Ozon i dušikovi oksidi u atmosferi - pregledni rad

Abramić, Mirna

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:570127

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO -TEHNOLOŠKI FAKULTET

OZON I DUŠIKOVI OKSIDI U ATMOSFERI- PREGLEDNI RAD

ZAVRŠNI RAD

Mirna Abramić

Mat. br. 1433

Split, listopad 2016.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

STRUČNI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

SMJER KEMIJSKA TEHNOLOGIJA I MATERIJALI

OZON I DUŠIKOVI OKSIDI U ATMOSFERI - PREGLEDNI RAD

ZAVRŠNI RAD

Mirna Abramić

Mat. br. 1433

Split, listopad 2016.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

PROFFESIONAL STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

CHEMICAL TECHNOLOGY AND MATERIALS

OZONE AND NITROGEN OXIDES IN THE ATMOSPHERE - REVIEW

BACHELOR THEASIS

MIRNA ABRAMIĆ

Parent number: 1433

Split, october 2016.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Stručni studij kemijske tehnologije, smjer kemijska tehnologija i materijali

Znanstveno područje:prirodne znanosti

Znanstveno polje:primjenjena kemija

Tema rada je prihvaćena na IV. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

Mentor: izv. prof. dr. sc. Marija Bralić

OZON I DUŠIKOVI OKSIDI U ATMOSFERI – PREGLEDNI RAD

Mirna Abramić, 1433

Sažetak:

Ozon prisutan u stratosferi naziva se ozonskim slojem i ima ulogu zaštite od sunčevog zračenja. Dok ozon prisutan u troposferi naziva se lošim „ozonom“, i nepovoljan je za život na Zemlji. Dušikovi oksidi najvećim djelom javljaju se kao posljedica izgaranja fosilnih goriva. Ozon i dušikovi oksidi jedni su od glavnih onečišćujućih tvari u zraku. Danas su glavni faktori nastajanja fotokemijskog smoga, koji je karakterističan za zemlje u razvoju.

U radu je prikazan pregled dosadašnjih istraživanja utjecaja ozona i dušikovih oksida na kvalitetu zraka. Pregledom istraživanja možemo zaključiti da se najmanja koncentracija ozona javlja u zimskom periodu, dok se najveća javlja u ljetnom periodu. Osim ovih promjena javljaju se promjene i tijekom dana, najmanje koncentracije su tijekom noći i ranim jutarnjim satima dok su povećane koncentracije u ranim popodnevnim satima. Mjerenje dušikovih oksida i ozona provodi se uz mjerenje meteoroloških parametara: temperature, brzine vjetra, relativne vlage i barometarskog tlaka kako bi se mogle bolje usporediti sezonske varijacije.

Ključne riječi: ozon, dušikovi oksidi, pregled istraživanja

Rad sadrži:

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu :

1. Doc. dr. sc. Maša Buljac - predsjednik
2. Doc. dr. sc. Marijo Buzuk - član
3. Izv. prof. dr.sc. Marija Bralić – mentor - član

Datum obrane:

Rad je u tiskanom i elektroničnom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijskog-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Proffesional study of chemical tecnology

Scientific area: natural science

Scinetific field: applied chemistry

Thesis subjectwas approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no IV.

Mentor: izv. prof. dr. sc. Marija Bralić

Ozone and nitrogen oxides in atmophsfere - rewiev

Mirna Abramić, 1433

Abstract:

Ozone in the stratosphere is called ozone layer and has protection from UV radiation. While ozone in the troposphere is called bad ozone because it is unfavorable for life on Earth. Nitrogen oxides most part occur as a result of burning fossil fuels. Ozone and nitrogen oxides are main pollutants in the air. Today they are the main factor today the formation of photochemical smog, whic is characteristic of developing countries.

This paper presents an overview of reserch on the impact of ozone and nitrogen oxides to the air quality. Review we could conclude tha the lowest concentration of ozone occurs during the winter and the highest during the summer. Unless such changes occur and changes during the day, minimum concentrations during the night and early morning hours while the increased concentration in the early afternoon. Measuring nitrogen oxides and ozone is carried out with the temperature measurment of meteorological parametars of wind speed, relative humidity and barometric pressure to be able to compare the plants seasonal variations.

Keywords:ozone, nitrogen oxides, determination, review

Thesis contains:

Original in: croatian

Defence committee:

1.Assistant prof. dr. sc. Maša Buljac – chair person

2.Assistant prof. dr. sc. Marijo Buzuk - member

3.Full prof. dr. sc. Marija Bralić – member - supervisor

Defence date:

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35

Završni rad je izrađen u Zavodu za kemiju okoliša, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Marije Bralić, u razdoblju od lipnja do listopada 2016 god.

Zahvaljujem se mentorici, izv.prof. dr.sc. Mariji Bralić na predloženoj temi, stručnoj pomoći, susretljivosti, savjetima i uloženom trudu tijekom izrade završnog rada.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA:

- pregled dosadašnjih istraživanja utjecaja O_3 i NO_X na kvalitetu zraka u posljednjih 10 godina

SAŽETAK:

Ozon prisutan u stratosferi naziva se ozonskim slojem i ima ulogu zaštite od sunčevog zračenja. Dok ozon prisutan u troposferi naziva se lošim „ozonom“, i nepovoljan je za život na Zemlji. Dušikovi oksidi najvećim djelom javljaju se kao posljedica izgaranja fosilnih goriva. Ozon i dušikovi oksidi jedni su od glavnih onečišćujućih tvari u zraku. Danas su glavni faktori nastajanja fotokemijskog smoga, koji je karakterističan za zemlje u razvoju.

U radu je prikazan pregled dosadašnjih istraživanja utjecaja ozona i dušikovih oksida na kvalitetu zraka. Pregledom istraživanja možemo zaključiti da se najmanja koncentracija ozona javlja u zimskom periodu, dok se najveća javlja u ljetnom periodu. Osim ovih promjena javljaju se promjene i tijekom dana, najmanje koncentracije su tijekom noći i ranim jutarnjim satima dok su povećane koncentracije u ranim popodnevnim satima. Mjerenje dušikovih oksida i ozona provodi se uz mjerenje meteoroloških parametara: temperature, brzine vjetra, relativne vlage i barometarskog tlaka kako bi se mogle bolje usporediti sezonske varijacije.

SUMMARY:

Ozone in the stratosphere is called ozone layer and has protection from UV radiation. While ozone in the troposphere is called bad ozone and it is unfavorable for life on Earth. Nitrogen oxides most part occur as a result of burning fossil fuels. Ozone and nitrogen oxides are main pollutants in the air. They are the main factor today the formation of photochemical smog, whic is characteristic of developing countries.

This paper presents an overview of reserch on the impact of ozone and nitrogen oxides to the air quality. Review we could conclude tha the lowest concentration of ozone occurs during the winter and the highest during the summer. Unless such changes occur and changes during the day, minimum concentrations during the night and early morning hours while the increased concentration in the early afternoon. Measuring nitrogen oxides and ozone is carried out with the temperature measurment of meteorological parametars of wind speed, relative humidity and barometric pressure to be able to compare the plants seasonal variations.

SADRŽAJ:

UVOD.....1

1. Opći dio 2

1.1. Atmosfera.....2

1.1.1. Podjela atmosfere.....3

1.2. Onečišćenje zraka 4

1.2.1. Izvori onečišćenja zraka 4

1.3. Ozon 4

1.3.1. Problemi vezani za ozon u atmosferi.....5

1.3.2. Utjecaj povećanog sadržaja ozona 5

1.4. Dušikovi oksidi.....6

1.5.Fotokemijski ciklus NO_x, NO i O_3 7

1.6. Mjerenje kakvoće zraka u Hrvatskoj 8

1.6.1. Kategorije kakvoće zraka 9

1.7. Kontrola zraka povezana sa zakonskom regulativom 10

2. Pregled metoda određivanja 12

2.1. Metoda određivanja koncentracije ozona 12

2.2.Metoda određivanja dušikovih oksida.....13

2.3. Mjerni uređaji.....14

2.3.1. Mjerni uređaj za mjerenje dušikovih oksida u zraku.....14

2.3.2. Mjerni uređaj za mjerenje ozona u zraku.....15

3. Pregled dosadašnjih istraživanja 16

4. Zaključak.....21

5. Literatura 22

UVOD

Od postanka vatre kao prve kemijske reakcije, čovjek je svojim djelovanjem utjecao na okolinu. Ali, neke kemijske reakcije se zbivaju samostalno i bez čovjekova djelovanja. Sama riječ kemija i kemijska reakcija asociraju na onečišćenje zraka, vode, tla i na ugroženost biljnog i životinjskog svijeta. Iako je zrak neophodan za život, izloženost zagađenom zraku može dovesti do značajnih zdravstvenih problema. Čovjek može živjeti danima bez hrane, satima bez vode, ali samo nekoliko minuta bez zraka. Dnevno čovjek u prosjeku udahne 15000 litara zraka. Štetni sastojci koji su prisutni u zraku utječu na respiratorni sustav jer količina zraka koju čovjek udahne filtrira se kroz alveole. Zbog toga neophodne su stalne kontrole atmosfere u svim područjima. U proteklih nekoliko desetljeća smanjene su emisije brojnih onečišćivača, ali ipak koncentracije onečišćivača zraka još uvijek su previsoke i problemi kvalitete zraka nisu uklonjeni. Onečišćeni zrak ne poznaje granice između kontinenata ili država. On se može širiti na velike udaljenosti i pojaviti se u zaštićenim prirodnim, slabo naseljenim područjima, mjestima gdje se najmanje očekuje zbog smanjenog antropogenog utjecaja. Lebdeće čestice, dušikovi oksidi, prizemni ozon i ugljikov (IV) oksid smatraju se onečišćujućim tvarima koje najviše utječu na zdravlje ljudi i okoliš.

Ozon je plin jakog mirisa, blijedo plave boje, slabo topljiv u vodi. U velikim koncentracijama je vrlo nestabilan. Ozon je najjače oksidacijsko sredstvo poslije fluora i vrlo je otrovan. Kao kemijsku tvar ga je prvi prepoznao Christian Friedrich Schonbein 1840. godine.Kemijsku formulu O_3je odredio Jacques- Louis Soret 1867. godine.[1]

Dušikovi oksidi su niz spojeva dušika i kisika opće formule NO_xkoji nastaju oksidacijom atmosferskog dušika pri visokim temperaturnim izgaranjima ili pod utjecajem elektromagnestkog izboja. Dušikovi oksidi zagađuju zrak u gradovima, gdje nastaju u automobilskim motorima spajanjem kisika i dušika. Oni su glavna komponenta zagađenja atmosfere, uključeni su u stvaranje kiselih kiša i fotokemijskog smoga te stvaranje ozonskog sloja u stratosferi.[2]

Suvremene metode praćenja kvalitete zraka oslanjaju se na automatske analizatore koje kontinuirano i u realnom vremenu daju informacije o koncentracijama onećišćenja zraka. U Hrvatskoj danas postoji 36 automatskih postaja za praćenje kakvoće zraka koje se nalaze na području velikih gradova i indutrijskih zona[3].

1.OPĆI DIO

1.1.Atmosfera

Atmosfera je plinoviti omotač koji okružuje Zemlju. Ona je dinamički sustav i u njoj se neprestano odvijaju reakcije, kako fizičke tako ikemijske. Klimatski sustav, kao i cirkulacija u atmosferi su rezultati dinamičke ravnoteže. Kao posljedica ljudskih djelatnosti i korištenja modernih tehnologija sve više dolazi do promjena dinamičkih procesa u atmosferi. Kao rezultat toga javlja se povećana razina stakleničkih plinova u atmosferi, što dovodi do velikog problema današnjice, globalnog zatopljenja, te do povećanja prosječne temperature na površini Zemlje. Uloga atmosfere je da štiti život na Zemlji apsorbirajući UV-zračenje.

Atmosfera je:- izvor kisika za disanje

-izvor ugljikova(IV) oksida za fotosintezu zelenih biljaka

-izvor oborina

-izolacija od hladnog svemira

Točna joj debljina nije poznata, već otprilike se proteže do 3000 km iznad površine Zemlje, a oko 99,999% ukupne mase nalazi se unutar 90 km iznad Zemljine površine. Ona ne završava naglo već polagano postaje rjeđa i nestaje u svemiru.

1.1.1. Podjela atmosfere

Nekoliko je načina podjele atmosfere, a jedna od njih je vertikalna podjela prema promjeni temperature. Prema toj podjeli atmosfera se dijeli na: troposferu, stratosferu, mezosferu i termosferu.[4]

Troposfera

Troposfera zauzima oko 80% masenog udjela Zemljine atmosfere. Najniži je, najgušći i najtopliji dio Zemljine atmosfere. Vremenske nepogode i formiranje oblaka uglavnom se odvijaju u slojevima troposfere. U njoj se uglavnom nalazi sva vodena para.[4]

Stratosfera

Sloj koji se nalazi iznad troposfere,između troposfere i mezofere. Kako raste tako se povećava temperatura. Prostire se od troposfere do visine od 40 km. Stratosfera sadrži oko 90% atmosferskog ozoona, koji apsorbira ultraljubičaste zrake i zagrijava slojeve zraka.[4]

Mezosfera

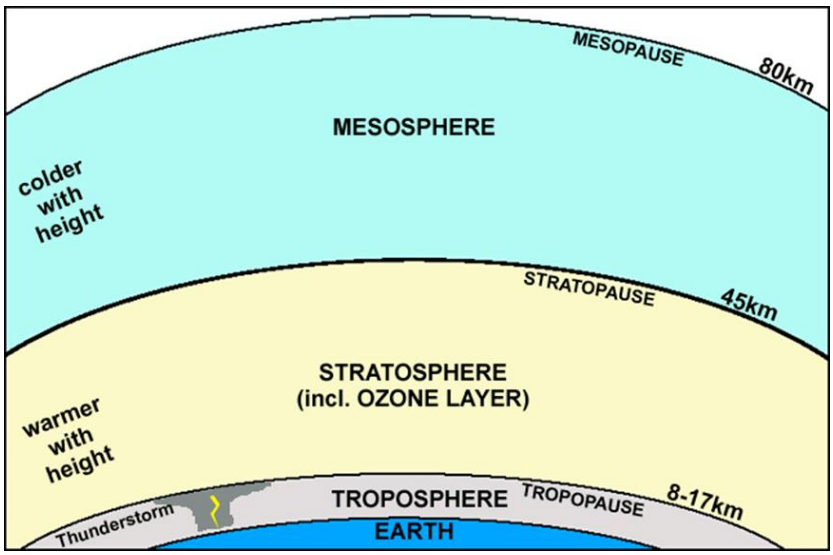
Sloj koji se nalazi između stratosfere i ispod termosfere. Prostire se u visinu od 40 do 80 km. Temperatura u mezosferi opada s visinom.[4]

Termosfera

Termosfera je najveći sloj u Zemljinoj atmosferi, između mezosfere i egzosfere. U termosferi je zrak iznimno rijedak, tako da se značajke atmosfere slabo osjete. Porastom visine raste i temperatura.[4]

Egzosfera

Sloj koji je smješten iznad termosfere, i ona predstavlja kontakt između svemira i Zemlje Sadrži jako malo plinova vodika i helija, i zrak je izuzetno razrjeđen.[4]



Slika 1. Podjela atmosfere

1.2Onečišćenje zraka

Onečišćenje zraka nanosi štetu ljudskom zdravlju i ekosustavima. Onečišćenje zraka je problem na globalnoj, europskoj i lokalnoj razini. Onečišćujuće tvari ispuštene u jednoj zemlji mogu atmosferom dospjeti u druga mjesta, gdje mogu uzrokovati ili doprinjeti lošoj kvaliteti zraka.

Lebdeće čestice, dušikovi oksidi i ozon danas se smatraju trima onečišćujućim tvarima koje najviše utječu na ljudsko zdravlje. Dugotrajna izloženost i izloženost tijekom najveće koncentracije ovih onečišćujućih tvari može doprinjeti do narušavanja zdravlja respiratornog sustava ili do prerane smrti.[5]

1.2.1. Izvori onečišćenja zraka

Postoje brojni izvori onečišćenja zraka, antropogenog utjecaja kao i prirodnog podrijetla:

- izgaranje fosilnih goriva za proizvodnju električne energije, promet, industrija i kućanstva

- industrijski procesi i uporaba otapala (kemijska industrija)

- poljoprivreda

- obrada otpada

- erupcije vulkana, prašina nanesena vjetrom, raspršena morska sol i emisija hlapivih organskih spojeva iz biljaka primjeri su prirodnih izvora emisijia[5]

1..3. Ozon (O_3)

Ozon je troatomna molekula kisika. Ozon je snažan oksidirajući kemijski spoj. Na Zemlji ne postoje veliki antropološki izvori ozona. On tvori vitalni sloj u stratosferi koji nas štiti od negativnog efekta ultraljubičastih zraka sa Sunca. Količina ozona u atmosferi je relativno mala, maksimalna koncentracija ne prelazi 0,001 %.[1]

Uz pozitivan efekt stratosferskog ozona, prisutnost ozona u nižim slojevima atmosfere (u troposferi) može u povišenim koncentracijama imati štetan utjecaj na ljudsko zdravlje i rast biljaka. Ozon iritra respiratorne organe, dovodi do pojačanog kašlja, iritacije nosa i grla, poteškoća u disanji i bolove u prsima.

Negativan utjecaj ozona je i u smanjenju otpornosti na infektivne bolesti zbog djelomične destrukcije plućnog tkiva. Vjeruje se da dugotrajna izloženost ozonu uzrokuju brže starenje plućnog tkiva. Ipak ozon ima najsnažniji efekt na ljudsko zdravlje kao dio fotokemijskog smoga. Ozon je sekundarni onečišćivać, jer se primarno stvara u kompleksnoj reakciji između NO_x i ugljikovodika. Ozon i NO_x su glavni faktori kod stvaranja fotokemijskog smoga, koji je osobit u zemljama u razvoju.



Slika 2. Rezonantni hibrid strukture ozona

1.3.1. Problemi vezani za ozon u atmosferi

Jedan od problema su ozonske rupe, odnosno smanjenje ozona u polarnoj stratosferi. Drugi problem je fotosmog, tj. Povećanje volumnog udjela ozona u prizemnom zraku velikih urbanih područja. Uzročnik ovih problema je antropogena vrsta, a oba problema donose veliki broj štetnih posljedica.[6]

1.3.2. Utjecaj povećanog sadržaja ozona:

Kada se spomene ozon uglavnom se pomisli na ozon koji je prisutan u stratosferi i koji je koristan, jer formira sloj koji apsorbira dio štetnog ultraljubičastog zračenja. Stalnim mjerenjima koncentracija ozona u stratosferi utvrđeno je da se ona smanjuje što uvjetuje nastajanje ozonskih rupa.

Glavni reaktanti tog reakcijskog mehanizma su dušikovi oksidi i freoni. Povećanje dušikovih oksida u stratosferi može biti uzrokovano ispušnim plinovima aviona. Freoni su inertni u troposferi i kao spojevi malih masa sporo difundiraju u stratosferu gdje dolazi do njihove fotodisocijacije i izdvajanje atoma klora i broma koji direktno sudjeluju u katalitičkom razaranju ozona.

S obzirom da raspodjela ozona nije homogena u najnižim slojevima atmosfere, vrše se sustavna mjerenja koncentracija troposferskog ozona, koja imaju cilj određivanja njegove

vremenske i prostorne raspodjele. Na taj način se olakšava put ka pronalaženju njegovih izvora i mogućnosti izbjegavanja posljedica, za životnu sredinu koje bi mogle biti prouzrokovane tim porastom koncentracije ozona. Na raspodjelu ozona utječu: temperatura, vlažnost zraka, smjer i brzina vjetra, dužina trajanja i intenzitet sunčanog perioda tjekom dana. Najmanja koncentracija ozona se javlja u zimskom periodu, dok najveća u ljetnom periodu. Osim ovih promjena javljaju se promjene tjekom dana, najmanje koncentracije su tjekom noći i ranim jutarnjim satima dok su povećane koncentracije u ranim popodnevnim satima.

Ozon je jak oksidans te kao takav ispoljava svoje štetno djelovanje na čovjeka, biljke, životinje i sve ono što nas okružuje. Štetno djelovanje ozona na čovjeka ispoljava se napadom na sluznicu dišnog sustava i alveola. Kašalj, suhoća grla i bol u prsnom košu prouzrokovani su pri kratkotrajnim izlaganjima utjecaja ozona. Pri koncentracija od 100 ppb stvara se osjećaj umora tjekom fizičke aktivnosti, dok dugotrajno izlaganje izaziva oštećenja pluća. Posebno su djeca i kronični bolesnici osjetljivi na djelovanje ozona.

Ozon u kombinaciji sa sumoporovim dioksidom i dušikovim oksidima doprinosi više od 90% u ukupnim gubitcima prihoda poljoprivrede.

Ozon svoje oksidacijsko djelovanje i destruktivno djelovanje pokazuje uništavanjem većine organskih boja, muzejskih eksponata, tekstila snitetičkih vlakana, raznih gumenih, plastičnih i drugih materijala.

Povećanjem sadržaja ozona u troposferi povećava se oksidacijska sposobnost atmosfere. Plinovi koji nastaju procesima izgaranja SO_x i NO_x oksidiraju sve do najstabilnijih oksida koji se pretvaraju u kapljicama vode u sumpornu i dušičnu kiselinu, koje su jake kiseline. Na taj način se stvaraju kisele kiše, koje su izuzetno štetne za vegetaciju a tako i za različite objekte i predmete.[7]

1.4. Dušikovi oksidi (NO_x)

Goriva koja sadrže dušik prilikom sagorijevanja stvaraju elementarni dušik, a udio dušika koji ne podliježe pretvorbi stvara dušikov (II) oksid, NO. Potom je moguća oksidacija NO u dušikov (IV) oksid, NO_2 te su ovi spojevi združeni pod kemijskom oznakom NO_x.[8]

Dušikov (IV) oksid ima sposobnost otpuštanja kisikovih atoma prema reakciji:

$$NO_2 \rightarrow NO + O \qquad (1)$$

Jaka veza N ≡ N čini molekulu dušika inertnom i kemijski vrlo stabilnom, što znači da nije uključena u kemijske reakcije troposfere i stratosfere. Neki od važnijih spojeva u tragovima u atmosferi su dušikov (I) oksid, N_2O, dušikov (II) oksid, NO, dušikov (IV) oksid, NO_2, dušična kiselina HNO_3 i amonijak, NH_3. NO se emitira iz prirodnih i antropogenih izvora, dok NO_2 u atmosferu dolazi procesima sagorijevanja ili se stvara oksidacijom NO.[8]

Dušikovi oksidi (NO i NO_2) su plinovi crveno smeđe boje oštrog mirisa, najčešće nastaju kao ispušni plinovi u prometu. Velike koncentracije smanjuju sposobnost vida te povećavaju rizik od akutnih i kroničnih bolesti respiratornog sustava.[8]

1.5 Fotokemijski ciklus NO_2, NO i O_3

Za nastajanje ozona potrebna je Sunčeva energija. Kako je ozon toksičan za žive organizme ovaj ozon još se naziva i „ loš ozon“. Niz reakcija počinje kada molekula NO_2 apsorbira energiju svjetla te se raspada na NO i O. Tada počinje ciklus reakcija između NO_2, NO, O_3 i O_2. [6]

Ozon nastaje kao rezultat fotolize NO_2 pri valnim duljinama manjim od 424 nm :

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

Atom kisika koji je nastao u reakciji (2) vrlo je reaktivan i reagira s molekulom kisika pri čemu nastaje ozon :

$$O + O_2 + M \rightarrow O_2 + M \qquad (3)$$

Ozon koji je nastao reakcijom (3) reagira s NO i obnavlja NO_2 :

$$O_2 + NO \rightarrow NO_2 + O_2 \qquad (4)$$

U atmosferi gdje su prisutni samo dušikovi oksidi, NO_2, bez reaktivnih ugljikovodika, pretvorba NO_2 u ozon je u ravnoteži i s povratnom reakcijom pretvorbe NO u NO_2 pri čemu se troši nastali ozon, tako da je rezultat ciklusa određeno zagrijavanje atmosfere zbog apsorpcije svjetla. Reaktivni ugljikovodici u zraku mogu napraviti pretvorbu NO u NO_2 bez prisutnosti ozona koji je inače potreban za tu reakciju.[6]

Tjekom noći NO_2 ne fotolizira, već reagira s ozonom i daje reaktivni nitratni radikal, NO_2*.

Nitratni radikal je jak oksidans čija je koncentracija noću relativno visoka. Reakcija koja daje nitratni radikal je :

$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$(5)

NO_3 danju vrlo brzo apsorbira sunčevo zračenje:

$NO_3 + h\nu \rightarrow NO + O_2$(6)

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

Nitratni radikal u reakciji s dušikovim (II) oksidom prelazi u dušikov (IV) oksid :

$NO_3 + NO \rightarrow 2\ NO_2$ (8)

Noću se koncentracija NO približava nuli jer reagira s ozonom.

Udio ozona u atmosferi ovisi o omjeru NO/NO_2, međutim kod CO ciklusa polako se oksidira NO u NO_2 i na taj način posredno utječe na razinu koncentracije ozona. Ozon u donjem sloju nastaje zbog fotokemijskih reekcija u atmosferi koja je bogata dušikovim oksidima, NO i NO_2. Dušikovi oksidi u atmosferu dospjevaju najčešće kao posljedica ljudskih aktivnosti, najveća emisija nastaje izgaranjem fosilnih goriva, odnosno ispušnih plinova automobila, zatim od dobivanja energije i industrijskim procesima. Modernizacijom i uvođenjem katalizatora u automobile nije se smanjila koncentracija ozona.[6]

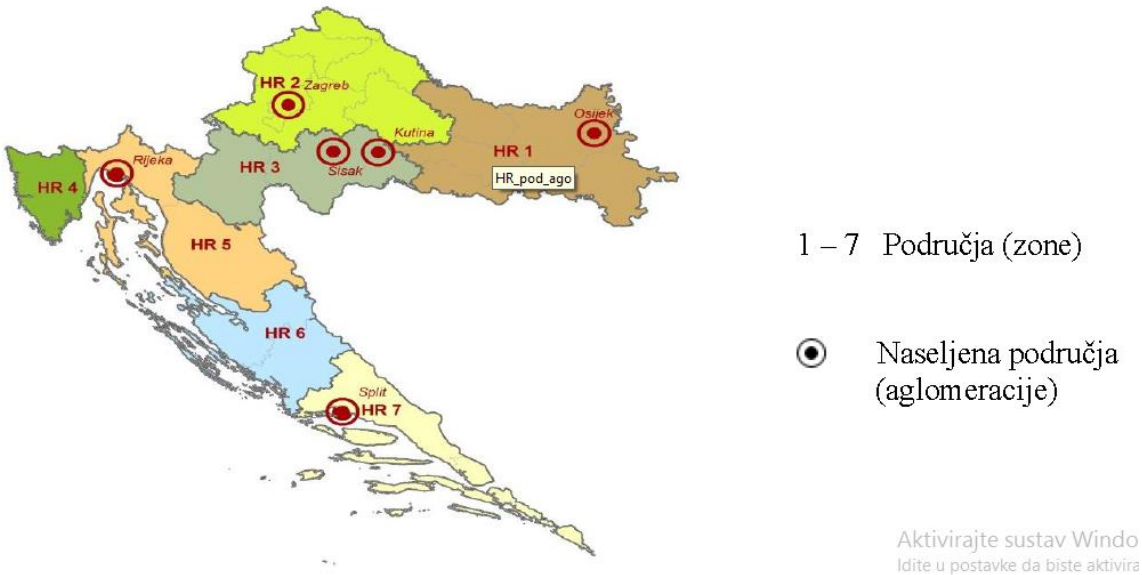
1.6. Mjerenje kakvoće zraka u Hrvatskoj

U Republici Hrvatskoj kakvoća zraka prati se na temelju podataka izmjerenih na mjernim postajama državne mreže i lokalnih mreža za trajno praćenje kakvoće zraka na ukupno 139 postaja, od čega je 36 automatskih, 39 klasičnih, a 64 postaje mjere samo ukupnu taložnu tvar. Obrađeni podatci sa svih postaja objavjuju se u godišnjim izvješćima o praćenju kakvoće zraka na području Republike Hrvatske koja izrađuju Agencija za zaštitu okoliša (AZO).

U Repulici Hrvatskoj najraširenij problem je onečišćenje zraka lebdećim česticama aerodinamočnog promjera manjeg od 10 μm (PM_{10}).

Za potrebe praćenja kakvoće zraka Republika Hrvatska je podjeljena u sedam područja (zona) i šest naseljenih područja (aglomeracija) prema uredbi o određivanju područja i naseljenih područja prema kategorijama kakvoće zraka (NN, broj 68/2008). Područja (zone)

obuhvaćaju površine jedne ili više županija, a naseljena područja veće gradove: Zagreb, Rijeka, Split; Osijek, Sisak, Kutina.[9]



Slika 3. Prikaz područja (zona) i naseljenih područja (aglomeracija) u Republici Hrvatskoj

Aglomeracija (naseljeno područje) – područje s više od 250 000 stanovnika ili područje s manje od 250 000 stanovnika, a gustoća je stanovništva veća od prosječne u RH ili je kvaliteta zraka znatno narušena te je nužna ocjena i upravljanje kvalitetom zraka.[9]

Zona (područje) – jedan od razgraničenih djelova teritorija RH, od ostalih takvih djelova, koji predstavljaju funkcionalnu cjelinu s obzirom na praćenje, zaštitu i poboljšanje kvalitete zraka te upravljanje kvalitetom zraka.[9]

1.6.1 Kategorije kakvoće zraka

Kategorije kakvoće zraka utvrđuju se za svaku onečišćujuću tvar posebno i odnose se na zaštitu zdravlja ljudi, kakvoću življena, zaštitu vegetacija i ekosustava. Kategorije kakvoće zraka određuju se jedanput godišnje za proteklu kalendarsku godinu. Određuju se s obzirom na propisane granične vrijednosti i tolerantne vrijednosti.

I kategorija – čisti ili neznatno onečišćeni zrak – nisu prekoračene granične vrijednosti (GV) kakvoće zraka niti za jednu onečišćujuću tvar

II kategorija- umjereno onečišćen zrak – prekoračene su granične vrijednosti (GV) za jednu ili više onečišćujućih tvari, a nisu prekoračene tolerantne vrijednosti (TV) za jednu ili više vrijednosti

III kategorija– prekomjerno onečišćen zrak – prekoračene su tolerantne vrijednosti (TV) za jednu ili više onečišćujućih tvari.[10]

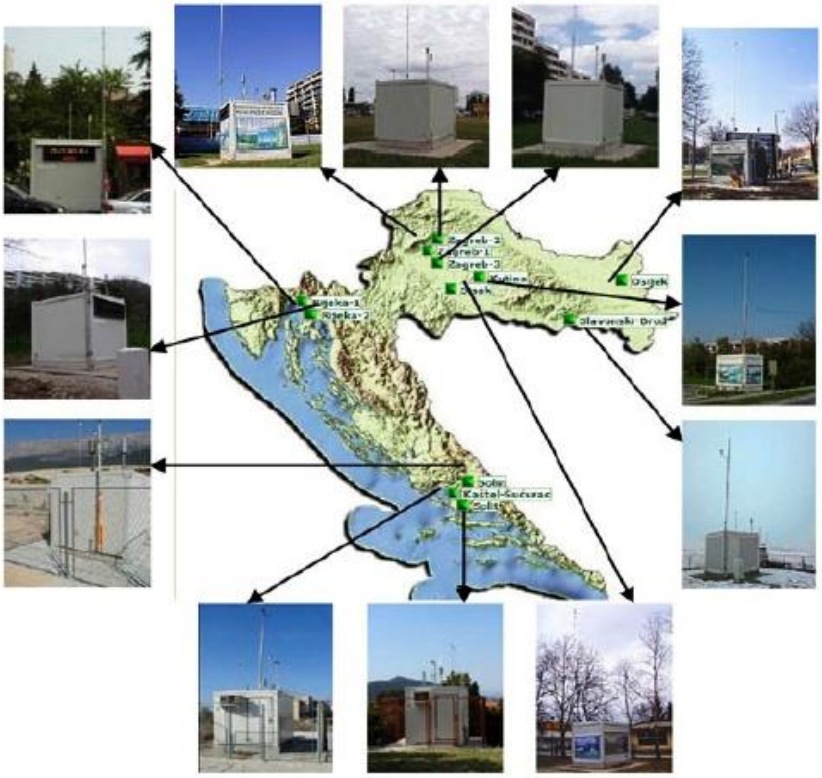
Granična vrijednost (GV) je granična razina ispod koje, na temelju znanstvenih spoznaja ne postoji ili je najmanji mogući, rizik štetnih učinaka na ljudsko zdravlje i/ili okoliš u cjelini i jednom kada je postignuta ne smije se prekoračiti.[9]

Tolerantna vrijednost (TV) je granična vrijednost uvećana za granicu tolerancije.[9]

1.7.Kvaliteta zraka povezana s zakonskom regulativom

Republika Hrvatska postala je 1991. godine stranka Konvencije o dalekosežnom prekograničnom onečišćenju zraka iz 1979. godine (LRTAP Konvencija), te Protokola Konvencije o zajedničkom praćenju i procjeni dalekosežnog prekograničnog prijenosa onečišćujućih tvari u Europi (EMEP protokol). Time je Republika Hrvatska postala obvezna izrađivati svoje godišnje proračune o emisiji onečišćujućih tvari u zrak na području države. Proračun se provodi prema EU metodologiji EMEP/CORINAIR. Sukladno Zakonu o zaštiti zraka (NN 130/11, NN 47/2014), te Pravilniku o praćenju kvalitete zraka (NN 3/13), obveza Agencije za zaštitu okoliša je izrada Godišnjeg izvješća o praćenju kvalitete zraka na području Republike Hrvatske. Izvješće se izrađuje u tekućoj godini za proteklu kalendarsku godinu.Sadrži ocjenu kvalitete zraka u zonama iaglomeracijama s mjernih mjesta definiranih člankom 4. Uredbe o utvrđivanju popisa mjernih mjesta za praćenje koncentracija pojedinih onečišćujućih tvari u zraku i lokacija mjernih postaja u državnoj mreži za trajno praćenje kvalitete zraka (NN 22/14), te obuhvaća podatke o koncentracijama slijedećih onečišćujućih tvari u zraku: sumporovog dioksida (SO_2), dušikovog dioksida (NO_2), lebdećih čestica (PM_{10} $PM2_{,5}$), olova,benzena, ugljikovog monoksida (CO), prizemnog ozona (O_3) i prekursora prizemnog ozona (hlapivi organski spojevi – HOS-evi), arsena, kadmija, žive, nikla, benzo(a)pirena (BaP) i drugih policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAU), pokazatelja prosječne izloženosti za $PM_{2,5}$(PPI), te kemijskog sastava $PM_{2,5}$. Cilj je smanjenje emisija onećišćujućih tvari u zrak, kako na globalnom planu, tako i u Hrvatskoj, u skladu s nacionalnom Strategijom zaštite okoliša i Nacionalnim planom djelovanja za okoliš (N.N.46/02). U Republici

Hrvatskoj se temeljem Zakona o zaštiti zraka, te Pravilnika opraćenju kvalitete zraka mjerenje onecišćujućih tvari u zraku obavlja u državnoj mreži zatrajno praćenje kvalitete zraka (radom državne mreže upravlja Državni hidrometeorološkizavod, pod stručnim nadzorom Ministarstva zaštite okoliša i prirode), te u lokalnim mrežama (u nadležnosti županija, Grada Zagreba, gradova i općina). Provedbeni propisi doneseni na temelju Zakona o zaštiti zraka, pravno uređuju glavna područja zaštite zraka: praćenje, procjenjivanje i izvješćivanje o kvaliteti zraka, sprječavanje i smanjivanje onećiščenosti zraka, granične vrijednosti emisija onećišćujućih tvari iz nepokretnih izvora, praćenje emisija onečišćujućih tvari, zahtjeve na tehničke uređaje i gorivo, ukidanje potrošnje tvari koje oštećuju ozonski sloj, te ublažavanje i prilagodbu klimatskim promjenama.[11]



Slika 4. Državna mreža postaja za trajno praćenje kvalitete zraka

2. PREGLED ODREĐIVANJA OZONA I DUŠIKOVIH OKSIDA:

2.1. Mjerenje koncentracije ozona

Za određivanje koncentracije ozona u zraku koriste se kemijsko oksidacijske tehnike ili instrumentne tehnike. Kemijske tehnike su zasnovane na primjeni ozonske oksidacije kalijeva jodida i dopunskim redukcijskim procesima uz filtraciju primjenom natrijeva tiosulfata. Instrumentne tehnike su: amperometrijske, kemiluminiscencijske i apsorpcijske tehnike.

Korištenje alkalnog kalijevog jodida oksidacijske promjene na korištenom kalijevom jodidu su mjera koncentracije ozona u zraku. Ova metoda je dugo korištena kao referentna metoda, ali je njena primjena izazivala dosta problema, jer je proces oksidacije kalijeva jodiida osjetljiv na djelovanje drugih oksidansa koje nije moguće isključiti tokom ozonskog procesa oksidacije, tako da i oni utječu na rezultate mjerenja. Proces kemijske analize je relativno spor tako da se ova metoda ne može primjeniti za kontinuranu i automatsku kontrolu koncentracije ozona.

Amperometrijske tehnike su zasnovane na praćenju oksidacijskih promjena električnih osobina korozivnih materijala, pa ima iste nedostatke kao i metoda primjene kalijeva jodida. Korišteni korozivni materijali se moraju postavljati unutar senzorske ćelije instrumenta. Iskustvo je pokazalo da prisutstvo kiseline u ćeliji dovodi do samouništenja senzorske ćelije.

Kemiluminiscencijske tehnike su zasnovane na kemijskoj reakciji između ozona i etilena pri čemu se regenerira svjetlost čiji se intenzitet zračenja može mjeriti. Osnovni nedostatak je nemogućnost izoliranja utjecaja drugih tvari u zraku koji utječu na luminiscenciju etilena. Osnovni problem je laka zapaljivost etilena.

Apsorpcija UV-zračenja je najpouzdanija metoda mjerenja koncentracije ozona. Mjerenje UV- zračenja (λ= 254 nm) razmjerno je koncentraciji ozona prema Beer-Lambertovom zakonu :

$$I = I_0 \exp (- \alpha L)$$

I = intenzitet zračenja nakon apsorpcije ozona

I_0 = intenzitet zračenja kod nulte kocentracije ozona

α = koeficijent apsorpcije

L = duljina puta kroz tvar

Ova metoda omogućava mjerenje bez primjene složenih i skupih kemikalija, te služi i za primjenu mjerenja visokih i niskih koncentracija ozona. Vrijednost koeficijenta apsorpcije ozona može se odrediti sa velikom točnošću i služi kao osnova za izračunavanje koncentracije ozona u mjernoj ćeliji. Cirkulacija plinova u mjernoj ćeili se može kontrolirati, tako da se eliminiraju ili kompenziraju utjecaji drugih tvari u zraku. Sve je to prednost ove metode, pa je ona postavljena kao referentna metoda za određivanje koncentracije ozona u zraku.[12]

2.2. Mjerenje koncentracije dušikovih oksida

Koncentracija dušikovih (IV) oksida (NO_2) se u zraku određuje fotometrijski mjernjem intenziteta svjetla, na valnim duljinama većim od 600 nm što je rezultat kemiluminiscencije tijekom reakcije dušikovog oksida (NO) i ozona. Dušikov (IV) oksid (NO_2)se kvantitativno smjanjuje na NO u konverteru. NO koji obično postoji u asocijaciji s NO_2 , prolazi kroz pretvarač nepromjenjen, rezultirajući ukupnom koncentracijom dušikovih oksida (NO i NO_2). Udio vanjskog zraka također reagira s ozonom bez prolaska kroz konverter, pri čemu se koncentracija NO mjeri. Ta vrijednost se oduzima od NO_x koncentracije koju daje koncentracija NO_2.[13]

Mjerenje dušikovog oksida(NO) i mjernje dušikovog (IV) oksida i dušikovog oksida(NO) može se obaviti i istodobno u sustavu s dvotrukim kanalom za detekciju ili ciklički s jednim sustavom kanala dok vrijeme trajanja ciklusa nije veće od jedne minute.[13]

NO je relativno nestabilna molekula koja će oksidirati u NO_2 posebno u prisutnosti O_3. ta reakcija proizvodi jednu količinu svjetla za svaku molekulu NO koja je reagirala.

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 + h\nu \qquad (9)$$

2.3. Mjerni uređaji :

2.3.1. Mjerni uređaj za mjerenje dušikovih oksida u zraku:



Slika 5. EAS 200

Mjerni uređaj radi na principu kemiluminiscencije. U kemijskoj reakciji dušični oksid (NO) i ozon (O_3) reagiraju, te se stvara dušični dioksid (NO_2) u povišenom energetskom stanju i molekula kisika (O_2). Molekula dušikovg dioksida u povišenom energetskom stanju emitira elektromagnetsko zračenje (u vidljivom spektru, te u infracrvenom spektru). Fotomultiplikatori i elektronička oprema služe za kvantificiranje količine fotona proizvedenih u kemijskoj reakciji. Koncentracija NO-a je proporcionalna elektromagnetskom zračenju. Određivanje koncentracije dušikovog dioksida (NO_2) počinje sa konverzijom dušikovog dioksida u dušikov oksid. To se može postići u pretvaraču izgrađenom od molibdena (eng. Molybdenum) koji se grije na povišenu temperaturu (315°C). Nakon pretvorbe dušikovg dioksida u dušikov oksid provodi se prethodno opisana procedura za određivanje koncentracije dušikovog oksida. Koncentracija NO-a je proporcionalna koncentraciji NO_2 (prije nego što je bio pretvoren u dušikov oksid), te se određivanjem koncentracije NO-a može odrediti koncentracija NO_2 u zraku.[14]

Kemiluminiscencija je kemijski proces tijekom kojega se emitira svjetlost, a u određenim slučajevima se stvara i toplina.[14]

2.3.2. Mjerni uređaj za mjerenje koncentracija ozona u zraku



Slika 6. EAS 400

Mjerni uređaj radi na principu ultraljubičaste fotometrije. Ultraljubičasto zračenje valne duljine 254 nm prolazi kroz uzorak zraka gdje molekule ozona absorbiraju elektromagnetsko zračenje. Pomoću vakumske diode se mjeri ultraljubičasto zračenje. Koncentracije ozona se računaju pomoću podataka o absorbiranom elektromagnetskom zračenju, temperaturi uzorka zraka i tlaku uzorka zraka.[14]

3. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

Kontinurianim mjerenjem dušikovog oksida (NO), dušikovog (IV) oksida (NO_2), dušikovih oksida (NO_x) i ozona (O_3) provedeno u Tianjinu od 8.rujna do 15. listopada 2006. godine. dobiveni podatci su iskorišteni za istraživanje odnosa između distribucije O_3 i njegove povezanosti s koncentracijama NO, NO_2, NO_x. Izmjerena koncentracija onečišćenih tvari u promatranom području mjenja se u funkciji vremena tjekom dana. Dnevni ciklus prizemnog ozona sredinom dana je maksimalne koncentracije a tjekom noći minimalne koncentracije. Nadalje, dokazan je uzajaman odnos O_3, NO, NO_2 i NO_x. Ali također je nađena razlika u razini kisika (O_3 i NO_2) s NO_2. Vidljivo je da je koncentracija oksida na zadanom području podjeljena na dva djela: jedan neovisan, a drugi ovisan o koncentraciji NO_2. Onaj neovisni može se smatrati kao regionalni doprinos za oko 20 ppb u Tianjinu. Pronađena je različita koncentracija NO, NO_x i O_3 radnim danom i vikendom, dok se koncentracija NO_2 nije mijenjala.[15]

Opadanje koncentracije NO_x na gradskim mjernim postajama u Njemačkoj u skladu je sa smanjenjem emisije NO_x iz cestovnog prometa. Međutim izmjerene koncentracije NO_2 konstantne su diljem Zemlje. U 2010. godini na više od polovice urbanih mjernih postaja u Njemačkoj zabilježeno je da je koncentracija NO_2 premašila Europsku graničnu vrijednost od 40 μg/m3 (20 ppb) NO_2. Slična istraživanja su pronađena diljem zemalja Europske unije. Omjer emisije NO_2/ NO_x značajno se povećala tjekom posljednja dva desetljeća. Sekundarni NO_2 uzrokovan reakcijom NO i O_3 i peroksidnih radikala je odgovoran za glavni dio izmjerene koncentracije NO_2 (oko 70%). Međutim sekundarni NO_2 pokazuje veliku nelinearnu ovisnost o NO_x i tako opada mnogo sporije nego što se očekivalo od smanjenja razine NO_x. Dok se smanjuje emisija primarnog NO_2, zbog poboljšanja pročišćavanja ispušnih plinova, on neće imati snažan utjecaj na gradskim razinama NO_2, to smanjenje je potrebno kako bi se u bućnosti ispunila godišnja srednja granična vrijednost za NO_2 od oko 20 ppb.[16]

Za određivanje odnosa između NOx, O_3 i NO_3 koncentracija provedeno je istraživanje u okolnom zraku u blizini autoceste u proljeće u 2007.godini na Lyndhurst, New York u

SAD-u. Koncentracija O_3 i NO_3 mjerene su pomoću O_3 i NO_x analizatora, dok je NO_3 mjeren skupljanjem uzoraka ChemComb aparatom i određivanjem ionskom kromatografijom. Značajne razlike u koncetracijama ozona zabilježene su između radnih dana i vikenda, više koncentracije javljaju se tijekom dana i vikendom. Tijekom 24 sata javljaju se raazličite varijacije O_3 i NO_x i mogu se podjeliti u četiri razdoblja: 1) ujutro NO_x – maximalan

2) sredinom dana – formacija O_3

3) popodne - NO_x akumulacija

4) uravnoteženje

Dnevni prosjek relativne vlage i brzina vjetra bila su dva vremenska parametra koja utječu na razinu O_3 više nego neki drugi prosječni parametri, a dnevni maksimum temperature u pozitivnoj je korelaciji sa maksimalnom koncentracijom ozona. Putem kemijskih reakcija i difuzije emisije NO_x pokazuje negativne utjecaje na dnevne varijacije O_3, posebno tijekom noći i radnim danima u tjednu. Rezultati otkrivaju da je omjer NO_2 / O važan parametar kontroliranja razine ozona u promatranom području. [17]

Dušikovi oksidi (NOx) i prizemni ozon (O_3) mjereni su i praćeni preko meteoroloških parametara, brzine vjetra, temperature, relativne vlage i barometarskog tlaka, kako bi se utvrdile sezonske varijacije onečišćenih tvari u Meadowlandsu. Koncentracije O_3 i NO_x inverzno su povezane; prosječne koncentracije NO_x (29 ppb) pojavile su se tijekom zime dok su se prosječne koncentracije O_3 (36,2 ppb) pojavile tijekom ljeta. Sezonske varijacije ozona su izraženije nego varijacije dušikovih oksida. U više linarnih i regresijskih analiza pokazano je da su razine NO_2 i O_3 prvenstveno pod utjecajem brzine vjetra. Koncentracije NO_x i O_3 također su pod utjecajem razlika u kemijskom procesu preko svojih složenih emisija proizvodnje i potrošnje mehanizma što ih čini međusobno ovisnima. U intenzivnim sunčevim zračenjima O_3 je ovisan o NO_x, ali kako su razine O_3 inhibirane nižim temperaturama tako je koncentracija NO_x povećana. Ovo istraživanje je dalo osnovu za poboljšanje kvalitete zraka uglavnom tijekom ljeta i tijekom dnevnih povećanih koncentracija ozona. [18]

Praćenje podataka u UK preko automatske urbane i ruralne mreže koristi se za istraživanje odnosa između prizemnog ozona, dušikovog oksida, dušikovog dioksida u funkciji NO_x. Poseban naglasak je stavljen na uspostavljanje razine oksidansa variranjem s

razinom NO_x zato da se dobije uvid u atmosferski izvor oksidansa, posebno u graskim područjima. Analize pokazuju da razini kisika na nekom određenom mjestu doprinose neovisan NO_x te ovisan NO_x. Prvi učinkoviti doprinos je doprinos koji se izjednačava na regionalnoj razini s ozonom, dok je drugi zapravo lokalni doprinos koji doprinosi razini primarnog onečišćenja. Lokalni izvor oksidansa dolazi iz izravne emisije NO_2, toplinskom reakcijom NO s O_2, te iz izravnih izvora koji direktno prevode NO u NO_2. I konačna kategorija uključuje nastajanje dušične kiseline koje se javljaju direktnom emisijom u ispušnim plinovima vozila. Analize pokazuju da lokalni izvor oksida ima značajnije varijacije mjesta do mjesta. [19]

Rezultati prvog ozonskog promatranja zraka u istočnoj Slavoniji su dani u sezoni rasta 2002(od travnja do rujna). Za praćenje su odabrane dvije strane grada za usporedbu dviju različitih vrsta zračnih masa:jedan od ruralnog i močvarnog područja na sjeveru, a drugi gradski i prigradski s juga. Prosječno mjerenje ozonskog volumena po satu varira između 0 i 80 ppb,prosjek mjerenja je 35 ppb.Mala vrijednost pokazuje da je zrak dobro pomješan.Nema značajne razlike između zraka sa sjevera i juga.Dakle nema značajnijieg fotokemijskih problema s onečiščenjem u gradu Osijeku.[20]

Po prvi put predstavljeni su znanstveni podatci u nadgledanju kvalitete zraka u gradu Splitu.Grad ima problem sa zagađenjem uglavnom zbog antropogenih aktivnosti i djelom zbog prirodnog podrjetla aktivnosti.Ovo istraživanje predstavlja rezultate mjesečnih i sezonskih varijacija NO_2, SO_2i crnog dima(smog) kao utjecaj meteoroloških parametara opažena koncentracija razine.Prosječna vrijednost SO_2 kreče se od 22.54 do 54.81µg m^{-3},vrijednost NO_2 od 48.24 do 56.38 µg m^{-3} te za crni dim(smog) 4.15 do 5.64 µg m^{-3}.Rezultati dobiveni za SO_2 i crnog dima(smog) su ispod,dok su rezultati za NO_2 iznad granične vrijednosti zagađenja zraka koja je propisana od Hrvatske vlade (Air Protection Act (OG 178/04); Regulation on limit values of pollutants in air (OG 133/05)).Kao rezultat stabilnih meteoroloških uvijeta,povećanje koncentracije SO_2 je značajnije tjekom ljetnog perioda, dok koncentracija NO_2 i crnog dima nisu bile značajno promjenjene tijekom godine i nisu ovisile o drugim parametrima.[21]

Koncentracije ozona mjerene su na tri mjesta u Zagrebu (Hrvatska) u ljeto 2005. Dvije mjerne postaje bile su u urbanim područjima, dok je treća mjerna postaja smještena u ruralnom području oko 30 km južno od Središte Zagreba. Prosjek variranja ozona po satu je između 1 $\mu g/m^3$ i 209 $\mu g/m^3$. Prosjek koncentracija je bio najniži u ruralnom području, iako su povremeno zabilježene i povišene koncentracije. Međutim, vremenski uvjeti tijekom mjerenja bili su netipični za to doba godine; preko ljeta 2005. bilo je mnogo kišnih i oblačnih dana. Koncentracije ozona u sva tri mjerna područja bile su najveće subotom i nedjeljom, a najniže četvrtkom. Svi rezultati su analizirani s obzirom na meteorološke uvjete (brzina i smjer vjetra, temperatura, relativna vlaga).[22]

Promatranjem je određena koncentracija dušikovih oksida (NO_2), ukupni peroksidni nitrati, ukupni alkil nitrati, a HNO3 je određena laserskom indukcijskom fluorescencijom (TD-LIF), a opisana su meteorološka mjerenja na Big Hill (1860 m), visoke nadmorske visine u Kaliforniji planine Sierra Nevade. Od svibnja do listopada, zrak je nošen vjetrom iz Sacramenta, 100 km jugozapadno od mjernog područja, na Big Hill tijekom dana, a noću mjerno mjesto često mjeri čiste uzorke, suh zrak je obilježje slobodne troposfere.Zimi se iznad Sierra Nevade uglavnom ne skulja onečišćeni zrak nošen iz Sacramenta, a i zrak je manje onečišćen emisijom hlapivih organskih spojeva, što je rezultiralo u dugotrajnu prevlast anorganskih oblika dušikovih oksida. Ljetno zapažanje na Big Hill se može usporediti s onima iz Granite Bay, Sacramento predgrađa, od Sveučilište u Blodgett Forest Research Station Kalifornijigdje gdje je ispitano razvijanje dušikovih oksida i ozona unutar urbanog područja. Radikali dušikovih oksida (NO i NO_2) koji dominiraju nad ukupnim dušikovim oksidima (NO_x), u Granite Bay-u, brzo se pretvaraju u HNO_3, alkalne i peroksidne nitrate i doprinose čak za 29, 30 i 21 % dušikovim oksidima na području Big Hill-a. Štoviše, smanjenje koncentracije NO_2 na području Big Hill-a dovodi do smanjenog pojavljivanja HNO_3 i ozona. Istraživanje je pokazalo da i temperatura ima ulogu pri stvaranju NO_2 u peroksidne nitrate, koji učinkovito smanjuju brzinu stvaranja ozona. [23]

Danas postoji potreba da se sazna mnogo više o geografskim varijacijama onečišćivaća u zraku. Te se javlja mogućnost mjerenja zraka i na onim područjima gdje nema mjernih postaja. Cilj je bio procijeniti metode za razvijanje karata visokih točnosti i rezolucije onečišćujućih tvari u zraku diljem EU. Usporedili smo valjanost kriginga, univerzalnog

kriginga i regresije mapiranja u cilju razvoju EU-karte onečišćenog zraka, na rezoluciji 1*1 km. Predviđanja su izrađena za 2001. godinu za dušikov dioksid, fine čestice (PM_{10}), ozon, sumporni dioksid i ugljičnog monoksida rutinkim podatcima o nadzoru u Zračnoj bazi. Varijable korištene za EU- bazu podataka bili su podatci zemljišta, cestovnog prometa, gustoće stanovništva, meteorologija, topografija i udaljenost od mora. Modeli su razvijeni za globalno, ruralno i urbano područje, pojedinačno. Istraživanjem je dokazano da je moguće razviti detaljne karte onečišćenja zraka pomoću široke EU baze podataka.[24]

4. ZAKLJUČAK:

Proučavajući istraživanja ozona i dušikovih oksida kao onečišćujuće tvari u atmosferi tijekom zadnjih nekoliko godina možemo zaključiti da koncentracije ozona i dušikovih okisida variraju s obzirom na godišnja doba, s obzirom na meteorološke uvjete i s obzirom na samu razvijenost zemlje. Koncentracije variraju iz dana u dan, iz sata u sat.

Usporedbom Hrvatske sa ostalim zemljama Europske unije , možemo reći da nismo područje jako onečišćenog zraka.

Onečišćen zrak nije samo problem određenog područja, ono je već globalni problem današnjice. Daljnjim istraživanjem možemo poboljšati znanje u procjeni onečišćujućih tvari u atmosferi iz izvora. Treba težiti pronalaženju učinkovitih rješenja za poboljšanje kvaliteta zraka uz održivi razvoj.

5. LITERATURA

1. https://hr.wikipedia.org/wiki/Ozon Pristupljeno: 16.8.2016.
2. https://hr.wikipedia.org/wiki/Du%C5%A1ikovi_oksidi Pristupljeno: 05.09.2016.
3. http://meteo.hr/twinning/hr/index.php?id=kakvoca_zraka Pristupljeno: 25.8.2016.
4. *I. Plazibat*, Određivanje čestičnih tvari PM_{10} i $PM_{2,5}$ u zraku grada Splita, Solina i Kaštela, Split, 2012. god.
5. http://www.eea.europa.eu/hr/themes/air/intro(Pristupljeno25.08.2016)
6. *M.škobić,* Analiza podataka o ozonu u graničnom sloju atmosfere otoka Visa, Završni rad, Odjel za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Osijek,(2015), str.13
7.
8. *I. Topalović,* Analiza podataka o atmosferskim polutantima u graničnom sloju atmosfere, Diplomski rad, Odjel za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Osijek,(2014), str.6
9. http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/dodatni/427984.pdf Pristupljeno: 27.08.2016.
10. http://www.azo.hr/KategorijeKakvoceZraka Pristupljeno: 27.08.2016.
11. http://www.azo.hr/EmisijaOneciscujucihTvari Pristupljeno: 01.09.2016.
12. *Đ. Milanović*, Insitut za nuklearne nauke „VINČA“, laboratorij za atomsku fiziku, Beograd (1997)
13. United States Enviromental Protection Agency, Reference Method for the Determination of Nitrogen Dioxide in the Atmosphere,(2002)
14. http://vrijeme.hr/kz/zrak.php?id=mjuredaji Pristupljeno: 01.09.2016.
15. *S. Han, H. Bain, Y. Feng, A. Liu, X. Li, F. Zeng, Zhang,* Analysis of the Relationship between O_3, NO and NO_2 in Tianjin, China, Aerosol Air Quality Research **11**, (2011), str. 1
16. *R. Kurtenbach, J. Kleffmann, A. Niedojadlo and P. Wiesen,* Primary NO_2 emissions and their impact on air quality in traffic environments in Germany, Environmental Sciences Europe **24**, 2012, str.1

17. *F. Song, J. Y. Shin, R. Jusino-Atresino, Y. Gao,* Relationship among the springtime ground-level NO_x, O_3 and NO_3 in the vicinty of highways in the US East Coast, Atmospheric Pollution Research **2** (2011), str. 1

18. *D. Roberts-Semple, F. Song, Y. Gao,* Seasonal characteristic of ambinet nitrogen oxides and ground-level ozone in metropolitan northeastern New Yersey, Atmospheric Pollution Research **3** (2012), str. 1

19. *L. J. Clapp, M. E. Jenkin*, Analysis of the relationship between ambinet levels of O_3, NO_2 and NO as a function of NO_x in the UK, Atmospheric Environment **35** (2001), str.1

20. *E. Kovač, T. Cvitaš*, Boundary layer ozone in Osijek, eastern Croatia, Geofizika vol. 24, No. **2**, (2007), str.117

21. *M. Bralić, M. Buljac, N. Periš, M. Buzuk, P. Dabić, S. Brinić*, Monthly and Seasonal Variations of NO_2, SO_2, and Black-smoke Located Within the Sport District in Urban Area, City of Split, Croatia,Croat. Chem. Acta **00**, (2012), str. 1

22. *G. Pehnec, V. Vađić, I. Bešlić and S. Žužul*, Summer ozone concentrations in Zagreb area, (2009), str. 35

23. *J. G. Murphy, D. A. Day, P. A. Cleary, P. J. Wooldridge and R. C. Cohen*, Observations of the diural and seasonal trend in nitrogen oxides in the western Sierra Nevada, Atmospheric and Chemistry Phys**ics 6,** (2006), str. 5321

24. *R. Beelen, G. Hoek, E. Pebesma, D. Vienneau, K. Hoogh, D. J. Briggs*, Mapping of background air pollution at a fine spatial scale across the European Union, Science of the total environment **407**, (2009), str. 1852