

5. NEKI REZULTATI KEMIJSKIH ANALIZA UZORAKA OBORINA I ZRAKA

5.1 UVOD

Neki od sastojaka zraka i atmosferskih oborina od znatnog su interesa za mnoga područja poljoprivrede, meteorologije, tehnologije i higijene. Uloga mikroelemenata u ishrani bilja i aktiviranje umjetnih gnojiva u tlu usko su vezani za onečišćenje, odnosno kemijski sastav oborina.

Meteorologija proučava uvjete u kojima dolazi do kondenzacije vodene pare u atmosferi. Istraživanjem se ustanovilo da za stvaranje kiše nije, u pravilu, dovoljna zasićenost zraka vodenom parom, već je potrebna i prisutnost čestica koje imaju ulogu kondenzacionih jezgri. Radi se o malim česticama različitog kemijskog sastava, npr. čestice soli, sitni pustinjski pijesak, proizvodi sagorijevanja i dr. Proces korozije su funkcija atmosfere vlage, koncentracije i vrste onečišćenja. Štetnost zagađenosti zraka po zdravlje čovjeka ovisi o koncentraciji zagađenosti i njezinoj prirodi, kao i o vremenu ekspozicije čovjeka.

Već ovaj kratki uvodni dio ukazuje na to kolika je važnost poznavanja i čuvanja okoline od zagađenosti raznih oblika.

Prve analize kemijskog sastava oborina provodile su se još u prošlom stoljeću (*Arago 1851.* u Francuskoj, *Way 1856.* i *Smith 1869.* u Engleskoj). Sistematska mjerenja počinju poslije II svjetskog rata. U Zagrebu su se prve analize kemijskog sastava oborina izvodile na Higijenskom zavodu u razdoblju od 1930.-1941. godine. Određivala se koncentracija amonijaka, nitrita, nitrata i klorida u dnevnim uzorcima oborina.

Savjet stručnjaka SMO za meteorološke aspekte zagađenosti zraka razmatrao je ciljeve i zahtjeve za mrežu stanica za mjerenje prirodnog fona zagađenosti, te podijelio stanice za mjerenje zagađenosti zraka u dvije grupe: osnovne i regionalne stanice. Osnovne stanice mogu se shvatiti kao istraživački punktovi. Preporuča se da se na tim stanicama prvenstveno provede ona mjerenja, koja će davati podatke o dugotrajnim promjenama u sastavu atmosfere, posebno značajnima za vrijeme i klimu. Uvjeti za lokaciju ovih stanica vrlo su rigorozni, npr. treba ih postaviti izvan čak i rijetko naseljenih područja, dalje od glavnih putova i avionskih linija. Prvenstveni cilj regionalnih stanica je da dokumentiraju dugotrajne promjene izvora zagađenosti u široj regiji, reda veličine nekoliko stotina do tisuću kilometara u promjeru. Osnovni

uvjet za lokaciju takve stanice je nenaseljenost okoline, kako bi se izbjegli lokalni izvori zagađenosti. Stanice za mjerenje zagađenosti zraka na glavnoj meteorološkoj stanici Lastovo (otok) i na glavnoj meteorološkoj stanici na Puntijarki (na planini Medvednici kraj Zagreba, na 1000 m NN), možemo smatrati regionalnim stanicama za mjerenje zagađenosti zraka. Zagađenost zraka mjerimo i na Meteorološko-aerološkom opservatoriju Zagreb-Maksimir na istočnom rubu grada, te na Meteorološkom opservatoriju Zagreb-Grič u centru grada.

U mjesečnim uzorcima zraka određuju se kloridi, sulfati, dušik u obliku amonijaka, natrij, kalij, kalcij i magnezij, a u mjesečnim uzorcima oborine, osim navedenog, određuje se još i dušik u obliku nitrata, pH i električna provodljivost. Analiziraju se i pojedinačni uzorci oborine sakupljeni na Meteorološko-aerološkom opservatoriju Zagreb-Maksimir i Meteorološkom opservatoriju Zagreb-Grič.

Metode analize su standardne titrimetrijske, spektrofotometrijske i plameno-fotometrijske metode. Kloridi se određuju titracijom sa $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ uz indikator difenilkarbazon. Amonijak se određuje tako da se spektrofotometrijski mjeri žuto obojenje, nastalo nakon dodatka Nesslerovog reagensa i natrijeve lužine destilatu. U ostatak nakon destilacije doda se Devardova legura, koja reducira nitrat u amonijak, koji se onda odredi na prije opisani način. Sulfati se određuju titracijom s barijevim perkloratom uz torin kao indikator. Prije titracije iz uzorka treba odstraniti kalcij pomoću ionskih izmjenjivača i uzorak se mora ispariti do suhog. Kalcij, magnezij, natrij i kalij određuju se plameno-fotometrijski. Električna provodljivost mjeri se pomoću konduktometra, a pH pomoću standardnog instrumenta, upotrebljavajući staklenu elektrodu.

5.2 REZULTATI ANALIZA NEKIH KATIONA I ANIONA U UZORCIMA OBORINA I ZRAKA

5.2.1 *Odnos između električne provodljivosti i sume kationa i aniona*

Električna provodljivost uzoraka oborina je indikator o sadržaju iona, odnosno o koncentraciji otopljenih anorganskih komponenata.

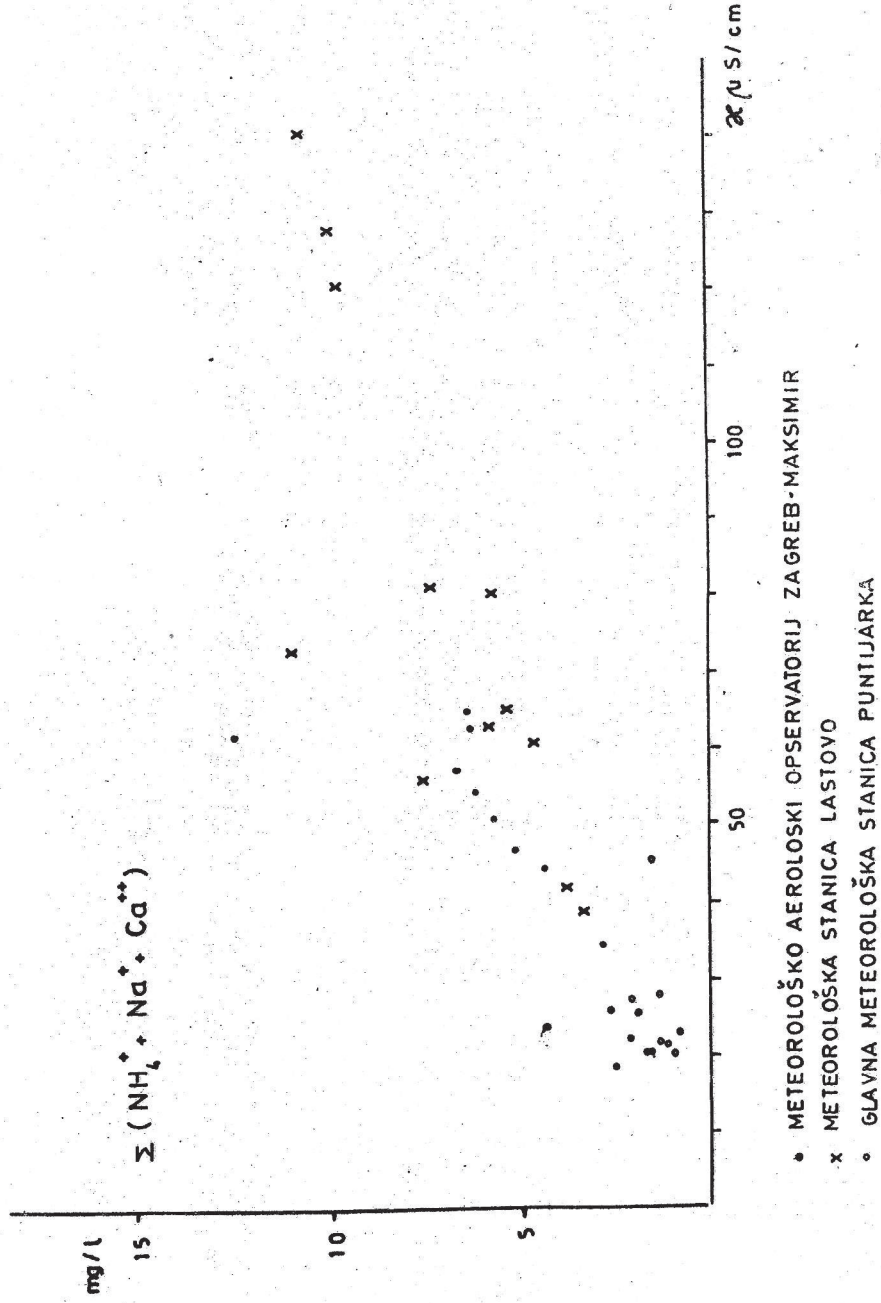
$$X = \frac{1}{R} \frac{l}{q} \quad (X \text{ u } \mu\text{S/cm})$$

X = električna provodljivost

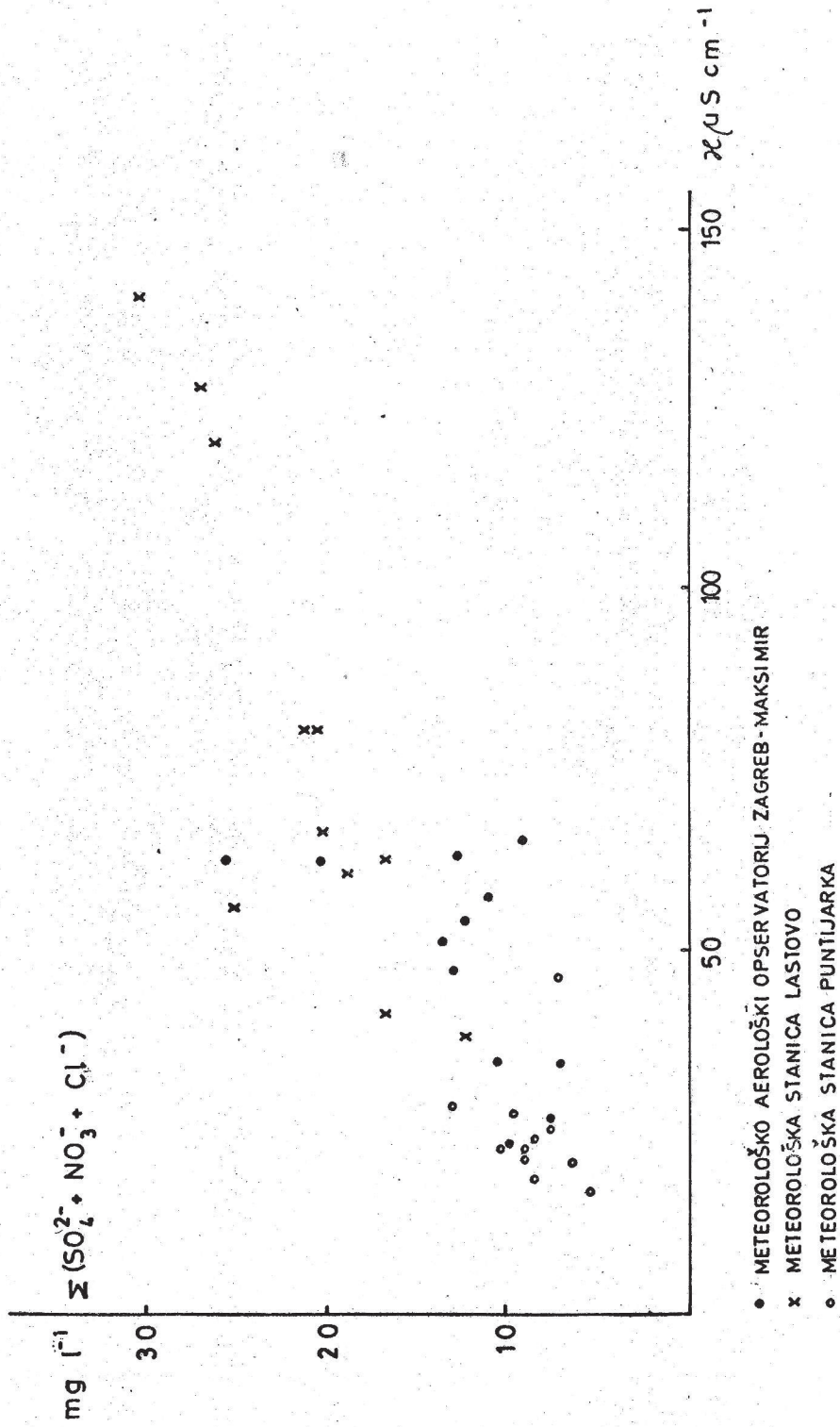
R = otpor

l = udaljenost između elektroda

q = površina elektroda



SL. 5/1. OVISNOST ELEKTRIČNE PROVODLJIVOSTI O SUMI KATIONA



SL. 5/2. OVISNOST ELEKTRIČNE PROVODLJIVOSTI O SUMI ANJONA

Električna provodljivost ovisi o koncentraciji iona u otopini, o pokretljivosti iona, o električnom naboju svakog pojedinog iona i o temperaturi i viskoznosti uzorka. Koncentracija iona ovisi o otopljenoj količini supstanci, odnosno o disocijacionom koeficijentu. Oborine s očekivanom koncentracijom iona imaju disocijacioni koeficijent vrlo blizu 1.0.

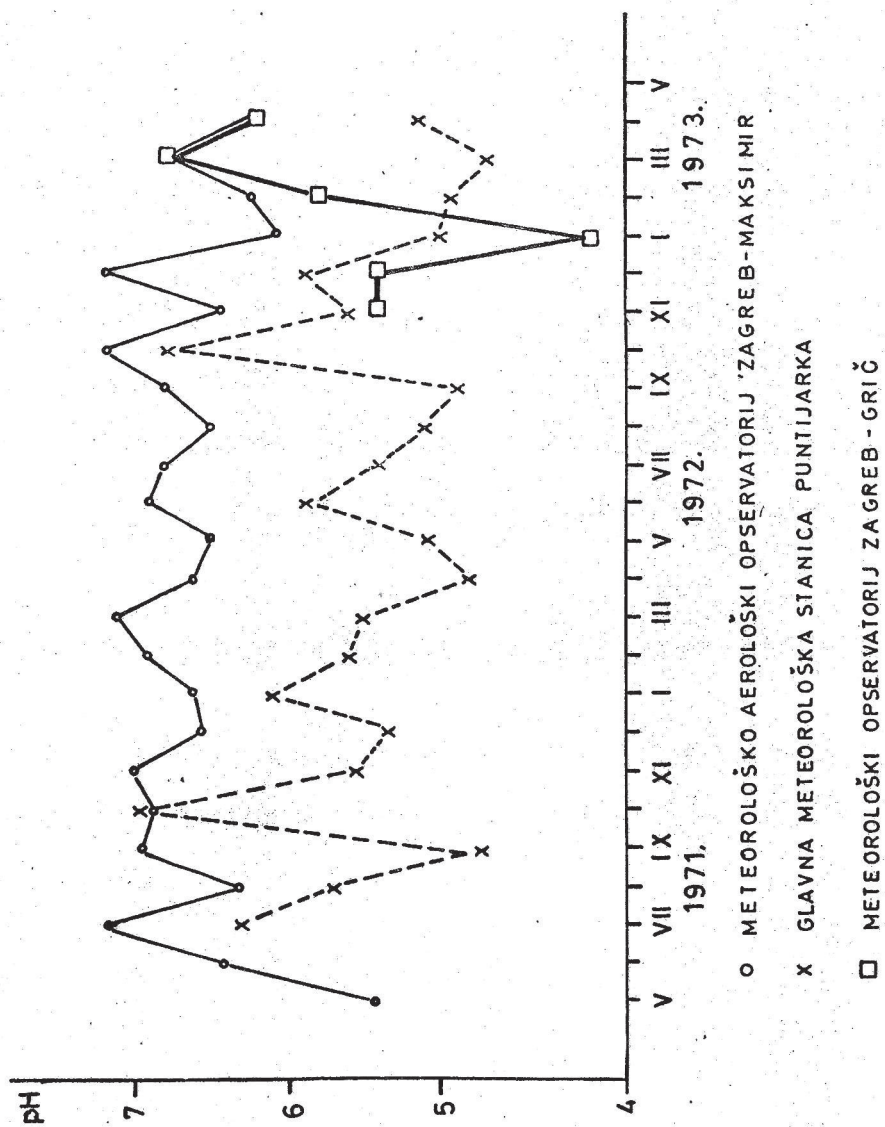
Na grafikonima 5/1 i 5/2 prikazana je električna provodljivost i suma kationa (NH_4^+ , Na^+ , Ca^{++}) i aniona (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^-), za tri stanice (Maksimir, Puntijarka, Lastovo). Grafikoni pokazuju da postoji dosta uska veza između analiziranih koncentracija iona i izmjerene električne provodljivosti uzoraka oborina. Najmanju provodljivost, a time i najmanju sumu koncentracija aniona i kationa, imaju uzorci oborina sa stanice na Puntijarki, a najveću provodljivost odnosno sumu aniona i kationa imaju uzorci oborina sa stanice Lastovo. U uzorcima oborina sa Lastova nadjene su velike količine aniona i kationa maritimnog porijekla, a to su kloridi, ioni Na, K i Mg.

Tabela 5-1. Suma kationa i aniona i električna provodljivost u uzorcima oborina, razdoblje VII 1971-III 1973.

	$\Sigma \text{NH}_4^+ + \text{Na}^+ + \text{Ca}^{++}$ mg/l	$\Sigma \text{NO}_3^- + \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$ mg/l	$\mu\text{S/cm}$
Met.-aerol. ops. Zagreb- Maksimir	5.65	12.15	50.4
Glavna met. st. Puntijarka	1.50	8.10	23.8
Glavna met. st. Lastovo	7.02	23.95	90.3

5.2.2 Rezultati mjerenja pH u dnevnim i mjesečnim uzorcima oborina

pH je negativni logaritam koncentracije vodikovih iona. Mjerenja pH se upotrebljavaju za opisivanje uvjeta okoline koji utječu na biološki sistem. Tako su, na primjer, ustanovljene neke vrijednosti pH kao granični uvjeti za opstanak različitih vrsta riba. Isto tako, možemo ustanoviti da rast biljki ovisi o pH - vrijednosti tla i da svaka biljna vrsta ima optimalne uvjete života kod određene pH - vrijednosti tla.



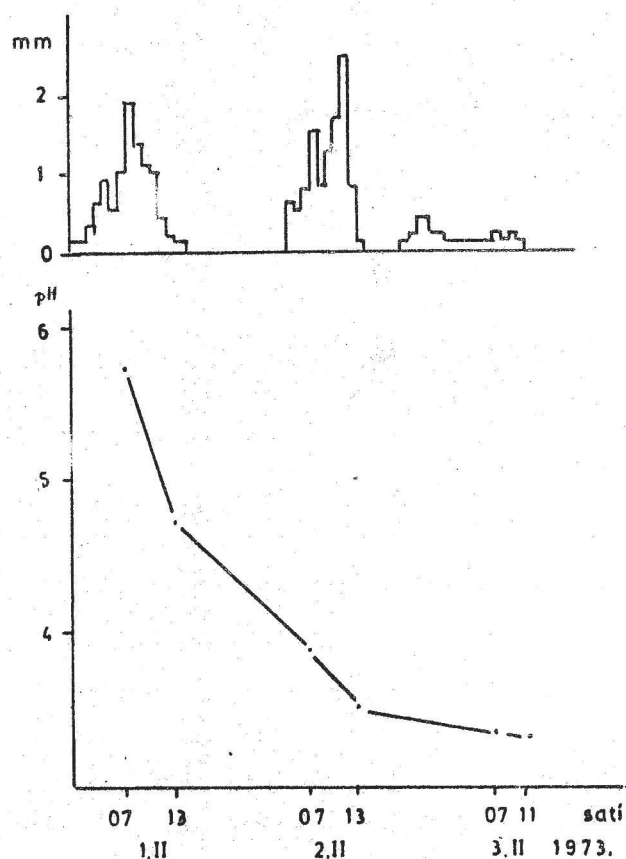
SL. 5/3. PH VRIJEDNOSTI IZMJERENE U MJESEČNIM UZORCIMA OBORINA

Zagadjenost zraka ima utjecaj na pH oborina. Sulfati i nitrati u oborinama su jake kiseline. Oni smanjuju pH, tako da u nekim naseljenim mjestima pH oborina može biti i oko 3. Katkada su oborine slabo alkalne. Alkalnost potječe od iona karbonata i hidrokarbonata. Vrijednost pH od 5.6 kod 20°C može se uzeti kao "neutralna točka". Općenito uzevši, vrijednosti pH niže od 5.6 predstavljaju kiselost uzorka, a vrijednosti veće od 5.6 alkalnost. Kiselost-alkalnost (prisutnost jedne uvijek isključuje drugu) je važna značajka oborina, jer je pod utjecajem ljudske aktivnosti.

Na grafikonu 5/3 prikazane su pH vrijednosti izmjerene u mjesečnim uzorcima oborina s opservatorija Zagreb-Maksimir i stanice na Puntijarki, u razdoblju od svibnja 1971. do travnja 1973. godine, te u uzorcima s opservatorija Zagreb-Grič u intervalu studeni 1972. - travanj 1973. pH vrijednosti uzoraka oborina s opservatorija Zagreb-Maksimir kreću se oko vrijednosti 6.6. U zimskim mjesecima, pH oborina na toj stanici je u pravilu niži u odnosu na ljetne mjesecima. Još manji pH u zimskim mjesecima imaju mjesečni uzorci oborina s Meteorološkog opservatorija Zagreb-Grič, tako da je u siječnju 1973. pH bio svega 4.0. U tom uzorku oborina nadjene su i visoke koncentracije sulfata i nitrata, sulfata 15.7 mg/l, a nitrata 7.6 mg/l. Visoke koncentracije sulfata i nitrata, a time male pH-vrijednosti, tumačimo činjenicom što se ta stanica nalazi u središnjem dijelu Zagreba, u gusto naseljenom području s mnogo individualnih dimnjaka, a sulfati i nitrati nastaju upotrebom fosilnih goriva. Mjesečni uzorci oborina s glavne meteorološke stanice na Puntijarki imaju pH oko 5.6. pH vrijednost 5.6 smatramo "neutralnom točkom", jer je to očekivani pH za destiliranu vodu u ravnoteži s atmosferskim ugljičnim dioksidom.

Na grafikonu 5/4 prikazan je hod srednjih vrijednosti pH, izmjerenih u satnim uzorcima oborina s opservatorija Zagreb-Grič za dane 1., 2., i 3.II 1973. godine. pH izmjeren 1.II u 07.00 sati bio je 5.7 i njegova vrijednost postepeno opada, tako da je 3.II u 13 sati bio svega 3.3. To je do sada najniži izmjereni pH u uzorcima oborina s naših stanica. u uzorcima oborina od 1.II do 3.II 1973. nadjena je srednja koncentracija sulfata od 8.4 mg/l i srednja koncentracija nitrata od 5.0 mg/l. Dnevna koncentracija sumpornog dioksida u uzorcima zraka bila je 1.II 321 μgm^{-3} , 2.II 356 μgm^{-3} , a 3.II 388 μgm^{-3} .

Dnevne koncentracije sumpornog dioksida u uzorcima zraka tih su dana bile više od dva puta veće od dozvoljenih, pa u tome možemo tražiti uzrok visokim koncentracijama sulfata u uzorcima oborina, a time objašnjavamo i male pH vrijednosti izmjerene u uzorcima oborina.



SL5/4. pH VRIJEDNOSTI I INTENZITET OBORINA U
UZORCIMA OPSERVATORIJA ZAGREB-GRIČ

5.2.3 Rezultati analiza nekih aniona i kationa u uzorcima oborina

U mjesečnim uzorcima oborina određuju se: amonijak, nitrati, kloridi, sulfati, ioni natrija, kalija, kalcija i magnezija, te električna provodljivost.

Fosilna goriva sadrže dušik, koji može biti u obliku amonijaka ili dušikovih oksida. Amonijak je normalni završni produkt raspadanja organskih supstanci koje sadrže dušik. Dušikovih oksida ima i u ispušnim plinovima benzinskih i diesel motora. Značajna je i sinteza dušikovih oksida iz dušika i kisika kod visokih temperatura, kakve se javljaju kod izbijanja atmosferskog elektriciteta. Dušikovi oksidi se kasnije u oborinama pojavljuju kao nitrati. Serija mjerenja dušikovih spojeva u oborinama, započeta oko 1900-te

godine u Engleskoj, pokazuje dugotrajno povećanje koncentracije. Koncentracije amonijaka u uzorcima oborina, izmjerene 1939 godine u Zagrebu, oko tri puta su manje od koncentracija amonijaka izmjerenih u uzorcima oborina u 1971. i 1972. godini.

Sagorijevanjem fosilnih goriva nastaje i sumporni dioksid koji se u zraku oksidira u sulfat, pa ga u tom obliku nalazimo u uzorcima oborina.

Kloride i ione natrija, kalija, kalcija i magnezija normalno ne smatramo polutantima. Kloridi i ioni natrija i magnezija imaju maritimno porijeklo. Kalcij i kalij potječu od prašine iz pustinja ili semi-aridnih predjela i iz intenzivno obradjenih agrikulturnih predjela.

Tabela 5-2. Srednje vrijednosti koncentracija iona u mjesečnim uzorcima oborina, razdoblje VII 1971-IV 1973.

	NH ₄ ⁺ mg/l	NO ₃ ⁻ mg/l	Cl ⁻ mg/l	SO ₄ ²⁻ mg/l	Na ⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	Ca ⁺⁺ mg/l	Mg ⁺⁺ mg/l	el. provod. μS/cm
1 Maks.	0.67	2.65	3.70	6.69	0.50	0.35	8.11	0.61	65.8
2 Punt.	0.38	1.48	3.62	3.64	0.53	0.29	1.72	0.29	28.1
2/1	0.57	0.56	0.98	0.54	1.06	0.83	0.21	0.47	0.43

Usporedimo li električne provodljivosti, koje su indikator za ukupnu koncentraciju iona u uzorcima oborina, vidimo da su uzorci oborina sa stanice na Puntijarki mnogo čišći. Koncentracije u mg/l amonijaka, nitrata, sulfata i kalcija su mnogo veće u uzorcima oborina s opservatorija Zagreb-Maksimir.

U zadnjem redu tabele 5/2, koncentracije iona i električna provodljivost, nadjene u uzorcima oborina s opservatorija Zagreb-Maksimir, svedene su na jedinične vrijednosti i prema njima su izračunate koncentracije tih istih iona za uzorke oborina sa stanice na Puntijarki. Razlika u koncentracijama iona sa te dvije stanice, prikazana na ovaj način još je uočljivija. Na stanici Puntijarka, u istom vremenskom razdoblju, padne veća količina oborina nego na Meteorološko-aerološkom opservatoriju Zagreb-Maksimir. Uzmemo li u obzir da je u ispitivanom periodu srednja mjesečna količina oborina na Puntijarki bila 99.3 mm, a na opservatoriju Zagreb-Maksimir 65.7 mm, vidjet ćemo da postoji još veća razlika između koncentracija iona u uzorcima

oborina sa te dvije stanice. U uzorcima oborina sa stanice Puntijarka koncentracija amonijaka i nitrata je za oko 37% manja, a koncentracija sulfata za oko 36% manja nego u uzorcima oborina s opservatorija Zagreb-Maksimir. Razlike u koncentraciji iona u uzorcima oborina sa tih stanica nisu iste tokom godine.

Tabela 5-3. Srednje vrijednosti koncentracije iona i električne provodljivosti u mjesečnim uzorcima oborina, zima 1972./73.

	NH ₄ ⁺ mg/l	NO ₃ ⁻ mg/l	SO ₄ ²⁻ mg/l	Cl ⁻ mg/l	Na ⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	Ca ⁺⁺ mg/l	Mg ⁺⁺ mg/l	μS/cm
Maks.	1.36	11.23	13.92	4.61	0.59	0.35	6.90	1.04	61.4
Punt.	1.03	4.15	2.63	2.91	0.13	0.12	0.41	0.44	27.8

Tabela 5-4. Srednje vrijednosti koncentracija iona i električne provodljivosti u mjesečnim uzorcima oborina, ljeto 1972.

	NH ₄ ⁺ mg/l	NO ₃ ⁻ mg/l	SO ₄ ²⁻ mg/l	Cl ⁻ mg/l	Na ⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	Ca ⁺⁺ mg/l	Mg ⁺⁺ mg/l	μS/cm
Maks.	0.73	1.63	5.17	3.30	0.27	0.50	4.50	0.64	55.1
Punt.	0.36	1.09	3.42	3.40	0.17	0.29	1.12	0.31	21.0

Uspoređujući koncentracije iona u uzorcima oborina sakupljenih u zimskim i ljetnim mjesecima, vidimo da su veće razlike u koncentracijama iona u zimskim nego u ljetnim mjesecima. Naročito su uočljive razlike u koncentracijama sulfata i nitrata. Tako je u uzorcima oborina u Maksimiru u zimskim mjesecima srednja koncentracija nitrata bila 11.23 mg/l, a u ljetnim mjesecima svega 1.63 mg/l, u uzorcima oborina na Puntijarki u zimskim mjesecima srednja koncentracija nitrata bila je 2.63 mg/l, a u ljetnim mjesecima 1.09 mg/l. Slični rezultati dobiveni su i za koncentracije sulfata, što je i razumljivo ako znamo da oni nastaju u procesu sagorijevanja fosilnih goriva.

Tabela 5-5. Ovisnost koncentracije iona o trajanju sušnog perioda

	NH ₄ ⁺ mg/l	NO ₃ ⁻ mg/l	SO ₄ ²⁻ mg/l	mm oborine
Uzorci I	0.64	1.52	5.90	24.8
Uzorci II	0.15	0.59	1.09	24.8

U tabeli 5-5 dati su rezultati analiza uzoraka I, koji su sakupljeni nakon sušnog perioda od najmanje 4 dana, i uzoraka II, sakupljeni nakon sušnog perioda koji je trajao najduže 10 sati. Uzorci oborina sakupljeni su na opservatoriju Zagreb-Maksimir, a količine iona svedene su na srednju količinu oborina. Analizirajući rezultate iz tabele 5-5, možemo zaključiti da više koncentracije iona nalazimo u uzorcima oborina koji dolaze iza dužeg sušnog perioda.

U uzorcima oborina s opservatorija Zagreb-Maksimir ispitivana je ovisnost između koncentracije iona i količine oborina. Rezultati analiza prikazani su u tabeli 5-6.

Tabela 5-6. Ovisnost koncentracije iona o količini oborina, Zagreb-Maksimir

	količina oborina u mm				
	1.0	1.1-3	3.1-7	7.1-11	> 11
SO ₄ ²⁻ mg/l	28.08	11.79	5.89	3.90	2.50
NH ₄ ⁺ mg/l	5.05	2.25	1.24	0.14	0.27
NO ₃ ⁻ mg/l	9.81	2.88	1.77	0.71	0.67

Visoke koncentracije iona nalazimo u uzorcima oborina koji su manji od 3 mm. Ako usporedimo koncentracije iona u uzorcima oborina s opservatorija Zagreb-Maksimir i stanice na Puntijarki, u ovisnosti o količini oborine u mm, vidjet ćemo da postoji velika razlika u koncentraciji iona kod uzoraka s malom količinom oborina, koja se smanjuje s porastom količine oborina. Kod jako velikih količina oborina mogli bismo efekt "ispiranja" ("washout") zanemariti, jer učinak "rainout" dominira.

5.2.4 Rezultati analiza u uzorcima zraka

Na opservatoriju Zagreb-Maksimir, opservatoriju Zagreb-Grič i na Puntijarka sakupljeni su i mjesečni uzorci zraka. Kao apsorpcijska otopina upotrebljava se otopina koja u 1000 ml redestilirane vode sadrži 10 ml 30%-tnog vodikovog peroksida i 0.13 ml koncentrirane dušične kiseline. U uzorcima zraka određuju se: amonijak, sulfati, kloridi, ioni natrija, kalija, kalcija i magnezija. Metode analize su iste kao i za uzorke oborina.

Tabela 5-7. Srednje vrijednosti koncentracija iona u uzorcima zraka, razdoblje VII 1971.-III 1973.

	$\text{NH}_3\text{-N}$ μgm^{-3}	Cl^- μgm^{-3}	SO_4^{2-} μgm^{-3}	Na^+ μgm^{-3}	K^+ μgm^{-3}	Ca^{++} μgm^{-3}	Mg^{++} μgm^{-3}
Zagreb-Maksimir	16	23	275	4	2	19	3
Puntijarka	12	18	14	2	1	23	1

Najveće razlike u koncentraciji iona, u uzorcima zraka sa stanice Puntijarka i opservatorija Zagreb-Maksimir, nadjene su kod sulfata: tako je srednja koncentracija sulfata na opservatoriju Zagreb-Maksimir $275 \mu\text{gm}^{-3}$, a na stanici Puntijarka svega $14 \mu\text{gm}^{-3}$. Razlike u koncentraciji sulfata u uzorcima zraka s opservatorija Zagreb-Maksimir između ljetnih i zimskih mjeseci jako su velike, dok su te razlike na stanici Puntijarka male.

Tabela 5-8. Srednje vrijednosti koncentracija sulfata u uzorcima zraka

	SO_4^{2-} μgm^{-3} z i m a	SO_4^{2-} μgm^{-3} l j e t o
Zagreb-Maksimir	216	47
Puntijarka	32	17

Koncentracija sulfata na opservatoriju Zagreb-Grič je u zimskim mjesecima mnogo veća od koncentracija sulfata na opservatoriju Zagreb-Maksimir, i iznosi $396 \text{ SO}_4^{2-} \mu\text{gm}^{-3}$. U koncentracijama amonijaka postoje dosta velike razlike između zimskih i ljetnih mjeseci, a najveće koncentracije su nadjene u uzorcima zraka s opservatorija Zagreb-Grič. Najveće koncentracije klorida utvrđene su u travnju i svibnju. U tim mjesecima su bile i najveće koncentracije natrija.