Priprema kemometričkih metoda u analizi koncentracija zračnih onečišćivača - analiza višegodišnjih mjerenja

Paradžik, Ivana

Undergraduate thesis / Završni rad

2014

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:182:328358

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek



Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku
Odjel za kemiju
Preddiplomski sveučilišni studij kemije

Ivana Paradžik

Primjena kemometričkih metoda u koncentracija zračnih onečišćivača- analiza višegodišnjih mjerenja

Završni rad

Mentor:
doc. dr. sc. Vlatka Gvozdić

Osijek, 2014.

SAŽETAK

U ovome radu obrađeni su podatci satnih koncentracija $PM_{2,5}$, O_3, H_2S, temperature, relativne vlage i brzine vjetra prikupljeni tijekom perioda 2010. do 2013. godine s mjerne stanice za motrenja zagađenja zraka smještene na području Slavonskog Broda. Upotrijebljene su metoda analiza glavnih komponenata i metoda Fourierovih transformacija. Metodom analize glavnih komponenata s rotacijom faktora utvrđene su relativno slabe pozitivne korelacije između ozona i temperature i relativno jake negativne korelacije između sumporovodika i vjetra. Fourierovom analizom provedenom na 157 158 podataka (26 193x6), pored postojanja uobičajenih 24- satnih ciklusa u svim istraživanim varijablama, utvrđeno je postojanje različitih ciklusa u potpunosti istih brojčane vrijednosti, koji su se kretali u rasponu od dvogodišnjih, jednogodišnjih, polugodišnjih do dvomjesečnih. Iznimku su činili podatci vrijednosti satnih koncentracija $PM_{2,5}$ gdje su, uz nabrojane, nakon provedene analize uočeni i ciklusi od 23 i 80 dana, ali i podatci satnih vrijednosti temperature i relativne vlage gdje su uočeni dodatni ciklusi u rasponu od 50 do 124 dana.

Ciklusi manji od 24- satnog nisu pronađeni niti u jednom slučaju, kao niti ciklusi koji bi se odnosili na moguće utjecaje antropogenih faktora (7- dnevni npr.)

Ključne riječi

Lebdeće čestice, sumporovodik, ozon, meteorološki parametri, analiza glavnih komponenata, Fourierova analiza.

ABSTRACT

In this paper concentrations of $PM_{2,5}$, O_3, H_2S, temperature, relative humidity and wind speed, were processed. All of them were measured from 2010 to 2013 in Slavonski Brod. In order to investigate the effects of air pollutants, Principal Components Analysis (PCA) method and Fourier analysis were applied. Principal Components Analysis (PCA) method revealed relatively weak positive correlation between O_3 and temperature but also relatively strong negative correlation between H_2S and wind. Fourier analysis was used for a large amount of data and, apart from ordinary 24- hour cycle in observed variables, other cycles were determined but they all had same value: one or two years and two months. $PM_{2,5}$ were exception because, beside already listed cycles, they had cycles of 23 and 80 days.

It was not possible to relate human factors and concentrations of air pollutants since there were no cycles less than 24-hours cycle.

Keywords: $PM_{2,5}$, meteorological data, Principal Components Analysis (PCA) method, Fourier analysis.

SADRŽAJ

1. Uvod ……...5

2. Literaturni pregled.....6

2.1.Lebdeće čestice $PM_{2,5}$…….....6

2.2.O_3.....6

2.3.H_2S.....7

2.4.Metode.....7

2.4.1. Analiza glavnih komponenata.....7

2.4.2. Fourirova analiza ……9

3. Eksperimentalni dio ..…….....10

3.1 Praćenje kakvoće zraka……..……...10

3.2 Mjerna postaja ……..……10

3.3 Analiza podataka……...…….11

4. Rezultati rada.....12

4.1. Značajni periodi pronađeni pomoću Fourierove analize.....12

4.2 Rezultati analize glavnih komponenata 18

5. Diskusija rezultata eksperimentalnog rada.....21

6. Zaključak 23

7. Literatura.....24

1. Uvod

U ovome radu analizirani su trogodišnji neprekinuti podatci satnih koncentracija $PM_{2,5}$, H_2S, O_3, temperature, relativne vlage i brzine vjetra, prikupljeni na mjernoj stanici za motrenja zagađenja zraka smještenoj na području Slavonskog Broda. U cilju obrade tako velikog broja dobivenih podataka (26193x6), nalaženja međusobnog odnosa promatranih varijabli kao i pronalaženja skrivenih (do tada nevidljivih) ciklusa u podatcima, primijenjene su kemometričke metode: metoda analize glavnih komponenata (*eng. Principal Component Analysis*, PCA) s rotacijom faktora i jedna od metoda analize vremenskih serija, metoda Fourierovih transformacija. Rezultate dobivene nakon provedene analize glavnih komponenata nastojalo se objasniti na način da se iz međusobnih korelacija među promatranim varijablama, donese zaključak o njihovom porijeklu. Rezultati Fourierove analize uputili su na potrebu daljnje analize podataka kako bi se uočili, a potom i razlučili pravi od lažnih maksimuma (*eng. Artefacts*), odnosno perioda u podatcima. Rad je podijeljen u nekoliko poglavlja. Iza uvoda slijedi literaturni pregled gdje su ukratko prikazane korištene kemometrijske metode, analiza glavnih komponenata i metoda Fourierovih transformacija i opisane čestice čije su satne koncentracije promatrane ($PM_{2,5}$, H_2S, O_3). Nakon toga opisana je mjerna postaja te slijedi pregled dosadašnjih istraživanja vezanih za primjenu kemometričkih metoda u istraživanju onečišćivača zraka i onih vezanih uz utjecaj povišenih koncentracija $PM_{2,5}$ na okolinu. Zatim slijedi prikaz dobivenih rezultata, diskusija, a na kraju zaključak i upotrijebljena literatura.

2. Literaturni pregled

2.1 Lebdeće čestice $PM_{2,5}$

Lebdeće čestice (*eng. Particulate matter*, PM) su dijelovi onečišćenja u atmosferi, a mogu biti krutine ili tekućine. PM_X označava česticu koja može biti veličinom od nekoliko nanometara (nm) do mikrometara (μm). S obzirom na veličinu, krupne su PM čestice one veće od 2.5 μm, fine su manje od 2.5 μm, a ultrafine manje od 100 μm. Tako veličina lebdećih čestica utječe na njihov oblik, fizikalna i kemijska svojstva, pretvorbe, prijenos i uklanjanje čestica iz atmosfere. Većina lebdećih čestica ima prirodne izvore: zemni plin, emisije zemnih plinova, oceani i vulkani. Na koncentraciju čestica najveći utjecaj imaju meteorološki uvjeti poput smjera i brzine vjetra te temperature. Dok su u atmosferi najčešće ravnomjerno raspoređene, u urbanim područjima najveći utjecaj imaju antropogeni izvori (promet i industrija). PM čestice imaju značajan utjecaj na ljudsko zdravlje. Pošto se nalaze u zraku, lebdeće čestice ulaze dišnim putevima u organizam i otežavaju disanje. Manje, $PM_{2,5}$ čestice su opasnije po zdravlje jer prodiru do alveola i pluća gdje apsorbiraju kisik te se zbog toga nazivaju respirabilnim česticama. Veće čestice, PM_{10} se zadržavaju u nosu i grlu te se nazivaju inhabilnim česticama. [1]

2.2. O_3

Ozon je sekundarni onečišćivač jer se primarno stvara u kompleksnoj reakciji između dušikovih oksida i ugljikovodika. Ozon stvara vitalni sloj u stratosferi koji štiti od negativnog utjecaja Sunčevih ultraljubičastih zraka. Međutim, prisutnost ozona u povišenim koncentracijama u nižim slojevima atmosfere, u toposferi, može imati negativan utjecaj na ljudsko zdravlje. On iritira respiratorne organe i dovodi do poteškoća u disanju, iritacija nosa i grla te bolova u prsima. Može dovesti do djelomične destrukcije plućnog krila što kao posljedicu ima smanjenje otpornosti na infektivne bolesti. Međutim, ozon ima najsnažniji utjecaj na zdravlje kao dio fotokemijskog smoga, čije se nastajanje može pokazati reakcijama:

$NO_2 + hv \rightarrow O + NO$ (hv označava foton s energijom zavisnom o frekvenciji svjetlosti)

$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ (M označava molekulu zraka (N_2 ili O_2) koja preuzima višak energije)

$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$

Na taj način je omogućena pretvorba NO u NO_2 bez sudjelovanja ozona što dovodi do njegovog nakupljanja. Ozon kao produkt fotokemijskih procesa uključuje antropogene faktore koji se mogu povezati sa urbanim područjima. [2][3][4]

2.3. H_2S

Sumporovodik, plin bez boje, neugodna mirisa, nalazi se u sirovoj nafti i zemnom plinu te se oslobađa njihovom preradom. Daljnji korak u preradi H_2S je njegovo paljenje. Na taj način se stvara SO_2, ali se oslobađa i H_2S pri nepotpunom izgaranju. Povećana koncentracija sumporovodika utječe na ljudsko zdravlje. Učinci variraju: od neugodnog mirisa, suznih očiju i glavobolje pri niskim koncentracijama do paralize dišnih puteva, nepravilnih otkucaja srca, kolapsa i smrti pri izrazito visokim koncentracijama. [5]

2.4. Metode

U ovom radu korištene su metode analize glavnih komponenata (*eng. Principal Component Analysis,* PCA) i Furierova analiza.

2.4.1 Analiza glavnih komponenata (*eng. Principal Component Analysis*, PCA)

Analiza glavnih komponenata je metoda kojom se postiže preglednost i pojednostavljenje velikog broja podataka. To je metoda formiranja novih, latentnih varijabli koje su međusobno nekolinearne (nisu međusobno zavisne), a zadržavaju se samo one koje sadrže dovoljno

informacija. Maksimalan broj novih varijabli jednak je broju izvornih varijabli. Početak metode analize glavnih komponenata dogodio se 1901. godine (Karl Pearson), a Howard Hotelling ju je usavršio 1933. Metoda glavnih komponenata temelji se na rješavanju karakteristične jednadžbe korelacijske matrice. Korelacijska matrica može biti kompletna korelacijska matrica s jedinicama u glavnoj dijagonali i tada se faktorizacija takve matrice zove metoda glavnih komponenata. Tako su rješenja jednadžbe karakteristični korijeni ili vektori. Bazu podataka u PCA metodi čini *n* mjerenja na kojima se mjeri *p* obilježja, atributa ili parametara. Ovi se podaci mogu interpretirati kao *n* točaka u *p*-dimenzionalnom vektorskom prostoru *Rp* i imaju oblik matrice (nxp). Faktorska opterećenja predstavljaju korelacije između izvornih varijabli, a kvadrati faktorskih opterećenja nazivaju se komunalitetima i predstavljaju udio varijance izvorne varijable u ukupnoj vrijednosti varijance objašnjene određenim faktorom.

Ovom metodom se veći broj visoko koreliranih varijabli zamjenjuje manjim brojem varijabli. Tako se mora transformirati koordinatni sustav. Projekcije varijabli baze podataka na koordinatne osi novog koordinatnog sustava predstavljaju nove, umjetne, varijable – glavne komponente koje se dobivaju kreiranjem *p* linearnih kombinacija izvornih varijabli

$$\xi 1 = w_{11} X_1 + w_{12} X_2 + \ldots + w_{1p} X_p$$
$$\xi 2 = w_{21} X_1 + w_{22} X_2 + \ldots + w_{2p} X_p$$
$$: : : : : :$$
$$\xi p = w_{p1} X_1 + wp_2 X_2 + \ldots + w_{pp} X_p , \quad (1)$$

(ξ_1, ξ_2 ... ξ_p su glavne komponente, w_{ij} su koeficijenti tj. konstante koje čine koeficijente *j*-te varijable za *i*-tu glavnu komponentu).

Prva glavna komponenta ima maksimalno moguću vrijednost varijance, druga ima maksimalnu moguću vrijednost od ostatka ukupne varijance, tako i treća sve do zadnje *p*-te glavne komponente.U ovome radu zadržan je potreban broj komponenti da bi udio objašnjene varijance u podatcima bio veći od 70%. [6]

2. 4. 2. Fourierova analiza

Fourierova transformacija je jedna od temeljnih transformacija koja vremenski signal pretvara u krekvencijsko područje.[17] Ukoliko imamo seriju od n podataka, ona se može obraditi na način da se harmonijska funkcija pronalazi u svakom podatku i sumira cijelu seriju po jednažbi (1):

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

(A_k i B_k su Fourierovi koeficijenti, t vrijeme, a k harmonijski broj)

Karakteristike vremenskih nizova koje su Fourierovim transformacijama promijenjene u frekvencijsku domenu najčešće se prikazuju grafički, u obliku periodograma (Fourierov linijski spektar). Takvi grafički prikazi predstavljaju kvadriranu amplitudu kao funkciju frekvencija (ili perioda):

$$C_k^{\,2} = A_k^{\,2} + B_k^{\,2}$$

3. Eksperimentalni dio

3.1. Praćenje kakvoće zraka

Onečišćivači zraka često su bili glavna tema mnogih znanstvenih radova i istraživanja. Tako je za PM čestice istraženo slijedeće: vremenske varijacije i koncentracija PM_1, PM_{10} i $PM_{2,5}$ (Gomišček, Hauck, Stopper, Preining, 2004.) [8] , mjerenja i interpretacija PM čestica u Koreji (Kim, Sun, 2011.)[9], utjecaj vremena na prisutnost metalnih komponenata PM čestica u Zagrebu (Bešlić, Šega, Klaić, Vučetić, 2007.)[10]. Analiza distribucije i učestalost ozona u Lousiani od 1995. do 2005. godine je obrađena PCA metodom (Klasinc, Kezele, Pompe, McGlynn, 2008.)[11]. PCA metoda se iskoristila i za ispitivanje onečišćivača zraka i meteoroloških podataka (Statheropoulos, Vassiliadis, Pappa, 2009.)[12]. Fourierova analiza se upotrijebila kako bi se ispitao utjecaj meteoroloških čimbenika na koncentraciju ozona (Kovač-Andrić, Brana, Gvozdić, 2009.) [4] i za ispitivanje koncentracija O_3 u urbanim područjima istočne Hrvatske[3].

Za potrebe izrade ovoga rada zatraženi su validirani podatci o satnim koncentracijama $PM_{2,5}$, H_2S i O_3 za mjernu postaju Slavonski brod od Ministarstva zaštite okoliša za period od 2010. do 2013. godine, te od Hidrometeorološkog zavoda meteorološki parametri (temperature, relativne vlage i brzine vjetra) za navedeni period.

3.2. Mjerna postaja

Sva navedena mjerenja izvedena su u mjernoj postaji Slavonski Brod 1 (Slika 1.) koja se nalazi u Ulici A. Tavelića, a ima geografske koordinate 45º9´34,1´´, 17º59´42,36´´. Službeno je puštena u rad 5. veljače 2010. godine. Najvažnija namjena te mjerne postaje je praćenje kvalitete zraka, koncentracije onečišćivača zraka te utjecaja blizine rafinerije nafte u Bosanskom Brodu. Rade se mjerenja koncentracija slijedećih onečišćivača zraka: sumporov dioksid, dušikov

dioksid, sumporovodik, lebdeće čestice, prizemni ozon, benzen te meteoroloških parametara (temperatura, vlaga, smjer i brzina vjetra i oborine). [13]



Slika 1. Mjerna postaja za kvalitetu zraka Slavonski Brod 1[18]

3.3. Analiza podataka

Prije primjene metode glavnih komponenata (PCA) i Fourierove analize, podatci koji su nedostajali dopunjeni su metodom interpolacije, a iz podataka su uklonjeni trend i prosječna vrijednost. Metoda glavnih komponenata primijenjena je na korelacijskoj matrici. Podatci su obrađeni u računalnom programu *Statistica 12*.

4. Rezultati rada

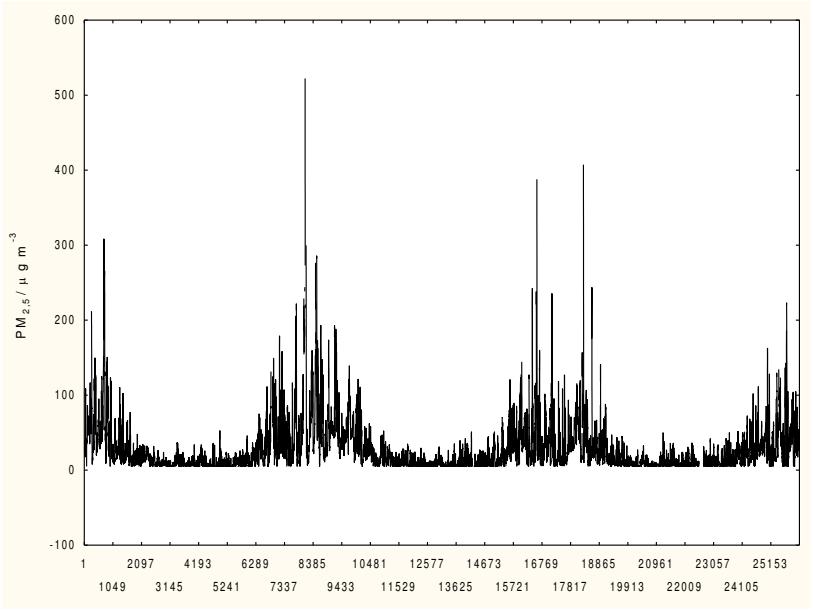
4.1. Značajni periodi pronađeni pomoću Fourierove analize

Na slikama 4.1.1. do 4.1.6. prikazani su dijagrami izmjerenih satnih vrijednosti lebdećih čestica $PM_{2,5}$, H_2S, O_3 te meteoroloških parametara: temperature, brzine vjetra i relativne vlažnosti u razdoblju od siječnja 2010. do siječnja 2013. godine.

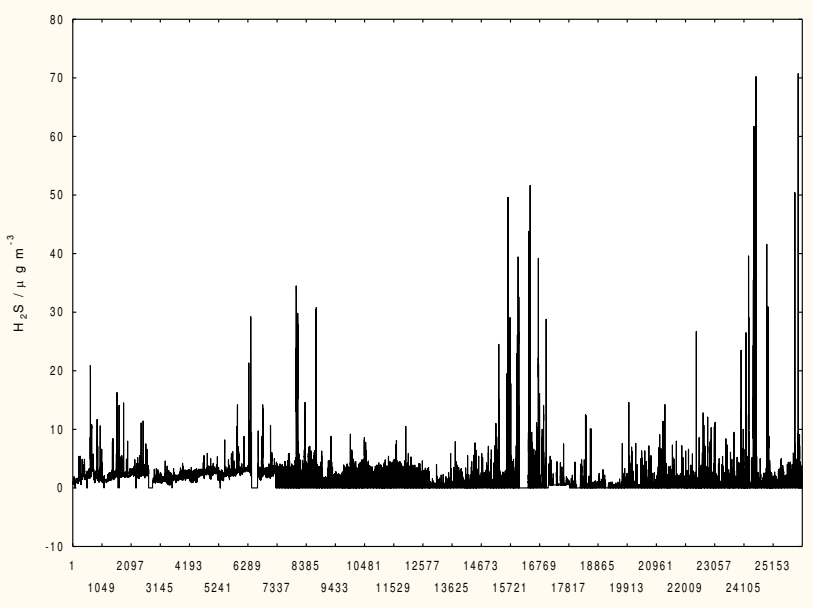
Takvi prikazi nazivaju se periodogrami tj. Fourieov linijski spektar . periodogrami predstavljaju kvadriranu amplitudu kao funkciju frekvencija (ili perioda):

$$C_k^{\,2} = A_k^{\,2} + B_k^{\,2}$$

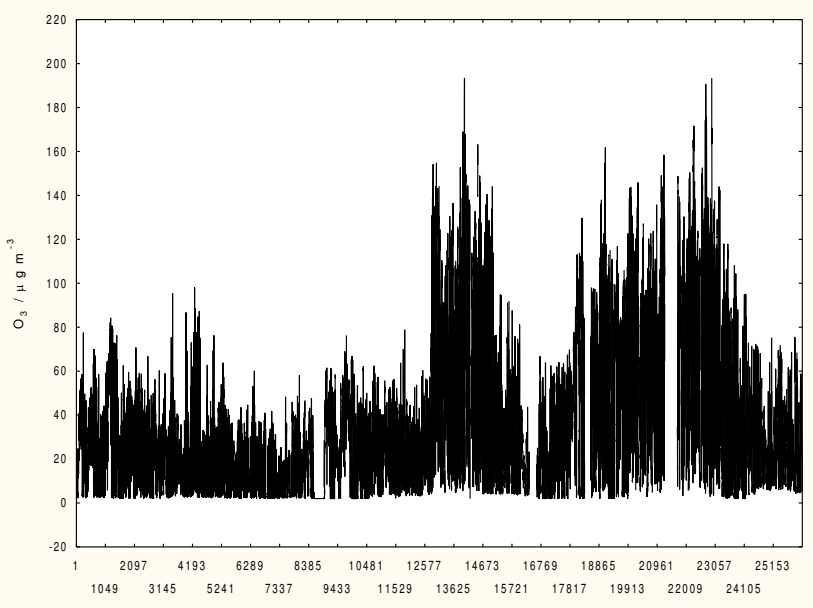
Najveće vrijednosti perioda prikazane su u Tablici 4.1.1.



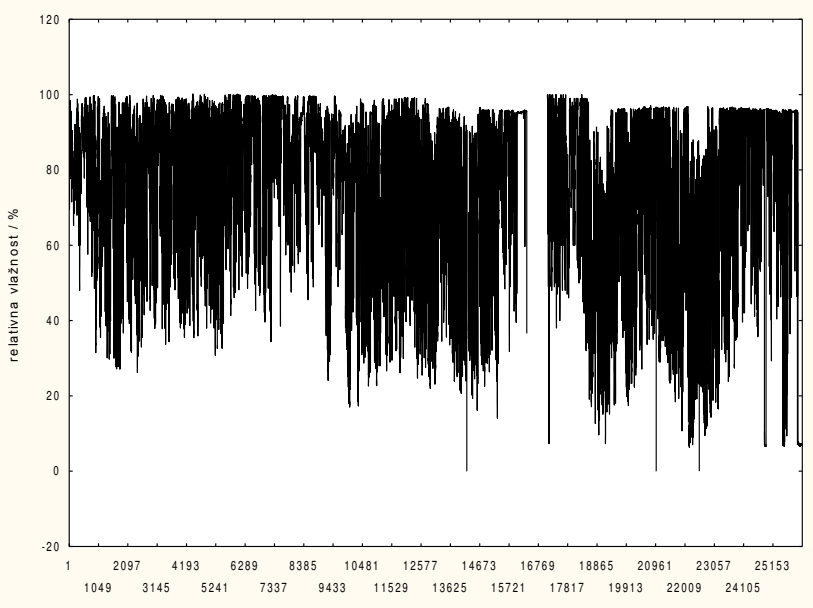
Slika 4.1.1. Prosječne vrijednosti $PM_{2,5}$ u razdoblju od 2010. do 2013. godine



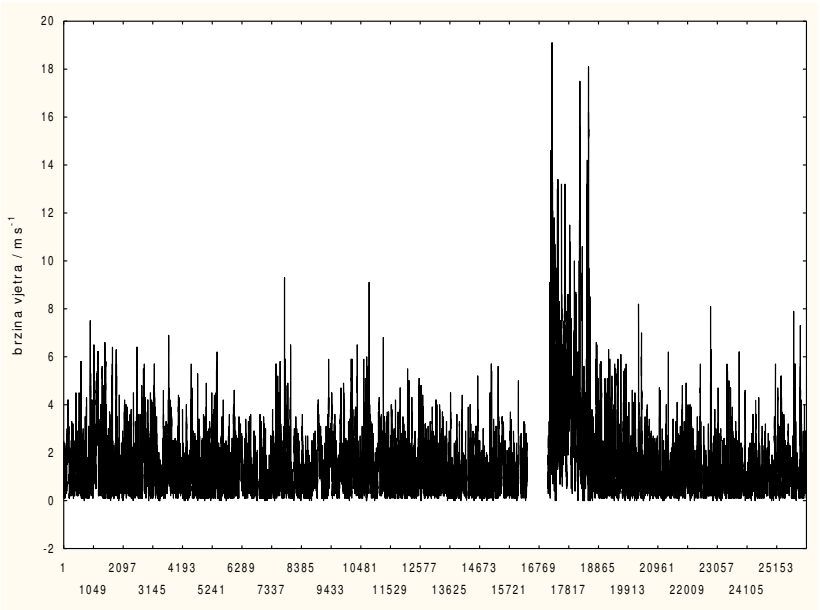
Slika 4.1.2. Prosječne vrijednosti H_2S u razdoblju od 2010. do 2013. godine



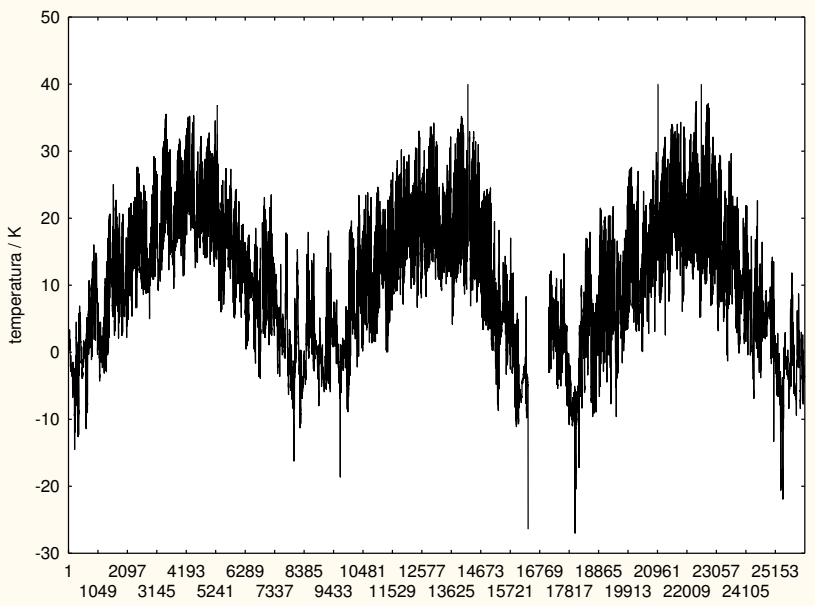
Slika 4.1.3. Prosječne vrijednosti O_3 u razdoblju od 2010. do 2013. godine



Slika 4.1.4. Prosječne vrijednosti relativne vlažnosti od 2010. do 2013. godine



Slika 4.1.5. Prosječne vrijednosti brzine vjetra od 2010. do 2013. godine



Slika 4.1.6. Prosječne vrijednosti temperature od 2010. do 2013. godine

Tablica 4.1.1. Rezultati metode Furierove analize primijenjene na koncentracije $PM_{2,5}$, O_3, H_2S, temperaturu, relativnu vlagu i brzinu vjetra za period od siječnja 2010. do 2013. godine

$PM_{2,5}$		O_3		H_2S	
Period	**Vrijednosti periodograma**	**Period**	**Vrijednosti periodograma**	**Period**	**Vrijednosti periodograma**
*8192,00	6525264	**24,01**	2903142	*16384,00	5876,552
*10922,7	2115139	**23,99**	1607148	*8192,00	2662,586
*4096,00	681066	*8192,00	1438491	*3276,80	1303,158
*16384,00	411989	*6553,60	1211214	*3640,90	1196,567
*1927,53	351550	*10922,67	945407	*4681,14	1041,367
*3640,89	339919	*4096,00	876472	*32768,00	923,747
*2520,62	289235	*16384,00	835280	**24,06**	857,741
*1260,31	236528	*4681,14	785043	*4096,00	701,632
23,99	225879	**24,06**	441989	*2048,00	609,657
*564,97	223235	**23,94**	346955	**24,01**	564,884

Vrijednosti označene sa * predstavljaju lažne maksimume.

Temperatura		Relativna vlaga		Brzina vjetra	
Period	**Vrijednosti periodograma**	**Period**	**Vrijednosti periodograma**	**Period**	**Vrijednosti periodograma**
*8192,00	1422460	**24,01**	2406910	**24,01**	2628,754
*10922,67	385621	**23,99**	1050368	*8192,00	2526,167
24,01	186233	*8192,00	694644	*6384,00	1987,778
23,99	83298	*4096,00	543024	*10922,67	1672,175
*16384,00	80212	*10922,67	336931	*6553,60	1013,874
*4096,00	65023	*2978,91	298049	*4096,00	972,387
*4681,14	56617	**24,06**	268826	**23,99**	939,598
*1820,44	26023	**23,94**	216559	*5461,33	935,124
*2520,62	25590	*1213,63	176972	*4681,14	743,907
*1365,33	22293	*3640,89	140896	*2340,57	393,011

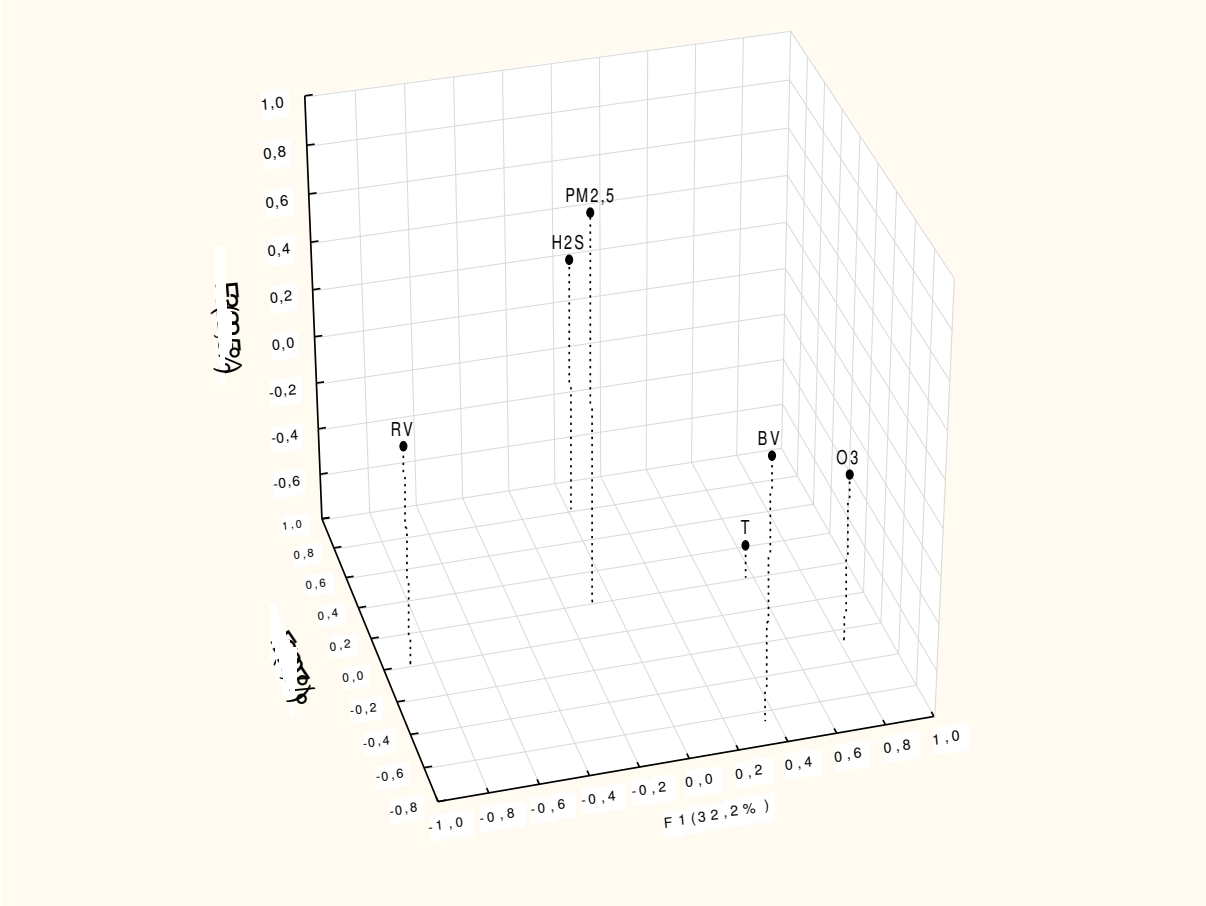
Vrijednosti označene sa * označavaju lažne maksimume.

4.2. Rezultati analize glavnih komponenata (PCA)

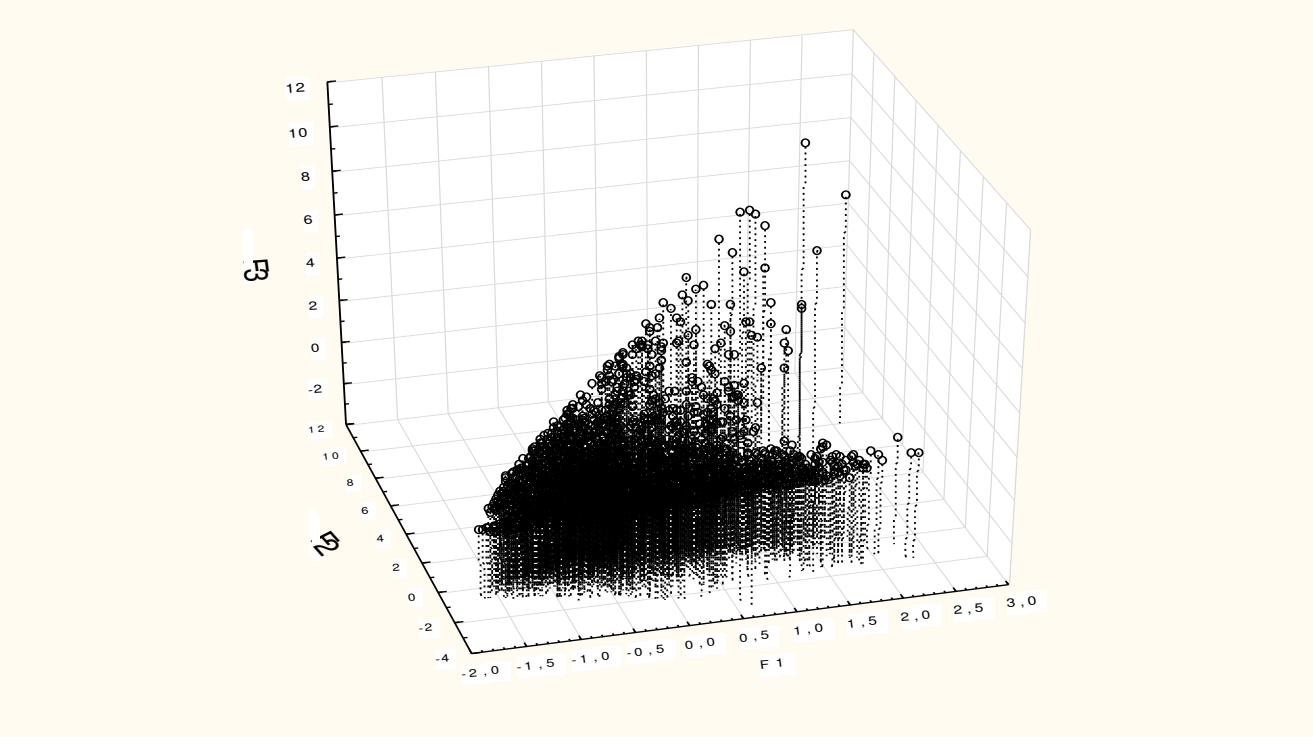
Tablica 4.2.1. Vrijednosti faktorskih opterećenja, komunaliteta i udio varijance za svaku pojedinu komponentu za period siječanj 2010. – siječanj 2013. za mjernu postaju Slavonski Brod

Varijable	Faktor 1	Faktor 2	Faktor 3	Komunaliteti
H_2S	0,015721	**0,806889**	0,290193	0,73500
O_3	**0,818845**	-0,274687	-0,082714	0,75200
$PM_{2,5}$	-0,078475	0,200727	**0,843900**	0,75800
T	**0,570042**	0,197855	**-0,651372**	0,78800
RV	**-0,890293**	0,007625	0,130409	0,80000
BV	0,356515	**-0,664222**	0,314827	0,70000
Udio varijance	0,320264	0,207868	0,223938	

*PM2,5 – lebdeće čestice, T – temperatura, RV – relativna vlažnosti, BV – brzina vjetra



Slika 4. 2. 1. Faktorska opterećenja čestica za razdoblje od 2010. do 2013. godine na mjernoj postaji Slavonki Brod



Slika 4. 2. 2. Faktorski skori za razdoblje 2010. do 2013. godine na mjernoj postaji Slavonski Brod

5. Diskusija rezultata eksperimentalnog rada

Vrijednosti satnih koncentracija H_2S, O_3 i $PM_{2,5}$ čestica prikazanih na Slikama 4.1.1. - 4.1.3. pokazuju neznatan trend pada ili rasta ovisno o vrsti onečišćivača tijekom perioda od siječnja 2010. do siječnja 2013. godine na postaji Slavonski Brod 1: (H_2S; R^2 = - 0, 019), O_3 (R^2 = 0,108), $PM_{2,5}$ (R^2= - 0,039).

Metoda analize glavnih komponenata pokazala se prikladnom za obradu izuzetno velikog broja podataka kao što je slučaj u ovome radu gdje su tijekom perioda od tri godine praćene vrijednosti satnih koncentracija zračnih onečišćivača i meteoroloških parametara. Pored mogućnosti dobivanja uvida u međusobne korelacije praćenih varijabli, metoda analize glavnih komponenata omogućila nam je i praćenje utjecaja različitih izvora varijance na svako pojedino opažanje.

Rezultati provedene analize glavnih komponenata s rotacijom faktora (Varimax rotacija) prikazani u Tablici 4.2.1. ukazuju na to da su vrijednosti najvećih faktorskih opterećenja ($\geq$ 0,7) smještene na prvoj komponenti, koja ujedno sadrži u sebi i najveći dio varijance u podatcima (32 %), a oslikava jaku negativnu korelaciju između koncentracija ozona i relativne vlage. Korelacije ozona s temperaturom nisu se pokazale jake, faktorska opterećenja na varijabli temperature bile su manje od 0,7. Iako zbog poprilično visoko zadanog kriterija od 0,7 negativnu korelaciju između $PM_{2,5}$ i brzine vjetra ne bi trebalo komentirati, vrijednosti faktorskih opterećenja dovoljno su visoke da bi ih se moglo proglasiti srednje jakima. Slično je vrijedilo i za odnos koncentracija $PM_{2,5}$ i temperature na trećoj glavnoj komponenti. Odnosi varijabli na promatranoj postaji ostali su nepromijenjeni u odnosu na već analiziranu 2010. godinu[2]. Rezultat metode glavnih komponenata ostao je isti, primjeni li se metoda na bilo koju od promatranih godina zasebno, ili na matricu podataka u kojoj su sve tri godine zajedno. Ozon je jedini onečišćivač čiji je odnos obrnuto proporcionalan s koncentracijama ostalih zračnih onečišćivača u gradovima [2][3] čime je ujedno potvrđen u literaturi već opisan efekt titracije ozona s NO[2][12][14]. Pozitivne korelacije ozona s brzinom vjetra, kao i negativne korelacije $PM_{2,5}$ čestica i koncentracija H_2S s brzinom vjetra ukazuju na različitost izvora onečišćivača, odnosno na transport ozona iz okolnih

dijelova regije (ruralno područje) i stvaranje $PM_{2,5}$ i H_2S na lokalnom nivou tj. na području grada ili njegovoj neposrednoj blizini. Prikaz vrijednosti skora (Slika 4.2.2.) i faktorskih opterećenja (Slika 4.2.1.) ukazao je na postojanje jednog roja u podatcima s nekoliko satnih vrijednosti koje se nalaze iznad roja, nastalih kao posljedica povišenih koncentracija H_2S, $PM_{2,5}$, povišenih vrijednosti relativne vlage, niske temperature i malih brzina vjetra (tzv. stagnatni uvjeti zraka).

Iako je rezultate Fourierove analize uobičajeno prikazivati grafički u obliku periodograma, zbog lakše usporedbe dobivenih rezultata i nedostatka pojave drugih maksimuma osim dnevnih u ovome radu nisu prikazani tablično. U Tablici 4.1.1. prikazani su po padajućoj vrijednosti najvažniji periodi i njihovi intenziteti. Rezultati provedene Fourierove analize ukazuju na postojanje dobro definiranog uobičajenog dnevnog ciklusa u svim varijablama, ali i pojavu dodatnih ciklusa koji su u ovisnosti o varijabli niže ili više amplitude (jednogodišnji, polugodišnji, dvogodišnji) od dnevnoga, a koji bi se bez pažljive analize mogli proglasiti značajnima da nije njihove potpuno identične brojčane vrijednosti djeljive/množive s brojem 2, 4 itd., bilo da se radilo o varijabli relativne vlage ili varijabli $PM_{2.5}$ čestica. Prisustvo tzv. lažnih maksimuma (*eng. artefacts*) opisano je u radovima [15][16][17] , pri čemu do njihove pojave može doći iz više razloga, kao što su, npr. nejednaka frekvencija uzorkovanja, pojava dodatnih harmonika (po intenzitetu najvećeg) jednogodišnjeg ciklusa [15] ili kao u ovom slučaju uslijed FT algoritma. Trogodišnji neprekidni ciklus podataka pokazao se neprikladnim za pronalaženje skrivenih ciklusa pri manjim vremenskim skalama istraživanih pojava u ovome radu, stoga će daljnje analize i proučavanja biti usmjereni na znatno manja vremenska razdoblja, odnosno manje matrice podataka.

6. Zaključak

Postojanje negativnih korelacije između ozona, sumporovodika i lebdećih čestica , kao i različit odnos s brzinom vjetra, ukazali su na činjenicu da ova tri onečišćivača zraka imaju različit izvor. Dok pozitivna korelacija H_2S i $PM_{2,5}$ s brzinom vjetra ukazuje na relativno blisku udaljenost, odnosno zagađenje na lokalnom nivou, pozitivna korelacija koncentracija ozona s brzinom vjetra ukazuje na transport ozona iz udaljenijih područja. Rezultati Fourierove analize provedene na nizu od 157 158 podataka (tri godine) nisu ukazali na postojanje skrivenih ciklusa koje bismo mogli dovesti u vezu s antropogenim utjecajima.Vrijednost većine otkrivenih ciklusa, osim onog uobičajenog, 24- satnog, bila je u potpunosti jednakog brojčanog iznosa za sve ispitivane varijable, što dovodi u sumnju njihovo realno postojanje u vremenu. Uzrok pojavi lažnih maksimuma (artefakata) mogao bi imati polazište u algoritmu Fourierove transformacije stoga je njihovoj analizi i objašnjavanju potrebno pristupiti s izuzetnom pažnjom.

7. Literatura

1. Vallius, M. (2005) Charasteristics and sources of fine particulate matter in urban air. Finland: University of Enviromental Sciences,
2. Gvozdić, V., Brana, J., Malatesti, N., Puntarić, D., Vidosavljević, D., Roland, D.,(2011) Ananalysis of the pollution problem in Slavonski Brod (eastern Croatia). *Collegium Antropologicum*. **35**, 4. 1135-1141
3. Gvozdić, V., Kovač-Andrić E., Brana, J., (2011) Influence of meteorological factors NO_2, SO_2, CO and PM_{10} on the concentration of O_3 in the urban atmosphere of eastern Croatia, Environmental modeling & assessment, 16 , 5, 491-501,
4. 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,
5. Skrtic, L. (2006) Hydrogen sulfide, oiland gas and people's health. Berkeley: University of California,
6. M. Pecina, Metode multivarijantne analize osnovne (interna skripta) Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet, Zagreb, 2006,
7. D. S. Wilks, Statistical methods in the atmospheric science, Elsevier, UK, 2006,
8. Gomišček, B., Hauck, H., Stopper, S., Preining, O. (2004) Spatial and temporal variations of PM_1, $PM_{2,5}$, PM_{10} and particle number concentration during the AUPHEP-project, Atmospheric Enviroment 38, 3917-3934,
9. Kim, C., Son, H. (2011) Measurement and Interpreration of Time Variations of Particulate Matter Obseved in the Busan Coastal Area, Asian Journal of Atmospheric Environment Vol. 5-2, pp. 105-112,
10. Bešlić, I., Šega, K., Čačković, M., Bencentić Klaić, M., Vučetić, V. (2007) Influence of weather types on concentrations of metallic components in airborne PM_{10} in Zagreb, Croatia, Institute for medical research and occupational health, Zagreb, Department of geophysics, Faculty of science, University of Zagreb, Zagreb, Croatia, Meteorological and Hydrological service, Zagreb, Croatia,

11. Klasicn, L., Kezele, N., Pompe, M., McGlynn, S. (2008) Trends, Distribution and Frequency Analysis of Ozone Data from Three Monitoring Stations in Baton Rouge, Louisiana for Years 1995 to 2005, Croatica Chemica 81 (2) 311-318
12. Statheropoulos, M., Vassiliadis, N., & Pappa, A. (1998). Principal component and canonical correlation analysis for examining air pollution and meteorological data. Atmospheric Environment, 32 (6), 1087–1095
13. Godišnje izvješće o praćenju kakvoće zraka na postajama državne mreže za trajno praćenje kakvoće zraka za 2010. godinu, Državni hidromemeorološki zavod RH, Zagreb, 2011.
14. Žabkar, J., Žabkar, A., Vladušić, D., Čemas, D., Šuc, D., Bratko, I., (2006.) Q2 Prediction of ozone concetrations. Ecological modelling, 191, 68-82.
15. Cvitaš, T., Furger, M., Girgzdiene, R., Haszpra, L., Kezele, N., Klasnic, L., Planinšek, A., Pompe, M., Prevot, A., Scheel, H., Schuepbach, E., (2004) Spectral analysisi of boundary layer ozone dana from the EUROTRAC TOR Netwoek, Joumal of geophysica Research, 109, D02302, dio: 10.1029/2003JD003727),
16. Tchepel, O., Borrego, C., (2010) Frequency analysis of air quality time series for traffic related pollutants J. Environ. Monit., 12, 544-550,
17. 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 Environmentt 44 106 – 114,
18. Slika preuzeta sa stranice http://zrak.mzoip.hr/default.aspx?id=72 (17. 09. 2014.)