

Razine satnih koncentracija NH₃, SO₂ i H₂S u Kutini u vremenskom periodu od 01. siječnja 2006. do 01. travnja 2006. godine

Rozman, Ivan

Undergraduate thesis / Završni rad

2011

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:564287>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-29**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



SVEU ILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSOLOVNO - MATEMATI KI FAKULTET
BIOLOŠKI ODSJEK

UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF SCIENCE
DIVISION OF BIOLOGY

RAZINE SATNIH KONCENTRACIJA NH₃, SO₂ I H₂S U KUTINI U VREMENSKOM
PERIODU OD 01.SIJE NJA 2006. DO 01. TRAVNJA 2006. GODINE

CONCENTRATION LEVELS OF NH₃, SO₂ AND H₂S PER HOUR IN KUTINA
BETWEEN 01. JANUARY 2006. AND 01. APRIL 2006.

SEMINARSKI RAD

Ivan Rozman
Preddiplomski studij znanosti o okolišu
(Undergraduate Study of Environmental Sciences)
Mentor: Prof. dr. sc. Zvjezdana Benceti Klai

Zagreb, 2011.

Sadržaj

1	UVOD	2
2	GRAD KUTINA I UTJECAJ NA OKOLNO PODRU JE	3
3	PRIKUPLJANJE PODATAKA.....	4
4	KARAKTERISTIKE ONE IŠ UJU IH TVARI U ZRAKU	5
4.1	SUMPORNI DIOKSID (SO_2)	5
4.2	SUMPOROVODIK ILI VODIKOV SULFID.....	6
4.3	AMONIJAK (NH_3)	6
5	ANALIZA I TUMA ENJE PODATAKA.....	7
6	ZAKLJU AK.....	14
7	LITERATURA	15
8	SAŽETAK.....	16
9	SUMMARY.....	17

1 Uvod

Razvoj gradova i industrije u njima znatno je promijenio kvalitetu zraka u gradu kao i okolici. U sljedećim poglavljima govoriti će se o koncentracijama amonijaka, sumpor-dioksida i sumporovodika na području grada Kutine u proizvoljno odabranom razdoblju od 01. siječnja do 01. travnja 2006. godine. Razmatrat će se odstupanja u koncentraciji, uzrok odstupanja i objašnjenje zbog kojih je do istih došlo. Kako bi tumačenje rezultata bilo što preciznije u radu se uspoređuju oscilacije koncentracija izabranih komponenti sa oscilacijama temperature i relativne vlažnosti zraka. Rezultati su tablionicni i grafički predani te analizirani popratnim tekstrom.

2 Grad Kutina i utjecaj na okolno podruje

Grad Kutina smješten je u kontinentalnom dijelu Hrvatske u okvirima granica sisa komoslava ke županije. Sa sjeverne strane ome en obroncima Moslava ke gore dok sa suprotne, južne strane, sezonski poplavljениm nizinama parka prirode Lonjsko polje. Iako geografske karakteristike utje u na mikroklimatske uvjete u samom gradu i užoj okolici, kakvo a zraka esto je poreme ena velikim utjecajem industrije umjetnih gnojiva – Petrokemija Kutina. Industrijski pogoni zapo eli su sa radom 1943. godine (proizvodnja a e) dok je proizvodnja petrokemijskih proizvoda zapo eli 1968. godine i nastavlja se sve do danas (<http://www.petrokemija.hr>). U pedesetak godina postojanja industrija je oigledno izmijenila kvalitetu zraka, tla i vode u užem i širem podruju grada Kutine. Jasno je da grad (i industrija u njemu) može utjecati na regionalnu klimu stvaranjem takozvanih gradskih toplinskih otoka koji nastaju zbog razlike u temperature grada i okolnog podruja. Stvaranjem toplog zraka iznad grada poja ava vjerojatnost nastajanja oblaka i kiše. Strujanje zraka tako er je druga ije u gradu zbog njegove neravnomjerne raspodjele objekata gradskih površina. Zrak nailazi na prepreke (neboderi, zgrade) i stvara vrtložna gibanja i pove ava brzinu vjetra uzduž ulica. Tako er grad utje e i na ve e one iš enje zraka te promjenu vlažnosti zraka.

U daljnjoj raspravi biti e naglasak na utjecaju industrije emisijom plinova u atmosferu i to: amonijaka (NH_3), sumpor – dioksida (SO_2) i sumporovodika (H_2S) i vremenskih uvjeta tijekom promatranog razdoblja (temperatura i relativna vlažnost zraka).

3 Prikupljanje podataka

Prema Zakonu o zaštiti zraka (Narodne novine 178/2004 i 60/2008) Državni hidrometeorološki zavod upravlja, nadzire, održava i obra uje podatke sa 21 mjerne postaje na podru ju Hrvatske. Postaje su postavljene sukladno Uredbi o utvr ivanju lokacija postaja u državnoj mreži za trajno pra enje kakvo e zraka (Narodne novine 4/2002). Na podru ju grada Kutine postavljena je mjerna postaja u samom središtu nedaleko od same industrije umjetnih gnojiva.

Podaci korišteni u ovom radu prikupljeni su iz arhivne baze podataka navedene postaje (<http://zrak.mzopu.hr>). Prikupljeni su podaci satnih masenih koncentracija NH₃, SO₂ i H₂S za proizvoljno odabran tromjese ni vremenski niz. S obzirom na veliku razliku u broj anim vrijednostima prilikom pregledavanja arhive odabранo je razdoblje od 01. sije nja do 01. travnja 2006. godine. Tako er su prikupljeni podaci satnih vrijednosti za temperaturu i relativnu vlažnost zraka. Obrada podataka izvedena je u Microsoft Office tabli nom programu Excel (verzija 2003). Prikupljeni podaci unose se u na na in da vremenski niz sadrži pripadaju u koncentraciju NH₃, SO₂, H₂S, temperaturu i relativnu vlažnost zraka. Svaki uzorak od interesa ima 2143 vrijednosti (Tablica 1.). Nakon toga izra unava se srednja vrijednost za svaki parametar. Pri tome valja primjetiti da su na pojedinim mjestima u stupcu koja predstavljaju koncentraciju polutanata neka polja ostala prazna. Jedna od mogu nosti zbog kojih se to javlja je neispravnost ure aja u odre enom vremenu te se tada podaci ne o itavaju ili se prikažu neobi ne vrijednosti. Kako srednja vrijednost ne bi obuhvatila broj anu vrijednost 0 kao jedan od rezultata (ukoliko je došlo do pogreške na mjerenoj postaji) zadane su sve smislene vrijednosti za koncentracije ne uklju uju i 0. Sljede e treba utvrditi koje su granice zadanog uzorka kako bi se moglo znati koliko je odstupanje. Mjera za rasap rezultata od srednje vrijednosti dana je standardnom devijacijom (Klotz, 2006):

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

pri emu je x_i veli ina nezavisnih mjeranja, srednja vrijednost dok je n broj mjeranja. Ukoliko je broj mjeranja velik, onda u nazivnik stavljamo samo n (<http://www.pmfst.hr>). U programu Excel uz naredbu za standardnu devijaciju ra unalo automatski odredi veli inu na temelju zadanog niza. Tako er,za polutante ne uzimamo prazna polja kao vrijednost 0.

Osim navedenih veličina izračuna se i minimalna te maksimalna vrijednost svake grupe podataka (Tablica 1.).

Tablica 1. Osnovni statistički podaci mjernih uzoraka u vremenskom periodu od 01. siječnja do 01. travnja 2006. godine. (prema Klaić, 2011.).

Mjerni uzorci	N	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	Minimum	Maksimum
Koncentracija NH ₃ (µg m ⁻³)	2134	61,397	53,434	1	534,5
Koncentracija SO ₂ (µg m ⁻³)	2134	11,317	9,409	1	92,1
Koncentracija H ₂ S (µg m ⁻³)	2134	1,191	1,322	3,8	21,1
Temperatura zraka (°C)	2134	1,406	6,145	-15,1	21,3
Relativna vlažnost (%)	2134	81,109	12,876	28,6	90,4

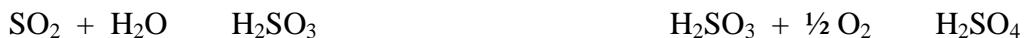
4 Karakteristike iščuvnih tvari u zraku

4.1 Sumporni dioksid (SO₂)

Sumporni dioksid je kao i ostali sumporni oksidi (SO, S₂O₃, SO₃, S₂O₇, SO₄) štetan za okoliš i ljudsko zdravlje. On je bezbojan plin, nezapaljiv i neeksplozivan, ima karakterističan oštar miris. Jedan je od spojeva koji su dobro topivi u vodi i veoma je reaktiv u malim koncentracijama (Bedeković i Salopek, 2010). Proces njegova nastanka je potpunim sagorijevanjem sumpora uz oslobađanje topline :



Kada spoj reagira sa ozonom, peroksidima, vodenom parom i ostalim spojevima prisutnim u zraku (prisustvo soli metala) on se transformira u sumpornu kiselinu za koju znamo da je jedan od glavnih uzroka kiselih kiša (Bedeković i Salopek, 2010). Prijelaz SO_2 u sumpornu kiselinu vidi se na danom primjeru:



U prirodi se osloba a vulanskim erupcijama dok antropogeno nastaje na primjer izgaranjem ugljena i nafte. Trajnost u zraku je oko 4 dana te esto dolazi do oksidacije u sulfat SO_4^{2-} . Iz zraka se uklanja kišom ili taloženjem na lebde elementice ili apsorpcijom na tlo (Penzar i sur., 1996).

4.2 Sumporovodik ili vodikov sulfid

Sumporovodik je bezbojan plin karakterističnog neugodnog mirisa koji podsjeća na odstajala jaja. Veoma je otrovan i zapaljiv. Malo je slučajeva trovanja ovim spojem jer se detektira i u malim koncentracijama u zraku zahvaljujući neugodnom mirisu. Sumporovodik se veže za željezo u metaloenzimima, koji imaju veliki znak u procesu staništa disanja, onemogućavajući tako normalno funkcioniranje enzima.

Sumporovodik kao i sumpor dioksid u prirodi nastaje vulanskim erupcijama te kao produkt anaerobnih bakterija dok u većim koncentracijama nastaje ipak antropogeno tj. kanalizacijama, kemijskom industrijom i sl. Trajnost u zraku je manja od SO_2 i iznosi oko 2 dana. Esto oksidira u SO_2 (Penzar i sur., 1996).

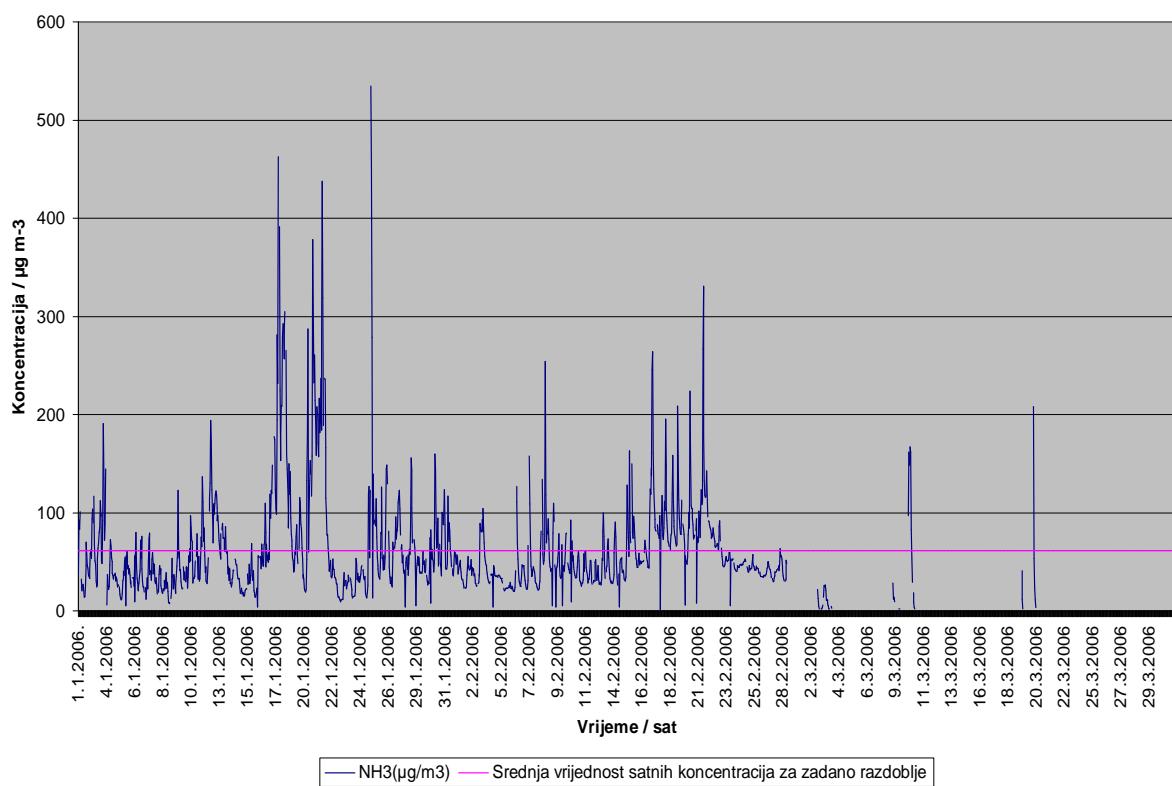
4.3 Amonijak (NH_3)

Amonijak je spoj dušika i vodika koji je pri normalnoj temperaturi i tlaku plin. Veoma je toksičan i korozivan prema pojedinim materijalima (<http://hr.wikipedia.org>). Ima karakterističan miris. Prirodno nastaje biološkim procesima dok ipak znatnije koncentracije nastaju direktno ili indirektno antropogenim putem. Primjer indirektnog antropogenog utjecaja jest stočarstvo. Direktni antropogeni utjecaj je putem industrije i otpada.

U zraku se zadržava oko 7 dana te može reagirati sa SO_2 ili oksidirati u NO_3 (Penzar i sur., 1996.).

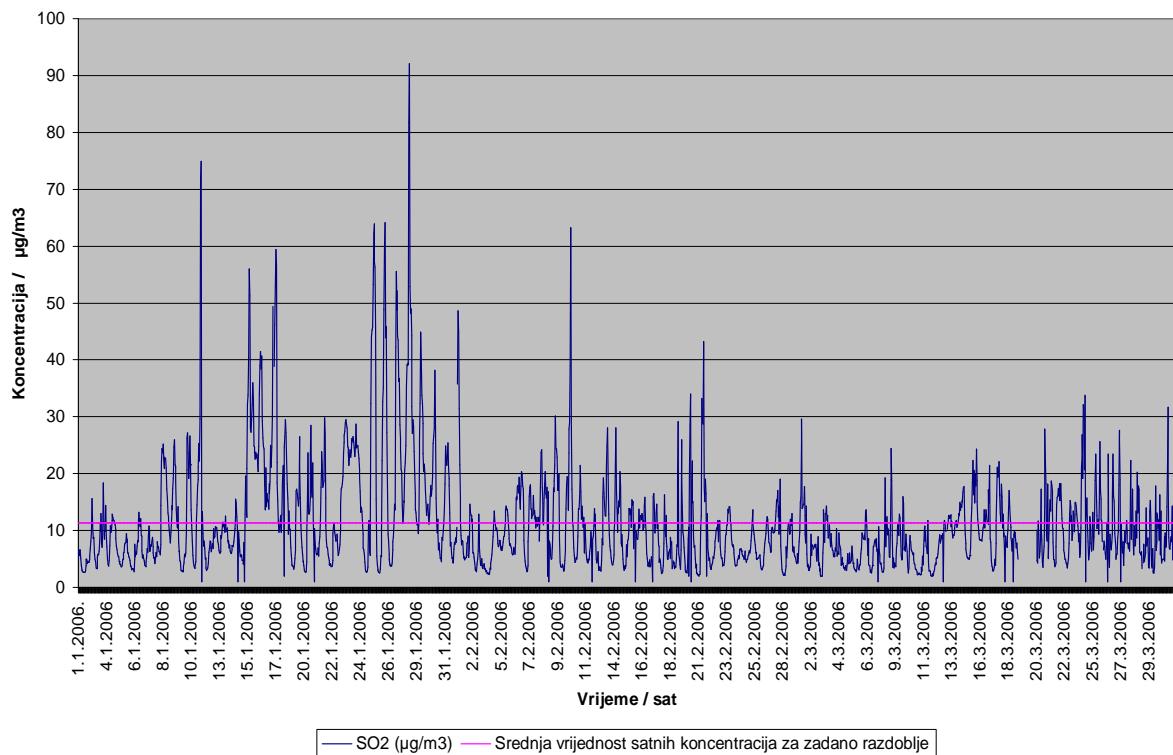
5 Analiza i tuma enje podataka

Ve je ranije navedeno kako su podaci analizirani funkcijama Microsoft Office programa Excel. Analizom podataka dobivene su vrijednosti prikazane u Tablici 1. Na temelju podataka koncentracije NH₃, SO₂ i H₂S te srednje vrijednosti i standardne devijacije za iste vidjelo se kako postoje zna ajnja odstupanja u vremenskom nizu. Na primjeru koncentracije NH₃ uo ilo se zna ajnje odstupanje od srednje vrijednosti (Slika 1.). Izuzetno velika koncentracija NH₃ s obzirom na promatrani uzorak vidljiva je krajem prvog mjeseca kada vrijednosti dosežu maksimum. C_m(NH₃)= 534,5 µg/m³ je pet puta ve i od grani ne vrijednosti propisane Zakonom o zaštiti zraka (Narodne novine 178/2004).

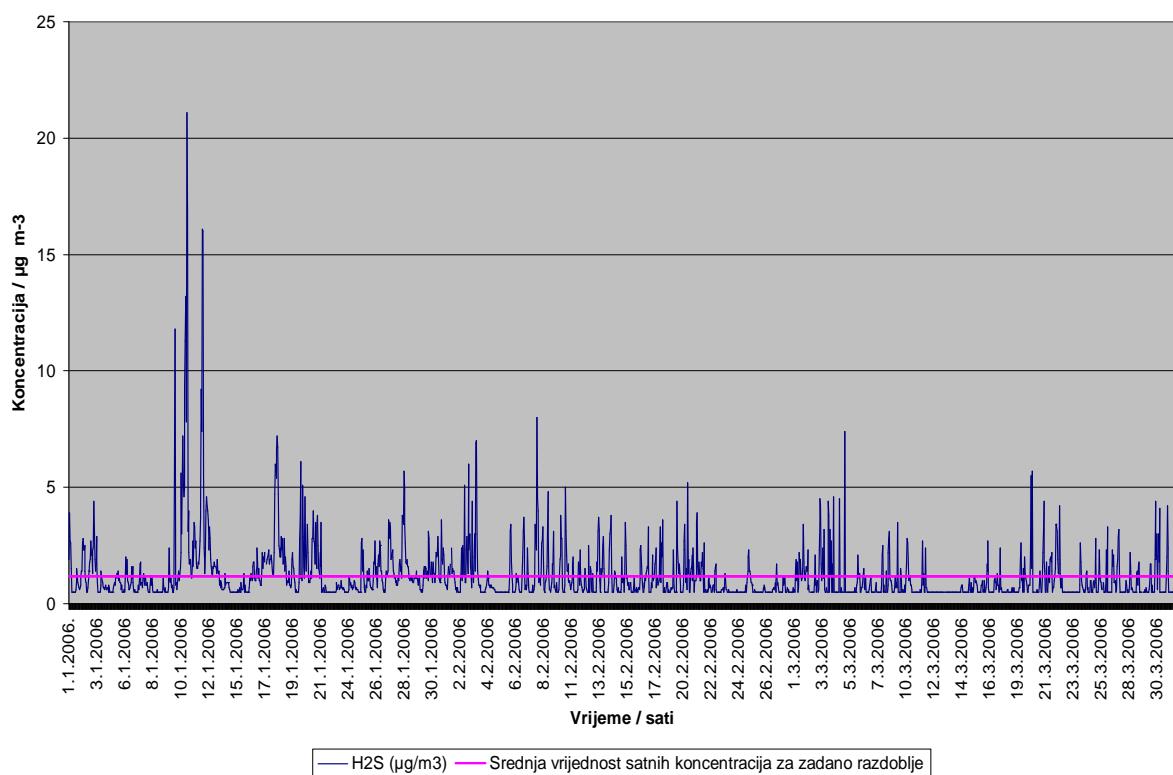


Slika 1. Satne i srednje koncentracije NH₃ (µg/m³) u razdoblju od 01.sije nja do 01.travnja 2006. godine.

Sli na situacija prati i ostale promatrane komponente (Slika 2.) dok se najmanja varijacija koncentracije pokazala kod H₂S (Slika 3.) što se može objasniti oksidacijom H₂S u SO₂. Maksimum koncentracije SO₂ (C_m=92,1 µg/m³) dosegnut je u istom vremenskom periodu kao i maksimum NH₃.



Slika 2. Satne i srednje koncentracije SO_2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) u razdoblju od 01.siječnja do 01.travnja 2006. godine.



Slika 3. Satne i srednje koncentracije H_2S ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) u razdoblju od 01.siječnja do 01.travnja 2006. godine.

Zakonom o zaštiti zraka (Narodne novine 178/2004) propisane su grani ne vrijednosti koncentracija pojedinih one iš uju ih tvari u zraku s obzirom na zdravlje ljudi i utjecaj na ekosustav. Prema propisu koncentracija NH_3 ne bi smjela, u vremenskom razdoblju od 24 sata, iznositi više od $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Nadalje, grani na vrijednost se ne smije prelaziti više od 7 puta unutar jedne kalendarske godine. Prema prikupljenim podacima jasno se uočava da je koncentracija NH_3 u zadanim periodu vremena više puta prelazila granicu od $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$. U jednom vremenskom razdoblju zadržala se visoka koncentracija više od 24h (Slika 1.).

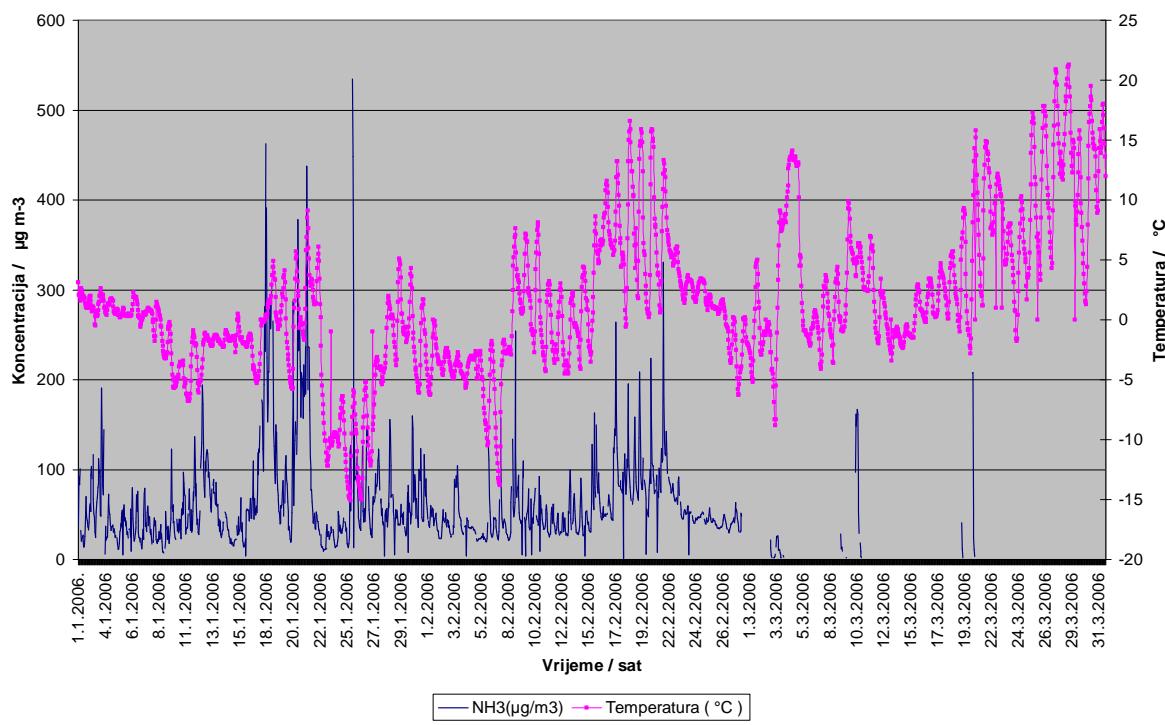
Koncentracija SO_2 nalazi se unutar grani nih vrijednosti (Slika 2.). Mjestimi no je povećana u prvom mjesecu promatranog razdoblja no ne predstavlja izravnu opasnost za ljudsko zdravlje dok je za ekosustav koncentracija na samoj gornjoj granici. Podaci u ovom slučaju nisu dovoljni za donošenje zaključka oko utjecaja na ekosustav zbog toga što grani na vrijednost za zimsko razdoblje iznosi $12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dok vremenski okviri promatranog vremena ne obuhvaćaju cijelo zimsko razdoblje.

Prema Slici 3. može se uočiti nekoliko znatnih odstupanja u koncentraciji H_2S koja su povezana sa istim odstupanjima u koncentraciji SO_2 . Koncentracija H_2S u svom maksimumu ima vrijednost $C_m (\text{H}_2\text{S}) = 21,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ što je tri puta više od grani nih vrijednosti propisanih Zakonom o zaštiti zraka (Narodne novine 178/2004). K tome, u dva navrata koncentracija (više od $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) traje dulje od 24 sata.

Promatrane su i dvije meteorološke varijable, temperatura i relativna vlažnost zraka. Kod obrade podataka uočeno se da je maksimalna temperatura u zadanim periodu bila $21,3^\circ\text{C}$, minimalna $-15,1^\circ\text{C}$. Relativna vlažnost dosezala je maksimalnu vrijednost od 90,4 % a minimalna je bila 28,6%.

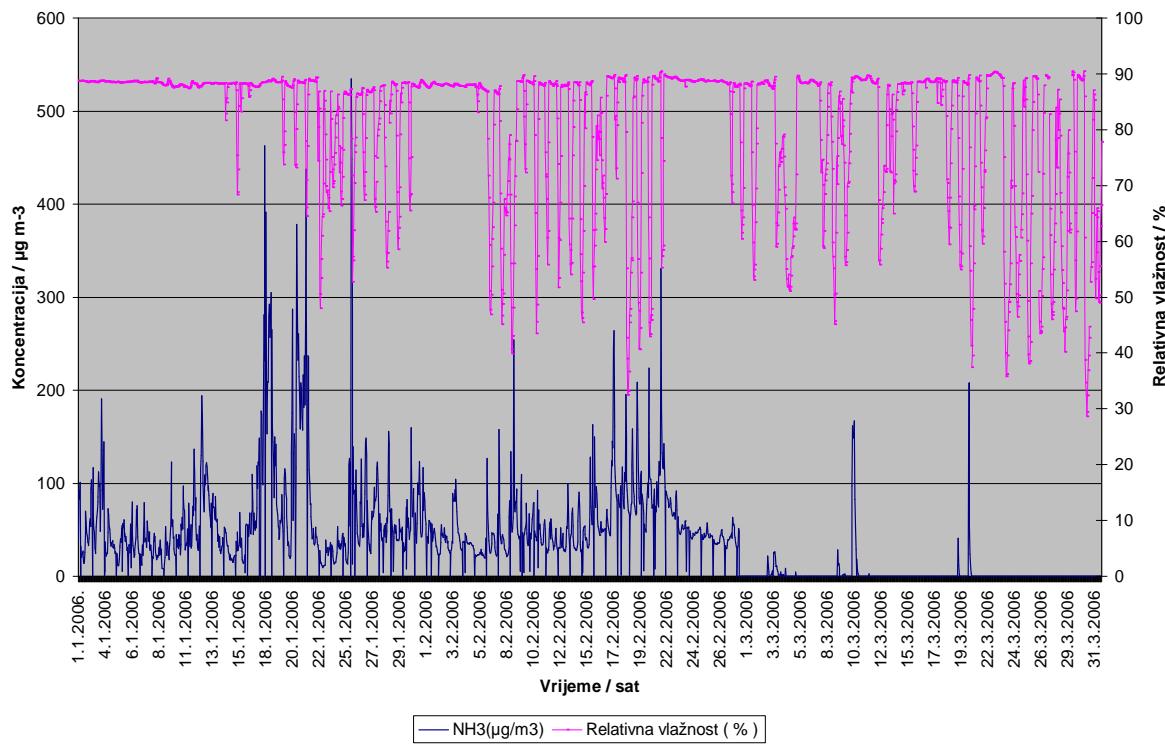
Promatrane su paralelno komponente one iš uju ih tvari i meteorološke varijable te grafići prikazane na Slikama 4. -9.

Najprije je uspoređena koncentracija NH_3 i temperatura za zadano vrijeme (Slika 4.). Iz grafa se jasno uočava kako je tijekom najniže temperature (minimum = $-15,1^\circ\text{C}$) bila najveća koncentracija NH_3 u zraku (maksimum = $534,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Nekoliko puta tijekom promatranog vremena se jasno pokazuje kako koncentracija NH_3 oscilira sa porastom ili padom temperature (Slika 4.). Kako temperatura opada povećava se koncentracija NH_3 u zraku i obrnuto, kako temperatura raste opada koncentracija. Nije u cijelom razdoblju promatranja ista situacija. Postoje pojedinačna mjesta gdje se s porastom temperature povećava koncentracija NH_3 što se može pripisati povećanoj emisiji NH_3 iz industrijskog postrojenja.



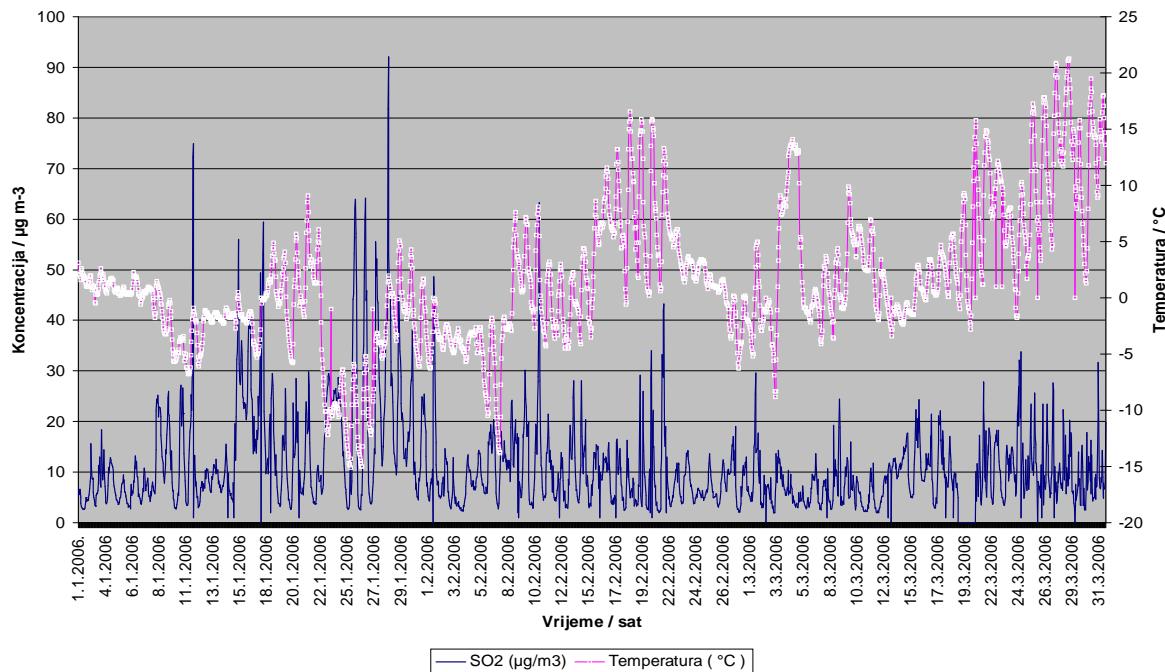
Slika 4. Ovisnost koncentracije NH_3 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) i temperature ($^{\circ}\text{C}$) za vremensko razdoblje od 01.siječnja do 01.travnja 2006. godine.

Odnos koncentracije NH_3 i relativne vlažnosti zraka prikazan je na Slici 5. Također se javljaju pravilnosti u odnosu. Povećanjem relativne vlažnosti u zraku povećava se i koncentracija NH_3 i obrnuto. Slična situacija je sa odnosom koncentracije SO_2 i relativne vlažnosti zraka (Slika 7.).



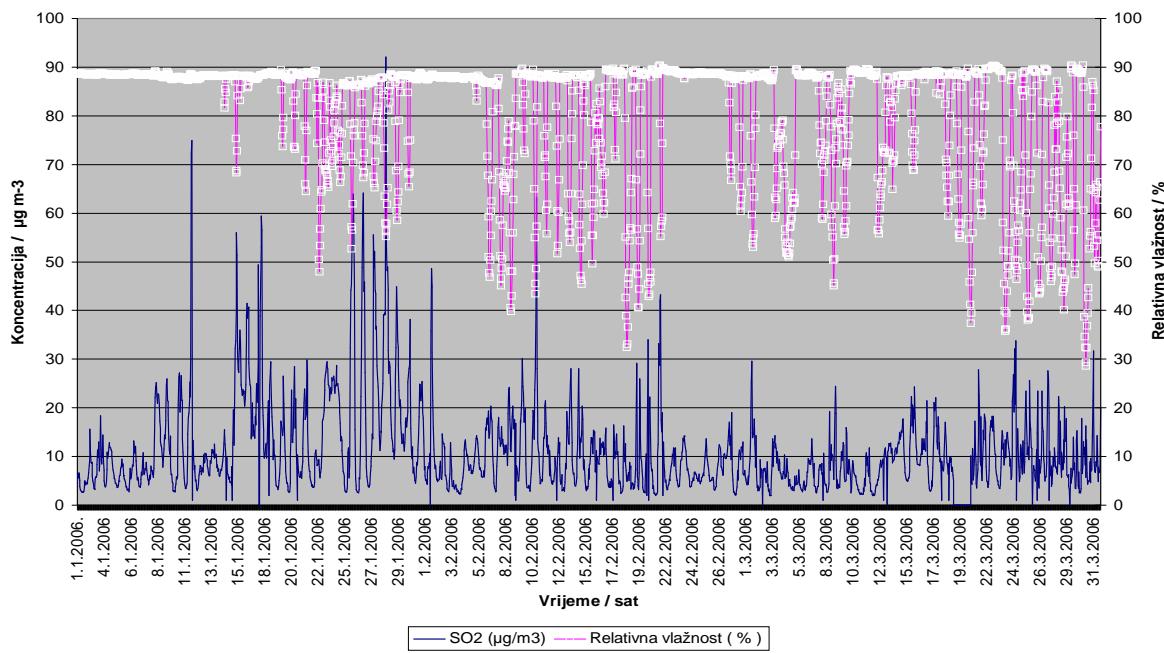
Slika 5. Ovisnost koncentracije NH_3 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) i relativne vlažnosti zraka (%) za vremensko razdoblje od 01.sije nja do 01.travnja 2006. godine.

U daljnjoj obradi predstavljeni su odnos temperature i relativne vlažnosti sa koncentracijama SO_2 i H_2S (Slike 6. - 9.).



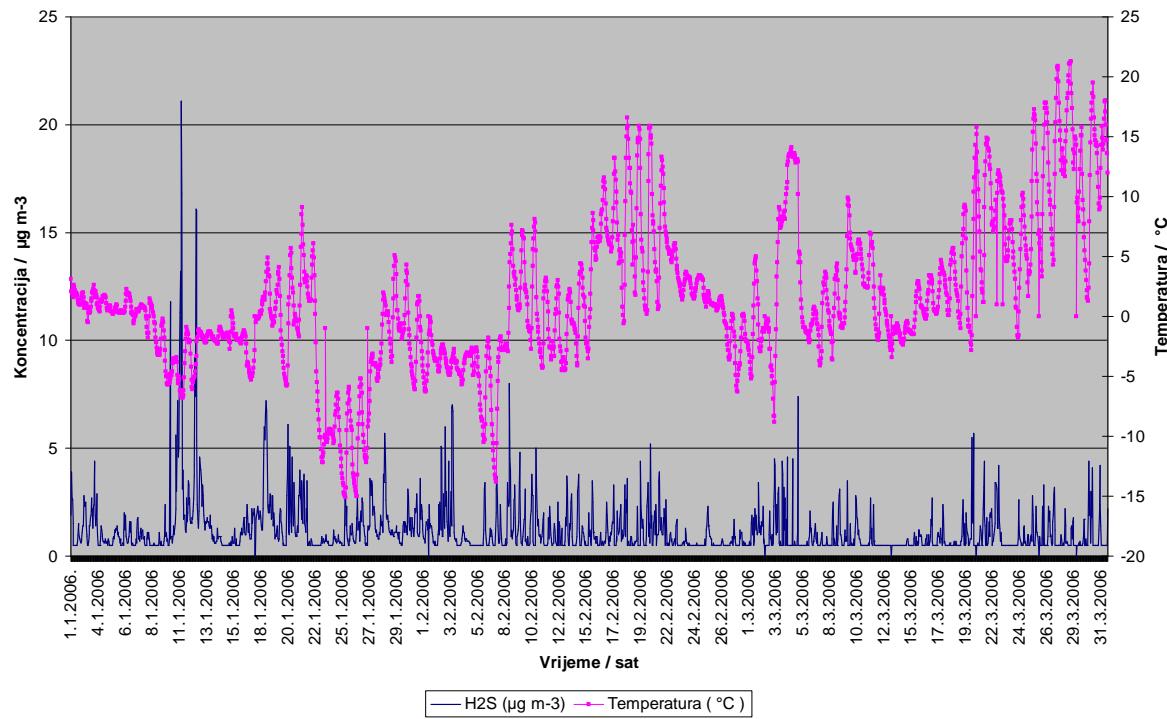
Slika 6. Ovisnosti koncentracije SO_2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) i temperature ($^{\circ}\text{C}$) za vremensko razdoblje od 01.sije nja do 01.travnja 2006. godine.

Koncentracija SO_2 raste kako temperatura opada što se jasno vidi na ovom grafu u kom prikazu (Slika 6.). Iz grafa vidi se tako da je u ovoj vremenskoj razdoblju između temperature i koncentracije. Na pojedinim mjestima vidi se kako i pri višim temperaturama koncentracija i dalje veća. To se takođe može pripisati nejednolikoj emisiji SO_2 u promatranom periodu.

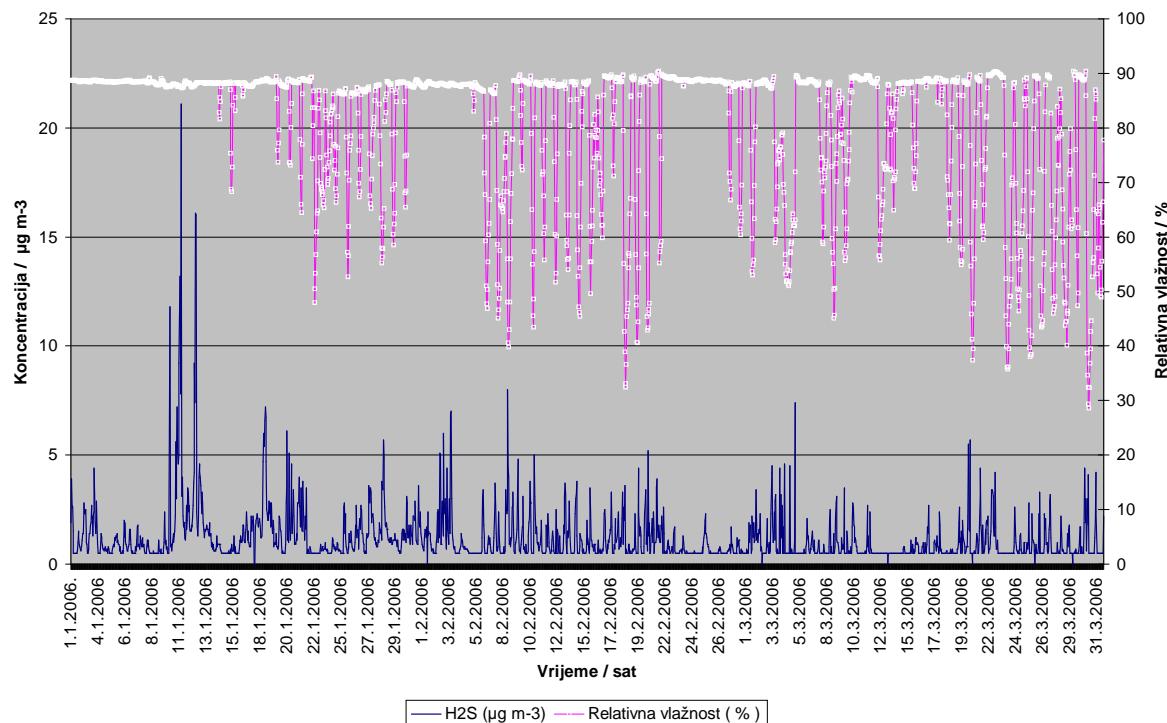


Slika 7. Ovisnost koncentracije SO_2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) i relativne vlažnosti zraka (%) za vremensko razdoblje od 01.siječnja do 01.travnja 2006. godine.

Koncentracija H_2S raste opadanjem temperature sa manjim iznimkama (Slika 8.). Odnos relativne vlažnosti i koncentracije H_2S je isti kao i u prethodnim slučajevima. Porastom vlažnosti zraka raste i koncentracija H_2S . Graf prikazuje i mali odmak u vrijednostima, naime, kako relativna vlagu opada H_2S (odnosi se i na ostale komponente) zadržava neko vrijeme visoku koncentraciju te za 1 – 2 dana padom prati osciliranje vrijednosti relativne vlažnosti zraka.



Slika 8. Ovisnost koncentracije H_2S ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) i temperature ($^{\circ}\text{C}$) za vremensko razdoblje od 01.siječnja do 01.travnja 2006. godine.



Slika 9. Ovisnost koncentracije H_2S ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) i relativne vlažnosti zraka (%) za vremensko razdoblje od 01.siječnja do 01.travnja 2006. godine.

6 Zaključak

Unutar proizvoljno odabranog razdoblja od 01. siječnja do 01. travnja 2006. godine pratile su se koncentracije one iš uju ih tvari NH_3 , SO_2 i H_2S koje su pokazivale znatna odstupanja od srednje vrijednosti. Logičan zaključak samo na temelju koncentracija bio bi da je za określone vrijeme bila površana emisija navedenih plinova iz obližnje industrije ili utjecaja prometa te aktivnosti ljudi. Kada su u analizu podataka uvrštene i vrijednosti meteoroloških komponenti, podaci su pokazali pravilnosti u odnosu na njih. Sve preteće vrijednosti pokazivale su obrnuto proporcionalan odnos sa temperaturom te proporcionalan sa relativnom vlažnosti zraka. Najbolji primjer od promatranih komponenti je odnos koncentracije NH_3 i temperature gdje se jasno pokazalo da koncentracijski maksimum NH_3 prati temperaturni minimum. Nešto manjeg značaja, ali ne i zanemarivo, bili su podaci za SO_2 i H_2S . Svako značajnije odstupanje od srednje vrijednosti značilo je i prekoračenje granica vrijednosti za doli ni polutant te na taj način negativno se odnosilo na ljudsko zdravlje i kvalitetu života, te na ekosustav. Meteorološki uvjeti pridonijeli su zadržavanjem visokih koncentracija u prizemnim slojevima. Pri višoj relativnoj vlažnosti zraka koncentracija svih promatranih komponenti bila je veća i obrnuto. Konačno, uvjeti promatrani u ovom razdoblju nisu poželjni ukoliko želimo zrak koji bi omogućio koliko toliko zdrav život. Koncentracije su veoma varirale i tako zadržavale ekstremno visoke vrijednosti, pa tako i do pet puta više od dopuštenih dulje od 24 sata. Maksimumi svih promatranih komponenti bili su u prvom (od tri) promatranoj mjesecu što se može pripisati pojedinosti emisiji plinova iz industrijskog postrojenja, grijanja i prometa ali pri tome znatan utjecaj imali su i meteorološke prilike u tom razdoblju.

7 Literatura

Bedeković G, Salopek B. 2010., Zaštita zraka – Interna skripta, Rudarsko – geološko – naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 78 str.

Klaić, Z.B., 2011. The influence of meteorological conditions of fine particle (PM1.0) levels in the urban atmosphere, NATO ARW Climate Change, Human Health and National Security, Dubrovnik, 28. – 30.04.2011., 11 str.

Klotz J. H., 2006. A Computational Approach to Statistic, Department of Statistic, University of Wisconsin at Madison, 492 str.

Penzar B. i suradnici, 1996. Meteorologija za korisnike, Školska knjiga: Hrvatsko meteorološko društvo, Zagreb, 274 str.

Zakon o zaštiti zraka (Narodne novine 178/2004)

<http://www.petrokemija.hr/>

<http://hr.wikipedia.org/wiki/Amonijak>

<http://zrak.mzopu.hr>

8 Sažetak

Jasno je da se pove anjem gradova, industrija i promjena na ina života izmijenila kvaliteta zraka. Pove ana koncentracija one iš uju ih tvari u zraku nerijetko prijeti zdravlju ljudi te ekosustavu. Osim emisije plinova u industriji esto i meteorološke prilike mogu utjecati na pove anu koncentraciju plinova u zraku.

Ovaj rad ima za cilj odrediti koncentracije one iš uju ih tvari (NH₃, SO₂ i H₂S) u proizvoljno odabranom vremenskom razdoblju od 01. sije nja do 01. travnja 2006. godine. Oscilacije u koncentracijama povezane su sa meteorološkim prilikama (temperatura i relativna vlažnost). Koncentracije su u obrnuto proporcionalnom odnosu sa promjenom temperature i proporcionalne u odnosu na relativnu vlažnost zraka. esto su koncentracije i nekoliko puta ve e od grani nih vrijednosti propisanih Zakonom o zaštiti zraka.

9 Summary

It is obvious that increasing number of cities, industries and change in life style have changed the air quality. Increased concentrations of air pollutants are often threats to human health and ecosystems. In addition to the emissions of the industry, weather conditions often affect the increased concentration of gases in the air.

This paper aims to determine the concentration of pollutants (NH_3 , SO_2 and H_2S) in the arbitrarily selected time period from 01. January to the 1st April 2006. Fluctuations in concentrations are associated with meteorological conditions (temperature and relative humidity). Concentrations are in inverse relationship with changes in temperature and are proportional in relation to relative humidity. Often were the concentrations several times higher than the limit values prescribed by the Law on Air Protection.