Kvaliteta zraka na Plitvičkim jezerima od 2018. do 2020. godine

Dugeč, Ena

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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:217:782697

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-10**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOFIZIČKI ODSJEK

Ena Dugeč

KVALITETA ZRAKA NA PLITVIČKIM JEZERIMA OD 2018. DO 2020. GODINE

Diplomski rad

Zagreb, 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOFIZIČKI ODSJEK

DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ FIZIKA-GEOFIZIKA
SMJER: METEOROLOGIJA I FIZIČKA OCEANOGRAFIJA

Ena Dugeč

Diplomski rad

Kvaliteta zraka na Plitvičkim jezerima od 2018. do 2020. godine

Voditelj diplomskog rada: prof. dr. sc. Zvjezdana Bencetić Klaić

Ocjena diplomskog rada: _____

Povjerenstvo: 1. _____

2. _____

3. _____

Datum polaganja: _____

Zagreb, 2023.

Zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Zvjezdani Bencetić Klaić jer je uvelike doprinijela ovom radu. Bila je na raspolaganju kad god mi je bila potrebna pomoć, brzo i ažurno je odgovorila na svaki e-mail te bila podrška tijekom cijelog školovanja.

Zahvaljujem svojim roditelja što su mi omogućili mirno i bezbrižno studiranje bez ikakvog pritiska. Bili su bezuvjetna podrška, uvijek puni razumijevanja i neizmjerno sam im zahvalna na tome.

Zahvaljujem svojim prijateljima i kolegama što su uvijek razumjeli da ''moram učit i ne mogu na kavu'', što su bili rame za plakanje i prvi u redu za proslavu svakog ispita.

Zahvaljujem i svim profesorima koji su uvijek bili tu za nas, pružali pomoć kad god nam je bila potrebna, a isto tako što su bili prijatelj, psiholozi i sve ostalo kada smo naišli na poteškoće.

Sažetak

Franklin D. Roosevelt[1] davno je rekao: "Nacija koja uništava svoje tlo uništava sebe. Šume su pluća naše zemlje, čiste zrak i daju svježu snagu našem narodu.". Zrak je neophodan za život i svaki pojedinac trebao bi učiniti sve u svojoj moći kako bi zrak koji svi udišemo, ostao čist. Čovjek je, svojim djelima, uzrokovao mnoge negativne posljedice koje i dan danas doprinose onečišćenju i ekstremnom smanjenju kvalitete zraka.

Svrha ovog rada bila je procijeniti kvalitetu zraka na temelju analize satnih validiranih koncentracija: ugljikovog monoksida, dušikovih oksida, dušikovog dioksida, sumporovog dioksida, ozona, lebdećih čestica $PM_{2.5}$ i PM_{10} izmjerenih u razdoblju od 7. srpnja 2018. godine do 1. listopada 2020. godine na Plitvičkim jezerima. Mjerna postaja nalazi se u mjestu Čujića Krčevina oko 5 km jugoistočno od jezera Kozjak. U krugu od 1 - 5 km nalazi se niz restorana i hotela što povećava razinu koncentracije onečišćujućih tvari koji su rezultat antropogenih čimbenika. Prirodni fenomeni kao što su cvjetanje biljaka, dizanje prašine, sezonske promjene u vegetaciji i slično, samo kratkotrajno povećavaju koncentraciju onečišćujućih tvari u zraku. Onečišćenju zraka na Plitvičkim jezerima više doprinose antropogeni učinci, ali je zrak tamo ipak kvalitetan.

Ključne riječi: kvaliteta zraka, Plitvička jezera, koncentracija, onečišćenje

[1] Najbolji citati: Citati o prirodi i ekologiji (2021)

Air quality at Plitvice Lakes from 2018 to 2020

Abstract

Franklin D. Roosevelt[2] said a long time ago: "A nation that destroys its soil destroys itself. Forests are the lungs of our country, they clean the air and give fresh strength to our people." Air is necessary for life and every individual should do everything in their power to keep the air we all breathe clean. Man, through his actions, has caused many negative consequences that even today contribute to pollution and extreme lowering of air quality.

The aim of this work was to assess air quality based on the analysis of hourly validated concentrations of: carbon monoxide, nitrogen oxides, nitrogen dioxide, sulfur dioxide, ozone, particulate matter $PM_{2.5}$ and PM_{10} measured in the period from July 7, 2018 to October 1. 2020 at the Plitvice Lakes. The measuring site is located in the village of Čujića Krčevina, about 5 km southeast of Lake Kozjak. Within a radius of 1 - 5 km there are a number of restaurants and hotels, which increases the level of concentration of pollutants that are the result of anthropogenic factors. Natural phenomena such as the flowering of plants, rising dust, seasonal changes in vegetation and other, only temporarily increase the concentration of pollutants in the air. Anthropogenic effects contribute more to the pollution of Plitvice Lakes region. However, the quality of the air there is high.

Keywords: air quality, Plitvice Lakes, concentration, pollution

[2] Najbolji citati: Citati o prirodi i ekologiji (2021)

Sadržaj

1. Uvod **1**

1.1. Plitvička jezera 1

1.2. Kvaliteta zraka 3

1.2.1. Onečišćujuće tvari u zraku 4

1.2.1.1. Primarne onečišćujuće tvari 4

1.2.1.2. Sekundarne onečišćujuće tvari 5

2. Materijali i metode **7**

2.1. Mjerna postaja. 7

2.1.1. Mjerne metode 10

2.2. Obrada podataka 11

2.2.1. Programski jezik R 13

2.2.1.1. *Openair* paket i njegove funkcije 13

3. Rezultati i diskusija **15**

3.1. Vremenski niz koncentracije onečišćujućih tvari 23

3.2. Korelacije 36

3.2.1. Korelacije između koncentracije onečišćujućih tvari i količine oborine 40

3.2.2. Korelacije između koncentracije onečišćujučih tvari i relativne vlažnosti 45

3.2.3. Korelacije između koncentracije onečišćujučih tvari i temperature 51

3.2.4. Korelacije između koncentracije onečišćujučih tvari i tlaka zraka 57

3.2.5. Korelacije između koncentracije onečišćujučih tvari i brzine vjetra . . . 63

3.3. Polarni grafički prikaz 68

4. Zaključak **73**

Dodatak **75**

Literatura **76**

1. Uvod

Svakom živom biću zrak je neophodan za život, a plinoviti omotač oko Zemlje koji nazivamo atmosfera, omogućuje život na Zemlji.

Atmosfera je smjesa plinova različitih koncentracija te se po visini i temperaturi dijeli na pet slojeva. Najniži sloj atmosfere je troposfera koja se prostire od razine mora do 10 - 12 km nadmorske visine ovisno o geografskoj širini. Iznad troposfere nalazi se stratosfera koja se proteže od 10 - 12 km sve do 50 km visine. Od 50 km sve do 100 km nalazi se mezosfera nakon koje se nalazi termosfera koja seže do približno 500 km. Između 500 km i 1000 km udaljenosti od Zemlje nalazi se egzosfera. U homosferi (prvih 80-ak km atmosfere), atmosferski čisti zrak je smjesa plinova u kojoj dušik zauzima 78 % volumnog udjela, kisik 21 %, argon 0.93 %, ugljikov dioksid 0.03 % te ostali koji zauzimaju zanemarivi postotak.

Atmosfera ima višestruku funkciju kada je u pitanju život na Zemlji. Ona omogućuje prijenos Sunčeve energije, uvjetuje kretanje zraka (vjetar), kruženje vode u prirodi te nas štiti od štetnih utjecaja iz svemira (zračenje).

U atmosferi, bitnu ulogu igraju meteorološki elementi kao što su temperatura, tlak, Sunčevo zračenje, Zemljina radijacija i tako dalje. Tlak zraka opada s visinom pa gornju granicu atmosfere definiramo na mjestu gdje tlak iznosi 0 hPa. Zbog toga se oko 75% ukupne mase atmosfere nalazi između površine Zemlje i približno 11 km udaljenosti od površine.

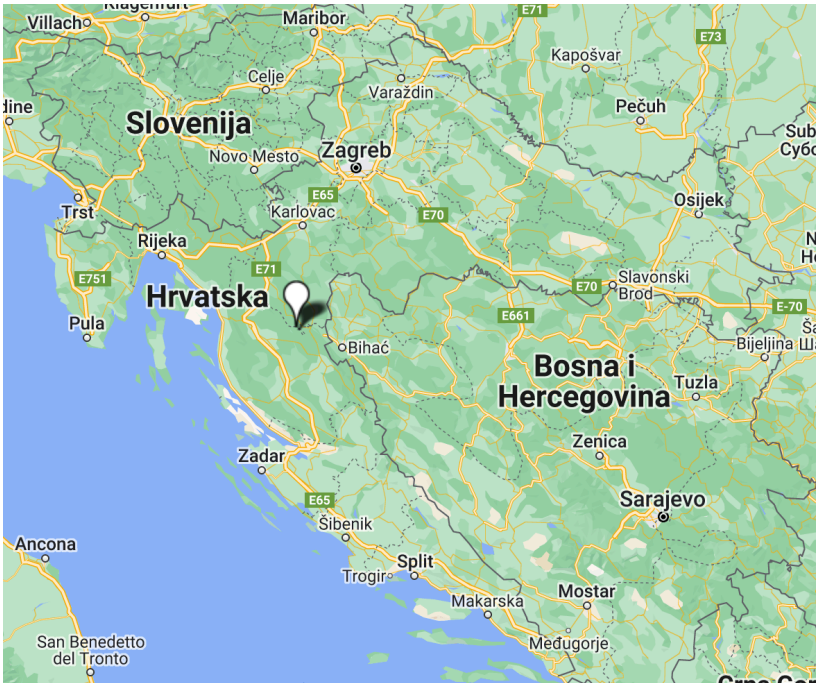
1.1. Plitvička jezera

Plitvička jezera su 8. travnja 1949. godine proglašena su prvim nacionalnim parkom u Hrvatskoj. Ona su naš najstariji i najveći nacionalni park, a 26. listopada 1979. godine upisana su na UNESCO-ov popis svjetske baštine zbog procesa osedravanja koja predstavljaju jedinstvenu vrijednost.

Nacionalni park Plitvička jezera smješten je u Gorskoj Hrvatskoj, između planinskog lanca Mala Kapela na zapadu i sjeverozapadu i Ličke Plješivice na istoku (slika 1.1.). Zauzima površinu od oko 300 km^2 od čega najveći dio zauzima šumska vege

tacija, manji dio prekrivaju travnjaci, a samo 1% zauzimaju sama jezera.

Plitvička jezera sastoje se od 16 većih i imenovanih te nekoliko manjih jezera, poredanih kaskadno. Jezerski sustav podijeljen je na Gornja jezera formirana na nepropusnim dolomitima, te Donja jezera nastala na propusnoj vapnenačkoj podlozi. Sustav jezera započinje ulijevanjem rijeke Matice u Prošćansko jezero, a završava slapovima Sastavcima, podno kojih počinje tok rijeke Korane.



Slika 1.1. Geografski položaj Plitvičkih jezera. Izvor: Kvaliteta zraka u Republici Hrvatskoj [12. kolovoza 2023.]

Park je bio zanimljiv i brojnim znanstvenicima kao što su Gavazzi i Petrik. Gavazzi je proučavao razna svojstva jezera kao što su vodostaj, temperatura, kemijski sastav vode, dubina i površina jezera (Gavazzi, 1919). Petrik je vodio hidrološka, kemijska i biološka mjerenja na temelju kojih je pratio biološke i kemijske promjene u jezeru (Petrik, 1958). Geofizički odsjek Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu 2017. godine započeo je istraživanje u području fizičke limnologije koje obuhvaća sva jezera, a u pregledom radu (Klaić i sur., 2018) prikazana su dotadašnja hidrološka, geološka, hidrogeološka i geokemijska, meteorološka i klimatološka istraživanja Plitvičkih jezera kako bi dobili još bolji uvid u fizičke i kemijske procese koji se događaju unutar jezerskog sustava te u vrijeme i klimu tog područja.

1.2. Kvaliteta zraka

Kvalitetu zraka na Plitvičkim jezerima istraživali su Bajić i Đuričić (1995), Šimić i sur. (2018) te Kovačić-Andrić i sur. (2019). Bajić i Đuričić htjeli su povezati kemijski sastav uzoraka dnevne oborine s prevladavajućim vremenskim prilikama na Plitvicama i Puntijarki. Šimić i sur. analizirali su koncentracije ugljika u lebdećim česticama $PM_{2.5}$ u Nacionalnom parku Plitvička jezera tijekom 2015. godine. Kovačić-Andrić i sur. prikazali su utjecaj ozona i sulfata iz čestične tvari na sedru koja je geološki najvažnija komponenta Plitvičkih jezera. Osim toga, postoje istraživanja kvalitete zraka za cijelu Hrvatsku, a prikazani su rezultati i za Plitvice. Čanić i sur. (2009) analizirali su kemiju oborine u Hrvatskoj u razdoblju 1981. - 2006. godine, a Jeričević i sur. (2016) analizirali su masene koncentracije lebdećih čestica u urbanim i ruralnim područjima u Hrvatskoj u razdoblju 2006. - 2014.

Cilj ovog rada bio je odrediti kvalitetu zraka na Plitvičkim jezerima iz satnih validiranih podataka na mjernom mjestu Čujića Krčevina te ispitati ovisnost koncentracija onečišćujuć tvari o meteorološkim uvjetima. Podaci su preuzeti sa stranice *Kvaliteta zraka u Republici Hrvatskoj* dostupno na: https://iszz.azo.hr/iskzl/postaja.html?id=257 [1. ožujka 2023.]. Analizirane su koncentracije: CO, NO_2, NO_x, SO_2, O_3, $PM_{2.5}$, PM_{10}. Meteorološki podaci dobiveni su od Državnog hidrometeorološkog zavoda (u daljnjem tekstu DHMZ).

Kvaliteta zraka ovisi o mnogobrojnim čimbenicima kao što su: blizina i gustoća izvora emisije onečišćujućih tvari, gustoća prometa, orografija, geografski položaj, godišnje doba, opći i lokalni meteorološki i klimatski uvjeti. U prirodi bogatoj drvećem, pokraj jezera i vodopada zrak je posebno nabijen negativnim ionima koji djelotvorno čiste zrak. Negativni ioni svojim nabojem vežu molekule kisika za sebe koji se potom mogu djelotvorno apsorbirati u krv, također se vežu uz razne bakterije, viruse i gljivice u zraku te tako spojeni padaju na tlo zbog težine. Studije pokazuju kako je u stambenim prostorima koncentracija negativnih iona oko 100 po cm^3, u poslovnim prostorima oko 50, u šumovitim područjima pokraj jezera ili vodopada koncentracije sežu čak i do 5000 negativnih iona po cm^3. Ljudskom organizmu za normalno funkcioniranje potrebno je 1000 po cm^3 .(Jiang i sur., 2018)

Trenutno stanje kvalitete zraka na pojedinoj mjernoj postaji opisuju indeksi

koji su određeni izmjerenim koncentracijama pet ključnih onečišćujućih tvari u zraku, a one su: lebdeće čestice promjera manjeg od 2.5 μm ($PM_{2.5}$), lebdeće čestice promjera manjeg od 10 μm (PM_{10}), dušikovi oksidi (NO_x), prizemni ozon (O_3) i sumporov dioksid (SO_2). U tablici 1.2. prikazana je razina indeksa pet ključnih onečišćujućih tvar.

Tablica 1.2. Razina indeksa pet ključnih onečišćujućih tvari u zraku. Razina indeksa određena je najvišom izmjerenom koncentracijom jedne od pet onečišćujućih tvari u zraku. Izvor: Kvaliteta zraka u Republici Hrvaskoj [12. kolovoza 2023.]

Onečišćujuća tvar	**Razina indeksa (na osnovi koncentracija u μg/m³)**					
	Dobro	Prihvatljivo	Umjereno	Loše	Vrlo loše	Izuzetno loše
$PM_{2.5}$	0 - 10	10 - 20	20 - 25	25 - 50	50 - 75	75 - 800
PM_{10}	0 - 20	20 - 40	40 - 50	50 - 100	100 - 150	150 - 1200
NO_2	0 - 40	40 - 90	90 - 120	120 - 230	230 - 340	340 - 10000
O_3	0 - 50	50 - 100	100 - 130	130 - 240	240 - 380	380 - 800
SO_2	0 - 100	100 - 200	200 - 350	350 - 500	500 - 750	750 - 1250

1.2.1. Onečiščujuće tvari u zraku

Onečišćenjem zraka zovemo odstupanje od njegovog uobičajenog sastava zbog prisutnosti onečišćujućih tvari (polutanata). Bitna razlika između onečišćenja i zagađenja zraka krije se u tome da je zagađenje viša razina onečišćenja, odnosno unošenje onečišćujućih tvari u zrak u koncentraciji u kojoj one u određenom vremenskom razdoblju uzrokuju izravnu štetu po okoliš, živa bića i ljudsko zdravlje dok kod onečišćenja u kraćem vremenskom razdoblju koncentracije nisu dovoljne da bi prouzročile štetu po ljudsko zdravlje, okoliš ili živa bića.

1.2.1.1. Primarne onečišćujuće tvari

U primarne onečišćujuće tvari ubrajamo: ugljikov monoksid (CO), dušikove okside

(NO_x), dušikov dioksid (NO_2), sumporov dioksid (SO_2), ugljikovodike i lebdeće čestice ($PM_{2.5}$, PM_{10}).

Ugljikov monoksid (CO) je plin bez boje i mirisa slabo topljiv u vodi. Čak 80% ugljikovog monoksida nastaje zbog automobilskih ispušnih plinova. Također se proizvodi prilikom spaljivanja organskog materijala. Toksičan je jer smanjuje količinu kisika u krvi tako da se veže za hemoglobin (npr. Pokos, 2020).

Dušikovi oksidi (NO_x): predstavljaju spojeve dušika i kisika. Stvaraju se oksidacijom atmosferskog dušika pri industrijskim procesima, motorima automobila i slično. Oni onečišćuju atmosferu te sudjeluju u procesima stvaranja i razgrađivanja ozonskog sloja u atmosferi. U ruralnim područjima dominira dušični dioksid. Djelovanjem UV zračenja tijekom dana, NO_2 raspada se na NO i jedan atom kisika (O) koji u reakciji s molekulom kisika (O_2) stvara ozon (O_3) (npr. Babić, 2015).

Sumporov dioksid (SO_2) bezbojan je i topljiv u vodi. Nastaje upotrebom fosilnih goriva, a od prirodnih izvora stvara se zbog aktivnih vulkana, šumskih požara, aktivnosti u oceanima, procesima razgradnje biljnih i životinjskih ostataka i slično (npr. Pokos, 2020).

Ugljikovodici su organski spojevi ugljika s vodikom. Osnovni ugljikovodik aromatskih spojeva čije koncentracije pratimo je benzen (C_6H_6) koji pripada nezasićenim ugljikovodicima. Izvor su antropogeni čimbenici kao što su ispušni plinovi motornih vozila, a prirodni izvor su šumski požari (Pokos, 2020).

Lebdeće čestice: općenita podjela lebdećih čestica je, prema njihovoj veličini, na fine i krupne. Fine čestice su one čiji je promjer manji od 2.5 μm, a krupne one promjera većeg od 2.5 μm. Lebdeće čestice čiji je promjer manji od 2.5 μm označavaju se s $PM_{2.5}$, dok one s promjerom manjim od 10 μm označavamo s PM_{10}. Nastaju procesima dizanja prašine, procesima drobljenja i mrvljenja, prometom, industrijskim procesima i slično (npr. Vrbanek, 2020).

1.2.1.2. Sekundarne onečišćujuće tvari

U sekundarne onečišćujuće tvari ubrajamo smog i ozon (O_3). Posljedica su kemijskih ili fotokemijskih reakcija primarnih onečišćujućih tvari s nekim drugim prirodnim

tvarima poput vodene pare i drugog.

Smog: sloj izmaglice koji je mješavina ispušnih plinova i drugih čestica prljavštine u zraku. Nastaje pri temperaturnoj inverziji, a glavni izvor su motorna vozila s unutarnjim izgaranjem, ložišta na drva, elektrane i sl. (Vrijemeradar, 2023)

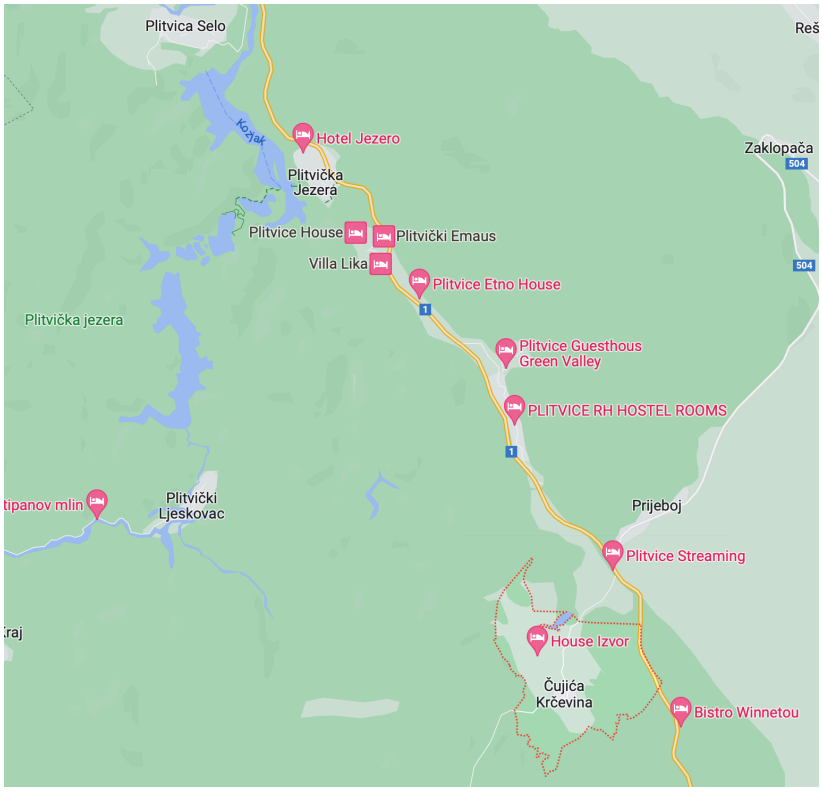
Ozon (O_3): alotropska modifikacija kisika s tri kisikova atoma u molekuli. Jakog je mirisa, sličnog kloru, i topljiv u vodi. U stratosferi čini ozonski sloj koji štiti zemlju od UV zračenja, a u troposferi se pojavljuje kao umjetni kemijski spoj nastao fotokemijskim reakcijama s dušikovim oksidima. Koncentracije mu ovise o temperaturi i tlaku. Što je temperatura viša, koncentracije ozona su više. Također, veća koncentracija ozone pojavljuje se kada prevladava visoki tlak zraka. (npr. Pokos, 2020)

2. Materijali i metode

2.1. Mjerna postaja

Mjerna postaja (slika 2.1.1.) ima koordinate 44° 53’ N i 15° 36’ E te se nalazi na nadmorskoj visini od 704 m. Na slici 2.1.2. prikazan je geografski položaj postaje. Mjerna postaja pripada državnoj mreži za trajno praćenje kvalitete zraka u Republici Hrvatskoj, a na njoj se mjere kocentracije onečišćujućih tvari poput SO_2, NO_2, NO_x, O_3, C_6H_6 i drugih.

Slika 2.1.1. Mjerna postaja u mjestu Čujića Krčevina. Izvor: Kvaliteta zraka u Republici Hrvatskoj [12. kolovoza 2023.]



Slika 2.1.2. Geografski položaj mjerne postaje. Mjerna postaja nalazi se u mjestu Čujića Krčevina 5-6 km jugoistočno od jezera Kozjak. Izvor: Google maps [31. kolovoza 2023.]

Za obradu podataka, osim koncentracija onečišćujućih tvari, potrebni su i meteorološki parametri. Na meteorološkoj postaji (slika 2.1.3.) vrše se mjerenja meteoroloških parametara: temperature zraka (°C), brzine vjetra (m/s), smjera vjetra (°), relativne vlažnost (%), tlaka zraka (hPa) i količine oborine (mm).

Slika 2.1.3. Geografski položaj meteorološke postaje. Prilagođeno prema Klaić i sur., (2018)

2.1.1. Mjerne metode

U tablici 2.1.1. prikazane su mjerne metode za određivanje koncentracije onečišćujućih tvari:

Tablica 2.1.1. Mjerne metode za određivanje koncentracije onečišćujućih tvari na mjernom mjestu Čujića Krčevina. Izvor: Kvaliteta zraka u Republici Hrvatskoj [15. kolovoza 2023.]

Onečišćujuća tvar	Mjerni uređaji	Tip mjerenja	Opis
SO_2 - sumporov dioksid (µg/m3)	Teledyne API T100 UV Fluorescent SO2 Analyser (26.10.2022. -) Teledyne API 100E UV Fluorescent SO2 Analyser (01.01.2013. - 04.10.2022.)	Automatski analizator	UV fluorescence
NO_2 - dušikov dioksid (µg/m3)	Teledyne API T200 chemiluminescent NOx analyser (26.10.2022. -) Teledyne API 200E chemiluminescent NOx analyser (01.01.2013. - 04.10.2022.)	Automatski analizator	Chemiluminescence
NO_x izraženi kao NO_2 - dušikovi oksidi (µg/m3)	Teledyne API T200 chemiluminescent NOx analyser (26.10.2022. -) Teledyne API 200E chemiluminescent NOx analyser (01.01.2013. - 04.10.2022.)	Automatski analizator	Chemiluminescence
O_3 - ozon (µg/m3)	Teledyne API T400 UV photometric O3 analyser (26.10.2022. -) Teledyne API 400E UV photometric O3 analyser (01.01.2013. - 04.10.2022.)	Automatski analizator	UV absorption
CO - ugljikov monoksid (mg/m3)	Teledyne API 300E gas filter correlation CO analyser (01.01.2013. - 04.10.2022.)	Automatski analizator	Non-dispersive infrared spectroscopy (NDIR)
benzen (µg/m3)	SYNTECH SPECTRAS GC 955-600 (01.01.2013. -)	Automatski analizator	Gas chromatography followed by flame ionization detection (GC-FID)
PM_{10} - lebdeće čestice (<10µm) (µg/m3)	GRIMM model EDM 180 for PM10 and PM2.5 (26.10.2022. -) GRIMM model EDM 180 for PM10 and PM2.5 (01.01.2013. - 04.10.2022.)	Automatski analizator	Orthogonal light scattering
PM_{10} - lebdeće čestice (<10µm) (µg/m3)	Other, Leckel SEQ47/50 with cooler (17.07.2014. - 31.12.2021.)	Aktivno sakupljanje	referent gravimetric method
$PM_{2.5}$ - lebdeće čestice (<2.5µm) (µg/m3)	Other, Sven Leckel,SEQ 47/50 (26.10.2022. -) Other, Leckel SEQ47/50 with cooler (17.07.2014. - 04.10.2022.)	Aktivno sakupljanje	referent EN 12431
$PM_{2.5}$ - lebdeće čestice (<2.5µm) (µg/m3)	GRIMM model EDM 180 for PM10 and PM2.5 (26.10.2022. -) GRIMM model EDM 180 for PM10 and PM2.5 (01.01.2013. - 04.10.2022.)	Automatski analizator	Orthogonal light scattering

Mjerenja kvalitete zraka na mjernoj postaji obavljaju se ovim automatskim analizatorima:

1) *Teledyne API T100*: UV fluorescentni SO_2 analizator. Omogućuje točna i pouzdana mjerenja niske razine sumporovog dioksida. Stabilnost se postiže uporabom optičkog zatvarača. Kombinacija naprednog optičkog dizajna i ugljikovodika sprječava netočnosti uzrokovane smetnjama. (TELEDYNE API, 2023a)

2) *Teledyne API T200*: kemiluminiscencijski NO, NO_x i NO_2 analizator. Radi na principu kemiluminiscencijske detekcije te omogućuje točna i precizna mjerenja niske razine dušikovih oksida. (TELEDYNE API, 2023b)

3) *Teledyne API T400*: UV apsorpcijski analizator ozona. Koristi sustav temeljen na Beer-Lambertovom zakonu za mjerenje niskih razina ozona u okolnom zraku. Radi na principu da UV svjetlosni signal od 254 nm prolazi kroz ćeliju uzorka u kojoj se apsorbira proporcionalno količini prisutnog ozona. Preklopni ventil povremeno izmjenjuje mjerenje između toka uzorka i uzorka koji je očišćen od ozona. (TELEDYNE API, 2023c)

4) *GRIMM EDM 180*: služi za mjerenje koncentracija lebdećih čestica u okolnom zraku. Radi tiho, zahtjeva malo održavanja i nudi simultana mjerenja lebdećih čestica u 31 kanalu veličine čestica rezolucije 0,1 $\mu g/m^3$. (DURAG GROUP, 2023)

2.2. Obrada podataka

Sa stranice *Kvaliteta zraka u Republici Hrvatskoj* (dostupno na: https://iszz.azo.hr/iskzl/postaja.html?id=257) preuzete su satne validirane koncentracije NO_2, NO_x, CO, SO_2, O_3, $PM_{2.5}$ i PM_{10} za razdoblje od 7. srpnja 2018. do 1. listopada 2020. godine, a meteorološki podaci dobiveni su od DHMZ-a.

U programskom jeziku *Phyton* napravljen je ulazni Excel dokument koji se učitava u razvojno okruženje (R studio) programskog jezika R (tablica 2.2.).

Tablica 2.2. Dio dokumenta koji se učitava u R studio. Po retcima su datum u formatu koji R prepoznaje, a po stupcima vrijednosti meteoroloških elemenata i koncentracije onečišćujućih tvari.

date	prec	rel_hum	t_air	press	ws	wd	pm25	pm10	pm25/pm10	so2	nox	co	no2	o3
43288	0	91	14,6	949,6			6,216	10,662	0,583005064	1,086	1,157	0,102		49,01
43288,0416666667	0	92	14,6	949,8			3,757	5,664	0,663312146	1,24	0,642	0,106		102,298
43288,0833333333	0	92	15,7	950,2	0,7	360	3,753	6,3	0,595714285	1,311	1,43	0,102		85,165
43288,125	0	89	15,6	950	0,8	337,5	4,02	7,091	0,566915808	1,196	1,402	0,108		62,639
43288,1666666667	0	90	15,6	950,1	0,2	45	4,657	7,201	0,646715733	1,259	1,471	0,109		82,122
43288,2083333333	0	90	15,6	950,3			5,581	8,158	0,684113753	1,293	1,228	0,117		94,954
43288,25	0	89	16	950,5			6,185	9,317	0,663840291	1,359	1,53	0,1		84,756
43288,2916666667	0	86	16,9	950,8	0,3	292,5	6,564	9,908	0,662494953	1,396	1,779	0,096	0,036	83,249
43288,3333333333	0	73	18,7	951,3	0,8	315	6,893	10,411	0,662088175	1,393	2,091	0,101		79,551
43288,375	0	72	19,1	951,3	1	315	6,824	10,523	0,648484272	1,41	1,601	0,095		80,181
43288,4166666667	0	68	19,5	951,7	1,8	315	7,035	11,068	0,635616190	1,438	1,079	0,097		77,481
43288,4583333333	0	66	20,2	951,7	1,6	315	6,895	11,021	0,625623809	1,316	1,246	0,09		82,922
43288,5	0	67	20,2	951,6	1,7	315	6,748	11,275	0,598492239	1,11	0,724	0,095		82,098
43288,5416666667	0	62	21,3	951,2	1,7	22,5	6,226	10,203	0,610212682	1,446	1,378	0,094		82,105
43288,5833333333	0	61	22	950,8	1,7	22,5	5,927	9,716	0,610024701	1,469	1,01	0,076		84,539
43288,625	0	51	22,5	950,7	2	22,5	5,932	9,978	0,594507917	1,539	1,09	0,071		85,291
43288,6666666667	0	54	22	950,5	2,1	22,5	6,448	10,899	0,591613909	1,059	1,594	0,073		86,208
43288,7083333333	0	54	22,2	950,5	1,9	22,5	7,315	12,767	0,572961541	1,129	1,771	0,096		57,514
43288,75	0	62	21,5	950,3	1,1	315	7,448	12,894	0,577633007	1,168	1,52	0,102		32,33
43288,7916666667	0	73	19,6	950,7	0,3	22,5	7,534	13,167	0,572188045	1,183	0,899	0,098		29,388
43288,8333333333	0	81	18,3	950,9			7,334	13,489	0,543702275	1,29	0,309	0,076		14,162
43288,875	0	87	16,4	951,4			7,255	13,398	0,541498731	0,754	0,381	0,065		9,354
43288,9166666667	0	89	15,4	951,5			7,27	13,455	0,540319583	0,761	0,632	0,075		4,857
43288,9583333333	0	89	14,6	951,9			7,206	12,829	0,561696157	1,282	0,159	0,059		5,086
43289	0	91	14	951,8			7,182	12,906	0,556485355	1,017	0,618	0,06		2,908

2.2.1. Programski jezik R

R je programski jezik koji su razvili *R*oss Ihaka i *R*obert Gentleman. Služi za statističku analizu podataka i grafičke prikaze. Uvelike se koristi jer je besplatan, jednostavan za instaliranje, sadrži velik broj statističkih i grafičkih metoda, omogućava izradu kvalitetnih slika itd. Sastavljen je od 20-ak standardnih paketa uz koje postoji još 2725 paketa koji se jednostavno instaliraju. (Grahovac, 2011)

Postoji nekoliko razvojnih okruženja za programiranje u R-u (R studio, Jupyter Notebook i dr.). U ovom radu korišten je R studio te paket *openair* namjenjen za analizu podataka o kvaliteti zraka. (Carslaw & Ropkins, 2012)

2.2.1.1. Openair paket i njegove funkcije

Openair paket služi za analizu i vizualizaciju podataka o kvaliteti zraka. Razvijen je kako bi olakšao istraživanja onečišćenja zraka i njihovu povezanost s meteorološkim elementima. Omogućuje uvoz podataka raznih formata poput (Excel, CSV), vizualizaciju, analizu kvalitete zraka, analizu utjecaja meteoroloških uvjeta i sl. Osim toga, u sebi sadrži niz funkcija koje omogućuju lakšu i bržu analizu.

Funkcije korištene u ovom radu su:

1) *summaryPlot*: generira grafički sažetak podataka. Omogućuje brz pregled promjena koncentracija polutanata, sezonskih uzoraka, minimum i maksimum koncentracije itd.

2) *timePlot*: grafički prikaz vremenskog niza koncentracije polutanta. Postoji i mogućnost istovremenog crtanja više vremenskih nizova polutanata na više grafova.

3) *timeVariation*: grafička analiza varijacije koncentracije određenog polutanta tijekom vremena. Sadrži prikaz varijacije koncentracije tijekom dana, tjedna, vikenda i godine na 4 različita grafa.

4) *corPlot*: generira matrice korelacije za analizu korelacije između polutanata. Matrica može biti opća (ukupna koncentracija), no možemo crtati i po sezonama. Jače korelacije označene su tamnijim bojama, a slabije korelacije svjetlijim bojama.

5) *scatterPlot*: služi za prikaz korelacije između dvije varijable. U funkciju možemo dodati i tip (godišnje doba, dan-noć), raspon koordinatnih osi, boju i sl. Osim toga, funkcija odmah računa koeficijent linearne regresije i crta njen pravac što je također

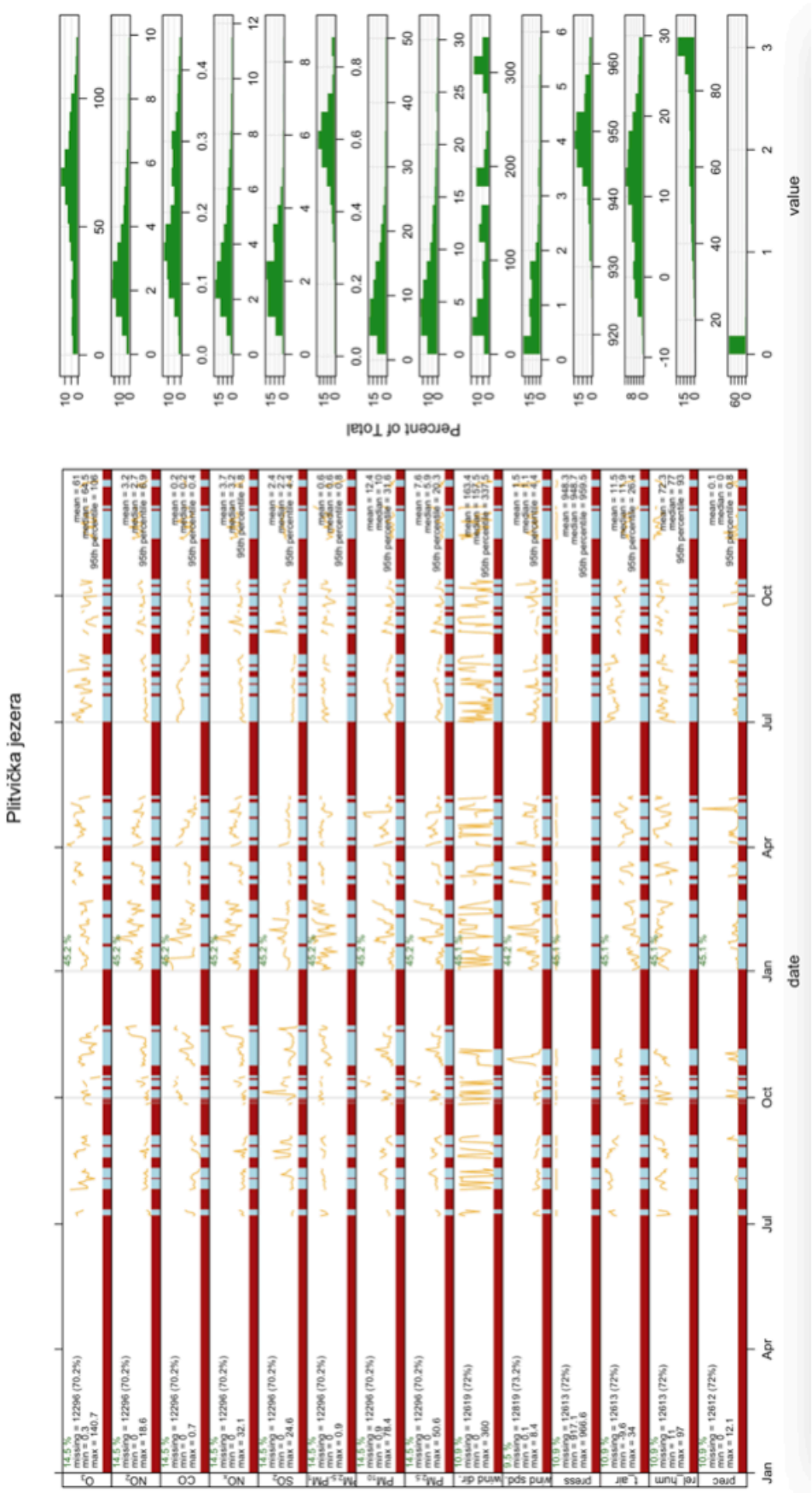
iznimno korisno.

6) *t.test*: računa koeficijent t, broj stupnjeva slobode, p-vrijednost. Služi za provjeru signifikantnosti korelacija. Uz njega postoje i dodatne funkcije kao što su *cor.test* (računa koeficijent korelacije između dvije varijable) i *correlation_test* (pomoću nje provjeravamo p-vrijednost na temelju koje zaključujemo je li korelacija statistički siginifikantna).

7) *polarPlot*: polarni grafički prikaz između smjera vjetra i raspodjele koncentracije polutanta. I kod ove funkcije možemo birati tip prikaza.

3. Rezultati i diskusija

Cilj rada bio je odrediti kvalitetu zraka na Plitvičkim jezerima na temelju analize onečišćujućih tvari (NO_2, NO_x, CO, SO_2, O_3, $PM_{2.5}$ i PM_{10}) te ispitati njenu ovisnost o meteorološkim uvjetima. Pomoću funkcije *summaryPlot* dobiven je grafički sažetak podataka o koncentracijama onečišćujućih tvari kao i o meteorološkim elementima (slika 3.). Pomoću njega dobili smo uvid u minimalne i maksimalne koncentracije, broj podataka koji nedostaju, srednje vrijednosti i drugo.



Slika 3. Grafički sažetak podataka

U tablicama 3.1. do tablice 3.7. prikazani su statistički podaci o koncentraciji onečišćujućih tvari: minimalna vrijednost, maksimalna vrijednost, srednja vrijednost i standardna devijacija. Podaci su prikazani za svaku godinu, za svaku sezonu te za cijelo promatrano razdoblje.

Tablica 3.1. Koncentracije [μg/m³] ledbećih čestica $PM_{2.5}$ za razdoblje između 2018. i 2020. godine prema godišnjem dobu te za cijelu godinu. Prikazane su minimalne i maksimalne vrijednosti te srednje vrijednosti i standardne devijacije.

	2018. godina				
$PM_{2.5}$	**Razdoblje**	**Minimum**	**Maksimum**	**Srednja vrijednost**	**Standardna devijacija**
	Proljeće	0,034	39,997	9,010	7,308
	Ljeto	0,039	50,626	9,650	8,259
	Jesen	2,125	26,693	7,524	4,484
	Zima	1,202	24,028	7,841	3,191
	Cijela godina	0,034	50,626	8,433	6,025
	2019. godina				
	Proljeće	0,005	24,279	4,483	3,833
	Ljeto	0,006	46,817	5,229	4,777
	Jesen	1,139	53,354	8,262	5,308
	Zima	0,731	23,497	5,720	3,819
	Cijela godina	0,005	53,354	6,082	4,788
	2020. godina				
	Proljeće	0,011	30,596	6,623	5,906
	Ljeto				
	Jesen				
	Zima	0,42	20,554	5,414	3,603
	Cijela godina	0,011	30,596	5,762	4,425
Ukupna vrijednost za cijelo razdoblje		0,005	53,354	7,052	5,450

Tablica 3.2. Koncentracije [μg/m^3] ledbećih čestica PM_{10} za razdoblje između 2018. i 2020. godine prema godišnjem dobu te za cijelu godinu. Prikazane su minimalne i maksimalne vrijednosti te srednje vrijednosti i standardne devijacije.

	2018. godina				
PM_{10}	**Razdoblje**	**Minimum**	**Maksimum**	**Srednja vrijednost**	**Standardna devijacija**
	Proljeće	0,140	60,590	14,952	11,174
	Ljeto	0,729	73,273	12,414	9,697
	Jesen	3,628	78,406	12,911	10,147
	Zima	2,333	60,019	13,766	5,870
	Cijela godina	0,140	78,406	13,565	9,361
	2019. godina				
	Proljeće	0,100	34,576	7,773	5,538
	Ljeto	0,729	56,920	7,222	5,422
	Jesen	1,903	169,684	14,203	12,288
	Zima	1,306	35,901	9,952	6,194
	Cijela godina	0,100	169,684	9,947	8,617
	2020. godina				
	Proljeće	0,055	57,792	11,195	9,919
	Ljeto				
	Jesen				
	Zima	0,111	31,264	9,415	5,695
	Cijela godina	0,055	57,792	9,953	7,279
Ukupna vrijednost za cijelo razdoblje		0,055	169,684	11,482	8,989

Tablica 3.3. Koncentracije [mg/m^3] ugljikovog monoksida za razdoblje između 2018. i 2020. godine prema godišnjem dobu te za cijelu godinu. Prikazane su minimalne i maksimalne vrijednosti te srednje vrijednosti i standardne devijacije.

	2018. godina				
CO	**Razdoblje**	**Minimum**	**Maksimum**	**Srednja vrijednost**	**Standardna devijacija**
	Proljeće	0,007	0,715	0,216	0,108
	Ljeto	0,021	0,670	0,245	0,112
	Jesen	0,034	0,575	0,190	0,079
	Zima	0,001	0,370	0,140	0,089
	Cijela godina	0,001	0,715	0,207	0,107
	2019. godina				
	Proljeće	0,054	0,414	0,169	0,056
	Ljeto	0,107	1,015	0,243	0,118
	Jesen				
	Zima	0,063	0,460	0,231	0,069
	Cijela godina	0,054	1,015	0,200	6,109
	2020. godina				
	Proljeće				
	Ljeto				
	Jesen				
	Zima				
	Cijela godina				
Ukupna vrijednost za cijelo razdoblje		0,001	1,015	0,205	0,098

Tablica 3.4. Koncentracije [μg/m^3] sumporovog dioksida za razdoblje između 2018. i 2020. godine prema godišnjem dobu te za cijelu godinu. Prikazane su minimalne i maksimalne vrijednosti te srednje vrijednosti i standardne devijacije.

	2018. godina				
SO_2	**Razdoblje**	**Minimum**	**Maksimum**	**Srednja vrijednost**	**Standardna devijacija**
	Proljeće	0,009	25,130	2,162	2,173
	Ljeto	0,002	15,523	2,601	1,450
	Jesen	0,051	31,781	2,190	1,359
	Zima	0,252	10,939	1,799	1,117
	Cijela godina	0,002	31,781	2,172	1,579
	2019. godina				
	Proljeće	0,191	24,626	3,088	1,340
	Ljeto	0,010	19,542	2,206	1,542
	Jesen	0,021	27,278	2,137	2,323
	Zima	0,111	3,511	1,668	0,747
	Cijela godina	0,010	27,278	2,351	1,652
	2020. godina				
	Proljeće	0,010	8,570	1,198	1,064
	Ljeto				
	Jesen				
	Zima	0,535	18,126	2,227	1,251
	Cijela godina	0,010	18,126	1,875	1,286
Ukupna vrijednost za cijelo razdoblje		0,002	31,781	2,224	1,593

Tablica 3.5. Koncentracije [μg/m³] ozona za razdoblje između 2018. i 2020. godine prema godišnjem dobu te za cijelu godinu. Prikazane su minimalne i maksimalne vrijednosti te srednje vrijednosti i standardne devijacije.

	2018. godina				
O_3	**Razdoblje**	**Minimum**	**Maksimum**	**Srednja vrijednost**	**Standardna devijacija**
	Proljeće	1,140	117,699	46,494	29,046
	Ljeto	11,968	119,626	55,121	18,033
	Jesen	1,568	134,429	77,652	26,768
	Zima	0,125	140,723	62,508	36,109
	Cijela godina	0,125	140,723	59,478	30,471
	2019. godina				
	Proljeće	2,277	97,335	49,781	23,020
	Ljeto	6,890	90,650	58,732	17,398
	Jesen	2,280	132,670	69,026	23,535
	Zima	0,302	134,415	60,400	32,229
	Cijela godina	0,302	134,415	59,360	25,877
	2020. godina				
	Proljeće	1,430	104,210	48,784	31,263
	Ljeto				
	Jesen				
	Zima	0,550	116,380	52,161	32,010
	Cijela godina	0,550	116,380	51,043	31,794
Ukupna vrijednost za cijelo razdoblje		0,125	140,723	58,658	28,724

Tablica 3.6. Koncentracije [μg/m³] dušikovih oksida za razdoblje između 2018. i 2020. godine prema godišnjem dobu te za cijelu godinu. Prikazane su minimalne i maksimalne vrijednosti te srednje vrijednosti i standardne devijacije.

	2018. godina				
NOx	**Razdoblje**	**Minimum**	**Maksimum**	**Srednja vrijednost**	**Standardna devijacija**
	Proljeće	0,004	34,575	4,261	3,292
	Ljeto	0,721	21,357	5,393	3,075
	Jesen	0,525	28,367	4,355	1,970
	Zima	0,010	30,691	1,875	1,409
	Cijela godina	0,004	34,575	4,071	2,938
	2019. godina				
	Proljeće	0,939	32,136	4,073	2,038
	Ljeto	0,422	74,908	7,459	7,691
	Jesen	0,551	60,150	7,139	7,236
	Zima	0,038	52,653	3,968	4,934
	Cijela godina	0,038	74,908	5,667	6,109
	2020. godina				
	Proljeće	0,019	1,506	0,465	0,283
	Ljeto				
	Jesen				
	Zima	0,067	83,114	2,813	3,469
	Cijela godina	0,019	83,114	1,955	2,990
Ukupna vrijednost za cijelo razdoblje		0,004	83,114	4,673	4,924

Tablica 3.7. Koncentracije [μg/m³] dušikovog dioksida za razdoblje između 2018. i 2020. godine prema godišnjem dobu te za cijelu godinu. Prikazane su minimalne i maksimalne vrijednosti te srednje vrijednosti i standardne devijacije.

	2018. godina				
NO_2	**Razdoblje**	**Minimum**	**Maksimum**	**Srednja vrijednost**	**Standardna devijacija**
	Proljeće	0,018	17,928	3,669	2,641
	Ljeto	0,757	18,610	4,742	2,721
	Jesen	0,927	24,128	3,823	1,684
	Zima	0,003	13,382	1,423	1,018
	Cijela godina	0,003	24,128	3,542	2,537
	2019. godina				
	Proljeće	1,021	14,070	3,526	1,579
	Ljeto	0,494	52,122	6,418	6,690
	Jesen	0,990	49,074	6,503	6,269
	Zima	0,371	38,739	3,282	3,583
	Cijela godina	0,371	52,122	4,944	6,109
	2020. godina				
	Proljeće	0,006	2,932	0,817	0,629
	Ljeto				
	Jesen				
	Zima	0,011	8,522	1,797	0,923
	Cijela godina	0,006	8,522	1,558	0,958
Ukupna vrijednost za cijelo razdoblje		0,003	52,122	4,106	4,188

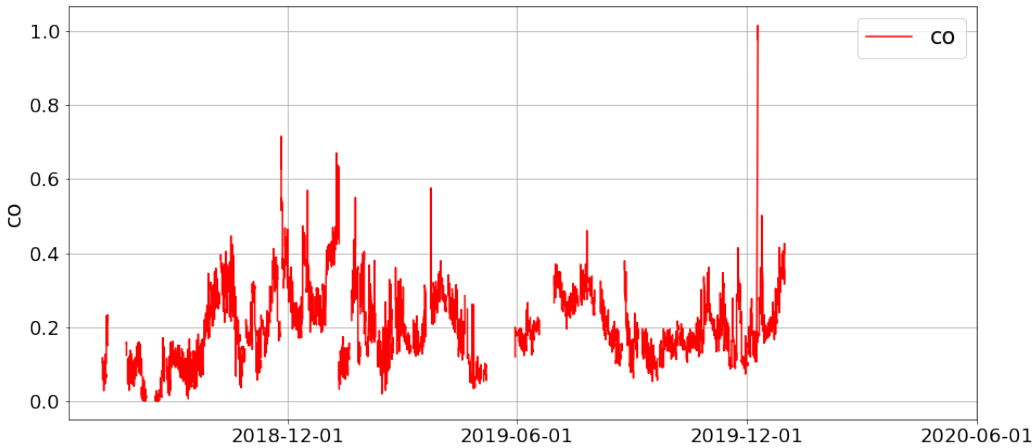
Nedostaju podaci za sve polutante u razdoblju ljeta i jeseni 2020. godine.

3.1. Vremenski nizovi koncentracije onečišćujućih tvari

Vremenski nizovi koncentracija onečišćujućih tvari nacrtani su u *Phyton*-u što je ekvivalent funkciji *timePlot* u R-u, a varijacije koncentracija tijekom različitih vremenskih razdoblja funkcijom *timeVariant*. Dobiveni su sljedeći rezultati:

Na slici 3.1.1a. prikazan je vremenski niz koncentracije CO. Koristila sam mjerenja do 1. siječnja 2020. godine jer nakon tog razdoblja uređaj za mjerenje ugljikovog

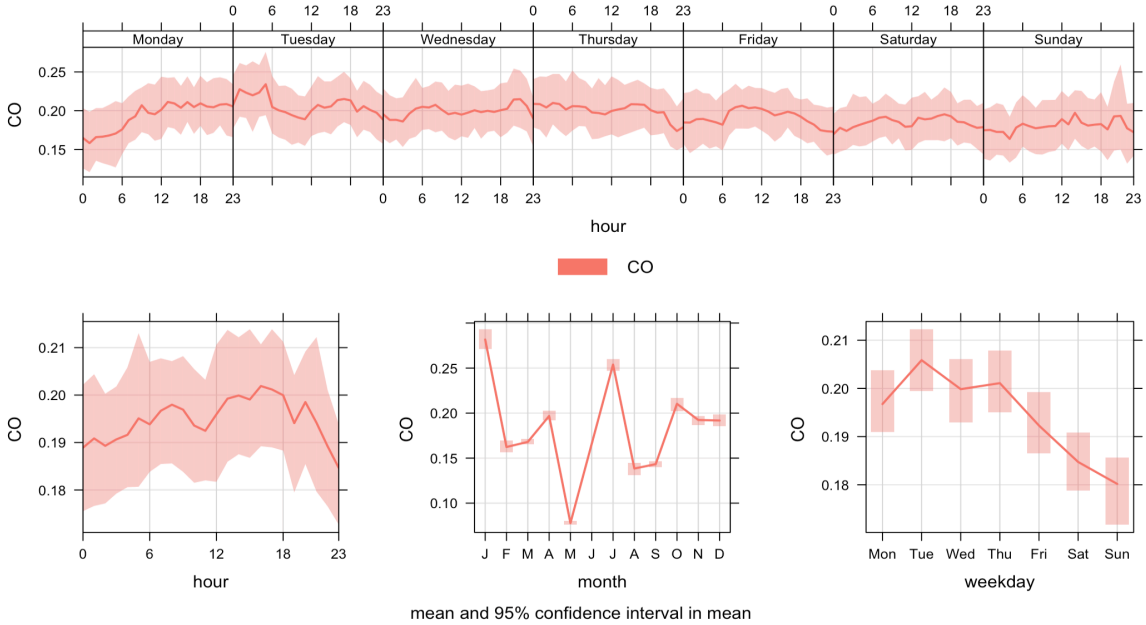
monoksida nije bio ispravan. Takozvani skokovi na grafu, odnosno izrazito visoke koncentracije su pogreška u mjerenju. Prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji (engl. World Health Organization, WHO) preporučena maksimalna 8-satna prosječna koncentracija CO je 10 mg/m^3. Te smjernice su osmišljene za zaštitu ljudskog zdravlja od štetnih učinaka izloženosti CO. Također WHO predlaže maksimalnu 1-satnu prosječnu koncentraciju ugljikovog monoksida od najviše 35 mg/m^3. Kratkoročna smjernica odnosi se neposrednije i više razine izloženosti u blizini izvora kao što su prometne gužve i slično (WHO, 2021). Sa slike 3.1.1a. je vidljivo da su satne koncentracije CO u promatranom razdoblju bile daleko niže od maksimalnih vrijednosti koje preporučuje WHO.



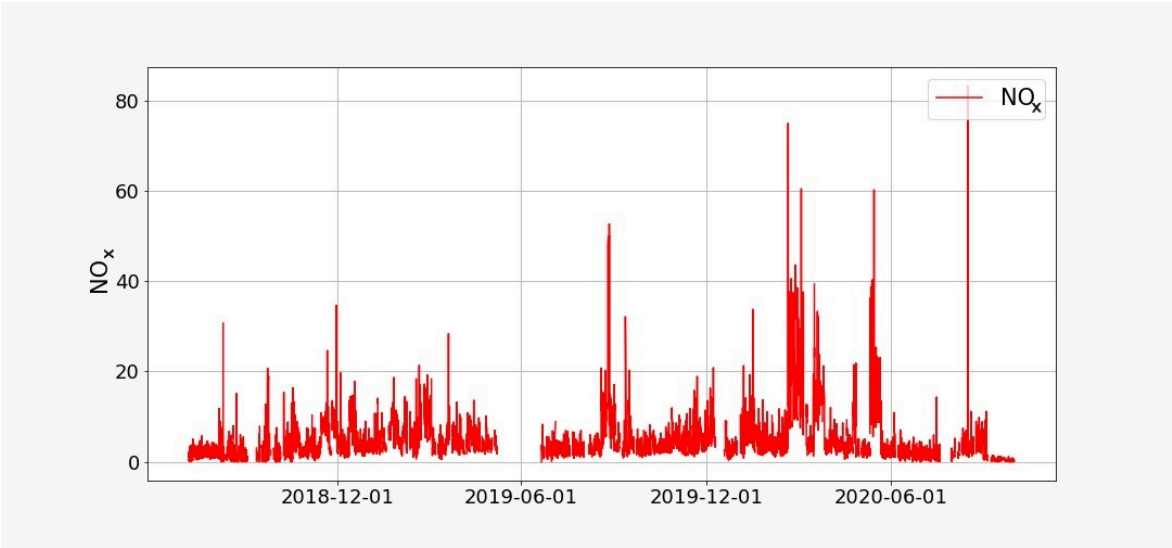
Slika 3.1.1a. Vremenski niz satnih koncentracije ugljikovog monoksida. Na x-osi prikazano je vremensko razdoblje, a na y-osi koncentracija ugljikovog monoksida (mg/m^3).

Na slici 3.1.1b. nalazi se grafički prikaz prosječnih varijacija koncentracije ugljikovog monoksida tijekom: dana u tjednu (gornji graf), jednog dana (dolje lijevo), godine (dolje u sredini) i tjedna (dolje desno). Vidljivo je da su koncentracije najveće u siječnju i kolovozu što ima smisla jer su Plitvička jezera vrlo popularna destinacija koliko za domaće, toliko i za strane turiste. Siječanj je atraktivan za posjete jer se prirodne ljepote još više ističu pod snježnim pokrivačem. Osim toga, u siječnju su i meteorološki uvijeti općenito povoljniji za pojavu povišenih koncentracija zbog pojave zimskih

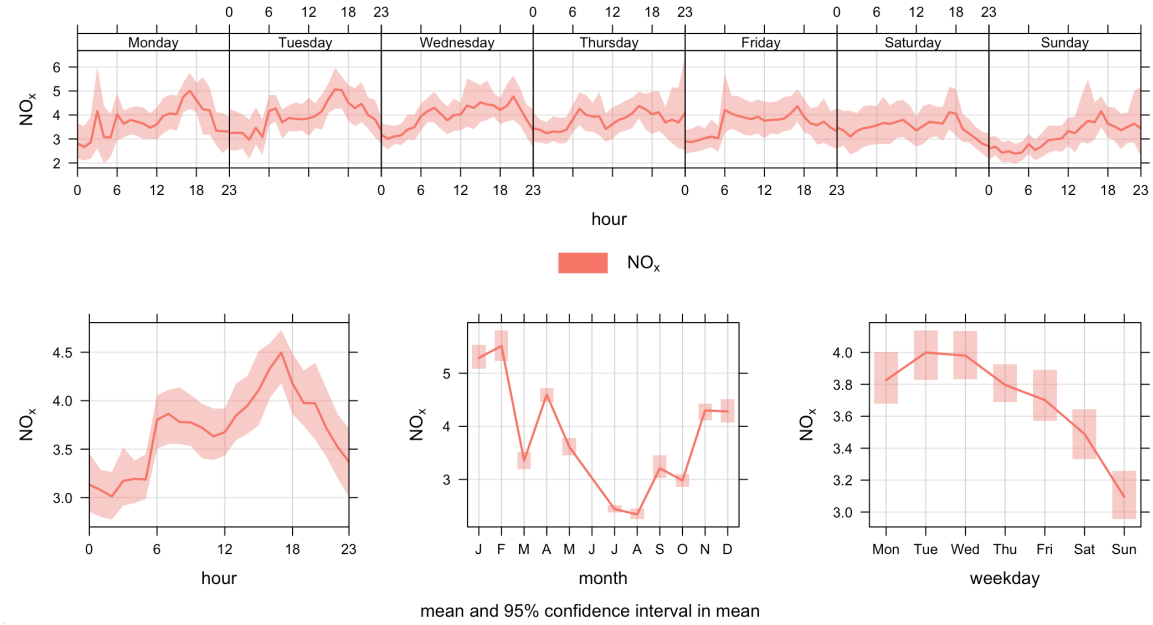
prizemnih temperaturnih inverzija pri čemu se onečišćujuće tvari zadržavaju uz zemljinu površinu (npr. Mihalić, 2021). Istovremeno, zimi je povećana emisija CO zbog grijanja jer se lokalno stanovništvo većinom grije na kruta goriva. S obzirom na to da je Hrvatska turistička zemlja, u ljetnim mjesecima Plitvička jezera su usputna auto destinacija prilikom posjeta turista Jadranskoj obali. S obzirom na prethodno navedeno i činjenicu da su glavni izvori CO ispušni plinovi motornih vozila, povišene koncentracije u siječnju i kolovozu su očekivane.



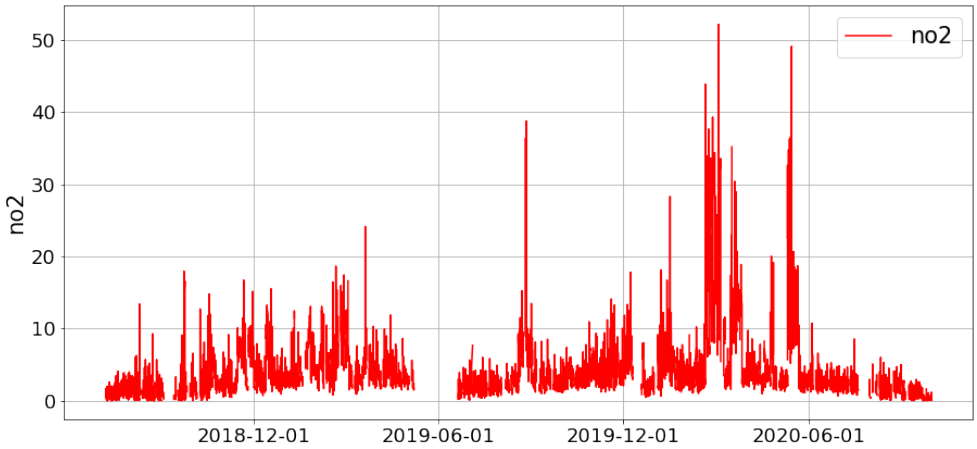
Slika 3.1.1b. Prosječna varijacija koncentracije CO (mg/m^3) tijekom različitih vremenskih razdoblja. Srednje vrijednosti (crvena linija) i područje pouzdanosti na nivou od 95 % koncentracija ugljikovog monoksida tijekom tjedna (gornji graf), tijekom sata u danu (dolje lijevo), mjesečne srednje vrijednosti (dolje sredina) i s obzirom na dan u tjednu (dolje desno).



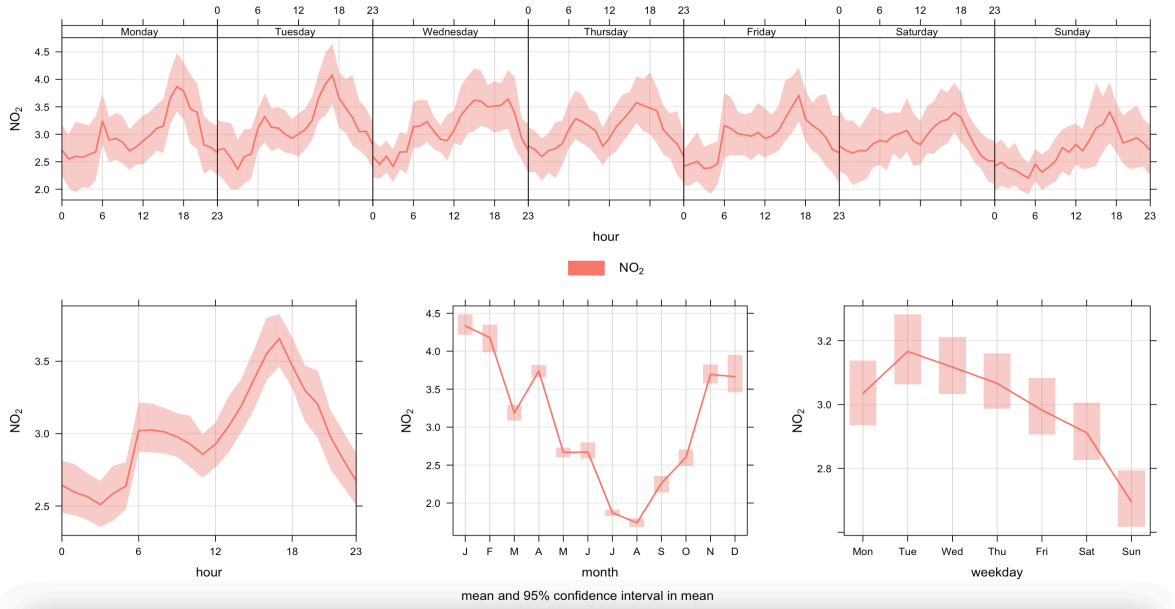
Slika 3.1.2a. Vremenski niz satnih koncentracija dušikovih oksida. Na x-osi prikazano je vremensko razdoblje, a na y-osi koncentracija dušikovih oksida (μg/m³).



Slika 3.1.2b. Prosječna varijacija koncentracije NO_x (μg/m³) tijekom različitih vremenskih razdoblja. Srednje vrijednosti (crvena linija) i područje pouzdanosti na nivou od 95 % koncentracija ugljikovog monoksida tijekom tjedna (gornji graf), tijekom sata u danu (dolje lijevo), mjesečne srednje vrijednosti (dolje sredina) i s obzirom na dan u tjednu (dolje desno).



Slika 3.1.3a. Vremenski niz satnih koncentracija dušikovog dioksida. Na x-osi prikazano je vremensko razdoblje, a na y-osi koncentracija dušikovog dioksida (μg/m³).



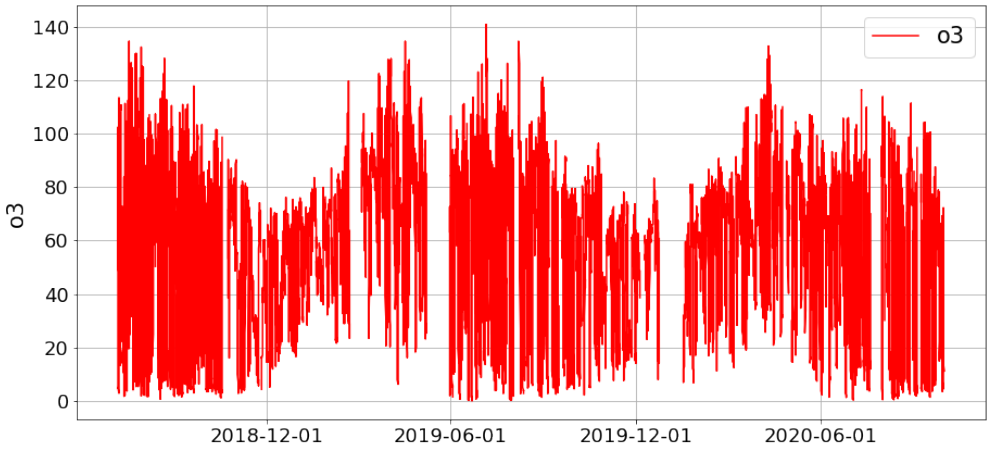
Slika 3.1.3b. Prosječna varijacija koncentracije NO_2 (μg/m³) tijekom različitih vremenskih razdoblja. Srednje vrijednosti (crvena linija) i područje pouzdanosti na nivou od 95 % koncentracija ugljikovog monoksida tijekom tjedna (gornji graf), tijekom sata u danu (dolje lijevo), mjesečne srednje vrijednosti (dolje sredina) i s obzirom na dan u tjednu (dolje desno).

Na slikama 3.1.2a. i 3.1.3a. prikazani su vremenski nizovi koncentracija dušikovih oksida (izraženih kao NO_x) i dušikovog dioksida. WHO preporučuje za NO_2 satni

prosjek koncentracije do 200 μg/m^3, najveću godišnju prosječnu koncentraciju od 40 μg/m^3 te godišnji prosjek najveće koncentracije za dušikove okside ne bi smio prelaziti 40 μg/m^3 da bi se zaštitilo ljudsko zdravlje od štetnih učinaka (WHO, 2021). Na slikama 3.1.2a. i 3.1.3a. jasno je vidljivo da su satne koncentracije NO_x i NO_2 u promatranom razdoblju bile daleko niže od maksimalnih vrijednosti koje preporučuje WHO.

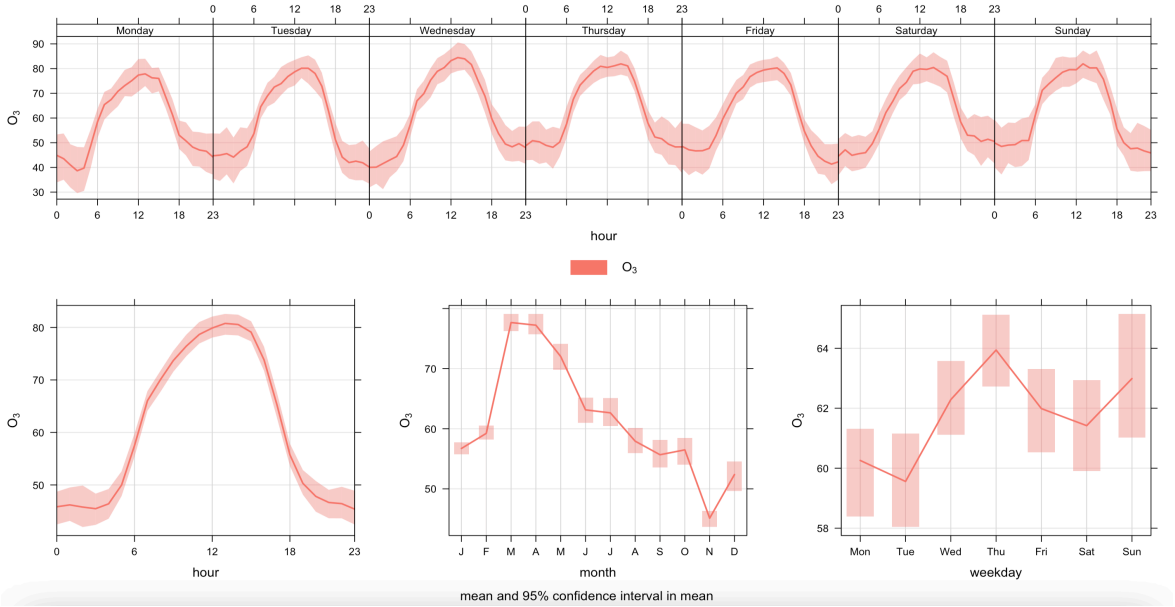
Usporedbom varijacija koncentracija NO_x i NO_2 (slika 3.1.2b. i 3.1.3b.) vidi se da su rezultati vrlo slični. Plitvička jezera su ruralno područje pa dominira NO_2 čiji su prirodni izvori biološki procesi raspada i emisija iz tla. Osim toga, dušikovi oksidi potječu i iz antropogenih izvora kao što su emisije cestovnog prometa i emisije centralnog grijanja (npr. Babić, 2015). Kada gledamo dnevne varijacije koncentracija, vidi se da su koncentracija najveće oko 6 h i 17 h. U tim terminima ljudi idu na posao i vraćaju se. Vikendom, posebice nedjeljom, koncentracije su manje jer velik broj stanovništva vikendom ne radi pa je smanjen i promet. Također, u ljetnim mjesecima (srpanj i kolovoz) koncentracije su manje jer tada hoteli, restorani i ostale građevine u blizini mjerne postaje ne koriste nikakve načine grijanja koji su, kako je prethodno navedeno, uz promet jedan od dominantnih izvora dušikovih oksida. Nadalje, ljeti je atmosferski granični sloj općenito visok, što doprinosi razrjeđivanju polutanata u njemu, odnosno nižim koncentracijama.

Na slici 3.1.4a. prikazan je vremenski niz koncentracije ozona. WHO preporučuje da bi maksimalna 8-satna prosječna koncentracija ozona trebala iznositi najviše 100 μg/m^3 kako ne bi došlo do štetnih učinaka tijekom razdoblja od 8 sati. Također, predlaže se prag od 180 μg/m^3 za jednosatnu prosječnu koncentraciju. Prag je namijenjen za informiranje javnosti o uvjetima kvalitete zraka. Bitno je naglasiti kako koncentracije ozona mogu varirati tijekom dana i kroz različita godišnja doba s većim vrijednostima tijekom sunčanih i toplih dana. (WHO, 2021)



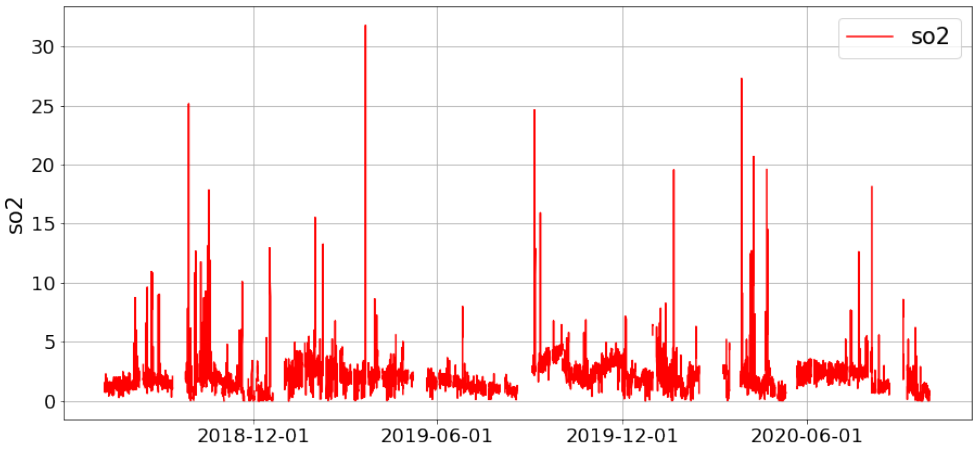
Slika 3.1.4a. Vremenski nizovi satnih koncentracije ozona. Na x-osi nalazi se vremensko razdoblje, a na y-osi koncentracija ozona (μg/m^3).

Slika 3.1.4b. predstavlja grafički prikaz prosječne vremenske varijacije koncentracije ozona. Jasno je vidljivo kako je koncentracija O_3 najveća oko podneva što je u izravnoj vezi sa Sunčevim zračenjem koje je tada najjače. Na slici 3.2.1., u idućem poglavlju, vidimo da je ozon pozitivno koreliran s temperaturom i negativno koreliran s relativnom vlažnosti. Stoga je očekivano da će koncentracije ozona biti više u ljetnim mjesecima kada su temperature visoke i Sunčevo zračenje intenzivnije, dok su niže koncentracije ozona prisutne u zimskim mjesecima zbog veće količine vlažnog zraka te smanjenog inteziteta fotokemijskih reakcija produkcije ozona.

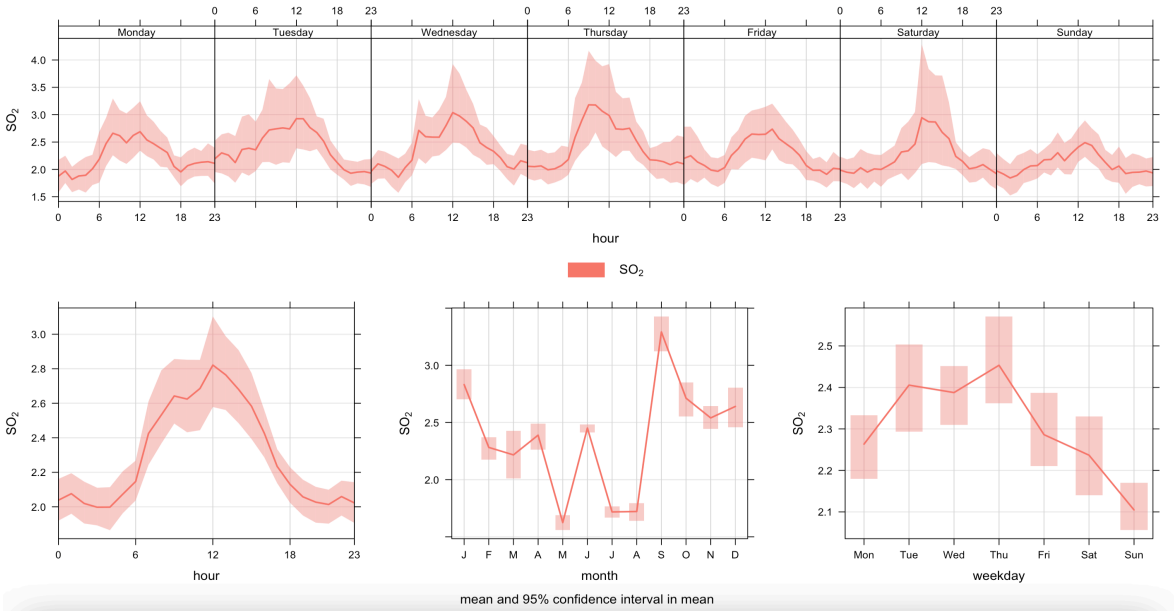


Slika 3.1.4b. Prosječna varijacija koncentracije O_3 (μg/m^3) tijekom različitih vremenskih razdoblja. Srednje vrijednosti (crvena linija) i područje pouzdanosti na nivou od 95 % koncentracija ugljikovog monoksida tijekom tjedna (gornji graf), tijekom sata u danu (dolje lijevo), mjesečne srednje vrijednosti (dolje sredina) i s obzirom na dan u tjednu (dolje desno).

Na slici 3.1.5a. prikazan je vremenski niz koncentracije sumporovog dioksida. WHO predlaže maksimalnu 10-minutnu prosječnu koncentraciju SO_2 od najviše 500 μg/m^3 kako ne bi bilo štetnih učinka po zdravlje. Također predlaže najveću 24-satnu prosječnu koncentraciju od 20 μg/m^3. (WHO, 2021)

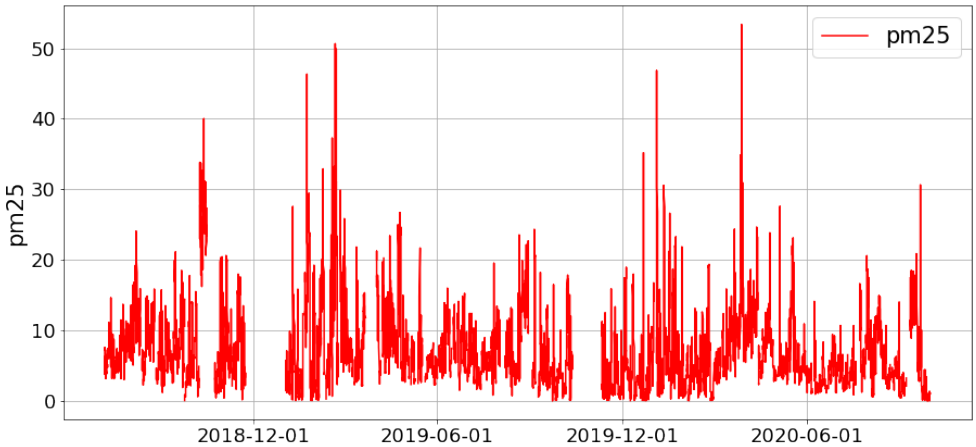


Slika 3.1.5a. Vremenski niz satnih koncentracija sumporovog dioksida. Na x-osi nalazi se vremensko razdoblje, a na y-osi koncentracija sumporovog dioksida (μg/m^3).

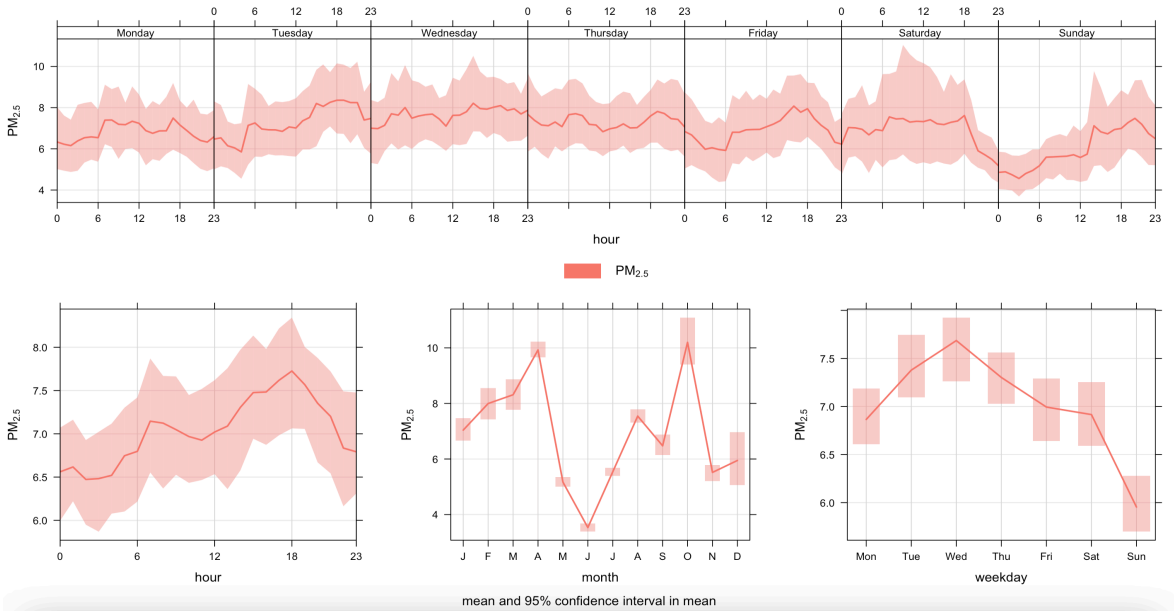


Slika 3.1.5b.Prosječna varijacija koncentracije SO_2 (μg/m^3) tijekom različitih vremenskih razdoblja. Srednje vrijednosti (crvena linija) i područje pouzdanosti na nivou od 95 % koncentracija ugljikovog monoksida tijekom tjedna (gornji graf), tijekom sata u danu (dolje lijevo), mjesečne srednje vrijednosti (dolje sredina) i s obzirom na dan u tjednu (dolje desno).

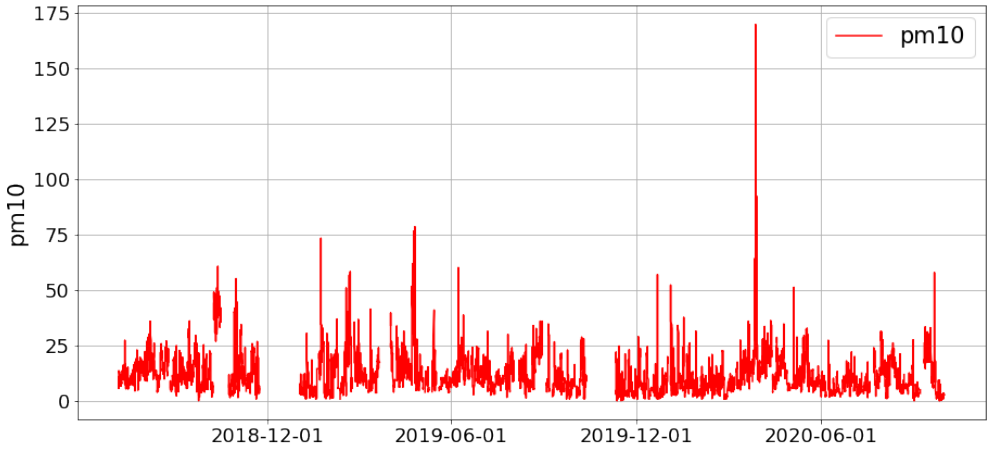
Na oba grafička prikaza (slika 3.1.5a. i 3.1.5b.) vidljivo je kako su koncentracije sumporovog dioksida niske ako promatramo sa stajališta preporučenih vrijednosti za kvalitetan zrak. SO_2 nastaje u urbanim područjima s prometom, izgaranjem fosilnih goriva, zbog industrijskih procesa itd. Plitvička jezera su daleko od urbanih zona pa je i za očekivati da će koncentracije biti niske.



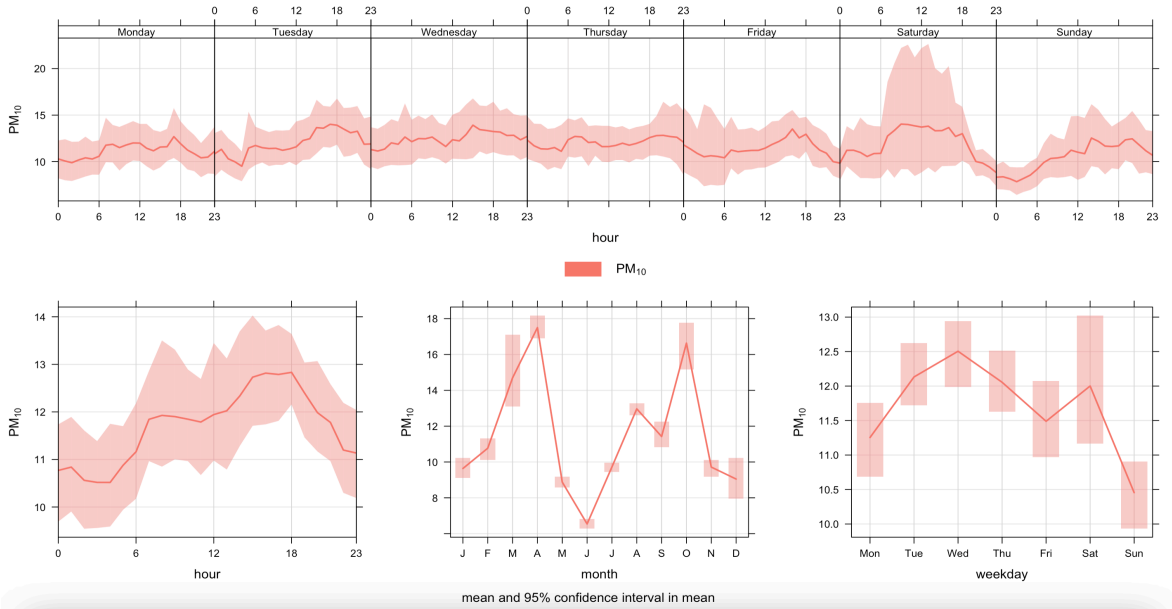
Slika 3.1.6a. Vremenski nizovi koncentracije lebdećih čestica $PM_{2.5}$. Na x-osi nalazi se vremenski period, a na y-osi koncentracija $PM_{2.5}$ (μg/m^3).



Slika 3.1.6b. Prosječna varijacija koncentracije $PM_{2.5}$ (μg/m^3) tijekom različitih vremenskih razdoblja. Srednje vrijednosti (crvena linija) i područje pouzdanosti na nivou od 95 % koncentracija ugljikovog monoksida tijekom tjedna (gornji graf), tijekom sata u danu (dolje lijevo), mjesečne srednje vrijednosti (dolje sredina) i s obzirom na dan u tjednu (dolje desno).



Slika 3.1.7a. Vremenski nizovi satnih koncentracije lebdećih čestica PM_{10}. Na x-osi nalazi se vremensko razdoblje, a na y-osi koncentracija PM_{10} (μg/m^3).

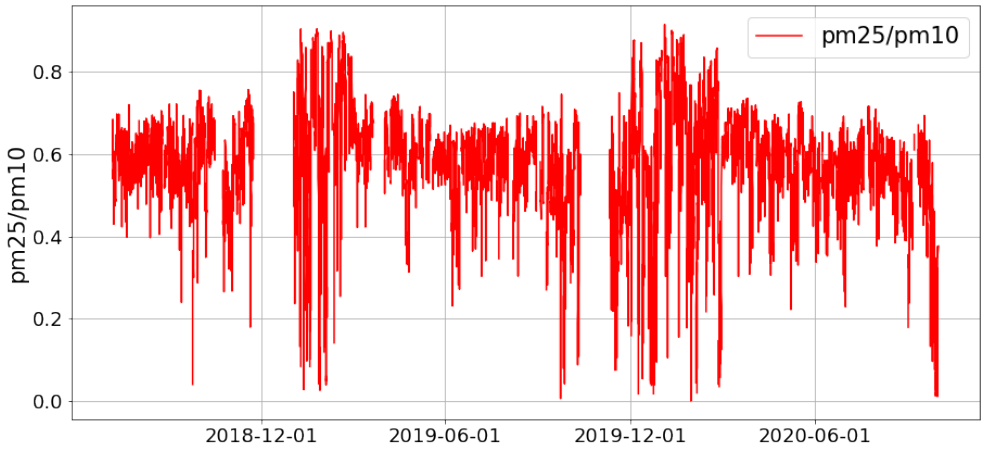


Slika 3.1.7b.Prosječna varijacija koncentracije PM_{10} (μg/m^3) tijekom različitih vremenskih razdoblja. Srednje vrijednosti (crvena linija) i područje pouzdanosti na nivou od 95 % koncentracija ugljikovog monoksida tijekom tjedna (gornji graf), tijekom sata u danu (dolje lijevo), mjesečne srednje vrijednosti (dolje sredina) i s obzirom na dan u tjednu (dolje desno).

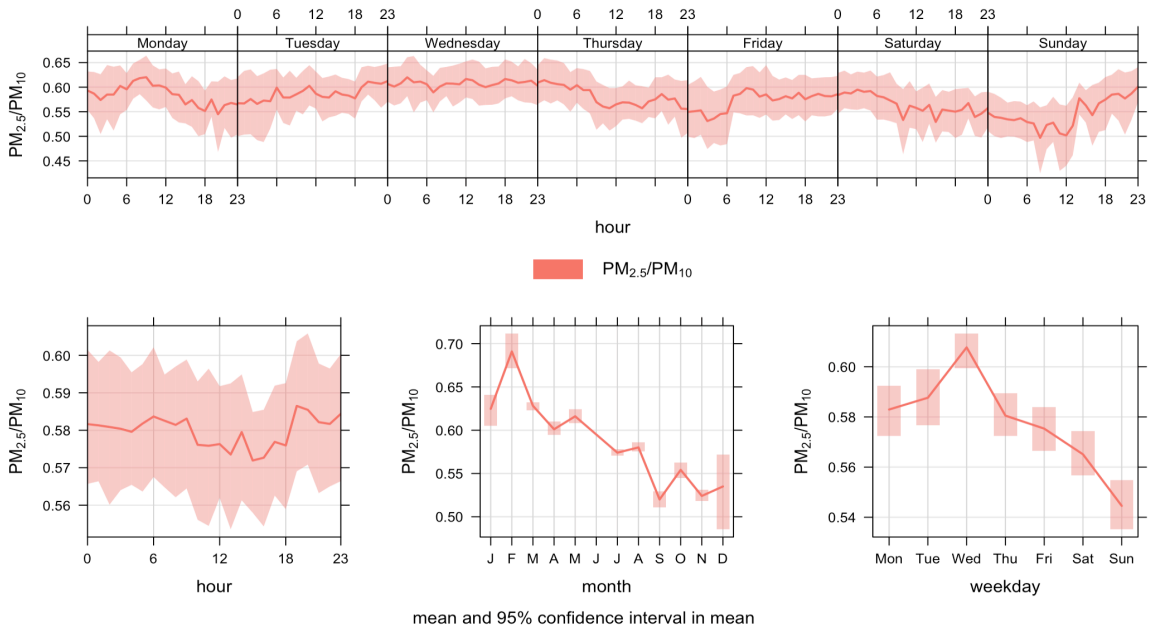
Na slikama 3.1.6a. i 3.1.7a. prikazani su vremenski nizovi koncentracija lebdećih čestica $PM_{2.5}$ i PM_{10}. WHO predlaže dnevnu koncentraciju $PM_{2.5}$ manju od 25 μg/m^3 te dnevnu koncentraciju PM_{10} manju od 50 μg/m^3 kako ne bi bilo štetnih učinaka po zdravlje. Osim toga, predlaže i godišnje prosječne koncentracije koje ne bi trebale biti više od 10 μg/m^3 za $PM_{2.5}$, odnosno 20 μg/m^3 za PM_{10}. (WHO, 2021)

Izvori lebdećih čestica su raznovrsni i uključuju suspendiranu prašinu, biološke

procese, promet, različite fizičke i kemijske procese. Pogledamo li slike 3.1.6b. i 3.1.7b., vidimo kako su koncentracije najveće u travnju i listopadu. Osvrnimo se na biološke izvore koji uključuju pelud, spore i mikroskopske organizme. Oni su u sezonama proljeća najizraženiji jer u proljeće biljke počinju cvjetati i oslobađati pelud u zraku. U hladnim mjesecima biološki izvori čestica manje su značajni jer većina biljaka prestaje s cvjetanjem i rastom. Osim toga, suspendirana prašina zimi nema toliki doprinos ako je tlo prekriveno snijegom, dok u ostatku godine više utječe na koncentraciju lebdećih čestica. U proljeće i ljeto, koncentracija suspendiranih čestica može biti izraženija tijekom suhih i vjetrovitih dana, a u jesenskim mjesecima padanje i mrvljenje lišća može dovesti do stvaranja suspendiranih čestica osobito ako su prisutni suhi uvjeti i vjetar koji podiže čestice.



Slika 3.1.8a. Vremenski niz omjera koncentracija $PM_{2.5}/PM_{10}$



Slika 3.1.8b. Prosječna varijacija omjera koncentracije $PM_{2.5}$ /PM_{10} tijekom različitih vremenskih razdoblja. Srednje vrijednosti (crvena linija) i područje pouzdanosti na nivou od 95 % koncentracija ugljikovog monoksida tijekom tjedna (gornji graf), tijekom sata u danu (dolje lijevo), mjesečne srednje vrijednosti (dolje sredina) i s obzirom na dan u tjednu (dolje desno).

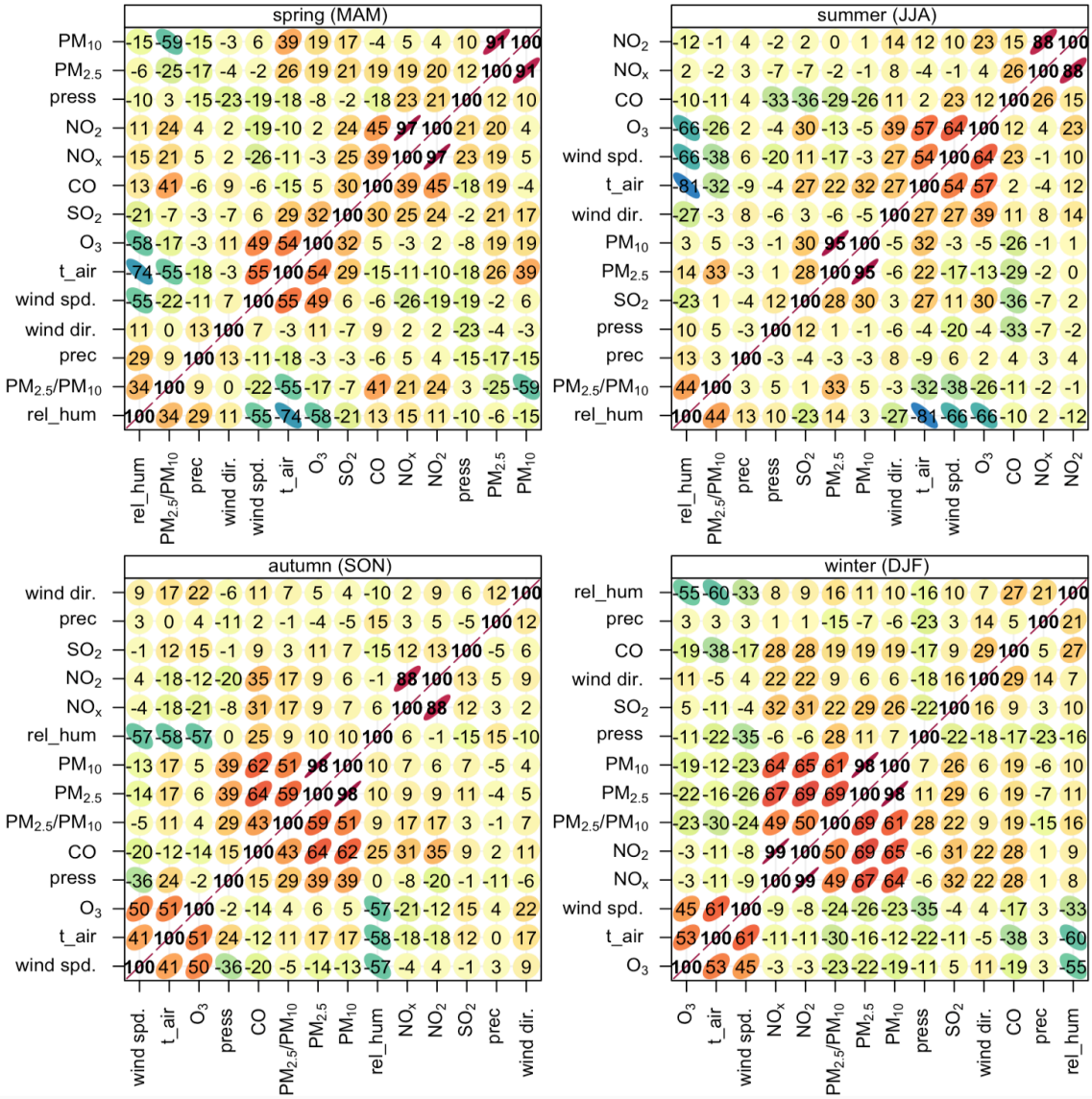
Praćenje omjera $PM_{2.5}/PM_{10}$ može pružiti informacije o promjeni kvalitete zraka tijekom različitih vremenskih i sezonskih uvjeta. Visoki omjer ukazuje na prisustvo više finih čestica koje su posebno zabrinjavajuće za dišne puteve i zdravlje, dok niski omjer ukazuje na veći udio krupnih čestica u ukupnim lebdećim česticama PM_{10}. Na slikama 3.1.8a. i 3.1.8b. vidljivo je da je omjer $PM_{2.5}/PM_{10}$ najveći (oko 70%) u veljači kada su koncentracije i $PM_{2.5}$ i PM_{10} niske, a najmanji (oko 52%) u sezoni jeseni kada su koncentracije $PM_{2.5}$ i PM_{10} visoke. Visoki omjer u veljači nije zabrinjavajući zbog štetnost po ljudsko zdravlje iz razloga što su tada koncentracije lebdećih čestica niske.

3.2. Korelacije

Funkcijom *corPlot* generirana je matrica za analizu korelacija između varijabli (slika 3.2.1.). Općenito, za vrijednost koeficijenta korelacije *r* vrijedi: od 0 do 0,25 ili od 0 do –0,25 obično se smatra da između varijabli nema povezanosti, dok vrijednosti r od 0,25 do 0,50 ili od –0,25 do –0,50 upućuju na slabu povezanost među varijablama. Vrijednosti r od 0,50 do 0,75 ili od –0,50 do –0,75 upućuju na umjerenu do dobru povezanost, te vrijednosti r od 0,75 do 1 ili od –0,75 do –1 upućuju na vrlo dobru do izvrsnu povezanost među varijablama (Udovčić i sur., 2007). *corPlot* koeficijent korelacije *r* izražava od -100 do +100.

Signifikantnost koeficijenta korelacije ovisi o veličini uzorka, odnosno što je uzorak veći, manji koeficijent korelacije je statistički signifikantan. *t.test*-om, *cor.test*-om i *correlation_test*-om provjerena je signifikantnost korelacija (tablica 3.2.).

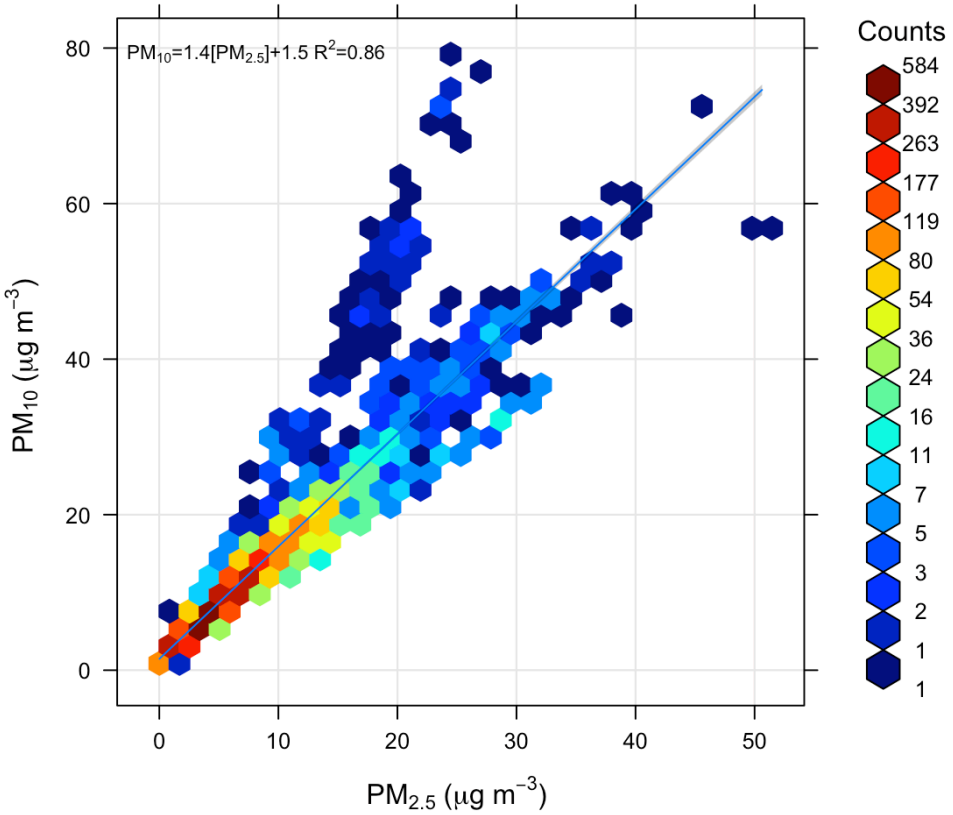
Sa slike 3.2.1. vidi se da je korelacija između meteoroloških varijabli umjerena do jaka što je i očekivano. Korelacije između koncentracije onečišćujućih tvari i meteoroloških elemenata variraju od toga da među varijablama nema povezanosti sve do umjerenih do jačih povezanosti među varijablama. Neke od jačih korelaciju su: korelacija između O_3 i temperature zraka ($r > 50$), O_3 i brzine vjetra ($45 < r < 64$) kao i korelacija između O_3 i relativne vlažnosti ($r < -55$).



Slika 3.2.1. Matrice korelacije varijabli za četiri sezone. Oznake meteoroloških elemenata: relativna vlažnost (rel_hum), tlak (press), smjer vjetra (wind dir.), oborina (prec), brzina vjetra (wind spd.), temperatura (t_air).

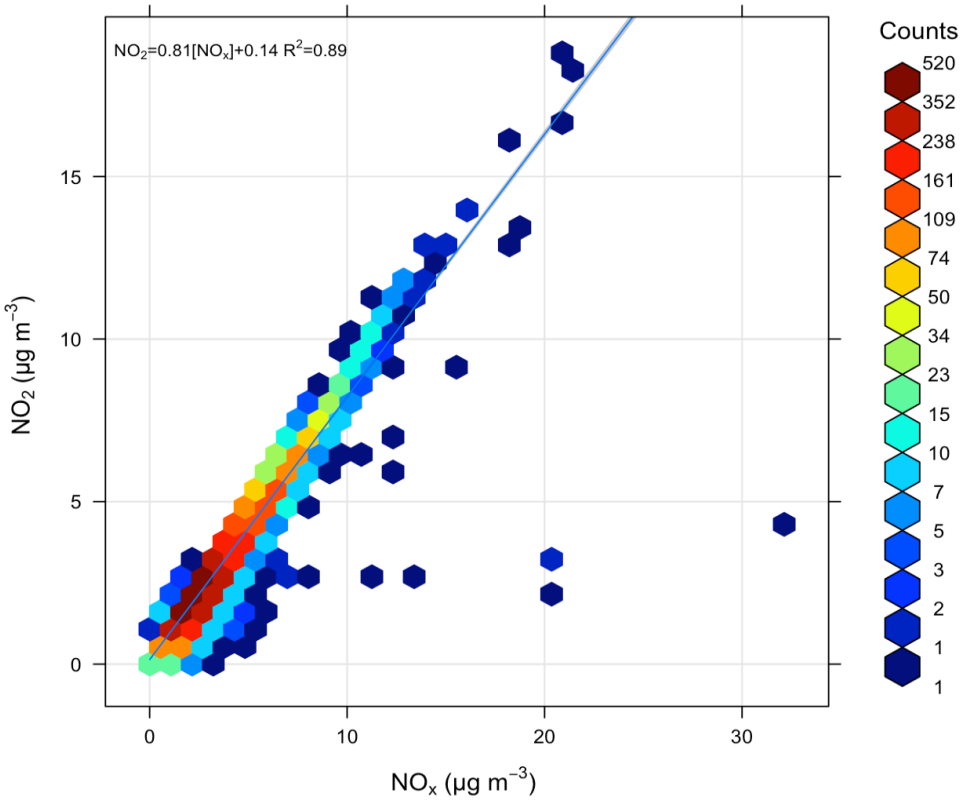
Funkcijom *scatterPlot* nacrtane su jake korelacije između onečišćujućih tvari (slika 3.2.2. i slika 3.2.3.) te korelacije između meteoroloških elemenata i onečišćujućih tvari (poglavlje 3.2.1 do poglavlja 3.2.5). Koeficijenti u jednadžbi (npr. na slici 3.2.2.) predstavljaju: koeficijente uz [$PM_{2.5}$] je koeficijent nagiba u linearnom modelu. Koeficijent determinacije (R^2) mjeri koliko dobro model objašnjava varijabilnost podataka, npr. u slučaju 0.86 znači da oko 86% varijabilnosti u koncentraciji PM_{10} može biti objašnjeno varijacijom brzine vjetra. Koeficijent uz R^2 , predstavlja y-koordinatu pravca koji presijeca y-os, npr. 1.5, znači da čak i ako nema vjetra očekujemo koncentraciju PM_{10} od 1.5 μg/m^3.

Kako su u PM_{10} sadržane i čestice $PM_{2.5}$, visoka pozitivna korelacija između $PM_{2.5}$ i PM_{10} je očekivana (slika 3.2.2).



Slika 3.2.2. Korelacija između koncentracija lebdećih čestica $PM_{2.5}$ i PM_{10}.

Dušikov dioksid potječe iz dušikovih oksida pa je očekivano da će među njima postojati jaka pozitivna korelacija (slika 3.2.3.).



Slika 3.2.3. Korelacija između koncentracije dušikovih oksida i dušikovog dioksida.

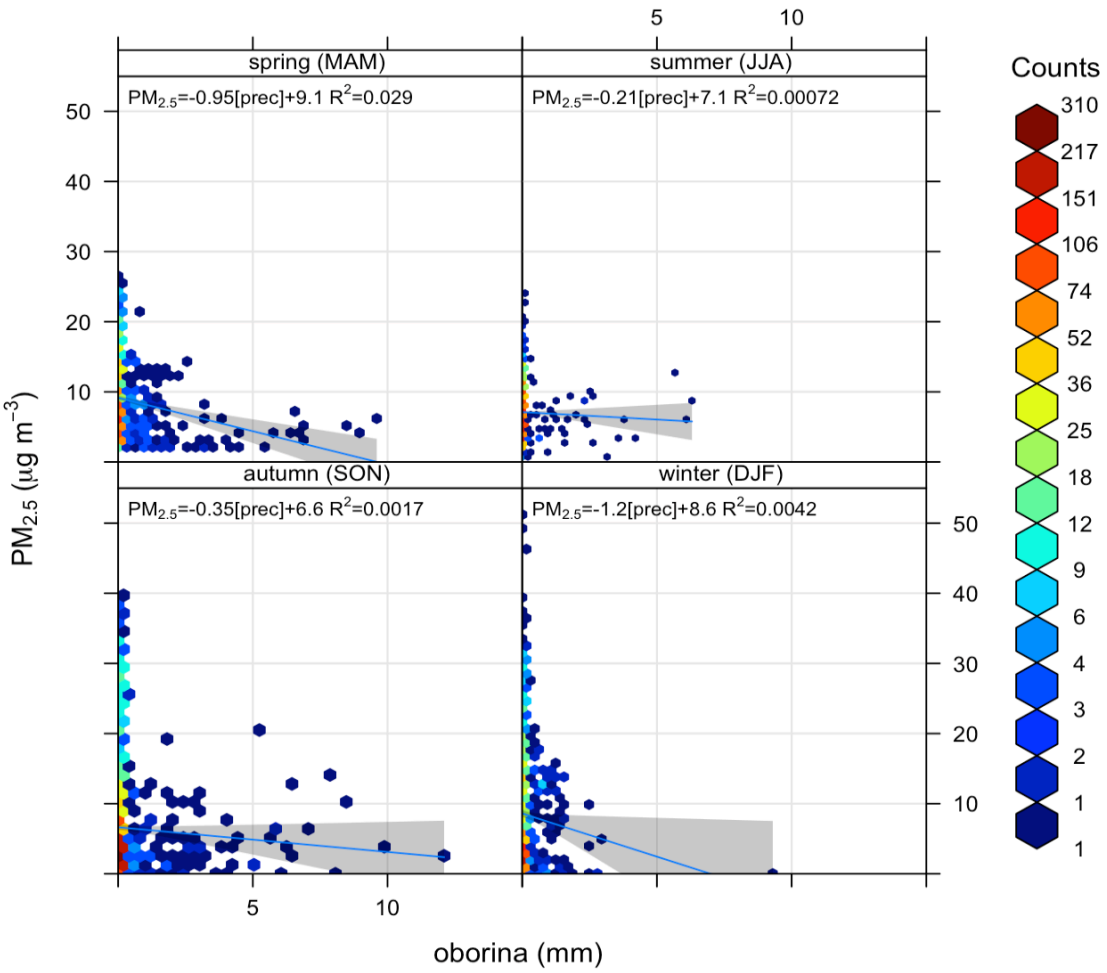
t-testom dobiven je Pearsonov koeficijent (*p-value*) na temlju kojeg zaključujemo jesu li korelacije između onečišćujućih tvari i meteoroloških elemenata statistički signifikantne. U tablici 3.2. prikazani su dobiveni rezultati:

Tablica 3.2. Signifikantnost korelacija između onečišćujućih tvari i meteoroloških elementa.

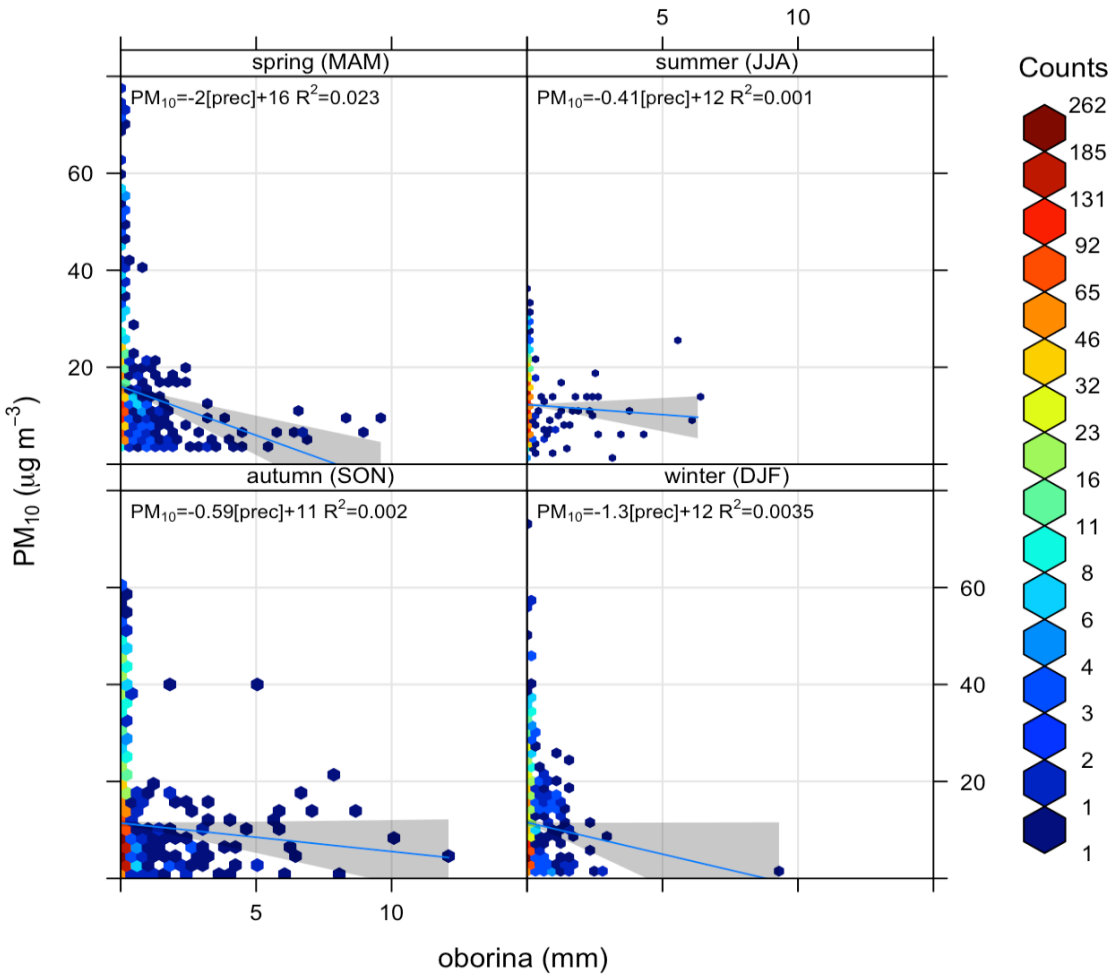
Meteorološki elementi	Signifikantne korelacije	Statistički beznačajne korelacije
Količina oborine i:	$PM_{2.5}$, PM_{10}, NO_x i NO_2	SO_2, CO i O_3
Relativna vlažnost i:	$PM_{2.5}$, CO, O_3, NO_x i NO_2	PM_{10} i SO_2
Temperatura zraka i:	PM_{10}, SO_2, CO, O_3, NO_x i NO_2	$PM_{2.5}$
Tlak zraka i:	$PM_{2.5}$, PM_{10}, CO, SO_2, O_3, NO_x i NO_2	
Brzina vjetra i:	$PM_{2.5}$, PM_{10}, CO, SO_2, O_3 i NO_2	NO_x

3.2.1. Korelacije između koncentracija onečišćujućih tvari i količine oborine

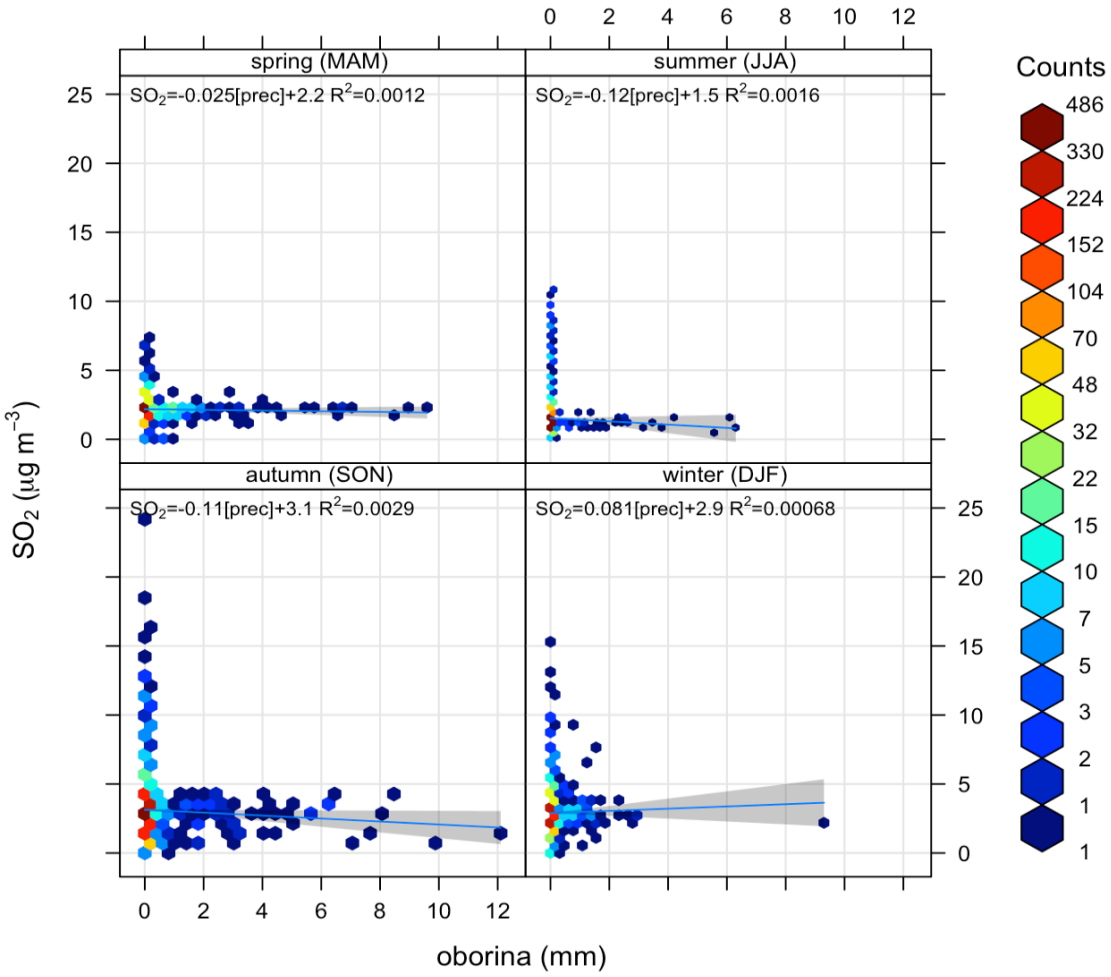
Na slikama 3.2.1.1. - 3.2.1.4. nalaze se sezonske korelacije između koncentracija onečišćujućih tvari i količine oborine, a na slikama 3.2.1.5. - 3.2.1.7. nalaze se sezonske te dnevne i noćne korelacije između koncentracija onečišćujućih tvari i količine oborine. O_3, NO_x i NO_2 nastaju fotokemijskim procesima te je iz tog razloga ispravnije promatrati kako se koncentracija mijenja tijekom dana i noći.



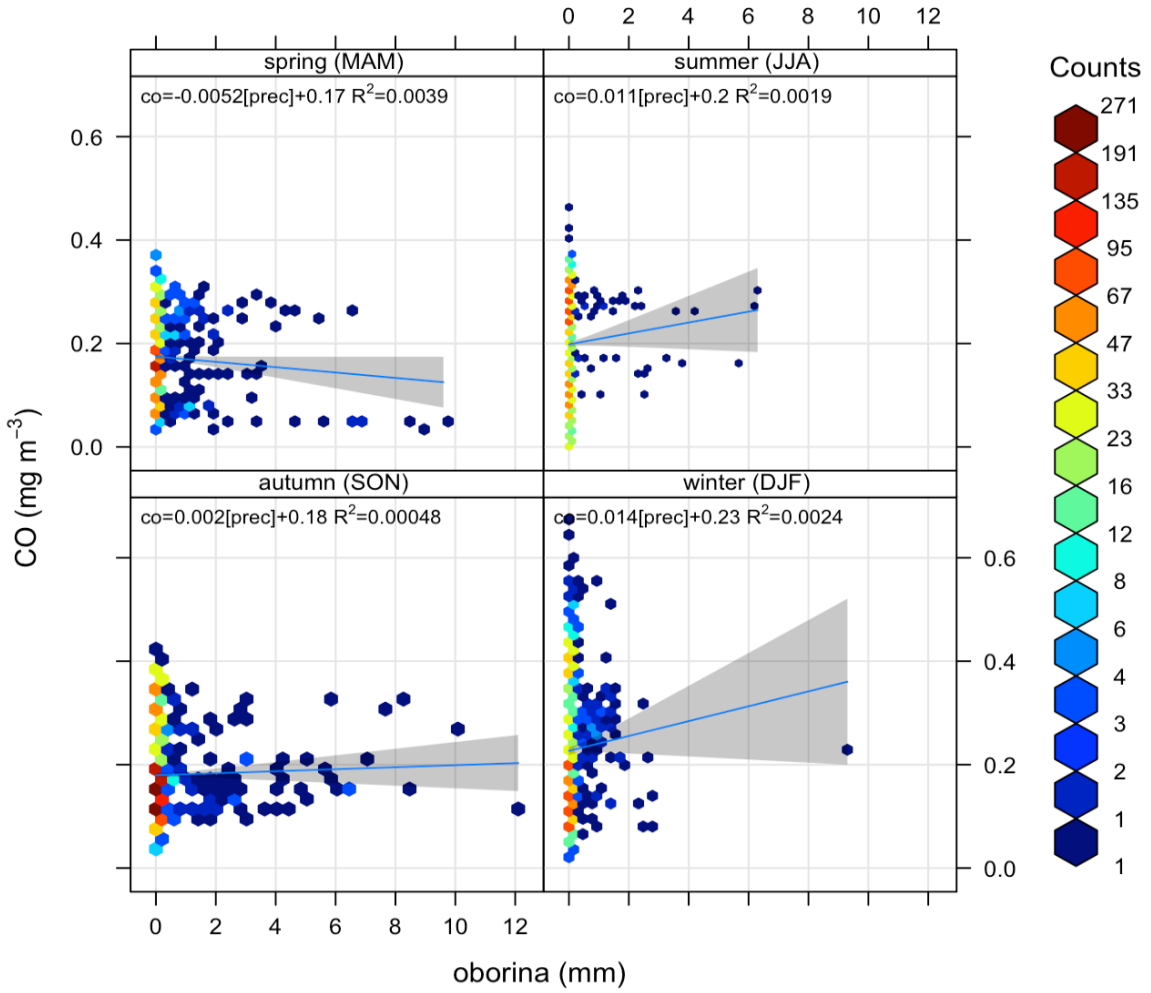
Slika 3.2.1.1. Sezonske korelacije između koncentracija lebdećih čestica $PM_{2.5}$ i količine oborine.



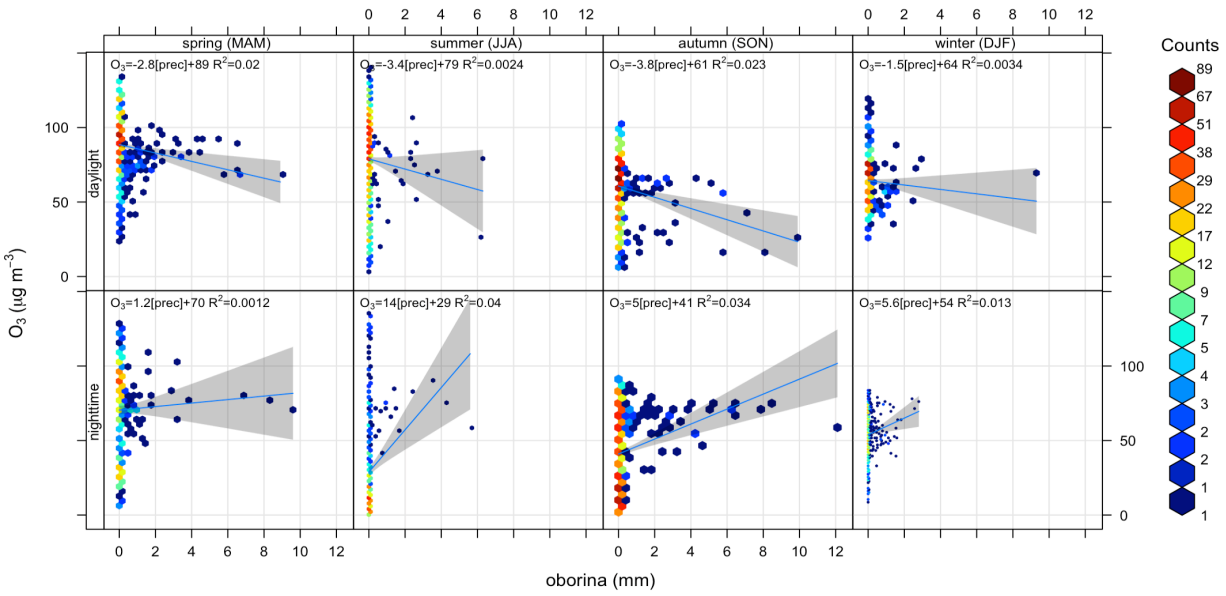
Slika 3.2.1.2. Sezonske korelacije između koncentracija lebdećih čestica PM_{10} i količine oborine.



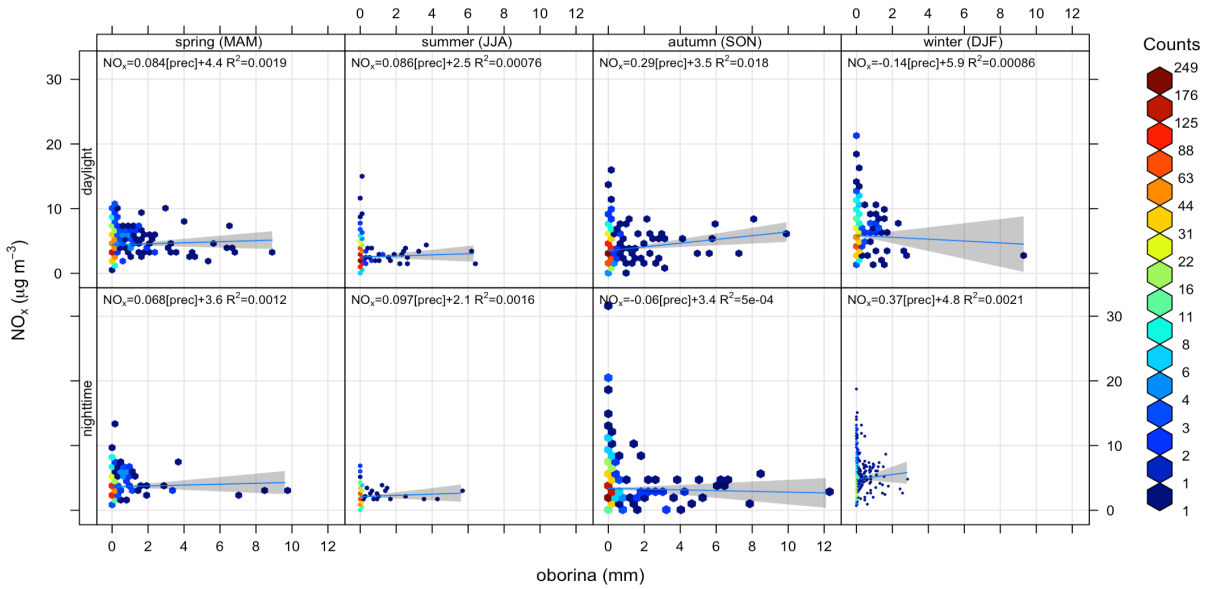
Slika 3.2.1.3. Sezonske korelacije između koncentracija sumporovog dioksida i količine oborine.



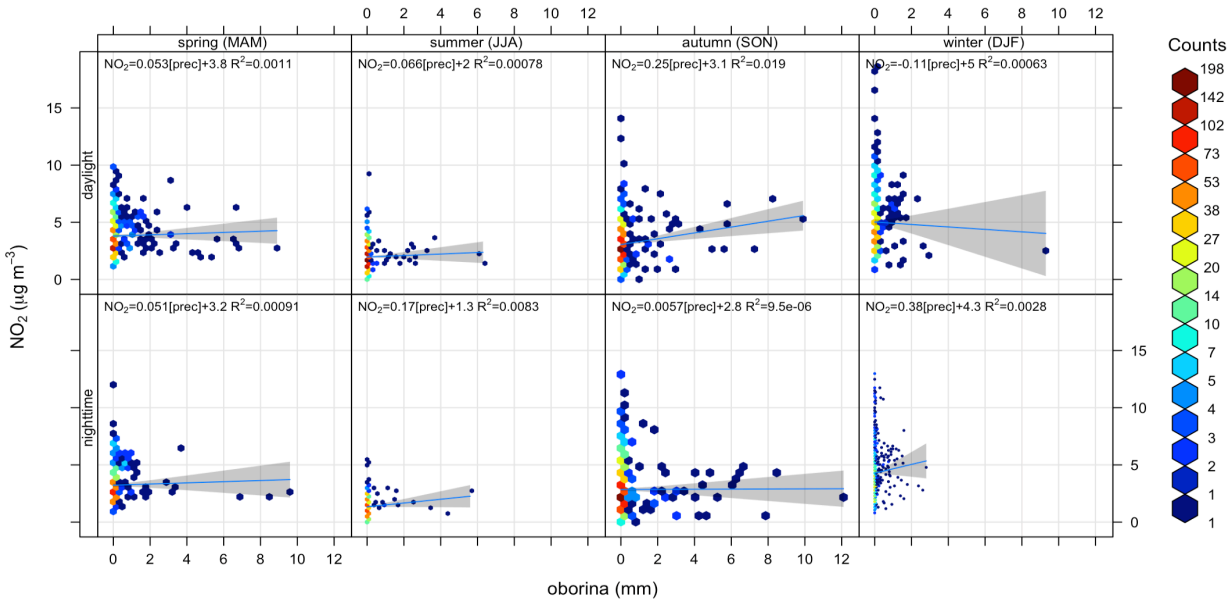
Slika 3.2.1.4. Sezonske korelacije između koncentracije ugljikovog monoksida i količine oborine.



3.2.1.5. Sezonske te dnevne i noćne korelacije između koncentracije ozona i količine oborine.



Slika 3.2.1.6. Sezonske te dnevne i noćne korelacije između koncentracija dušikovih oksida i količine oborine.

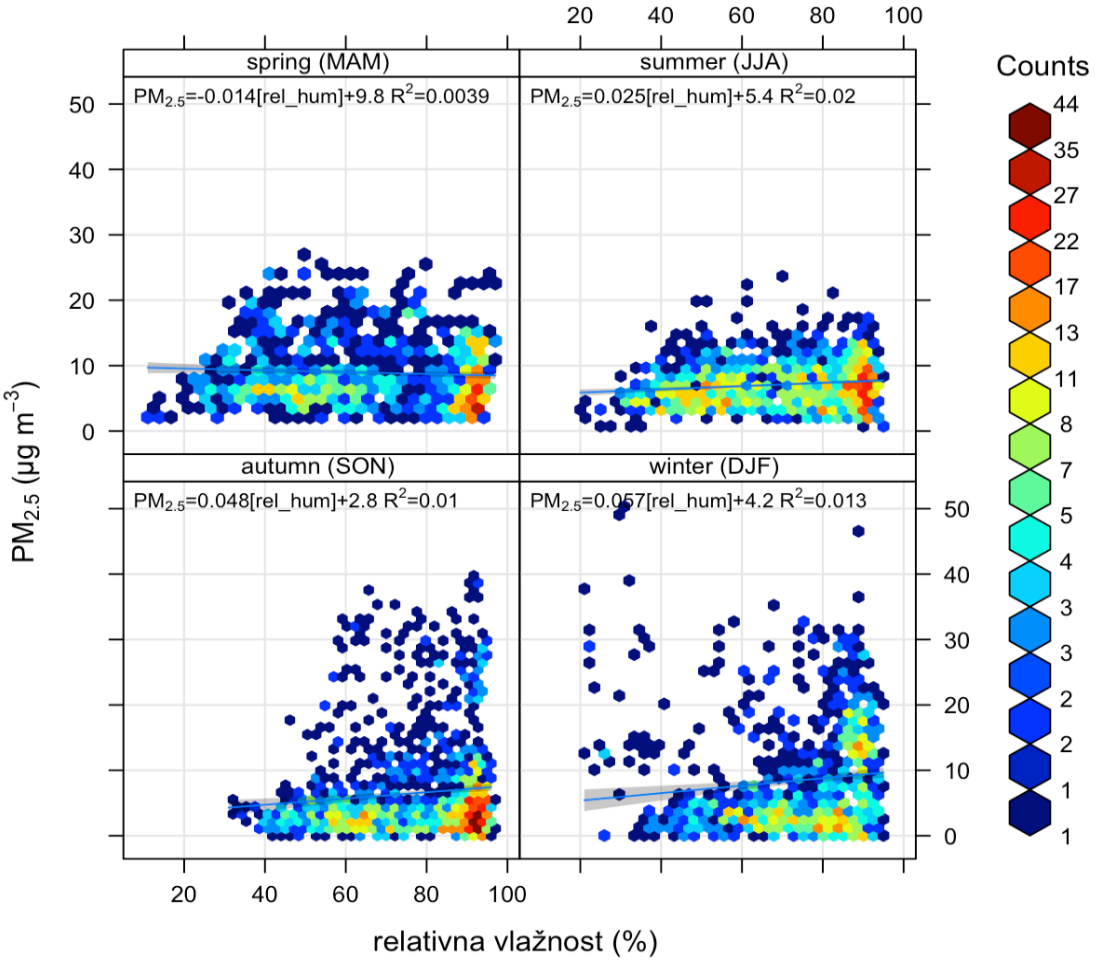


Slika 3.2.1.7. Sezonske te dnevne i noćne korelacije između koncentracija dušikovog dioksida i količine oborine.

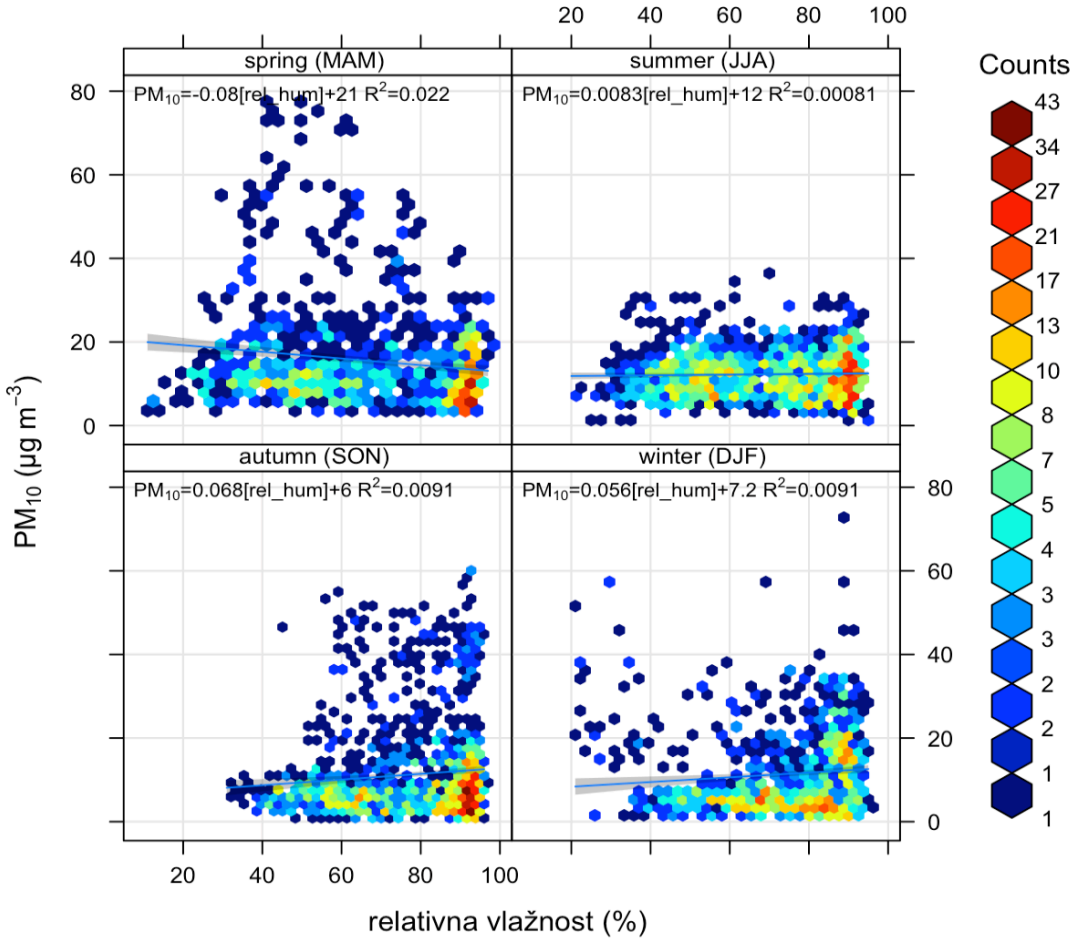
Korelacije između koncentracija onečišćujućih tvari i količine oborine iznimno su male. Međutim, korelacije između $PM_{2.5}$, PM_{10}, NO_x, NO_2 i količine oborine su značajne, odnosno količina oborine, unatoč malim vrijednostima koeficijenta korelacije, utječe na koncentraciji tih onečišćujućih tvari.

3.2.2. Korelacije između koncentracija onečišćujućih tvari i relativne vlažnosti

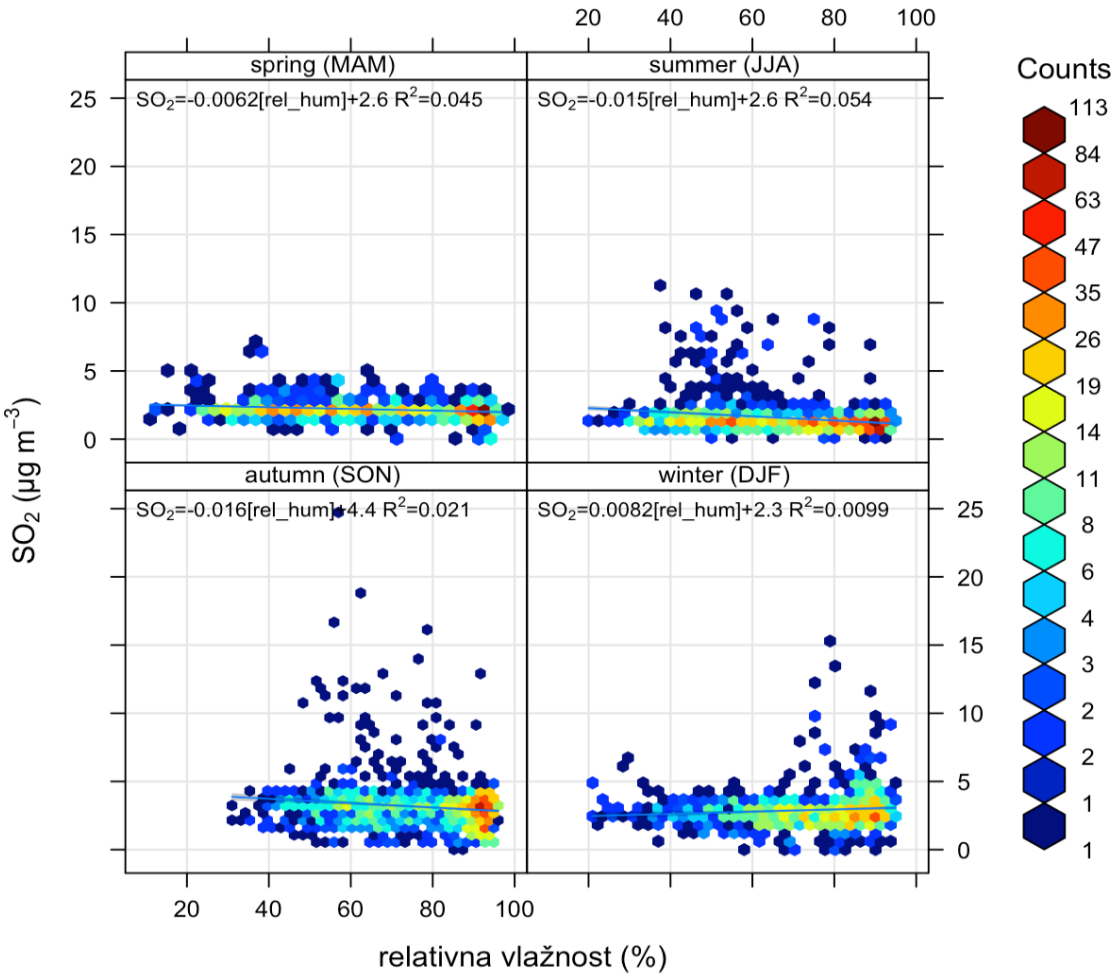
Na slikama 3.2.2.1. - 3.2.2.7. nalaze se korelacije između koncentracija onečišćujućih tvari i relativne vlažnosti.



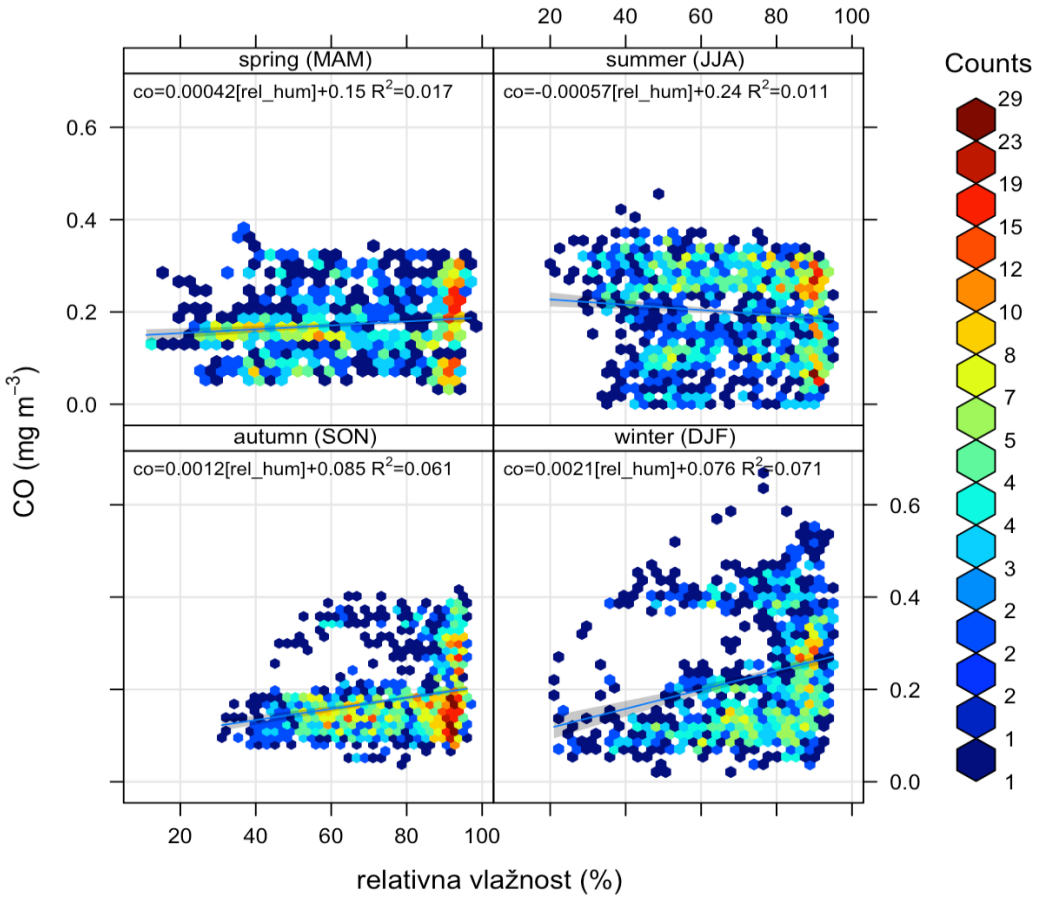
Slika 3.2.2.1. Sezonske korelacije između koncentracija lebdećih čestica $PM_{2.5}$ i relativne vlažnosti.



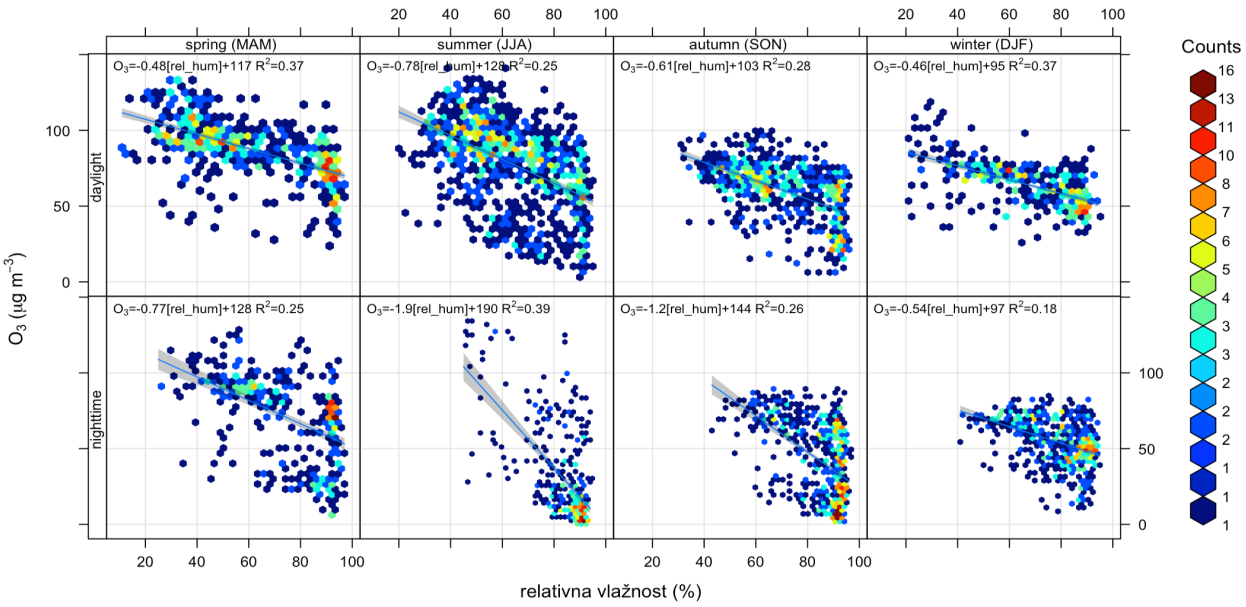
Slika 3.2.2.2. Sezonske korelacije između koncentracija lebdećih čestica PM_{10} i relativne vlažnosti.



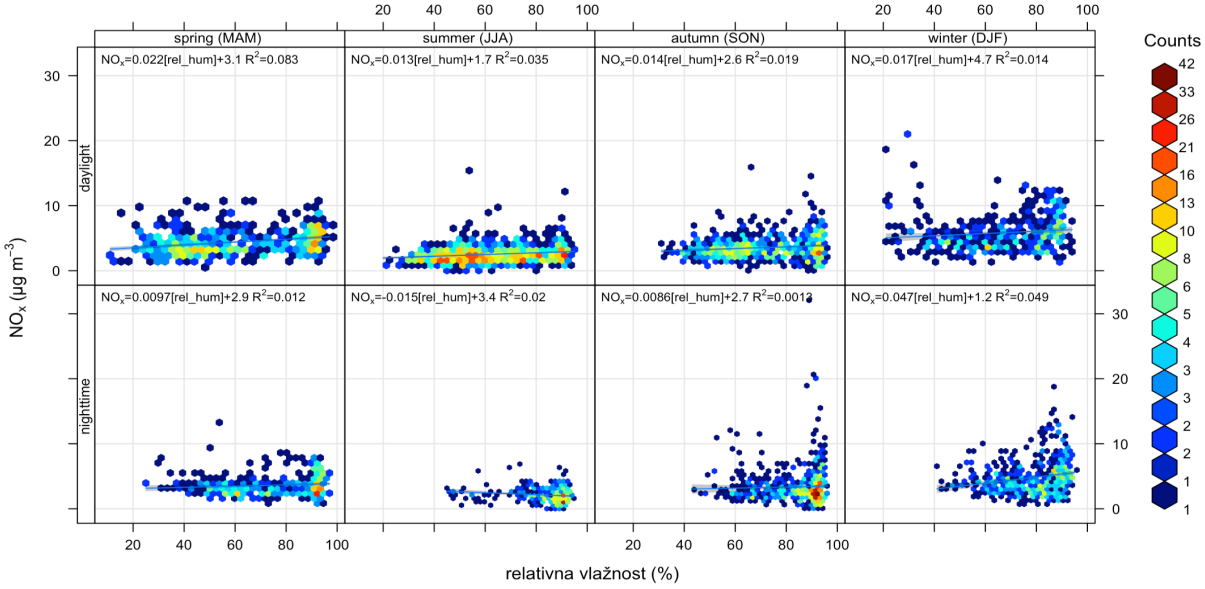
Slika 3.2.2.3. Sezonske korelacije između koncentracija sumporovog dioksida i relativne vlažnosti.



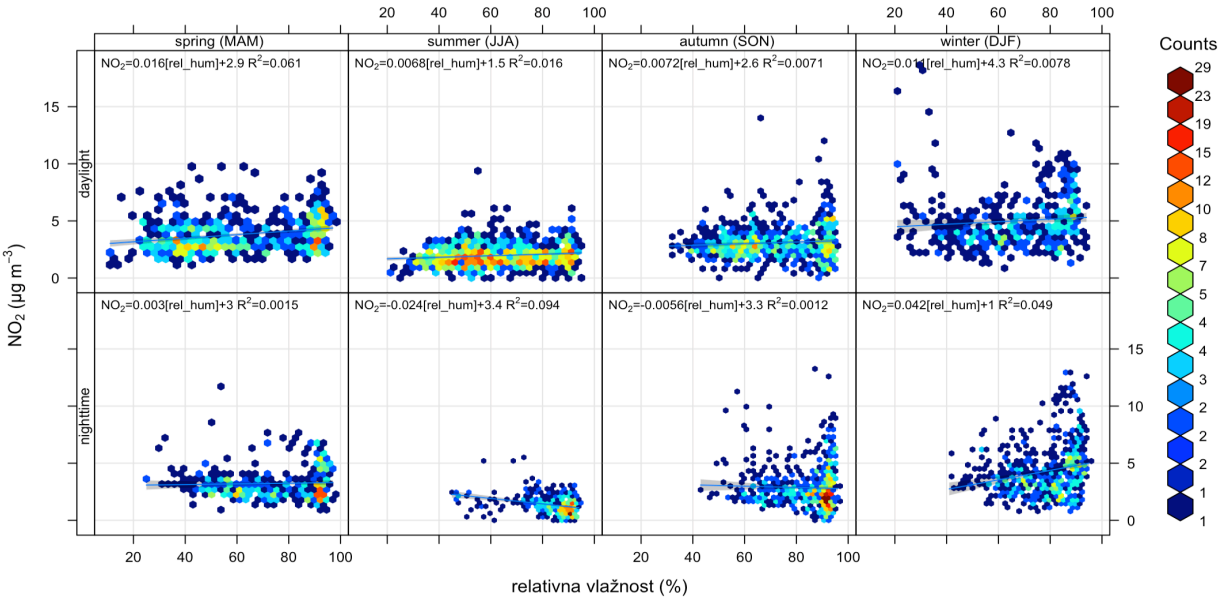
Slika 3.2.2.4. Sezonske korelacije između koncentracija ugljikovog monoksida i relativne vlažnosti.



Slika 3.2.2.5. Sezonske te dnevne i noćne korelacije između koncentracije ozona i relativne vlažnosti.



Slika 3.2.2.6. Sezonske te dnevne i noćne korelacije između koncentracija dušikovih oksida i relativne vlažnosti.



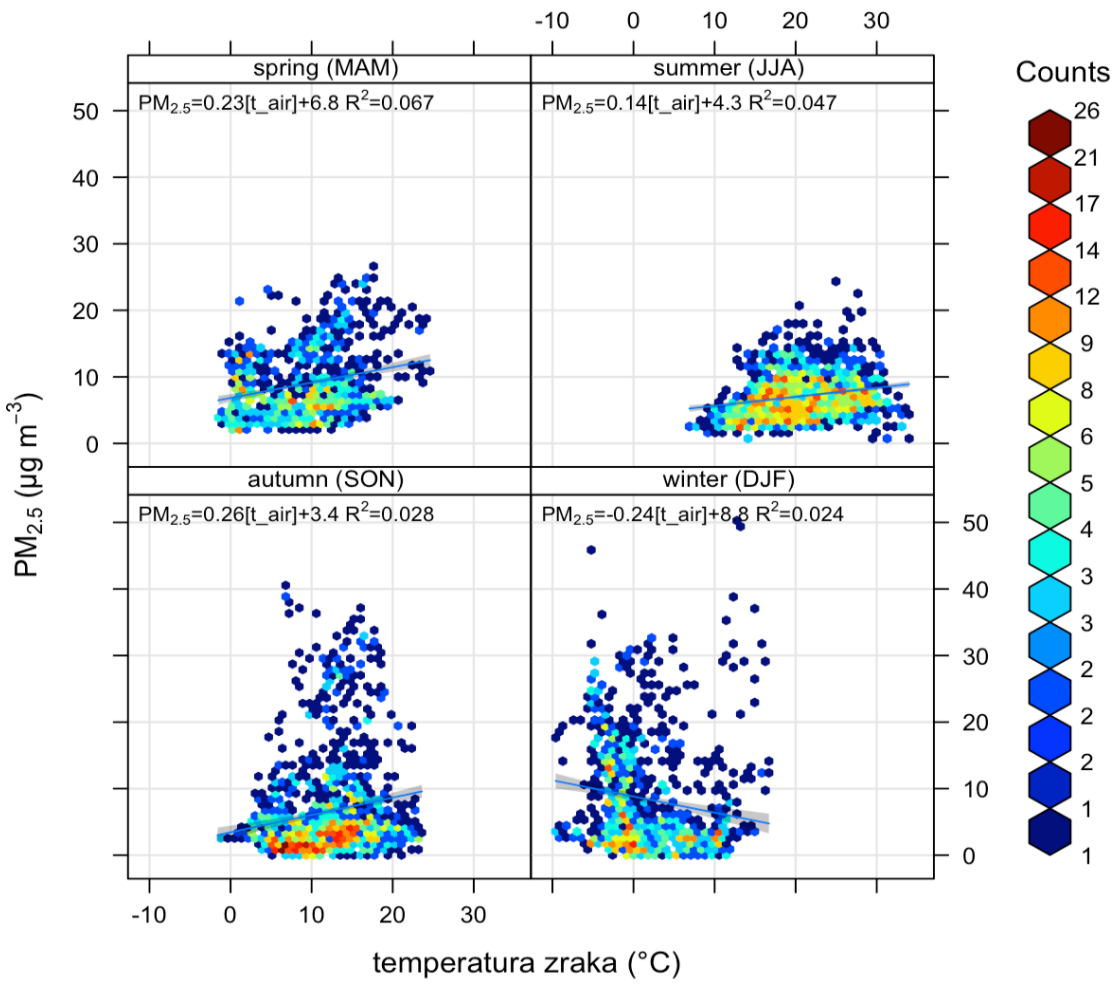
Slika 3.2.2.7. Sezonske te dnevne i noće korelacije između koncentracija dušikovog dioksida i relativne vlažnosti.

Na slikama 3.2.2.1. - 3.2.2.4 prikazane su sezonske korelacije između koncentracija onečišćujućih tvari i relativne vlažnosti, a na slikama 3.2.2.5. - 3.2.2.7. prikazane su sezonske te dnevne i noćne korelacije. Kada pogledamo sliku 3.2.1., uočavamo

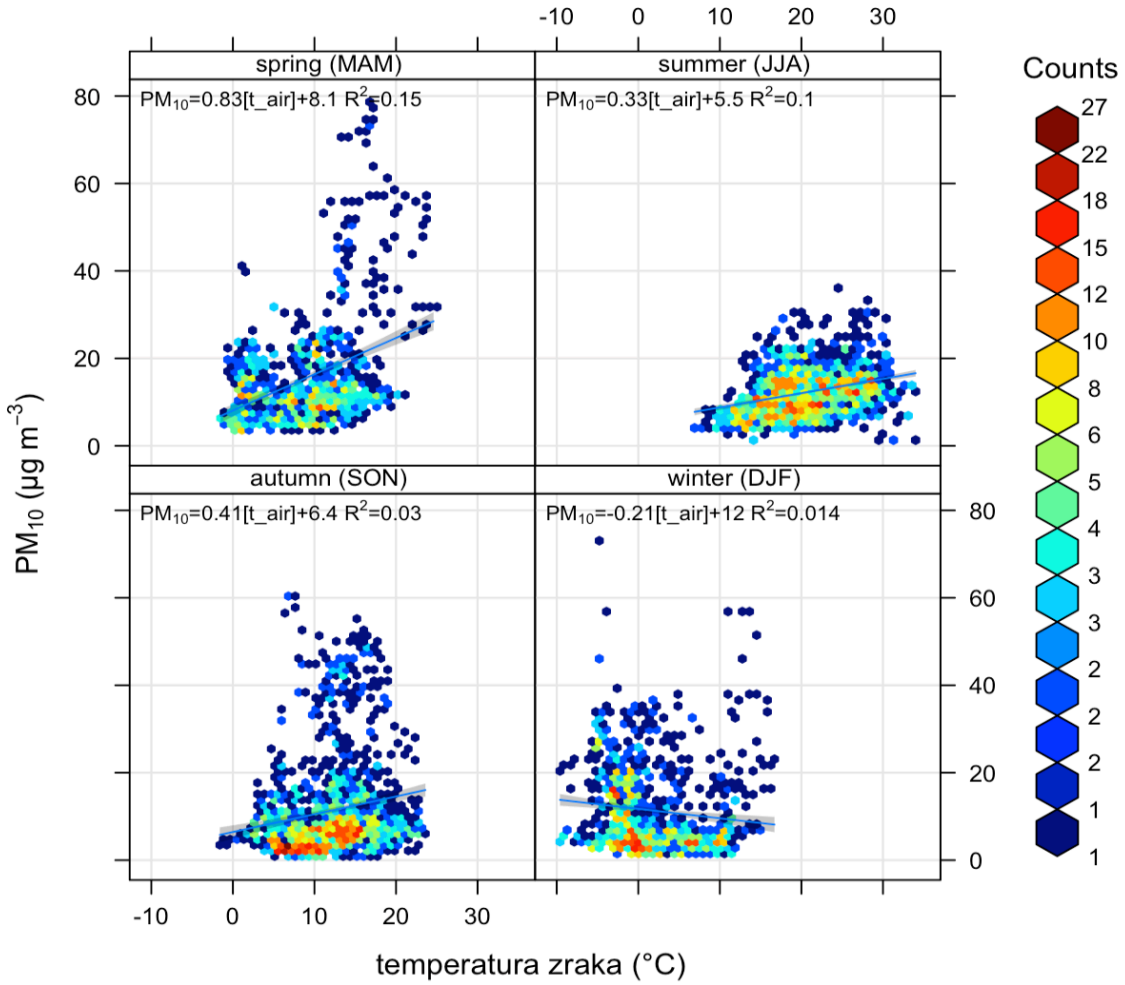
da je jedina jača korelacija između koncentracije ozona i relativne vlažnosti. Na slici 3.2.2.5. vidljivo je da su relativna vlažnost i O_3 negativno korelirani, što je posebno izraženo za ljetne noćne vrijednosti. Tijekom noći, kada su vjetrovi često slabiji, koncentracija ozona može ostati viša u neposrednoj blizini izvora primarnih onečišćujućih tvari, dok relativna vlažnost može biti viša zbog nižih noćnih temperatura. Međutim, bez obzira na manje vrijednosti koeficijenata korelacije između koncentracije $PM_{2.5}$, CO, O_3, NO_x i NO_2 i relativne vlažnosti, korelacije su značajne, odnosno relativna vlažnost utječe na koncentraciju navedenih onečišćujućih tvari.

3.2.3. Korelacija između koncentracija onečišćujućih tvari i temperature zraka

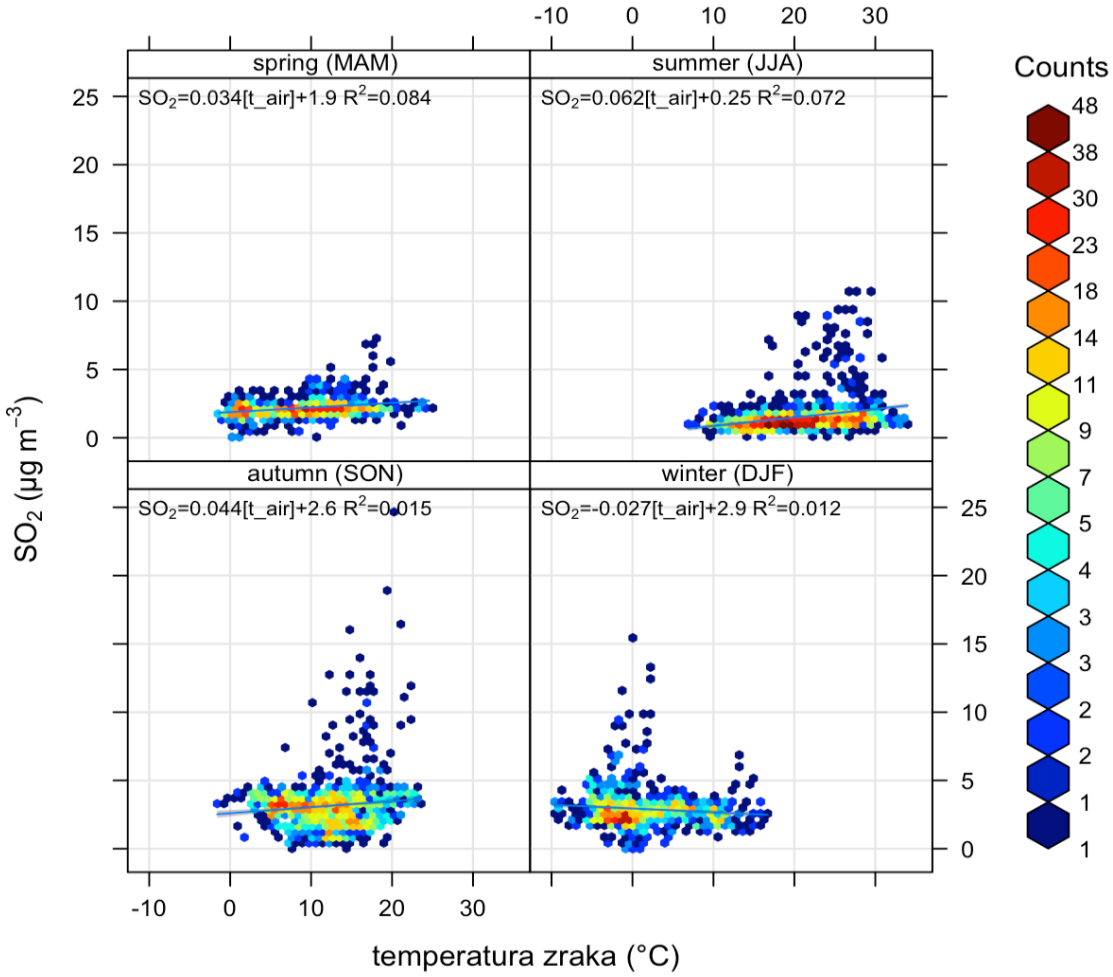
Na slikama 3.2.3.1. - 3.2.3.7. nalaze se korelacije između koncentracija onečišćujućih tvari i temperature zraka.



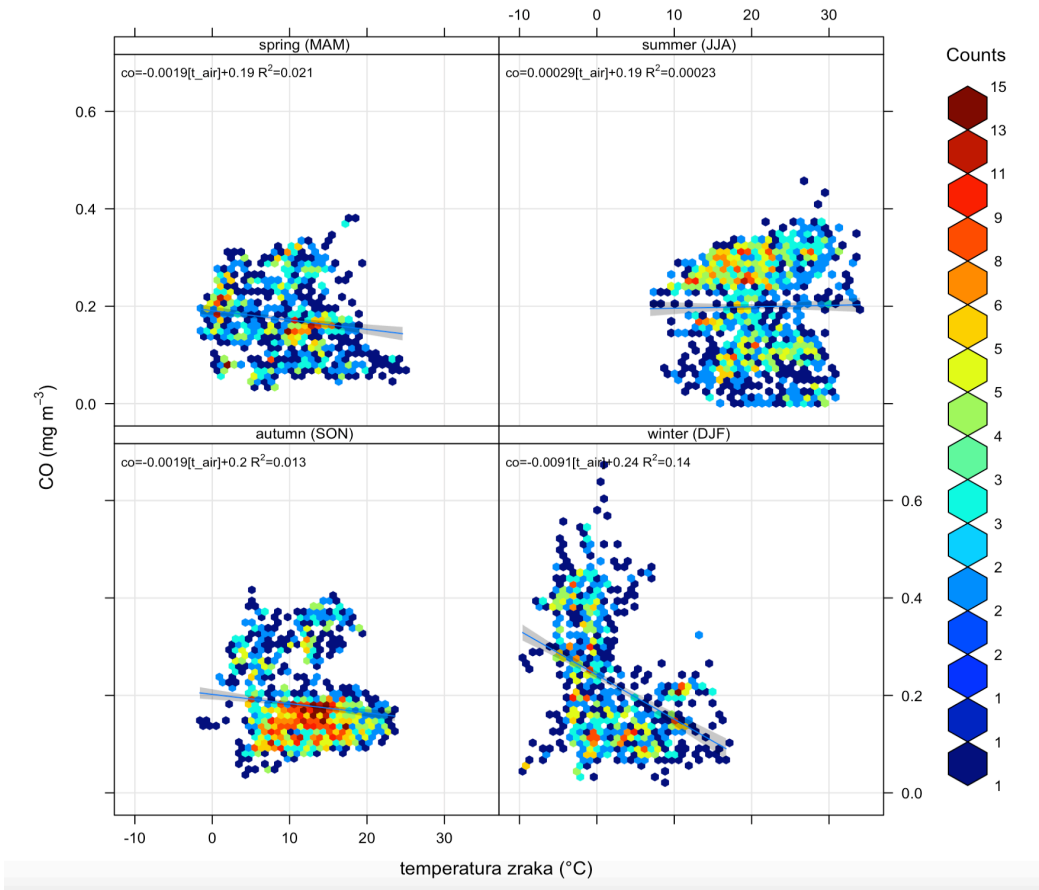
Slika 3.2.3.1. Sezonske korelacije između koncentracije lebdećih čestica $PM_{2.5}$ i temperature zraka.



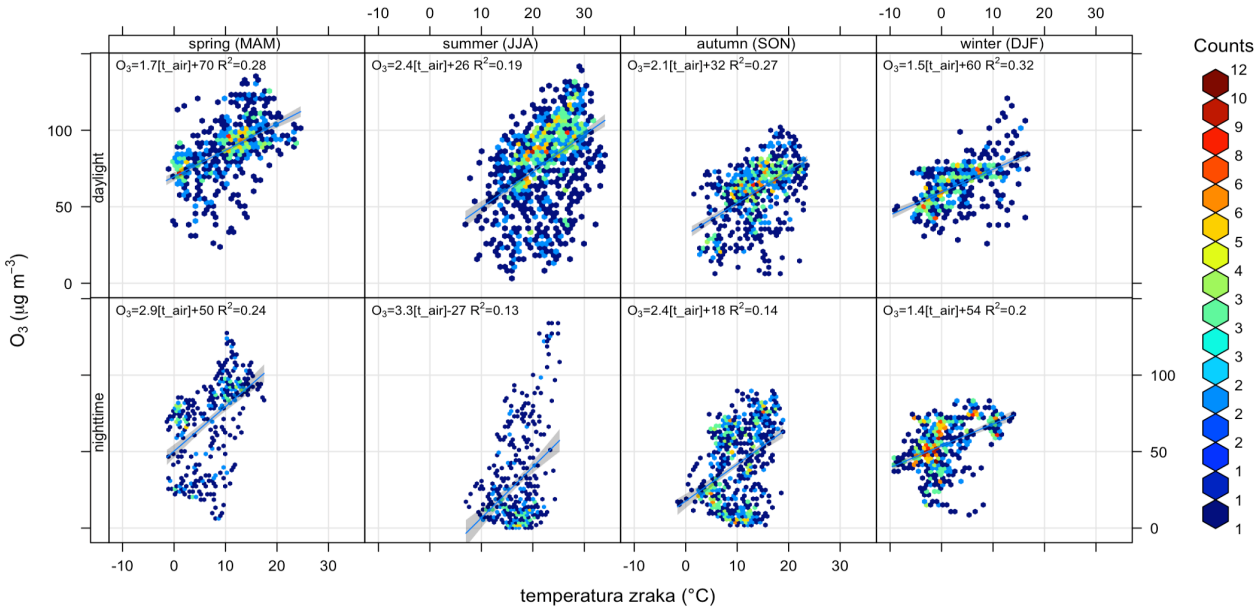
Slika 3.2.3.2. Sezonske korelacije između koncentracija lebdećih čestica PM_{10} i temperature zraka.



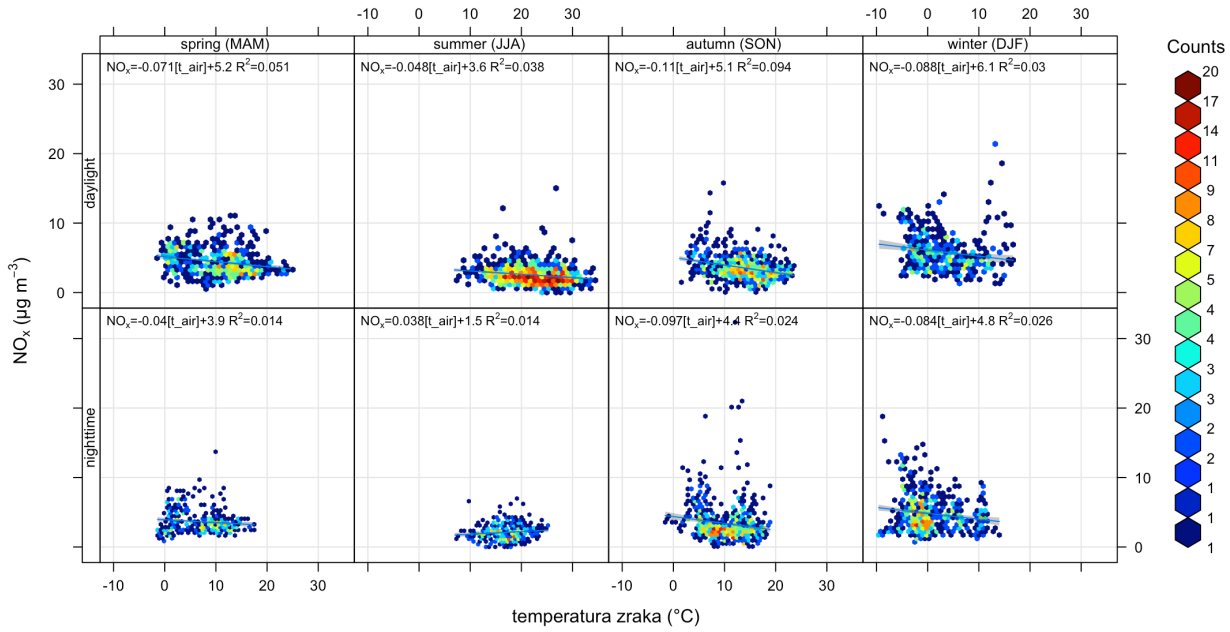
Slika 3.2.3.3. Sezonske korelacije između koncentracija sumporovog dioksida i temperature zraka.



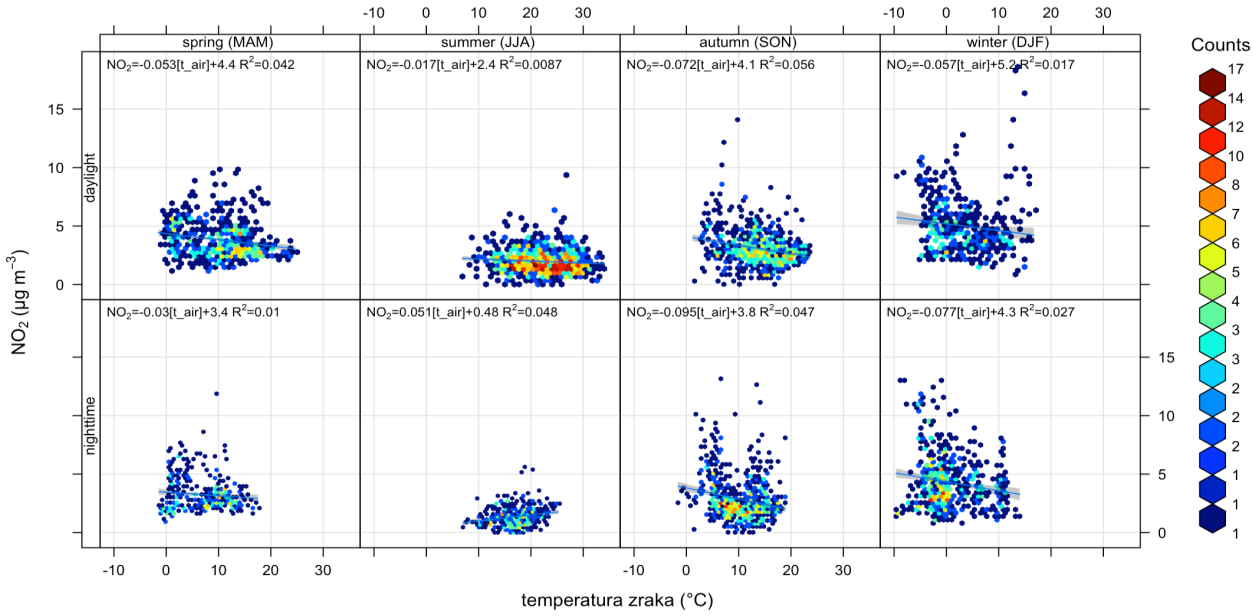
Slika 3.2.3.4. Sezonske korelacije između koncentracija ugljikovog monoksida i temperature zraka.



Slika 3.2.3.5. Sezonske te dnevne i noćne korelacije između koncentracija ozona i temperature zraka.



Slika 3.2.3.6. Sezonske te dnevne i noćne korelacije između koncentracija dušikovih oksida i temperature zraka.



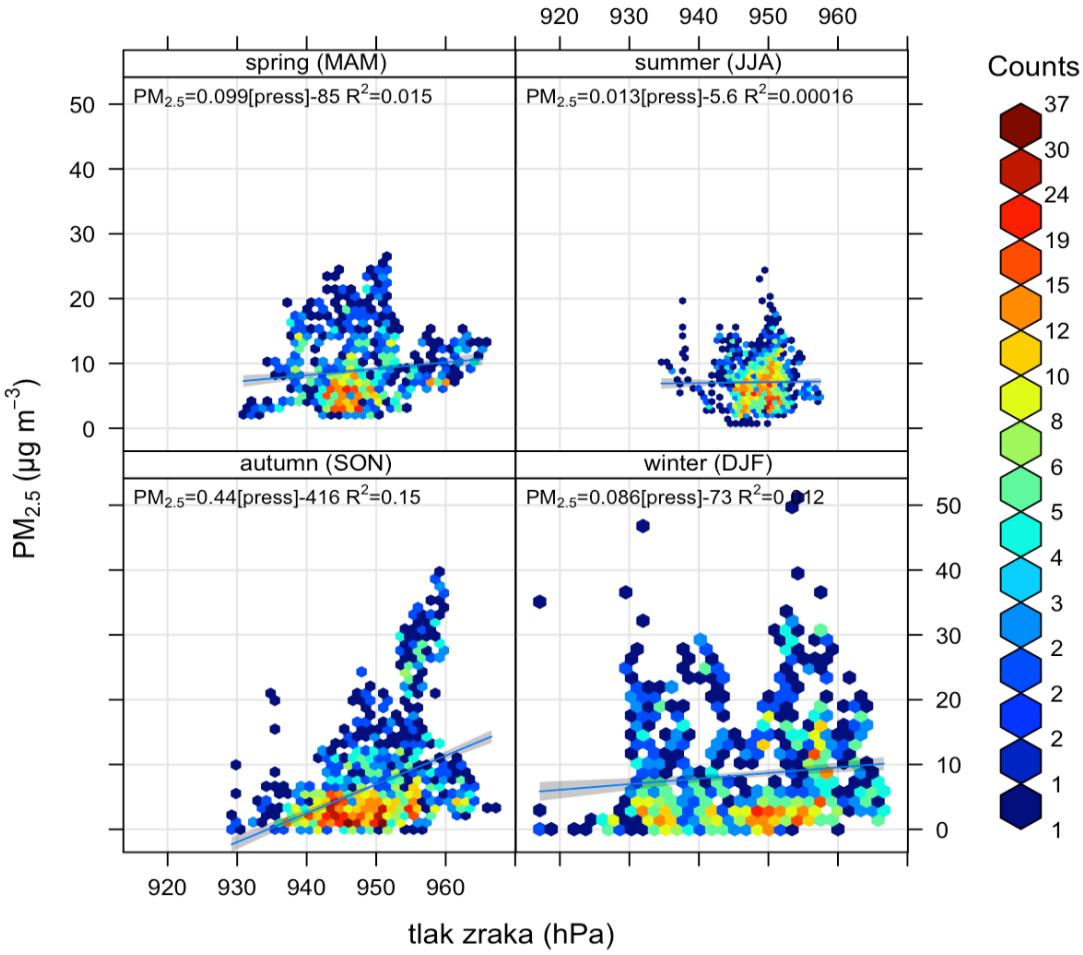
Slika 3.2.3.7. Sezonske te dnevne i noćne korelacije između koncentracija dušikovog dioksida i temperature zraka.

Na slikama 3.2.3.1. - 3.2.3.4 prikazani su sezonske korelacije između koncentracija onečišćujućih tvari i temperature zraka, a na slikama 3.2.3.5. - 3.2.3.7. prikazane

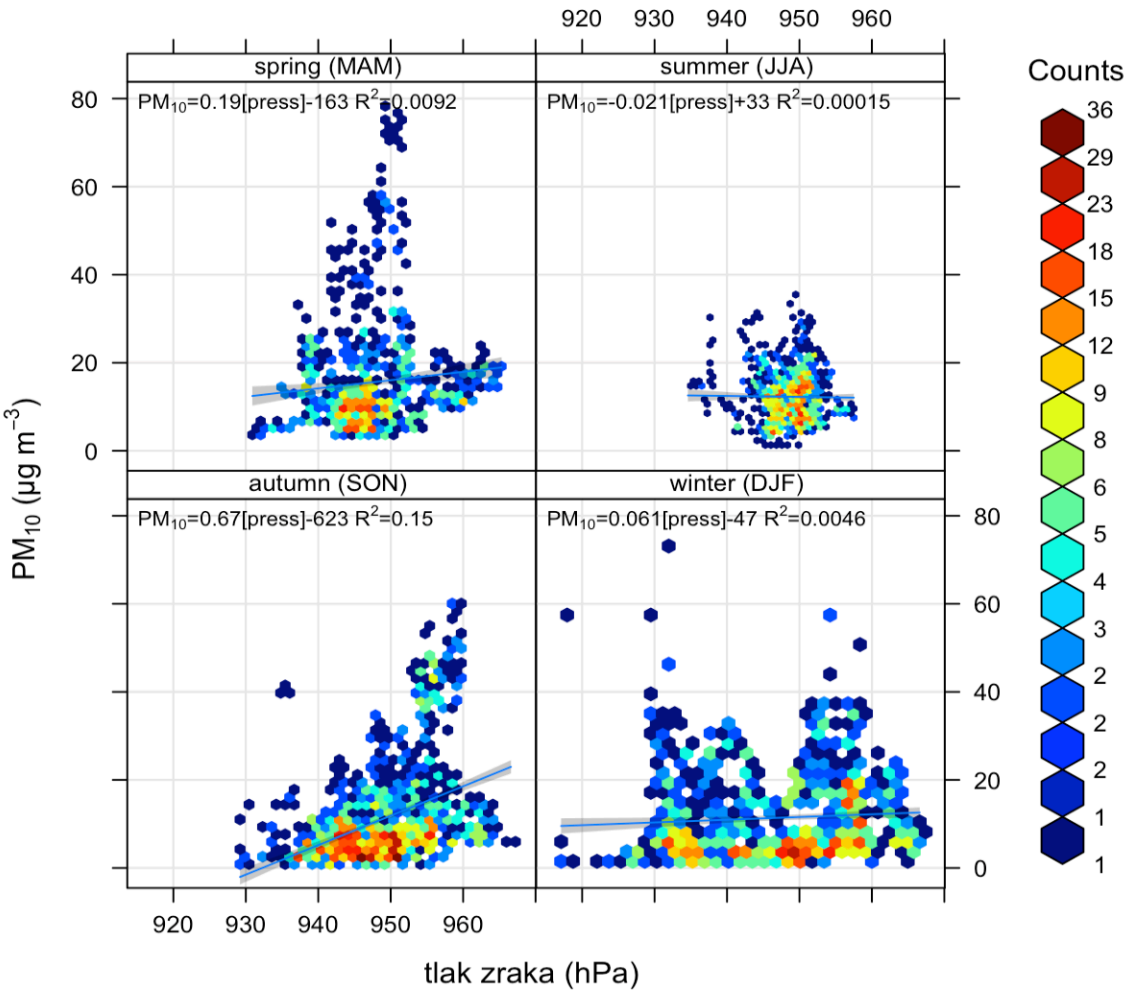
su sezonske te dnevne i noćne korelacije. Na slici 3.2.1. vidi se da je najjača pozitivna korelacija, kada je u pitanju korelacija između meteorološkog elementa i onečišćujućih tvari, između temperature zraka i ozona. Na slici 3.2.3.5. vidimo da je korelacija najjača ljeti tijekom noći. Noću se ozon koji je stvoren tijekom dana zadržava se u nižim slojevima atmosfere. Budući da noću temperatura zraka opada, atmosferski slojevi se stabiliziraju što dovodi do akumulacije O_3 u nižim slojevima. Osim toga, tijekom noći uvjeti za disperziju zraka manje su povoljni nego tijekom dana što rezultira zadržavanjem ozona u blizini izvora. Nešto manja, negativna, korelacija uočljiva je između CO (tijekom zime) i temperature zraka (slika 3.2.3.4.). Topli zrak lakše se diže što dovodi do bržeg raspršivanja i samim tim manjih koncentracija CO dok je u hladnijim mjesecima atmosferska cirkulacija sporija što dopušta veću akumulaciju onečišćenja i povećanje koncentracije CO. Tijekom zime restorani, hoteli i ostali objekti koji se nalaze u blizini mjerne postaje koriste grijanje (peći na drva), a procesi izgaranja dovode do povećanih koncentracija CO. Osim toga, signifikantne korelacije su i između PM_{10}, SO_2, NO_x i NO_2 iako su vrijednosti koeficijenta korelacije manji u odnosu na vrijednosti koeficijente korelacije između CO i O_3 s temperaturom zraka.

3.2.4. Korelacije između koncentracija onečišćujućih tvari i tlaka zraka

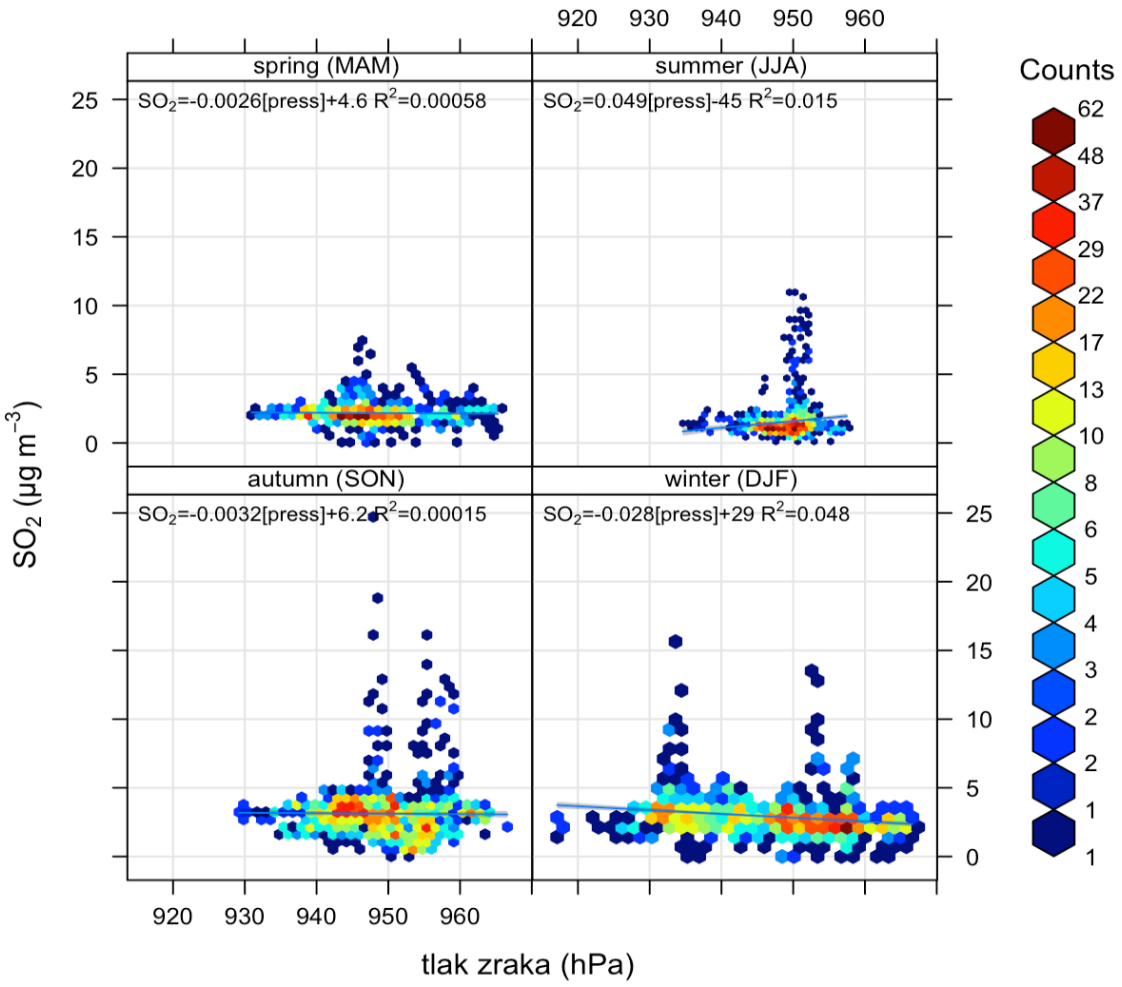
Na slikama 3.2.4.1. - 3.2.4.7. prikazane su korelacije između koncentracija onečišćujućih tvari i tlaka zraka.



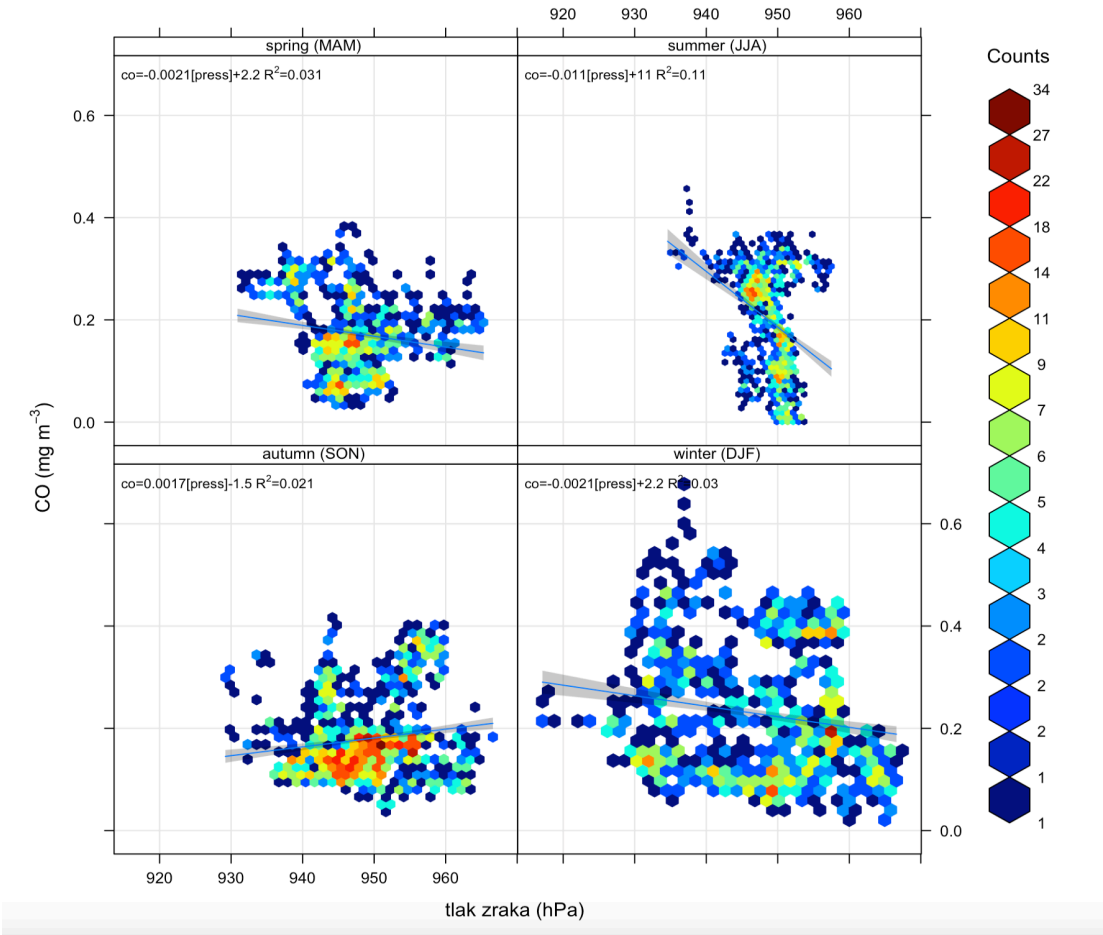
Slika 3.2.4.1. Sezonske korelacije između koncentracija lebdećih čestica $PM_{2.5}$ i tlaka zraka.



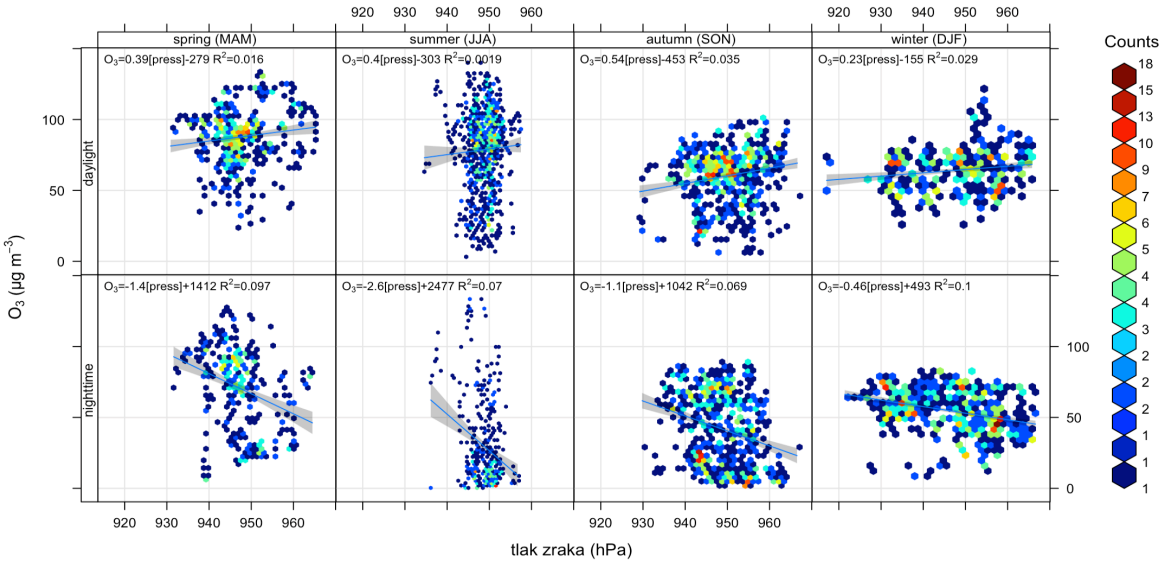
Slika 3.2.4.2. Sezonske korelacije između koncentracija lebdećih čestica PM_{10} i tlaka zraka.



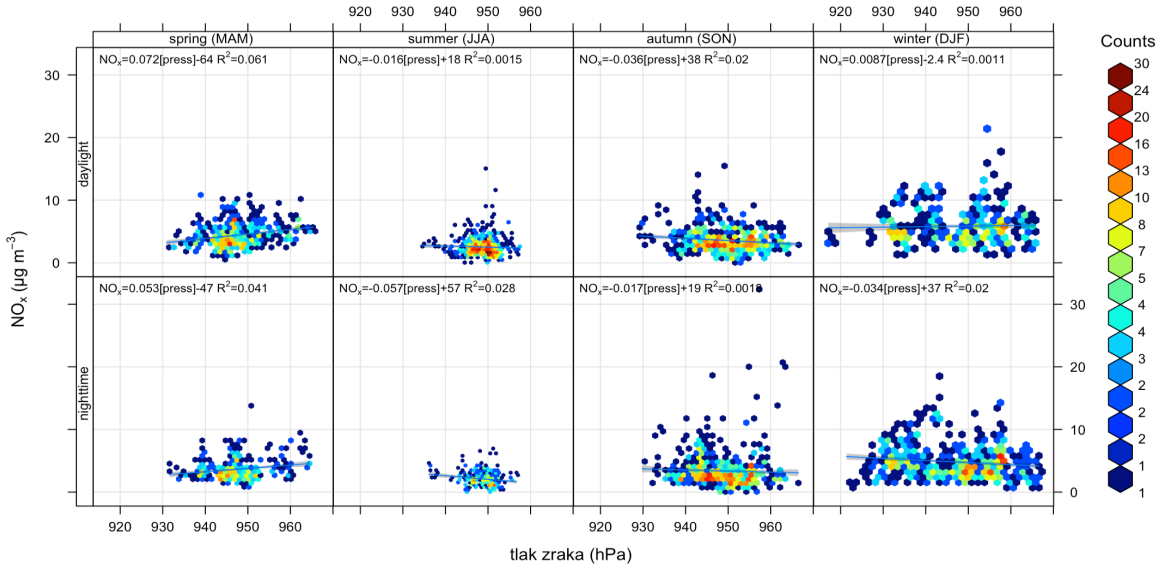
Slika 3.2.4.3. Sezonske korelacije između koncentracija sumporovog dioksida i tlaka zraka.



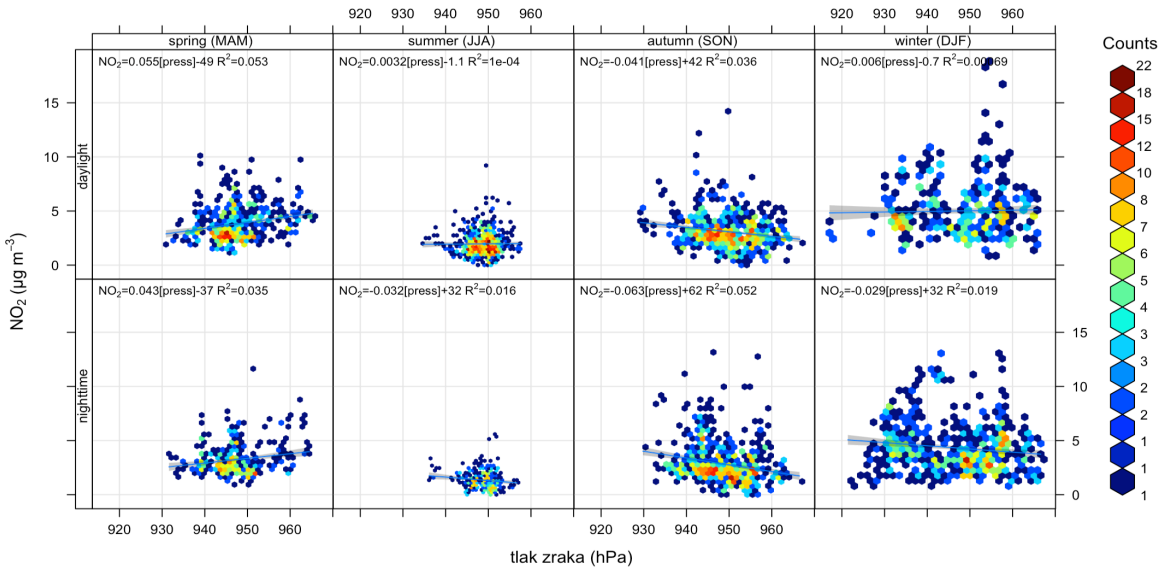
Slika 3.2.4.4. Sezonske korelacije između koncentracija ugljikovog monoksida i tlaka zraka.



Slika 3.2.4.5. Sezonske te dnevne i noćne korelacije između koncentracija ozona i tlaka zraka.



Slika 3.2.4.6. Sezonske te dnevne i noćne korelacije između koncentracija dušikovih oksida i tlaka zraka.



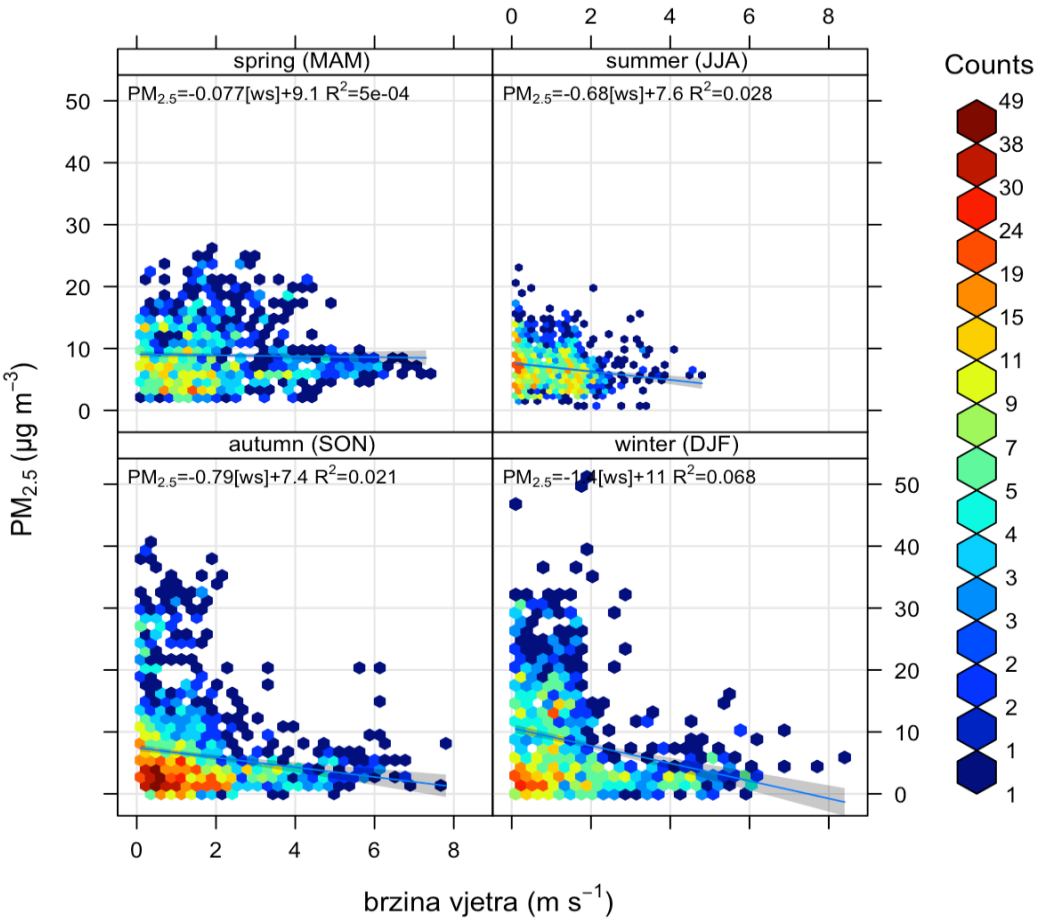
Slika 3.2.4.7. Sezonske te dnevne i noćne korelacije između koncentracija dušikovog dioksida i tlaka zraka.

Na slikama 3.2.4.1. - 3.2.4.4. prikazane su sezonske korelacije između koncentracija onečišćujućih tvari i tlaka zraka, a na slikama 3.2.4.5. - 3.2.4.7. sezonske te dnevne i noćne korelacije. Kada pogledamo sliku 3.2.1., vidimo da postoje slabe pove-

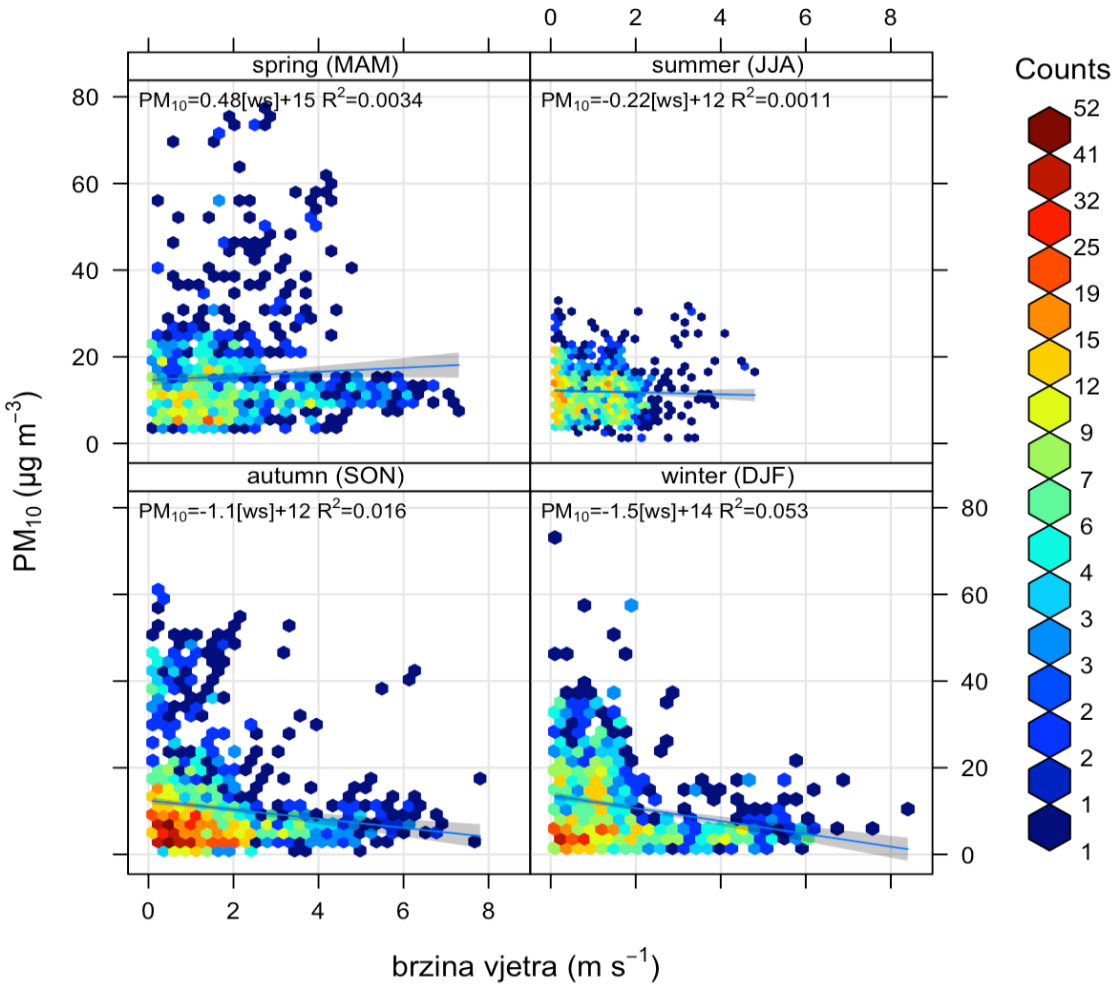
zanosti između koncentracija CO (ljeti) i tlak zraka te slabe povezanosti između koncentracija lebdećih čestica $PM_{2.5}$ i PM_{10} (jesen) i tlaka zraka. Ljeti je česta azorska anticiklona (veći tlak). Povećani tlak zraka pridonosi većoj stabilnosti atmosfere, zrak je slojevit i manje podložan vertikalnom miješanju. To rezultira akumulacijom onečišćenja bliže površini zemlje. Jesen je razdoblje kada se mijenjaju vremenski uvjeti (niže temperature, povećanje vlažnosti). Te promjene mogu pogodovati rastu čestica od manjih prema većim, što ih čini težima i manje podložnima za disperziju u atmosferi. Osim toga, unatoč malim vrijednostima koeficijenata korelacije između svih ostalih onečišćujućih tvari i tlaka zraka, tlak zraka utječe na koncetraciju svih polutanata.

3.2.5. Korelacije između koncentracija onečišćujućih tvari i brzine vjetra

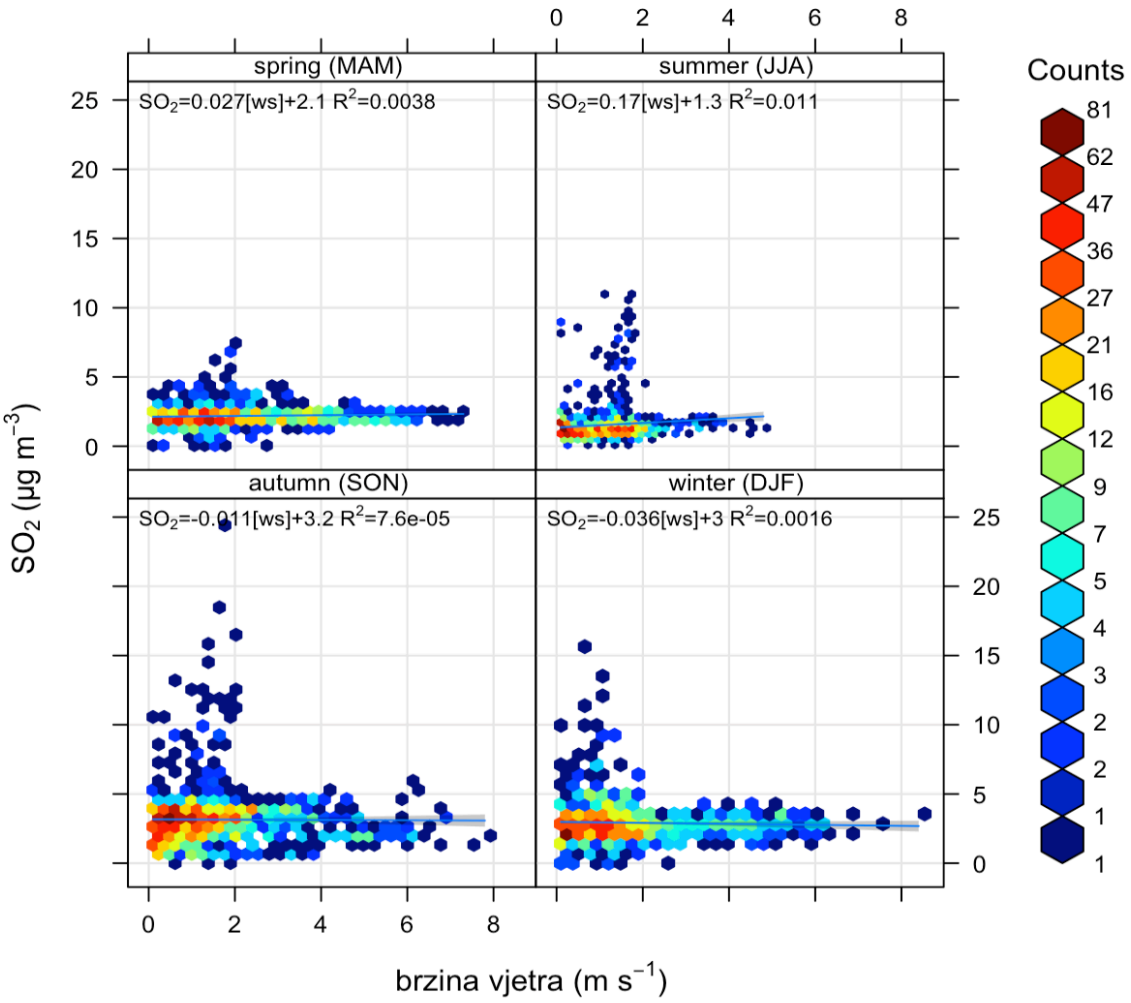
Na slikama 3.2.5.1. - 3.2.5.7. nalaze se korelacije između koncentracija onečišćujućih tvari i brzine vjetra.



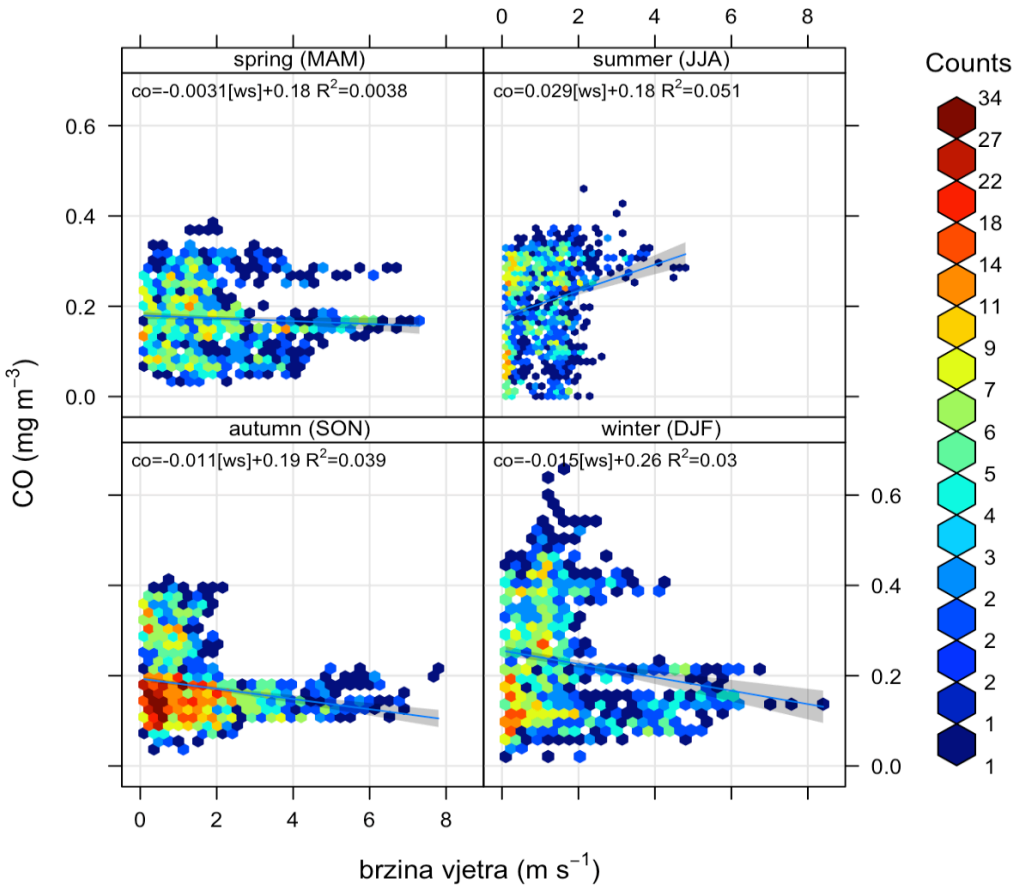
Slika 3.2.5.1. Sezonske korelacije između koncentracija lebdećih čestica $PM_{2.5}$ i brzine vjetra.



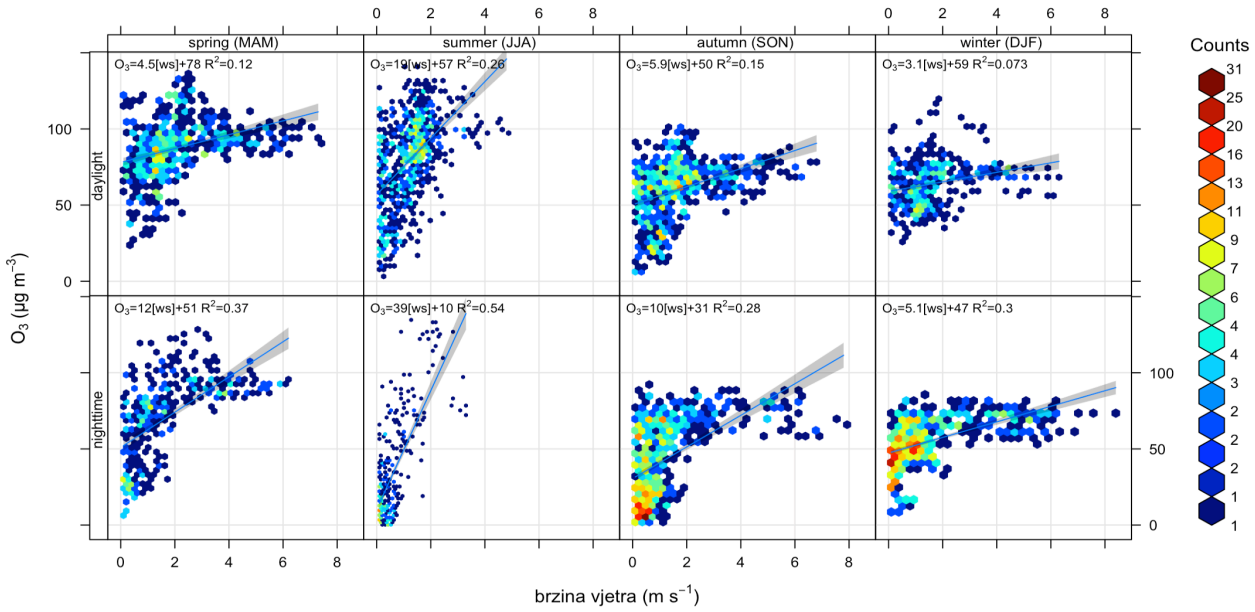
Slika 3.2.5.2. Sezonske korelacije između koncentracija lebdećih čestica PM_{10} i brzine vjetra.



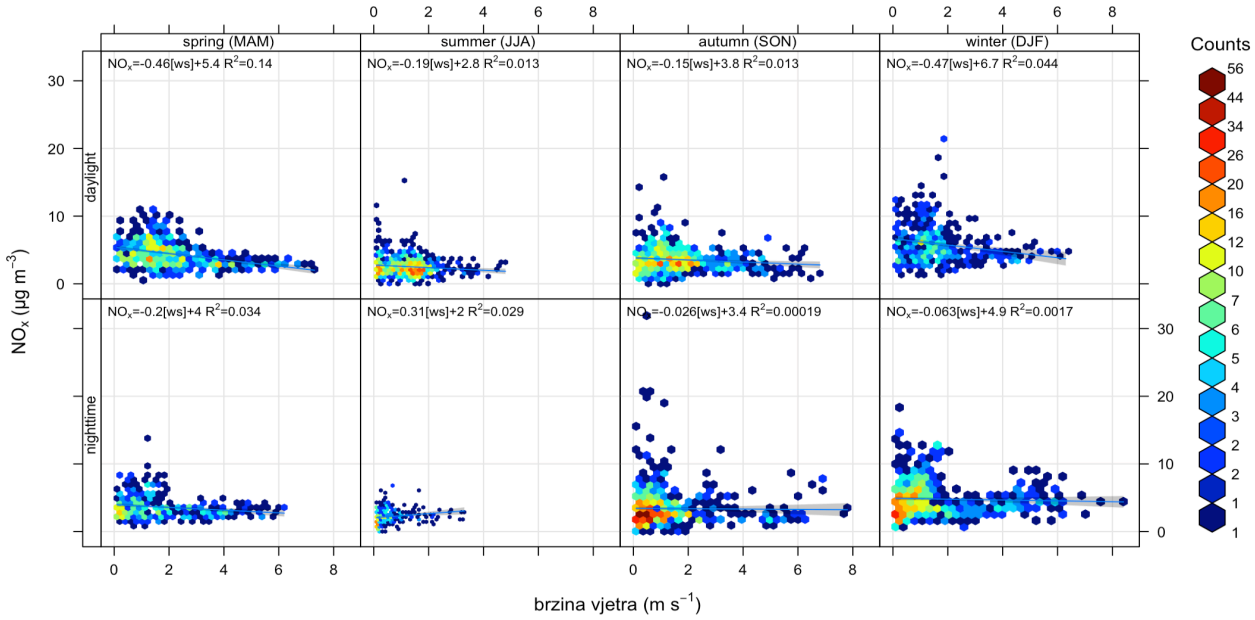
Slika 3.2.5.3. Sezonske korelacije između koncentracija sumporovog dioksida i brzine vjetra.



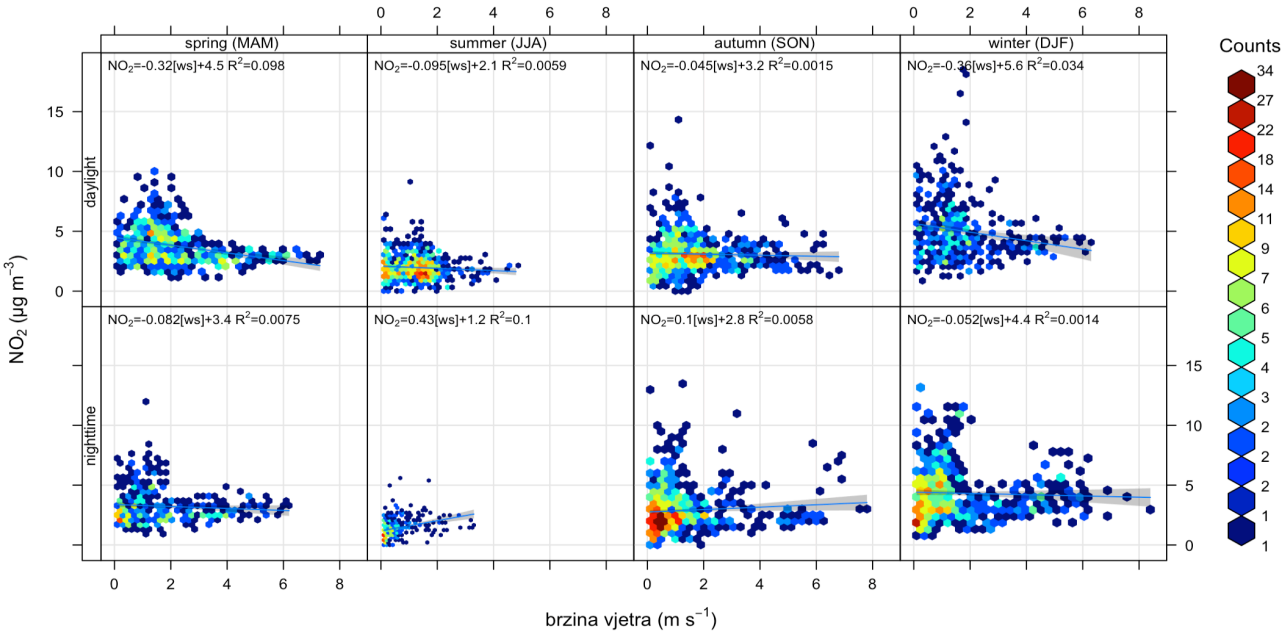
Slika 3.2.5.4. Sezonske korelacije između koncentracija ugljikovog monoksida i brzine vjetra.



Slika 3.2.5.5. Sezonske te dnevne i noćne korelacije između koncentracija ozona i brzine vjetra.



Slika 3.2.5.6. Sezonske te dnevne i noćne korelacije između koncentracija dušikovih oksida i brzine vjetra.



Slika 3.2.5.7. Sezonske te dnevne i noćne korelacije između koncentracija dušikovog dioksida i brzine vjetra.

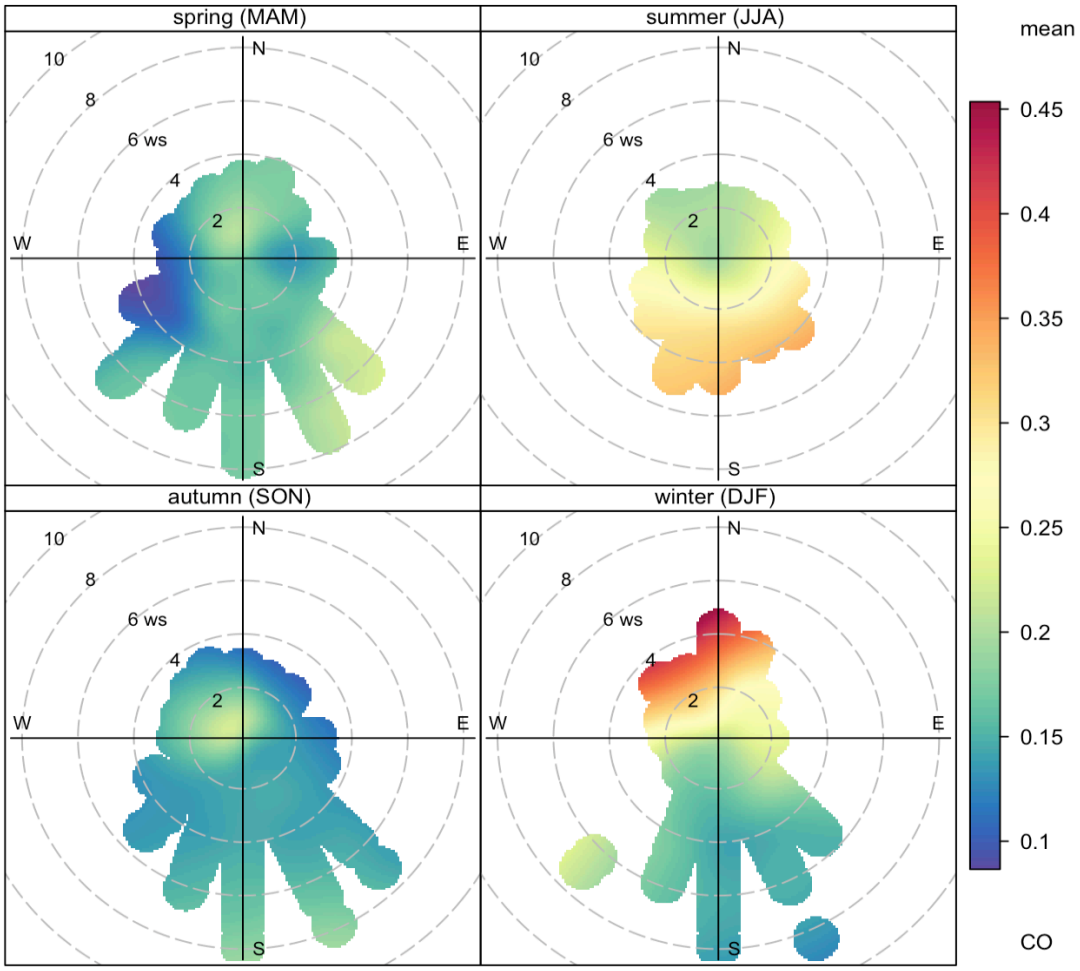
Na slikama 3.2.5.1. - 3.2.5.4. nalaze se sezonske korelacije između koncentracija onečišćujućih tvari i brzine vjetra, a na slikama 3.2.5.5. do slike 3.2.5.7. sezonske te

dnevne i noćne korelacije. Vidljive su umjereno dobre povezanosti između brzine vjetra i koncentracije ozona (slika 3.2.1. i slika 3.2.5.5.). Promjene u brzini vjetra mogu ukazivati na promjene meteoroloških uvjeta kao što su frontalni sustavi, ciklone i anticiklone. Ti uvjeti utječu na transport i distribuciju onečišćenja, uključujući ozon i druge onečišćujuće tvari. Ljeti je korelacija između brzine vjetra i koncentracije O_3 posebno izražena jer se tada povećava promet zbog turizma što povećava emisiju onečišćujućih tvari, a brzina vjetra utječe na transport onečišćujućih tvari i stvaranje ozona, što rezultira pozitivnom korelacijom. Kod ostalih polutanata uočava se većinom opadanje koncentracije s porastom brzine vjetra što ukazuje na ventilaciju (provjetravanje).

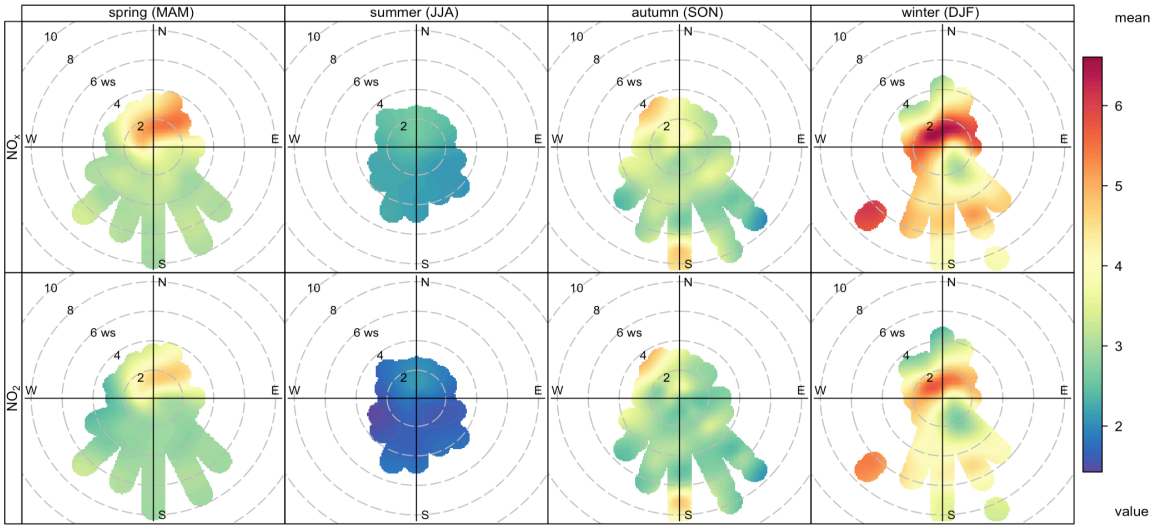
3.3. Polarni grafički prikaz

Funkcijom polarPlot nacrtani su polarni grafički prikazi ovisnosti koncentracije onečišćujućih tvari o smjeru i brzini vjetra.

Na slikama 3.3.1 – 3.3.5 prikazana je ovisnost koncentracije onečišćujućih tvari o smjeru i brzini vjetra u polarnom grafu. Izvori CO (slika 3.3.1), kao i izvori NO_x i NO_2 (slika 3.3.2.) nalaze se sjeverno od postaje tijekom zimskih mjeseci. Sjeverno od postaje nalazi se niz odmarališta (Snow Hill, Tesla's Gastro House Plitvice i drugi) koji koriste izvore CO kao što su peći na drva, kamini, plinski bojleri i štednjaci. Povećane koncentracije NO_2 i NO_x također su posljedica izgaranja fosilnih goriva, drva i drugih biloših materijala.

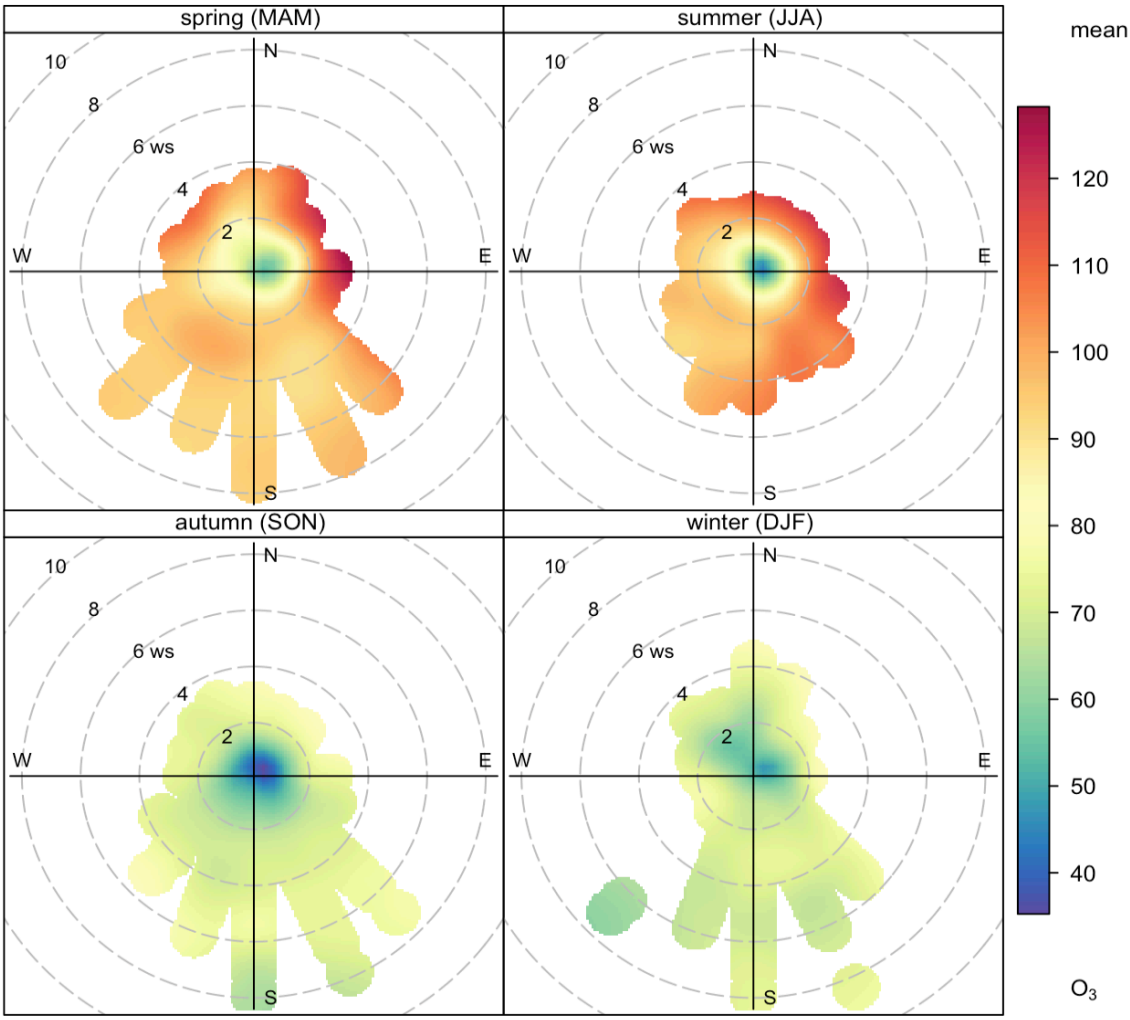


Slika 3.3.1. Sezonski polarni prikaz raspdjele koncentracije CO (mg/m³) u ovisnosti o smjeru i brzini vjetra.



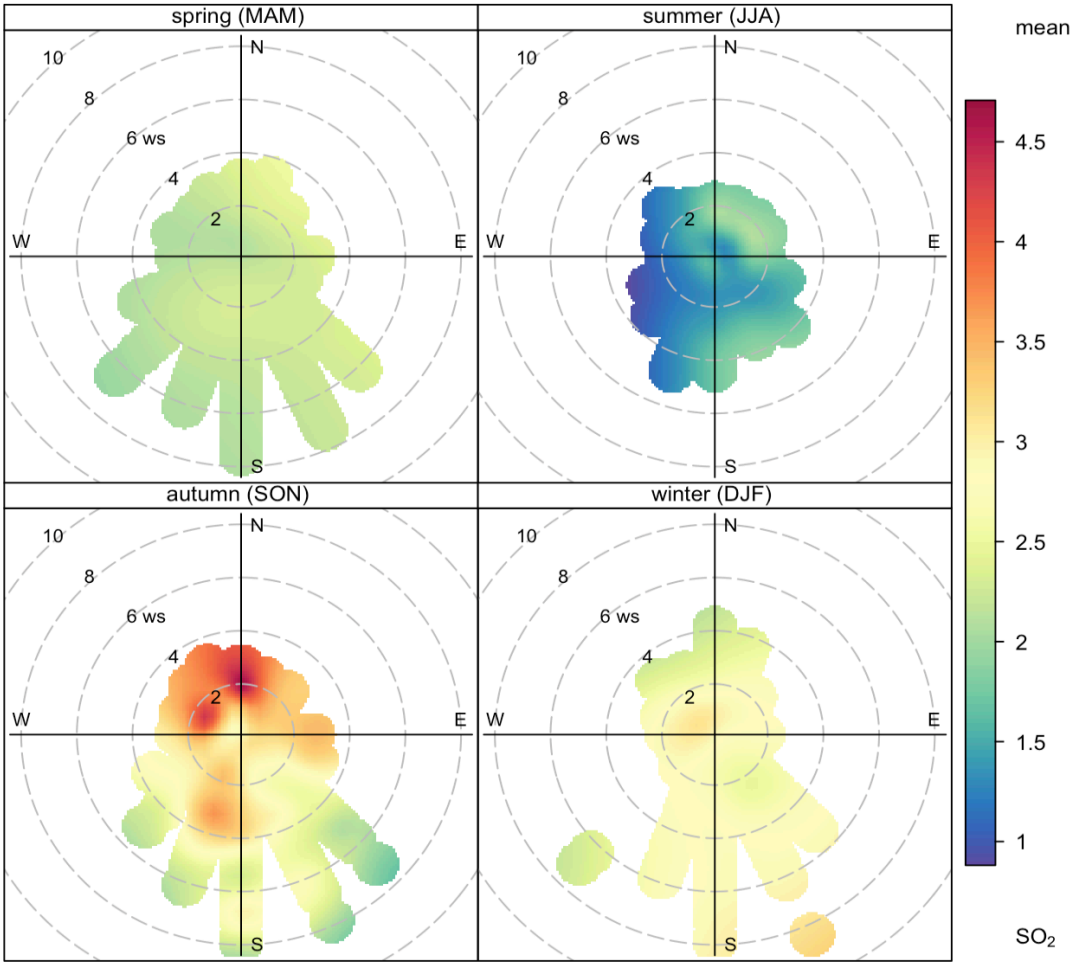
Slika 3.3.2. Sezonski polarni prikazi raspodjele koncentracija NO_x i NO_2 (μg/m³) u ovisnosti o smjeru i brzini vjetra.

Koncentracije ozona najviše su tijekom proljeća i zime (slika 3.3.3.) što je u skladu sa slikom 3.1.4b.. U svakoj sezoni vidljiva je najniža koncentracija točno za mjernu postaju što ukazuje na to da su ozon ili njegovi prekursori do mjernog mjesta stigli advekcijom. To je također u skladu s rezultatima prikazanim na slici 3.2.5.5. iz koje je vidljiv porast koncentracije ozona s porastom brzine vjetra (tj. s porastom intenziteta advekcije).

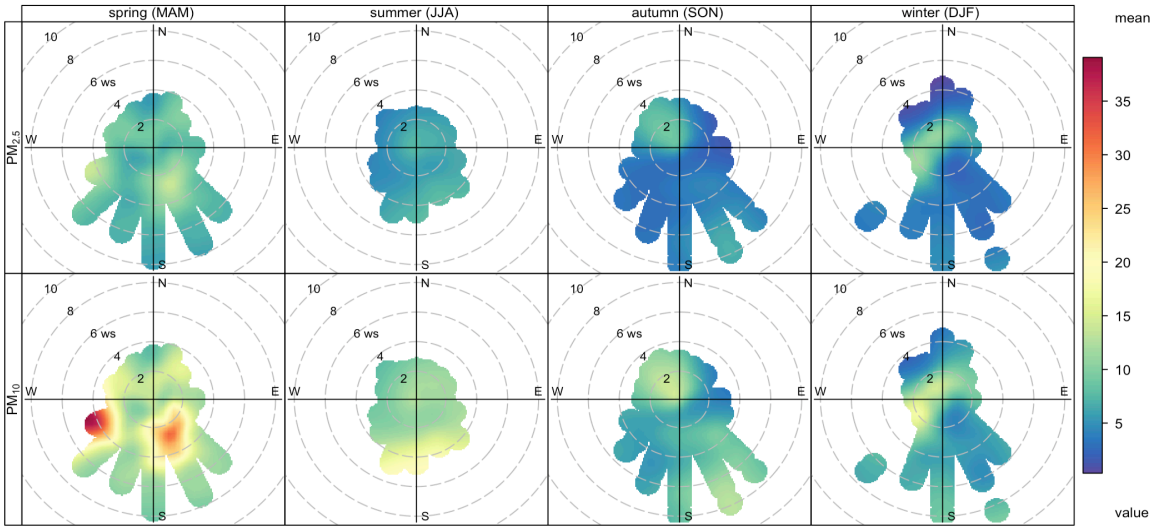


Slika 3.3.3. Sezonski polarni prikaz koncentracija O_3 (μg/m^3) u ovisnosti o smjeru i brzini vjetra.

Na slici 3.3.4. nalazi se polarni grafički prikaz raspodjele koncentracije sumporovog dioksida u ovisnosti o smjeru i brzini vjetra. Najviše koncentracije javljaju se ujesen jer opadanja lišća i dekompozicija organske materije u tlu može osloboditi sumpor koji je prisutan u prirodi. Na slici 3.1.5b. vidi se veliki skok u koncentraciji SO_2 s kolovoza na rujan jer u većim dijelovima svijeta, jesen označava početak grijanja. Koriste se goriva poput ugljena, nafte i drva za grijanje što dovodi do povećanih koncentracija SO_2.



Slika 3.3.4. Sezonski polarni prikaz raspodjele koncentracije SO_2 (μg/m³) u ovisnosti o smjeru i brzini vjetra.



Slika 3.3.5. Sezonski polarni prikaz raspodjele koncentracija $PM_{2.5}$ i PM_{10} u ovisnosti o smjeru i brzini vjetra.

Usporedbom koncentracija lebdećih čestica $PM_{2.5}$ i PM_{10} (slika 3.3.5.) uočavamo da su koncentracije PM_{10} u svim sezonama veće. Čestice $PM_{2.5}$ i PM_{10} imaju različit kemijski sastav: čestice $PM_{2.5}$ sadrže više organskih materijala i prvenstveno potječu od prometa dok su čestice PM_{10} i mineralne prirode. Osim toga, različiti izvori emisija oslobađaju različite veličine čestica. Na primjer, izgaranje fosilnih goriva oslobađa čestice $PM_{2.5}$ zbog kompleksnih kemijskih reakcija dok građevinske aktivnosti ili erozija tla emitiraju čestice PM_{10}.

U proljeće su vidljiva dva značajnija izvora PM_{10} lebdećih čestica. Prirodni procesi poput rasta biljaka i cvjetanja i oslobađaju pelud i dodaju čestice u zrak, ljudi provode više vremena na otvorenom što uključuje aktivnosti koje podižu prašinu i doprinose povećanim koncentracijama.

4. Zaključak

Posljednjih nekoliko desetljeća, čak i stoljeća, čovjek svojim aktivnostima konstantno onečišćuje okoliš, vodu, zrak i tlo. Stopa rasta svjetske populacije je oko 1,1 % godišnje i zato je od iznimne važnosti pronaći optimalan način za očuvanje zraka, okoliša, a prije svega ljudskog zdravlja kako bi Zemlja i dalje bila planet na kojemu je život moguć. U današnje vrijeme postoje razne organizacije (WHO, EPA, EEA i dr.) koje prate kvalitetu zraka. U Hrvatskoj se provodi monitoring kvalitete zraka čiji su glavni ciljevi praćenje razina onečišćenja u naseljenim područjima i ruralnim sredinama. Tako se osiguravaju preduvjeti za ostvarivanje politike zaštite zraka i donošenje odgovarajućih mjera kako ne bi došlo do prekomjernog onečišćenja koje utječe na ljudsko zdravlje, a isto tako i na okoliš.

Analizirajući satne validirane koncentracije CO, NO_x, NO_2, SO_2, O_3, $PM_{2.5}$ i PM_{10} na Plitvičkim jezerima, prema WHO smjernicama, koncentracija svih onečišćujućih tvari u promatranom razdoblju bila je ispod preporučenih maksimalnih vrijednosti te stoga na području Plitvičkih jezera u tom razdoblju nije bilo štetnih učinaka po ljudsko zdravlje. Prema AQI (*air quality index*), ozon je jedina onečišćujuća tvar koje pripada kategoriji "nepovoljan za osjetljive grupe", dok sve druge onečišćujuće tvari pripadaju kategoriji zadovoljavajuće kvalitete zraka koja ne predstavlja značajne rizike za zdravlje. Koncentracije CO, SO_2, O_3, $PM_{2.5}$, NO_x i NO_2 posljedica su antropogenih izvora kao što su ložišta, ispušni plinovi iz motornih vozila i sl., dok $PM_{2.5}$ i PM_{10} potječu od ljudskih djelatnosti i od bioloških izvora kao što su opadanje lišća, cvjetanje i pelud.

Korelacije između onečišćujućih tvari i meteoroloških elemenata pokazale su kako su meteorološki elementi utjecali na koncentracije polutanata. Određene korelacije imale su malu vrijednost koeficijenta korelacije no ipak su značajno utjecale na koncentracije onečišćujućih tvari (signifikantni koeficijent korelacije je brojčano malen malen zbog velikog broja podataka). Temperatura i tlak zraka kao i brzina vjetra, najznačajnije su utjecali na koncentraciju onečišćujućih tvari (utjecaj na koncentraciju gotovo svih polutanata). Ljeti tokom noći, utjecaj temperature zraka na koncentraciju ozona je najizraženiji jer se ozon, koji je stvoren preko dana, preko noći zadržava u nižim slojevima što rezultira visokom koncentracijom. Osim toga, temperatura zraka uvelike utječe i na koncentraciju ugljikovog monoksida. Ljeti su uočene niže koncen

tracije ugljikovog monoksida jer se topli zrak lakše diže što dovodi do bržeg razrjeđivanja koncentracija polutanata, a samim tim i manjih koncentracija CO u nižim slojevima, dok je u hladnijim mjesecima uočena viša koncentracija jer je atmosferska cirkulacija slabija što dopušta veću akumulaciju onečišćenja. Tlak zraka utjecao je na koncentracije svih polutanata. Pri visokom tlaku, zrak je manje podložan vertikalnom mješanju što rezultira akumulacijom onečišćenja bliže površini Zemje. Vjetar, odnosno promjene u brzini vjetra ukazuju na promjene meteoroloških uvjeta koji utječu na transport i distribuciju onečišćenja.

No, rezime svega prethodno navedenog dovodi do zaključka da je koncentracija onečišćujućih tvari u zraku na područje Plitvičkih jezera niska te ne predstavlja opasnosti po ljudsko zdravlje.

Dodatak

POPIS KRATICA:

DHMZ - Državni hidrometeorološki zavod

WHO - World Health Organization

EPA - Agencija za zaštitu okoliša

EEA - Europska organizacija za zaštitu okoliša

AQI - indeks kvalitete zraka

SO_2 - sumporov dioksid

CO - ugljikov monoksid

NO_X - dušikovi oksidi

NO_2 - dušikov dioksid

O_3 - ozon

$PM_{2.5}$ - lebdeće čestice promjera manjeg od 2.5 μm

PM_{10} - lebdeće čestice promjera manjeg od 10 μm

UV - ultraljubičasto

Literatura:

Air Quality Guide for Ozone (2015)
Dostupno na: https://www.airnow.gov/sites/default/files/2021-03/air-quality-guide_ozone_2015.pdf [31. kolovoza 2023.]

Babić, V. (2015) Izvori i svojstva NO_x spojeva. Završni rad. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Dostupno na: https://repozitorij.fkit.unizg.hr/islandora/object/fkit%3A143/datastream/PDF/view [12. kolovoza 2023.]

Bajić, A., Đuričić, V. (1995) Percipitation chemistry and atmospheric processes in the forested part of Croatia, *Springer*, 85, str. 1955–1960

Carslaw, D. C., Ropkins, K., (2012) openair - An R package for air quality data analysis. *Environmental Modelling & Software*, 27-28, 52-61

Čanić Š., K., Vidić, S., Klaić B., Z. (2009) Precipitation chemistry in Croatia during the period 1981–2006, *Journal of Environmental Monitoring,* vol. 11, str. 839–851

DURAG GROUP (2023) EDM 180
Dostupno na: https://www.durag.com/en/product-filter-837.htm?productID=EDM%20180 [15. kolovoza 2023.]

Expert environmental (2023) GRIMM - Model EDM180 - Environmental Dust Monitor for Approved PM Measurements (AMS)
Dostupno na: https://www.environmental-expert.com/products/grimm-model-edm180-environmental-dust-monitor-for-approved-pm-measurements-ams-699121 [15. kolovoza 2023.]

Gavazzi, A. (1919) Prilozi za limnologiju Plitvica. Prirodoslovna istraživanja Hrvatske i Slavonije, Zagreb, 14, 37 pp.

Grahovac, D. (2011) R programski jezik - osnovne informacije i pregled mogućnosti Dostupno na: http://www.mathos.unios.hr/statistika/Vjezbe/prezentacijaR.pdf [15. kolovoza 2023.]

Jeričević, A., Džaja G., V., Telišman P., M., Vidič S., Bloemen H. (2016) Analyses of urban and rural particulate matter mass concentrations in Croatia in the period 2006–2014. *Geofizika,* vol. 33, str. 158-181

Jiang, S-Y., Ma, A., Ramachandran, S. (2018) Negative Air Ions and Their Effects on Human Health and Air Quality Improvement. *Internacional Journal of Molecular Sciences [online]*, vol. (19), str. 1-19
Dostupno na: https://doi.org/10.3390/ijms19102966 [6. studenog 2023.]

Klaić, Z. B., Rubinić, J., Kapelj, S., (2018) Review of research on Plitvice Lakes, Croatia in the fields of meteorology, climatology, hydrology, hydrogeochemistry and physical limnology , Review paper vol. (35), str. 119-269.
Dostupno na 10.15233/gfz.2018.35.9 [12. kolovoza 2023.]

Kovačić-Andrić, E., Matasović, B., Radanović, T., Šrajer-G., M. (2019) Low Threat by Sulphate Particles and Ozone on Tufa at Plitvice Lakes National Park. *Springer Nature Switzerland,* vol. 284, str 1-8

Kvaliteta zraka u Republici Hrvatskoj (2018)
Dostupno na: https://iszz.azo.hr/iskzl/podatak.htm?pid=257 [1. ožujka 2023.]

Kvaliteta zraka u Republici Hrvatskoj (2019)
Dostupno na: https://iszz.azo.hr/iskzl/podatak.htm?pid=257 [1. ožujka 2023.]

Kvaliteta zraka u Republici Hrvatskoj (2020)
Dostupno na: https://iszz.azo.hr/iskzl/podatak.htm?pid=257 [1. ožujka 2023.]

Kvaliteta zraka u Republici Hrvatskoj (2023)
Dostupno na: https://iszz.azo.hr/iskzl/help.htm [12. kolovoza 2023.]

Mihalić, E. (2021) Smog. Završni rad. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, kemijski odsjek
Dostupno na: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:459684 [6. studenog 2023.]

Najbolji citati: Citati o prirodi i ekologiji (2021)
Dostupno na: https://najboljicitati.com/citati-o-prirodi-i-ekologiji/ [30. kolovoza 2023.]

Petrik, M. (1958) Prinosi hidrologiji Plitvica. Poljoprivredni nakladni zavod, Zagreb,. str. 49-171.

Pokos, V. (2020) Modeli kvalitete zraka. Završni rad: Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet
Dostupno na: https://repozitorij.gfv.unizg.hr/islandora/object/gfv%3A508/datastream/PDF/view [12. kolovoza 2023.]

Šimić, I., Godec, R., Belišić, I., Davila, S. (2018) Masene koncentracije ugljika u zraku na području Nacionalnog parka Plitvička jezera. *Journal of Chemists and Chemical Engineers* 67(13): str. 127-133

TELEDYNE API (2023a) Model T100
Dostupno na: https://www.teledyne-api.com/products/sulfur-compound-instruments/t100 [15. kolovoza 2023.]

TELEDYNE API (2023b) Model T200
Dostupno na: https://www.teledyne-api.com/products/nitrogen-compound-instruments/t200 [15. kolovoza 2023.]

TELEDYNE API (2023c) Model T400
Dostupno na: https://www.teledyne-api.com/products/oxygen-compound-instruments/t400 [15. kolovoza 2023.]

Udovičić, M., Baždarić, K., Bilić-Zulle, L., Petrovečki, M. (2007) Što treba znati kada izračunavamo koeficijent korelacije?: Tumačenje i značajnost koeficijenta korelacije. *Biochemia Medica,* 17(1), 13.

Vrbanek, D. (2020) Analiza kvalitete zraka u gradu Zaboku. Diplomski rad: Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet
Dostupno na: https://repozitorij.gfv.unizg.hr/islandora/object/gfv%3A539/datastream/PDF/view [12. kolovoza 2023.]

Vrijemeradar: Smog: Kako nastaje opasno zagađenje? (2021)
Dostupno na: https://www.vrijemeradar.hr/vijesti-o-vremenu/smog-dim-i-magla-kako-nastaje-opasno-zagadjenje--d8547de4-9d84-41e3-8b30-21b8a894c855 [13. kolovoza 2023.]

WHO global air quality guidelines: particulate matter ($PM_{2.5}$ and PM_{10}), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide: executive summary (2021) Dostupno na: https://www.who.int/europe/publications/i/item/9789240034433 [19. kolovoza 2023.]