

Smog

Mihalić, Ema

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:459684>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-25**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Ema Mihalić

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

SMOG

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za fizikalnu kemiju

Mentor rada: prof. dr. sc. Tajana Begović

Zagreb, 2021. godina

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

2. kolovoza 2021.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

24. rujna 2021.

Mentor rada: prof. dr. sc. Tajana Begović

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VII
§ 1. UVOD.....	VIII
1.1. Smog.....	viii
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME	X
2.1. Atmosfera i kemija atmosfere	X
2.1.1. <i>Sastav atmosfere i atmosfersko onečišćenje</i>	<i>x</i>
2.1.2. <i>Temperaturni profil atmosfere i temperaturna inverzija</i>	<i>xi</i>
2.1.3. <i>Kemijske i fotokemijske reakcije u atmosferi</i>	<i>xiv</i>
2.1.4. <i>Ioni i radikali u atmosferi</i>	<i>xviii</i>
2.2. Vrste smoga i njegovo nastajanje	XX
2.2.1. <i>„Klasični“ smog</i>	<i>xx</i>
2.2.2. <i>Fotokemijski smog.....</i>	<i>xx</i>
2.2.3. <i>Mehanizam nastajanja fotokemijskog smoga.....</i>	<i>xxi</i>
2.3. Onečišćenje smogom i prevencija daljnjeg zagađenja.....	xxvii
2.3.1. <i>Efekti smoga.....</i>	<i>xxvii</i>
2.3.2. <i>Sprječavanje nastanka smoga.....</i>	<i>xxviii</i>
§ 3. LITERATURNI IZVORI.....	XXXI

§ Sažetak

U ovom radu je opisano nastajanje smoga te njegov utjecaj na okoliš i čovjeka. Prisutnost zagađivača koji uzrokuju nastanak smoga uvelike je određena dinamičkim procesima koji se stalno odigravaju u atmosferi. Da bi se bolje razumjelo zagađenje zraka bitno je poznavati promjenu temperature sa visinom jer ta informacija čini jednu od osnova za podjelu atmosfere u slojeve. Temperatura zraka u troposferi bi sa visinom trebala padati no u prirodi se često događa da raste, pa se u tim slučajevima govori da postoji temperaturna inverzija i atmosfera se tada nalazi u izrazito stabilnim uvjetima što je loše s aspekta zagađenja zraka jer ne može doći do raspršenja zagađivača. Kemija atmosfere je vrlo složena i teško je proučavati reakcije koje se u njoj zbivaju zbog nemogućnosti simuliranja uvjeta na tako velikim visinama. Molekule i atomi u atmosferi sudjeluju u fotokemijskim reakcijama apsorbirajući čestice elektromagnetskog zračenja. Za nastanak smoga bitne su fotokemijske reakcije. U procesima u atmosferi sudjeluju i vrlo reaktivne, nestabilne vrste poput iona, pobuđenih molekula i radikala. Najučestaliji primjer zagađenja zraka koji je prisutan u mnogim gradovima diljem svijeta je smog. Postoje dvije vrste smoga: „klasični“ smog i fotokemijski smog. Klasični smog je karakterističan za hladniju, vlažnu klimu i predstavlja mješavinu dima, magle i sumporovog dioksida koja ima reducirajuće djelovanje. Fotokemijski smog nastaje kao posljedica izgaranja fosilnih goriva čime se u atmosferu otpuštaju dušikovi oksidi, ugljikovodici i ugljikov monoksid koji se pod utjecajem sunčeve svjetlosti brzo pretvaraju u sekundarne zagađivače poput ozona, organskih nitrata i oksidiranih ugljikovodika, te zbog toga djeluje kao oksidirajuće sredstvo. Smog ima štetni utjecaj na vegetaciju, ljudsko zdravlje te pridonosi onečišćenju atmosfere i oštećuje razne materijale zbog čega se aktivno radi na kontroli emisije zagađivača i pokušavaju se pronaći učinkovite mjere kako bi se spriječilo daljnje zagađenje.

§ 1. UVOD

1.1. Smog

Od početka naglog industrijskog i urbanog razvoja ljudskog društva u zrak se svakodnevno izbacuju ogromne količine različitih zagađivača što je dovelo do toga da je ugrožena čovjekova okolina i ekosustavi. Atmosfera zbog velikog kapaciteta i dinamične prirode može primiti sve plinovite i čestične zagađivače, no u određenim situacijama uzrokovanim vremenom taj kapacitet je naglo sužen što uzrokuje nagomilavanje zagađivača u određenom prostoru te nastaju tragične posljedice. Stalan rast koncentracije zagađivača dovodi do mijenjanja sastava zraka na lokalnom ali i globalnom nivou. Emisijom zagađivača dolazi do zagađenja atmosfere. Korištenje fosilnih goriva i industrijske aktivnosti uzrokuju otpuštanje jako velike količine čestičnih tvari i sumporovih oksida, a iz njih onda nastaje čitav niz drugih zagađivača anorganske i organske prirode. Automobili također predstavljaju vid zagađenja. Nepotpunim sagorijevanjem goriva nastaju znatne količine ugljikovog monoksida te se u atmosferu otpuštaju ugljikovodici koji mogu biti oksidirani. Na visokoj temperaturi dolazi do reakcije kisika sa inače inertnim dušikom te nastaje niz oksida dušika NO_x . Pod utjecajem Sunčeve svjetlosti, ti otpušteni oksidi međusobno reagiraju sa ugljikovodicima i ostalim zagađivačima iz benzina i stvaraju niz produkata koji su opasniji zagađivači od početnih reaktanata, te se oni nazivaju sekundarni zagađivači. Upravo je smog primjer sekundarnog zagađivača te kao takav ima štetno djelovanje.¹

Zagađenje zraka u gradovima često se naziva „smog“. Riječ smog nastala je u Engleskoj te je složenica riječi „*smoke*“ i „*fog*“ (*smoke*=dim, *fog*=magla). Smatra se da je riječ smog uveo znanstvenik H.A. Des Voeux, 1905. godine kako bi opisao atmosferske uvjete nad mnogim Britanskim gradovima. Izraz se koristio za opisivanje gradske magle u kojoj je veliki omjer krutih čestica i visoka koncentracija sumporovih i dušikovih plinovitih spojeva.

Poznate su dvije vrste smoga : „sumporni“ smog i fotokemijski smog. Sumporni smog se naziva još i „Londonski“ smog te nastaje kao posljedica izgaranja fosilnih goriva bogatih sumporom, posebice ugljena, odnosno kao posljedica visokih koncentracija oksida sumpora u zraku. Ovu vrstu smoga pogoršava vlaga i visoka koncentracija krutih čestica u zraku. Druga vrsta je fotokemijski smog, poznatiji kao „Los Angeleski“ smog koji se javlja u urbanim područjima gdje je gustoća prometa velika. Automobili uzrokuju emisiju štetnih tvari koje

prolaze kroz niz fotokemijskih reakcija u donjoj atmosferi. Smog uzrokuje smeđe obojenje atmosfere, smanjenu vidljivost, oštećenje vegetacije, iritaciju očiju i respiratorne probleme kod ljudi.²

§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

2.1. Atmosfera i kemija atmosfere

2.1.1. Sastav atmosfere i atmosfersko onečišćenje

Atmosferu sačinjava sloj plinova koji okružuju Zemlju i sudjeluju u njenoj vrtnji. Točna debljina tog sloja nije definirana ali je poznato da se 90,999% ukupne mase atmosfere (oko $5,1 \times 10^{18}$ kg) nalazi unutar 90 km iznad Zemljine površine.¹ Ovaj dio atmosfere se često naziva i homosfera jer su tu plinovi jako dobro izmiješani i njihov udio se ne mijenja sa porastom visine. Suhi zrak u homosferi u najvećem omjeru sačinjavaju plinovi dušik (78,08%) i kisik (20,95%), dok su sporedni plinovi argon (0,93%) i ugljikov dioksid (0,03%), a tek u tragovima mogu se pronaći i neon, helij, metan, kripton, vodik, dušikov(II) oksid, ugljikov monoksid, ozon, amonijak, dušikov(IV) oksid i sumporov dioksid. U atmosferi je prisutna i vodena para (0 do 4%), a njezina količina je promjenjiva i ovisi o temperaturi i visini. Na homosferu, iznad 90 km visine, nastavlja se dio atmosfere koji se naziva heterosfera. Na tim visinama slabi utjecaj Zemljine gravitacije, dolazi do odvajanja lakših od težih plinova pa u tom sloju prevladavaju lakši plinovi poput vodika i helija.³

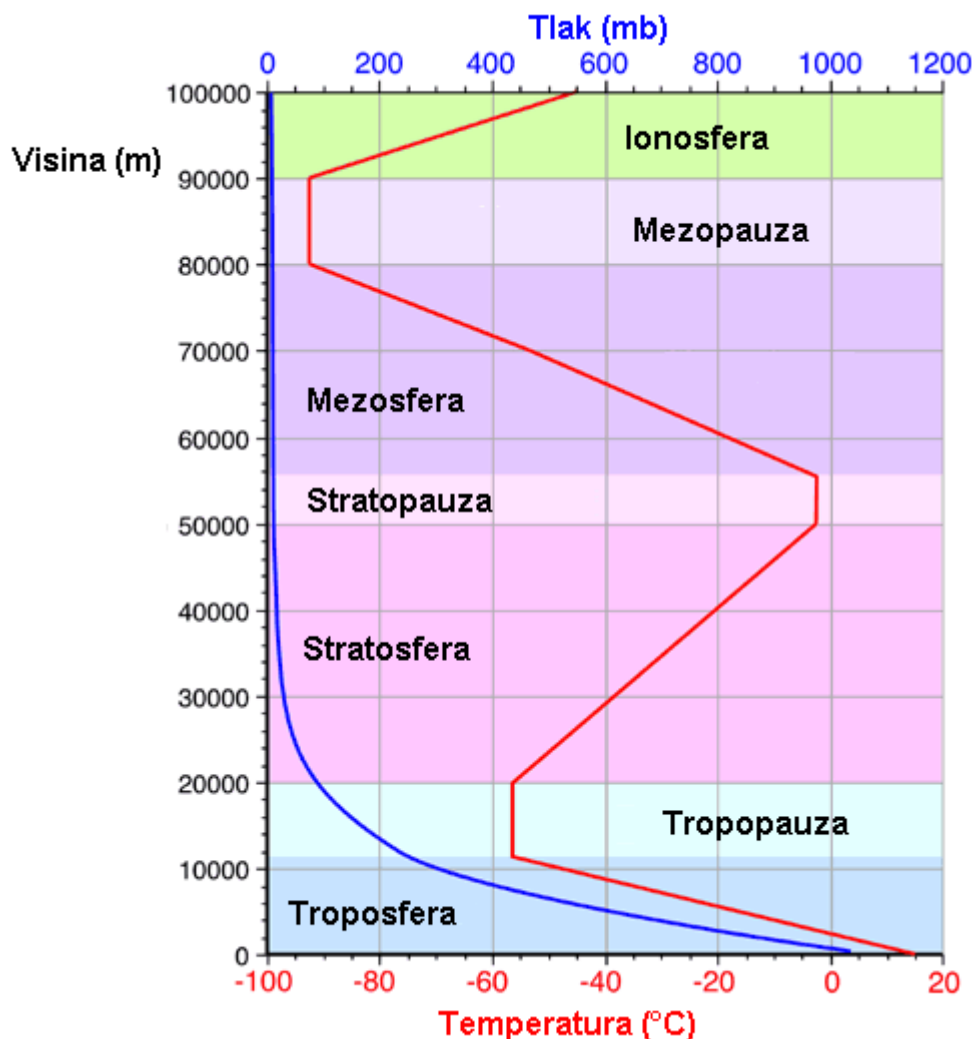
Svaki otklon sastava atmosfere od prirodnih uvjeta zbog prisutnosti drugih plinova, para ili lebdećih čestica koji ne uzrokuje direktnu štetu za ljude, floru ili faunu naziva se *onečišćenjem atmosfere*, a ako se pređe ta granica tolerancije tako da se ugrožava biosfera i ljudsko zdravlje, onda se govori o *zagađenju atmosfere*.³ Da bi bolje shvatili zagađenje zraka, potrebno je poznavati temperaturni profil atmosfere odnosno kako temperatura ovisi o visini, te se na temelju te ovisnosti bazira jedna od osnovnih podjela atmosfere na slojeve. Najniži sloj se naziva troposfera koja sadrži oko 90% ukupne mase atmosfere i proteže se na visinu do 10 km, zatim slijedi stratosfera koja se proteže od 10 do 50 km, te mezosfera i termosfera. Kada se govori o atmosferskom onečišćenju, generalno se misli na onečišćenje troposfere i stratosfere. Troposfera je turbulentno područje u kojem dolazi do stalnog miješanja zraka i nastajanja oblaka, dok je stratosfera stabilan dio atmosfere, te sadrži sloj u kojem postoji velika koncentracija ozona (*ozonosfera*).¹

Troposfersko zagađenje se javlja zbog prisutnosti neželjenih krutih i plinovitih čestica u zraku. Najčešći plinoviti zagađivači su različiti oksidi sumpora i oksidi dušika koji se oslobađaju izgaranjem fosilnih goriva, kancerogeni ugljikovodici koji nastaju nepotpunim

raspadom goriva koja se koriste u automobilima, te oksidi ugljika: ugljikov monoksid koji je jedan od najozbiljnijih zagađivača zraka, a otpušta se u atmosferu kroz ispušne plinove automobila i ugljikov dioksid koji dopijeva u atmosferu izgaranjem fosilnih goriva i raspadom vapnenca tokom proizvodnje cementa. Čestične tvari su jedan od najčešćih zagađivača zraka. Definicija čestica je dosta široka jer obuhvaćaju bilo koju dispergiranu tvar, koja može biti ili kruta ili tekuća i čiji se promjer može kretati između nekoliko cm sve do 10^{-7} cm. Izvori čestica mogu biti prirodni i antropogeni. U prirodne spadaju prašina iz pustinja, vulkanska aktivnost, šumski požari ili pak čestice biološkog podrijetla poput bakterija, virusa, algi. Antropogeni izvori su sagorijevanje fosilnih goriva i drveta te razni industrijski procesi. Postoji još jedna podjela prema njihovoj veličini i prirodi na: čestice dima, čestice prašine, čestice magle, te čestice pare. Kakav će učinak imati čestično zagađenje jako ovisi i o veličini samih čestica. Klasični smog predstavlja smjesu plinovitih zagađivača i čestičnih tvari kao primarnih zagađivača, te vodenih kapljica u obliku magle.^{1,4}

2.1.2. Temperaturni profil atmosfere i temperaturna inverzija

Temperatura atmosfere nije konstantna i mijenja se sa visinom, godišnjim dobom, geografskom širinom i sl. upravo iz razloga što temperatura atmosfere ovisi o stupnju apsorpcije Sunčevog zračenja i o raznim mehanizmima transporta energije (elektromagnetsko zračenje, isparavanje i sl.) između oceana, atmosfere i površine kontinenata. Sloj najbliži površini Zemlje je *troposfera* i u tom sloju temperatura opada sa visinom prosječno oko 9,8 K/km. Sljedeći sloj je *stratosfera* u kojem temperatura počinje rasti sa visinom do otprilike 50 km visine gdje dostiže temperature slične temperaturama na površini Zemlje (*stratopauza*), nakon čega temperatura opet kreće padati. Na stratosferu se nastavlja *mezosfera* u kojoj se postiže najniža temperatura na visini od 90 km te iznosi oko 180 K. Posljednji sloj je *termosfera* koja se ponekad naziva i *ionosfera* jer u tom sloju temperatura naglo raste sa visinom pa dolazi do ionizacije raznih kemijskih vrsta.¹ Kako se mijenjaju temperatura i tlak s porastom visine prikazano je na slici 1.



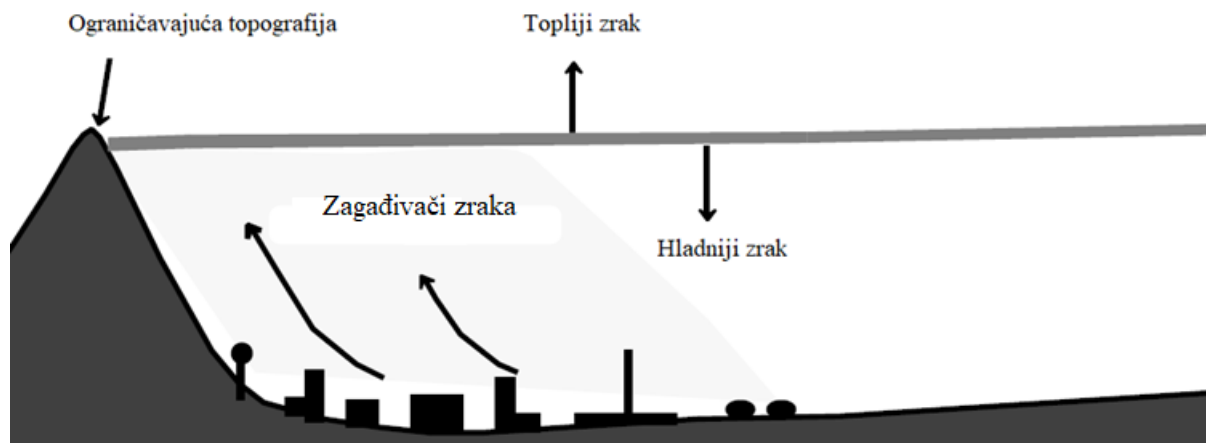
SLIKA 1. Slojevi atmosfere i promjena tlaka (plava krivulja) i temperature (crvena krivulja) s visinom. Preuzeto i prilagođeno iz literarnog navoda 5.

Stabilnost i stupanj miješanja plinova u atmosferi ovisi o navedenom temperaturnom profilu. Topao zrak ima manju gustoću i pri istom tlaku bi se trebao dizati iznad hladnijeg sve dok se ne ohladi i dostigne gustoću okolnog zraka. Sa slike 1. vidljivo je da se atmosferski tlak smanjuje eksponencijalno sa povećanjem visine što znatno utječe na karakteristike atmosfere. Topao zrak se uzdiže u viša područja atmosfere i tamo adijabatski ekspandira, što znači da je sustav toplinski izoliran ($Q = 0$) i da se jedan dio unutrašnje energije (ΔU) pretvara u rad ($\Delta U = +w$), pa temperatura na visinama opada i to za iznos jednak radu koji se vrši u ekspanziji. Zrak koji je hladniji, teži, se spušta, dolazi do adijabatske kompresije i rad se pretvara u unutrašnju energiju, pa temperatura raste.⁶

Kretanje zračnih masa je ključni faktor u stvaranju i disperziji tvari koje zagađuju atmosferu, te usporavanje njihove kretanje može dovesti do nakupljanja zagađivača. Kao što je

prije navedeno, temperatura zraka blizu površine Zemlje se smanjuje porastom visine, no određeni atmosferski uvjeti mogu dovesti upravo do suprotnog, da se temperatura zraka povećava porastom visine i ta pojava je poznata pod pojmom *temperaturne inverzije*. Hoće li se plinovi koji sadrže zagađivače neometano dizati u vis ili će se rasprostranjivati vodoravno ovisi o vertikalnom miješanju, odnosno upravo o promjeni temperature zraka sa visinom. Temperaturna inverzija onemogućava vertikalno miješanje atmosfere i time uzrokuje stagnaciju zraka, što čini atmosferu izrazito stabilnom ali je jako loše s aspekta zagađenja jer otežava raspršenje zagađivača, te njihova koncentracija može dostići visoke vrijednosti. Ako inverzija potraje duže, a emisija zagađivača se ne smanjuje, može doći do njihovog nagomilavanja (slika 2).

Postoji više načina na koje može doći do temperaturne inverzije. Tokom dana Sunčevo zračenje zagrijava površinu Zemlje, a tokom noći Zemlja zrači energiju natrag u svemir. Zrak koji se nalazi uz površinu brže se hladi nego zrak iznad njega koji ostaje topao i manje gustoće. Zagađivači se tako tokom noći nagomilavaju ispod stabilnog inverznog sloja i ujutro kada ponovno počinje zagrijavanje površine, dolazi do miješanja zraka i naglog porasta koncentracije zagađivača pri tlu. Ovaj efekt se često kombinira sa pojavom spuštanja hladnijeg zraka sa okolnih brda u kotlinama i dolinama, gdje se hladniji zrak spušta i istiskuje topliji. Ista stvar se događa i u ljetnim mjesecima kada hladni zrak pokupi vlagu iz oceana i kada se pomiče prema obali tako da istiskuje topli zrak uz tlo. Postoje još i frontalna inverzija nastala zbog susreta zračnih masa različitih temperatura kada hladniji zrak tone ispod toplijeg na dodirnoj fronti, te inverzija koja nastaje za vrijeme stvaranja anticiklona kada se gornji slojevi zraka spuštaju prema dolje i zagrijavaju prilikom kontrakcije.



SLIKA 2. Temperaturna inverzija i prikaz zagađivača koji su zarobljeni ispod inverznog sloja. Preuzeto i prilagođeno iz literaturnog navoda 7.

Pojava inverzije znatno utječe na efekte zagađenja zraka, zadržava zagađivače na jednom mjestu što uzrokuje dodatnu akumulaciju zagađivača. U slučaju sekundarnih zagađivača, koji nastaju kemijskim procesima u atmosferi, kao što je fotokemijski smog, zadržavanje zagađivača na okupu može dovesti do njihove interakcije i uz dodatno sunčevo zračenje dolazi do nastanka još opasnijih i toksičnijih produkata.^{6,7}

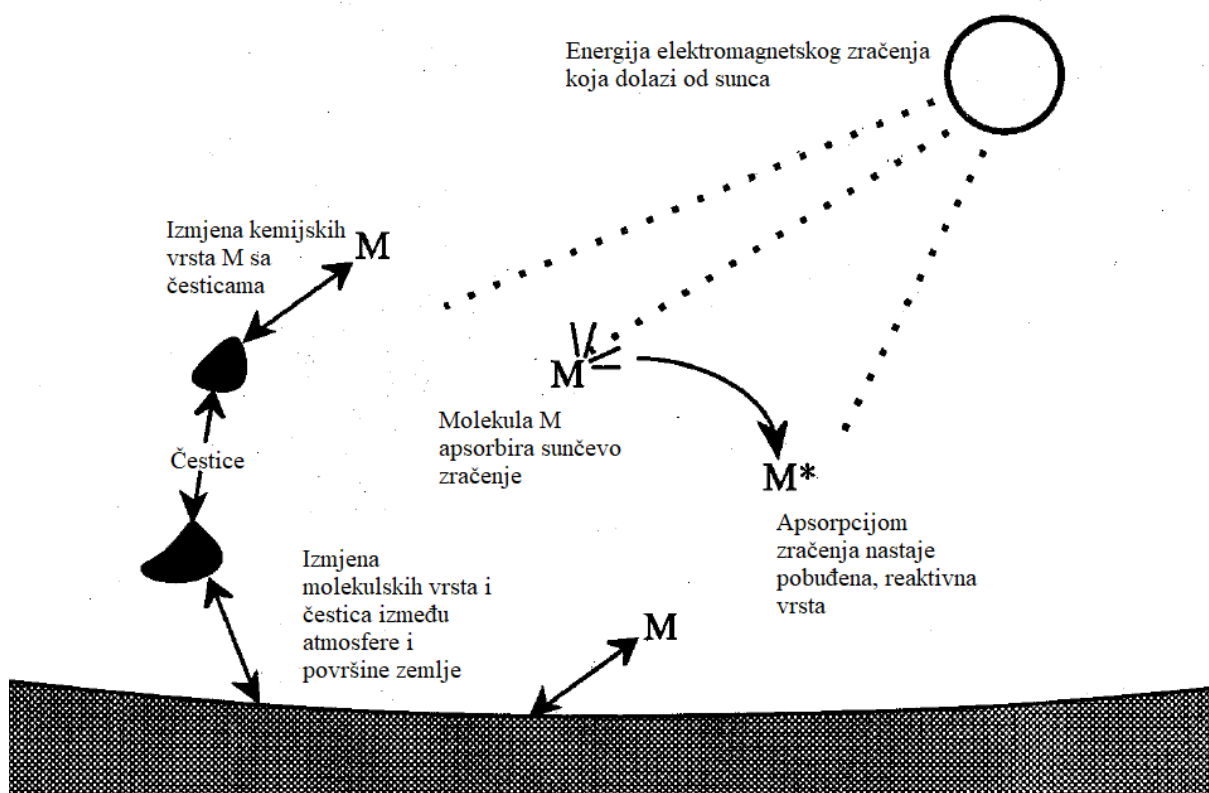
2.1.3. Kemijske i fotokemijske reakcije u atmosferi

Kemijske reakcije u atmosferi su vrlo složene i teško ih je proučavati. Jedna od velikih prepreka je ta da su prilikom analize na raspolaganju jako male koncentracije reaktanata, pa je detekcija i analiza produkata reakcije otežana. Također je vrlo teško simulirati uvjete pri tako velikim visinama. Najznačajnije obilježje reakcija u atmosferi je pojava fotokemijskih reakcija koje su rezultat toga da molekule ili atomi apsorbiraju čestice svjetlosti, odnosno fotone.⁶ Prilikom proučavanja kemije atmosfere jedan od najvažnijih parametara je elektromagnetno zračenje koje dolazi od sunca. Elektromagnetsko zračenje je pojava širenja valova elektromagnetskog polja u vakuumu ili u tvarima te ono putuje u diskretnim paketima energije $h\nu$ (kvantima svjetla). Elektromagnetski spektar je prikaz jakosti elektromagnetskog zračenja kao funkcije njegove frekvencije, odnosno valne duljine, te obuhvaća sve vrste elektromagnetskih valova, od niskofrekventnih radiovalova i mikrovalova, preko infracrvenog zračenja, vidljive svjetlosti,

ultraljubičastog zračenja pa sve do visokofrekvencijskog rendgenskog zračenja i gama-zračenja. Energija fotona u vidljivom ili ultraljubičastom dijelu spektra elektromagnetnog zračenja je dana jednadžbom:

$$E = h\nu \quad (1)$$

gdje je h Planckova konstanta, a ν je frekvencija svjetlosti. Prikaz kemijskih i fotokemijskih procesa u atmosferi dan je na slici 3.



SLIKA 3. Kemijski i fotokemijski procesi koji se događaju u atmosferi. Preuzeto i prilagođeno iz literaturnog navoda 7.

Jedna od najvažnijih fotokemijskih reakcija je ona zaslužna za prisutnost ozona u stratosferi. Ultraljubičasto zračenje je zračenje velike frekvencije, a time i velike energije što znači da može razoriti kemijsku vezu između atoma puno lakše nego recimo vidljivo zračenje niže frekvencije. Lančani reakcijski mehanizam započinje kada molekula kisika apsorbira ultraljubičasto zračenje u rasponu valnih duljina od 135 do 176 nm i od 240 do 260 nm u području stratosfere:



Fotokemijskom disocijacijom molekule kisika O_2 nastaju atomi kisika koji reagiraju sa novom molekulom kisika i nastaje ozon, O_3 ,



gdje je M neka nova molekula poput dušika, N_2 , koja apsorbira višak energije reakcije i na taj način doprinosi zagrijavanju gornjih dijelova atmosfere. Nastali ozon jako učinkovito apsorbira ultraljubičasto zračenje u rasponu valnih duljina od 220 do 330 nm što uzrokuje znatan porast temperature u području stratosfere, te također na taj način sprječava da štetno ultraljubičasto zračenje stigne do površine zemlje :



Nastali atomi kisika onda opet mogu stvarati ozon u reakciji sa kisikom prema jednadžbi (3). Ovaj lančani mehanizam može se prekinuti reakcijom atoma kisika sa samim sobom:

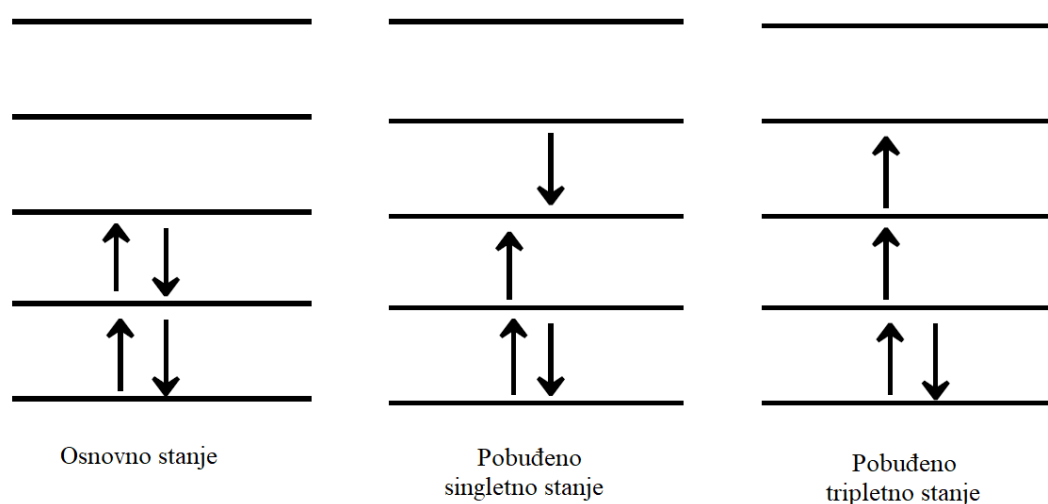


ili sa ozonom :



Koncentracije ozona i atmosferskog kisika u ovim reakcijama su vrlo niske (reda veličine 10^{-5} i 10^{-10} od ukupne koncentracije molekula). U navedenim reakcijama od (2) do (6) koncentracija ozona se jako malo mijenja, odnosno ustaljena je što nam daje mogućnost da ozon promatramo kao svojevrsan katalizator u pretvaranju energije UV zračenja u translacijsku kinetičku energiju molekula u gornjim slojevima atmosfere. Iz tog razloga su vrijednosti temperature u stratosferi relativno visoke.

Reaktivne, relativno nestabilne vrste koje sudjeluju u procesima u atmosferi su pobuđene molekule, ioni i slobodni radikali. Kada se stabilna molekula izloži ultraljubičastom ili vidljivom dijelu spektra elektromagnetskog zračenja, ona će to zračenje apsorbirati što znači da elektron prelazi iz stanja manje energije u stanje veće energije i nastaje pobuđena molekula. Većina molekula ima paran broj elektrona. Ti elektroni okupiraju orbitale na način da su maksimalno po dva elektrona sa različitim spinom u istoj orbitali. Apsorpcijom svjetlosti elektron može preći u praznu orbitalu više energije. U slučaju da elektron koji se nalazi u orbitali više energije ima spin različit od spina elektrona iz orbitale niže energije s kojim je bio sparen, nastaje singletno pobuđeno stanje, a ako elektron u orbitali više energije ima spin isti kao elektron iz orbitale niže energije s kojim je bio sparen, to se naziva tripletno pobuđeno stanje (slika 4).^{6,7,8}



SLIKA 4. Prikaz elektronskih prijelaza iz osnovnog stanja u pobuđena stanja prilikom pobude ultraljubičastim ili vidljivim dijelom spektra elektromagnetskog zračenja. Preuzeto i prilagođeno iz literaturnog navoda 8.

Reakcije koje slijede nakon apsorpcije fotona svjetlosti i nastanka pobuđene vrste, uvelike ovise o tome na koji način pobuđena vrsta gubi višak energije, a može ju izgubiti nekim od sljedećih procesa : disocijacijom pobuđene molekule, direktnom reakcijom pobuđene vrste sa drugom reaktivnom vrstom, luminescencijom gdje se energija gubi emisijom elektromagnetskog zračenja, intramolekulskim prijenosom u kojem pobuđena vrsta može predati energiju drugoj

vrsti koja onda postaje pobuđena, spontanom izomerizacijom ili pak fotoionizacijom u kojoj gubi elektron.⁸

2.1.4. Ioni i radikali u atmosferi

U atmosferi je prisutna značajna količina pozitivnih iona i elektrona, te se oni najčešće nalaze u području koje se naziva *ionosfera*. Ionosfera je električni vodljiv dio atmosfere na visini od 60 do 400 km, iako su njezine dimenzije promjenjive jer ovise o godišnjem dobu, sunčevoj aktivnosti te da li je noć ili dan. Ioni tu nastaju pod djelovanjem ultraljubičastog zračenja i taj proces u kojem se ion stvara iz interakcije fotona sa atomom ili molekulom se naziva *fotoionizacija*. Iako ioni primarno nastaju u gornjem dijelovima atmosfere, mogu nastati i u troposferi razdvajanjem kapljica vode tokom oborina. Do razdvajanja može doći kompresijom zračnih masa hladnog zraka ili jakim vjetrovima koji pušu preko vrućeg, suhog kopna.

Radikali su definirani kao kemijske vrste sa nesparenim elektronom u vanjskoj, odnosno valentnoj ljusci. Zbog tog nesparenog elektrona, radikali imaju jako veliku slobodnu energiju i vrlo su reaktivni, te je njihovo postojanje u atmosferi ključno. Nastanak radikala je u pravilu endoterman proces, te je potreban vanjski izvor energije, a u atmosferi je taj izvor energije elektromagnetsko zračenje koje dolazi od sunca. Radikali sudjeluju u lancu reakcija i produkt svake reakcije u kojoj sudjeluju neradikal i radikal je novi radikal kako bi se očuvao broj elektrona:



a reakcijom radikala i radikala nastaje neradikal i tako završava lanac reakcija :



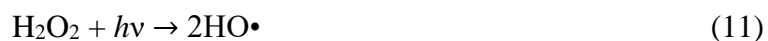
Jedan od najvažnijih radikala koji je ključan u kemiji atmosfere, ali i u nastanku fotokemijskog smoga je sigurno hidroksilni radikal, $HO\bullet$, koji se sastoji od kemijskom vezom povezanih atoma vodika i kisika na kojem se nalazi nespareni elektron. Hidroksilni radikal može biti generiran na više načina. Tokom formiranja fotokemijskog smoga, hidroksilni radikal nastaje reakcijom kisikovog atoma i ugljikovodika:



Osim na ovaj način, hidroksilni radikal može nastati i reakcijom pobuđenog atoma kisika i vode,



ili fotodisocijacijom vodikovog peroksida pri valnim duljinama $\lambda < 350 \text{ nm}$



ili pak fotolizom nitritne kiseline,



Za proces nastanka fotokemijskog smoga ključni su radikali, a osim hidroksilnog u formiranju smoga sudjeluju i radikali ugljikovodika ($\text{HR}\cdot$), vodik peroksidni radikal ($\text{HOO}\cdot$), alkoksidni radikali ($\text{RO}\cdot$), te peroksidni radikali ($\text{ROO}\cdot$).^{7,8}

2.2. Vrste smoga i njegovo nastajanje

Izgaranje fosilnih goriva i ostale industrijske aktivnosti uzrokuju otpuštanje velikog broja tvari koje uzrokuju onečišćenje atmosfere i znatno utječu na ljudsko zdravlje i vegetaciju. Takvo onečišćenje se često naziva „smog“ jer smanjuje vidljivost. Smanjenje vidljivosti je posljedica raspršenja sunčevog zračenja zbog velike koncentracije aerosola.⁹ Smog zajedno sa prizemnim ozonom spada u sekundarne izvore onečišćenja zraka koji nastaju interakcijom primarnih onečišćivača zraka. Smog je najčešći primjer zagađenja zraka u mnogim gradovima diljem svijeta, te postoje dva tipa smoga: „klasični“ smog i fotokemijski smog.

2.2.1. „Klasični“ smog

„Klasični“ smog se često naziva i „Londonski“ jer su se prve teže posljedice smoga pojavile u Londonu. Prvo prepoznato onečišćenje zraka bilo je karakteristično za vrijeme hladnih, maglovitih dana, bez vjetra i to u zimskom vremenu kada je pojačano sagorijevanje goriva što je glavni uzrok emisije. Klasični smog se formira u područjima s visokom koncentracijom vodene pare i sumpora. Sumpor potječe iz sumporovog dioksida i raznih sulfata koji se oslobađaju izgaranjem ugljena i goriva sa visokom koncentracijom sumpora.⁶ Čestice sumpora se otapaju u kapljicama vode te tako nastaje sumporna kiselina, a čađa nastala izgaranjem ugljena potamni nebo.

Glavna obilježja klasičnog smoga su da je po kemijskom sastavu smjesa SO_x i čestičnih tvari kao primarnih zagađivača, te vodenih kapljica u obliku magle. Takva smjesa pokazuje reducirajuće djelovanje što ima utjecaj na ljudsko zdravlje, pa tako uzrokuje iritaciju i oboljenje respiratornih organa. Gradovi u kojima se javlja ovakav tip zagađenja smješteni su u predjelima sa hladnijom klimom, pa je tako „klasični“ smog osim za London karakterističan i za gradove poput New Yorka i Chicaga.¹

2.2.2. Fotokemijski smog

Sredinom 20. st. primijećeno je da se pojavom široke uporabe automobila i benzina kao pogonskog goriva javlja poseban vid zagađenja zraka. Taj je problem prvo bio uočen u Los Angelesu pa se često ovakav smog naziva i „Los Angeleski“ smog, a danas je prisutan u svim većim gradovima sa gustim prometom kao npr. u Tokiju, Ateni i Rimu. Fotokemijski smog je zapravo pogrešan naziv jer ne sadrži ni dim ni maglu. Moderan ili fotokemijski smog nastaje od emisija iz prometa i industrije, pod utjecajem sunčeve svjetlosti i uz dodatak primarnih onečišćivača¹⁰, te nastaje u područjima visoke temperature i niske vlažnosti. Glavni primarni

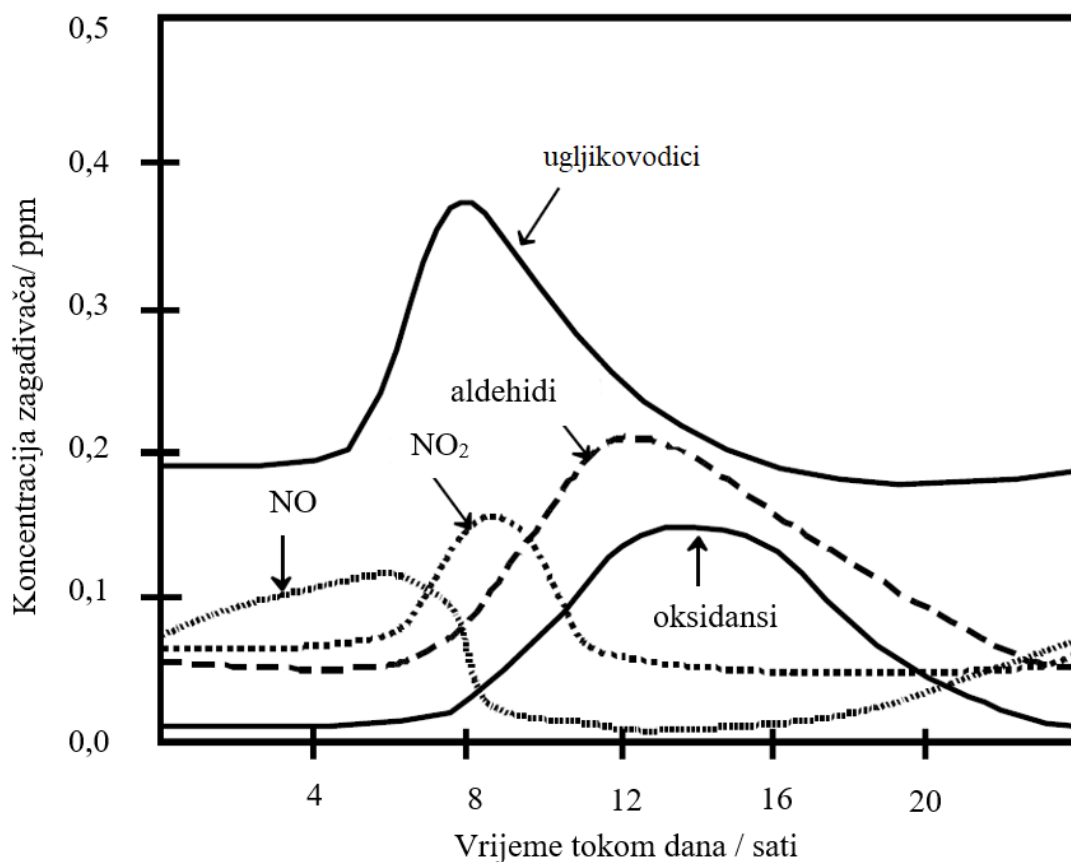
zagađivači fotokemijskog smoga su dušikovi oksidi, NO_x , ugljikovodici i ugljikov monoksid te se oni vrlo brzo mogu konvertirati u sekundarne zagađivače poput ozona, organskih nitrata, oksidiranih ugljikovodika i aerosola koji imaju oksidirajuće djelovanje i odgovorni su za iritaciju kože kod ljudi i uništenje biljaka.⁸

Jedan od glavnih sastojaka fotokemijskog smoga je ozon. Ozon je prirodan sastojak zraka u višim slojevima atmosfere, te se sloj ozona u stratosferi naziva ozonosfera, a u troposferi se nalazi prizemni ozon koji nastaje u reakciji dušikovih oksida i hlapivih organskih spojeva. Jak je oksidans, te predstavlja opasnost za zdravlje ljudi i čini štete u poljoprivredi. Povećane koncentracije ozona tipične su za urbana područja s gustim automobilskim prometom i jakom industrijom. Zrak onečišćen ozonom širi se, nošen vjetrom, iz urbanih i na druga područja, obuhvaćajući pritom poljoprivredne i šumske predjele, pa je u ruralnim područjima s nezagađenom atmosferom koncentracija ozona veća nego u onečišćenoj atmosferi urbanih područja.¹⁰

2.2.3. *Mehanizam nastajanja fotokemijskog smoga*

Fotokemijski smog nastaje pod vrlo kompleksnim okolnostima u kojima najvažniju ulogu igraju meteorološki uvjeti, kontinuirana emisija zagađivača i kemijske reakcije. Nastajanje smoga proučeno je eksperimentima u *smog-komorama*, gdje su simulirani procesi u atmosferi ubacivanjem primarnih zagađivača, NO_x i ugljikovodika u komoru te istovremenim ozračivanjem UV-svjetlom. Rezultati su pokazali da se NO oksidira do NO_2 , da dolazi do oksidacije ugljikovodika i da nastaje ozon.¹

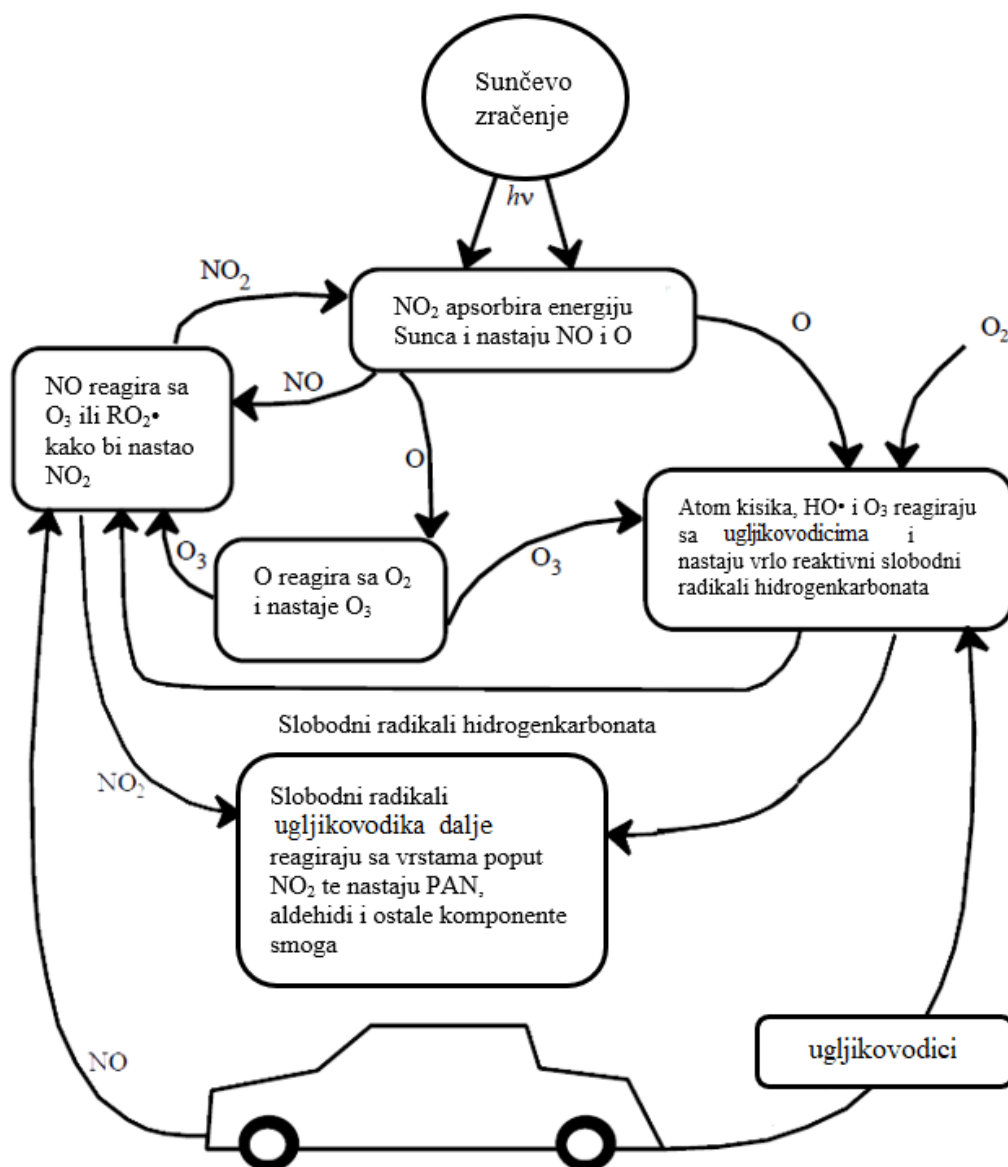
Tokom dana se koncentracija NO , NO_2 , ugljikovodika, aldehida i oksidansa znatno mijenja. Kratko nakon izlaska sunca koncentracija NO se smanjuje a istovremeno raste koncentracija NO_2 . Sredinom dana razina aldehida i oksidansa postaje relativno visoka, a koncentracija ugljikovodika doseže svoj maksimum ujutro te se smanjuje tokom dana što je vidljivo na slici 5.



SLIKA 5. Koncentracije vrsta uključenih u nastajanje smoga u funkciji vremena. Preuzeto i prilagođeno iz literaturnog navoda 8.

Praćenjem koncentracija zagađivača u ovisnosti o vremenu tokom dana uočeno je par anomalija koje su godinama zbunjivale znanstvenike. Nije bio jasan znatan porast koncentracije NO₂ i pad koncentracije NO jer inače u tim uvjetima dolazi do fotodisocijacije NO₂ na NO i O. Također nije bilo objašnjivo vrlo brzo nestajanje alkana i ugljikovodika koji inače reagiraju vrlo sporo sa O₃ i O. Takve anomalije opisane su lančanim reakcijama koje uključuju pretvorbu NO u NO₂, oksidaciju ugljikovodika, te generiranje reaktivnih intermedijera, posebice radikala poput hidroksilnog (HO•).⁸

Slika 6 prikazuje reakcijsku shemu nastajanja smoga, a temelji se na fotokemijskim reakcijama koje se zbivaju u atmosferi i koje uključuju dušikove okside, reaktivne ugljikovodike i kisik.



SLIKA 6. Reakcijska shema nastajanja fotokemijskog smoga. Preuzeto i prilagođeno iz literaturnog navoda 8.

Formiranje fotokemijskog smoga može se podijeliti na četiri osnovna koraka, a to su redom:

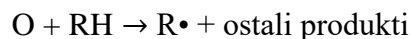
1) Fotokemijska reakcija kojom nastaju atomi kisika:



2) Reakcije nastajanja kisikovih vrsta, gdje je M neka treća vrsta koja apsorbira energiju:



3) Nastanak organskih slobodnih radikala iz ugljikovodika, RH :



pri čemu slobodni radikal R• može i ne mora sadržavati kisik.

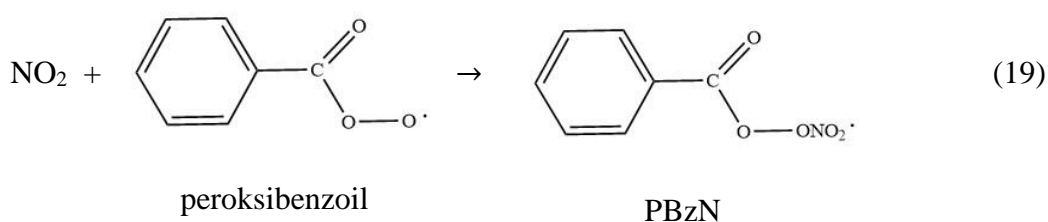
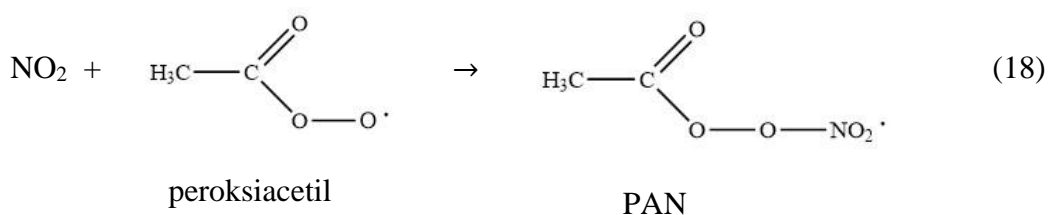
4) Lanac reakcija kojim nastaju različite vrste koje sudjeluju u nastanku fotokemijskog smoga, pa tako na primjer ozon iz reakcije (14) može reagirati sa ugljikovodicima i davati slobodne radikale pri čemu kao dodatni produkti nastaju i razni aldehidi i ketoni ovisno o strukturi početnog ugljikovodika.



Aldehidi i ketoni se u prisustvu vlage mogu kondenzirati pri čemu nastaju aerosoli koji smanjuju vidljivost, pa zato zagađeni zrak ima smeđu boju koja također potječe i od NO₂. Radikali nastali iz ugljikovodika su vrlo reaktivni i mogu ubrzati nastajanje NO₂ iz NO



NO₂ može reagirati sa raznim radikalima R• dajući različite produkte. Poznata je reakcija NO₂ sa peroksidnim radikalima pri čemu nastaje niz spojeva koji izazivaju iritiranje i suženje očiju, a od njih su najčešći *peroksiacetyl-nitrat*, PAN, te aromatski organski spoj *peroksibenzoil-nitrat*, PBzN.^{1,8}



Ključni međuprodukt kod nastajanja fotokemijskog smoga je vrlo reaktivni hidroksilni radikal $\text{OH}\cdot$. On reagira sa dušikovim oksidima dajući dušičnu i dušikastu kiselinu,



te sa ugljikovim monoksidom.



Reakcija (22) je izrazito važna jer se na taj način uklanja velika količina atmosferskog CO i nastaje hidroperoksidni ion $\text{HOO}\cdot$, čija je vrlo važna uloga oksidacija NO do NO_2 . Kinetički izračuni i eksperimentalna mjerenja ne mogu objasniti brzu pretvorbu NO u NO_2 jer pretpostavljaju da bi koncentracija NO_2 trebala ostati vrlo niska, ali u prisutnosti reaktivnih ugljikovodika, NO_2 se akumulira vrlo brzo. Također jedna od najbitnijih reakcija kod nastanka fotokemijskog smoga započinje tako da hidroksilni radikal oduzima vodik ugljikovodiku,

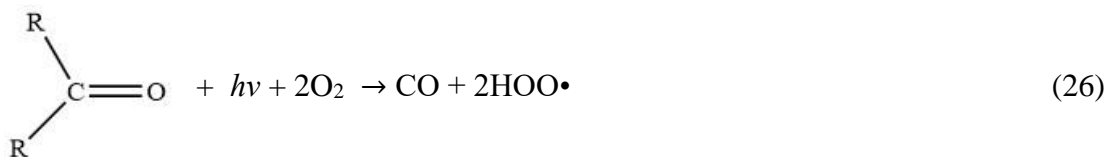


nastali alkilni radikal reagira sa kisikom i nastaje peroksidni radikal $\text{ROO}\cdot$



koji je vrlo jak oksidans i na taj način lako oksidira NO u NO_2 (17).

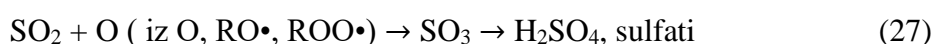
Nastanku smoga znato pridonose aldehidi i ketoni koji također reagiraju sa $\text{HO}\cdot$, te tako nastaju reaktivne vrste koje podliježu direktnim fotokemijskim reakcijama:



Reaktivnost ugljikovodika se temelji na reakciji ugljikovodika i hidroksilnog radikala, $\text{HO}\cdot$, te je za razumijevanje i kontrolu procesa nastanka smoga ta reaktivnost vrlo važna. Korisno je znati koji ugljikovodici su najreaktivniji kako bi se smanjilo njihovo otpuštanje u atmosferu. Manje reaktivni ugljikovodici kao npr. propan uzrokuju nastanak smoga dalje od mjesta njihovog otpuštanja. Metan je najmanje reaktivan plinoviti ugljikovodik dok je, za usporedbu,

pinen, biciklički monoterpenski spoj, kojeg proizvode drveće i vegetacija gotovo 9000 puta reaktivniji od metana.^{1,8}

Sulfati i nitrati su glavne anorganske komponente koje nastaju iz smoga. Zajedno sa sumporom i oksidima dušika mogu pridonijeti koroziji, smanjenoj vidljivosti, kiselim kišama, te narušiti ljudsko zdravlje. Oksidacija SO₂ u sulfate je relativno spora u čistoj atmosferi, dok je u prisutnosti smoga puno brža, također nastali sumporov dioksid izložen smogu može proizvesti velike koncentracije sulfata koji dodatno narušavaju uvjete atmosfere. Komponente fotokemijskog smoga koje mogu oksidirati SO₂ su ozon, NO₃, N₂O₅, kao i radikali, posebice HO•, HOO•, O, RO•, ROO•. Dvije glavne reakcije su prijenos kisika



i adicija, gdje npr. HO• reagira sa SO₂ kako bi se formirala reaktivna vrsta koja dalje može reagirati sa kisikom, dušikovim oksidima ili nekim drugim vrstama kako bi se dobili sulfati ili komponente sumpora ili dušika



Određene reakcije u smogu mogu dovesti do nastanka anorganskih nitrata i dušične kiseline. Dušična kiselina može nastati reakcijom N₂O₅ sa vodom, nadalje može reagirati sa hidroksilnim radikalom, te se naposljetku dobije NO₂. Dušična kiselina nastala na ovakav način može reagirati sa amonijakom iz atmosfere i dati sol amonijev nitrat, a mogu nastati i druge soli nitrata. Nitrati i dušična kiselina spadaju u krajnje produkte fotokemijskog smoga koji su više štetni za okoliš od ostalih, te također uzrokuju koroziju.⁸

2.3. Onečišćenje smogom i prevencija daljnjeg zagađenja

2.3.1. Efekti smoga

Štetni utjecaji smoga najčešće se odražavaju na ljudsko zdravlje, vegetaciju, te znatno pridonose onečišćenju atmosfere i oštećenju raznih materijala. Koliko izloženost smogu utječe na ljudsko zdravlje nije točno poznat podatak ali se posljedice mogu pretpostaviti. Ozon koji sudjeluje u formiranju fotokemijskog smoga je izrazito otrovan te uzrokuje probleme sa dišnim sustavom, iritaciju respiratornog sluznog sustava, kašljanje itd., drugi oksidansi poput aldehida i peroksiacil nitrata urokuju iritaciju očiju. Što se tiče materijala, guma ima veliki afinitet prema ozonu te s vremenom zbog snažnog utjecaja puca i prijevremeno stari, pa se često koristi kao test za prisutnost ozona. Guma, odnosno prirodni kaučuk je polimer i ozon djeluje na nju tako da oksidira i cijepa dvostruke veze.

Polimerizacijom manjih molekula koje su dobivene tijekom nastajanja smoga formiraju se čestice aerosola koje smanjuju vidljivost. Jako velik broj čestica nastalih smogom sadrži kisik budući da većina reakcija uključuje oksidaciju ugljikovodika. Aerosoli su najčešće alkoholi, aldehidi, ketoni, organske kiseline, esteri i organski nitrati. Ugljikovodici biljnog podrijetla su istaknuti kao preteče stvaranja čestica u fotokemijskom smogu. Smog aerosoli se najčešće formiraju kondenzacijom na već postojećim jezgrama a ne „samonukleacijom“ molekula nastalih iz smoga, što znači da i ostale čestice koje ne potječu od smoga imaju utjecaj na formiranje i svojstva smog aerosola.⁸

Najviše se utjecaj smoga osjeti u gusto naseljenim gradovima, gdje se od njega ljudi razbolijevaju a u najgorem slučaju i umiru. Prema istraživanju šangajske Akademije za socijalnu nauku Peking je, s obzirom na smog, grad koji zapravo ne bi smio biti naseljen ljudima. Problem u tako velikim gradovima nije samo zagađeni zrak već i dugoročno opterećenje dišnih organa sitnim česticama prašine, sumporovim i dušičnim oksidima koji izazivaju kronična oboljenja dišnih organa, pa naposljetku i rak, što je potvrđeno 2013. godine izvješćem kojeg je objavila Međunarodna agencija za istragu bolesti raka (International Agency for Research on Cancer - IARC). Poznat je podatak da je smog koji se nadvio nad Londonom 1953. godine ubio preko 4000 ljudi, te da u današnje vrijeme u Njemačkoj od smoga, odnosno od bolesti koje nastaju kao posljedica onečišćenja zraka umire oko 40.000 ljudi. Uz to, ljudi koji žive u gradovima koji su zasićenim smogom ne dobivaju toliko vitamina D jer smog upija sunčeve ultraljubičaste zrake.¹¹

Zabrinjavajući je i utjecaj smoga na vegetaciju i biljke koje su između ostalog dio naše prehrane. Štetan utjecaj je jako velik zahvaljujući trima oksidansima koji se nalaze u atmosferi smoga, a to su: ozon, PAN i dušikovi oksidi. Najtoksičniji za biljke je PAN jer uzrokuje oštećenje listova. Šteta na vegetaciji je vidljiva već nakon nekoliko sati izloženost atmosferi koja sadrži 0,02- 0,05 ppm PAN-a, također je i sulfhidrilna skupina proteina u organizmima osjetljiva na oštećenja uzrokovana PAN-om. Srećom PAN je obično prisutan u malim koncentracijama. Oksidi dušika su prisutni u velikim koncentracijama ali njihova je štetnost za biljke relativno mala.⁸

Smatra se da je moguće da kratko-lančani alkil hidroperoksidi oksidiraju baze DNA i tako uzrokuju štetne genetske promjene. Alkil hidroperoksidi nastaju kada je prisutan smog u reakciji alkil peroksidnog radikala (ROO•) sa hidroksilnim radikalom (HO•). *Amesov test* je biotest kojim se određuje mutagenost i kancerogenost neke tvari na temelju njezine sposobnosti uzrokovanja povratnih mutacija sojeva bakterije *Salmonella typhimurium*, konstruiranih genetičkim inženjerstvom.¹² Testirani su metil, etil, n-propil i n-butil hidroperoksidi te su oni pokazali određenu tendenciju prema mutagenosti, no to treba uzeti sa oprezom kada se govori o utjecaju na ljudsko zdravlje, jer još uvijek nije potpuno dokazano štetno djelovanje na zdravlje.

Najveću opasnost biljnom svijetu ipak predstavlja ozon, te su neke biljke toliko osjetljive na njega i ostale fotokemijske oksidanse da se često koriste kao bioindikator za prisustvo ozona. Tipični bioindikator je list limuna na kojem su uočljive žute mrlje na zelenom listu u prisutnosti ozona. Kratko izlaganje ozonu približne koncentracije 0,06 ppm može privremeno smanjiti stopu fotosinteze za čak 50 %.⁸

2.3.2. Sprječavanje nastanka smoga

Većina štetnih plinova odlazi u atmosferu vožnjom automobila, radom elektrana ili industrijskim aktivnostima, stoga bi neobnovljive izvore energije poput fosilnih goriva (ugljen, nafta, zemni plin) i nuklearnih goriva (uranij, plutonij) trebalo zamijeniti obnovljivim izvorima energije poput sunčeve energije, energije vjetra, vode, geotermalne energije i energije biomase. Kako se klasični smog formira u područjima s visokom koncentracijom sumpora, bilo bi dobro kada bi se smanjila upotreba goriva sa sumporom ili pak snizila koncentracija sumpora u gorivu. U novije vrijeme se pojavila i posebna metoda čišćenja zraka kojom se zrak obogati anionima, te se oni se zbog izvanredne gublivosti spajaju s molekulama koje zagađuju zrak, te ih zbog sile privlačnosti neutraliziraju i izoliraju pa na taj način možemo odstraniti dim, smog, prašinu,

smrad i ostale zagađivače zraka tako da postane opet čist.¹³ Glavni zagađivač zraka je promet stoga su u mnogim gradovima stvorene ekološke zone i zabranjena je vožnja automobilima određenim danima, čime se želi potaknuti stanovništvo na korištenje javnog prijevoza i vožnju biciklima.

Daleko najviše smoga ima u Kini. Procjenjuje se da je zagađenje koje nastaje od četvrtine milijarde automobila zaslužno za smrt tri milijuna stanovnika svake godine.¹⁴ Upravo su iz tog razloga znanstvenici sa Instituta za zaštitu okoliša u Kini sagradili najveći pročišćivač zraka na svijetu te se on nalazi u gradu Xian (slika 7). Sto metara visok toranj dizajniran je kako bi „usisavao“ smog i poboljšao kvalitetu zraka u gradu kada je ona narušena. Toranj je sposoban pročititi više od 10^7 m³ zraka svaki dan, te je tako moguće znato smanjiti udio smoga u zraku. Sustav funkcionira tako da se u bazi tornja nalaze kuće izgrađene po načelima zelene gradnje koje usisavaju zagađeni zrak i griju ga koristeći solarnu energiju. Takav zrak se uzdiže prema vrhu i prolazi kroz filtere za pročišćavanje prije nego se otpusti u atmosferu. Toranj je izgrađen po uzoru na toranj koji je konstruirao danski umjetnik Daan Roosegaarde 2016. godine u svom projektu „*Smog Free Project*“ sa ciljem smanjenja zagađenja zraka u Pekingu (slika 8). Projekt se bazira na tornju visokom 7 metara koji „usisava“ zagađeni zrak i čisti ga na razini nano čestica, te je ideja da se ugljik iz čestica smoga konvertira u dijamante što djeluje nevjerojatno ali još uvijek nije postignuto.¹⁵



SLIKA 7. Pročišćivač zraka u gradu Xian u Kini. Preuzeto i prilagođeno iz literaturnog navoda 16.



SLIKA 8. Toranj koji je konstruirao danski umjetnik Daan Roosegaarde 2016. godine u projektu „Smog Free Project“ sa ciljem smanjenja zagađenja zraka. Preuzeto i prilagođeno iz literaturnog navoda 17.

Na temelju članka 89. Ustava Republike Hrvatske, 2011. godine je proglašen Zakon o zaštiti zraka u Hrvatskoj, te se njime određuje odgovornost za zaštitu zraka i ozonskog sloja, ublažavanje klimatskih promjena, praćenje kvalitete zraka, mjere za sprječavanje i smanjivanje onečišćavanja zraka, praćenje emisija stakleničkih plinova, financiranje zaštite zraka, ozonskog sloja itd.¹⁸ Zakon je mijenjan i nadopunjavan tri puta te je konačan donesen 17. prosinca 2019., a stupio je na snagu 1. siječnja 2020, te je ključno načelo ovog zakona načelo održivog razvoja kojim se želi poboljšati kvaliteta zraka i djelotvorno zaštititi okoliš.¹⁹

Kako bi se zaštitio okoliš i ljudsko zdravlje važno je boriti se protiv emisija onečišćujućih tvari, te identificirati i primijeniti najučinkovitije mjere smanjenja emisije na lokalnoj i nacionalnoj razini.¹⁹

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. D. Tuhtar, *Zagađenje zraka i vode*, IGKRO „Svjetlost“, Sarajevo, 1979
2. <https://www.britannica.com/science/smog> (datum pristupa: 1.kolovoza 2021.)
3. <https://enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=4464> (datum pristupa 02. lipnja 2021.)
4. NCERT Book Class 11 Chemistry Chapter 14 *Environmental Chemistry*
<https://ncert.nic.in/textbook/pdf/kech207.pdf> (datum pristupa 02. lipnja 2021.)
5. https://hr.wikipedia.org/wiki/Datoteka:Slojevi_atmosfere.png#filelinks (pristupljeno 03.lipnja 2021)
6. J. H. Seinfeld, *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*, JOHN WILEY & SONS, 1986,
7. S. E. Manahan, *Environmental Chemistry*, CRC Press, Boca Raton, 2000
8. S. E. Manahan, *Fundamentals of Environmental Chemistry*, CRC Press LLC, Boca Raton, 2001
9. D. J. Jacob, *Introduction to atmospheric chemistry*, Princeton University Press, New Jersey, 1999
10. <https://www.zjzpgz.hr/nzl/62/zrak.htm> (datum pristupa: 26.srpnja 2021.)
11. <https://www.dw.com/hr/smog-tihi-ubojica/a-17460334> (datum pristupa: 30.srpnja 2021.)
12. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=2229> (datum pristupa: 29.srpnja 2021.)
13. <https://hr.wikipedia.org/wiki/Smog> (datum pristupa: 30.srpnja 2021.)
14. <http://www.znanostblog.com/sto-je-smog/> (datum pristupa: 30. srpnja 2021.)
15. <https://www.weforum.org/agenda/2018/02/china-has-built-the-world-s-largest-air-purifier-to-battle-smog/> (datum pristupa: 30.srpnja 2021.)
16. <https://theculturetrip.com/asia/china/articles/china-has-built-the-worlds-biggest-air-purifier-to-tackle-smog/> (datum pristupa: 1.kolovoza 2021.)
17. <https://www.17goalsmagazin.de/en/the-smog-free-tower-innovation-for-air-pollution/> (datum pristupa: 1.kolovoza 2021.)
18. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2011_11_130_2601.html (datum pristupa: 30.srpnja 2021.)
19. <https://www.iusinfo.hr/aktualno/u-sredistu/40698> (datum pristupa: 1.kolovoza 2021.)