# Analiza fotokemijskog zagađenja u urbanim područjima Republike Hrvatske

**Horvaćanin, Izabela**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2015**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

*Permanent link / Trajna poveznica:* https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:913733

*Rights / Prava:* In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

*Repository / Repozitorij:*

Repository of the Department of Chemistry, Osijek









Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Izabela Horvaćanin

# Analiza fotokemijskog zagađenja u urbanim područjima Republike Hrvatske

(Analysis of photochemical pollution in urban areas of Republic of Croatia)

Završni rad

Mentor:

doc.dr.sc. Elvira Kovač-Andrić

Osijek, 2015.

## Sažetak

Fotokemijsko zagađenje nastaje kao posljedica nagomilavanja štetnih tvari u troposferi iznad urbanih centara gdje su emisije prekursora dostatne da sinteza prevagne nad razgradnjom polutanata. Praćenje koncentracije ozona, kao glavnog sastojka fotokemijskog smoga, bitno je u zaštiti ljudskog zdravlja. Cilj ovog rada je utvrditi stupanj zagađenosti svakog od četiri urbana centra Republike Hrvatske; Osijek, Rijeka, Zagreb, Dubrovnik. Predmet obrade su validirani podaci Ministarstva zaštite okoliša i prirode. Zaključeno je da je Dubrovnik najzagađeniji, u kategoriju osrednje zagađenih pripadaju Rijeka i Osijek, dok je najslabije zagađen grad Zagreb.

Ključne riječi: fotokemijsko zagađenje, ozon, urbani centri Republike Hrvatske

## Abstract

Photochemical pollution occurs as a result of accumulation of pollutants in the troposphere above urban centers where emissions of precursors seems to be sufficient for synthesis to outweigh decomposition of hazardous compounds. Monitoring concentrations of ozone, the main ingredient in photochemical smog, is important for protection of human health. The aim of this study was to determine degree of atmosphere contamination over four urban centers in the Republic of Croatia; Osijek, Rijeka, Zagreb, Dubrovnik. The subject of processing are validated data from the Ministry of Environmental and Nature Protection. The results show that Dubrovnik is the most polluted, in category of moderately polluted are Rijeka and Osijek, while the least polluted is city of Zagreb.

Key words: photochemical pollution, ozone, urban centers of Republic of Croatia

# Sadržaj

Sažetak ..... 2
Abstract ..... 3
1. Uvod ..... 5
2. Literaturni pregled ..... 5
2.1. Osnovni pojmovi u atmosferskoj kemiji ..... 5
2.2. Kemizam ozona ..... 7
2.2.1. Ozon kroz atmosferske sfere ..... 7
2.2.2. Fotokemijski smog ..... 8
2.2.3. Utjecaj pojedinih skupina spojeva na koncentracije ozona ..... 9
2.3. Utjecaj geografskih i meteoroloških obilježja na koncentracije ozona ..... 11
3. Eksperimentalni dio ..... 13
3.1. Opis mjernih postaja ..... 13
3.2. Postupak mjerenja ..... 13
4. Očekivanja ..... 14
5. Rezultati mjerenja i rasprava ..... 15
5.1. Osijek ..... 16
5.2. Rijeka ..... 18
5.3. Zagreb ..... 20
5.4. Dubrovnik ..... 22
5.5. Vrijednosti AOT60 ..... 23
6. Zaključak ..... 27
Popis literature ..... 28

# 1. Uvod

Atmosfera se, uz vodu, smatra kao osnovna podloga za život na Zemlji. Usprkos tomu, atmosfera na život može imati štetno djelovanje kao posljedicu svoga oksidacijskog potencijala. Oksidacijski potencijal atmosfere uvelike ovisi o koncentraciji ozona, koji čini glavni sastojak fotokemijskog zagađenja. Koliko je ozon koristan u višim dijelovima atmosfere, toliko je štetan u nižim. Sve se češće zdravlje stanovništva na nekom području povezuje s kvalitetom atmosfere nad istim. S rastom broja povoljnih čimbenika za nastanak ozona nad nekim područjem, raste i njegova koncentracija. Kako se gradovi u Hrvatskoj razlikuju u geografskom položaju, naseljenosti ili emisiji prekursora, tako koncentracije ozona variraju od centra do centra. Cilj rada je obrada podataka o satnim koncentracijama ozona validiranih od strane Ministarstva zaštite okoliša i prirode. Rezultati obrade govore o zagađenosti pojedinih gradova i mogućim uzrocima takvih trendova. Redovito višegodišnje praćenje zagađenja u Republici Hrvatskoj daje nam mogućnost pravovremene reakcije na porast koncentracija štetnih tvari u atmosferi te zaštitu zdravlja stanovništva.

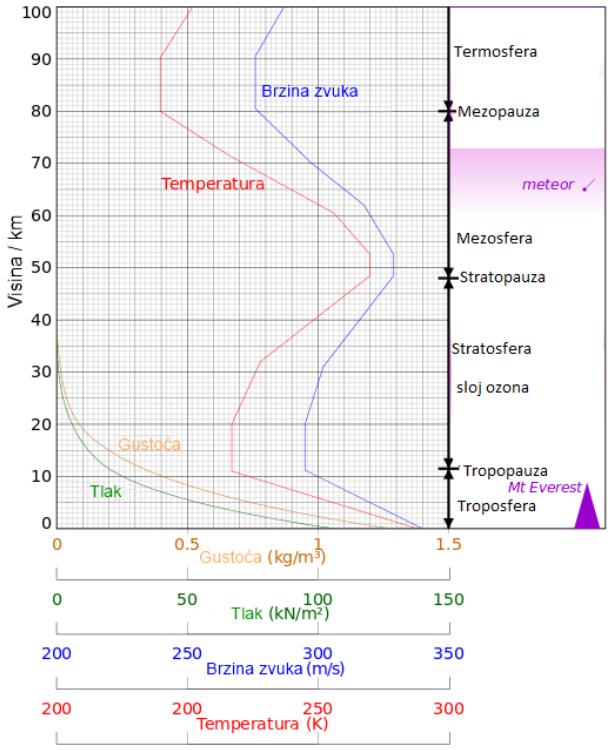
# 2. Literaturni pregled

## 2.1. Osnovni pojmovi u atmosferskoj kemiji

Riječ atmosfera korijen vuče od grčkih riječi ἀτμός koja znači dah, te σφαῖρα koja znači sfera. Atmosfera je plinoviti omotač oko nebeskog tijela koje ima dovoljnu masu da ju gravitacijom drži uz svoju površinu. Ona se kontinuirano mijenja u vremenu s utjecajem solarnih vjetrova te procesa koji se na tome nebeskom tijelu odvijaju.

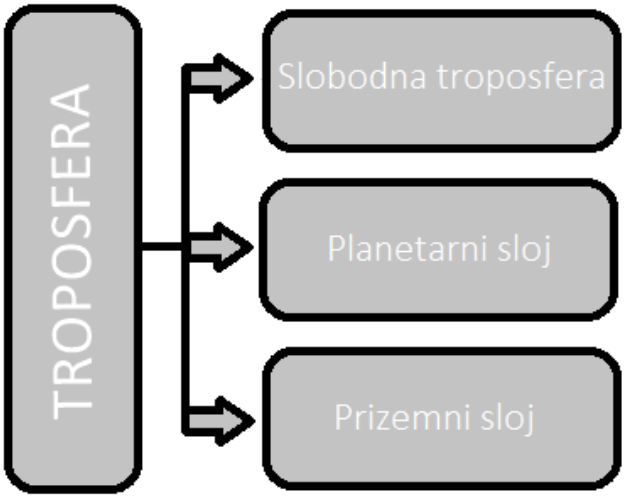
Današnja Zemljina atmosfera sastoji se od 78,09% dušika, 20,95% kisika, 0,93% argona, 0,039% ugljikova dioksida, te drugih plinova u tragovima. Na mjestu ju drži Zemljina gravitacija. Atmosferski plinovi apsorbiraju ultraljubičasto zračenje koje dolazi sa Sunca, time se zagrijavaju te smanjuju temperaturne razlike pri izmjenama dana i noći. Također, atmosfera nas štiti od kozmičkog zračenja i solarnih vjetrova.

Vertikalna struktura atmosfere je vrlo složena. Obično se po različitim svojstvima koja variraju ovisno o visini, temperaturi ili tlaku, atmosfera dijeli na sfere. S obzirom na kemijski sastav ju dijelimo na homosferu i heterosferu, ali u ovom slučaju praktičnija je podjela s obzirom na termička svojstva. S visinom se izmjenjuju područja u kojima temperatura raste ili pada, sukladno tomu, atmosferu dijelimo na troposferu, stratosferu, mezosferu i termosferu (Slika 1).




Slika 1. Podjela atmosfere na sfere s obzirom na termička i druga svojstva

Troposfera je najniži sloj Zemljine atmosfere. Njezina visina seže do oko 12 kilometara od tla ovisno o geografskoj širini. U troposferi temperatura pada kako visina raste. Završetak troposfere, tropopauza, je karakterizirana temperaturnom inverzijom. Troposfera se još dijeli na 3 sloja čije granice nisu strogo određene (Slika 2). Prizemni sloj seže do oko 3 kilometra te prolazi najveće promjene temperature u ovisnosti o danu i noći. Planetarni sloj se nalazi iznad prizemnog te ga još nazivamo i slojem miješanja zbog učestalog vrtloženja zraka. Slobodnom troposferom nazivamo najviši sloj troposfere, a naziv mu potječe od činjenice da nema utjecaja trenja zraka o tlo pa dolazi do naglog povećanja brzine vjetra. Troposfera je najgušća od svih slojeva atmosfere te sadržava oko 80% ukupne mase atmosfere. Također, gotovo sva vlaga atmosfere je sadržana upravo u troposferi.




Slika 2. Podjela troposfere

Stratosfera se nalazi odmah iznad tropopauze te obuhvaća visinu od 12 do 55 kilometara iznad visine tla. Važnost stratosfere je u tome da sadržava vrlo važan ozonski sloj koji Zemlju štiti apsorpcijom do čak 95% UV zračenja[2] koje dolazi od Sunca. Sa povećanjem visine, temperature u stratosferi rastu jer se energija apsorbiranog ultravioletnog zračenja posredno pretvara u toplinsku energiju. Posljedica tog zagrijavanja je uočeni temperaturni obrat, odnosno postojanje stratosfere, pa time ozon igra ključnu ulogu u temperaturnoj strukturi Zemljine atmosfere[3]. Stratosfera ima malu ulogu u meteorologiji te sadržava jako malo oblaka zbog niske vlažnosti i slabe turbulencije.

## 2.2. Kemizam ozona

### 2.2.1. Ozon kroz atmosferske sfere

Pri nižim visinama ozon dolazi u kontakt sa živim bićima i različitim dijelovima infrastrukture. Danas znamo da je porast koncentracije ozona u atmosferi rezultat antropogenih aktivnosti. Koncentracije ozona u troposferi su rasle od 25 ppb u predindustrijskom razdoblju do 34 ppb danas, što je za oko 36 posto u posljednjih tristotinjak godina, a neki modeli predviđaju i rast za 33 do 100% od 2000. do 2100. godine.[7][11] Povećanje je uglavnom koncentrirano u sjevernoj hemisferi te iznad visoko industrijaliziranih i naseljenih kontinentalnih područja.[10] U troposferi ozon nastaje fotokemijskim reakcijama. Obično mu udio doseže maksimum oko podneva jer je tada najintenzivnija insolacija, a time i fotokemijska produkcija.[6][10] Noćni minimum uvjetuju reakcije raspada, što je posebno izraženo u područjima gdje polutanti razgrađuju ozon. Karakteristična je i razlika u dnevnom hodu tijekom godine, odnosno izraženiji dnevni hod u ljeto zbog već navedenih razloga.

Važno je napomenuti da najveća štetnost atmosfere na materijale i ljude proizlazi iz njezine oksidacijske snage. Kisik i ozon ($O_3$) su najznačajniji atmosferski oksidansi. $O_3$ reagira s cijelim spektrom molekula, toksičan je za žive organizme, uzrokuje snižene prinose u poljoprivredi, rastu šuma, djeluje štetno na neke vrste materijala, kao što je guma, i tako dalje.[3][13] Time ozon u troposferi postaje ekološki problem popularno nazvan fotokemijskim zagađenjem.

Ozon u stratosferi nazivamo „dobrim ozonom" jer štiti život na Zemlji, nasuprot „lošem ozonu" u troposferi. Problem za okoliš vezan za ozon u stratosferi je smanjenje koncentracije u ozonskom sloju, ili popularno ozonske rupe, zbog kojih pojačano UV zračenje koje prodire sve do površine Zemlje gdje ispoljava svoje štetne efekte. [3] Također, na područjima iznad kojih je stanjen ozonski sloj, više UV-B zračenja dospijeva u troposferu, događa se više fotokemijskih procesa, pa je uočeno povećanje oksidacijskog potencijala graničnog sloja atmosfere. Posljedično, postoji direktna veza između stratosferskog ozonskog omotača te kvalitete zraka u troposferi. [11]

### 2.2.2. Fotokemijski smog

Fotokemijski smog je jedinstveni tip zagađenja zraka. Prvi puta je uočen 1944. u Los Angelesu[14]. Glavni polutanti odgovorni za fotokemijski smog su ugljikovi oksidi, dušikovi oksidi, sumporni oksidi, suspendirane čestice, hlapivi ugljikovodici te ozon.[8] Ozon je glavni sastojak fotokemijskog smoga. Takvo zagađenje je velik problem u velikim urbanim područjima, a značajan porast u koncentraciji ozona je zapažen odnedavno i u ruralnim područjima. [3]

Popularna i vrlo prikladna vrijednost kao pokazatelj zagađenja fotokemijskim smogom, odnosno ozonom je vrijednost AOT60. Kartica AOT60 dolazi od engleskog naziva Accumulated Ozone exposure above a Threshold value of 60 ppb ili akumulirana ekspozicija ozona iznad graniče vrijednosti od 60 dijelova u milijardu, što je jednako koncentraciji od 120 $\mu g/m^3$. AOT60 je izračunat kao vremenski integral akumuliranog viška ozona iznad granične vrijednosti. Kako je vrijednost iznad 120 $\mu g/m^3$ određena kao granična koncentracija ozona, AOT60 predstavlja ciljanu vrijednost za zaštitu ljudskog zdravlja. Kroz tri kalendarske godine koncentracije ozona ne smiju prelaziti granične vrijednosti u više od 25 dana po godini sukladno direktivi Europske unije. Tako AOT60 predstavlja indikator povezan sa zdravljem stanovništva te kvalitetom zraka u određenom području.

### 2.2.3. Utjecaj pojedinih skupina spojeva na koncentracije ozona

Mnoge vrste spojeva koje se nalaze u atmosferi mogu imati posredan ili neposredan utjecaj na razine ozona nad određenim područjem. Gradovi s bogatijom industrijom i prometom imaju veći potencijal za nagomilavanje ozona. Vrste koje ponajviše utječu su hidroksilni radikali, hlapivi ugljikovodici, ugljikov monoksid, dušikovi oksidi, metan, ali i mnoge druge.

Molekula ozona je fotokemijski prekursor za hidroksilne radikale. Fotolizom ozona pri valnim duljinama od 310 nm nastaje atomarni kisik koji s vodenom parom daje hidroksilni radikal.

$$O_3 + h\nu \rightarrow O(^1D) + O_2$$
$$O(^1D) + H_2O \rightarrow OH\bullet + OH\bullet$$

Ove reakcije su primarni mehanizam nastajanja hidroksilnog radikala u troposferi. Kako koncentracija vode pada sa visinom, a koncentracija ozona raste, tako je koncentracija hidroksilnog radikala ravnomjerno raspoređena. Nasuprot tomu da iz ozona nastaje hidroksilni radikal, nastajanje ozona određeno je količinom hidroksilnog radikala kao katalizatora kroz slijedeći ciklus:

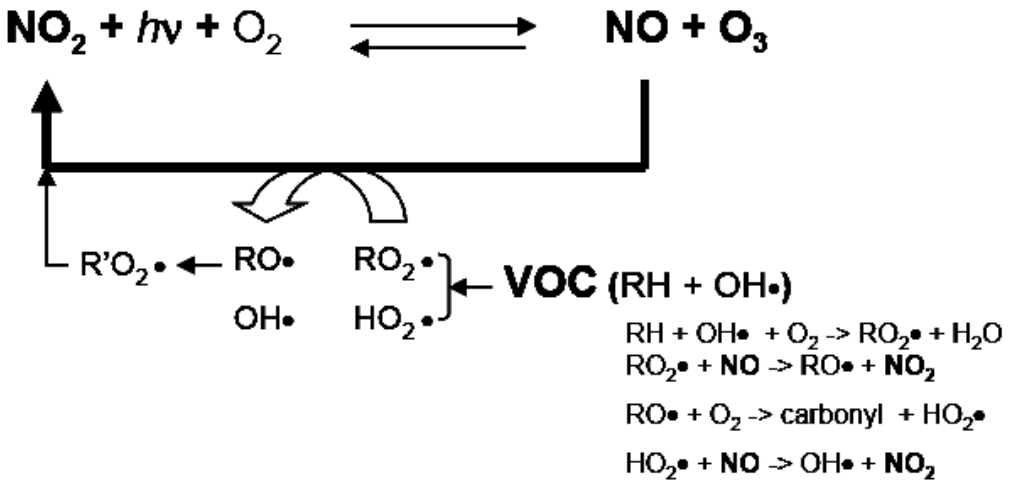
$$CO + OH\cdot + O_2 \rightarrow CO_2 + HO_2\cdot$$
$$HO_2\cdot + NO \rightarrow NO_2 + OH\cdot$$
$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$$
$$O + O_2 \rightarrow O_3$$

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

Dakle, hidroksilni radikal je najvažnija vrsta u krugu reakcija koje vode nastanku ozona u troposferi. Pri tome rekcija između hidroksilnog radikala i ugljikovodika pokreće taj ciklus, dok reakcija disocijacije dušikova oksida vodi nastanku ozona. Ove dvije reakcije odvijaju se samo pri određenom množinskom omjeru ugljikovodika i dušikovih oksida prisutnih u zraku, te ovise o vrsti ugljikovodičnog spoja. Nastajanje ozona u ruralnim područjima je posebno osjetljivo na koncentracije hlapivih ugljikovodina.[6] Vegetacija emitira velike količine hlapivih ugljikovodika u obliku pare kroz mezofil i epidermu. Najčešći ugljikovodici (RH) koji reagiraju sa ozonom su izopren, terpeni, alkoholi, karbonili i esteri. Tijekom lipnja koncentracije istih su u porastu, a ističu se rani jutarnji maksimumi te podnevni minimumi.[6] Listopadno drveće, pretežno hrast, topola i vrba, emitiraju velike količine izoprena. Koncentracije izoprena prate dnevni hod ozona, a raspadom daje velike količine $O_3$. Nasuprot izoprenu, hod koncentracije benzena se upravo obrnuto kreće od koncentracija ozona. Satne koncentracije ozona značajno

negativno koreliraju sa koncentracijama pentana, benzena i toluena.[6] Općenito govoreći, hlapivi ugljikovodici su podložni reakcijama razgradnje s hidroksilnim radikalnom što pomaže stvaranju troposferskog ozona, a od posebnog su značaja u ruralnim područjima.

U rano jutro, kada ljudi putuju na posao, povećava se promet, a time i emisija dušikovih oksida i hlapivih ugljikovodika. U kasnije jutro promet se smanjuje, a emitirani spojevi počinju reagirati formirajući dušikov oksid i time povećavajući njegovu koncentraciju. Kako Sunčeva svjetlost postaje sve intenzivnija, dušikov oksid u fotokemijskim reakcijama daje ozon te njegove koncentracije rastu. Kako Sunce zalazi, produkcija ozona se smanjuje pa počinju prevladavati reakcije degradacije i ozon se troši. [4] Shema kruženja ozona i dušikovih oksida, uz hlapive ugljikovodike i hidroksilni radikal prikazana je na Slici 3.




Slika 3. Shematski prikaz kruženja dušikovih oksida, hidroksilnih radikala i hlapivih ugljikovodika (Voilatile Organic Compounds) povezanih s nastajanjem ozona u troposferi

Veća količina dušikova dioksida ($NO_2$) znači pomicanje ravnoteže ka produktima. U korist nastanka $NO_2$ rade hlapivi ugljikovodici i ciklus ugljikova monoksida (CO). Obje skupine reakcija oksidiraju NO u $NO_2$ i time daju slobodne prekursore za reakciju nastanka ozona i na taj način posredno utječu na njegovu koncentraciju. Antropogenom emisijom VOC i CO inducira se disbalans u prirodnoj ravnoteži troposferskog ozona.

$NO_2$ može djelovati i inhibirajuće na stvaranje troposferskog ozona trošeći hidroksilne radikale koji su katalizatori u nekim reakcijama stvaranja $O_3$.

$$OH\bullet + NO_2 \rightarrow HNO_3$$

Koncentracije ozona se povećavaju i pri oksidaciji metana i CO kisikom prema slijedećim reakcijama.

$$CH_4 + 4O_2 \rightarrow CH_2O + 2O_3 + H_2O$$

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

* hlapivi ugljikovodici (eng. V*olatile Organic Compounds*, VOC), dušikovi oksidi ($NO_x$)

## 2.3. Utjecaj geografskih i meteoroloških obilježja na koncentracije ozona

Općenito govoreći, izvori $O_3$ u troposferi su difuzija i intruzija iz stratosfere, izboji u atmosferi te fotokemijski procesi u troposferi. Najviše ozona ima u slobodnoj troposferi. Kako je to područje u neposrednoj blizini stratosferskog ozona te u kontaktu s ozonom nastalim fotokemijskim reakcijama u nižoj troposferi, dolazi do međusobnog miješanja te su koncentracije povišene u odnosu na niže slojeve. Ozon iz tog sloja vertikalnim miješanjem dolazi intruzijama u niže slojeve. Neke procjene kažu da je čak oko 40% troposferskog ozona posljedica intruzija i miješanja slojeva, no klimatska varijabilnost može taj postotak na nekim područjima značajno umanjiti. [11] U prizemnim mjerenjima koncentracije ozona, ovako dospio ozon nazivamo pozadinskim te ima prilično konstantne vrijednosti, dok ozon nastao kao posljedica emisije prekursora iz gradova čini razliku.

Od svih komponenti prisutnih u atmosferi, ozon ima najmanju marginu između prirodnih pozadinskih razina i onih razina koji se smatraju štetnima za ljudsko zdravlje i ekosustav. Životni vijek mnogih prekursora i njihovih međuprodukata pri stvaranju ozona je dovoljno velik da je moguć transport istih na velike udaljenosti u atmosferi. Posljedično, pozadinske razine ozona na užim lokacijama su pod velikim utjecajem koncentracija ozona na udaljenijim mjestima. Nasuprot tomu, geografski i meteorološki čimbenici snažno utječu na koncentracije ozona u užim područjima. Tipičan hod za ozon je proljetni maksimum i zimski minimum s obzirom na sezonu, a popodnevni maksimum i noćni minimum s obzirom na dnevni ciklus. Globalno, proljetni maksimum je svojstven za sjevernu Zemljinu polutku, a položaj maksimuma se pomiče od proljeća ka kasnom ljetu gledajući od sjevera prema jugu. Na područjima gdje je fotokemijski nastanak ozona usporen ili onemogućen na neki način, najviše koncentracije se uočavaju u rano proljeće. Takva zapažanja su posljedica stratosferskih intruzija, ali i nakupljanja ozona tijekom zimskog razdoblja kada je manje intenzivno Sunčevo zračenje. Na lokacijama udaljenim od urbanih onečišćujućih centara fotokemijski procesi uglavnom vode ka razaranju ozona pa takva područja pokazuju obrnute trendove od gradova.

Za ruralna područja su zabilježeni ljetni minimumi i zimski maksimumi. Također, za ruralna područja dnevni hod je manje izražen, dok za urbane centre hod obično bude izraženiji. [9]

Područja na većim nadmorskim visinama obično imaju smanjene koncentracije ozona jer sežu u atmosferski dio miješanja gdje je odsutna lokalna $NO_x$ emisija. Isto tako, s visinom se varijacije u dnevnom hodu umanjuju pa koncentracije postaju konstantnije i standardna devijacija od srednje koncentracije manja. [9] Meteorološki utjecaj na obalne gradove se povezuje s povećanim koncentracijama ozona zbog obalno-morskog kruženja onečišćenih zračnih masa te slabog taloženja ozona na vodenu površinu. Karakteristike površine su bitne jer utječu na depoziciju ozona. Za urbane centre najveći utjecaj ima lokalna emisija $NO_x$.[5]

Uočeni su visoki koeficijenti korelacije između nekih meteoroloških uzoraka koji se jasno ponavljaju. Neki od njih su trendovi u smjeru vjetra, vlažnost, naoblaka,...[12] Važan lokalni čimbenik u formaciji ozona je geografska lokacija i formacija visokotlačnih zračnih masa. Koncentracije ozona se penju kada dominira visoki tlak u sistemu, odnosno, kada kroz neko područje prolaze spori sustavi visokog tlaka. Ovakve sustave prate slabi vjetrovi te inverzija normalnog temperaturnog profila. Hladan zrak se nalazi dolje, a topli gore pa je vertikalno miješanje slabo što uzrokuje nagomilavanje onečišćenja u prizemnom sloju. Kada se koncentracija ozona digne, ona ostaje povišena sve do nailaska hladne fronte i suhe linije koje na područje donose svjež i čist zrak. Vjetar na nekom području raznosi ozon pa se koncentracije izjednačavaju na širem području. [1][5] Oblaci nad nekim područjem modificiraju solarnu radijaciju. Ispod oblaka je solarna radijacija umanjena, a iznad oblaka zbog refleksije o kapljice ili kristaliće vode radijacija je povećana u odnosu na uvjete za vedrog vremena. Najveće koncentracije ozona su prisutne pri umjerenom naoblačenju, a najmanje pri jakom naoblačenju i izrazito vedrom vremenu zbog različitih nivoa solarne radijacije i fotokemijskih prekursora [12]. Također, fotokemijski smog može biti ispran padalinama [4].

Jedna od najjasnijih korelacija koncentracije ozona uz neko meteorološko obilježje je povezanost s temperaturom. Pri višim temperaturama, koncentracije ozona su više. Uzrok tomu leži u činjenici da su više temperature obično posljedica pojačanog Sunčevog zračenja koje daje energiju potrebnu za fotoreakcije. Također, viša temperatura sama po sebi znači bržu reakciju.[11] Sunčeva svjetlost je glavni izvor energije u mehanizmu nastajanja ozona fotolizom $NO_2$, a povezujemo ju i s pojačanom emisijom prirodnih i antropogenih hlapivih ugljikovodika. Dakle, topli i sunčani dani znače više, a hladni i oblačni manje ozona u atmosferi. Kada Sunce zađe, koncentracije ozona naglo padaju jer više nema energije za reakcije formacije pa

dominiraju reakcije razgradnje [1][5]. Također, bitno je napomenuti da za najtoplijih dana ne moraju nužno biti i najviše koncentracije ozona. Maksimum $O_3$ se pojavljuje obično jedan sat nakon temperaturnog maksimuma [1]. Kada su meteorološki uzorci povoljni, odnosno, kada temperature dosežu i prelaze 22,8°C, oblačnost je minimalna, vlažnost niska, te $NO_x$ koncentracije blago povišene, možemo očekivati podizanje vrijednosti koncentracije ozona u zraku nad područjem s ovakvim karakteristikama [1] [5] [12].

# 3. Eksperimentalni dio

## 3.1. Opis mjernih postaja

Mjerne postaje se nalaze u gradovima Osijek, Rijeka, Zagreb te nedaleko od Dubrovnika u mjestu Žarkovica. Grad Osijek smješten je na 45.54° sjeverne zemljopisne širine te najistočnije od promatranih centara, na 18.68° istočne zemljopisne dužine. Nalazi se na nadmorskoj visini od 90 m. Grad Osijek broji oko 110 000 stanovnika te se prostire površinom od 169 $km^2$. Osijek je grad s tipičnom kontinentalnom klimom i prosječnom temperaturom od 11°C. Grad Rijeka geografski je smještena na koordinatama 45.34°N, 14.42°E te se nalazi na najvišoj nadmorskoj površini od četiri urbana centra, 144 m. Rijeka ima približno 130 000 stanovnika, a zauzima površinu od samo 44 $km^2$. Srednja godišnja temperatura u Rijeci iznosi 14,1°C, a klima je umjereno topla vlažna. Glavni grad Hrvatske, Zagreb, nalazi se na najsjevernijoj zemljopisnoj širini od 45.84°, te istočnoj zemljopisnoj duljini 15.96°. Nadmorska visina grada Zagreba je 122 m, broj stanovnika je 790 000, a površina koju zauzima iznosi 641 $km^2$. Zagreb ima umjerenu kontinentalnu klimu te prosječni godišnju temperaturu 12,9°C. Dubrovnik se nalazi najjužnije, na 42.64° sjeverne zemljopisne širine te 18.09° istočne zemljopisne dužine. Dubrovnik se nalazi na nadmorskoj visini od 108 metara, broji 43 000 stanovnika na 143 $km^2$. Bitno je napomenuti kako broj ljudi u Dubrovniku značajno varira kroz godinu. U ljetnim mjesecima kroz Dubrovnik prema nekim podacima prolazi čak gotovo dva milijuna ljudi[15]. Dubrovnik ima najvišu prosječnu godišnju temperaturu, čak 17°C, a odlikuje se mediteranskom klimom.

## 3.2. Postupak mjerenja

Mjerenje koncentracije ozona izvodi se fotometrijski. Intenzivna apsorpcijska zona molekule $O_3$ nalazi se na 253,7 nm. Niskotlačna živina lampa emitira zračenje, čijih se 92% od ukupnog intenziteta nalazi upravo na valnoj duljini od 253,7 nm. Uslijed snimanja spektra, bitna je uporaba odgovarajućeg filtra koji bi spriječio prolazak valnih duljina koje bi mogle inicirati stvaranje ozona u uzorku zraka. Kao temelj spektrofotometrijskih mjerenja koncentracije služi

Beer – Lambertova jednadžba. Koeficijent apsorpcije ozona pri spomenutoj valnoj duljini, pri temperaturi od 273,15 K i tlaku od 1 atm iznosi $\varepsilon = 308 \pm 4\ cm^{-1}atm^{-1}$. Pomoću ovog koeficijenta može se dobiti podatak o parcijalnom tlaku ozona. Sastav uzorka zraka s obzirom na ozon, potom se automatski preračunava i prikazuje u volumnim udjelima (ppb) ili masenoj koncentraciji ($\mu gm^{-3}$). Instrument izvodi radno i kontrolno mjerenje 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 za dobivanje primarnog standarda. Dio ozona uvodi se u UV fotometar, korištenjem Lambert-Beerove jednadžbe uz korekciju temperature i tlaka mjeri se koncentracija ozona koja predstavlja kalibracijsku vrijednost. Okolnosti ovakvog mjerenja zahtijevaju precizan fotometar pa se tako fotometar namijenjen za kalibraciju koristi samo za kalibriranje s čistim kalibracijskim plinovima, a ne za mjerenja u okolišu.

## 4. Očekivanja

Urbani centri u kojima su mjerene koncentracije ozona su Zagreb, Osijek, Rijeka i Dubrovnik. Mjerne postaje triju centara se nalaze u gradovima, dok je postaja za Dubrovnik malo izmještena, odnosno nalazi se u Žarkovici pored samog grada. Poznate su vrijednosti za gotovo cijelu godinu za Zagreb i Osijek, dok za Rijeku i Dubrovnik nedostaju podatci za otprilike zadnju trećinu godine. Koncentracije ozona su mjerene svakih sat vremena tijekom cijeloga dana.

Gradovi se nalaze na slijedećim koordinatama i nadmorskim visinama.

Tablica 1: Pripadajuće geografske koordinate i nadmorske visine za urbane centre Osijek, Zagreb, Rijeka, Dubrovnik

| Urbani centar | Geografske koordinate | Nadmorska visina/m |
|---|---|---|
| Osijek | 45.54°N, 18.68°E | 90 m |
| Rijeka | 45.34°N, 14.42°E | 140 m |
| Zagreb | 45.84°N, 15.96°E | 122 m |
| Dubrovnik | 42.64°N, 18.09°E | 108 m |

Očekivanja za područja na višim nadmorskim visinama su da će dnevni i godišnji hod biti manje izražen. Kako iz tablice vidimo da su sva četiri grada na prilično niskoj nadmorskoj visini te da

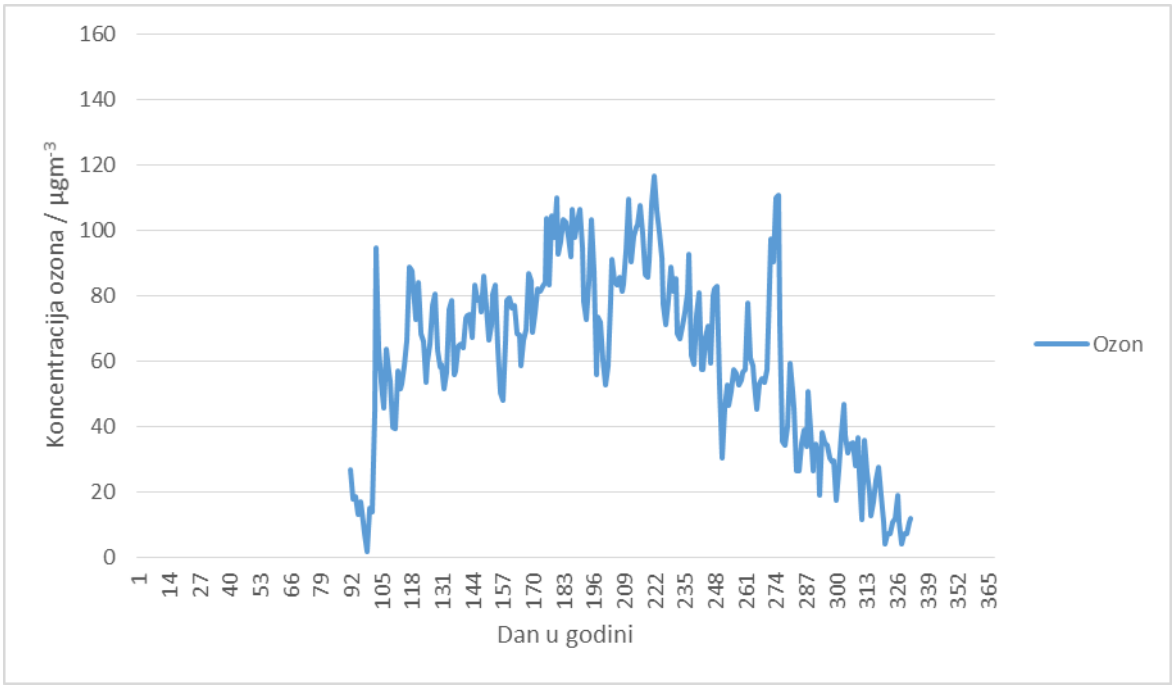
razlike u nadmorskim visinama nisu velike, takav utjecaj možemo zanemariti. Geografske koordinate Zagreba, Osijeka i Rijeke su slične u odnosu na duljinu, dok se Dubrovnik ističe malo južnijim vrijednostima, pa tako za Dubrovnik očekujem malo kasniji ljetni skok u koncentraciji jer se položaj maksimuma pomiče od proljeća ka kasnom ljetu gledajući od sjevera prema jugu. Bitno je napomenuti kako je Osijek jedini od četiri centra na izrazito otvorenom području pa se onečišćenje lako raznosi vjetrovima na šire područje. Također, Osijek je i najmanji od navedenih urbanih centara pa je i emisija prekursora najmanja. Druga najmanja postaja je Rijeka. Uz poznatu senjsku buru, glasovita je i riječka bura koju karakterizira hladan i suh vjetar sa sjeveroistoka za koji očekujemo da lako raspršuje onečišćenje nepreindustrijalizirane Rijeke. Već je napomenuto da hladne fronte donose čist i svjež zrak pa iako je sa kontinentalne strane zatvorena gorjem, veliki otvor ka moru i riječki vjetrovi vjerojatno ublažavaju posljedice zatvorenosti. Zagreb je najindustrijaliziraniji urbani centar Hrvatske. Zbog gustog prometa i zatvorenosti  sa sjeverne strane gorom Medvednicom očekuje se visoka emisija prekusrsora i slabo raspršenje istih, a time i povišenija koncentracija ozona. Za Dubrovnik je bitno spomenuti mnogo sunčanih dana u godini zbog južnijeg geografskog položaja. Učestala i visoka insolacija znači mnogo energije za fotokemijske procese. Dubrovnik je važno turističko središte pa promet eksponencijalno raste u ljetnim mjesecima, a time i emisija prekursora. U ljeti su rijetki nailasci hladnijih fronta, a visokotlačne tople zračne mase znače onečišćen zrak. Grad je u zaleđu zatvoren gorom Srđ što također uvelike oslabljuje cirkulaciju.

## 5. Rezultati mjerenja i rasprava

Podaci korišteni za izradu ovog rada su validirani podaci satnih koncentracija ozona za pojedine gradove dobiveni iz Ministarstva zaštite okoliša i prirode. Rezultati su prikazani u obliku triju vrsta grafikona. Prvi prikaz dobiven je izračunom srednjih dnevnih koncentracija ozona prikazanih po danima kroz godinu. Time je dobiven prikaz na kojem vidimo godišnji hod ozona. Druga vrsta grafova je dobivena izračunom srednjih vrijednosti ozona za svaki dan u godini za određeni sat. Na taj način dobiven je grafički prikaz prosječnih satnih vrijednosti ozona u pojedinom centru. Podatci su na taj način obrađeni za sva četiri centra i predstavljeni u daljnjem tekstu. Treća vrsta grafikona odnosi se na izračune vrijednosti AOT60 i predstavljena je u poglavlju 5.5..

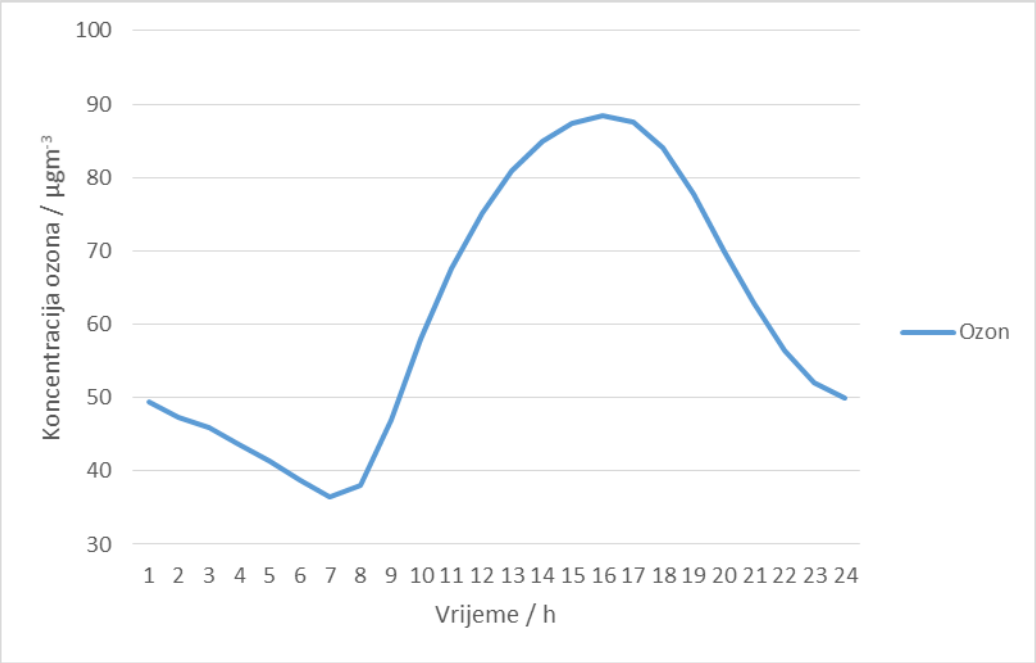
## 5.1. Osijek

Godišnji hod koncentracija ozona za Osijek dan je na slijedećem grafičkom prikazu (Slika 4).




Slika 4: Srednje dnevne koncentracije ozona u $\mu gm^{-3}$ kroz godinu 2012 za grad Osijek

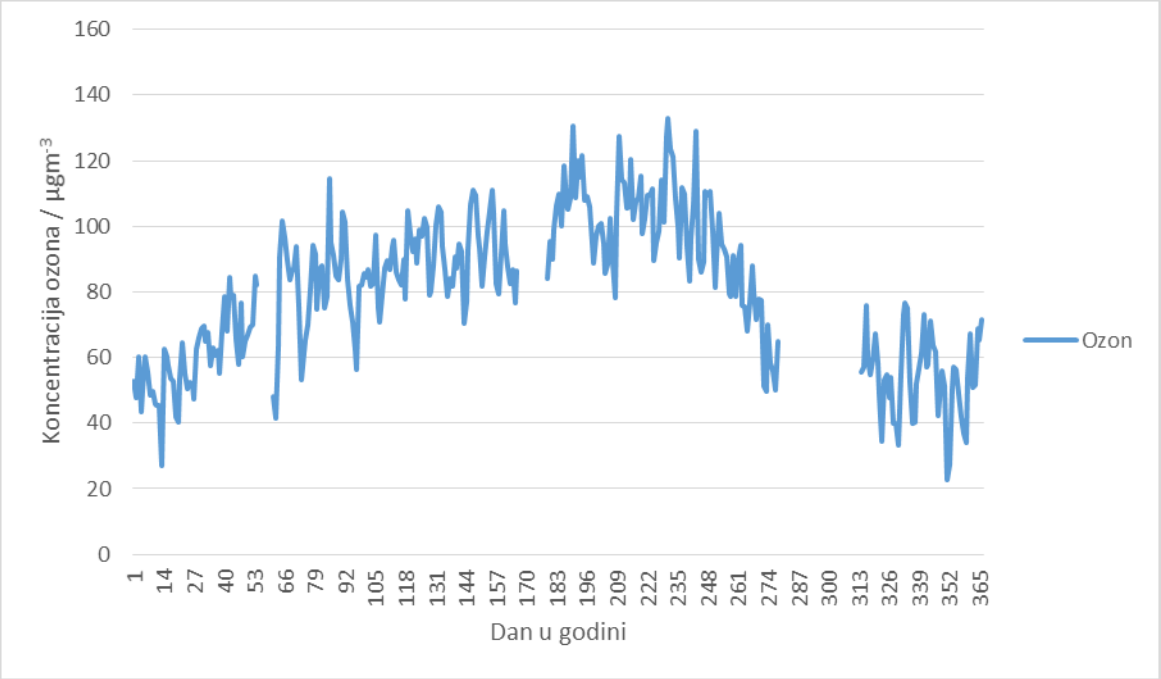
Na grafu za Osijek nedostaju podaci za siječanj, veljaču, ožujak i prosinac. Usprkos tomu, može se vidjeti da je hod ozona u mjesecima za koje su dostupni podatci tipičan. Karakterizira ga skok u koncentracijama u travnju, a pad od sredine srpnja. Pred kraj godine, koncentracije ozona su uglavnom niske, a usprkos proljetnom skoku, većina dana kroz godinu ima koncentracije ozona u rasponu od 40 – 100 $\mu gm^{-3}$. Iznenadni skok oko 275. dana u godini može se objasniti iznenadnom stratosferskom intruzijom zbog meteoroloških čimbenika, no za potvrdu takve pretpostavke bili bi potrebni podaci o koncentracijama broma u zraku za taj dio godine. Srednja dnevna vrijednost od 120 $\mu gm^{-3}$ u Osijeku nije pređena niti jednom u tijeku 2012. godine. Općenito, srednje dnevne koncentracije su prilično niske, podaci za Osijek su utoliko sukladni očekivanjima.




Slika 5: Prosječne satne vrijednosti koncentracije ozona u $\mu gm^{-3}$ kroz godinu 2012 za grad Osijek

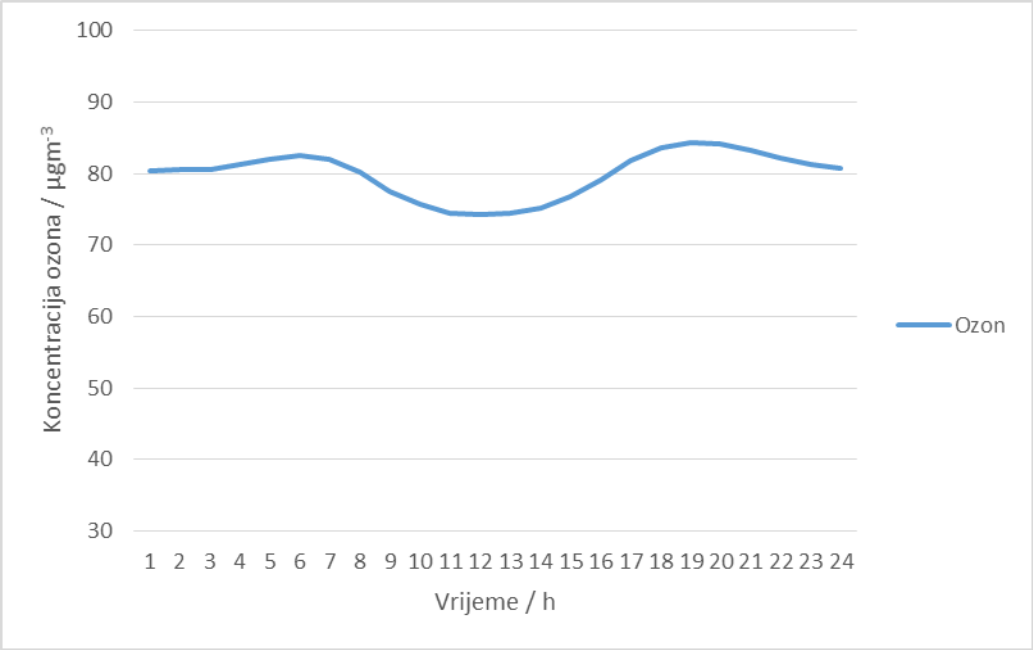
Slika 5 prikazuje dnevni hod ozona kroz godinu za grad Osijek. Tipičan jutarnji minimum i popodnevni maksimum objašnjavaju se emisijom prekursora podrijetlom od prometa u rano jutro te raspadom koji prevladava od vremena kada Sunčeva radijacija slabi. Srednje satne koncentracije se kreću od 35 – 88 $\mu gm^{-3}$.

## 5.2. Rijeka




Slika 6: Srednje dnevne koncentracije ozona u $\mu gm^{-3}$ kroz godinu 2012 za grad Rijeku

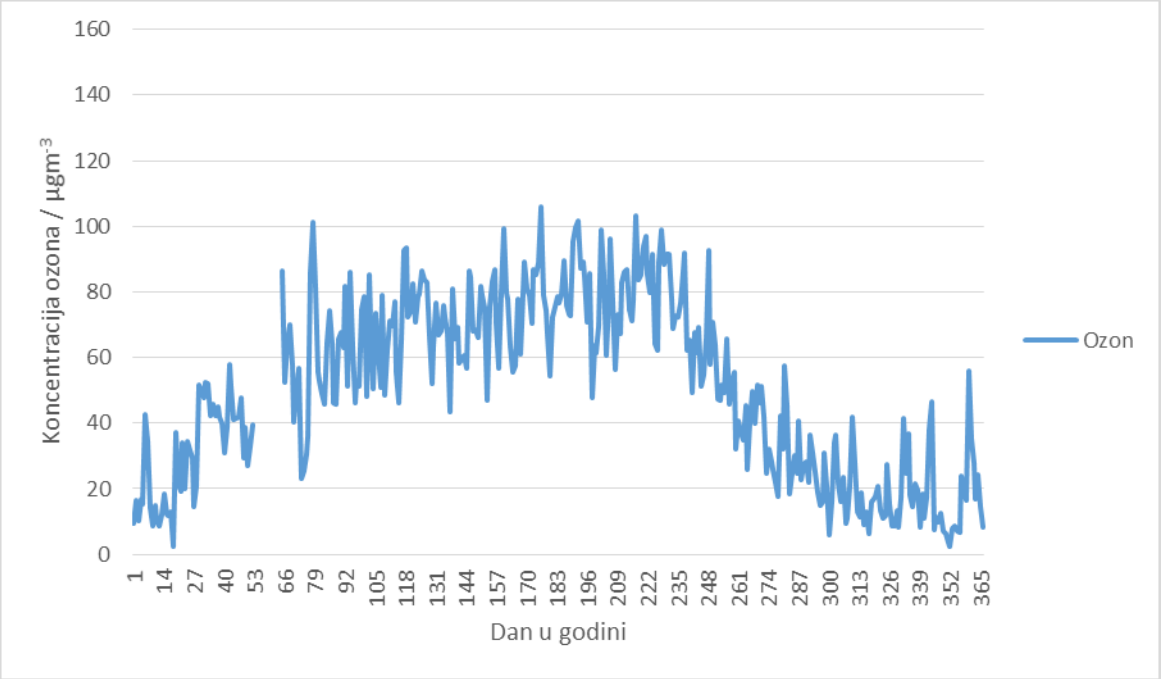
Rijeka pokazuje školski primjer godišnjeg hoda ozona. Koncentracije rastu u proljeće kako raste insolacija kroz godinu, a padaju od sredine srpnja, kada Sunce slabi. Minimalne vrijednosti koncentracija ozona doseže i zadržava od rujna do početka veljače (Slika 6). Kada su vrijednosti više kreću se uglavnom u rasponu od 70 – 120 $\mu gm^{-3}$, a kada su u minimumu nalaze se u intervalu od 40 – 70 $\mu gm^{-3}$. Srednju dnevnu vrijednost od 120 $\mu gm^{-3}$ ozon u Rijeci prelazi u manje od deset dana godišnje.




Slika 7: Prosječne satne vrijednosti koncentracije ozona u $\mu gm^{-3}$ kroz godinu 2012 za grad Rijeku

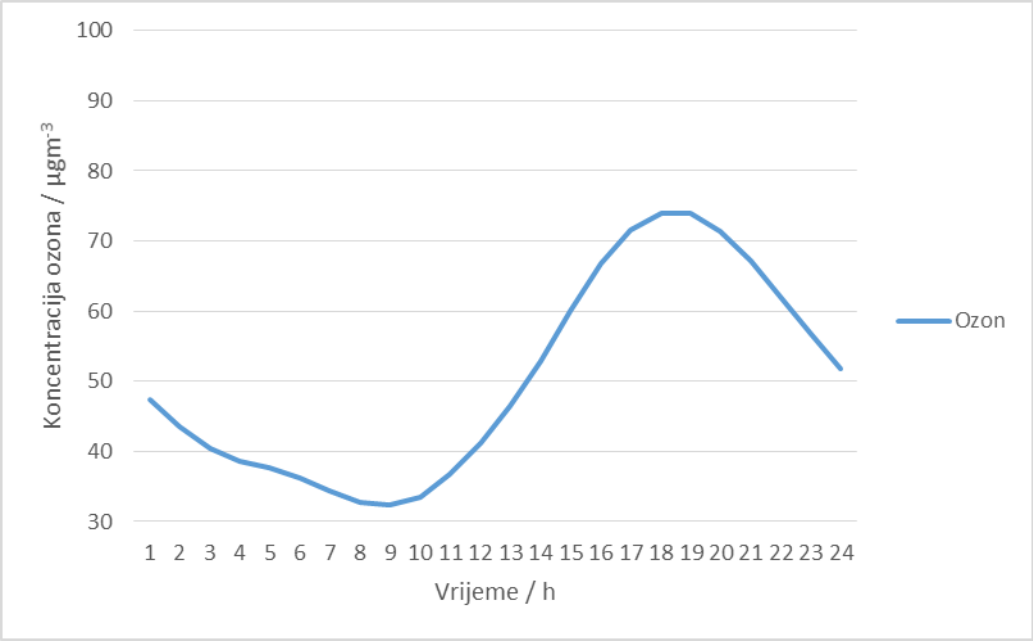
Dnevni hod ozona za Rijeku atipičnog je oblika (Slika 7). Na grafu vidimo dva pika (vrha), oko 6 i 19 sati, a minimum oko 13 što je upravo obratno od očekivanog. Međutim, raspon vrijednosti srednjih satnih koncentracija je od približno 75 – 85 $\mu gm^{-3}$, odnosno, razlike u rasponu su oko 10 $\mu gm^{-3}$ što znači da je "hod" više-manje konstantan, za razliku od npr. Osječkog čiji je raspon čak pet puta veći. Iz tog razloga, možemo zanemariti atipičnost hoda i smatrati vrijednosti ozona približno konstantnima.

## 5.3. Zagreb




Slika 8: Srednje dnevne koncentracije ozona $\mu gm^{-3}$ kroz godinu 2012 za grad Zagreb

Godišnji hod za grad Zagreb, također, prikazuje skok ozona kroz proljeće, zadržavanje maksimuma u ljeto te zatim pad pred jesen i minimum u zimu (Slika 8). Dnevne vrijednosti koncentracije ozona su prilično raznolike, ali sveukupni trend je tipičan i sukladan očekivanjima. Čak i onim danima kada je kvaliteta zraka najlošija, srednje koncentracije ozona ne prelaze vrijednost od 120 $\mu gm^{-3}$. Čak štoviše, tek kroz nekoliko dana u cijeloj godini srednje koncentracije prelaze 100 $\mu gm^{-3}$.

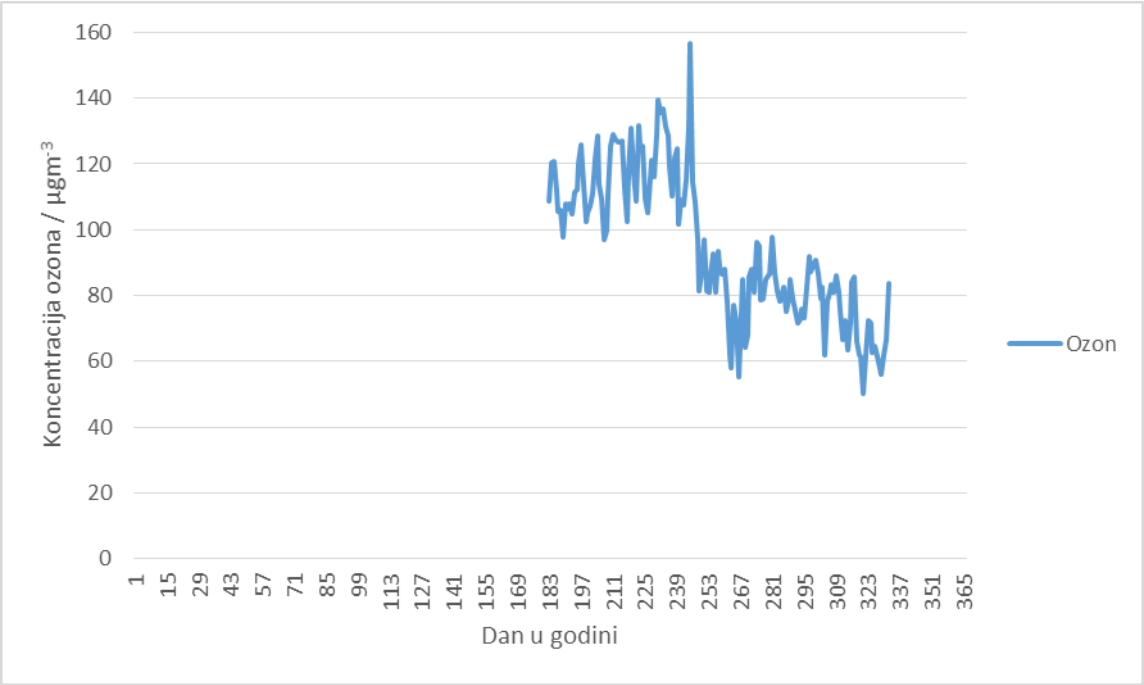



Slika 9: Prosječne satne vrijednosti koncentracije ozona u $\mu gm^{-3}$ kroz godinu 2012 za grad Zagreb

Dnevni hod za Zagreb pokazuje minimum oko 9 sati a maksimum u 18. Razlog tako kasnom maksimumu vjerojatno leži u tome što je Zagreb tipična metropola u kojoj radni dan traje dugo, a time i promet i emisija prekursora za nastanak ozona (Slika 9).

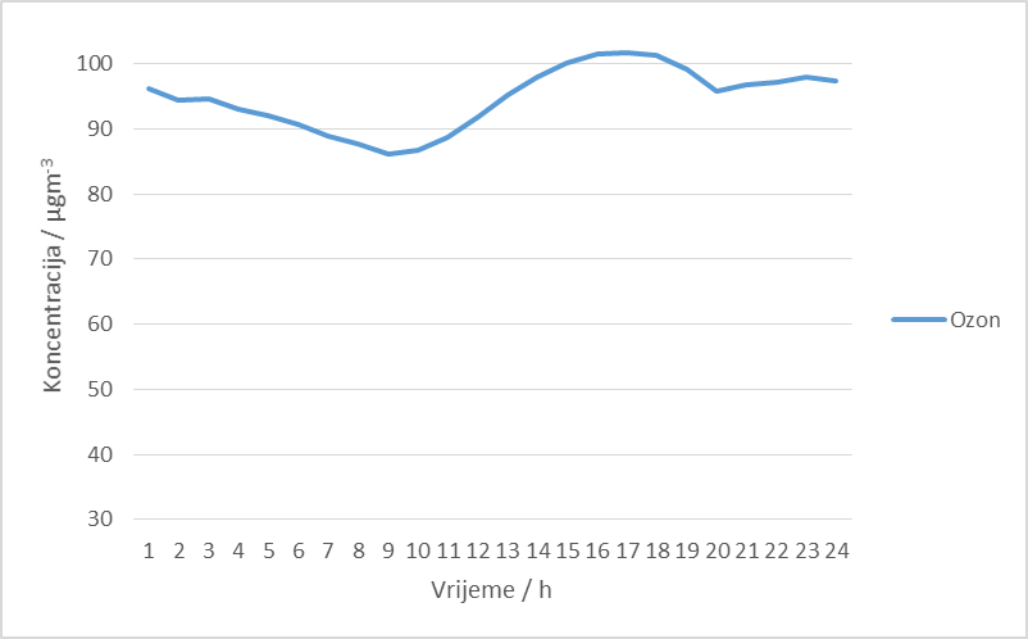
## 5.4. Dubrovnik

Za Dubrovnik nisu poznati podaci za cijelu godinu već samo za približno drugu polovicu.




Slika 10: Srednje dnevne koncentracije ozona µgm$^{-3}$ kroz godinu 2012 za grad Dubrovnik

Vrijednosti u srednjim dnevnim koncentracijama prikazuju rastući trend od oko sredine svibnja pa do početka kolovoza i kreću se oko 115 µgm$^{-3}$. Potom slijedi nagli pad u trendu na vrijednost oko 80 µgm$^{-3}$. Za razliku od Osijeka, Rijeke i Zagreba kod kojih se pad u koncentracijama ozona uočava oko sredine srpnja, malo kasniji pad u koncentracijama u Dubrovniku, odnosno početak kolovoza, je posljedica malo južnijeg geografskog smještaja. Srednje dnevne vrijednosti su prilično visoke u odnosu na ostale urbane centre.




Slika 11: Prosječne satne vrijednosti koncentracije ozona u $\mu gm^{-3}$ kroz godinu 2012 za grad Dubrovnik

Dnevni hod ozona za Dubrovnik pokazuje minimum oko 9 sati nakon čega slijedi skok čiji je vrhunac zabilježen u 17 sati (Slika 11).

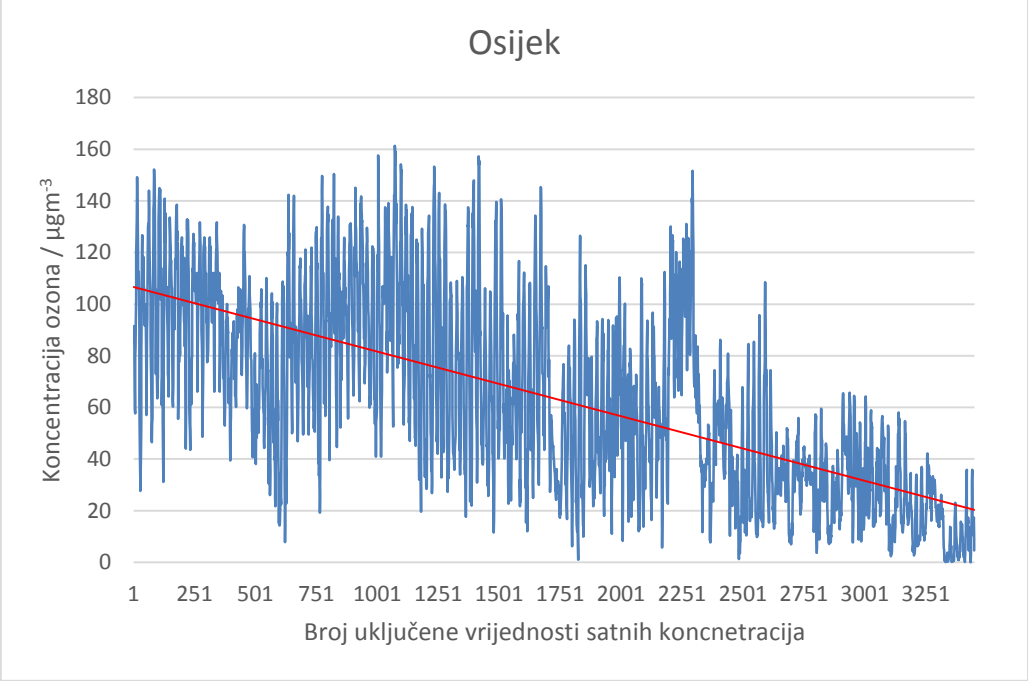
## 5.5. Vrijednosti AOT60

Kako nisu dostupni podaci o koncentracijama ozona za sva četiri grada za cijelu godinu, tako bi se izračunate vrijednosti AOT60 razlikovale u međusobnoj usporedbi. Vrijednosti za one urbane centre za koje je dostupna veća količina podataka bi bile više u odnosu na one za koje je dostupna manja količina podataka, te omjeri vrijednosti AOT60 ne bi bili realan odraz pri usporedbi zagađenja. Iz toga razloga su izračunate vrijednosti za AOT60 samo iz podataka u periodima od 1.7. do 27.11.2012. godine. Broj dostupnih satnih koncentracija u tome periodu, svih četiriju urbanih centara, podijeljen sa brojem sati u danu, daje približno 150 dana. AOT 60 za sve gradove je računat samo u tome periodu (Tablica 2).

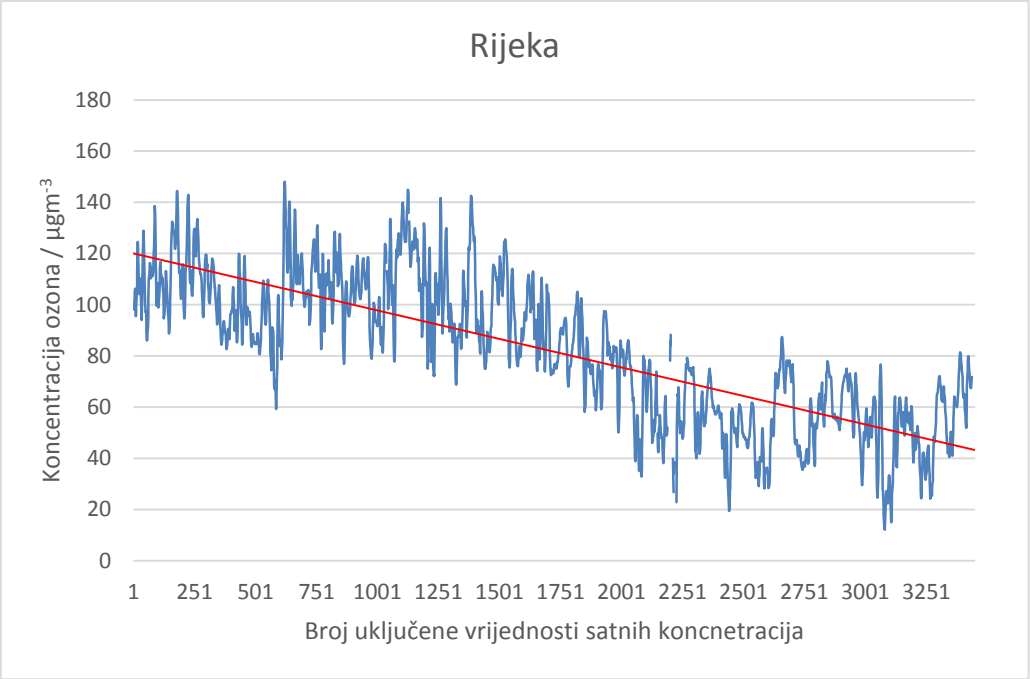
Tablica 2: Pripadajući broj uključenih satnih koncentracija u izračunu vrijednosti AOT60 te vrijednosti AOT60 za urbane centre Osijek, Rijeka, Zagreb i Dubrovnik

| Urbani centar | Broj uključenih vrijednosti satnih koncentracija | AOT60 |
|---|---|---|
| Osijek | 3600 | 1769 |
| Rijeka | 3551 | 1227 |
| Zagreb | 3588 | 1083 |
| Dubrovnik | 3600 | 3907 |

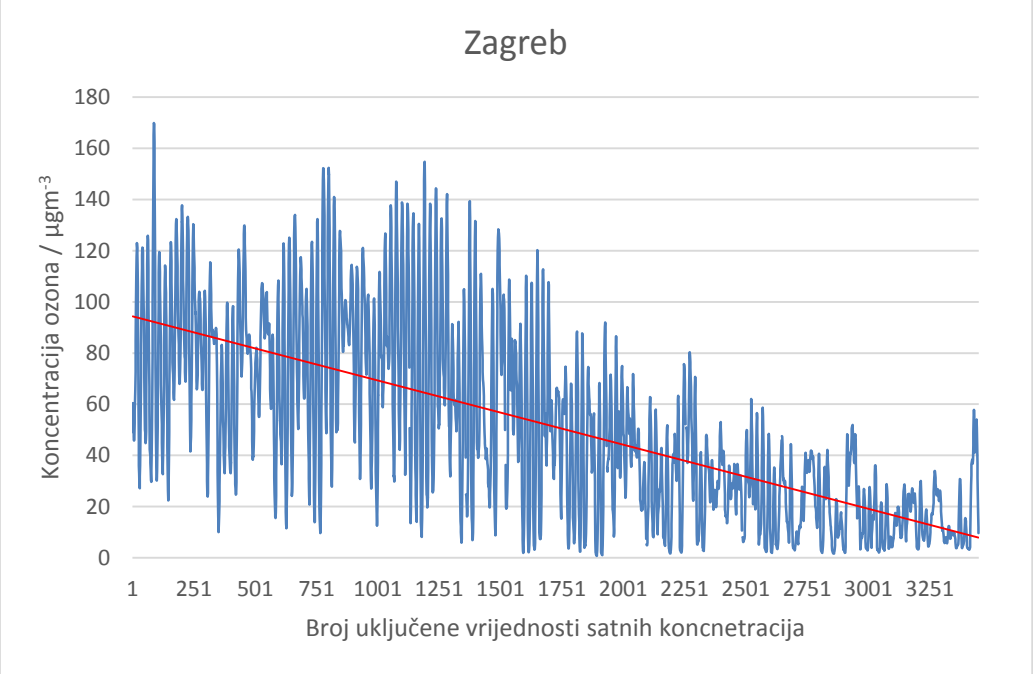
Na pripadajućim grafovima (Slika 12 – Slika 15) za svaki pojedini urbani centar, prikazan je hod vrijednosti ozona samo za period 1.7. – 27.11.2012. godine sa linijom trenda radi lakše usporedbe.



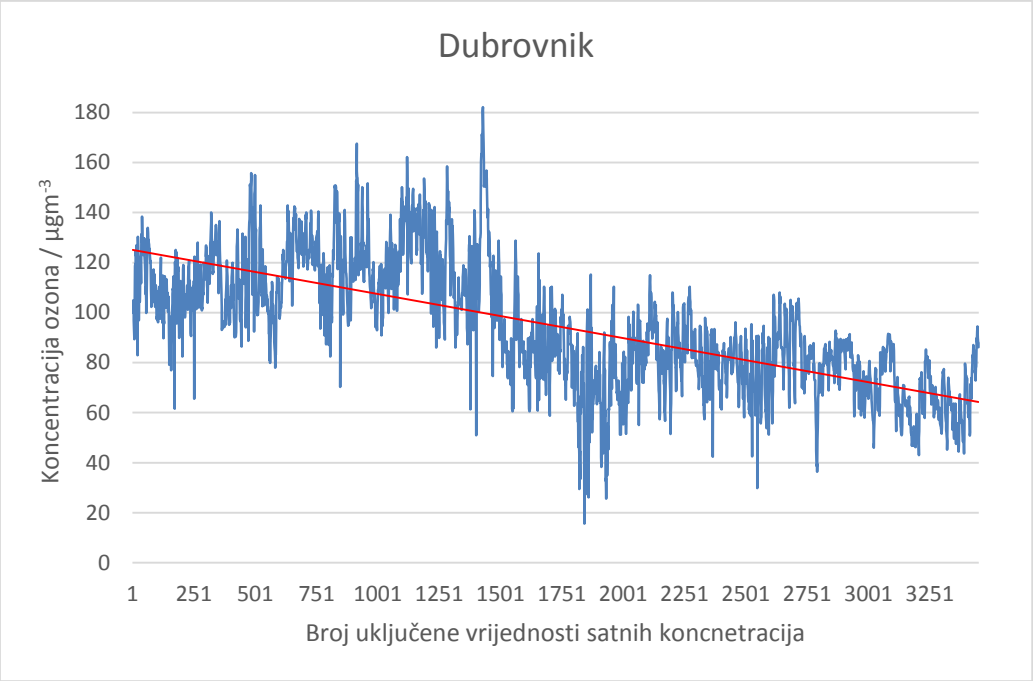

Slika 12. Kretanje satnih vrijednosti ozona za period 1.7. – 27.11.2012. godine za grad Osijek




Slika 13. Kretanje satnih vrijednosti ozona za period 1.7. – 27.11.2012. godine za grad Rijeku




Slika 14. Kretanje satnih vrijednosti ozona za period 1.7. – 27.11.2012. godine za grad Zagreb




Slika 15. Kretanje satnih vrijednosti ozona za period 1.7. – 27.11.2012. godine za grad Dubrovnik

Iz podataka u navedenom periodu, Dubrovnik se ističe s uvjerljivo najvišom vrijednosti AOT60 te najvišom linijom trenda. Najnižu vrijednost AOT60 te liniju trenda ima Zagreb, dok Rijeka i Osijek pripadaju sredini. Upravo tako možemo i razvrstati urbane centre u Hrvatskoj; na zagađenije (Dubrovnik), srednje zagađene (Rijeka i Osijek), te slabije zagađene (Zagreb). Usprkos tomu što je Dubrovnik svrstan u kategoriju zagađenijih urbanih centara u Hrvatskoj, vrijednosti AOT60 i dalje su niske u odnosu na svjetske multimilionske metropole.

Osrednja zagađenost za Rijeku i Osijek je već navedena kao očekivana na početku rada kao posljedica geografskog smještaja, naseljenosti te stupnja razvoja. Visoka zagađenost Dubrovnika također. Zanimljiva je činjenica da godišnji trend za Zagreb, te pripadajući AOT60 pokazuje niske vrijednosti s obzirom na to da je Zagreb naš najveći i najindustrijaliziraniji grad te da je emisija prekursora za nastanak ozona velika. Čak i graf sa srednjim dnevnim koncentracijama ozona kroz cijelu godinu (Slika 8) jasno pokazuje da se koncentracije zadržavaju uglavnom do 100 $\mu gm^{-3}$. Graf sa prosječnim satnim vrijednostima (Slika 9) pokazuje najniže srednje satne vrijednosti od svih četiriju urbanih centara.

## 6. Zaključak

Podaci o koncentracijama ozona obrađeni su i razvrstani na način da pokazuju godišnje, dnevne, ili trendove za samo određene periode s ciljem jasnije predodžbe o zagađenju pojedinog urbanog centra. Najveće zagađenje pokazuje grad Dubrovnik kao posljedicu najvišeg stupnja insolacije te djelomične zatvorenosti gorom Srđ. Također, obalno-morsko kruženje onečišćenih zračnih masa i slabo taloženje ozona na vodenu površinu ide u prilog povećanju koncentracija. Uz prirodne čimbenike, velik je i antropogeni faktor, naročito u ljetnim mjesecima, kada navala prometa, kao posljedica turizma, znači veliku emisiju dušikovih oksida i drugih prekursora za nastanak ozona. Time se Dubrovnik našao u kategoriji najzagađenijeg od obrađenih urbanih centara. Osrednje veliki gradovi, Osijek i Rijeka, nemaju izrazito razvijenu industriju i slabiju insolaciju zbog sjevernijeg položaja, pa zagađenje nije veliko. Također, Osijek je potpuno geografski otvoren, a Rijeku karakteriziraju snaži vjetrovi što dodatno umanjuje onečišćenost. Iznenađujuće nizak stupanj onečišćenja u Zagrebu, te općenito relativno nizak stupanj u drugim urbanim centrima, govori nam da smo pravovremeno počeli pratiti trendove u atmosferskoj kemiji te da ćemo biti spremni pravovremeno reagirati s ciljem zaštite zdravlja stanovništva Republike Hrvatske.

## Popis literature


[1] Joanne M. Alexandrovich, The dependence of monitored ozone levels on meteorology and nitrogen oxide concentrations in SW Indiana and NW Kentucky; http://www.vanderburghgov.org/Modules/ShowDocument.aspx?documentid=2513 (10.07.2015.)

[2] http://www.windows2universe.org/earth/Atmosphere/ozone_strato.html (10.07.2015.)

[3] http://www.ozonelayer.noaa.gov/science/basics.htm (10.07.2015.)

[4] B. Rani, U. Singh, A.K. Chuhan, D. Sharma, R. Maheshwari, Photochemical smog pollution and its mitigation measures, J Adv Scient Res, 2011; 2(4): 28-33

[5] S. Syri, M.Amann, W. Schopp, C. Heyes, Estimating long-term population exposure to ozone in urban areas of Europe, Environmental Pollution 113 (2001) 59-69

[6] E. Kovač-Andrić, G. Herjavić, H. Muharemović, Hlapivi ugljikovodici u graničnom sloju u Tikvešu, Park prirode Kopački rit, Kem. Ind. 62 (7-8) 235 – 293 (2013)

[7] E. Solomon, C. Martin, D. Martin, L.Berg, Biology, Cengage Learning, 2014, 1247

[8] B. Rani, U. Singh, A.K. Chuhan, D.Sharma, r. Maheshwari, Photochemical smog pollution and its mitigation measures, J Adv Scient Res, 2011; 2(4): 28-33

[9] E.K.Andrić, G.Šorgo, N.Kezele, T.Cvitaš, L.Klasnic, Photochemical pollution indicators – an analysis of 12 European monitoring stations, Environ Monit Assess (2010) 165:577–583

[10] W. J. Collins, D.S. Stevenson, C.E: Johnson, R:G: Derwent, The European regional ozone distribution and its links with the golbal scale for years 1992 and 2015, Atmospheric Environment 34 (2000) 255 – 267

[11] S.R. Wilson, K.R. Solomon, X.Tang, Changes in tropospheric composition and air quality due to stratospheric ozone depeletion and climate change, 2007, Photochemical and Photobiological Sciences, 6 (3), 301-310.

[12] P.K. Jana, D. Sarkar, D.K. Saha, S.K. Midya, Effect of cloud occurrences on tropospheric ozone over, Alipore (22.52◦N, 88.33◦E), India, J. Earth Syst. Sci. 121, No. 3, June 2012, pp. 711–722

[13] D.R. Davis C.E. Dean, Low-level tropospheric ozone, Monthly weather review, Vol 94, No 3, 179 – 182

[14] http://serc.carleton.edu/eet/aura/case_study.html (02.09.2015.)

[15] http://www.svijetosiguranja.eu/hr/clanak/2011/7/policijsko-ljeto-na-jugu-dubrovnik-spreman-za-jos-dva-milijuna-gostiju,192,5930.html (20.09.2015)