

Sveučilište J.J.Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Goran Pipalović

Primjena kemometričkih metoda u analizi koncentracija zračnih onečišćivača –  
analiza sezonskih mjerenja

Završni rad

Mentor:

doc. dr. sc. Vlatka Gvozdić

Osijek, 2014. godina

## Sažetak

U ovome radu su metodom Fourierovih transformacija obrađeni podatci satnih koncentracija  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{PM}_{2,5}$ , temperature, relativne vlage i brzine vjetra prikupljenih tijekom tri godine (od 2010. do 2012. godine). Svaka godina obrađena je zasebno.

Pored postojanja lažnih, kao i po intenzitetu najvećih dnevnih ciklusa, u koncentracijama  $\text{NO}_2$  su pronađeni i poludnevni ciklusi tijekom sve tri istraživane godine. Isti ciklusi tijekom posljednje istraživane 2012. godine uočeni su i u podacima satnih koncentracija  $\text{SO}_2$  i  $\text{O}_3$ , ali nisu pronađeni u satnim vrijednostima meteoroloških varijabli, stoga se njihova pojava nije mogla pripisati utjecaju meteoroloških faktora. Pojava lažnih maksimuma (ciklusa) nastalih kao posljedice algoritma metode Fourierovih transformacija ogledala se u postojanju ciklusa koji su imali identične brojčane vrijednosti za sve varijable. Iznimku su činili podatci satnih koncentracija  $\text{PM}_{2,5}$  gdje su uz nabrojane lažne, pronađeni dodatni, tjedni i dvotjedni ciklusi koji se, kao i oni poludnevni, mogu pripisati utjecaju antropogenih faktora.

**Ključne riječi:** Lebdeće čestice  $\text{PM}_{2,5}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_3$ , meteorološki parametri, Fourierova analiza.

## Abstract

In this paper Fourier analysis was applied to process hourly concentrations of NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, PM<sub>2,5</sub>, temperature, relative humidity and speed of wind that were gathered during three years (2010, 2011, 2012). Every year was processed separately.

Apart from false cycles and those with highest intensity, half-day cycles were found for NO<sub>2</sub> concentrations. Same cycles were also discovered in year 2012 for hourly concentrations of SO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>. Phenomenon of false peaks (cycles) as a result of Fourier analysis algorithm can be seen in identical cycles for all variables. Hourly concentrations of PM<sub>2,5</sub> were exception because there were discovered additional one- and two-weeks cycles, half-day cycles which may have anthropogenic source.

**Keywords:** Particulate matter PM<sub>2,5</sub>, NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, meteorological parameters, Fourier analysis.

## Sadržaj

<b>1. Uvod .....</b>	<b>5</b>
<b>2. Literaturni pregled .....</b>	<b>6</b>
2.1. Onečišćujuće tvari.....	6
2.1.1. NO <sub>2</sub> .....	6
2.1.2. H <sub>2</sub> S.....	6
2.1.3. SO <sub>2</sub> .....	7
2.1.4. O <sub>3</sub> .....	7
2.1.5. PM <sub>2,5</sub> .....	8
2.2. Fourierova analiza.....	9
2.3. Pojava periodičnosti.....	9
<b>3. Eksperimentalni dio .....</b>	<b>10</b>
3.1 Mjerna postaja Slavonski Brod 1 .....	10
3.2 Analiza podataka .....	10
<b>4. Rezultati .....</b>	<b>11</b>
<b>5. Diskusija rezultata eksperimentalnog rada .....</b>	<b>20</b>
<b>6. Zaključak .....</b>	<b>22</b>
<b>7. Literatura .....</b>	<b>23</b>

## 1. Uvod

U ovom radu su obrađeni podaci tijekom 2010., 2011. i 2012. godine za mjernu postaju Slavonski Brod. Analizirani su podaci za sljedeće parametre: NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, lebdeće čestice (PM<sub>2,5</sub>), temperaturu, relativnu vlagu i brzinu vjetra. Svrha ovoga rada bila je pronalaženje skrivenih ciklusa u koncentracijama onečišćivača zraka, na podacima koji obuhvaćaju svaku godinu zasebno.

U cilju nalaženja veza između meteoroloških varijabli i koncentracija onečišćivača zraka analizom su obuhvaćeni i podaci satnih vrijednosti temperature, relativne vlage i brzine vjetra. Nakon prepoznavanja, odnosno uklanjanja tzv. lažnih maksimuma, preostale se značajne maksimume nastojalo objasniti povezivanjem s antropogenim utjecajima (industrija, utjecaj prometa, lokacija, navike lokalnog stanovništva i sl.).

Rad je podijeljen u nekoliko poglavlja. Iza uvoda slijedi literaturni pregled gdje je u kratkim crtama dan prikaz metode Fourierovih transformacija, a potom i pregled dosadašnjih istraživanja vezanih za primjenu metode Fourierovih transformacija u istraživanju nevidljivih ciklusa različitih onečišćivača zraka. Nakon toga opisana je mjerna postaja. Slijede prikaz dobivenih rezultata, diskusija, a na kraju i zaključak i upotrijebljena literatura.

## 2. Literaturni pregled

### 2.1. Onečišćujuće tvari

#### 2.1.1. NO<sub>2</sub>

Dušikov (IV) oksid vrlo je otrovan plin, crvenosmeđe boje, neugodnog i oštrog mirisa koji pri nižim temperaturama dimerizira, dajući bezbojan plin N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Dobro se otapa u vodi. Spojevi s dušikom vrlo su reaktivni i najčešće odgovorni za stvaranje kemijskog smoga. Važnu ulogu imaju i u stvaranju prizemnog ozona. <sup>[1]</sup> Izvori NO<sub>2</sub> su promet i stalna izgaranja. Dušikov (IV) oksid, kao i većina plinovitih onečišćivača, napada dišni sustav. <sup>[2]</sup> U pokusima je najčešće vidljiv kao plin (crvenosmeđe pare) jer mu je vrelište na sobnoj temperaturi. <sup>[3]</sup> Sa vodom stvara dušičnu kiselinu koja ima korozivno djelovanje. <sup>[4]</sup> Granična satna vrijednost NO<sub>2</sub> iznosi 200 µg/m<sup>3</sup>.

#### 2.1.2. H<sub>2</sub>S

Sumporovodik je komponenta zemnog plina i nafte te je zabilježena njegova povećana koncentracija u zraku kod Slavenskog Broda. Gorenjem sumporovodika nastaje sumporov dioksid (SO<sub>2</sub>). Povećana koncentracija sumporovodika je opasna po zdravlje. Stanovništvo u blizini industrijskog postrojenja, kao u Slavenskom Brodu, izloženo je onečišćenjima. <sup>[2]</sup> Ovisno o koncentraciji sumporovodika, posljedica izloženosti su iritacija kože i problemi dišnih puteva. U ruralnim područjima raspon koncentracije sumporovodika je između 0.02 i 0.07 ppm, dok urbana područja mjere od 0.11 do 0.33 ppm. Miris trulih jaja karakterističan je za sumporovodik, a čovjek ga osjeti pri koncentracijama od 0.5 ppm. <sup>[1]</sup> Izlaganje većoj koncentraciji prikazuje se simptomima kao što su glavobolja, vrtoglavica, mučnina, kašalj, cijanoza, stezanje u plućima, proširene zjenice i nesvjestica. <sup>[5]</sup> Granična satna vrijednost H<sub>2</sub>S iznosi 7 µg/m<sup>3</sup>.

### 2.1.3. SO<sub>2</sub>

Sumporov dioksid, jedan od najčešćih zagađivača zraka, primarno nastaje izgaranjem fosilnih goriva bogatih sumporom. Također, javlja se kao produkt rada automobilskih motora te industrijskih procesa (taljenje metala, rafinacija nafte).<sup>[1]</sup> Djeluje štetno na organizam čovjeka, izazivajući kašalj i slabost, dok u većim koncentracijama može biti toksičan.<sup>[3]</sup> U reakciji s vodom, sumporov dioksid stvara sumpornu kiselinu, koja je glavni uzročnik kiselih kiša.<sup>[2]</sup> Tako SO<sub>2</sub> ima negativan učinak i na biljke, ometajući proces fotosinteze.<sup>[4]</sup> Granična satna vrijednost SO<sub>2</sub> iznosi 350 μg/m<sup>3</sup>.

### 2.1.4. O<sub>3</sub>

Ozon je plin svijetlo plave boje koji se sastoji od tri atoma kisika. U atmosferi uloga ozona je vitalna iako čini svega 0,001% zraka. Ozon nalazimo u dva sloja atmosfere. Najveći dio ozona (90%) nalazimo u stratosferskom sloju (ozonosfera) na 20 do 50 kilometara nadmorske visine. Ozonosfera je zapravo 'ozonski omotač'. Sloj ozona u atmosferi štiti nas od elektromagnetskog UV zračenja. Manji dio ozona nalazimo u nižim dijelovima atmosfere do otprilike 10 km od zemljine površine, u troposferi. U ovom se sloju prirodno nalazi 10% sveukupnog ozona atmosfere. Ozon nastaje prilikom električnih pražnjenja munja za vrijeme oluja.

Ozon je nestabilan i ima svojstvo dekompozicije na bezopasan, neotrovan, za zemlju potreban, kisik unutar 40 minuta od nastanka. Ozon brzo reagira sa ostalim kemijskim supstancama i izaziva snažnu oksidaciju. Njegova oksidacijska svojstva imaju štetan učinak za ljude, životinje i vegetaciju, posebno u naseljenim područjima.<sup>[1]</sup> Veća količina ozona u troposferi povećava učinak staklenika u obliku fotokemijskog smoga, a opisuje se reakcijama oksidacije u kojima sudjeluju hlapivi organski spojevi (uglavnom ugljikovodici i dušikovi oksidi) uz sunčevo zračenje:  $\text{NO} + \text{HC} + \text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_3$

Izlaganje ozonu utječe na dišni sustav, uzrokuje povećano obolijevanje od astme pa u nekim slučajevima čak i smrt.<sup>[3]</sup> Kod biljaka ozon oštećuje listove, smanjuje im rast i mijenja kvalitetu uroda.<sup>[2]</sup> Najviša osmosatna (dnevna) vrijednost u jednoj godini iznosi 120 μg/m<sup>3</sup>.

### 2.1.5. PM<sub>2,5</sub>

Lebdeće čestice (*eng. Particulate matter, PM*) su čvrste ili tekuće čestice raspršene u zraku. Ove se čestice mogu podijeliti na nekoliko načina. Jedan od načina je na primarne i sekundarne čestice s obzirom na mehanizam nastajanja. Primarne čestice se direktno emitiraju kao čestice, a sekundarne nastaju u atmosferi u pretvorbi plina u čestice. Druga podjela je temeljena na njihovoj veličini: od nekoliko nanometara (nm) do nekoliko mikrometara (μm). Ukoliko se lebdeće čestice označuju sa PM<sub>x</sub>, x se odnosi na 10, 2,5 ili 1 mikrometar (μm). Najveći izvor PM čestica su oceani, vulkani i emisije prirodnih plinova. Zbog toga koncentracija PM čestica u troposferi je relativno niska jer su takve emisije jednoliko raspršene u atmosferi. Antropogeni izvori, promet, grijanje prostora i industrija, imaju najveći utjecaj na koncentraciju PM čestica. Tako su najviše koncentracije lebdećih čestica i drugih zračnih onečišćivača nađeni u urbanim i industrijskim područjima. <sup>[2]</sup>

Ako su čestice veće, one padaju sa kišom dok se one sitnije zadržavaju u zraku.

Opasnost za zdravlje je direktno povezana sa veličinom čestica. Čestice manje od 10 mikrometara, PM<sub>2,5</sub> uzrokuju veće zdravstvene probleme jer mogu doprijeti do pluća i alveola i tako spriječavati apsorpciju kisika. <sup>[1]</sup> Veće čestice se zadržavaju u nosu i grlu te su zbog toga manje opasne. <sup>[6]</sup>



## 2.2. Fourierova analiza

Fourierova analiza je metoda analize vremenskih serija. Fourierovom transformacijom moguće je vremenski signal transformirati u frekvencijsko područje. Tako se mogu, umjesto podataka  $y_t$  navedenih kao funkcija vremena, promatrati Fourierovi koeficijenti  $A_k$  i  $B_k$  prema jednadžbi:

$$y_t = \bar{y} + \sum_{k=1}^{\infty} \left\{ A_k \cos \left[ \frac{2\pi kt}{T} \right] + B_k \sin \left[ \frac{2\pi kt}{T} \right] \right\} \quad (1)$$

gdje su  $A_k$  i  $B_k$  Fourierovi koeficijenti,  $t$  vrijeme,  $T$  temperatura, a  $k$  harmonijski koeficijent. Na taj način bilo koja serija podataka od  $n$  podataka može se prikazati tako da se harmonijska funkcija nalazi u svakom podatku i po jednadžbi (1) sumira cijelu seriju. Karakteristike vremenskih serija preinačene u frekvencijsku domenu mogu se prikazati grafički. Takav se prikaz naziva periodogram (Fourierov linijski spektar). Periodogram omogućuje pronalazak najvećih vrijednosti koje ukazuju na najvažnije cikluse. Koliko sezonske, tjedne ili dnevne promjene doprinose ukupnoj varijanci podataka moguće je odrediti iz najvećih vrijednosti periodograma. Više o metodi moguće je pronaći u brojnoj literaturi. <sup>[1] [2] [7]-[11]</sup>

## 2.3. Pojava periodičnosti

Periodičnost, tj. ciklusi, istraživani su na mnogobrojnim lokacijama Fourierovom analizom: koncentracija ozona i meteorološki utjecaji na kvalitetu zraka na Malom Lošinj<sup>[7]</sup>, utjecaj meteoroloških faktora na koncentraciju ozona<sup>[8]</sup>, onečišćivači zraka povezani s utjecajem prometa<sup>[9]</sup>, općenito praćenje kvalitete zraka<sup>[10]</sup>. Provedeno je i istraživanje utjecaja  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$  i  $\text{PM}_{10}$  na koncentraciju  $\text{O}_3$  za istočnu Hrvatsku.<sup>[2]</sup> Na taj način su dobivene brojne informacije o koncentracijama onečišćivača zraka, ali i o njihovim izvorima.

### 3. Eksperimentalni dio

#### 3.1. Mjerna postaja Slavonski Brod 1

Mjerna postaja Slavonski Brod 1 dio je Državne mreže za trajno praćenje kakvoće zraka te je u nadležnosti Državnog hidrometeorološkog zavoda. Smještena je u ulici A. Tavelića na geografskim koordinatama  $45^{\circ}9'34,1''$ ,  $17^{\circ}59'42,36''$ .

Mjerna postaja kontinuirano prati koncentracije onečišćivača zraka ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_3$ , PM čestice, benzen). Također prati meteorološke parametre: temperaturu, relativnu vlažnost, brzinu vjetra i smjer vjetra. Osim praćenja kvalitete zraka, cilj mjerenja je i praćenje utjecaja industrije na koncentracije onečišćivača zraka zbog blizine rafinerije iz susjedne BiH. <sup>[12]</sup>



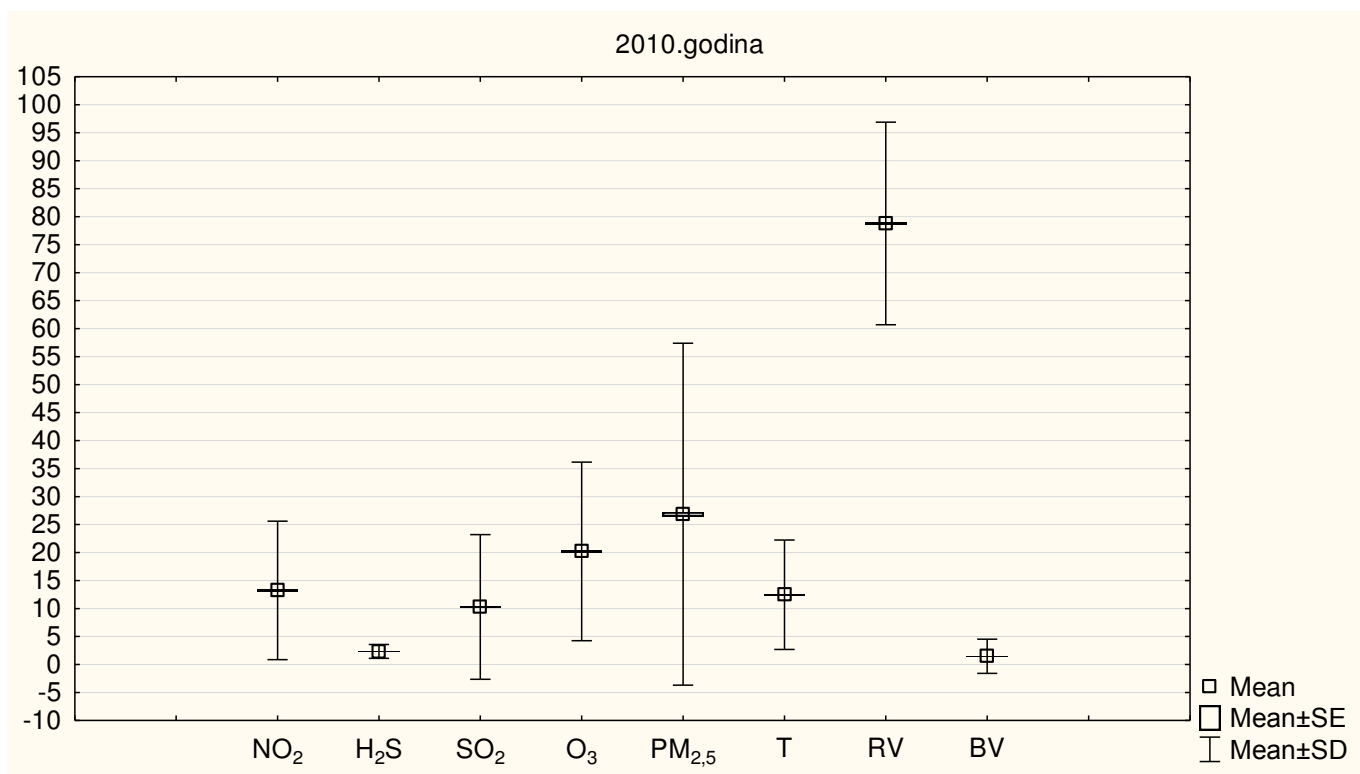
Slika 1. Mjerna postaja Slavonski Brod 1. <sup>[15]</sup>

#### 3.2. Analiza podataka

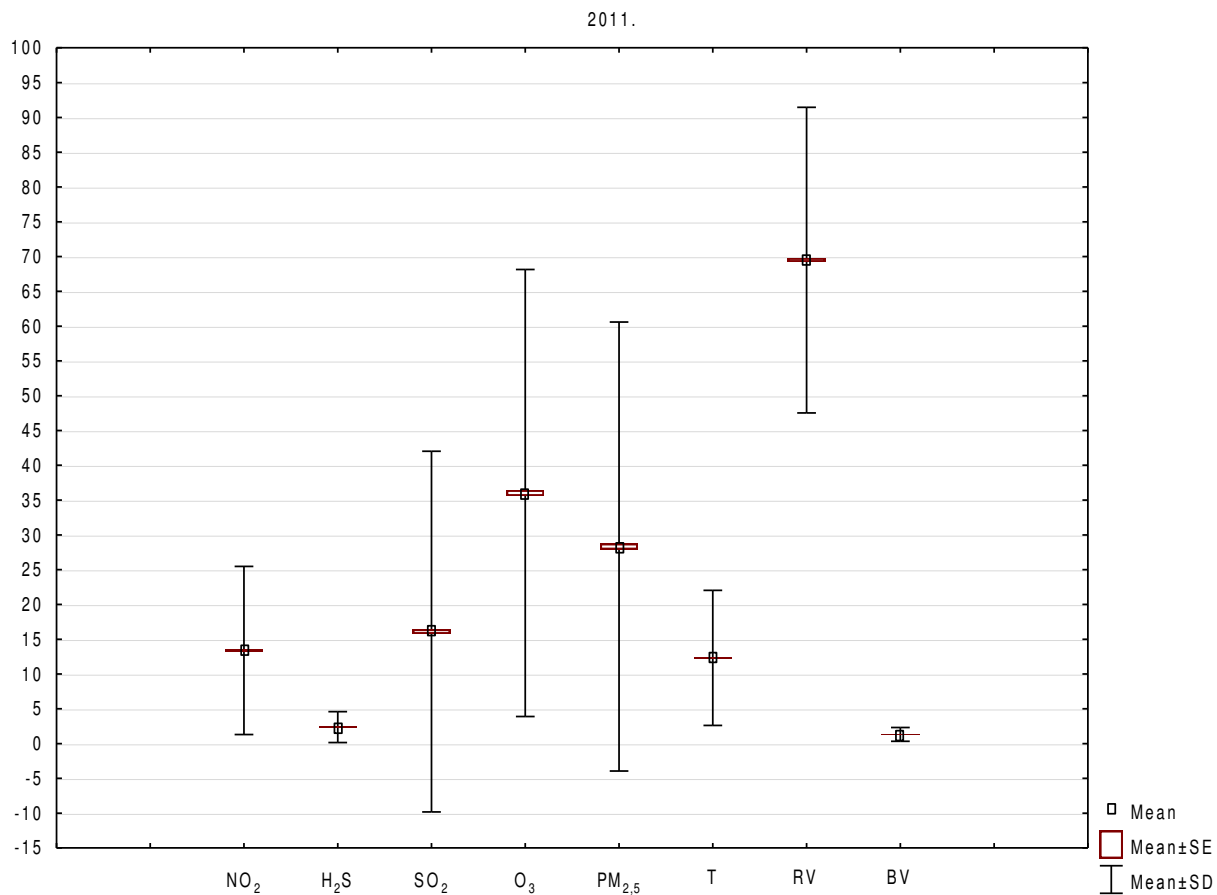
Prije primjene metode Fourierovih transformacija na podatke, metodom interpolacije dopunjene su satne vrijednosti koje su nedostajale, a iz podataka su također uklonjeni trend i prosječna vrijednost. Tako nadopunjeni podatci bili su obrađeni u računalnom programu *Statistica 12*.

## 4. Rezultati

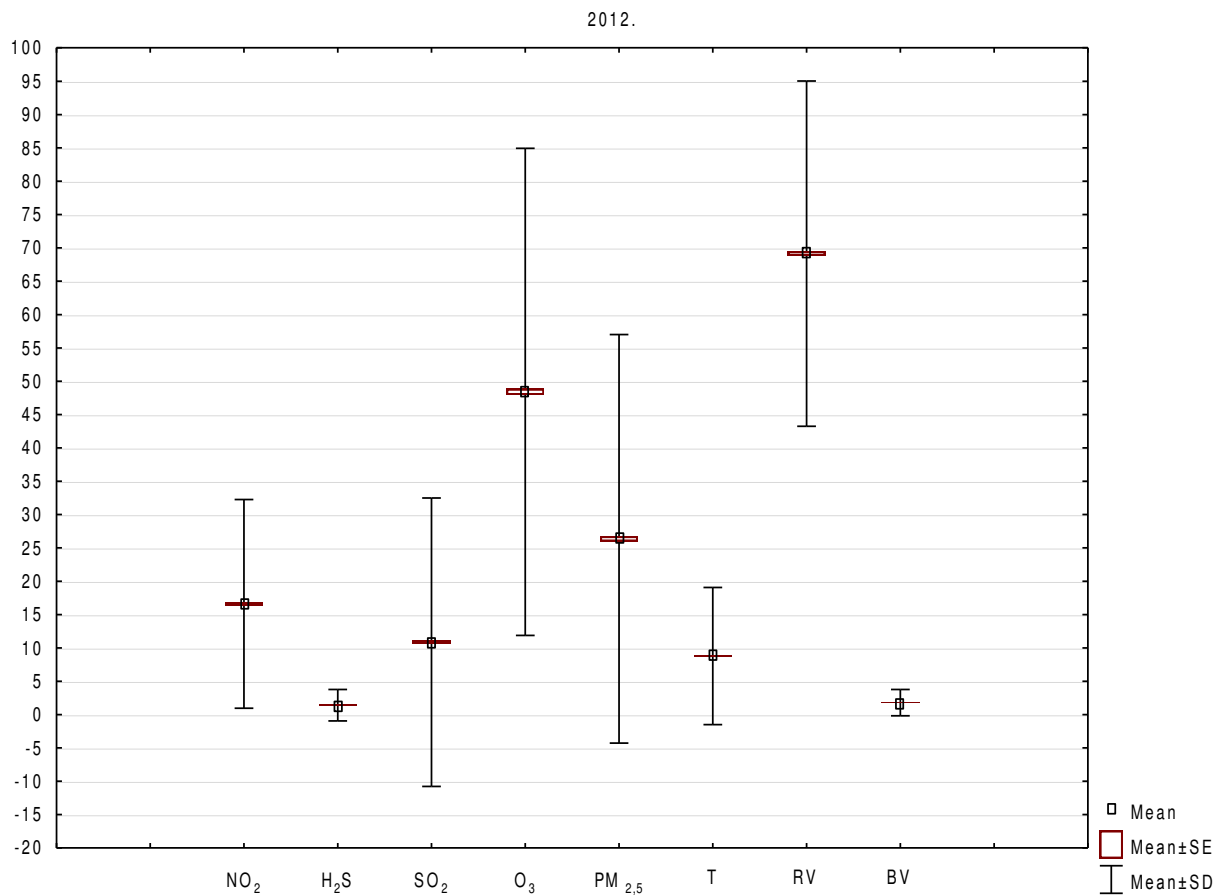
U sljedećem poglavlju na slikama su prikazani rezultati osnovne statistike na podacima satnih koncentracija  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{PM}_{2,5}$  i meteorološkim podacima za svaku godinu posebno. U tablicama su prikazani rezultati nakon primjenjene analize koja se temelji na metodi Fourierove transformacije. U tablicama su prave vrijednosti podebljane, a lažni maksimumi stavljeni u zagrade.



Slika 2. Box & Whiskers prikaz raspodjele promatranih varijabli za godinu 2010.



Slika 3. Box & Whiskers prikaz raspodjele promatranih varijabli za godinu 2011.



Slika 4. Box & Whiskers prikaz raspodjele promatranih varijabli za godinu 2012.

Tablica 4.1. Rezultati metode Furierove analize primijenjene na koncentracije NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, PM<sub>2,5</sub>, temperaturu, relativnu vlagu i brzinu vjetra za 2010. godinu.

NO <sub>2</sub>		H <sub>2</sub> S		SO <sub>2</sub>		O <sub>3</sub>	
Period	Vrijednosti periodograma	Period	Vrijednosti periodograma	Period	Vrijednosti periodograma	Period	Vrijednosti periodograma
(8192,000)	192433,8	(1820,444)	345,6307	(8192,00)	81345,14	<b>23,988</b>	157374,7
(2048,000)	37637,5	(4096,000)	193,6472	<b>23,99</b>	30475,55	<b>24,023</b>	141611,9
<b>11,994</b>	34428,4	(3276,800)	192,9272	(5461,33)	29617,47	(819,200)	38147,1
<b>24,094</b>	34318,8	(5461,333)	185,5122	<b>24,02</b>	24421,32	<b>23,953</b>	33134,1
<b>24,023</b>	32827,6	(1092,267)	178,4036	(3276,80)	21537,08	<b>963,765</b>	31327,2
<b>1638,400</b>	24286,9	(8192,000)	145,4959	(16384,00)	16595,94	<b>24,059</b>	28580,3
<b>23,953</b>	22919,8	(2048,000)	142,6457	(1489,45)	12565,86	<b>528,516</b>	25459,6
(2730,667)	16188,7	(1489,455)	141,7454	<b>24,09</b>	10163,12	(3276,800)	23602,7
<b>23,883</b>	14666,8	(1365,333)	101,5312	(2048,00)	9439,94	<b>12,003</b>	20924,4
<b>24,165</b>	14044,0	(409,600)	101,3974	(2340,57)	7855,43	(862,316)	20907,2

PM <sub>2,5</sub>		Temperatura		Relativna vlaga		Brzina vjetra	
Period	Vrijednosti periodograma	Period	Vrijednosti periodograma	Period	Vrijednosti periodograma	Period	Vrijednosti periodograma
(8192,00)	1437414	(8192,00)	264274,5	<b>23,988</b>	458982,3	<b>24,023</b>	745,4074
(3276,80)	567521	(5461,33)	112503,9	<b>24,023</b>	371329,0	<b>23,988</b>	650,4823
(5461,33)	525031	(16384,00)	52844,1	<b>23,953</b>	159584,6	<b>24,059</b>	187,2015
(16384,00)	286049	<b>23,99</b>	33895,7	<b>24,059</b>	72550,3	(2048,000)	141,0956
(4096,00)	171905	<b>24,02</b>	27262,0	(3276,800)	62677,9	(819,200)	114,9560
(2340,57)	160552	(3276,80)	19810,1	(8192,000)	50990,1	<b>420,103</b>	111,4076
<b>268,59</b>	91073	(2340,57)	14871,4	(910,222)	27109,0	<b>218,453</b>	111,2244
<b>282,48</b>	90401	(862,32)	13773,6	(2730,667)	27012,3	<b>157,538</b>	100,2133
<b>143,72</b>	80381	(1820,44)	11944,6	(1365,333)	24939,5	<b>240,941</b>	91,3704

Tablica 4.2. Rezultati metode Furierove analize primijenjene na koncentracije NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, PM<sub>2,5</sub>, temperaturu, relativnu vlagu i brzinu vjetra za 2011. godinu.

NO <sub>2</sub>		H <sub>2</sub> S		SO <sub>2</sub>		O <sub>3</sub>	
Period	Vrijednosti periodograma	Period	Vrijednosti periodograma	Period	Vrijednosti periodograma	Period	Vrijednosti periodograma
(8192,00)	140423,5	(4096,000)	3440,441	(8192,00)	215883,6	<b>23,988</b>	774890,0
(5461,33)	69814,5	(8192,000)	2104,994	<b>23,99</b>	120232,1	(4096,000)	735410,8
<b>23,99</b>	28475,2	(1170,286)	734,767	(5461,33)	52154,6	<b>24,023</b>	718297,3
(16384,00)	26744,2	(2048,000)	471,387	(16384,00)	50019,6	(5461,333)	710369,5
<b>24,02</b>	19238,4	(1365,333)	466,623	(4096,00)	47151,2	(8192,000)	510752,2
(3276,80)	18872,5	(1024,000)	426,153	(2730,67)	47052,1	<b>23,953</b>	380059,4
<b>24,09</b>	16656,7	(327,680)	387,017	(2048,00)	46921,3	<b>24,059</b>	268369,7
<b>23,92</b>	15469,9	<b>24,165</b>	369,153	<b>1260,31</b>	44602,9	(3276,800)	263333,6
(819,20)	12094,7	<b>24,023</b>	355,944	<b>712,35</b>	43772,1	<b>23,918</b>	177755,3
<b>12,00</b>	11712,0	(315,077)	338,074	(2340,57)	43614,1	<b>23,883</b>	121769,0



PM <sub>2,5</sub>		Temperatura		Relativna vlaga		Brzina vjetra	
Period	Vrijednosti periodograma	Period	Vrijednosti periodograma	Period	Vrijednosti periodograma	Period	Vrijednosti periodograma
(8192,00)	1777208	(8192,000)	428558,2	<b>24,023</b>	1134573	<b>24,0235</b>	785,6048
(5461,33)	441198	<b>24,023</b>	87049,5	<b>23,953</b>	446861	<b>23,9532</b>	360,7810
(16384,00)	399043	<b>23,953</b>	30130,2	(8192,000)	388839	(455,1111)	160,1421
(3276,80)	337319	(2048,000)	20069,3	(4096,000)	274062	(356,1739)	152,0689
(4096,00)	263674	(2730,667)	19149,2	(372,364)	68855	(630,1538)	131,0345
(2340,57)	142218	(4096,000)	17014,8	(2048,000)	42744	<b>431,1579</b>	114,0847
(630,15)	121493	(910,222)	15572,6	(744,727)	37824	(481,8824)	98,9254
<b>23,99</b>	112841	(481,882)	10521,4	(1170,286)	35371	<b>190,5116</b>	69,5831
(682,67)	111038	(1170,286)	8090,7	(356,174)	30780	<b>248,2424</b>	68,6614
(910,22)	96918	(585,143)	5963,7	<b>23,883</b>	27952	(910,2222)	63,4088

Tablica 4.3. Rezultati metode Furierove analize primijenjene na koncentracije NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, PM<sub>2,5</sub>, temperaturu, relativnu vlagu i brzinu vjetra za 2012. godinu.

NO <sub>2</sub>		H <sub>2</sub> S		SO <sub>2</sub>		O <sub>3</sub>	
Period	Vrijednosti periodograma	Period	Vrijednosti periodograma	Period	Vrijednosti periodograma	Period	Vrijednosti periodograma
<b>23,988</b>	109838,7	<b>24,023</b>	332,7406	<b>23,988</b>	118559,9	<b>23,99</b>	1503282
(8192,000)	85012,4	<b>24,059</b>	292,3589	<b>24,023</b>	81822,0	<b>24,02</b>	1247497
(5461,333)	53638,7	<b>23,988</b>	192,0661	<b>12,003</b>	31913,6	(8192,00)	1029375
<b>12,003</b>	50115,4	(3276,800)	157,8487	(1820,444)	25690,3	<b>23,95</b>	498120
<b>24,023</b>	47599,5	<b>237,449</b>	148,7578	<b>24,059</b>	25159,1	(5461,33)	319892
<b>23,953</b>	41359,4	<b>546,133</b>	148,6527	<b>23,953</b>	23249,2	(3276,80)	286361
<b>11,994</b>	40542,1	(496,485)	128,5459	<b>24,094</b>	18999,6	<b>24,06</b>	259510
<b>23,883</b>	21881,5	(1820,444)	127,7941	<b>12,012</b>	18156,4	(16384,00)	227338
(3276,800)	19110,3	(248,242)	126,4071	(1638,400)	17879,5	(4096,00)	178530
<b>23,918</b>	18886,4	<b>24,094</b>	124,4011	(5461,333)	16668,2	<b>12,00</b>	122529

PM <sub>2,5</sub>		Temperatura		Relativna vlaga		Brzina vjetra	
Period	Vrijednosti periodograma	Period	Vrijednosti periodograma	Period	Vrijednosti periodograma	Period	Vrijednosti periodograma
(8192,00)	1067292	(8192,00)	308129,3	<b>23,99</b>	708754,9	(8192,00)	1976,748
(3276,80)	305469	(5461,33)	122228,9	<b>24,02</b>	575744,8	(4096,00)	842,923
(5461,33)	268324	(16384,00)	63771,4	(3276,80)	435192,8	<b>23,99</b>	833,432
(16384,00)	238000	<b>23,99</b>	56315,9	(8192,00)	337884,7	<b>24,02</b>	680,698
(4096,00)	188809	<b>24,02</b>	45822,1	(4096,00)	252982,8	(5461,33)	530,816
(2340,57)	106213	(2340,57)	21072,3	<b>23,95</b>	193608,1	(16384,00)	480,454
<b>372,36</b>	88678	(3276,80)	18988,8	(2730,67)	129334,4	(3276,80)	393,875
(1820,44)	84568	<b>23,95</b>	15258,7	(5461,33)	93322,9	(2340,57)	387,316
(1092,27)	73342	<b>1489,45</b>	14058,8	<b>24,06</b>	82889,0	(2730,67)	339,820
<b>23,99</b>	71117	(4096,00)	12533,1	(16384,00)	77423,5	<b>112,22</b>	215,494

## 5. Diskusija rezultata eksperimentalnog rada

Podatci satnih vrijednosti koncentracija  $O_3$ ,  $NO_2$ ,  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $PM_{2,5}$  i istovremeno mjerenih meteoroloških parametara, temperature, relativne vlage i brzine vjetra na području Slavenskog Broda obrađeni su i analizirani jednom od kemometričkih metoda (PCA) samo za period 2010. godine. <sup>[1]</sup> Istraživano područje pokazalo se zanimljivim zbog prekograničnog onečišćenja iz susjedne države Bosne i Hercegovine na kojemu je u neposrednoj blizini Slavenskog Broda smještena jedna od najstarijih i nadalje aktivnih rafinerija. U cilju potpunijeg uvida u vrijednosti svih praćenih varijabli, koje će biti podvrgnute metodi Fourierovih transformacija, načinjeni su i distribucijski dijagrami (Box & Whisker), tj. rezultati osnovne statistike, prikazani na Slikama 2, 3 i 4.

Analiza distribucije podataka ukazala je na trend porasta prosječnih godišnjih vrijednosti koncentracija ozona s  $20 \mu g / m^3$  2010. godine do  $48 \mu g / m^3$  2012. godine. Prosječne godišnje vrijednosti ostalih zračnih onečišćivača nisu se značajnije mijenjale tijekom istraživanog perioda.

Koncentracije onečišćivača zraka nakon primjene metode Fourierovih transformacija pokazuju najčešće dobro izražene dnevne i sezonske cikluse. One dodatne, također skrivene u dugotrajnim podacima, često znatno nižih amplituda, uglavnom se povezuje s antropogenim utjecajima bilo da su posljedica prometa, industrije ili bilo kojim od utjecaja čovjeka na mjernu postaju na kojoj su prikupljeni podatci. <sup>[13][14]</sup> No Fourierova analiza podataka može ukazati i na skrivene uvjete karakteristične za svaku mjernu postaju, učestalost uzorkovanja, servisne aktivnosti na postaji, ali i na pojavu lažnih maksimuma (*eng. artefacts*). Takva vrsta analize koja se temelji na metodi Fourierove transformacije, a pripada skupini metoda analize vremenskih serija primijenjena je na jednogodišnje podatke tijekom tri promatrane godine, 2010., 2011., 2012. Razdjeljivanjem ukupne matrice podataka na tri manje matrice koje su se odnosile na podatke svake godine zasebno, nastojalo se pronaći cikluse manjih amplituda od onih 24-satnih uočenih nakon analize matrice podataka koja je obuhvaćala neprekinuti niz podataka u trajanju od tri godine. Prema očekivanju, nađeni su dobro izraženi dnevni (24-satni), ali i poludnevni (12-satni) ciklusi, posebice za onečišćivače zraka  $NO_2$  i  $SO_2$  koje se inače povezuje s intenzitetom i utjecajem prometa. <sup>[1]-[3][7][8]</sup> Nakon uvida u Tablice 4.1.- 4.3. postaje jasno da su, osim dnevnog, pronađeni i drugi ciklusi zajednički onečišćivačima zraka i meteorološkim parametrima npr.: 8192 (jednogodišnji), 5461 (7,5 mjesečni), 3276 (4,5

mjesečni), 4092 (polugodišnji), 2730 (3,7 mjesečni). Unatoč postupku razdjeljivanja podataka na manje matrice i želji da se da se takve pojave lažnih maksimuma uklone, oni su i dalje prisutni u podacima, ali u znatno manjoj mjeri od učestalosti njihovog pojavljivanja u slučaju kada se obrađivala kompletna matrica neprekinutih podataka tijekom sve tri istraživane godine. Jednostavnim postupkom množenja ili dijeljenja s brojevima 2, 4 ili 6 iz jednog broja moguće je dobiti onaj viši (npr.  $2730 \times 2 = 5460$ ) stoga se nameće zaključak da se dobivene vrijednosti svakako moraju uzeti u objašnjavanju rezultata s velikom rezervom. Maksimume manjih amplituda pronađene samo u koncentracijama  $PM_{2,5}$  tijekom 2010. i 2012. godine, koji su bili 6-dnevni, odnosno dvotjedni, a koji bi se mogli povezati s meteorološkim ili kemijskim utjecajem na podatke mjerne postaje, nije bilo moguće povezati niti s jednom praćenom varijablom, niti objasniti na bilo koji način bez dodatnih obrada jednom od brojnih kemometričkih metoda na znatno manje vremenske periode, vjerojatno za svako godišnje doba zasebno što će biti i učinjeno u nastavku istraživanja. Dodatno, analize kraćih vremenskih razdoblja, a time i manjih matrica podataka, provest će se uz različitu pripremu ulaznih podataka.

## 6. Zaključak

Rezultati Fourierove analize provedene na matricama jednogodišnjih podataka koncentracija onečišćivača zraka i istovremeno mjerenih satnih vrijednosti meteoroloških parametara za 2010., 2011. i 2012. godinu, nisu ukazali na pojavu međusobnih zajedničkih ciklusa. Većina uočenih ciklusa koje bi se bez detaljne analize moglo povezati s ciklusima u meteorološkim parametrima, lažni su maksimumi, nastali kao posljedica primjenjenog algoritma Fourierovih transformacija.

Ipak, njihov broj je bio zamijetno manji od onog uočenog na znatno većim matricama podataka (npr. trogodišnji podatci). Vrijednost većine otkrivenih ciklusa, osim uobičajenog, 24 satnog i 12 satnog bila je u potpunosti jednakog iznosa za sve ispitivane varijable, što je i dovelo do opravdane sumnje u njihovo realno postojanje u vremenu.

Nekoliko dodatno pronađenih skrivenih ciklusa (tjedni i dvotjedni) u satnim koncentracijama  $PM_{2,5}$  čestica nije bilo moguće dovesti u vezu niti s jednom praćenom meteorološkom varijablom, stoga će se njihova pojava nastojati objasniti daljnjom analizom podataka uz primjenu neke druge kemometričke metode analize vremenskih serija.

## 7. Literatura

1. Gvozdić, V., Brana, J., Malatesti, N., Puntarić, D., Vidosavljević, D., Roland, D. (2011) An analysis of the pollution problem in Slavonski Brod (eastern Croatia). *Collegium Antropologicum*, 35, 4; 1135-1141,
2. Gvozdić, V., Kovač-Andrić, E., Brana, J. (2011) Influence of meteorological factors NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CO and PM<sub>10</sub> on the concentration of O<sub>3</sub> in the urban atmosphere of eastern Croatia. *Environmental modeling & assessment*, 16, 5, 491-501,
3. Žabkar, J., Žabkar, A., Vladušić, D., Čemas, D., Šuc, D., & Bratko, I. (2006). Q2 Prediction of ozone concentrations. *Ecological Modelling*, 191, 68–82,
4. Chen TM. , Gokhale J., Shofers, Kuchnes WG. (2007) Outdoor air pollution and nitrogen dioxide, Sulfur dioxide and Carbon monoxide health effects. *The American Journal of the Medical Sciences*, A 333(4): 249-56,
5. Skrtić, L. (2006) Hydrogen sulfide, oil and gas and people's health. *Diplomski rad*. Berkeley: University of California,
6. Vallius, M. (2005) Characteristics and sources of fine particulate matter in urban air. *Disertacija*. Finland: University of Environmental Sciences,
7. Kovač-Andrić, E., Gvozdić, V., Herjavić, G., Hasan, M. (2013) Assessment of ozone variations and meteorological influences in a tourist and health resort area on the island of Mali Lošinj (Croatia). *Environmental science and pollution research international*, 20, 8, 5106-5113,
8. Kovač-Andrić, E., Brana, J., Gvozdić, V. (2009) Impact of meteorological factors on ozone concentrations modelled by time series analysis and multivariate statistical methods. *Ecological Informatics*, 4, 117–122,
9. Tchepel, O., Borrego, C. (2010) Frequency analysis of air quality time series for traffic related pollutants// *J. Environ. Monit.* 12, 544-550,
10. Tchepel, O., Costa, A.M., Martins, H., Ferreira, J., Monteiro, A., Miranda, A. I., Borrego, C. (2010) Determination of background concentrations for air quality models using spectral analysis and filtering of monitoring data// *Atmospheric Environment* 44:106 – 114,
11. Wilks, D.S. (2006) *Statistical methods in the atmospheric science*, Elsevier, UK,

12. Godišnje izvješće o praćenju kakvoće zraka na postajama državne mreže za trajno praćenje kakvoće zraka za 2010. godinu, Državni hidrometeorološki zavod RH, Zagreb, 2011.
13. Cvitaš, T., Furger, M., Girgzdiene, R., Haszpra, L., Kezele, N., Klasnic, L., Planinšek, A., Pompe, M., Prevot, A., Scheel, H., Schuepbach, E. (2004) Spectral analysis of boundary layer ozone data from the EUROTRAC TOR Network, *Journal of geophysical Research*, 109, D02302, doi: 10.1029/2003JD003727),
14. Butković, V., Cvitaš, T., Džepina, K., Kezele, N., Klasinc, L. (2002) Long-term ozone data analysis, *Croatia Chemica Acta* 75 (4) 927-933,
15. Slika preuzeta sa stranice <http://www.sbperiskop.net/glavna-vijest/o-kvarovima-u-mjernim-postajama-obavijesti-i-samo-obavijesti-iz-dhmz-a> (16. 09. 2014.)