# Vremenske varijacije koncentracija atmosferskih polutanata u Parku pripode Kopački rit.

**Mandić, Lea**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2015**

*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:182:812017

*Rights / Prava:* In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-03-29**

*Repository / Repozitorij:*

Repository of the Department of Chemistry, Osijek



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku - Odjel za kemiju

Josip Juraj Strossmayer University in Osijek - Department of Chemistry

**Sveučilišni diplomski nastavnički studij kemije**

*Lea Mandić*

# Vremenske varijacije koncentracija atmosferskih polutanata u Parku prirode Kopački rit

DIPLOMSKI RAD

**Mentor:** doc.dr.sc. Elvira Kovač – Andrić

*Osijek, 2015. godine*

***Izjavljujem:***

*Ovaj diplomski rad izrađen je na Odjelu za kemiju, Sveučilištu Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku pod vodstvom doc. dr. sc. Elvire Kovač – Andrić. Rad je predan stručnom vijeću na ocjenu radi stjecanja diplome magistra edukacije iz područja kemije.*

*L. M.*

## *Zahvala*

*Veliku zahvalnost, u prvom redu dugujem svojoj divnoj mentorici doc. dr. sc. Elviri Kovač–Andrić na iskazanom povjerenju, vodstvu, podršci te korisnim savjetima tijekom izrade diplomskog rada. Hvala na ugodnoj suradnji i svakoj riječi utjehe i ohrabrenja.*

*Također se zahvaljujem prof. dr. sc. Ivanu Vickoviću na nesebičnom nastojanju da prenese svoje znanje te na korisnim uputama i komentarima tijekom pisanja rada.*

*Želim se zahvaliti i svim djelatnicima Odjela za kemiju koji su svojim radom pomogli u stjecanju moga znanja kemije.*

*Hvala svim mojim kolegama koji su mi vrijeme provedeno na fakultetu uljepšali svojim prisustvom i pomogli da to vrijeme smatram najljepšim dijelom svoga života.*

*Posebno se želim zahvaliti svojim roditeljima i bratu koji su me tijekom čitavog mog školovanja podupirali.*

*I za kraj hvala mom dragom dečku Matiji na njegovoj strpljivosti, podršci i ljubavi.*

## *TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA* *Diplomski rad*

***Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku***
***Odjel za kemiju***
***Diplomski studij kemije***
***Znanstveno područje:*** Prirodne znanosti
***Znanstveno polje***: Kemija

**VREMENSKE VARIJACIJE KONCENTRACIJA ATMOSFERSKIH POLUTANATA U PARKU PRIRODE KOPAČKI RIT**

**Lea Mandić**
***Rad je izrađen na:*** Odjel za kemiju

***Sažetak:***

Atmosferski polutanti u graničnom sloju atmosfere imaju značajan utjecaj na sveukupni život na Zemlji, uključujući učinak na zdravlje ljudi te život pojedinih biljnih vrsta. Među najznačajnijim polutantima ističe se ozon kao sekundarni polutant stvoren nizom reakcija iz primarnih polutanata (hlapljivi organski spojevi, dušikovi oksidi) koji izravno emisijom dospijevaju u atmosferu.

U ovom radu prikazani su rezultati mjerenja koncentracija ozona u Parku prirode Kopački rit tijekom 2013. godine. Park prirode Kopački rit nalazi se u Baranji, na sjeveroistoku Hrvatske između rijeka Drave i Dunava i jedna je od najvećih močvara u Europi. Mjerna postaja smještena je u Tikvešu. Mjerenja koncentracije ozona 2013. godine u Kopačkom ritu ukazala su na promjene koncentracija ozona s obzirom na mjerenja iz 2008. i 2013. godine. Analizom glavnih komponenata i izračunom korelacijskog koeficijenta utvrđen je odnos između koncentracije ozona i meteoroloških parametara. Veće koncentracije ozona su pri suhim i sunčanim vremenskim uvjetima.

Metodički dio diplomskog rada sadrži pripremu za nastavnu jedinicu pod naslovom Ozon. Nastavni sat je zamišljen kao kombinacija frontalnog rada i individualnog rada kojim bi učenici pomoću demonstracijskog pokusa samostalno zaključili koji je način dobivanja ozona te naučili nešto o njegovim svojstvima.

*Ključne riječi:* Park prirode Kopački rit, ozon, atmosfera, polutanti, meteorološki parametri, analiza glavnih komponenata, koeficijent korelacije

***Rad sadrži*:** Stranica: 61; Slika:13; Tablica: 3; Literaturnih navoda:37; Jezik: hrvatski
***Mentor*:** doc. dr. sc. Elvira Kovač – Andrić

***Rad prihvaćen:***
***Sastav povjerenstva za obranu:***

1. doc. dr. sc. Elvira Kovač – Andrić
2. doc. dr. sc. Martina Medvidović – Kosanović
3. prof. dr. sc. Ivan Vicković

***Rad je pohranjen u knjižnici*** Odjela za kemiju, cara Hadrijana 8/a.

## *BASIC DOCUMENTATION CARD* *Diploma Thesis*

***Josip Juraj Strossmayer University in Osijek***
***Department of Chemistry***
***Graduate Study of Chemistry***
***Scientific Area*:** Natural Sciences
***Scientific Field*:** Chemistry

**TEMPORAL VARIATIONS IN CONCENTRATIONS OF ATMOSPHERIC POLLUTANTS IN THE NATURE PARK KOPAČKI RIT**

**Lea Mandić**

***Thesis completed at*:** Department of Chemistry

***Abstract:***

Atmospheric pollutants in the boundary layer of the atmosphere have a major impact on life on Earth in general, which includes health effects and effects on a certain plant species. Ozone is one of the most significant pollutants which directly occur in atmosphere through emissions. It is formed through many reactions as a secondary pollutant from primary pollutants such as volatile organic compounds or nitrogen oxides.

Survay of the ozone concentration for the 2013$^{th}$ in the Nature Reserve Kopački rit is displayed in this thesis. The monitoring site was located near Tikveš. The Nature Reserve Kopački rit, located in Baranya, the far north-east of Croatia between the rivers of Drava and Danube is one of the largest natural marshlands in Europe. Measurements conducted in Kopački rit have shown a great diversity in ozone concentrations during the monitoring period. Principal component analysis and calculating the correlation coefficient was applied to provide the relationships between ozone concentrations and certain meteorological parameters. Higher ozone concentrations occurred in stagnant air under dry and sunny weather conditions.

Methodic part of graduation thesis contain preparation for the teaching unit entitled Ozone. Lesson is designed as a combination of frontal lectures and individual work where students should independently conclude about ozone properties by means of experiment.

*Keywords:* Nature Park Kopački rit, ozone, atmosphere, pollutants, meteorological parameters, principal component analysis, correlation coefficient

***Thesis includes:*** pages 61; pictures 13; tables 3; references 37; Language: Croatian

***Supervisor:*** doc. dr. sc. Elvira Kovač – Andrić

***Thesis accepted:***
***Reviewers:***
1. doc. dr. sc. Elvira Kovač – Andrić
2. doc. dr. sc. Martina Medvidović – Kosanović
3. prof.dr.sc. Ivan Vicković

***Thesis deposited in*:** Department of Chemistry library, cara Hadrijana 8/a.

# Sadržaj

*TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA* ..... V

*BASIC DOCUMENTATION CARD* ..... VI

**1. Uvod** ..... 1

**2. Literaturni pregled** ..... 3

2.1. Atmosfera ..... 4

2.2. Kemija stratosfere ..... 6

2.3. Kemija troposfere ..... 7

2.4. Atmosferski polutanti ..... 10

2.4.1. Spojevi ugljika ..... 11

2.4.2. Spojevi dušika ..... 12

2.4.3. Spojevi sumpora ..... 14

2.4.4. Lebdeće čestice ..... 16

2.4.5. Ozon ..... 17

2.5. Meteorološki utjecaji ..... 18

2.6. Obrada rezultata mjerenja ..... 19

2.6.1. Analiza raspodjele mjerenih podataka ..... 19

2.6.2. Multivariantne metode ..... 20

2.6.2.1. Analiza glavnih komponenata ..... 20

2.6.2.2. Regresijska analiza ..... 21

**3. Eksperimentalni dio** ..... 22

3.1. Postupak mjerenja koncentracije ozona ..... 23

3.2. Opis mjerne postaje ..... 24

3.3. Mjerenje, sakupljanje i obrada podataka ..... 27

**4. Rezultati i rasprava** ..... 28

4.1. Koncentracije ozona ..... 29

4.2. Koncentracije ozona i meteorološki parametri ..... 34

**5. Zaključak** ..... 37

**6. Metodička obrada nastavne jedinice: Ozon** ..... 39

6.1. Priprema za izvođenje nastavnog sata ..... 40

6.2. Tijek nastavnog sata ..... 41

6.3. Plan ploče ..... 44

6.4. Pokus 1. *Dobivanje ozona* ..... 45

**7. Literatura** ..... IX

**8. Životopis** ..... XIV

# 1. Uvod

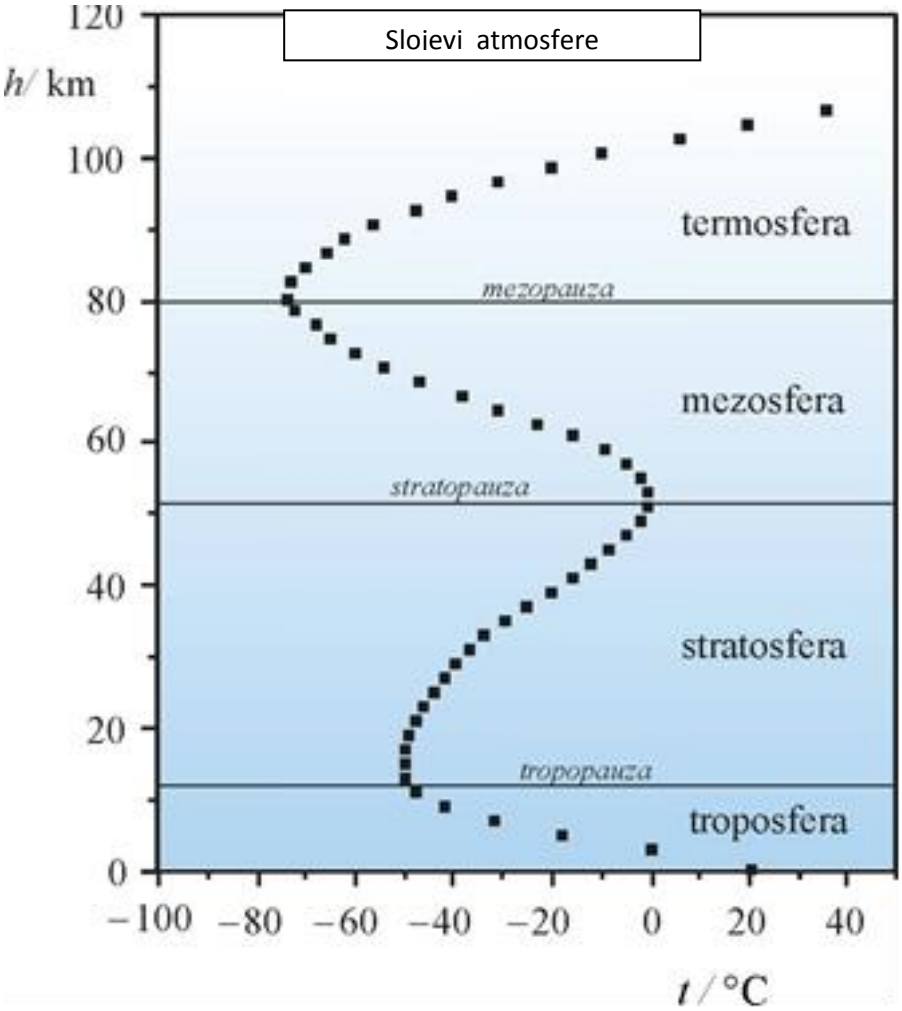
Zemljina atmosfera sastoji se od niza plinovitih tvari te krutih ili tekućih tvari raspršenih u zraku. Ozon je prirodni sastojak atmosfere koji nastaje pod utjecajem ultraljubičastog zračenja. Apsorpcijom ultraljubičastog zračenja ozon štiti život na Zemlji, ali ga se svrstava u stakleničke plinove jer apsorbira i emitira infracrveno zračenje. Za razliku od ozona u ozonskom omotaču, koji je neophodan za život na Zemlji, ozon pri tlu je nepoželjan. U manjim količinama iritira očnu sluznicu, grlo, nos i dišne puteve, dok u velikim koncentracijama može biti smrtonosan. Ozon koji nastaje u nižim slojevima atmosfere ili troposferski ozon sastavni je dio gradskog zagađenja. Troposferski ozon je u neposrednom dodiru sa živim organizmima, lako reagira s drugim molekulama, oštećuje površinsko tkivo biljaka i životinja pa štetno djeluje na ljudsko zdravlje (dišne organe). Zbog sve većeg prometa i napretka industrije, količina ozona u troposferi je u stalnom porastu.

Cilj rada je analizirati izmjerene vrijednosti koncentracije ozona u Kopačkom ritu tijekom 2013. godine kako bi se procijenilo postoje li značajne razlike u vrijednostima koncentracije ozona od ranije izmjerenih vrijednosti te ih analizirati u odnosu na meteorološke parametre.

# 2. Literaturni pregled

## 2.1. Atmosfera

Zemljina atmosfera je plinoviti omotač našeg planeta, koji je vezan uz planet gravitacijskom silom. Atmosfera nema jasnu granicu završetka prema Svemiru, već prema vanjskim dijelovima svemira postaje sve rjeđa. Stakleнički plinovi su spojevi u tragovima. Najzastupljeniji plinovi u Zemljinoj atmosferi su dušik (78%), kisik (21%) te argon (0,9%).[1] Osim navedenih plinova, atmosfera sadrži i stakleničke plinove (vodena para, dušikovi oksidi, ozon, ugljikov dioksid, metan) te aerosole. Aerosoli predstavljaju krute čestice raspršene u atmosferi koje mogu biti organskog ili anorganskog podrijetla. Prema promjeni temperature s visinom, atmosfera se dijeli na nekoliko slojeva – troposferu, stratosferu, mezosferu, termosferu i egzosferu. Tropopauza označava granicu između troposfere i stratosfere; stratopauza granicu između stratosfere i mezosfere, a mezopauza između mezosfere i termosfere. Granice između slojeva nisu strogo određene, već se mijenjaju s geografskom širinom i godišnjim dobom. U najnižem sloju Zemljine atmosfere, troposferi, temperatura pada s visinom (za oko 0,65º C na svakih 100 m visine) i doseže svoj minimum u tropopauzi kod 10-12 km u našim geografskim širinama. Kod ekvatora je tropopauza na 16-18 km, a na polovima samo 6-8 km visine. Iznad tropopauze nalazi se drugi sloj, stratosfera. U stratosferi temperatura raste s visinom sve do gornje granice – stratopauze, koja se nalazi na visini od 50-55km.[2]




Slika 2.1. Temperaturni profil atmosfere; podjela atmosfere na slojeve prema gradijentu temperature

## 2.2. Kemija stratosfere

Stratosfera je smještena između troposfere i mezosfere, oko 10-50 km iznad površine Zemlje. To je drugi po veličini sloj Zemljine atmosfere. U donjim dijelovima stratosfere (hladna stratosfera) temperatura se neznatno mijenja s porastom visine, a u gornjim dijelovima (topla stratosfera) temperatura raste s visinom, jer u tom dijelu ozon, jedna od najznačajnijih molekula stratosfere, apsorbira ultraljubičasto zračenje te se raspada na atomarni (O) i dvoatomski kisik ($O_2$).[2] Ozon nije važan samo zbog apsorpcije ultraljubičastog zračenja, nego i zbog apsorpcije u infracrvenom dijelu spektra čime sudjeluje u postizanju termičke ravnoteže u atmosferi. I jedna i druga uloga ozona najviše dolaze do izražaja u stratosferi, čiji se jedan sloj (topla stratosfera) i naziva ozonosfera.[3] Prema mehanizmu Sydneya Chapmana iz 1930. godine, ciklus stratosferskog ozona može se prikazati u nizu reakcija:

$$O_2 + h\nu \rightarrow O + O \qquad (\lambda \leq 242 \text{ nm}) \tag{2.1}$$

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \tag{2.2}$$

$$O_3 + h\nu \rightarrow O + O_2 \tag{2.3}$$

$$O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2 \tag{2.4}$$

Molekula kisika apsorbira ultraljubičasto zračenje pri čemu se stvara atomarni kisik (2.1). Zatim se nastali atomarni kisik spaja s drugom molekulom kisika tvoreći ozon, pri čemu M predstavlja inertnu molekulu u zraku ($N_2$ ili $O_2$) koja apsorbira višak energije stabilizirajući tako reakciju (2.2). Molekula ozona se apsorbiranjem zračenja raspada (2.3). Konačno, nastali atomarni kisik može ponovno reagirati razarajući druge molekule ozona (2.4). Ova se reakcija odvija vrlo sporo te je razlog zašto se čak 90% ukupnog ozona u atmosferi nalazi upravo u stratosferskom sloju.[4]

## 2.3. Kemija troposfere

Troposfera je najniži sloj Zemljine atmosfere gdje je sadržano više od 80% ukupne mase atmosfere. To je hidrostatski nestabilan sloj, jer se hladniji i gušći zrak nalazi iznad toplijeg i rjeđeg. Zbog toga u ovom sloju dolazi do stalnog miješanja zraka i ovdje se odvijaju sve vremenske promjene. U troposferi kondenzira isparena voda, nastaju oblaci, padaju oborine i sve to u ogromnim količinama. Takvom se stalnom izmjenom, troposfera u koju ulaze velike količine različitih plinova, bilo prirodnim putem ili ljudskim djelovanjem, neprestano pročišćava.[5] Troposfera se proteže najviše do visine 20 km iznad Zemljine površine, gdje je tropopauza dijeli od stratosfere. Prema karakteristikama gibanja i procesima koji se događaju u troposferi, ona se dijeli na granični sloj i slobodnu troposferu.[2] Sloj atmosfere koji neposredno graniči s površinom planeta naziva se planetarni granični sloj ili atmosferski granični sloj. U njemu dominira vertikalno miješanje zraka. Tijekom dana zrak u graničnom sloju se zagrijava, a tijekom noći se hladi te su ovdje najveće dnevne promjene temperature i gustoće zraka. Naziv planetarni (atmosferski) granični sloj primarno se odnosi na područje koje je pod direktnim utjecajem površinskog trenja, a može se protezati i do 2 km visine iznad Zemljine površine.[6] U troposferi temperatura opada s porastom udaljenosti od površine Zemlje. Iako se većina Sunčeva zračenja jačih valnih duljina otklanja u stratosferi, jedan dio svjetlosti prodire u troposferu potičući tako fotokemijske reakcije. Fotokemijske reakcije uključuju brojne polutante kao prekursore ili pokretače takvih reakcija te takav izvor ozona u troposferi može ukazati na onečišćenost atmosfere kao posljedicu ljudskog djelovanja. Glavni pokretači fotokemijskih reakcija su hidroksilni radikali. Većina kemijskih reakcija u troposferi se temelji na stvaranju i razaranju ozona, a značajan čimbenik u kemiji troposfere predstavlja i prisutnost velike koncentracije vodene pare.

Prisutnost ozona u troposferi pojačava učinak staklenika te u obliku fotokemijskog smoga narušava zdravlje ljudi i smanjuje vidljivost. Njegovo nastajanje može se opisati kemijskim reakcijama oksidacije u kojima sudjeluju hlapljivi organski spojevi (eng. V*olatile Organic Compounds*, VOC) i dušikovi oksidi, a spomenute reakcije provode se pod djelovanjem ultraljubičastog (UV) zračenja:

$$NO + O_2 + h\nu \rightarrow NO_2 + O_3 \qquad (2.5.)$$

Dušikovi oksidi i ozon međusobno reagiraju u atmosferi što se može opisati sljedećim reakcijama:

$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O \quad (2.6.)$$

U nižoj troposferi atom kisika nastaje fotolizom dušikova dioksida ($\lambda$ < 420 nm).

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \quad (2.7.)$$

$$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2 \quad (2.8.)$$

gdje $h\nu$ predstavlja foton s energijom ovisnom o frekvanciji svjetlosti ($\nu$), a M je uglavnom molekula kisika ili dušika. Uloga VOC, odnosno ugljikovodika je u tome da omogući pretvorbu NO u $NO_2$ bez sudjelovanja molekule ozona što dovodi do akumulacije ozona. Kako ne bi došlo do promjene koncentracije ozona, oksidacija dušikovog monoksida u dušikov dioksid provodi se i s drugim molekulama poput hidroksidnih radikala. U atmosferi u kojoj je veći udio polutanata, mnoge reaktivne molekule poput ugljikovodika ili ugljikovog monoksida ulaze u ciklus reakcija oksidacije. Ako se ravnoteža pomiče u smjeru oksidacije, može doći do stvaranja sve većeg udjela ozona, što može predstavljati veliku štetu za okoliš. Osim fotokemijskih reakcija, izvori ozona u troposferi su izboji u atmosferi, a ozon u troposferu može doći i putem intruzije stratosferskog zraka što se očituje povišenjem koncentracije ozona s porastom visine. Troposferski ozon tako može nastati oksidacijom reaktivnih ugljikovodika (RH) uz prisustvo dušikovih oksida:

$$RH + OH \rightarrow R + H_2O \quad (2.9.)$$

$$R + O_2 \rightarrow RO_2 \quad (2.10.)$$

$$RO_2 + NO \rightarrow RO + NO_2 \quad (2.11.)$$

$$RCH_2O + O_2 \rightarrow RCHO + HO_2 \quad (2.12.)$$

$$HO_2 + NO \rightarrow OH + NO_2 \quad (2.13.)$$

$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O \quad (2x) \quad (2.14.)$$

$$O + O_2 \rightarrow O_3 \quad (2x) \quad (2.15.)$$

$$\sum: RH + 4O_2 \rightarrow RCHO + H_2O + 2O_3 \quad (2.16.)$$

Ukupna reakcija ovog ciklusa upućuje na to da se po svakoj molekuli ugljikovodika proizvode dvije molekule ozona i jedna molekula karbonilnog spoja. Molekule karbonilnih spojeva tako ponovno ulaze u kemijske reakcije stvaranja novih molekula ozona. Na udio ozona u atmosferi bitno utječe omjer $NO/NO_2$. Smjesa dušikovih oksida NO i $NO_2$ označava se s $NO_x$. Same koncentracije plinova u troposferi ($O_3$, $H_2O$, VOC, $NO_x$) su u međuovisnosti s koncentracijom hidroksidnih radikala. Oksidacija s hidroksidnim radikalima može se izbjeći kada su navedeni plinovi izravno emitirani u stratosferu (bez prijenosa preko tropopauze).[2]

Molekule CO ulaze u ciklus oksidacije i pri tome isčeznu. Ukupni ciklus oksidacije CO u atmosferi može se prikazati sljedećim reakcijama, u kojima je OH katalizator:[2]

$$CO + OH + O_2 \rightarrow CO_2 + HO_2 \qquad (2.17.)$$

$$HO_2 + NO \rightarrow NO_2 + HO \qquad (2.18.)$$

$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O \qquad (2.19.)$$

$$O + O_2 \rightarrow O_3 \qquad (2.20.)$$

$$\sum: CO + 2\ O_2 + h\nu \rightarrow CO_2 + O_3 \qquad (2.21.)$$

## 2.4. Atmosferski polutanti

Atmosferski polutanti su tvari emitirane iz antropogenih (ljudska djelatnost), biogenih (djelovanje biljnih organizama) ili geogenih (procesi u prirodi) izvora. Oni nisu dio prirodne atmosfere, mogu biti prisutni u većoj koncentraciji te mogu imati štetan utjecaj na zdravlje ljudi, život biljnih i životinjskih organizama te na prirodu općenito.[7]

Polutanti se mogu podijeliti na primarne i sekundarne. Primarni polutanti su tvari koje izravno emisijom dospijevaju u atmosferu iz različitih izvora. Ukoliko se nalaze u većim koncentracijama, mogu uzrokovati štetu. Neki od primarnih polutanata su spojevi ugljika (CO, $CO_2$, $CH_4$, VOC), spojevi dušika (NO, $N_2O$, $NH_3$), sumporovi spojevi ($H_2S$, $SO_2$), halogeni spojevi (kloridi, fluoridi i bromidi) te lebdeće čestice (eng. *Particulate Matter*) ili aerosoli. Za razliku od primarnih polutanata, sekundarni polutanti ne dospijevaju u atmosferu izravno emisijom iz različitih izvora, nego su stvoreni u atmosferi nizom kemijskih reakcija od primarnih polutanata. Također u većim koncentracijama mogu uzrokovati štetu, a neki od njih su ozon (nastao fotokemijskim reakcijama od dušikovih oksida i hlapljivih organskih spojeva), sumporna i dušična kiselina (od $SO_2$ i $NO_2$) te anorganski i organski aerosoli.[7]

### 2.4.1. Spojevi ugljika

Neki od najvažnijih spojeva ugljika u atmosferi su ugljikov monoksid, ugljikov dioksid, metan i VOC. Metan je najzastupljeniji ugljikovodik u atmosferi. Uklanja se iz atmosfere pomoću reakcije s hidroksilnim radikalima. Oksidacijom metana uz hidroksilni radikal, u atmosferi se stvaraju velike količine ugljikovog monoksida (CO). Uz oksidaciju metana, glavni izvor ugljikova monoksida u atmosferi su tehnološki procesi (industrija te procesi sagorijevanja), gorenje biomase i oksidacija nemetanskih ugljikovodika. Procjenjuje se da čak oko dvije trećine ugljikovog monoksida dolazi iz antropogenih aktivnosti. Naziv hlapljivi organski spojevi (VOC) uključuje niz ugljikovodika koji imaju različite izvore emisije. Velik udio hlapljivih organskih spojeva u atmosferi odnosi se na one koji imaju antropogeno, a mogu biti i biogenog podrijetla.[2] Antropogene emisije hlapljivih organskih spojeva i $NO_x$ izazivaju promjene u prirodnim izvorima troposferskog ozona. Ukoliko se smjesa $NO_x$ i VOC ozrači vidljivom svjetlosti, ozon će biti generiran u reakcijskoj posudi dok se ne potroše svi prisutni VOC.[8] Pri manjim vrijednostima omjera VOC/$NO_x$ hidroksilni radikali se uklanjaju reakcijom s $NO_2$, a povećanje koncentracije $NO_x$ može usporiti stvaranje ozona u troposferi.

$$RH + OH \rightarrow RO_2 + H_2O \quad (2.22.)$$

$$RO_2 + NO \rightarrow NO_2 + R'CHO + HO_2 \quad (2.23.)$$

$$HO_2 + NO \rightarrow NO_2 + OH \quad (2.24.)$$

$$OH + NO_2 \rightarrow HNO_3 \quad (2.25.)$$

$$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (2.26.)$$

$$RO_2 + HO_2 \rightarrow ROOH + O_2 \quad (2.27.)$$

$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O_3 \quad (2.28.)$$

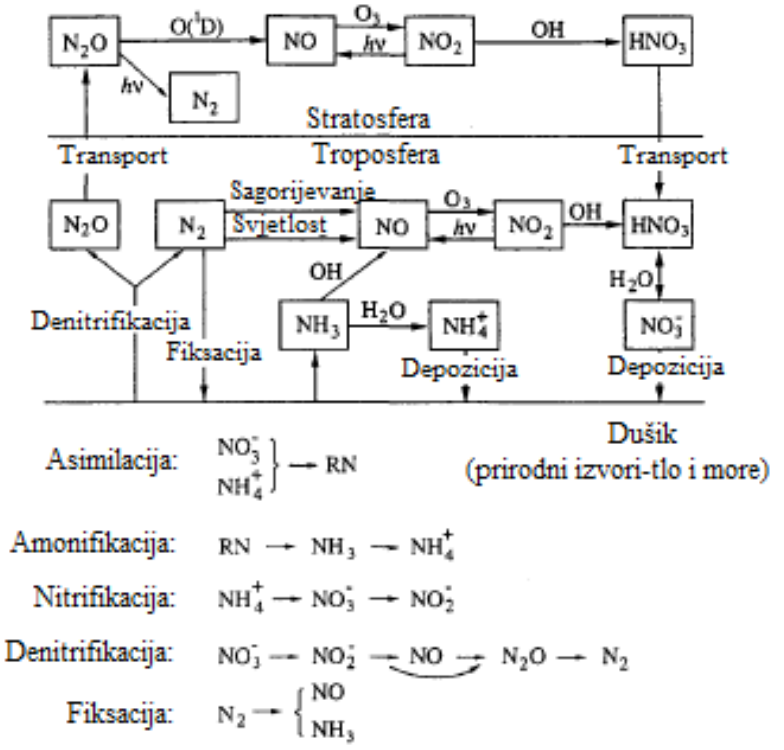
$$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2 \quad (2.29.)$$

Ove reakcije pokazuju utjecaj VOC, pri čemu je ta skupina ugljikovodika označena s RH. Mehanizam započinje oksidacijom ugljikovodika (RH) s hidroksidnim radikalom, pri čemu se stvara alkil peroksilni radikal, $RO_2$ (2.22.). On nadalje reagira s NO stvarajući $HO_2$ radikal (2.23.). Nakon toga dolazi do oksidacije NO u $NO_2$ (2.24.) i stvaranja $HNO_3$ (2.25.). $HO_2$ radikali međusobno reagiraju stvarajući nove spojeve, dok preostali $NO_2$ stupa u reakcije stvaranja ozona (2.28.) do ponovne oksidacije u $NO_2$.[2]

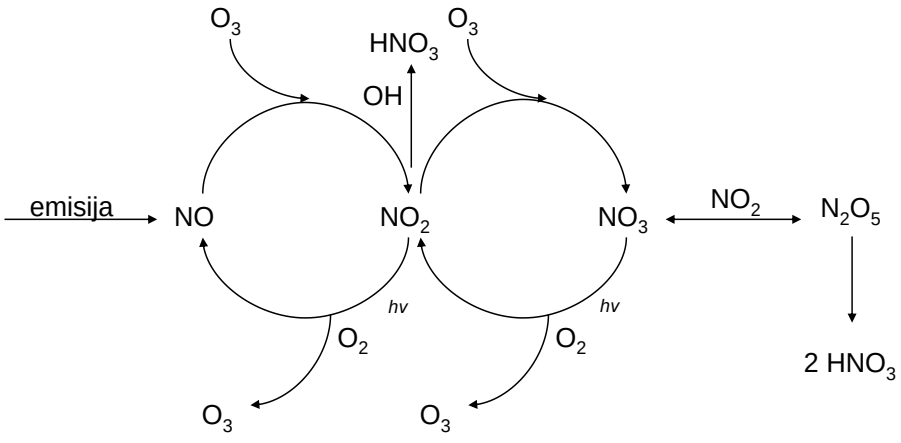
### 2.4.2. Spojevi dušika

Jaka trostruka veza (N≡N) čini molekulu dušika inertnom, kemijski je vrlo stabilna i nije uključena u kemijske reakcije troposfere i stratosfere. Neki od važnijih dušikovih spojeva koji se nalaze u tragovima u atmosferi su dušikov(I) oksid (didušikov oksid, $N_2O$), dušikov(II) oksid (dušikov monoksid, NO), dušikov(IV) oksid (dušikov dioksid, $NO_2$), dušična kiselina ($HNO_3$) i amonijak ($NH_3$). Dušikov(I) oksid je bezbojan plin te ima prirodne emisijske izvore, poput aktivnosti bakterija u tlu. $N_2O$ se koristi kao anestetik i obično ga nazivaju ″rajski plin″ ili ″plin smješkavac″. Dušikov(II) oksid se emitira i iz prirodnih i antropogenih izvora dok se dušikov(IV) oksid emitira u malim količinama u procesima sagorijevanja ili se stvara oksidacijom NO. Izraz $NO_x$ se upotrebljava za smjesu NO i $NO_2$. Dušikov(II) oksid nastaje gorenjem uz visoke temperature u zraku pretvorbom iz atmosferskog dušika i kisika. Dušična kiselina je produkt oksidacije dušikovog dioksida u atmosferi. Za razliku od nje, amonijak se emitira prvenstveno iz prirodnih izvora.

Ciklus dušika je proces pretvorbe između različitih kemijskih oblika dušika. Neki od najvažnijih procesa unutar ciklusa dušika su fiksacija ili fiksiranje (ugradnja ili vezanje), nitrifikacija i denitrifikacija dušika. Fiksiranje dušika je prirodni proces pretvorbe molekulskog dušika ($N_2$) u amonijak ($NH_3$). Još jedan važan stupanj unutar ciklusa dušika je nitrifikacija. U procesu nitrifikacije pomoću mikrobiotičkih aktivnosti, amonijak se oksidira do nitita ( $NO_2^-$ ) i nitrata ( $NO_3^-$ ). Denitrifikacija je proces redukcije nitrata i nastajanja molekularnog dušika pri čemu mogu nastati dušikovi spojevi, poput $N_2O$ i NO, koji se otpuštaju u atmosferu. Denitrifikacija neprestano obnavlja $N_2$ u atmosferi.[2]




Slika 2.2. Shematski prikaz ciklusa dušikovih spojeva u atmosferi[2]

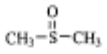
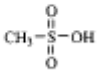
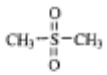
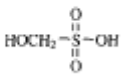



Slika 2.3. Shematski prikaz reakcija dušikovih oksida u troposferi[9]

### 2.4.3. Spojevi sumpora

Najvažniji spojevi sumpora u atmosferi su sumporovodik ($H_2S$), dimetilsulfid ($CH_3SCH_3$), ugljikov disulfid ($CS_2$), karbonilni sulfid (OCS) i sumporov dioksid ($SO_2$) (tablica 1). Sumpor se u atmosferi može pojaviti u pet oksidacijskih stanja. Kemijska reaktivnost sumporovih spojeva u atmosferi inverzno je povezana s oksidacijskim stanjem sumpora. Spojevi sumpora oksidacijskog stanja -2 ili -1 brzo se oksidiraju pomoću hidroksilnih radikala i to im ograničava vijek trajanja u atmosferi na samo nekoliko dana. Topljivost sumporovih spojeva u vodi raste s porastom oksidacijskog stanja pa su tako oni spojevi, gdje je manji oksidacijski broj, u plinovitom stanju, dok su oni s većim oksidacijskim brojem (+6) često u obliku aerosola.[2]

Tablica 2.1. Spojevi sumpora u atmosferi[2]

| Oksidacijsko stanje | Kemijski spoj: Naziv spoja | Kemijski spoj: Formula | Kemijska struktura | Fizikalno stanje u atmosferi |
|---|---|---|---|---|
| −2 | Sumporovodik | $H_2S$ | H−S−H | Plin |
| | Dimetil sulfid (DMS) | $CH_3SCH_3$ | $CH_3-S-CH_3$ | Plin |
| | Ugljikov disulfid | $CS_2$ | S=C=S | Plin |
| | Karbonilni sulfid | OCS | O=C=S | Plin |
| | Metiltiol | $CH_3SH$ | $CH_3-S-H$ | Plin |
| −1 | Dimetil disulfid | $CH_3SSCH_3$ | $CH_3-S-S-CH_3$ | Plin |
| 0 | Dimetil sulfoksid | $CH_3SOCH_3$ |  | Plin |
| 4 | Sumporov dioksid | $SO_2$ | O=S=O | Plin |
| | | $SO_2 \cdot H_2O$ | | Tekuće |
| | Disulfitni ion | $HSO_3^-$ | | Tekuće |
| | Sulfitni ion | $SO_3^{2-}$ | | Tekuće |
| 6 | Sumporna kiselina | $H_2SO_4$ |  | Aerosol |
| | Disulfatni ion | $HSO_4^-$ |  | Tekuće/aerosol |
| | Sulfatni ion | $SO_4^{2-}$ |  | |
| | Metilsumporasta kiselina | $CH_3SO_3H$ |  | Plin/aerosol |
| | Dimetilsulfon | $CH_3SO_2CH_3$ |  | Plin |
| | Hidroksimetil sumporasta kiselina (HMSA) | $HOCH_2SO_3H$ |  | Tekuće |

Najvažniji proces uklanjanja $H_2S$ iz troposfere uključuje reakcije s hidroksidnim radikalima:

$$H_2S + OH^{\bullet} \rightarrow SH^{\bullet} + H_2O \qquad (2.30.)$$

Prema ovoj reakciji, atmosferski vijek $H_2S$ je oko 70 h, a SH radikal prolazi niz reakcija koje dovode do nastanka $SO_2$. $CH_3SCH_3$ (dimetilsulfid, DMS) je dominantan sumporov spoj kojeg stvaraju morski fitoplanktoni. On se putem granične površine mora i zraka prenosi u atmosferu. Pretvorba DMS i $CS_2$ u atmosferi su, uz izravne emisije s površine, glavni izvor karbonilnog sulfida (OCS) – jedinog sumporovog spoja koji, uz $SO_2$, ulazi u stratosferu. U stratosferi OCS fotolizom i oksidacijom stvara $SO_2$ i sulfatne aerosole. Sumprov dioksid je otrovan plin nadražujućeg, neugodnog i bockajućeg mirisa koji nastaje izgaranjem sumpora s kisikom iz zraka. Životni vijek sumporovog dioksida iznosi oko tjedan dana.

$$2\ SO_2 + O_2 \rightarrow SO_3 \qquad (2.31.)$$

$SO_2$ ima jaku tendenciju reagirati s kisikom iz zraka dajući $SO_3$. Ova reakcija je gotovo zanemariva kao izvor atmosferskog $SO_3$ zbog male brzine reakcije bez prisustva katalizatora u plinovitoj fazi. Dominantne reakcije $SO_2$ su one s hidroksilnim radikalima, nakon koje slijedi regeneracija $HO_2$ radikala.[2]

$$SO_2 + OH^{\bullet} + M \rightarrow HOSO_2^{\bullet} + M \qquad (2.32.)$$

$$HOSO_2^{\bullet} + O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + SO_3 \qquad (2.33.)$$

Sumporov trioksid se brzo prevodi u sumpornu kiselinu, uz prisutnost vodene pare.

$$SO_3 + H_2O + M \rightarrow H_2SO_4 + M \qquad (2.34.)$$

### 2.4.4. Lebdeće čestice

Jedni od polutanata koji predstavljaju ozbiljniju opasnost za ljudsko zdravlje su lebdeće čestice. Aerosoli ili lebdeće čestice (PM, eng. *Particulate Matter*) su tvari koje su u obliku krutina ili tekućina raspršene u zraku, najviše u nižim dijelovima troposfere. Dijele se prema svom aerodinamičkom promjeru. Čestice promjera oko 100 μm unose se u organizam putem disanja kroz nos i usta. $PM_{10}$ ili fine čestice (1 – 10 μm) zovu se još i torakalne zbog prodiranja u dublje dijelove dišnog sustava, uglavnom se raznose vjetrom, a nalaze se u obliku morske soli, prašine, krhotina i sl. Čestice manje od 4 μm nazivaju se još i respiratorne i one lako prodiru direktno u dišni sustav sve do krvi. Postoje i čestice manje od 2,5 μm te ultrafine čestice. Promjer ultrafinih čestica je manji od 1 μm, nastaju kondenzacijom plinova u atmosferi. Ove čestice predstavljaju izvor moguće štete za ljudski organizam zbog nemogućnosti detekcije usljed njihovih vrlo malih dimenzija, a također nije moguće konstantno pratiti točan kemijski sastav. Lebdeće čestice se najčešće sastoje od nitrata, sulfata, elementarnog ugljika i raznih metala. Sagorijevanje tvari je jedan od značajnijih izvora emisije finih čestica. One imaju sposobnost raspršenja svjetlosti mijenjajući smjer zraka svjetlosti bez apsorpcije samog zračenja. Posljedica toga je ograničena vidljivost u atmosferi. Lebdeće čestice se mogu ukloniti iz atmosfere na dva načina: suhom ili mokrom depozicijom. Suha depozicija na Zemljinu površinu se događa kada čestice padaju, pri čemu njihova temperatura raste, a volumen opada. Mokra depozicija odnosi se na pripajanje kapljica koje stvaraju oblaci. Pri velikoj relativnoj vlažnosti zraka, lebdeće čestice apsorbiraju vodu što uzrokuje rast volumena lebdećih čestica. U procesu raspršenja svjetlosti, povećani volumen uzrokuje slabiji vizualni doseg tj. dolazi do zamagljenosti zraka. Neki od aerosolnih sustava su prašina, magla, dim, izmaglica, smog, čađa itd.[2,11]

### 2.4.5. Ozon

Ozon je 1840.godine otkrio njemački znanstvenik Schönbein, pomoću papirne ″mokre″ metode, s papirom impregniranim škrobom[10] što je kasnije nazvano Schönbeinov test. Metoda se temelji na prolasku uzorka plina kroz bezbojnu vodenu otopinu kalijeva jodida, pri čemu se jodid oksidira u jod:

$$2\ H^+ + 2\ I^- + O_3 \rightarrow I_2 + O_2 + H_2O \qquad (2.35.)$$

Kao što je već navedeno, ozon je jedna od najznačajnijih molekula stratosfere, čiji se jedan sloj i naziva ozonosfera. Apsorpcijom ultraljubičastog zračenja ozon štiti život na Zemlji. Ozon se svrstava u stakleničke plinove jer i apsorbira i emitira ultraljubičasto zračenje. U nižoj troposferi ozon može nastati samo apsorpcijom vidljivog zračenja. U područjima gdje uslijed izgaranja ima dovoljno dušikovih oksida, od kojih dušikov dioksid apsorbira u vidljivom dijelu spektra, dolazi do fotolize uz oslobađanje atoma kisika, koji u idućem stupnju u reakciji s molekularnim kisikom tvori ozon.[2]

Nizom kemijskih i fotokemijskih reakcija u atmosferi, nastali su nepovoljni uvjeti za život ljudi[12]. Udisanjem ozon dolazi u kontakt sa sluznicom respiratornog sustava što oštećuje epitel te kao posljedica nastaju upalni procesi i povećava se osjetljivost na alergene[13]. Ozon može dovesti i do oštećenja plućnog tkiva u ljudi[14]. Istraživanja su pokazala kako ozon oštećuje i DNA u ljudskim stanicama,[10] a posebno oštećuje baze gvanin i citozin[15]. Ozon štetno djeluje i na prinos i pigmentaciju biljaka stablašica[16], posebno na pojedine vrste kao što su krumpir[17,18], rajčica[19], duhan[20,21], breza i smreka[22]. Zamijećeni su i razni efekti na materijalima kao što je guma[23,24] (ozon djeluje na elastičnost gume tako da se veže na nezasićene veze između ugljika koji grade gumu).

Za praćenje i predviđanje ozona potrebno je razumjeti ne samo molekulu ozona nego i uvjete koji doprinose njegovom formiranju jer je koncentracija ozona u zraku snažno povezana s meteorološkim uvjetima[25].

## 2.5. Meteorološki utjecaji

Koncentracije ozona ne ovise samo o emisijama prekursora ozona već i o meteorološkim uvjetima. Meteorologija je znanstvena disciplina koja proučava atmosferu, njeno gibanje i pojave. Atmosferski zrak se neprestano giba zbog promjenjivih parametara poput relativne vlažnosti i temperature. Meteorološki aspekti su usko vezani s kvalitetom zraka, koja ovisi o brojnim čimbenicima: emisiji primarnih polutanata, stvaranju sekundarnih polutanata, njihovom prijenosu s jednog mjesta na drugo te o njihovom uklanjanju iz atmosfere. Polutanti su često antropogenog podrijetla, ali zapravo su meteorološki uvjeti ti koji određuju razmjer, mjesto i vrijeme prouzrokovanih problema. Miješanje zraka ili polutanata ovisi o promjeni temperature s visinom i brzini vjetra. Pri stabilnim atmosferskim uvjetima i brzini vjetra jednakoj nuli, dolazi do sporog vertikalnog miješanja zraka s polutantima sa čišćim zrakom iz viših dijelova graničnog sloja atmosfere. Vertikalno miješanje zraka izravno je povezano s promjenama temperature u odnosu na visinu u atmosferi. S obzirom da se čestice podižu u atmosferi, one dolaze u predjele s nižim tlakom. Čestice se u takvom okruženju usporavaju i smanjuje im se temperatura. Stoga se zrak prilikom uzdizanja u atmosferu širi i hladi. U suprotnom, kada čestice padaju, njihova temperatura raste, a volumen zraka se smanjuje[2].

Koncentracija ozona u troposferi raste prolaskom sporih sustava visokog tlaka u atmosferi kojeg prate slabi vjetrovi. Pri tome dolazi do gomilanja onečišćenih tvari u prizemnom sloju zbog slabog vertikalnog miješanja jer je hladan zrak ispod toplog. Takve pojave završavaju prolaskom hladne fronte koja donosi svježiji i čišći zrak[26]. Brojna dugogodišnja mjerenja su pokazala povezanost između temperature i koncentracije ozona, odnosno da su više vrijednosti ozona izmjerene pri višim temperaturama[27]. Epizode povišenih razina ozona nastupaju u razdobljima toplog i sunčanog vremena. Meteorološki se to može objasniti vezom između temperature i pojačanog Sunčevog zračenja što dovodi do usporenog vertikalnog miješanja i pojave povišenih koncentracija ozona. Kemijski gledano, kod povišene temperature povećava se emisija prirodnih i antropogenih hlapljivih ugljikovodika što vodi bržem nastajanju ozona. Koncentracije ozona postaju posebno visoke u područjima gdje se značajne emisije prekursora ozona kombiniraju sa stagnacijskim meteorološkim uvjetima tijekom ljeta, kada su prisutna visoka insolacija i visoke temperature[28].

## 2.6. Obrada rezultata mjerenja

### 2.6.1. Analiza raspodjele mjerenih podataka

Satni prosjeci su najčešći način izražavanja mjerenih koncentracija atmosferskih plinova.

Statističke metode koje su relativno neosjetljive na oblik razdiobe zovu se robusna statistika. Jedna od tih metoda za uspoređivanje različitih i često nepravilnih razdioba temelji se na kvantilima. Kvantili se definiraju kao inverzna funkcija kumulativne razdiobe vjerojatnosti. Pri opisivanju kvantilima sve mjerene vrijednosti populacije poredaju se po veličini u rastućem nizu.

Kvantil ranga $p$ označen kao $x_p$ definiran je izrazom $\Phi(x_p) = p$, gdje je $\Phi(x)$ kumulativna razdioba vjerojatnosti. Kvantil je inverzna funkcija $\Phi(x)$. Kvantil predstavlja vrijednost $x$ ispod koje leži udio $p$ ukupne populacije. Iz toga kvantil ranga 0,3 je vrijednost varijable ispod koje se nalazi 30 % svih vrijednosti. Često korišteni kvantili imaju posebne nazive:

| rang | |
|---|---|
| $p = 0{,}98$ | percentil |
| $p = 0{,}95$ | percentil |
| $p = 0{,}75$ | treći kvartil |
| $p = 0{,}50$ | medijan |
| $p = 0{,}25$ | prvi kvartil |
| $p = 0{,}10$ | decil |
| $p = 0{,}01$ | percentil |

Za ocjenu kakvoće zraka najznačajniji su 0,95 i 0,98 percentili. Uz određeni vremenski period u kojem se kontinuirano pratila koncentracija ozona na jednom mjernom mjestu statistički se obrađuju satni prosjeci. Razdoblje od $N$ dana, obuhvaća 24 skupa podataka sa po $N$ članova (svaki je satni prosjek koncentracija ozona), koji će se poredati u rastućem nizu i kojima će se pridružiti odgovarajući percentili, već prema određenom rangu kvantila tijekom obrade podataka.[29]

Za uređeni niz podataka računaju se podatci za dijagram s pravokutnikom (eng. box and whiskers plot); minimum (min), prvi kvartil (25 %), medijan (50 %), treći kvartil (75

%), maksimum (max). Podatci su izračunati za svaki pojedini sat u svim danima u mjernom periodu.

### 2.6.2. Multivariantne metode

Rezultati mjerenja koncentracije ozona mogu se uspoređivati s meteorološkim parametrima, odnosno promatra se njihova međusobna povezanost. Različiti modeli multivariantne analize kao što su regresijska analiza i analiza glavnih komponenata često se primjenjuju u atmosferskoj kemiji za proučavanje relacija, upotrebljivosti i značajnosti brojnih varijabli, koje mogu biti međusobno ovisne ili neovisne, ali u pravilu su kompleksno vezane.[30-35]

#### 2.6.2.1. Analiza glavnih komponenata

Velik broj podataka nekog mjerenja može se smjestiti u matricu $X$ kao stupčani ili redčani vektori te se linearnom kombinacijom komponenata rekonstruiraju i reduciraju polazni podatci. Izlazni podatci su relevantni i klasifikacija je jednostavnija, često su dvije ili tri glavne komponente potrebne za donošenje zaključka, odnosno one su ključ veze između polaznih podataka. Analizom glavnih komponenata (eng. Principal-components analysis, PCA) nastaje niz značajnih glavnih komponenti kojih je puno manje od izvorišnih podataka ($PC_1$, $PC_2$, ..,$PC_i$).

$$PC_i = l_{1i}X_1 + l_{2i}X_2 + ... + l_{ni}X_n$$

Gdje je $PC_i$ i-ta glavna komponenta, a $l_{ni}$ podatci promatrane varijable $X_n$

Novi skup podataka prikazuje se u novom koordinatnom sustavu koji pokazuje povezanost glavnih komponenti. Korelacija i važnost varijabli je određena iz baze podataka. Značajne varijable grade model glavnih komponenata.

### 2.6.2.2. Regresijska analiza

Različite metode korištene za analizu ovisnosti koncentracije ozona o meteorološkim uvjetima temelje se na regresiji. Linearna regresija jedna je od često korištenih metoda za predviđanje ovisnosti koncentracije ozona (zavisne ili odzivne varijable) o nezavisnim meteorološkim parametrima i različitim atmosferskim polutantima (nezavisne varijable) te se može prikazati jednadžbom:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^{n} b_i x_i + \varepsilon$$

Gdje je $b_i$ koeficijent regresije (često se procjenjuje metodom najmanjih kvadrata), $x_i$ je eksplanatorna varijabla (prediktor) i ε je stohastička pogreška povezana s regresijom.

# 3. Eksperimentalni dio

## 3.1. Postupak mjerenja koncentracije ozona

Mjerenje ozona izvodi se s pomoću fotometrijskih mjerenja pri čemu se koristi intenzivna apsorpcijska vrpca ozona pri 253,7 nm. Za izvor zračenja najčešće se upotrebljava niskotlačna živina lampa. Prilikom mjerenja potreban je i odgovarajući filtar za uklanjanje zračenja valne duljine od 185 nm, koje bi moglo dovesti do stvaranja ozona u uzorku zraka. Za detekciju zračenja upotrebljava se CsTe fotokatoda koja se sastoji od tankog sloja poluprozirnog CsTe nanesenog na prozor od magnezijevog fluorida, koja emitira fotone pri dodiru s ultraljubičastom svjetlosti.

Spektrofotometrijska mjerenja koncentracije temelje se na Lambert-Beer-ovoj jednadžbi. Koeficijent apsorpcije ozona na toj valnoj duljini iznosi $308 \pm 4$ $cm^{-1}$ $atm^{-1}$ pri temperaturi od 273,15 K i tlaku odo 101325 Pa. Sastav uzorka zraka s obzirom na ozon iskazuje se volumnim udjelima (ppb, eng. ″parts per billion″) ili masenom koncentracijom ($\mu g\ m^{-3}$). To su uobičajene veličine za prikazivanje udjela mikrosastojaka atmosfere.

Kako bi se izbjegle promjene u intenzitetu zračenja lampe, svako mjerenje izvodi se u dva ciklusa, radno i kontrolno mjerenje, koja instrument izvodi automatski. Prilikom atmosferskih mjerenja potrebna je kalibracija, jer nije moguće imati iste eksperimentalne uvjete prilikom ponavljanja eksperimenta. Zbog toga se koristi stabilni generator ozona, pri čemu se dio ozona uvodi u UV fotometar, koji koristi Lambert-Beer-ovu jednadžbu uz korekciju temperature i tlaka i mjeri koncentraciju ozona. Pri tome se dobije tzv. primarni standard za ozon. Mjerni instrument se redovito provjerava i kalibrira. Za kalibraciju se koristi standardni ozonski fotometar.

## 3.2. Opis mjerne postaje

Na krajnjem sjeveroistoku Hrvatske nalazi se Kopački rit, najstariji proglašen Park prirode u Hrvatskoj. To poplavno područje nastalo je djelovanjem rijeka Dunava i Drave. Park prirode pripada Baranji i u sastavu je Osječko-baranjske županije, a nalazi se na ravničarskom dijelu između državne granice s Republikom Mađarskom te rijeka Drave i Dunava. Područje prirodnog močvarnog rezervata Kopačkog rita zemljopisno se prostire između 45º 32' i 45º 47' sjeverne geografske širine te 18º 45' i 18º 59' istočne geografske dužine. Nadmorske visine Parka prirode kreću se od 78 m do 86 m. Park prirode Kopački rit okružen je značajnim poplavnim površinama poput Batine na sjeveru, Bijelog Brda na jugu i Donjeg Miholjca na zapadu.

Danas se na području Parka prirode nalaze dva manja naselja, Kozjak i Tikveš te istočni dio naselja Podunavlja. Sva tri naselja izgrađena su s primarno stambenom namjenom u službi održavanja područja Kopačkog rita. Sjeverno od Kopačkog rita nalaze se brojna naselja: Bilje, Kopačevo, Vardarac, Lug, Grabovac, Kneževi Vinogradi, Suza, Zmajevac, Batina i Zlatna Greda. Sva spomenuta naselja su ruralna, osim Bilja koje je jače urbanizirano naselje. Jugozapadno od Parka prirode, na desnoj obali Drave, nalazi se najveći slavonski grad, Osijek. Prema jugu i jugoistoku su naselja Nemetin, Sarvaš, Bijelo Brdo i Aljmaš. Sva ova naselja nalaze se na udaljenosti do 5,0 km zračne linije od Parka prirode.

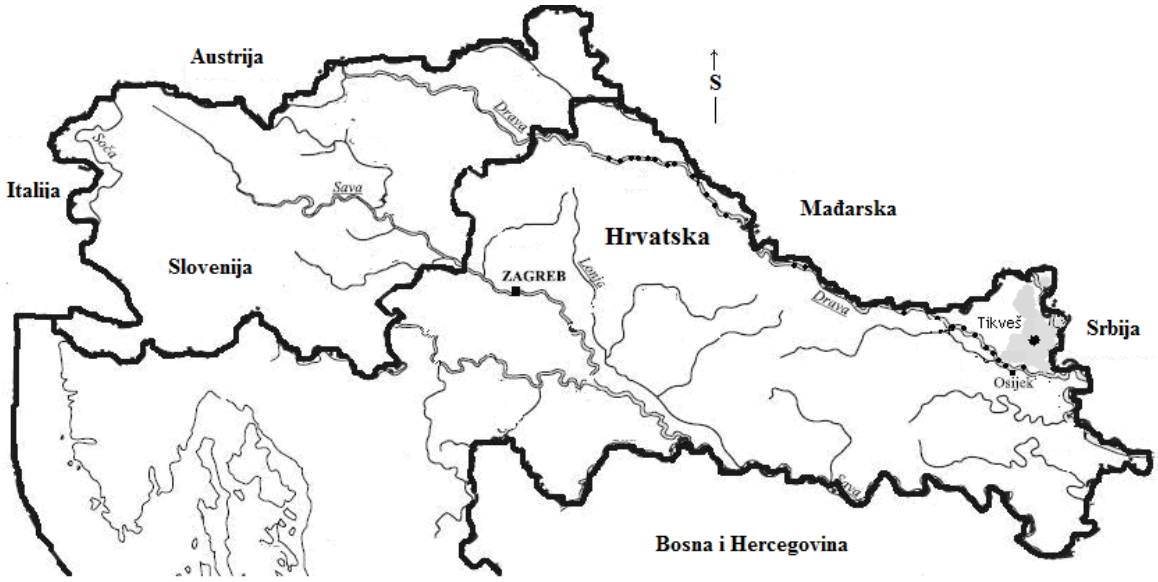
Izgled cijelog Kopačkog rita ovisi o dinamici djelovanja vode, kako same rijeke, tako i poplavnih voda koje poplavljuju područje. Unatoč jednoličnom nizinskom izgledu područja Parka prirode, reljefna struktura Kopačkog rita vrlo je složena i zanimljiva. Najviše se ističu jezera, velike udubine trajno ispunjene vodom. Od jezera u Parku prirode najpoznatije je ono najveće, Kopačko jezero. Uz jezera, u Kopačkom ritu postoje i povremeno poplavljene površine, takozvane bare te udubine u kojima struji voda, a koje se nazivaju kanali i fokovi. Fokovi služe za punjenje i pražnjenje bara, a zbog toga su često bili umjetno produbljivani.

Kopački rit je fenomen prirode. Unutrašnja delta Dunava i Drave je jedinstvena pojava u Europi te ovom području daje svjetski značaj.

Automatska mjerna postaja u vlasništvu Ministarstva zaštite okoliša i prirode, smještena je u Tikvešu u Parku prirode Kopački rit. To je ruralna postaja s geografskim koordinatama 45º 42' sjeverne geografske širine i 18º 50' istočne geografske dužine, na 83 m nadmorske visine.



Slika 3.1. Mjerna postaja u Tikvešu




Slika 3.2. Lokacija mjerne postaje (•)



Slika 3.3. Park prirode Kopački rit

## 3.3. Mjerenje, sakupljanje i obrada podataka

Korišten je automatski analizator ″Teledyne API 400E UV photometric $O_3$ analyser″ koji je u vlasništvu Ministarstva zaštite okoliša i prirode. Instrument radi na osnovi mjernih principa referentnih metoda. Mjerni sustavi povezani su direktnom vezom putem ADSL linije Internet vezom s bazama podataka u laboratorijima DHMZ (Državnog hidrometeorološkog zavoda) i Ekonerg (Instituta za energetiku i zaštitu okoliša) i pomoću sustava prikupljaju i šalju podatake. Prikupljeni podatci se na mjernim postajama pohranjuju u dvije razine korisnički definiranih srednjih vrijednosti s dodatkom eventualnih popratnih oznaka koje označavaju status provjere odziva uređaja, održavanje ili dijagnosticiranu pogrešku na uređaju. Instrument bilježi koncentraciju ozona svake minute i podatke vodi do sakupljača podataka, tzv. ″data logger″. U ″data logger″ se spremaju meteorološki parametri koji se povezuju ovisno o vrsti senzora. Osim satnih srednjih vrijednosti onečišćujućih tvari, u ″data logger″ se spremaju i odzivi analizatora te njihova relativna usporedba s postavljenim vrijednostima i statusi uzorkivača čestice čime je osigurano i redovito praćenje njihovog rada.

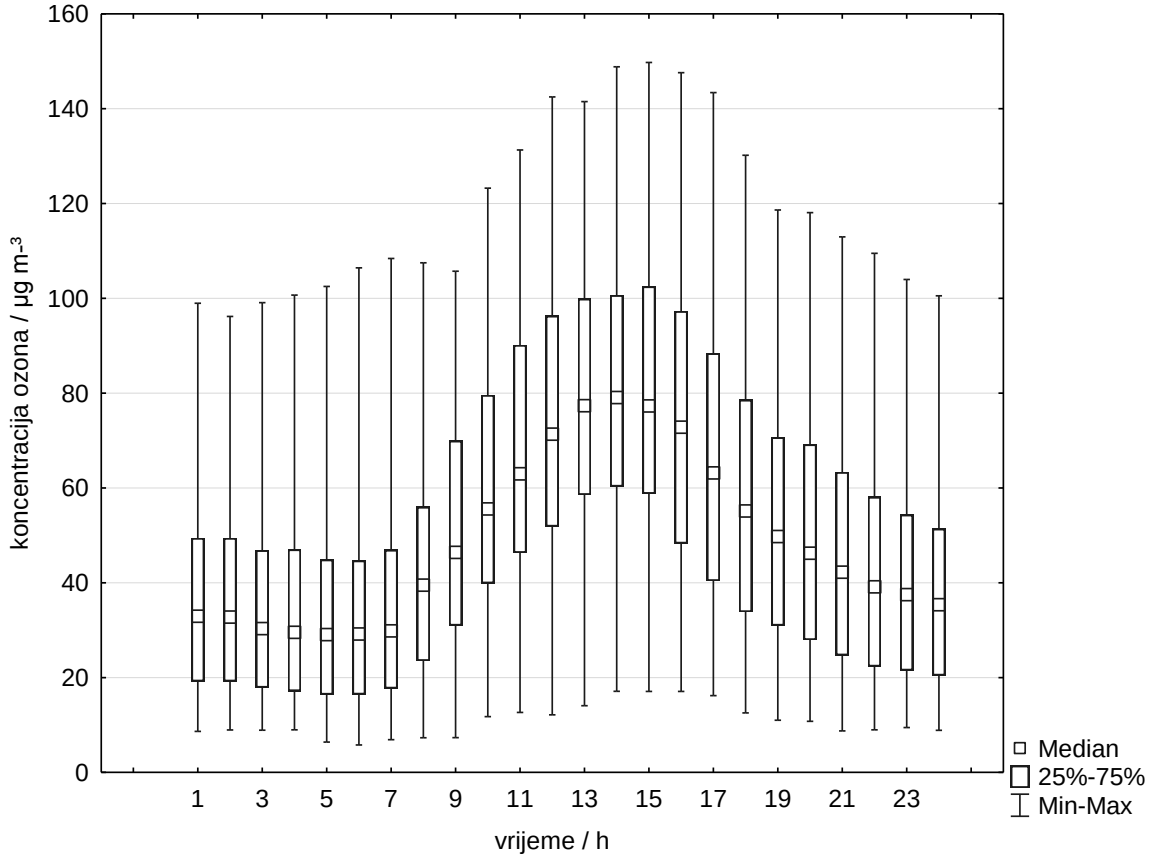
Nakon što su mjereni podatci prenešeni s mjernog instrumenta na računalo, potrebno je napraviti inicijalizaciju memorijskog modula. Tako dobiveni, neobrađeni podatci sastojali su se od kolona koje uključuju redni broj, sate, minute, dane, mjesece, godinu te izmjerene vrijednosti. Podatci se usrednjavaju na satni prosjek.

Kako bi se podatci analizirali, potrebno ih je unijeti u odgovarajući program za obradu podataka. U ovom slučaju korišten je Excel. U programu Excela korištene su Excelove Macro tablice iz kojih se podatci mogu pretvoriti u različite formate jednosatnih prosjeka. Za analizu podataka korišteni su komercijalni programi Statistica i Origin.

# 4. Rezultati i rasprava

## 4.1. Koncentracije ozona

Izmjerene koncentracije ozona preračunavaju se u satne prosjeke. Statističkom obradom preračunatih satnih vrijednosti dobiju se podatci za dijagram s pravokutnikom (eng. box and whiskers plot). Ovim dijagramom prikazan je dnevni hod koncentracija ozona. Autokorelacijski dijagram pokazuje ponavljanje podataka nakon 24 h.

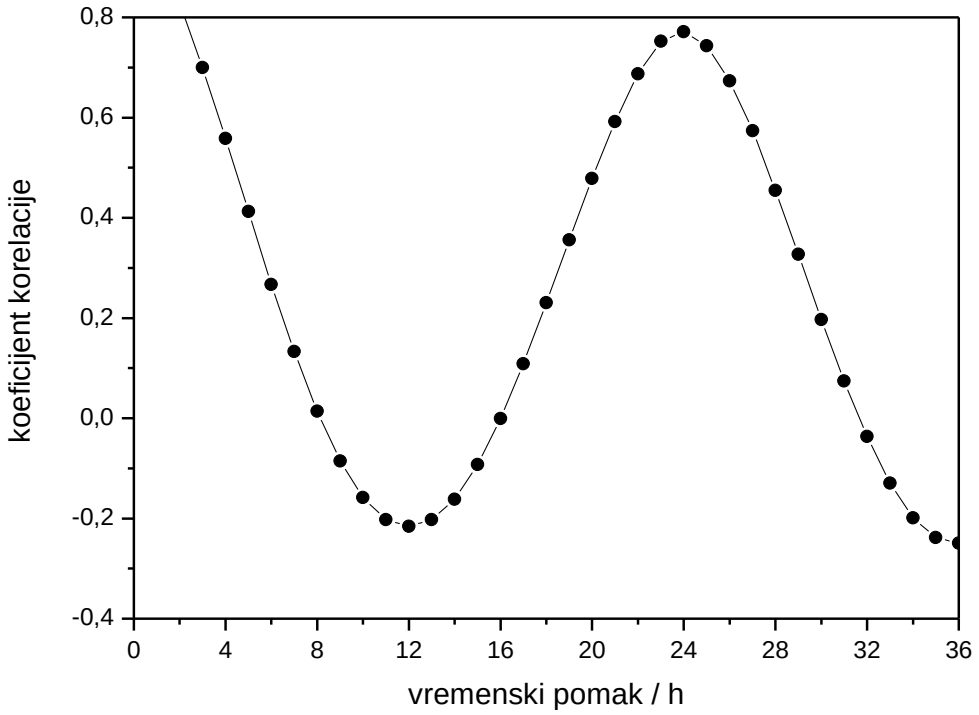



Slika 4.1. Dnevni hod ozona za mjereni period u Parku prirode Kopački rit prikazan s pomoću dijagrama s pravokutnikom

Na slici 4.1. vidljivo je da dnevni hod ozona prikazan u ovisnosti koncentracije ozona o vremenu ima jutarnji minimum i podnevni maksimum. Najniže vrijednosti izmjerene su u jutarnjim satima od 5 do 8 h, a najviše u poslijepodnevnim satima od 14 do 16 h. Dobiveni podatci potvrđuju nastanak ozona pri većem intenzitetu Sunčeve svjetlosti

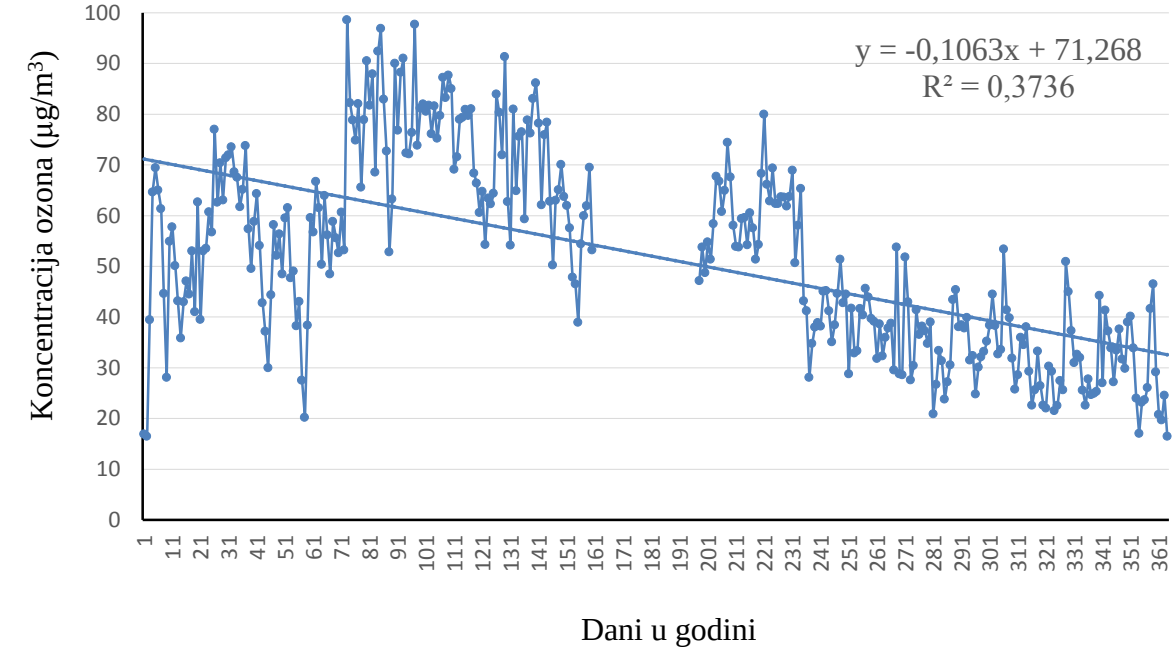
kao i višoj temperaturi što potiče fotokemijske reakcije kojima se ozon stvara. Razlike u dnevnom hodu ozona uvjetovane su i određenim godišnjim dobima. Tako je ljeti izraženija razlika vrijednosti minimuma i maksimuma između dana i noći zbog intenzivnijeg Sunčevog zračenja radi kojeg se fotokemijske reakcije lakše odvijaju, dok su zimi razlike manje pa dnevni hod nije posebno izražen.

Autokorelacijska funkcija[36] definira linearnu ovisnost sukcesivnih vrijednosti podataka unutar vremenskog niza ovisno o njihovom vremenskom odmaku. Metoda se temelji na uspoređivanju vremenske serije same sa sobom uz diskretno povećanje vremenskog odmaka, pri čemu se računa koeficijent autokorelacije za pojedine vremenske odmake. Prikaz autokorelacijskog koeficijenta izmjerenih podataka s jednakim podatcima za određeni broj sati ukazuje na pojavu periodičnosti podataka tijekom 24 sata (slika 4.2.).




Slika 4.2. Autokorelacijski dijagram za cijelo mjereno razdoblje u Tikvešu

Na osnovi dobivenih podataka napravljen je dijagram koji pokazuje kako se mijenjaju koncentracije ozona kroz 2013. godinu. Dijagram godišnjeg ciklusa ozona dan je na slici 4.3. i prikazuje prosječne dnevne vrijednosti koncentracija ozona. Najviše koncentracije ozona izmjerene su tijekom proljetnih i ljetnih mjeseci. Vidljivo je da ozon ima svoj godišnji ciklus. Najveće koncentracije ozona su u proljeće, a potom opadaju. To je zato jer se tijekom zime ozon akumulira te dostiže svoj maksimum u proljeće kada je jače Sunčevo zračenje i dolazi do porasta koncentracije ozona čemu doprinose fotokemijske reakcije. Najmanje koncentracije ozona su u jesen.

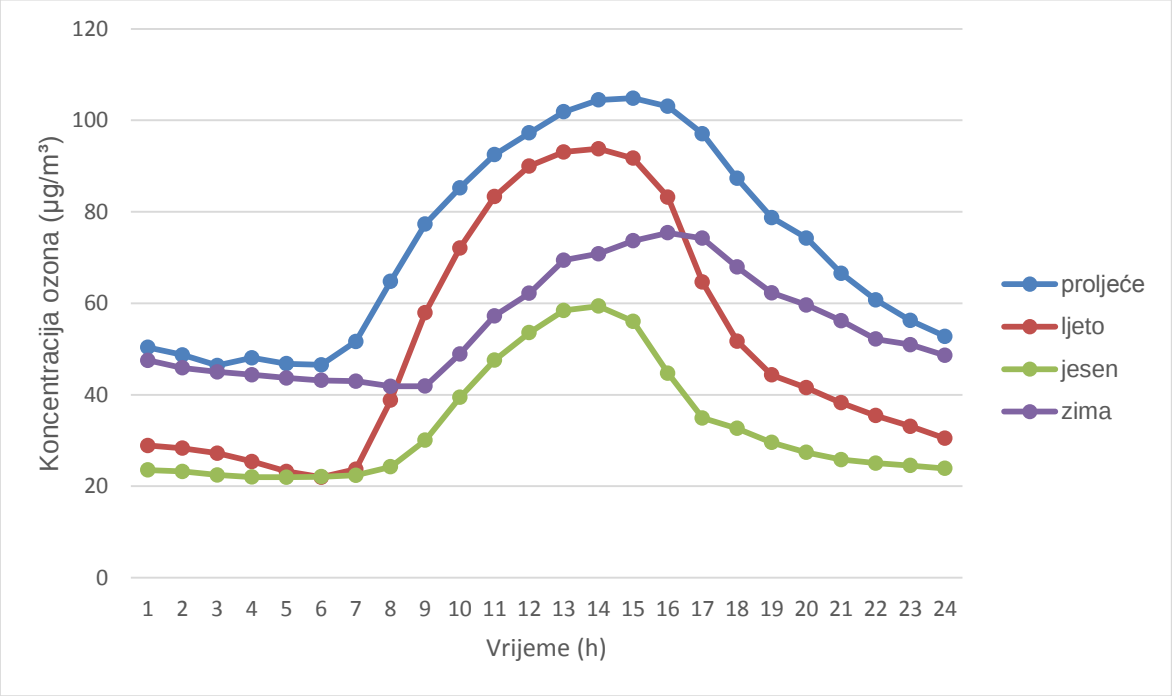



Slika 4.3. Prosječne dnevne vrijednosti koncentracija ozona i linija linearne regresije s parametrima pravca za Tikveš

$R^2$ naziva se koeficijent determinacije i specifičan je pokazatelj reprezentativnosti regresije. Što je koeficijent determinacije bliži jedinici, to je model reprezentativniji.

Pozitivna vrijednost R pokazuje da su x i y varijable u pozitivnoj korelaciji te se y linearno povećava kako se povećava x, i obrnuto.

Slika 4.4. prikazuje dnevni hod prosječnih satnih koncentracija ozona tijekom godišnjih doba 2013. godine. Najveće razlike između niskih i visokih koncentracija su tijekom ljeta čemu doprinose fotokemijske reakcije nastajanja ozona tijekom dnevnih sati i razaranja ozona tijekom noćnih sati. Dnevni hod koncentracija ozona tijekom proljeća ima najviše vrijednosti s obzirom na dnevni hod ostalih godišnjih doba što potvrđuje ″godišnji ciklus ozona″. Tijekom jeseni prosječne satne vrijednosti koncentracija ozona su najniže, jer je smanjen intenzitet Sunčevog zračenja kao i doprinos biogenih VOC, koji su prekursori ozona.




Slika 4.4. Prosječna ovisnost koncentracije ozona tijekom dana za sva godišnja doba za 2013. godinu

Na temelju članka 30. stavaka 1. i 2. Zakona o zaštiti zraka (»Narodne novine«, broj 178/2004), Vlada Republike Hrvatske je na sjednici održanoj 3. studenog 2005. godine donijela uredbu o ozonu u zraku prema kojoj je AOT 40 (Accumulated Ozone Exposure over a Threshold of 40 Parts Per Billion) parametar, izražen u $\mu g/m^3 \cdot h$, koji označava zbroj razlika između jednosatnih koncentracija viših od 80 $\mu g/m^3$ (=40 ppb) i 80 $\mu g/m^3$ tijekom određenog razdoblja, uzimajući u obzir samo jednosatne vrijednosti izmjerene svakog dana između 8:00 i 22:00 po srednjeeuropskom vremenu; od 1. svibnja do 31. srpnja svake godine za zaštitu vegetacije i od 1. travnja do 30. rujna za zaštitu šuma.

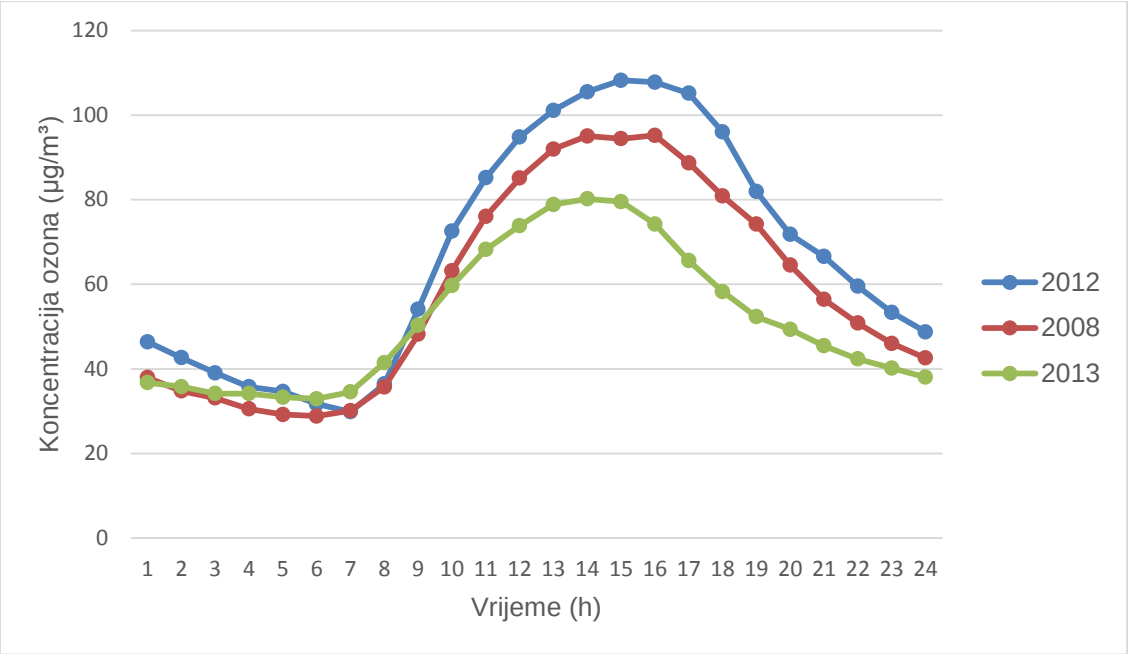
Granična vrijednost AOT40 za zaštitu šuma iznosi 20 000 $\mu g/m^3 \cdot h$, a AOT40 za zaštitu vegetacije 18 000 $\mu g/m^3 \cdot h$.

Iz tablice 4.1. vidljivo je da izračunate vrijednosti AOT40 za zaštitu šuma tijekom 2008.[37] i 2013. godine prelaze granične vrijednosti dok izračunate vrijednosti AOT40 za zaštitu vegetacije ne prelaze granične vrijednosti ni za jednu promatranu godinu.

Tablica 4.1. Usporedba vrijednosti AOT40 za 2008., 2012. i 2013. godinu

| Tikveš | AOT40(šume)/$\mu g/m^3 \cdot h$ | AOT40(vegetacija)/$\mu g/m^3 \cdot h$ |
|---|---|---|
| 2008 | 21382 | 15132 |
| 2012 | 19610 | 15255 |
| 2013 | 21415 | 14842 |

Prvi puta koncentracija ozona u zraku u Kopačkom ritu mjerena je 2008. godine[37], a zatim četiri godine kasnije. Na koncentracije ozona u troposferi utječu i meteorološki parametri (temperatura zraka, Sunčevo zračenje, relativna vlažnost zraka, brzina i smjer vjetra) pa uzrok različitim prosječnim koncentracijama[37] može biti meteorološki utjecaj (Slika 4.5.).

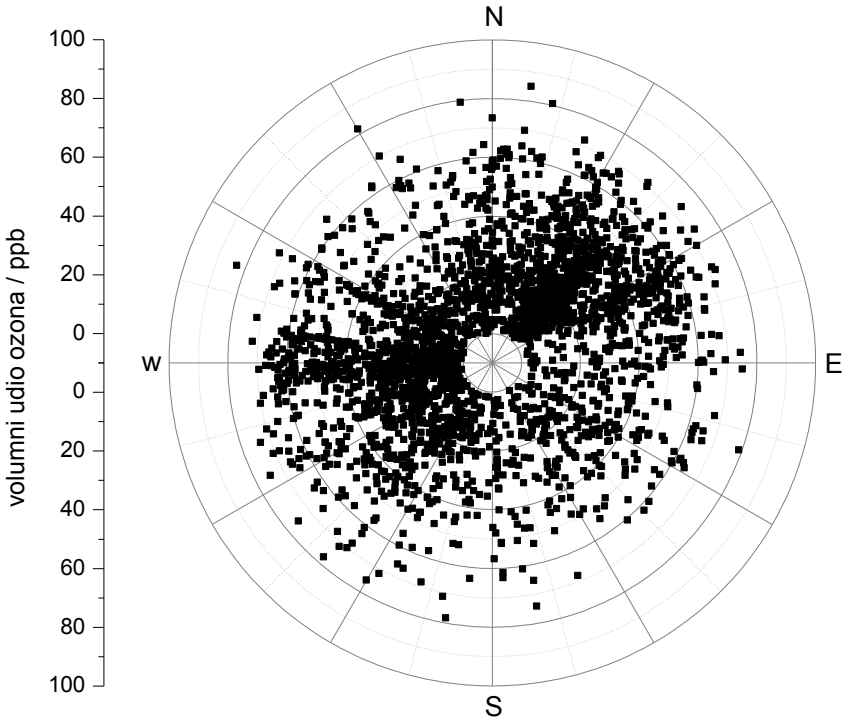



Slika 4.5. Prosječna ovisnost koncentracije ozona u Tikvešu mjerenih tijekom 2008.[37], 2012. i 2013. godine

## 4.2. Koncentracije ozona i meteorološki parametri

Koncentracija ozona može se uspoređivati s nekim meteorološkim parametrima kako bi se utvrdila moguća međusobna korelacija. Podatci o meteorološkim parametrima za 2013. godinu dobiveni su od Ministarstva zaštite okoliša i prirode. Pomoću satnih prosjeka volumnog udjela ili koncentracija ozona može se dobiti statistički profil satnih koncentracija ozona u ovisnosti o smjeru vjetra.

Na slici 4.6. prikazana je ovisnost volumnog udjela ozona o smjeru vjetra u mjerenom vremenskom periodu za Park prirode Kopački rit. Prema dobivenoj analizi podataka može se uočiti da je koncentracija ozona gotovo ista za sve smjerove vjetra odnosno da nema specifičnog smjera vjetra koji bi mogao utjecati na koncentraciju ozona.

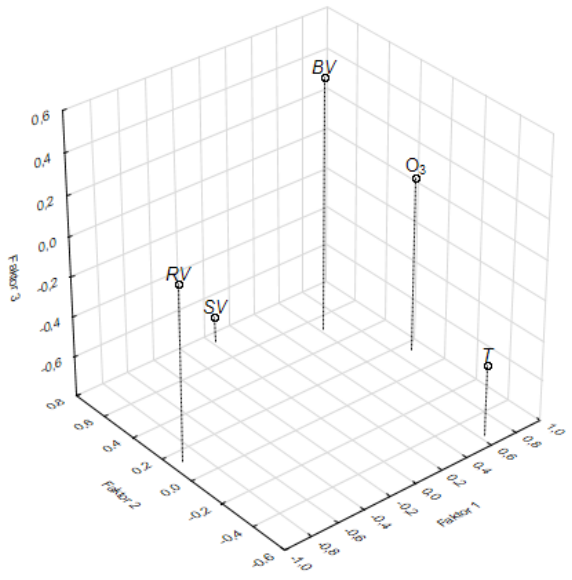



Slika 4.6. Ovisnost volumnog udjela ozona o smjeru vjetra

Analizom glavnih komponenata i računanjem koeficijenta korelacije (smjera vjetra, brzine vjetra, relativne vlažnosti i temperature) moguće je utvrđivanje međusobne povezanosti ozona s meteorološkim parametrima (Slika 4.7., Tablica 4.2.). Ovom analizom koordinatni sustav prikazuje povezanost glavnih komponenti. Iz dobivenih podataka može se zaključiti da je ozon u pozitivnoj korelaciji s temperaturom i brzinom vjetra, a u negativnoj korelaciji s relativnom vlažnosti, dok nema posebnog utjecaja smjera vjetra. Ove korelacije objašnjavaju se stvaranjem ozona fotokemijskim reakcijama u prisustvu Sunčeve svjetlosti koja je intenzivnija u toplijim mjesecima tijekom godine kada su i same temperature zraka povišene. Tijekom hladnijih mjeseci prisutno je mnogo vlage uz nižu temperaturu zraka što, uz izostanak sunčanih razdoblja, ukazuje na manje koncentracije ozona.

Tablica 4.2. Koeficijenti korelacije satnih vrijednosti koncentracija ozona i meteoroloških parametara izmjerenih u Tikvešu 2013. godine ($p<0.05$, $N$=6730)

| | $\bar{x}$ | σ | *Temperatura (t)* | *Relativna vlažnost (RV)* | *Brzina vjetra (BV)* | *Smjer vjetra (SV)* | $O_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ***t/°C*** | 10,67 | 8,75 | 1,00 | **-0,60** | 0,03 | -0,08 | **0,39** |
| ***RV/%*** | 82,14 | 17,81 | | 1,00 | **-0,42** | 0,03 | **-0,77** |
| ***BV/m/s*** | 0,79 | 0,52 | | | 1,00 | 0,08 | **0,58** |
| ***SV/°*** | 172,38 | 59,17 | | | | 1,00 | 0,06 |
| **$O_3$/µg/m$^3$** | 51,64 | 29,45 | | | | | 1,00 |




Slika 4.7. Trodimenzijski grafički prikaz međusobne povezanosti ozona i meteoroloških parametara

# 5. Zaključak

Ozon kao sekundarni polutant koji se u atmosferi stvara nizom kemijskih reakcija ima nepovoljan učinak na ljudsko zdravlje, a primijećeni su i neki značajni padovi u prinosu nekih biljnih vrsta. Ozon se stvara u urbanim sredinama fotokemijskim reakcijama u kojima sudjeluju dušikovi oksidi i hlapljivi organski spojevi, koji su ključni čimbenici.

Tijekom 2013. godine u mjernoj postaji Tikveš u Parku prirode Kopački rit, koja ima obilježja ruralne postaje, mjerene su koncentracije ozona te uspoređene s meteorološkim podatcima iz DHMZ-a. Kao važni meteorološki parametri u obzir su uzeti brzina i smjer vjetra, temperatura i relativna vlažnost. Koncentracija ozona i meteorološki parametri podvrgnuti su metodi analize glavnih komponenata kako bi se utvrdila njihova međusobna povezanost. U radu su korišteni satni prosjeci koncentracija ozona, mjerenih tijekom 2013. godine, autokorelacijski dijagram, prikaz dnevnog hoda s pomoću dijagrama s pravokutnikom, dijagram godišnjeg ciklusa ozona te dijagram ovisnosti koncentracije ozona o vremenu za sva godišnja doba. Analizom i obradom podataka uočena je značajna pozitivna korelacija koncentracije ozona s temperaturom i brzinom vjetra te značajna negativna korelacija s relativnom vlažnosti. Uočeno je da smjer vjetra nema posebnog utjecaja na koncentraciju ozona. Autokorelacijski dijagram pokazuje ponavljanje podataka nakon 24 h. Prema prikazu s pomoću dijagrama s pravokutnikom vidljivo je da dnevni hod ozona ima jutarnji minimum i podnevni maksimum. Također se može zaključiti da ozon ima svoj godišnji ciklus te da su najveće koncentracije ozona u proljeće, a potom opadaju.

# 6. Metodička obrada nastavne jedinice: Ozon

## 6.1. Priprema za izvođenje nastavnog sata

| **PRIPREMA ZA NASTAVNI SAT** | Kemija,<br>3. razred gimnazije |
|---|---|
| | Datum: |
| ***Nastavna cjelina*** | VI. HALOGENI ELEMENTI |
| ***Nastavna tema*** | Ozon |
| ***Nastavna sredstva i pomagala*** | Udžbenik (106.-111. str.), radna bilježnica, ploča i kreda, projektor, računalo, Power Point prezentacija, laboratorijsko posuđe, pribor i kemikalije |
| ***Vrsta sata*** | Obrada novog nastavnog sadržaja |
| ***Oblici rada*** | Frontalni, demonstracija, individualni |

**ZADATCI NASTAVE**

- pitati učenike što znaju o ozonu
- istaknuti da je ozon alotropska modifikacija kisika
- rezonancijskim strukturama prikazati strukturu molekule ozona
- upoznati ozon te njegova fizikalna i kemijska svojstva
- objasniti dobivanje ozona te demonstracijskim pokusom dobiti ozon
- jednadžbama reakcije prikazati nastajanje ozona u troposferi
- naglasiti da je nastali ozon sastavni dio gradskog smoga te da je štetan po ljudsko zdravlje i okoliš
- spomenuti stvaranje ″ozonskih rupa″
- razvijati sposobnost zapažanja i zapisivanja pojedinosti o pokusu
- razvijati sposobnost samostalnog zaključivanja i aktivnog sudjelovanja u radu skupine
- poticati i razvijati govorno izražavanje
- razvijanje promatranja, opisivanja, bilježenja i zaključivanja na temelju ranije stečenog znanja (razvijati naviku uočavanja promjena)
- poticanje zanimanja za kemiju
- stvoriti ugodno ozračje u razredu

| |
|---|
| ***Važni pojmovi***: ozon, alotropska modifikacija, rezonancijske strukture, ozonizator, troposfera, stratosfera, ozonske rupe, freoni |

## 6.2. Tijek nastavnog sata

| Etape rada i planirano vrijeme | Nastavne metode i oblici rada | Aktivnosti učenika | Aktivnosti nastavnika |
|---|---|---|---|
| **Uvodni dio** (⌛ 5 min)<br>-Uvod u novu nastavnu temu.<br>-Ponoviti što su radili prošli sat - svojstva, dobivanje i uporaba kisika te alotropske modifikacije. -Započeti s predstavljanjem ozona. | Razgovor, rasprava | Učenici razgovaraju i odgovaraju na pitanja uz korištenje Power Point prezentacije | Izrada koncepcije nastavnog sata i pomagala te pribora za izvođenje demonstracijskog pokusa. Postavljanje pitanja |
| **Glavni dio** (⌛ 30–35 min)<br>-Navesti da se kisik u prirodi, osim u obliku dvoatomne molekule, javlja i kao troatomna molekula ($O_3$) koja se naziva ozon te naglasiti da je ozon alotropska modifikacija kisika.<br>-Strukturu molekule ozona prikazati rezonancijskim strukturama te objasniti kako su obje veze između atoma kisika jednako dugačke što upućuje na to da u molekuli ozona ne postoji dvostruka veza, nego da jedan elektronski par istodobno okružuje sve tri jezgre pa prema tome, u molekuli | Razgovor, usmeno izlaganje, frontalni rad uz Power Point prezentaciju | Učenici slušaju, pitaju, raspravljaju i zapisuju u svoje bilježnice | Zanimljivim i edukativnim načinom izlaganja zainteresirati učenike za nastavnu temu. Pomoći učenicima sa svim nejasnoćama pri obradi nastavne teme. |

| | | | |
|---|---|---|---|
| ozona postoje delokalizirani elektroni.<br>-Napomenuti da je ozon plavkasti plin karakteristična, prodorna mirisa (u tekućem stanju tamnomodre boje), koji je u tekućem i krutom stanju eksplozivan.<br>-Navesti da je ozon jači oksidans od kisika pa da je štetan za ljudsko zdravlje te da je u vodi slabo topljiv.<br>-Istaknuti kako je ozon poslije fluora najjači oksidans.<br>-Objasniti dobivanje ozona.<br>-Nastavnik izvodi **pokus 1.** (*Dobivanje ozona),*a učenici bilježe svoja opažanja i zaključke u bilježnicu.<br>-Provjeriti učenički rad i komentirati rezultate pokusa.<br>-Zaključiti da se ozon razvija reakcijom kalijeva permanganata i koncentrirane sumporne kiseline te da je ozon jako oksidacijsko sredstvo, zbog čega se pare alkohola zapale.<br>-Objasniti nastajanje ozona u troposferi.<br>-Istaknuti da je ozon sastavni dio gradskog smoga te da je štetan po ljudsko zdravlje i okoliš. | Demonstracija pokusa 1., individualni rad, rasprava | Učenici samostalno referiraju, zaključuju i zapisuju | |

| | | | |
|---|---|---|---|
| -Spomenuti nastajanje ″ozonskih rupa″ te istaknuti da su freoni jedna vrsta spojeva koja uništava ozon. | | | |
| **Završni dio** (⧖ 5 min)<br>-Ponoviti nove sadržaje pitanjima na prezentaciji.<br>-Zadavanje grupne izrade postera o važnosti ozona i ozonskim rupama. | Razgovor, rasprava | Učenici razgovaraju i odgovaraju na pitanja. | Zadavanje domaće zadaće. Podjela materijala za izradu postera. |

**Literatura za nastavnike:**


- S. Habuš, D. Stričević, V. Tomašić: Anorganska kemija, udžbenik za treći razred gimnazije, Profil, Zagreb
- M. Sikirica: Zbirka kemijskih pokusa za osnovnu i srednju školu, Školska knjiga, Zagreb, 2011.


**Literatura za učenike:**


- S. Habuš, D. Stričević, V. Tomašić: Anorganska kemija, udžbenik za treći razred gimnazije, Profil, Zagreb
- S. Habuš, D. Stričević, V. Tomašić: Anorganska kemija, radna bilježnica za treći razred gimnazije, Profil, Zagreb

## 6.3. Plan ploče

### Ozon ($O_3$)

- alotropska modifikacija kisika
- struktura molekule ozona



- plavkasti plin, u tekućem stanju tamnomodre boje
- karakteristična, prodorna mirisa
- **Pokus 1.** *Dobivanje ozona*

  -reakcijom kalijeva permanganata i koncentrirane sumporne kiseline razvija se ozon, koji je jako oksidacijsko sredstvo, zbog čega se pare alkohola zapale

  $2\ KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + MN_2O_7 + H_2O$

  $Mn_2O_7 \rightarrow 2\ MnO_2 + O_3$

## 6.4. Pokus 1. *Dobivanje ozona*




- demonstracijski pokus

**Pribor i kemikalije:** porculanska zdjelica, kapaljka, pinceta, tarionik, vata, satno staklo, zaštitne naočale, zaštitne rukavice, kuta, kalijev permanganat ($KMnO_4$), koncentrirana sumporna kiselina ($H_2SO_4$), etanol ($C_2H_5OH$)

**Postupak:** U porculansku zdjelicu staviti žličicu kalijeva permanganata. Na njega se oprezno kapne 2-3 kapi koncentrirane sumporne kiseline. Reakcija je vrlo burna pa oči treba zaštititi naočalama i koristiti zaštitne rukavice. Vata natopljena alkoholom prihvati se pincetom i približi reakcijskoj smjesi. Ako je plamen previsok, zdjelicu se pokrije satnim staklom.

**Opažanja:** Razvija se plin prodorna mirisa, vata se zapali.

**Kemijske reakcije:**

$$2\ KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + MN_2O_7 + H_2O$$
$$Mn_2O_7 \rightarrow 2\ MnO_2 + O_3$$

**Objašnjenje:** U reakciji se razvija ozon, koji je jak oksidans.

**Zaključak**: Reakcijom kalijeva permanganata i koncentrirane sumporne kiseline razvija se ozon, koji je jako oksidacijsko sredstvo, zbog čega se pare alkohola zapale.

# 7. Literatura

[1] E. D. Enger, B. F. Smith, Environmental Science: A Study of Interrelationships (2002), Mc Graw Hill, Boston

[2] J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change (2006), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Yersey

[3] V. Grubišić, Ozon u atmosferi, polarne ozonske rupe i fotosmog, *Geofizika* **7** (1990), 95-98

[4] M. J. Molina, *Pure & Applied Chemistry* **68** (1996), 1749-1756

[5] J. Lovelock, Taj živi planet Geja (1999), Izvori, Zagreb

[6] J. R. Garratt, Atmospheric boundary layer (1994), Cambidge University Press Cambridge, London

[7] A. Daly, P. Zannetti, An Introduction to Air Pollution – Definitions, Classifications, and History, Ambient Air Pollution (2007), P. Zannetti, D. Al-Ajmi, and S. Al-Rashied, The Arab School for Science and Technology (ASST) and The EnviroComp Institute, Fremont, CA (USA), 1-13

[8] E. Kovač-Andrić, T. Radanović, I. Topalović. B. Marković, N. Sakač, Temporal variationa in concentrations od ozone, nitrogen dioxide and carbon monoxide at Osijek, Croatia, *Advances in Meteorology* (2013), Hindawi Publishing Corporation, 1-7

[9] R. Atkinson, Atmospheric chemistry of VOCs and NOx, *Atmospheric Environment* **34** (2000), 2063-2101

[10] K. Victorin, Review of genotoxicity of ozone, *Mutat. Res.* **277** (1992), 221-238

[11] R. Prinn, J. Reilly, M. Sarofim, C. Wang, B. Felzer, Effects of Air Pollution Control on Climate, Human – Induced Climate Change: An Interdisciplinary Assessment (2005), Snowmass Workshop 10th Anniversary Volume, M. Schlesinger (editor), Cambridge University Press, 1-14

[12] M. A. Mehlman, C. Borek, Toxicity and biochemical mechanisms of ozone, *Environ. Res.* **42** (1987), 35-53

[13] E. W. Gabrielson, X.-Y. Yu, E. W. Spannhake, Comparison of the toxic effects of hydrogen peroxide and ozone on cultured human bronchian epithelial cells, *Environ. Health Perspect.* **102** (1994), 972-974

[14] S. A. Abdul-Wahab, C. S. Bakheit, S. M. Al-Alawi, Principal component and multiple regression analysis in modelling of ground-level ozone and factors affecting its concentrations, *Environmental Modelling & Software* **20** (2005), 1263-1271

[15] S. A. C. Jorge, C. F. M. Menck, H. Sies, M. R. Osborne, D. H. Phillips, A. Sarasin, A. Stary, Mutagenic fingerprint of ozone in human cells, *DNA Repair* **1** (2002), 369-378

[16] S. V. Krupa, W. J. Manning, Atmospheric ozone: formation and effects on vegetation, *Environ. Pollut.* **50** (1998), 101-137

[17] K. Persson, H. Danielsson, G. Sellden, H. Pleijel, The effects of tropospheric ozone and elevated carbon dioxide on potato growth and yield, *The Sci. Tot. Environ.* **310** (2003), 191-201

[18] A. Hacour, J. Craigon, K. Vandermeiren, K. Ojanperä, H. Pleijel, H. Danielsson, P. Högy, J. Finnan, M. Bindi, $CO_2$ and ozone effects on canopy development of potato crops across Europe, *Europ. J. Agronomy* **17** (2002), 257-272

[19] A. Calatayud, E. Barreno, Chlorophill *a* fluorescence, antioxidant enzymes and lipid peroxidation in tomato in response to ozone and belomyl, *Environ. Pollut.* **115** (2001), 238-289

[20] C. J. Saitanis, M. G. Karandinos, Instrumental recording and biomonitorig of ambient ozone in the Greek countryside, *Chemosphere* **44** (2001), 813-821

[21] B. Godzik, W. J. Manning, Relative effectiveness of ethylenediurea and constituent amounts of urea and phenylurea in ethylenediurea, in prevention of ozone injury to tobacco, *Environ. Pollut.* **103** (1998), 1-6

[22] P. E. Karlsson, J. Uddling, L. Skärby, G. Wallin, G. Sellden, Impact of ozone on the growth of birch saplings, *Environ. Pollut.* **124** (2003) 485-495

[23] P. H. Mott, C. M. Roland, Elastomeric ozone concentration detector, *Materials Sci. Eng.* **A317** (2001), 65-69

[24] P. M. Lewis, Effect of ozone on rubbers: Countermeasures and unsolved problems, *Polymer Degrad. Stab.* **15** (1986), 33-66

[25] S. A. Abdul-Wahab, S. M. Al-Alawi, Assessment and prediction of tropospheric ozone concentration levels using artificial neural networks, *Environmental Modelling & Software* **17** (2002), 219-228

[26] H. Kunz, P. Speth, Variability of near-groud ozone concentrations during cold front passages - A possible effect of tropopause folding events, *J. Atmos. Chem* **28** (1997), 77-95

[27] D. Brunner, J. Staehelin, D. Jeker, Large-scale nitrogen oxide plumes in the tropopause region and implications for ozone, *Science* **282** (1998), 1305-1309

[28] Služba za kvalitetu zraka, Ocjena kvalitete zraka na teritoriju Republike Hrvatske u razdoblju 2006.-2010. godine prema EU direktivi 2008/50/EC (2012), Državni hidrometeorološki zavod, Zagreb

[29] T. Cvitaš, N. Kezele, L. Klasinc, I. Lisac, Tropospheric ozone measurements in Croatia, *Pure Appl. Chem.* **67** (1995), 1407-1486

[30] A. Lengyel, K. Heberger, L. Pasky, O. Banhidi, R. Rajko, Prediction of ozone concentration in ambient air using multivariate methods, *Chemosphere* **57** (2004), 889-896

[31] S. A. Abdul- Wahab, C. S. Bakheit, S.M. Al-Alevi, Principal component and multiple regression analysis in modeling of ground-level ozone and factors affecting its concentrations, *Environ. Model. Softw.* **20** (2005), 1263–1271

[32] S. I. V. Sousa, F. G. Martins, M. C. M. Alvim-Ferraz, M. C. Pereira, Multiple linear regression and artifical neural networks based on principal components to predict ozone concentrations, *Environ. Model. Softw.* **22** (2007), 97-103

[33] J. C. M. Pires, F. G. Martins, S. I. V. Sousa, M. C. M. Alvim-Ferraz, M. C. Pereira, Selection and validation of parameters in multiple linear and principal component regressions, *Environ. Model. Softw*. **23** (2008), 50-55

[34] S. Hassanzadeh, F. Hosseinibalam, M. Omidvari, Statistical methods and regression analysis of stratospheric ozone and meteorological variables in Isfahan, *Physica A* **387** (2008), 2317–2327

[35] E. Kovač-Andrić, J. Brana, V. Gvozdić, Impact of meteorological factors on ozone concentrations modelled by time series analysis and multivariate statistical methods, *Ecological Informatics* **4** (2009), 117-122

[36] G. E. P. Box, G. M. Jenkins, Time Series Analysis: Forecasting and Control (1974), Holden Day, San Francisco, 575

[37] E. Kovač-Andrić, V. Gvozdić, H. Muharemović, Assessment of Variations of $O_3$ Concentrations in Kopački Rit Nature Park, Eastern Croatia, *Croatica Chemica Acta* **86** (2013), 109-115

# 8. Životopis

Rođena sam 2.9.1990. godine u Zagrebu. Zbog promjene radnog mjesta mojih roditelja, 1991. godine doselila sam se u Donji Miholjac. Tu sam pohađala i završila OŠ Augusta Harambašića i opću gimnaziju. Paralelno s osnovnom školom, pohađala sam i završila osnovnu glazbenu školu.

Nakon završene srednje škole 2008/'09 upisala sam se na Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku – Odjel za kemiju. Preddiplomski studij završila sam 2012/'13 godine. U akademskoj 2013/'14 godini postajem studentica 1. godine diplomskog studija kemije – nastavničkog smjera. 2014. godine dobila sam nagradu Lions cluba Osijek za najboljeg studenta Sveučilišta J. J. Strossmayer u Osijeku. Tijekom diplomskog studija sudjelovala sam, s još dvije kolegice, na XXIV. hrvatskom skupu kemičara i kemijskih inženjera u Zagrebu posterskom prezentacijom pod naslovom *″OZONE IN THE ATMOSPHERIC BOUNDARY LAYER IN THE NATURE PARK KOPAČKI RIT, NATIONAL PARK PLITVICE LAKES AND ISLAND OF VIS″* pod vodstvom doc. dr. sc. Elvire Kovač – Andrić.

Glavno područje mog znanstvenog istraživanja vezano je uz vremenske varijacije koncentracija atmosferskih polutanata u Parku prirode Kopački rit.