

# Analiza koncentracija lebdećih čestica ( $\text{PM}_{2.5}$ ) i ( $\text{PM}_{10}$ ) u zaštićenim područjima Hrvatske

---

**Barišić-Jaman, Antonia**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2016**

*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:182:652551>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-03**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



**Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku**

**Odjel za kemiju**

**Diplomski studij kemije**

Antonia Barišić - Jaman

***ANALIZA MJERENIH KONCENTRACIJA LEBDEĆIH  
ČESTICA ( $PM_{2.5}$  I  $PM_{10}$ ) U ZAŠTIĆENIM PODRUČJIMA  
HRVATSKE***

Diplomski rad

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

Osijek, 2016.

## **Zahvala**

*Zahvaljujem se mentorici, doc. dr. sc. Elviri Kovač – Andrić, za pomoć, konstruktivne savjete i vodstvo pri izradi ovog diplomskog rada.*

*Veliko hvala i prof. dr. sc. Ivanu Vickoviću na svim dobronamjernim primjedbama u cilju ostvarivanja veće uspješnosti diplomskog rada.*

*Posebnu zahvalnost iskazujem svojim roditeljima, koji su uvijek bili uz mene, podržavali me i upućivali na pravi put.*

## Sadržaj

Temeljna dokumentacijska kartica.....	I
Basic documentation card.....	II
1. UVOD.....	1
2. LITERATURNI PREGLED.....	2
2.1. ATMOSFERA.....	2
2.2. ONEČIŠĆENJE ZRAKA.....	3
2.3. LEBDEĆE ČESTICE (PM).....	6
2.3.1. Utjecaj lebdećih čestica (PM) na zdravlje ljudi.....	9
2.3.2. Utjecaj lebdećih čestica (PM) na vegetaciju.....	11
2.4. METEOROLOŠKI UTJECAJI.....	12
2.5. KEMIJSKI SASTAV LEBDEĆIH ČESTICA.....	13
2.6. OBRADA REZULTATA MJERENJA.....	15
2.6.1. Regresijska i korelacijska analiza.....	16
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	18
3.1. OPIS MJERNE POSTAJE KOPAČKI RIT.....	19
3.2. OPIS MJERNE POSTAJE PLITVIČKA JEZERA.....	21
3.3. MJERNI INSTRUMENTI.....	23
3.4. REZULTATI I RASPRAVA.....	24
3.4.1. Koncentracije lebdećih čestica ( $PM_{2,5}$ i $PM_{10}$ ) na mjernoj postaji Kopački rit.....	25
3.4.2. Koncentracije lebdećih čestica ( $PM_{2,5}$ i $PM_{10}$ ) na mjernoj postaji Plitvička jezera....	32
3.4.3. Ovisnost koncentracije $PM_{10}$ i $PM_{2,5}$ o smjeru vjetra na mjernoj postaji Kopački rit i Plitvička jezera.....	39
4. METODIČKA OBRADA NASTAVNE JEDINICE: Zrak.....	45
4.1. Priprema za izvođenje nastavnog sata.....	45
4.2. Radni listići.....	48
5. ZAKLJUČAK.....	52
6. LITERATURA.....	53
7. ŽIVOTOPIS.....	55

**Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku****Odjel za kemiju****Diplomski studij kemije****Znanstveno područje: Prirodne znanosti****Znanstveno polje: Kemija*****Analiza mjerenih koncentracija lebdećih čestica (PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>10</sub>) u zaštićenim područjima  
Hrvatske***

Antonia Barišić - Jaman

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

Lebdeće čestice (engl. Particulate Matter, PM) nalaze se među brojnim onečišćujućim tvarima koje utječu na zdravlje ljudi i okoliša.

U ovom radu su prikazani rezultati mjerenja koncentracija lebdećih čestica (PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>10</sub>) na području Parka prirode Kopački rit i Nacionalnog parka Plitvička jezera za 2012., 2013. i 2014. godinu. Prosječne dnevne vrijednosti koncentracija PM čestica nisu prešle granične vrijednosti propisane Zakonom o zaštiti zraka, ali su veće vrijednosti primijećene tijekom zimskog perioda. Postoji jaka korelacija među koncentracijama PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>10</sub> u NP Plitvička jezera, dok je u Parku prirode Kopački rit vrlo slaba korelacija. Prosječne srednje vrijednosti koncentracija PM čestica, kao i maksimalne i minimalne vrijednosti ovih koncentracija za promatrano razdoblje su veće u Parku prirode Kopački rit.

U metodičkom dijelu diplomskog rada obrađena je nastavna jedinica „Zrak“ u obliku blok sata s ciljem upoznavanja važnosti zraka za život, njegovim sastavom i zagađenjem kao i potrebe za brigu o prirodi i okolišu.

**Diplomski rad obuhvaća:** stranica: 55, slika: 39, tablice: 4, literaturnih navoda: 32**Jezik izvornika:** hrvatski**Ključne riječi:** atmosfera / lebdeće čestice (PM<sub>10</sub> i PM<sub>2.5</sub>) /

Nacionalni park Plitvička jezera / Park prirode Kopački rit

**Stručno povjerenstvo za ocjenu:**

1. Doc.dr.sc. Elvira Kovač - Andrić
2. Prof.dr.sc. Ivan Vicković
3. Doc.dr.sc. Martina Medvidović - Kosanović

**Rad je pohranjen:** u knjižnici Odjela za kemiju, Ul. Cara Hadrijana 8/a

**Josip Juraj Strossmayer University of Osijek**

**Department of Chemistry**

**Graduate Study of Chemistry**

**Scientific Area: Natural Sciences**

**Scientific Field: Chemistry**

*Analysis of measured concentrations of particulate matter (PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>10</sub>) at Croatian protected areas*

Antonia Barišić - Jaman

**Thesis completed at:** *Department of Chemistry*

**Supervisor:** doc.dr.sc. Elvira Kovač - Andrić

**Abstract:**

Particle pollution, also called particulate matter (PM) or particulates are among many matters that are affecting human's health and our environment. This paper shows the results on concentration measurements of particulates (PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>) within the area of Kopački rit Nature Park and Plitvička jezera National Park covering the period from 2012. up to 2014.

On a daily basis, an average level of particulates concentration did not exceed the limiting value as prescribed by the Law on Protection of Air, however, higher concentration has been recorded during the winter period.

There is a high correlation between PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> concentrations in the area of Plitvička jezera National Park, while the respective correlation is low within the area of Kopački rit Nature Park.

Discussing teaching methods in the thesis, a topic on „Air“ was prepared in block teaching model where the teaching is spread over a period of two hours. The aim of the lecture is to analyse educational problems and to show the composition of air, its importance in life processes, and problems connected with air pollution. Learning outcome is to take care about the environment.

**Thesis includes:** pages: 55, figures: 39, tables: 4, references: 32

**Original in:** Croatian language

**Keywords:** atmosphere / Particulate Matters (PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>) / National park „Plitvička jezera“ / „Kopački rit“ Nature Park

**Reviewers:**

1. Doc.dr.sc. Elvira Kovač - Andrić
2. Prof.dr.sc. Ivan Vicković
3. Doc.dr.sc. Martina Medvidović - Kosanović

**Thesis deposited in:** *Department of Chemistry library, cara Hadrijana 8/a*

## 1. UVOD

U vremenu u kojem živimo potrebno je posebnu pozornost posvetiti zdravlju ljudi, a samim time i okolišu koji ima utjecaj na ljudsko zdravlje. Jedne od brojnih onečišćujućih tvari koje utječu na zdravlje ljudi, ali i na okoliš su upravo lebdeće čestice o kojima će se nešto više reći u ovome radu. U znanstvenoj i stručnoj literaturi lebdeće čestice označavamo izrazom PM, engleski Particulate Matter. Prema aerodinamičkim promjerima dijelimo ih u tri skupine  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$ ,  $PM_{0.1}$ , a u njihovu sastavu se nalaze razni kemijski spojevi (nitrati, sulfati, organski spojevi, metali, soli i čestice vode). Lebdeće čestice najčešće nastaju tijekom procesa izgaranja, isparavanja i kondenzacije, a na njihovu koncentraciju u pojedinom području mogu utjecati brzina i smjer vjetra.

Cilj rada je analizirati koncentracije lebdećih čestica  $PM_{2.5}$  i  $PM_{10}$  u zaštićenim područjima Hrvatske: Parku prirode Kopački rit i Nacionalnom parku Plitvička jezera u razdoblju 2012., 2013. i 2014. godine, te uočiti oscilacije i razlike u vrijednostima koncentracija tijekom promatranog razdoblja.

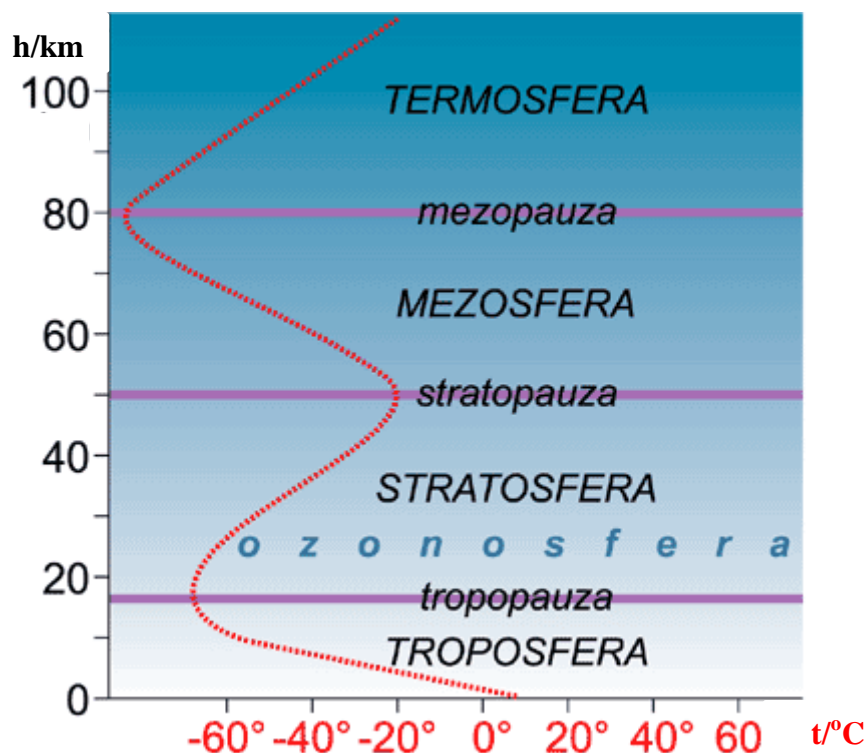
U literaturnom pregledu rada biti će opisana atmosfera i njeno zagađenje, te lebdeće čestice PM i njihov utjecaj na zdravlje ljudi i vegetaciju. Također će biti opisan kemijski sastav lebdećih čestica. U eksperimentalnom dijelu rada će biti prikazane mjerne postaje Kopački rit i Plitvička jezera, te koncentracije lebdećih čestica  $PM_{2.5}$  i  $PM_{10}$  u navedenim postajama za 2012., 2013. i 2014. godinu. Podatci koncentracije lebdećih čestica  $PM_{2.5}$  i  $PM_{10}$  dobiveni su od Ministarstva zaštite okoliša i prirode, obrađeni su programom Microsoft Excel, a za analiziranje podataka korišten je računalni program Statistica. Metodički dio diplomskog rada napravljen je u obliku blok sata. Osim pripreme za izvođenje nastavnog sata, metodički dio sadrži i radne listiće.

## 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. ATMOSFERA

Smjesu plinova koja okružuje Zemlju i sudjeluje u njezinoj vrtnji nazivamo atmosferom (grč.  $\alpha\tau\mu\acute{o}\varsigma$ : dah, para + -sfera). U atmosferi se neprestano odigravaju fizičke i kemijske reakcije, što ju čini kompleksnim i dinamičnim sustavom. Atmosfera se sastoji od dušika koji zauzima udio od 78 %, zatim kisika sa udjelom od 21 %, vodene pare od 0 do 4 %, ugljikovog dioksida 0,03 % te neznatnih količina plemenitih plinova (argon, neon, helij, kripton i ksenon), vodika, ozona, metana, amonijaka i ugljikovog monoksida<sup>1</sup>.

Prema kemijskom sastavu atmosferu dijelimo na dva dijela: homosfera i heterosfera. Homosfera, donji dio atmosfere koji se nalazi do visine 80 km, ima stalan sastav pojedinih plinova ( $O_2$ ,  $N_2$ , Ar, Ne, He, Kr, i dr.). U višim slojevima atmosfere kojeg nazivamo heterosfera plinovi apsorbiraju UV zračenje te tako dolazi do njihove ionizacije odnosno događaju se promjene volumnih omjera<sup>1,2</sup>.



Slika 1. Vertikalni presjek atmosfere<sup>4</sup>.



Zemljinu atmosferu bitno obilježavaju promjene temperature i tlaka s visinom, a atmosfera se prostire na više od 560 kilometara iznad površine planete. Atmosfera obuhvaća nekoliko slojeva, a svaki sloj ima odgovarajuće toplinske, kemijske i fizičke značajke. Osnova za razlikovanje nekoliko slojeva atmosfere je promjena prosječnog temperaturnog profila s visinom što je prikazano na slici 1. S obzirom na udaljenost od površine Zemlje i promjenu temperature u pojedinom sloju razlikujemo troposferu, stratosferu, mezosferu, termosferu te pripadajuće međuslojeve: tropopauzu, stratopauzu i mezopauzu<sup>2,3</sup>.

Troposfera je najniži sloj, u njemu temperatura zraka u prosjeku opada 6,5 °C na 1 km. U ovom sloju atmosfere, pojavljuju se sve meteorološke promjene poput nastanka oblaka, puhanja vjetera i padanja oborina. Prosječna temperatura zraka na Zemlji iznosi 15 °C pri tlu, a bila bi niža za 33 °C da nema atmosfere. Tropopauza je jedan do dva kilometara široki prijelazni sloj u kojem se temperatura zraka gotovo ne mijenja, a nalazi se iznad troposfere. Iznad troposfere, na visinama sve do 50 km se nalazi stratosfera, sloj u kojem temperatura u prosjeku najprije lagano, a potom naglije raste te na svojem vrhu doseže vrijednosti kao pri tlu. Troposfera i stratosfera najznačajnije utječu na uvjete života na Zemlji. Između 50 km i 80 km se nalazi mezosfera, atmosferski sloj u kojem temperatura zraka s visinom opada te na vrhu sloja doseže vrijednosti od –85 °C do –90 °C. Iznad mezosfere se nalazi termosfera u kojoj temperatura ponovno raste s visinom, a proteže se između 80 km i 500 km<sup>3</sup>.

## 2.2. ONEČIŠĆENJE ZRAKA

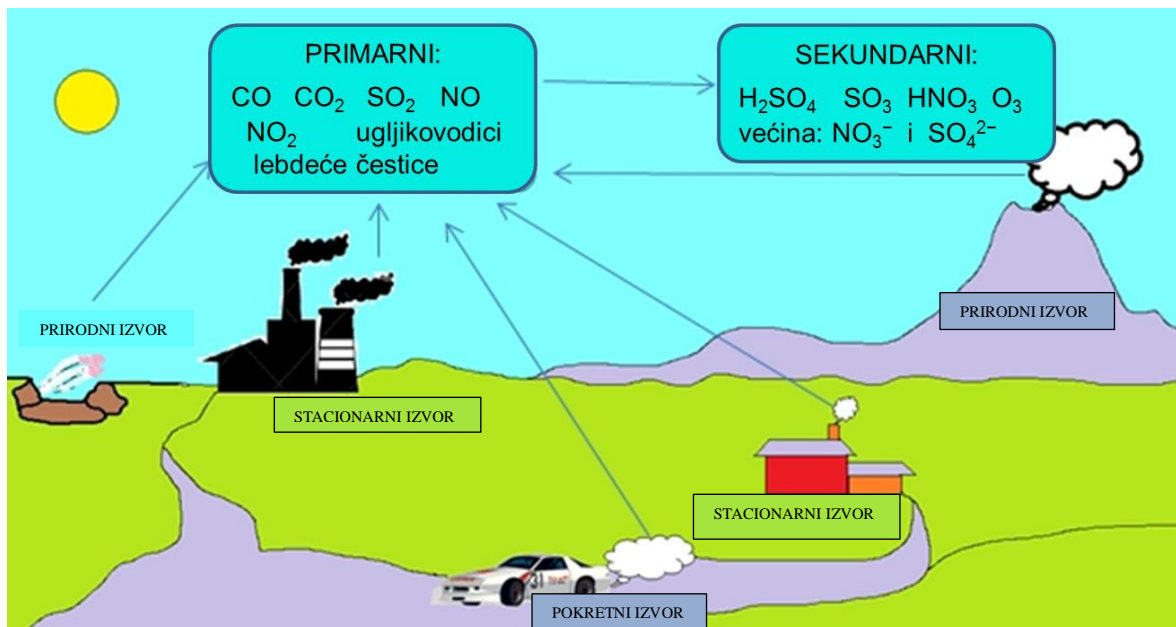
Zrak kojemu je narušena kvaliteta prisutnošću najmanje jedne ili više onečišćujućih tvari u visokoj koncentraciji u atmosferi, smatra se onečišćenim zrakom. Takav zrak uzrokuje neželjene posljedice na okoliš, ima štetno djelovanje na zdravlje ljudi te smanjuje kvalitetu življenja. Onečišćujuća tvar može biti bilo koja tvar koja djeluje štetno na ljudsko zdravlje, vegetaciju, materijalna i kulturna dobra, smanjuje vidljivost, a koja ima utjecaja na globalne procese u okolišu s beskrajnim posljedicama. Onečišćenja dopijevaju u atmosferu emisijom prirodnih procesa ili utjecajem ljudskog čimbenika<sup>5</sup>.

Postoje različiti izvori onečišćenja koji se dijele prema tipu izvora na prirodne i antropogene. U prirodne izvore onečišćujućih tvari ubrajamo: seizmičke i geotermalne aktivnosti, snažne vjetrove i požare te erupcije vulkana. Antropogene izvore onečišćenja u zraku razvrstavamo na pokretne i nepokretne emisijske izvore. U pokretne emisijske izvore

ubrajamo prijevozna sredstva koja ispuštaju onečišćujuće tvari u zrak poput zrakoplova, lokomotiva, motornih vozila, plovnih objekata, šumskih i poljoprivrednih strojeva, ne cestovnih pokretnih strojeva, odnosno kompresora, gusjeničara, pokretnih dizalica, cestovnih valjaka i hidrauličnih rovokopača. Nepokretne emisijske izvore razvrstavamo na točkaste i difuzne izvore. Kod točkastih emisijskih izvora se onečišćujuće tvari ispuštaju u zrak kroz ispuste koji su za to oblikovani (npr. dimnjaci). Primjeri točkastih izvora su građevine, postrojenja, uređaji, tehnološki procesi, industrijski pogoni. Difuzne emisijske izvore čine uređaji, određene aktivnosti, površine i druga mjesta koje u zrak nose onečišćujuće tvari bez posebnih ispusta<sup>2,5</sup>.

Onečišćujuće tvari koje se nalaze u zraku su: plinovi, postojeane organske tvari, radioaktivne tvari, lebdeće čestice, metali i metaloidi, ostale onečišćujuće tvari i otpadna toplina koja je poseban oblik onečišćenja atmosferskog zraka i djelovanja na mikroklimu. Navedene onečišćujuće tvari zraka razvrstavamo na:

- a) Primarne onečišćujuće tvari - emitirane su izravno u atmosferu, primjerice iz dimnjaka ili ispuha automobila
  - b) Sekundarne onečišćujuće tvari - nastaju u atmosferi primjerice oksidacijom i transformacijom tvari iz primarne emisije pod utjecajem Sunčeve svjetlosti<sup>2,5</sup>
- (slika 2).



Slika 2. Primarne i sekundarne onečišćujuće tvari<sup>6</sup>.

U Republici Hrvatskoj je nacionalnom legislativom temeljenoj na pravnoj stečevini EU te preporukama Svjetske zdravstvene organizacije propisan *Zakon o zaštiti zraka*. Zakon je donesen zbog svjesnosti štetnih učinaka onečišćujućih tvari u zraku, a u svrhu poboljšanja kvalitete zraka. Granične vrijednosti (GV) i granice tolerancije (GT) za pojedine onečišćujuće tvari u zraku su propisane *Uredbom o razinama onečišćujućih tvari u zraku* u cilju zaštite zdravlja ljudi, vegetacije i ekosustava kao i kvalitete življenja<sup>7</sup>.

Pod „graničnom vrijednosti“ smatramo razinu onečišćenosti koju je na temelju znanstvenih spoznaja potrebno postići u određenom razdoblju, a ispod koje ne postoji ili je najmanji mogući rizik štetnih učinaka na ljudsko zdravlje i/ili okoliš u cjelini. Jednom kada se GV postigne, ne smije se prekoračiti.

Granice tolerancije definiramo kao postotak granične vrijednosti za koji, pod za to propisanim uvjetima, ona može biti prekoračena<sup>8</sup>. U tablici 1 prikazane su granične i tolerirane vrijednosti koncentracija PM<sub>10</sub> i PM<sub>2.5</sub> u zraku obzirom na zaštitu zdravlja ljudi.

Tablica 1. ZAKON O ZAŠTITI ZRAKA - UREDBA O RAZINAMA ONEČIŠĆUJUĆIH TVARI U ZRAKU: Granične i tolerirane vrijednosti koncentracija PM<sub>10</sub> i PM<sub>2.5</sub> u zraku obzirom na zaštitu zdravlja ljudi<sup>7</sup>.

Onečišćujuća tvar	Vrijeme usrednjavanja	Razina granične vrijednosti (GV)	Učestalost dozvoljenih prekoračenja	Razina tolerirane vrijednosti (TV)
PM <sub>10</sub>	24 sata	50 µg/m <sup>3</sup>	GV ne smije biti prekoračena više od 35 puta tijekom kalendarske godine	75 µg/m <sup>3</sup> (TV ne smije biti prekoračena više od 35 puta tijekom kalendarske godine)
	1 godina	40 µg/m <sup>3</sup>	-	60 µg/m <sup>3</sup>
PM <sub>2.5</sub>	1 godina	25 µg/m <sup>3</sup>	-	30 µg/m <sup>3</sup>

### 2.3. LEBDEĆE ČESTICE (PM)

Tvari koje se najviše nalaze u nižim dijelovima troposfere, a koje su u obliku krutina ili tekućina raspršene u zraku nazivamo lebdeće čestice ili aerosoli<sup>9</sup>. Lebdeće čestice koje su iz nekog izvora emitirane izravno u atmosferu naziva se tzv. *primarnim* česticama, dok se *sekundarnim* lebdećim česticama naziva one čestice koje su u atmosferu formirane od prekursora. Sumporov dioksid (SO<sub>2</sub>), dušikovi oksidi (smjesa dušikovog monoksida i dušikovog dioksida, NO<sub>x</sub>) i hlapivi organski spojevi (VOC, eng. Volatile Organic Compounds) su glavni plinoviti prekursori plinova koji formiraju sekundarne lebdeće čestice. Različiti spojevi kao što su amonijeve soli, nitrati ili fosfati nastaju od prekursora, najčešće fotokatalitičkim reakcijama u zraku. Tim reakcijama se formiraju nove čestice u zraku ili se kondenzira voda iz drugih spojeva na primarnim česticama te se stvaraju tzv. sekundarne čestice u obliku anorganskih i organskih aerosola<sup>A</sup> koji mogu biti kapljični i čvrsti<sup>5</sup>.

Čestice se moraju dovoljno dugo vremena zadržavati u lebdećem stanju kako bi aerosol bio stabilan kao sustav. Shodno tome se sve onečišćujuće tvari u atmosferi (osim vode), bile u tekućem ili čvrstom stanju, svrstava u lebdeće čestice. One su :

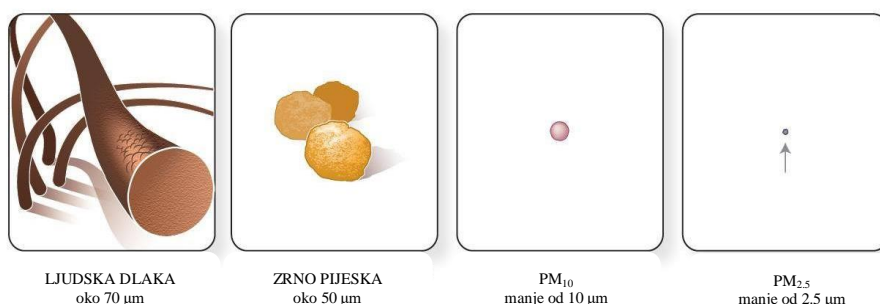
- a) Prašina - skup krutih čestica koje su veće od 1 μm, a koje su najčešće sklone sedimentaciji.
- b) Crni dim - čestice koje nastaju nepotpunim sagorijevanjem, a mogu biti u krutom i/ili tekućem stanju.
- c) Dimovi - čestice koje su štetne po zdravlje jer su često sastavljene od metalnih oksida. Najčešće su velike između 1 μm i 2 μm, ali mogu biti i manje. Zadržavaju se u zraku do nekoliko sati u krutom i/ili tekućem obliku.
- d) Vodena prašina i magla - čestice tekućeg oblika nastale kondenzacijom vodene pare na manjim jezgrama ili nukleacijom, a njihova veličina iznosi ~ 20 μm.
- e) Smog - izvedenica od engleskih riječi *smoke* i *fog*, kombinacije dima i magle. Nastaje u područjima visokih koncentracija onečišćenja zraka kojeg uzrokuje promet, sagorijevanje goriva i industrija, a sve to pod utjecajem ultraljubičastog zračenja<sup>10</sup>.

---

<sup>A</sup> AEROSOL - dvofazni sustav u kojemu su krute i/ili tekuće čestice dispergirane u plinu.

Različiti kemijski spojevi poput nitrata, sulfata, organskih spojeva, metala, soli i čestice vode se nalaze u sastavu lebdećih čestica. On ovisi o godišnjem dobu, meteorološkim parametrima, o vrsti i svojstvima izvora te o veličini i starosti samih čestica<sup>11</sup>. Parametar kojeg je važno poznavati je i veličina čestice koja uvjetuje gibanje, trajanje i ponašanje same čestice. Slikom 3 je prikazana usporedba veličina čestica PM<sub>10</sub> i PM<sub>2,5</sub> sa česticom pijeska i ljudskom dlakom. Lebdeće čestice se dijele u tri skupine PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub>, PM<sub>0,1</sub>, prema aerodinamičkim promjerima<sup>B</sup>. Grube čestice koje imaju promjer 2,5 - 10 μm su PM<sub>10</sub> čestice, fine čestice s promjerom manjim od 2,5 μm su PM<sub>2,5</sub> te ultra fine (nano) čestice koje imaju promjer manji od 0,1 μm su PM<sub>0,1</sub><sup>10,12</sup>.

U znanstvenoj i stručnoj literaturi se, s obzirom na njihovu dimenziju označavaju suspendirane lebdeće čestice, engleskim izrazom Particulate Matter, odnosno PM.



Slika 3. Usporedba veličina čestica PM<sub>10</sub> i PM<sub>2,5</sub> sa česticom pijeska i ljudskom dlakom<sup>13</sup>.

Aerosoli mogu biti monodisperzni i polidisperzni. Sustav čestica uniformnog sustava, veličine i oblika je monodisperzni, dok čestice određenog raspona veličine, različitog sastava i raznih oblika sadrži polidisperzni aerosol. Tip sustava definiran je prema relaciji (1):

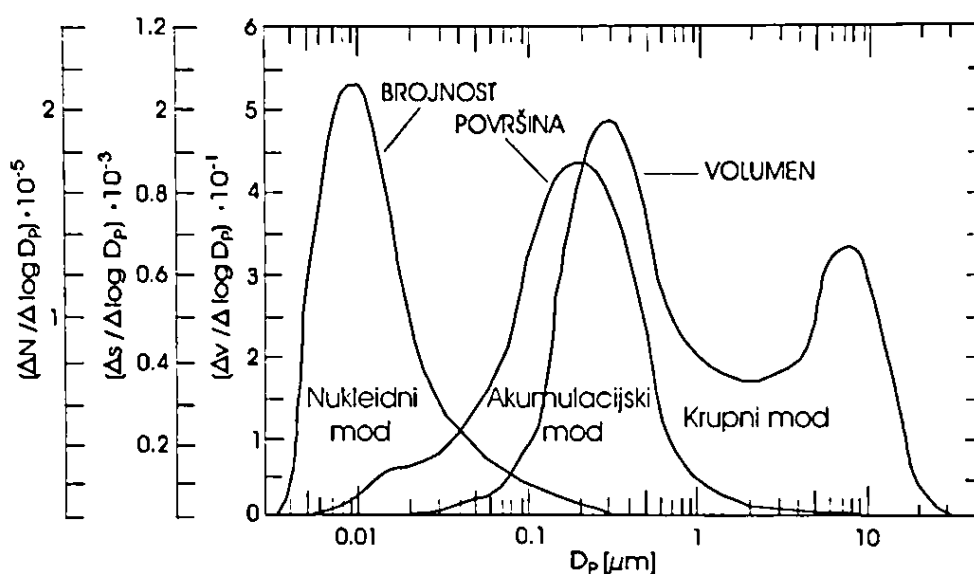
$$D_p = D_{sr} (1 \pm 0,1) \quad (1)$$

gdje je promjer bilo koje čestice označen sa  $D_p$ , a prosječni promjer čestica u sustavu  $D_{sr}$ . Monodisperzni aerosoli su najčešće umjetnog porijekla, a polidisperzne sustave najčešće nalazimo u prirodi. Svojstva polidisperznih aerosola i njih same opisujemo razdiobom čestica prema veličini. Razdiobe istog aerosola će biti pomaknute te će time i promijeniti oblik ovisno o promatranom parametru: broju, promjeru, površini, masi odnosno volumenu<sup>10</sup>.

<sup>B</sup> Aerodinamički promjer neke čestice definiran je kao promjer sferne čestice jedinične gustoće koja se taloži jednakom brzinom kao i promatrana čestica.

„Konzentracije atmosferskih lebdećih čestica u nekoj točki su fizikalni rezultat jednadžbe očuvanja mase onečišćujuće tvari (čestica) u kojoj uvažavamo procese nastanka, prijenosa, transformacije i taloženja čestica<sup>10</sup>.“ Navedeni procesi ovise prostorno i vremenski o tome kako je izvor onečišćenja raspoređen, obliku terena, promjenjivosti stanja atmosfere i sl. Ovakvi utjecaji pružaju objašnjenje za velike varijacije u sastavu i koncentraciji atmosferskih čestica na različitim lokacijama<sup>10</sup>.

Lebdeće čestice se također dijele na nukleidni mod kojemu je promjer između 0.01  $\mu\text{m}$  i 0.04  $\mu\text{m}$ , akumulacijski mod koji sadrži promjer od 0.1  $\mu\text{m}$  do 1  $\mu\text{m}$  te krupni mod promjera od 5  $\mu\text{m}$  do 50  $\mu\text{m}$  što je vidljivo iz slike 4.



Slika 4. Razdiobe veličina lebdećih čestica prema brojnosti (N), površini (S) i volumenu (V)<sup>10</sup>.

Nukleidnom modu se pridružuje maksimum razdiobe brojnosti, krupnom modu maksimum razdiobe mase ili volumena te se akumulacijskom modu pridružuje maksimum razdiobe površinske prekrivenosti. Akumulacijski mod je sveprisutan i najstabilniji, a čestice od kojih se sastoji imaju najdulji životni vijek. Krupni i nukleidni mod su najčešće skloni jakom variranju s promjenama zračnih masa i oni se djelomično mogu ukloniti oborinom<sup>10</sup>. U nukleidnom modu čestice nastaju putem fotokemijskih reakcija (prisutnošću Sunčevog zračenja) na atmosferskim plinovima ili izgaranjem. Zbog kratkog životnog vijeka nukleidni mod je važan samo u neposrednoj blizini izvora tih čestica. Akumulacijske čestice nastaju reakcijama plinova koji se u atmosferu emitiraju pri izgaranju fosilnih goriva, tj. plinova koji sadrže sumpor, dušik i organske sastojke<sup>14</sup>.

Lebdeće čestice najčešće nastaju za vrijeme procesa izgaranja, isparavanja i kondenzacije. Najvažniji izvori emisija lebdećih čestica su izgaranja u termoenergetskim objektima, procesi izgaranja u industrijskim i neindustrijskim ložištima te proizvodni procesi. U proizvodne procese ubrajamo tvornice cementa i azbesta te željezare. Značajnu ulogu u nastajanju lebdećih čestica uz stacionarne industrijske objekte ima i promet, odnosno pokretni izvori onečišćenja. Prisutnost grubih čestica (PM<sub>10</sub>) je zabilježena u neposrednoj blizini velikih gradilišta i autocesta. Fine čestice (PM<sub>2.5</sub>) se emitiraju za vrijeme trajanja šumskih požara, ali se one mogu stvarati i kada u zraku reagiraju plinovi emitirani iz termoelektrana, industrijskih postrojenja i osobnih vozila. Zbog postupaka usitnjavanja i mljevenja tijekom pripreme sirovina primjerice pigmenta za boje, moguće je nastajanje lebdećih čestica koje potječu iz industrije<sup>2,12,14</sup>.

### 2.3.1. Utjecaj lebdećih čestica (PM) na zdravlje ljudi

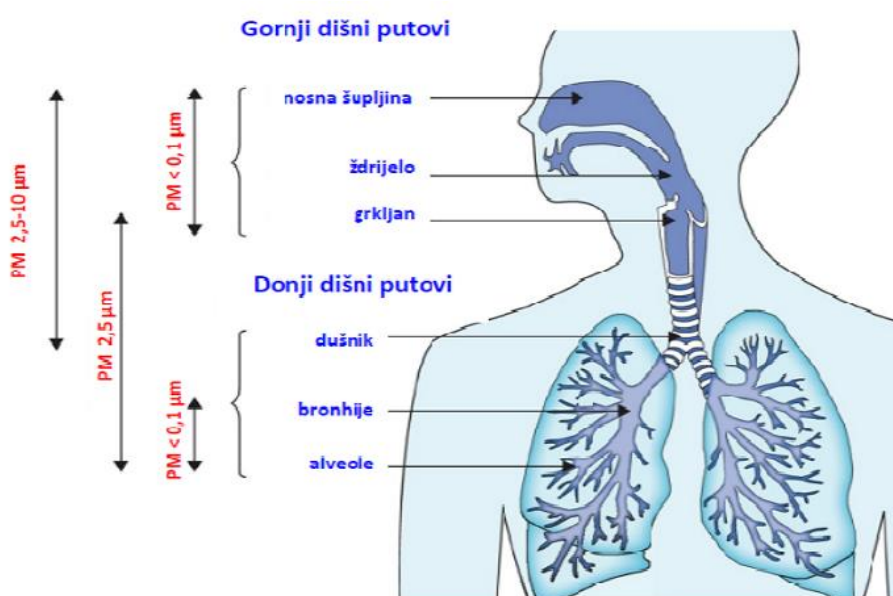
Prvi na listi prioriteta suvremenog čovjeka, ali ujedno i jedan od najvećih izazova našega stoljeća je zdravlje. Na stalno razmišljanje o tome kako ga sačuvati potiču nas spoznaje o uzrocima koji na njega utječu. U vrlo aktivnom međudjelovanju su čovjekovo zdravlje, njegov okoliš kao i sam način njegova života. Čovjek se neprestano prilagođava okolišu dok ga istovremeno mijenja, a sve u svrhu stvaranja optimalnih uvjeta za opstanak, ali i uspješan život. Tijekom najosnovnijih životnih radnji poput udisanja zraka, konzumiranja namirnica, pijenja vode i sl. čovjek je svakodnevno pod utjecajem različitih čimbenika okoliša. Upravo zbog navedenog utjecaja, a u svrhu zaštite svoga zdravlja čovjek mora pratiti, procjenjivati i mijenjati štetne čimbenike okoliša<sup>5</sup>.

Posljednjih nekoliko desetljeća svjedočimo onečišćenju zraka koje sve ozbiljnije prijeti čovjekovu zdravlju. Lebdeće čestice se, uz ozon u prizemnom sloju, smatraju najštetnijim onečišćujućim tvarima za zdravlje čovjeka. Izlaganje navedenim onečišćujućim tvarima tijekom najveće koncentracije, kao i njihova dugotrajna izloženost, mogu dovesti do narušavanja respiratornog sustava ili čak do preuranjene smrti<sup>15</sup>.

Veličina lebdećih čestica je uz kemijski sastav važna zbog direktne povezanosti s mogućnošću čestica da naštetiti ljudskom zdravlju. Čestice kojima je promjer manji od 2,5 μm (PM<sub>2.5</sub>) mogu nesmetano ući u dišni sustav ljudi, te tako narušiti čovjekovo zdravlje i prouzrokovati plućne i srčane bolesti<sup>12</sup>.



Nakon što uđu u čovjekov dišni sustav lebdeće čestice iz zraka se zaustavljaju u nosu. One se pri svakoj promjeni smjera kretanja zbog inercije odlažu u sluznicama. Navedeno odlaganje se naziva impakcija, a njena veličina ovisi o masi i dimenzijama čestica prašine i /ili aerosola. Krupnije čestice aerosola se zaustave na dlačicama i sluznicama gornjih dišnih putova pri samom ulasku u dišni sustav. Čestice od nekoliko mikrometara prolaze gornjim dijelom dišnih putova, ulaze u donje dišne putove te se djelomično talože na stjenkama bronhija. Najsitnije čestice prodiru u pluća sve do alveola (slika 5.). Koliko će duboko prodrijeti plinovite onečišćujuće tvari u dišne putove ovisi o njihovoj topljivosti, lakše prolaze kroz sluznicu ukoliko su topljivije te se brže resorbiraju u dišnom sustavu<sup>5</sup>.



Slika 5. Raspoređivanje čestica prema krupnoći u dišnim putovima<sup>5</sup>.

Dugotrajna izloženost finim česticama uzrokuje arteriosklerozu, neželjene ishode trudnoće i bolesti dišnih putova kod djece prema *Izješću o zdravstvenim aspektima onečišćenja zraka*<sup>16</sup> Svjetske zdravstvene organizacije (WHO, eng. World Health Organization). Podatci WHO iz 2014. godine pokazuju da je vanjskim koncentracijama krupnih lebdećih čestica (PM<sub>10</sub>) bilo izloženo oko 40 % europskog gradskog stanovništva, što premašuje ograničenja Europske unije koja su postavljena u svrhu zaštite ljudskog zdravlja<sup>17</sup>.



### 2.3.2. Utjecaj lebdećih čestica (PM) na vegetaciju

U gradovima te njihovim okruženjima u kojima postoji velik broj različitih izvora emisija i u kojima se događaju velike promjene uvjeta u okolišu, onečišćujuće tvari se mogu na vrlo složen način raspršivati u okoliš. Onečišćujuće se tvari iz zraka, nakon što dopiju u okoliš mogu širiti putem zraka, vode, tla, živih organizama te hrane. Način širenja se razlikuje i ovisi o izvoru emisije i vrsti onečišćivača, dok brzina u velikoj mjeri ovisi o uvjetima u okolišu. Na širenje onečišćujućih tvari utječu razni čimbenici kao što su meteorološki uvjeti, vrste izvora, lokalne i regionalne geografske značajke, ali i razine na kojima dolazi do emisija. Te razine mogu biti prizemne, a primjer takvog širenja onečišćujućih tvari je uzrokovan od strane cestovnog prometa ili u slučaju širenja onečišćujućih tvari iz visokih dimnjaka kada su izvori emisija na velikim visinama. Meteorološki uvjeti koji utječu na disperziju onečišćujućih tvari su temperatura zraka, relativna vlažnost zraka, stabilnost atmosfere, brzina i smjer vjetra te globalno Sunčevo zračenje<sup>2</sup>.

O raspodjeli veličine čestica ovisit će taloženje lebdećih čestica, dok se utjecaj čestica na vegetaciju povezuje sa smanjenjem svjetla potrebnog za fotosintezu i povećanjem temperature lista zbog promijenjene površinske sposobnosti upijanja svjetlosti. Od difuzije plinova u i izvan lista su puno značajnije promjene u izmijeni energije nastale pod utjecajem nagomilane prašine, boje i veličine čestica. Bazične čestice prašine mogu uzrokovati ozljedu površine lista, dok druge čestice mogu biti preuzete preko kutikule. Puno vjerojatniji put metaboličkog unosa (nakupljanja) i utjecaja na vegetaciju i ekosustav je preko rizosfere (sloj tla uz korijen biljke). Presretanje prašine od strane biljaka ima važan doprinos u poboljšanju kvalitete zraka u blizini biljaka. Utjecaj čestica na ekosistem povezan je s klimatskim promjenama<sup>18</sup>.

## 2.4. METEOROLOŠKI UTJECAJI

Znanstvena disciplina koja proučava sastav i strukturu atmosfere, njezino fizičko stanje i fizikalne procese koje se javljaju u atmosferi i na Zemljinoj površini se zove meteorologija. Gibanje atmosferskog zraka uzrokuju temperatura i relativna vlažnost zraka. Kvaliteta zraka ovisi o raznim čimbenicima poput emisije primarnih onečišćujućih tvari, stvaranja sekundarnih onečišćujućih tvari, prijenosa onečišćujućih tvari s jednog mjesta na drugo, ali i o njihovom uklanjanju iz atmosfere. Razmjer, mjesto i vrijeme izazvanih problema određuju meteorološki uvjeti. Sporo vertikalno miješanje zraka s polutantima sa čistim zrakom iz viših dijelova graničnog sloja atmosfere nastaje kada je brzina vjetra jednaka nuli te kada su atmosferski uvjeti stabilni. Čestice dolaze u predjele s nižim tlakom gdje usporavaju svoju brzinu kretanja te im se temperatura smanjuje. Pri padanju čestica u niže slojeve atmosfere temperatura im raste dok se volumen zraka smanjuje, a zrak se hladi i širi pri uzdizanju u atmosferu<sup>9</sup>.

O meteorološkim uvjetima ovise koncentracije lebdećih čestica. Prije nego što se istalože na tlo, suhim tj. gravitacijskim ili mokrim odnosno oborinskim taloženjem, lebdeće čestice zbog djelovanja zračnih struja lebde dulje ili kraće vrijeme. Pri padanju čestica njihova temperatura raste, a volumen opada te se tada odvija suho taloženje na Zemljinu površinu. Mokro taloženje se odvija pri pripajanju kapljica stvorenih iz oblaka. Na onečišćenje određenog područja utječu meteorološki uvjeti te raspodjela i veličina emisija na lokalnoj, regionalnoj i globalnoj skali. O zemljopisnim karakteristikama područja, atmosferskim prilikama, rasporedu i vrsti izvora onečišćenja ovisi proces taloženja i prostorno i vremenski<sup>9,19</sup>.

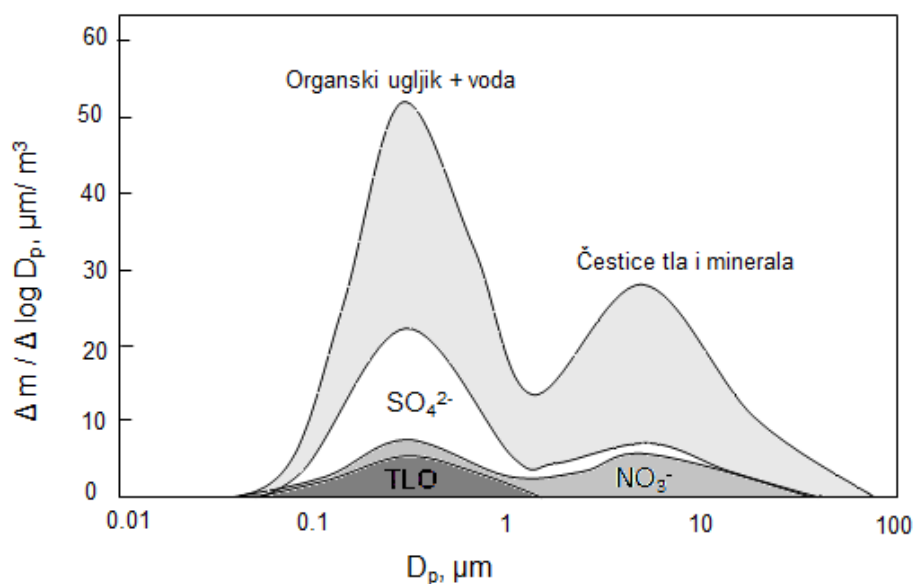
Brzina i smjer vjetra, temperatura i relativna vlažnost zraka, globalno Sunčevo zračenje i stabilnost atmosfere utječu na disperziju onečišćujućih tvari. Meteorološki elementi značajnije utječu na koncentraciju PM od utjecaja prometa<sup>2,14</sup>. Lebdeće čestice apsorbiraju vodu pri velikoj relativnoj vlažnosti zraka, što dovodi do rasta volumena lebdećih čestica i time do zamagljenosti zraka<sup>9</sup>.

Na razine onečišćenja utječe blizina industrijske zone, blizina planina i rijeka, preferirani smjer vjetra i količine oborina na nekom području. Snažna strujanja i oborine su značajni prirodni mehanizmi uklanjanja lebdećih čestica iz atmosfere tzv. ponori. Poznavanje vremenskih situacija omogućava predviđanje onečišćenja te zaštitu rizičnih skupina stanovništva (djeca, trudnice, starije i bolesne osobe)<sup>20</sup>.

## 2.5. KEMIJSKI SASTAV LEBDEĆIH ČESTICA

Lebdeće čestice prema porijeklu razvrstavamo na tri tipa: kontinentalne, maritimne i temeljne (eng.background) čestice. Kontinentalne čestice se sastoje od mineralne prašine koja ovisi o ljudskoj aktivnosti, a uključuje čestice urbanog i ruralnog podrijetla. Kontinentalne čestice s pijeskom nastaju iz pješčanih oluja, dok je osnovna komponenta maritimnih čestica morska sol. Dugogodišnjom kemijskom ili fotokemijskom produkcijom plinova s kontinenta, oceanske biosfere ili antropogenih izvora nastaju temeljne čestice. Sulfati, nitrati, ugljikovodici i drugi spojevi su komponente koje se nalaze u temeljnim česticama<sup>10</sup>.

Tipičan sastav atmosferskog aerosola i bimodalna razdioba su prikazani slikom 6. Sitne čestice koje su najčešće crnosmeđe boje se nalaze u prvom modu. U kemijskom sastavu pretežno se nalazi ugljik, ugljikovodici, sulfati i nitrati. Veće čestice koje su sive do sivožute boje se nalaze u drugom modu. U njihovom sastavu prevladavaju silicij, aluminij, kalcij itd. Ovisno o sredini u kojoj će se mjerenja provoditi, ovisit će i njihov kvantitativni omjer. Prema tome će krupni mod čestica prevladavati u šumama, poljima i pustinjama, a sitni mod u gradskoj i industrijskoj okolini<sup>10,21</sup>.



Slika 6. Sastav atmosferskih čestica s obzirom na njihovu veličinu<sup>10</sup>.

Tablica 2. Gornji i donji pragovi procjene kakvoće zraka za olovo, arsen, nikal, benzo(a)piren i kadmij u ukupnim lebdećim česticama (PM<sub>10</sub>) za zaštitu ljudi<sup>7</sup>.

Onečišćujuća tvar	Prag procjene	Iznos praga procjene
Olovo u PM10	gornji	0,35 µg/m <sup>3</sup> (70% GV)
	donji	0,25 µg/m <sup>3</sup> (50% GV)
Arsen u PM10	gornji	3,6 ng/m <sup>3</sup> (60% GV)
	donji	2,4 ng/m <sup>3</sup> (40% GV)
Nikal u PM10	gornji	14 ng/m <sup>3</sup> (70% GV)
	donji	10 ng/m <sup>3</sup> (50% GV)
Benzo(a)piren u PM10	gornji	0,6 ng/m <sup>3</sup> (60% GV)
	donji	0,4 ng/m <sup>3</sup> (40% GV)
Kadmij u PM10	gornji	3 ng/m <sup>3</sup> (60% GV)
	donji	2 ng/m <sup>3</sup> (40% GV)

Razdoblje praćenja za arsen, benzo(a)piren, kadmij, nikal i olovo u ukupnim lebdećim česticama (PM<sub>10</sub>) je kalendarska godina, a njihovo vrijeme usrednjavanja je jedna godina. Procjena kakvoće zraka za zaštitu ljudi za sve navedene tvari u ukupnim lebdećim česticama (PM<sub>10</sub>) je određena gornjim i donjim pragovima koji su prikazani tablicom 2. "Razina onečišćenosti ispod koje se za procjenu kvalitete okolnog zraka može koristiti jedino tehnika modeliranja ili tehnika objektivne procjene označava donji prag procjene, dok je za gornji prag procjene ona razina onečišćenosti ispod koje se za procjenu kvalitete okolnog zraka koristi kombinacija mjerenja na stalnom mjestu i tehnika modeliranja i /ili indikativnih mjerenja"<sup>8</sup>.

Oksidacijom primarnih i sekundarnih onečišćenja nastaju kiseli aerosoli u zraku, poput sumporovog dioksida, dušikovog dioksida te različitih ugljikovodika. Oni iz različitih izvora dopijevaju u atmosferu, od kojih su najznačajniji posljedica ljudske aktivnosti, procesi sagorijevanja fosilnih goriva i promet<sup>22</sup>. U lebdećim česticama u atmosferi se nalazi i crni amorfnj ugljik čiji su glavni oblici: elementarni (EC, eng. Elemental Carbon), organski (OC, eng. Organic Carbon) i karbonatni (CC, eng. Carbonate Carbon) ugljik. Vidljiva komponenta lebdećih čestica u atmosferskom zraku je elementarni ugljik (EC) koji je primarni onečišćivač, a nastaje nepotpunim izgaranjem fosilnih i biljnih goriva.

Elementarni ugljik se nalazi i u sedimentima, tlima i ledu. On upija valne duljine iz vidljivog, bliskog infracrvenog i ultraljubičastog područja. Postoje još neki nazivi elementarnog ugljika poput čađe, crnog ugljika (BC, eng. Black Carbon) i ugljika (LAC, eng. Light - absorbing Carbon) koji apsorbira svjetlost. Procesima izgaranja i stvaranja sekundarnih organskih aerosola nastaju policiklički aromatski ugljikovodici (PAU ili PAH, eng. Polycyclic aromatic hydrocarbons), poliklorirani bifenili (PCB, eng. Polychlorinated biphenyls), poliklorirani dibenzo-p-dioksini i furani, polibromirani difenileteri te druga organska onečišćenja nastaju koja se ubrajaju u organski ugljik (OC)<sup>23</sup>.

## 2.6. OBRADA REZULTATA MJERENJA

Koncentracije PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>10</sub> su praćene varijable koje su u statističkim analizama opisane funkcijama gustoće raspodjele p(x). Mjerene koncentracije atmosferskih polutanata se najčešće izražavaju satnim prosjecima. Funkciju gustoće raspodjele p(x) se prikazuje grafičkim prikazom, poput histograma u kojem je vidljivo koliko se često pojavljuju i u kojoj količini koncentracije PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>10</sub>. Tijekom analize podataka korišten je velik broj čestica te su zbog praktičnosti izračunate srednje vrijednosti čestica PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>10</sub>. Funkcija raspodjele nam služi za proračunavanje srednjih vrijednosti koncentracija te nam pokazuje koliko se često lebdeće čestice PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>10</sub> pojavljuju u određenom vremenskom razdoblju. Gaussova krivulja predstavlja normalnu raspodjelu u kojoj je vrijednost aritmetičke sredine koncentracija ista, a vrijednost standardne devijacije različita. Krivulja je simetrična u odnosu na aritmetičku sredinu. Povećanjem vrijednosti standardne devijacije krivulja postaje niža i raširenija, dok je sa manjom vrijednošću standardne devijacije krivulja viša, a to ukazuje na „usmjerenost” vrijednosti koncentracija oko aritmetičke sredine. Standardna devijacija (odstupanje) se označava sa  $\sigma$ ,  $\sigma^2$  je varijanca, a aritmetička sredina (srednja vrijednost) se označava sa  $\mu$  :

$$p(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2}(x - \mu)^2\right] \quad (2)^{24}.$$

### 2.6.1. Regresijska i korelacijska analiza

Analiza ovisnosti koncentracije lebdećih čestica kroz vremensko razdoblje od 3 godine temelji se na regresijskoj i korelacijskoj analizi. Korelacijska analiza utvrđuje postojanje veze između pojava, njen oblik, jačinu i smjer. Regresijsku analizu se koristi kako bi se ustanovila međusobna ovisnost jedne pojave o drugoj ili više njih. U radu je korišten najjednostavniji regresijski model, model jednostavne linearne regresije koji izražava vezu između jedne zavisne i jedne nezavisne varijable, a glasi:

$$y = a + bx \quad (3).$$

Odsječak na osi y se označava s  $a$  ( $PM_{2.5}$ ), a izračunava se pomoću formule:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^N Y_i}{N} - b \frac{\sum_{i=1}^N X_i}{N} = \bar{Y} - b\bar{X} \quad (4),$$

$a$  nam pokazuje vrijednost zavisne varijable ( $PM_{2.5}$ ) kada je nezavisna varijabla ( $PM_{10}$ ) jednaka nuli. Nagib pravca se označava s  $b$  (regresijski koeficijent ili koeficijent smjera):

$$b = \frac{\sum_{i=1}^N X_i Y_i - \bar{Y} \sum_{i=1}^N X_i}{\sum_{i=1}^N X_i^2 - \bar{X} \sum_{i=1}^N X_i} \quad (5),$$

gdje je  $\bar{Y}$  aritmetička sredina varijable  $Y$ , a  $\bar{X}$  aritmetička sredina varijable  $X$ . Do procjene  $a$  i  $b$  dolazi se metodom najmanjih kvadrata. Kod ove metode zbroj kvadrata vertikalnih odstupanja točaka u dijagramu rasipanja od traženog pravca regresije mora biti minimalan<sup>26</sup>. Regresijski koeficijent pokazuje za koliko se u prosjeku mijenja vrijednost zavisne varijable ( $PM_{2.5}$ ) za jediničnu promjenu nezavisne varijable ( $PM_{10}$ ). Nagib regresijskog pravca može imati pozitivni (pravac raste) i negativni (pravac pada) predznak. Promjenom varijable  $PM_{10}$  za jednu jedinicu nagib pravca raste u varijabli  $PM_{2.5}$ .

Koeficijent korelacije moguće je izračunati na više načina ovisno o podacima, raspodjeli (normalna /nije normalna) itd. Korelacija koja je upotrebljena u radu je r korelacija (Pearsonov koeficijent korelacije) koja se računa:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^N x_i y_i - N\bar{x}\bar{y}}{\sqrt{\left(\sum_{i=1}^N x_i^2 - N\bar{x}^2\right)\left(\sum_{i=1}^N y_i^2 - N\bar{y}^2\right)}} \quad (6),$$

gdje je N - broj parova, X - varijabla, Y - varijabla. Pearsonov koeficijent korelacije podrazumijeva linearan odnos, točke su grupirane oko pravca i vrijednosti obje skupine podataka sukladno rastu. Koeficijentima korelacije određuje se stupanj i smjer povezanosti među dvjema pojavama. Kod pojava koje imaju veću povezanost, očekuju se veće vrijednosti, iznad 0,70, dok se niže vrijednosti koeficijenta korelacije očekuju kod pojava koje imaju manju povezanost<sup>25,26</sup>.

Vrlo jednostavno se korelacijska analiza može prikazati dijagramom raspršenja, koji sadrži točke u koordinatnom sustavu, a one predstavljaju uređene parove vrijednosti x (PM<sub>10</sub>) i y (PM<sub>2.5</sub>) varijabli. S obzirom na raspored točaka u dijagramu može se zaključiti jesu li x (PM<sub>10</sub>) i y (PM<sub>2.5</sub>) varijable korelirane ili nisu, odnosno može se zaključiti je li korelacija pozitivnog ili negativnog smjera.

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Podatci o koncentracijama PM čestica s mjernih postaja Kopački rit i Plitvička jezera (slika 7) korišteni su u svrhu izrade diplomskog rada.

Navedene postaje su dio lokalne mreže za praćenje kakvoće zraka te mjere pozadinsko onečišćenje zraka. Pozadinski tip postaja označava prisutnost koncentracije zagađujućih tvari u atmosferi, a nije pod direktnim utjecajem izvora zagađenja.



Slika 7. Automatske mjerne postaje za praćenje kakvoće zraka<sup>27</sup>.



### 3.1. OPIS MJERNE POSTAJE KOPAČKI RIT

U sjeveroistočnom dijelu Republike Hrvatske na području Osječko - baranjske županije, dvadesetak kilometara udaljen od grada Osijeka nalazi se Park prirode Kopački rit. Zemljopisno se Kopački rit nalazi između  $45^{\circ} 32'$  i  $45^{\circ} 47'$  sjeverne geografske širine te  $18^{\circ} 45'$  i  $18^{\circ} 59'$  istočne geografske dužine. Proteže se sjeverno od ušća rijeke Drave u Dunav te uzvodno Dunavom na njegovoj lijevoj i desnoj obali do nekadašnjeg pristaništa Kazuk, a istočni je kraj Kopačkog rita omeđen državnom granicom s Republikom Srbijom. Područje Kopačkog rita nalazi se na najnižem dijelu baranjskog kraja, nadmorske visine općenito u Baranji nigdje ne prelaze iznad 250 metara što ukazuje na ravničarski kraj<sup>28</sup>. Specifičnost reljefa Kopačkog rita zahvaljujemo djelovanju rijeka i poplavnih voda koje plave cjelokupno područje. Park prirode Kopački rit sadrži šume te obraslo i neobraslo šumsko zemljište, brojne i promjenljive vodne površine, te veće površine obradivoga poljoprivrednog zemljišta na sjeverozapadnom i sjeveroistočnom dijelu. Park prirode Kopački rit nam pruža zanimljiv primjer međusobnog utjecaja urbanog i ruralnog (močvarnog) područja<sup>28</sup>. Prikaz Kopačkog rita iz zraka se nalazi na slici 8.



Slika 8. Kopački rit iz zraka<sup>28</sup>.

Mjerna postaja Kopački rit (slika 9) smještena je u mjestu Tikveš, na 83 m nadmorske visine, 48 stupnjeva sjeverne geografske širine i 18 stupnjeva istočne geografske duljine.

Tip područja na kome se nalazi postaja je ruralno, a u odnosu na izvor emisija tip postaje je pozadinska. Pozadinska postaja je mjerna postaja na kojoj se mjeri zagađenje koji je pod indirektnim utjecajem izvora zagađenja, odnosno nalazi se nekoliko kilometara od direktnog izvora zagađenja. Mjerna postaja mjeri koncentracije: ozona, benzena i lebdećih čestica ( $PM_{10}$  i  $PM_{2,5}$ )<sup>29</sup>.

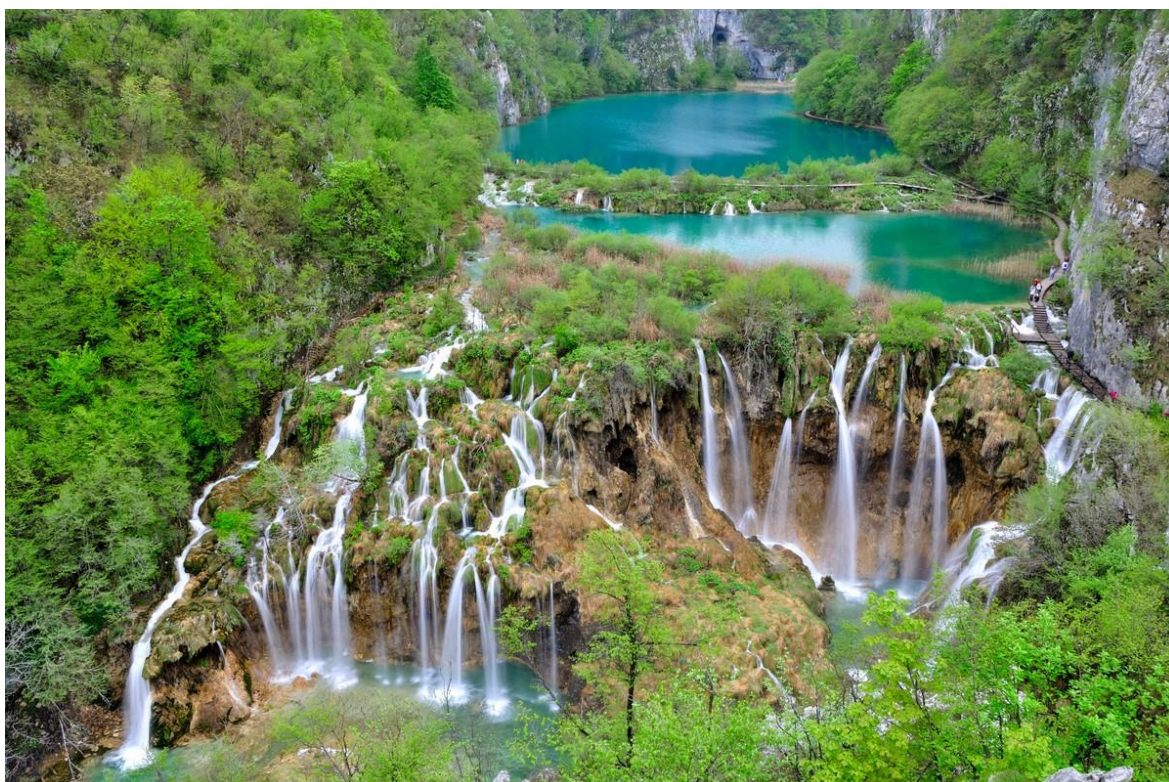


Slika 9. Mjerna postaja Kopački rit (Foto Boris Bolšec).

### 3.2. OPIS MJERNE POSTAJE PLITVIČKA JEZERA

Nacionalni park (NP) Plitvička jezera se nalazi na području dviju županija, u Ličko - senjskoj županiji je 91% parka, a ostalih 9% se nalazi u Karlovačkoj županiji te se nalazi usred Dinarskog planinskog masiva između planina Male Kapele na zapadu i Plješivice na istoku. Područje Nacionalnog parka Plitvička jezera posjeduje specifične geološke, geomorfološke i hidrološke osobine, ono je dio Dinarskog krškog područja, jedne od najdojmljivijih krških cjelina u svijetu<sup>30</sup>. Prikaz Plitvičkih jezera iz zraka dan je slikom 10.

NP Plitvička jezera se prostiru između 44° 52' sjeverne geografske širine te 15° 35' istočne geografske dužine, na prosječnoj nadmorskoj visini od 600 m. Na Koranskom mostu se nalazi najniža točka visine 367 m, dok je najviša 1279 m na Seliškom vrhu. Zbog utjecaja Velebita prevladava umjerena planinska klima unatoč blizini mediteranskog područja. NP Plitvička jezera je najveći, najstariji i najposjećeniji hrvatski nacionalni park<sup>30</sup>.



Slika 10. Plitvička jezera iz zraka<sup>30</sup>.



Mjerna postaja Plitvička jezera (slika 11) smještena je u mjestu Plitvica selo, na 704 m nadmorske visine, 44 stupnjeva sjeverne geografske širine i 15 stupnjeva istočne geografske duljine. Tip područja na kome se nalazi postaja je ruralno, a u odnosu na izvor emisija tip postaje je pozadinska.

Mjerna postaja mjeri koncentracije različitih polutanata, poput: sumporovog dioksida, dušikovih oksida, ozona, ugljikovog monoksida, hlapljivih ugljikovodika, lebdećih čestica  $PM_{10}$  i  $PM_{2.5}$  te sadržaj teških metala u lebdećim česticama<sup>29</sup>.



Slika 11. Mjerna postaja Plitvička jezera<sup>31</sup>.

### 3.3. MJERNI INSTRUMENTI

Utvrđivanje masene koncentracije PM<sub>10</sub> i PM<sub>2,5</sub> frakcije lebdećih čestica se odvijalo automatskim analizatorom Grimm 180 EDM (slika 12), koji je instaliran na mjernim postajama, pri čemu je korištena ne - referentna metoda ortogonalnog raspršenja. Automatski analizator optički mjeri masu prašine u realnom vremenu, ali istovremeno i veličinu čestica kao i njihovo raspršenje zračenja na česticama. U uzorku zraka se čestice osvijetle izvorom svjetlosti koja dolazi iz lasera te se na zrcalu otkriva raspršeno zračenje, a ono se nalazi pod kutom od 90° u odnosu na laserski snop. Svaki se signal koji se odbija na zrcalu skuplja u diodi odakle odlazi u analizator visine signala te se ondje razvrstava prema veličini. Ponavljanjem ovog procesa svakih šest sekundi se proračunava razdioba masa čestica različitih veličina. U referentnim sakupljačima Sven Leckel SEQ 47/50-CD (slika 13) sakupljani su svakodnevni uzorci PM<sub>10</sub> i PM<sub>2,5</sub> frakcije lebdećih čestica što je u skladu sa zahtjevima referentne normirane gravimetrijske metode HRN EN 12341– PM<sub>10</sub> i HRN EN 14907– PM<sub>2,5</sub><sup>32</sup>.

Uzorci su skupljani gravimetrijskim metodama tijekom cijelog dana te su dobiveni 24 - satni prosjeci koncentracija. Dobiveni podatci se prenose na računalo u obliku satnih srednjih vrijednosti, a sav prijenos se odvija digitalnim putem čime je omogućeno konstantno praćenje stanja na mjernim postajama<sup>8</sup>. Svi podatci koncentracije lebdećih čestica PM<sub>2,5</sub> i PM<sub>10</sub> dobiveni su od Ministarstva zaštite okoliša i prirode te su obrađeni programom Microsoft Excel, a za analiziranje podataka korišten je računalni program Statistica.



Slika 12. GRIMM 180 EDM<sup>8</sup>.



Slika 13. Sven Leckel SEQ 47/50 - CD<sup>8</sup>.

### 3.4. REZULTATI I RASPRAVA

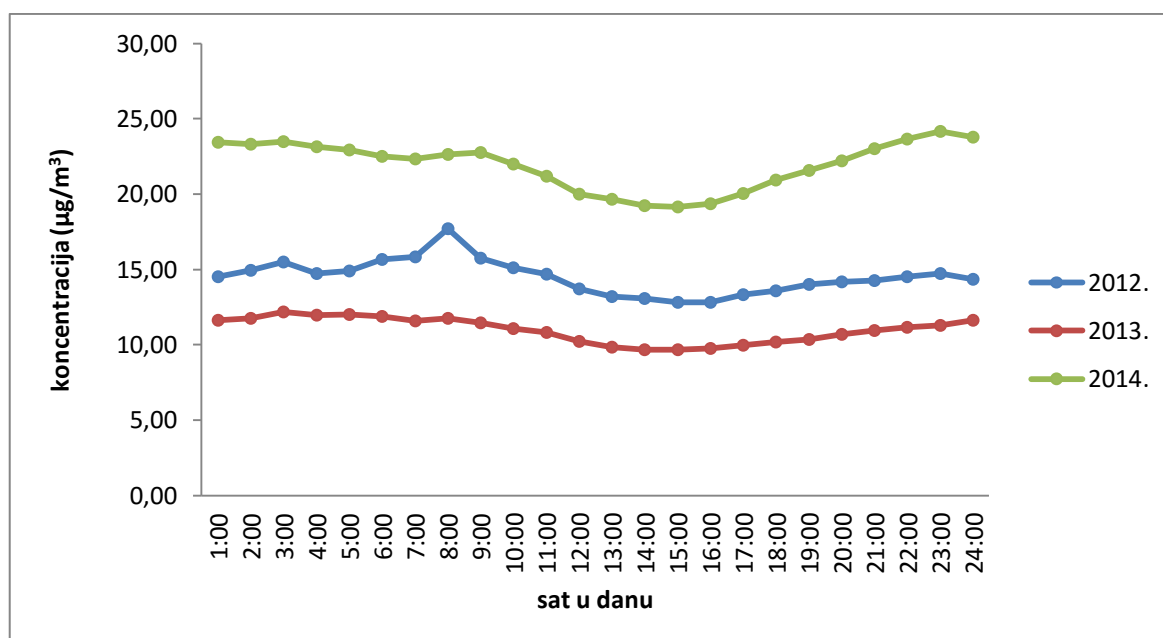
Zbog neispravnosti uređaja na mjernoj postaji Kopački rit promatrane su koncentracije  $PM_{10}$  u razdoblju od 1.4. do 29.6.2012., a koncentracije  $PM_{2.5}$  od 1.4. do 11.6.2012. dok su 2014. godine promatrane koncentracije  $PM_{2.5}$  od 23.4. do 30.5. te 19.11. do 26.12. Uređaj je bio ispravan tijekom cijele 2013. godine te su prikupljeni svi potrebni podatci.

Prikupljanjem, obradom i analizom dobivenih podataka u svrhu jasnijeg prikazanja stanja stvoreni su grafički prikazi, a biti će korišteni u daljnjem radu.

Dnevni hod je dobiven prosjekom svih koncentracija svakog dana u pojedinom satu u razdoblju od početka siječnja do kraja prosinca. Prosjekom koncentracija od 0 do 24 sata za svaki dan u godini se dobije dnevni prosjek tj. srednja dnevna koncentracija. Histogramima su prikazane prosječne dnevne koncentracije promatranih čestica tijekom godišnjih doba (proljeće, ljeto, jesen, zima).

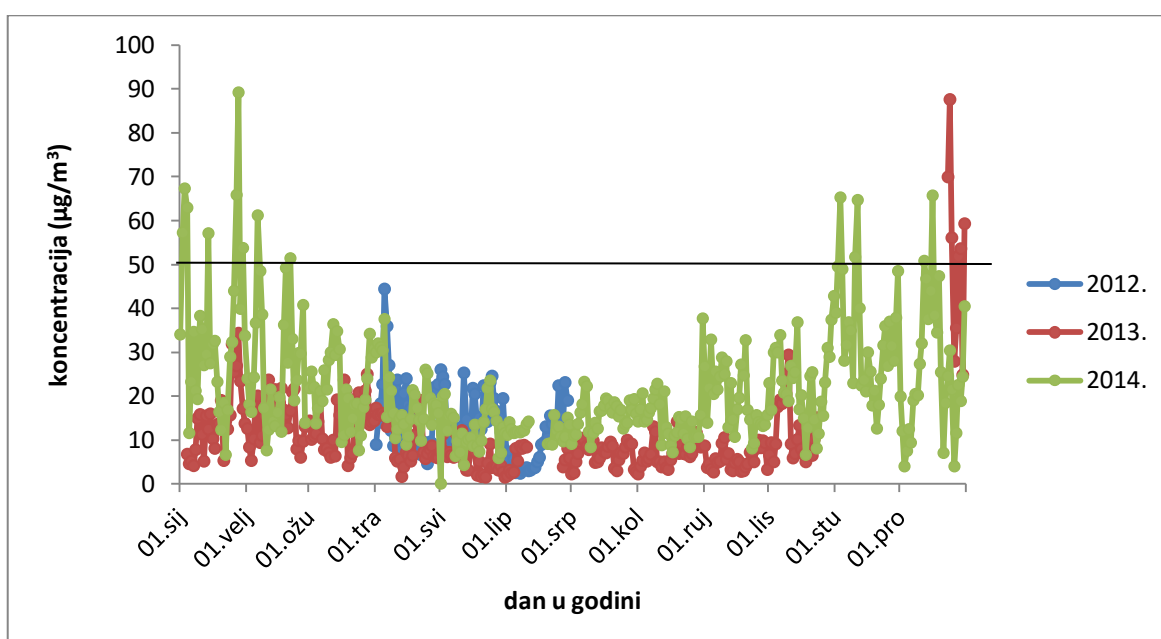
### 3.4.1. Koncentracije lebdećih čestica (PM<sub>2,5</sub> i PM<sub>10</sub>) na mjernoj postaji Kopački rit

Slika 14 prikazuje dnevni hod koncentracije PM<sub>10</sub> na mjernoj postaji Kopački rit kroz promatrano razdoblje. Na slici su vidljivi jutarnji i večernji maksimumi te podnevni minimumi za sve tri godine. Najvišu razinu koncentracije lebdećih čestica PM<sub>10</sub> uočavamo u cijeloj 2014. godini dok njihove koncentracije tijekom 2013. godine najmanje osciliraju te su najniže kroz promatrano razdoblje.



Slika 14. Dnevni hod koncentracije PM<sub>10</sub> za 2012., 2013. i 2014. godinu na mjernoj postaji Kopački rit.

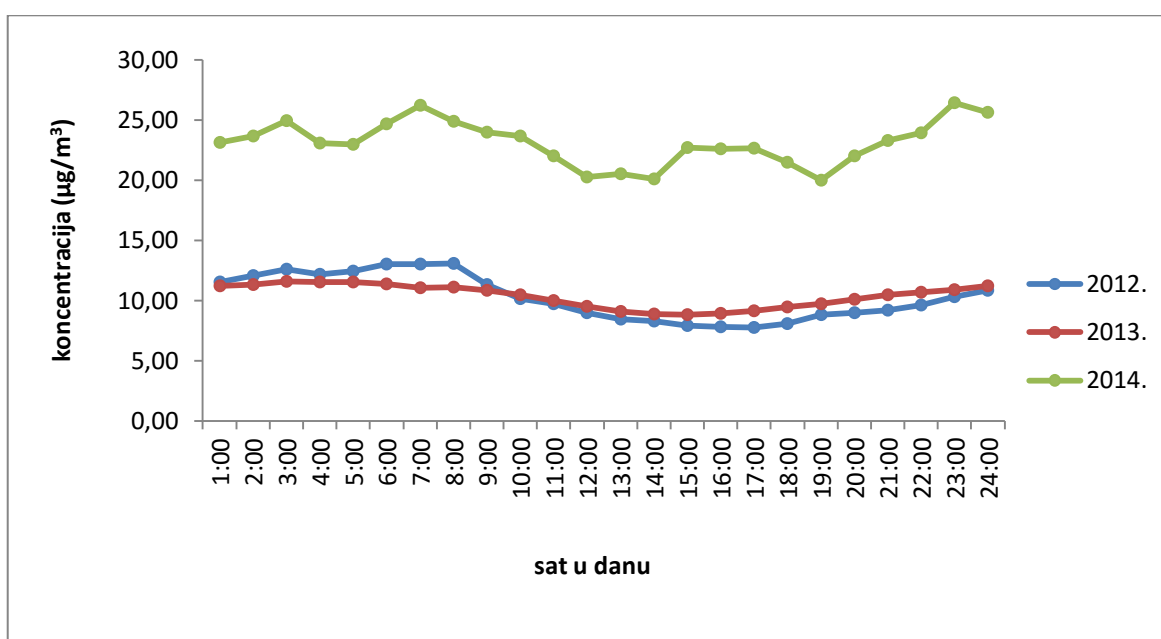
Na slici 15 prikazano je kretanje srednjih dnevnih koncentracija frakcija lebdećih čestica  $PM_{10}$  u zraku izmjerenih za 2012. (od 1.4. do 29.6.), 2013. (od 1.1. do 31.12) te 2014. (od 1.1. do 31.12) godinu na mjernoj postaji Kopački rit. Tijekom zimskih mjeseci uočavamo povećanu koncentraciju lebdećih čestica  $PM_{10}$ . U promatranom razdoblju tijekom 2012. godine granična vrijednost nije prekoračena, a u 2013. godini prijeđena je 6 dana. U prosincu 2013. godine koncentracija  $PM_{10}$  doseže najveću vrijednost od  $87,52 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . U 2014. godini su oscilacije lebdećih čestica česte, granična vrijednost bila je prijeđena 14 dana u godini, a najviša koncentracija je uočena 28. siječnja te je iznosila  $89,12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .



Slika 15. Kretanje srednjih dnevnih koncentracija frakcija lebdećih čestica  $PM_{10}$  u zraku na mjernoj postaji Kopački rit za 2012., 2013. i 2014. godinu.



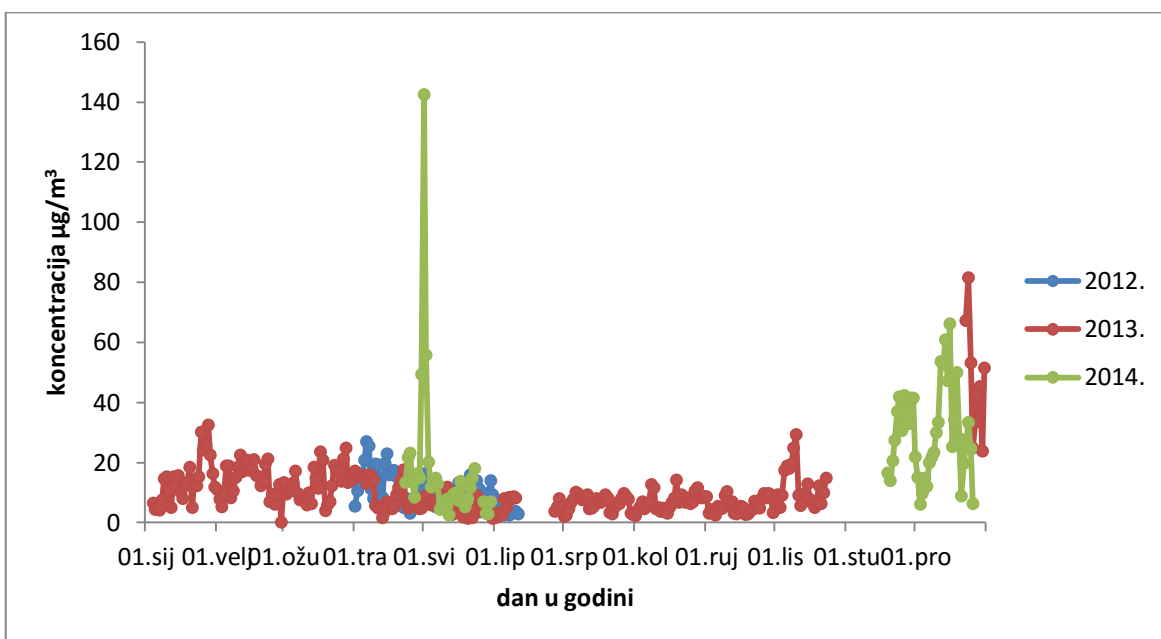
Na slici 16 prikazan je dnevni hod koncentracije PM<sub>2.5</sub> za 2012., 2013. i 2014. godinu na mjernoj postaji Kopački rit. Najviše koncentracije su zabilježene 2014.godine, dok su u 2012. i 2013. godini lebdeće čestice podjednakih razina. Koncentracija lebdećih čestica PM<sub>2.5</sub> u 2014.godini jako varira, najniža vrijednost je vidljiva u 19:00 h kada iznosi 19,99 µg/m<sup>3</sup>, a 23:00 h iznosi 26,41 µg/m<sup>3</sup> što je maksimum za promatrano razdoblje. Tijekom 2012. i 2013. godine maksimumi su zapaženi u ranim jutarnjim satima (24:00 i 01:00 h) dok su minimumi zabilježeni u poslijepodnevним satima, 16:00 i 17:00 h.



Slika 16. Dnevni hod koncentracije PM<sub>2.5</sub> za 2012., 2013. i 2014. godinu na mjernoj postaji Kopački rit.

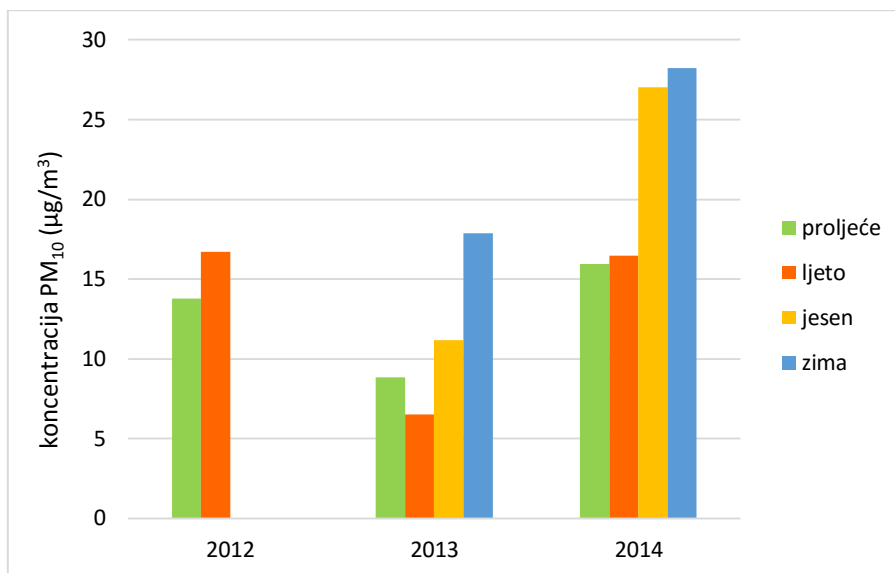
Slika 17 prikazuje srednje dnevne koncentracije lebdećih čestica PM<sub>2.5</sub> na mjernoj postaji Kopački rit za 2012. (od 1.4. do 11.6.), 2013. (od 1.1. do 31.12) te 2014. (od 23.4. do 30.5. te 19.11. do 26.12) godinu. Povišene koncentracije uočene su u prosincu 2013. godine, te u svibnju, studenom i u prosincu 2014. godine.

U Uredbi o razinama onečišćujućih tvari u zraku za PM<sub>2.5</sub> nije dana granična vrijednost za 24-satni uzorak. Srednja granična vrijednost u 1 godini iznosi 25 µg/m<sup>3</sup>, a 1.5. 2014. godine uočena je posebno visoka koncentracija PM<sub>2.5</sub> kada je iznosila 142,38 µg/m<sup>3</sup>.



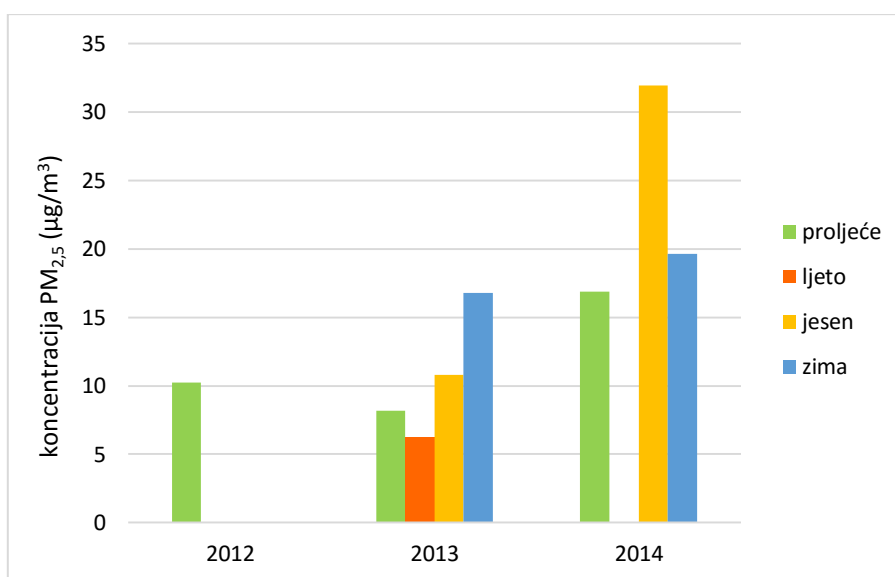
Slika 17. Kretanje srednjih dnevnih koncentracija frakcija lebdećih čestica PM<sub>2.5</sub> u zraku na mjernoj postaji Kopački rit za 2012., 2013. i 2014. godinu.

Na slici 18 vidljivo je da su koncentracije PM<sub>10</sub> najveće tijekom zime za 2013 i 2014, dok za 2012. nemamo podataka o tom godišnjem dobu. U ljeto 2012. je koncentracija PM<sub>10</sub> veća nego u proljeće, dok je za ljeto u 2013. godini najmanja u usporedbi sa svim godišnjim dobima te iste godine. U posljednjoj promatranoj 2014. godini, najveća koncentracija PM<sub>10</sub> je uz zimu bila i u jesen.



Slika 18. Histogram prosječnih dnevnih koncentracija PM<sub>10</sub>, mjerna postaja Kopački rit.

Slika 19 prikazuje koncentracije PM<sub>2,5</sub> kroz godišnja doba na mjernoj postaji Kopački rit. Najveća koncentracija PM<sub>2,5</sub> je u 2013. godini bila tijekom zimskog razdoblja dok je iste te godine najmanja bila u ljeto. U jesen 2014. godine je zabilježena izrazito visoka koncentracija u odnosu na ostala godišnja doba tijekom promatranog razdoblja.



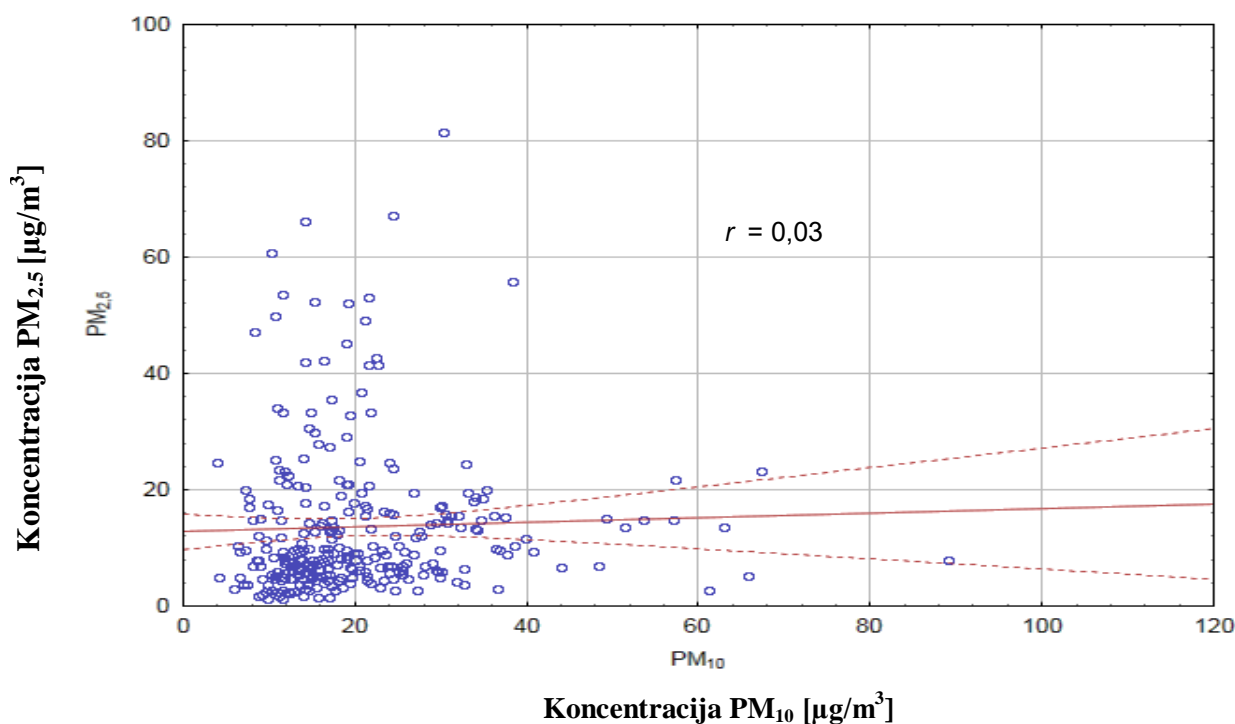
Slika 19. Histogram prosječnih dnevnih koncentracija PM<sub>2,5</sub>, mjerna postaja Kopački rit.

Na slici 20 prikazan je dijagram raspršenja, pravac regresije i korelacija između  $PM_{10}$  i  $PM_{2.5}$  čestica. Za računanje korelacije između  $PM_{2.5}$  i  $PM_{10}$  korišteni su prosječni podatci za 2012., 2013. i 2014. godinu. Dijagram raspršenja je polazna točka za korelacijsku i regresijsku analizu. Uočavaju se vrlo slabo korelirane vrijednosti koncentracija  $PM_{10}$  i  $PM_{2.5}$ . Koeficijent korelacije iznosi 0,03 što pokazuje neznatnu povezanost između promatranih varijabli. Također je vidljivo da je korelacija je pozitivnog smjera, te nasumičnost koncentracija.

Izračunata je jednadžba pravca regresije, prema formuli (2.6.1. 3):  $y = a + bx$

$$PM_{2.5} = 12,76 + 0,04 \cdot PM_{10}$$

Povećanjem broja čestica  $PM_{10}$  za 100 čestica, broj čestica  $PM_{2.5}$  se poveća samo za 4 čestice više.



Slika 20. Dijagram raspršenja za  $PM_{10}$  i  $PM_{2.5}$  u mjernoj postaji Kopački rit.

U tablici 3 su vidljive dobivene vrijednosti uz provedeni broj mjerenja 365: srednja vrijednost, standardna devijacija (Std.dev.), maksimalna (Max.) i minimalna (Min.) vrijednost za koncentraciju lebdećih čestica PM<sub>10</sub> i PM<sub>2.5</sub>. Srednja vrijednost se izračuna zbrojem svih numeričkih varijabli i podjelom njihovim brojem, a formula glasi:

$$\mu = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (7).$$

Srednja vrijednost za PM<sub>10</sub> iznosi 28,68 µg/m<sup>3</sup>, a za PM<sub>2.5</sub> 21,61 µg/m<sup>3</sup>. Standardna devijacija (odstupanje) za PM<sub>10</sub> iznosi 16,94 µg/m<sup>3</sup>, a za PM<sub>2.5</sub> 12,47 µg/m<sup>3</sup> što pokazuje točnost mjerenja. Formula za standardnu devijaciju je:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2} \quad (8).$$

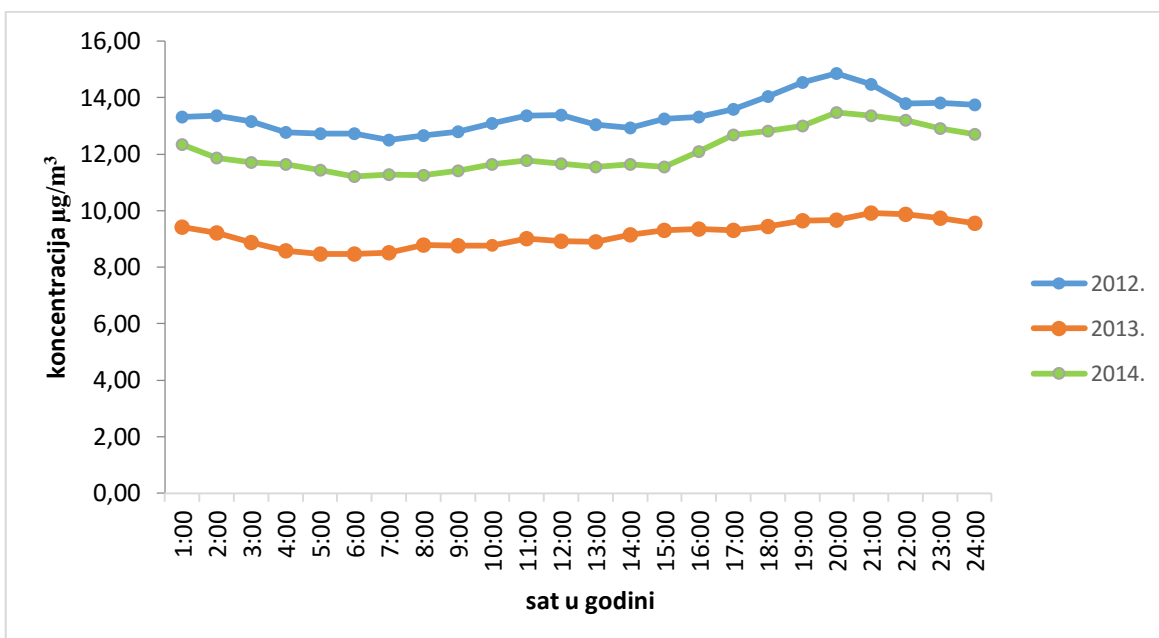
Veću točnost mjerenja pokazuje manja vrijednost standardne devijacije. Maksimumi predstavljaju najveću, a minimumi najmanju prosječnu vrijednost promatranih lebdećih čestica za sve 3 godine (2012., 2013., 2014.).

Tablica 3. Srednje vrijednosti koncentracija lebdećih čestica PM<sub>10</sub> i PM<sub>2.5</sub> u mjernoj postaji Kopački rit. Sve veličine su izražene u µg/m<sup>3</sup>.

<b>X: PM<sub>10</sub></b>	<b>Y: PM<sub>2.5</sub></b>
Srednja vrijednost = 28,68	Srednja vrijednost = 21,61
Std.dev. = 16,94	Std.dev. = 12,47
Max. = 96,80	Max. = 89,12
Min. = 3,41	Min. = 1,29

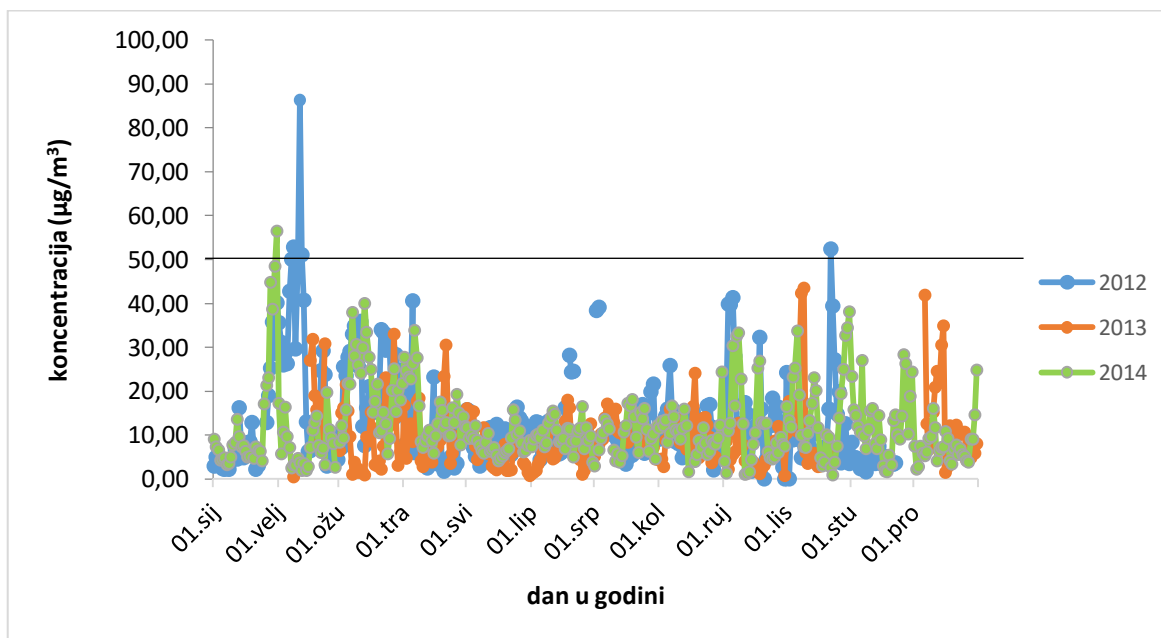
### 3.4.2. Koncentracije lebdećih čestica (PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>10</sub>) na mjernoj postaji Plitvička jezera

Dnevni hod koncentracije PM<sub>10</sub> na mjernoj postaji Plitvička jezera za 2012., 2013. i 2014. godinu prikazan je slikom 21. Vidljivi su večernji maksimumi za sve tri godine, a minimumi su također u sve tri godine uočeni u jutarnjim satima. Tijekom 2013. godine koncentracije lebdećih čestica PM<sub>10</sub> najmanje osciliraju te su najniže kroz cijelo promatrano razdoblje, dok u 2012. godini uočavamo njihovu najvišu razinu koncentracije.



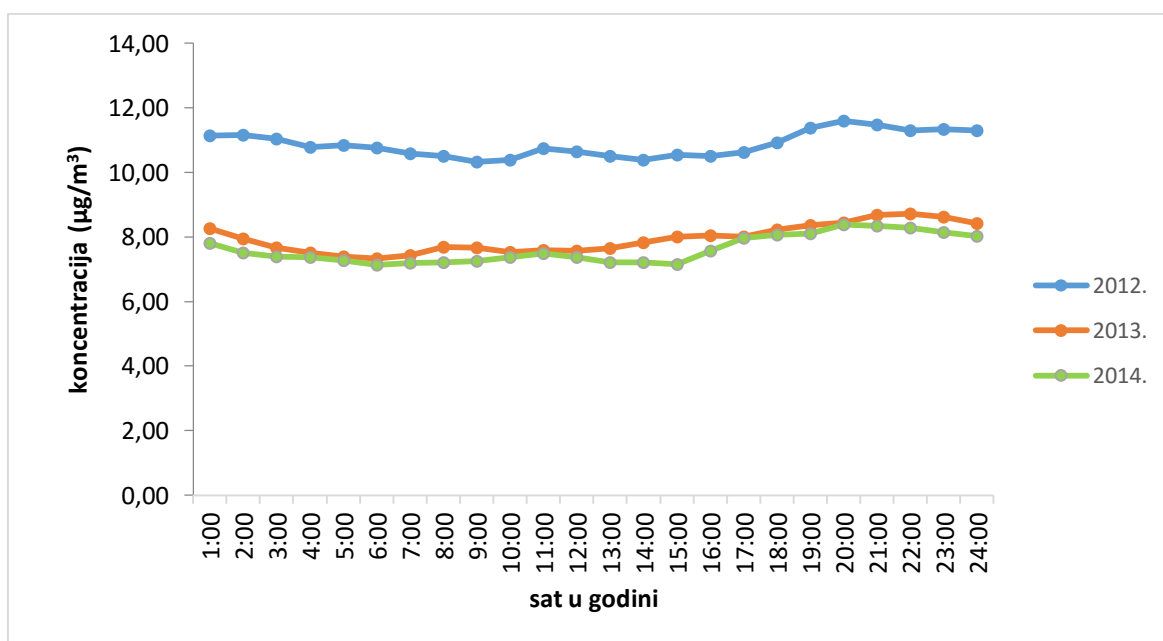
Slika 21. Dnevni hod koncentracije PM<sub>10</sub> za 2012., 2013. i 2014. godinu na mjernoj postaji Plitvička jezera.

Na slici 22 prikazane su srednje dnevne koncentracije lebdećih čestica PM<sub>10</sub> za 2012., 2013. te 2014. godinu na mjernoj postaji Plitvička jezera. Tijekom sve tri godine su zabilježene česte oscilacije lebdećih čestica. U 2012. godini je 4 dana prijeđena granična vrijednost, primjerice 11.veljače dnevni prosjek lebdećih čestica PM<sub>10</sub> je najveći i iznosi 86,37 µg/m<sup>3</sup>. U 2013. godini granična vrijednost nije prekoračena, a vidljive su više koncentracije tijekom listopada i prosinca. Tijekom 2014. godine granična vrijednost je prekoračena jedan dan, 31.siječnja kada je iznosila 56,44 µg/m<sup>3</sup>, a koncentracije su najviše varirale između rujna i travnja.



Slika 22. Kretanje srednjih dnevnih koncentracija frakcija lebdećih čestica PM<sub>10</sub> u zraku na mjernoj postaji Plitvička jezera za 2012., 2013. i 2014. godinu.

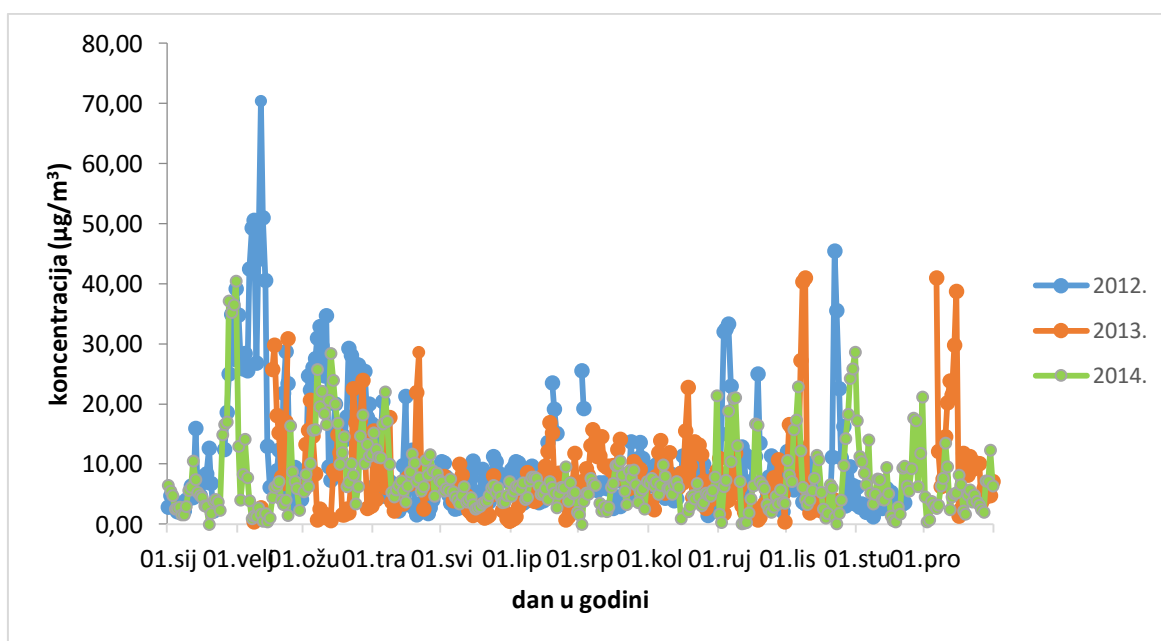
Slikom 23 prikazan je dnevni hod koncentracije PM<sub>2,5</sub> na mjernoj postaji Plitvička jezera za 2012., 2013. i 2014. godinu. U 2012. godini uočavamo najvišu razinu koncentracije lebdećih čestica PM<sub>2,5</sub> dok su koncentracije tijekom 2013. i 2014. godine na podjednakoj razini. Kroz promatrano razdoblje su vidljivi večernji maksimumi, a minimumi su u jutarnjim i poslijepodnevним satima tijekom 2012. i 2014. godine te u jutarnjim satima 2013. godine.



Slika 23. Dnevni hod koncentracije PM<sub>2,5</sub> za 2012., 2013. i 2014. godinu na mjernoj postaji Plitvička jezera.

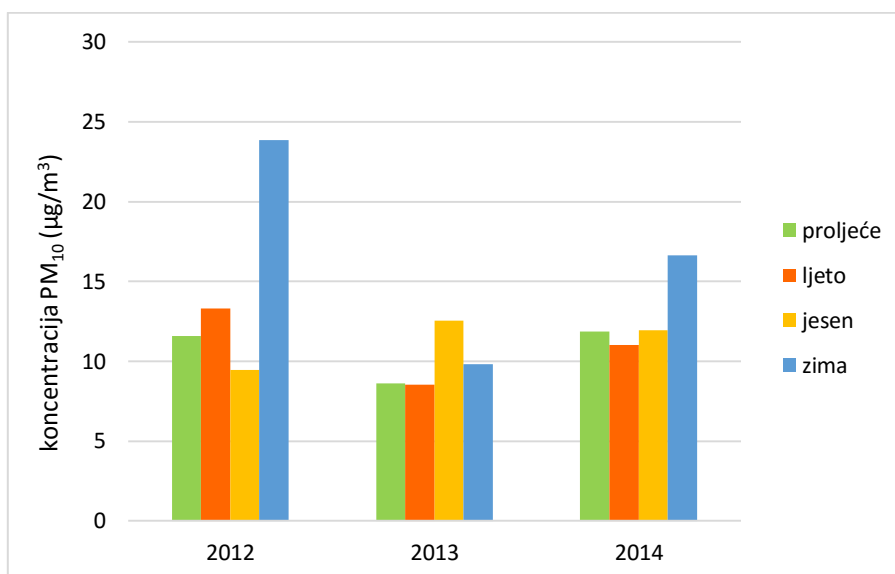


Dnevne koncentracije lebdećih čestica  $PM_{2,5}$  na mjernoj postaji Plitvička jezera za 2012., 2013. i 2014. godinu prikazani su slikom 24. Tijekom 2014. godine uočena je niska razina koncentracije čestica  $PM_{2,5}$ . Kao što je u radu već navedeno granična vrijednost za 24-satni uzorak nije dana u Uredbi o razinama onečišćujućih tvari u zraku za  $PM_{2,5}$ , a srednja granična vrijednost u 1 godini iznosi  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Na slici 24 uočavamo više koncentracije  $PM_{2,5}$  za 2012. i 2013. godinu. U veljači 2012. koncentracija  $PM_{2,5}$  postiže najveću vrijednost od  $70,37 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .



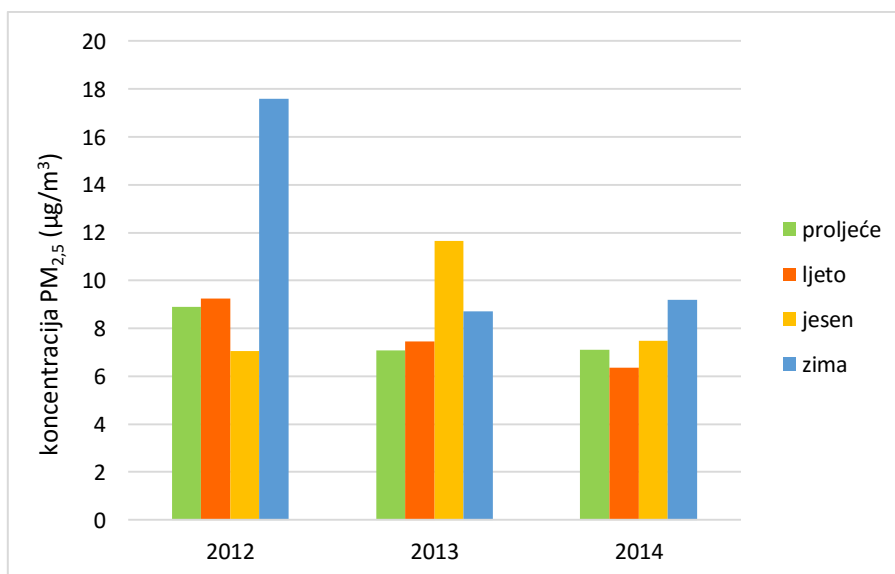
Slika 24. Kretanje srednjih dnevnih koncentracija frakcija lebdećih čestica  $PM_{2,5}$  u zraku na mjernoj postaji Plitvička jezera za 2012., 2013. i 2014. godinu.

Slikom 25 prikazane su koncentracije PM<sub>10</sub> kroz godišnja doba na mjernoj postaji Plitvička jezera. Najviša koncentracija PM<sub>10</sub> vidljiva je u zimu 2012. te zimu 2014. godine. U ostalim godišnjim dobima je slabija oscilacija tijekom sve tri promatrane godine.



Slika 25. Histogram prosječnih dnevnih koncentracija PM<sub>10</sub>, mjerna postaja Plitvička jezera.

Koncentracije PM<sub>2,5</sub> na mjernoj postaji Plitvička jezera kroz godišnja doba su prikazane slikom 26. Koncentracije variraju iz godine u godinu, a najviše su bile u zimu 2012. te u jesen 2013. godine. U 2014. godini koncentracije PM<sub>2,5</sub> su podjednake iako je nešto viša bila tijekom zime, a nešto niža preko ljeta.



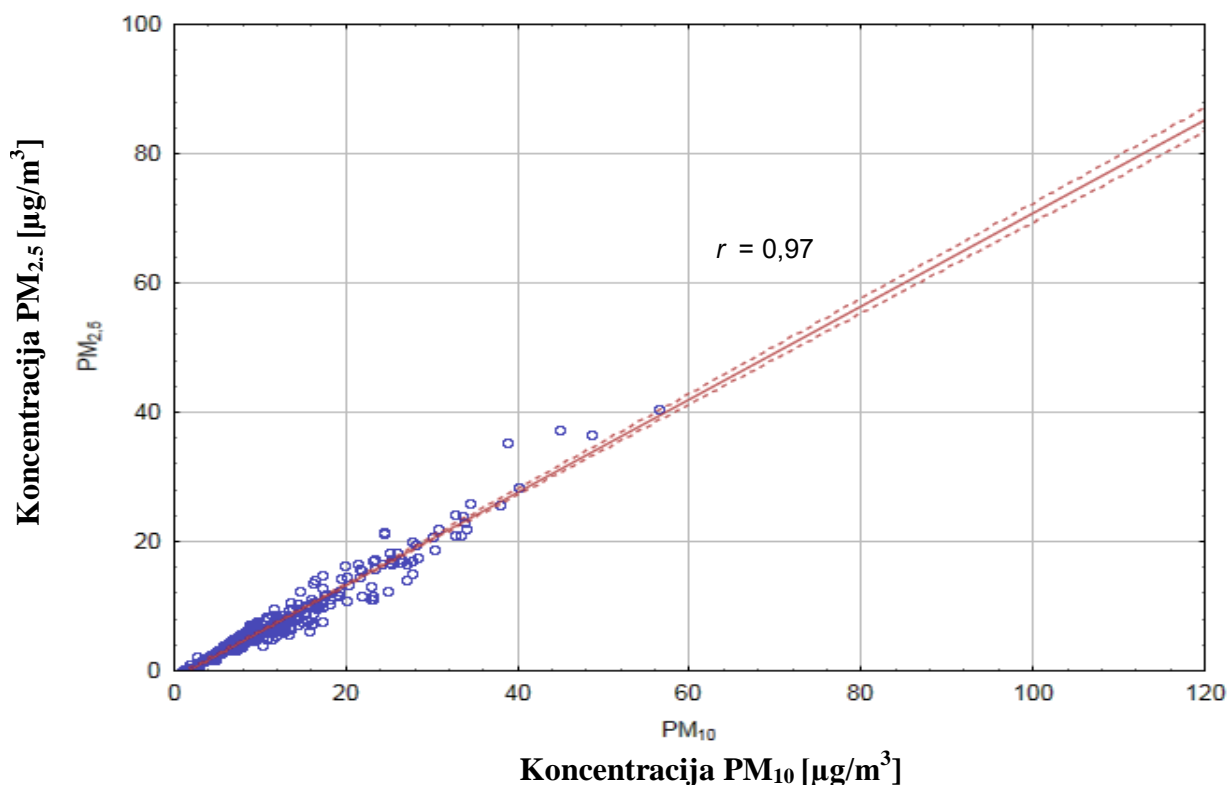
Slika 26. Histogram prosječnih dnevnih koncentracija PM<sub>2,5</sub>, mjerna postaja Plitvička jezera.

Na slici 27 prikazan je dijagram raspršenja, pravac regresije i korelacije između koncentracija  $PM_{10}$  i  $PM_{2,5}$  čestica u mjernoj postaji Plitvička jezera. Za računanje korelacije između  $PM_{2,5}$  i  $PM_{10}$  korišteni su prosječni podatci za 2012., 2013. i 2014. godinu. Postoji značajna linearna korelacija pozitivnog smjera, odnosno povećanjem koncentracije  $PM_{10}$  dolazi do povećanja  $PM_{2,5}$ . Koeficijent korelacije iznosi 0,97 što pokazuje vrlo visoku povezanost između promatranih varijabli.

Jednadžba pravca regresije, prema formuli (2.6.1. 3):  $y = a + bx$

$$PM_{2,5} = -1,07 + 0,72 \cdot PM_{10}$$

Kada se broj čestica  $PM_{10}$  poveća za 100 čestica, onda se broj čestica  $PM_{2,5}$  poveća za 72 čestice više.



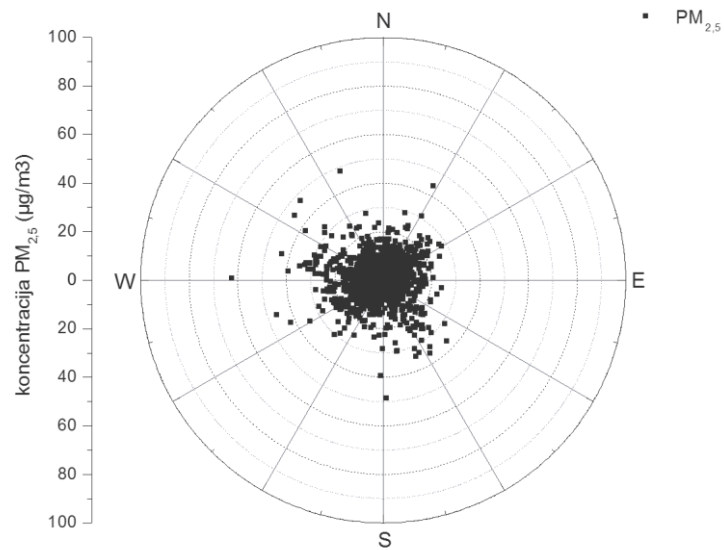
Slika 27. Dijagram raspršenja za  $PM_{10}$  i  $PM_{2,5}$  u mjernoj postaji Plitvička jezera.

Tablicom 4 su prikazane izračunate vrijednosti koncentracija lebdećih čestica PM<sub>10</sub> i PM<sub>2.5</sub> u mjernoj postaji Plitvička jezera uz provedeni broj mjerenja 365: srednja vrijednost, standardna devijacija (Std.dev.), maksimalna (Max) i minimalna (Min) vrijednost za koncentraciju lebdećih čestica PM<sub>10</sub> i PM<sub>2.5</sub>. Prema formuli (3.4.1. 7) srednja vrijednost za PM<sub>10</sub> iznosi 11,76 µg/m<sup>3</sup>, a za PM<sub>2.5</sub> 7,40 µg/m<sup>3</sup>. Prema formuli (3.4.1. 8) odstupanje od aritmetičke sredine za PM<sub>10</sub> iznosi 8,17 µg/m<sup>3</sup>, a za PM<sub>2.5</sub> 6,02 µg/m<sup>3</sup> što potvrđuje točnost mjerenja. Najveća prosječna vrijednost tijekom 3 godine (2012., 2013., 2014.) iznosi 56,44 µg/m<sup>3</sup> za PM<sub>10</sub> te 40,48 µg/m<sup>3</sup> za PM<sub>2.5</sub>, dok za najmanju vrijednost iznosi 0,86 µg/m<sup>3</sup> za PM<sub>10</sub> i 0,10 µg/m<sup>3</sup> za PM<sub>2.5</sub>.

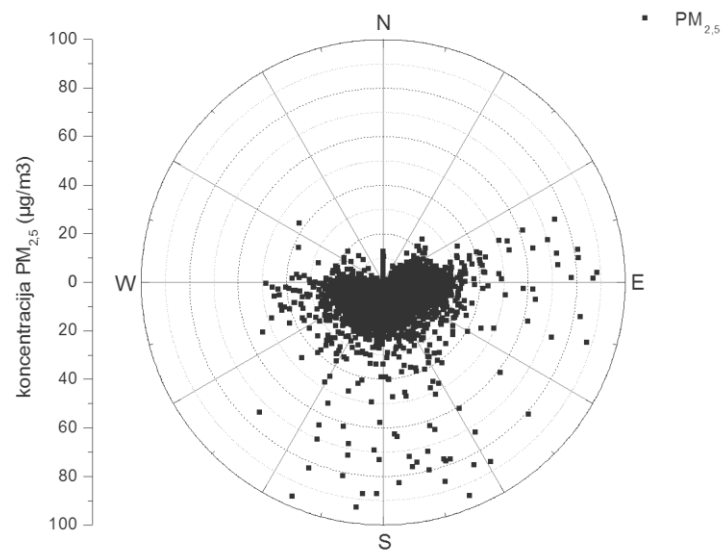
Tablica 4. Srednje vrijednosti koncentracija lebdećih čestica PM<sub>10</sub> i PM<sub>2.5</sub> u mjernoj postaji Plitvička jezera. Sve veličine su izražene u µg/m<sup>3</sup>.

<b>X: PM<sub>10</sub></b>	<b>Y: PM<sub>2.5</sub></b>
Srednja vrijednost = 11,76	Srednja vrijednost = 7,40
Std.dev. = 8,17	Std.dev. = 6,02
Max. = 56,44	Max. = 40,48
Min. = 0,86	Min. = 0,10

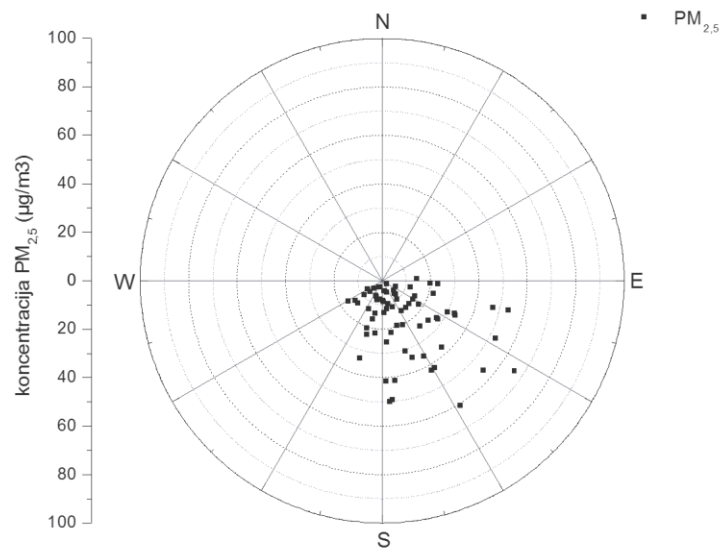
### 3.4.3. Ovisnost koncentracije PM<sub>10</sub> i PM<sub>2.5</sub> o smjeru vjetra na mjernoj postaji Kopački rit i Plitvička jezera



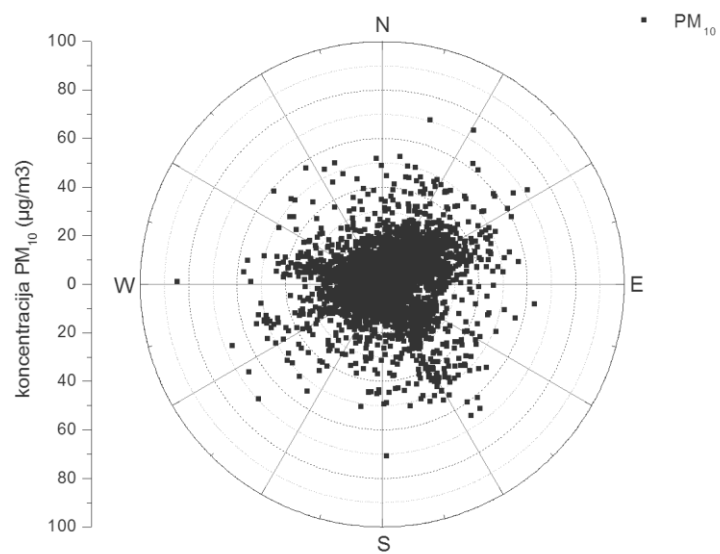
Slika 28. Polarni dijagram PM<sub>2.5</sub> za 2012. godinu na mjernoj postaji Kopački rit.



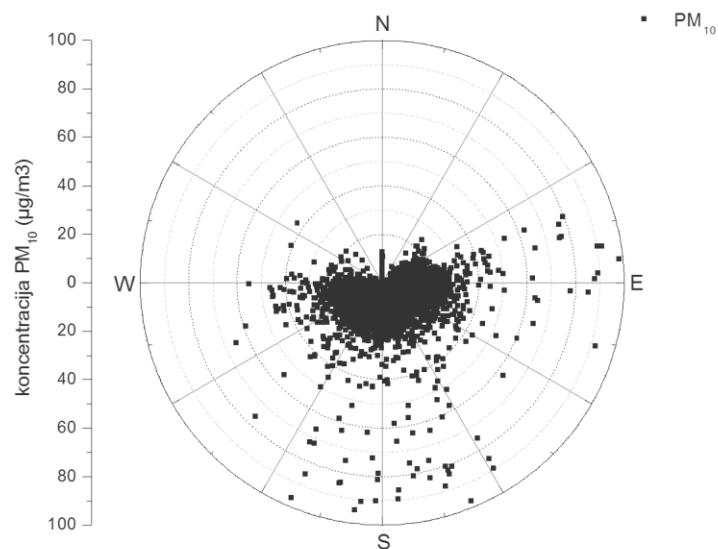
Slika 29. Polarni dijagram PM<sub>2.5</sub> za 2013. godinu na mjernoj postaji Kopački rit.



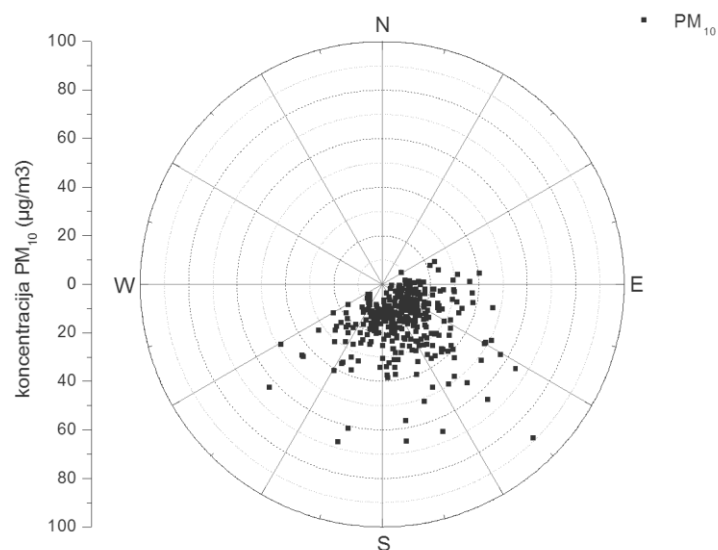
Slika 30. Polarni dijagram  $PM_{2.5}$  za 2014. godinu na mjestu Kopački rit.



Slika 31. Polarni dijagram  $PM_{10}$  za 2012. godinu na mjestu Kopački rit.

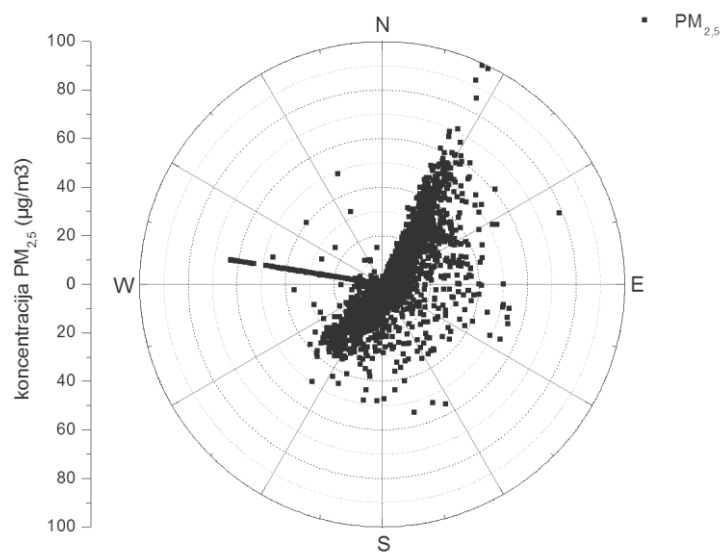


Slika 32. Polarni dijagram  $PM_{10}$  za 2013. godinu na mjernejoj postaji Kopački rit.

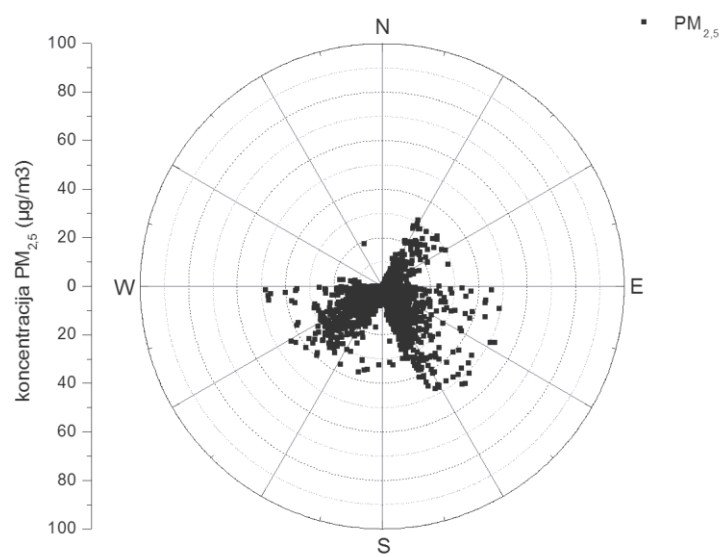


Slika 33. Polarni dijagram  $PM_{10}$  za 2014. godinu na mjernejoj postaji Kopački rit.

Slikama 28 - 33 su prikazane ovisnosti koncentracije  $PM_{2.5}$  i  $PM_{10}$  o smjeru vjetra za 2012., 2013. i 2014. godinu u Parku prirode Kopački rit. Prema dobivenoj analizi podataka može se uočiti da je koncentracija  $PM_{2.5}$  i  $PM_{10}$  lebdećih čestica u 2012. godini gotovo ista za sve smjerove vjetra odnosno da nema specifičnog smjera vjetra koji bi mogao utjecati na njihovu koncentraciju. U 2013. i 2014. godini su istočni, jugoistočni te južni smjer vjetra povezani s višim koncentracijama lebdećih čestica  $PM_{2.5}$  i  $PM_{10}$ . Uzrok navedenoj povezanosti može biti doprinos čestica iz naseljenih mjesta.

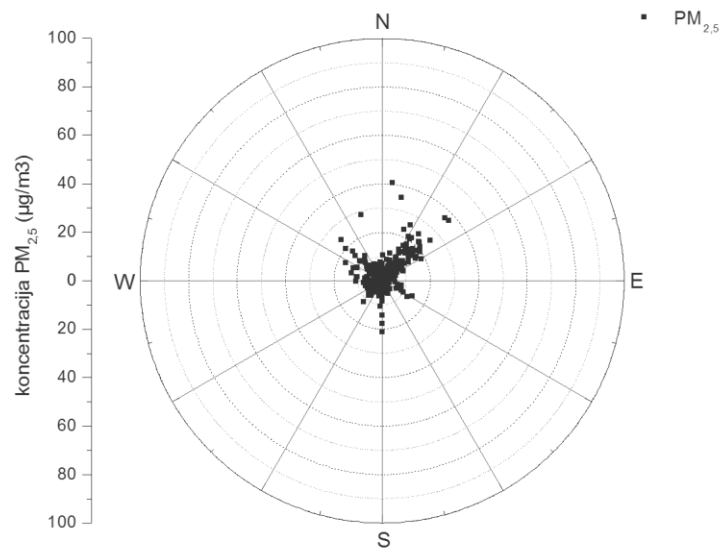


Slika 34. Polarni dijagram  $PM_{2.5}$  za 2012. godinu na mjernejoj postaji Plitvička jezera.

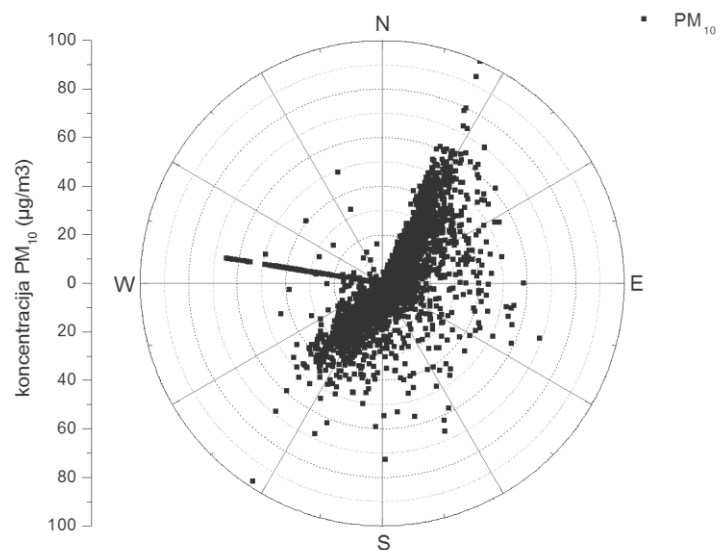


Slika 35. Polarni dijagram  $PM_{2.5}$  za 2013. godinu na mjernejoj postaji Plitvička jezera.

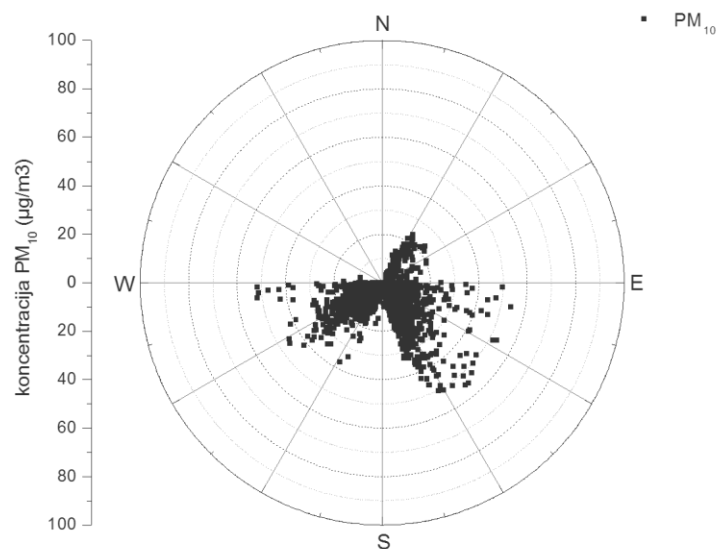




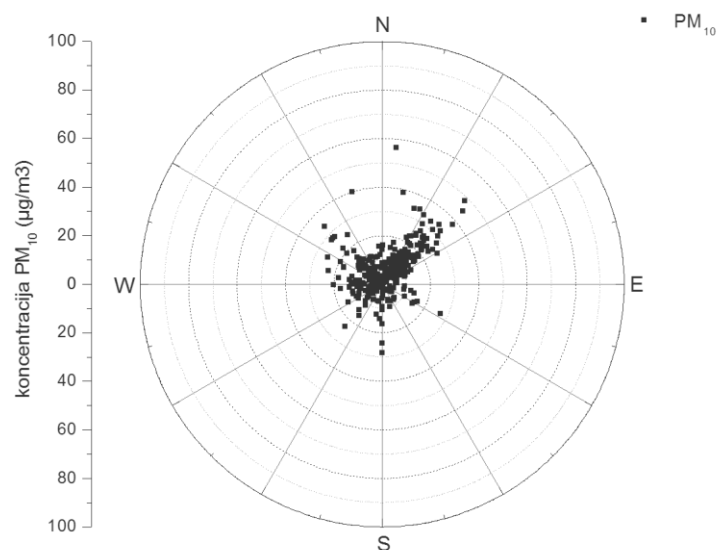
Slika 36. Polarni dijagram  $PM_{2.5}$  za 2014. godinu na mjernoj postaji Plitvička jezera.



Slika 37. Polarni dijagram  $PM_{10}$  za 2012. godinu na mjernoj postaji Plitvička jezera.



Slika 38. Polarni dijagram  $PM_{10}$  za 2013. godinu na mjestu Plitvička jezera.



Slika 39. Polarni dijagram  $PM_{10}$  za 2014. godinu na mjestu Plitvička jezera.

Ovisnosti koncentracije lebdećih čestica  $PM_{2.5}$  i  $PM_{10}$  o smjeru vjeta za 2012., 2013. i 2014. godinu na mjestu Plitvička jezera su prikazane polarnim dijagramima na slikama 34 – 39 . U 2012. godini najveće su koncentracije  $PM_{2.5}$  i  $PM_{10}$  u smjeru sjeveroistoka i jugozapada. Utjecaja sjevernog, sjeverozapadnog i južnog smjera vjeta u 2013. godini gotovo i nema, a 2014. godine nisu uočene značajno visoke koncentracije  $PM$  čestica povezanih s određenim smjerom vjeta.

## 4. METODIČKA OBRADA NASTAVNE JEDINICE: Zrak

### 4.1. Priprema za izvođenje nastavnog sata

<b>OSNOVNA ŠKOLA</b> <b>7. razred</b>	<b>PREDMET: Kemija</b>
<b>NASTAVNA CJELINA:</b> Zrak i glavni sastojci zraka	<b>NASTAVNA JEDINICA/ TIP SATA:</b> Sastav zraka i njegova svojstva / obrada
<b>KLJUČNI POJMOVI:</b>  dijelovi atmosfere, sastav zraka (kisik, dušik, ugljikov dioksid, plemeniti plinovi), svojstva zraka, onečišćujuće tvari u zraku	<b>KORELACIJA:</b> <b>biologija</b> (onečišćenje zraka) <b>fizika</b> (gustoća, tlak) <b>geografija</b> (atmosfera)  <b>PRETHODNO POTREBNA ZNANJA, VJEŠTINE I SPOSOBNOSTI UČENIKA:</b> • vještine izrade jednostavnijih pokusa • povezivanje prethodno naučenog gradiva sa svakodnevnim životom i s drugim predmetima
<b>ISHODI UČENJA:</b>  <ul style="list-style-type: none"><li>• navesti sastav zraka</li><li>• objasniti svojstva zraka</li><li>• opisati pojam atmosferski tlak</li><li>• opisati kako se mijenja tlak zraka ovisno o temperaturi i nadmorskoj visini</li><li>• navesti primjere onečišćenja zraka</li><li>• usporediti sastav udahnutoga i izdahnutoga zraka</li><li>• povezati uočeno s prethodno stečenim znanjem i povezivati ih sa svakodnevnim životom</li><li>• razvijanje ekološke svijesti i odgovornosti</li></ul>	<b>PITANJA ZA PROVJERU ISHODA:</b>  R1 Nabroji glavne sastojke zraka i navedi njihove volumne udjele. R1 Navedi svojstva zraka. R1 Definiraj pojam atmosfera i atmosferski tlak. R1 Navedi slojeve atmosfere.  R2 Zaključni kako se mijenja tlak zraka s promjenom nadmorske visine. R2 Opiši i objasni pokus kojim dokazujemo razliku između sastava udahnutog i izdahnutog zraka. R2 Ispravi i argumentiraj tvrdnju: <i>Udišemo kisik, a izdišemo ugljikov dioksid.</i> R2 Predloži primjer iz svakodnevnog života kojim ćeš ukazati na to da količina vodene pare u zraku ovisi o temperaturi zraka.

<b>AKTIVNOSTI UČITELJA:</b>	<b>AKTIVNOSTI UČENIKA:</b>	<b>NASTAVNA SREDSTVA I POMAGALA:</b>	<b>METODE I OBLICI RADA:</b>
<p><b><u>UVODNI DIO</u></b></p> <p>Objasniti važnost zraka za život.</p> <p><b><u>GLAVNI DIO</u></b></p> <p>Nakon što su učenici pomoću POKUSA 1 zaključili da zrak zauzima prostor, te POKUSOM 2 istražili sastav zraka: prikazati volumne udjele sastojaka u zraku, objasniti pojam: atmosferski tlak te prikazati slojeve Zemljine atmosfere.</p> <p>Objasniti da se u zraku osim stalnih plinova nalazi vodena para i čestice koje onečišćuju zrak: lebdeće čestice - PM, eng. Particulate Matter. Prikazati podjelu PM prema veličini: a) grube čestice dimenzija 2,5-10 <math>\mu\text{m}</math> (PM<sub>10</sub>) b) fine čestice dimenzija &lt; 2,5 <math>\mu\text{m}</math> (PM<sub>2.5</sub>) c) ultrafine čestice dimenzija &lt; 0,1 <math>\mu\text{m}</math> (PM<sub>0.1</sub>).</p>	<p>Učenici slušaju.</p> <p>Učenici u grupama samostalno izrađuju POKUS 1, te odgovaraju na postavljena pitanja vezana za pokus. Pomoću POKUSA 2 učenici istražuju sastav zraka. Iznose osobna mišljenja i donose zaključak.</p> <p>Učenici slušaju, pitaju, raspravljaju i zapisuju u svoje bilježnice.</p> <p>Učenici u grupama samostalno izrađuju POKUS 3 te odgovaraju na postavljena pitanja vezana za pokus.</p> <p>Poznat nam je sastav zraka koji udišemo, a kakav je izdahnuti zrak učenici će provjeriti s POKUSOM 4.</p>	<p><b>PPT prezentacija, računalo, projektor</b></p> <p><b>ploča, kreda</b></p> <p><b>pribor i kemikalije opisani pod naslovom POKUS 1, POKUS 2, POKUS 3 i POKUS 4</b></p> <p><b>radni listić</b></p>	<p><b>razgovor</b></p> <p><b>učenje otkrivanjem (praktični rad)</b></p> <p><b>usmeno izlaganje</b></p> <p><b>objašnjavanje</b></p> <p><b>pisanje</b></p> <p>1. <b>FRONTALNI</b></p> <p>2. <b>GRUPNI</b></p> <p>3. <b>INDIVIDUALNI</b></p>

## ZAVRŠNI DIO

Naučeno gradivo ponoviti s pitanjima za provjeru ishoda.

Primjenjuju stečena znanja odgovarajući na postavljena pitanja.

## MATERIJALI ZA PRIPREMU UČITELJA:

- udžbenik iz kemije za 7. razred
- <http://www.eduvizija.hr/>
- <http://eskola.chem.pmf.hr/udzbenik/u72/8%20zrak.pdf>

**LITERATURA ZA UČENIKE:** sva literatura koju je propisalo MZOS

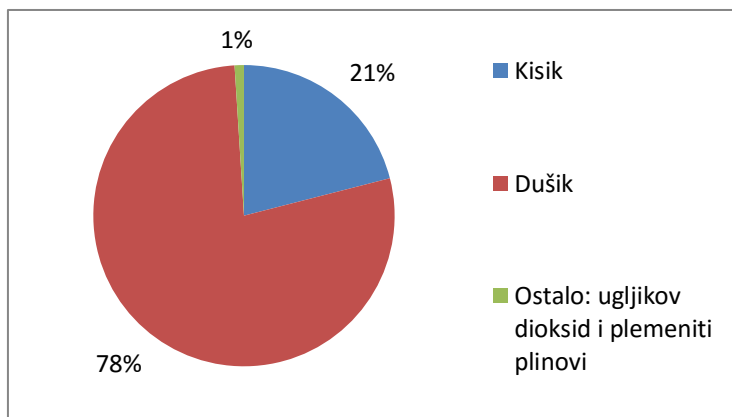
**Napomene:** blok - sat

## PLAN PLOČE

### ZRAK

- zrak je smjesa plinova, bez boje i mirisa

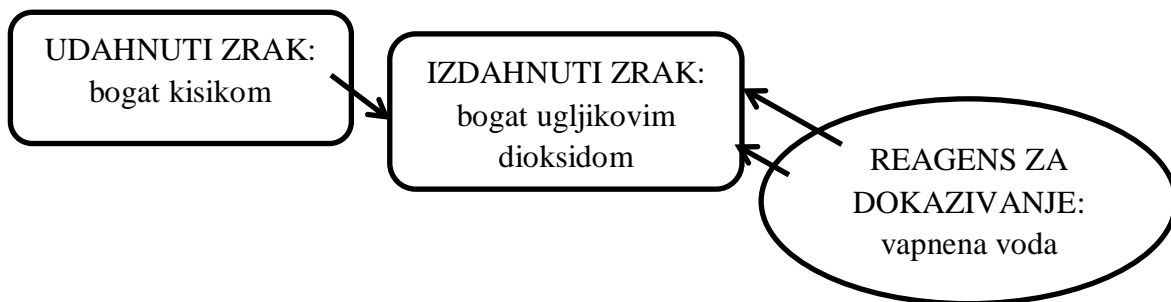
- sastav:



- atmosferski tlak iznosi 101 325 Pa

- tlak i gustoća zraka smanjuju se porastom nadmorske visine

- udahnuti / izdahnuti zrak:



## 4.2. Radni listići

Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku

Student: Antonia Barišić - Jaman

Odjel za kemiju

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

### **RADNI LISTIĆ - ZRAK**

#### **POKUS 1 Zrak zauzima prostor**

(7. razred osnovne škole)

**IME I PREZIME:**



**PRIBOR:** dvije čaše, papir, voda, prehrambena boja

**POSTUPAK:** Stavite na dno manje čaše zgužvani komad papira, te otvorom okrenutu prema dolje uronite u veću čašu do polovice napunjenu obojenom vodom.

**RAZMISLITE I ODGOVORITE:** Zašto je papir ostao suh i što time dokazujemo?

**SKICA:**



**OPAŽANJA:**

Papir je ostao suh jer voda nije ušla u čašu.

**ZAKLJUČAK:**

Voda nije mogla ući u čašu jer je u njoj zrak. → Zrak ima svojstvo da zauzima prostor.

## **RADNI LISTIĆ - ZRAK**

### **POKUS 2 Koje plinove sadrži zrak?**

(7. razred osnovne škole)

**IME I PREZIME:**

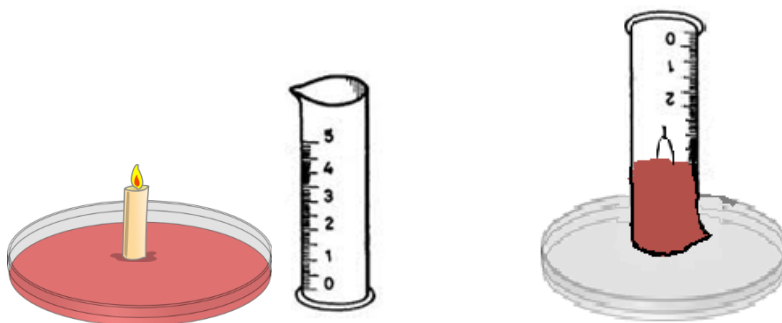
**PRIBOR:** Petrijeva posudica, svijeća, menzura, šibice, voda, prehrambene boje

**POSTUPAK:** Zagrij donji dio svijeće i pričvrsti je na dno Petrijeve posudice.

Ulij vodu do polovice posudice. Zapali svijeću i polako je poklopi menzуром.

Promatraј i opiši što se dogodilo. Odredi za koliko se prvotni volumen zraka u menzuri promijenio nakon što se svijeća ugasila. Navedi barem dva svojstva plina zaostalog pod čašom.

**SKICA:**



**OPAŽANJA:**

Menzura se polako napuni vodom do  $1/5$  svoga volumena. Preostali plinovi ne gore i ne podržavaju gorenje.

**ZAKLJUČAK:**

Svijeća je gorenjem trošila kisik u menzuri, pa se na kraju, zbog nedostatka kisika, svijeća ugasila. Razina vode podigla se približno  $1/5$  volumena menzure, što je jednako volumenu potrošenog kisika. Preostale oko  $4/5$  volumena zraka zauzima dušik, koji ne gori niti podržava gorenje.

### **RADNI LISTIĆ - ZRAK**

#### **POKUS 3 Kako se gustoća zraka mijenja s temperaturom?**

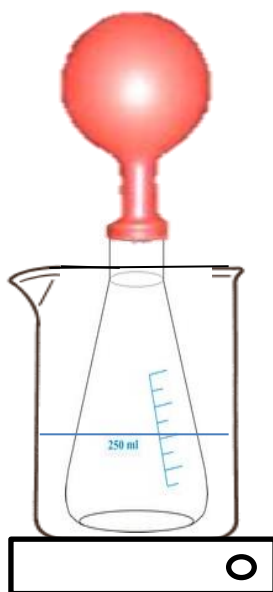
(7. razred osnovne škole)

**IME I PREZIME:**

**PRIBOR:** Erlenmeyerova tikvica s uskim grlom, čaša, balon, grijača ploča

**POSTUPAK:** Na otvor Erlenmeyerove tikvice stavite balon. Tikvicu s balonom uronite u čašu s vodom i zagrijavajte.

**SKICA:**



**OPAŽANJA:**

Kako se zrak u tikvici postupno zagrijava tako se balon polako napuhuje (poveća).

**ZAKLJUČAK:**

Volumen toplog zraka veći je od volumena hladnoga, što znači da je gustoća toploga zraka manja od gustoće hladnoga zraka.



### **RADNI LISTIĆ - ZRAK**

#### **POKUS 4 Je li sastav udahnutoga i izdahnutoga zraka jednak?**

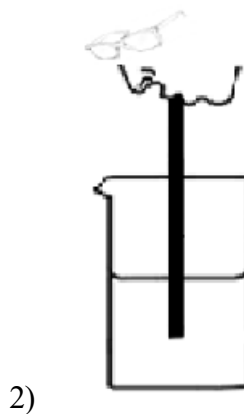
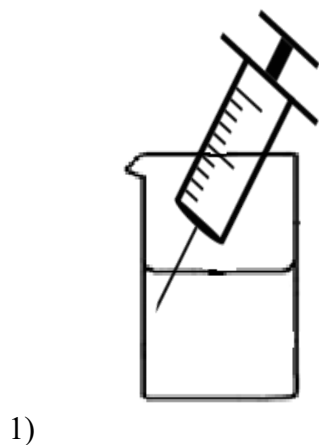
(7. razred osnovne škole)

**IME I PREZIME:**

**PRIBOR:** dvije čaše, injekciona šprica, slamka, vapnena voda

**POSTUPAK:** U jednu čašu s vapnenom vodom upuhujete pomoću injekcione šprice zrak iz atmosfere, a u drugu čašu s vapnenom vodom slamkom upuhujete zrak iz pluća.

**SKICA:**



**OPAŽANJA:**

Bistra vapnena voda se zamutila u obje čaše, ali brže i jače se zamutila u drugoj čaši.

**ZAKLJUČAK:**

U izdahnutom zraku ima više ugljikova dioksida.

## 5. ZAKLJUČAK

Nacionalni park (NP) Plitvička jezera i Park prirode Kopački rit su zaštićena mjesta u kojima se nastoji očuvati prirodne izvorne znamenitosti. Analiza podataka o koncentracijama  $PM_{10}$  i  $PM_{2.5}$  čestica u zaštićenim područjima Hrvatske doprinijela je istraživanju o onečišćenosti zraka u ovim područjima. Lokacije mjernih postaja odabrane su s obzirom na njihovu važnost i geografski smještaj. Park prirode Kopački rit je močvarno područje u nizinskom dijelu, dok je NP Plitvička jezera krško područje u gorskom dijelu Hrvatske.

Prosječne vrijednosti dnevnog hoda za PM čestice na obje mjerne postaje veće su tijekom noći. Prosječne dnevne vrijednosti koncentracija PM čestica nisu prešle granične vrijednosti propisane Zakonom o zaštiti zraka. Veće vrijednosti koncentracije PM čestica su tijekom zimskog perioda, a uzrok tome može biti sagorijevanje biomase i fosilnih goriva.

Iz analiziranih podataka može se zaključiti da postoji jaka korelacija među koncentracijama  $PM_{10}$  i  $PM_{2.5}$  u NP Plitvička jezera, dok je u Parku prirode Kopački rit vrlo slaba korelacija. Prosječne srednje vrijednosti koncentracija PM čestica, kao i maksimalne i minimalne vrijednosti ovih koncentracija su veće u Parku prirode Kopački rit. Analiza podataka s obzirom na smjer vjetra u Parku prirode Kopački rit pokazala je da tijekom 2012. godine nema specifičnog smjera vjetra koji bi mogao utjecati na koncentraciju PM čestica, dok su tijekom 2013. i 2014. istočni, jugoistočni te južni smjer vjetra povezani s višim koncentracijama lebdećih čestica  $PM_{2.5}$  i  $PM_{10}$ . Uzrok navedenoj povezanosti može biti doprinos čestica iz naseljenih mjesta. U Nacionalnom parku Plitvička jezera tijekom 2012. godine najveće su koncentracije  $PM_{2.5}$  i  $PM_{10}$  u smjeru sjeveroistoka i jugozapada. Utjecaja sjevernog, sjeverozapadnog i južnog smjera vjetra u 2013. godini gotovo nema, a 2014. godine nisu uočene značajno visoke koncentracije PM čestica povezanih s nekim smjerom vjetra.

U metodičkom dijelu diplomskog rada obrađena je nastavna jedinica „Zrak“ u obliku blok sata, s ciljem upoznavanja važnosti zraka za život, njegovim sastavom i zagađenjem. Kroz rješavanje radnih listića učenici će razvijati vlastito kritičko mišljenje, sposobnost zapažanja, te će lakše povezati uočeno s prethodno stečenim znanjem i povezivati ih sa svakodnevnim životom.

## 6. LITERATURA

1. <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=4464> (28.4.2016.)
2. <https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/Zrak.pdf> (15.3.2016.)
3. I. Lagzi, M. Meszaros, G. Gelybo, A. Leeslossy, Atmospheric chemistry, Eötvös Loránd University, 2013.
4. <http://www.wiking.edu.pl/article.php?id=28> (28.4.2016)
5. T. Sofilić, Zdravlje i okoliš, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2015.
6. <https://zrak.imi.hr/Kvaliteta> (5.2.2016.)
7. Zakon o zaštiti zraka, NN 130/11, 47/14  
[http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2012\\_10\\_117\\_2521.html](http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2012_10_117_2521.html) (5.2.2016.)
8. P. Hercog, N. Aboud, Godišnje izvješće o rezultatima praćenja kvalitete zraka na postajama državne mreže za praćenje kvalitete zraka u 2014. godini, Ekonerg, Zagreb, 2015.
9. J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2006.
10. K. Šega, Lebdeće čestice (Aerosoli), Gospodarstvo i okoliš. 12 (2004), 11 - 16.
11. M. Čačković, G. Marović, K. Šega, V. Vadić, I. Bešlić, J. Senčar, Kisele komponente u PM<sub>10</sub> frakciji lebdećih čestica i ukupna beta aktivnost zraka, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb, 2012.
12. <http://vrijeme.hr/kz/zrak.php?id=polutanti&param=Cestice> (4.2.2016.)
13. <http://ephtracking.cdc.gov/showAirHIA.action> (7.2.2016.)
14. K. Ružman, I. Smiljanić, M. Stojnić, Utjecaj gustoće prometa i meteoroloških čimbenika na koncentraciju PM<sub>1,0</sub> čestica u zraku, Seminarski rad, Prirodoslovno - matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2009.
15. R. van Zelm, M. A. J. Huijbregts, H. A. den Hollander, H. A. van Jaarsveld, F. J. Sauter, J. Struijs, H. J. van Wijnen, D. van de Meent, European characterization factors for human health damage of PM<sub>10</sub> and ozone in life cycle impact assessment, Atmospheric Environment, 42 (2008), 441 - 453
16. World Health Organization, Review of evidence on health aspects of air pollution – REVIHAAP Project, WHO Regional Office for Europe, 2013.

17. <http://www.eea.europa.eu/hr/signals/signals-2013/clanci/svaki-nas-udisaj>  
(19.4.2016.)
18. S. Kumar Prajapati, Ecological effect of airborne particulate matter on plants, Environmental Skeptics and Critics, 1 (2012), 12 - 22
19. V. Šojat, G. Hrabak - Tumpa, D. Borovečki, Z. Gliha, Lebdeće čestice i oborinsko taloženje, Zbornik radova Četvrtog hrvatskog znanstveno - stručnog skupa Zaštita zraka 2005, Zadar, Hrvatska, 2005, 227 - 234.
20. I. Bešlić, Lebdeće čestice u atmosferi grada Zagreba, Gospodarstvo i okoliš. 12 (2004), 29 - 34.
21. V. Vadić, J. Hršak, Sadržaj teških metala u lebdećim česticama u zraku, Gospodarstvo i okoliš. 12 (2004), 40 - 43
22. M. Čačković, Kisele komponente u lebdećim česticama u zraku Zagreba, Gospodarstvo i okoliš. 12 (2004), 35 - 39
23. R.Godec, Arh Hig Rada Toksikol, 59 (2008), 309 - 318
24. E. Kovač, Magistarski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2003.
25. B. Petz, Osnove statističke metode za nematematičare, Slap, Jastrebarsko, 1997.
26. T. Bilić, A. Kuruc, Pravac regresije, Seminarski rad iz kolegija Metodika nastave matematike 3, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2014.
27. [http://meteo.hr/twinning/hr/index.php?id=kakvoca\\_zraka](http://meteo.hr/twinning/hr/index.php?id=kakvoca_zraka) (28.1.2016.)
28. <http://pp-kopacki-rit.hr/oparku.html> (27.4.2016.)
29. <http://www.azo.hr/BazaPodatakaOKvaliteti> (27.4.2016.)
30. <http://www.np-plitvicka-jezera.hr/hr/> (27.4.2016.)
31. G. Peh nec, Izvješ taj o praćenju onečišćenja zraka na postaji Plitvička jezera, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb, 2015.
32. [http://vrijeme.hr/kz/zrak.php?id=mjuredaji&param=uredaji\\_PM10\\_auto](http://vrijeme.hr/kz/zrak.php?id=mjuredaji&param=uredaji_PM10_auto)  
(25.5.2016.)

## 7. ŽIVOTOPIS

Rođena sam 04.12.1988. godine u Đakovu. Osnovnu školu „Josip Antun Čolnić“ pohađala i završila u Satnici Đakovačkoj. Gimnaziju „Antun Gustav Matoš“ upisujem 2003./04. godine, a završavam 2006./07. godine.

Nakon završene srednje škole pohađam Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, preddiplomski studij kemije. Akademski naziv prvostupnik kemije stječem 2014. godine sa završnim radom iz kolegija Povijest kemije na temu „Život i djelo Gustava Pexidra (1859.-1931.)“, mentor prof. dr. sc. Snježana Paušek-Baždar.

Akadske godine 2014./15. postajem studentica 1. godine diplomskog studija kemije - nastavnički smjer.