

# Prostorna raspodjela koncentracija onečišćujućih tvari NO<sub>2</sub> i SO<sub>2</sub> u zraku na širem području grada Rijeke i okolice

---

**Kontošić, Dario**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2016**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Rijeka, Faculty of Medicine / Sveučilište u Rijeci, Medicinski fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:184:110090>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-30**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the University of Rijeka, Faculty of Medicine - FMRI Repository](#)



SVEUČILIŠTE U RIJECI  
MEDICINSKI FAKULTET  
DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ  
SANITARNOG INŽENJERSTVA

Dario Kontošić

PROSTORNA RASPODJELA KONCENTRACIJA  
ONEČIŠĆUJUĆIH TVARI NO<sub>2</sub> I SO<sub>2</sub> U ZRAKU NA ŠIREM  
PODRUČJU GRADA RIJEKE I OKOLICE

Diplomski rad

Rijeka, 2016.

SVEUČILIŠTE U RIJECI  
MEDICINSKI FAKULTET  
DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ  
SANITARNOG INŽENJERSTVA

Dario Kontošić

PROSTORNA RASPODJELA KONCENTRACIJA  
ONEČIŠĆUJUĆIH TVARI NO<sub>2</sub> I SO<sub>2</sub> U ZRAKU NA ŠIREM  
PODRUČJU GRADA RIJEKE I OKOLICE

Diplomski rad

Rijeka, 2016.

Mentor rada:

Doc. dr. sc. Luka Traven, dipl.ing.

Diplomski rad obranjen je dana 16. 06. 2016.g. na Nastavnom zavodu za javno zdravstvo

Primorsko-goranske županije,

pred povjerenstvom u sastavu:

1. Doc. dr. sc. Aleksandar Bulog, predsjednik povjerenstva
2. Doc. dr. sc. Dijana Tomić Linšak, član povjerenstva
3. Doc. dr. sc. Luka Traven, mentor

Rad ima 43 stranice, 14 slika, 7 tablica, 80 literaturnih navoda.

## ZAHVALA:

*Najljepša hvala mentoru doc. dr. sc. Luki Travenu na pomoći tijekom izrade diplomskog rada.*

*Također, zahvaljujem Goranu Crvelinu, voditelju Odsjeka za kontrolu kvalitete vanjskog zraka NZZJZ PGŽ na ustupljenim podacima.*

*Od srca hvala mojoj obitelji na podršci tijekom studija.*

*Ovaj rad posvećujem mom ocu, pokojnom doc. dr. sc. Ivici Kontošiću, dr. med.*

## Sadržaj

Sažetak .....	III
Summary .....	IV
1. Uvod i pregled područja istraživanja .....	1
1.1. Kvaliteta zraka.....	1
1.1.1. Sastav atmosfere.....	1
1.1.2. Onečišćenje atmosfere.....	3
1.1.3. Izvori onečišćenja zraka .....	5
1.2. Dušikov dioksid (NO <sub>2</sub> ).....	5
1.2.1. Svojstva plina .....	5
1.2.2. Uloga NO <sub>2</sub> u fotokemijskom smogu .....	6
1.2.3. Štetno djelovanje NO <sub>2</sub> .....	8
1.2.4. Dopuštene koncentracije .....	9
1.3. Sumporni dioksid (SO <sub>2</sub> ) .....	10
1.3.1. Svojstva plina .....	10
1.3.2. SO <sub>2</sub> kao polutant atmosfere.....	10
1.3.3. Štetno djelovanje SO <sub>2</sub> .....	13
1.3.4. Dopuštene koncentracije .....	14
1.4. GIS i njegova primjena .....	14
1.4.1. GIS .....	14
1.4.2. Primjena GIS-a u zdravstveno-ekološkim istraživanjima .....	15
2. Cilj istraživanja .....	16
3. Materijali i metode .....	17
3.1. Proučavano područje i podaci .....	17
3.2. Metode mjerenja polutanata (manualne i automatske) .....	20
3.2.1. Dušikov dioksid (NO <sub>2</sub> ).....	20
3.2.2. Sumporni dioksid (SO <sub>2</sub> ) .....	22
3.3. Metode prostorne interpolacije.....	23
3.3.1. Metoda inverzne udaljenosti (IDW).....	24
3.4. Metoda unakrsnog vrednovanja ( <i>Cross-validation method</i> ).....	27
4. Rezultati .....	29
4.1. Interpolirane vrijednosti koncentracija NO <sub>2</sub> i SO <sub>2</sub> .....	29

4.2. Reklasifikacija interpolacija .....	31
4.3. Rezultati površina klasa (reklasificiranih interpolacija).....	33
4.4. Unakrsno vrednovanje interpolacija (RMSE i ME vrijednosti).....	34
5. Rasprava .....	35
5.1. Interpolacije koncentracija NO <sub>2</sub> i SO <sub>2</sub> .....	35
5.2. Reklasifikacija i usporedba površina klasa .....	36
5.3. Usporedba točnosti interpolacija .....	37
6. Zaključak.....	38
Literatura .....	39

## Sažetak

Čist zrak jedna je od osnovnih ljudskih potreba s velikim utjecajem na kvalitetu života, stoga je iznimno bitno takvim ga i očuvati. Na području grada Rijeke i okolice kvaliteta zraka se mjeri na mjernim postajama, međutim ne postoji uvid u kontinuiranu prostornu raspodjelu onečišćujućih tvari u zraku te je stoga teško procijeniti prostorni opseg onečišćenja zraka. U tu svrhu koriste se prostorne interpolacijske metode kojima se može jasno vizualizirati disperzija zagađenja te izračunati koncentracija plinova na područjima gdje mjerenja ne postoje. Svrha ovog rada bila je odrediti prostornu raspodjelu srednjih vrijednosti NO<sub>2</sub> i SO<sub>2</sub> izmjerenih u 2014. godini na širem području grada Rijeke. U tu svrhu korištena je deterministička metoda interpolacije, metoda inverzne udaljenosti (IDW). Nakon provedene interpolacije, vrijednosti su reklasificirane te je izmjerena površina koju zauzimaju pojedine klase. Naposljetku je izmjerena i uspoređena točnost interpolacije navedenih plinova. Interpolacijom su dobiveni grafički prikazi prostornog rasporeda koncentracija polutanata koji ovise o međusobnoj udaljenosti postaja. Usporedbom površina klasa može se zaključiti da klase najvećih koncentracija zauzimaju najmanju površinu. Usporedbom točnosti interpolacijskih metoda utvrđeno je da je interpolacija SO<sub>2</sub> bila točnija, najvjerojatnije zbog većeg broja postaja tj. mjernih podataka.

**Ključne riječi:** SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, zagađenje zraka, metoda inverzne udaljenosti (IDW), RMSE, ME.



## Summary

Clean air is one of the basic human needs with a significant impact on quality of life, so it is extremely important to preserve it clean. In the greater area of the City of Rijeka, air quality is measured at point locations (measuring stations). However, there is no information about continuous spatial distribution of pollutants and is therefore hard to estimate the spatial extent of air pollution. For this purpose often spatial interpolation methods are used. They provide a clear visualization of pollutant dispersion and concentration values in areas where there is no measurements. In this study, a continuous representation of NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> pollutant concentrations (annual means) measured in 2014 at the greater area of City of Rijeka has been obtained. To accomplish this task, Inverse Distance Weighting (IDW) was used as deterministic method of interpolation. After interpolation, a reclassification of interpolated values was made and the surface area occupied by individual classes was measured. Finally, the accuracy of interpolation of NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> has been measured with cross validation metrics and compared. Comparing the class surfaces, it can be concluded that classes with the highest concentrations occupy a relatively small area. Interpolation of SO<sub>2</sub> concentrations with IDW performed better, probably due to a larger number of stations and a finer spatial resolution of measurements.

**Keywords:** SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, air pollution, Inverse Distance Weighting (IDW), RMSE, ME.

## **1. Uvod i pregled područja istraživanja**

### **1.1. Kvaliteta zraka**

Kao što znamo, čovjek može izdržati kratko vrijeme bez vode i hrane, ali je zrak onaj koji je neophodan za život. Prosječno je čovjeku potrebno 10-20 m<sup>3</sup> zraka i 1-2 litre vode. Osnovno pravo čovjeka je pravo na čist zrak i vodu, što je i definirano u Smjernicama za kvalitetu zraka WHO-a [1].

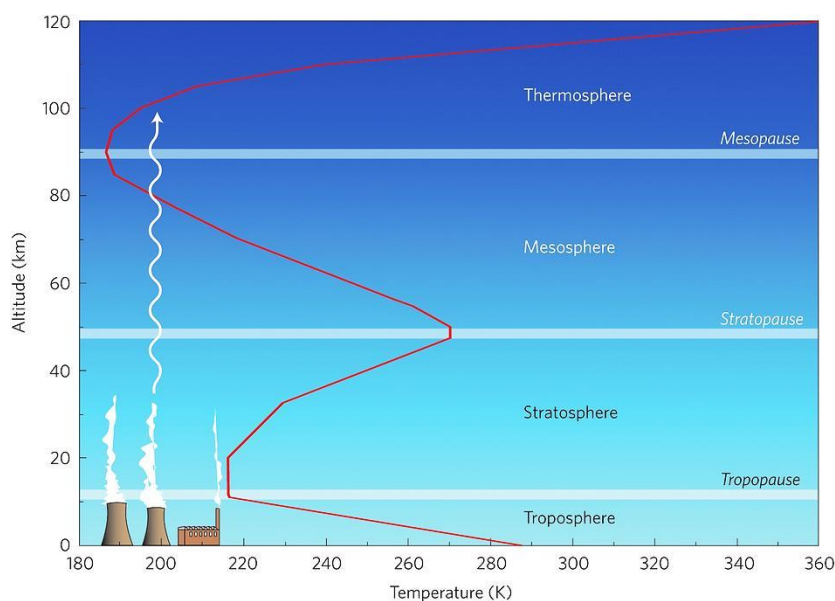
Danas je za čovjeka kvaliteta zraka važnija no ikad, uslijed migracije stanovništva sa sela u gradove, industrijalizacije područja i povećanja broja stanovnika Zemlje i posljedično broja vozila. Ponekad, čovjek razmišljajući samo o ekonomskoj koristi pojedinih grana gospodarstva i industrije nažalost zaboravlja na zaštitu okoliša i prirode. Najbolji primjer za takvo djelovanje čovjeka su Indija i Kina, gdje je kvaliteta zraka u gradovima zabrinjavajuće loša [2].

Provedena su mnoga istraživanja na temu utjecaja kvalitete zraka na zdravlje ljudi gdje je dokazana izravna povezanost s oboljevanjem od plućnih bolesti i karcinoma pa čak i smrti. Stoga je nezamislivo u današnjem svijetu da se ne mjeri koncentracija štetnih plinova i čestica. Samo kontinuirano praćenje promjena u atmosferi može nam dati potrebne odgovore te nam omogućiti pravovremenu intervenciju. Veliku ulogu ima međunarodna zajednica, WHO, udruge zaštite okoliša te zakoni i pravilnici kojima je određena potrebna kvaliteta zraka, načini uzorkovanja te uvjeti koje moraju zadovoljavati zagađivači.

#### **1.1.1. Sastav atmosfere**

Atmosfera (grč. *atmos*:dah, para + -sfera) je plinoviti ovoj kojim su obavijena nebeska tijela. Pod atmosferom se podrazumijeva zrak, tj. smjesa plinova koja okružuje Zemlju i sudjeluje u njezinoj vrtnji. Najvećim dijelom sastoji se od dušika (78,08%) i kisika (20,95%), a sadrži i argon (0,93%), vodenu paru (0-4%) i ugljični dioksid (0,03%) te u neznatnim količinama vodik, helij, ozon, metan, amonijak, ugljikov monoksid, kripton i ksenon. U najnižim slojevima atmosfere ima sitnih čestica organskog i anorganskog podrijetla, kemijskih spojeva i čađe, koji su posljedica emisije industrije i prometa [3].

Atmosfera bi se vertikalno mogla podijeliti na pet slojeva; troposferu, stratosferu, mezosferu, termosferu i egzozferu. Troposfera je sloj najbliži Zemljinoj površini kojeg karakterizira veća gustoća zraka i promjena temperature od 6°C po kilometru visine. S visinom naglo pada temperatura i koncentracija vodene pare. Upravo vodena para ima ključnu ulogu u regulaciji temperature zraka jer ima sposobnost apsorpcije Sunčeve energije i termalne radijacije s površine Zemlje. Troposfera sadrži 99% vodene pare iz atmosfere i njena koncentracija varira sa Zemljinom geografskom širinom, tako da je najviša u tropskom području (do 3%), a najniža na polovima. Sve vremenske promjene se događaju u troposferi, kako joj samo ime govori (troposfera = područje mješanja) to je područje snažnog strujanja zraka. Iznad troposfere nalazi se tropopauza za koju je karakteristična konstantna temperatura koja se ne mijenja s visinom. Stratosfera je drugi veliki sloj atmosfere na visini od 10 do 50 km iznad površine planete. Ozonski sloj koji se nalazi na visini od 20 do 30 km ima važnu ulogu u regulaciji topline u stratosferi, jer je razina vodene pare relativno niska. Temperatura raste s povećanjem koncentracije ozona. Za čovjeka je ozon važan jer apsorbira UV zračenje Sunca valnih duljina (290-320 nm) koje su štetne za živi svijet, budući da djeluju na razini nukleinskih kiselina u stanicama. Mezosfera je sloj koji se proteže od 50 do 80 km i temperatura s visinom pada. U njemu je koncentracija ozona i vodene pare zanemariva, a s visinom se povećava koncentracija lakih plinova. Termosfera se nalazi iznad mezofere od koje je odvojena prijelaznim slojem koji nazivamo mezopauza. U tom sloju temperatura uglavnom raste do 1000-1500 K zbog intenzivne apsorpcije Sunčevog zračenja. Najviši sloj se naziva egzozfera i proteže se od 500 km do 10 000 km [4,5].



**Slika 1.** Podjela slojeva atmosfere prema temperaturi [6]

### 1.1.2. Onečišćenje atmosfere

Onečišćenje atmosfere može se definirati kao prisustvo jedne ili više tvari u zraku, u takvim količinama i takvih značajki da mogu biti štetne za život i zdravlje ljudi, životinja i bilja; da mogu oštetiti predmete potrebne čovjeku ili negativno utjecati na njegov komfor [7].

Procjenjuje se da je u svijetu 2012.g. umrlo 7 milijuna ljudi zbog onečišćenja zraka, od toga 3,7 milijuna zbog onečišćenja vanjskog zraka. Takve procjene su gotovo dvostruke od prvotnih, što potvrđuje da je danas onečišćenje zraka najveći pojedinačni zdravstveni rizik za okoliš [8].

Glavni polutanti javnozdravstvenog značaja su lebdeće čestice, ugljični monoksid, ozon, dušikov dioksid i sumporni dioksid [9].

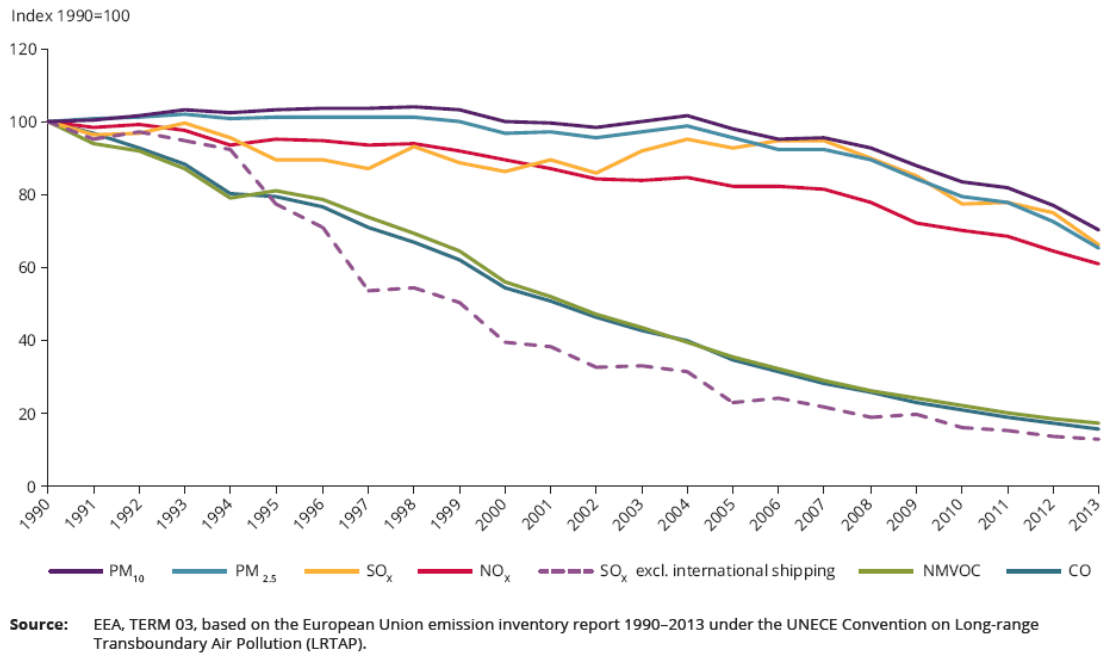
Ostale onečišćujuće tvari koje se mjere u Hrvatskoj su: dušikovi oksidi, olovo, kadmij, arsen, nikal, benzoapiren, plinovita živa, benzen, sumporovodik, amonijak, metanal, merkaptani itd. [10].

Onečišćenje zraka može imati izravne posljedice na zdravlje ljudi uslijed apsorpcije ili plućnog taloženja inhaliranih kemikalija. Čovjek nije jedini na kojeg onečišćeni zrak djeluje štetno; izravnim učincima na biljke, životinje i tlo upitno je održanje funkcije i strukture ekosustava kao i kvalitete života. Također, onečišćujuće tvari se mogu taložiti u prirodi, biljkama i životinjama te na taj način predstavljati neizravnu opasnost za ljude kroz dodatne izvore izloženosti [1].

Posljednjih desetljeća uloženi su veliki naponi u smanjenju onečišćenja zraka u Europi, čime se značajno smanjila emisija glavnih onečišćujućih tvari. Najbolji primjer je sumporni dioksid, čija je ukupna emisija smanjena za 50% u razdoblju od 1980.g. do 1995.g. Redukcija emisije dušikovih oksida, u periodu od 1990.g. do 1995.g., je bila oko 15% [11].

Postignut je značajan napredak od 1990.g. u redukciji štetnih plinova iz prometa u Europi.

Pad razine koncentracija polutanata iz prometa je vidljiv u grafu:



**Slika 2.** Emisija polutanata iz prometa EU-28 (1990-2013.g.) [12]

Promjene uslijed zagađenja zraka mogu biti na lokalnoj, regionalnoj i globalnoj razini. Lokalni problemi podrazumijevaju direktan utjecaj na zdravlje ljudi i prirodu, kao i na materijalna i kulturna dobra. Problemi regionalnog tipa odnose se na fotokemijski smog, pojavu kiselih kiša te eutrofikaciju, dok se globalni problemi odnose na troposferski ozon, razgradnju ozonskog sloja, efekt staklenika. Globalne klimatske promjene su: porast razine mora i saliniteta voda, smanjenje bioraznolikosti, erozija tla, dezertifikacija, promijenjena hidrologija i dr. [13].

**Tablica 1.** Uobičajena zagađivala zraka i problemi u okolišu koje izazivaju [13]

Problemi u okolišu	SO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	VOC	CO	CH <sub>4</sub>	CFC
fotokemijski smog		+		+	+	+	
acidifikacija	+	+	+		+		
eutrofikacija		+	+				
razgradnja ozonskog sloja		+					+
klimatske promjene		+		+	+	+	

### 1.1.3. Izvori onečišćenja zraka

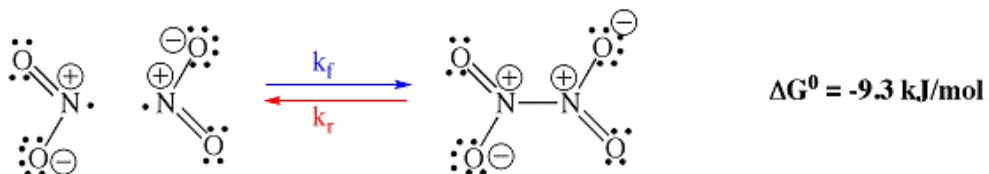
U Republici Hrvatskoj "Zakonom o zaštiti zraka" definirani su nepokretni i pokretni emisijski izvori. Nepokretni mogu biti točkasti i difuzni, ovisno o tome imaju li oblikovane ispuste. Točkasti podrazumijevaju izvore kod kojih se onečišćujuće tvari ispuštaju u zrak kroz za to oblikovane ispuste (postrojenja, tehnološki procesi, industrijski pogoni, uređaji, građevine itd.), a difuzni kod kojih se onečišćenje unosi u zrak bez određenog dimnjaka (uređaji, određene aktivnosti, površine itd.). Pokretni izvori su prijevozna sredstva koja onečišćujuće tvari ispuštaju u zrak, motorna vozila, šumski i poljoprivredni strojevi, necestovni pokretni strojevi, lokomotive, plovni objekti, zrakoplovi. Izvori onečišćenja zraka, prema porijeklu se mogu podijeliti na prirodne i antropogene. Prirodni izvori se odnose na erupcije vulkana, seizmičke aktivnosti, geotermalne aktivnosti, požare na nepristupačnim mjestima, snažne vjetrove i prenošenje prirodnih čestica iz sušnih područja [14].

Antropogeni izvori emisija su uglavnom procesi izgaranja fosilnih goriva pri proizvodnji toplinske i električne energije, procesi izgaranja goriva u motornim vozilima te industrijska postrojenja [13].

## 1.2. Dušikov dioksid (NO<sub>2</sub>)

### 1.2.1. Svojstva plina

Dušikov dioksid je plin koji pripada grupi dušikovih oksida (NO<sub>x</sub>), visokoreaktivnih plinova [15]. Crvenosmečkaste do tamno crvene je boje. Vrlo je otrovan plin, nadražljivac koji pri nižim temperaturama daje bezbojan plin didušikov tetraoksid. Vrelište mu je na sobnoj temperaturi (21°C); ima neugodan, oštar i karakterističan miris. Reagira s vodom i stvara nitratnu kiselinu koja ima korozivno djelovanje [16].



**Slika 3.** Dimerizacija dušikovog dioksida u bezbojni didušikov tetraoksid [17]

### 1.2.2. Uloga NO<sub>2</sub> u fotokemijskom smogu

U Europskoj Uniji, za više od pola ukupne emisije NO<sub>x</sub> odgovoran je promet, odnosno ispušni plinovi motornih vozila što je više nego u SAD-u. Taj je postotak i veći u nekim europskim gradovima; primjerice u Londonu na promet otpada 75% emisije NO<sub>x</sub>. Zbog svojih karakteristika, prizemne emisije i visoke koncentracije u urbanim područjima te emisije u prometu su glavni izvor vanjske ekspozicije [18].

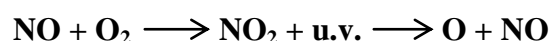
Dušikovi oksidi, prvenstveno NO, nastaju izgaranjem na visokim temperaturama, primjerice izgaranjem goriva u motornim vozilima i elektranama. Može nastati bakterijskim djelovanjem u tlima, u šumskim požarima, vulkanskim aktivnostima i munjama.

Prije 1950-ih, najveći izvor onečišćenja zraka bilo je izgaranje ugljena koji se koristio za proizvodnju energije, kuhanje, grijanje i promet. Danas je tako nastali smog poznat pod imenom Londonski smog, po događaju iz 1952.g. kada je oboljelo 100 000 ljudi i od posljedica prerano umrlo 4000 ljudi. Iako danas ugljen nije više problem, nastanak fotokemijskog smoga predstavlja sve veću prijetnju za zdravlje ljudi, pogotovo u zemljama u razvoju poput Kine i Indije [19,20].

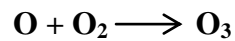
Fotokemijski smog je stanje koje nastaje kada primarni polutanti (dušikovi oksidi i hlapivi organski spojevi nastali izgaranjem goriva) reagiraju pod utjecajem Sunčevog svjetla i nastane stotinjak različitih opasnih tvari nazvanih sekundarnim polutantnima [21].

Atmosferski dušikov dioksid je osnovni polutant u zraku. NO<sub>2</sub> može nastati na razne načine i najvećim dijelom je to sekundarni NO<sub>2</sub> koji se formira prilikom izgaranja goriva pod visokom temperaturom u motorima i elektranama gdje prvo nastaje NO. Važan dio čine primarni NO<sub>2</sub> koji nastaje u dizelskim motorima i NO<sub>2</sub> unutarnje atmosfere iz grijača i plinskih štednjaka [19].

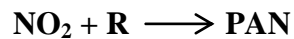
U prvoj reakciji emitirani NO ulazi u reakciju s kisikom iz atmosfere i stvara NO<sub>2</sub> koji daje smeđu boju smogu. Zatim UV zrake razlažu NO<sub>2</sub> na NO i radikal kisika koji pokreće ostatak reakcija.



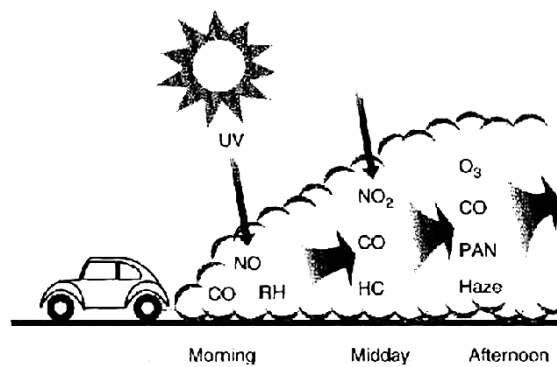
U drugoj reakciji radikal kisika reagira s molekulom  $O_2$  uslijed čega nastaje ozon.



Dušikov dioksid može reagirati s radikalima porijeklom od hlapivih organskih spojeva (VOCs), čime nastaju toksični produkti poput peroksiacetil nitrata (PAN).



Ozon se stvara prirodno i u nezagađenoj atmosferi, međutim tada NO može smanjiti njegovu koncentraciju stvarajući  $NO_2$  i  $O_2$ . Uslijed povećanja koncentracije VOCs-a, problem nastaje kada se alternativnom reakcijom smanjuje koncentracija NO, a povećava  $NO_2$  te posljedično smanjuje mogućnost reguliranja količine ozona. Time koncentracije ozona mogu narasti do opasne razine [21].



**Slika 4.** Formiranje fotokemijskog smoga tokom dana (ujutro, u podne, poslijepodne) [22]



### 1.2.3. Štetno djelovanje NO<sub>2</sub>

Štetno djelovanje može potjecati od samog NO<sub>2</sub> ili iz njegovih reakcijskih produkata, uključujući ozon i sekundarne produkte. Često su koncentracije NO<sub>2</sub> u uskoj povezanosti s emisijama vozila stoga se može smatrati "markerom" izloženosti zagađenja iz prometa.

NO<sub>2</sub> je glavni prekursor niza sekundarnih polutanata čiji je štetni učinak za ljude znanstveno dokazan [18].

Dušični dioksid, uz lebdeće čestice i prizemni ozon, smatra se onečišćujućom tvari koja najviše utječe na ljudsko zdravlje. Izloženost najvećim koncentracijama i dugotrajna izloženost ovim onečišćujućim tvarima mogu rezultirati narušavanjem respiratornog sustava ili čak preranom smrću [23].

Epidemiološkim studijama dokazano je da dugotrajna izloženost NO<sub>2</sub> može smanjiti funkciju pluća i povećati rizik od respiratornih simptoma. Kros-sekcijske studije među djecom su pružile dokaz o povezanosti NO<sub>2</sub> i akutnog bronhitisa te pokazale da su u djece s astmom kronični respiratorni simptomi bili češći u područjima s povišenom razinom NO<sub>2</sub> [24,25,26].

Također, u odraslih su kros-sekcijske studije dokazale povezanost NO<sub>2</sub> i kašlja s povećanom sekrecijom sluzi [27,28].

Kros-sekcijska studija u Švicarskoj potvrđuje povezanost izloženosti NO<sub>2</sub> i smanjenja funkcije pluća u odraslih kod koncentracije od 30 µg/m<sup>3</sup>. Autori su pritom naglasili problem razlučivanja efekata NO<sub>2</sub> od efekata drugih polutanata [29,30].

Prema kros-sekcijskim i kohortnim studijama, učinci NO<sub>2</sub> u djece s astmom su jače izraženi u odnosu na odrasle s astmom. Kao što se može pretpostaviti, u djece koja su više boravila vani povezanost između NO<sub>2</sub> i respiratornih posljedica je veća [18].

Unatoč velikom broju studija akutne izloženosti ljudi, u kojima su korištene različite koncentracije, nema dokaza jasno definirane povezanosti koncentracije NO<sub>2</sub> i izloženosti NO<sub>2</sub>. Kod akutne izloženosti, na zdrave pojedince djeluju samo visoke koncentracije plina (1990 µg/m<sup>3</sup>; >1000 ppb). Osobe koje imaju astmu i pacijenti s KOPB-om su naravno osjetljiviji na akutne promjene u dišnom sustavu. Najmanja doza koja uzrokuje oštećenje (LOAEL) je 375-565 µg/m<sup>3</sup> (0.20-0.30 ppm) [1].

Toksikološke studije na životinjama su pokazale da duža izloženost može uzrokovati smanjenu djelotvornost obrambenog sustava pluća i promjenu strukture pluća. Na temelju toga, predložena je izrada preporuka za NO<sub>2</sub>.

Kako nije bilo moguće definirati točnu vrijednost koja bi bila bazirana na studijama, uzeta je vrijednost od  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  prema dokumentu "Environmental Health Criteria". U nedostatku alternativne vrijednosti, ona se uzima kao preporučena vrijednost kvalitete zraka [31].

Dušikov dioksid je akutno toksičan za biljke u koncentracijama od  $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Smanjuje rast biljke, a kada su prisutni sumporni dioksid i ozon, djelovanje na vegetaciju je još gore. U atmosferi  $\text{NO}_x$  reagiraju s VOC i CO pri čemu nastaju troposferski ozon i  $\text{PM}_{10}$  čestice ili se  $\text{NO}_2$  oksidira do nitratne kiseline ( $\text{HNO}_3$ ) i na taj način pridonosi nastanku kiselih kiša odnosno pojavi procesa acidifikacije i eutrofikacije. Dušikov dioksid stvara kiseline u prisutnosti vlage, što pri većim koncentracijama može imati korozivan učinak na materijale.

Do eutrofikacije dolazi uslijed povećanja koncentracije nutrijenata u vodi, pri čemu dolazi do smanjenja količine kisika i posljedično do stvaranja okoliša koji nije povoljan za živi svijet. Dušikov dioksid može formirati sekundarne čestice, nitrata koji uzrokuju maglu i smanjenu vidljivost. Dušikov dioksid je plin koji daje smečkastu boju fotokemijskom smogu [32,33].

#### **1.2.4. Dopuštene koncentracije**

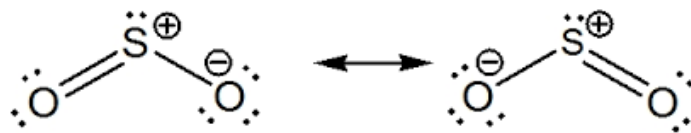
U Republici Hrvatskoj razine  $\text{NO}_2$  su definirane Uredbom o razinama onečišćujućih tvari u zraku (NN 117/2012). Granična vrijednost za dušikov dioksid je  $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$  s vremenom usrednjavanja od jednog sata i ona ne smije biti prekoračena više od 18 puta tijekom kalendarske godine. Godišnja vrijednost prema preporuci WHO-a ne smije biti viša od  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  [10].

### 1.3. Sumporni dioksid (SO<sub>2</sub>)

#### 1.3.1. Svojstva plina

Sumporni dioksid je bezbojan, nezapaljiv i toksičan plin prodornog mirisa. Topivost u vodi mu se povećava porastom tlaka i sniženjem temperature. Termostabilan je plin sa značajnijom termalnom disocijacijom tek iznad 2000 °C [34].

Vrelište mu je pri -10 °C i teži je od zraka. Koristi se u farmaciji i kao antioksidans, a u prirodi je poznati polutant. Uglavnom nastaje izgaranjem ugljena i nafte ili u prirodi vulkanskim erupcijama [35].



Slika 5. Struktura molekule SO<sub>2</sub> [36]

#### 1.3.2. SO<sub>2</sub> kao polutant atmosfere

U povijesti su sumporni dioksid i lebdeće čestice porijeklom iz fosilnih goriva bili glavni uzročnici zagađenja zraka u svijetu. Najveći problem bio je u velikim urbanim područjima gdje se za grijanje koristio ugljen, ali i gdje su bili niski ekološki standardi te propusti u industriji [37].

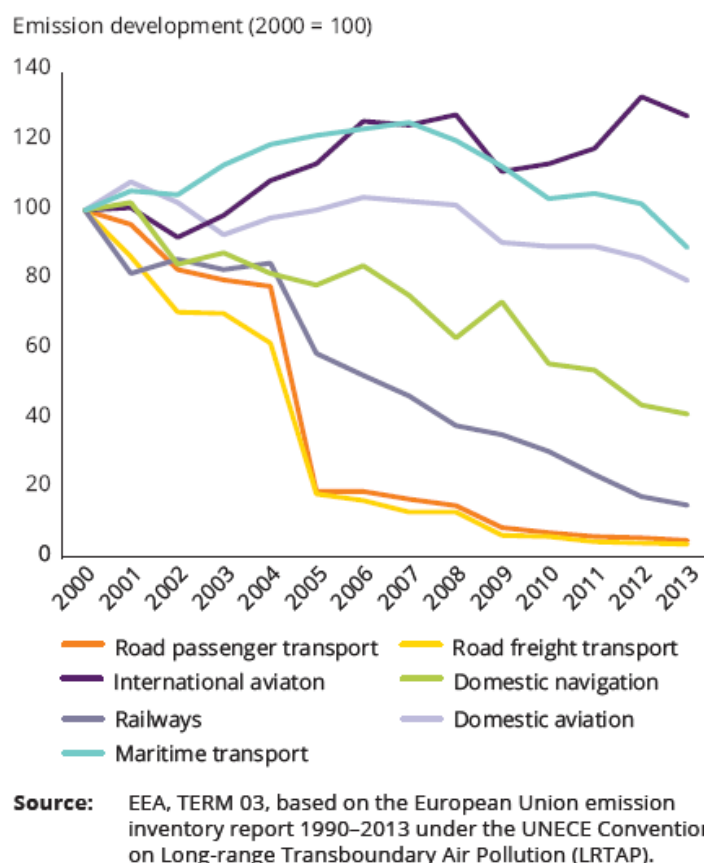
SO<sub>2</sub> je primarni polutant vanjske atmosfere koji štetno djeluje na okoliš i na ljudsko zdravlje. Posljednjih nekoliko desetljeća puno je toga napravljeno da se smanji emisija sumpornog dioksida u SAD-u i Europi, međutim problem je još uvijek aktualan u državama s velikim industrijskim područjima poput Kine [38].

U razdoblju od 2004.g.-2013.g. u Europi su smanjene emisije SO<sub>2</sub> iz prometa za 67% i ono što je također važno je da je industrija kao glavni izvor SO<sub>2</sub> zamjetno smanjila emisiju u 2013.g.

Posljednjih desetljeća bio je prisutan trend smanjenja izloženosti stanovništva SO<sub>2</sub> i od 2007.g. izloženost iznad dnevne granične razine bila je ispod 0,5%.

U razdoblju od 2011.-2012.g., 36-37% gradskog stanovništva EU bilo je izloženo povišenim koncentracijama, što je znatno manje u odnosu na 64% iz 2004.g. [39].

Kako pri ispustu SO<sub>x</sub>-a nije primjenjiva odgovarajuća tehnologija kao u slučaju NO<sub>x</sub>-a i lebdećih čestica, njegova emisija uglavnom ovisi o ukupnoj količini sumpora u gorivu. U Europskoj Uniji, emisija SO<sub>x</sub>-a od 2000.g. smanjila se za 23% pri čemu su svi oblici prometa osim međunarodnog zračnog prometa u konstantnom padu. Pomorski promet, iako u padu, 2013.g. bio je odgovoran za 90% ukupne emisije SO<sub>2</sub> u prometu, ostalih 6% otpada na nacionalnu plovidbu i 3% na zračni promet. Na grafu je prikazan trend kretanja koncentracija SO<sub>x</sub> iz prometa:



**Slika 6.** Trend u emisiji SO<sub>x</sub> iz prometa EU-28 (2000-2013.g.) [12]

U 2011.g. najznačajniji izvor emisije SO<sub>2</sub> bio je sektor proizvodnje energije i njena distribucija (58% ukupnih emisija), zatim korištenje energije u industriji (20%) i komercijalni i privatni sektor (15%). Smanjenje emisije od 1990.g. do danas rezultat je kombinacije mjera, uključujući zamjenu visoko sumpornih krutih i tekućih goriva niskosumpornim poput prirodnog plina, ugradnju dimnjaka s tehnologijom za odsumporavanje i smanjenje emisija u industrijskim objektima. Osim toga, tom cilju je uvelike pridonijelo nastojanje EU da u direktivama ograniči i definira sadržaj sumpora u određenim tekućim gorivima [40].

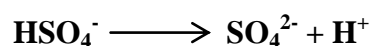
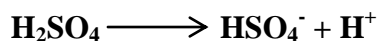
SO<sub>2</sub> je polutant koji doprinosi taloženju kiselina u okoliš što može rezultirati promjenama kvalitete tla i vode. Naknadni utjecaji mogu biti negativni učinci na vodene ekosustave u rijekama i jezerima, učinci na šume, biljke i ostalu vegetaciju. SO<sub>2</sub> reakcijom s vodom iz atmosfere formira sumpornu kiselinu koja je jedan od uzroka kiselosti kiša koje uništavaju živi i neživi svijet poput vegetacije, građevina, kipova i kulturne baštine gradova i mjesta [40].

Zbog znatnog smanjenja emisije SO<sub>x</sub> tijekom posljednjih nekoliko desetljeća, dušični spojevi NO<sub>x</sub> i NH<sub>3</sub> su postali glavni uzročnici zakiseljavanja kopnenih i vodenih ekosustava, pored toga što uzrokuju eutrofikaciju. Međutim, emisije SO<sub>x</sub>-a koje imaju veći potencijal zakiseljavanja od NO<sub>x</sub> i NH<sub>3</sub> i dalje pridonose acidifikaciji [39].

Sumporov dioksid reagira s vodom formirajući sumpornu kiselinu:



Sumporna kiselina je jaka kiselina koja u vodi potpuno disocira dajući H<sup>+</sup> ion i HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> ion. HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> ion može dalje disocirati dajući H<sup>+</sup> ion i SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> kiselinski ostatak. Upravo zbog toga prisutnost H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> uzrokuje nagli porast koncentracije vodikovih iona i posljedično pad pH kiše [41].



### 1.3.3. Štetno djelovanje SO<sub>2</sub>

Epidemiološke studije provedene zadnjih dvadeset godina dokazale su štetno djelovanje sumpornog dioksida na ljudski organizam. Inhalacija je jedini put izlaganja SO<sub>2</sub> koji se smatra bitnim za njegov štetni učinak na zdravlje [37].

Opis akutnih učinaka na plućnu funkciju pri kratkotrajnoj izloženosti plinu, pružili su eksperimenti na dobrovoljcima u prostorijama u kontroliranim uvjetima. Kod grupe zdravih ljudi pri odmoru i 10 minutnoj izloženosti 4000 ppb (11 440 µg/m<sup>3</sup>) i 5000 ppb (14 300 µg/m<sup>3</sup>) primijećeno je smanjenje srednje vrijednosti funkcije pluća.

Učinci su uglavnom kratkoživući i funkcija pluća se unutar nekoliko minuta ili sati vraća u normalu, naravno ovisno o pojedincu i ozbiljnosti reakcije. Kod osoba koje imaju astmu odgovor je sličan onome kod zdravih ljudi, s razvojem bronhokonstrikcije, međutim do toga dolazi pri nižim koncentracijama [37].

Kod opažajnih istraživanja postoje ograničenja u pripisivanju štetnosti samog SO<sub>2</sub> na zdravlje kada na SO<sub>2</sub> gledamo isključivo u smislu "indikatora" izvora zagađenja (npr. elektrana na ugljen) ili kao sastavni dio smjese koja može nepovoljno djelovati na zdravlje (u kombinaciji s lebdećim česticama) ili SO<sub>2</sub> u obliku sumporne kiseline ili sulfata. Još jedna interpretacija je da sitne lebdeće čestice u kombinaciji s SO<sub>2</sub> postaju još toksičnije, pri čemu se SO<sub>2</sub> adsorbira na njihovu površinu.

Istraživanja u Philadelphiji našla su indikacije proporcionalnog porasta smrtnosti po danu s ukupnom taložnom tvari pri višim razinama SO<sub>2</sub>. Svejedno, opažajna istraživanja nisu oblikovana da riješe te probleme. Hongkongške studije su početkom 90-ih godina predložile da smanjenje korištenja goriva sa sumporom uspješno smanjuje štetne učinke na zdravlje. Međutim, još uvijek postoji doza nesigurnosti je li SO<sub>2</sub> odgovoran za štetne učinke ili su odgovorne tvari s kojima se on najčešće pojavljuje [37].

Hongkongška studija o velikoj redukciji sumpora u kratkom vremenskom periodu, pokazuje povezanost sa značajnim smanjenjem pojavnosti zdravstvenih posljedica (dječje respiratorne bolesti i mortaliteta svih dobnih skupina) [42].

Nađena je značajna poveznica dnevnih koncentracija sumpornog dioksida s dnevnim mortalitetom u kanadskim gradovima pri prosječnoj koncentraciji od samo 5 µg/m<sup>3</sup> [43].

Što se tiče naše županije, 1995.g. provedeno je istraživanje o povezanosti zagađenog zraka i smanjenja plućne funkcije lokalnog stanovništva. U istraživanju su sudjelovale žene u dobi od 18 do 63 godine sa prostora Bakra i Krasice (gdje su konc. SO<sub>2</sub> iznad max. preporučene vrijednosti WHO) i Viškova (gdje je konc. SO<sub>2</sub> ispod max. preporučene vrijednosti WHO). Dokazana je povezanost povišenih konc. SO<sub>2</sub> i smanjene funkcije pluća kod žena iz Bakra i Krasice međutim, razina zagađenja i trajanje izloženosti nisu bili dovoljni za patološke manifestacije [44].

### **1.3.4. Dopuštene koncentracije**

U Republici Hrvatskoj razine SO<sub>2</sub> su definirane Uredbom o razinama onečišćujućih tvari u zraku (NN 117/2012). Granična vrijednost za sumporni dioksid je 350 µg/m<sup>3</sup> s vremenom usrednjavanja od jednog sata i ona ne smije biti prekoračena više od 24 puta tijekom kalendarske godine. 24-satna granična vrijednost iznosi 125 µg/m<sup>3</sup> [10].

## **1.4. GIS i njegova primjena**

### **1.4.1. GIS**

Geografski informacijski sustav (GIS) je sustav za prikupljanje, spremanje, provjeru, integraciju, upravljanje, analiziranje i prikaz podataka koji su prostorno povezani sa Zemljom. U taj sustav obično je uključena baza prostornih podataka i odgovarajući programi [45]. Termin GIS je prvi uveo Roger Tomlinson u drugoj polovici 1960-ih [46].

GIS obrađuje prostorne podatke koji su zapravo informacije povezane s prostornim položajem. Stoga, omogućuje povezivanje aktivnosti koje su prostorno povezane te integrira prostorne i druge vrste informacija unutar jednog sustava [47].

GIS je alat koji se bazira na korištenju računala te se koristi za mapiranje i analizu geografskih fenomena koji postoje i koji se pojavljuju na Zemlji. U osnovi, integrira osnovne podatke i jedinstvenu vizualizaciju geografskih analiza na kartama.

Za analize zagađenja zraka prometom, karte se sastoje od kombinacije slojeva podataka poput topografije, mreže prometa, socio-ekonomskih i demografskih podataka, gustoće prometa, vremenske prognoze i analize utjecaja prometa na onečišćenje okoliša.

GIS je vrlo dinamična tehnologija sposobna za integriranje velikih količina geografskih prostornih podataka [48].

#### **1.4.2. Primjena GIS-a u zdravstveno-ekološkim istraživanjima**

Praćenje razina polutanata u raznim vremenskim intervalima smanjuje troškove i vrijeme terenskih istraživanja. Najpogodniji je za lokalnu primjenu u cilju prognoze upozorenja za povišene razine onečišćujućih tvari u zraku na određenom području. Također, daje integrirana mjerenja zraka i procjenjuje osjetljivost razina onečišćenja ovisno o toku prometa i atmosferskim uvjetima. To je inovativan i važan sastavni dio mnogih projekata u javnom zdravstvu i epidemioloških studija [48].

GIS može poslužiti i za optimizaciju upravljanja kvalitete zraka u gradovima, predviđanjem disperzije polutanata i broja izloženog stanovništva povišenim koncentracijama [49].

GIS tehnologije se koriste u svim znanstvenim područjima i praktičnim aktivnostima. Koriste se za planiranje i primjenu procesa upravljanja okolišem, npr. vodama, šumama, životinjskim i biljnim svijetom [50,51].

Osim toga, primjena je moguća u upravljanju infrastrukturom, u marketingu i prodaji i u osiguranju [47].

Koristi se za analizu i prikaz podataka rizika od poplava, incidencije bolesti, kontrolu štetnika, praćenje uvjeta okoliša, uključujući eutrofikaciju jezera i proširenost invazivnih vrsta na određenim područjima. Napredne prostorne analize služe za obavljanje opsežnih, multifaktorskih analiza prošlih i sadašnjih događaja i za predviđanje budućih uvjeta, prema tome od velike su važnosti za predviđanje prirodnih opasnosti [52-54].



## **2. Cilj istraživanja**

Cilj istraživanja ovog rada jest, na temelju podataka mjerenja koncentracija polutanata  $\text{NO}_2$  i  $\text{SO}_2$  odrediti prostornu raspodjelu navedenih onečišćujućih tvari na području grada Rijeke i šire okolice za 2014.g. Izmjerene vrijednosti interpolirale su se pomoću IDW metode te se prostorna raspodjela klasificirala u raspone vrijednosti (klase). Nakon klasifikacije pristupilo se određivanju površine koju određena klasa zauzima.

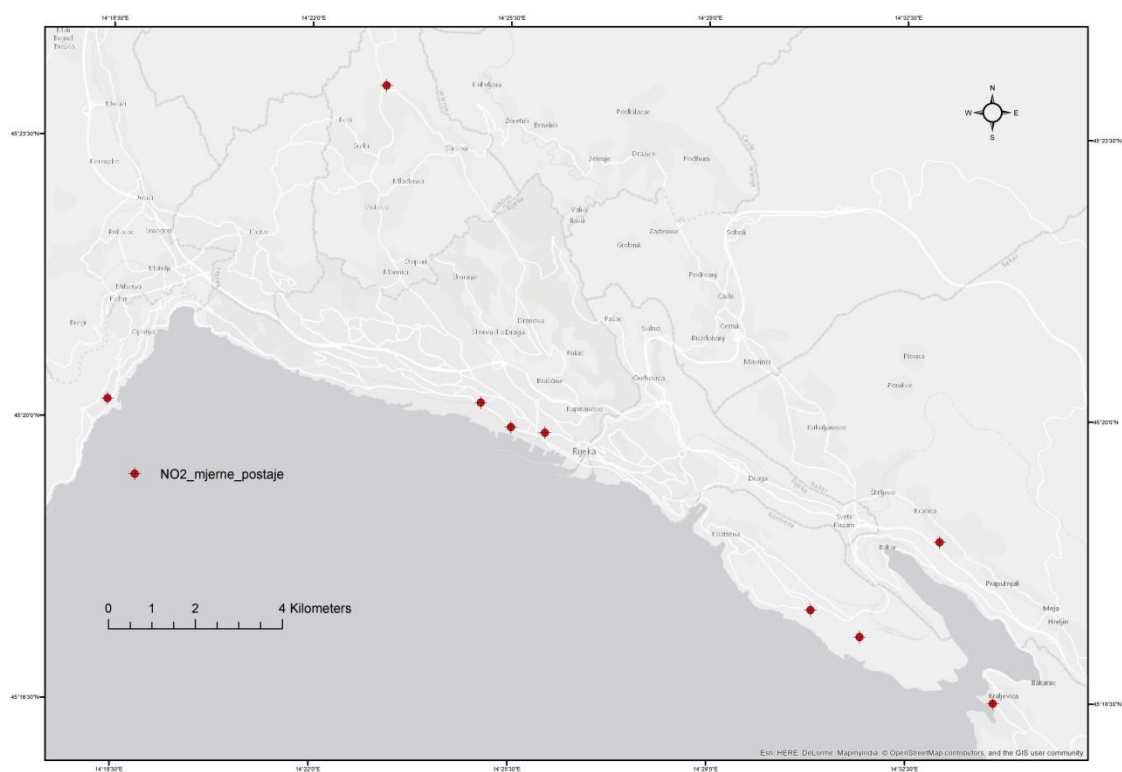
### **3. Materijali i metode**

#### **3.1. Proučavano područje i podaci**

Proučavano područje odnosno područje interesa ovog rada obuhvaća grad Rijeku i njenu širu okolicu. Cjelokupno mjerno područje Primorsko-goranske županije definirano je Programom praćenja kvalitete zraka za 2014.g. Primorsko-goranska županija nalazi se na zapadu Hrvatske s ukupnom površinom od 3588 km<sup>2</sup> s približno 295 000 stanovnika. Glavni izvor podataka za ovaj rad su podaci Nastavnog Zavoda za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije. Oni su rezultat Programa praćenja kvalitete zraka u Primorsko-goranskoj županiji iz 2014.g. te su javno dostupni u izvješčaju "Kvaliteta zraka na području Primorsko-goranske županije: Objedinjeni izvješčaj za razdoblje 01.01.-31.12.2014". Korišteni podaci predstavljaju vrijednosti koncentracija mjerenih plinova NO<sub>2</sub> (na 9 postaja) i SO<sub>2</sub> (na 13 postaja).

**Tablica 2.** Lokacije postaja za NO<sub>2</sub> i srednje vrijednosti za 2014.g. [55]

MJERNA POSTAJA	N	E	C <sub>sr</sub> (µg/m <sup>3</sup> )
Ul. F. la Guardia	45°19'50"	14°26'08"	28
Krešimirova ul.	45°19'54"	14°25'32"	25
Kraljevica	45°16'30"	14°34'03"	23
Mlaka	45°20'12"	14°25'00"	20
Urinj	45°17'19"	14°31'42"	11
Krasica	45°18'30"	14°33'06"	8
Paveki	45°17'39"	14°30'50"	7
Mariščina	45°24'08"	14°23'18"	7
Opatija	45°20'12"	14°18'24"	3,5

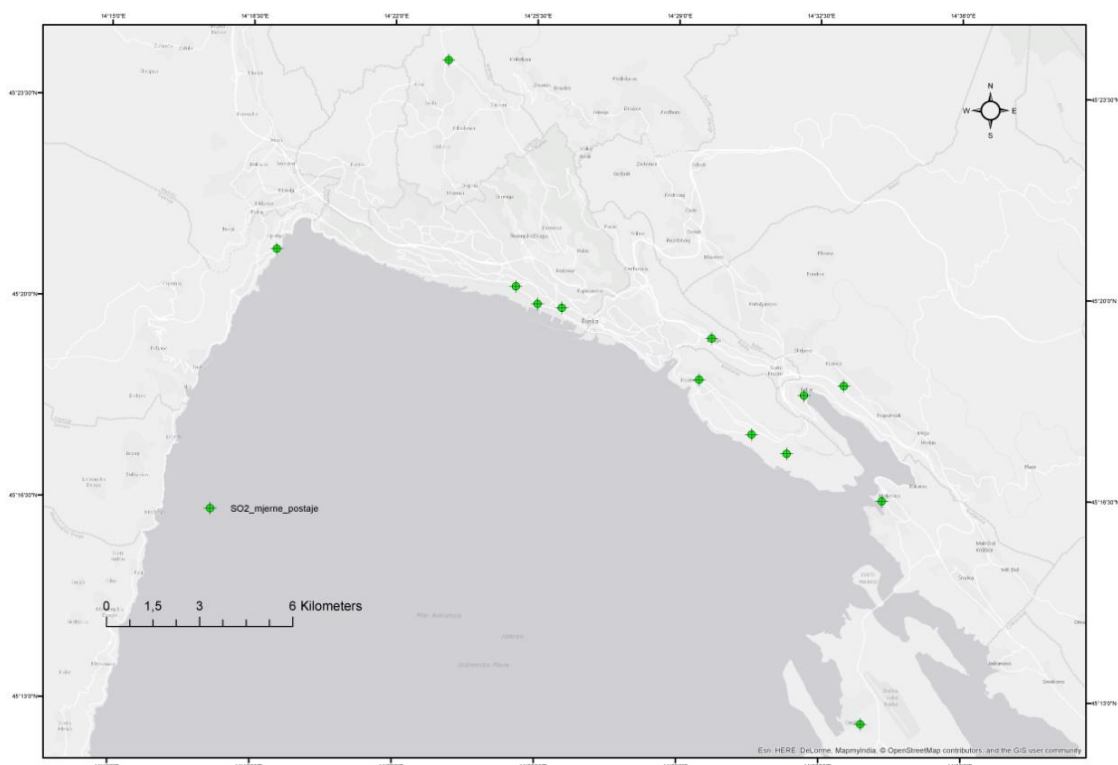


**Slika 7.** Prikaz NO<sub>2</sub> mjernih postaja

**Tablica 3.** Lokacije postaja za SO<sub>2</sub> i srednje vrijednosti za 2014.g. [55]

MJERNA POSTAJA	N	E	C <sub>sr</sub> (µg/m <sup>3</sup> )
Ul. F. la Guardia	45°19'50"	14°26'08"	9* (4.77)
Krešimirova ul.	45°19'54"	14°25'32"	3
Kraljevica	45°16'30"	14°34'03"	13* (6.89)
Mlaka	45°20'12"	14°25'00"	20* (10.86)
Volosko	45°20'50"	14°18'59"	20* (10.86)
Urinj	45°17'19"	14°31'42"	19
Krasica I	45°18'30"	14°33'06"	17* (9.01)
Draga	45°19'19"	14°29'50"	11* (5.83)
Omišalj	45°12'37"	14°33'33"	11* (5.83)
Paveki	45°17'39"	14°30'50"	10
Kostrena	45°18'36"	14°29'32"	9* (4.77)
Bakar	45°18'20"	14°32'07"	9* (4.77)
Krasica II	45°18'30"	14°33'06"	9

\*Vrijednosti dobivene ne klasičnim mjernim postajama množile su se sa 0.53, jer je sukladno mjerenjima iz 2013. godine na lokaciji Krasica utvrđeno da vrijednosti dobivene automatskim mjerenjima iznose 53% klasično izmjerenih koncentracija. U zagradi su izračunate vrijednosti (množene sa 0.53) koje su korištene u interpolaciji. Obzirom da nisu utvrđene razlike u mjerenjima za parametar NO<sub>2</sub> za navedeni parametar vrijednosti izmjerene na klasičnim postajama nisu korigirane.



**Slika 8.** Prikaz SO<sub>2</sub> mjernih postaja

### 3.2. Metode mjerenja polutanata (manualne i automatske)

Koncentracije plinova NO<sub>2</sub> i SO<sub>2</sub> mjerene su kemijskim metodama i na automatskim postajama, fizikalnim metodama. Koncentracije sumporova dioksida u zraku određene su acidimetrijskom metodom koja se bazira na britanskom standardu, a uključena je i u metode koje preporučuje Svjetska zdravstvena organizacija. Koncentracije dušikovog dioksida u zraku određene su modificiranom Saltzmanovom metodom. Što se tiče automatskih postaja, analizatori pojedinih onečišćujućih tvari koji se koriste u praćenju kvalitete zraka zasnivaju se na nekom fizičkom svojstvu polutanta. Principi određivanja pojedinih polutanata su: za sumporov dioksid mjerenje fluorescencije UV svjetlom pobuđenih molekula (HRN EN 14212:2012) i za dušikov dioksid mjerenje kemiluminiscencije nastale u reakciji NO i O<sub>3</sub> (HRN EN 14211:2012) [56].

#### 3.2.1. Dušikov dioksid (NO<sub>2</sub>)

##### 1) Kemijska metoda određivanja dušikovog dioksida u zraku

Za određivanje dušikovog dioksida u zraku koristi se modificirana Saltzmanova metoda. Uzorci zraka sakupljaju se tako da se stavi 30 (50) mL apsorpcijske otopine u ispiralicu sa fritom. Sakupljaju se brzinom 150-200 mL/min kroz 24 sata (0.216-0.288 m<sup>3</sup>/24 h). Nakon toga, ispiralice se dopune destiliranom vodom i alikvot od 10 mL prenese se u Erlenmeyerovu tikvicu sa šlifom. Kao slijepa proba koristi se 10 mL apsorpcijske otopine kroz koju nije propušan zrak. Zatim se u tikvice dodaju reagensi za razvijanje boje (u vremenu manjem od 6 min.) ovim redoslijedom: 1 mL otopine H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 10 mL otopine sulfanilamida i 1.4 mL otopine N-1 (NEDA). Pričeka se 10 min da se razvije boja te se mjeri apsorpcija na 540 nm. Iz standardne krivulje odredi se količina NO<sub>2</sub> u alikvotu i pomoću formule se izračuna koncentracija NO<sub>2</sub> u µg/m<sup>3</sup> [57]:

$$\text{NO}_2 (\mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{\mu\text{g NO}_2 \text{ u alikvotu} \times R}{V}$$

R-omjer ukupnog volumena i alikvota

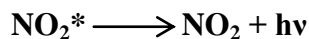
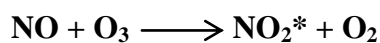
V-volumen zraka u m<sup>3</sup>

## 2) Fizikalna metoda određivanja dušikovog dioksida u zraku

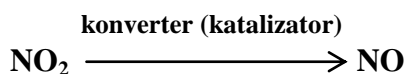
Automatsko mjerenje koncentracije dušikovog dioksida u zraku obavlja se prema hrvatskoj normi HRN EN 14211:2012 punog naziva "Kvaliteta vanjskog zraka – Standardna metoda za mjerenje koncentracije dušikovog dioksida i dušikovog monoksida u zraku kemiluminiscencijom". Kemiluminiscencija se temelji na reakciji dušikovog monoksida i ozona. U uređaju se zrak uzorkuje kroz konverter (gdje se NO<sub>2</sub> reducira u NO) i jednolikom se brzinom propušta do reakcijske komore unutar analizatora gdje se miješa s viškom ozona za determinaciju NO. Dobiveni električni signal iz fotodiode proporcionalan je sumi koncentracija NO<sub>2</sub> i NO. Količina dušikovog dioksida računa se iz razlike te sume koncentracija i koncentracije NO (kada uzorkovani zrak nije prošao kroz konverter).

Kemiluminiscencija je emisija svjetlosti za vrijeme kemijske reakcije. Tijekom plinovite faze reakcije NO i ozona, intenzitet svjetla proporcionalan je koncentraciji NO, a svjetlo se stvara kada elektroni pobuđene molekule NO<sub>2</sub> prelaze u niže energetske stanje.

Ova kemiluminiscencija temelji se na reakciji:



Pobuđeni dušikov dioksid (NO\*) emitira zračenje blizu infracrvene svjetlosti (600 nm do 3000 nm) s maksimumom oko 1200 nm. Za determinaciju NO<sub>2</sub>, dušikov dioksid koji je prisutan u zraku pretvara se u dušikov monoksid kao rezultat reakcije:



Zatim se NO analizira prema prethodnim reakcijama [58].

### 3.2.2. Sumporni dioksid (SO<sub>2</sub>)

#### 1) Kemijska metoda određivanja sumpornog dioksida u zraku

Za određivanje sumpornog dioksida u zraku, koristi se acidimetrijska metoda. Peroksidna metoda je standardni britanski postupak za rutinsko određivanje SO<sub>2</sub> u atmosferi naselja. Apsorpcijska otopina je 0.5%-tna otopina vodikovog peroksida. Prilikom apsorpcije, SO<sub>2</sub> se oksidira u H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> koja se titrira sa standardnom otopinom boraksa uz indikator BDH 4.5. Metoda nije specifična za SO<sub>2</sub> već na ovu metodu utječu druge alkalne i kisele tvari. Od alkalnih tvari spominje se uglavnom NH<sub>3</sub>, a od kiselih tvari male količine HCl i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Primjenom BDH 4.5 kao specifičnog indikatora eliminira se utjecaj CO<sub>2</sub> kod titracije. Koncentracija SO<sub>2</sub> određuje se titracijom nastale H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> s 0.004 N otopinom Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> do pH=4.5 uz indikator BDH 4.5.

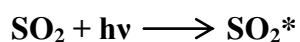
Koncentracija SO<sub>2</sub> u µg/m<sup>3</sup> računa se pomoću formule:

$$SO_2 (\mu g/m^3) = \frac{ml \text{ boraksa} \times f_{\text{boraksa}} \times 128}{V (m^3)} \quad [59]$$

#### 2) Fizikalna metoda određivanja sumpornog dioksida u zraku

Automatsko mjerenje koncentracije sumpornog dioksida u zraku prati hrvatsku normu HRN EN 14212:2012 punog naziva "Kvaliteta vanjskog zraka – Standardna metoda za mjerenje koncentracije sumporova dioksida u zraku ultraljubičastom fluorescencijom". UV (ultraljubičasta) fluorescencija temelji se na emisiji svjetla iz molekula SO<sub>2</sub> koje iz pobuđenog stanja (UV zračenjem) prelaze u početno stanje:

Prvi korak reakcije je:



U drugom koraku, molekula SO<sub>2</sub>\* vraća se iz pobuđenog u početno stanje emitirajući energiju hv prema reakciji:



Intenzitet fluorescencije porporcionalan je broju SO<sub>2</sub> molekula u volumenu uzorka te je stoga proporcionalan koncentraciji SO<sub>2</sub>.

Stoga imamo:

$$F = k \times c_{SO_2}$$

gdje je  $F$  intenzitet fluorescencije,  $k$  faktor proporcionalnosti i  $c_{SO_2}$  koncentracija SO<sub>2</sub> [60].

### 3.3. Metode prostorne interpolacije

Interpolacija je proces determinističke ili geostatističke procjene vrijednosti neuzorkovanih područja, na temelju skupa izmjerenih (promatranih) vrijednosti na poznatim koordinatama, u svrhu dobivanja kontinuirane površine [61].

Interpolacija je predmet interesa mnogih disciplina, uključujući matematiku, geodeziju, geografiju i inženjering jer mjerenja znaju biti skupa, dugotrajna i naporna u mnogim primjenama kod zaštite okoliša [62].

Za procjenu vrijednosti na neuzorkovanim područjima mogu se koristiti različite metode interpolacije. Metode se razlikuju prema algoritmima, koji mogu biti jednostavni ili kompleksni. Prilikom odabira metode interpolacije u obzir se uzima nekoliko kriterija: složenost zadatka, razina znanja, trajanje geoprocesiranja, mogućnost točne kvantifikacije vrijednosti, primjenjivost u prostoru i vremenu, ograničenost načina prikupljanja podataka, broj točaka itd. [63].

Zapravo nema najbolje metode koja bi bila univerzalna za svaku primjenu. Odabir metode može varirati, uglavnom ovisi o vrsti i prirodi podataka te cilju modeliranja. Odabir određene metode podrazumijeva pretpostavke. Razumijevanje početnih pretpostavki korištenih metoda i točna interpretacija rezultata interpolacije ključni su elementi postupka prostorne interpolacije [64].



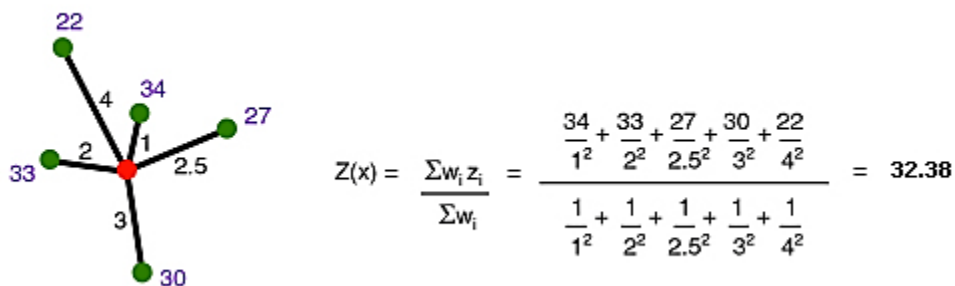
Metode interpolacije mogu biti klasificirane prema više vrsta podjela; uključujući lokalne/globalne, točkaste/zonske, točne/približne, determinističke//stohastičke (geostatističke) i postepene/isprekidane [65].

Ipak, najkorištenija klasifikacija je determinističke/geostatističke metode. Determinističke metode interpolacije koriste se za izradu površina iz mjerenih točaka temeljenih na stupnju sličnosti (npr. IDW) ili stupnju izgladivanja (npr. *radial basis functions*, RBF). Geostatističke metode interpolacije temelje se na statistici i koriste se za naprednija predviđanja modeliranja površina što uključuje grešku nesigurnosti predviđanja [66].

### 3.3.1. Metoda inverzne udaljenosti (IDW)

Metoda inverzne udaljenosti je deterministička metoda često korištena u prostornom modeliranju. Procjena se temelji na vaganim (ponderiranim) prosjecima koji su proporcionalni inverziji udaljenosti između interpoliranih i izmjerenih točaka [67].

Metoda inverzne udaljenosti proizlazi iz pretpostavke da stvari koje se nalaze blizu imaju više sličnosti od onih koje su udaljenije. Za predviđanje vrijednosti bilo koje neizmjerene lokacije, metoda koristi vrijednosti točaka koje okružuju tu lokaciju. Stupanj utjecaja bližih točaka bi trebao biti veći od stupnja utjecaja udaljenih točaka. Pretpostavka je da svaka izmjerena točka ima lokalni utjecaj koji se smanjuje s udaljenošću. Veći su utezi dani točkama koje su blizu neizmjerene lokacije, a budući da se s udaljenošću smanjuju, metoda je dobila naziv "IDW-*Inverse Distance Weighting*" [68].



Slika 9. Princip metode inverzne udaljenosti [69]

Opća formula inverzne udaljenosti je:

$$z(s_0) = \sum_{i=1}^N \lambda_i |Z(s_i)$$

$z(s_0)$  = predviđena vrijednost na lokaciji  $s_0$ ,

$N$  = broj izmjerenih točaka oko lokacije predviđanja,

$\lambda_i$  = ponderi dodijeljeni pojedinim izmjerenim točkama  $i$

$Z(s_i)$  = uočena vrijednost na lokaciji ( $s_i$ ).

Određenom broju izmjerenih točaka unutar definiranog radijusa (udaljenosti) dodjeljuju se težinski koeficijenti (ponderi). Ponder se može izraziti formulom:

$$\lambda_i = \frac{1/d_i^p}{\sum_{i=1}^n 1/d_i^p}$$

$d_i$  = udaljenost između izmjerenih (uzorkovanih) vrijednosti točaka i neuzorkovane točke čija se vrijednost procijenjuje,

$n$  = broj izmjerenih točaka koje se koriste za procjenu

$p$  = eksponent udaljenosti (*power*)

Glavni faktor koji utječe na točnost izlaznih rezultata je eksponent udaljenosti (stupanj jačine, *power*). To je težinski parametar koji kontrolira ovisnost težine i udaljenosti. Ovisno o eksponentu udaljenosti ovisi hoće li vrijednost težinskih koeficijenata biti jednaka za sve točke ili će biti jača za točke koje su bliže vrijednosti koja se procijenjuje [61].

Npr. ako je  $p = 0$  tada nema opadanja utjecaja s udaljenosti, jer je ponder jednak za sve točke, a procijenjena vrijednost je srednja vrijednost proračunskih točaka. Izbor eksponenta udaljenosti je proizvoljan, međutim najčešće se koristi vrijednost 2 koja se naziva i inverzni kvadrat udaljenosti [61].

Izgladenost procijenjenih površina povećava se kako se povećava parametar snage te je utvrđeno da su procijenjeni rezultati manje zadovoljavajući kada je  $p=1$  i  $p=2$  u usporedbi s  $p=4$  [70].

IDW funkcija bi se trebala koristiti kada je skup točaka dovoljno gusto raspoređen da obuhvaća opseg lokalnih površinskih varijacija potrebnih za analizu [71].

Najčešće korišteni parametri snage su između 1 i 4 a najpopularniji izbor je 2, što daje kvadratni interpolator inverzne udaljenosti. IDW se naziva "pomični prosjek" kada je  $p=0$  i "linearna interpolacija" kada je  $p=1$ .

Metoda inverzne udaljenosti je lokalna interpolacijska tehnika jer se procjena kod  $x_0$  temelji isključivo na promatranju točaka koje se nalaze u susjednom području oko  $x_0$  i jer utjecaj udaljenih točaka naglo opada za  $p>0$ . Također, metoda je egzaktna jer kada se vrši procjena u točki  $x_0$  izraz za  $\lambda_i$  poprima neodređen oblik  $\infty = \infty$ . Nadalje, metoda je deterministička jer se algoritam procjene oslanja isključivo na geometriju (udaljenost) i ne pruža nikakvu procjenu napravljene pogreške [72].

Unatoč tome što je metoda inverzne udaljenosti jedna od najraširenijih interpolacijskih metoda, ona ima neka ograničenja, uglavnom zbog činjenice da prostorni odnos između dvije lokacije nije samo funkcija udaljenosti te u mnogim slučajevima taj odnos udaljenost-raspad nije konstantan u prostoru.

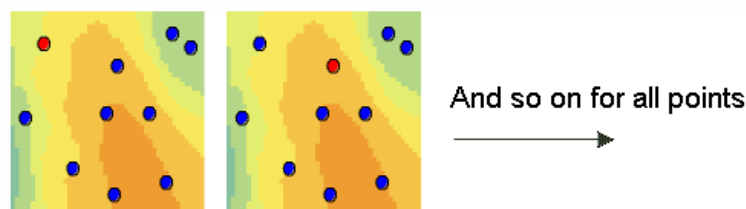
U modeliranju onečišćenja zraka, metoda inverzne udaljenosti je popularna alternativa krigingu te se primjenjuje od strane Europske agencije za zaštitu okoliša za stvaranje "real-time" procjene koncentracija  $O_3$  i  $PM_{10}$  kao i indeksa kakvoće zraka na nacionalnoj razini [65].

### 3.4. Metoda unakrsnog vrednovanja (*Cross-validation method*)

Za određivanje točnosti interpolacije koristila se metoda unakrsnog vrednovanja (*cross-validation method*).

Metoda unakrsnog vrednovanja koristi cjelovite podatke za procjenu trenda i modela autokorelacije. Uklanja jedno podatkovno mjesto i pomoću podataka iz drugih mjesta predviđa pripadajuće podatke tog mjesta. Primarna svrha tog alata je usporedba predviđenih vrijednosti i promatranih vrijednosti u cilju dobivanja korisnih informacija o nekim parametrima modela.

Na primjer, dijagram ispod pokazuje 10 podatkovnih točaka. Metoda unakrsnog vrednovanja izostavlja jednu točku (crvena točka) i izračunava vrijednost na toj lokaciji pomoću preostalih 9 točaka (plave točke). Zatim se uspoređuju predviđene i stvarne vrijednosti na lokaciji izostavljene točke. Ovaj postupak se ponavlja za drugu točku, itd. Metoda za sve točke uspoređuje izmjerene i predviđene vrijednosti. Na neki način, metoda malo "vara" koristeći sve podatke za procjenu trenda i modela autokorelacije. Nakon završetka križne validacije, neka se podatkovna mjesta mogu izdvojiti kao neobična ako sadrže velike pogreške koje zahtijevaju prepravljjanje trenda i modela autokorelacije [73].



**Slika 10.** Princip unakrsnog vrednovanja [73]

Križnom validacijom procijenjene vrijednosti uspoređene su s mjerenjima na nekoliko načina. Najčešći indikator je RMSE, "*root mean squared error*".

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Z(s_i) - \hat{Z}(s_i))^2}$$

gdje je  $Z(s_i)$  izmjerena vrijednost koncentracije u točki  $i$

$\hat{Z}(s_i)$  procijenjena vrijednost koncentracije u točki  $i$  koristeći druge točke

Manja RMSE vrijednost općenito znači bolju procjenu. Druga križno validacijska statistika podrazumijeva npr. 'srednja greška procjene ("*mean prediction error* MPE")', koja je jednaka apsolutnoj pogrešci ("*mean absolute error* MAE"):

$$MPE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Z(s_i) - \hat{Z}(s_i))$$

$$MAE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |Z(s_i) - \hat{Z}(s_i)|$$

MAE treba biti što manji a MPE težiti nuli.

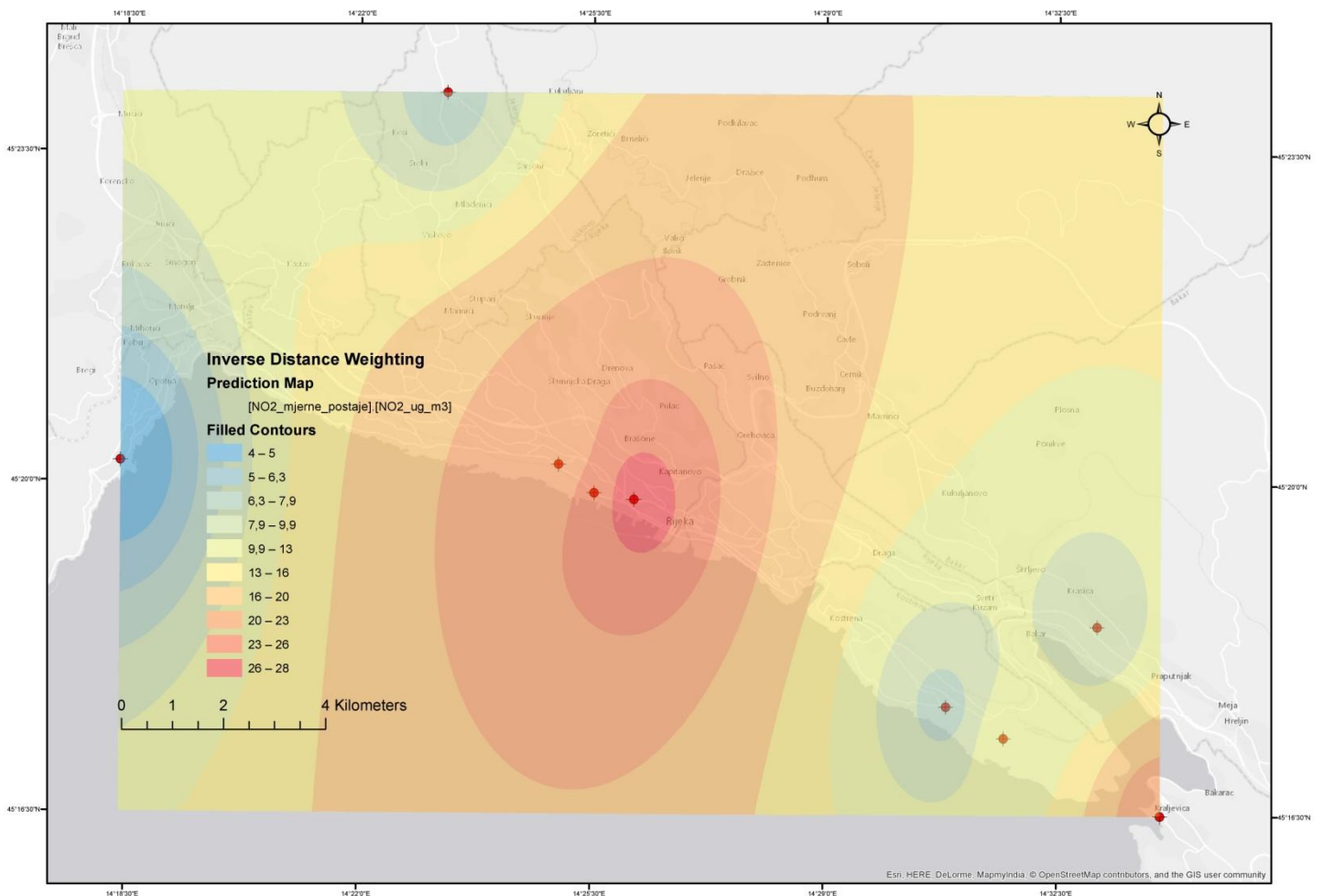
Često je potrebno uspoređivati različite metode, uključujući geostatističke i druge metode interpolacije, stoga je nužno koristiti uobičajene parametre ili setove parametara koji su generalno primjenjivi. Zbog tog razloga, potrebno je koristiti križnu validaciju i parametre poput RMSE i MPE. [74] RMSE je apsolutna mjera pristajanja, pokazujući koliko model odgovara skupu podataka (tj. koliko se podudaraju uzorkovane vrijednosti i vrijednosti procijenjene modelom). To se može razumjeti kao standardna devijacija neobjašnjene varijance između stvarnih mjerenja i procijenjenih mjerenja. Male RMSE vrijednosti su generalno bolje jer to znači točniju interpolaciju.

Također se treba uzeti u obzir varijabilnost temeljnih podataka, gdje ako je standardna devijacija veća od RMSE, tada procjenjujemo varijabilnost naših predviđanja, ali ako je standardna devijacija manja od RMSE, tada je varijabilnost predviđanja podcijenjena [73].

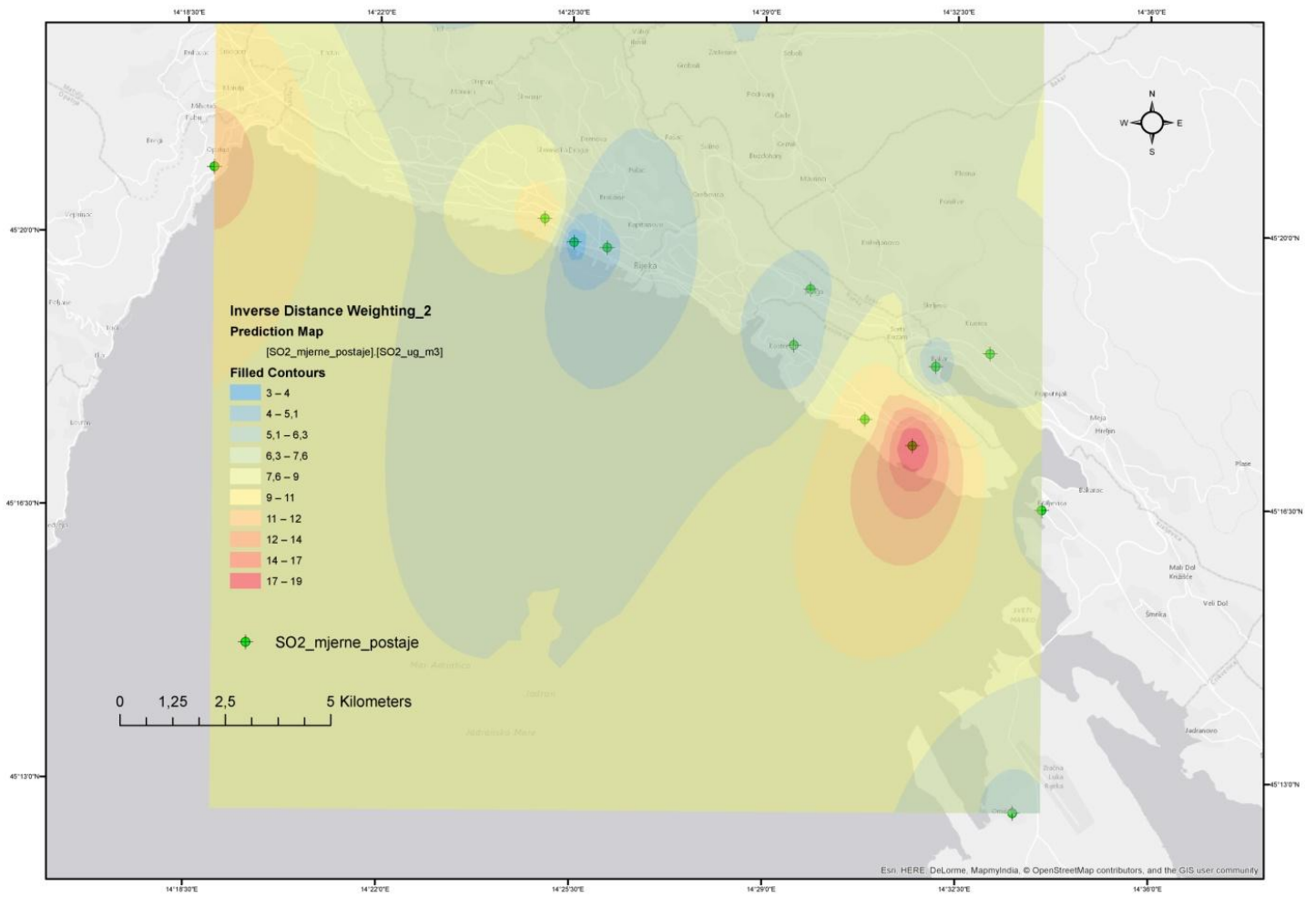
## 4. Rezultati

### 4.1. Interpolirane vrijednosti koncentracija NO<sub>2</sub> i SO<sub>2</sub>

Na slikama 11 i 12 prikazana je prostorna interpolacija izmjerenih koncentracija NO<sub>2</sub> i SO<sub>2</sub> metodom inverzne udaljenosti (IDW). Prostorna raspodjela izračunata je u 10 klasa. Iz slike 11 se može zaključiti da je područje najviših koncentracija NO<sub>2</sub> u centru Rijeke (Ul. F. la Guardia, Krešimirova ul. i Mlaka) i u Kraljevici. Izmjerene koncentracije NO<sub>2</sub> se kreću od 3,5 do 28 µg/m<sup>3</sup>. Na slici 12 se može vidjeti da je područje najviše koncentracije SO<sub>2</sub> u Općini Kostrena (Urinj i Paveki), u Voloskom i na Mlaci. Izmjerene koncentracije SO<sub>2</sub> se kreću od 3 do 19 µg/m<sup>3</sup>.



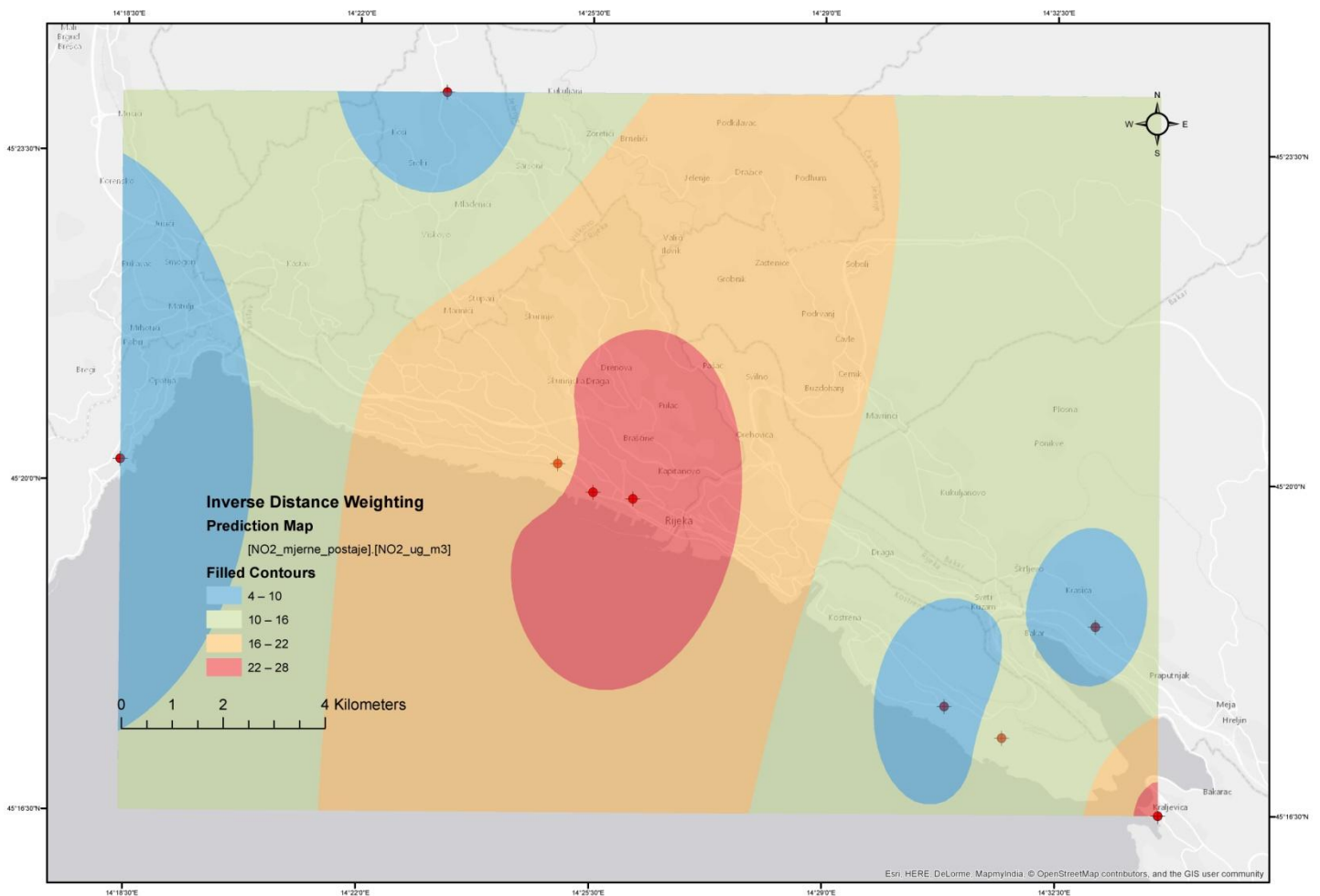
Slika 11. IDW interpolacija koncentracija NO<sub>2</sub>



Slika 12. IDW interpolacija koncentracija SO<sub>2</sub>

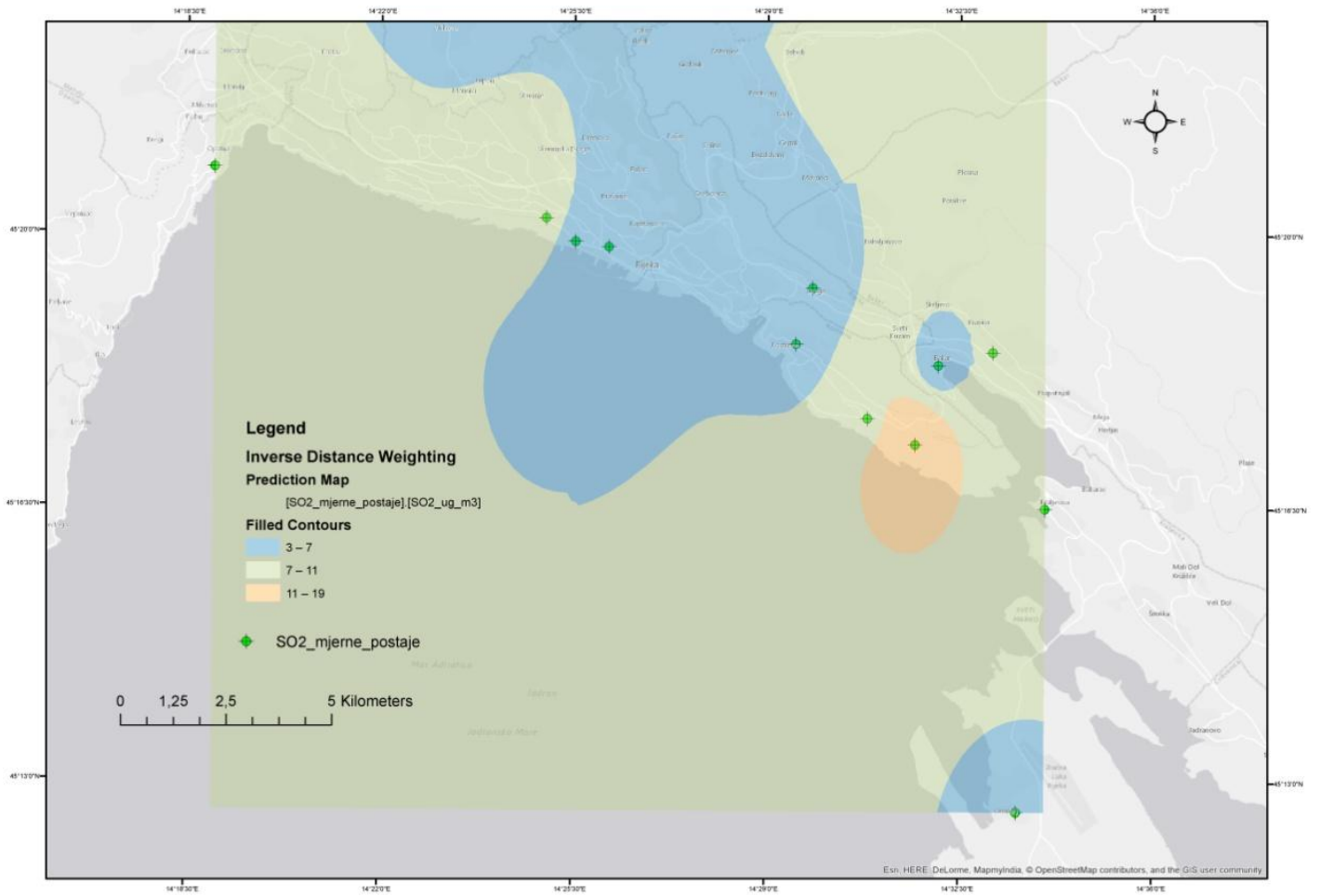
## 4.2. Reklasifikacija interpolacija

Rezultati interpolacije za pojedine parametre reklasificirani su u 4 klase ( $\text{NO}_2$ ) odnosno 3 klase ( $\text{SO}_2$ ). Za  $\text{NO}_2$  područje se reklasificiralo u 4 klase jer je raspon izmjenjenih vrijednosti na mjernim postajama veći od raspona  $\text{SO}_2$ . Na slikama 13 i 14 su prikazane reklasifikacije interpolacija za  $\text{NO}_2$  i  $\text{SO}_2$ . je područje koncentracija  $\text{NO}_2$  podijeljeno u 4 klase u rasponu od  $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  do  $28 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Slika 13) dok je područje koncentracija  $\text{SO}_2$  podijeljeno u 3 klase u rasponu od  $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  do  $19 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Slika 14.).



Slika 13. Reklasificirane interpolacije  $\text{NO}_2$  (prikaz u 4 klase)





**Slika 14.** Reklasificirane interpolacije SO<sub>2</sub> (prikaz u 3 klase)

### 4.3. Rezultati površina klasa (reklasificiranih interpolacija)

U tablici 4 prikazane su površine pojedinih klasa za NO<sub>2</sub>. Ukupna interpolirana površina za NO<sub>2</sub> iznosi 186,28 km<sup>2</sup>. Prema podacima iz tablice može se zaključiti da najveću površinu (95,50 km<sup>2</sup>) zauzima klasa raspona koncentracija od 10 do 16 µg/m<sup>3</sup>, a najmanju površinu (11,54 km<sup>2</sup>) zauzima klasa najviših koncentracija.

U tablici 5 prikazane su površine pojedinih klasa za SO<sub>2</sub>. Ukupna interpolirana površina za SO<sub>2</sub> iznosi 190,48 km<sup>2</sup>. Prema podacima iz tablice može se zaključiti da najveća površina (99,24 km<sup>2</sup>) pripada klasi raspona koncentracija od 7 do 11 µg/m<sup>3</sup>, a najmanja površina (6,74 km<sup>2</sup>) klasi najviših koncentracija.

Površine pojedinih klasa dobivene su vektorizacijom odnosno ucrtavanjem poligona klase čiju je površinu trebalo izračunati, te izračunom površine poligona pomoću funkcije Calculate Geometry u ArcGIS-u 10.1. Kod izračuna površina poligona za pojedinu klasu koristila se projekcija WGS 1984 UTM 33N.

**Tablica 4.** Površine pojedinih klasa za NO<sub>2</sub>

µg/m <sup>3</sup>	km <sup>2</sup>	% ukupne površine
4-10	24,06	12,92
10-16	95,50	51,27
16-22	55,18	29,62
22-28	11,54	6,19
<b>ukupno</b>	<b>186,28</b>	

**Tablica 5.** Površine pojedinih klasa za SO<sub>2</sub>

µg/m <sup>3</sup>	km <sup>2</sup>	% ukupne površine
3-7	84,50	44,4
7-11	99,24	52,1
11-19	6,74	3,5
<b>ukupno</b>	<b>190,48</b>	

#### 4.4. Unakrsno vrednovanje interpolacija (RMSE i ME vrijednosti)

U tablici 6 prikazane su vrijednosti srednje pogreške i srednje kvadratne pogreške interpolacije koncentracija NO<sub>2</sub>. U tablici 7 prikazane su vrijednosti srednje pogreške i srednje kvadratne pogreške interpolacije koncentracija SO<sub>2</sub>. Uspoređujući vrijednosti iz tih dviju tablica za NO<sub>2</sub> i SO<sub>2</sub> može se zaključiti da je točnost interpolacije SO<sub>2</sub> veća od točnosti interpolacije NO<sub>2</sub> zbog većeg broja točaka.

**Tablica 6.** Točnost interpolacije NO<sub>2</sub>

<b>Broj uzoraka</b>	9
<b>Mean Error</b>	2,35
<b>Root-Mean_Square Error</b>	8,24

**Tablica 7.** Točnost interpolacije SO<sub>2</sub>

<b>Broj uzoraka</b>	14
<b>Mean Error</b>	-0,19
<b>Root-Mean_Square Error</b>	4,70

## 5. Rasprava

U ovom radu korištene su srednje godišnje vrijednosti koncentracije polutanata NO<sub>2</sub> i SO<sub>2</sub> iz 2014.g. Vrijednosti su rezultat Programa praćenja kvalitete zraka NZZJZ PGŽ. Pritom su zanemarene udaljene postaje poput Delnica i Cresa jer je područje interesa bila Rijeka i njena okolica, a samim time se povećava točnost interpolacije. Treba naglasiti da niti jedna izmjerena konc. NO<sub>2</sub> i SO<sub>2</sub> u 2014.g. ne prelazi maksimalnu dopuštenu koncentraciju.

### 5.1. Interpolacije koncentracija NO<sub>2</sub> i SO<sub>2</sub>

Za interpolaciju podataka korištena je metoda inverzne udaljenosti koja se kao deterministička metoda često koristi u prostornom modeliranju. U modeliranju onečišćenja zraka ona je popularna alternativa krigingu i primjenjuje se od strane Europske agencije za zaštitu okoliša za stvaranje real-time procjena indeksa kakvoće zraka i konc. O<sub>3</sub> i PM<sub>10</sub> [65].

Za interpolacije su korištene automatske i ručne postaje kako bi bilo više točaka. Što je veći broj točaka, interpolacija je točnija s blažim prijelazima među koncentracijama. Također, odabrana vrijednost eksponenta  $p$  (*power*) utječe na oblik površine pri čemu veći  $p$  označava da bliže točke imaju veći utjecaj jedna na drugu [75].

IDW metoda polučuje najbolje rezultate kada su mjesta uzorkovanja gusto raspoređena. Ako je uzorkovanje ulaznih podataka raštrkano ili neujednačeno, rezultati vjerovatno neće vjerodostojno prikazati željenu površinu [76].

Kod interpolacije NO<sub>2</sub> korištena su C<sub>sr</sub> mjerenja sa 9 postaja, a kod interpolacije SO<sub>2</sub> korištena su mjerenja sa 13 postaja (međutim 14 konc. jer postaja Krasica mjeri automatski i ručno).

Za SO<sub>2</sub>, vrijednost koncentracije na automatskim postajama iznosi 53 % onoga što se mjeri ručno. Na primjer, ručno mjerena konc. na Krasici iznosi 17 μg/m<sup>3</sup> a automatski mjerena 9 μg/m<sup>3</sup>. Zbog toga su sve ručne postaje množene sa 0,53. Za NO<sub>2</sub>, razlika u konc. mjerenih ručno i automatski nema.

Iz slike 11 se može zaključiti da je područje najviših koncentracija  $\text{NO}_2$  u centru Rijeke i u Kraljevici, što je i bilo za očekivati jer se NO kao polutant nalazi u zraku gdje je gušći promet (nastaje izgaranjem u motorima) i zatim se u reakciji s kisikom iz atmosfere stvara  $\text{NO}_2$ .

U Europskoj Uniji, za više od pola ukupne emisije  $\text{NO}_x$  odgovoran je promet odnosno ispušni plinovi motornih vozila. Upravo zbog karakteristika plina, njegove prizemne emisije i visokih koncentracija u naseljenim područjima, može se zaključiti da su emisije u prometu glavni izvor vanjske ekspozicije [18].

Na slici 12 vidljivo je da su najviše koncentracije  $\text{SO}_2$  u Općini Kostrena, u Voloskom i na Mlaci. Takav se rezultat mogao i pretpostaviti znajući da je glavni izvor  $\text{SO}_2$  industrijska aktivnost koja uključuje preradu tvari koje sadrže sumpor, poput prerade fosilnih goriva u Industriji nafte i plina (INA) koja je 2014.g. bila prisutna na tim lokacijama [77].

## 5.2. Reklasifikacija i usporedba površina klasa

Nakon što se interpoliralo podatke, pristupilo se njihovoj reklasifikaciji zbog jednostavnijeg prikaza interpoliranih površina za oba plina. Reklasifikacija površina uostalom služi za pretvaranje podataka površine u iskoristivije informacije za analizu. Reklasifikacija površine zamjenjuje određeni raspon vrijednosti s jednom vrijednošću. Ona se često koristi kako bi se smanjio broj izlaznih kategorija za analizu preklapanja [78].

Broj klasa za svaki plin određen je prema rasponu njihovih koncentracija, što je veći raspon veći je i broj klasa. Za  $\text{SO}_2$  su korištene 3 klase unutar raspona konc. od  $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  do  $19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , a za  $\text{NO}_2$  4 klase unutar raspona konc. od  $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  do  $28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Rezultati izračuna površina za pojedine klase prikazane su u tablicama 4 i 5.

Iz tablice 4 za  $\text{NO}_2$  vidljivo je da najveće površine pripadaju srednjim klasama među kojima prednjači ona s rasponom koncentracija od  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  do  $16 \mu\text{g}/\text{m}^3$  s 51,27% ukupne površine. Zadovoljavajući je podatak da najmanju površinu zauzima klasa najvećih koncentracija ( $22-28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) sa 6,19 % ukupne površine koja iznosi  $186,28 \text{ km}^2$ .

Iz tablice 5 vidljivo je da također najveću površinu zauzima srednja klasa ( $7-11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), dok najmanju ona najviših koncentracija ( $11-19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) sa 3,5% od ukupne površine  $190,48 \text{ km}^2$ .

### 5.3. Usporedba točnosti interpolacija

Točnost interpolacije je procijenjena pomoću križne validacije, odnosno pomoću "mean-error" i "root mean squared error" parametara. Iz tablice 6 vidljivo je da je bilo 9 uzoraka konc. NO<sub>2</sub> s ME= 2,35 i RMSE= 8,24. Iz tablice 7 vidljivo je da je bilo 14 uzoraka koncentracije SO<sub>2</sub> s ME= -0,19 i RMSE= 4,70. RMSE opisuje razliku između procijenjene vrijednosti modela i stvarnih mjerenja. Optimizacija varijabli križnom validacijom, može smanjiti RMSE vrijednost modela [79].

ME je kvantitativna mjera koja se također koristi za procjenu sličnosti predviđene i izmjerene vrijednosti [80].

Općenito, što su vrijednosti ME i RMSE manje, točnost interpolacije je veća, odnosno veće je podudaranje izmjerene vrijednosti i vrijednosti koja je procijenjena modelom. Uspoređujući vrijednosti tih dvaju plinova, može se zaključiti da je točnost interpolacije SO<sub>2</sub> veća od točnosti interpolacije NO<sub>2</sub> zbog većeg broja korištenih točaka.

Dobivene ME i RMSE vrijednosti ukazuju na relativno velika odstupanja izmjerenih vrijednosti i vrijednosti dobivenih IDW interpolacijom. U cilju povećanja točnosti interpolacije trebalo bi povećati prostornu rezoluciju mjernih točaka.

## 6. Zaključak

Zaključci ovog rada su sljedeći:

Na području grada Rijeke ne postoji informacijski sustav koji bi omogućavao praćenje kontinuirane raspodjele onečišćujućih tvari u zraku.

Geografski informacijski sustavi (GIS) i inkorporirani geostatistički alati poput IDW-a mogu se uspješno primijeniti na području grada Rijeke i šire okolice za dobivanje prostorne raspodjele onečišćujućih tvari u zraku.

IDW metoda pokazala se kao relativno uspješan interpolator koncentracija  $\text{SO}_2$  i  $\text{NO}_2$  u zraku na području šire okolice grada Rijeke

Sukladno provedenim interpolacijama, površine sa relativno visokom koncentracijom  $\text{NO}_2$  i  $\text{SO}_2$  u 2014. g. su male te iznose 6,19 % odnosno 3,5 % ukupne interpolirane površine.

IDW interpolacija  $\text{SO}_2$  je pokazala veću točnost od interpolacije  $\text{NO}_2$  što je bilo za očekivati jer je bio i veći broj koncentracija, odnosno mjernih postaja  $\text{SO}_2$ .

Koncentracije plinova  $\text{NO}_2$  i  $\text{SO}_2$  u 2014.g. nisu prelazile maksimalno dopuštene koncentracije definirane Uredbom o razinama onečišćujućih tvari u zraku (NN 117/2012).

## Literatura

1. Air quality guidelines for Europe, 2nd edition, WHO Copenhagen, 2000
2. J. Lelieveld et al. "The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale"; *Nature* 525, 367–371 (17 September 2015)
3. Hrvatski obiteljski leksikon, izdanje 2005. Leksikografski zavod Miroslav Krleža
4. [http://disc.sci.gsfc.nasa.gov/ozone/additional/science-focus/about-ozone/atmospheric\\_structure.shtml](http://disc.sci.gsfc.nasa.gov/ozone/additional/science-focus/about-ozone/atmospheric_structure.shtml), pristupljeno: studeni 2015.g.
5. <http://www.scribd.com/doc/223242897/Interna-Skripta-Za-Predmet-Zastita-Zraka#scribd>, pristupljeno: studeni 2015.g.
6. Stefan Noël. "Atmospheric science: Rise in upper-atmospheric carbon"; *Nature Geoscience* 5, 848–849 (2012)
7. Fedor Valić i sur. "Onečišćenje zraka (15)", Zdravstvena ekologija; Zagreb, 2001. g.
8. Air pollution estimates, WHO Geneva 2014.
9. [http://www.who.int/topics/air\\_pollution/en/](http://www.who.int/topics/air_pollution/en/), pristupljeno: studeni 2015.g.
10. Uredba o razinama onečišćujućih tvari u zraku NN 117/2012
11. Europe's environment: the second assessment. Copenhagen, European Environment Agency, 1998.
12. Evaluating 15 years of transport and environmental policy integration; TERM 2015: Transport indicators tracking progress towards environmental targets in Europe; EEA Report No 7/2015; ISSN 1977-8449
13. [https://www.fkit.unizg.hr/\\_download/repository/Zrak.pdf](https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/Zrak.pdf), pristupljeno: studeni 2015.g.
14. Zakon o zaštiti zraka NN 130/2011
15. <http://www3.epa.gov/airquality/nitrogenoxides/index.html>, pristupljeno: studeni 2015.g.
16. Hrvatska enciklopedija, Broj 3 (Da-Fo), str. 314.; Leksikografski zavod Miroslav Krleža; Zagreb 2001.g.
17. <http://butane.chem.uiuc.edu/pshapley/GenChem2/A12/1.html>, pristupljeno: studeni 2015.g.
18. [http://www.euro.who.int/\\_\\_data/assets/pdf\\_file/0005/112199/E79097.pdf](http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0005/112199/E79097.pdf), pristupljeno: studeni 2015.g.
19. Samoli, et al. (2006). "Short-term effects of nitrogen dioxide on mortality: an analysis within the APHEA project," *European Respiratory Journal*, 27, 1129-1137.
20. Davis DL, et al. "A Look Back at the London Smog of 1952 and the Half Century Since; A Half Century Later: Recollections of the London Fog"; *Environmental Health Perspectives*; Dec 2002.
21. <http://dwb4.unl.edu/Chem/CHEM869J/CHEM869JLinks/royal.okanagan.bc.ca/mpidwirn/atmosphereandclimate/smog.html>, pristupljeno: studeni 2015.g.
22. <http://www.chm.bris.ac.uk/motm/NO2/fumes.gif>, pristupljeno: studeni 2015.g.
23. <http://www.eea.europa.eu/hr/themes/air/intro>, 2015-06-09 15:25, pristupljeno: prosinac 2015.g.
24. Braun-Fahrlander C et al. "Respiratory health and long-term exposure to air pollutants in Swiss schoolchildren"; *American journal of respiratory and critical care medicine*. 155:1042-1049 (1997)
25. McConnell, R. et al. "Air pollution and bronchitis symptoms in Southern California children with asthma"; *Environmental health perspective*, 107: 757-760 (1999)



26. Shima, M & Adachi M. "Effect of outdoor and indoor nitrogen dioxide on respiratory symptoms in schoolchildren"; *International journal of epidemiology*, 29: 862-870 (2000)
27. Zemp, E. et al. "Long-term ambient air pollution and respiratory symptoms in adults (SAPALDIA study). The SAPALDIA Team"; *American journal of respiratory and critical care medicine*, 159: 1257-1266 (1999)
28. Forsberg, B. et al. "Prevalence of respiratory and hyper-reactivity symptoms in relation to levels of criteria air pollutants in Sweden"; *European journal on public health*. 7: 291-296 (1997).
29. Ackermann-Liebrich, U. et al. "Lung function and long-term exposure to air pollutants in Switzerland"; *American journal of respiratory and critical care medicine*. 155: 122-129 (1997).
30. Schindler, C. et al. "Associations between lung function and estimated average exposure to NO<sub>2</sub> in eight areas of Switzerland"; *Epidemiology*, 9: 405-411 (1998).
31. Nitrogen oxides. Geneva, World Health Organization, 1997 (Environmental Health Criteria, No. 188).
32. <http://www3.epa.gov/airtrends/aqtrnd95/no2.html>, pristupljeno: prosinac 2015.g.
33. <http://www.mfe.govt.nz/air/specific-air-pollutants/nitrogen-dioxide>, pristupljeno: prosinac 2015.g.
34. N.G. Ashar. *Advances in Sulphonation Techniques*; SpringerBriefs; *Applied Sciences and Technology*
35. [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/sulfur\\_dioxide#section=Top](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/sulfur_dioxide#section=Top), pristupljeno: prosinac 2015.g.
36. <https://www.quora.com/Which-is-more-polar-as-a-molecule-SO2-sulfur-dioxide-or-NH3-ammonia>, pristupljeno: prosinac 2015.g.
37. WHO AQG 2005
38. James E. Girard. *Principles of Environmental Chemistry Third Edition*, 2014. Jones & Barlett Learning
39. European Environment Agency Air quality in Europe — 2015 report 2015; ISBN 978-92-9213-702-1; doi:10.2800/62459
40. Indicator Assessment | Data and maps; Sulphur dioxide (SO<sub>2</sub>) emissions; European Environment Agency, 2014
41. <http://www.chemistry.wustl.edu/~edudev/LabTutorials/Water/FreshWater/acidrain.html>, pristupljeno: prosinac 2015.g.
42. Hedley AJ et al. "Cardiorespiratory and all-cause mortality after restrictions on sulfur content of fuel in Hong Kong: an intervention study"; *Lancet*, 2002, 360:1646–1652.
43. Burnett RT et al. "Associations between short-term changes in nitrogen dioxide and mortality in Canadian cities"; *Archives of Environmental Health*, 2004, 59:228–236.
44. V. Matković, I. Kontošić, H. Grubišić-Greblo, N. Matković i V. Mićović. "The effects of air pollution on ventilatory lung functions"; *Arh hig rada toksikol*, Vol 46 (1995) No 2, pp. 225-236
45. "Handling Geographic Information" HMSO, 1987.
46. Tomlinson R, Calkin H, Marble D. *CGIS – Canadian Geographic Information System: computer handling of geographical data*. The UNESCO Press, 1976.
47. Dražen Tutić, Nada Vučetić, Miljenko Lapaine; *Uvod u GIS*; Sveučilište u Zagrebu, Geodetski fakultet, 2002.g.

48. Amrit Kumar, Rajeev Kumar Mishra and S. K. Singh. "GIS Application in Urban Traffic Air Pollution Exposure Study: A Research Review"; *Suan Sunandha Journal of Science and Technology* Vol. 2 No. 1
49. Sahzabi, A. Y., K. Sasaki, H. Yousefi, S. Pirasteh, & Y. Sugai. 2011. "GIS aided prediction of CO2 emission dispersion from geothermal electricity production"; *Journal of Cleaner Production* 19: 1982-1993.
50. Rybaczuk K. Y. "GIS as an aid to environmental management and community participation in the Negril Watershed, Jamaica"; *Computers, Environment and Urban Systems*, 25,2,141,2001.
51. Teich M., Bebi P. "Evaluating the benefit of avalanche protection forest with GIS-based risk analyses A case study in Switzerland"; *Forest Ecology and Management*, 257,9,1910,2009.
52. Tomczyk A. M. "A GIS assessment and modelling of environmental sensitivity of recreational trails: The case of Gorce National Park, Poland"; *Applied Geography*, 31,1,339,2011.
53. Xu F., Tao S, Dawson R.W., Ben.Galil L. "A GIS based method of lake eutrophication assessment"; *Ecological Modelling*, 144,2-3,231,2001.
54. Lerche I., Paleologos E, K. "Environmental Risk Analysis". Mc Graw-Hill Companies Inc.m USA, pp. 1-431.2001. *Journal Citation Reports*. 2011
55. Kvaliteta zraka na području Primorsko-goranske županije. Objedinjeni izvještaj za razdoblje 01.01. - 31.12.2014., NZZJZ PGŽ Rijeka 2015.
56. G. Crvelin i V. Zubak; Kvaliteta zraka na području Primorsko- goranske županije: Objedinjeni izvještaj za razdoblje 01.01. – 31.12.2014.; NZZJZPGŽ ,Rijeka 2015.g.
57. Priručnik za kvalitetu: Određivanje dušikovog dioksida u zraku; NZZJZ PGŽ-ZEO Odsjek za kontrolu zraka; Izdanje/Revizija: 1/0
58. HRN EN 14211:2012 "Kvaliteta vanjskog zraka – Standardna metoda za mjerenje koncentracije dušikovog dioksida i dušikovog monoksida u zraku kemiluminiscencijom".
59. Priručnik za kvalitetu: Određivanje SO2 acidimetrijskom metodom; NZZJZ PGŽ-ZEO Odsjek za kontrolu zraka; Izdanje/Revizija: 1/0
60. HRN EN 14212:2012 "Kvaliteta vanjskog zraka – Standardna metoda za mjerenje koncentracije sumporova dioksida u zraku ultraljubičastom fluorescencijom.
61. A.Šiljeg. "Digitalni model reljefa u analizi geomorfometrijskih parametara –primjer pp vransko jezero"; doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet geografski odsjek, Zagreb, 2013
62. Erdogan S. "A comparison of interpolation methods for producing digital elevation models at the field scale"; *Earth Surface Processes and Landforms*; 03/2009; 34(3):366 – 376.
63. Knotters, M., Heuvelink, G. B. M., Hoogland, T., Walvoort, D. J. J. "A disposition of interpolation techniques"; *Statutory Research Tasks Unit for Nature and the Environment*, WOt-werkdocument, Wageningen,2010.
64. Rusu, C. and Rusu, V. "Radial Basis Functions Versus Geostatistics in Spatial Interpolations." In M. Bramer (ed.), *IFIP International Federation for Information Processing*. Springer, Boston, pp. 119-128.; 2006.
65. Despina Deligiorgi and Kostas Phillippopoulos (2011). "Spatial Interpolation Methodologies in Urban Air Pollution Modeling:Application for the Greater Area of Metropolitan Athens, Greece"; *Advanced Air Pollution, InTech*

66. Gong J, Zhilin L, Zhu Q, Sui HG, Zhou Y. " Effect of various factors on the accuracy of DEMs: An intensive experimental investigation"; *Photogrammetric Engineering and Remote Sensing* 66 (9): 1113 –1117.; 2000.
67. Shepard D. "A two-dimensional interpolation function for irregularly-spaced data"; ACM Press, pp 517–524; 1968.
68. <http://pro.arcgis.com/en/pro-app/help/analysis/geostatistical-analyst/how-inverse-distance-weighted-interpolation-works.htm> , pristupljeno: siječanj 2016.g.
69. <https://www.e-education.psu.edu/geog486/node/1877>, pristupljeno: travanj 2016.g.
70. Ripley, B.D., 1981. *Spatial Statistics*. John Wiley & Sons, New York, 252 pp.
71. <http://webapps.fundp.ac.be/geotp/SIG/interpolating.pdf>, pristupljeno: veljača 2016.g.
72. Abbas Almasi, Ahmad Jalalian, Norair Toomanian. "Using OK and IDW Methods for Prediction the Spatial Variability of A Horizon Depth and OM in Soils of Shahrekord,Iran"; *Journal of Environment and Earth Science*, ISSN 2224-3216 (Paper) ISSN 2225-0948 (Online), Vol.4, No.15, 2014
73. <http://pro.arcgis.com/en/pro-app/help/analysis/geostatistical-analyst/performing-cross-validation-and-validation.htm>, pristupljeno: veljača 2016.g.
74. Bruce Denby, Jan Horálek, Sam Erik Walker, Kryštof Eben and Jaroslav Fiala. "Interpolation and assimilation methods for European scale air quality assessment and mapping–Part I: Review and recommendations"; ETC/ACC Technical paper 2005/7
75. <http://giscourses.cfans.umn.edu/sites/giscourses.cfans.umn.edu/files/interpolation.pdf>, pristupljeno: ožujak 2016.g.
76. Watson, D.F. and G.M. Philip. 1985. A refinement of inverse distance weighted interpolation; *Geo-Processing* 2: 315- 327.
77. <http://www.environment.gov.au/protection/publications/factsheet-sulfur-dioxide-so2>; Air quality fact sheet; Department of the Environment and Heritage, 2005, Australia; pristupljeno: travanj 2016.g.
78. [http://resources.esri.com/help/9.3/arcgisengine/java/gp\\_toolref/geoprocessing/surface\\_creation\\_and\\_analysis.htm](http://resources.esri.com/help/9.3/arcgisengine/java/gp_toolref/geoprocessing/surface_creation_and_analysis.htm), pristupljeno: travanj 2016.g.
79. KWOK Sheung Yam. "Air Pollution and Environmental Injustice in Hong Kong: Are socially deprived groups exposed to more air pollution?"; University of Hong Kong, June 2013
80. Dilip Kumar Jha, M.Sabesan, Anup Das, N.V.Vinithkumar and R. Kirubakaran. "Evaluation of Interpolation Technique for Air Quality Parameters in Port Blair, India"; *Universal Journal of Environmental Research and Technology*,2011; Volume 1, Issue 3: 301-310

## ŽIVOTOPIS

Ime i prezime: Dario Kontošić  
Datum i mjesto rođenja: 23. prosinca 1992., Rijeka  
Nacionalnost: Hrvat  
Adresa: Prvog Maja 7, 51000 Rijeka  
E-mail: dario.kontosic92@gmail.com

## ŠKOLOVANJE

- 2014-2016 Diplomski sveučilišni studij Sanitarno inženjerstvo, Medicinski fakultet  
Sveučilišta u Rijeci  
Diplomski rad: “Prostorna raspodjela koncentracija onečišćujućih tvari NO<sub>2</sub> i  
SO<sub>2</sub> u zraku na širem području grada Rijeke i okolice“,  
mentor: doc.dr.sc. Luka Traven
- 2011-2014 Preddiplomski sveučilišni studij Sanitarno inženjerstvo, Medicinski fakultet  
Sveučilišta u Rijeci  
Završni rad: “ Utjecaj načina pripreme kave sorte Arabica i bezkofeinske kave  
na antioksidacijsku aktivnost”,  
mentor: prof. dr. sc. Srećko Valić
- 2007-2011 Prva sušačka hrvatska gimnazija, opći smjer

## POZNAVANJE STRANIH JEZIKA

aktivno: engleski, talijanski