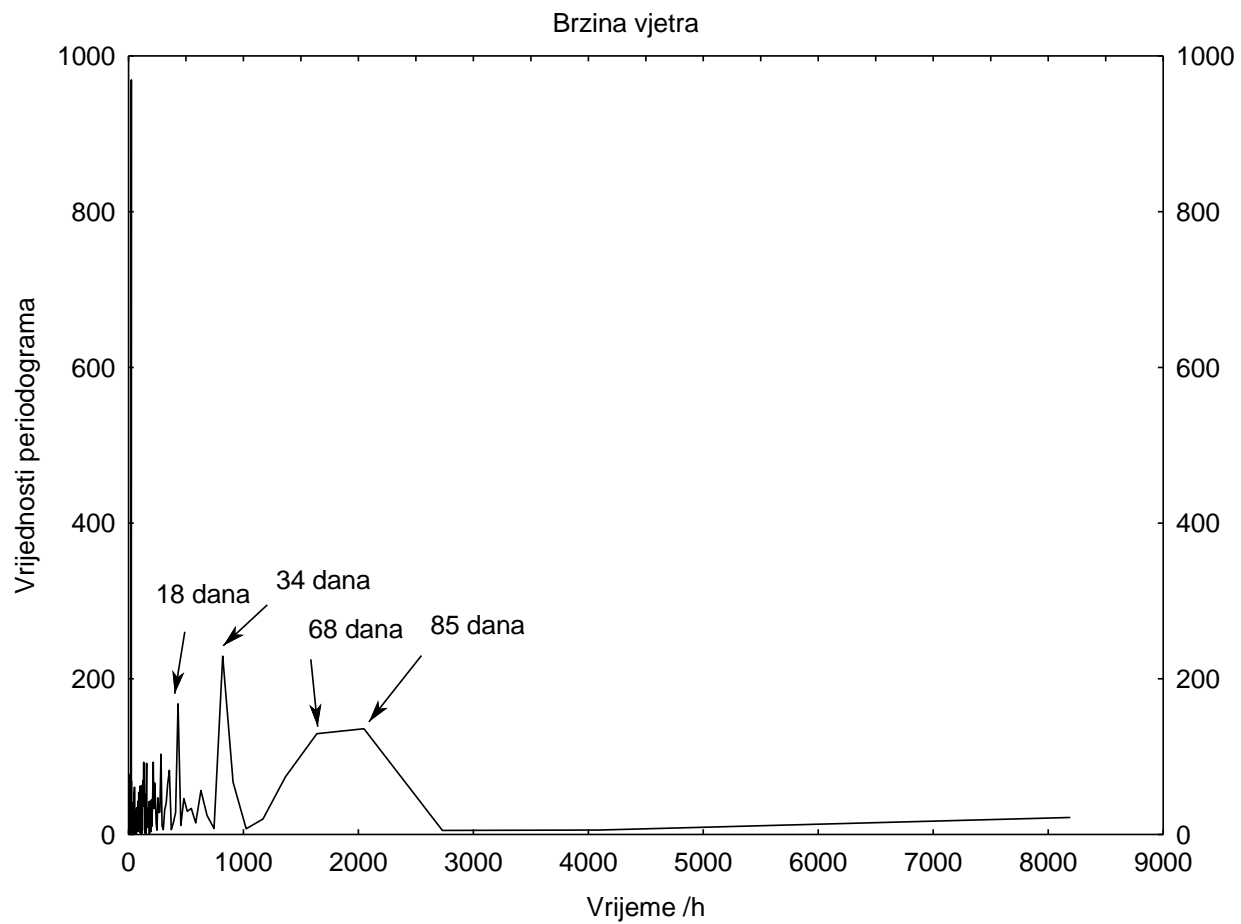
Slika 14. Fourierov spektar temperature, prikaz kraćeg vremenskog perioda



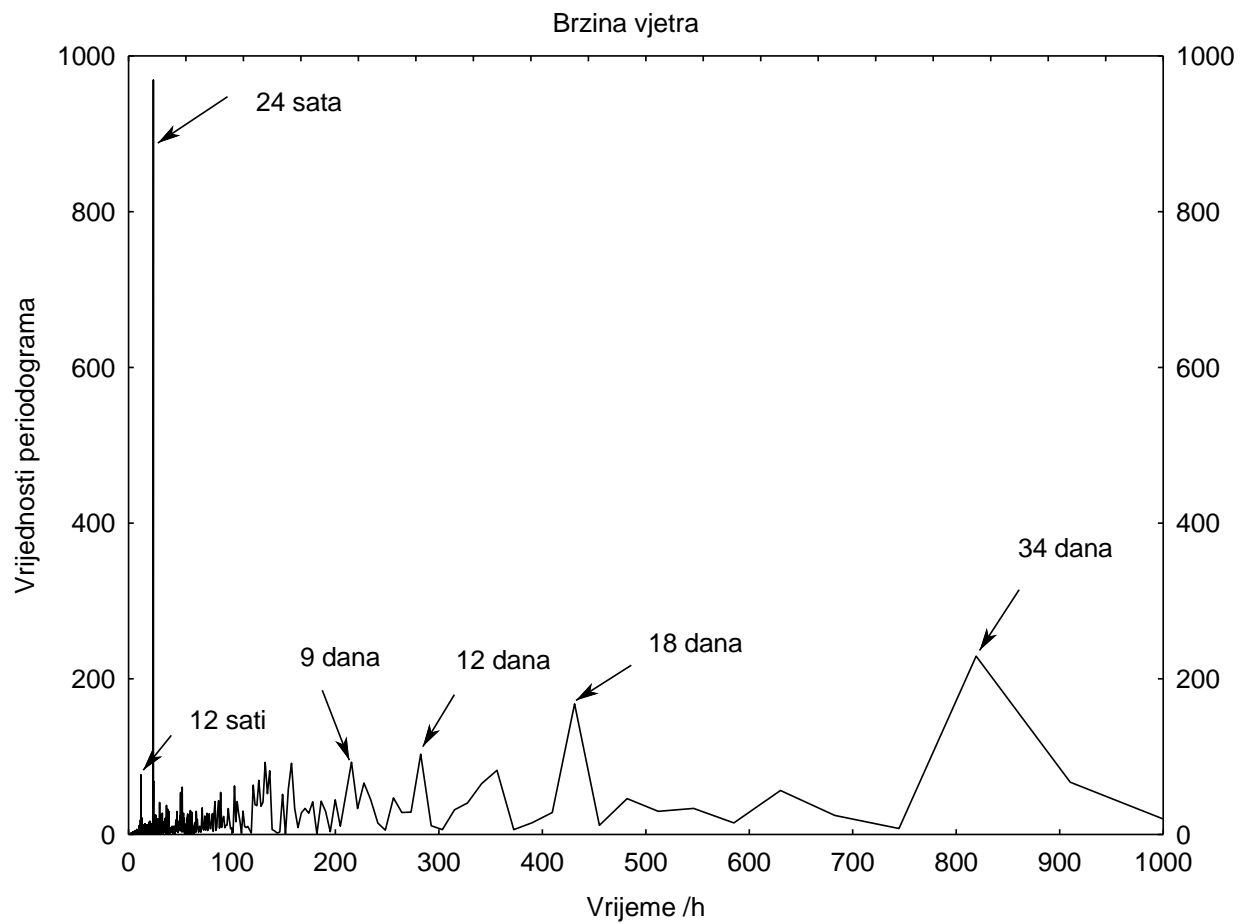
Slika 15. Fourierov spektar relativne vlage, prikaz dužeg vremenskog perioda



Slika 16. Fourierov spektar relativne vlage, prikaz kraćeg vremenskog perioda



Slika 17. Fourierov spektar brzine vjetra, prikaz dužeg vremenskog perioda



Slika 18. Fourierov spektar brzine vjetra, prikaz kraćeg vremenskog perioda

5. Diskusija rezultata eksperimentalnog rada

Visoke koncentracije $PM_{2,5}$ čestica, povišene koncentracije H_2S , ali i pojava neugodnog mirisa na području Slavenskog Broda bile su povod istraživanju uzroka onečišćenja^[12], ali i ovoga istraživanja u kojem se pokušala pronaći povezanost između koncentracija atmosferskih onečišćivača i meteoroloških parametara.

Dok se kratkotrajne promjene u koncentracijama (različite od 24 satnih) najčešće povezuje se antropogenim utjecajima i događajima na lokalnom nivou^{[2][4][5][15]}, cikluse sa značajno manjim amplitudama od godišnjih i dnevnih povezuje se s meteorološkim utjecajima ili periodičkim aktivnostima prilikom održavanja instrumenata. Utjecaji takve vrste na periodičnost su uglavnom vidljivi u vremenskim periodima od 2 do 90 dana.^{[2][4][15]}

Rezultati Fourierove analize primijenjene na satne prosjeke koncentracija zračnih onečišćivača i meteoroloških varijabli ukazali su na postojanje očekivanog 24 satnog ciklusa u svim varijablama, ali i pojavu 12 satnog ciklusa u periodogramu NO_2 . Pojava 12 satnog perioda u spektrima zračnih onečišćivača povezanih s prometom (u ovom slučaju NO_2) u svezi je s povećanjem njegovog intenziteta odnosno periodima jutarnjih odlaska i kasno poslijepodnevni dolazaka s posla.^{[1][5][7][16]} Slično drugim istraživanim lokacijama, tako je i ovdje veličina njegovog udjela u ukupnoj varijanci veća od onoga koji ima 24 satni period (dnevno-noćne promjene).^[4] Unatoč tome što je mjerna postaja smještena u blizini autoceste, graničnog prijelaza s BiH i gradskih prometnica, značajniji utjecaj antropogenih aktivnosti, odnosno pojava izraženog vikend efekta nije zabilježena niti u periodogramu ozona, niti u periodogramu NO_2 . Pojava „vikend efekta“ povezana je razlikama onečišćivača tijekom vikenda u odnosu na radne dane kada su vidljivije i razlike u intenzitetu prometa.^{[5][15]} Odsutnost sedmodnevnog ciklusa (vikend efekta) u gradovima veličine i položaja kakav ima Slavonski Brod moguća je u slučajevima kada su mjerne postaje smještane izvan područja značajnijih prometnica u gradu ili u slučaju kada koncentracije i oscilacije u koncentracijama onečišćivača nisu velike.

Kvazi-cikličke meteorološke procese najčešće je moguće dovesti u svezu s periodima između 15-40 dana.^[2] Rezultati Fourierove analize prikazani na slikama od 3 do 18 potvrdili su postojanje zajedničke periodičnosti smještenih pri većim vremenskim periodima. Uvidom u Slike 3.-18. moguće je zaključiti da zajednički period od 38 dana imaju praćeni parametri

O₃, temperatura i relativna vlaga. Slično vrijedi i za ciklus od 34 dana koji O₃ dijeli s temperaturom i brzinom vjetra, a prisutan je i dvadesetjednodnevni ciklus koji O₃ i PM_{2,5} dijele s temperaturom. Zanimljivo je da su zamalo isti periodi pronađeni u vremenskim serijama koncentracija ozona, relativne vlage i temperature na mjernim postajama smještenim na značajno većim nadmorskim visinama.^{[2][15]} S obzirom da je metoda Fourierove analize primijenjena na manji broj podataka svih istraživanih parametara i da su pozicije tih pikova ostale nepromijenjene, pretpostavlja se da ti pikovi nisu posljedica periodičkih aktivnosti vezanih za mjerne instrumente, već su pikovi „stvarni“ i povezani s kvazi-cikličkim pojavama.

Za razliku od preostalih parametara, vremenska je serija brzine vjetra pokazala postojanje godišnjeg ciklusa, ali znatno slabijeg intenziteta od pikova vidljivih pri manjim vremenskim periodima. Na slici broj 17 vidljiv je veći broj pikova u rasponu od 5,5 do 12 dana. Takve oscilacije posljedica su atmosferskih promjena, a najčešće su povezane s čestim prolazima frontalnih sustava. Takva vrsta brzih prijelaznih frontalnih sustava koji uključuju i brze izmjene smjera vjetra znaju biti zamjetni u periodogramima brzine vjetra na kojima je velik broj pikova često koncentriran u rasponu od upravo 4,5 do 13,5 dana.^[3]

Usporede li se slike 3, 5 i 11, uočavaju se i drugi zajednički ciklusi, ali smješteni pri većim vremenskim periodima. Tako period od 113 dana dijele parametri NO₂, SO₂, PM_{2,5} temperatura, i relativna vlaga, a period od 68 dana: NO₂, H₂S, SO₂, PM_{2,5} i brzina vjetra. S interpretacijom nabrojanih i nešto većih periodičnosti, npr. pojavljuju se i po redu veličine njima slične periodičnosti (recimo 85 i 170 dana), stoga u njihovoj interpretaciji valja biti oprezan s obzirom na upotrebu metode Fourierovih transformacija koja rabi algoritam zasnovan na eksponentu baze 2.^[8]

Takvi i veće periodičnosti bit će predmet daljnjeg proučavanja.

6. Zaključak

Rezultati Fourierove analize potvrdili su postojanje zajedničke periodičnosti između atmosferskih onečišćivača i meteoroloških parametara. Osim očekivanog 24-satnog ciklusa, najveći broj zajedničkog perioda koji su bili u rasponu od 15 do 40 dana imao je ozon. Periodičnost vremenskih razdoblja, od 68 do 113 dana, pronađeni su i preostalim atmosferskim onečišćivačima i meteorološkim parametrima. Iako je provedeno testiranje pokazalo da su se ne radi o „lažnim“ periodima, njihova priroda će biti i dalje istraživanja proširenjem matrice podataka na duži vremenski period.

Zahvaljujem doc. dr. sc. Josipu Brani sa Odjela za fiziku Sveučilišta J.J.Strossmayera na pomoći i korisnim sugestijama pri izradi cjelokupnog rada.

7. Literatura

- [1] Hies, T. et al. (2000) Spectral analysis of air pollutants. *Atmospheric Environment*. 34 (21) 3495-3502
- [2] Cvitaš, T., et al. (2004) Spectral analysis of boundary layer ozone data from EUROTRACTOR network. *Journal of Geophysical Research*. 109. D02302 doi:10.1029/2003JD003727
- [3] Campello, F. D., Saraiva, J. M. B., Krusche, N. (2003) Periodicity of atmospheric phenomena occurring in the extreme South of Brazil. *Atmospheric science letters*. 5. 65-76
- [4] Tchepel, O., Borrego, C. (2009) Frequency analysis of air quality time series for traffic related pollutants. *Journal of Environmental Monitoring*. 12. 544-550
- [5] Gvozdić, V., Kovač-Andrić, E., Brana, J. (2011) Influence of meteorological factors NO₂, SO₂, CO i PM₁₀ on the concentration of O₃ in the urban atmosphere of eastern Croatia. *Environmental modeling & assessment*. 16 , 5; 491-501
- [6] Cheol-Hee, K., Hye-Young, S. (2011) Measurement and interpretation of time variations of particulate matter observed in the busan coastal area in Korea. *Asian journal of atmospheric environment*. 5-2. 105-112
- [7] Kovač-Andrić, E., Gvozdić, V., Herjavić, G., Muharemović, H. (2013) Assessment of ozone variations and meteorological influences in a tourist and health resort area on the island of Mali Lošinj (Croatia). *Environmental Science and Pollution Research*. (8). 5106-13.
- [8] D. S. Wilkins, *Statistical methods in the atmospheric science*, Elsevier, UK, 2006.
- [9] Godišnje izvješće o praćenju kakvoće zraka na postajama državne mreže za trajno praćenje kakvoće zraka za 2010. godinu (2011) Državni hidrometeorološki zavod RH. Zagreb.
- [10] Skrtić, L. (2006) Hydrogen sulfide, oiland gas, and people's health . Diplomski rad. Berkeley: University of California
- [11] Vallius, M. (2005) Characteristics and sources of fine particulate matter in urban air. Disertacija. Finland: University of Environmental Sciences

- [12] Gvozdić, V., Brana, J., Malatesti, N., Puntarić, D., Vidoslavljević, D., Roland, D. (2011) Analysis of the pollution problem in Slavonski Brod (eastern Croatia). *Coll. Antropol.* 35 (4), 1135-1141.
- [13] Gvozdić, V., Kovač-Andrić, E., Brana, J. (2009) Impact of meteorological factors on ozone concentrations modelled by time series analysis and multivariate statistical methods. *Ecological informatics.* 4, 117-122.
- [14] Klasinić, L., Cvitaš, T., Kezele, N. (1994) Istraživanje ozona u zraku. *Kemija u industriji.* 43 (12) 503-511
- [15] Cvitaš, T., Butković, V., Džepina, K., Kezele, N., Klasinić, L. (2002) Long-term ozone data analysis. *Croatica chemica acta.* 75 (4) 927-933
- [16] Abdul-Wahab, S. A., Bakheit, C. S., & Al-Alawi, S. M. (2005). Principal component and multiple regression analysis in modeling of ground-level ozone and factors affecting its concentrations. *Environmental Modelling and Software*, 20, 1263–1271.
- [17] Slika preuzeta sa stranice http://d-maps.com/carte.php?num_car=5358&lang=en (5.9.2013)