

Fotokemijsko zagađenje u Osijeku i njegovu povezanost s meteorološkim parametrima

Plasajec, Ana

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:817735>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-21**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Ana Plasajec

Fotokemijsko zagađenje u Osijeku i njegova povezanost s meteorološkim parametrima

Završni rad

Mentor: doc.dr.sc. Elvira Kovač-Andrić

Osijek, 2020.

SAŽETAK

Fotokemijsko onečišćenje zraka tj. „fotokemijski smog” nastaje neposredno uz industrijski i gospodarski razvijena područja, područja s velikom gustoćom stanovništva, prometa te na područjima specifičnih prirodnih i klimatskih karakteristika uslijed brojnih kemijskih i fotokemijskih reakcija u urbanoj atmosferi. Glavne komponente fotokemijskog smoga su dušikovi oksidi, hlapljivi ugljikovodici, ozon i peroksiacetilnitrat čije povišene koncentracije mogu negativno utjecati na zdravlje ljudi, poljoprivredu i prirodnu vegetaciju. Meteorološki uvjeti imaju ključnu ulogu u onečišćenju zraka, izravno ili neizravno utječući na emisiju, transport te formiranje i taloženje zagađivača. Prosječne vrijednosti koncentracije ozona tijekom promatrane dvije godine u gradu Osijeku kreću se oko $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i pokazuju tipičan dnevni hod za gradove. Također, u dnevnom hodu koncentracije ozona izraženiji je jutarnji minimum i podnevni maksimum. Na temelju podataka o pojedinim meteorološkim parametrima utvrđena je značajna negativna korelacija između relativne vlažnosti zraka i ozona te značajna pozitivna korelacija između izmjerene koncentracije ozona i temperature zraka što je i očekivano s obzirom na fotokemijske reakcije u troposferi.

Ključne riječi: fotokemijski smog, ozon, meteorološki parametri, hlapljivi ugljikovodici, troposfera

ABSTRACT

Photochemical air pollution i.e. „photochemical smog” occurs directly next to the industrially and economically cultivated areas, areas with high population and traffic density, and in areas with specific natural and climatic characteristics due to numerous chemical and photochemical reactions in the urban atmosphere. The main components of photochemical smog are nitrogen oxides, volatile hydrocarbons, ozone and peroxyacetyl nitrate (PAN) whose elevated concentrations can adversely affect human health, agriculture and natural vegetation. Meteorological conditions play a key role in air pollution, directly or indirectly influencing on emission, transport, deposition and formation of pollutants. The average values of ozone concentration during the observed two years in the city of Osijek are around $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Also, in the daily course of concentration of ozone, the morning minimum and afternoon maximum are more pronounced. Based on the data on specific meteorological it is determined that there is a significant negative correlation between relative humidity and ozone and also significant positive correlation between air temperature and ozone concentration, which is expected regarding the photochemical reactions in the troposphere.

Key words: photochemical smog, ozone, meteorological parameters, volatile hydrocarbons, troposphere

SADRŽAJ

1. Uvod.....	2
2. Literaturni pregled.....	3
2.1. Fotokemijski smog.....	3
2.2. Kemijske reakcije u troposferi.....	6
2.2.1. Nastanak ozona u troposferi.....	6
2.2.2. Reakcije oksidacije u troposferi.....	7
2.2.3. Primarni zagađivači u troposferi: dušikovi oksidi i hlapljivi ugljikovodici.....	10
2.2.3. Promjene koncentracije ozona u prizemnom sloju.....	13
2.3. Povezanost meteoroloških čimbenika i fotokemijskog zagađenja.....	14
2.4. Utjecaj meteoroloških čimbenika na koncentraciju ozona.....	15
2.5. Obrada rezultata mjerenja.....	16
2.5.1. Analiza raspodjele mjerenih podataka.....	16
2.5.2. Regresijska i korelacijska analiza.....	16
3. Eksperimentalni dio.....	18
3.1. Postupak mjerenja koncentracije ozona.....	18
3.2. Postupak mjerenja koncentracije dušikovih oksida.....	18
3.3. Opis mjerne postaje.....	19
4. Rezultati i rasprava.....	20
5. Zaključak.....	30
6. Literatura.....	31

1. Uvod

Fotokemijske reakcije prisutne su u mnogim prirodnim procesima, a osobito su odgovorne za kemijski sastav današnje atmosfere. Ove reakcije objašnjavaju kemizam fotokemijskog zagađenja, odnosno kako se djelovanjem sunčeve svjetlosti relativno bezopasne onečišćujuće tvari mogu nagomilati u okolišu i negativno utjecati na uvjete za život.

U prizemnom sloju atmosfere ozon je sekundarni zagađivač, koji nastaje fotokemijskim reakcijama pod utjecajem sunčeve svjetlosti iz emitiranih prekursora: dušikovih oksida i hlapljivih organskih spojeva. Mjerenje i analiza kakvoće zraka mora se usredotočiti na prekursore ozona i razinu prizemnog ozona jer pri povišenim razinama ozon oštećuje zdravlje ljudi i vegetaciju te pridonosi klimatskim promjenama.

Cilj rada je analizirati izmjerene koncentracije zračnih onečišćivača u zraku grada Osijeka koji uzrokuju fotokemijsko zagađenje te utvrditi postoji li povezanost fotokemijskog zagađenja s meteorološkim parametrima.

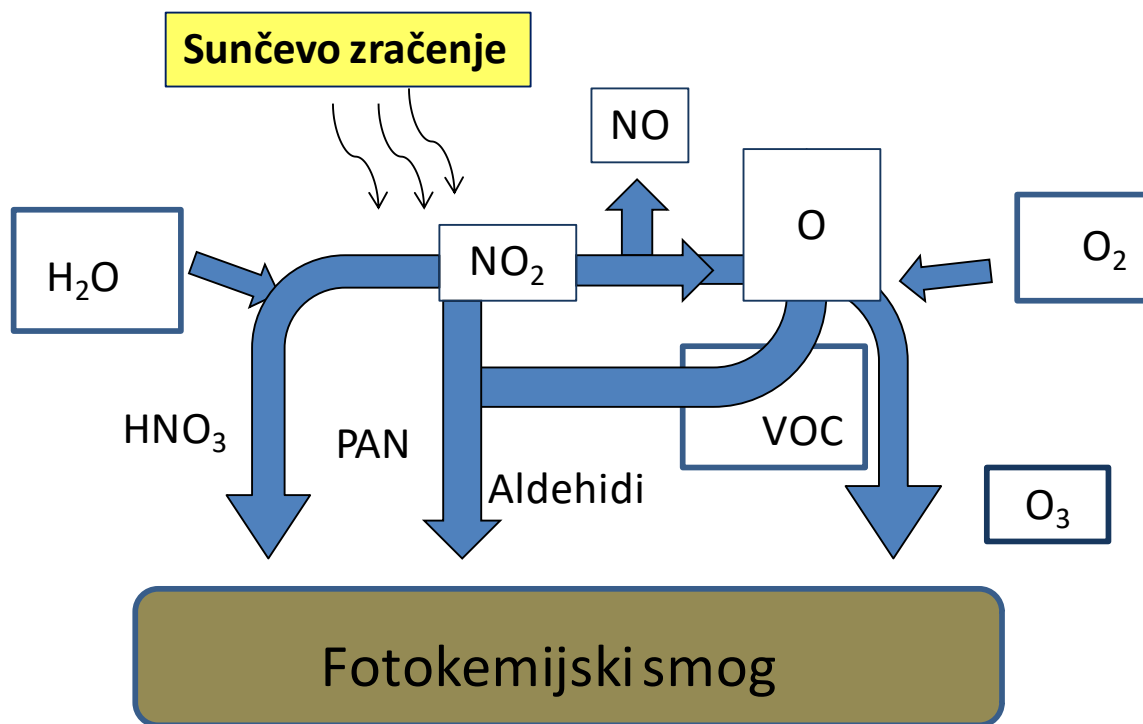
2. Literaturni pregled

2.1. Fotokemijski smog

U stratosferi, u visinama od 12 do 14 km, ozon nastaje pod utjecajem ultraljubičastog zračenja te štiti život na Zemlji. U nižoj troposferi ozon nastaje fotokemijskim putem samo apsorpcijom vidljivog zračenja iz emitiranih prekursora: dušikovih oksida (dušikov(II) oksid, NO + dušikov(IV) oksid, NO₂ = dušikovi oksidi, NO_x) i hlapljivih organskih spojeva (eng. *Volatile Organic Compounds*, VOC). Dušikov(IV) oksid apsorbira u vidljivom dijelu spektra i dolazi do fotolize uz oslobađanje atoma kisika. Nadalje, nastali atomarni kisik reagira s molekularnim kisikom i tvori ozon.

U urbanoj atmosferi tijekom brojnih fotokemijskih i kemijskih reakcija nastaju nepovoljni uvjeti za život, odnosno fotokemijsko zagađenje koje se često naziva „Fotokemijski smog“. Prva pojava ovog zagađenja uočena je 1944. u Los Angelesu^{19,29,34}. Glavne komponente fotokemijskog smoga su dušikovi oksidi, hlapljivi ugljikovodici, ozon i peroksiacetalnitrat (PAN) (Slika 1.). Problem fotokemijskog smoga javlja se neposredno uz industrijski i gospodarski razvijena područja, područja s velikom gutoćom stanovništva, prometa te na područjima specifičnih prirodnih i klimatskih karakteristika.

Nepoželjni učinci fotokemijskog smoga uključuju iritaciju očiju, smanjenu vidljivost, stvaranje oksidanata i oštećenja biljaka. Glavni dokazi da su fotokemijske reakcije proizvedene Sunčevom svjetlošću odgovorne za navedene štetne učinke su: korelacija između 24-satne integrirane koncentracije oksidansa i integriranog sunčevog zračenja, dnevna promjena koncentracije oksidansa i njegova povezanost sa sunčevim zračenjem koji se pojavljuje, korelacija između koncentracija oksidansa i iritacija očiju, oštećenja biljaka, smanjenje vidljivosti i stvaranje oksidansa te nadraživanje očiju i oštećenja usjeva laboratorijskim zračenjem vanjskog zraka^{13,14,25}.



Slika 1. Shematski prikaz nastanka fotokemijskog smoga.

Također je poznato da su zagađivači koji podržavaju ove fotokemijske reakcije organski spojevi i dušikovi oksidi nastali uporabom ugljikovodičnih goriva, a da su glavni izvor tih onečišćivača automobili. Rani rad njemačkog kemičara Haagen-Smit-a i njegovih suradnika prvi je dokazao da oksidansi, uključujući ozon, nastaju laboratorijskim zračenjem niskih koncentracija dušičnog dioksida i raznih organskih spojeva uključujući ugljikovodike^{1,2}.

Fotokemijska reakcija započinje apsorpcijom zračenja³. Prema Stark-Einsteinovom zakonu fotokemijske ekvivalencije ovo je kvantni postupak koji uključuje jedan foton po apsorbirajućoj molekuli. Broj molekula koje apsorbiraju je, dakle, jednak broju apsorbiranih fotona. Produkt apsorpcije fotona je pobuđeno stanje apsorbirajuće molekule s energijom koja prelazi normalno stanje, a jednaka je energiji fotona koju je apsorbirao. Eksperimentalno je dokazano da svjetlost koja stvara samo vibracijske ili rotacijske promjene u apsorbirajućoj molekuli fotokemijski je neaktivna, a kada apsorbirana svjetlost proizvede elektronski prijelaz, nastaju dovoljno velike promjene koje dovode do kemijske reakcije.

Kako većina vibracijskih i rotacijskih spektara leži u infracrvenom, a većina elektronskih spektara u vidljivom i ultraljubičastom području, navedeni rasponi su od značajne fotokemijske važnosti.

Elektronski pobuđena molekula ima nekoliko mogućih sudbina. Može se disocirati, može reagirati s drugim molekulama prilikom sudara, može se pregraditi ili polimerizirati te može izgubiti energiju pobude fluorescencijom ili sudarom. Na taj se način može vratiti u prvobitno stanje. Bilo koja od navedenih mogućnosti osim fluorescencije ili sudarne deaktivacije može biti početni kemijski korak ili primarni postupak u fotokemijskoj reakciji. Pobuđene molekule mogu reagirati jednim primarnim procesom ili ih se može podijeliti između dva ili više konkurentskih procesa, uključujući fluorescenciju ili deaktivaciju. Zbroj stopa svih konkurentskih procesa jednak je brzini apsorpcije.

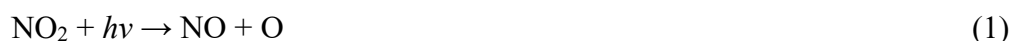
Fotokemijski primarni proces može dati stabilne molekule ili može dati nestabilne produkte koji su podvrgnuti daljnjim reakcijama. U većini fotokemijskih reakcija koje su detaljno proučavane, ustanovljeno je da se primarni proces sastoji od disocijacije molekule koja apsorbira u slobodne radikale ili atome. Tada slobodni radikali ili atomi sudjeluju u sekundarnim reakcijama. Te reakcije mogu dovesti do stabilnih molekula koje sudjeluju u daljnjim reakcijama^{9,20}.

2.2. Kemijske reakcije u troposferi

2.2.1. Nastanak ozona u troposferi

U troposferi u fotokemijskim reakcijama sudjeluju molekule koje apsorbiraju u području valnih duljina iznad 280 nm, a hidroksilni radikali su glavni pokretači kemijskih reakcija^{5,33,37,43}.

U nižoj troposferi (tzv. prizemni sloj atmosfere) atom kisika nastaje isključivo fotolizom dušikovog(IV) oksida pri valnim duljinama $\lambda < 420$ nm prema reakciji (1):



Nastali atomarni kisik reagira s molekulom kisika i nastaje ozon prema reakciji (2):



gdje je M bilo koja molekula zraka (najčešće N_2 ili O_2) koja može preuzeti višak energije.

Nastali ozon se brzo razara u reakciji (3) s dušikovim(II) oksidom:



Oksidacija NO u atmosferi se odvija i s drugim prisutnim molekulama, a ne samo s ozonom. U onečišćenoj atmosferi odvija se veliki broj reakcija u kojima sudjeluje stotine reaktanata pri čemu se ponovo stvara NO_2 iz NO, a troše se reaktivne molekule kao što su ugljikovodici, aldehidi ili ugljikov(II) oksid. Oksidacijom NO u NO_2 nastaje ozon čija koncentracija može doseći razinu štetnu za okoliš. U reakcijama oksidacije NO u NO_2 sudjeluje hidroksilni radikal, OH, koji ne reagira s molekularnim kisikom i ostalim većinskim plinovima u atmosferi te može dovoljno dugo preživjeti i reagirati s gotovo svim manjinskim plinovima u atmosferi.

Podrijetlo atomarnog kisika u troposferi može bit prema reakciji (4), gdje se molekula ozona fotokemijski razgradi:



Ozon može dospjeti u troposferu iz tri izvora: iz stratosfere difuzijom ili intruzijskim procesima; kao posljedica izboja u atmosferi ili kao produkt fotokemijskih reakcija u troposferi. Intruzijsko prodiranje stratosferskog ozona utvrđuje se mjerenjem vertikalnog transportnog profila koncentracije ozona koji u tom slučaju pokazuje porast koncentracije ozona s visinom.

Mjerenje koncentracije izotopa ^7Be se koristi za dokazivanje intruzije stratosferskog zraka jer su tada njegove koncentracije povišene u troposferi²³. U područjima gdje ozon ne nastaje fotokemijskim putem, visoke vrijednosti koncentracije ozona mogu se uočiti u rano proljeće što odgovara pojavi stratosferskih intruzija.

2.2.2. Reakcije oksidacije u troposferi

Ozon je prekursor za hidroksilne radikale što je prikazano kemijskim reakcijama (5) i (6) te su ove reakcije dominantan mehanizam primarnog nastajanja OH radikala u troposferi^{6,31,39}:



Hidroksilni radikal reagira s gotovo svim plinovitim vrstama u atmosferi.

Nadalje, OH radikal nastao u reakciji (6) reagira s CO i s CH₄ pri čemu nastaju radikali:



Radikali nastali u reakcijama (7) i (8) s molekulom kisika daju peroksilne radikale:

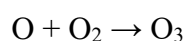
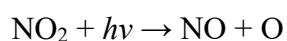
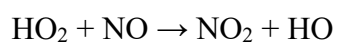
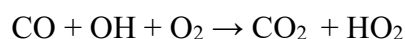


Nastali peroksilni radikali u reakcijama (9) i (10) oksidiraju NO u NO₂ te se obnavljaju početni radikali:

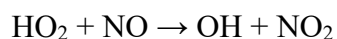
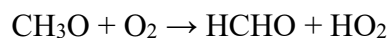
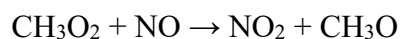
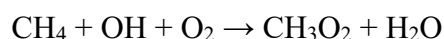


U urbanim sredinama ili onečišćenoj atmosferi nastajanje ozona je kontrolirano količinom hidroksilnih radikala⁴⁰ i odvijaju se reakcije (11) i (12).

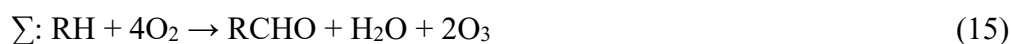
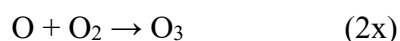
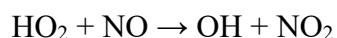
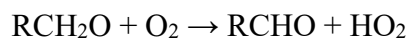
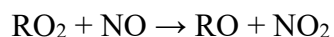
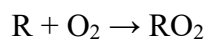
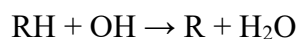
Ukupni ciklus oksidacije CO u atmosferi prikazan je nizom kemijskih reakcija u kojima se polagano oksidira NO u NO₂ i na taj način ciklus CO posredno utječe na povećanje koncentracije ozona što je prikazano reakcijom (13):



Reakcija oksidacije metana također povećava koncentraciju troposferskog ozona što je prikazano reakcijama tijekom ovog ciklusa, a ukupno gledajući prema reakciji (14) oksidacijom metana nastaju 2 molekule ozona:

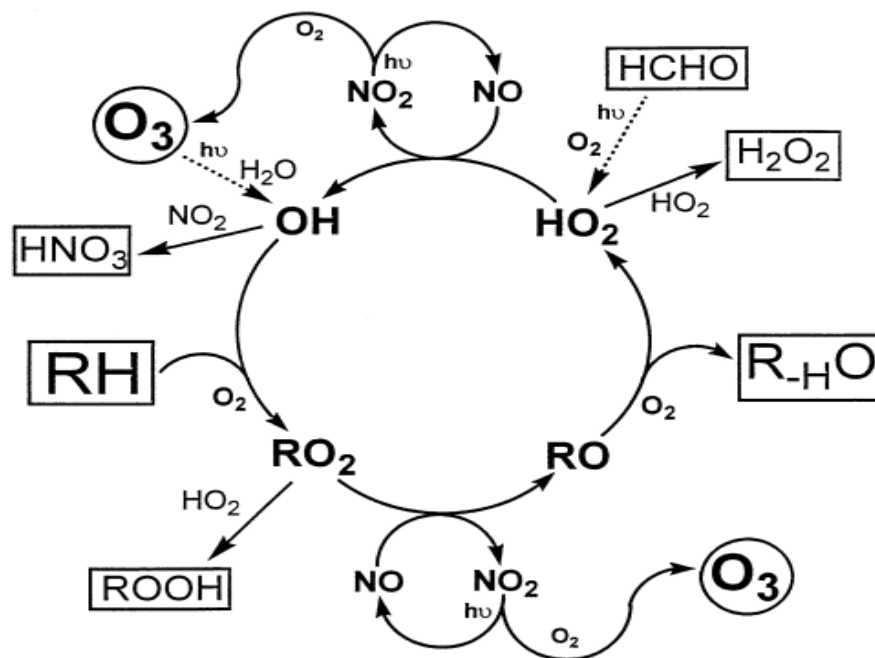


Ozon u troposferi nastaje i oksidacijom ugljikovodika (RH) uz prisustvo dušikovih oksida:



Tijekom ovog ciklusa (15) nastaju dvije molekule ozona po svakoj molekuli ugljikovodika i jedna molekula karbonilnog spoja. Iz nastalog karbonilnog spoja nizom kemijskih reakcija nastaju nove molekule ozona⁴.

Općenito koncentracija ozona u atmosferi ovisi o omjeru NO/NO₂, a tijekom CO ciklusa dolazi do oksidacije NO u NO₂ i posredno se povećava koncentracije ozona. Dušikovi oksidi najčešće su antropogenog podrijetla, a veće koncentracije ozona u nižoj troposferi povezane su s nizom fotokemijskih reakcija koje uključuju hlapljive ugljikovodike³⁰. Emisija antropogenih dušikovih oksida i hlapljivih ugljikovodika dovodi do promjene u prirodnim izvorima troposferskog ozona (Slika 2.).



Slika 2. Shematski prikaz procesa nastajanja i razaranja radikala u troposferi koji su ključni intermedijeri pri oksidaciji²⁵.

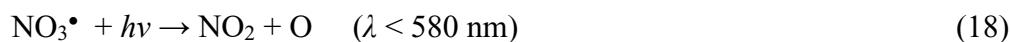
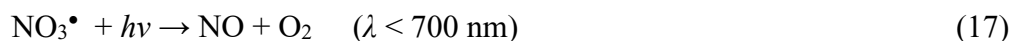
2.2.3. Primarni zagađivači u troposferi: dušikovi oksidi i hlapljivi ugljikovodici

Izvori dušikovitih oksida u troposferi su urbani centri²⁷. Povećana koncentracija NO_x u urbanim područjima djeluje inhibirajuće na formiranje troposferskog ozona²⁶. Prisutni NO_x u zraku reagiraju s OH radikalima pri čemu nastaje dušična kiselina. Na površini aerosola reaktivni dušik kao nitratni radikal, NO_3^\bullet ili dušikov(V) oksid, N_2O_5 prelazi u dušičnu kiselinu, a ona se zbog svoje velike topljivosti u vodi vrlo brzo ispire u obliku oborina iz zraka.

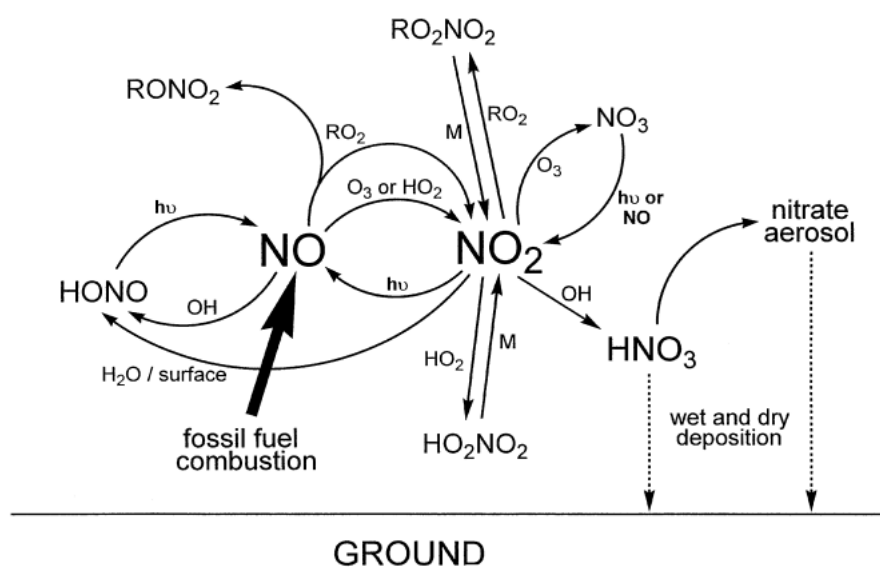
Nitratni radikal u troposferi nastaje prema reakciji (16):



Danju nitratni radikal vrlo brzo fotolizira prema reakcijama (17) i (18):



Reakcije konverzije dušikovih spojeva tijekom dana u troposferi prikazane su slikom 3.

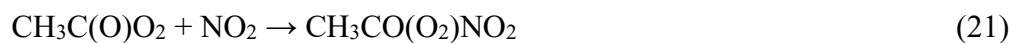


Slika 3. Shematski prikaz dnevnih konverzija dušikovih spojeva u troposferi²⁵.

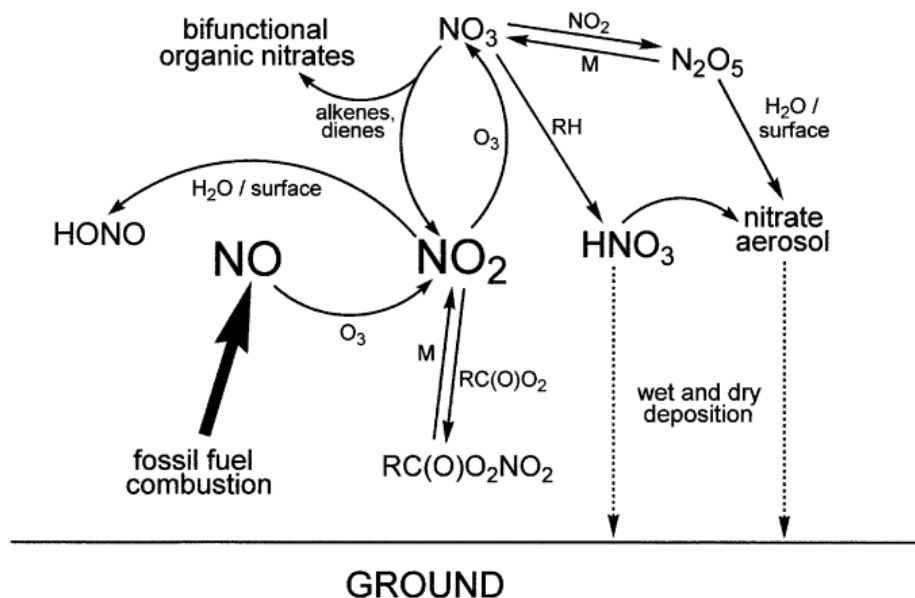
Nitratni radikal reagira s NO prelazi u NO₂. Noću se snižava koncentracija NO u reakciji s ozonom, a koncentracija NO₃[•] raste (Slika 4.).

Dio molekula NO₂ sudjeluje u reakcijama u kojima nastaju peroksilni nitrati (RO₂NO₂), peroksiacetil nitrati (PAN, RCO(O₂)NO₂), koji značajno utječu na okoliš.

PAN nastaje u reakcijama^{6,31}:



PAN ne apsorbira zračenje iznad 290 nm, a njegova topljivost u vodi je manja od topljivosti dušične kiseline. PAN se razgrađuje termičkim putem, a u atmosferi se zadržava ovisno o temperaturi. Pri 298 K njegovo vrijeme života iznosi oko 30 minuta do nekoliko mjeseci na temperaturama u višim slojevima troposfere te je zbog toga PAN važan spremnik dušikovih oksida u troposferi i može se prenositi na velike udaljenosti.



Slika 4. Shematski prikaz noćnih konverzija dušikovih spojeva u troposferi²⁵.

Početna koncentracija OH radikala ovisi o koncentraciji hlapljivih ugljikovodika (VOC-s, Volatile Organic Compounds) i NO_x te o njihovom omjeru, VOC/NO_x. Visoka vrijednost prisutnih dušikovih oksida u zraku smanjuje koncentraciju OH radikala, jer OH radikali direktno nestaju u reakciji (22)⁴⁴:

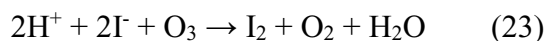


Značajnije reakcije oksidacije VOC i OH radikala odvijaju se tijekom dana, dok se s NO₃• radikalima reakcije odvijaju noću. Nezasićeni ugljikovodici (npr. alkeni i dieni) reagiraju s OH i NO₃ radikalima te s ozonom. Kada je smanjen Sunčev intenzitet ili niska razina NO_x reakcija s ozonom značajno smanjuje koncentraciju VOC.

Koncentracija OH radikala se može povećati porastom koncentracije VOC. Kada su male vrijednosti omjera VOC/NO_x značajna je reakcija (22) i uklanjaju se OH radikali, a porastom koncentracije NO_x smanjuje se produkcija troposferskog ozona. Osim urbanih područja dušikovi oksidi nastaju i izgaranjem različitih vrsta fosilnih goriva³⁶. Na područjima koja su udaljena od izvora NO_x omjer VOC/NO_x može dosegnuti vrijednost koja omogućava fotokemijsko nastajanje ozona. Nastanak ozona u ruralnom području ovisi o koncentracijama hlapljivih ugljikovodika biološkog podrijetla³⁵.

2.2.3. Promjene koncentracije ozona u prizemnom sloju

1840. godine njemački znanstvenik Schönbein²⁴ otkrio je ozon pomoću papirne "moke" metode (tzv. Schönbeinov test, s papirom impregniranim škrobom). Ova metoda se temelji na prolasku plinovitog ozona kroz bezbojnu vodenu otopinu kalijeva jodida te se jodid oksidira u jod prema reakciji:



Pedesetih godina prošlog, 20. stoljeća dokazano je da ispušni automobilski plinovi utječu na produkciju ozona te se ozon počeo smatrati ključnom molekulom za reakcije oksidacije u atmosferi. Nadalje, tijekom trideset godina istraživanja uočeno je kako koncentracija ozona pokazuje pad u nižoj stratosferi i porast u cijeloj troposferi. Također je uočeno da ozon ima sezonski ciklus koji ovisi o blizini izvora onečišćenja, geografskoj lokaciji i meteorološkim uvjetima. Ukoliko se promatra lokacija udaljena od izvora onečišćenja tada fotokemijski procesi vode prema razaranju ozona. Godišnji ciklus ozona u na takvim lokacijama pokazuje ljetni minimum i zimski maksimum. Proljetni maksimum je karakterističan za sjevernu hemisferu^{7,38}, a krećući se prema južnoj hemisferi položaj maksimuma se pomiče od proljeća prema kasnom ljetu^{16,32,41}.

U proljeće se najintenzivnije miješa zrak između stratosfere i troposfere te se na taj način može objasniti pojava proljetnog ozonskog maksimuma. S obzirom da dušikovi oksidi utječu na nastanak ozona, akumulacija PAN-a, koji je spremnik dušikovih oksida, i njegova visoka koncentracija u proljeće upućuje na vezu s proljetnim ozonskim maksimumom. Tijekom zime, kada je niska temperatura zraka, insolacija te koncentracija vodene pare u zraku, niska je i razina dušikovih oksida potrebna za stvaranje ozona. Današnje visoke koncentracije ozona u troposferi su rezultat antropogenih aktivnosti^{17,21}.

2.3. Povezanost meteoroloških čimbenika i fotokemijskog zagađenja

Čimbenici koji imaju ključnu ulogu u formiranju fotokemijskog smoga su: brojni izvori primarnih i sekundarnih zagađivača koji utječu na nastanak fotokemijskog smoga, inhibicija miješanja zraka što onemogućava raspršenje zagađivača, odsutnost oblaka što rezultira većim intenzitetom UV zračenja te jedan od ključnih jest temperatura. Stoga sloj zraka koji je najbliži Zemljinoj površini obično je topliji od zraka koji se nalazi na višim nadmorskim visinama jer zagrijana Zemljina površina ponovno zrači. Hladan zrak na višim nivoima tone te se zagrijava i kruži prema gore u konvekcijskom ciklusu. Ovakvo kruženje omogućava prijenos zagađivača te njegovo raspršivanje. Navedenom ciklusu pogoduje veća brzina vjetra. Međutim, ukoliko se dogodi temperaturna inverzija te se onemogući raspršivanje zagađivača, dolazi do nastanka fotokemijskog smoga. Temperaturna inverzija se dogodi kada topliji zrak „zarobi“ hladniji sloj koji sadrži zagađivače blizu Zemljine površine. Dva su ključna razloga nastanka temperaturne inverzije koja su popraćena malim brzinama vjetra. Prvi jest hlađenje tla (najčešće preko noći) što dovodi do hlađenja zračnog sloja koji mu je najbliži, rezultat je taj da je donji sloj zraka hladniji od zraka u sloju iznad njega. Drugi razlog jest advekcija tj. vodoravno pomicanje zraka, a s time i prijenos meteoroloških faktora (topline, vlage i dr.) u vodoravnom smjeru što rezultira zarobljavanjem hladnog zraka na Zemljinoj površini. Također u ljetnim mjesecima obilje sunčeve svjetlosti i visoke temperature ubrzavaju kemijske reakcije u atmosferi koja stvara gusti fotokemijski smog^{22,28}.

2.4. Utjecaj meteoroloških čimbenika na koncentraciju ozona

Dugogodišnja istraživanja su općenito ukazala na povezanost temperature zraka i koncentracije prizemnog ozona^{12,14}. Promatrano s meteorološke strane to se može objasniti vezom između pojačanog Sunčevog zračenja i temperature što za posljedicu ima smanjeno vertikalno miješanje zraka i povišenu koncentraciju ozona. Kemijsko obrazloženje jest da je povišenje temperature posljedica intenzivnijeg Sunčevog zračenja koje predstavlja izvor energije u reakciji nastajanja ozona fotolizom NO_2 te se povećava emisija antropogenih i prirodnih hlapljivih ugljikovodika, što rezultira bržim nastajanjem ozona.

Dnevni hod ozona je manje izražen u ruralnim područjima, dok je u urbanim centrima značajno izraženiji. Razlog tome je fotolitička razgradnja NO_2 koja pokreće nastajanje ozona i podrijetlo dušikovih oksida. Dušikovi oksidi u atmosferu dopijevaju najčešće kao posljedica ljudskih aktivnosti, pretežno izgaranjem fosilnih goriva i industrijskim procesima koji su zastupljeniji u urbanim područjima.

Također varijacije u dnevnom hodu ozona su smanjene na područjima koja se nalaze na većim nadmorskim visinama jer sežu u atmosferski dio mješanja gdje je odsutna lokalna NO_x emisija te je koncentracija ozona manja.

Ključni čimbenik u formiranju ozona jest geografski položaj i nastanak visokotlačnih zračnih masa. Povećanje koncentracije ozona uočljivo je kada dominira visoki tlak u sustavu, tj. kada kroz neko područje prolaze spori sustavi visokog tlaka koje prate slabi vjetrovi i promjena normalnog temperaturnog profila^{8,15}.

2.5. Obrada rezultata mjerenja

2.5.1. Analiza raspodjele mjerenih podataka

Satnim prosjecima se najčešće prikazuju mjerene koncentracije atmosferskih plinova. Za interpretaciju mjerenih zračnih zagađivača vrlo često se koristi „dnevni hod“. Dnevni hod je rezultat prosjeka svih koncentracija svakog dana u pojedinom satu u razdoblju od početka do kraja kalendarske godine. Prosjekom koncentracija od 0 do 24 sata za svaki dan u godini izračuna se dnevni prosjek, odnosno srednja dnevna koncentracija mjerenog atmosferskog plina.

2.5.2. Regresijska i korelacijska analiza

Analiza validiranih podataka satnih koncentracija ozona i meteoroloških parametara tijekom 2 kalendarske godine temelji se na regresijskoj i korelacijskoj analizi. Korelacijska analiza pokazuje stupanj povezanosti između mjerenih varijabli. Regresijska analiza se primjenjuje za utvrđivanje međusobne ovisnosti jedne varijable o drugoj ili više njih. U ovom završnom radu korišten je najjednostavniji regresijski model, model jednostavne linearne regresije:

$$y = a + bx$$

Odsječak na osi y se označava s a i izračunava se prema izrazu:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^N Y_i}{N} - b \frac{\sum_{i=1}^N X_i}{N} = \bar{Y} - b\bar{X}$$

a pokazuje vrijednost zavisne varijable kada je nezavisna varijabla jednaka nuli, b označava nagib pravca (regresijski koeficijent ili koeficijent smjera):

$$b = \frac{\sum_{i=1}^N X_i Y_i - \bar{Y} \sum_{i=1}^N X_i}{\sum_{i=1}^N X_i^2 - \bar{X} \sum_{i=1}^N X_i}$$

Metodom najmanjih kvadrata procjenjuju se a i b . Regresijski koeficijent pokazuje za koliko se u prosjeku mijenja vrijednost zavisne varijable za jediničnu promjenu nezavisne varijable. Nagib regresijskog pravca može imati pozitivan (pravac raste) ili negativan (pravac pada) predznak.

Pearsonov koeficijent korelacije, r , korišten je u ovom radu i računa prema izrazu:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^N X_i Y_i - N \bar{X} \bar{Y}}{\sqrt{(\sum_{i=1}^N X_i^2 - N \bar{X}^2)(\sum_{i=1}^N Y_i^2 - N \bar{Y}^2)}}$$

gdje je N - broj parova, X - varijabla, Y – varijabla, a točke su grupirane oko pravca i vrijednosti obje skupine podataka sukladno rastu. Koeficijentima korelacije određuje se stupanj i smjer povezanosti između promatranih elemenata. Korelacijska analiza se prikazuje dijagramom raspršenja, a s obzirom na raspored točaka u dijagramu može se zaključiti jesu li X i Y varijable korelirane ili nisu.

3. Eksperimentalni dio

3.1. Postupak mjerenja koncentracije ozona

Za suvremena mjerenja ozona koriste se fotometrijska mjerenja te se koriste komercijalni fotometri za mjerenje prizemnog ozona te tlaka i temperature uzorka. Kako bi se uklonile promjene u intenzitetu zračenja lampe, mjeri se u dva ciklusa; radno i kontrolno mjerenje. Ova mjerenja instrument izvodi automatski. Kod atmosferskih mjerenja jako je bitna kalibracija instrumenta zbog toga što nije moguće imati iste eksperimentalne uvjete prilikom ponavljanja eksperimenta. Za uspoređivanje mjerenja na različitim instrumentima usvojen je međunarodni standardni postupak kalibracije. U ovom postupku koristi se stabilni generator ozona pri čemu se dio ozona uvodi u UV fotometar, koji na temelju Lambert-Beer-ove jednadžbe mjeri koncentraciju ozona i dobije se tzv. primarni standard za ozon. U ovom postupku je vrlo bitan precizan fotometar koji se koristi za kalibraciju s čistim kalibracijskim plinovima, a nikako za mjerenja u okolišu. Često se međusobno uspoređuje rad fotometara u bliskim institucijama. Ozon u mjernoj postaji Osijek se mjeri spektrofotometrijskim ozonometrom Teledyne API 400E UV, koncentracije ozona se bilježe svake minute, a izlazni signali se spremaju u sakupljač podataka.

3.2. Postupak mjerenja koncentracije dušikovih oksida

Mjerenja dušikovih oksida u zraku provode se fotometrijski pri valnim duljinama iznad 600 nm i temelje se na principu kemiluminiscencije. Instrument mjeri kvantiziranu količinu fotona proizvedenih tijekom kemijske reakcije NO i O₃. Koncentracija dušikovog(II) oksida razmjerna je elektromagnetskom zračenju. Koncentracija dušikovog(IV) oksida određuje se pomoću konverzije NO₂ u NO. Kao i kod mjerenja ozona usvojen je međunarodni postupak kalibracije za mjerenje NO_x. Za mjerenje koncentracije dušikovih oksida u zraku, na mjernoj postaji Osijek koristi se Horiba model APNA 360 s kemiluminescentnim NO_x analizatorom.

U svrhu izrade rada korišteni su podaci s automatske mjerne postaje Osijek-1 za 2018. i 2019. godinu. Automatske mjerne postaje u vlasništvu su Ministarstva zaštite okoliša i prirode. Dobiveni su validirani podaci satnih koncentracija ozona i dušikovih oksida iz Ministarstva zaštite okoliša i energetike te meteorološki podaci iz Državnog hidrometeorološkog zavoda. Svi validirani podaci obrađeni su komercijalnim računalnim programima Excel i Statistica.

3.3. Opis mjerne postaje

Grad Osijek smješten na desnoj obali rijeke Drave 22 km od ušća u Dunav. Osijek je sjedište Osječko-baranjske županije i najveći je urbani centar u istočnom dijelu Republike Hrvatske. Geografski položaj Osjeka je 45,54° N i 18,88° E na nadmorskoj visini 90 m. Površina grada iznosi 171 km² gdje živi oko 110 000 stanovnika. Prosječna temperatura zraka u Osijeku je 11 °C . Zrak je vlažan, a tijekom jeseni i zime česte su magle.

Mjerna postaja je smještena u blizini raskrižja Ulice kneza Trpimira i Europske avenije.

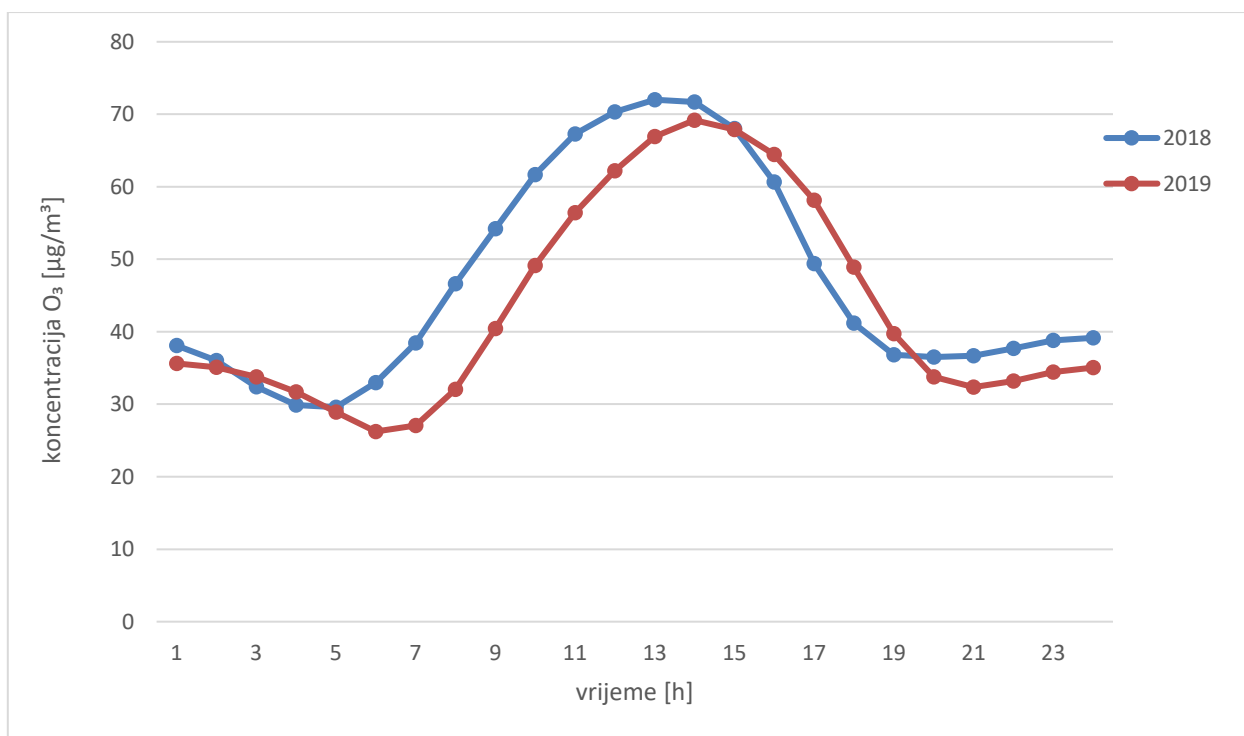


Slika 5. Mjerna postaja u Osijeku¹⁹.

4. Rezultati i rasprava

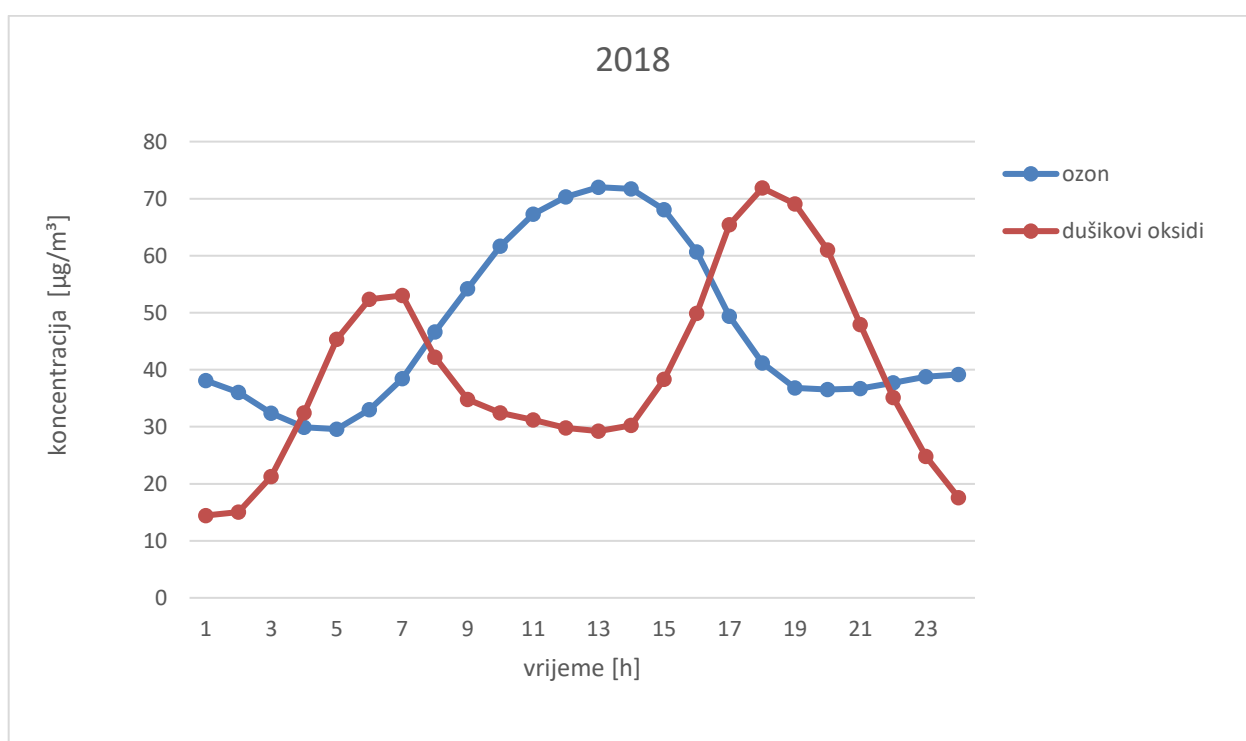
Podatci izmjerenih koncentracija ozona i dušikovih oksida u zraku u gradu Osijeku dobiveni su iz Ministarstva zaštite okoliša i energetike Republike Hrvatske, a podatci o pojedinim meteorološkim parametrima iz Državnog hidrometeorološkog zavoda, DHMZ. Dobiveni podatci su obrađeni i analizirani, a za jasnije prikazivanje rezultata napravljene su grafički prikazi.

Dnevni hod je izražen prosjekom svih koncentracija izmjerenog prizemnog ozona u Osijeku svakog dana u pojedinom satu u razdoblju od 1. siječnja do 31. prosinca pojedine godine. Prosjekom izmjerenih koncentracija tijekom 24 sata za svaki dan u godini dobiven je dnevni prosjek tj. prosječna dnevna koncentracija prizemnog ozona.

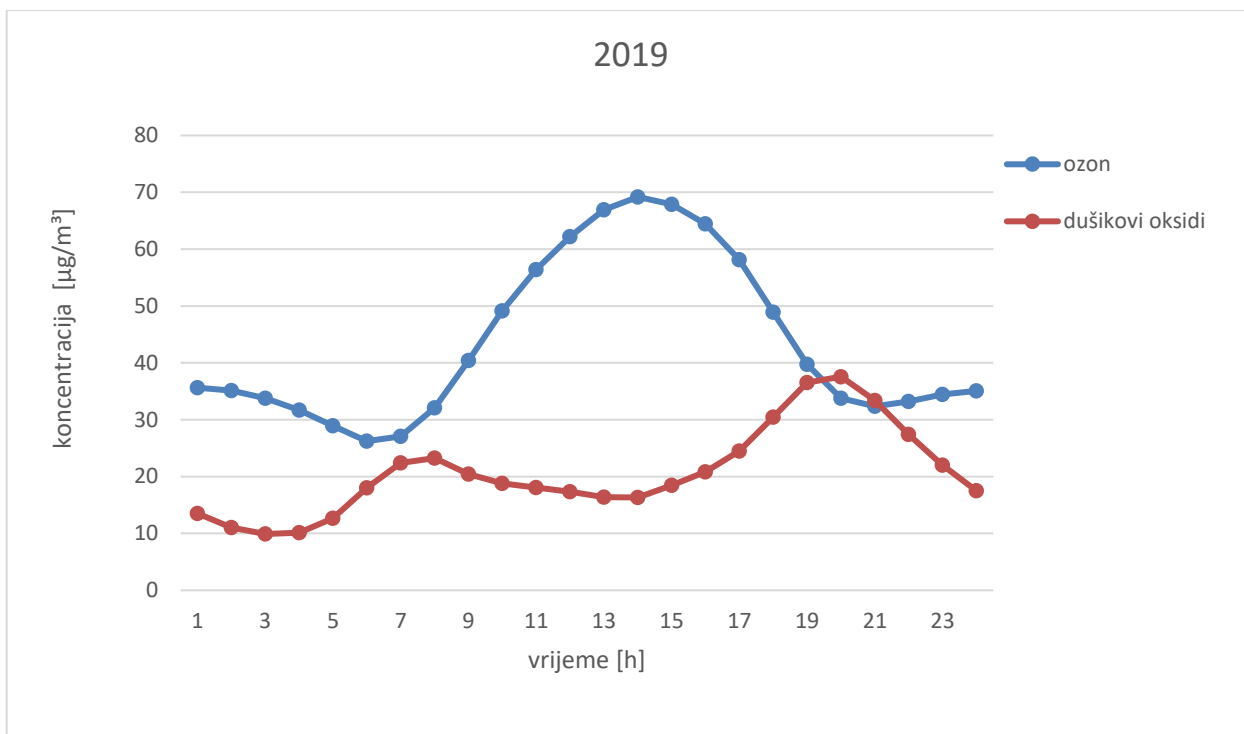


Slika 6. Dnevni hod izmjerene koncentracije ozona u 2018. i 2019. godini u mjernoj postaji Osijek.

Dnevni hod izmjerene koncentracije ozona u gradu Osijeku za obje promatrane godine (2018. i 2019.) prikazan je slikom 6. Iz slike je vidljivo da se dnevni hod koncentracija ozona tijekom 2018. i 2019. godine slično ponaša – izraženi su podnevni maksimum i jutarnji minimum. Tijekom 2018. godine najniže vrijednosti oko $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ izmjerene su u ranim jutarnjim satima (od 4 do 5 sati), a najviše vrijednosti iznad $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ u podnevnim satima (od 12 do 14 sati), dok su tijekom 2019. najniže vrijednosti (oko $26 \mu\text{g}/\text{m}^3$) izmjerene između 6 i 7 sati te najviše vrijednosti (oko $69 \mu\text{g}/\text{m}^3$) oko 13 h. Dnevni hod za obje analizirane godine je tipičan za urbane sredine i dosta izražen.

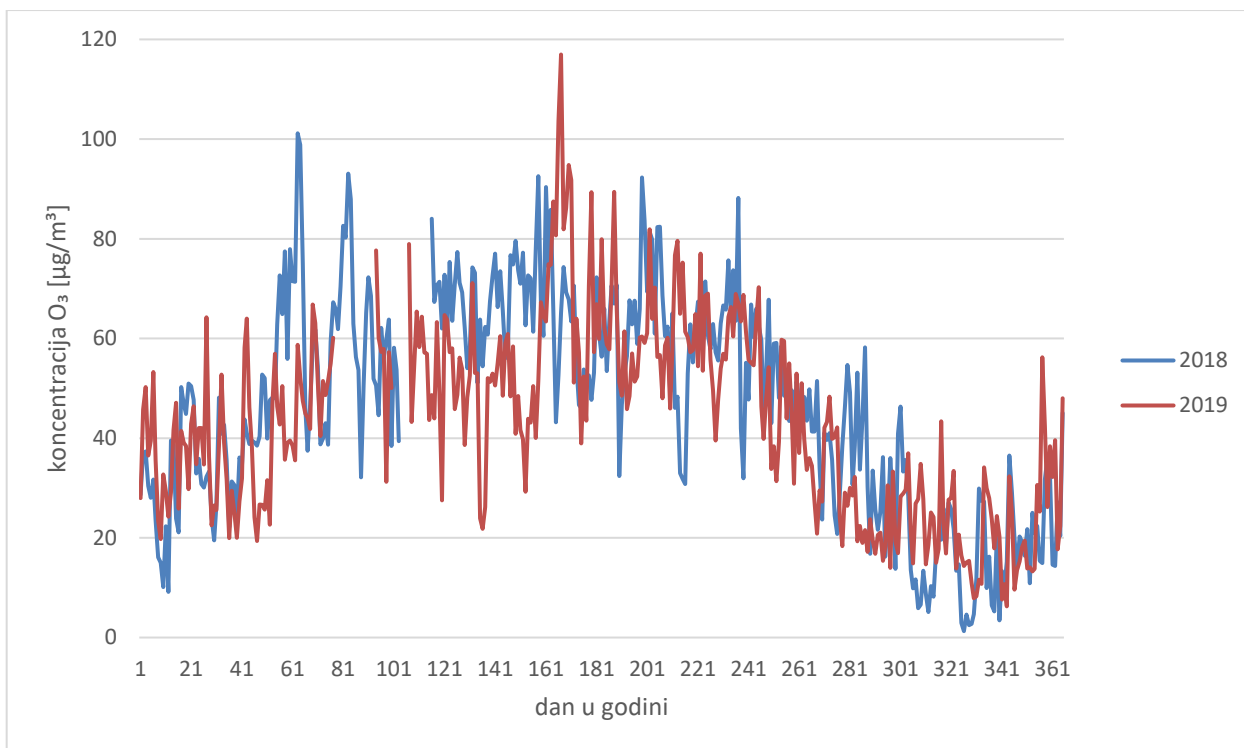


Slika 7. Dnevni hod izmjerenih koncentracija ozona i dušikovih oksida u 2018. godini u Osijeku.



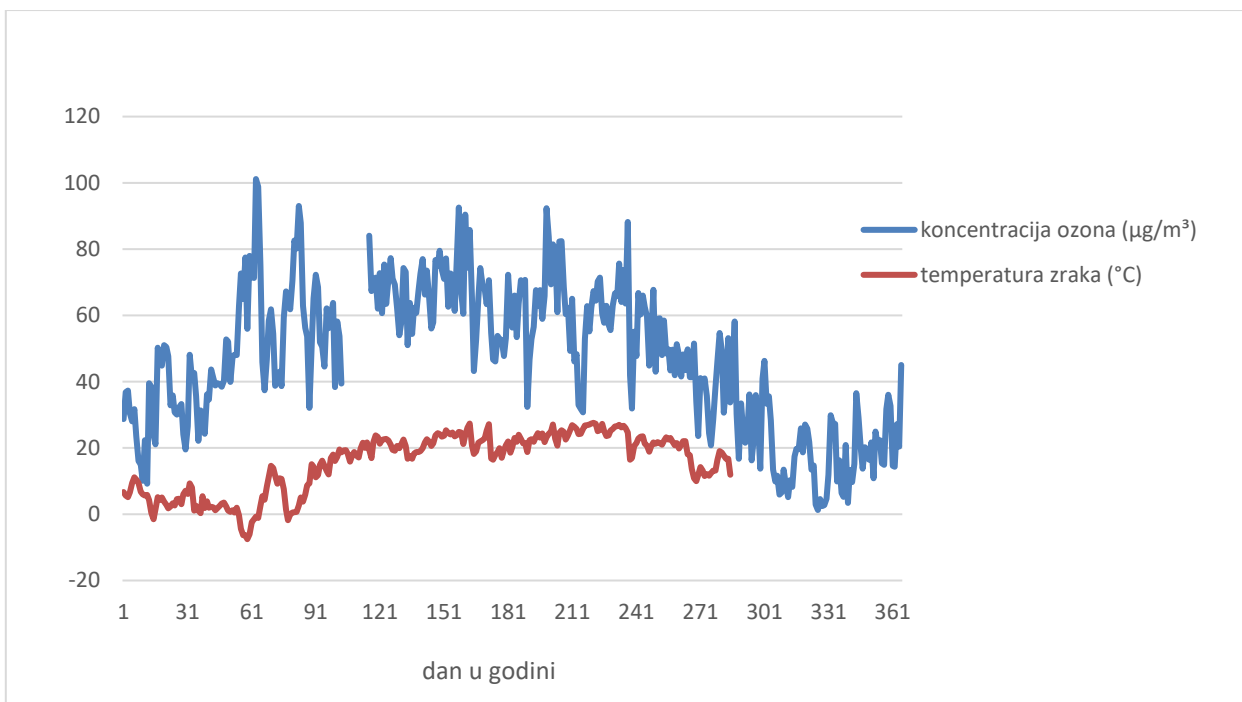
Slika 8. Dnevni hod izmjerenih koncentracija ozona i dušikovih oksida u 2019. godini u Osijeku.

Prizemni ozon nastaje kao produkt niza fotokemijskih reakcija. Koncentracija ozona ima dnevni hod s maksimumom oko podneva, jer tada je najintenzivnije zračenje koje uzrokuje fotokemijske reakcije. Noćni minimum uvjetuju reakcije razgradnje ozona, a to je izraženo u onečišćenim područjima (najčešće u urbanim centrima) gdje prisutni zagađivači u zraku razgrađuju ozon. Tijekom ranih jutarnjih sati povećan je automobilski promet te uslijed povećanja koncentracije dušikovih oksida (iz ispušnih automobilskih plinova) dolazi do smanjenja koncentracije prizemnog ozona. Slike 7. i 8. potvrđuju fotokemijsko nastaje ozona, sekundarnog zagađivača nizom reakcija u kojima sudjeluju dušikovi oksidi, koji su primarni zagađivači.

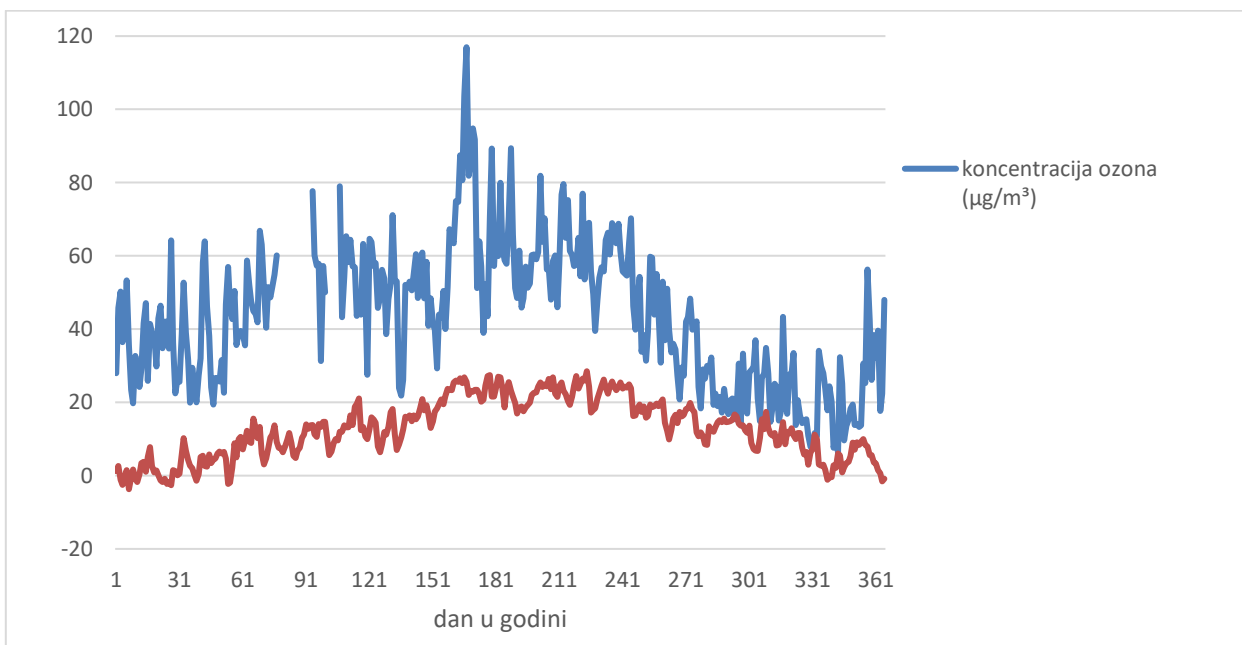


Slika 9. Prosječna dnevna izmjerena koncentracije ozona u 2018. i 2019. godini u Osijeku.

Slika 9. prikazuje mjerene prosječne dnevne vrijednosti koncentracija prizemnog ozona tijekom dvije promatrane godine. Vrijednosti se slično ponašaju. Sezonski ciklusi prizemnog ozona ovise o blizini izvora onečišćenja, geografskom položaju i meteorološkim uvjetima. Proljetni maksimum je svojstven sjevernoj hemisferi^{7,38}, a položaj maksimuma se pomiče od proljeća prema kasnom ljetu krećući se od sjevera prema jugu¹⁶. U proljeće dolazi do izrazite izmjene zraka između stratosfere i troposfere te se tome može pripisati pojava proljetnog ozonskog maksimuma. Obzirom da koncentracija dušikovih oksida najčešće ograničava nastanak ozona, akumulacija PAN-a (spremnika dušikovih oksida) i njegova izrazito visoka koncentracija u proljeće može pridonijeti proljetnom ozonskom maksimumu. Tijekom zimskog razdoblja (niska temperatura zraka, niska Sunčeva insolacija i niska koncentracija vodene pare u zraku) vrlo je niska razina dušikovih oksida potrebna za stvaranje ozona²¹.



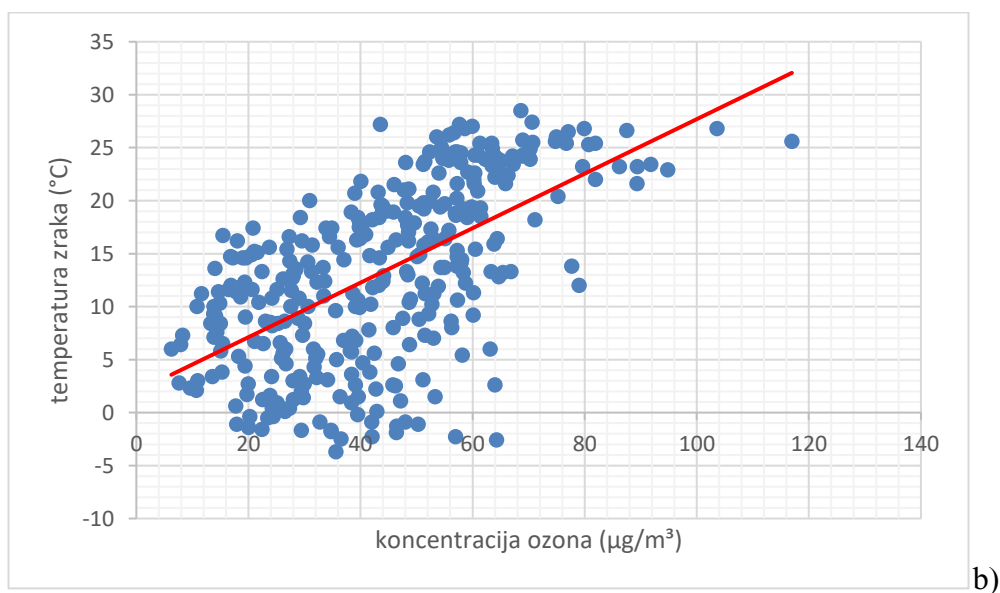
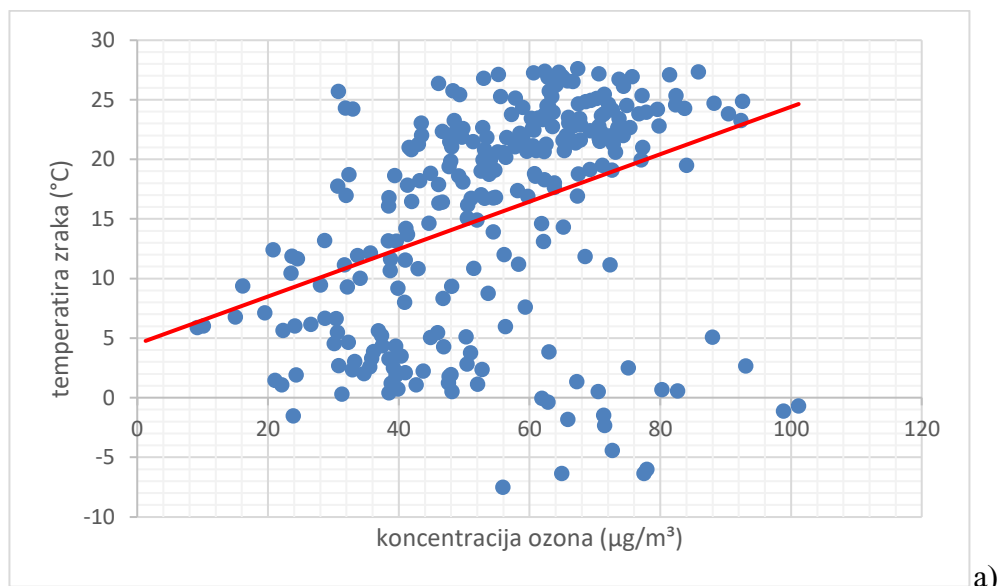
a)



b)

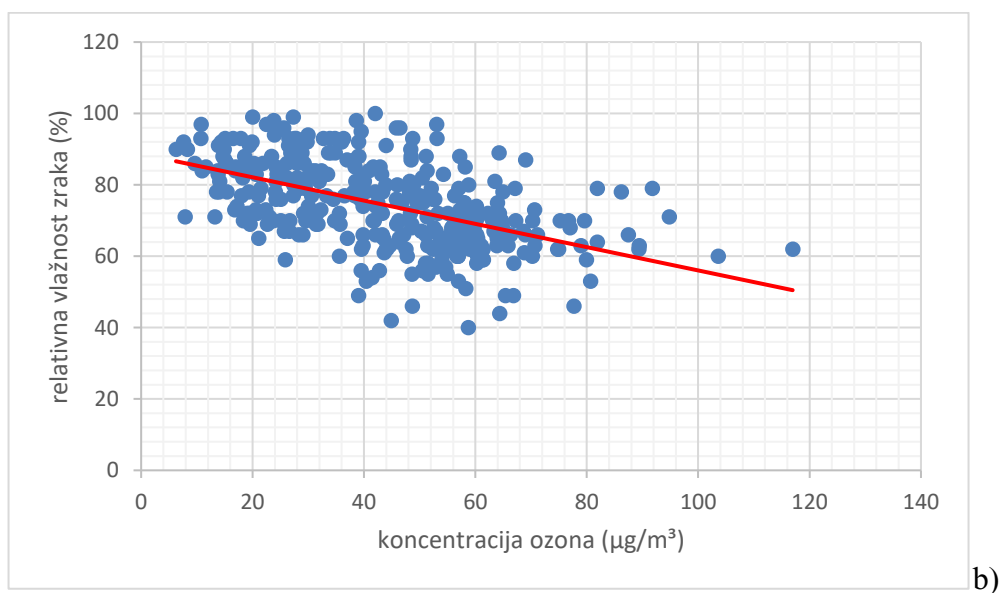
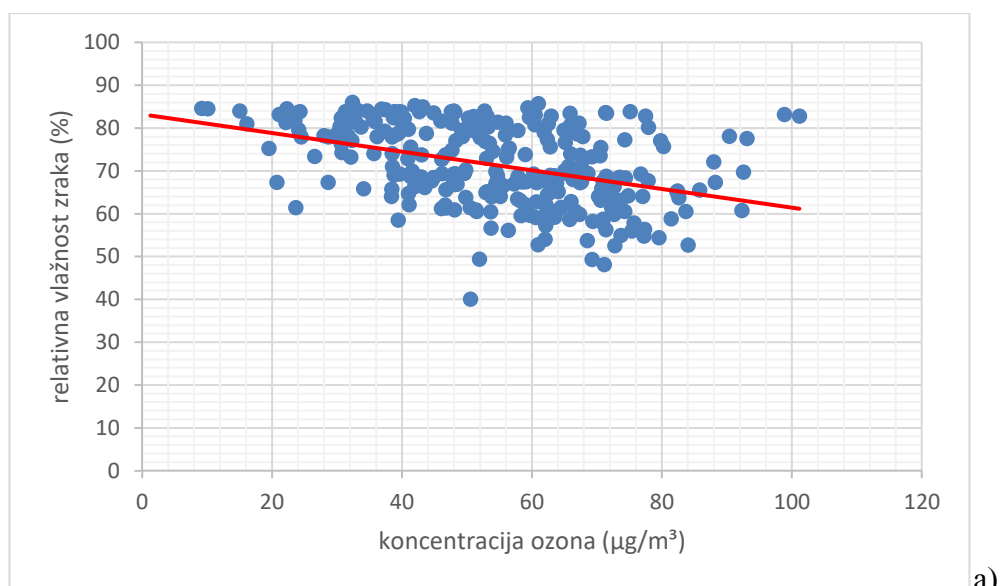
Slika 10. Linijski dijagram prosječnih dnevnih vrijednosti koncentracije ozona i temperature zraka u Osijeku tijekom a) 2018. godine i b) 2019. godine.

Slika 10. prikazuje izmjenu prosječnih dnevnih vrijednosti koncentracije ozona i temperature zraka u Osijeku tijekom 2018. godine i 2019. godine. Iz slike je vidljivo da promjenu vrijednosti temperature zraka prati promjena vrijednosti izmjerene koncentracije ozona. Tijekom zimskog razdoblja kada su niske vrijednosti temperature zraka i koncentracija ozona je niska. Tijekom ljetnog razdoblja, pri većoj Sunčevoj insolaciji i temperaturi zraka, koncentracije ozona su veće^{13,42}.



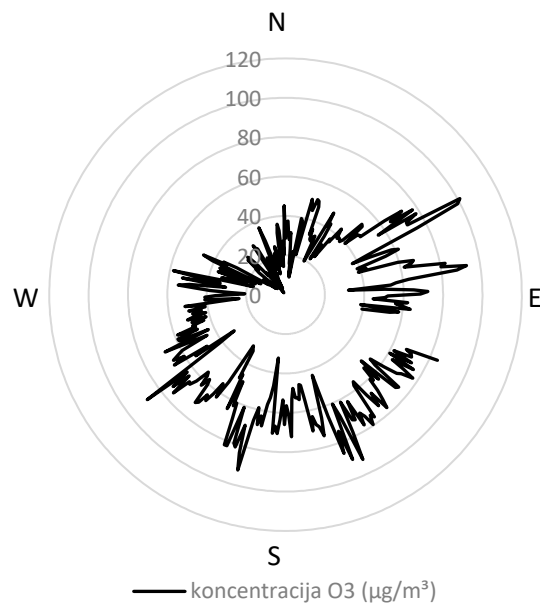
Slika 1. Dijagram raspršenja za izmjerenu koncentraciju ozona i temperature zraka Osijeku tijekom a) 2018. godine i b) 2019. godine.

Na slici 11. prikazan je dijagram raspršenja i pravac regresije za izmjerenu koncentraciju ozona i temperature zraka u Osijeku tijekom dvije promatrane godine. Dijagram raspršenja je polazna točka za korelacijsku analizu. Vrijednosti analiziranih varijabli su pozitivno korelirane tijekom 2018. i 2019. godine. Vidljivo je da je korelacija pozitivnog smjera te da se povećanjem vrijednosti jedne varijable povećava vrijednost druge varijable i obrnuto.

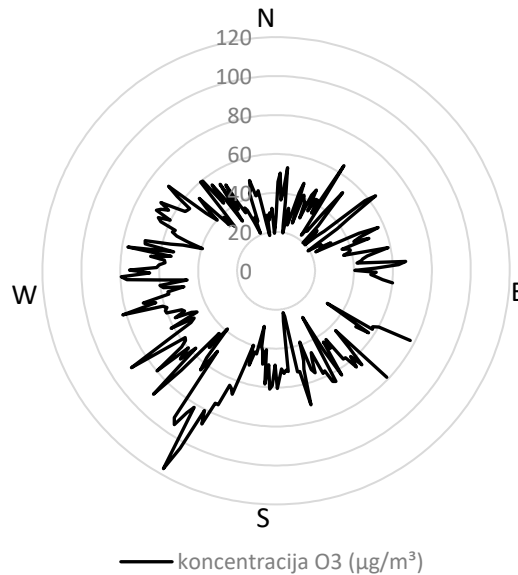


Slika 12. Dijagram raspršenja za izmjerenu koncentraciju ozona i relativnu vlažnost zraka u Osijeku tijekom a) 2018. godine i b) 2019. godine.

Na slici 12. prikazan je dijagram raspršenja i pravac regresije za izmjerenu koncentraciju ozona i relativnu vlažnost zraka u Osijeku tijekom dvije promatrane godine. Vrijednosti analiziranih varijabli su negativno korelirane tijekom 2018. i 2019. godine. Vidljivo je da je korelacija negativnog smjera te da se povećanjem vrijednosti jedne varijable smanjuje vrijednost druge varijable i obrnuto. U odsutnosti Sunčeve insolacije smanjena je fotokemijska produkcija troposferskog ozona.



a)



b)

Slika 13. Polarni dijagram - povezanost koncentracije prizemnog ozona i smjera vjetra u Osijeku tijekom a) 2018. godine i b) 2019. godine.

Koristeći satne prosjeke koncentracije prizemnog ozona te dnevne prosjeke smjera vjetra može se provjeriti statistički profil koncentracije ozona u danima u kojima je vjetar puhao iz određenog smjera.

Podaci o smjeru vjetra dobiveni su od Državnog hidrometeorološkog zavoda, a izmjereni su u meteorološkoj stanici "Klisa", koja je smještena istočno od grada Osijeka. Pomoću polarnog dijagrama prikazana je povezanost koncentracije ozona i smjera vjetra tijekom 2018. i 2019. godine (Slika 13.). U polarnom dijagramu za 2018. godinu može se uočiti kako je najveća izmjerena prosječna dnevna koncentracija prizemnog ozona povezana sa sjeveroistočnim vjetrom, a najniže vrijednosti su povezane sa sjevernim, sjeverozapadnim i zapadnim smjerom vjetra. Tijekom 2019. najviša vrijednost koncentracije povezana je s jugozapadnim smjerom vjetra, ali samo tijekom jednog dana (16.6.2019.). Općenito, analiza podataka obzirom na smjer vjetra nije pokazala da fotokemijsko onečišćeni zrak pristiže na mjerno područje iz nekog posebnog smjera. Može se zaključiti kako se zrak dobro miješa u Osijeku.

Podaci su analizirani obzirom i na druge meteorološke parametre te je ispitana njihova međusobna korelacija koja je prikazana za svaku pojedinu godinu u Tablicama 1. i 2.

Tablica 1. Koeficijenti korelacije prosječnih dnevnih vrijednosti koncentracija ozona i prosječnih dnevnih vrijednosti meteoroloških parametara mjenjenih u Osijeku 2018. godine (R_v) relativna vlažnost, (t) temperatura, (S_v) smjer vjetra, (B_v) brzina vjetra.

	Sr. vrijednost	St. devijacija	ozon	R_v	t	S_v	B_v
ozon	55,09	17,46	1,00	-0,36	0,40	-0,07	0,22
R_v	71,35	9,49		1,00	-0,38	0,07	0,15
t	15,75	10,49			1,00	-0,01	0,54
S_v	162,07	65,02				1,00	0,01
B_v	4,82	6,13					1,00

Tablica 2 . Koeficijenti korelacije prosječnih dnevnih vrijednosti koncentracija ozona i prosječnih dnevnih vrijednosti meteoroloških parametara mjenjenih u Osijeku 2019. godine (R_v) relativna vlažnost, (t) temperatura, (S_v) smjer vjetra, (B_v) brzina vjetra.

	Sr. vrijednost	St. devijacija	ozon	R_v	t	S_v	B_v
ozon	43,65	19,29	1,00	-0,52	0,60	0,17	0,16
R_v	74,34	12,08		1,00	-0,42	-0,03	-0,02
t	13,34	8,12			1,00	-0,11	-0,19
S_v	203,43	72,05				1,00	0,18
B_v	1,74	0,58					1,00

Analizirani podatci za obje promatrane godine ukazuju na značajnu negativnu korelaciju između relativne vlažnosti zraka i ozona te relativne vlažnosti zraka i temperature. Značajna pozitivna korelacija u obje tablice je između izmjerene koncentracije ozona i temperature zraka što je i očekivano s obzirom na fotokemijske reakcije u troposferi. Ovi rezultati koeficijenata korelacije također potvrđuju rezultate dijagrama raspršenja i pravca regresije (Slike 11. i 12).

5. Zaključak

Ozon, sekundarni zagađivač u zraku, nastaje nizom kemijskih reakcija u troposferi i ima nepovoljan učinak na ljudsko zdravlje i okoliš. Prekursori troposferskog ozona dušikovi oksidi i hlapljivi organski spojevi.

U razdoblju od 2018. do 2019. godine u mjernoj postaji Osijek, koja ima obilježja urbane postaje, analizirane su mjerene koncentracije ozona te su uspoređene s meteorološkim podacima iz DHMZ-a.

Prosječne vrijednosti koncentracije ozona tijekom promatrane dvije godine u gradu Osijeku kreću se oko $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i pokazuju tipičan dnevni hod za gradove. Lokalno stvaranje ozona slabog je intenziteta, a njegovi prekursori uglavnom su podrijetlom iz lokalnog prometa i prirodnih emisija hlapljivih ugljikovodika, što rezultira podnevnim maksimumom te niskim noćnim vrijednostima uz jutarnji minimum.

Meteorološkim parametrima: temperatura zraka, relativna vlažnost zraka te brzina i smjer vjetra ispitana je njihova međusobna korelacija te korelacija s podacima mjerenog ozona. Utvrđena je značajna negativna korelacija između relativne vlažnosti zraka i ozona te značajna pozitivna korelacija između izmjerene koncentracije ozona i temperature zraka što je i očekivano s obzirom na fotokemijske reakcije u troposferi.

6. Literatura

1. A.J. Haagen-Smit, C.E. Bradley, M.M. Fox, *Ind Eng Chem*, **45** (1953), 2086–2089.
2. A.J. Haagen-Smit, M.M. Fox, *Ind Eng Chem*, **48** (1956), 1484–1487.
3. A.S. Shaikh, C. J. Gohil, *International Journal of Pharmaceutical Chemistry and Analysis*, **3** (2016), 104-109.
4. A.T. Maccarone, B.B. Kirk, C.S. Hansen, T.M. Griffiths, S. Olsen, A.J. Trevitt, S.J. Blanksby, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013), 9010–9014.
5. B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts, Jr., *Atmospheric Chemistry*, John Wiley, New York, 1986.
6. B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts, Jr., *Science*, **276** (1997), 1045-1051.
7. B. Knudsen, S.B. Andersen, *Nature*, **413** (2001), 699-700.
8. D. Brunner, J. Staehelin, D. Jeker, *Science*, **282** (1998), 1305-1309.
9. D. J. Jacob, *Introduction to Atmospheric Chemistry*, Princeton University Press, New Jersey, 1999.
10. E. Kovač-Andrić, A. Sheta, H. Faris, M. Šrajer Gajdošik, *Journal of Earth System Science*, **125** (2016), 5; 997-1006.
11. E. Kovač-Andrić, J. Brana, V. Gvozdić, *Ecological informatics*, **4** (2009), 2; 117-122.
12. E.Kovač-Andrić, T.Radanović, I.Topalović, B. Marković, N. Sakač, *Advances in meteorology*, **2013** (2013).

13. E. Kovač-Andrić, V. Gvozdić, H. Muharemović, *Croatica chemica acta*, **86** (2013), 1; 109-115.
14. E. Kovač-Andrić, V. Gvozdić, G. Herjavić, H. Muharemović, *Environmental science and pollution research*, **20** (2013), 8; 5106-5113.
15. H.E. Scheel, H. Areskoug, B. Gomiscek, K. Granby, L. Haszpra, L. Klasinc, D. Kley, T. Laurila, A. Lindskog, M. Roemer, R. Schmitt, P. Simmonds, S. Solberg, G. Toupance, *J. Atmos. Chem.* **28** (1997), 11-28.
16. H.K. Elminir, *Science of the Total Environment*, **350** (2005), 225-237.
17. H. Kunz, P. Speth, *J. Atmos. Chem.*, **28** (1997), 77-95.
18. <http://iszz.azo.hr/iskzl/postajad.html?pid=160&mt=1#> (13.07.2020)
19. J. Austin, P. Brimblecombe, W.T. Sturges, *Air Pollution Science for the 21st Century*, Elsevier, 2002.
20. J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2006.
21. J.J. Yienger, A.A. Klonecki, H. Levy W.J. Moxim, G.R. Carmichael, *J. Geophys. Res.* **104** (1999), 3655-3667.
22. J.L. Pearce, J. Beringer, N. Nicholls, R.J. Hyndman, N.J. Tapper, *Atmospheric Environment*, **45** (2011), 1328-1336.
23. Kezele, N. (1996) *Magistarski rad*. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu.
24. M.B. Rubin, *Bull. Hist. Chem.* **26** (2001), 40–56.

25. M. E. Jenkin, K. C. Clemitshaw, *Atmos. Environ.*, **34** (2000), 2499–2527.
26. M.G. Lawrence, P.J. Crutzen, *Nature*, **402** (1999), 167–170.
27. M.J. Molina, L.T. Molina, *J. Air Waste Manage. Assoc.* **54** (2004), 644–680.
28. N.R. Ramsey, P.M. Klein, B. Moore, *Atmos Environ.* **86** (2014), 58–67.
29. P. A. Leighton, *Photochemistry of Air Pollution*, Academic Press, New York, 1961.
30. P. B. Reich, R. G. Amundson, *Science*, **230** (1985), 566–570.
31. P.O. Wennberg, F. Hanisco, L. Jaegle, D.J. Jacob, E. J. Hintsa, E. J. Lauzendorf, J. G. Anderson, *Science*, **29** (1998), 49–53.
32. P.S. Monks, *Atmos. Environ.* **34** (2000), 3545–3561.
33. P.S. Monks, *Chem. Soc. Rev.* **34** (2005), 376–395.
34. P. S. Monks, *Nature*, **509** (2014), 427–427.
35. R.C. Schnell, S.J. Oltmans, R.R. Neely, M.S. Endres, J.V. Molenaar, A.B. White, *Nat. Geosci.*, **2** (2009), 120–122.
36. R.G. Derwent, M.E. Jenkin, S.M. Saunders, M.J. Pilling, P.G. Simmonds, N.R. Passant, G.J. Dollard, P. Dumitrescu, A. Kent, *Atmos. Environ.* **37** (2003), 1983–1991.
37. R.P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres*, Oxford University Press, Oxford, 2000.

38. S. Brönniman, *Phys. Chem. Earth (C)*, **24** (1999), 531-536.
39. S. Brönnimann, W. Eugster, H. Wöhrner, *Atmos. Environ.* **35** (2001), 3789-3797.
40. S.E. Bauer, B. Langmann, *Atmos. Chem. Phys. Discuss*, **2** (2002), 789-824.
41. S. Solberg, Ø. Hov, A. Søvde, I. S. A. Isaksen, P. Coddeville, H. De Backer, C. Forster, Y. Orsolini, K. Uhse, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **113** (2008), 423–438.
42. V. Gvozdić, E. Kovač-Andrić, J. Brana, *Environmental modeling & assessment*, **16** (2011), 5; 491-501.
43. W.J. Randel, R.S. Stolarski, D.M. Cunnold, J.A. Logan, M.J. Newchurch, J.M. Zawodny, *Science*, **285** (1999), 1689-1692.
44. Z. Meng, D. Dabdub, J. H. Seinfeld, *Science*, **277** (1997), 116-119.