Analiza podataka o atmosferskim polutantima u graničnom sloju atmosfere

Topalović, Iva

Master's thesis / Diplomski rad

2014

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:182:862544

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek



Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku
Odjel za kemiju
Diplomski studij kemije

Iva Topalović

Analiza podataka o atmosferskim polutantima u graničnom sloju atmosfere

DIPLOMSKI RAD

Mentor: doc.dr.sc. Berislav Marković
Neposredni voditelj: dr.sc. Elvira Kovač - Andrić

Osijek, 2014.g.

Sažetak

Atmosferski polutanti u graničnom sloju atmosfere imaju značajan utjecaj na sveukupni život na Zemlji, što uključuje učinak na zdravlje ljudi, život pojedinih biljnih vrsta, ali i na dugotrajnost nekih tvari. U gradskim sredinama među značajnijim polutantima ističe se ozon kao sekundarni polutant stvoren nizom reakcija iz primarnih polutanata (hlapljivi organski spojevi, dušikovi oksidi) koji izravno emisijom dospijevaju u atmosferu.

U ovom radu prikazani su rezultati mjerenja volumnog udjela ozona te atmosferskih mikrokonstituenata (dušikov dioksid, sumporov dioksid, ugljikov monoksid, benzen i PM_{10}) u Osijeku tijekom sezone rasta 2012. godine. Mjerna postaja za uzorkovanje ozona bila je smještena na sjevernom dijelu grada (Tvrđa) uz rijeku Dravu na visini oko 4 m iznad tla. Zahvaljujući ovakvoj poziciji postaje mogao se utvrditi mogući utjecaj blizine ruralno-močvarnih (sjever) i gradskog predjela (jug) kao dva tipa zračnih masa. Izmjerene niske vrijednosti ozona ukazuju na dobru izmiješanost zraka. Za uspoređivanje dobivenih vrijednosti ozona s vrijednostima polutanata i meteoroloških utjecaja dobivenih s automatske mjerne postaje korištena je faktorska analiza kako bi ukazala na moguću međusobnu ovisnost parametara. Korištenjem analize glavnih komponenata uočeno je da ozon pozitivno korelira s temperaturom.

Analizom glavnih komponenata uspoređene su i koncentracije dušikovog dioksida, sumporovog dioksida, ugljikovog monoksida, benzena i PM_{10} te meteorološki parametri, također kako bi se utvrdila njihova međuovisnost. Prikazana su tri značajna faktora, a ukupna varijanca iznosila je 56,44 %. Između mjerenih polutanata veća povezanost uočena je kod dušikovog dioksida i PM_{10} te ugljikovog monoksida, benzena i sumporovog dioksida. Koncentracija ozona u negativnoj je korelaciji sa svim ostalim mjerenim polutantima.

Ključne riječi: Atmosfera, ozon, polutanti, meteorološki parametri, analiza glavnih komponenata, faktorska analiza

Abstract

Atmospheric pollutants in the boundary layer of the atmosphere have a major impact on life on the Earth in general, which includes health effects, effects on a certain plant species and durability of some materials. Ozone is one of the most significant pollutants in urban areas formed through many reactions as a secondary pollutant from primary pollutants (volatile organic compounds or nitrogen oxides) that directly occur in atmosphere through emission.

Results of measurements of the ozone and atmospheric microconstituents (nitrogen dioxide, sulphur dioxide, carbon monoxide, benzene and PM_{10}) volumes for the 2012^{th} growth season in Osijek are presented in this thesis. Monitoring station for the ozone sampling was placed in the northern part of the town (Tvrđa) along the Drava river at an altitude of about 4 m above the ground. Because of such position, it was easy to determine possible influences of the northern (rural and marshy) and southern (urban, industrial) parts of the town as two different types of air masses. The low values of measured ozone is indicating that the air is well mixed. Factor analysis was used to compare the values of measured ozone with the values of pollutants and meteorological effects obtained from the automatic monitoring station and to indicate its possible interdependence. The principal components analysis showed that ozone was in positive correlation with temperature.

The principal components analysis was also used to analyze nitrogen dioxide, sulphur dioxide, carbon monoxide, benzene and PM_{10} concentrations and meteorological parameters also for determination of a certain interdependence. There are three major factors that are shown and the total variance was 56,44 %. It was noticed that there is a positive correlation between nitrogen oxide and PM_{10}, and between carbon monoxide, benzene and sulphur dioxide. Ozone concentrations correlated negatively with all the other measured pollutants.

Keywords: Atmosphere, ozone, pollutants, meteorological parameters, the principal component analysis, factor analysis

Sadržaj

1. Uvod 1
2. Literaturni pregled 3
   - 2.1. Atmosfera 4
   - 2.2. Kemija stratosfere 5
   - 2.3. Kemija troposfere 6
   - 2.4. Atmosferski polutanti 8
     - 2.4.1. Spojevi sumpora 9
     - 2.4.2. Spojevi dušika 11
     - 2.4.3. Spojevi ugljika 13
     - 2.4.4. Lebdeće čestice 15
   - 2.5. Meteorološki utjecaji 17
   - 2.6. Utjecaj polutanata na zdravlje 19
   - 2.7. Obrada rezultata mjerenja 21
     - 2.7.1. Analiza raspodjele mjernih podataka 21
     - 2.7.2. Multivariantne metode 22
       - 2.7.2.1. Faktorska analiza 22
       - 2.7.2.2. Analiza glavnih komponenata 22
3. Eksperimentalni dio 24
   - 3.1. Opis mjerne postaje 25
   - 3.2. Postupak mjerenja koncentracije ozona 27
   - 3.3. Mjerenje i obrada podataka volumnih udjela ozona 28
   - 3.4. Rezultati i rasprava 29
     - 3.4.1. Koncentracije polutanata 29
     - 3.4.2. Koncentracije polutanata i meteorološki parametri 36
4. Zaključak 41
5. Metodički dio 43
   - 5.1. Priprema za izvođenje nastavnog sata 44
   - 5.2. Struktura i tijek nastavnog sata 45
   - 5.3. Plan ploče 48
6. Literatura 51

1. Uvod

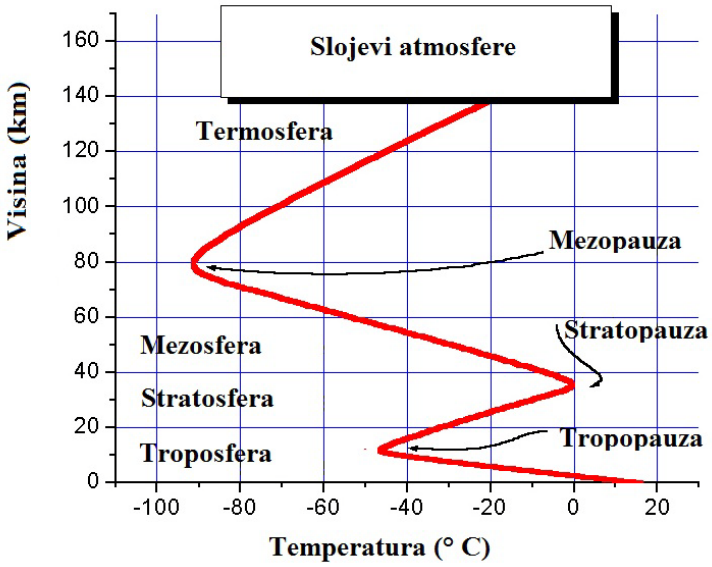
Zemljina atmosfera sastoji se od niza plinovitih tvari i krutih ili tekućih tvari raspršenih u zraku. Takve tvari u atmosferu dolaze bilo antropogenim (ljudskim), biogenim ili geogenim djelovanjem. Zadržavanje tih tvari, prijenos i njihovo uklanjanje iz atmosfere ovise o atmosferskih uvjetima, odnosno raznim meteorološkim parametrima. Neki od tih tvari mogu imati dugoročan učinak na ljudsko zdravlje i samu ravnotežu u prirodi te ih zovemo polutanti. Polutanti su tvari koje nisu dio prirodne atmosfere, a ovisno o njihovim koncentracijama, mogu predstavljati štetu za čovjeka i okoliš.

Cilj ovog diplomskog rada jest objasniti važnost polutanata, njihovo podrijetlo u graničnom sloju atmosfere, njihovu podjelu i povezanost s atmosferskim promjenama te mogući utjecaj na ljudsko zdravlje. Moguća povezanost koncentracija polutanata i meteoroloških parametara (smjer i brzina vjetra, relativna vlažnost i temperatura) određivala se statističkim metodama.

2. Literaturni pregled

2.1. Atmosfera

Zemljina atmosfera sastoji se od plinovitog sloja koji sadrži najviše dušika, potom kisika te ostale elemente u tragovima. Atmosfera nema jasnu granicu završetka prema svemiru, već prema višim slojevima postaje sve rjeđa idući prema vanjskim dijelovima svemira. Tzv. Karmanova linija obilježava granicu atmosfere i svemira na oko 100 km udaljenosti od Zemljine površine. Osim navedenih elemenata, atmosfera sadrži i stakleničke plinove (vodena para, dušikovi oksidi, ozon, ugljikov monoksid, metan) te aerosole. Aerosoli predstavljaju krute čestice raspršene u atmosferi te mogu biti anorganskog ili organskog podrijetla. Atmosfera se prema temperaturi dijeli na troposferu, stratosferu, mezosferu, termosferu i egzosferu. Tropopauza, stratopauza i mezopauza označavaju granice između niže navedenih slojeva. Troposfera predstavlja najniži sloj Zemljine atmosfere, prosječne visine 10-12 km u srednjem pojasu, 16-18 km u ekvatorskom dijelu i samo 6-8 km na polovima Zemlje. Za troposferu je značajan konstantan pad temperature za oko 0,65°C na svakih 100 m visine. Prema tome je na granici troposfere, ovisno o njenoj visini, temperatura između -50°C (polarni dijelovi) i -80°C (ekvatorski dijelovi). Stratosfera se nalazi između mezosfere i troposfere te je na visini od 10 km (na polovima od oko 8 km) do visine od oko 55 km. U stratosferi temperatura se neprestano povisuje od -55°C (na srednjim pojasevima i polovima) i od -85°C (na ekvatorskom dijelu) do 0°C. Prema elektromagnetskim svojstvima atmosferu možemo podijeliti na ionosferu, magnetosferu i van Allenove pojase zračenja.[4]



Slika 2.1. Temperaturni profil atmosfere [13]

2.2. Kemija stratosfere

Stratosfera je drugi po veličini sloj Zemljine atmosfere, smješten između troposfere i mezosfere, oko 10-50 km iznad površine. Temperatura unutar ovoga sloja se mijenja tako da su viši slojevi topliji, dok je hladniji zrak u nižim slojevima. Među značajnijim molekulama stratosfere ističe se ozon koji ovdje apsorbira ultraljubičasto zračenje te se raspada na atomski (O) i dvoatomski kisik (O_2).[4] Koncentracija ozona u ovome sloju iznosi oko 2-8 ppm. Prema mehanizmu S. Chapmana iz 1930. godine ciklus stratosferskog ozona može se prikazati u nizu reakcija:

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

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

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

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

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 dobro objašnjava postojanje tolike koncentracije ozona u stratosferi i razlog zašto se čak 90% ukupnog ozona u atmosferi nalazi upravo u stratosferskom sloju. No, koncentraciju ozona u stratosferi neposredno kontroliraju manje koncentracije dušikovih oksida prema reakcijama:

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

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

Prema prvoj reakciji (5) dušikov (II) oksid reagira s ozonom pri čemu je moguća njegova oksidacija u dušikov (IV) oksid. No, oksidacija NO u NO_2 je moguća i u uzorku zraka bez ozona što može pomaknuti ravnotežu reakcije pri čemu koncentracija ozona može narasti do razine štetne za okoliš. S druge strane, neke umjetno stvorene kemikalije poput klorfluorugljika (CFC, poznati pod nazivom "freoni"), koji su korišteni u velikim

količinama sredinom 20.st., razaraju ozon preko niza kataliziranih reakcija, dok se ti sami spojevi zbog velike inertnosti ne mogu razgraditi.[2]

2.3. Kemija troposfere

Troposfera predstavlja najniži sloj Zemljine atmosfere gdje je sadržano više od 80% ukupne mase atmosfere. Troposfera se proteže najviše do visine od 20 km iznad Zemljine površine, a tropopauza predstavlja granicu sa stratosferom. Promjene atmosferskih svojstava, a time i promjena vremena odvija se u ovom sloju kako i samo ime navodi (grč. *Tropos* = promjena). Temperatura unutar sloja opada kako visina raste, dok je tlak maksimalan u razini mora, a smanjuje se s porastom udaljenosti od površine Zemlje. Premda se većina Sunčeva zračenja kraćih 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 predstavlja 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:

$$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$$

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 oksida u dušikov dioksid. 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 (munja) 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:

$$RH + OH \rightarrow R + H_2O$$

$$R + O_2 \rightarrow RO_2$$

$RO_2 + NO \rightarrow RO + NO_2$

$RCH_2O + O_2 \rightarrow RCHO + HO_2$

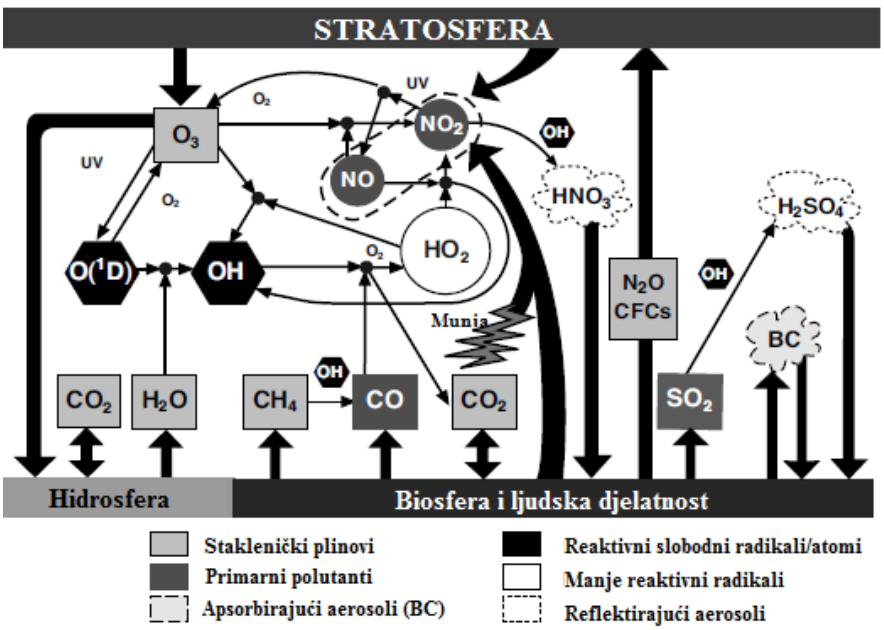
$HO_2 + NO \rightarrow OH + NO_2$

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

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

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

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 (O_3, H_2O, VOC, 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.[4]



Slika 2.2. Shematski prikaz kemijskih reakcija u troposferi [8]

2.4. Atmosferski polutanti

Atmosferski polutanti su tvari koje nisu dio prirodne atmosfere, a mogu imati antropogeno (ljudska djelatnost), biogeno (djelovanje biljnih organizama) ili geogeno (procesi u prirodi, npr. erupcija vulkana) podrijetlo.[12] Polutanti su plinovi i čestice u zraku koji u većim koncentracijama mogu predstavljati opasnost za zdravlje ljudi, život biljnih i životinjskih organizama te imati utjecaj na ravnotežu u prirodi uopće. Postoje četiri vrste procesa koje utječu na pojavu polutanata u atmosferi: emisije, kemijske reakcije, transporti i depozicija. Emisije uključuju izravno ispuštanje kemijskih tvari iz raznih izvora. Primjerice, tako neki polutanti mogu doći u atmosferu sagorijevanjem fosilnih goriva (antropogeno), raspadom organskih tvari (biogeno) ili pak erupcijom vulkana te prijenosom mineralnih čestica (geogeno). Brojni polutanti mogu biti stvoreni, kemijski izmijenjeni ili uništeni u atmosferi putem nekih kemijskih reakcija. Prijenosom ili transportom polutanata s izvora emisije putem vjetra i oborina moguće je prenijeti polutante na druga, manje onečišćena područja što otežava identifikaciju njihova podrijetla. Procesom depozicije, tvari iz atmosfere se mogu vratiti na površinu Zemlje putem apsorpcije, kemijskih reakcija ili u obliku kiše, snijega, magle i sl.[1]

Polutanti se mogu podijeliti na primarne i sekundarne. Primarni polutanti su tvari koje izravno emisijom dospijevaju u atmosferu iz različitih izvora, a sekundarni polutanti su tvari stvorene u atmosferi nizom kemijskih reakcija iz primarnih polutanata. Neki od primarnih polutanata su lebdeće čestice (eng. *Particulate Matter*), spojevi ugljika (CO, CO_2, CH_4, VOC (eng. *Volatile Organic Compounds* = hlapljivi organski spojevi)), oksidi dušika, oksidi sumpora i halogeni spojevi. Neki od sekundarnih polutanata su sumporna i dušična kiselina, ozon, anorganski i organski aerosoli.[1]

2.4.1. Spojevi sumpora

Glavni izvor sumpora u atmosferi su goriva koja sagorijevanjem dovode do stvaranja sumporovog dioksida. Primjerice, sirova nafta sadrži značajan udio sumpora koji se nastoji ukloniti procesima prerade. Takvi procesi su brojni i uključuju preradu u frakcijama, no najčešće se sumpor uklanja s vodikom pri čemu se stvara sumporovodik:

$$S + H_2 \rightarrow H_2S$$

Značajni spojevi sumpora u atmosferi su H_2S, CH_3SCH_3, CS_2, OCS, i SO_2 (Tablica 2.1.), dok se samo sumporovog dioksida u svijetu godišnje otpušta oko 100 000 tona. Sumpor je tako u atmosferi prisutan u 5 oksidacijskih stanja. Sumporni spojevi oksidacijskog stanja -2 ili -1 se brzo oksidiraju uz hidroksilne i druge radikale što im ograničava vijek trajanja u atmosferi na nekoliko dana. Topljivost sumporovih spojeva u vodi raste s porastom oksidacijskog broja pa su tako oni s manjim oksidacijskim brojem u plinovitom stanju, a oni s većim (+6) često u obliku aerosola. Dimetilsulfid (DMS) je dominantni sumporov spoj čiji su izvor emisije oceani. DMS stvaraju morski fitoplanktoni te se putem granične površine mora i zraka prenosi u atmosferu gdje reagira s hidroksilnim i nitratnim radikalima stvarajući tako metilsumporastu kiselinu (MSA). Karbonilni sulfid (OCS) jedan je od najčešćih sumpornih spojeva u atmosferi zbog male reaktivnosti u troposferi te je uz SO_2 jedini sumporov spoj koji ulazi u stratosferu. Glavni izvori OCS su izravne emisije s površine te pretvorba CS_2 i DMS u atmosferi. S obzirom na dugo zadržavanje u troposferi, velik udio OCS dospijeva u stratosferu gdje fotolizom i oksidacijom stvara SO_2 i sulfatne aerosole. Sumporov dioksid je otrovan plin nadražujućeg mirisa koji nastaje reakcijom sumpora i kisika pri visokim temperaturama. Glavni izvori emisije SO_2 su industrijski (sagorijevanje fosilnih goriva, prerada nafte, topljenje ruda) i geogeni (erupcije vulkana, šumski požari).[4] SO_2 može reagirati s kisikom iz zraka dajući SO_3:

$$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$$

S obzirom na malu brzinu te reakcije bez prisutstva katalizatora u plinovitoj fazi, ova reakcija je gotovo zanemariva kao izvor atmosferskog SO_3. Sumporov dioksid reagira pri troposferskim uvjetima u procesima s plinovitom ili tekućom fazom te se uklanja suhom i mokrom depozicijom iz atmosfere. Dominantne reakcije SO_2 su one s hidroksilnim radikalima:

$$SO_2 + OH^{\bullet} + M \rightarrow HOSO_2^{\bullet} + M$$

Nakon čega slijedi regeneracija HO_2 radikala:

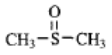
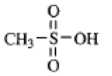
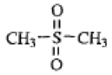
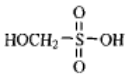
$$HOSO_2^{\bullet} + O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + SO_3$$

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

$$SO_3 + H_2O + M \rightarrow H_2SO_4 + M$$

S obzirom na reakcije s OH radikalima i lako uklanjanje depozicijom, životni vijek sumporovog dioksida u atmosferi iznosi oko tjedan dana.[4]

Tablica 2.1. Spojevi sumpora u atmosferi [4]

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

Za razliku od procesa gorenja sumpora, goriva koja sadrže dušik prilikom sagorijevanja stvaraju elementarni dušik, a udio dušika koji ne podliježe pretvorbi stvara dušikov oksid, NO. Potom je moguća oksidacija NO u dušikov dioksid, NO_2, te su ovi spojevi združeni pod kemijskom oznakom NO_x.[1] Dušikov dioksid ima sposobnost otpuštanja kisikova atoma prema reakciji:

$$NO_2 \rightarrow NO + O$$

Jaka veza N≡N čini molekulu dušika inertnom i kemijski vrlo stabilnom, što znači da nije uključena u kemijske reakcije troposfere i stratosfere. Neki od važnijih dušikovih spojeva u tragovima u atmosferi su dušikov (I) oksid, N_2O, dušikov (II) oksid, NO, dušikov (IV) oksid, NO_2, dušična kiselina, HNO_3 i amonijak, NH_3. N_2O je bezbojni plin koji ima prirodne emisijske izvore poput aktivnosti bakterija u tlu. NO se emitira iz prirodnih i antropogenih izvora, dok NO_2 u atmosferu dolazi procesima sagorijevanja ili se stvara oksidacijom NO. Dušikov oksid se stvara gorenjem uz visoke temperature u zraku pretvorbom iz atmosferskog dušika i kisika. Dušična kiselina predstavlja produkt oksidacije dušikovog dioksida u atmosferi. Zbog dobre topljivosti u vodi, HNO_3 lako podliježe depoziciji na površinu u obliku vodenih kapljica te 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 je oksidans, prisutan posebice tijekom noći u većim koncentracijama. U troposferi se stvara prema reakcijama:

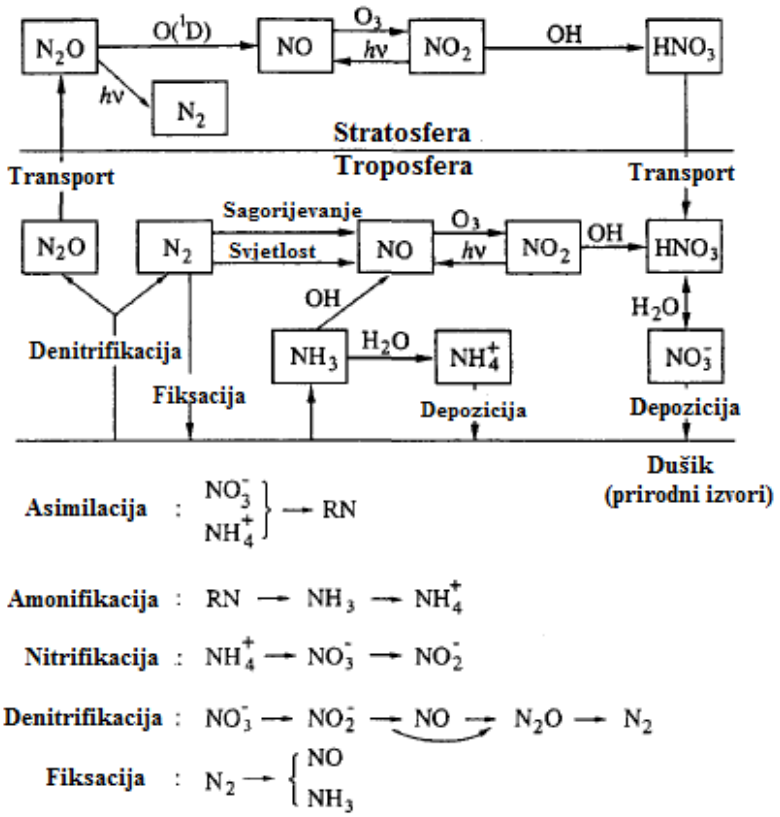
$$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3^{\bullet} + O_2$$

Fotoliza NO_3 tijekom dana se odvija vrlo brzo prema reakcijama:

$$NO_3 + h\nu \rightarrow NO + O_2$$

$$NO_3 + h\nu \rightarrow NO_2 + O$$

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.[4]



Slika 2.3. Shematski prikaz ciklusa dušikovih spojeva u atmosferi [4]

2.4.3. Spojevi ugljika

Među najznačajnijim spojevima ugljika u atmosferi su ugljikov monoksid, ugljikov dioksid i hlapljivi ugljikovodici (eng. *Volatile Organic Compounds, VOC's*). Velik udio ugljikovog monoksida, CO, u atmosferi se stvara oksidacijom metana uz hidroksilni radikal, a izravnom emisijom dospijeva u atmosferu putem tehnoloških procesa (industrija, procesi sagorijevanja), gorenjem biomase, oksidacijom nemetanskih ugljikovodika. Pretpostavlja se da se više od 60% CO stvara oksidacijom metana koji u atmosferu dolazi antropogenim djelovanjem. Udjeli CO u troposferi iznose oko 40-200 ppb, dok se u tom sloju zadržava 30-90 dana prije razgradnje. Ugljikov monoksid, kao i dušikovi oksidi, ima utjecaj na stvaranje ozona u troposferskom sloju te se maksimalni doprinos CO u stvaranju ozona može prikazati sljedećim mehanizmom:

$$CO + OH^{\bullet} \rightarrow CO_2 + HO_2^{\bullet}$$

$$HO_2^{\bullet} + NO \rightarrow NO_2 + OH^{\bullet}$$

$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O_3$$

$$\sum: CO + 2O_2 + h\nu \rightarrow CO_2 + O_3$$

Maksimalan doprinos CO mogući je ukoliko su velike koncentracija NO_x koje bi omogućile svaku reakciju hidroksilnog radikala s NO i spriječile dio NO_2 da reagira dajući HNO_3. U tom bi se slučaju teoretski stvorila jedna molekula ozona na svaku reakciju CO i hidroksilnog radikala.[2]

Hlapljivi organski spojevi uključuju niz ugljikovodika koji imaju različite izvore emisije. Velik udio u atmosferi se odnosi na antropogeno podrijetlo koje osim izvora poput ispušnih ventila motora, rafinerija i sl., još značajnije udjele broji unutar samih kućanstava u obliku raznih sredstava za čišćenje, boja, lakova, fotokopirnih uređaja, itd. Porastom koncentracije VOC u zraku može porasti i koncentracija hidroksilnih radikala. Pri manjim vrijednostima omjera VOC/NO_x hidroksilni radikali se uklanjaju reakcijom s NO_2, dok povećanje koncentracije NO_x može usporiti stvaranje ozona u troposferi. VOC tako mogu imati posredan utjecaj na reakcije dušikovih oksida i stvaranje ozona. Utjecaj VOC može se predočiti pojednostavljenim mehanizmom gdje je ova skupina ugljikovodika označena s RH prema reakcijama:

$RH + OH \rightarrow RO_2 + H_2O$ (1)

$RO_2 + NO \rightarrow NO_2 + R'CHO + HO_2$ (2)

$HO_2 + NO \rightarrow NO_2 + OH$ (3)

$OH + NO_2 \rightarrow HNO_3$ (4)

$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$ (5)

$RO_2 + HO_2 \rightarrow ROOH + O_2$ (6)

$NO_2 + hv \rightarrow NO + O_3$ (7)

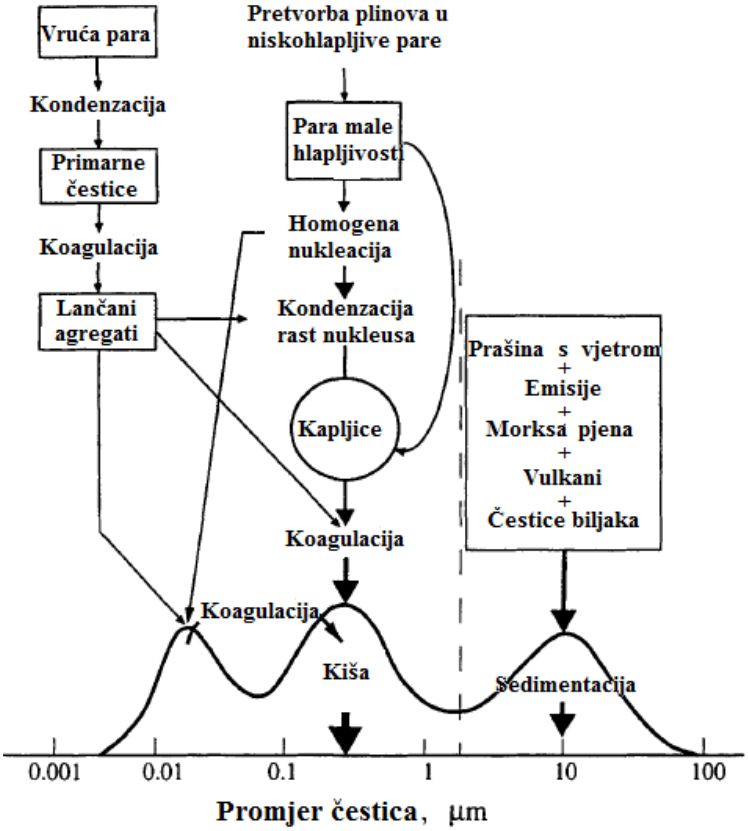
$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$ (8)

Prema navedenim reakcijama, mehanizam započinje oksidacijom ugljikovodika (RH) s hidroksilnim radikalom pri čemu se stvara alkil peroksilni radikal, RO_2 (1) koji nadalje reagira s NO stvarajući HO_2 radikal (2). Dolazi do oksidacije NO u NO_2 (3) i stvaranja HNO_3 (4). HO_2 radikali međusobno reagiraju stvarajući nove spojeve, a preostali NO_2 stupa u reakcije stvaranja ozona (7) do ponovne oksidacije u NO_2.[4]

2.4.4. Lebdeće čestice

Osim plinova, atmosfera sadrži tvari koje su u obliku krutina ili tekućina raspršene u zraku. Takve čestice nazivaju se aerosoli ili lebdeće čestice pod oznakom PM (eng. *Particulate Matter*). Većina aerosola nalazi se u nižim dijelovima troposfere. To su čestice koje se dijele prema svom aerodinamičkom promjeru. Lebdeće čestice većih promjera (1 – 10 μm) obično se raznose vjetrom u obliku morske soli, prašine, krhotina i sl. Fine čestice promjera manjeg od 1 μm stvaraju se kondenzacijom plinova u atmosferi. Većinski sastojci ovih čestica su sulfati, nitrati, elementarni ugljik, ali i razni metali. Sagorijevanje tvari je jedan od značajnijih izvora emisije ovih čestica. Ove čestice imaju sposobnost raspršenja svjetlosti mijenjajući tako smjer zraka svjetlosti bez apsorpcije samog zračenja. Posljedica takvog procesa jest ograničena vidljivost u atmosferi. Kada je relativna vlažnost u zraku velika, aerosoli apsorbiraju vodu što uzrokuje njihov rast volumena koji pri procesu raspršenja svjetlosti uzrokuje slabiji vizualni doseg, odnosno stvaraju zamagljenost zraka. Tako su neki od aerosolnih sustava prašina, magla, dim, izmaglica, smog, čađa i dr.

Lebdeće čestice se iz atmosfere mogu ukloniti na 2 načina: depozicijom na Zemljinu površinu (suha depozicija) ili pripajanjem kapljicama koje stvaraju oblaci (mokra depozicija). Upravo iz tih razloga su ove čestice rasprostranjene u troposferskom sloju različito ovisno o podneblju i meteorološkim uvjetima te imaju kratak vijek trajanja, od nekoliko dana do par tjedana. Lebdeće čestice u stratosferi pretežno su sastavljene od vodene otopine sumporne kiseline (w = 60 – 80%).[4]



Slika 2.4. Shematski prikaz rasprostranjenosti i stvaranja čestica u atmosferi prema njihovom aerodinamičkom promjeru [4]

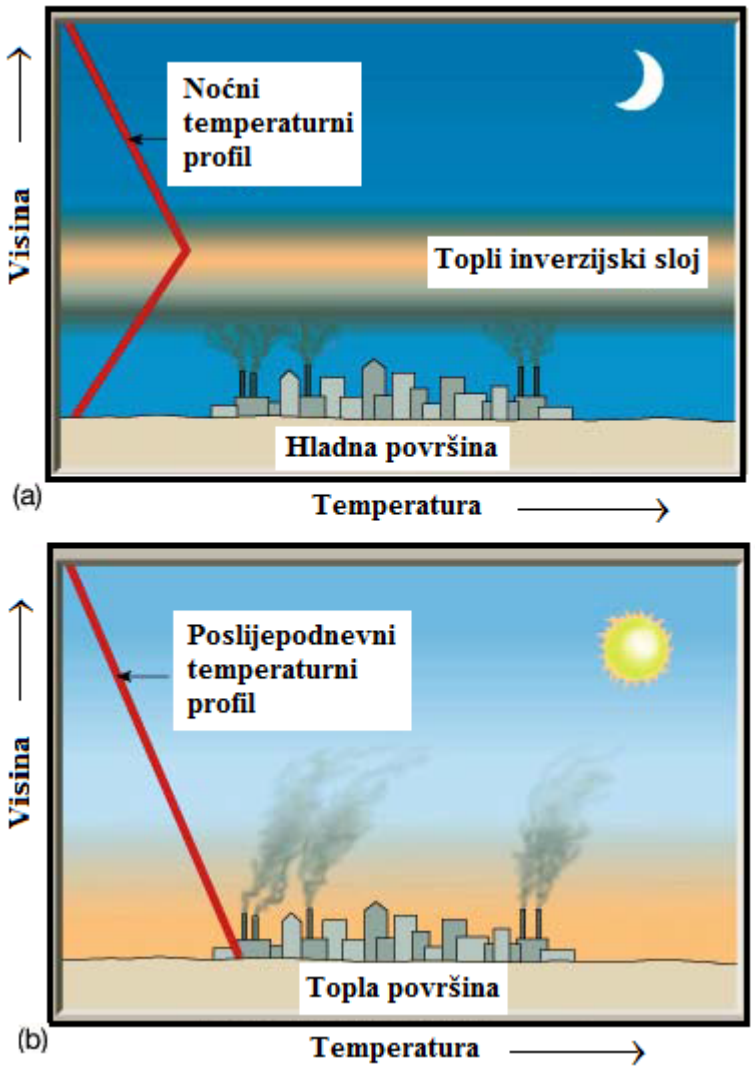
2.5. Meteorološki utjecaji

Meteorologija je znanstvena disciplina koja proučava atmosferu, njeno gibanje i pojave. Atmosferski zrak je u neprestanom gibanju uz promjenjivost parametara poput relativne vlažnosti i temperature. Meteorološki aspekti su tako usko vezani s kvalitetom zraka, koja ovisi o emisijama primarnih polutanata, stvaranju sekundarnih polutanata, njihovom prijenosu s jednog područja na drugo, te u konačnici o njihovom uklanjanju iz atmosfere. Iako ljudski čimbenik na izvore emisije polutanata može biti glavni uzrok onečišćenja, meteorološki uvjeti su ti koji određuju razmjer, mjesto i vrijeme prouzrokovanih problema.

Većina emisija neovisno o njihovom podrijetlu dovodi plinove u troposferski, granični sloj atmosfere. Nakon takve emisije polutanti mogu biti raspršeni što rezultira njihovim malim koncentracijama ili su koncentrirani s relativno malim volumenom što vodi do onečišćenja. Dobro ili loše miješanje zraka ili polutanata, posebno u prvih nekoliko prijeđenih kilometara, prije svega ovisi o temperaturi (promjeni temperature s visinom) i brzini vjetra. Ukoliko su atmosferski uvjeti stabilni, pri brzini vjetra jednakoj nuli, dolazi do sporog vertikalnog miješanja zraka s polutantima s onim čišćim iz viših dijelova graničnog sloja atmosfere. Temperaturne inverzije predstavljaju ograničeno miješanje zraka kao i veću stabilnost atmosferskih uvjeta. Uz prisutnu inverziju i slabi vjetar, prijenos polutanata je ograničen i očekuje se veća koncentracija polutanata u području izvora njihovih emisija.[4]

Vertikalno miješanje zraka izravno je povezano s promjenama temperature u odnosu na visinu u atmosferi. Čestica u zraku hipotetske mase koja predstavlja zatvorenu cjelinu i ne mijenja svoju masu, podilazi deformaciji u zraku. Podizanjem tih čestica u atmosferi, one dolaze u predjele s nižim tlakom te u takvom okruženje čestice ili molekule se usporavaju i smanjuje im se temperatura. Kao rezultat, zrak koji se uzdiže u atmosferi širi se i hladi. U suprotnom slučaju, kada čestice padaju (depozicija na površinu) njihova temperatura raste, a volumen im opada. Čestice tako mogu imati različitu temperaturu od svoje okoline. Promjena u temperaturi takvog sustava (čestice) i okoline će se okončati ukoliko čestica ne mijenja smjer gibanja ili se prestaje gibati. Tako vertikalno miješanje kao pojava uključuje brojne čestice koje se kreću u raznim smjerovima (uzdižu se ili padaju).[4]

Ozon je jedan od polutanata koji pokazuje izravnu korelaciju s temperaturom. Pri atmosferskim uvjetima sustava visokog tlaka uz slabe vjetrove i normalnu inverziju temperature, raste koncentracija ozona. S obzirom da je temperatura nužno vezana s jačim intenzitetom Sunčevog zračenja, usporava se vertikalno miješanje i koncentracija ozona raste. Porastom temperature veća je emisija nekih polutanata poput hlapljivih organskih spojeva koji ubrzavaju sam proces stvaranja ozona.[2]



Slika 2.5. Shematski prikaz noćnog i poslijepodnevnog temperaturnog profila [10]

2.6. Utjecaj polutanata na zdravlje

Razvoj tehnologije i sve većih urbanih sredina današnjice vodi do sve veće potrebe za što učinkovitijim transportom. Upravo zahvaljujući lakoj mobilnosti unutar gradova raste i gustoća prometa urbanih područja što za posljedicu ima sve veće onečišćenje takvih sredina. Velik udio polutanata (oko 60%) različite toksičnosti dolazi u atmosferu putem antropogenog djelovanja, najviše kao ispušni plinovi automobila s unutarnjim sagorijevanjem.[5] Neki od tih polutanata su dušikovi oksidi, benzen i ugljikov monoksid koji potom mogu nizom reakcija voditi do stvaranja novih polutanata, poput ozona. Fotokemijski smog prvotno je uočen u Los Angelesu 1940-tih godina te je nakon niza desetljeća identificiran kao produkt fotokemijskih reakcija što uključuje prekursore (dušikovi oksidi i hlapljivi ugljikovodici) i Sunčevu svjetlost koji vode do stvaranja ozona i drugih sekundarnih polutanata.[3] Neki sekundarni polutanti (sulfati, nitrati, organski aerosoli) mogu se prenositi tisućama kilometara depozicijom, što izaziva pojavu tzv. "kiselih kiša". Neki polutanti poput lebdećih čestica mogu imati različite izvore emisije te im njihove male dimenzije (promjer <10 μm) omogućuju postojanje kao krutine ili tekućine u obliku dima, prašine, aerosola, metalnih oksida, peluda i sl. Tako su neki od izvora lebdećih čestica razna sagorijevanja, tvornice, gradnja ili rušenje konstrukcija, poljoprivreda, ispušni ventili motora, gorenje šuma, itd. No, sastav onečišćenog zraka često varira ovisno o udaljenosti prometnica, protoku samog prometa kao i drugim izvorima zagađenja. Kada se govori o utjecaju polutanata na ljudsko zdravlje, postoji nekoliko čimbenika koje treba uzeti u obzir, a to su:

- Koncentracija polutanata (najčešće izražena u $\mu g\ m^{-3}$);
- Trajanje izloženosti u sekundama, minutama, satima, danima, mjesecima i godinama;
- Smještaj mjesta stanovanja ili mjesta zaposlenja te blizina prometa; i
- Populacija, skupina ili pojedinci izloženi polutantima.[5]

Većina polutanata u ljudsko tijelo dolazi putem disanja pa tako najveću opasnost predstavljaju upravo za organe dišnog sustava. Glavno podrijetlo sumporovog dioksida u atmosferi je sagorijevanje goriva koja sadrže sumpor (nafta, ugljen). To je plin bez boje, zagušujućeg mirisa čije veće koncentracije vode do iritacije plućnog tkiva te predstavljaju problem za ljude oboljele od astme. Dušikovi oksidi (NO i NO_2) su plinovi crveno-smeđe boje oštrog mirisa, najčešće nastaju kao ispušni plinovi prometala. Velike koncentracije smanjuju sposobnosti vida te povećavaju rizik od akutnih i kroničnih bolesti respiratornog

sustava. Ugljikov monoksid, koji nastaje nepotpunim sagorijevanjem goriva, je plin bez boje i mirisa čije udisanje smanjuje udio kisika u krvi te u većim koncentracijama vodi do glavobolje, vrtoglavice, gubitka svijesti te smrti u najgorem slučaju. Visoke koncentracije CO mogu ozbiljno naštetiti neurološki i kardiovaskularni sustav te mišićno tkivo. Dušikovi oksidi zajedno s ugljikovim monoksidom i hlapljivim ugljikovodicima utječu na stvaranje ozona kao sekundarnog polutanta fotokemijskim reakcijama. Koncentracije ozona u zraku su najveće u poslijepodnevnim satima te mogu uzrokovati iritaciju očiju, pogoršanje bolesti dišnog sustava kao i predstavljati štetu za neke biljne i životinjske organizme.

Jedni od polutanata koji predstavljaju ozbiljniju opasnost za ljudsko zdravlje su lebdeće čestice. Lebdeće čestice ili PM su čestice malih dimenzija koje se dijele na čestice promjera oko 100 μm koje se unose u organizam putem disanja kroz nos i usta, zatim na čestice PM_{10} ili fine čestice promjera manjeg od 10 μm koje se zovu još i torakalne zbog prodiranja u dublje dijelove dišnog sustava, čestice manje od 4 μm ili respiratorne koje lako prodiru kroz dišni sustav sve do krvi, čestice manje od $PM_{2.5}$ i ultrafine čestice manje od 0.1 μm. S obzirom da se ove čestice klasificiraju prema svom aerodinamičkom promjeru predstavljaju izvor moguće štete za ljudski organizam zbog nemogućnosti detekcije (vrlo male dimenzije) kao ni konstantnog praćenja točnog kemijskog sastava tih tvari. Prema propisima EU-a za kvalitetu zraka gornja granična vrijednost PM_{10} iznosi 50 μg m^{-3}. S obzirom da lebdeće čestice nerijetko u svom sastavu mogu sadržavati metale poput aluminija, cinka ili željeza, a u nekim slučajevima i teže metale poput olova ili žive, njihova potencijalna opasnost za zdravlje ne smije biti zanemariva.[8,9]

Hlapljivi organski spojevi su još jedna skupina polutanata sa zabrinjavajućim učinkom na ljudski organizam iz više razloga. Osim prisutnosti ovih polutanata u zraku (sagorijevanje goriva), ovi spojevi imaju veće koncentracije u zatvorenim prostorima. Izvori ovih polutanata tako su i boje i lakovi, sredstva za čišćenja, pesticidi, materijal za graditeljstvo, foto-kopirni uređaji, printeri, trajni markeri, ljepila i sl. U ovoj skupini se nalaze kemijski spojevi poput benzena, toluena i ksilena te u značajnoj koncentraciji mogu uzrokovati glavobolje, mučnine, oštećenja na jetri, bubrezima, centralnom živčanom sustavu, oštećenja dišnog sustava, alergijske reakcije na koži, itd. U težim slučajevima su mogući tumori kod životinja, te neki od vrsta tumora u ljudskom tijelu. Benzen se u tijelu brzo apsorbira u plućima te nadalje u gastrointestinalni trakt uz nakupljanje u masnom tkivu. Pri manjim količinama benzen se metabolizira u tijelu i uklanja putem urina, dok je u većim količinama kancerogen i genotoksičan te može uzrokovati leukemiju. U atmosferi se pak benzen može razgraditi unutar nekoliko dana. [11]

2.7. Obrada rezultata mjerenja

2.7.1. Analiza raspodjele mjernih podataka

Mjerene koncentracije atmosferskih plinova najčešće se izražavaju u satnim prosjecima. Satni prosjeci u statističkoj analizi predstavljaju slučajnu varijablu opisanu funkcijom gustoće raspodjele *p*(x). Ta se funkcija može najbolje prikazati grafički (histogram) prikazom učestalosti pojavljivanja u ovisnosti o koncentraciji. Ako se radi o slučajnoj varijabli funkcija raspodjele je simetrična i zadana Gaussovom raspodjelom:

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

pri čemu je μ srednja vrijednost ili matematičko očekivanje, σ označava tzv. standardnu devijaciju koja definira širinu funkcije vjerojatnosti, a σ^2 je varijanca. Izračunavanjem standardne devijacije tako se dobivaju dodatna saznanja o promjeni koncentracije ozona. Velika frekvencija visokih i niskih koncentracija ozona vrijedi za urbane predjele koji imaju visoku emisiju primarnih onečišćenja što računanjem vodi do velike vrijednosti standardne devijacije. Varijabla *x* može poprimiti vrijednosti od -∞ do +∞, no vjerojatnost vrijednosti koje jako odstupaju od srednje vrijednosti brzo pada. Kumulativna gustoća vjerojatnosti dana je integralom:

$$\Phi(x) = \int_{-\infty}^{x} f(x)dx$$

Postoje metode koje su relativno neosjetljive na oblik razdiobe te su najpogodnije kada postoje velika odstupanja od srednje vrijednosti te se zovu robustna statistika. Jedna od tih metoda korištena za usporedbu različitih i nepravilnih razdioba temelji se na kvantilima koji se mogu definirati kao inverzna funkcija kumulativne razdiobe vjerojatnosti. Prilikom opisa kvantilima sve mjerne vrijednosti poredaju se po veličini u rastućem nizu. Kvantil ranga *p* označen kao x_p definiran je izrazom $\Phi(x_p) = p$, gdje je $\Phi(x)$ kumulativna razdioba vjerojatnosti. Kvantil je inverzna funkcija $\Phi(x)$ i predstavlja vrijednost *x* ispod koje leži udio *p* ukupne populacije. Iz toga kvantil ranga 0,3 je vrijednost varijable ispod koje se nalazi 30 % svih vrijednosti.

Za ocjenu kakvoće zraka najznačajniji su 0,95 i 0,98 percentili. Uz određeni vremenski period u kojem se kontinuirano pratila koncentracija ozona na jednom mjernom mjestu statistički se obrađuju satni prosjeci te prema tome razdoblje od *N* dana, obuhvaća 24 skupa podataka sa po *N* članova (svaki je satni prosjek koncentracija ili volumni udio

ozona), koji će se poredati u rastućem nizu i kojima će se pridružiti odgovarajući percentili, već prema određenom rangu kvantila tijekom obrade podataka.[2]

2.7.2. Multivariantne metode

Rezultati mjerenja koncentracije ozona mogu se uspoređivati s meteorološkim parametrima kako bi se utvrdila njihova međusobna povezanost. Različiti oblici multivariantne analize poput multiple linearne regresije, faktorske analize i analize glavnih komponenata često se primjenjuju u kemiji atmosfere za proučavanje odnosa, upotrebljivosti i značajnosti brojnih varijabli.[2]

2.7.2.1. Faktorska analiza

Faktorska analiza predstavlja temelj multivarijantne metode. Analiza identificira faktore koji daju objašnjenja o međusobnim korelacijama izvornih varijabli te time određuju strukturu varijabilnosti što za posljedicu ima redukciju dimenzionalnosti prostora. Redukcijom dimenzionalnosti prostora iz p dimenzija (izvorni podatci) izvornog prostora ekstrahira se k ($k \leq p$) linearnih kombinacija tih latentnih varijabli koje u značajnoj proporciji tako objašnjavaju ukupnu varijabilnost.[2]

2.7.2.2. Analiza glavnih komponenata

Korištenjem analize glavnih komponenata moguće je velik broj podataka nekog mjerenja smjestiti u matricu X kao vektore stupca ili retka. Potom se linearnom kombinacijom komponenata rekonstruiraju i reduciraju polazni podaci. Izlazni podaci tako postaju relevantni, klasifikacija je olakšana, te je često samo nekoliko glavnih komponenata dovoljno za zaključivanje jer predstavljaju osnovu veze između polaznih podataka. Analizom glavnih komponenata (eng. Principal-components analysis, PCA) nastaje niz značajnih glavnih komponenti kojih je puno manje od izvornih podataka (PC1, PC2, ..,PC_i).

$$PC_i = l_{1i}X_1 + l_{2i}X_2 + \ldots + l_{ni}X_n$$

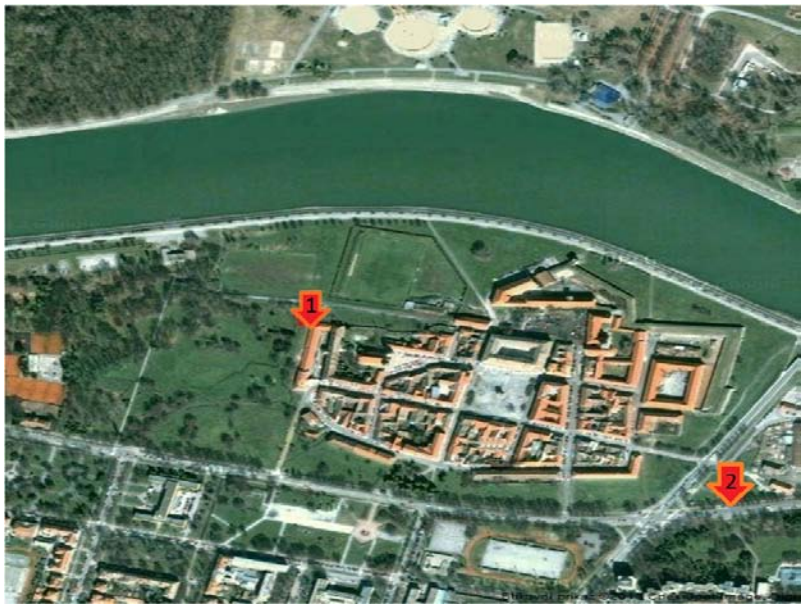
Gdje je PC_i i-ta glavna komponenta, a l_{ji} podatci promatrane varijable X_j. Novi skup podataka prikazuje se u novom koordinatnom sustavu koji pokazuje povezanost glavnih komponenti. Korelacija i važnost varijabli se određuje iz baze podataka dok značajne varijable grade model glavnih komponenata.[2]

3. Eksperimentalni dio

3.1. Opis mjerne postaje

Grad Osijek smješten je u podunavskoj ravnici na desnoj obali rijeke Drave 22 km od ušća u rijeku Dunav, najveći je grad istočnog dijela Hrvatske te sjedište Osječko-baranjske županije. Osijek je smješten na 45,32° sjeverne zemljopisne širine i 18,44° istočne zemljopisne širine te na 90 m nadmorske visine. Grad Osijek broji više od 130000 stanovnika na površini od 171 km^2. Osijek ima tipičnu kontinentalnu klimu uz prosječnu temperaturu od 11 °C (proljeće: 11 °C, ljeto: 21 °C, jesen: 11,8 °C, zima: 0,2 °C). Ljeta su topla, a zime vlažne i maglovite. Mjerna postaja za mjerenje ozona bila je smještena na sjevernom dijelu grada (Tvrđa) uz rijeku Dravu oko 4 m iznad tla uz mjerenje svake 3 min.

Automatska mjerna postaja Osijek-1, u vlasništvu Ministarstva zaštite okoliša i prirode, smještena je na križanju Ulice kneza Trpimira i Europske avenije te je na oko 70 m zračne udaljenosti od mjerne postaje u Tvrđi. Visina mjesta uzorkovanja iznosi 3 m, vrijeme uzorkovanja je 10 min, a učestalost integriranja podataka 1 sat. Automatska mjerna postaja mjeri automatskim analizatorom koncentracije sljedećih zagađivala: ugljikov monoksid, CO (analiza IR-apsorpcijom), dušikov dioksid, NO_2 (analiza kemijskom luminescencijom), sumporov dioksid, SO_2 (analiza UV-fluorescencijom), lebdeće čestice, PM_{10} (analiza apsorpcijom beta zračenja), BTX (benzen, toluen, etilbenzen, o-p-m ksilen - analiza plinskom kromatografijom) te mjeri meteorološke parametre (temperatura, relativna vlažnost, smjer i brzina vjetra). Mjerenja su izvođena u periodu od 1. travnja do 27. studenog 2012. godine.



Slika 3.1. Satelitska snimka sjevernog dijela grada Osijeka. Strelice upućuju na smještaj mjerne postaje ozona (1) i automatske mjerne postaje Osijek-1 (2)



Slika 3.2. Fotografija položaja automatske mjerne postaje za kakvoću zraka Osijek-1

3.2. Postupak mjerenja koncentracije ozona

Mjerenje ozona izvodi se fotometrijskim mjerenjima uz intenzivnu apsorpcijsku vrpcu ozona pri 253,7 nm i niskotlačnu živinu lampu kao izvor zračenja. Prilikom mjerenja je potreban i odgovarajući filtar za uklanjanje zračenja valne duljine od 185 nm, koje bi moglo dovesti do stvaranja ozona u uzorku zraka. Za detekciju zračenja koristi se fotokatoda CsTe napravljena od tankog sloja poluprozirnog CsTe nanesenog na prozor od MgF_2 koja emitira fotone pri dodiru s ultraljubičastom svjetlosti.

Kao temelj spektrofotometrijskih mjerenja koncentracije služi Lambert-Beerova jednadžba. Tako koeficijent apsorpcije ozona pri spomenutoj valnoj duljini iznosi iznosi 308 ± 4 cm^{-1} atm^{-1} pri temperaturi od 273,15 K i tlaku od 101325 Pa. Pomoću ovog koeficijenta može se dobiti podatak o parcijalnom tlaku ozona. Sastav uzorka zraka s obzirom na ozon 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. Zbog toga se koristi stabilni generator ozona pri čemu se dio ozona uvodi u UV fotometar, korištenjem Lambert-Beerove jednadžbe uz korekciju temperature i tlaka mjeri se koncentracija ozona pri čemu se dobije primarni standard za ozon. 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. Mjerenje i obrada podataka volumnih udjela ozona

Instrument «Ansyco 0341 M» koji je korišten za mjerenje i obradu podataka o ozonu nije korišten i za pretvorbu podataka jer ne posjeduje takve mogućnosti kao niti memoriju pa se analogni izlazni signal odvodio u «data logger», sakupljač podataka. Volumni udjeli ozona (izraženi u ppb) dobiveni su svake 3 min iz ozonometra i izraženi analognim naponskim signalom na izlazu instrumenta te je svaki porast napona od 1 mV predstavljao povećanje koncentracije ozona za 1 ppb. Korišteni «logger» posjeduje memoriju od 8160 lokacija, te se svaka od lokacija sastoji od 2 bajta. Kako bi se izmjerio volumni udio ozona svake 3 min, bile su potrebne 4 memorijske lokacije što je uključivalo redni broj, dan u godini, vrijeme i volumni udio ozona. Memorija je time ograničena na mjerenje od oko 17 dana, nakon čega se podaci, spajanjem memorije na računalo, moraju izvući i pohraniti na računalo. Time je bilo nužno često kontrolirati i nadzirati sam rad instrumenta.

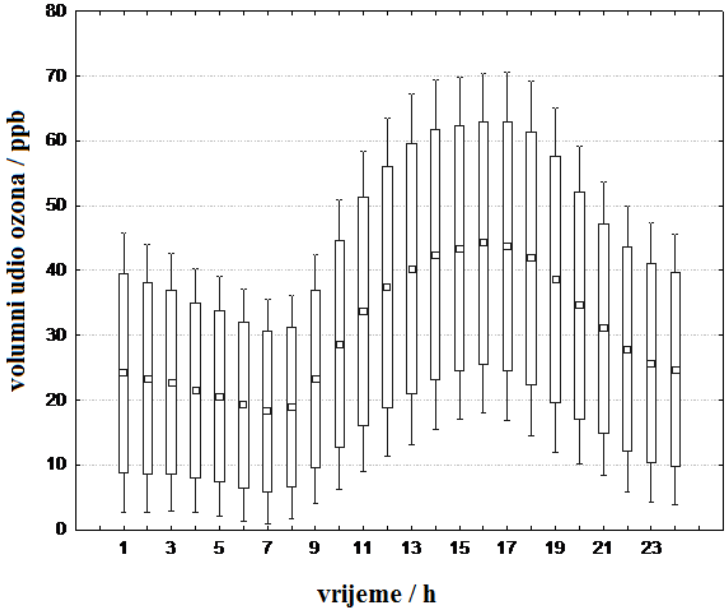
Nakon što se podaci izvuku s mjernog instrumenta na računalo, potrebno je napraviti inicijalizaciju memorijskog modula. Tako dobiveni, neobrađeni podaci sastojali su se od niza što je uključivalo: redni broj, julijski dan, izmjerene vrijednosti u minutama i satima. Svaki prisutni redak predstavljao je jedan trominutni prosjek. Kako bi se podaci analizirali, potrebno ih je prevesti u odgovarajući program za obradu podataka, u ovom slučaju korišten je Excel. U programu Excela korištene su Excelove Macro tablice iz kojih se podaci mogu pretvoriti u različite formate jednosatnih prosjeka, a za analizu podataka komercijalni programi Statistica i Origin.

3.4. Rezultati i rasprava

3.4.1. Koncentracije polutanata

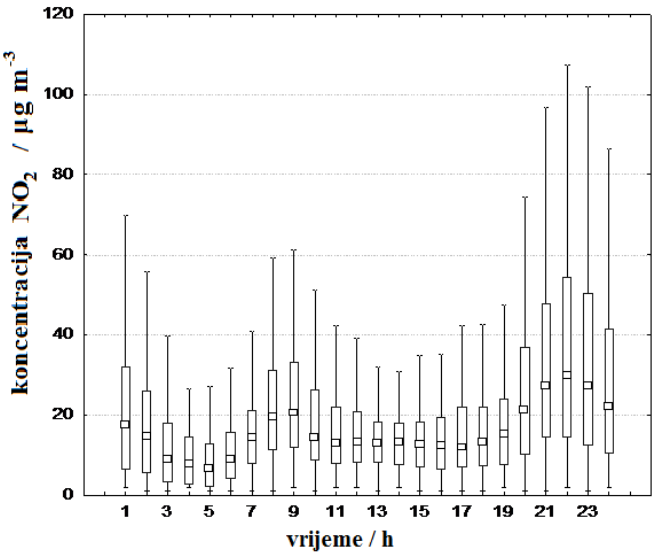
Izmjerene koncentracije ili volumni udjeli polutanata preračunavaju se u satne prosjeke. Statističkom obradom raspodjele izmjerenih satnih vrijednosti dobiju se podatci za „box and whiskers“. Ovim dijagramom prikazuje se dnevni hod volumnog udjela ili koncentracije određene tvari. Prema slici 3.3. vidljivo je da dnevni hod ozona prikazan u ovisnosti volumnog udjela o vremenu ima jutarnji minimum i podnevni maksimum. Najniže vrijednosti ispod 10 ppb izmjerene su u jutarnjim satima od 5 do 8 h, a najviše oko 70 ppb u poslijepodnevnim satima od 15 do 17 h.

Ovako dobiveni rezultati obrade podataka za ozon ukazuju na tipičnu gradsku sredinu gdje se ozon nizom reakcija stvara iz primarnih polutanata. Tijekom podneva je Sunčevo zračenje najintenzivnije što pogoduje fotokemijskim reakcijama stvaranja ozona, dok smanjenjem jačine Sunčeve svjetlosti tijekom noći, odnosno u jutarnjim satima dolazi do reakcija razgradnje ozona zbog prisutnih polutanata. Također, razlike u dnevnom hodu ozona uvjetovane su i određenim godišnjim dobima. Tako, primjerice, ljeti je izraženija razlika vrijednosti minimuma i maksimuma između dana i noći zbog intenzivnijeg Sunčeva zračenja i fotokemijskih reakcija koje se tako lakše odvijaju. Zimi su pak razlike manje pa dnevni hod nije posebno izražen.



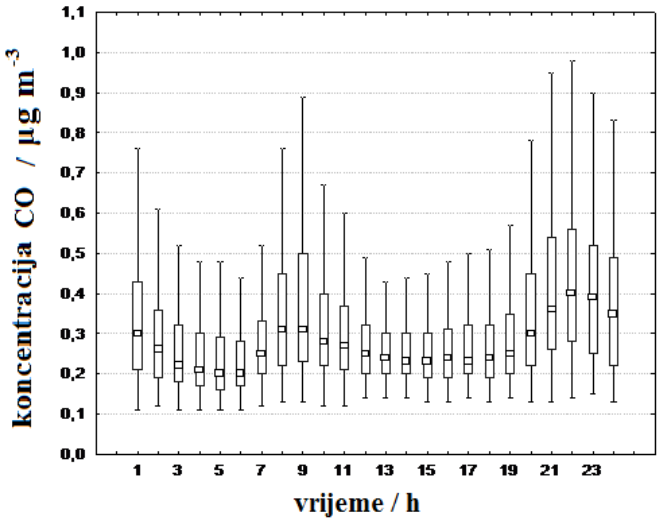
Slika 3.3. Dnevni hod ozona za mjereni period u Osijeku u obliku "box and whiskers" prikaza

Na slici 3.4. prikazan je dnevni hod dušikovog dioksida za mjereni period u Osijeku, također u obliku "box and whiskers" grafičkog prikaza, u ovisnosti koncentracije o vremenu. Prema obradi podataka vidljivo je da su vrijednosti volumnog udjela najviše u večernjim satima (21 – 23 h) te postoje nešto manje značajni maksimumi u ranojutarnjim (1 h) i jutarnjim satima (8 – 9 h). Maksimalne vrijednosti prelaze 100 μg m^{-3}. Minimalne vrijednosti izražene su u poslijepodnevnim satima (13 – 16 h) i jutarnjim (4 – 6 h) te su ispod 10 μg m^{-3}. Uspoređujući dobivene rezultate za ozon i dušikov dioksid uočljivo je da se ti polutanti ponašaju obrnuto razmjerno, odnosno vrijednosti maksimuma za ozon su ujedno minimalne vrijednosti za dušikov dioksid. To se lako objašnjava spomenutim razaranjem ozona od strane dušikovih oksida tijekom noći, odnosno u vrijeme manje sunčeve svjetlosti što ima za posljedicu nemogućnost fotokemijskih reakcija kojima bi se ozon stvarao.



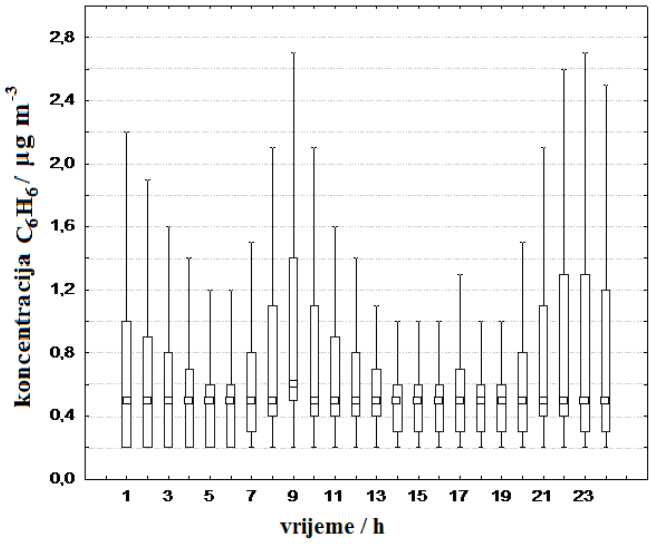
Slika 3.4. Dnevni hod dušikovog dioksida za mjereni period u Osijeku u obliku "box and whiskers" prikaza

Na slici 3.5. prikazan je dnevni hod ugljikovog monoksida za mjereni period u obliku ovisnosti koncentracije CO o vremenu. Najviše izmjerene koncentracije su između 0,9 i 1 μg m^{-3}, u večernjim satima od 21 do 23 h. Najniže koncentracije su u jutarnjim satima od 4 do 6 h, ispod 20 μg m^{-3}. S obzirom da je i ugljikov monoksid jedan od polutanata koji sudjeluje u reakcijama razgradnje ozona, također i njegove maksimalne vrijednosti ukazuju na minimalne vrijednosti ozona koji se razara tijekom noći što je karakteristično za urbane, onečišćene sredine.



Slika 3.5. Dnevni hod ugljikovog monoksida za mjereni period u Osijeku u obliku "box and whiskers" prikaza

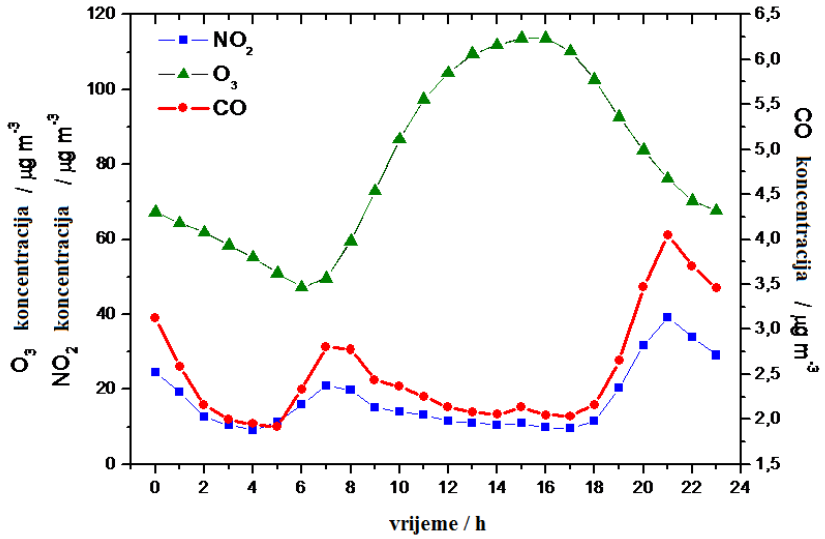
Na slici 3.6. prikazan je dnevni hod benzena prema kojem je uočljiv tipičan dnevni hod za polutante koji imaju bitan utjecaj na ozon te tako niti benzen ne odstupa od vrijednosti tipične za urbane krajeve. Maksimumi dnevnog hoda su zabilježeni u vremenu od 22 h do ponoći i ujutro oko 9 h te iznose oko 2,6 µg m^{-3}. Minimum je u vremenskom periodu od 14 do 16 h i 18 do 19 h s koncentracijom ispod 1 µg m^{-3}.



Slika 3.6. Dnevni hod benzena za mjereni period u Osijeku u obliku "box and whiskers" prikaza

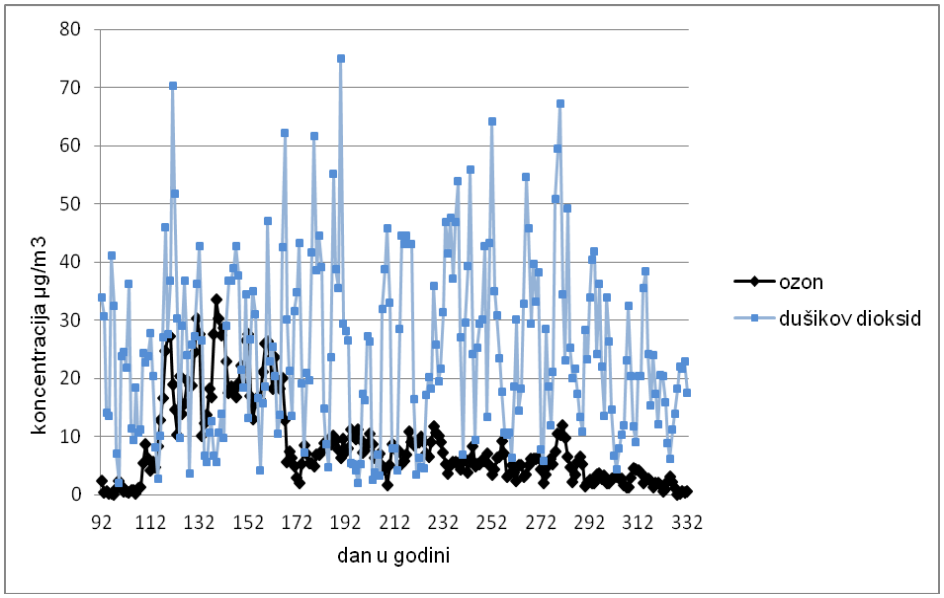
Ukoliko usporedimo dobivene koncentracije ozona s koncentracijama polutanata dušikovim dioksidom i ugljikovim monoksidom, prema slici 3.7. može se uočiti da su koncentracije ozona maksimalne u vremenskom periodu od 12 do 17 h, dok su

koncentracije polutanata upravo u tom periodu minimalne. Vrijedi i suprotno, minimalne vrijednosti koncentracije ozona su u jutarnjim i večernjim satima kada su koncentracije polutanata maksimalne zbog rastuće gustoće prometa u gradskom području. Koncentracije polutanata nisu prelazile propisane granične vrijednosti, što iznosi 200 μg m^{-3} za dušikov dioksid i 10 μg m^{-3} za ugljikov monoksid.



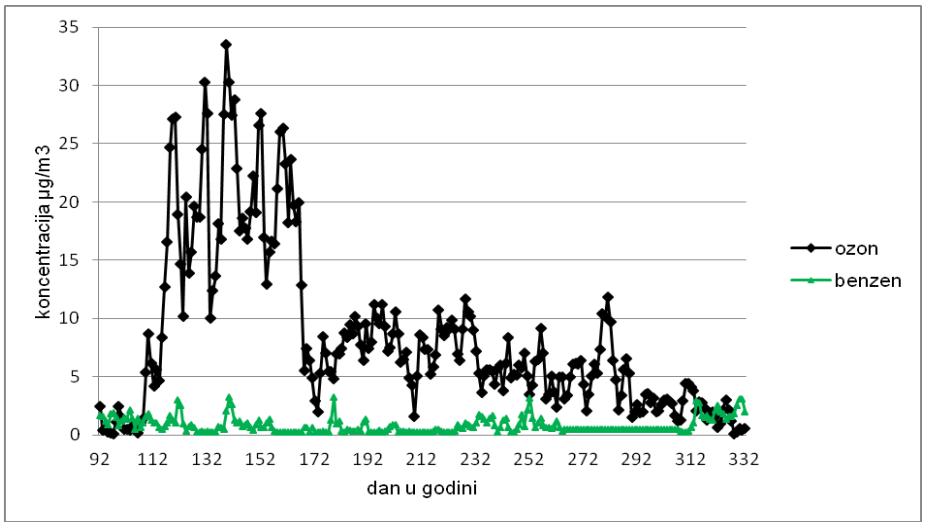
Slika 3.7. Grafički prikaz ovisnosti koncentracija O_3, NO_2 i CO o vremenu

Prema slici 3.8. grafički su prikazane prosječne dnevne koncentracije ozona i dušikovog dioksida o vremenskom periodu, od 1. travnja do 27. studenog 2012. godine. Koncentracije ozona tako ne prelaze 40 μg m^{-3}, a najviše izmjerene su tijekom proljetnih i ljetnih mjeseci (najviše u lipnju i srpnju). Koncentracije dušikovog dioksida nisu prelazile 70 μg m^{-3}, a variraju tijekom mjerenog vremena, dok su nešto manje kod izmjerenih maksimuma za ozon. Dobiveni podaci tako potvrđuju nastanak ozona pri većem intenzitetu Sunčeve svjetlosti kao i višoj temperaturi što potiče fotokemijske reakcije kojima se ozon stvara. Koncentracije dušikovog dioksida nemaju posebno izražene maksimume i minimume tijekom mjerenog perioda što upućuje na konstantan promet u gradskom području kao izvor emisije tog polutanta.



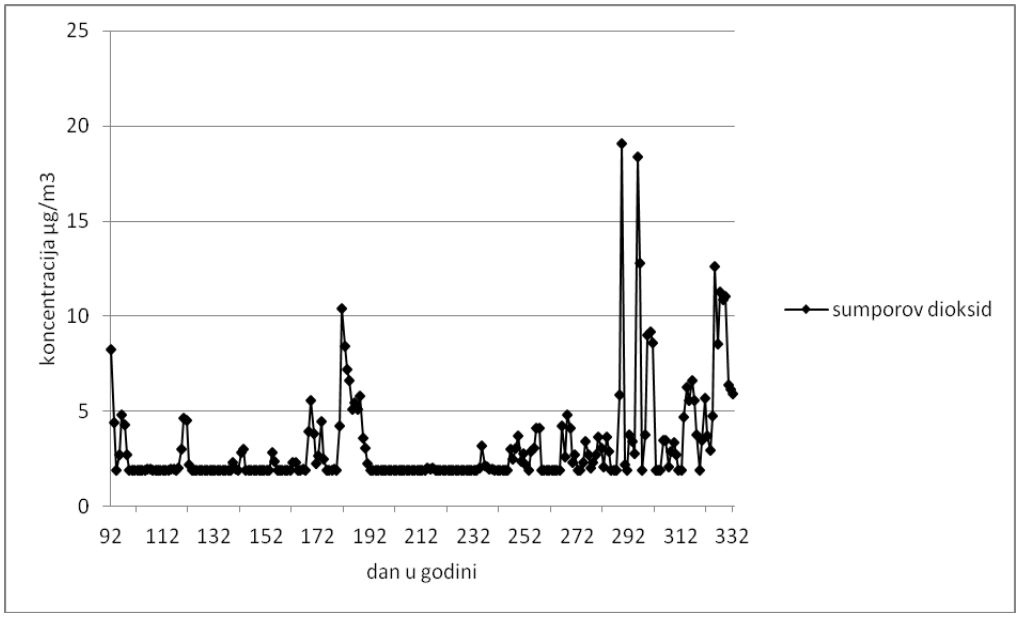
Slika 3.8. Grafički prikaz prosječnih dnevnih koncentracija ozona i dušikovog dioksida

Iz slike 3.8. također je vidljivo kako ozon ima svoj godišnji ciklus. Naime, udjeli ozona su u proljeće najvećih vrijednosti, a kasnije opadaju. Tijekom zime se ozon akumulira te dostiže svoj maksimum u proljeće. Koncentracija ozona u usporedbi s koncentracijama benzena također pokazuje međuovisnost kao što se i vidi iz slike 3.9. s obzirom da benzen i drugi hlapljivi organski spojevi zajedno s dušikovim dioksidom utječu na koncentraciju ozona. Koncentracija benzena tijekom mjerenog vremenskog perioda se nije znatno mijenjala i ne prelazi propisanu graničnu vrijednost od 5 µg m^{-3}.



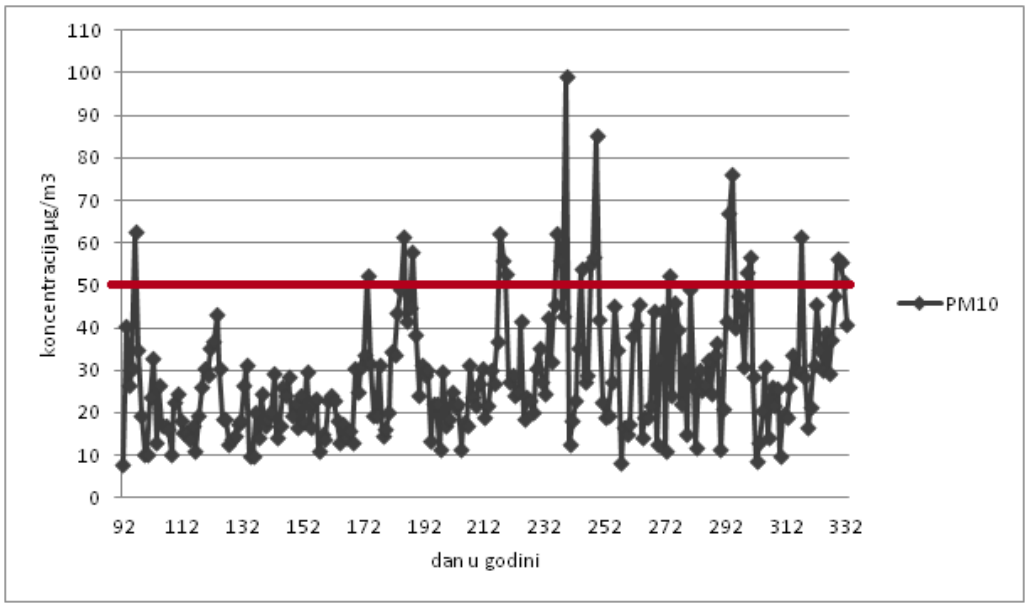
Slika 3.9. Grafički prikaz prosječnih dnevnih koncentracija ozona i benzena

Prema slici 3.10. uočljivo je da koncentracija sumporovog dioksida dostiže maksimalne vrijednosti, preko 18 μg m^{-3}, u vrijeme jesenskih mjeseci (listopad, studeni), dok su minimumi u proljetnom i ljetnom vremenskom periodu. Porast koncentracije u hladnijem vremenskom razdoblju ukazuje na veće sagorijevanje fosilnih goriva kao potrebe za grijanje u domaćinstvima.



Slika 3.10. Grafički prikaz prosječnih dnevnih koncentracija sumporovog dioksida

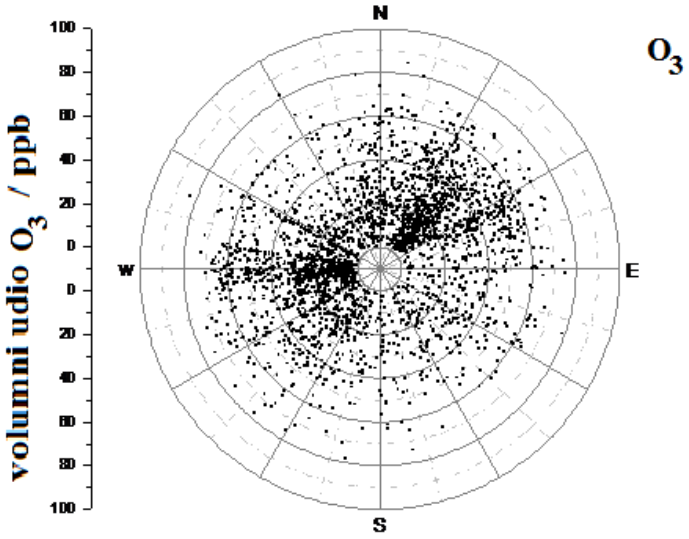
Prema slici 3.11. vidi se da lebdeće čestice u zraku ne prelaze 100 μg m^{-3} tijekom mjerenog vremenskog perioda, dok je većina vrijednosti koncentracija ispod granične vrijednosti od 50 μg m^{-3}. Prekoračene granične vrijednosti upućuju na onečišćenost zraka tipičnu za gradove s razvijenom industrijom i gustim prometom. Gornja granična vrijednost za lebdeće čestice iznosi 30 μg m^{-3} za 24 sata te ne smije biti prekoračena više od 7 puta u bilo kojoj kalendarskoj godini. Izvori lebdećih čestica mogu biti i biogeni, što bi se utvrdilo daljnjom analizom prisutnih metala u lebdećim česticama.



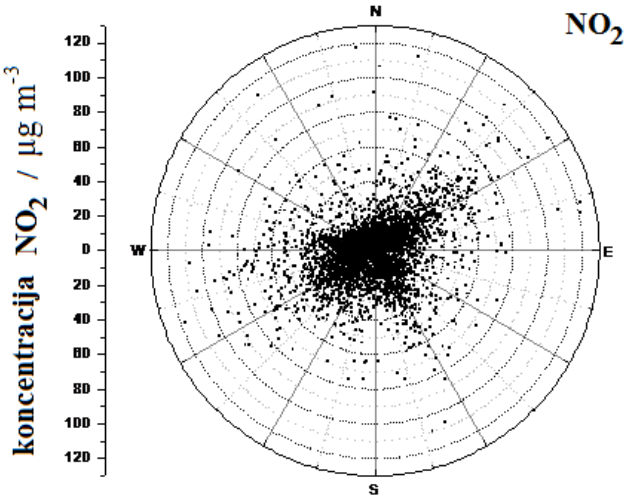
Slika 3.11. Grafički prikaz prosječnih dnevnih koncentracija lebdećih čestica (PM_{10})

3.4.2. Koncentracije polutanata i meteorološki parametri

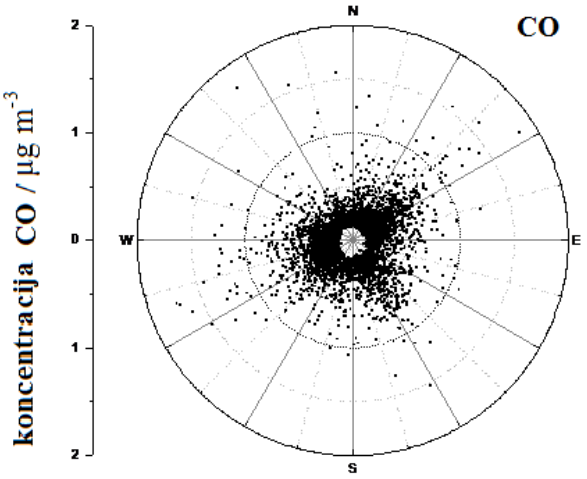
Koncentracije polutanata mogu se uspoređivati s nekim meteorološkim parametrima kako bi se utvrdila njihova moguća međusobna korelacija. Podaci o meteorološkim parametrima (temperatura, relativna vlažnost, smjer i brzina vjetra) su dobiveni od Ministarstva zaštite okoliša i prirode za mjereni vremenski period od travnja do studenog 2012. godine. Uzimajući u obzir satne prosjeke volumnog udjela ili koncentracije nekog polutanta može se dobiti statistički profil volumnog udjela ili koncentracije u satima u kojima je određen smjer vjetra, odnosno sati u kojima je vjetar puhao iz određenog smjera. Na slici 3.12. prikazana je ovisnost volumnog udjela ozona o smjeru vjetra u mjerenom vremenskom periodu za grad Osijek. Južni sektor na slici ukazuje na vjetar iz smjera industrijskog dijela, dok sjeverni ukazuje na smjer vjetra iz ruralnih predjela (Baranja, Kopački rit). Prema dobivenoj analizi podataka može se uočiti da je koncentracija ozona gotovo ista za sve smjerove vjetra, nešto je veća u samome gradu, dok su neznatni utjecaji sjeveroistočnih i jugozapadnih predjela. Prema slikama od 3.13. do 3.17. ovisnosti koncentracije svih mjerenih polutanata u odnosu na smjer vjetra, može se uočiti da nema karakterističnog smjera vjetra iz kojeg dolaze polutanti te se može zaključiti da je podrijetlo uglavnom gradska sredina. Primjerice, u slučaju benzena (slika 3.15.), raspršenost koncentracija benzena gotovo je isključivo vezana za gradsku sredinu, dok je neznatan utjecaj sa sjeveroistoka (mogući biogeni utjecaji močvarnih predjela, peluda i sl.).



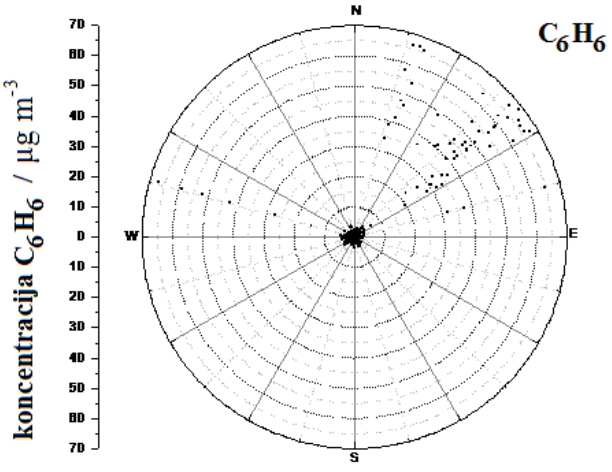
Slika 3.12. Ovisnost volumnog udjela ozona o smjeru vjetra



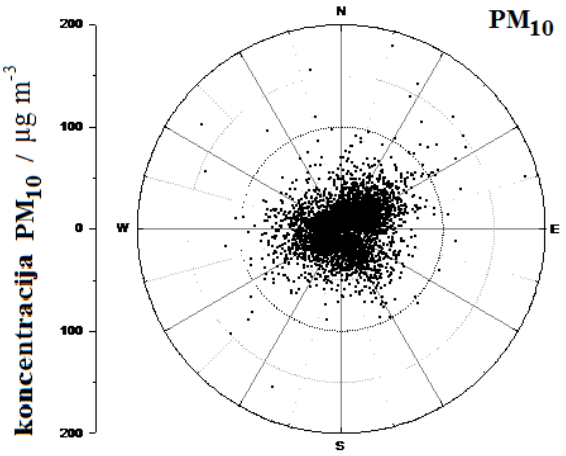
Slika 3.13. Ovisnost koncentracije dušikovog dioksida o smjeru vjetra



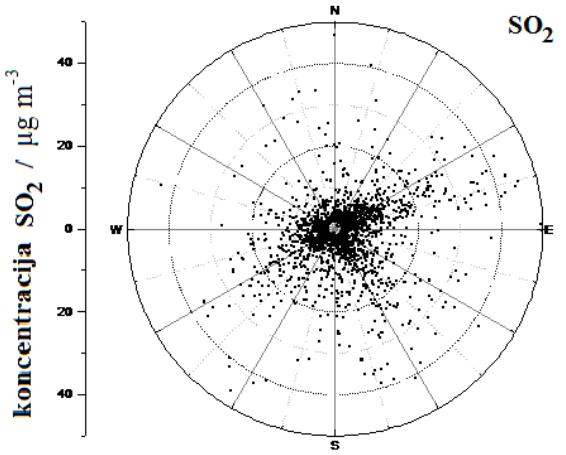
Slika 3.14. Ovisnost koncentracije ugljikovog monoksida o smjeru vjetra



Slika 3.15. Ovisnost koncentracije benzena o smjeru vjetra

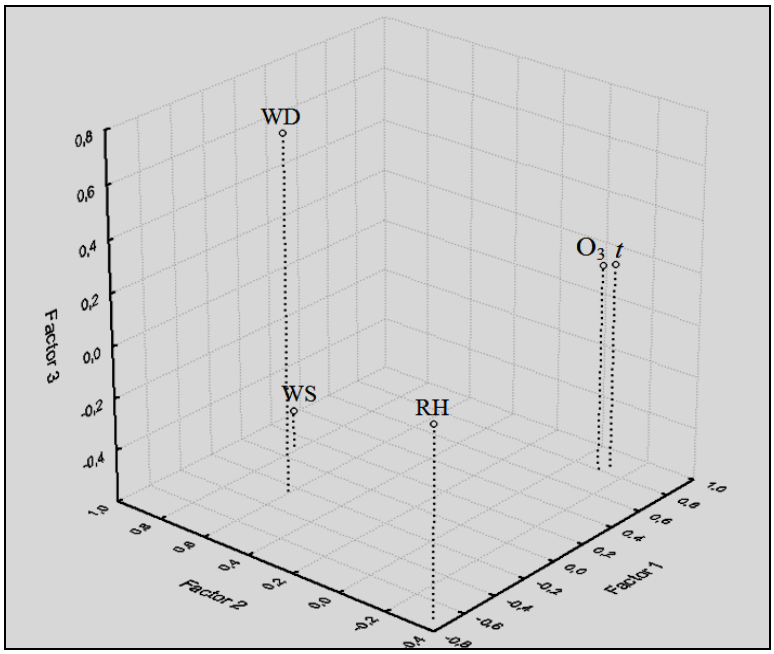


Slika 3.16. Ovisnost koncentracije lebddećih čestica (PM_{10}) o smjeru vjetra



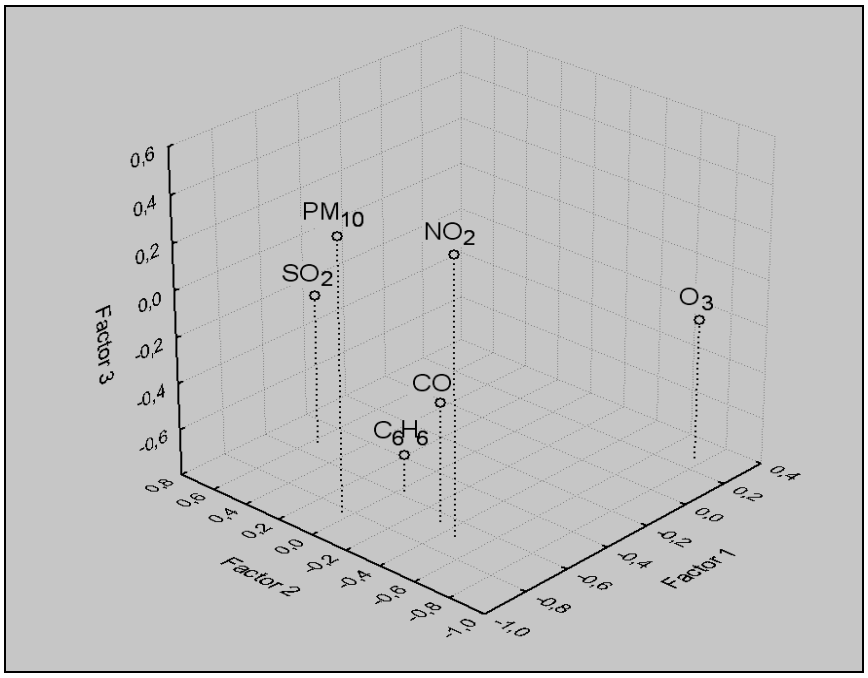
Slika 3.17. Ovisnost koncentracije sumporovog dioksida o smjeru vjetra

Analizom glavnih komponenata moguće je također utvrđivanje međusobne povezanosti određenih komponenti, u ovom slučaju polutanata s ozonom i ozona s meteorološkim parametrima. Ovom analizom koordinatni sustav prikazuje povezanost glavnih komponenata. U slučaju prema slici 3.18. komponente čija se povezanost nastoji utvrditi su ozon i meteorološki parametri: smjer vjetra (WD), brzina vjetra (WS), relativna vlažnost (RH) i temperatura (*t*). Iz dobivene obrade podataka može se zaključiti da je ozon u pozitivnoj korelaciji s temperaturom, a u negativnoj korelaciji s relativnom vlažnosti, dok nema posebnog utjecaja smjera i brzine vjetra. Ove korelacije lako se objašnjavaju stvaranjem ozona fotokemijskim reakcijama u prisutstvu svjetlosti koja je intenzivnija u toplijim mjesecima u godini kada su i same temperature zraka povišene. Tijekom hladnijih mjeseci prisutno je mnogo vlage uz nižu temperaturu zraka što uz izostanak sunčanih razdoblja ukazuje na manje koncentracije ozona.



Slika 3.18. 3D grafički prikaz međusobne povezanosti ozona i meteoroloških parametara

Na slici 3.19. grafički je prikazana međuovisnost mjerenih polutanata. Prema dobivenoj obradi podataka može se zaključiti da je ozon u negativnoj korelaciji sa svim polutantima, dok međusobno pozitivno koreliraju NO_2, CO i C_6H_6. Pozitivna korelacija uočena je i između SO_2 i PM_{10}. Dušikov dioksid, ugljikov monoksid i benzen imaju značajan utjecaj na stvaranje ozona što je prikazano na dnevnom hodu koncentracija ozona i navedenih polutanata. Sumporov dioksid i lebdeće čestice nemaju bitniji utjecaj na ozon.



Slika 3.19. 3D grafički prikaz međusobne povezanosti ozona i polutanata (NO_2, CO, SO_2, C_6H_6 i PM_{10})

Tablica 3.1. Spearmanovi korelacijski koeficijenti za prosječne dnevne koncentracije polutanata (NO_2, CO, SO_2, C_6H_6, PM_{10}, O_3) i temperaturu (t), relativnu vlažnost (RH), brzinu vjetra (WS) i smjer vjetra (WD); $p < 0{,}050000$

	NO_2	**CO**	**SO_2**	**C_6H_6**	**PM_{10}**	**O_3**	***t***	**RH**	**WS**	**WD**
NO_2	1,000000	**0,662374**	**0,223506**	**0,223245**	**0,563353**	0,012215	0,157365	-0,060465	**-0,502471**	**0,147738**
CO		1,000000	**0,503148**	**0,392121**	**0,618444**	**-0,377028**	**-0,307730**	**0,222085**	**-0,406196**	0,097209
SO_2			1,000000	**0,265030**	**0,619443**	**-0,321614**	-0,091289	0,044507	**-0,239628**	-0,015906
C_6H_6				1,000000	**0,215252**	**-0,286510**	**-0,369146**	-0,014125	**-0,151727**	0,086864
PM_{10}					1,000000	**-0,194800**	0,181098	-0,081286	**-0,459573**	**-0,139159**
O_3						1,000000	**0,409282**	**-0,233897**	-0,064861	-0,041390
t							1,000000	**-0,506442**	-0,081669	**-0,148625**
RH								1,000000	**-0,179219**	0,124554
WS									1,000000	0,109200
WD										1,000000

4. Zaključak

Polutanti u graničnom sloju atmosferu imaju nepovoljan učinak na ljudsko zdravlje, a primjećeni su i značajni padovi u prinosu nekih biljnih vrsta kao i oštećenja raznih materijala. Polutanti u atmosferi mogu biti uzrok ljudskog djelovanja, aktivnosti nekih biljnih vrsta ili mikroorganizama te raznih procesa u prirodi. Ozon kao sekundarni polutant koji se u atmosferi stvara nizom kemijskih reakcija među glavnim je nepovoljnim tvarima. Ozon se stvara u urbanim sredinama fotokemijskim reakcijama u kojima sudjeluju dušikovi oksidi i hlapljivi organski spojevi kao ključni čimbenici.

Tijekom sezone rasta (1.4. – 27.11.) 2012. godine u gradu Osijeku mjerene su koncentracije ozona, dušikovog dioksida, sumporovog dioksida, ugljikovog monoksida, benzena i PM_{10} te meteorološki parametri. Kao važni meteorološki parametri u obzir su uzeti smjer i brzina vjetra, temperatura i relativna vlažnost. Koncentracije polutanata i meteorološki parametri podvrgnuti su metodi analize glavnih komponenata kako bi se utvrdila njihova međusobna povezanost. Metodom su prikazana tri značajna faktora uz ukupnu varijancu od 56,44 %. Analizom i obradom podataka uočen je značajan utjecaj temperature zraka te u manjoj mjeri brzina i smjer vjetra na koncentraciju ozona, dok relativna vlažnost nema utjecaja. Između ostalih mjerenih polutanata uočena je veća povezanost kod dušikovog dioksida i PM_{10} te ugljikovog monoksida, benzena i sumporovog dioksida. Također je uočena negativna korelacija koncentracije ozona sa svim ostalim polutantima.

Prema dobivenim podacima izmjerene koncentracije polutanata ne prelaze propisane granične vrijednosti, dok svoje podrijetlo imaju isključivo u urbanim predjelima što znači da je izvor emisije polutanata posljedica pretežno antropogenog djelovanja te možemo zaključiti da je grad Osijek relativno neonečišćena urbana sredina.

5. *Metodički dio*

5.1. Priprema za izvođenje nastavnog sata

PRIPREMA ZA NASTAVNI SAT	Kemija, 3. razred srednje škole
	Datum: 3.10.2013.
Nastavna cjelina	Halkogeni elementi i njihovi spojevi
Nastavna tema	Spojevi sumpora
Nastavna sredstva i pomagala	udžbenik, ploča, kreda, radna bilježnica, epruvete, ZnS, HCl (konc), Na_2SO_3, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4 (razr), željezni stalak, lijevak za dokapavanje, kapaljke, menzura, plavi lakmus papir, epruveta za odsisavanje, PowerPoint prezentacija
Vrsta sata	Obrada novog nastavnog sadržaja
Oblici rada	Frontalni, individualni

CILJEVI NASTAVNOG SATA
• Ponoviti osnovno o sumporu i njegovim alotropskim modifikacijama • Navesti značajne spojeve sumpora, njihove karakteristike • Objasniti dobivanje i svojstva sumporovih spojeva te na temelju izvođenja pokusa u grupama napisati specifične reakcije dobivanja • Objasniti pojam atmosferskih polutanata i kiselih kiša

UČENIČKA POSTIGNUĆA
• Usvojiti osnovne karakteristike i svojstva sumporovih spojeva, naučiti reakcije dobivanja, uspješno izvođenje pokusa dobivanja sumporovog dioksida

KLJUČNI POJMOVI
• Sumpor, spojevi sumpora, kisele kiše, atmosferski polutanti

5.2. Struktura nastavnog sata

Etape rada i planirano vrijeme	Nastavne metode i oblici	Aktivnosti učenika	Aktivnosti nastavnika
Uvodni dio (5 min) • Reproduktivno ponavljanje osnovnih značajki sumpora (izvori i udjeli u prirodi, alotropske modifikacije)	Metoda razgovora	Učenici razgovaraju i odgovaraju na pitanja uz korištenje PowerPoint prezentacije	Izrada koncepcije nastavnog sata i izbor pomagala; osmišljavanje ciljeva nastavnog sata; izrada materijala za izvođenje demonstracijskog pokusa; izrada nastavnih listića; postavljanje pitanja za propitkivanje
Glavni dio (30 – 35 min) • Navesti značajne spojeve sumpora • Objasniti svojstva sumporovodika, izvesti pokus dobivanja i napisati kemijsku reakciju • Pokus 1. Dobivanje sumporovodika djelovanjem klorovodične kiseline na cinkov sulfid • Objasniti svojstva sumporovog dioksida i njegovo dobivanje provesti u obliku pokusa kroz grupni	Demonstracijska metoda Frontalni rad Demonstracijski pokus Individualni rad	PowerPoint prezentacija; Učenici slušaju, pitaju i zapisuju Učenici promatraju, referiraju, zaključuju i zapisuju	Zanimljivim i edukativnim načinom izlaganja zainteresirati učenike za nastavnu temu; pomoći učenicima sa svim nejasnoćama pri obradi nastavne teme

rad učenika u nekoliko grupa • Pokus 2. Dobivanje sumporovog dioksida • Učenici na temelju pokusa zaključuju o svojstvima sumporovog dioksida te pišu reakcije dobivanja • Objasniti svojstva sumporne kiseline i navesti moguće reakcija dobivanja • Objasniti važnost sumporovih spojeva kao polutanata • Objasniti pojam atmosferskih polutanata i kiselih kiša	Frontalni rad Metoda praktičnih radova Frontalni rad PowerPoint prezentacija	Učenici u grupama izvode pokuse, referiraju, zaključuju i zapisuju Učenici razgovaraju i odgovaraju na pitanja Učenici razgovaraju i odgovaraju na pitanja	Dijeljenje materijala učenicima; koordinacija rada učenika; nadgledanje rada učenika Razgovor s učenicima Priprema PowerPoint prezentacije
Završni dio (5 min) • Ponoviti važnost sumporovih spojeva • Navesti "sumporne" i druge atmosferske polutante • Organiziranje grupne izrade postera o kiselim kišama za učenike koji žele znati više	Metoda razgovora	Učenici razgovaraju i odgovaraju na pitanja; Učenici na kraju sata pitaju za domaću zadaću	Zadavanje domaće zadaće; podjela materijala za izradu postera

5.3. Plan ploče

SPOJEVI SUMPORA

Sumporovodik **H_2S** – otrovan plin, slaba kiselina

POKUS 1. Dobivanje sumporovodika djelovanjem kiseline na sulfide

$FeS\,(s) + 2\,H^+(aq) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + H_2S(g)$

SULFIDI – soli slabe kiseline H_2S

Sumporov dioksid **SO_2** – otrovan plin, neugodna mirisa, polutant u atmosferi

POKUS 2. Dobivanje sumporovog dioksida

Reakcija otapanja u vodi: $SO_2(g) + H_2O(aq) \rightarrow H^+(aq) + HSO_3^-(aq)$

Reakcija oksidacije SO_2: $2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,SO_3(g)$

Sulfiti – soli sumporaste kiseline; primjena – industrija papira

Dobivanje kacijeva hidrogensulfita $Ca(HSO_3)_2$ iz SO_2:

$2\,SO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2\,HSO_3^-(aq)$

Sumporna kiselina **H_2SO_4** – jaka kiselina, jako dehidratacijsko sredstvo, važan proizvod za kemijsku industriju, kisele kiše

rukovanje: uvijek kiselina u vodu (KUV), ne voda u kiselinu (VUK)

Reagira s metalima pri čemu se stvara vodik: $Zn(s) + 2H^+(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$

Proizvodnja umjetnih gnojiva, umjetnih vlakana, sintetskih boja, eksploziva

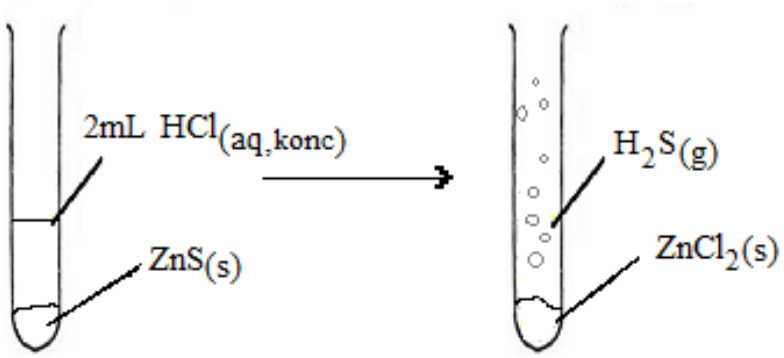
Polutant u atmosferi – kisele kiše – promjena pH u tlu i vodi

POKUS 1. Dobivanje sumporovodika iz klorovodične kiseline i cinkovog sulfida

MJERE OPREZA: HCl (konc.); koristiti rukavice i naočale



SKICA POKUSA:



OPAŽANJA: Djelovanjem kiseline na sulfid stvara se bezbojan plin neugodna mirisa po trulim jajima. Ovisno o dodanoj količini kiseline reakcija se odvija brže ili sporije.

KEMIJSKA REAKCIJA:

$ZnS\ (s) + 2\ HCl\ (aq) \rightarrow H_2S\ (g) + ZnCl_2\ (aq)$

ZAKLJUČAK:

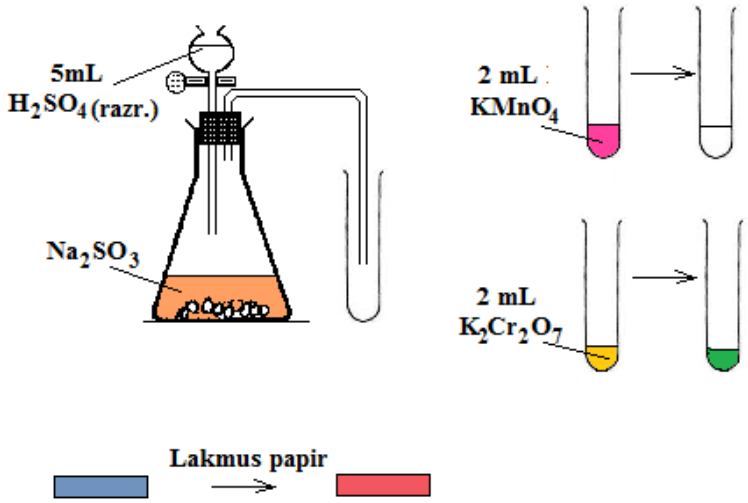
Djelovanjem kiselina na sulfide nastaje sumporovodik. To je plin neugodna mirisa i otrovan. Zbog svoje otrovnosti pripada atmosferskim polutantima.

POKUS 2. Dobivanje sumporovog dioksida

MJERE OPREZA: H_2SO_4 (razr.); koristiti rukavice i naočale



SKICA POKUSA:



OPAŽANJA: Dokapavanjem kiseline u epruvetu razvija se plin koji uvođenjem u epruvete mijenja boju lakmus papira iz plave u crvenu, otopina kalijeva permanganata se obezboji, a otopina kalijeva dikromata pozeleni

KEMIJSKE REAKCIJE:

$Na_2SO_3\,(s) + H_2SO_4\,(aq) \rightarrow SO_2\,(g) + Na_2SO_4\,(aq) + H_2O\,(l)$

$5\,HSO_3^-\,(aq) + 2\,MnO_4^-\,(aq) + H^+(aq) \rightarrow 5\,SO_4^{2-}\,(aq) + 2\,Mn^{2+}\,(aq) + 3\,H_2O\,(l)$

$Cr_2O_7^{2-}\,(aq) + 3\,HSO_3^-\,(aq) + 5\,H^+(aq) \rightarrow 5\,Cr^{3+}\,(aq) + 3\,SO_4^{2-}\,(aq) + 4\,H_2O\,(l)$

ZAKLJUČAK: Promjena boje lakmus papira ukazuje na to da je sumporov dioksid u vodi slaba kiselina. Uvođenjem plina u epruvete s kalijevim permanganatom i kalijevim

dikromatom te tvari mijenjaju boju što znači da je sumporov dioksid redukcijsko sredstvo. Reducira se permanganatni ion i kation kroma.

Literatura za nastavnike:

- Tkalčec, B., Petreski, A., Sović, D: Kemijski elementi i njihovi spojevi, udžbenik iz kemije za treći razred gimnazije, ŠK, Zagreb, 2009.
- I. Topalović, Diplomski rad, Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku, Osijek, 2013.

Literatura za učenike:

- Tkalčec, B., Petreski, A., Sović, D: Kemijski elementi i njihovi spojevi, udžbenik iz kemije za treći razred gimnazije, ŠK, Zagreb, 2009.
- Tkalčec, B., Petreski, A., Sović, D: Kemijski elementi i njihovi spojevi, radna bilježnica iz kemije za treći razred gimnazije, ŠK, Zagreb, 2009.

6. Literatura

1. A. Daly, P. Zannetti, Ambient Air Pollution, The EnviroComp Institute, Fremont, 2007.
2. E. Kovač, Magistarski rad, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2003.
3. H. K. Ozcan, Int. J. Environ. Res. Public Health 9 (2012), 781-790
4. J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2006.
5. M. Krzyzanowski, B. Kuna – Dibbert, J. Schneider, Health Effects of Transport – Related Air Pollution, World Health Organization, Copenhagen, 2005.
6. M. Z. Jacobson, Atmospheric Pollution: History, Science, and Regulation, Cambridge Universitiy Press, 2002.
7. N. Kozarev, N. Ilieva, Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 46 (2011), 61-66
8. R. Prinn, J. Reilly, M. Sarofim, C. Wang, B. Felzer, Effects of Air Pollution Control on Climate, Human - Induced Climate Change: An Interdisciplinary Assessment, Snowmass Workshop 10th Anniversary Volume, M. Schlesinger (editor), Cambridge University Press., 2005., 1-14
9. http://www.riteh.uniri.hr/zav_katd.../Inzenjerstvo_zastite_okolisa/4.pdf
10. http://www.elmhurst.edu/~richs/EC/101/.../Pollution.ppt
11. http://www.atsdr.cdc.gov/toxguides/toxguide-3.pdf
12. http://www.learner.org/courses/envsci/unit/text.php?unit=11&secNum=0
13. http://www.asc-csa.gc.ca/fra/educateurs/ressources/scisat/sec-fiche3.asp