Sezonske varijacije koncentracije benzena u Parku prirode Kopački rit

Barešić, Maja

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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:182:435094

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek







SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

ODJEL ZA KEMIJU

DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJE

Maja Barešić

SEZONSKE VARIJACIJE KONCENTRACIJE BENZENA U PARKU PRIRODE KOPAČKI RIT

DIPLOMSKI RAD

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

Osijek, 2017.

Zahvala

Velike zahvale upućujem svojoj mentorici, doc. dr. sc. Elviri Kovač-Andrić, za pomoć, konstruktivne savjete i vodstvo pri izradi ovog diplomskog rada.

Posebnu zahvalnost iskazujem svojim roditeljima i sestrama koji su uvijek bili uz mene, bez čijeg razumijevanja i podrške tijekom studija ne bih uspjela ostvariti svoje ciljeve.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA **Diplomski rad**

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski sveučilišni studij kemije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti
Znanstveno polje: Kemija

SEZONSKE VARIJACIJE KONCENTRACIJE BENZENA U PARKU PRIRODE KOPAČKI RIT

Maja Barešić

Rad je izrađen na: Odjelu za kemiju
Mentor: doc.dr.sc. Elvira Kovač-Andrić

SAŽETAK RADA

Benzen je značajna industrijska kemikalija i sveprisutan je u čovjekovom okruženju. U prirodi nastaje fotokemijskom razgradnjom ugljikovodika te emisijom antropogenog i biogenog podrijetla.
U Kopačkom ritu benzen se počeo kontinuirano mjeriti 2015. godine. Kako bi se procijenilo postoje li značajne razlike u vrijednostima koncentracije benzena od ranije izmjerenih vrijednosti analizirane su koncentracije benzena mjerene na području Kopačkog rita 2015. i 2016. godine. Nadalje, analizirane su koncentracije benzena u odnosu na koncentracije ozona i meteorološke parametre. Prosječne dnevne vrijednosti koncentracije benzena nisu prešle granične vrijednosti propisane Zakonom o zaštiti zraka (5 μg/m³). Veće vrijednosti koncentracije benzena izmjerene su tijekom zimskog perioda, a uzrok tomu mogu biti fotokemijske reakcije. Rezultati za obje promatrane godine ukazuju na pozitivnu korelaciju između relativne vlažnosti zraka i atmosferskog tlaka te na negativnu korelaciju između temperature zraka, koncentracije ozona i rosišta.

Metodički dio diplomskog rada sadrži pripremu za nastavnu jedinicu „Aromatski ugljikovodici“ s ciljem upoznavanja njihove strukture i svojstava te primjene u svakodnevnom životu. Priprema za nastavni sat uključuje obradu novog gradiva, demonstracijski pokus kojim će biti prikazana svojstva benzena te radni listić.

Ključne riječi: benzen, ozon, atmosfera, meteorološki parametri, Park prirode Kopački rit
Diplomski rad obuhvaća: stranica: 60, slika: 23, tablice: 6, literaturnih navoda: 42
Jezik izvornika: hrvatski

Stručno povjerenstvo: 1. doc.dr.sc. Martina Medvidović-Kosanović
2. doc.dr.sc. Elvira Kovač-Andrić
3. doc.dr.sc. Martina Šrajer Gajdošik

Rad je pohranjen u knjižnici Odjela za kemiju, Ulica Franje Kuhača 20, 31000 Osijek

BASIC DOCUMENTATION CARD **Graduation Thesis**

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek

Department of Chemistry

Graduate Study Programme in Chemistry

Scientific field: Natural Science
Scientific discipline: Chemistry

SEASONAL VARIATIONS OF BENZENE CONCENTRATIONS IN THE AIR OF NATURE PARK KOPAČKI RIT

Maja Barešić

Thesis completed at: Department of Chemistry
Supervisor: doc.dr.sc. Elvira Kovač-Andrić

ABSTRACT

Benzene is an important industrial chemical and is often present in the human environment. It is formed in nature through hydrocarbon degradation as well as anthropogenic and biogenic emission.
In Kopački rit, benzene is measured continuously from 2015. In order to assess whether there are any significant differences in the benzene concentration values from the previously measured ones, the benzene concentrations measured in the Kopački rit area in 2015 and 2016 were analysed. Furthermore, benzene concentrations were analysed in relation to the concentration of ozone and meteorological parameters.
On a daily basis, an average level of benzene concentration did not exceed the limiting value as prescribed by the Law on Protection of Air (5 μg/m³). The higher values of the benzene concentration have been recorded during the winter period the cause of which might be photochemical reactions. The results for both of the observed years indicate a positive correlation between relative humidity and atmospheric pressure and a negative correlation between air temperature, ozone concentration and dew point.

Methodic part of graduation thesis contains preparation for the teaching unit „Aromatic hydrocarbons“ with an objective of getting acquainted with the composition of aromatic hydrocarbons, their properties and applications in everyday life. Preparation for lesson includes processing of new materials, a demonstration to show some properties of benzene and a worksheet.
Key words: benzene, ozone, atmosphere, meteorological parameters, Kopački rit Nature Reserve
Thesis includes: pages: 60, pictures: 23, tables: 6, references: 42
Original language: Croatian

Reviewers: 1. Assist. Prof. Martina Medvidović-Kosanović
2. Assist. Prof. Elvira Kovač-Andrić
3. Assist. Prof. Martina Šrajer Gajdošik

Thesis deposited in Department of Chemistry library, Ul. Franje Kuhača 20, 31000 Osijek

Sadržaj

1. UVOD 1
2. LITERATURNI PREGLED 2
   2.1. Atmosfera 2
      2.1.1. Sastav i podjela atmosfere 2
   2.2. Kemijske reakcije u troposferi 4
      2.2.1. Reakcije aromatskih spojeva 5
   2.3. Onečišćenje zraka 6
      2.3.1. Izvori onečišćenja zraka 6
      2.3.2. Podjela atmosferskih onečišćivača (polutanata) 6
   2.4. Hlapljivi organski spojevi 8
      2.4.1. Benzen 10
         2.4.1.1. Svojstva i primjena benzena 11
         2.4.1.2. Aromatičnost benzena 13
   2.5. Utjecaj onečišćivača na zdravlje 15
   2.6. Utjecaj onečišćivača na okoliš 18
   2.7. Meteorološki utjecaji 19
   2.8. Obrada rezultata mjerenja 20
      2.8.1. Analiza raspodjele mjerenih podataka 20
3. EKSPERIMENTALNI DIO 22
   3.1. Opis mjerne postaje 22
   3.2. Mjerni instrument 24
4. REZULTATI I RASPRAVA 26
   4.1. Koncentracije benzena u mjernoj postaji Tikveš 26
   4.2. Ovisnost koncentracija benzena o meteorološkim uvjetima u mjernoj postaji Tikveš…… 37
5. METODIČKI DIO 41
6. ZAKLJUČAK 52
7. LITERATURA 53

1. UVOD

Benzen je aromatski ugljikovodik koji ima štetan učinak na zdravlje ljudi i okoliš. On je manjinski plin koji se ubraja u hlapljive organske spojeve i teži je od zraka. U prirodi nastaje fotokemijskim reakcijama razgradnje ugljikovodika te emisijom antropogenog i biogenog podrijetla. Industrijska proizvodnja je glavni izvor benzena u okolišu, a njegove razine mogu se povećati putem ispušnih plinova motornih vozila i isparavanjem iz rezervoara na benzinskim crpkama. Benzen se u atmosferi zadržava nekoliko dana, ovisno o klimatskim uvjetima te o koncentraciji hidroksilnih radikala, dušikovih i sumpornih oksida. Iz zraka se uklanja kišom, što uzrokuje onečišćenje površinskih i podzemnih voda. Benzen u većim koncentracijama inhibira proces fotosinteze i usporava rast biljaka te negativno utječe na pokrovno tkivo biljaka.

Cilj rada je analizirati izmjerene vrijednosti koncentracije benzena 2015. i 2016. godine kako bi se procijenilo postoje li značajne razlike u vrijednostima koncentracije benzena od ranije izmjerenih vrijednosti te analizirati iste u odnosu na koncentracije ozona i meteorološke parametre. Park prirode Kopački rit i susjedni grad Osijek predstavljaju interesantan primjer miješanja zračnih masa urbanog i ruralnog (močvarnog) područja te je to razlog zbog kojeg smo analizirali izmjerene vrijednosti koncentracije benzena.

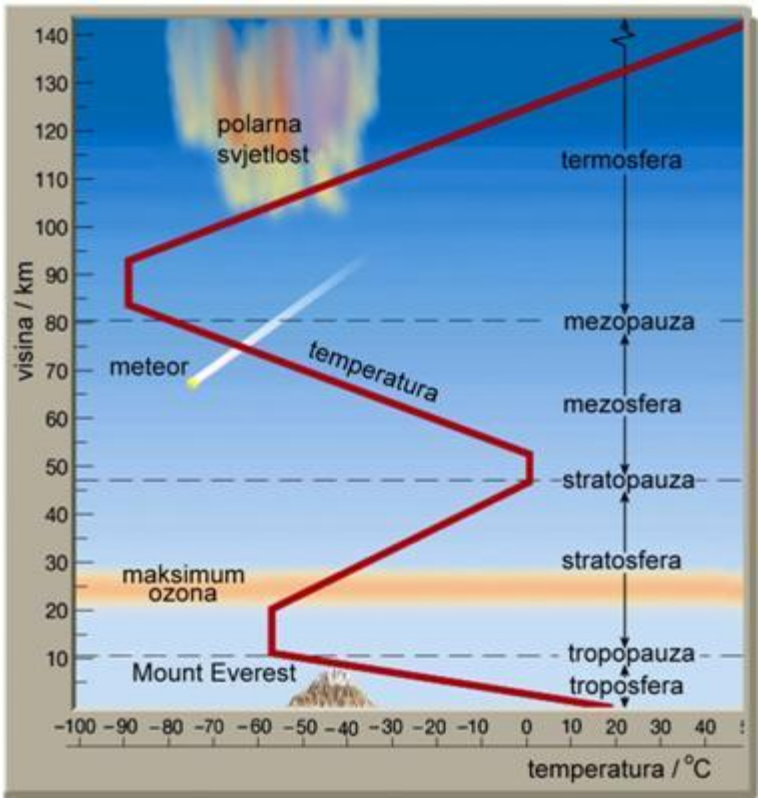
2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Atmosfera

Zrak je plinoviti omotač, neophodan za život na našoj planeti, koji tvori atmosferu. U atmosferi se neprestano odvijaju reakcije: fizičke i kemijske, koje ju čine složenim i dinamičkim sustavom [1, 2]. U visokim dijelovima atmosfera postaje sve rjeđa i nema jasnu granicu završetka prema svemiru. Promjenama dinamičkih procesa u atmosferi pridonose svakodnevne ljudske djelatnosti, osobito u razvijenim dijelovima svijeta. Povećana razina stakleničkih plinova dovodi do povećanja prosječne temperature na površini Zemlje tj. globalnog zatopljenja što remeti dinamičku ravnotežu na Zemljinoj površini [1, 3].

2.1.1. Sastav i podjela atmosfere

Osnovni sastojci atmosfere su dušik (78 %), kisik (21 %) i argon (0,93 %). Osim navedenih plinova sadrži promjenjive količine vodene pare (0 - 4%), ugljikov dioksid (0,03%) te u neznatnim količinama plemenite plinove (argon, neon, helij, kripton i ksenon), ozon, metan, dušikove okside, ugljikov monoksid i vodik. Atmosferu prema kemijskom sastavu dijelimo na homosferu i heterosferu. Sastav pojedinih plinova (Ar, Ne, He, Kr, O_2, N_2, i dr.) je stalan u donjim slojevima atmosfere (homosfere), koja se prostire do 80 kilometara visine. Promjena volumnih omjera plinova događa se u višim slojevima atmosfere (heterosfere), gdje dominiraju molekule helija (He) i vodika (H) te dolazi do njihove ionizacije apsorbiranjem UV zračenja. U heterosferi sastav prisutnih spojeva nije konstantan i ovisi o njihovoj molekulskoj masi, dok u homosferi dolazi do turbulentnog miješanja zraka pa se sastav ne mijenja. Promjene temperature i tlaka s visinom predstavljaju bitno obilježje Zemljine atmosfere koja se prostire na više od 560 kilometara iznad površine planete. Atmosfera se u ovisnosti o promjeni temperature s visinom dijeli na nekoliko slojeva pa razlikujemo troposferu, stratosferu, mezosferu, termosferu i egzosferu od kojih svaki sloj karakteriziraju odgovarajuće kemijske, fizičke i toplinske značajke (Slika 1.). Pripadajući međuslojevi kao što su tropopauza, stratopauza, mezopauza i termopauza označavaju granice između pojedinih slojeva [1].



Slika 1. Podjela atmosfere u ovisnosti o promjeni temperature s visinom [4].

Najvažniji procesi za život na Zemlji odvijaju se u nižim slojevima atmosfere, tj. u troposferi i stratosferi. Najbliži sloj površini Zemlje je troposfera, gdje temperatura zraka u prosjeku opada 6,5 °C na 1 km. Ona se prostire oko 11 km nadmorske visine i u njoj se odvijaju sve meteorološke promjene poput nastanka oblaka, padanja oborina i puhanja vjetra, a plinovi koji se nalaze u njoj su bitni jer omogućavaju život na Zemlji. Stratosfera se nalazi iznad troposfere na visini od 11 km do 50 km i ona se podudara sa ozonosferom u kojoj se nalazi oko 90% ozona. Ozon postiže najveću koncentraciju na visinama između 20 km i 35 km pa se još naziva i stratosferski ozon. Atmosferski sloj u kojem temperatura zraka opada s visinom, a koja se nalazi između 50 km i 80 km je mezosfera. Termosfera je sloj u kojem temperatura ponovno raste s visinom i proteže se između 80 km i 500 km. Vanjski sloj atmosfere čini egzosfera, koja se nalazi iznad 500 km čija granica nije određena [1].

2.2. Kemijske reakcije u troposferi

Lako hlapljivi organski spojevi, koji su prisutni u atmosferi, podložni su raznim antropogenim utjecajima s obzirom na njihovu nisku koncentraciju. Oni djeluju kancerogeno i toksično na zdravlje čovjeka, dok na biljni svijet djeluju destruktivno. U atmosferi su hlapljivi organski spojevi značajni za fotokemijske reakcije i podložni su procesima razgradnje putem reakcija s hidroksilnim radikalom, pri čemu u urbanim sredinama nastaje troposferski ozon. Emisija hlapljivih organskih spojeva predstavlja drugu najrašireniju vrstu emisija u atmosferi odmah nakon lebdećih čestica. Hlapljivi organski spojevi zajedno uz dušikove okside i reaktivne ugljikovodike predstavljaju primarne onečišćivače i glavne prekursore za nastajanje troposferskog ozona, koji je sekundarni onečišćivač [34].

Hlapljivi organski spojevi (VOCs, eng. „Volatile Organic Compounds“) zajedno u reakciji s dušikovim oksidima utječu na proizvodnju ozona. Do nastanka ozona u troposferi dolazi i oksidacijom reaktivnih ugljikovodika. Hidroksilni radikal, OH•, je najvažnija vrsta u krugu reakcija koje vode nastanku ozona u troposferi. Pri tome reakcija između hidroksilnog radikala i ugljikovodika, RH, pokreće taj ciklus, dok reakcija disocijacije dušikovog (IV) oksida, NO_2, vodi ka nastanku ozona, O_3, (1-8).

$$RH + OH\bullet \rightarrow R\bullet + H_2O \quad (1)$$

$$R\bullet + O_2 \rightarrow RO_2\bullet \quad (2)$$

$$RO_2\bullet + NO \rightarrow RO\bullet + NO_2 \quad (3)$$

$$RCH_2O\bullet + O_2 \rightarrow RCHO + HO_2\bullet \quad (4)$$

$$HO_2\bullet + NO \rightarrow OH\bullet + NO_2 \quad (5)$$

$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O \quad (2\times) \quad (6)$$

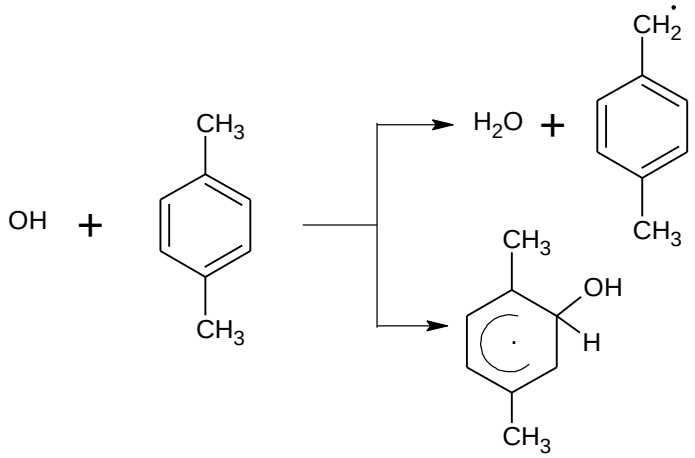
$$O + O_2 \rightarrow O_3 \quad (2\times) \quad (7)$$

$$\sum: RH + 4O_2 \rightarrow RCHO + H_2O + 2O_3 \quad (8)$$

Uz prisutnost dušikovih oksida odvija se oksidacija, pri čemu nastaju dvije molekule ozona. Nastaje molekula karbonilnog spoja, RCHO, te ona ponovo ulazi u kemijske reakcije u kojima dolazi do ponovnog stvaranja novih molekula ozona [33].

2.2.1. Reakcije aromatskih spojeva

Skupini hlapljivih organskih spojeva pripadaju aromatski ugljikovodici: benzen, toluen, etilbenzen i izomeri ksilena (o-, m-, p-) tj. BTEX (eng. Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylenes), koji su najzastupljeniji u urbanim područjima. Za razliku od benzena, toluen je kemijski reaktivniji i reagira s OH radikalima. Fotokemijska razgradnja u troposferi BTEX-a započinje reakcijom hidroksilnog radikala tijekom dana. OH radikali reagiraju s vodikovim atomom iz C-H veze u alkil supstituiranoj skupini ili kod benzena iz C-H veze u aromatskom prstenu. Tijekom adicije OH radikala s aromatskim prstenom nastaje hidroksicikloheksadienil ili supstituirani hidroksicikloheksadienilni radikal (OH radikal preferira orto položaj) [33].



Slika 2. Prikaz razgradnje aromatskih spojeva u troposferi.

2.3. Onečišćenje zraka

Onečišćenje zraka veliki je problem za zdravlje ljudi i ekosustav. Ekologija i očuvanje okoliša sve više potiču znanstvenike u traženju metoda kojima bi smanjili štetne utjecaje nekih tvari na okoliš. Reguliranje onečišćenja zraka osigurano je međunarodnim i regionalnim ugovorima koji nadziru emisiju štetnih tvari u atmosferu [5, 6]. Zrak čija kvaliteta štetno utječe na bilo koju sastavnicu okoliša, narušava zdravlje ili utječe na kvalitetu življenja, naziva se onečišćeni zrak. Svaka tvar koja je prisutna u okolnom zraku, a koja može imati štetan učinak na okoliš u cijelosti ili na zdravlje ljudi je onečišćujuća tvar [7]. Do velikog porasta emisije onečišćujućih tvari dovela je sve snažnija industrijalizacija, porast broja stanovništva i ukupnog standarda [1].

2.3.1. Izvori onečišćenja zraka

Onečišćenje zraka može biti lokalno i globalno. Za gradove i veća industrijska područja vezano je lokalno onečišćenje. Onečišćenje zraka javlja se kao globalna pojava kada zračne struje prenose štetne tvari na velike udaljenosti od mjesta emisije [8]. Izvori onečišćenja mogu biti prirodnog (vulkanske erupcije, atmosferska električna izbijanja, sagorijevanje biomase, isparavanje sa površine mora i oceana i dr.) i antropogenog (različiti industrijski procesi, proces izgaranja fosilnih goriva pri proizvodnji toplinske, električne ili nekog drugog oblika energije, proizvodnju i uporabu organskih kemikalija, otapala, boja, izgaranje goriva u motornim vozilima i dr.) podrijetla [1].

2.3.2. Podjela atmosferskih onečišćivača (polutanata)

Prema agregacijskom stanju onečišćivače zraka dijelimo u dvije osnovne skupine:

a) raspršene čvrste čestice u plinu ili aerosoli koji obuhvaćaju lebdeće čestice i dimove i raspršene tekuće čestice u plinu (sprejevi i maglice)
b) organske i anorganske plinove i pare

Osim ranije spomenute podjele prema agregacijskom stanju, atmosferske onečišćivače možemo podijeliti na primarne i sekundarne. Oni izazivaju štetu ukoliko ih pronalazimo u jako visokim koncentracijama.

Primarni onečišćivači su one tvari koje se emisijom iz različitih izvora izravno ispuštaju u atmosferu. Najznačajniji primarni onečišćivači su:

- lebdeće čestice različitih dimenzija
- spojevi ugljika (CO, CO_2, CH_4)
- hlapljivi organski spojevi (VOCs)
- spojevi dušika (NO, N_2O, NH_3, HCN)
- spojevi sumpora (H_2S, SO_2)
- čestice olova, teških metala i halogena (kloridi, fluoridi, bromidi)

Sekundarni onečišćivači nastaju nizom kemijskih reakcija od prekursora tj. iz primarnih onečišćivača u nižim slojevima atmosfere pod utjecajem sunčeve svjetlosti. Neki od njih su:

- ozon (nastao fotokemijskim reakcijama dušikovih oksida i hlapljivih organskih spojeva)
- formaldehid (nastaje kao međuprodukt oksidacije metana i terpena)
- peroksiacetil-nitrat (nastaje fotolitičkim reakcijama acetaldehida i NO_2)
- kisele kiše (nastaju iz sumporovog (IV) oksida i dušikovih oksida u reakciji s vodom)
- sumporna i dušična kiselina (nastale od SO_2 i NO_2)
- organski aerosoli [1, 9, 10, 11].

U Republici Hrvatskoj utvrđeni su brojni zakonski akti za praćenje i utvrđivanje kakvoće zraka, izvora emisija i mjerenja emisija u zraku. *Zakon o zaštiti zraka* je temeljni dokument koji je donesen u svrhu poboljšanja kvalitete zraka zbog štetnih učinaka onečišćujućih tvari.
Uredba o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku propisuje granične vrijednosti (GV) i granice tolerancije (GT) za različite onečišćujuće tvari u zraku u cilju zaštite ekosustava, vegetacije i zdravlja ljudi.
Pod pojmom „granična vrijednost“ smatramo razinu onečišćenosti koju je potrebno postići u definiranom razdoblju, a ispod koje ne postoji ili je najmanji mogući rizik štetnih učinaka na ljudsko zdravlje i/ili okoliš u cjelini te se ne smije prekoračiti ako je jednom postignut. U tablici 1. prikazane su granične vrijednosti i granice tolerancije koncentracije benzena u zraku s obzirom na zaštitu zdravlja ljudi [1, 7, 12].

Tablica 1. Granične vrijednosti i granice tolerancije koncentracije benzena u zraku s obzirom na zaštitu zdravlja ljudi.

Onečišćujuća tvar	Vrijeme usrednjavanja	Razina granične vrijednosti	Razina granice tolerancije	Učestalost dozvoljenih prekoračenja
Benzen	1 godina	5 μg m^{-3}	10 μg m^{-3}	-

2.4. Hlapljivi organski spojevi

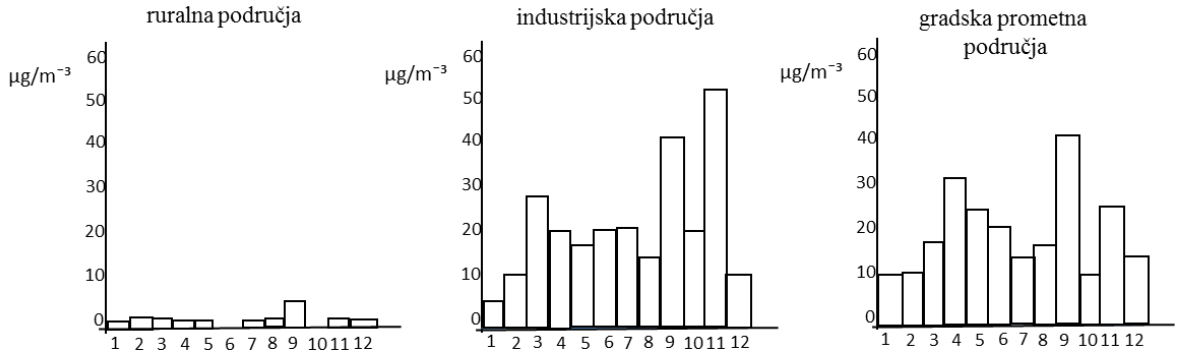
Hlapljivi organski spojevi imaju male molekulske mase i pri standardnim uvjetima (s.u.) imaju visoki tlak para, a kao rezultat niskog vrelišta lako dolazi do njihovog isparavanja [13, 14]. Zbog njihove velike raznolikosti, hlapljive organske spojeve moguće je raspodijeliti u određene grupe na temelju njihovih raznih karakteristika kao što su kemijske značajke (aromatski ugljikovodici, aldehidi i dr.), fizičke značajke (broj ugljikovih atoma, vrelište, tlak para i dr.) ili štetno djelovanje na zdravlje ljudi (kancerogeni, neurotoksični i dr.). Najčešća podjela koja se koristi u praksi je prema vrelištu pa razlikujemo tri kategorije organskih spojeva, a to su: jako hlapljivi, hlapljivi i poluhlapljivi. Tablica 2. prikazuje podjelu hlapljivih organskih spojeva prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji, SZO [15].

Tablica 2. Podjela hlapljivih organskih spojeva prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji.

Kategorija	Raspon vrelišta (°C)	Primjer spoja
Jako hlapljivi organski spojevi	< 50 do 100-150	propan, butan, klorbutan
Hlapljivi organski spojevi	50-100 do 240-260	toluen, aceton, etanol
Poluhlapljivi organski spojevi	240-260 do 380-400	pesticidi (DDT), poliklorirani spojevi, bifenili

Hlapljivi organski spojevi mogu biti biogenog i antropogenog podrijetla. Većina mirisnih i aromatskih tvari koja potječe od raznih vegetacija, od biljaka, drveća, gljiva do mikroorganizama i plijesni, pripadaju u skupinu biogenih hlapljivih organskih spojeva. Vegetacija u zraku ispušta hlapljive organske spojeve i emitira ih u okoliš pa postoji više hlapljivih organskih spojeva iz biogenih izvora nego antropogenih. Dio našeg svakodnevnog života, osim biogenih, čine i antropogeni izvori hlapljivih organskih spojeva. U antropogene izvore najčešće ubrajamo razne proizvode iz industrijskih grana kao što su farmaceutska, kemijska, petrokemijska, drvna, naftna i metalna industrija te spaljivanje biomase. Nadalje, proizvodnja i uporaba raznih otapala, boja, lakova, tinte i razrjeđivača uzrokuje najveću emisiju antropogenih hlapljivih organskih spojeva [9, 16].

Na slici 3. prikazane su koncentracije hlapljivih organskih spojeva u određenim područjima ljudske djelatnosti. U industrijskim i gradskim područjima primijećene su najveće koncentracije hlapljivih organskih spojeva iz razloga što su cestovni promet i industrijski procesi najznačajniji izvori emisija. U gradskim područjima javlja se i problem „samočišćenja zraka“, gdje je onemogućena dovoljna fluktuacija zraka, jer je zrak zarobljen između velikih objekata i nastambi. U ruralnom području je suprotan slučaj, jer se zrak može slobodno miješati i kretati te ne dolazi do akumulacije onečišćenja u zraku. Hlapljivi organski ugljikovodici imaju značajan utjecaj na fotokemijske reakcije u atmosferi, jer su podložni procesima razgradnje u reakcijama s hidroksilnim radikalom, pri čemu pretežno nastaje troposferski ozon u urbanim sredinama. Hlapljivi organski spojevi pripadaju skupini primarnih onečišćivača i oni su jedan od prekursora za nastajanje troposferskog ozona, koji je sekundarni onečišćivač [17, 18, 19].



Spojevi: 1. propan, 2. i-butan, 3. n-butan, 4. i-pentan, 5. n-pentan, 6. i-heksan, 7. n-heksan
8. benzen, 9. toluen, 10. etilbenzen, 11. m/p-ksilen, 12. o-ksilen

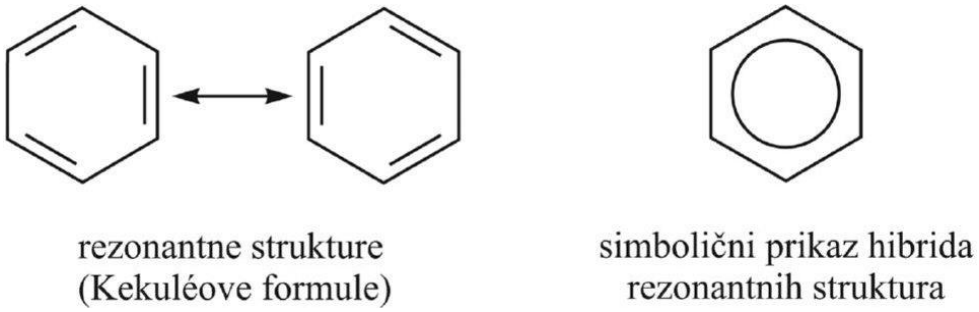
Slika 3. Koncentracije hlapljivih organskih spojeva u određenim područjima ljudske djelatnosti [17].

Hlapljive organske spojeve možemo podijeliti na metanske (uključuju metan) i nemetanske (NMVOC). Kao jedan od najbitnijih stakleničkih plinova, metan izravno utječe na učinak staklenika, otežavajući izlazak dugovalnog toplinskog zračenja iz atmosfere. U skupinu sekundarnih stakleničkih plinova mogu se svrstati nemetanski hlapljivi organski spojevi. Oni učinak staklenika ne uzrokuju izravno, nego sudjeluju u sporednim reakcijama s dušikovim oksidima uz Sunčevo zračenje pri čemu nastaje troposferski ozon koji je zaslužan za učinak staklenika [9, 20].

2.4.1. Benzen

Skupini hlapljivih organskih spojeva pripadaju aromatski ugljikovodici: benzen, toluen, etilbenzen i izomeri ksilena (o-, m-, p-), a njihova skraćenica je BTEX. U okolišu su glavni izvor izloženosti BTEX-u ispušni plinovi automobila i duhanski dim. Pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku BTEX su tekućine bez boje, karakterističnog mirisa te imaju nisko vrelište i visok tlak para. Zbog specifičnih fizičko-kemijskih svojstava primjenu su pronašli kao organska otapala [21].

Zbog svoje hlapljivosti i toksičnosti te najbolje topljivosti u vodi, benzenu se posvećuje najveća pažnja. Benzen je osnovni ugljikovodik u skupini aromatskih spojeva i njegova empirijska formula je C_6H_6. On pripada skupini nezasićenih ugljikovodika, no od njih se razlikuje po kemijskim svojstvima. Benzen je priređen dekarboksilacijom benzojeve kiseline, a ime je dobio po tome što je izoliran iz aromatične tvari benzojeve smole. Danas se u najvećoj mjeri proizvodi iz nafte i nepotpunim sagorijevanjem fosilnih goriva (naftnih derivata, ugljena, a u manjoj mjeri i drva). Nastaje prirodnim procesima kao što su šumski požari, a također i ljudskom djelatnošću. Glavni izvor benzena u okolišu je industrijska proizvodnja, a njegove razine mogu se povećati putem ispušnih plinova motornih vozila i isparavanjem iz rezervoara na benzinskim crpkama. Može se pronaći u velikim količinama u dimu cigareta. Dugi niz godina znanstvenici su pokušavali odrediti njegovu strukturnu formulu, a 1865. godine njemački kemičar Friedrich August Kekule von Stradonitz predložio je šesterokut s naizmjence postavljenim jednostrukim i dvostrukim kovalentnim vezama između atoma ugljika koja se i danas koristi. On je dao uvod u hipotezu brzog premještanja dvostrukih veza u benzenu kako bi održao svoju formulu, koja se izražava dvostrukom strelicom između dviju formula (rezonantna struktura) te se položaji dvostrukih veza ne smatraju fiksnim (Slika 4.).



Slika 4. Struktura benzena [22].

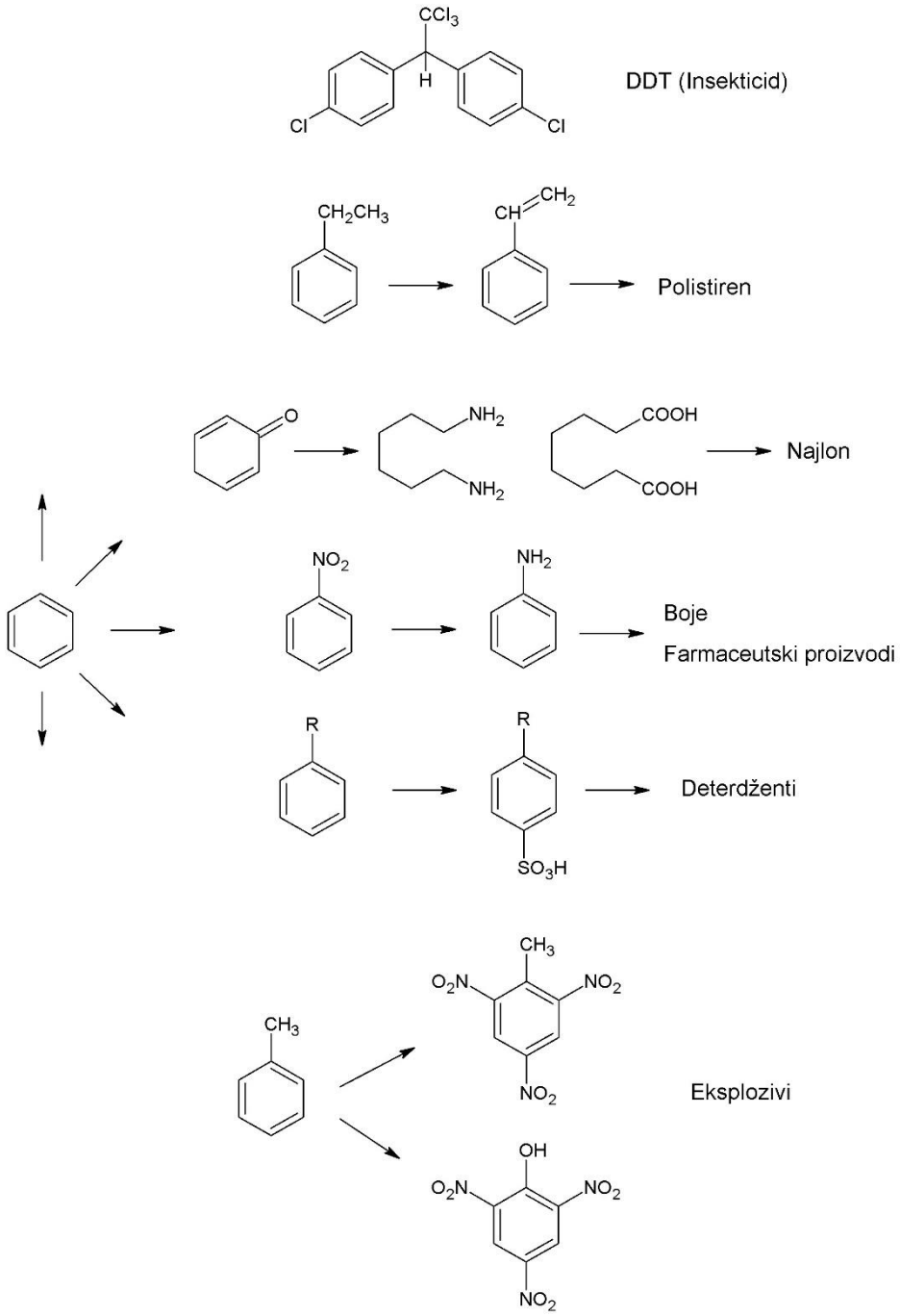
Zamjenom bilo kojeg vodikovog atoma u benzenu dobiva se isti monosupstituirani produkt. Kod reakcija disupstitucije, postoje tri izomera disupstituiranog derivata benzena, a nazivaju se orto-, meta-, i para- izomer. Kod benzena se može naći samo jedna veličina za dužinu veze ugljik-ugljik, a ona iznosi 0,139 nm što je utvrđeno difrakcijom X-zraka, dok su kod spojeva koji sadrže i jednostruke i dvostruke veze oba razmaka utvrđena [21, 23].

2.4.1.1. Svojstva i primjena benzena

Benzen je pri sobnoj temperaturi lako hlapljiva, zapaljiva, otrovna tekućina, bez boje i karakterističnog mirisa. Vrije pri temperaturi od 80,1 °C, a njegovo talište je pri 5,5 °C gdje očvrsne u bijelu kristalnu tvar. Dobro je topljiv u organskim otapalima (alkoholu, eteru i dr.), a u vodi je jako slabo topljiv. Benzen gori svijetlim i čađavim plamenom zapaljen u zraku, a uz dovoljan pristup kisika izgara u ugljikov dioksid i vodu. Ukoliko se pomiješa sa zrakom, stvara eksplozivnu smjesu. Kroničnim izlaganjem živih organizama benzenu, nastaju različita kancerogena oboljenja, jer je benzen otrovan kao i njegove pare. Obzirom da benzen ima štetno djelovanje na zdravlje, u industrijskim procesima zamjenjuje se sa derivatima kao što su ksilen ili toluen [21, 23].

Ludwig Roselius je 1903. godine koristio benzen za uklanjanje kofeina iz kave. Zbog njegovog štetnog djelovanja na zdravlje i mogućnosti prelaska u vodu, u SAD-u su uvedene stroge kontrole koje nalažu da udio benzena u nafti mora biti oko 1 %. U Europi i danas postoje propisi koji nalažu da količina benzena ne smije prelaziti granicu od 1 %. Kroz povijest benzen se koristio kao losion nakon brijanja zbog ugodnog mirisa, no nakon što je otkrivena njegova kancerogenost zamijenjen je drugim derivatima. Primjenu je pronašao u kemijskoj industriji, jer je dobro organsko otapalo (otapa masti i ulja, smole i boje), a koristi se i kao prekursor za sinteze različitih boja. Benzen se koristi kao sirovina za proizvodnju različitih kemijskih derivata: od najlona i sintetičkih vlakana, za dobivanje derivata stirena (koristi se za dobivanje

plastike i polimera), fenola (koristi se za dobivanje smole i lijepila), pa do proizvodnje lakova, lijekova, maziva, guma, sredstava za pranje, pesticida, boja i eksploziva. Na slici 5. prikazana je primjena benzena kao prekursora za dobivanje važnih spojeva [23, 24].



Slika 5. Primjena benzena kao prekursora važnih spojeva u industriji [25].

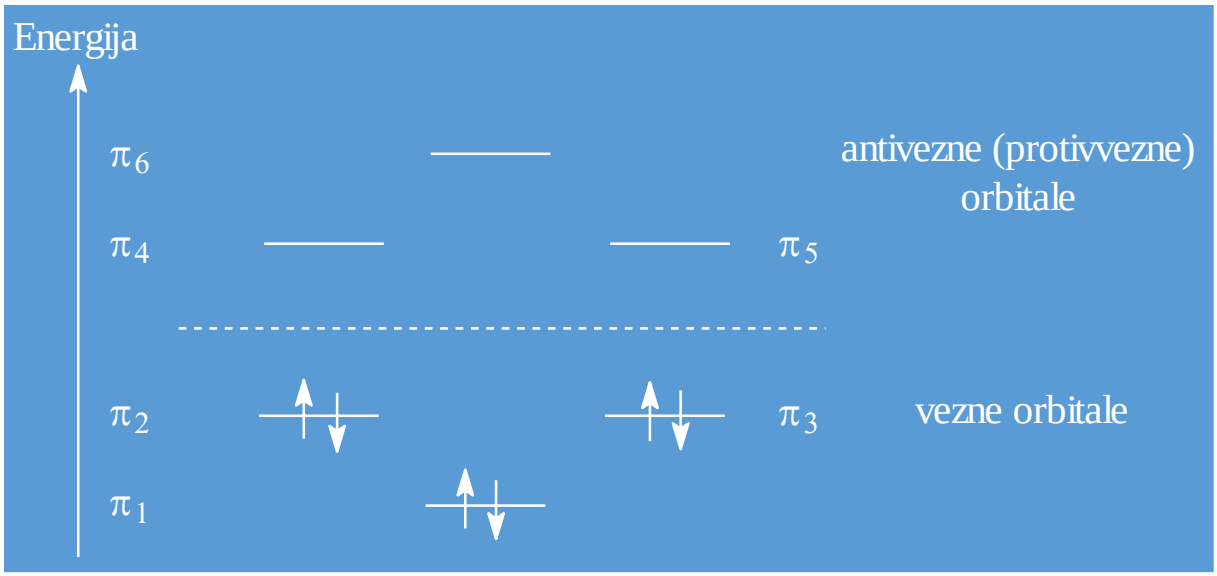
2.4.1.2. Aromatičnost benzena

Aromatski spojevi sastoje se od planarnog prstena čiji sustav čini oblak delokaliziranih π elektrona. Erich Hückel predložio je 1931. godine teoriju koja je pomogla u definiranju aromatskih svojstava planarnih molekula. Njegovo pravilo glasi: „Ako ciklička, planarna molekula posjeduje $4n+2$ π elektrona, nju nazivamo aromatskom molekulom“. To pravilo se zove Hückel-ovo pravilo.

Kako bi neka molekula bila aromatična, potrebno je zadovoljiti sljedeća svojstva:

- molekula mora biti prstenasta (ciklička),
- svaki atom u prstenu mora biti okružen p-orbitalama s obiju strana (potpuno preklapanje), odnosno mora imati iznad i ispod ravnine molekule kontinuirani oblak π delokaliziranih elektrona,
- svi atomi u prostoru moraju ležati u jednoj ravnini tj. molekula mora biti planarna
- mora imati odgovarajući broj π elektrona, odnosno mora zadovoljavati Hückel-ovo pravilo ($4n+2$) gdje je n prirodni broj počevši od nule.

Prema Hückel-ovoj teoriji molekulskih orbitala spoj je stabilan ukoliko su sve njegove vezne molekulske orbitale ispunjene elektronskim parom. Aromatski spojevi su izrazito stabilizirani rezonancijom. Kod aromatskih spojeva, dva elektrona popunjavaju molekulsku orbitalu s najnižom energijom, a četiri elektrona popunjavaju svaku slijedeću energetsku razinu. Na taj način protuvezne molekulske orbitale ostaju prazne, dok su vezne orbitale sve popunjene, čime je ispunjeno pravilo $4n+2$ π elektrona. To pravilo je moguće primijeniti u praksi i to na primjeru benzena. Benzen ima 6 π elektrona. Najnižu energetsku orbitalu zauzimaju prva dva elektrona, dok slijedeću orbitalu na energetskoj razini popunjavaju preostala četiri elektrona. Slika 6. prikazuje vezne molekulske orbitale koje su popunjene, dok su protuvezne prazne.



Slika 6. Energetski dijagram molekulskih orbitala benzena.

Kod određivanja pravila aromatičnosti u stvaranju dvostruke veze tj. π-veze bitno je razlikovati koji elektroni sudjeluju. Svaki atom ima po jednu *p*- nehibridiziranu orbitalu sp^2 hibirdizacijom. Ako je svaka ciklička molekula sp^2 hibridizirana to znači da je molekula u potpunosti konjugirana (ima po jednu *p*-orbitalu od svakog atoma), a elektroni u *p*-orbitalama su ujedno π elektroni. U cikličkim ugljikovodicima s naizmjeničnim jednostrukim i dvostrukim vezama, svaki ugljikov atom je povezan s jednim vodikovim i dva susjedna ugljikova atoma. Svaki atom ugljika je sp^2 hibridiziran i ima *p*- nehibiridiziranu orbitalu [25].

2.5. Utjecaj onečišćivača na zdravlje

Razvoj tehnologije i širenje urbanih sredina dovodi do sve veće potrebe za što učinkovitijim transportom. Zahvaljujući mobilnosti unutar gradova raste gustoća prometa urbanih područja, a posljedica je sve veće onečišćenje. Onečišćivači dolaze u atmosferu antropogenim djelovanjem i to najčešće kao ispušni plinovi automobila s unutarnjim sagorijevanjem.

Postoji nekoliko čimbenika koje je potrebno uzeti u obzir kada se govori o utjecaju onečišćivača na zdravlje ljudi:

- koncentracija onečišćivača (izražava se u $\mu g/m^3$)
- trajanje izloženosti u sekundama, minutama, satima, danima, mjesecima i godinama
- mjesto stanovanja ili mjesta zaposlenja i blizina prometa
- populacija, skupina ili pojedinci koji su izloženi onečišćivačima

Većina onečišćivača dolazi u ljudsko tijelo udisanjem ili gutanjem, dok je kontakt preko kože najmanje zastupljen. Onečišćivači se najčešće unose u organizam konzumiranjem onečišćene hrane i vode. Budući da ih većina ulazi u tijelo disanjem, oni predstavljaju najveću opasnost za organe dišnog sustava. Onečišćivači dišnim i probavnim sustavom dolaze u krvotok te njime odlaze u razna tkiva. Brojni nalazi potvrdili su kako je povećana smrtnost i hospitalizacija usko povezana s onečišćenjem zraka. Izlaganjem većim koncentracijama sumporovog dioksida, dušikovih oksida i nekih teških metala pojavljuju se respiratorne poteškoće. Kroničnim izlaganjem ozonu i lebdećim česticama dolazi do smanjene funkcije rada pluća i upale. Najveću opasnost za krvožilni sustav predstavlja ugljikov monoksid koji se u krvi veže za molekule hemoglobina te za razliku od molekula kisika on nema sklonost otpuštanja s hemoglobina nego ostaje vezan za njega. Iz navedenog razloga kisik više nema svoje mjesto na koje bi se mogao vezati pri novom udisaju. Zbog smanjene količine kisika dolazi do smanjene funkcije pojedinih organa, posebice mozga i srca, što dovodi do opadanja koncentracije, zbunjenosti, usporenih refleksa. Lebdeće čestice uvelike utječu i na zgrušavanje krvi pa postoji mogućnost problema s krvnim žilama što može dovesti do infarkta. Izlaganje teškim metalima i dioksinu očituje se djelovanjem na neurološki sustav. Povišena koncentracija teških metala utječe i na pojavu autoimunih oboljenja, gdje se u organizmu stvaraju protutijela koja su usmjerena protiv vlastitog imunološkog sustava [26].

Zbog sveprisutnosti hlapljivih organskih spojeva u zatvorenom i otvorenom prostoru te zbog njihovih toksičnih, kancerogenih i mutagenih značajki, VOCs imaju negativan utjecaj na zdravlje ljudi. Istraživanjima provedenim na ljudima i životinjama utvrđen je prag koncentracije za određene hlapljive organske spojeve pri kojima se javlja zdravstveni problem. Taj prag je nekoliko puta manji u zatvorenim nego u otvorenim prostorima. Hlapljivi organski spojevi mogu također izazvati simptome kao što su vrtoglavica, povraćanje, poremećaj vida, anemija, alergijska reakcija na koži, iritacija dišnih putova, a duži period izlaganja uzrokuje oštećenja mozga i živčanog sustava, jetre i bubrega pa sve do pojave tumora [27, 28, 29].

BTEX su glavni sastojci benzina i u atmosferu uglavnom dolaze iz ispušnih plinova automobila, a nalaze se i u dimu cigarete te su njihove koncentracije često veće u zatvorenom prostoru nego u prirodi. Oni u organizam ulaze preko pluća, kože i probavnog sustava, ali najvažniji i najčešći unos je putem inhalacije. BTEX se iz organizma izlučuju manjim dijelom izdahnutim zrakom (u nepromijenjenom obliku), a najčešće se izlučuju u obliku metabolita urinom. Benzen ima hematotoksičan utjecaj na organizam, dok toluen djeluje neurotoksično. Toluen može izazvati umor, zbunjenost, slabost, gubitak pamćenja, mučninu, gubitak apetita, gubitak sluha i vida, no prestankom izlaganja toluenu simptomi prestaju. Ksilen se u organizam unosi udisanjem para iz proizvoda koji ga sadrže ili udisanjem zraka koji je kontaminiran ksilenom. Utjecaj na zdravlje ovisi o duljini izloženosti i dozi koja je dospjela u organizam, no njegov je utjecaj na organizam slabiji nego utjecaj benzena i toluena. Najveću opasnost za ljudski organizam ima aromatski spoj-benzen, čija povećana koncentracija u urbanim područjima uzrokuje porast oboljelih od leukemije (prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji cjeloživotna izloženost koncentraciji benzena od 1 μg/m³ uzrokuje leukemiju kod 6 od milijun ljudi). Benzen može uzrokovati akutne i kronične učinke. Kod akutnog trovanja dolazi do pospanosti, vrtoglavice, glavobolje, zamagljenog vida, poremećaja rada srca, oštećenja jetre i bubrega te mučnine. Prije pojave prvih simptoma dolazi do razdoblja veselog raspoloženja. Udisanje para koncentracije 2 % u razdoblju 5-10 minuta izaziva smrt, a pare i tekućina benzena nadražuju oči. Učestalim izlaganjem malim količinama benzena javljaju se simptomi kao što su glavobolja, gubitak apetita, umor, pospanost, psihološke smetnje te bolesti krvnog sustava (oštećenje koštane srži, anemija i dr.). Benzen u doticaju s kožom može izazvati sušenje, upalu, dermatitis, a postoji i mogućnost pojave plikova na koži. Benzen ima kancerogeni i genotoksični utjecaj na ljudsko tijelo pri većim koncentracijama [30, 31].

Tablica 3. Neki hlapljivi organski spojevi i njihov štetni utjecaj na zdravlje [9].

Štetan učinak	Eten	Benzen	Metanol	Propen	Toluen	Ksilen
Kancerogen	✓	✓				
Kardiovaskularni sustav	✓	✓			✓	✓
Razvoj djeteta		✓	✓		✓	
Endokrini sustav		✓				
Probavni sustav i jetra		✓	✓		✓	✓
Imunološki sustav	✓	✓			✓	✓
Bubrezi					✓	
Živčani sustav		✓	✓		✓	✓
Reproduktivni sustav		✓				
Dišni sustav		✓	✓	✓	✓	✓
Kožni sustav		✓	✓		✓	✓

2.6. Utjecaj onečišćivača na okoliš

Onečišćivači imaju značajan utjecaj na okoliš te mogu dovesti do eutrofikacije, kiselih kiša, razaranja ozona, stvaranja smoga, štetnog djelovanja na vegetaciju, tlo, vodene ekosustave i podzemne vode. U tablici 4. prikazani su najznačajniji onečišćivači zraka i problemi koje izazivaju u okolišu.

Tablica 4. Uobičajeni onečišćivači zraka i problemi koje izazivaju u okolišu [1].

Problemi	SO_2	NO_x	NH_3	VOC	CO	CH_4	CFC
Fotokemijski smog		+		+	+	+	
Acidifikacija (zakiseljavanje tla)	+	+	+		+		
Eutrofikacija		+	+				
Razgradnja O_3 sloja		+					+
Klimatske promjene		+		+	+	+	

Smog pod nazivom "Los Angeles smog" ili fotokemijski smog, sastoji se od ozona i sličnih sekundarnih onečišćivača koji u atmosferi nastaju fotokemijskim reakcijama iz prekursora. Na stvaranje smoga utječu i vremenski uvjeti pa ga najviše nastaje tijekom visokih temperatura uz vrlo lagani vjetar.

Hlapljivi organski spojevi sudjeluju u pojavi učinka staklenika, čime posredno mogu uništavati stratosferski ozon. Pojavi globalnog zatopljenja doprinosi metan (CH_4), kao najučinkovitiji stakleнički plin, i nemetanski hlapljivi organski spojevi (NMVOC) koji dospijevaju u zrak i glavni su uzročnici onečišćenja zraka. Nemetanski hlapljivi organski spojevi sastoje se od izoprena (oko 35%), drugih terpena (oko 25%) i 17 neterpenskih spojeva (oko 40 %). Primjeri izvora stakleničkih plinova nastalih ljudskim djelatnostima su izgaranje fosilnih goriva i deforestacija šuma, što primarno dovodi do povećanja koncentracije ugljikovog dioksida u atmosferi. Rashladna sredstva u klimatizaciji, potisni plinovi za sprejeve, sredstva za čišćenje, otapala i aparati za gašenje požara dovode do povećanja freona i halona u atmosferi (primarno klor i brom). Umjetna gnojiva, izgaranje biomase, organska industrija i spaljivanja otpada dovode do povećanja dušikovih oksida u atmosferi, dok fotokemijski smog

(promet, energetika, industrija) dovodi do povećanja koncentracije ozona u atmosferi. Benzen u većim koncentracijama inhibira proces fotosinteze i usporava rast biljaka te negativno utječe na pokrovno tkivo biljaka [28].

2.7. Meteorološki utjecaji

Neposredno uz izvor onečišćenja emitirani plinovi i čestice visokih su koncentracija te izravno utječu na smanjenje kvalitete okoliša. Antropogeni i biogeni izvori onečišćenja uglavnom se nalaze uz zemljinu površinu u niskom prizemnom sloju. Meteorologija je znanstvena disciplina koja proučava atmosferu, njeno gibanje i pojave. Zrak u atmosferi neprekidno se giba, a relativna vlažnost i temperatura jesu parametri koji se mijenjaju. Meteorološki aspekti su izravno povezani s kvalitetom zraka, koja ovisi o emisijama primarnih onečišćivača, formiranju sekundarnih onečišćivača, njihovom prijenosu s jednog područja na drugo te njihovom uklanjanju iz atmosfere. Glavni uzrok onečišćenja na izvore emisija onečišćivača je ljudska djelatnost. Razmjer, mjesto i vrijeme onečišćenja određuju meteorološki uvjeti.

U granični sloj atmosfere tj. u nižu troposferu, plinovi dolaze emisijom, neovisno o podrijetlu. Nakon toga onečišćivači mogu biti raspršeni, što rezultira sa njihovim malim koncentracijama ili su koncentrirani u malom volumenu pri čemu dolazi do onečišćenja. Dobro ili loše miješanje zraka ili onečišćivača ovisi o temperaturi i brzini vjetra. Ako su atmosferski uvjeti stabilni, pri brzini vjetra jednakoj nuli, doći će do sporog vertikalnog miješanja „čistog“ zraka s onečišćivačima. Temperaturne inverzije predstavljaju ograničenu mogućnost miješanja zraka kao i veću stabilnost atmosferskih uvjeta. Uz inverziju i slabi vjetar, prijenos onečišćivača je ograničen te se očekuje njihova veća koncentracija u području izvora emisija.

Vertikalno miješanje zraka povezano je s promjenama temperature u odnosu na visinu u atmosferi. Deformaciji u zraku podilazi skupina čestica u zraku, hipotetske mase koja predstavlja zatvorenu cjelinu i ne mijenja svoju masu. Njihovim podizanjem u atmosferu, one dolaze u dio s nižim tlakom i u takvom okruženju čestice usporavaju brzinu gibanja, te im se smanjuje temperatura. Rezultat tih procesa je zrak koji se uzdiže u atmosferi te se širi i hladi. U slučaju kada čestice padaju (depozicija na površinu) dolazi do poraste njihove temperature, a volumen im opada. Čestice tako mogu imati različitu temperaturu od svoje okoline. Ukoliko čestica ne mijenja smjer gibanja ili se prestaje gibati okončati će se promjena u temperaturi

takvog sustava (čestice) i okoline. Vertikalno miješanje kao pojava uključuje brojne čestice koje se kreću u raznim smjerovima (uzdižu se ili padaju) [32].

2.8. Obrada rezultata mjerenja

2.8.1. Analiza raspodjele mjerenih podataka

Mjerene koncentracije plinova u atmosferi najčešće se izražavaju satnim prosjecima. Satni prosjeci u statističkoj analizi predstavljaju slučajnu varijablu opisanu funkcijom gustoće raspodjele *p(x)*. Najbolje je funkciju prikazati grafičkim prikazom učestalosti pojavljivanja u ovisnosti o koncentraciji poput histograma. Ukoliko postoje velika odstupanja od srednje vrijednosti koriste se statističke metode neosjetljive na oblik razdiobe, a njih nazivamo robusna statistika.

Kada je u pitanju slučajna varijabla, tada je funkcija raspodjele simetrična i zadana Gaussovom raspodjelom:

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

gdje je μ srednja vrijednost ili matematičko očekivanje, σ označava tzv. standardnu devijaciju koja definira širinu funkcije vjerojatnosti, a varijancu označava σ^2 [33].

S meteorološkim parametrima mogu se uspoređivati rezultati mjerenja koncentracije benzena te na taj način utvrditi njihovu međusobnu povezanost. U kemiji atmosfere za proučavanje odnosa, upotrebljivosti i značajnosti brojnih varijabli često se koriste različiti oblici statističkih analiza, najčešće korelacijska analiza [33].

Analiza koja utvrđuje postojanje veze između pojava, jačinu, smjer i njen oblik naziva se korelacijska analiza. Korelaciju se, prema smjeru, može podijeliti na pozitivnu i negativnu, dok se prema jakosti dijeli na potpunu ili funkcionalnu, jaku, srednje jaku, slabu ili korelacija ne postoji. Korelacijska analiza uključuje izračunavanje brojčanog pokazatelja tj. koeficijenta korelacije te grafički prikaz odnosno dijagram raspršenja [40].

Brojčani pokazatelj stupnja statističke povezanosti među pojavama je koeficijent korelacije (r) čije vrijednosti mogu biti unutar intervala od -1 do +1. Pearsonov koeficijent linearne korelacije (koeficijent linearne korelacije) je brojčana mjera pomoću koje se mjeri

smjer i jakost povezanosti između dvije pojave, a koje su u linearnom statističkom odnosu. Kod pojava koje imaju veću povezanost, očekuju se veće vrijednosti, iznad 0,70; dok se kod pojava koje imaju manju povezanost očekuju niže vrijednosti koeficijenta korelacije. On se računa prema izrazu:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i y_i - N\overline{x}\overline{y}}{\sqrt{\left(\sum_{i=1}^{N} x_i^{\,2} - N\overline{x}^2\right)\left(\sum_{i=1}^{N} y_i^{\,2} - N\overline{y}^2\right)}}$$

gdje je *N* - broj parova, *X* - varijabla, *Y* – varijabla.

Dijagram raspršenja je grafički prikaz pomoću kojeg se proučava priroda odnosa između promatranih pojava. Njega čine točke koje su određene parovima vrijednosti varijabli *X* i *Y*. Na temelju rasporeda točaka u dijagramu raspršenja mogu se izvesti zaključci o jakosti i smjeru veze [40,41].

Pomoću korelacijske analize može se prikazati dijagram raspršenja, a njega predstavljaju uređeni parovi vrijednosti *x* (ozon) i *y* (benzen) varijabli. Na temelju rasporeda točaka u dijagramu može se zaključiti je li korelacija pozitivnog ili negativnog smjera, odnosno jesu li *x* (ozon) i *y* (benzen) varijable korelirane ili nisu.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Opis mjerne postaje

U krajnjem sjeveroistočnom dijelu Hrvatske, na području Baranje, smjestio se najstariji park prirode u Hrvatskoj, Kopački rit (Slika 7.). Poplavno područje Kopački rit geografski se nalazi između 45°32' i 45°47' sjeverne geografske širine i 18°45' i 18°59' istočne geografske dužine. Područje prirodnog močvarnog rezervata u sastavu je Osječko-baranjske županije i nalazi se između rijeka Drave i Dunava, gdje se proteže ravničarski kraj tj. nadmorske visine ne prelaze 250 m. Složena reljefna struktura ovisi o djelovanju rijeka i poplavnih voda koje okružuju područje Kopačkog rita. Baranjskim parkom prirode prostiru se brojna šumska zemljišta s jedne strane, a s druge strane velika močvarna zajednica raznih biljnih vrsta, te jezera kao što je Kopačko jezero, koje je najpoznatije i ujedno najveće. Kopački rit predstavlja fenomen prirode u Europi zbog unutrašnje delte Dunava i Drave [34].



Slika 7. Park prirode Kopački rit [35].

U mjestu Tikveš smještena je automatska mjerna postaja koja je u vlasništvu Ministarstva zaštite okoliša i prirode. Postaja je smještena nedaleko od direktnog izvora onečišćenja i u postaji se mjere automatskim analizatorom koncentracije ovih onečišćivača: ozona, benzena i lebdećih čestica (PM_{10} i $PM_{2,5}$). Zemljopisni položaj postaje je na nadmorskoj visini od 83 metra, s koordinatama 45° 40' 19" sjeverne geografske širine i 18° 50' 59" istočne geografske dužine. Park prirode Kopački rit i susjedni grad Osijek predstavljaju interesantan primjer miješanja zračnih masa urbanog i ruralnog (močvarnog) područja [34,42].



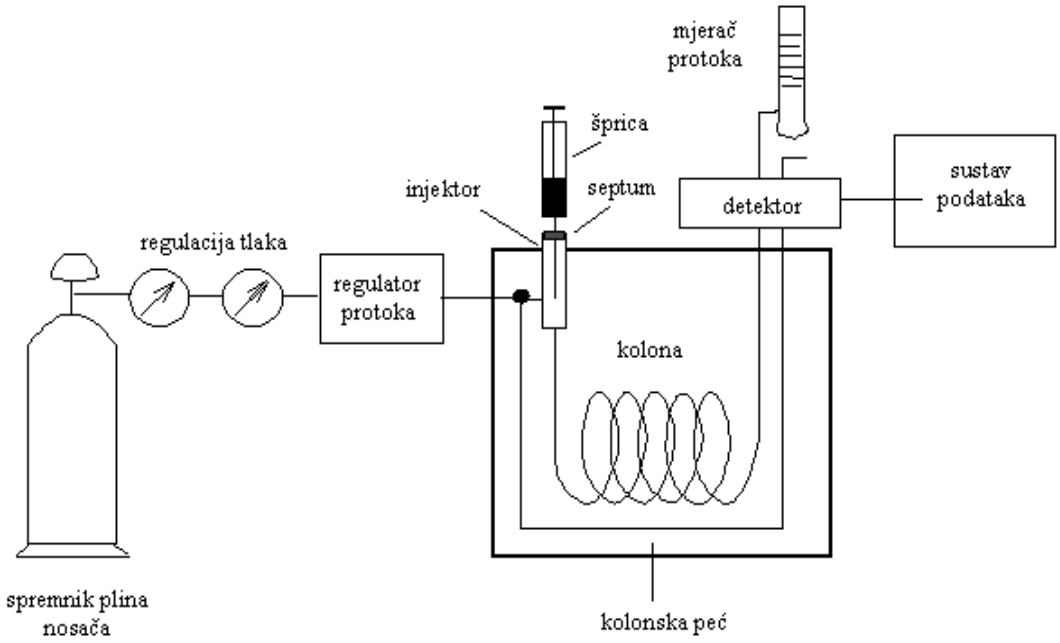
Slika 8. Mjerna postaja u Tikvešu (Foto - Maja Barešić).

3.2. Mjerni instrument

Mjerna postaja Tikveš za mjerenje koncentracije benzena u zraku koristi automatski analizator SYNTECH SPECTRAS GC 955-800 koji je u vlasništvu Ministarstva zaštite okoliša i prirode (Slika 9.). Navedeni uređaj mjeri koncentraciju benzena u μg/m³ svaku minutu. Izmjereni podatci koncentracije benzena preračunavaju se u satne prosjeke. Podatci o koncentraciji hlapljivih organskih spojeva u zraku za duže vremensko razdoblje mogu se dobiti pomoću kromatografskih metoda. Tehnika kojom se određuju i dokazuju hlapljivi organski spojevi, pa i BTEX tj. benzen je plinska kromatografija uz plameno ionizacijski detektor (eng. „flame ionization detector“ - FID detektor). Osim FID-a moguće je koristiti fotoionizacijski detektor i maseno-spektroskopski detektor. Razlog zbog kojeg se najčešće koristi FID je njegova visoka osjetljivost i selektivnost prema aromatskim spojevima i C=C vezi. Pomoću njega moguće je mjeriti koncentracije nižih hlapljivih ugljikovodika (etan, eten i dr.), a još jedna od njegovih prednosti je mogućnost serijskog spajanja s drugim detektorima te detekcija većeg broja spojeva u jednoj analizi [36].



Slika 9. Uređaj za mjerenje koncentracije benzena [37].



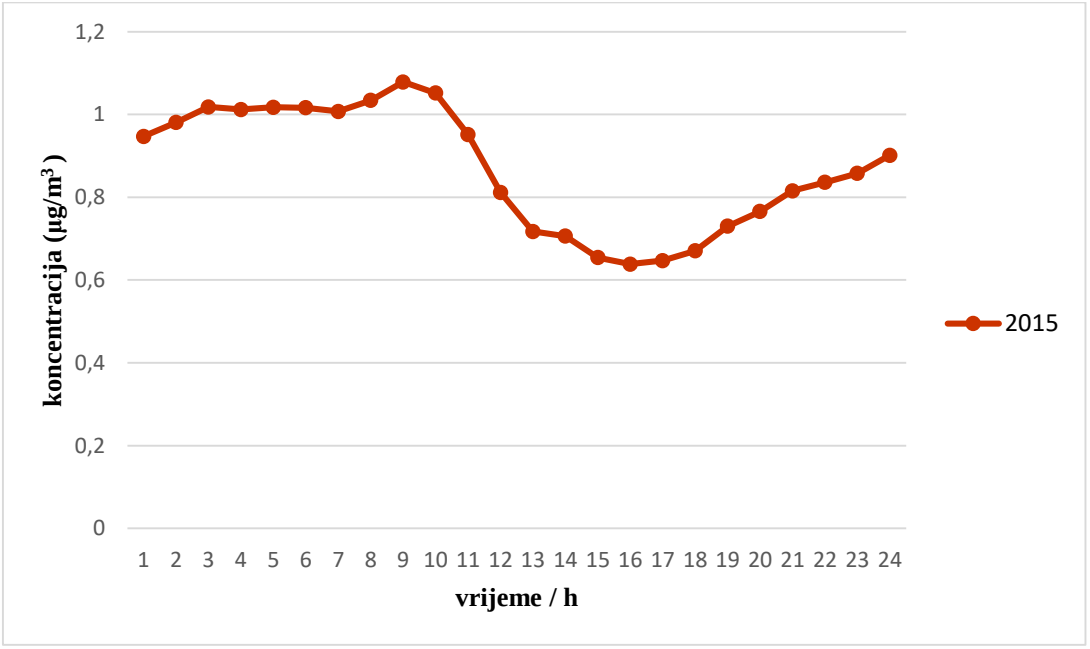
Slika 10. Shematski prikaz plinskog kromatografa [38].

Metoda za mjerenje je plinska kromatografija. Zrak se uzorkuje u cjevčicu ispunjenu adsorbensom (Tenax). Nakon toga dolazi do desorpcije benzena pri određenoj temperaturi. Pomoću plina nositelja (inertni plin) benzen dolazi u kromatografsku kolonu te se identificira pomoću plameno ionizacijskog detektora. Izlazni signal se iz pojačala prenosi na računalo na kojem se provodi integracija mjerenja i daljnja obrada rezultata. Na LCD-ekranu može se pratiti kromatogram. Kako bi se mjerni podatci obradili i analizirali prevode se u neki od odgovarajućih programa na računalu. U ovom slučaju za obradu podataka korišten je Excel, a za analizu podataka programi Statistica i Origin. Slika 10. prikazuje shematski prikaz plinskog kromatografa [30] [36 - 39].

4. REZULTATI I RASPRAVA

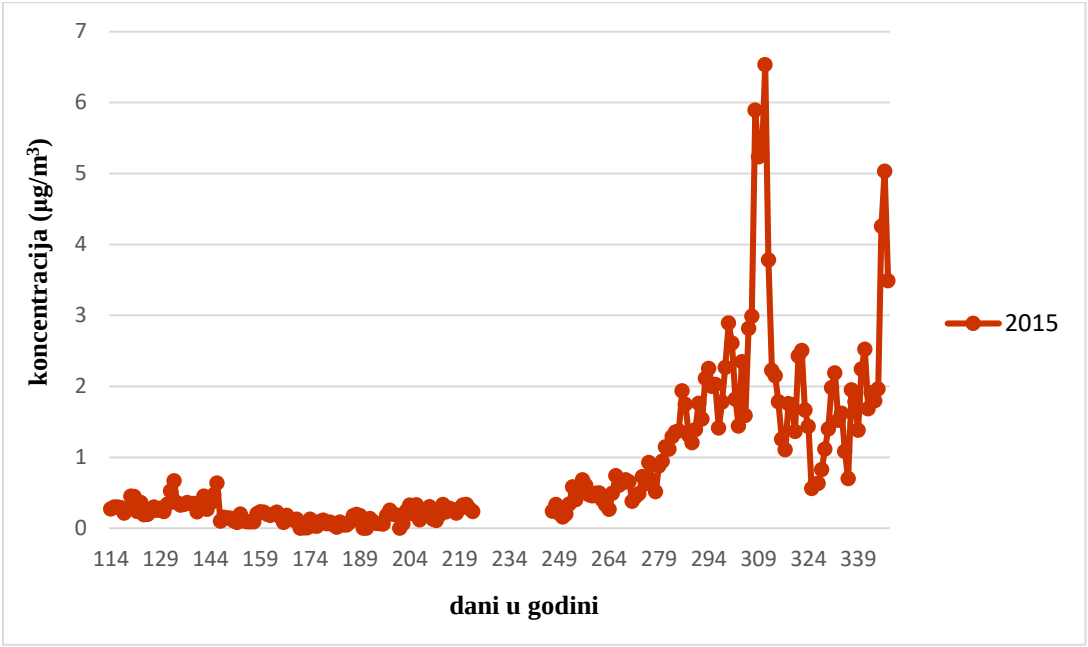
Prva mjerenja koncentracije benzena u Parku prirode Kopački rit iz 2008. godine, pokazala su da razina benzena nije alarmantna te nisu zabilježeni značajni problemi fotokemijskog onečišćenja koji bi utjecali na vegetaciju [33]. U Kopačkom ritu benzen se počeo kontinuirano mjeriti 2015. godine. Tijekom 2015. godine nedostaju podatci od početka godine do 25.4.2015., jer je uređaj u mjernoj postaji Tikveš bio neispravan. Zbog njegove neispravnosti u periodu od 29.06.-31.12.2016. godine koncentracije benzena nisu zabilježene. Validirani podatci satnih koncentracija benzena i ozona, te podatci pojedinih meteoroloških parametara (temperatura, vlažnost zraka, brzina i smjer vjetra) dobiveni su iz Ministarstva zaštite okoliša i prirode. Obradom i analizom dobivenih podataka, u svrhu jasnijeg prikazivanja stanja, izrađeni su grafički prikazi koji su korišteni u diplomskom radu. Izmjerene koncentracije benzena preračunavaju se u satne, dnevne, mjesečne i godišnje prosjeke. Prosjekom svih koncentracija svakog dana u pojedinom satu, u mjerenom razdoblju dobije se dnevni hod. Dnevni prosjek tj. srednja dnevna koncentracija dobivena je prosjekom koncentracija od 0 do 24 sata za svaki dan u godini.

4.1. Koncentracije benzena u mjernoj postaji Tikveš



Slika 11. Dnevni hod koncentracije benzena za 2015. godinu u mjernoj postaji Tikveš.

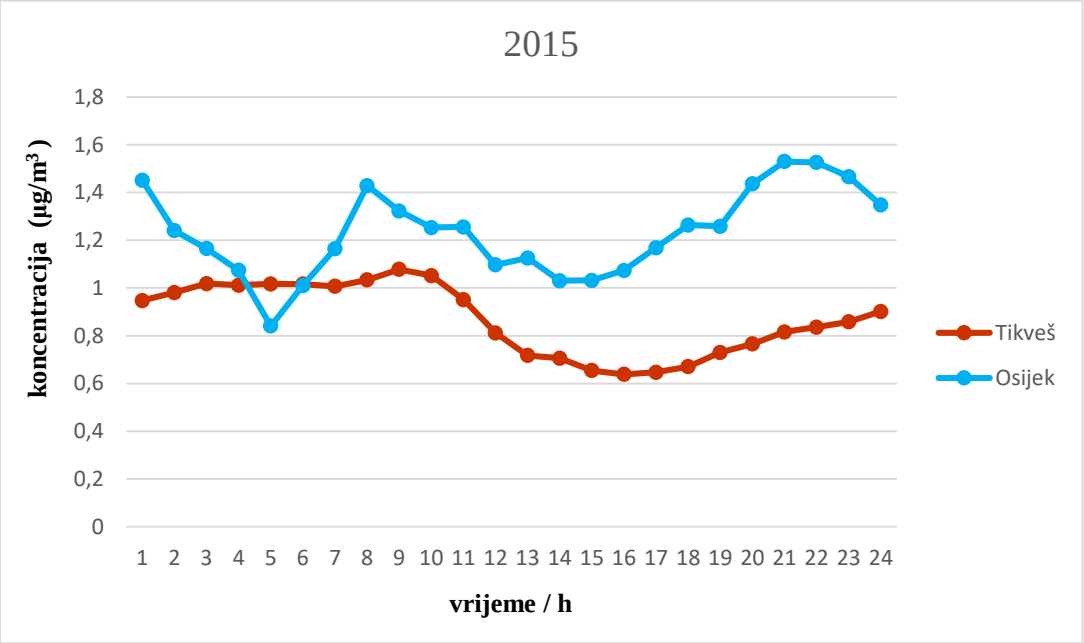
Slika 11. prikazuje dnevni hod koncentracije benzena u mjernoj postaji Tikveš za mjereno razdoblje u 2015.godini. Iz grafičkog prikaza vidljivo je da je koncentracija benzena veća u jutarnjim satima, dok je niža u popodnevnim satima. U razdoblju od 9 h do 10 h zabilježeni su maksimumi dnevnog hoda koncentracije benzena te iznose oko 1,1 $\mu g/m^3$. Minimum je zabilježen u vremenu od 15 h do 16 h s koncentracijom benzena ispod 0,7 $\mu g/m^3$. Ovakav grafički prikaz dnevnog hoda koncentracije benzena je i očekivan budući da je benzen jedan od prekursora za nastajanje ozona, te se koncentracije benzena tijekom popodnevnih sati smanjuju zahvaljujući fotokemijskim reakcijama. Benzen tijekom popodnevnih sati iščezava pri čemu nastaje ozon. Nadalje, tijekom noći izostaju fotokemijske reakcije kojima bi se ozon stvarao, pa dolazi do akumulacije benzena u prizemnom sloju zraka.



Slika 12. Prosječna dnevna koncentracija benzena za 2015. godinu u mjernoj postaji Tikveš.

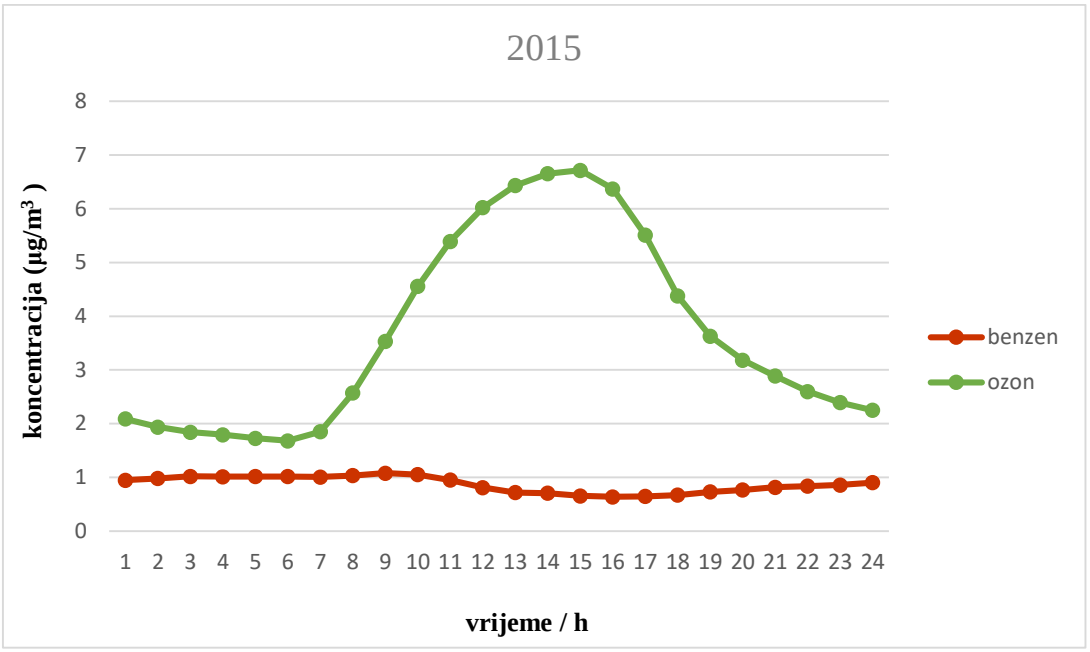
Na slici 12. prikazane su prosječne dnevne koncentracije benzena u zraku izmjerene u 2015. godini u mjernoj postaji Tikveš. Tijekom jesenskog i zimskog perioda uočava se povećana koncentracija benzena kada je niža koncentracija hidroksilnog radikala i UV zračenje je tada slabijeg inteziteta, te se kemijski život benzena u atmosferi produžuje. U promatranom razdoblju tijekom 2015. godine granična vrijednost je prekoračena u razdoblju od 308 do 311 dana. Najmanje koncentracije benzena su u proljeće i ljeto, što je i očekivano s obzirom da je benzen prekursor u nastajanju ozona. Za razliku od benzena, koncentracije ozona su najviše u

proljeće, a kasnije opadaju. Ponašanje ozona tijekom godine pokazuje sljedeću periodičnost: ozon se akumulira tijekom zime i dostiže svoju maksimalnu vrijednost u proljeće.



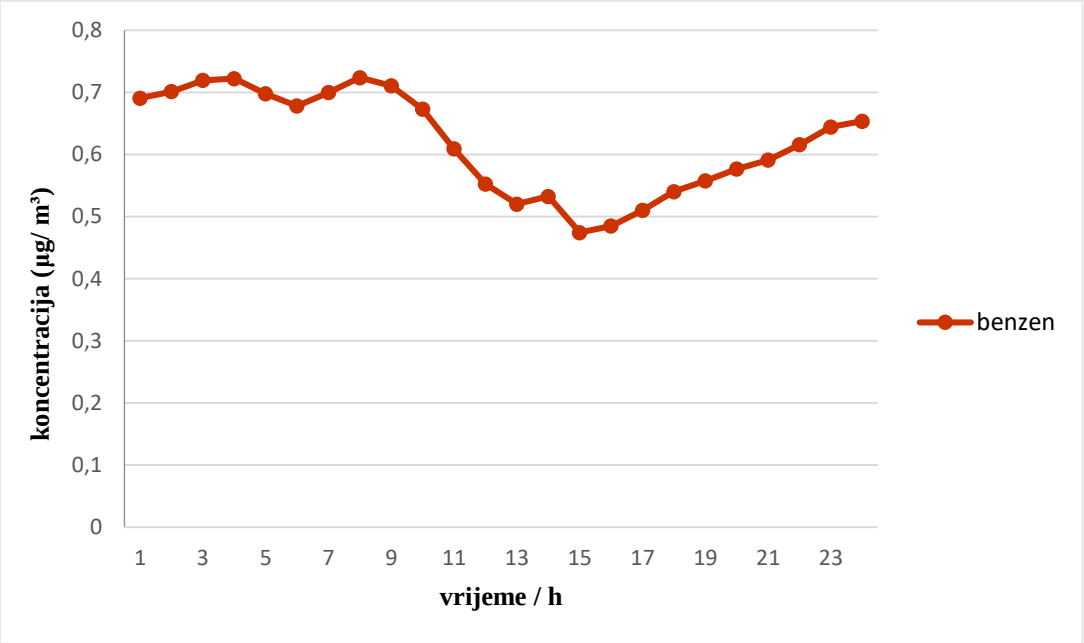
Slika 13. Dnevni hod koncentracije benzena za 2015. godinu u mjernoj postaji Tikveš i gradu Osijeku.

Ukoliko se usporedi dnevni hod koncentracija benzena (Slika 13.) u gradu Osijeku s koncentracijama benzena u Tikvešu može se uočiti da su njegove koncentracije puno veće u urbanom području. Većoj koncentraciji benzena u Osijeku doprinosi naseljenost, promet (ispušni plinovi iz automobila) te industrijske emisije. Maksimalne vrijednosti koncentracije benzena u Osijeku su u vremenskom razdoblju od 7 h do 9 h zbog gustoće prometa i u večernjim satima budući da dolazi do razgradnje ozona, koji se razara tijekom noći, što je karakteristično za urbane, onečišćene sredine. Tijekom popodnevnih sati se benzen troši u fotokemijskim reakcijama.



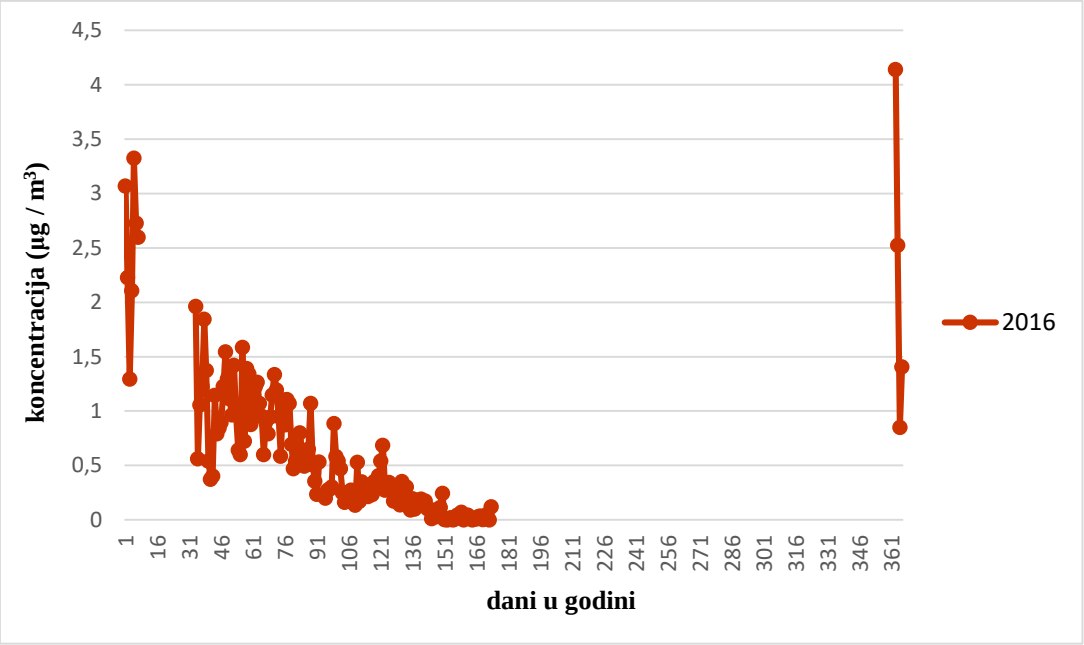
Slika 14. Dnevni hod koncentracije benzena i ozona ($[O_3]_x = 10^{-1}$ µg/m³) za 2015. godinu u mjernoj postaji Tikveš.

Na slici 14. prikazan je dnevni hod koncentracije benzena i ozona za 2015. godinu u mjernoj postaji Tikveš. Vidljivo je da povišene vrijednosti koncentracije ozona prate niže vrijednosti benzena. Budući da je ozon sekundarni onečišćivač koji nastaje iz reakcija hlapljivih ugljikovodika i dušikovih oksida koji su primarni onečišćivači, oni se iz tog razloga ponašaju obrnuto razmjerno. Benzen pripada hlapljivim ugljikovodicima i primarni je onečišćivač. Tijekom fotokemijskih reakcija u prizemnom sloju atmosfere benzen se troši pri čemu nastaje ozon, sekundarni onečišćivač.



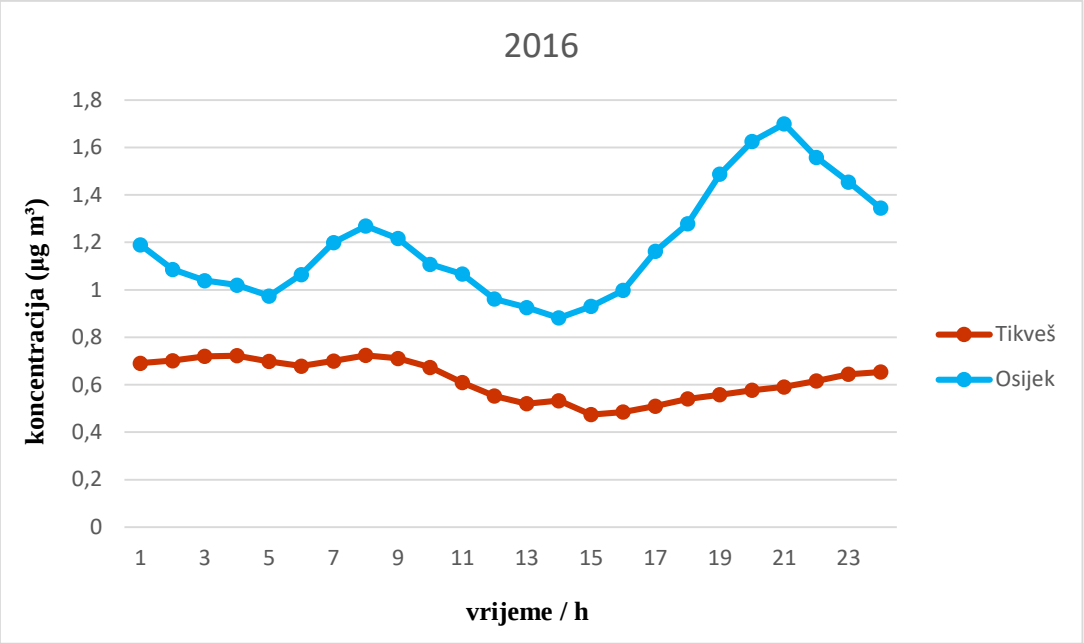
Slika 15. Dnevni hod koncentracije benzena za 2016. godinu u mjernoj postaji Tikveš.

Iz grafičkog prikaza na slici 15. vidljivo je da koncentracija benzena značajnije raste u ranim jutarnjim te u večernjim satima, dok je najniža koncentracija u popodnevnim satima. Visoke vrijednosti dnevnog hoda zabilježene su u 3 h i 9 h s koncentracijom iznad 0,7 µg/m^3. U 15 h zabilježen je minimum dnevnog hoda s koncentracijom ispod 0,5 µg/m^3.



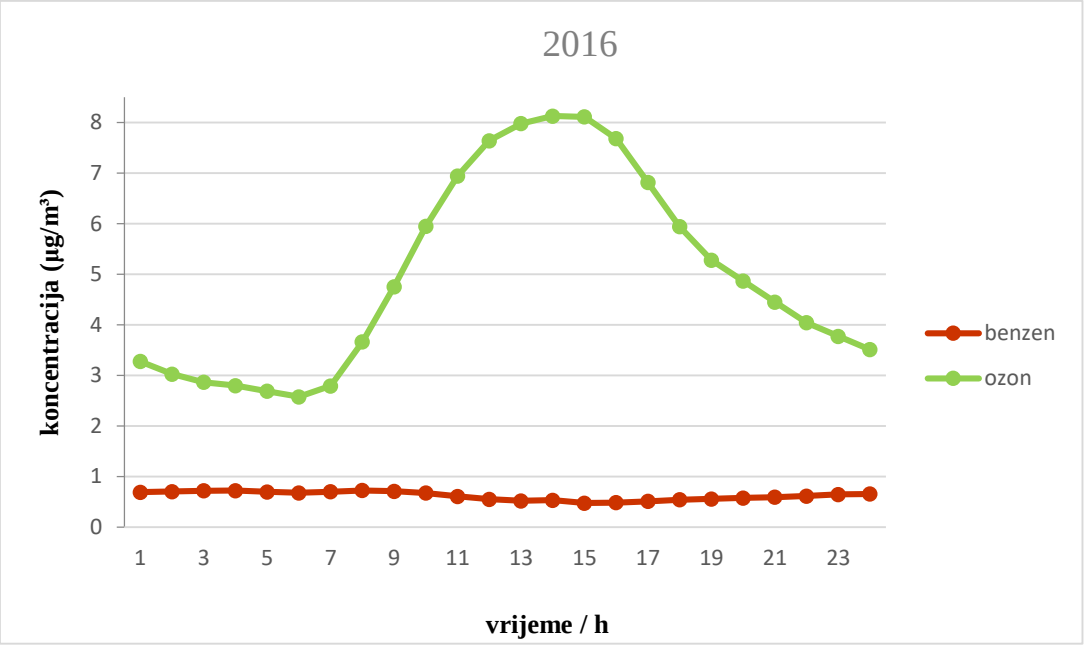
Slika 16. Prosječna dnevna koncentracija benzena za 2016. godinu u mjernoj postaji Tikveš.

Slika 16. prikazuje prosječne dnevne koncentracije benzena u zraku izmjerene u 2016. godini u mjernoj postaji Tikveš. Zbog neispravnosti mjernog uređaja tijekom mjernog perioda nedostaju podatci. U grafičkom prikazu vidljiva je povećana koncentracija benzena u zimskom razdoblju, no granična vrijednost nije prekoračena. U zimskom periodu, zbog meteoroloških uvjeta (slabije strujanje zraka, povećana vlaga i niska temperatura) dolazi do kumulacije, odnosno zadržavanja onečišćujućih tvari u atmosferi kroz dulji vremenski period, tako da u tim uvjetima dolazi do pogoršanja kvalitete zraka. Vidljivo je da su najmanje koncentracije benzena u proljeće kada ozon, koji je sekundarni onečišćivač ima visoke vrijednosti.



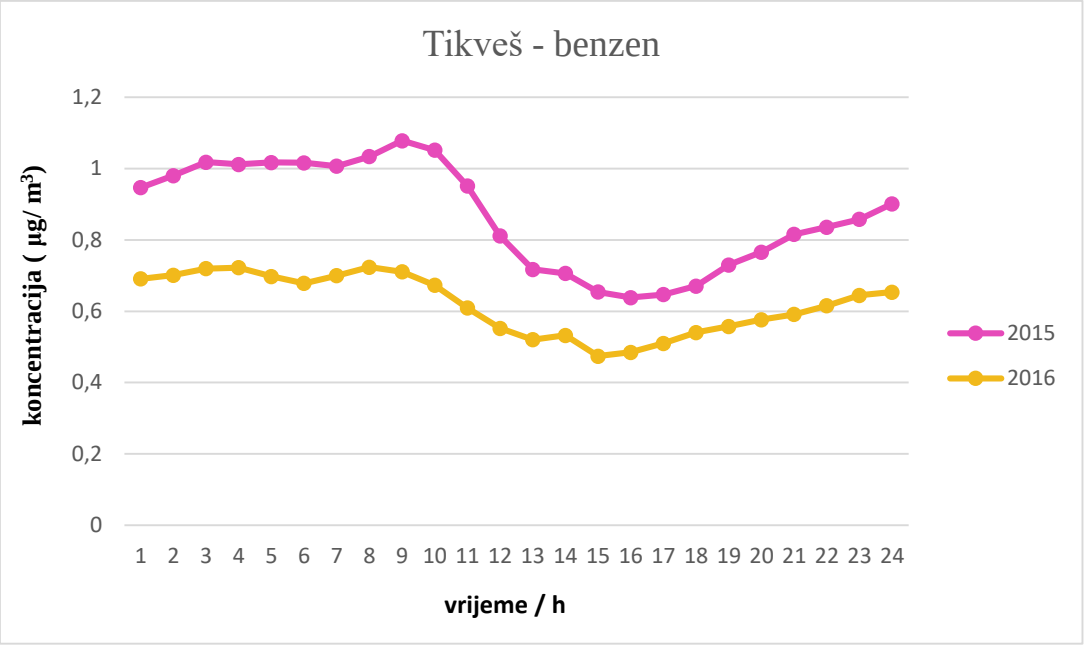
Slika 17. Dnevni hod koncentracije benzena za 2016. godinu u mjernoj postaji Tikveš i gradu Osijeku.

Dnevni hod koncentracije benzena za 2016. godinu u gradu Osijeku i mjernoj postaji Tikveš prikazan je na slici 17., gdje su vidljivo veće koncentracije u urbanom području nego u Tikvešu. Tom povećanju doprinosi utjecaj emisija iz grada Osijeka. Visoke vrijednosti koncentracije benzena u Osijeku su u vremenskom periodu od 7 h do 9 h, te u večernjim satima gdje najveći utjecaj imaju promet i smanjenje intenziteta fotokemijskih reakcija.



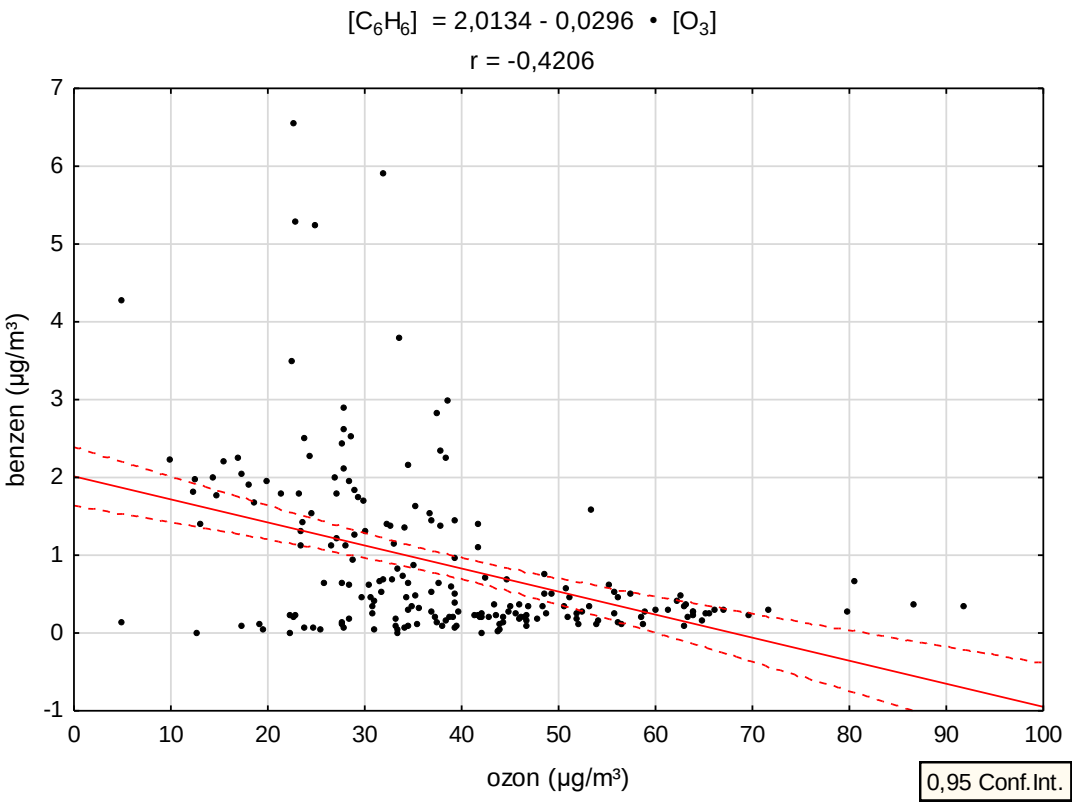
Slika 18. Dnevni hod koncentracije benzena i ozona ($[O_3]_x = 10^{-1}$ µg/m³) za 2016. godinu u mjernoj postaji Tikveš.

Na slici 18. prikazan je dnevni hod koncentracije benzena i ozona za 2016. godinu u mjernoj postaji Tikveš. Može se vidjeti da u vremenu kada su koncentracije ozona visoke, koncentracije benzena tada imaju niske vrijednosti. U troposferi ozon nastaje fotokemijskim reakcijama i njegov udio ima maksimum u vremenu od 13 h do 15 h, jer je tada najintenzivnija insolacija koja uzrokuje fotokemijske reakcije.



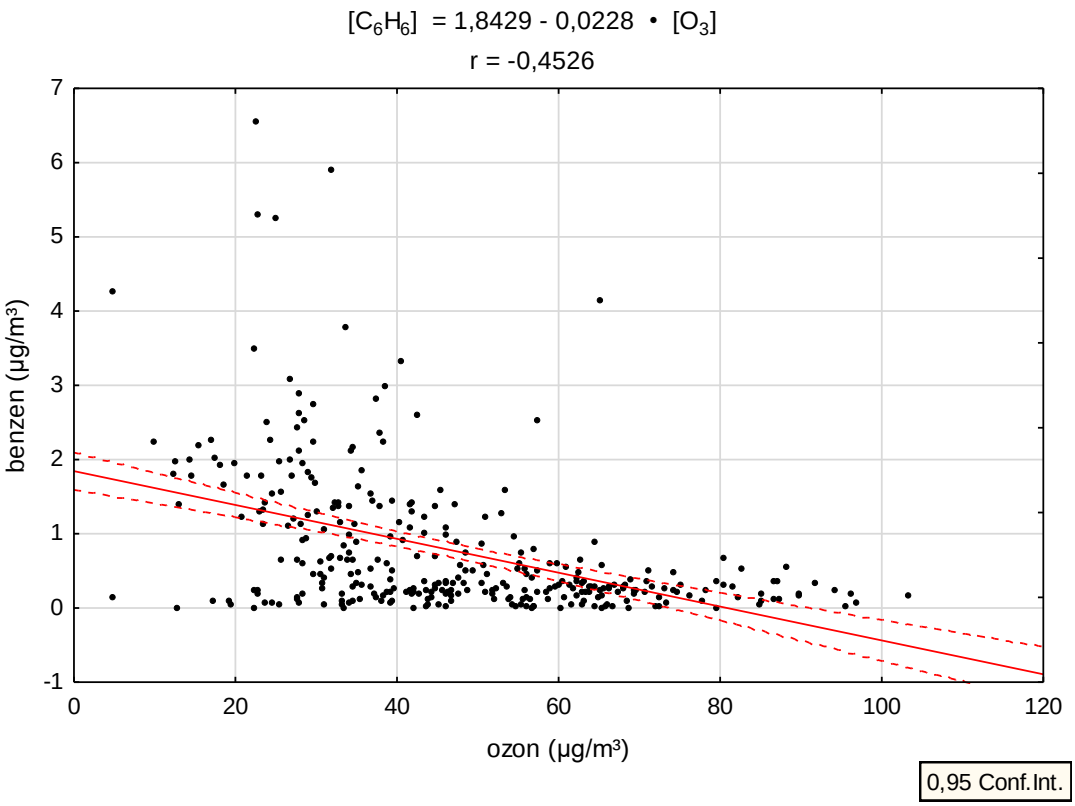
Slika 19. Dnevni hod koncentracije benzena za 2015. i 2016. godinu u mjernoj postaji Tikveš.

Mjerenja koja su provedena 2015. i 2016. godine pokazala su da koncentracije benzena postižu svoju maksimalnu vrijednost tijekom jutarnjih sati, dok su najniže koncentracije uočene u periodu od 15 h do 16 h. Iz grafičkog prikaza je vidljivo da dnevni hod koncentracije benzena ima nižu vrijednost u 2016. godini.



Slika 20. Dijagram raspršenja ozona i benzena za 2015.godinu u mjernoj postaji Tikveš.

Pomoću dobivenih podataka konstruiran je dijagram raspršenja. Dijagram raspršenja, pravac regresije i korelacija između ozona i benzena prikazani su na slici 20. Za računanje korelacije između ozona i benzena korišteni su prosječni satni podatci za 2015. godinu. Za korelacijsku i regresijsku analizu polazna točka je dijagram raspršenja. Koeficijent korelacije iznosi 0,42 što pokazuje slabu povezanost između promatranih varijabli. Također je vidljivo da je korelacija negativnog smjera. Povećanjem broja ozona za 100 čestica, broj čestica benzena smanji se za 3 čestice.

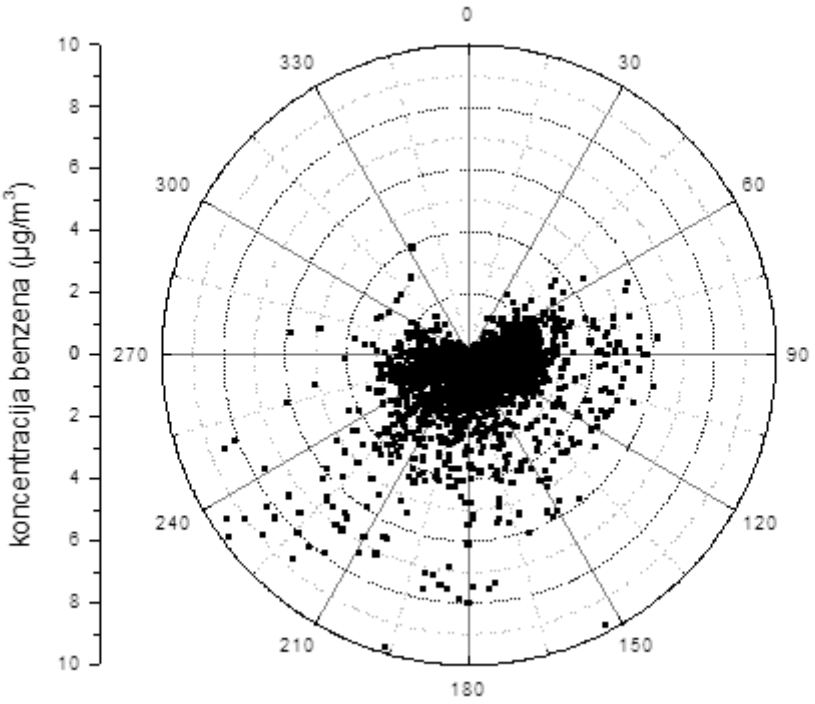


Slika 21. Dijagram raspršenja ozona i benzena za 2016.godinu u mjernoj postaji Tikveš.

Na slici 21. prikazani su dijagram raspršenja, pravac regresije i korelacija između koncentracija ozona i benzena u mjernoj postaji Tikveš. Za računanje korelacije između ozona i benzena korišteni su prosječni satni podatci za 2016. godinu. Linearna korelacija je negativnog smjera i koeficijent korelacije iznosi 0,45 što pokazuje slabu povezanost između promatranih varijabli. Povećanjem broja ozona za 100 čestica, broj čestica benzena se smanji za 2 čestice.

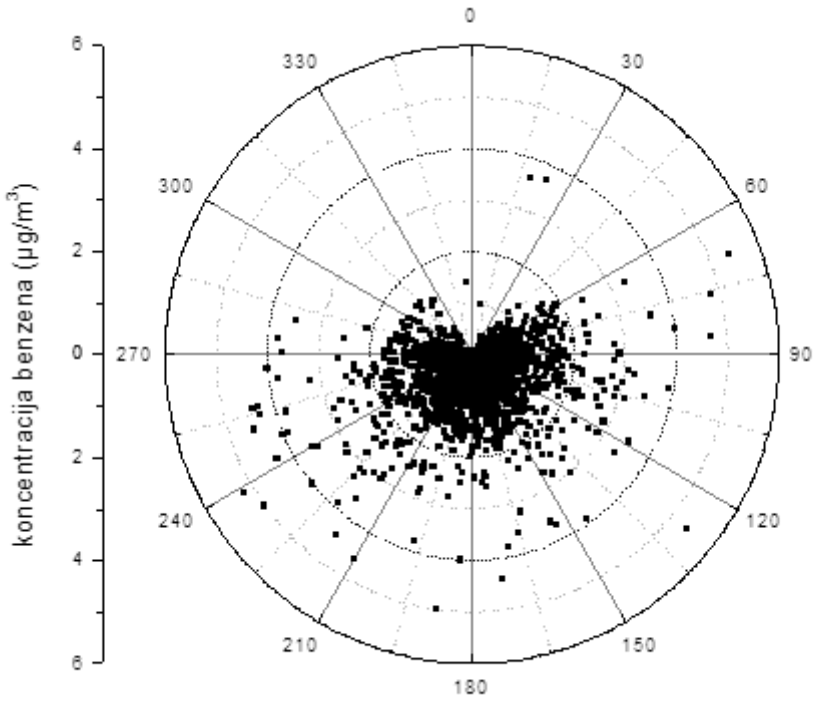
4.2. Ovisnost koncentracija benzena o meteorološkim uvjetima u mjernoj postaji Tikveš

Koncentracija benzena može se usporediti s meteorološkim parametrima (temperatura, smjer vjetra, brzina vjetra, relativna vlažnost zraka, atmosferski tlak) kako bi se utvrdila moguća međusobna povezanost. Podatci o meteorološkim parametrima za 2015. i 2016. godinu dobiveni su od Ministarstva zaštite okoliša i prirode. Pomoću koncentracije ozona može se dobiti statistički profil satnih koncentracija benzena u ovisnosti o smjeru vjetra.



Slika 22. Polarni dijagram benzena za 2015. godinu u mjernoj postaji Tikveš.

Slika 22. prikazuje ovisnosti koncentracije benzena o smjeru vjetra za 2015. godinu u mjernoj postaji Tikveš. U 2015. godini su jugozapadni te južni smjer vjetra povezani s višim koncentracijama benzena. Doprinos benzena iz naseljenog grada Osijeka može biti uzrok navedenoj povezanosti. Utjecaja sjevernog vjetra u 2015. godini gotovo i nema.



Slika 23. Polarni dijagram benzena za 2016. godinu u mjernoj postaji Tikveš.

Ovisnosti koncentracije benzena o smjeru vjetra za 2016. godinu u mjernoj postaji Tikveš prikazan je polarnim dijagramom na slici 23. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da nema značajnih promjena u odnosu na 2015.godinu. U 2016. godini najveće su koncentracije benzena u smjeru jugozapada. Utjecaja sjevernog, sjeverozapadnog i sjeveroistočnog vjetra u 2016. godini gotovo i nema.

Tablica 5. Koeficijenti korelacije (*r*) satnih vrijednosti koncentracije benzena i ozona te meteoroloških parametara izmjerenih u Tikvešu 2015. godine ($p < 0,05$, $N = 202$).

	temperatura	**rosište**	**relativna vlažnost**	**brzina vjetra**	**smjer vjetra**	**tlak**	**ozon**	**benzen**
temperatura	1,00	0,94	-0,70	-0,20	-0,13	-0,59	0,33	**-0,60**
rosište		1,00	-0,42	-0,16	-0,10	-0,62	0,22	**-0,55**
relativna vlažnost			1,00	0,19	0,14	0,31	-0,44	**0,49**
brzina vjetra				1,00	0,03	-0,06	-0,11	0,08
smjer vjetra					1,00	0,08	-0,01	0,06
tlak						1,00	-0,22	**0,47**
ozon							1,00	**-0,41**
benzen								1,00

Prema tablici 5. varijable, čija se povezanost nastoji utvrditi, su koncentracije benzena i ozona te meteorološki parametri. Iz dobivene obrade podataka može se zaključiti da je benzen u pozitivnoj korelaciji s relativnom vlažnosti i s tlakom, a u negativnoj korelaciji s ozonom, rosištem i temperaturom, dok nema posebnog utjecaja smjera i brzine vjetra. Benzen ima značajan utjecaj na stvaranje ozona, što je prikazano na dnevnom hodu koncentracije ozona i benzena, a dobiveni koeficijent korelacije je to potvrdio.

Tablica 6. Koeficijenti korelacije (*r*) satnih vrijednosti koncentracije benzena i ozona te meteoroloških parametara izmjerenih u Tikvešu 2016. godine ($p < 0,05$, $N = 124$).

	temperatura	**rosište**	**relativna vlažnost**	**brzina vjetra**	**smjer vjetra**	**tlak**	**ozon**	**benzen**
temperatura	1,00	0,95	-0,51	-0,05	0,28	-0,30	0,57	**- 0,78**
rosište		1,00	-0,24	-0,06	0,22	-0,39	0,40	**- 0,73**
relativna vlažnost			1,00	-0,07	-0,26	-0,10	-0,71	**0,44**
brzina vjetra				1,00	-0,08	-0,23	0,19	0,01
smjer vjetra					1,00	0,03	0,46	**-0,19**
tlak						1,00	-0,10	**0,27**
ozon							1,00	**-0,59**
benzen								1,00

U tablici 6. se također nastoji utvrditi povezanost varijabli: koncentracije benzena i ozona te meteorološki parametri. Iz izračunatih vrijednosti može se zaključiti da je benzen u pozitivnoj korelaciji s relativnom vlažnosti i s tlakom, a u negativnoj korelaciji s ozonom, rosištem i temperaturom, te za razliku od 2015. godine u 2016. godini još je smjer vjetra negativno koreliran s koncentracijom benzena. Visoke vrijednosti atmosferskog tlaka i relativne vlažnosti pogoduju visokim koncentracijama benzena, dok negativno utječu na nastajanje ozona. Benzen se razgrađuje pri čemu nastaje ozon, te iz toga razloga nije u pozitivnoj korelaciji s ozonom.

5. METODIČKI DIO

Cilj metodičkog dijela je upoznati učenike s pojmom aromatski ugljikovodici, glavnim predstavnikom te skupine i upoznati ih sa svojstvima aromata. Obrađena nastavna jedinica prikazana je na razini za osnovnu školu. Prije početka nastavnog sata potrebno je pripremiti sav pribor i kemikalije za izvođenje pokusa te ostali materijal koji je potreban za predviđeni sat. Budući da je riječ o blok satu omogućeno je sudjelovanje svih učenika u izradi modela molekula jednostavnih aromatskih ugljikovodika i u izvođenju pokusa. Nakon provedenog pokusa i opažanja, učenici pokušavaju samostalnim zaključivanjem objasniti viđeno. Izvedbom pokusa pobuditi će se interes učenika za navedeno gradivo i pomoći im u lakšem svladavanju potrebnog znanja. Zajedno kroz razgovor sa učenicima povezati uočeno s prethodno stečenim znanjem iz kemije i biologije. Ukazati na štetna djelovanja aromatskih ugljikovodika na zdravlje ljudi, te na njihovu primjenu u svakodnevnom životu.

Priprema za izvođenje nastavnog sata

Nastavnik/nastavnica: Maja Barešić	**Datum:**
Predmet: Kemija	**Razred:** 8.
Nastavna tema: Aromatski ugljikovodici	**Nastavna jedinica:** Organski spojevi

Cilj nastavne jedinice: Ispitati specifična svojstava i građu aromatskih spojeva na primjeru benzena pomoću pokusa

Temeljni koncepti: aromatski ugljikovodici, specifičnost benzenske jezgre, dobivanje i uporaba aromatskih ugljikovodika

Ključni pojmovi: aromatski ugljikovodici, benzen, naftalen, aspirin

Predznanja: zasićeni i nezasićeni ugljikovodici, test na nezasićenost

Ishodi učenja:

- ✓ Ponoviti osnovne pojmove vezane uz zasićene i nezasićene ugljikovodike
- ✓ Istražiti prostorni razmještaj ugljikovih i vodikovih atoma u molekulama aromatskih ugljikovodika
- ✓ Objasniti reakcije na alkene
- ✓ Upoznati se sa svojstvima benzena
- ✓ Ispitati svojstva benzena na temelju pokusa
- ✓ Otkriti kakav utjecaj ima strukturna građa benzenske jezgre na test na nezasićenost
- ✓ Objasniti da su spojevi sa povezanim benzenskim prstenovima kancerogeni
- ✓ Prepoznati benzensku jezgru u spojevima koji nisu nužno kancerogeni (aspirin)
- ✓ Povezati uočeno s prethodno stečenim znanjem iz kemije i biologije o utjecaju spojeva s benzenskom jezgrom na ljudski organizam

Zadatak/pitanje za provjeru usvojenosti ishoda:

- ✓ Imenuj nekoliko nezasićenih i zasićenih ugljikovodika te navedi njihova svojstva.
- ✓ S obzirom na strukturnu građu benzena pretpostavi koje su reakcije na alkene moguće te objasni.
- ✓ Navedi svojstva benzena.
- ✓ Na koji način se dokazuju nezasićeni ugljikovodici?
- ✓ Što je zajedničko strukturi naftalena i aspirina? Može li se na temelju njihove strukture iskazati opći sud o otrovnosti aromatskih ugljikovodika? Objasni odgovor.
- ✓ Objasni zašto osobe koje postavljaju parkete na ustima nose zaštitne maske za disanje, a na očima zaštitne naočale.

Metode i oblici rada: Usmeno izlaganje, razgovor, demonstracije, rad na tekstu i pisanje ✓ frontalni ✓ individualni ✓ grupni
Nastavna sredstva i pomagala: ✓ udžbenik iz kemije 8.razred propisan od strane MZOS ✓ ploča i kreda ✓ Power Point prezentacija ✓ pribor za izvođenje pokusa

Tijek nastavnog sata – artikulacija

Tip sata: obrada novog gradiva		**Trajanje:** blok sat	
Aktivnosti nastavnika	**Aktivnosti učenika**	**Nastavna sredstva i pomagala**	**Metode i oblici rada**
Uvodni dio ~ 10 min - usmenim ispitivanjem ponoviti gradivo o organskim spojevima, te zasićenim i nezasićenim ugljikovodicima	- odgovarati na pitanja i aktivno sudjelovati u razgovoru	- udžbenik - slikovni prikazi	- frontalni rad ✓ razgovor
Obrada novih sadržaja ~ 65 min - pitanjima poticati učenike da se prisjete iskustva o mirisima i opažanjima koja su upamtili dok su boravili u prostoru u kojem se pušilo ili uz roštilj dok se peklo meso. Odgovore koristiti za uvođenje u novu nastavnu cjelinu „Aromatski ugljikovodici“, koji u okoliš najčešće dospijevaju nepotpunim sagorijevanjem tvari koje sadrže ugljik, poput ugljena, ulja i drva.	- aktivno sudjelovanje u razgovoru - bilježiti opažanja, donositi zaključke	- ploča - PPT - slikovni prikazi	- frontalni rad - individualni rad ✓ razgovor ✓ pisanje ✓ demonstracija pokusa

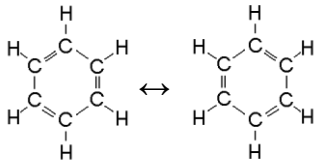
- upoznati učenike s kratkom povijesti strukture benzena - pomoću modela molekula učenicima ukazati na prostorni razmještaj atoma u aromatskim ugljikovodicima tj. specifičnost njihove građe, te nju povezati sa svojstvima i vrstama reakcija u kojima aromatski spojevi sudjeluju. - izvesti demonstracijski pokus, te razgovorom i pitanjima ukazati na svojstva i dobivanje aromatskih ugljikovodika - posebnu pažnju posvetiti kancerogenom djelovanju nekih aromatskih ugljikovodika i upoznati učenike s uvjetima u kojima najčešće nastaju.	- pokušati načiniti model molekule benzena - služiti se udžbenikom, prosuđivati, zaključivati, bilježiti opažanja, crtati strukturne formule - bilježiti opažanja tijekom pokusa, donositi zaključke - aktivno sudjelovanje u razgovoru, uspoređuju, zaključuju - bilježiti najvažnije pojmove u bilježnicu	- pribor i kemikalije - radni listić	
Završni dio ~ 15 min - zadati domaću zadaću (radna bilježnica) - ponavljanje gradiva na temelju osmišljenih aktivnosti	- pismeno i usmeno odgovaraju na pitanja	- radni listić	- individualni rad ✓ razgovor
Materijalna priprema ✓ Udžbenik za 8. razred osnovne škole propisan od strane MZOS ✓ E-udžbenik : http://eskola.chem.pmf.hr/udzbenik/web_Sikirica/index.htm ✓ http://www.eduvizija.hr/			

Plan učeničkog zapisa

AROMATSKI UGLJIKOVODICI - ARENI

- ugljikovodici koji sadrže barem jedan benzenski prsten
- benzenski prsten sastoji se od 6 atoma ugljika povezanih naizmjenično jednostrukim i dvostrukim vezama
- benzen – najjednostavniji aromatski ugljikovodik

Ime spoja	Molekulska formula	Strukturna formula
Benzen		
Naftalen		
Antracen		



BENZEN

- sudjeluje u reakcijama supstitucije
- bezbojna, lako zapaljiva i hlapljiva tekućina, slabo topljiv u vodi
- izrazitog mirisa, gori čađavim plamenom
- njegove pare su kancerogene
- dobiva se sintezom iz pojedinih frakcija nafte i frakcijskom destilacijom katrana kamenog ugljena
- pokazuje negativan test na nezasićenost s bromnom vodom i otopinom $KMnO_4$
- uporaba: za proizvodnju plastičnih masa, boja, herbicida, insekticida, lijekova, deterdženata
- štetnost benzena: ispušni plinovi automobila, dim cigarete, hlapljenjem ljepila, boja voskova
- duga izloženost može uzrokovati slabljenje imunološkog sustava, leukemija



Pokus

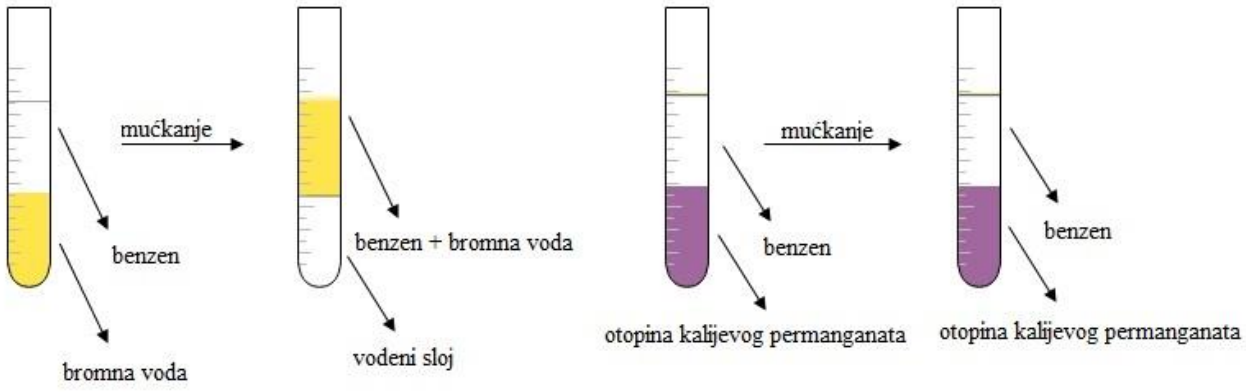
POKUS 1. Što otkriva test na nezasićenost o benzenskoj jezgri?

PRIBOR: dvije epruvete s čepom, stalak, otopina kalijevog permanganata, bromna voda, benzen

OPREZ: NE UDISATI PARE ORGANSKIH OTAPALA!

POSTUPAK: Ulije se u svaku epruvetu 1-2 ml benzena. Začepe se epruvete.
U prvu epruvetu ulije se isto toliko bromne vode, začepi se i snažno promućka. Odloži se epruvetu u stalak i ostavi stajati.
Isti postupak ponoviti sa otopinom kalijeva permanganata i benzenom.

SKICA:



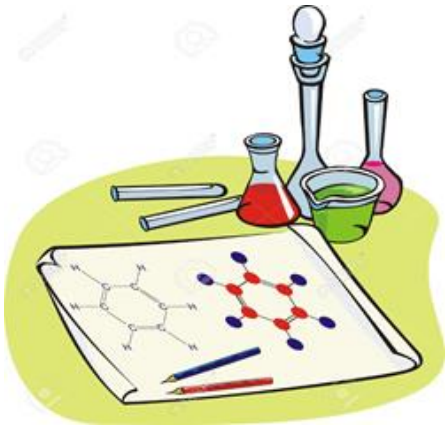
OPAŽANJA: Prije mućkanja u prvoj epruveti primjećuju se dva sloja, gornji sloj čini benzen, pa se zaključuje da benzen ima manju gustoću od vode te da donji sloj čini bromna voda. Nakon mućkanja pričekati da se slojevi odijele. Vide se dva sloja, sada je donji sloj bezbojan, a gornji žut, jer su se molekule broma uslijed mućkanja otopile u benzenu. Brom je prešao iz jednog sloja u drugi, no do kemijske reakcije s benzenom nije došlo. U drugoj epruveti donji sloj čini otopina kalijevog permanganata, a gornji sloj benzen. Nakon mućkanja pričekati da se slojevi odijele. Vide se dva sloja, donji sloj i dalje čini otopina kalijevog permanganata. Boja kalijevog permanganata nije se promijenila, što znači da nije došlo do reakcije.

ZAKLJUČAK: Molekule broma su nepolarne i zbog toga se bolje otapaju u nepolarnom otapalu, tj. benzenu. Kalijev permanganat je sol dobro topljiva u vodi - polarnom otapalu pa je i nakon mućkanja zaostala u vodenom, donjem dijelu epruvete. Benzen ne daje pozitivan test ni s bromnom vodom, niti s otopinom kalijevog permanganata.

Osnovna škola

8. razred

Aromatski ugljikovodici



RADNI LISTIĆ

Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku Odjel za kemiju	Student: Maja Barešić Mentor: doc.dr.sc. Elvira Kovač - Andrić

IME I PREZIME:

1. Aromatski ugljikovodici su:

a) ravni nezasićeni ugljikovodici
b) prstenasti nezasićeni ugljikovodici
c) prstenasti zasićeni ugljikovodici

2. Najjednostavniji aromatski ugljikovodik je _____ , njegova molekulska formula je _____ .
   Nacrtajte njegovu strukturnu formulu!

3. Benzen daje:

a) pozitivan test s bromnom vodom
b) negativan test s bromnom vodom
c) pozitivan test s otopinom kalijevog permanganata

4. Benzen je bezbojna tekućina:

a) veće gustoće od vode
b) iste gustoće kao voda
c) manje gustoće od vode

5. Poneki ljudi još koriste naftalen za zaštitu odjeće od moljaca.

a) U koju skupinu ugljikovodika spada naftalen?

b) U kojem agregacijskom stanju se nalazi pri sobnoj temperaturi?

c) Ako pogledamo u ormar pred kraj sezone, možemo uočiti da se volumen naftalena smanjio. Objasnite što se dogodilo.

d) Nacrtaj strukturnu formulu molekule naftalena i napiši njegovu molekulsku formulu.

6. Prikaži jednadžbu kemijske reakcije izgaranja benzena.

7. Aromatski ugljikovodici su kancerogeni spojevi. Objasni što to znači.

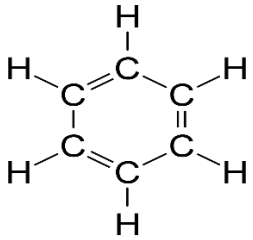
8. Budući da aromatski ugljikovodici pokazuju negativan test na nezasićenost, koja je reakcija karakterističnija za benzen - adicija ili supstitucija? Objasnite zašto!

9. Na temelju strukturne formule antracena napiši njegovu molekulsku formulu.

Očekivano rješenje Radnog listića

1. b) prstenasti nezasićeni ugljikovodici

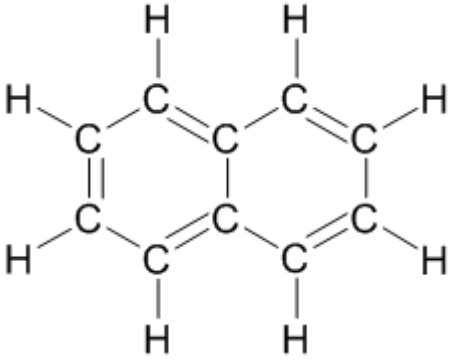
2. Najjednostavniji aromatski ugljikovodik je benzen, njegova molekulska formula je C_6H_6.



3. b) negativan test s bromnom vodom

4. c) manje gustoće od vode

5. a) u skupinu aromatskih ugljikovodika
   b) u čvrstom agregatnom stanju
   c) naftalen je sublimirao pri sobnoj temperaturi te se iz toga razloga smanjio njegov volumen
   d) molekulska formula naftalena je $C_{10}H_8$

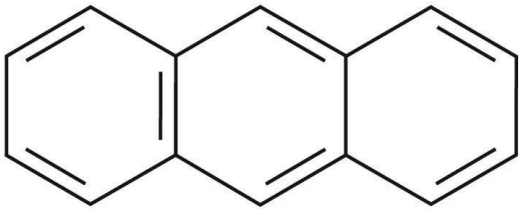


6. $2\ C_6H_6 + 15\ O_2 \longrightarrow 12\ CO_2 + 6\ H_2O$

7. Kancerogene tvari mogu uzrokovati zloćudne bolesti (rak mnogih organa, leukemiju)

8. Benzen više podliježe reakcijama supstitucije. Razlog tome je njegova građa u kojoj ne postoje prave jednostruke i dvostruke veze.

9. Molekulska formula antracena je $C_{14}H_{10}$.



6. ZAKLJUČAK

Benzen je najjednostavniji aromatski ugljikovodik. On pripada skupini hlapljivih organskih spojeva koji su primarni onečišćivači i jedan je od glavnih prekursora za nastajanje ozona u troposferi. Hlapljivi organski spojevi djeluju kancerogeno i toksično na čovjekovo zdravlje te destruktivno na biljni svijet. Analiza podataka o koncentracijama benzena u parku prirode Kopački rit pridonijela je istraživanju o onečišćenosti zraka u tom području.

Prosječne dnevne vrijednosti izmjerenih koncentracija benzena za obje godine postižu visoke vrijednosti tijekom jutarnjih sati i nisu prešle granične vrijednosti propisane Zakonom o zaštiti zraka. Tijekom jesenskog i zimskog perioda zabilježene su veće vrijednosti koncentracije benzena, a uzrok tomu mogu biti fotokemijske reakcije. Pri višim temperaturama zraka i insolaciji, u fotokemijskim reakcijama doći će do gubitka benzena i povećanja koncentracije ozona u zraku, što je i očekivano budući da je benzen jedan od prekursora za formiranje ozona. Iz analiziranih podataka može se zaključiti da postoji slaba korelacija među koncentracijama ozona i benzena. Analiza podataka s obzirom na smjer vjetra u Parku prirode Kopački rit pokazala je da su tijekom 2015. i 2016. godine jugozapadni te južni smjer vjetra povezani s višim koncentracijama benzena. Doprinos benzena iz naseljenog grada Osijeka može biti uzrok navedenoj povezanosti. Obradom podataka uočena je značajna pozitivna korelacija koncentracije benzena s relativnom vlažnosti i s tlakom zraka te značajna negativna korelacija s ozonom, rosištem i temperaturom zraka.

U metodičkom dijelu diplomskog rada obrađena je nastavna jedinica „Aromatski ugljikovodici“. Cilj obrade ove nastavne jedinice je upoznavanje strukture i nomenklature aromatskih ugljikovodika, fizikalnih i kemijskih svojstava aromata te njihove primjene u svakodnevnom životu. Nadalje, pomoću pokusa ispitati svojstva benzena te rješavanjem radnog listića, pomoći učenicima u razvijanju sposobnosti zapažanja i vlastitog kritičkog mišljenja.

7. LITERATURA

1. https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/Zrak.pdf (24.03.2017.)
2. https://www.profil-klett.hr/system/files/repozitorij/pdf/zrak_i_svojstva_zraka.pdf (24.03.2017.)
3. E. D. Enger, B. F. Smith, Environmental Science: A Study of Interrelationships (2002), Mc Graw Hill, Boston
4. http://eskola.chem.pmf.hr/udzbenik/web_Sikirica/index_files/image041.jpg (10.04.2017.)
5. B. Milošević-Pujo, N. Jurjević, Onečišćenje mora iz zraka emisijom ispušnih plinova, Naše more **51** (2004), 178-184
6. I. Komar, B. Lalić, Đ. Dobrota, Sprječavanje onečišćenja zraka emisijom lakohlapljivih organskih spojeva s tankera za prijevoz sirove nafte, OUR SEA **57** (2010), 138-145
7. http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2011_11_130_2601.html (24.03.2017.)
8. D. Springer, O. P. Springer, Otrovani modrozeleni planet, Meridijan Zagreb, 2008
9. T. Sofilić, Zdravlje i okoliš, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2015.
10. Analitika okoliša, M. Kaštelan-Macan, M. Petrović, HINUS & Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, (2013)
11. P. Carlier, H. Hannachi, G. Mourier, Atmospheric Environment **20** (1986), 2079- 2099
12. http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2005_11_133_2467.html (24.03.2017.)
13. M. Šantolić, Katalitička oksidacija toluena na miješanim metalnim oksidima, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu (2013)
14. V. Tomašić, F. Jović, Emisija hlapljivih organskih spojeva (VOC) u okoliš. II. dio, Pregled postupaka za uklanjanje VOC-a iz plinske faze, Tehnoeko **3** (2008), 26-31
15. European commission, Joint Research Centre - Enviroment Institute, Indor Air Quality & Its Imapct on Man, Report No 19., Total Volatile Organic Compounds (WOC) in Indoor Air Quality Investigations, (1997)
16. Agencija za zaštitu okoliša; Godišnji izvještaj o praćenju emisija hlapivih organskih spojeva u zraku u 2012. godini, Zagreb, (2013) 3-6
17. P. Wiederkehr, Emission reduction programmes for VOC in some OECD countries, Enviromental Directorate, Pollution Prevention and Control Division, 1994.

18. A. Juszkiewicz, B. Kijak, Traffic-Genenrated Air Pollution with Volatile Organic Compound in Krakow and its Environs; Polish Journal of Environ. Studies **1** (2003), 49-56
19. R. Atkinson, Atmospheric chemistry of VOCs and NOx, Atmos. Environ. **34** (2000) 2063 - 2101
20. A. M. Evuti: A Synopsis on Biogenicad Anthropogenic Volatile Organic Compounds emissions: Hazards and Control, Int. J. Eng. Sci. **2** (2013), 145-153
21. I. Kegalj: Procjena utjecaja lučkih procesa na okoliš formiranjem okolišnog indeksa, Doktorska disertacija, Tehnički fakultet u Rijeci (2015)
22. http://www.enciklopedija.hr/Ilustracije/Benzen.jpg (16.06.2017.)
23. M. Kodrić-Šmit, S. Pajtlar-Gaćeša, Studija procjene mogućeg utjecaja ekoloških čimbenika na zdravstveno stanje, Sisak (2007)
24. C.R. Noller, Kemija organskih spojeva, Tehnička knjiga, Zagreb (1973)
25. D. Šibalić, Benzen i policiklički spojevi, Završni rad, Prehrambeno tehnološki fakultet u Osijeku (2014)
26. M. Krzyzanowski, B. Kuna-Dibbert, J. Schneider, Health Effects of Transport-Related Air Pollution, World Health Organization, Copenhagen, 2005
27. H. Guo, S.C. Lee, L.Y. Chan, W.M. Li, Risk assessment of exposure to volatile organic compounds in different indoor environments, Environ. Res. **94** (2004), 57–66
28. M. Šantolić, Katalitičko spaljivanje toluena na MnNi/monolitnim katalizatorima, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2015)
29. N. Milosavljević, Spaljivanje hlapljivih organskih spojeva na modificiranim manganovim oksidnim katalizatorima, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2015)
30. I. Brčić, Izloženost opće populacije hlapljivim aromatskim ugljikovodicima, Arh Hig Rada Toksikol **55** (2004), 291-300
31. D. Poplašen, Aromatski ugljikovodici-izloženost i utjecaj na zdravlje, Sigurnost **57** (2015), 65-67
32. J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2006.
33. E. Kovač-Andrić, Kvalitativna i kvantitativna analiza lako hlapljivih ugljikovodika u zraku nad Hrvatskom, Doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2010.
34. http://pp-kopacki-rit.hr/oparku.html (10.07.2017.)

35. http://www.geografija.hr/storage/geografija/upload/clanci/images/1513/t619572745.jpg (10.07.2017.)
36. http://www.synspec.nl/index.php/product/view/199?seriesid=1 (24.03.2017.)
37. http://vrijeme.hr/kz/zrak.php?id=mjuredaji&param=uredaji_BTX (24.03.2017.)
38. http://free-zg.t-com.hr/Svjetlana_Luterotti/09/091/0912.htm (10.04.2017.)
39. H. A. Khan, A Concise Review of Chromatographic Methods for the Analysis of Benzene and its Metabolites, Croatica chemica acta **79** (2) (2006) 169 - 175
40. https://www.veleri.hr/files/datotekep/nastavni_materijali/k_sigurnost_2/Predavanje-regresija%20i%20korelacija.pdf (28.09.2017.)
41. B. Petz, Osnove statističke metode za nematematičare, Slap, Jastrebarsko, 1997.
42. http://iszz.azo.hr/iskzl/postajad.html?pid=255&mt (25.04.2017.)