

INZRAK

# Jačanje inspekcije zaštite okoliša radi učinkovite kontrole praćenja kakvoće zraka i sustava trgovanja emisijskim jedinicama stakleničkih plinova, kako bi se postigla bolja kvaliteta zraka u Republici Hrvatskoj



REPUBLIKA HRVATSKA

MINISTARSTVO ZAŠTITE  
OKOLIŠA I ENERGETIKE



 **safu** | SREDIŠNJA AGENCIJA ZA  
FINANCIARANJE I UGOVARANJE



Ovaj projekt financira Europska unija



**EKONERG**

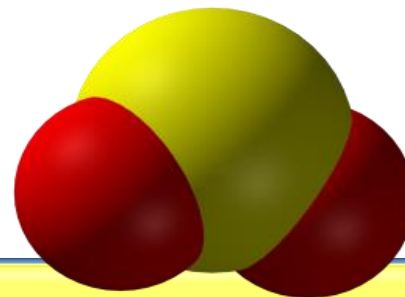
Institut za energetiku i zaštitu okoliša



## TEMA 2: Onečišćujuće tvari

Mato Papić dipl. ing. stroj.  
Bojan Abramović dipl. ing. stroj.

## 2.1 SO<sub>2</sub> – KEMIJSKE KARAKTERISTIKE



**Sumporov dioksid (SO<sub>2</sub>) bezbojni je plin koji većina ljudi može namirisati u rasponu koncentracija od 1000 do 3000 µg/m<sup>3</sup> zraka. U višim koncentracijama (iznad 10 000 µg/m<sup>3</sup> zraka) miris mu je iritirajući.**

## 2.2 SO<sub>2</sub> – KEMIZAM NASTANKA I RAZGRADNJE



Ispušten u atmosferu sumpor (S) reagira s kisikom (O<sub>2</sub>) i nastaje sumporov dioksid (SO<sub>2</sub>):



Sumporov dioksid (SO<sub>2</sub>) u atmosferi može nastati i oksidacijom sumporovodika (H<sub>2</sub>S):



SO<sub>2</sub> se može otopiti u vodi koja se u obliku vodene pare ili kiše nalazi u atmosferi tvoreći tako sumporastu kiselinu (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>):



## 2.2 SO<sub>2</sub> – KEMIZAM NASTANKA I RAZGRADNJE



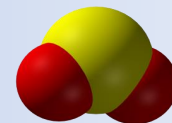
SO<sub>2</sub> može u atmosferi također oksidirati ili reagirati u katalitičkim ili fotokemijskim reakcijama s drugim onečišćujućim tvarima iz zraka. Iz takvih reakcija nastaju sumporov trioksid, sumporna kiselina i sulfati:



Sumporov trioksid (SO<sub>3</sub>) jako je reaktivan plin i u prisutnosti vodene pare u zraku vrlo brzo hidrira u sumpornu kiselinu (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).



## 2.2 SO<sub>2</sub> – KEMIZAM NASTANKA I RAZGRADNJE



Sumporna kiselina može reagirati i s drugim komponentama zraka stvarajući sulfate.

Neki se sulfati emitiraju u zrak iz industrijskih postrojenja, ali i iz prirodnih izvora kao što su i vulkanske erupcije.

## 2.2 SO<sub>2</sub> – KEMIZAM NASTANKA I RAZGRADNJE



### Prirodni izvori

Sumporni spojevi u nezagađenom se zraku nalaze u vrlo malim koncentracijama. U zraku se mogu nalaziti u:

- plinovitom stanju (H<sub>2</sub>S) i (SO<sub>2</sub>)
- obliku čestica kao sulfati.

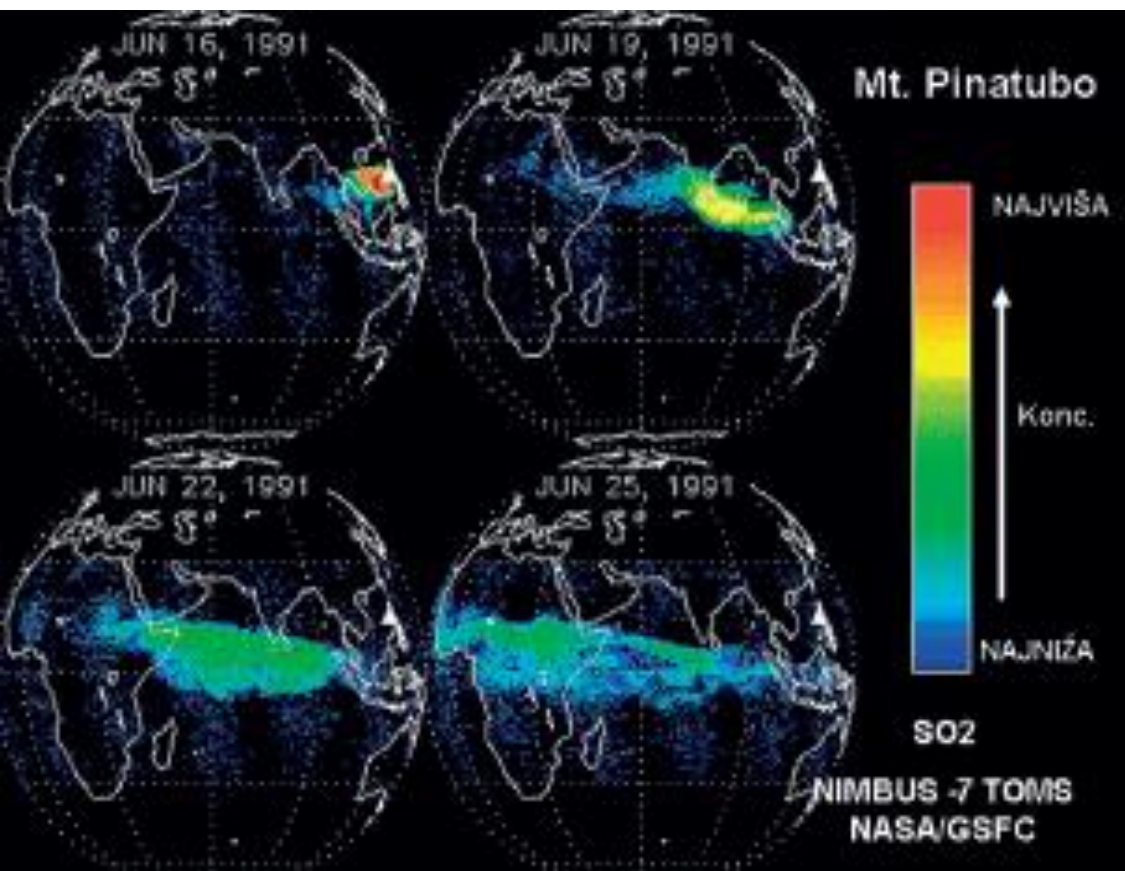
Sumporov dioksid i sumporovodik u atmosferu se emitiraju za vrijeme vulkanskih erupcija ili iz tla u kojem nastaju kao rezultat metabolizma anaerobnih bakterija.

U obliku sulfatnih čestica također se mogu emitirati direktno iz vulkana ili nošeni vjetrom s površine oceana.

## 2.2 SO<sub>2</sub> – KEMIZAM NASTANKA I RAZGRADNJE



### Prirodni izvori (primjer)



Nakon erupcije vulkana Mt. Pinatubo na Filipinima 1991. godine oblak koji je sadržavao SO<sub>2</sub> u sljedećih 10 dana proširio se nad polovicom ekvatorijalnog dijela Zemlje doprijevši do zapadne obale Afrike.

Izvor: NASA.

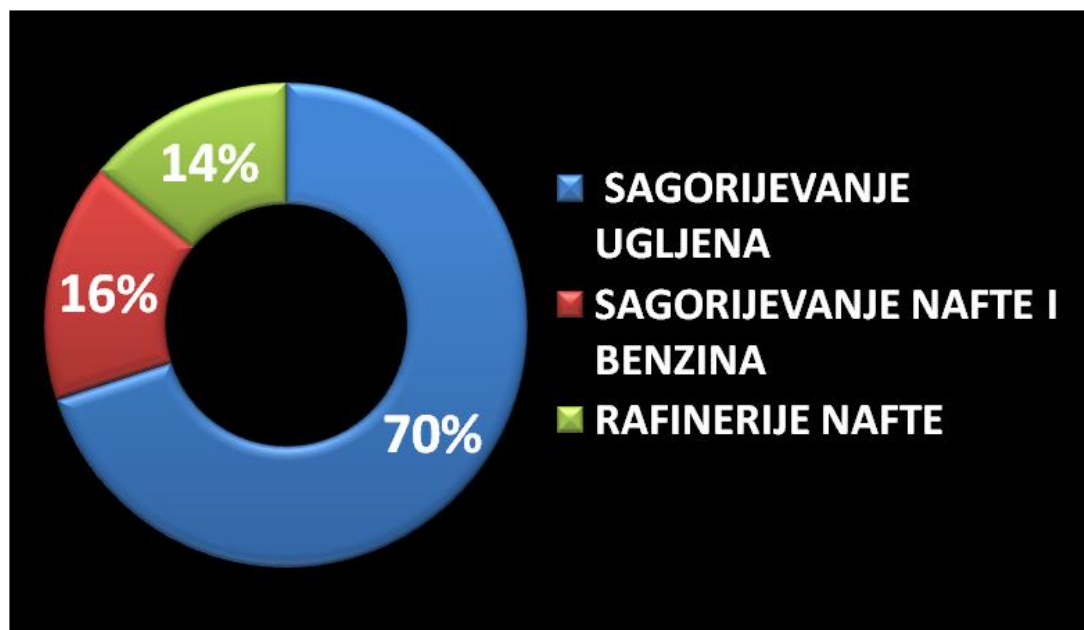


## 2.2 SO<sub>2</sub> – KEMIZAM NASTANKA I RAZGRADNJE



### Antropogeni izvori

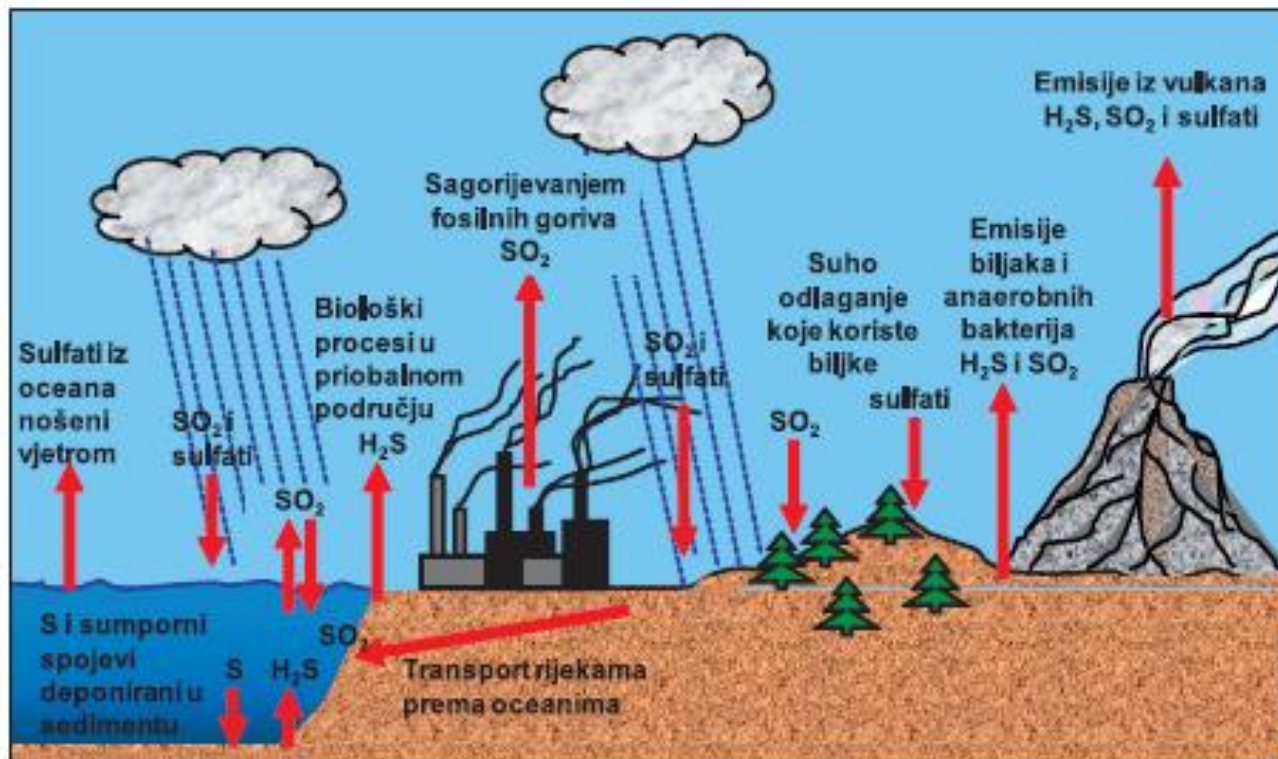
Antropogeni izvori sumpornih spojeva najčešće su sagorijevanje fosilnih goriva u pogonima za proizvodnju energije za zagrijavanje i pogon motornih vozila.



## 2.2 SO<sub>2</sub> – KEMIZAM NASTANKA I RAZGRADNJE

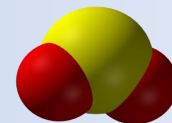


### Prirodni i antropogeni izvori

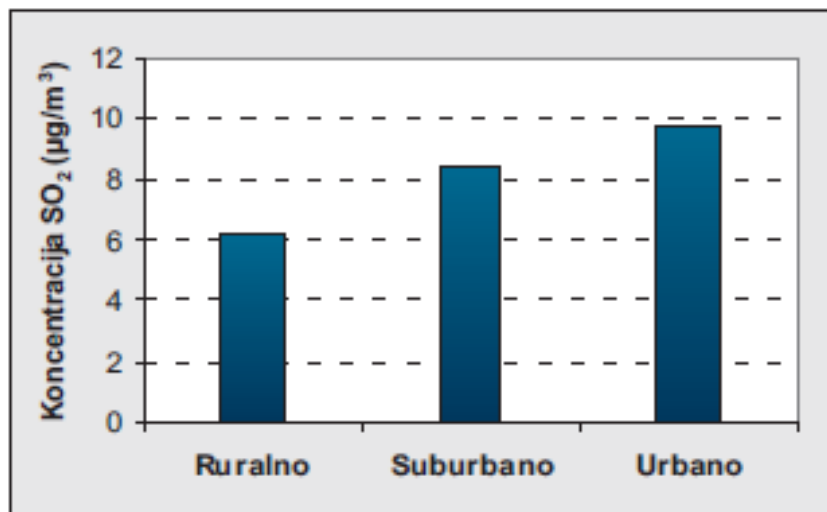


Izvori i mjesta poniranja sumpornih spojeva u biosferi.

## 2.3 SO<sub>2</sub> – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA

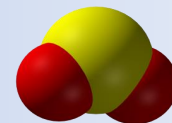


Prosječne godišnje vrijednosti koncentracija SO<sub>2</sub> kategorizirane prema lokaciji mjerenja:

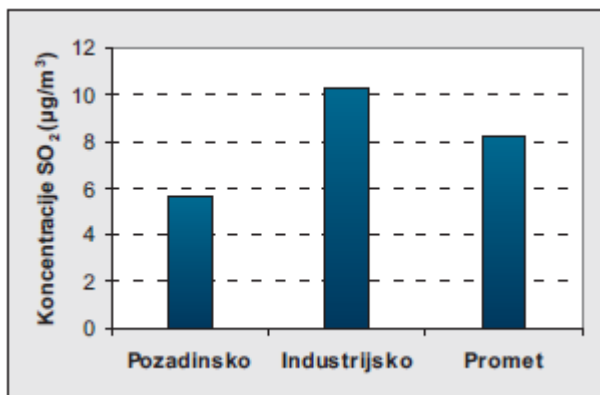


**Poboljšanje kakvoće zraka (odnosi se na konc. SO<sub>2</sub>) u Europi u posljednjih nekoliko desetljeća rezultat je provedbe nacionalnih i internacionalnih regulativa.**

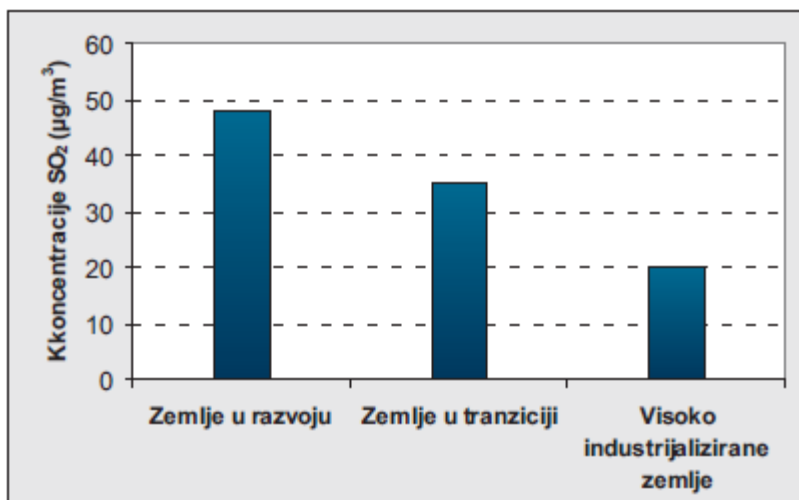
## 2.3 SO<sub>2</sub> – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA



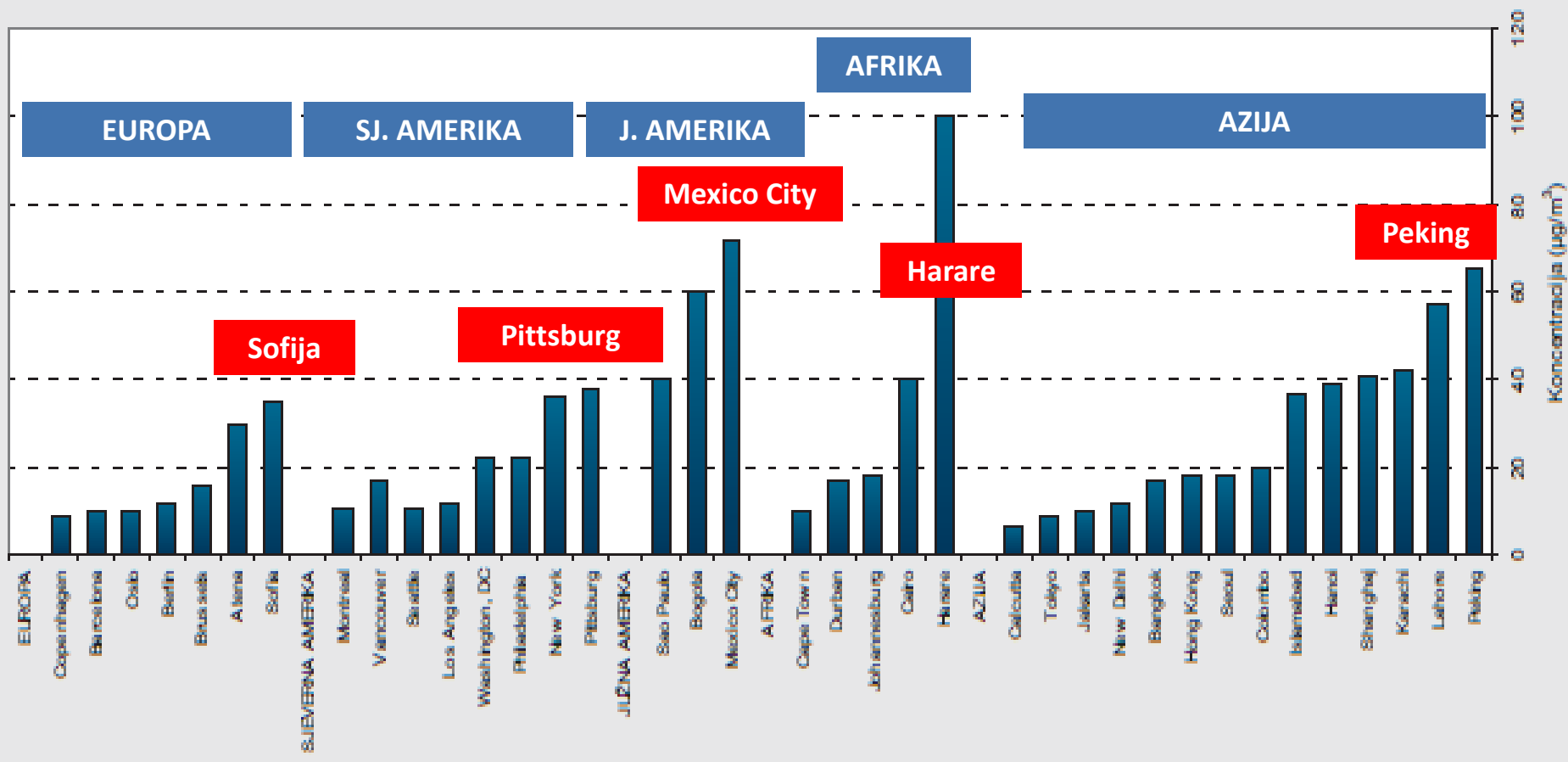
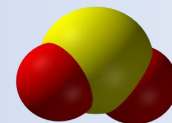
S obzirom na izvor onečišćenja, najveći udio SO<sub>2</sub> u zraku potječe od industrije, a zatim od prometa.



Na globalnoj razini koncentracije SO<sub>2</sub> u zraku bitno se razlikuju ovisno o industrijskoj razvijenosti zemalja. Najviše su u zemljama u razvoju, nešto manje u tranzicijskim, a najniže u visoko industrijaliziranim zemljama.



## 2.3 SO<sub>2</sub> – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA



Prosječne godišnje koncentracije SO<sub>2</sub> u svijetu u razdoblju od 2002. do 2005. godine.

Izvor: Air quality guidelines – WHO.



## 2.4 SO<sub>2</sub> – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI ASPEKTI

Putevi ulaska SO<sub>2</sub> u organizam su:

- DIŠNI SUSTAV
- PROBAVNI SUSTAV
- KOŽA

SO<sub>2</sub> je topljiv u vodi te se apsorbira kroz sluznicu nosa i gornjih dišnih puteva.

**Primjer:**

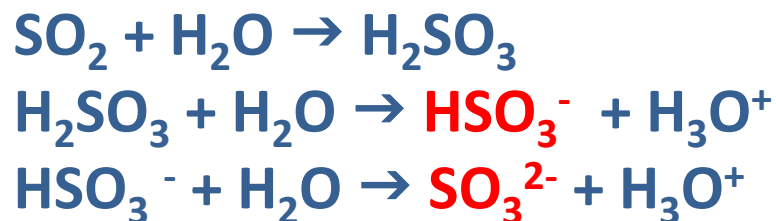
**Količina apsorpcije ovisi o koncentraciji udahnutog SO<sub>2</sub>.**

- Ako se udahne koncentracija SO<sub>2</sub> od 4 do 6 µg/m<sup>3</sup> zraka, apsorbirat će se 85% udahnutog SO<sub>2</sub>
- Kod koncentracije od 46 µg/m<sup>3</sup> zraka apsorbira se 99% SO<sub>2</sub>
- Kod povećane fizičke aktivnosti pri ubrzanom disanju apsorpcija se premješta dublje prema donjim dišnim putevima.



## 2.4 SO<sub>2</sub> – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI ASPEKTI

Pri apsorpciji SO<sub>2</sub> stvaraju se sulfitni (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) i bisulfitni (HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ioni u sljedećim reakcijama:



**Sulfitni** i **bisulfitni** ioni vežu se na receptore živaca u gornjim i srednjim dišnim putevima (dušnik i dušnice), djeluju iritacijski i dolazi do suženja dišnih puteva (bronhokonstrikcija).

Bronhokonstrikcija rezultat je kontrakcije mišića koji obavijaju dušnik i dušnice.



## 2.4 SO<sub>2</sub> – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI ASPEKTI

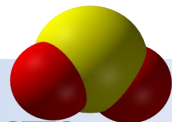
Ambijentalne koncentracije SO<sub>2</sub> ne predstavljaju opasnost za ljudsko zdravlje, osim na mjestima gdje su koncentracije povišene u industrijskim postrojenjima talionica.

### **Pokus:**

Rađen je na volonterima - do pojave prvih simptoma dolazi kod udisanja koncentracija SO<sub>2</sub> koje premašuju 14 000 µg/m<sup>3</sup>, a to su vrijednosti koje su nekoliko redova veličine više od ambijentalnih.

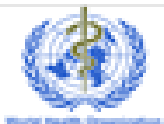
Najviša izmjerena jednosatna prosječna koncentracija u Europi u razdoblju od 1990. do 1999. iznosila je 587 µg/m<sup>3</sup>, a najviši 24-satni prosjek imao je vrijednost od 327 µg/m<sup>3</sup>.





## 2.4 SO<sub>2</sub> – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI ASPEKTI

Preporučene vrijednosti (µg/m<sup>3</sup>) koncentracija sumpornog dioksida (SO<sub>2</sub>) u zraku - WHO

		SVJETSKA ZDRAVSTVENA ORGANIZACIJA (WHO Air Quality Guidelines)			
Onečišćujuća tvar	Vrijeme usrednjavanja	Privremeni cilj 1	Privremeni cilj 2	Privremeni cilj 3	Preporučena vrijednost
Sumporni dioksid (SO <sub>2</sub> )	10 minuta	-	-	-	500
	24 sata	125	50	-	20

## 2.5 SO<sub>2</sub> – MJERNE METODE



### Referentna metoda za mjerenje sumporovog dioksida

**ultraljubičasta (UV) fluorescencija  
(norma HRN EN 14212)**

**Propisana regulativama Republike Hrvatske i Europske Unije. U Europskoj Uniji usvojena je 2012. godine, a u Hrvatskoj 2012.**

## 2.5 SO<sub>2</sub> – MJERNE METODE



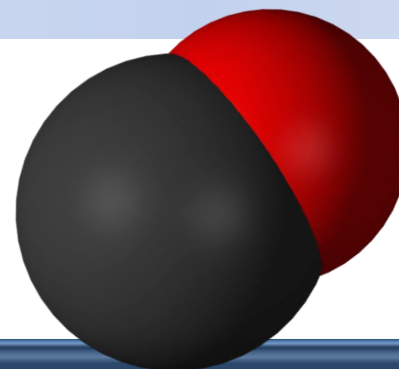
Metoda se temelji na fluorescentnom zračenju molekule SO<sub>2</sub> ako je molekula izložena ultraljubičastom (UV) zračenju. Zbog izlaganja UV-zračenju molekula SO<sub>2</sub> prelazi iz normalnog u pobuđeno (ekscitirano) stanje te se nakon toga ponovno vraća u normalno stanje uz emitiranje fluorescentnog zračenja.



gdje je SO<sub>2</sub>\* pobuđeno (ekscitirano) stanje molekule

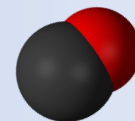
Intenzitet emitiranog zračenja proporcionalan je broju molekula SO<sub>2</sub> u danom volumenu, odnosno koncentraciji molekula SO<sub>2</sub> u zraku.

## 2.1 CO – KEMIJSKE KARAKTERISTIKE



Ugljikov monoksid (CO) plin je bez mirisa, boje i okusa, lakši od zraka i vrlo slabo topljiv u vodi. Pri standardnim uvjetima temperature i tlaka (25°C; 1 atm) kemijski je inertan, a reaktivniji postaje na višoj temperaturi kada postaje snažan reducirajući agens. Vrijeme života molekule CO u atmosferi je 0,2 godine.

## 2.2 CO – KEMIZAM NASTANKA I RAZGRADNJE



CO se stvara nepotpunim sagorijevanjem organskih tvari (tvari koje sadrže ugljik). Budući da je benzin također organska tvar koja se sastoji od smjese različitih ugljikovodika, među kojima je i oktan ( $C_8H_{18}$ ), nepotpunim sagorijevanjem benzina stvara se CO koji nalazimo u automobilskim ispušnim plinovima.

**Primjer:** Ako je opskrba automobilskog motora kisikom dovoljna, onda će se oktan iz benzina potpuno oksidirati i nastat će ugljikov dioksid i voda:



## 2.2 CO – KEMIZAM NASTANKA I RAZGRADNJE



U stvarnosti se ne konvertira sav ugljik u ugljikov dioksid, već se stvori i određena količina (oko 7%) ugljikovog monoksida. U ekstremnoj situaciji sav ugljik iz oktana konvertirat će se u ugljikov monoksid:



CO se stvara uz samu površinu Zemlje difundirajući u gornje dijelove troposfere gdje uz pomoć hidroksilnog radikala oksidira u ugljikov dioksid (CO<sub>2</sub>).

Određena količina CO u atmosferi stvara se oksidacijom biološki stvorenog metana (CH<sub>4</sub>) koji je produkt razgradnje biljnih i životinjskih ostataka, ali i nizom kemijskih reakcija s drugim spojevima u atmosferi.

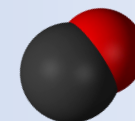
## 2.2 CO – KEMIZAM NASTANKA I RAZGRADNJE



Oceani predstavljaju mjesta gdje se CO ili otpušta ili ponire u njih ovisno o uvjetima koji vladaju, a to su parcijalni tlak CO u atmosferi i temperatura vode oceana.

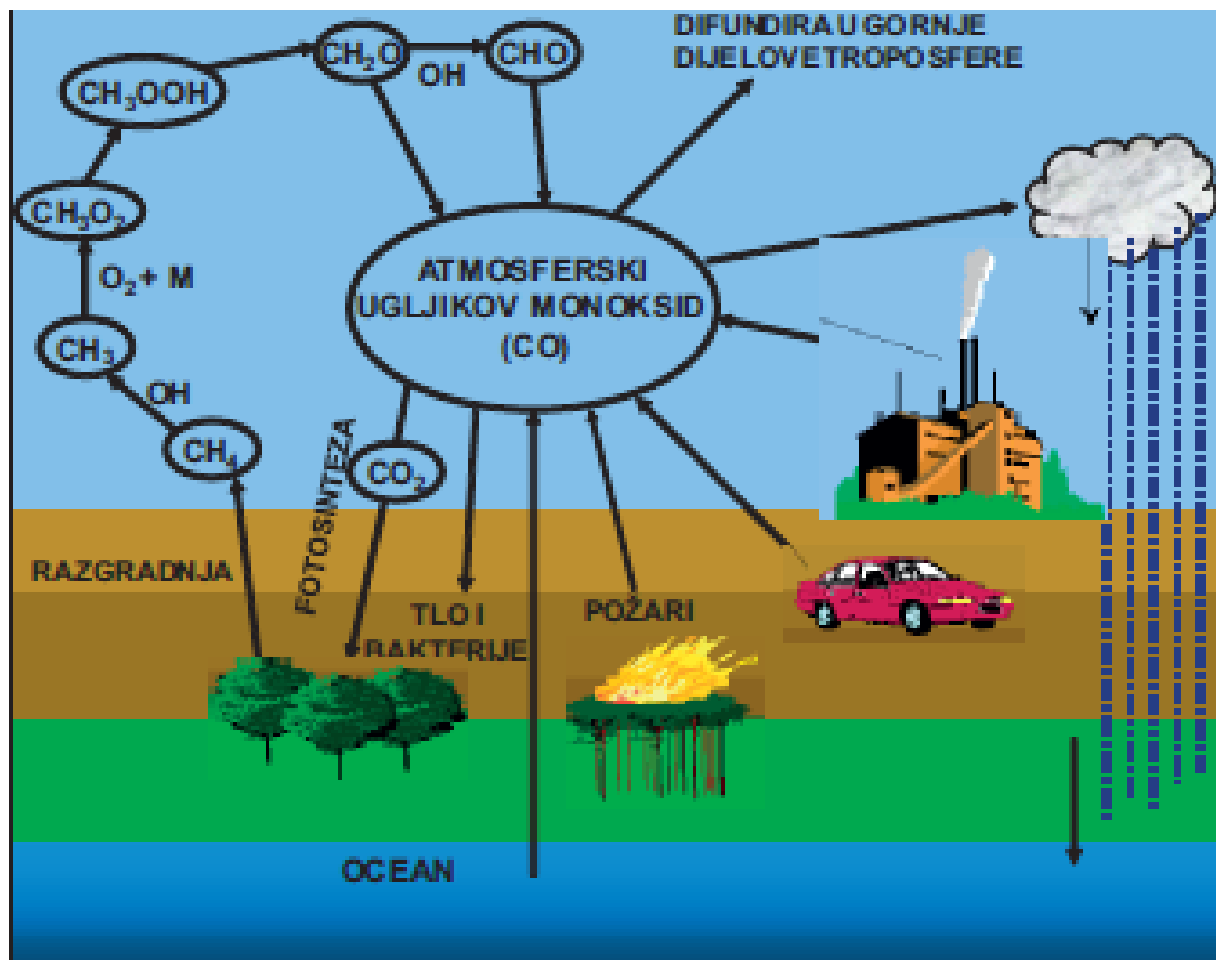
Dodatne količine CO otpuštaju se u atmosferu iz tvornica, iz prometa i šumskih požara. Mikroorganizmi u tlu mogu odstraniti određene količine CO iz atmosfere jer ga troše za svoje metaboličke procese.

## 2.2 CO – KEMIZAM NASTANKA I RAZGRADNJE



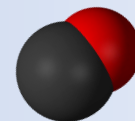
### Globalni ciklus CO

Izvor: Jain, K.K.  
1990. Carbon monoxide poisoning.



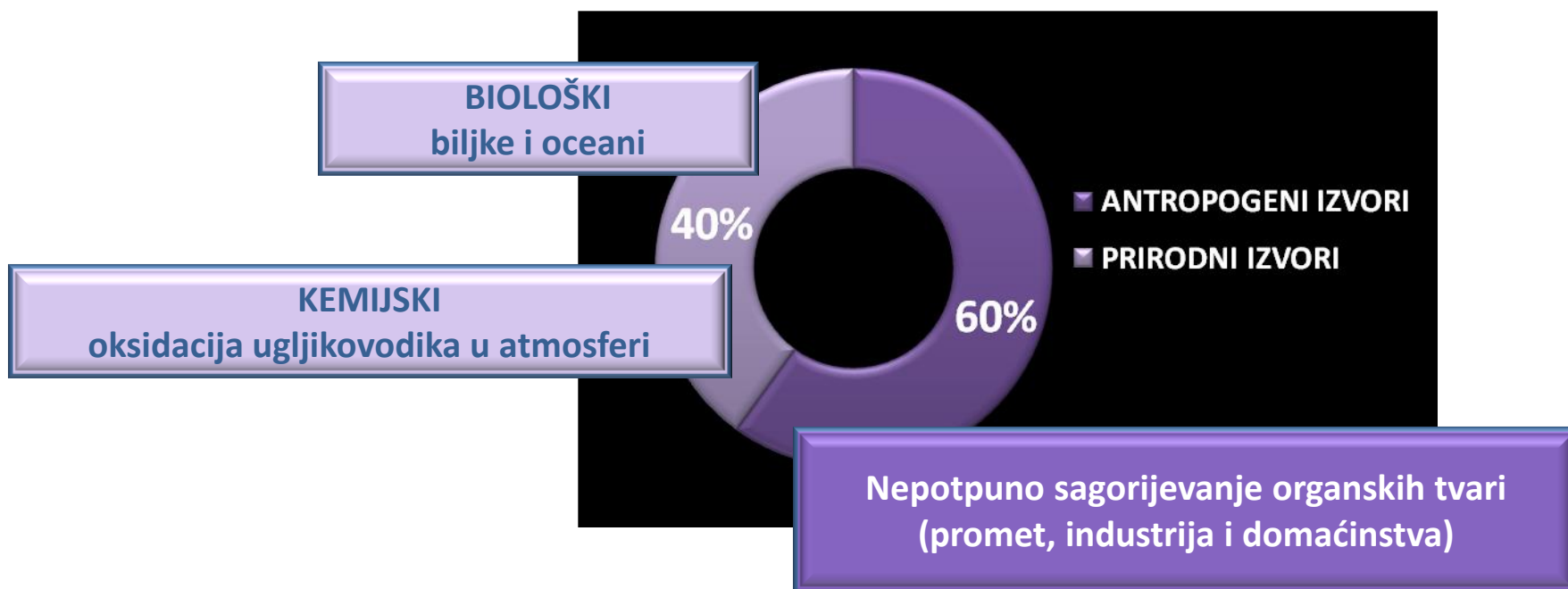


## 2.2 CO – KEMIZAM NASTANKA I RAZGRADNJE

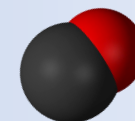


### Prirodni i antropogeni izvori

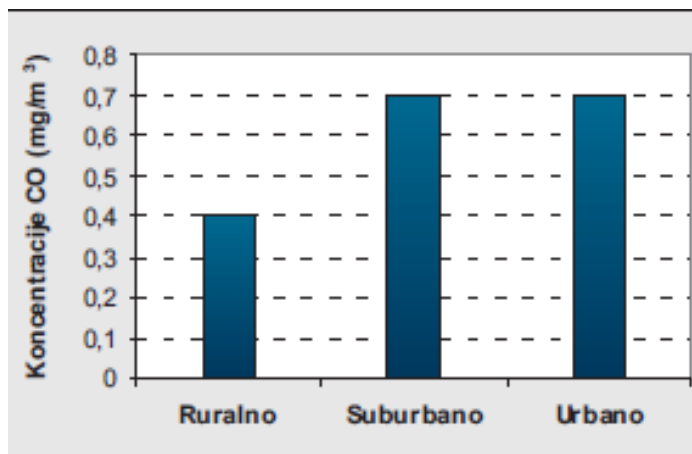
Procjenjuje se da su godišnje globalne emisije CO u atmosferu 2600 milijuna tona



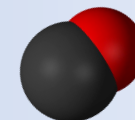
## 2.3 CO – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA



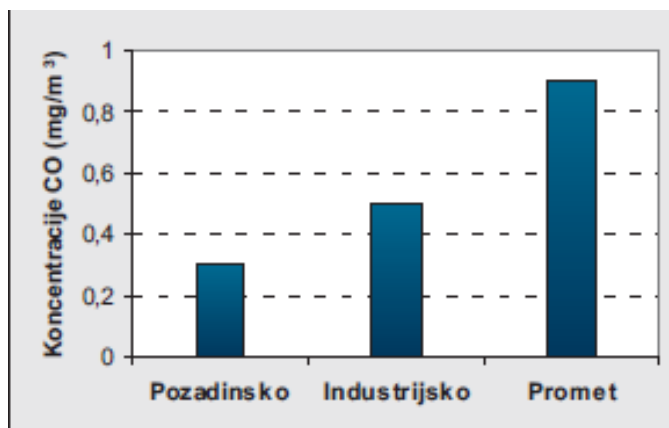
- Globalne pozadinske koncentracije CO kreću se u rasponu od **0,06 i 0,14 mg/m<sup>3</sup>**.
- Koncentracije CO variraju s obzirom na lokaciju mjerenja. Tako se prosječne godišnje vrijednosti koncentracija CO izmjerene na području Europe na lokacijama postaja AirBasea kreću u rasponu od **0,4 mg/m<sup>3</sup>** u ruralnim do **0,7 mg/m<sup>3</sup>** u urbanim područjima.
- Ambijentalne koncentracije mjerene u urbanim područjima ovise znatno o gustoći prometa, topografiji i vremenskim uvjetima.



## 2.3 CO – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA



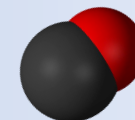
S obzirom na izvor onečišćenja, najveći udio CO u zraku potječe od prometa, a zatim od industrije.



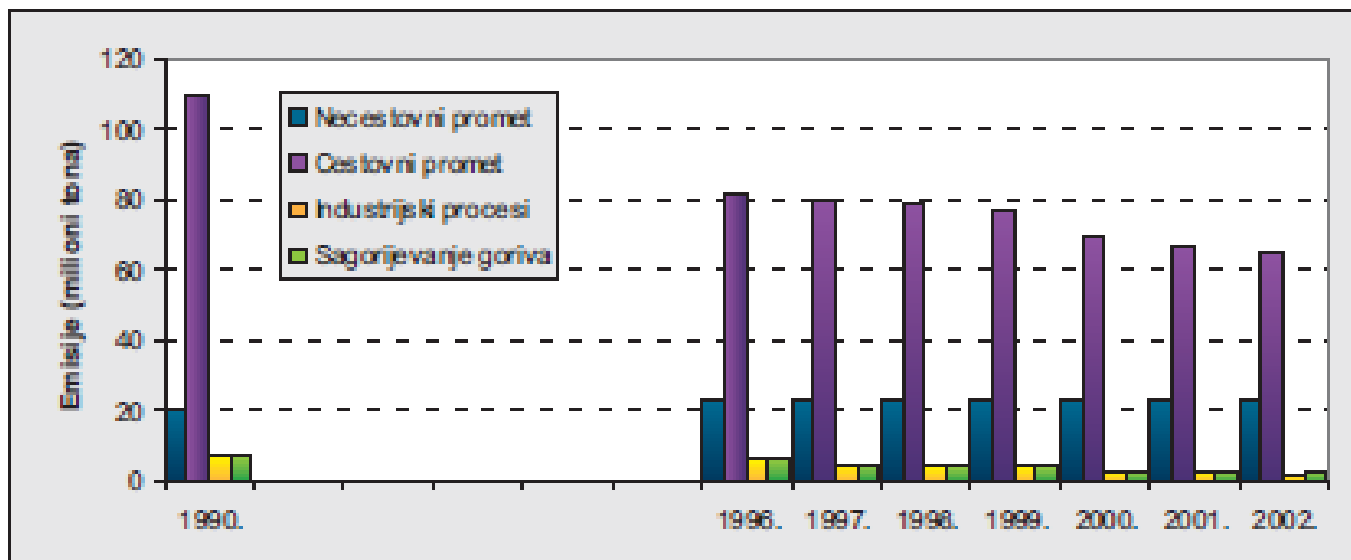
Zbog povezanosti s prometom koncentracije CO u zraku pokazuju jasnu diurnalnu varijaciju s izraženim vršnim vrijednostima ujutro i poslijepodne, što odgovara vremenu odlaska na posao i povratka s posla.

Mnogo su veće koncentracije CO od ambijentalnih izmjerene u podzemnim garažama, tunelima i drugim zatvorenim prostorima s neadekvatnom ventilacijom, kao i u domovima, posebice kuhinjama, gdje se koristi gradski plin (**vršna koncentracija iznosila je čak 60 mg/m<sup>3</sup>**).

## 2.3 CO – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA



Prema podacima organizacije Environmental Protection Agency 95% antropogenih emisija u SAD-u potječe od cestovnog prometa, dok se na drugom mjestu nalaze emisije od necestovnog prometa. Ostale emisije odnose se na industrijske izvore i izvore iz domaćinstava.

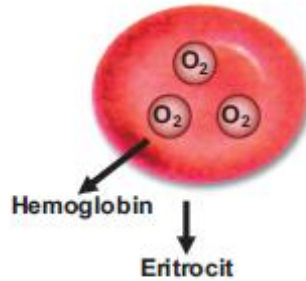




## 2.4 CO – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI ASPEKTI

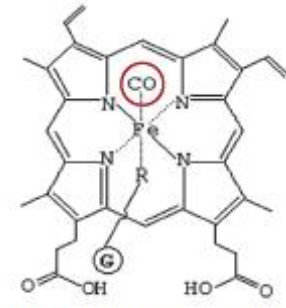
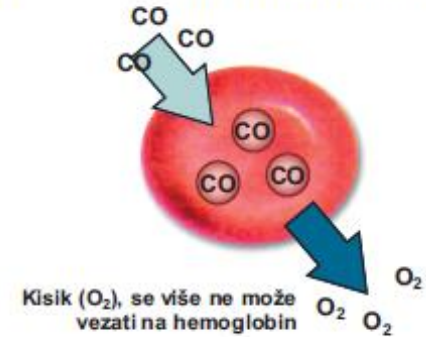
Budući da je CO stabilan plin u atmosferi, pluća su jedini put ulaska u organizam. Kada prođe alveolarnu i kapilarnu membranu i uđe u krvotok, difundira u eritrocite i veže se reverzibilno na protein hem koji je sastavni dio hemoglobina u eritrocitima na mjesto gdje se inače veže kisik stvarajući karboksihemoglobin (COHb).

Hemoglobin veže na sebe kisik ( $O_2$ ), transportirajući ga u tkiva



OKSIHEMOGLOBIN

Ugljikov monoksid (CO) se čvrsto veže na hemoglobin, stvarajući karboksihemoglobin



KARBOKSIHEMOGLOBIN

Budući da je afinitet ugljikovog monoksida za hem 200 do 250 puta veći od afiniteta kisika, kod osoba izloženih povišenim koncentracijama CO dolazi do trovanja pri vrlo kratkoj izloženosti.

## 2.4 CO – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI ASPEKTI



Trovanje je posljedica nedostatka kisika u tkivima (hipoksija). Razina stvorenog karboksihemoglobina može se izmjeriti te on predstavlja biomarker za određivanje izloženosti CO. CO se nepromijenjen eliminira iz organizma kroz pluća.

90%		Prestanak disanja i rada srca, smrt
80%		
70%		Koma, usporeno disanje i srčana funkcija, moguća smrt
60%		Jako ubrzani puls, koma sa povremenim konvulzijama
50%		Jako ubrzano disanje i puls, nesvjestica
40%		Jaka glavobolja, slabost, vrtoglavica, povraćanje, nesvjestica
30%		Glavobolja
20%		Moguća glavobolja
10%		Bez simptoma

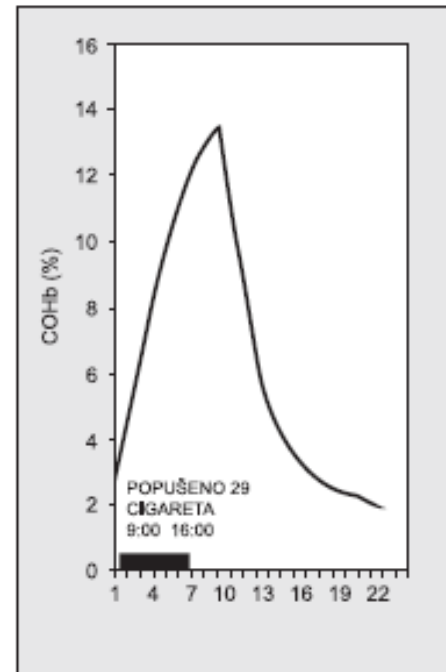
Ovisno o koncentracijama karboksihemoglobina, simptomi trovanja različiti su te postaju ozbiljniji s povećanjem koncentracija karboksihemoglobina u krvi. Organi koji su najviše zahvaćeni oni su organi koji za svoju funkciju trebaju najviše kisika, a to su mozak, organi kardiovaskularnog sustava i skeletni mišići.

## 2.4 CO – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI ASPEKTI



Nepušači sa zanimanjima u kojima su izloženiji povišenim koncentracijama CO (profesionalni vozači, prometni policajci, radnici u tunelima i garažama, vatrogasci i dr.) imaju razine COHb trajno veće od 5%, dok pušači većeg broja cigareta imaju razine COHb čak veće od 13%. Mjerenjem COHb kod pušača utvrđeno je da će postotak COHb narasti do vrijednosti koja je veća od 13% ako pušač u roku od 7 sati popuši 29 cigareta. Ako nakon tog vremena ne popuši više ni jednu cigaretu, vrijeme eliminacije CO vezanog za hemoglobin iznosit će čak 15 sati

Promjene postotka COHb vezanog uz pušenje cigareta i vrijeme eliminacije CO iz organizma. Izvor: Landaw 1973.



## 2.4 CO – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI ASPEKTI



### Neurološki učinci

Akutno trovanje ugljikovim monoksidom može uzrokovati reverzibilni kratkotrajni neurološki deficit, ali i ozbiljna neurološka oštećenja. Kod razina iznad **10% COHb** moguće su glavobolje, dok se kod razina od oko **40% COHb** mogu pojaviti vrtoglavica i nesvjestica. Psihomotorni učinci, kao što su smanjena koordinacija i orijentacija, mogu se pojaviti već kod razina COHb od **5,1 do 8,2%**.



## 2.4 CO – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI ASPEKTI



### Kardiovaskularni učinci

Pacijenti s kardiovaskularnim bolestima, a posebice oni s ishemičnom bolesti srca, osjetljiviji su na ugljikov monoksid od zdravih osoba. Suženje koronarnih arterija uslijed aterosklerotskih promjena i oslabljeni dilatacijski mehanizmi smanjuju dotok krvi prema miokardu onemogućavajući fiziološku kompenzaciju na smanjen dotok kisika uzrokovan povišenim razinama COHb. Kod razina COHb od **5%** kod takvih bolesnika javljaju se srčane aritmije koje su češće nakon fizičke aktivnosti.

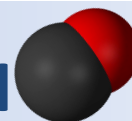
## 2.4 CO – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI ASPEKTI




### Karcinogeni i mutageni učinci

Nema dokaza za karcinogene i mutagene učinke ugljikovog monoksida unesenog u organizam.

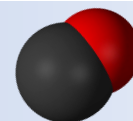
## 2.4 CO – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI ASPEKTI



### Preporučene vrijednosti ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) koncentracija ugljikovog monoksida (CO) u zraku - WHO

		SVJETSKA ZDRAVSTVENA ORGANIZACIJA (WHO Air Quality Guidelines)			
Onečišćujuća tvar	Vrijeme usrednjavanja	Privremeni cilj 1	Privremeni cilj 2	Privremeni cilj 3	Preporučena vrijednost
Ugljični monoksid (CO)	15 min.	-	-	-	100
	30 min.	-	-	-	60
	1 sat	-	-	-	30
	8 sati	-	-	-	10

## 2.5 CO – MJERNE METODE



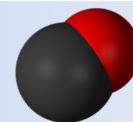
### Referentna metoda za mjerenje ugljikovog monoksida

**Infracrvena (IR) spektroskopija (norma HRN EN 14626)**

**Propisana regulativama Republike Hrvatske i Europske Unije.**

**U Europskoj Uniji usvojena je 2012. godine, a u Hrvatskoj 2012.**

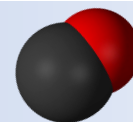
## 2.5 CO – MJERNE METODE



Temeljni princip metode jest mogućnost molekule CO da apsorbira IR-zračenje, a kao spektroskopska analiza temelji se na primjeni Beer-Lambertova zakona koji opisuje odnos intenziteta elektromagnetskog zračenja prije i poslije prolaska kroz uzorak. Stupanj apsorpcije IR-zračenja ovisi o:

- dužini apsorpcijske komore (CO ima najveću apsorpciju na dužini od 4,67  $\mu\text{m}$ )
- apsorpcijskom koeficijentu
- koncentraciji CO u uzorku unesenom u apsorpcijsku komoru

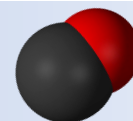
## 2.5 CO – MJERNE METODE



Budući da gotovo svaka heteroatomska molekula (posebice H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, dušikovi oksidi i ugljikovodici) apsorbira IR-zračenje, za uklanjanje interferencija u analizatorima ugljikovog monoksida primjenjuju se i kombiniraju različite metode kao što su:

- mjerenje IR-apsorpcije na dužini od točno 4,67 μm
- mjerenje uz pomoć dviju mjernih komora od kojih je jedna referentna
- mjerenje na više valnih dužina, primjenom plinskog filtera nazvanog korelacijski kotač
- sušenje zraka prije ulaska u mjernu komoru

## 2.5 CO – MJERNE METODE

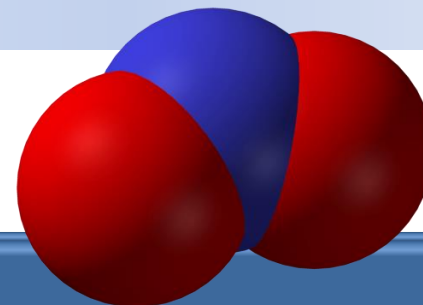


Ukoliko se instrument kalibrira u **volumen/volumen** jedinicama, koncentracije CO mjere se direktno u **volumen/volumen jedinicama (ppm)** budući da je apsorpcija u IR-spektru proporcionalna koncentraciji CO u **volumen/volumen** jedinicama.

Nakon toga dobivene se koncentracije u **ppb** preračunavaju u **mg/m<sup>3</sup>** koristeći se standardnim konverzijskim faktorima za temperaturu od 20°C i atmosferski tlak od 1013 hPa.

$$1 \text{ ppm } (\mu\text{mol/mol}) \text{ CO} = 1,16 \text{ mg/m}^3$$

## 2.1 NO<sub>2</sub> – KEMIJSKE KARAKTERISTIKE



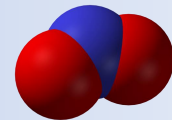
Dušikov dioksid plin je crvenkasto-smeđe boje s karakterističnim iritirajućim mirisom.

Topljiv je u vodi, jak je oksidans, a ima i korozivne karakteristike. Ima ulogu u globalnoj promjeni klime na Zemlji, a zajedno s dušikovim oksidom (NO) glavni je regulator oksidirajućeg kapaciteta troposfere kontrolirajući tako izgradnju i sudbinu radikala, uključujući i hidroksilne radikale.

Zbog fotolize u troposferi ima bitnu ulogu u fotokemijskom stvaranju prizemnog ozona (O<sub>3</sub>).



## 2.2 NO<sub>2</sub> – KEMIZAM NASTANKA I RAZGRADNJE

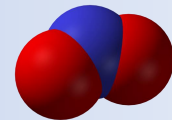


Dušikovi se oksidi (NO<sub>x</sub>) u troposferi transformiraju i odstranjuju iz nje putem složenih kemijskih reakcija koje uključuju i fotokemijske reakcije kojima se stvara prizemni ozon i fotokemijski smog.

Dominantan izvor dušikovih oksida u zraku jesu procesi gorenja.

**90 do 95%** dušikovih oksida emitira se kao dušikov oksid (NO), a **5 do 10%** kao dušikov dioksid (NO<sub>2</sub>).

## 2.2 NO<sub>2</sub> – KEMIZAM NASTANKA I RAZGRADNJE



### Stvaranje fotokemijskog smoga

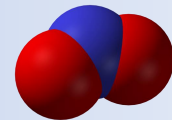
U stvaranju fotokemijskog smoga NO koji ispuštaju motorna vozila startni je spoj koji u troposferi oksidira tvoreći dušikov dioksid (NO<sub>2</sub>)



Stvoreni NO<sub>2</sub> fotolizira se u fotolitičkoj reakciji stvarajući dušikov oksid i kisik:



## 2.2 NO<sub>2</sub> – KEMIZAM NASTANKA I RAZGRADNJE



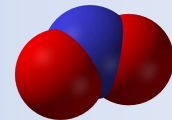
Atom kisika (O) koji se stvorio u prethodnoj reakciji u vrlo brzoj reakciji reagira s molekulom kisika (O<sub>2</sub>) stvarajući molekulu ozona (O<sub>3</sub>). U toj reakciji sudjeluju i molekule koje smo označili sa «M», a predstavljaju N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> itd., koje imaju ulogu u apsorpciji energije vibracije iz novo sintetizirane molekule ozona (O<sub>3</sub>):



Molekula dušikova oksida (NO) koja se stvorila u reakciji [2.] reagira s ozonom (O<sub>3</sub>) iz reakcije [3.].



## 2.2 NO<sub>2</sub> – KEMIZAM NASTANKA I RAZGRADNJE



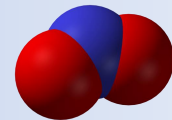
U ovom nizu kemijskih reakcija ne stvaraju se novi produkti niti se razgrađuju postojeći te je zato taj ciklus i dobio naziv **nulti ciklus**.

Nakon ovog niza kemijskih reakcija postavlja se pitanje: **Kako dolazi do povećanja koncentracija NO<sub>2</sub> i O<sub>3</sub> tijekom dana u troposferi? Nešto nedostaje!**

Za stvaranje fotokemijskog smoga potrebni su organski spojevi u zraku, kao što su:

- lakohlapivi organski spojevi (VOC – volatile organic compound)
- reaktivni organski ugljik (ROC – reactive organic carbon)
- nemetanski ugljikovodici (NmHC – nonmethane hydrocarbons).

## 2.2 NO<sub>2</sub> – KEMIZAM NASTANKA I RAZGRADNJE

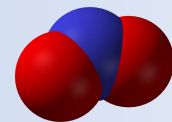


Urbana troposfera obiluje tim spojevima, a uz povoljne uvjete dolazi do stvaranja fotokemijskog smoga.

Prvi uvjet je stvaranje hidroksilnog radikala (OH) koji nastaje reakcijom slobodnog radikala O\* i molekule vode (O\* je ekscitirani oblik atomskog kisika):



## 2.2 NO<sub>2</sub> – KEMIZAM NASTANKA I RAZGRADNJE



Hidroksilni radikal najvažniji je oksidirajući agens u troposferi i on može reagirati sa svim organskim spojevima u zraku. Produkti tih reakcija su molekule vode (H<sub>2</sub>O) i organski radikal:



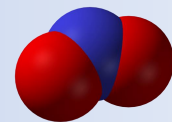
gdje je R (CH<sub>3</sub> ili CHO ili CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), a R\* je organski radikal



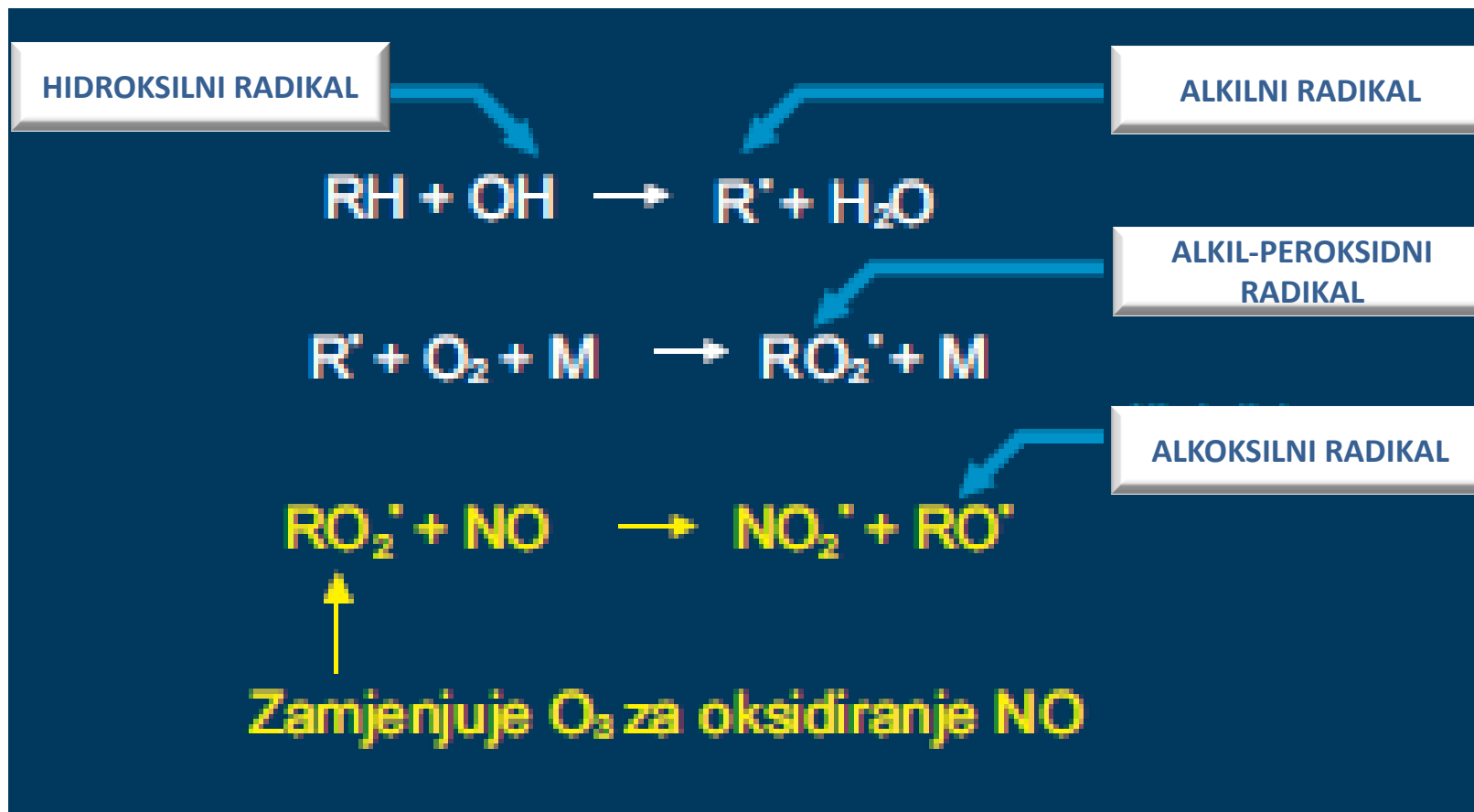
RO<sub>2</sub>\* omogućuje oksidaciju NO u NO<sub>2</sub> bez razgradnje molekule ozona (O<sub>3</sub>)



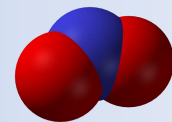
## 2.2 NO<sub>2</sub> – KEMIZAM NASTANKA I RAZGRADNJE



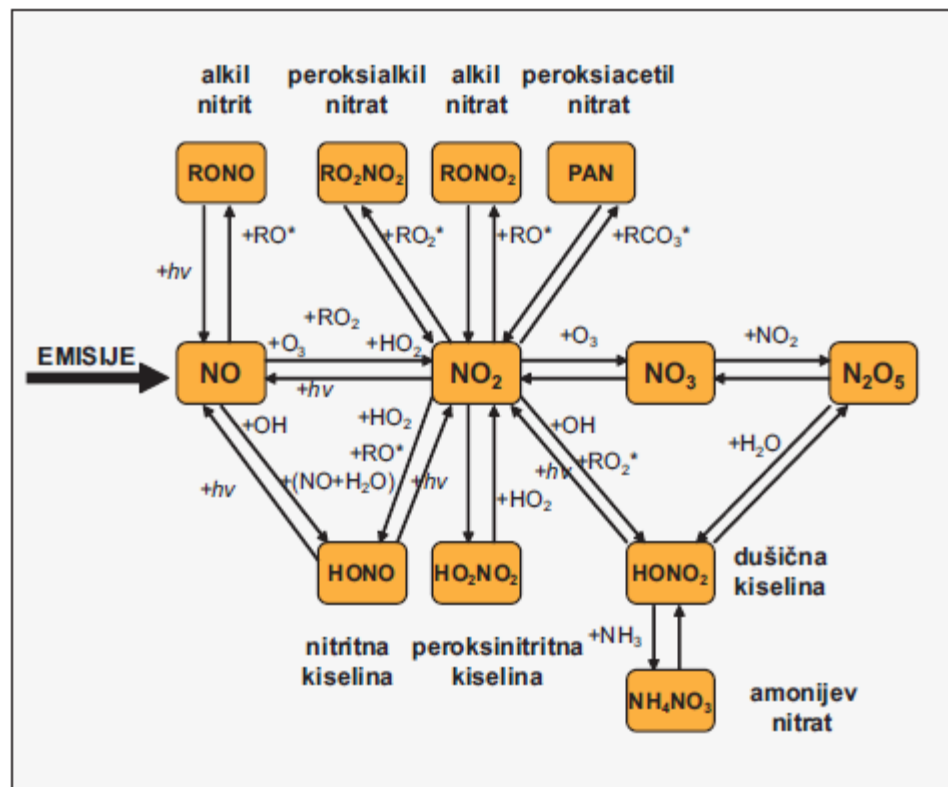
### Sumarni ciklus stvaranja organskih radikala



## 2.2 NO<sub>2</sub> – KEMIZAM NASTANKA I RAZGRADNJE

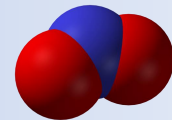


U fotokemijskim reakcijama u troposferi oksidacijom NO<sub>x</sub> stvaraju se produkti kao što su HNO<sub>3</sub>, HO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>, HNO<sub>2</sub>, peroksiacetyl nitrat, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, nitratni radikali i organski nitrat, a svi zajedno predstavljaju biološke iritance.





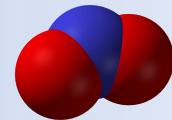
## 2.2 NO<sub>2</sub> – KEMIZAM NASTANKA I RAZGRADNJE



### Sažetak stvaranja fotokemijskog smoga

1. Fotokemijski smog mješavina je primarnih i sekundarnih onečišćujućih tvari u troposferi.
2. Fotokemijski smog stvara se nizom reakcija u kojima dolazi do transformiranja dušika (N) u različite spojeve u atmosferi.
3. Automobili ispuštaju NO i male količine NO<sub>2</sub>.

## 2.2 NO<sub>2</sub> – KEMIZAM NASTANKA I RAZGRADNJE

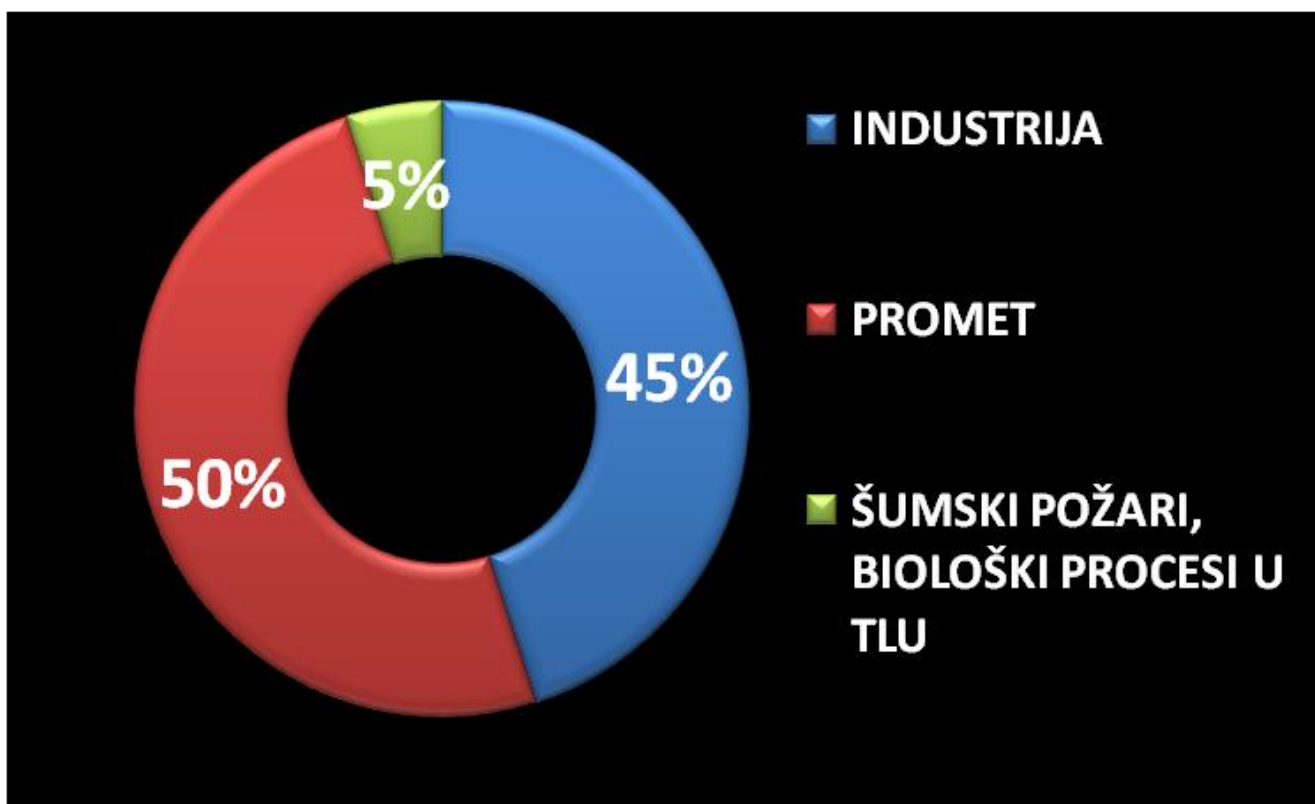


4. Dušikov oksid (NO) zapravo je startni spoj koji se u atmosferi oksidira u dušikov dioksid (NO<sub>2</sub>), a on se dalje oksidira u dušikov trioksid (NO<sub>3</sub>) koji se transformira u dušikov pentoksid (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Svaki od tih dušikovitih oksida zatim reagira u fotokemijskim procesima s drugim atmosferskim spojevima stvarajući brojne biološke iritanse.
5. U reakcijama stvaranja fotokemijskog smoga dolazi i do nagomilavanja prizemnog ozona (O<sub>3</sub>) u nižim slojevima troposfere.
6. Rezultirajuća mješavina fotokemijskog smoga sastoji se od više od 100 kemijskih spojeva.

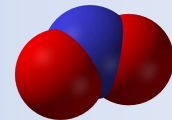
## 2.2 NO<sub>2</sub> – KEMIZAM NASTANKA I RAZGRADNJE



### Prirodni i antropogeni izvori



## 2.3 NO<sub>2</sub> – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA

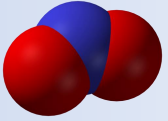


Vrste i koncentracije dušikovih spojeva mogu dosta varirati ovisno o:

- lokaciji
- dijelu dana
- godišnjem dobu

Glavni antropogeni izvor dušikovih oksida su procesi sagorijevanja. Fosilna goriva koja sagorijevaju u termoelektranama, automobilskim motorima i u malim ložištima domaćinstava emitiraju dušikove okside najčešće u obliku dušikova oksida (NO), a svega 10% u obliku dušikova dioksida (NO<sub>2</sub>).

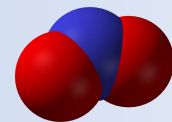
## 2.3 NO<sub>2</sub> – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA



Prirodni izvori su vulkani, šumski požari i biološki procesi u tlu koji oslobađaju uglavnom dušikov oksidul (N<sub>2</sub>O). Procesu u kojima dolazi do stvaranja NO<sub>2</sub> su, osim sagorijevanja fosilnih goriva, i nitrifikacija te denitrifikacija uz pomoć bakterija u tlu, kao i električno pražnjenje u atmosferi (munje).

Glavni mehanizam uklanjanja dušikovih oksida iz atmosfere je oksidacija HNO<sub>3</sub> nakon koje slijedi suha ili mokra depozicija (odlaganje) te apsorpcija dušične kiseline u tlu.

## 2.3 NO<sub>2</sub> – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA



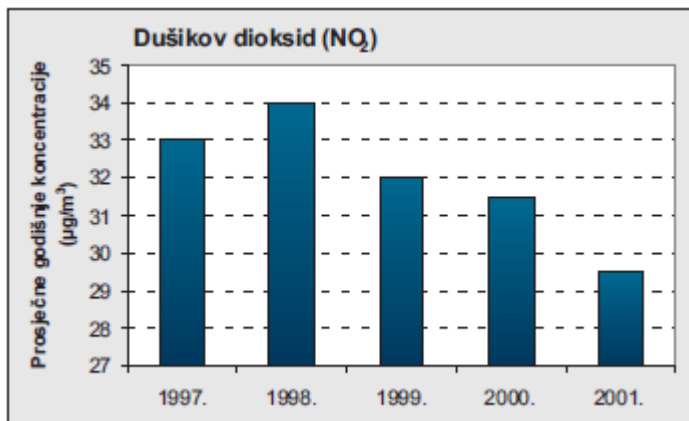
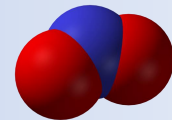
Osim što onečišćuju atmosferu, dušikovi spojevi uneseni u tlo umjetnim gnojivima u poljoprivredi onečišćuju tlo i kopnene vodotokove u koje se unose iz tla procesima ispiranja, pa tako dolazi do eutrofikacije voda stajaćica (jezera) koje s vremenom postaju bare.

### Koncentracije u zraku

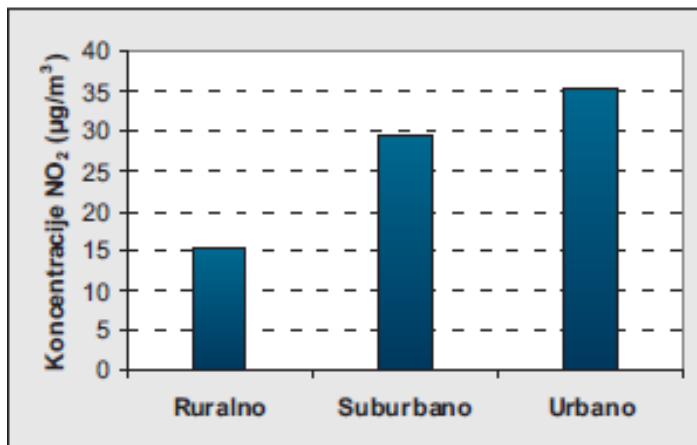
Prema podacima (WHO) globalne godišnje prosječne urbane koncentracije NO<sub>2</sub> kreću se između **20 i 90 μg/m<sup>3</sup>**.

Dugoročni monitoring NO<sub>2</sub> u zraku na europskim postajama pokazuje pad prosječnih godišnjih koncentracija, i to za **12%** u razdoblju od 1997. do 2001. godine.

## 2.3 NO<sub>2</sub> – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA

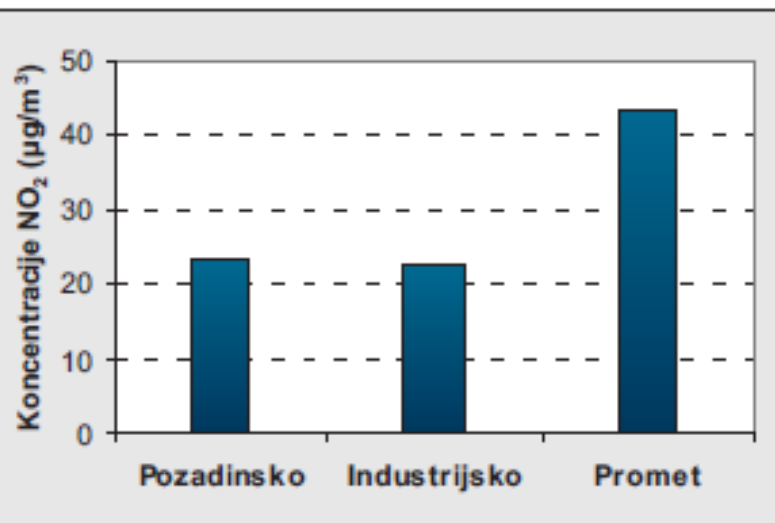
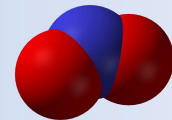


Prosječne godišnje koncentracije NO<sub>2</sub> u Europi na mjernim postajama AirBasea u razdoblju od 1997. do 2001. godine. Izvor: AIRNET.



Prosječne godišnje vrijednosti koncentracija NO<sub>2</sub> kategorizirane prema lokaciji mjerenja. Izvor: AIRNET.

## 2.3 NO<sub>2</sub> – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA

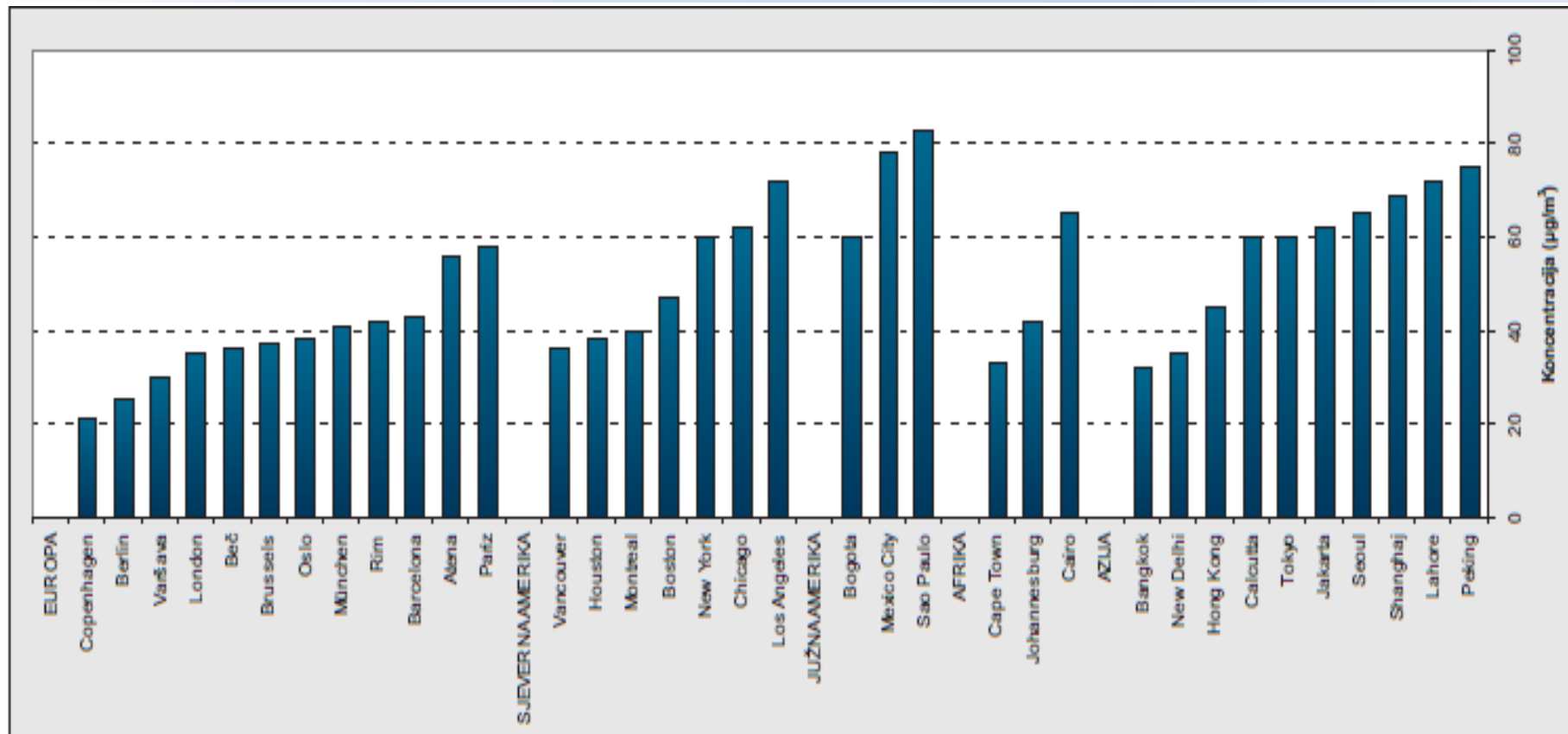
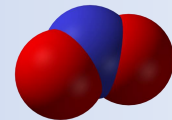


Prosječne godišnje vrijednosti koncentracija NO<sub>2</sub> kategorizirane prema izvoru onečišćenja.

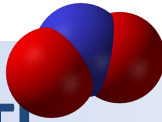
Izvor: AIRNET.



## 2.3 NO<sub>2</sub> – PROSTORNA I VREMENSKA DISTRIBUCIJA



Prosječne godišnje koncentracije NO<sub>2</sub> u svijetu u razdoblju od 2002. do 2005. godine. Izvor: Air quality guidelines – WHO.

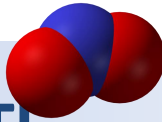


## 2.4 NO<sub>2</sub> – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI ASPEKTI

Put ulaska NO<sub>2</sub> u organizam dišni je sustav.

Jako je reaktivan, ali slabo topljiv u vodi, pa njegovi biološki učinci rezultiraju primarno iz njegovih reakcija s lipidima i proteinima.

Nakon udisanja 70 do 90% plina apsorbira se u dišnom sustavu. Osobe koje su fizički aktivne apsorbiraju još veći postotak NO<sub>2</sub> i on se prenosi u donje dijelove dišnog sustava sve do plućnih alveola.



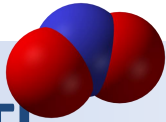
## 2.4 NO<sub>2</sub> – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI ASPEKTI

Nakon ulaska u dišni sustav NO<sub>2</sub> vrlo brzo ulazi u krvotok. Primarni produkti nađeni u krvotoku su ioni NO<sub>2</sub><sup>-</sup> i NO<sub>3</sub><sup>-</sup> koji su nastali disocijacijom dušične i dušičaste kiseline stvorene u reakciji NO<sub>2</sub> s vodom u tkivima. Budući da je NO<sub>2</sub> plin koji ima jedan nespareni elektron, što mu daje svojstvo slobodnog radikala, jako je reaktivan i sposoban je oksidirati stanične molekule.

To svojstvo rezultira stvaranjem:

- upalnih procesa u tkivima
- staničnim oštećenjima
- peroksidacijom lipida
- interakcijom sa staničnim proteinima i tiolima i dr.

Sve to oštećuje plućno tkivo.

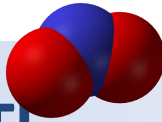


## 2.4 NO<sub>2</sub> – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI ASPEKTI

Ambijentalne koncentracije NO<sub>2</sub> ne uzrokuju negativne zdravstvene učinke

Povećane koncentracije u rasponu od **300** do **3000** **µg/m<sup>3</sup>** koje nalazimo u tunelima pri kratkotrajnoj izloženosti mogu uzrokovati upalne reakcije u plućnom tkivu, kao i smanjenje plućne funkcije

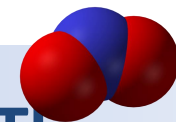
Kod bolesnika koji boluju od astme i KOPB koncentracije od **190 µg/m<sup>3</sup>** mogu uzrokovati bitno suženje dišnih puteva



## 2.4 NO<sub>2</sub> – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI ASPEKTI


Kod bolesnika s blagim oblikom astme 30-minutno izlaganje koncentracijama od **380** do **560 μg/m<sup>3</sup>** može uzrokovati reverzibilno smanjenje plućne funkcije.

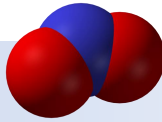
(WHO-Air quality guidelines, AIRNET).



## 2.4 NO<sub>2</sub> – TOKSIKOLOŠKI I JAVNOZDRAVSTVENI ASPEKTI

Preporučene vrijednosti ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) koncentracija dušikovog dioksida (NO<sub>2</sub>) u zraku - WHO

		SVJETSKA ZDRAVSTVENA ORGANIZACIJA (WHO Air Quality Guidelines)			
Onečišćujuća tvar	Vrijeme usrednjavanja	Privremeni cilj 1	Privremeni cilj 2	Privremeni cilj 3	Preporučena vrijednost
Dušikov dioksid (NO <sub>2</sub> )	1 sat	-	-	-	200
	1 godina	-	-	-	40

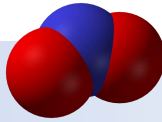


## 2.5 NO<sub>2</sub> – MJERNE METODE

### Referentna metoda za mjerenje NO i NO<sub>2</sub>

**Kemiluminiscencija  
(norma HRN EN 14211)**

**Propisana regulativama  
Republike Hrvatske i Europske  
Unije. U Europskoj Uniji usvojena  
je 2012. godine, a u Hrvatskoj  
2012.**



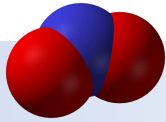
## 2.5 NO<sub>2</sub> – MJERNE METODE

Temeljni princip metode (kemiluminiscencija) jest pojava emitiranja energije (radijacije) koja je posljedica neke kemijske reakcije koja se u ovom slučaju događa zbog reakcije dušikovitog oksida s ozonom:



U reakciji [1] nastaje dušikov dioksid u ekscitiranom energetsom stanju (NO<sub>2</sub><sup>\*</sup>) koji se potom u reakciji [2] vraća u normalno stanje uz otpuštanje energije čiji je intenzitet proporcionalan koncentraciji NO iz reakcije [1].

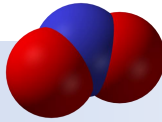




## 2.5 NO<sub>2</sub> – MJERNE METODE

Energija emitirana tom reakcijom nalazi se u bliskom infracrvenom dijelu spektra (600-3000 nm) s najjačim intenzitetom oko 1200 nm. Emitirana energija filtrira se uz pomoć selektivnih optičkih filtera i zatim prevodi u električni signal uz pomoć fotopojačivača ili fotodiode. Električni se signal zatim mjeri te je njegov intenzitet proporcionalan koncentraciji NO koji je ušao u reakciju [1].

U kemiluminiscentnom analizatoru zrak struju kroz reakcijsku ćeliju konstantnom brzinom uz optimizirane uvjete i prisutnost ozona u suvišku. Na taj se način osigurava potpunost reakcije.



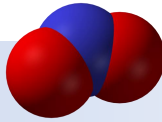
## 2.5 NO<sub>2</sub> – MJERNE METODE

U postupku određivanja koncentracije dušikova dioksida (NO<sub>2</sub>) zrak se najprije propušta kroz katalitički izmjenjivač (konverter) u kojem se sav NO<sub>2</sub> pretvara u NO:



[3]

Tako nastao NO predstavlja zbroj NO iz zraka i NO nastalog konverzijom iz NO<sub>2</sub> te ga nazivamo NO<sub>x</sub>. NO prolazi dalje kroz reakcijsku ćeliju te mu se određuje koncentracija kako je prethodno opisano. Naizmjeničnim prolaženjem uzorkovanog zraka kroz ćeliju s prolaskom i bez prolaska preko konvertera dobivaju se koncentracije NO i NO<sub>x</sub> (NO + NO<sub>2</sub>) u zraku. Razlika tih koncentracija predstavlja koncentraciju NO<sub>2</sub> u zraku:



## 2.5 NO<sub>2</sub> – MJERNE METODE



[4]

Ukoliko se instrument kalibrira u **volumen/volumen** jedinicama, koncentracije **NO** i **NO<sub>2</sub>** mjere se direktno u **volumen/volumen** jedinicama (**ppb**) budući da je intenzitet kemiluminiscencije proporcionalan koncentraciji **NO** u **volumen/volumen** jedinicama.

Nakon toga dobivene se koncentracije u **ppb** preračunavaju u **µg/m<sup>3</sup>** koristeći pritom standardne konverzijske faktore za temperaturu od 20°C i atmosferski tlak od 1013 hPa.

$$1\text{ppb (nmol/mol) NO} = 1,25 \mu\text{g/m}^3 \text{ NO}$$



**EKONERG**

Institut za energetiku i zaštitu okoliša

EKONERG



INZRAK

**HVALA NA PAŽNJI**