Aproksimativno određivanje kationa i aniona prisutnih u lebdećim česticama

Polak, Ivona

Undergraduate thesis / Završni 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:182:052836

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek







Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Ivona Polak

Aproksimativno određivanje kationa i aniona prisutnih u lebdećim česticama

Završni rad

Mentorica: doc. dr. sc. Elvira Kovač –Andrić

Osijek, 2016.

SAŽETAK

Lebdeće čestice su složena mješavina različitih organskih i anorganskih tvari. Njihovi utjecaji na okoliš ovise o fizičkim i kemijskim svojstvima, vremenu života i brojnosti. Lebdeće čestice se dijele prema veličini u tri frakcije ukupnih lebdećih čestica. Postoje dva izvora – prirodni i antropogeni i oni određuju njihove kemijske sastave.

Rad uključuje i eksperimentalni dio u kojem se uzorkovao zrak kako bi se dokazala prisutnost određenih iona u atmosferi. Zrak je uzorkovan u aparaturu vakuum pumpom preko papira za filtriranje "plava vrpca". Nakon propuštanja zraka oko 8 sati, filter papir narezan je na komadiće i dodavane su otopine kemikalija kako bi se dokazala prisutnost kationa i aniona. Rezultat istraživanja je prisutnost pojedinih iona u atmosferi.

KLJUČNE RIJEČI

Anioni i kationi, antropogeni i prirodni izvori, atmosfera, lebdeće čestice

ABSTRACT

Particulate matters are complex compound of various organic and inorganic substances. Their effect on the environment depend upon physical and chemical properties, time of life (durability) and number. Particulate matters can be divided by size into three fractions. There are two sources – natural and anthropogenic and they influence their chemical composition. In this study we have conducted experiments to prove presence of specific ions in atmosphere. Measurements were performed by sampling air through apparatus with filter paper ‘’blue ribbon’’. After sampling air for approximately 8 hours, filter paper is sliced into portions and solution of chemicals are added to prove presences of cations and anions. The result indicate potential presence of particular ions in the atmosphere.

KEY WORDS

Anions and cations, anthropogenic and natural sources, atmosphere, particulate matters

SADRŽAJ

1. UVOD 4
2. LEBDEĆE ČESTICE 5
2.1. PODJELA LEBDEĆIH ČESTICA 5
2.2. KEMIJSKI SASTAV 7
3. IZVOR LEBDEĆIH ČESTICA 9
3.1. EMISIJE 10
3.2. EMISIJA TEŠKIH METALA U ZRAKU 11
4. FIZIKALNA I KEMIJSKA SVOJSTVA LEBDEĆIH ČESTICA 12
4.1. KONCENTRACIJE ČESTICA U ZRAKU 13
4.2. PROMET I PRAŠINA 13
5. UTJECAJ NA OKOLIŠ 15
6. UTJECAJ LEBDEĆIH ČESTICA NA ZDRAVLJE 17
7. EKSPERIMENTALNI PODACI 19
8. ZAKLJUČAK 23
8. LITERATURA 24

1. UVOD

Tema je ovoga završnoga rada aproksimativno određivanje kationa i aniona prisutnih u lebdećim česticama. Lebdeće su čestice složena mješavina različitih organskih i anorganskih tvari. Sadrže sulfate, nitrate, amonijak, neke kristalne vrste, morsku sol, metalne okside, vodikove ione i vodu. Budući da mogu postojati u krutom i tekućem stanju pronalazimo ih u različitim oblicima kao što su čađa, prašina, pepeo, dim itd. Dijele se prema veličini čestica u tri grupe: PM10 (grube), PM2,5 (fine) i PM0,1 (ultra fine). Lebdeće čestice imaju vrlo složen i varijabilni kemijski sastav. Izvori lebdećih čestica koji određuju njihov kemijski sastav mogu biti prirodni i antropogeni. Utjecaji lebdećih čestica na okoliš ovise o njihovim fizičkim, kemijskim svojstvima, vremenu života i brojnosti. Tvari se od svog izvora gibaju stotinama milja dalje te time mijenjaju svoja svojstva i štetna djelovanja, jer reagiraju sa sunčevim zračenjem narušavajući time njegovu ravnotežu što uzrokuje razne klimatske promjene. Lebdeće čestice osim što narušavaju ravnotežu sunčevog zračenja imaju utjecaj i na različite biogeokemijske cikluse kao što su ciklus dušika i sumpora te igraju veliku ulogu u procesima nastajanja oblaka. Veličina utjecaja ove vrste čestica na čovjeka ovisi o njihovim sastavima, veličini i svojstvima. Budući da se disanjem unose čestice u organizam, njihov najveći utjecaj uočen je u dišnom sustavu, npr. izazivanje astme i alergija, a također utječu i na kardiovaskularni sustav.

U ovome ću se završnom radu osvrnuti, osim na već navedene osnovne činjenice o lebdećim čestima, i na izvore lebdećih čestica te na njihova fizikalna i kemijska svojstva. Pri kraju teorijskoga dijela rada, govora će biti o utjecaju lebdećih čestica na okoliš te na zdravlje.

Praktični dio završnoga rada jest aproksimativno dokazivanje kationa i aniona prisutnih u lebdećim česticama. U eksperimentalnom dijelu bit će prikazana sva mjerenja koja sam, pod mentorstvom doc. dr. sc. Elvire Kovač – Andrić, izvela te njihovi rezultati. Također ću napisati pripremu otopina indola i difenilamina koji su mi bile potrebne za dokazivanje iona. Cilj je eksperimenta pokazati koji su ioni najzastupljeniji u atmosferi u vremenskom periodu od 21. siječnja do 04. srpnja 2016.

Ovim se završnim radom želi pokazati što su lebdeće čestice te njihova svojstva i zaključno, želim ukazati na negativne učinke lebdećih čestica – kako na okoliš, tako i na zdravlje.

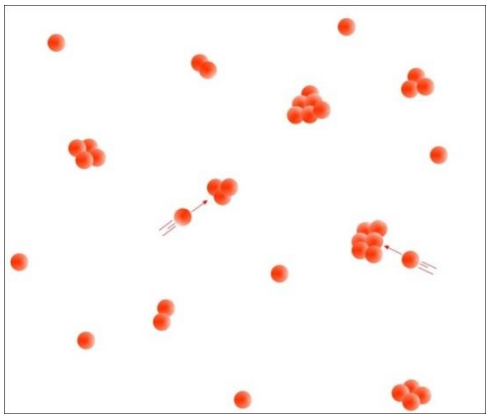
2. LEBDEĆE ČESTICE

Lebdeće čestice predstavljaju složenu mješavinu organskih i anorganskih tvari koje mogu biti krute i tekuće [1]. Lebdeće čestice sadrže sulfate, nitrate, amonijak, organske tvari, neke kristalne vrste, morsku sol, metalne okside, vodikove ione i vodu. Sulfati, amonijak, organski i elementarni ugljik, i određeni prijelazni metali pronađeni su pretežno u finom obliku. Kristalne tvari, uključujući silikon, kalcij, magnezij, aluminij, i željezo, i biogene organske čestice (pelud, spore, i biljni fragmenti) obično su u grubim aerosolnim frakcijama. Nitrat može biti nađen i u finom i u grubom obliku. Fini nitrat obično je rezultat reakcije dušične kiseline/amonijaka za formiranje amonijevog nitrata, dok je grubi nitrat produkt reakcije grubih čestica/dušične kiseline [2]. Krute čestice mogu biti u obliku čađe, prašine, pepela, dima i u drugim oblicima poput minerala i silikona, te zbog izrazito malih dimenzija mogu se dulje vrijeme zadržati u struji ispušnih plinova [3]. Prašina (kućna prašina) je sustav krutih čestica, koje imaju veličine od 1μm i najčešće su sklone sedimentaciji, dimovi su krute i/ili tekuće čestice veličine od 1 do 2μm ali mogu biti i manje, te imaju svojstvo zadržavanja u zraku do nekoliko sati (često su sastavljeni od metalnih oksida te su zbog toga štetni za zdravlje ljudi) [4]. Čestice koje su bogate ugljikom nazivamo čađom i one nastaju pri nepotpunom izgaranju te imaju tendenciju taloženja prije ispuštanja dimnih plinova u zrak [5].

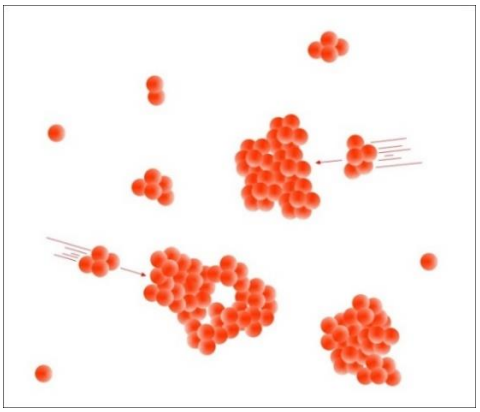
2.1. PODJELA LEBDEĆIH ČESTICA

Dijele se prema veličini u tri frakcije ukupnih lebdećih čestica: PM10 koje imaju aerodinamični promjer manji od 10μm, PM2,5 s aerodinamičnim promjerom manjim od 2,5 μm i PM0,1 koje su manji od 0,1μm u promjeru [1]. PM10 sadrže uglavnom željezo, aluminij, silikate, a manje čestice PM2,5 sastoje se uglavnom od sulfata, nitrata, amonijaka, organskog i elementarnog ugljika, teških metala (olovo, mangan, bakar, kadmij, cink, nikal, vanadij i krom) i vrlo sitnog geološkog materijala. Ultra fine čestice PM0,1 sadrže ugljik, sumpornu kiselinu, amonijev nitrat i dušičnu kiselinu koja može reagirati s amonijakom i stvoriti amonijev nitrat (NH_4NO_3), ali i kondenzat metalnih para. Postoje dva procesa stvaranja ultra finih čestica. Jedan je nukleacija u kojoj se čestice stvaraju koagulacijom – dvije čestice formiraju jednu ili više čestica formira jednu veću. Drugi je način stvaranja kondenzacija. U tom se procesu molekule plina kondenziraju na površini već postojeće

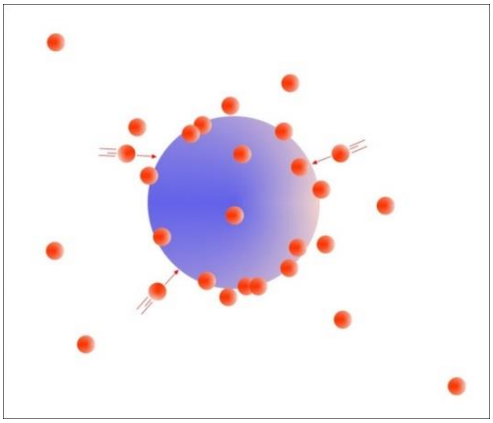
čestice [1]. Čestice manje od 2,5μm zovemo "finim", a veće od 2,5μm "grubim" česticama. Jednom kada se čestice nađu u atmosferi njihova veličina, broj, i kemijski sastav se promijene nizom mehanizama sve dok se ne uklone iz atmosfere pomoću prirodnih procesa. Glavni mehanizam uklanjanja čestice je taloženje i sabijanje na površinu, dok je na visinama iznad 100m to pretežno mokro taloženje. Fine i krute čestice uklanjaju se iz atmosfere drugačijim mehanizmima, zahtijevaju različitu kontrolu, imaju različiti kemijski sastav i optička svojstva. Fine čestice mogu biti grubo podijeljene u dva moda, jedan je nukleidni mod, a drugi akumulacijski mod. Nukleidni mod ima vrijednosti između 0,005 i 0,1μm i zbog malih veličina tih čestica one rijetko čine više od nekoliko posto mase od ukupne mase te čestice. Čestice u nukleidnom modu nastaju kondenzacijom vrućih para tijekom izgaranja i nukleacijom atmosferskih vrsta pri nastajanju novih čestica. Akumulacijski mod, ima vrijednosti između 0,1 i 1μm, te uobičajeno ubraja znatan dio mase čestice. Izvor tih čestica je koagulacija čestica u jezgrinoj grupi i kondenzacija para na postojećim česticama uzrokujući rast čestica do vrijednosti čestica iz akumulacijskog moda. Mod tih čestica se tako zove zbog način na koji se uklanjaju te čestice, a to je akumulacija. Grube čestice, od 1 do 100μm, nastaju mehaničkim procesima i obično se sastoje od prirodnih čestica prašine i onih koje čovjek proizvede. Podjela čestica na temelju mase na grube i fine pokazuje različitost kemijskog sastava tih čestica [6].



SLIKA 1. Homogena nukleacija lebdećih čestica [16].



SLIKA 2. Kondenzacija lebdećih čestica [16].

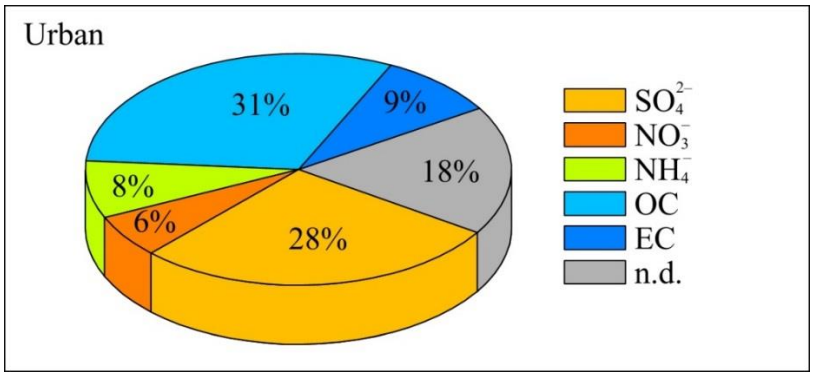


SLIKA 3. Koagulacija lebdećih čestica [16].

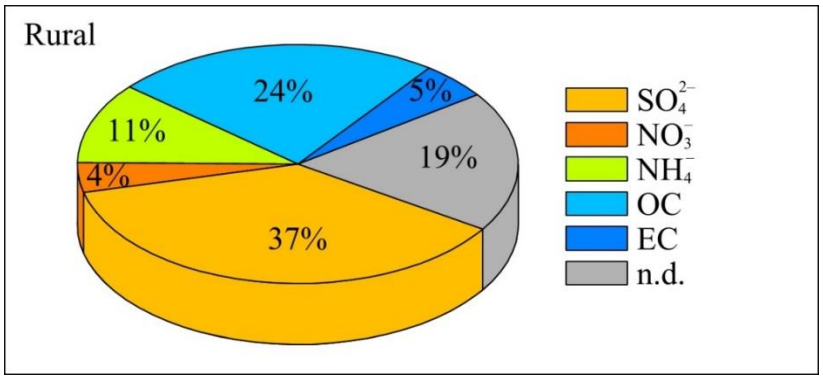
2.2. KEMIJSKI SASTAV

Lebdeće čestice imaju vrlo složen i varijabilni kemijski sastav. Zbog različitih izvora i transformacija, svaka čestica ima individualni sastav. One se općenito sastoje od varijabilne količine sulfata, nitrata, amonijaka, morske soli i karbonatnih spojeva (elementarnog i organskog ugljika) i drugih organskih materijala. Fine čestice uglavnom sadrže sulfat, nitrat, amonijak, elementarni i organski ugljik i neke metale u tragovima (npr. olovo, kadmij, nikal, bakar i sl). Primarne komponente grubih čestica su prašina, nitrat, natrij, klorid i biogene organske čestice (npr. pelud, spore, biljne fragmente i sl.). Glavni prethodnici sulfata (SO_4^{2-}) u troposferi su sumporni dioksid (SO_2) emitiran iz antropogenih izvora i vulkana, te dimetil sulfid (DMS) iz biogenih izvora, posebice iz morskih planktona. Nitrat (NO_3^-) je uglavnom

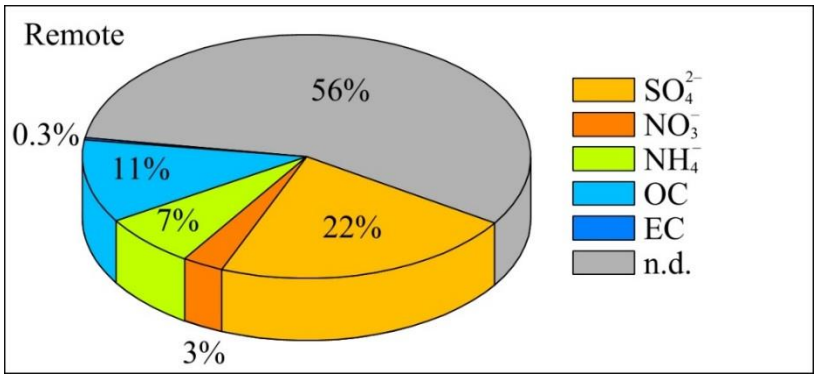
nastao oksidacijom atmosferskog dušikovog dioksida (NO_2). Amonijeve soli također su uobičajeni sastojci lebdećih čestica i one se formiraju u reakciji između amonijaka (NH_3) i kiselina, kao što je sumporna (H_2SO_4) i dušična (HNO_3). Kada amonijak neutralizira ove kiseline, stvaraju se amonijev sulfat ($(NH_4)_2SO_4$) i amonijev nitrat (NH_4NO_3). Glavni izvor klorida (Cl^-) je morsko raspršivanje. Tvari koje sadrže ugljik predstavljaju veliki, ali vrlo promjenjivi dio atmosferskog aerosola. Karbonatni dio aerosola sastoji od elementarnog ugljika (EC) i organskog ugljika (OC). Odnos (EC + OC) jako ovisi o izvorima. Glavni izvori elementarnih čestica ugljika su biomasa i gorenje fosilnih goriva [7].



SLIKA 4. Prosječni sastav finih čestica u urbanom području [16].



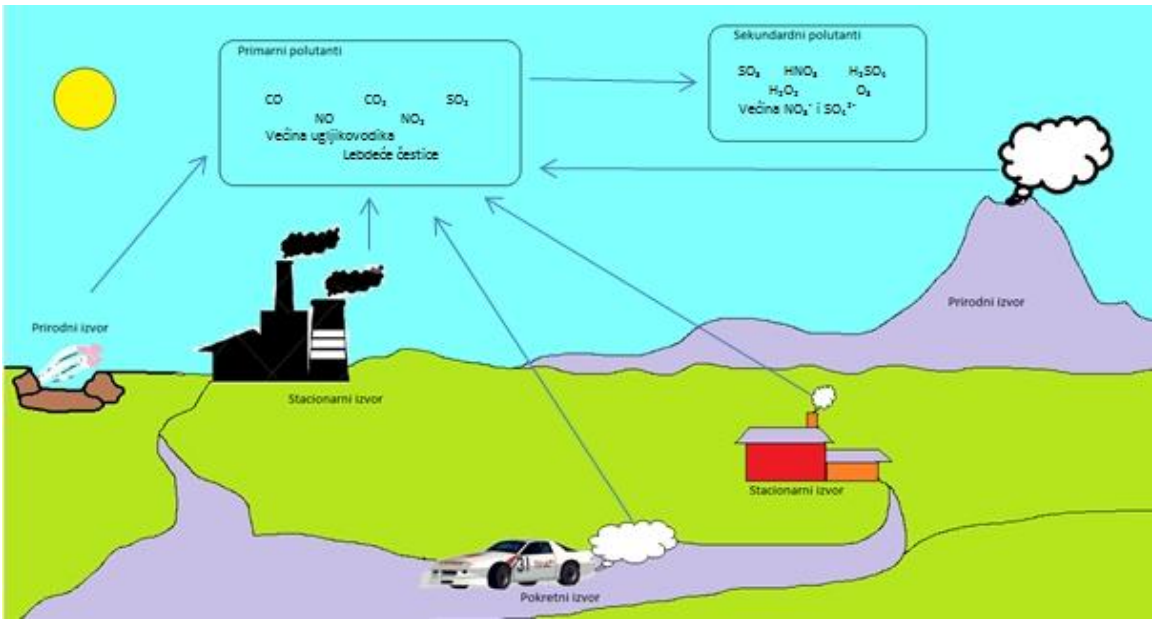
SLIKA 5. Prosječni sastav finih čestica u ruralnom području [16].



SLIKA 6. Prosječni sastav finih čestica u zabačenom području [16].

3. IZVOR LEBDEĆIH ČESTICA

Postoje dva izvora lebdećih čestica, prirodni i antropogeni i oni određuju njihove kemijske sastave. Prirodni izvori lebdećih čestica vulkanske su erupcije, pješčane oluje, a mogu potjecati i od usitnjenog geološkog materijala transportiranog u atmosferu uz pomoć vjetra, od biljaka (peludna zrnca) i šumskih požara [8]. Značajni prirodni izvori su također krhotine tla i stijena, raspršenje mora, reakcije između emisija prirodnih plinova [6]. Lebdeće čestice iz antropogenih izvora potječu od izgaranja fosilnih goriva i industrijskih procesa. Posebnu pozornost treba obratiti na emisije lebdećih čestica koje potječu od prometa, kao i od čeličana jer one sadrže teške metale koji su osobito štetni za zdravlje [8].



SLIKA 7. Tipovi i izvori onečišćenja zraka [17].

3.1. EMISIJE

Emisije pripisane ljudskom djelovanju nastaju prvenstveno iz četiri kategorije izvora: sagorijevanje goriva i industrijski procesi, fugitivne emisije čestica (emisije plinova ili para sa opremom pod pritiskom zbog curenja i drugih neželjenih efekata, vezane za industrijske aktivnosti), neindustrijski fugitivni izvori (prašina asfaltiranih i neasfaltiranih cesta, usjevi, erozija vjetra itd.) i izvori koji se kreću (automobili itd.) Emisije industrijskih čestica rezultat su utjecaja vjetra, neasfaltiranih poljskih puteva te kolnog prometa preko biljnih cesta. Fugitivne emisije plinova proizlaze iz radnji kao što su rukovanje materijalom, utovar i prijenos. Neindustrijske fugitivne emisije čestica uzrokovane su prašinom javnih asfaltiranih i neasfaltiranih cesta, poljoprivrednim poslovima, izgradnjom i požarima. Svi ovi izvori osim zadnjeg, podrazumijevaju povlačenje prašine za sobom zbog interakcije strojeva s materijalima i zbog snage vjetra. Njihov utjecaj je ograničen, zato jer se većinom događaju emisije velikih čestica koje dospiju na relativno malu udaljenost od svog izvora i zbog toga one postoje uglavnom u ruralnim područjima. Pokretni izvori mogu se pojaviti u dvije kategorije, prva kategorija su ispušna vozila, a druga čestice vozila povezanih sa trošenjem

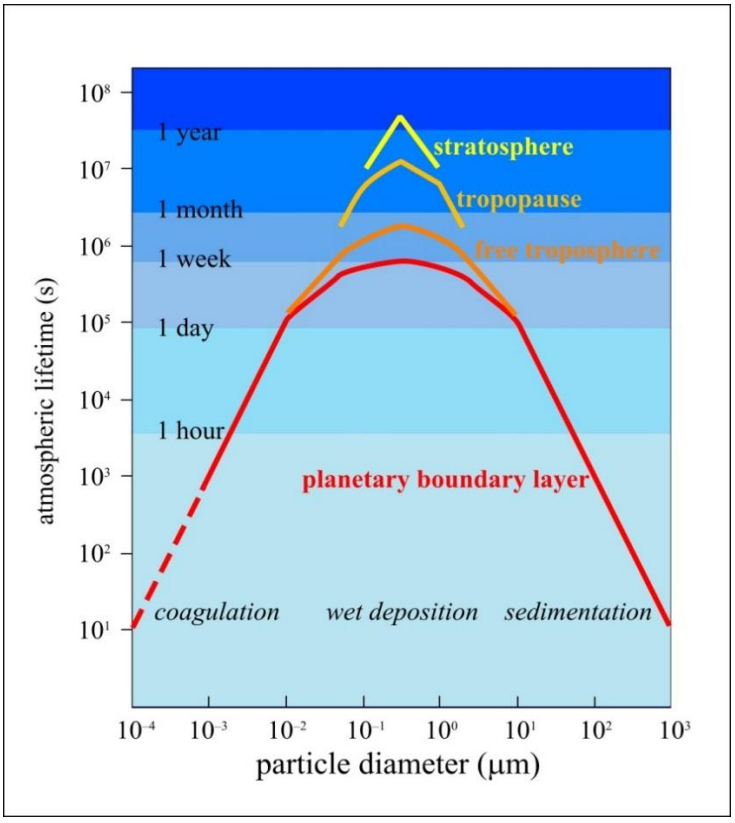
guma i kočnicama. Oko 40% čestica iz kočnica manje su od 10μm, a oko 20% su manje od 1μm te su prvenstveno ugljik [6].

3.2. EMISIJA TEŠKIH METALA U ZRAKU

Povećane emisije teških metala u atmosferi štetno djeluju na zdravlje ljudi, biljni i životinjski svijet (narušavanje imunološkog i živčanog sustava te metabolizma), a neki teški metali mogu biti i kancerogeni. Štetno djelovanje teških metala na okoliš rezultat je njihovog prenošenja atmosferom na velike udaljenosti (dalekosežni prekogranični prijenos) i uočeno je na različitim razinama djelovanja: a) terestrijalni ekosustav, b) mezofauna, mikrofauna i mikroorganizmi te c) poljoprivredna tla i šumski ekosustav. Ustanovljeno je da dalekosežnim prijenosom emisija teških metala dolazi do njihovog trajnog taloženja čak i u područjima gdje nema antropogenih izvora emisija te se na taj način akumuliraju u tlima i sedimentima, a različitim procesima ispiranja dospijevaju u mora i jezera [5]. Emisija teških metala (arsen (As), kadmija (Cd), krom (Cr), bakar (Cu), žive (Hg), nikal (Ni), olovo (Pb), selena (Se), cink (Zn) i vanadija (V) tijekom procesa izgaranja jako ovisi o njihovim sadržajima u gorivu i sirovinama. Smatra se da se većina teških metala otpuštaju kao spojevi (npr. oksidi, kloridi). Samo su Hg i Se djelomično prisutni u plinskoj fazi. Sadržaj teških metala u ugljenu je obično za nekoliko redova veličine veća nego u ulju (osim povremeno Ni i V u) i prirodnom plinu. Za prirodni plin, relevantna je samo emisija žive. Tijekom izgaranja ugljena, čestice prolaze kroz složene promjene koje dovode do isparavanja hlapljivih elemenata. Stopa isparavanja teških metalnih spojeva ovisi o karakteristikama goriva (npr. koncentracije ugljena, frakcije anorganskih komponenti, kao što su kalcij) i o karakteristikama tehnike (npr. vrsta kotla, način rada) [7].

4. FIZIKALNA I KEMIJSKA SVOJSTVA LEBDEĆIH ČESTICA

Utjecaji lebdećih čestica na okoliš ovisi o njihovim fizičkim, kemijskim svojstvima, vremenu života i brojnosti. Koncentracija, raspodjela veličina i sastav atmosferskih aerosolnih čestica su vrlo promjenjive i vremenski i prostorno [7]. Vrijeme života lebdećih čestica ovisi o njihovim svojstvima (veličina, kemijski sastav, itd.) i o rasponu visine. U donjem dijelu troposfere vrijeme zadržavanja čestice aerosola je obično manje od tjedan dana, ovisno o meteorološkim uvjetima. U slobodnoj troposferi, tipičan vijek čestica je 3-10 dana u prosjeku. Za to vrijeme čestica se može lako transportirati na velike udaljenosti. Stratosfera također sadrži lebdeće čestice, koje imaju znatno duži vijek trajanja (do 1 godine), nego u troposferi, zbog nedostatka taloženje. Male čestice se učinkovito uklone koagulacijom s drugih čestica i zbog toga je njihov životni vijek vrlo kratak (u rasponu od nekoliko minuta do dana). Slično tome, velike čestice provode samo kratko vrijeme u atmosferi zbog sedimentacije. Čestice u akumulacijskom modu imaju najduži vijek trajanja (7 – 10 dana u prosjeku i te čestice se pretežno uklanjaju iz atmosfere mokrim taloženjem [7].



SLIKA 8. Atmosferski vijek života čestica različitih veličina na različitim razinama atmosfere [16].

4.1. KONCENTRACIJE ČESTICA U ZRAKU

U donjem dijelu troposfere, ukupna koncentracija broja čestica varira u rasponu od oko 102 do 105 cm^{-3}, a masena koncentracija varira između 1 i 100 μg m^{-3}. Koncentracije aerosola u slobodnoj troposferi su obično 1 – 2 redova veličine manja nego u atmosferskom graničnom sloju [7].

TABLICA 1. Koncentracije čestica na različitim područjima [16].

Lokacija	**Brojevna koncentracija (cm^{-3})**	**Masena koncentracija (μg m^{-3})**
Urbana	10^5 - 10^7	10^1 - 10^4
Ruralna	10^3 - 10^4	10^1 - 10^2
Mora i oceani	10^2	10^1 - 10^2
Polovi	10^0 - 10^3	10^{-1} - 10^1

Mjerenja provedena u Europi pokazuju koncentracije PM10 čestica u rasponu od 26 do 32 μg/ m^3. Vrijednost koncentracije u ruralnim područjima iznosi 20,4 μg/ m^3, a u suburbanim i urbanim područjima 27,3 μg/ m^3 zbog emisija PM10 od prometa i industrija. Najveće vrijednosti koncentracije vezane su uz promet (31,7 μg/ m^3) i uz industrije (28,2 μg/ m^3). Vidljive ju velike varijacije u vrijednostima koncentracija na globalnoj razini. Zemlje u razvoju imaju koncentraciju PM10 čestica u iznosu 190 μg/ m^3 te imaju 76% veću koncentraciju od zemalja u tranziciji [8].

4.2. PROMET I PRAŠINA

Prašina prima različite inpute antropogenih metala iz raznih mobilnih ili stacionarnih izvora, kao što su promet, spaljivanje ulja, spaljivanje otpada, građevinske aktivnosti i ponovne suspenzije okolnih onečišćenih tala [9]. Koncentracija čestica ovisi o izvoru i elementi poput olova, željeza i bakra imaju najveće koncentracije, dok su elementi kao kobalt, živa i antimon okarakterizirani niskom koncentracijom [2].

TABLICA 2. Koncentracije (ng m^{-3}) i distribuciju veličina različitih elemenata pronađenih u atmosferskim česticama [2].

		Koncentracija (ng m^{-3})		
Elementi	Mod[a]	Zabačeno	Ruralno	Urbano
Fe	F i C	0.6 - 4,200	55 - 14,500	130 - 13,800
Pb	F	0.01 - 65	2 - 1,700	30 - 90,000
Zn	F	0.03 - 450	10 - 400	15 - 8,000
Cd	F	0.01 - 1	0.4 - 1,000	0.2 - 7,000
As	F	0.01 - 2	1 - 28	2 - 2,500
V	F i C	0.01 - 15	3 - 100	1 - 1,500
Cu	F i C	0.03 - 15	3 - 300	3 - 5,000
Mn	F i C	0.01 - 15	4 - 100	4 - 500
Hg	-	0.01 - 1	0.05 - 160	1 - 500
Ni	F i C	0.01 - 60	1 - 80	1 - 300
Sb	F	0 - 1	0.5 - 7	0.5 - 150
Cr	F i C	0.01 - 10	1 - 50	2 - 150
Co	F i C	0 - 1	0.1 - 10	0.2 - 100
Se	F i C	0.01 - 0.2	0.01 - 30	0.2 - 30

[a]F = fini mod; C = grubi mod

Prašina sa cesta i tla oko cesta u urbanim područjima su glavni pokazatelji zagađenja teškim metalima. Ključni teški metali su Pb iz olovnog benzina, Cu, Zn i Cd iz auto dijelova, abrazija guma, maziva, industrijskog spaljivanja otpada. Izgaranja ugljena, komunalno spaljivanje otpada i farmaceutska industrija identificirani su kao glavni izvor antropogene emisije Hg [10]. Promet je odgovoran za visoke razine Ba, Cu, Cr, Mo, Pb, Sb i Zn. Sb je najviše obogaćen element u tragovima u prašini. Visoke koncentracije Ni, V i, djelomično Ba su povezani s emisijama iz petrokemijskog postrojenja [9]. Emisije sumporova dioksida iz gradskih industrija prevedene su u sulfate u zraku, i u sulfate kojima su bogate prašine tla. Miješanje lokalnih antropogenih aerosola s transportnim prašinama tla glavni je izvor visoke koncentracije sulfata [11]. Velika koncentracija SO_4^{2-} posljedica je prometnica. SO_2 iz ispušnih ventila automobila može biti oksidiran u SO_4^{2-} uz odgovarajuće uvjete (čestice prašine, relativna vlažnost i svjetlost) [12]. Glavni izvor NO_3^- je atmosferska oksidacija NO_x u HNO_3.Taj proces se događa prirodno (spontano) i također velikom brzinom u visoko

oksidirajućoj atmosferi fotokemijskog smoga. Analiza za NO_3^- u vanjskom zraku postaje sve češća zbog važnosti nitrata u kiselim kišama [13]. Visoka koncentracija NO_3^- aniona također je posljedica urbanih autocesta (prometnica).Mogućnost emitiranih dušikovih oksida i sumporovih dioksida iz automobila i aviona, proizašli iz homogenih i heterogenih reakcija kao izvor ovih vrsta ne može se isključiti [12].

5. UTJECAJ NA OKOLIŠ

Onečišćujuće tvari obično se prenose (gibaju) stotinama miljama dalje od izvora i neki uobičajeni onečišćivači se pretvore u još više opasnije onečišćivače poput fotokemijskih oksidansa dok putuju kroz atmosferu u kemijskoj reakciji sa sunčevom svjetlosti [13]. Čestice u zraku imaju važan utjecaj na ravnotežu zemljinog zračenja koje može voditi do klimatskih razlika u apsorpciji svjetla koje napravi Zemlja i energije radijacije natrag u svemir. Osim toga, te čestice su odgovorne za velik dio smanjenja vidljivosti koji se javlja u urbanim sredinama i može nepovoljno utjecati na ljudsko zdravlje. Ove čestice su uvedene direktno u atmosferu iz prirodnih uzroka, npr. raspršivanje kapljica mora i erozije, vulkanske erupcije, kao i iz antropogenih izvora zagađenja. Kako se one razvijaju u atmosferi, tako i njihova kemijska i fizikalna svojstva, a time i njihove karakteristike, kao što je rasipanje svjetlosti i promjene toksičnosti do nakupljanja atmosferske plinske faze kemijskih produkata reakcije ili kroz heterogene reakcije s plinskim vrstama [12]. Kada se oblaci dima šire atmosferom, šire se i razne vrste čestica, i to ima destruktivne ekološke učinke na biljke, morske površine, zgrade, kao i na žive organizme. Onečišćeni zrak je često ograničen na najniža 1 do 2 km atmosfere i može se širiti stotinama kilometara unutar tog uskog sloja [13]. Visoka koncentracija amonijaka i sulfatnih soli u aerosolu u gradu i izvan grada i mala brzina vjetra mogu biti glavni faktor za stvaranje teške izmaglice [11]. Aerosoli mogu značajno utjecati na cikluse dušika, sumpora i atmosferskih oksidansa te imaju izrazito bitnu ulogu za stvaranje oblaka i oborina [7]. Lebdeće čestice također mogu utjecati na ravnotežu zračenja formiranjem oblaka. Kapljice oblaka formiraju se u troposferi kondenzacijom vodene pare na lebdeće čestice kada relativna vlažnost prelazi razinu zasićenja. Bez tih čestica, bilo bi potrebno veliko zasićenje (oko 400%) za homogenu kondenzaciju vodene pare. Svojstva i broj čestica mogu utjecati na formiranje i karakteristiku oblaka i oborina na mnogo načina. Povećan broj lebdećih čestica, a time i povećana optička debljina oblaka

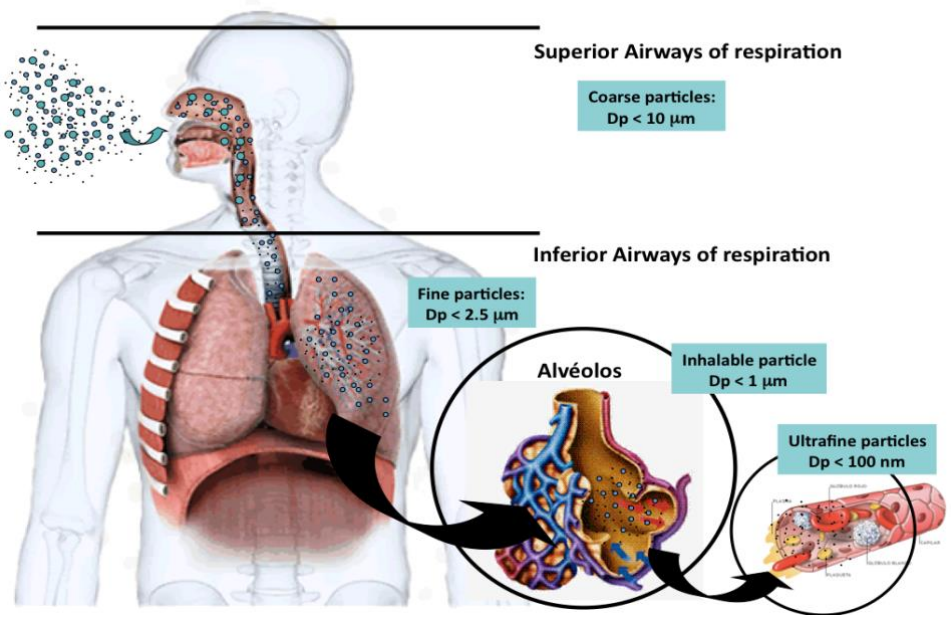
smanjenje neto površinu sunčevog zračenja. Veći broj manjih čestica u oblaku reflektiraju više sunčevog zračenja. Manje čestice smanjuju učinkovitost oborine, i time produljuju vijek trajanja oblaka. Apsorpcija sunčevog zračenja čestica čađe mogu uzrokovati isparavanje čestica u oblaku (polu – izravni učinak) [7]. Taloženje kiselina prepoznato je kao jedan od ekoloških problema. Glavni uzroci su oksidi sumpora i dušika koji se ispuštaju tijekom izgaranja fosilnih goriva i taljenja metala [14].



SLIKA 9. Procesi nastajanja, prijenosa, uklanjanja i utjecaja lebdećih čestica u atmosferi [18].

6. UTJECAJ LEBDEĆIH ČESTICA NA ZDRAVLJE

Disanje je jedini put ulaska čestica u organizam. Dubina ulaska u dišne puteve ovisi o veličini čestica po ovom principu: manje čestice deponiraju se u donjim dijelovima dišnog sustava. U gornjim i srednjim dišnim putevima deponiraju se čestice promjera većih od 10μm, ali i PM10. Iz gornjih dišnih puteva eliminiraju se kihanjem, dok se u srednjim dišnim putevima zadržavaju na trepetljikama epitela sluznice, uzrokuju iritaciju i izbacuju se iz organizma kašljanjem. Sitne čestice PM2.5 i PM0.1 ulaze u donje dišne puteve i eliminiraju se fagocitozom makrofagima. Odlaganje čestica u plućima ovisi o karakteristikama samih čestica, anatomiji dišnih puteva i načinu disanja. Bitnije karakteristike čestica su: veličina, oblik, električni naboj, gustoća i higroskopičnost [8]. Čestice PM10 (čestice < 10 μm) su inhalibilne (dišljive) i mogu prodrijeti u pluća, a uobičajene vrijednosti PM10 za naseljena mjesta iznose 20-30 mg/m^3 [5]. PM2,5 su respirabilne i mogu prodrijeti duboko u pluća do alveola, a prirodnim mehanizmima se ne mogu ukloniti iz pluća. Uobičajene vrijednosti PM2,5 za naseljena mjesta iznose 10 – 20 mg/m^3,a njihove pozadinske (prirodne) koncentracije mogu biti 1-5 mg/m^3 [5].



SLIKA 10. Područja u tijelu u koje dolaze čestice iz nepotpunih procesa izgaranja [19].

S druge strane, čestice koje sadrže metale ili organske tvari mogu uzrokovati oksidativni stres u kojem se stvara slobodni radikal kisika koji oštećuje epitelne stanice, DNA molekulu,

što rezultira pojavom malignog tumora [8]. Izlaganje povišenim koncentracijama lebdećih čestica može imati utjecaj na dišni sustav koji se očituje oštećenjem stanica u bilo kojem dijelu dišnog sustava, upalnim promjenama, suženjem dišnih puteva te pojačavanjem simptoma astme ili alergijskog rinitisa. Također može imati utjecaj i na kardiovaskularni sustav povećavajući srčanu frekvenciju i zgrušavanje krvi, može utjecati na stvaranje aterosklerotskih plakova i dr. Dugotrajno i kratkotrajno izlaganje različitim razinama povišenih vrijednosti povećava mortalitet (…) [8]. Lebdeće čestice manje od 2.5μm (PM2.5) povezane su s astmom. Astma je najvažnija kronična bolest kod djece [15]. Neki metali u tragovima poput Cu i Zn su pri malim koncentracijama bezopasni, no neki metali (uglavnom Pb, As, Hg i Cd) su pri ekstremno malim koncentracijama toksični i potencijalni su kofaktori, inicijatori i promotori u mnogim bolestima i raku. Djeca imaju puno veću brzinu apsorpcije teških metala u probavnom sustavu i veću osjetljivost hemoglobina nego odrasli.

7. EKSPERIMENTALNI PODACI

MJESTO UZORKOVANJA:

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, Cara Hadrijana 8A, Osijek



SLIKA 11. Mjesto uzorkovanja (Odjel za kemiju, Cara Hadrijana 8A, Osijek) [20].



SLIKA 12. Zgrada Odjela za kemiju, Cara Hadrijana 8A, Osijek [21].

VRIJEME UZORKOVANJA:

21. siječnja do 04. srpnja 2016. godine

PRIBOR:

kapaljke, satna stakla, Petrijeve zdjelice, Bűchnerov lijevak, odsisna boca, vakuum pumpa, papir za filtriranje "plava vrpca".

KEMIKALIJE:

difenilamin u H_2SO_4, indol, $K_4[Fe(CN)_6]$, klorovodična kislina, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}*4H_2O$, dušična kiselina

PRIPREMA OTOPINE DIFENILAMINA:

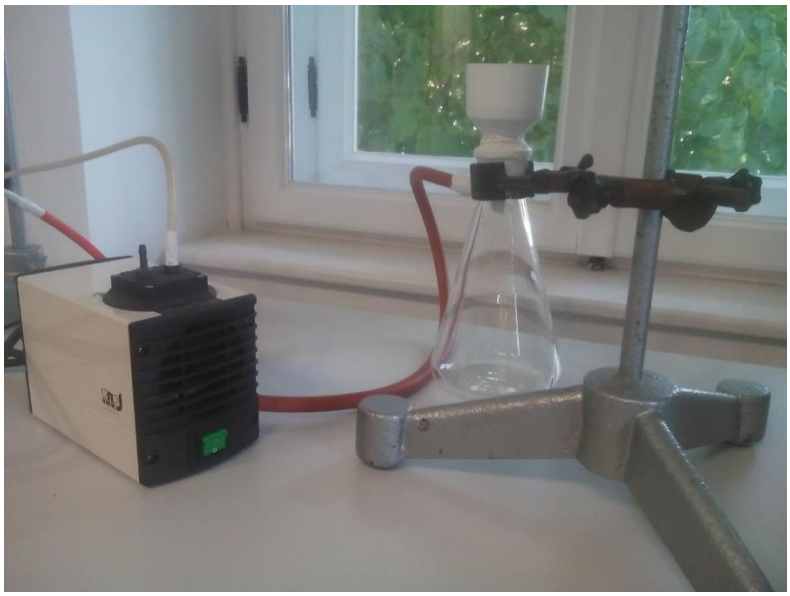
10 mg difenilamina staviti u epruvetu, dodati 1mL sulfatne kiseline $w(H_2SO_4) = 25\%$, a zatim 9mL koncentrirane sulfatne kiseline

PRIPREMA OTOPINE INDOLA:

0,2g indola staviti u odmjernu tikvicu od 250mL i otopiti u 100mL apsolutnog etanola, a nakon toga dodati etanol do 250mL. Nakon tjedan dana stajanja u mraku otopina se može upotrijebiti. Ako je otopina obojena žutosmeđe, dodati aktivnog ugljena, promućkati i filtrirati.

POSTUPAK:

Za izvođenje mjerenja korištena je aparatura prikazana na slici 11. Aparatura se stavila van na prozor i propuštao se zrak oko 8 sati. U Büchnerov lijevak stavljen je papir za filtriranje "plava vrpca". Zrak je strujao oko 8 sati (8 sati do 14 sati). Nakon isključivanja protoka zraka, papir za filtriranje rezao se u male komadiće i stavljen je na satna stakla te je dokapavano par kapi pojedinog reagensa za dokazivanje aniona i kationa prisutnih u lebdećim česticama.



SLIKA 13. Aparatura za uzorkovanje

U tablici 3. prikazani su rezultati mjerenja koja su izvođena u vremenskom razdoblju od 21. siječnja do 04. srpnja 2016. godine. Mjerenja su provođena pri povoljnim, sunčanim vremenskim uvjetima.

TABLICA 3. Rezultati mjerenja (21. siječnja – 04. srpnja 2016.)

(+ = dokazana prisutnost iona, - = nije dokazana prisutnost iona, x = nije mjereno)

DATUM	NO_3^-	Smjesa NO_3^-i NO_2^-	Fe^{3+}	Pb^{2+}	PO_4^{3-}	Zn^{2+}	Fe^{2+}	SO_3^{2-}
21.01.2016.	+	+	+	-	+	+	x	-
12.02.2016.	+	+	x	+	+	+	+	x
29.03.2016.	+	+	x	+	+	x	+	-
11.04.2016.	+	+	x	-	-	x	+	x
13.04.2016.	+	+	+	+	+	+	+	+
09.06.2016.	+	+	+	+	-	+	+	x
10.06.2016.	+	+	+	+	+	-	+	x
29.06.2016.	+	+	+	+	-	+	+	x

30.06.2016.	+	+	+	+	-	+	+	+
04.07.2016.	+	+	-	+	-	+	+	+

8. ZAKLJUČAK

Lebdeće čestice su složena mješavina različitih organskih i anorganskih tvari. Dijele se prema veličini u tri frakcije ukupnih lebdećih čestica: PM10 koje imaju aerodinamični promjer manji od 10μm, PM2,5 s aerodinamičnim promjerom manjim od 2,5 μm i PM0,1 koje su manji od 0,1μm u promjeru. One se općenito sastoje od varijabilne količine sulfata, nitrata, amonijaka, morske soli i karbonatnih spojeva (elementarnog i organskog ugljika) i drugih organskih materijala. Postoje dva izvora lebdećih čestica, prirodni (vulkanske su erupcije, pješčane oluje itd.) i antropogeni. Emisije pripisane ljudskom djelovanju nastaju prvenstveno iz četiri kategorije izvora: sagorijevanje goriva i industrijski procesi, fugitivne emisije čestica i neindustrijski fugitivni izvori i izvori koji se kreću. Utjecaji lebdećih čestica na okoliš ovisi o njihovim fizičkim, kemijskim svojstvima, vremenu života i brojnosti. Vrijeme se života lebdećih čestica mijenja porastom udaljenosti od zemlje, tj. u različitim razinama atmosfere je i različito vrijeme života čestica (slika 8). Budući da lebdeće čestice utječu na različite biogeokemijske procese samim time utječu i na ravnotežu sunčeva zračenja što uzrokuje različite klimatske promjene. Osim na klimatske promjene, utječu i na ljudsko zdravlje, a najviše na dišne putove u obliku alergija i astme. Lebdeće čestice su uvijek prisutne u atmosferi što su pokazala mjerenja ovog završnoga rada. Uzorkovanja su izvođena od siječnja do srpnja i svaki je dokazana prisutnost pojedinih iona. Tijekom mjerenja uvijek su dokazani nitrati, smjesa nitrata i nitrita, a često su dokazani ioni olova, cinka i željeza te fosfati.

8. LITERATURA

[1] R. Peternel, Kemija onečišćujućih tvari, Veleučilište Velika Gorica, Velika Gorica, 2012.

[2] J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, Atmospheris chemistry and physics: from air pollution to climate change, 2006.

[3] Analitika okoliša, (ur. M. Kaštelan – Macan, M. Petrović), HINUS, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.

[4] http://degenia-velebitica.com.hr/kvaliteta-zraka/klima-uredaji/izvori-onecisenja-zraka-u-zatvorenom-prostoru/2/

[5] https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/Zrak.pdf

[6] J. H. Seinfeld, Atmospheric Chemisty and Physics of Air Pollution, California, California Institute of Technology Pasadena, 1986.

[7] I. Lagzi, R. Mészáros, G. Gelybó, Á. Leelőssy, Atmospheric chemistry, Eötvüs Loran'nd University, 2013.

[8] R. Peternel, P. Hercog, Zaštita atmosfere, Veleučilište Velika Gorica, Velika Gorica, 2010.

[9] E. Manno, D. Varrica, G. Dondarrà, Metal distribution road dust samples collected in an urban area close to a petrochemical plant at Gela, Sicily, **40** (2006), 5929. – 5941.

[10] A. Christoforidis, N. Stamatis, Heavy metal contamination in street dust and roadside soil along the major national road in Kavala's region, Greece, **151** (2009), 257. – 263.

[11] J. Li, et. all., Characteristic and sources of air-borne particulate in Urumqi, China, the upstream area of Asia dust, **42** (2008), 776. – 787.

[12] A. Y. Ali – Mohamed, H. A.N. Ali, Estimation of atmosheric inorganic water - soluble particulate matter in Muharraq Island, Bahrain, (Arabian Gulf), by ion chromatography, **35** (2001), 761. – 768.

[13] A. Y Ali – Mohamed, H. A. Matter, Determination of inorganic particulates: (cationic, anionic and heavy metals) in the atmosphere of some areas in Bahrain during the Gulf crisis in 1991., **30** (1996), 3497. – 3503.

[14] G. P. J. Draaijers, et. all, Base cation deposition in Europe – part I. Model description, results and uncertainties, **31** (1997), 4139. – 4157.

[15] E. N. Schachter, et all, Outdoor air pollution and health effects in urban children with moderate to severe asthma, 2016.

[16] http://elte.prompt.hu/sites/default/files/tananyagok/AtmosphericChemistry/ch09s02.html

[17] https://zrak.imi.hr/Kvaliteta

[18] http://sweetpics.site/a/air-pollution-effects-on-environment.html

[19] http://www.intechopen.com/books/biofuels-economy-environment-and-sustainability/vehicle-emissions-what-will-change-with-use-of-biofuel-

[20] google maps

[21] https://www.google.hr/search?q=odjel+za+kemiju&rlz=1C1CHZL_hrHR682HR683&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiz2biFitrOAhVqKMAKHcvCD6EQ_AUICCgB&biw=1366&bih=643#imgdii=BNgP031zhfrygM%3A%3BBNgP031zhfrygM%3A%3BEqE0xLmHkh4M_M%3A&imgrc=BNgP031zhfrygM%3A