Analiza podataka o troposferskom ozonu u Nacionalnom parku Plitvička jezera

Forgić, Kristina

Master's thesis / Diplomski rad

2016

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:182:521702

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek







Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski studij kemije

Kristina Forgić

Analiza podataka o troposferskom ozonu u Nacionalnom parku Plitvička jezera

Diplomski rad

Mentor:Doc.dr.sc.Elvira Kovač-Andrić

Osijek, 2016.

Zahvala

Veliku zahvalnost u prvom redu dugujem svojoj mentorici doc. dr. sc. Elviri Kovač-Andrić na vodstvu i podršci, koja mi je puno pomogla svojim savjetima pri izradi ovog rada i što je uvijek imala strpljenja i vremena za moja brojna pitanja.

Također se zahvaljujem prof. dr. sc. Ivanu Vickoviću na nesebičnom nastojanju da prenese svoje znanje kao i na korisnim savjetima, 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 i svim mojim kolegama što su bili uvijek uz mene i što su mi uljepšali vrijeme provedeno na fakultetu.

Hvala mom suprugu na njegovoj toleranciji, podršci i ljubavi.

I za kraj, najveće hvala mojim roditeljima i bratu na neizmjernoj ljubavi i podršci tijekom čitavog mog školovanja.

Temeljna dokumentacijska kartica **Diplomski rad**

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski studij kemije

Znanstveno područje: **prirodne znanosti**

Znanstveno polje: **kemija** **Rad je izrađen na:** *Odjelu za kemiju*

Analiza troposferskog ozona u Nacionalnom parku Plitvička jezera

Kristina Forgić

Sažetak:

Ozon, kao sekundarni polutant u atmosferi, koji nastaje djelovanjem prekursora kao što su dušikovi oksidi i hlapljivi organski spojevi, štetno djeluje na ljudsko zdravlje i na okoliš.

U ovom radu prikazani su rezultati mjerenja ozona na području Nacionalnog parka Plitvička jezera. Mjerna postaja je ruralna i pozadinska i smještena je u mjestu Plitvice selo. Izmjerene koncentracije ozona za 2013. godinu pokazuju smanjenje koncentracije za sva godišnja doba, osobito za proljeće, jer su koncentracije ozona dostizale vrijednosti do 90 $\mu g/m^3$, dok su koncentracije ozona u 2012. godini, za proljeće, imale vrijednost i preko 100 $\mu g/m^3$. Visoke koncentracije ozona u proljeće karakteristične su za Zemljinu sjevernu polutku zbog stratosferskih intruzija.

Metodički dio diplomskog rada napravljen je u obliku mini projekta, tj. projektnog dana, povodom svjetskog dana ozona. Sadrži zadatke i plan projektnog dana, pripremu za nastavni sat pod naslovom „Ozon i ozonski omotač“ i pripremu za pokuse. Cilj projektnog dana je povećati brigu o prirodi i okolišu, kao i brigu za očuvanjem ozonskog omotača i smanjenja ozonskih rupa.

Ključne riječi: Nacionalni park Plitvička jezera, atmosfera, troposferski ozon, koncentracije ozona i meteorološki parametri

Rad sadrži: stranica:54; slika:12;tablica:2; literaturnih navoda: 24; 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. Berislav Marković

3. Prof.dr.sc. Ivan Vicković

Rad je pohranjen u knjižnici Odjela za kemiju, Ulica 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 Science**

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

Analysis of data of tropospheric ozone in National park Plitvice lakes

Kristina Forgić

Abstract:

Ozone is created in the atmosphere by secondary formation from precursors such as nitrogen oxides and volatile organic compounds, causing the air pollution toxic to human health and environment.

This document represents the results of measurement of ozone in the area of National Park "Plitvice lakes". Measuring station is located in the village Plitvice in rural sourrondings. Measured ozone concentration for 2013 showed a decrease in the concentration in all four seasons, especially in the spring, when the ozone concentrations reached value of only 90 μg/ m^3, while the concentration of ozone in 2012 reached value of over 100μg / m^3,in the spring as well. High concentration of ozone in the spring more likely seems to appear at the Earth's northern hemisphere due to stratospheric intrusion.

Besides research results, in accordance with teacher preparation requirements, the thesis includes a mini project „Ozone and ozone layers " for the elementary school chemistry class. It contains teaching plan including experiments, handouts, and complete instruction for a teacher how to conduct the project day in the occasion of World Ozone Day. The aim of this project day is to raise the awareness of caring about the environment and also about conserving the ozone layer and lowering the risk of ozone holes.

Keywords: National Park "Plitvice Lakes", atmosphere, tropospheric ozone, concentration of ozone and meteorological parameters.

Thesis includes: pages:54; pictures:12;tables: 2; references: 24; Language: Croatian

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

Thesis accepted:

Reviewers:

1. Doc.dr.sc. Elvira Kovač-Andrić

2. Doc.dr.sc. Berislav Marković

3. Prof.dr.sc. Ivan Vicković

Thesis deposited in Department of Chemistry library, cara Hadrijana 8/A

Sadržaj:

Temeljna dokumentacijska kartica II

Basic documentation card III

1. Uvod 1

2. Literaturni pregled 3

2.1.Atmosfera 4

2.1.1. Podjela atmosfere 5

2.1.2. Podjela troposfere 7

2.2. Ozon u stratosferi 8

2.3. Troposferski ozon 10

2.4. Nastajanje troposferskog ozona 11

2.5. Prostorne i vremenske promjene troposferskog ozona 14

2.6. Prekursori ozona 15

2.7. Utjecaj ozona na zdravlje ljudi i okolinu 17

2.8. Obrada rezultata mjerenja 18

2.8.1. Klaster analiza 18

3. Eksperimentalni dio 20

3.1. Opis mjerne postaje 21

3.2. Mjerenje koncentracije ozona 22

3.3. Rezultati i rasprava 23

3.3.1. Koncentracije ozona 23

3.3.2. Koncentracija ozona i meteorološki uvjeti 26

3.3.3. Klaster analiza 29

4. Metodička obrada nastavne jedinice

„Ozon i ozonski omotač 31

4.1. Uvod 31

4.2. Projektni dan- Sačuvajmo planet Zemlju 32

4.2.1. Ciljevi projektnog dana 32

4.2.2. Odgojne i obrazovne zadaće projektnog dana 32

4.2.3. Uputa za nastavnika 34

4.3. Plan projektnog dana 35

4.3.1. Tijek predavanja- Ozon i ozonski omotač 44

4.4. Pokusi 37

4.5. Radni list 40

5. Zaključak 43

6. Literatura 46

7. Životopis 48

1. UVOD

Onečišćenje zraka šteti zdravlju ljudi i okolišu. U proteklih nekoliko desetljeća smanjene su emisije brojnih onečišćivača, ali ipak koncentracije onečišćivača zraka još uvijek su previsoke i problemi kvalitete zraka nisu uklonjeni. Lebdeće čestice, dušikov dioksid i prizemni ozon smatraju se onečišćujućim tvarima koje najviše utječu na zdravlje ljudi i okoliš.

Nacionalni park Plitvička jezera je zaštićeni prostor s prvenstvenom namjenom očuvanja njegovih osobitosti i najstariji je hrvatski Nacionalni park. Park je poznat je po prekrasnim sedrenim slapištima između bistrih jezera koja su u stalnom biodinamičkom procesu stvaranja i rasta sedre. Kao posljedica tog procesa, nastao je niz od 16 većih i nekoliko manjih jezera[22]. Za Plitvička jezera karakteristična je pojava sedri, odnosno jezerskih sedimenata. Oni nastaju taloženjem karbonata, odnosno otopljeni karbonat se taloži u obliku kalcita koji zatim formira jezerski sediment i sedre[9].

Cilj rada je analizirati jednosatne prosjeke koncentracije ozona u Nacionalnom parku Plitvička jezera te analizirati postoji li povezanost između satnih prosjeka koncentracije ozona i meteoroloških podataka. Na taj način, namjera je ustanoviti uvjete koji vladaju u nižoj troposferi ovog izrazito važnog područja.

Rad je podijeljen na nekoliko poglavlja. Iza uvoda slijedi literaturni pregled u kojem su opisani atmosfera i njena podjela, kao i podjela troposfere. Nadalje, u istom poglavlju opisano je nastajanje stratosferskog i troposferskog ozona, vremenske i prostorne promjene koncentracije ozona, kao i utjecaj ozona na zdravlje ljudi i okoliš. Zatim slijedi eksperimentalni dio u kojem su podatci dobiveni od Ministarstva zaštite prirode i okoliša obrađeni u komercijalnim programima Origin i Statistika. Podatci su analizirani te grafički prikazani. Metodički dio diplomskog rada napravljen je u obliku mini projekta i također je podijeljen na nekoliko poglavlja. Osim plana projektnog dana, ciljeva, kao i odgojno-obrazovnih zadaća, metodički dio sadrži i tijek predavanja, dio s pokusima i radnim listom.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Atmosfera

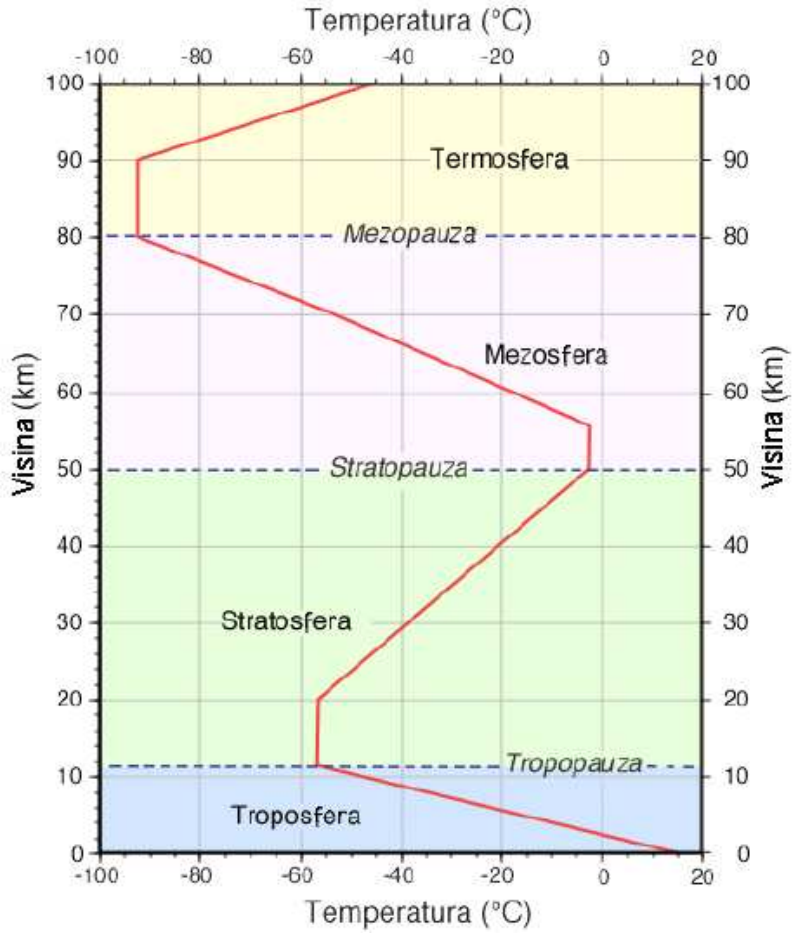
Plinoviti omotač koji okružuje Zemlju je zrak. On tvori atmosferu koja skupa s oceanima ima utjecaja na klimatske i vremenske prilike na Zemlji. Vremenske prilike poput vjetrova, oblaka, padalina, temperature i relativne vlažnosti zraka određene su uvjetima koji vladaju u atmosferi. Atmosfera je dinamički sustav i u njoj se neprestano odvijaju reakcije, kako fizičke tako i kemijske. Klimatski sustav, kao i cirkulacija u atmosferi su rezultati dinamičke ravnoteže. U atmosferi je kao odgovor na prirodan ciklus ugljika, kao npr. u reakcijama fotosinteze ili respiracija, prisutna određena koncentracija kisika. Različiti dijelovi planeta nisu jednako topli pa nejednako primanje Sunčeve energije potiče nastajanje struja vjetrova kojima se toplina prenosi iz toplijih u hladnije krajeve, što je dokaz dinamičke ravnoteže u atmosferi. Međutim, kao posljedica ljudske djelatnosti i korištenja modernih tehnologija sve više dolazi do promjena dinamičkih procesa u atmosferi. Kao rezultat toga povećana je razina stakleničkih plinova u atmosferi, što dovodi do velikog problema današnjice, globalnog zatopljenja, odnosno povećanja prosječne temperature na površini Zemlje[18].

Zemljina atmosfera je plinoviti omotač koji okružuje zemlju i koji ona zadržava svojom gravitacijom. Gornja granica atmosfere nije točno definirana, ona se smanjuje s visinom sve dok ne dostigne međuplanetarni prostor. Zemljina atmosfera sastavljena je prvenstveno od plinovitog dušika (78%), kisika (21%) i argona (1%) čije su koncentracije ovisne o geološkoj vremenskoj skali biosfere, o unosu i otpuštanju materijala i otplinjavanju[8]. Koncentracije ovih plinova ne mijenjaju se bitno u vremenu i prostoru i nazivaju se permanentni plinovi[7]. Sljedeća najbrojnija komponenta atmosfere je vodena para, koja je uglavnom zastupljena u nižoj atmosferi i njene koncentracije su visoko varijabilne. Vodena para u atmosferu dospijeva isparavanjem s vodenih površina, te isparavanjem vlažnog tla. Količina vodene pare jako se mijenja i vremenski i prostorno, a s visinom opada, tako da se gotovo sva vodena para nalazi u troposferi[17].

Osim spomenutih plinova u atmosferi se nalaze i areosoli. Areosoli su krute čestice raspršene u atmosferi, te mogu biti anorganskog i organskog podrijetla. Veće koncentracije areosola smanjuju vidljivost i djeluju štetno na zdravlje ljudi.

2.1.1. Podjela atmosfere

Postoji nekoliko načina podjele atmosfere, a jedna od njih je vertikalna podjela prema promjeni temperature i karakterističnim procesima koji se u njoj odvijaju. Prema ovoj podjeli atmosfera se dijeli na: troposferu, stratosferu, mezosferu i termosferu (slika 2.1.).



Slika 2.1. Vertikalna struktura atmosfere prema vertikalnoj promjeni temperature

Najniži sloj atmosfere je troposfera, proteže se od Zemljine površine pa sve do tropopauze, visine od 10-15 km u ovisnosti o zemljopisnoj širini i godišnjem dobu[8]. Troposfera sadrži 80% ukupne mase atmosfere. Vremenske nepogode i formiranje oblaka uglavnom se odvijaju u slojevima troposfere. Sunčevo zračenje najprije zagrijava površinu zemlje, koja zrači toplinu u atmosferu, pa zagrijani zrak u blizini površinskog sloja uzrokuje turbulentna vertikalna kretanja

kojima se vodena para i elementi u tragovima odnose u više slojeve atmosfere. Za troposferski sloj karakteristično je da temperatura opada s porastom visine i promjena temperature prilično je ujednačena i iznosi 6,5 °C/1000 m, ali na nju utječe i sadržaj vodene pare. U nižim slojevima troposfere stratifikacija se može razlikovati od normalne, temperatura može rasti s visinom u ovisnosti o dobu dana i vremenskim uvjetima. Ovakva promjena se naziva inverzija i ona se uglavnom odvija noću. Postoji i izotermalna stratifikacija kada se temperatura ne mijenja s visinom[7].

Stratosfera se proteže od tropopauze do stratopauze i temperatura raste s porastom visine, a vertikalna miješanja su spora. Ona sadrži 19% ukupne mase atmosfere i sadrži jako male količine vodene pare. Suprotnost od stratosfere je mezosfera gdje su vertikalna miješanja brza i temperatura pada s porastom visine, jer je gustoća zraka preniska da bi apsorbirala Sunčevo zračenje, pa se mezosfera zagrijava odozdo. Temperatura opada s visinom do mezopauze koja je najhladnija točka atmosfere. Dio iznad mezopauze je termosfera[7].

2.1.2. Podjela troposfere

Prema visini troposfera se dijeli na slojeve koji nisu točno određeni:

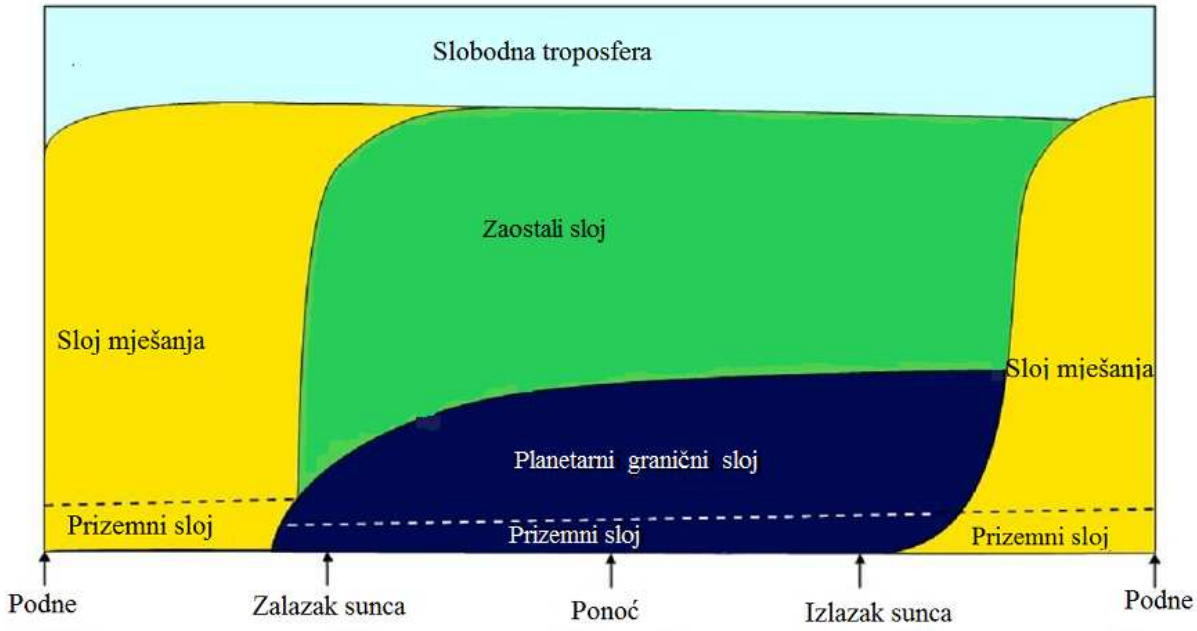
1. Planetarni granični sloj

2. Zaostali sloj

3. Slobodna troposfera

Najniži nivo atmosfere, odnosno donji sloj troposfere naziva se planetarni granični sloj (PBL, *eng. The Planetary Boundary Layer*) i na ovaj sloj tlo ima veliki utjecaj. Unutar PBL-a prepliće se kretanje zraka i stvaraju se jaka turbulentna miješanja. U planetarnom graničnom sloju odvija se uzajamno djelovanje atmosfere i površine tla. Odgovor atmosfere na djelovanje površine tla odvija se u roku od jednog sata i kraće. U planetarnom graničnom sloju meteorološki uvjeti pokazuju veliku promjenljivost i nestabilnost, a i vertikalna miješanja su jaka. Struktura planetarnog graničnog sloja varira s vremenskim uvjetima, dijelom dana i godišnjim dobima. Debljina ovog sloja kreće se od nekoliko desetaka metara, u slučaju kada su stratifikacije normalne, do nekoliko tisuća metara za vrijeme vrlo nestabilnih uvjeta. Planetarni sloj niži je tijekom noći i u zimu, a viši tijekom dana i u ljeto. Na slici 2.2. su prikazane dnevne varijacije planetarnog graničnog sloja tijekom ugodnih vremenskih uvjeta. Najniži dio planetarnog graničnog sloja, oko 10% naziva se prizemni sloj. Debljina prizemnog sloja varira od 10-30 m noću i 50-100 m danju. U ovom sloju se danju zrak jako zagrijava od podloge, dok se noću jako hladi zbog hlađenja podloge, što dovodi do najvećih dnevnih promjena temperature i gustoće zraka. Nakon izlaska Sunca, miješani sloj brzo raste usljed intenzivne turbulencije. Neposredno oko zalaska Sunca, miješani sloj se raspada i umjesto njega se formira noćni sloj. Donji dio tog sloja je stabilan usljed zračnog hlađenja površine tla noću. Iznad ovog se sloja može vidjeti zaostali sloj. Najviši sloj troposfere je slobodna troposfera gdje nema inverzije niti dnevnih promjena temperature, a s povećanjem visine temperature pada. Za svakih 100 m visine temperatura zraka se smanjuje od 0,6 – 0,7 ^{0}C[21].

Može se zaključiti da prizemni sloj ima veliki značaj jer on rasipa, otapa i uklanja zračne polutante[7].



Slika 2.2. Podjela troposfere [7]

2.2. Ozon u stratosferi

Ozon je troatomni, toksični, oksidacijski i nestabilan plin karakterističnog mirisa. Prvi ga je otkrio njemačko-švicarski kemičar Cristian Friedrich Schönbein 1840. godine, ali je prvi put identificiran kao O_3 1861. godine. Karakterističan miris koji se pojavljivao u kombinaciji s električnim pražnjenjem bio je poznat kao „sumporni miris“, ali je tek 1876. Marum prvi identificirao taj „miris“. Linus Pauling je 1932. prvi „posumnjao“ na trokutnu strukturu, a 1933. Hetter je predložio kutnu strukturu. 1948. Dewar je objasnio strukturu ozona pomoću kvantne kemije[4].

Oksidacijski potencijal ozona veći je nego oksidacijski potencijal molekule kisika. Svega 10% ukupnog ozona se nalazi u troposferi, posebice u blizini prizemnog sloja. Dok nas stratosferski ozon štiti od štetnog UV zračenja, valnih duljina od 210 - 290 nm, u troposferi se ponaša kao

staklenički plin. U blizini tla može znatno štetiti vegetaciji i ljudskom životu. Zbog svoje skoro potpune apsorpcije ultraljubičastog dijela Sunčevog zračenja ozon je vrlo značajan za opstanak života na zemlji. Apsorpcijski pojasi ozona nalaze se u tri spektralna područja. Na 200-320 nm nalazi se Hartliyev, a na 450-700 nm nalazi se Hugginsov pojas. U vidljivom dijelu spektra je Chappuisov pojas (400-600 nm), dok se u infracrvenom dijelu nalazi bogato područje s većim brojem linija. Značajna je apsorpcija u infracrvenom dijelu spektra jer se na taj način sudjeluje u postizanju termičke ravnoteže u atmosferi[16].

Ozon, O_3, je najvažniji element u tragovima u stratosferi. Stvaranje ozona u stratosferi odvija se iznad 30 km visine, gdje UV zračenje valnih duljina manjih od 242 nm uzrokuje razaranje molekula kisika[8]. Ozon se u prirodnom ciklusu konstantno stvara i uništava. Nastaje u reakciji atomarnog kisika i molekule kisika uz prisustvo neke treće molekule, obično N_2 ili O_2. Atom kisika koji nastaje fotodisocijacijom O_2 pri valnim duljinama manjim od 242 nm nalazi se u tripletnom visoko reaktivnom stanju i brzo reagira s molekulom kisika pri čemu nastaje ozon. Nastali ozon apsorbira zračenja valnih duljina od 240-320 nm i ponovo nastaju molekula i atom kisika. Ovaj ciklus stvaranja ozona u stratosferi 1930. predložio je britanski znanstvenik Sydney Chapman pa zato i mehanizam fotokemijskog stvaranja ozona nosi njegovo ime.

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \quad (1)$$

$$O_2 + h\nu\ (\lambda < 242\ nm) \rightarrow O + O \quad (2)$$

$$O_3 + h\nu\ (\lambda < 320\ nm) \rightarrow O_2 + O\ (^{1.}D) \quad (3)$$

$$O\ (^1D) + M \rightarrow O + M \quad (4)$$

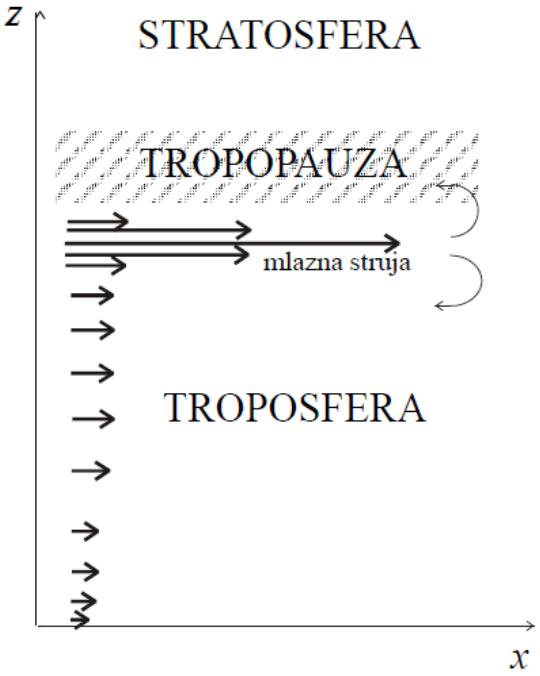
$$O_3 + h\nu\ (\lambda < 320\ nm) \rightarrow O_2 + O \quad (5)$$

Koncentracija stratosferskog ozona mijenja se s visinom i ovisi o intenzitetu Sunčevog zračenja, temperaturi i kretanju stratosferskog zraka. Najviše se ozona stvara u tropskoj stratosferi jer je tamo Sunčevo zračenje najintenzivnije, međutim najveće količine ozona nalaze se na srednjim i visokim širinama[8].

Zbog atmosferskih strujanja, koja su gotovo uvijek horizontalna, može doći do prodiranja stratosferskog zraka u troposferu. Taj prodor zraka naziva se stratosferska intruzija i događa se

samo ako za to postoje određeni uvjeti. Jedan od tih uvjeta su mlazne struje. Mlazna struja je usko, horizontalno područje u kojem su brzine vjetra izrazito velike i obično se javlja u tropopauzi. U našim zemljopisnim širinama tropopauza se u prosjeku nalazi na oko 12 km visine. U području mlazne struje brzina se jako mijenja s visinom i nastaju vrtlozi koji miješaju stratosferski i troposferski zrak (slika 2.3.). Intruzije su u atmosferi češće zimi i u proljeće nego ljeti i u jesen[17].

.



Slika 2.3. Stratosferska intruzija uzrokovana mlaznom strujom[17]

2.3. Troposferski ozon

Troposferski ozon je sekundarni plin koji nastaje fotokemijskim procesima iz prirodnih ili antropogenih izvora. Ozon nastaje rekombinacijom molekule kisika i atomarnog kisika. Na ovaj način ozon nastaje i u stratosferskom sloju s tim da je izvor atomarnog kisika u troposferi dušikov dioksid, dok u startosferi atomarni kisik nastaje fotolizom molekule kisika.

Fotodisocijacijom dušikovog(IV) oksida, NO_2 (pri valnim duljinama manjim od 420 nm) nastaju kisik (atom) i dušikov(II) oksid, NO:

$$NO_2 + h\nu\ (\lambda < 420\ nm) \rightarrow O + NO \quad (6)$$

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \quad (7)$$

$$O_3 + NO \rightarrow O_2 + NO_2 \quad (8)$$

Navedene reakcije predstavljaju „nul-ciklus“, u kojem nema dodatnog stvaranja ozona, tj. ne doprinose stvaranju ukupnog troposferskog ozona, nego predstavljaju samo obnavljanje molekula ozona i dušikovih oksida. Postignuta stabilna koncentracija ozona određena je početnom koncentracijom NO_2, stopom fotolize NO_2 i temperaturno ovisnom konstantom reakcije između NO i O_3. Ukupnom stvaranju ozona doprinose prekursori ozona, tj ozon nastaje u prisustvu prekursora kao što su metan, ugljikov(II) oksid, hlapljivi ugljikovi spojevi (eng. *Volatile Organic Compounds*, *VOC*) ili ne-metanski ugljikovi spojevi (eng. *Non Methane Hydrocarbons*, *NMHC*). Prekursori ozona formiraju se više pod utjecajem antropogenih aktivnosti (promet, kućanstvo, industrije) nego li djelovanjem prirode (šume, oceani, gorenje biomasa, munje), zato se i veće koncentracije ozona nalaze uglavnom u velikim urbanim centrima. Bitno otkriće o formiranju i uništenju troposferskog ozona je to da u oksidaciji prekursora ozona glavnu ulogu imaju radikali[11].

2.4. Nastajanje troposferskog ozona

Na pojavu ozona u blizini prometnih cesta, poljoprivrednih polja, industrija i šuma nemetanski hlapljivi organski spojevi (*NMVOC, Non-Methane Volatile Organic Compounds*) igraju glavnu ulogu, dok manje reaktivni prekursori ugljikov(II) oksid, CO i metan, CH_4 imaju ulogu u formiranju ozona u udaljenijim područjima kao i u slobodnoj troposferi. Ugljikov monoksid je stabilan plin i u atmosferi može živjeti od nekoliko dana do jedne godine, dok je metan puno duljeg života, čak i do deset godina[11].

Nizovi kemijskih reakcija koji vode do stvaranja ili gubitka ozona započinju s formiranjem hidroksilnog radikala, OH•. Ozon fotolizira na valnim duljinama manjim od 320 nm stvarajući pobuđeni kisikov atom koji dalje reagira s vodom dajući hidroksilni radikal. Kada je jednom stvoren on reagira s drugim spojevima, inicirajući reakcije oksidacije.

$$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O(^1D)\ \lambda < 320nm \quad (9)$$

$$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH\bullet \quad (10)$$

Formiranje ozona može se prikazati nizom reakcija, koje počinju s oksidacijom ugljikovog monoksida s hidroksilnim radikalom, kada se u okruženju nalazi dušikov monoksid[7].

Oksidacijom CO s OH nastaje vodikov atom koji brzo reagira s kisikom pri čemu nastaje peroksilni radikal. On može reagirati sam sa sobom, pri čemu nastaje vodikov peroksid (reakcija 13) koji je dobro topljiv u vodi pa se iz atmosfere može ukloniti taloženjem. Također može fotolizirati ili reagirati s OH pri čemu ponovo nastaje radikal[3].

$$CO + OH\bullet \rightarrow H + CO_2 \quad (11)$$

$$H + O_2 + M \rightarrow HO_2\bullet + M \quad (12)$$

$$HO_2\bullet + HO_2\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (13)$$

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH\bullet \quad (14)$$

$$H_2O_2 + OH \rightarrow HO_2\bullet + H_2O \quad (15)$$

$$HO_2\bullet + NO \rightarrow OH\bullet + NO_2 \quad (16)$$

$$NO_2 + h\nu\ (\lambda < 420\ nm) \rightarrow O + NO \quad (17)$$

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \quad (18)$$

Reakcije 11, 12, 16 i 17 predstavljaju lančani mehanizam formiranja ozona u kojem je oksidacija CO s kisikom katalizirana HO_x i NO_x kemijskim skupinama (HO_X = OH + H + HO_2; NO_x = NO + NO_2) pri čemu se ukupna reakcija može prikazati na sljedeći način:

$$CO + 2O_2 \rightarrow CO_2 + O_3 \quad (19)$$

Može se zaključiti da HOx i NOx kataliziraju stvaranje ozona u troposferi, isti ovi prekursori utječu na razgradnju ozona u stratosferi[3].

Slične se reakcije odvijaju i pri oksidaciji metana s hidroksilnim radikalom u prisustvu NO, kada se formiraju ozon i formaledehid:

$$CH_4 + OH\bullet \rightarrow CH_3\bullet + H_2O \quad (20)$$

$$CH_3\bullet + O_2 + M \rightarrow CH_3O_2\bullet + M \quad (21)$$

Metilperoksilni radikal je analogan peroksilnom radikalu i pripada HO_x skupini. Njegovi glavni izvori su reakcije sa HO_2 i NO

$$CH_3O_2\bullet + NO \rightarrow CH_3O + NO_2 \quad (22)$$

$$CH_3O + O_2 \rightarrow CH_2O + HO_2\bullet \quad (23)$$

$$HO_2\bullet + NO \rightarrow OH\bullet + NO_2 \quad (24)$$

$$NO_2 + h\nu\ (\lambda < 420\ nm) \rightarrow O + NO \quad (25)$$

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \quad (26)$$

$$CH_4 + 4O_2 + 2h\nu \rightarrow CH_2O + H_2O + 2O_3 \quad (27)$$

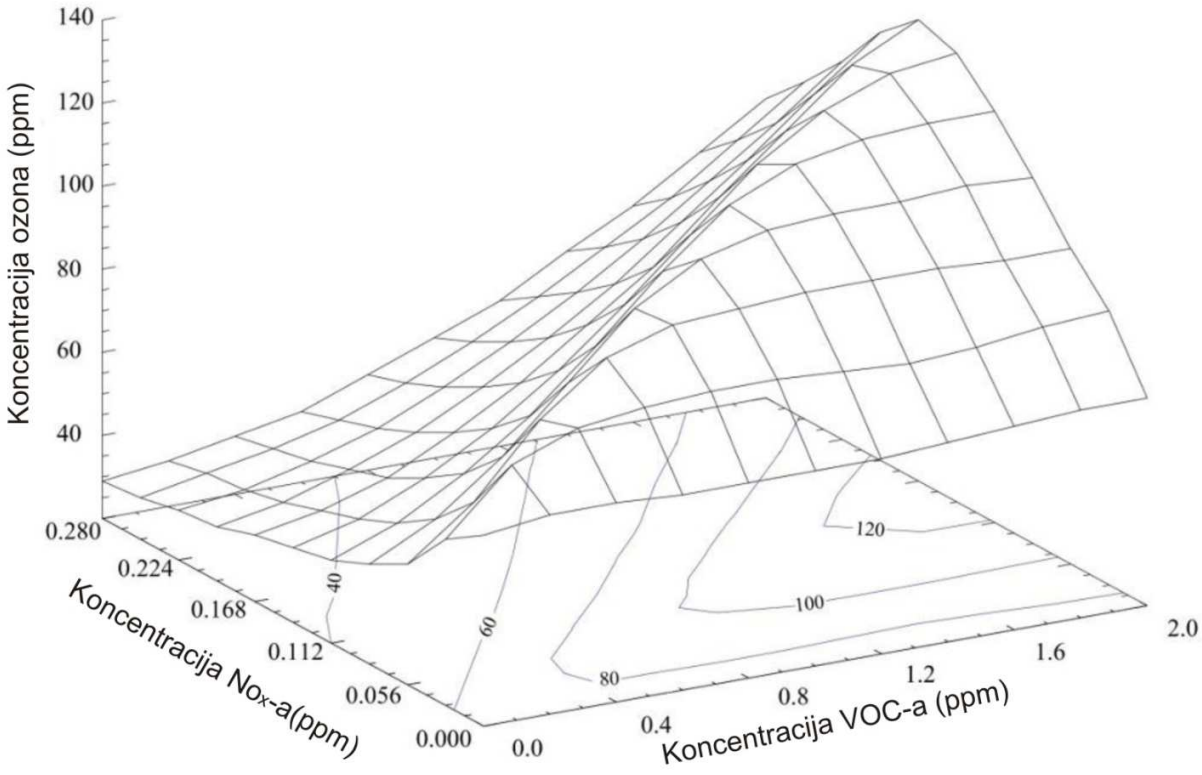
Formaldehid se fotolitički raspada pri čemu nastaju hidroperoksilni radikali koji mogu sudjelovati u daljnjem formiranju ozona[3].

2.5. Prostorne i vremenske promjene troposferskog ozona

Posljednjih nekoliko desetljeća zamijećene se velike prostorne i vremenske promjene koncentracije ozona u troposferi.

Povišene koncentracije ozona rezultat su kombinacije stvaranja i uništavanja ozona, transporta, suhe depozicije i visine. Više koncentracije obično se nalaze u slobodnoj troposferi. Također se više vrijednosti javljaju ljeti kada je Sunčeva insolacija, odnosno fotokemijski procesi intenzivniji.

U blizini površine tla više koncentracije ozona javljaju se uglavnom u urbanim sredinama zbog veće emisije prekursora ozona.



Slika 2.4. Promjene koncentracije troposferskog ozona[7]

Sa slike 2.4. možemo vidjeti kako koncentracija ozona raste s porastom hlapljivih organskih spojeva (VOC), dok koncentracija NOx-a može uzrokovati i stvaranje i uništavanje ozona. Velike emisije NO dovode do uništavanja ozona u urbanim sredinama. Međutim, u ruralnim mjestima, koja su siromašna dušikovim monoksidom, može doći do porasta koncentracije ozona kada zračne mase iz gradova putem vjetra dolaze u ruralna mjesta.

Za koncentracije prizemnog ozona karakteristične su dnevne i sezonske promjene. Dnevne promjene koncentracije ozona ovise o kemijskim i atmosferskim dinamičkim procesima. Tipična dnevna promjena ozona u vezi je s intenzitetom Sunčevog zračenja. Najviše koncentracije ozona prisutne su u popodnevnim satima. U jutarnjim satima one su najniže, dok u večernjim satima dolazi do postupnog pada koncentracije ozona. Što se tiče godišnjeg doba, u proljeće i ljeto tipični podnevni maksimumi izraženiji su nego zimi i u jesen[7].

2.6. Prekursori ozona

Spojevi dušika, posebno NO_x igraju važnu ulogu u formiranju troposferskog ozona. Dušikovi oksidi su prekursori ozona. Glavni izvori dušikovih oksida su sagorijevanje goriva, gorenje biomasa (uglavnom iz tropskih krajeva i krčenja šuma), ljudska aktivnost. Oksidi koji nastaju sagorijevanjem goriva u vezi su s organskim dušikom, tj. stvaraju se gorenjem uz visoke temperature u zraku pretvorbom od atmosferskog dušika ili kisika.

Pod djelovanjem sunčevog zračenja NO_2 se brzo razara što je praćeno formiranjem ozona od O_2 i O, nakon čega se ozon razara u reakciji s NO. NO_x se danju oksidira u dušičnu kiselinu prema reakciji 28 (oksidacija s hidroksilnim radikalom). Noću nema hidroksilnog radikala, jer se ne stvara atomarni kisik. Naime tijekom noći se ne odvija reakcija 25 zbog nedostatka Sunčevog zračenja, odnosno ne dolazi do razaranja molekule NO_2 na atomarni kisik i NO. Gubitak NO_x-a odvija se noću kroz oksidaciju sa ozonom, pri čemu se stvara nitratni radikal (on je jak oksidans i njegova koncentracija je vrlo visoka noću) koji se konvertira u dušikov(V) oksid, N_2O_5. Dušikovi oksidi reagiraju i s hlapljivim organskim spojevima pri čemu se stvara ozon.

Formiranje N_2O_5 može se dogoditi samo noću jer nitratni radikal tijekom dana fotolizira u NO_2. Dušična kiselina koja nastaje u reakciji 31 zbog svoje visoke topljivosti u vodi vrlo brzo se ispire iz atmosfere.

$$NO_2 + OH\bullet + M \rightarrow HNO3 + M \quad (28)$$

$$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3^{\bullet} + O_2 \quad (29)$$

$$NO_3^{\bullet} + NO_2 + M \rightarrow N_2O_5 + M \quad (30)$$

$$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 \quad (31)$$

Peroksilacetilnitrat, PAN ($CH_3C(O)OONO_2$) u troposferi nastaje fotokemijskom oksidacijom karbonilnih spojeva u prisutnosti NO_x-a. Za razliku od dušične kiseline PAN su umjereno topljivi u vodi i ne uklanjanju se iz atmosfere taloženjem. Oni se uklanjaju termalnom dekompozicijom, pri čemu se obnavlja NO_2.

Hlapljivi organski spojevi su organski spojevi koji zbog svoje male molekulske mase hlape na sobnoj temperaturi. Obično se dijele na metanske i nemetanske spojeve i imaju kratkoročno ili dugoročno djelovanje na ljudsko zdravlje. Nemetanski ugljikovodici reagiraju s dušikovim oksidima pod utjecajem Sunčeve svjetlosti i stvaraju prizemni ozon. Postoji veliki broj hlapljivih organskih spojeva koji mogu biti biogenog (BVOC) ili antropogenog (AVOC) podrijetla. Vegetacija emitira više od 30000 različitih spojeva i procijenjeno je da količina emisije biogenih spojeva veća od antropogenih hlapljivih organskih spojeva. Ugljikovodici prisutni u biljnim uljnim stanicama luče se kao para kroz mezofil i epidermu. Najčešće emitirani ugljikovodici iz biljnog svijeta su izopren, terpeni, alkoholi, karbonili i esteri[6]. Biogeni organski spojevi poput izoprena emitirani iz listopadnog drveća i α-pineni iz četinarskog drveća znatno doprinose ukupnoj količini BVOC-a. BVOC ispušteni u atmosferu prolaze kroz mnoge transformacije, koje vode do stvaranja troposferskog ozona i na taj način utječu na kvalitetu zraka. BVOC relativno brzo reagiraju s hidroksilnim radikalom, ozonom i noću s nitratnim radikalom. U nekim područjima gdje prevladava topla klima hlapljivi organski spojevi biogenog podrijetla imaju veći utjecaj od hlapljivih organskih spojeva antropogenog podrijetla na stvaranje prizemnog ozona.

To je od značaja za ruralna područja velikog ekološkog interesa, kao što su napr. Nacionalni parkovi, gdje povišene koncentracije prizemnog ozona uništavaju vegetaciju. Količina hlapljivih organskih spojeva veća je u zatvorenim prostorima nego u prirodi kao posljedica ljudske aktivnosti. Hlapljivi organski spojevi emitiraju se iz različitih produkata kao što su boje i lakovi, printeri, ljepila, pesticidi itd[19].

2.7. Utjecaj ozona na zdravlje ljudi i okolinu

Troposferski ozon je glavni sastojak smoga u gradovima, pa za razliku od stratosferskog ozona koji nas štiti od štetnog zračenja, ozon u nižim slojevima atmosfere štetno djeluje i na ljude i na okolinu.

Već u malim koncentracijama, kada se udiše, može izazvati razne bolesti poput akutnih respiratornih problema, astme, smanjenja plućnog kapaciteta, upale pluća. Djeca su najosjetljivija na izloženost ozonu. Ona udišu puno više zraka po gramu tjelesne težine nego odrasli i ljetno vrijeme je najveći problem, u zraku su prisutne najviše koncentracije ozona, a djeca preko ljeta najviše vremena provode vani. Kod djece koja imaju astmu, visoke koncentracije ozona mogu pogoršati stanje i uzrokovati još češće i intenzivnije napade[23].

Troposferni ozon interferira sa sposobnošću biljaka da stvaraju i pohranjuju hranu, pa su rast, reprodukcija i ukupno zdravlje biljaka ugroženi. Ozon biljke čini podložnijim bolestima, štetočinama i okolnom stresu. Dokazano je da ozon reducira mnoga poljoprivredna dobra ekonomski važnih usjeva (soja, grah, pšenica, pamuk). Učinci prizemnog ozona na dugogodišnje biljke poput drveća zbrajaju se godinama tako da cijele šume i ekosustavi mogu biti pogođeni. Ozon može negativno utjecati na ekološke funkcije kao što su kretanje vode, kruženje minerala i na navike različitih životinja i biljnih vrsta. Lišće također može biti uništeno visokim koncentracijama prizemnog ozona (brže opada s drveća, postane točkasto i smeđe). Ovi učinci mogu znatno umanjiti prirodne ljepote nacionalnih parkova. Iako su mnoge fiziološke funkcije koje su potrebne za rast i reprodukciju umanjene, specifičnost djelovanja ozona na stanice biljaka još nije potpuno poznata[1].

2.8. Obrada rezultata mjerenja

Koncentracije mjerenih atmosferskih polutanata obično se izražavaju kao satni prosjeci. Oni u statističkoj analizi predstavljaju varijablu opisanu funkcijom gustoće raspodjele

p (x). Funkcija se prikazuje grafičkim prikazom, kao što je npr. histogram učestalosti pojavljivanja u ovisnosti o koncentraciji. Ako se radi o slučajnoj varijabli tada je funkcija raspodjele simetrična te je zadana normalnom Gaussovom raspodjelom:

$$p(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2} (x-\mu)^2 \right]$$

gdje je μ srednja vrijednost ili matematičko očekivanje, σ označava standardnu devijaciju koja definira širinu funkcije vjerojatnosti, a σ^2 je varijanca[5].

2.8.1. Klaster analiza

Klaster analiza predstavlja statističku metodu utvrđivanja relativno homogenih grupa objekata. Klaster analiza vrši grupiranje jedinica promatranja grupe ili klastere tako da se slične jedinice nađu u istom klasteru. Riječ klaster dolazi od engleske rječi *cluster* (skupina "istovrsnih tvari", grozd, skupiti na hrpu).

Kao najbolji za klaster analizu pokazala su se dva pristupa, hijerarhijski i nehijerarhijski. Hijerarhijska metoda kao krajnji rezultat dobije dendrogram. Dendrogram je grafički prikaz klastera. Hijerarhijski pristup gradi klastere korak po korak, sve dok se sve jedinice promatranja ne nađu u dendrogramu. Nehijerarhijski pristup počinje od određenog broja klastera koji istražitelj sam određuje na osnovi ranijih iskustava, analize ili preporuke statističkog softvera.

Koncept udaljenosti odnosno sličnosti blizak je mnogim statističkim tehnikama. Mjere udaljenosti pokazuju sličnost između dva objekta. Za srodne varijable mjere udaljenosti su male, a sličnost je velika. Izbor mjere udaljenosti treba biti zasnovan na osobinama varijabli, te

algoritmu za formiranje klastera. Postoji nekoliko mjera udaljenosti između objekata za formiranje klastera. Najčešće se koristi standardna Euklidova udaljenost, *d* :

$$d\,(\mathrm{X,Y}) = \sqrt{\sum (X_i - Y_i)^2}$$

za formiranje klastera, a ona se računa kao kvadratni korijen iz sume kvadriranih razlika vrijednosti za svaku varijablu (X,Y)[24].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Koncentracije ozona i različitost na pojedinim mjernim postajama ovisi o nekoliko faktora:

a) blizini izvora prekursora ozona (promet, industrija, blizina gradova, kućanstva, kao i blizina prirodnih izvora poput šuma, šumskih požara i biogenih hlapljivih ugljikohidrata)

b) topografiji mjerne postaje - što može određivati kako lako će izvor emisija doprijeti do postaje i u kojoj mjeri je postaja izložena transportu troposferskog ozona

c) geografiji postaje - što uključuje lokalnu klimu i meteorološke uvjete (kiša, pokrivenost snijegom, period vegetacije, vrsta tla, smjer vjetra)

d) vertikalnoj izmjeni zračnih masa.

3.1. Opis mjerne postaje

Nacionalni park Plitvička jezera nalazi se u gorskom dijelu Hrvatske, na nadmorskoj visini od 480-1280 m, gdje prema Keppenovoj klasifikaciji prevlada tip klime Cfb[1]. Plitvička jezera su dio Dinarskog krškog područja i pripadaju jednoj od najljepših krških cjelina u svijetu. Karakteriziraju ih specifične geološke, geomorfološke i hidrološke osobine[18]. Kompleks Plitvičkih jezera proglašen je nacionalnim parkom 1949. godine, 1979. godine UNESCO[2] ga je proglasio svjetskom prirodnom Baštinom.

Mjerna postaja Plitvička jezera smještena je u mjestu Plitvica selo, na 704 m nadmorske visine, 44° 53' 57.60" sjeverne geografske širine i 15° 36' 35.20" istočne geografske duljine. Tip područja na kome se nalazi postaja je ruralno, a u odnosu na izvor emisija tip postaje je pozadinska. Pozadinska postaja je mjerno mjesto za mjerenje pozadinskog izvora zagađenja koje nije pod direktnim utjecajem izvora zagađenja. Na lokacijama gdje je cilj mjeriti pozadinske razine onečišćenja, mjerno mjesto bi trebalo biti udaljeno od aglomeracija ili industrija barem nekoliko kilometara. Na mjernoj postaji se mjere koncentracije različitih polutanata, poput: ozona, sumporovog dioksida, dušikovih oksida, ugljikovog monoksida, hlapljivih ugljikovodika i lebdećih čestica (PM čestica, eng. *Particulate Matter*).

[1] C-umjereno tople kišne klime, srednja temperatura najhladnijeg mjeseca nije niža od -3°C, najmanje jedan mjesec ima srednju temperaturu višu od 10°C
f- padaline su raspodijeljene tijekom cijele godine, pa nema sušnih razdoblja
b- toplo ljeto, srednja temperatura najtoplijeg mjeseca je <22°C, ali najmanje četiri mjeseca ima temperaturu ≥10 °C

[2] Organizacija Ujedinjenih naroda za obrazovanje, znanost i kulturu



Slika 3.1. Mjerna postaja Plitvička jezera

3.2. Mjerenje koncentracije ozona

Za mjerenje koncentracije ozona u zraku mjerna postaja Plitvička jezera koristi fotometrijski analizator ozona 400E koji je u vlasništvu Ministarstva zaštite okoliša i prirode. To je mikroprocesor koji mjeri niske koncentracije ozona u zraku služeći se metodom baziranom na Beer-Lambertovom zakonom. Beer-Lambertov zakon povezuje apsorpciju svjetlosti s osobinama tvari kroz koje svjetlost putuje. Mjerni uređaj radi na principu ultraljubičaste (UV) fotometrije. UV zračenje valnih duljina 250 nm prolazi kroz uzorak zraka gdje molekule ozona apsorbiraju elektromagnetsko zračenje. Intenzitet UV zračenja mjeri se kada prođe kroz komoru, čija je apsorptivnost proporcionalna količini prisutnog ozona. Analizator također mjeri temperaturu okoline i tlak.

Instrument mjeri koncentraciju ozona svake minute, a izlazni podatci se pohranjuju u sakupljaču podataka. Mjereni podatci prenose se s mjernog instrumenta na računalo te se usrednjavaju na satni prosjek. Za analiziranje podataka koristi se odgovarajući računalni program (Microsoft Excel) u kojem se podatci pretvaraju u različite formate.

Svi podatci, koncentracije ozona i meteorološki podatci dobiveni su od Ministarstva zaštite okoliša i prirode obrađeni su i u komercijalnim programima Statistica i Origin.

3.3. Rezultati i rasprava

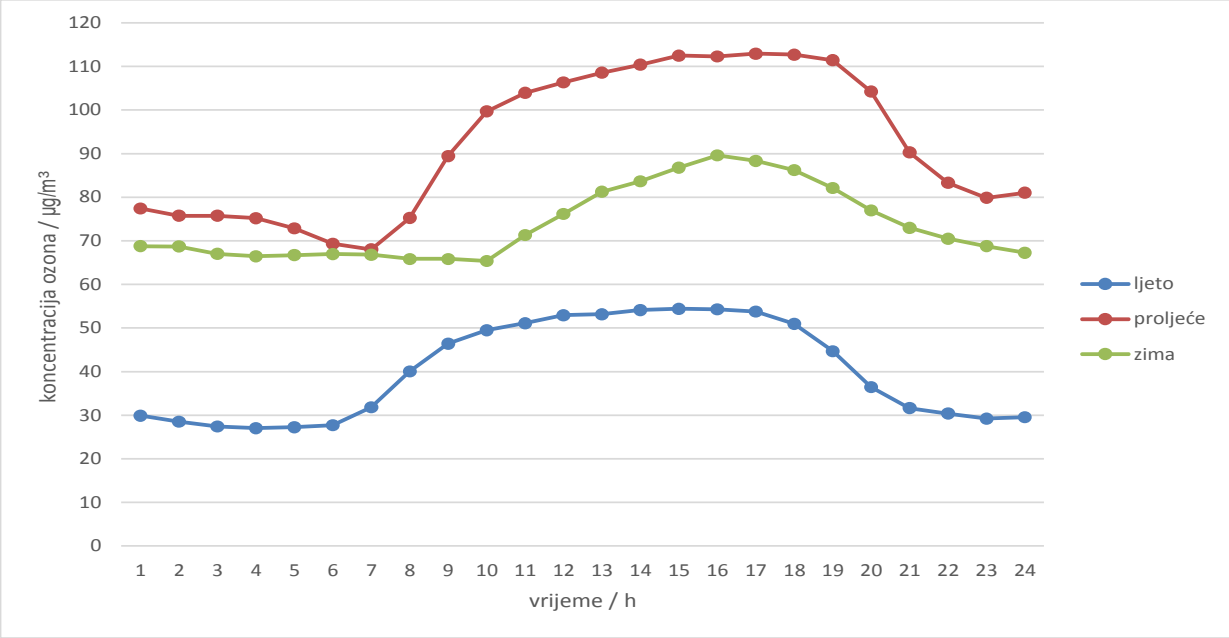
3.3.1. Koncentracije ozona

Izmjerene koncentracije ozona preračunavaju se u satne, dnevne, mjesečne i godišnje prosjeke. Obradom i analizom podataka dobiveni su sljedeći grafički prikazi.

Na slici 3.3.1.1. prikazan je dnevni hod koncentracije ozona za proljeće, ljeto i zimu za 2012. godinu. Vidljivo je da dnevni hod za sva tri godišnja doba pokazuje podnevni maksimum i jutarnji minimum. Tijekom podneva Sunčeva insolacija je najintenzivnija što pogoduje fotokemijskom stvaranju ozona, dok tijekom noći i u djelu dana kada nije sunčano dolazi do smanjenja koncentracije ozona usljed razgradnje ozona prisutnim polutantima. U ljeto i proljeće razlika maksimuma i minimuma je izraženija. Zimski minimum predstavlja smanjenu fotokemijsku aktivnost. Ono što je zanimljivo jest da je proljetni maksimum veći od onog za ljeto. Ova pojava obično se primjećuje u sjevernoj hemisferi a povezana je s intruzijama stratosferskog ozona, koji dostiže maksimum u proljeće. Ovakvi maksimumi pronađeni su i u udaljenim područjima izvan tropskog pojasa kao rezultat stratosferskog ozona koji se u kasnu zimu premješta u troposferu i fotokemijski stvorenog ozona u slobodnoj troposferi, koji dostiže maksimum u proljeće. Proljetni maksimumi mogu se objasniti i visinom tropopauze koja varira s promjenom godišnjeg doba, čiji je minimum u siječnju. Porastom visine tropopauze nakon siječnja vertikalna miješanja pridonose premještanju ozona prema dolje i na kraju se ista količina ozona raspodjeljuje između više troposfere i slobodne troposfere što rezultira nižim koncentracijama u blizini površine tla.

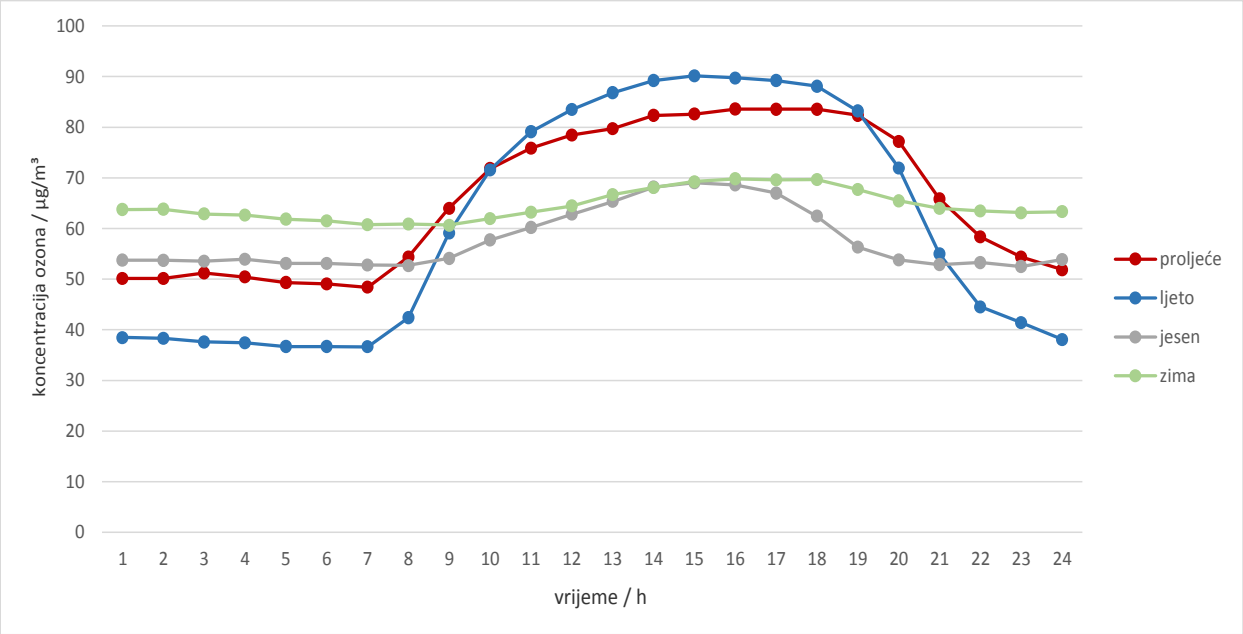
Budući da je koncentracija dušikovih oksida najčešći ograničavajući faktor pri nastanku ozona, akumulacija PAN-a (spremnika dušikovih oksida) i njegova maksimalna koncentracija u proljeće može se povezati s proljetnim ozonskim maksimumom. U zimskom periodu, pri niskoj temperaturi i insolaciji te niskoj koncentraciji vodene pare u

zraku, smanjena je i minimalna razina dušikovih oksida potrebna za stvaranje ozona na udaljenim čistim lokacijama.



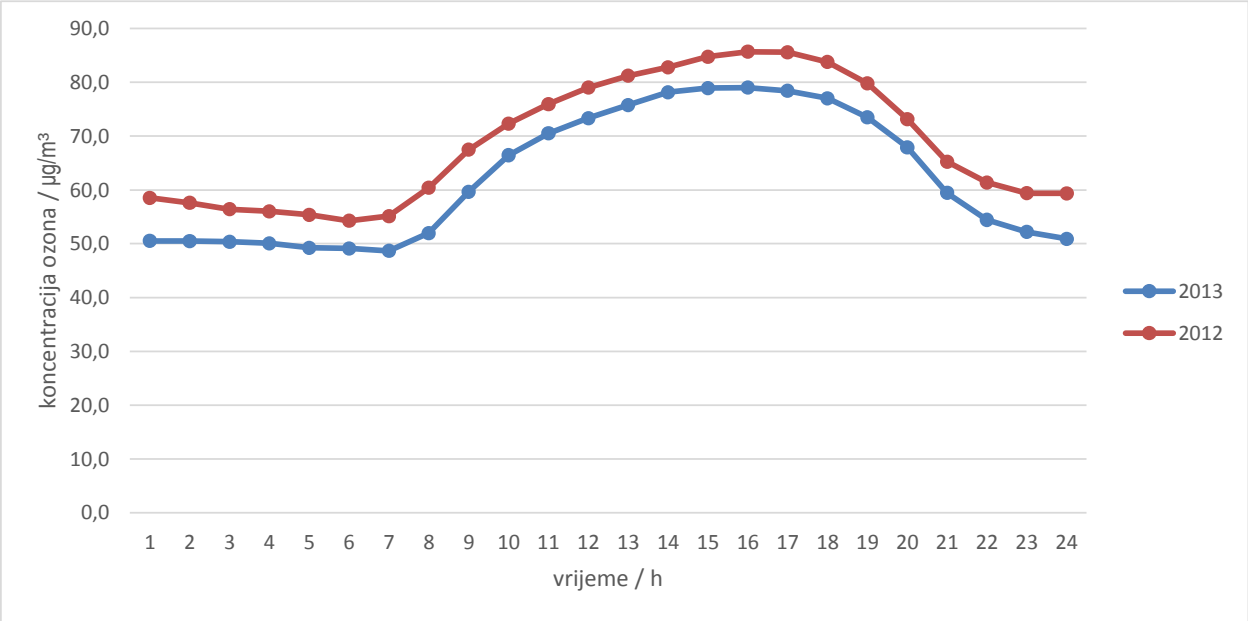
Slika 3.3.1.1. Dnevni hod koncentracije ozona za 2012. godinu

Slika 3.3.1.2. prikazuje dnevni hod ozona za 2013. godinu. Sa slike se također mogu vidjeti podnevni maksimumi i jutarnji minimumi. Vidljivo je da koncentracija ozona najmanje varira tijekom zime, dok su podnevni maksimumi najizraženiji u ljeto.



Slika 3.3.1.2. Dnevni hod koncentracije ozona za 2013. godinu

Sa slike 3.3.1.3. vidi se da su prosječne dnevne koncentracije ozona za 2012. godinu bile više za 10 µg/m^3 od onih za 2013.godinu, ali je za obje godine karakterističan podnevni maksimum i jutarnji minimum. Ovakva odstupanja mogu se pripisati različitim meteorološkim uvjetima u ove dvije godine. Naime u 2013. godini mjerene su rekordne količine snijega, zatim dnevne, mjesečne i godišnje količine kiše, dok su toplinske prilike za 2012. godinu opisane dominantnom kategorijom „ekstremno toplo“. Srednja godišnja temperatura zraka za 2012. godinu u Hrvatskoj bila je viša od višegodišnjeg prosjeka (1961.-1990.)[20]



Slika 3.3.1.3. Dnevni hod prosječnih satnih koncentracija ozona za 2012. i 2013. Godinu

3.3.2. Koncentracija ozona i meteorološki uvjeti

Tablica 3.3.2.1. Korelacijski koeficijenti za prosječne koncentracije ozona (O_3), temperature zraka (T), relativnu vlažnost (RV), smjer vjetra (SV) i brzinu vjetra (BV) za 2012. $p<0,05$

	O_3	T	RV	BV	SV
O_3	1	0,04	-0,25	-0,06	-0,32
T		1	0,29	0,10	-0,02
RV			1	0,04	-0,05
BV				1	0,13
SV					1

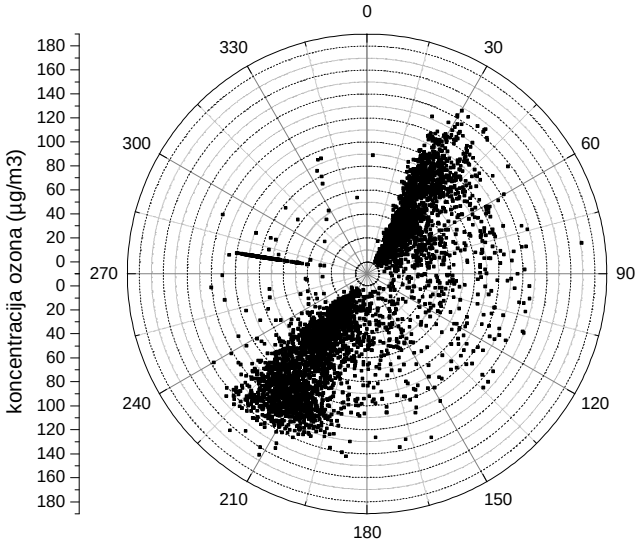
Tablica 3.3.2.2. Korelacijski koeficijenti za prosječne koncentracije ozona (O_3), temperature zraka (T), relativnu vlažnost (RV), smjer vjetra (SV) i brzinu vjetra (BV) za 2013. $p<0,05$

	O_3	T	RV	BV	SV
O_3	1	0,197	-0,40	0,35	-0,196
T		1	-0,61	0,11	-0,15
RV			1	-0,34	0,15
BV				1	-0,21
SV					1

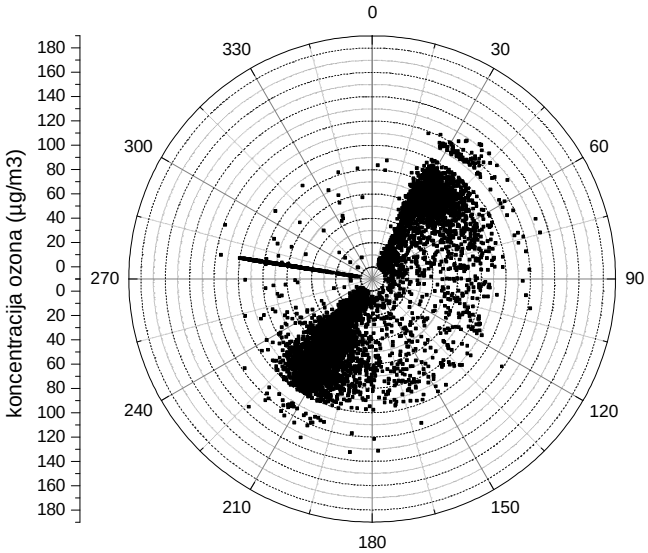
Koncentracije ozona mogu se uspoređivati s meteorološkim parametrima kako bi se utvrdilo njihovu moguću povezanost. Podatci o temperaturi, relativnoj vlažnosti, smjeru i brzini vjetra dobiveni su iz Ministarstava zaštite okoliša i prirode za 2012. i 2013. Poznato je da postoji povezanost između kvalitete zraka i brzine vjetra. Ova dva parametra su važna u disperziji i transportu ozona i njegovih prekursora s izvora emisije. Brzina vjetra u 2012. godini nije imala veliki utjecaj na koncentraciju ozona, ali za 2013. brzina vjetra značajnije korelira s ozonom.

Iz navedenih podataka može se vidjeti da je ozon u pozitivnoj korelaciji s temperaturom dok negativno korelira s relativnom vlagom. Stoga su i koncentracije ozona veće preko ljetnih mjeseci kada je Sunčevo zračenje intenzivnije i temperature visoke, a niže koncentracije ozona prisutne su zimi zbog veće količine vlažnog zraka i smanjenja broja fotokemijskih reakcija.

Slike 3.3.2.3. odnosno 3.3.2.4. su polarni dijagrami koji prikazuju povezanost koncentracije ozona o smjeru vjetra za 2012. odnosno 2013. godinu. Na oba polarna dijagrama najveće su koncentracije ozona u smjeru sjeveroistoka i jugozapada te je ozon povezanim s tim smjerovima vjetra. Značajne su i koncentracije ozona povezane sa smjerovima istok i jugoistok. S dijagrama možemo vidjeti da smjer sjeverozapada nema značajnog utjecaja na koncentraciju ozona.



Slika 3.3.2.3. Polarni dijagram ozona za 2012. godinu



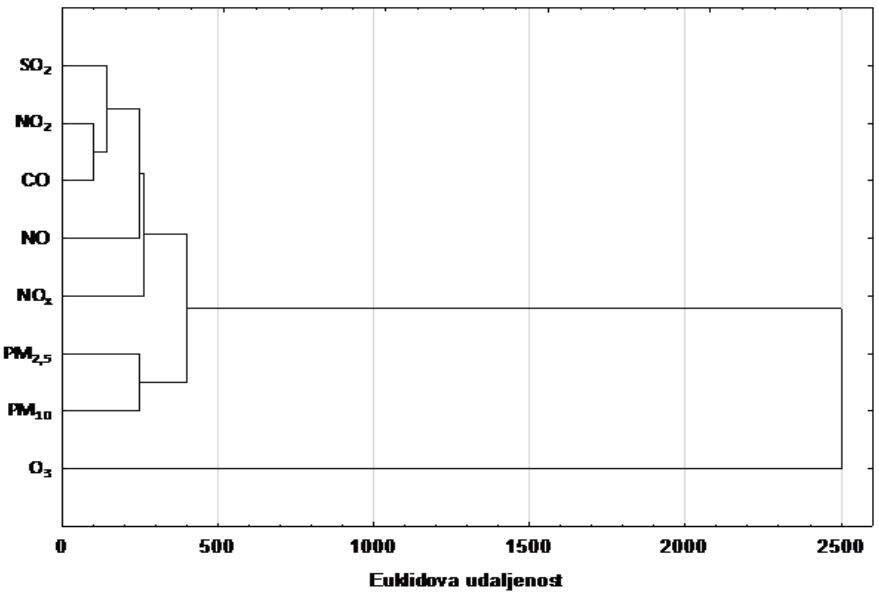
Slika 3.3.2.4. Polarni dijagram ozona za 2013. godinu

3.3.3. Klaster analiza

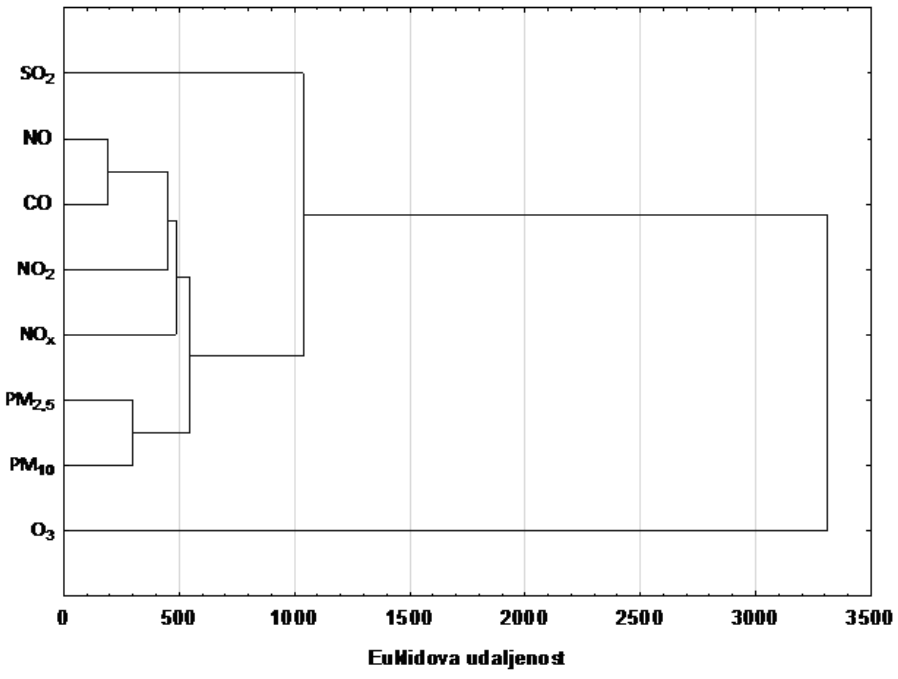
Na osnovi dendrograma dobivenih klaster analizom može se zaključiti da postoji povezanost troposferskog ozona s izmjerenim vrijednostima zračnih polutanata. Provedeno je grupiranje na osnovi Euklidove udaljenosti. Na dendrogramu za 2012. godinu, slika 3.3.3.1., može se vidjeti nekoliko klastera. Prvi klaster čine CO, NO_x i SO_2 koji su povezani s procesima izgaranja[21, 22]. Drugi klaster čine pripadnici skupine NO_x, tj dušikovi oksidi, a treći klaster su lebdeće čestice PM. PM čestice su kompleksna mješavina različitih spojeva kao što su nitrati, sulfati, organski spojevi, metali, sol, voda. Promjer PM10 čestica manji je od 10,0 10^{-6} m, dok je promjer PM2,5 čestica manji od 2,5 10^{-6} m. Čestice većeg promjera mogu se naći u blizini autocesta i gradilišta, a čestice PM2,5 oslobađaju se tijekom šumskih požara, no one se mogu formirati i kada plinovi iz termoelektrana, industrijskih postrojenja i vozila reagiraju u zraku. Čestice čiji je promjer manji od 10,0 10^{-6} m prolaze kroz dišni sustav i ozbiljno štete zdravlju ljudi[20]. Četvrti najveći klaster je ozon, koji je povezan s ostalim klasterima jer ozon, kao sekundarni polutant nastaje nizom reakcija iz primarnih polutanata, dušikovih oksida i hlapljivih ugljikovodika[2, 10, 14].

Klasteri NO_x i PM čestice su povezani, što se može objasniti na osnovi toga što i NO_x i PM čestice potječu od dizelskih goriva[15].

Čestice PM_{10} su prisutne u blizini autocesta i većih gradilišta, a $PM_{2,5}$ su emitirane tijekom šumskih požara. Na slici 3.3.3.2. također imamo četiri klastera. Prvi klaster je SO, drugi čine NO, CO, NO_2 i NO_X, treći su PM čestice i posljednji je ozon, koji je povezan s ostalim klasterima.



Slika 3.3.3.1. Dendrogram klaster analize zračnih polutanata i troposferskog ozona za 2012. godinu



Slika 3.3.3.2. Dendrogram klaster analize zračnih polutanata i troposferskog ozona za 2013. godinu

4. METODIČKA OBRADA NASTAVNE JEDINICE „OZON I OZONSKI OMOTAČ“

4.1. Uvod

U okviru svjetskog dana ozona, 16.9. u školi bi se organizirao projektni dan. Mini projekt pripremljen je za treći razred gimnazije. Uz nastavnike predavači bi bili i učenici biologije, kemije, i likovne kulture koji bi svojim prezentacijama, pokusima i crtežima upoznali mlađe učenike i posjetioce projektnog dana sa postojanjem ozona i ozonskog omotača, važnošću ozonskog omotača, njegovim oštećenjem, kao i načinima obnavljanja. Gosti projektnog dana bili bi i oni najmlađi, 4. razred osnovne škole kojima bi se prikazivao crtani film ozonski omotač.

4.2. Projektni dan- sačuvajmo planet Zemlju

4.2.1. Ciljevi projektnog dana

Nastavnik treba upoznati učenike s postojanjem ozona i ozonskog omotača. Cilj projektnog dana je i razmotriti na koji način naši postupci utječu na očuvanje ozonskog omotača i na stvaranje ozonskih rupa. Učenicima treba objasniti što se može poduzeti da bi se spriječilo uništenje ozonskog omotača i globalno zagrijavanje.

4.2.2. Odgojne i obrazovne zadaće projektnog dana

Tijekom projektnog dana, osim obrazovnih zadaća, koje su pamćenje i reproduciranje nastavnog sadržaja, odnosno prisjećanje tijekom ponavljanja, razumijevanje obrađenog sadržaja, te primjena naučenog gradiva, bitno je postaviti i odgojne zadaće. Jedan od odgojnih zadataka projektnog dana je podići razinu svijesti i brige o prirodi i okolišu. Učenike također treba potaknuti na izvršavanje aktivnosti, samostalnost i razvijati kreativnost. Zadaća pokusa je pored obrazovnog dijela i razvijanje navike donošenja zaključaka i poticanje znatiželje kod učenika. Bitno je spoznati važnost nastavnih sadržaja u očuvanju lokalnog i globalnog okoliša. Zadaća projektnog dana je i povezivanje gradiva kemije s biologijom.

4.2.3. Uputa za nastavnika

Nastavnik treba uputiti djecu u plan projektnog dana, kao i u aktivnosti koje će se tijekom toga dana događati. Prije uključivanja animiranog filma, ukratko objasniti djeci bit projektnog dana i uputiti ih da pozorno slušaju i gledaju animirani film „Ozy Ozone“. Ozy Ozone je animirani film u kojem je prikazana zaštitna uloga ozona i ozonskog omotača, kao i što se događa kada ljudi svojim djelovanjem uništavaju ozonski omotač. Na kraju prikazivanja filma djecu očekuju pitanja u vezi s filmom. Za izložbu slika bio bi zadužen nastavnik likovne kulture, koji također

mora uputiti djecu što i kako da crtaju kako bi slikovito najbolje prikazali kako treba čuvati prirodu i okoliš. Učenički radovi mogu predstavljati različite odnose prema životnoj sredini, mogu predstavljati pejzaže koji su zagađeni ili čisti ili pak slike mogu biti uspoređenja, gdje se od učenika traži da uporedo prikažu pejzaž koji je čist i zagađen. Može se od učenika tražiti da zamisle i predstave kako bi izgledao život da se ozonski omotač potpuno uništi, a kako kada bi ljudi postali obzirniji prema prirodi i okolišu. U dijelu dana kada slijedi predavanje pod nazivom „Ozon i ozonski omotač“ nastavnik je dužan objasniti učenicima što je ozon, koja su njegova svojstva, kako nastaje, na koji način naši postupci uništavaju ozonski omotač i kako to spriječiti. Svakako nastavnik treba objasniti i što je Montrealski protokol. S obzirom na to da freoni uništavaju ozonski omotač 16. rujna 1987. godine donešen je Montrealski protokol- sporazum kojim se zemlje obvezuju na smanjenje uporabe freona za 50%, a i zatraženo je da se do 2000. godine freoni i drugi halogenirani ugljikovodici koji uništavanju ozon potpuno izbace iz uporabe. Do danas je Montrealski protokol potpisalo 197 zemalja, među kojima je i Hrvatska. Na kraju sata slijede pitanja učenika, u slučaju da je bilo nekakvih nejasnoća. Prije početka demonstracijskog pokusa dobivanje i svojstva ozona treba im objasniti na koji način ozon nastaje u ozonizatoru i koje su uloge ozonizatora, te upozoriti učenike na visoki napon induktora i pažljivo izvođenje pokusa.

4.3. Plan projektnog dana

Etape	**Aktivnosti**	**Metode i postupci**	**Nastavna sredstva i pomagala**
8-8:45h	prikazivanje animiranog filma https://www.youtube.com/watch?v=eUh3S8yrWbg	Razgovor s učenicima Što je ozon i koja je njegova uloga? Što označava izraz ozonska rupa? Što izaziva oštećenje ozonskog omotača?	Kompjuter, projektor, internet
8:45-9:15h	Izložba slika "čuvari prirode"	Samostalni rad	Platno, tempere, papir, bojice
9:30-10:15h	Predavanje pod nazivom "ozonski omotač"	Frontalni oblik poučavanja	Ploča, kreda, udžbenik, interent, power point prezentacija
10:20-11:20h	Izvođenje kemijskih pokusa: 1. Dobivanje i svojstva ozona 2. Oksidacijska svojstva ozona	1. Demonstracijski pokus 2. Timski rad	Laboratorijski pribor, kemijska olovka
11:20-12:05h	Rješavanje radnih listića	Samostalni rad	Radni listići, kemijska olovka

4.3.1. Tijek predavanja: Ozon i ozonski omotač

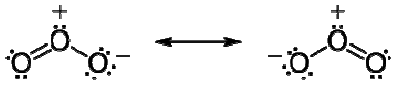
ETAPE VRIJEME	SADRŽAJ (auditivno – vizualno)	NAPOMENA (aktivnost učenika; povratna informacija)
Uvod (5 min)	*Ponavljanje prethodno usvojenog gradiva- molekula kisika, svojstva i alotropske modifikacije kisika*	*Razgovor*
Obrada novih sadržaja (35min)	*Koja su fizikalna i kemijska svojstva ozona* *Kako ozon nastaje u prirodi (u stratosferi i troposferi), kakve su promjene koncentracije ozona tijekom godišnjih doba* *Kako nas stratosferski ozon štiti od štetnog UV zračenja, a u troposferi se ponaša kao stakleнički plin, šteti vegetaciji i ljudskom životu* *Što su i kako nastaju ozonske rupe (gdje se nalazi najveća ozonska rupa)* *Što su freoni i na koji način uništavaju ozon* *Montrealski protokol*	*Usmeno izlaganje* *Čitanje grafičkog prikaza*
Ponavljanje (5 min)	*Pitanja*	*Razgovor*

PLAN PLOČE:

Ozon i ozonski omotač

- molekula O_3, ozon je plavkasti plin karakteristična mirisa. U tekućem stanju je tamnomodre boje i eksplozivan je, vrlo je jak oksidans pa je štetan za ljudsko zdravlje.

-Struktura molekule ozona



-Ozon je alotropska modifikacija kisika

Nastajanje ozona u stratosferi

1. $O_2 + h\nu\ (\lambda < 242\ nm) \rightarrow O + O$
2. $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$

Nastajanje ozona u troposferi

1. $NO_2 + h\nu$ ($\lambda < 420$ nm) $\rightarrow O + NO$
2. $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$

- Dobivanje ozona u ozonizatoru- električnim pražnjenjem

- Nova tehnloška dostignuća i uporaba organskih tvari uzrokovali su nastajanje ozonskih rupa, tj razrjeđivanje ozonskog omotača.

-Prve rupe su otkrivene 1985. godine

-Freoni su klorirani i fluorirani derivati jednostavnih ugljikovodika i nisu izravno štetni za ljudsko zdravlje, ali uzrokuju nastanak ozonskih rupa

LITERATURA ZA UČENIKE: *Sva literatura koju je propisalo MZOS*

4.4. Pokusi

Pokus 1. Dobivanje i svojstva ozona

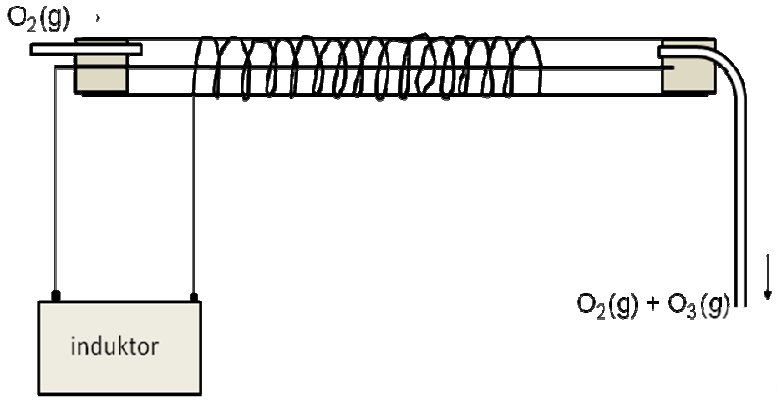
Pribor i kemikalije: induktor, ozonizator (Liebigovo hladilo, od 40-50 cm), gazometar, spirala od bakrene žice, dugačka bakrena žica, gumene cijevi, čaša od 50 mL, razrijeđena otopina kalijeva jodida, razrijeđena sumporna kiselina, svježe pripremljena otopina škroba

Opasnost od visokog napona!

Postupak:

1. Napravite ozonizator koristeći Liebigovo hladilo.
2. Oko hladila namotajte spiralu od bakrene žice i priključite ju na jedan pol induktora.
3. U hladilo uvucite ravnu bakrenu žicu i priključite je na drugi pol induktora.
4. Spojite jedan kraj ozonizatora s izvorom kisika, gazometrom, a na drugi kraj stavite gumenu cijev s nastavkom i njega uronite u čašu u koju ste dodali nekoliko mililitara razrijeđene otopine kalijeva jodida, nekoliko mililitara sumporne kiseline i otopinu škroba
5. Regulirajte protok kisika tako da kroz otopinu kalijeva jodida prolazi vrlo lagana struja, mjehurić po mjehurić kisika, zatim uključite induktor
6. Kad otopina poprimi modru boju, pokus produljite još neko vrijeme i onda isključite induktor
7. Rastavite aparaturu, pribor operite, a kemikalije vratite na mjesto.

Shema aparature za dobivanje ozona:



Opažanja:

Uključivanjem induktora otopina kalijeva jodida (KI) poprimila je tamniju boju, a kada smo natopili KI –škrob indikator papir i prinijeli ga otvoru epruvete, indikator papir je poplavio.

Reakcijske promjene:

Uključivanjem induktora nastao je ozon koji je istisnuo elementarni jod iz otopine

$2KI\,(aq) + O_3(g) + H_2O\,(l) \longrightarrow 2KOH\,(aq) + I_2(aq) + O_2\,(g)$

Rezultati pokusa 1.

Ozon se najčešće dobiva djelovanjem "tamnog električnog pražnjenja" na kisik. Pod električnim pražnjenjem se podrazumijeva električno pražnjenje bez iskara. Naime, da bi u plinu došlo do prolaska električne struje potrebno ga je podvrgnuti djelovanju električnog polja. Usljed djelovanja električnog polja dolazi do gibanja električnih naboja. Anioni se gibaju prema anodi, a kationi prema katodi i to gibanje tvori električnu struju. Pojava vodljivosti u plinovima sastoji se od više tipova, tzv. izbijanja u plinovima. Prvi dio izbijanja je tamno izbijanje pri malim strujama. Ozon je jak oksidans i oksidira jodidne ione u elementrani jod, koji sa svježom otopinom škroba daje karakterističnu plavu boju.

Pokus 2. Oksidacijsko djelovanje ozona

Pribor i kemikalije: porculanska zdjelica, pinceta, filtar papir, kalijev permanganat, koncentrirana sumporna kiselina, etanol

Postupak:

1. Stavite u porculansku zdjelicu kalijev permanganat (1-2 male žlice)
2. Na kalijev permanganat kapnite 2-3 kapi koncentrirane sumporne kiseline
3. Uzmite filtar papir pincetom i namočite ga alkoholom te rubom papira dodirnite kalijev permanganat

Opažanja:

Dokapavanjem sumporne kiseline na kalijev permanganat razvile su se ljubičaste pare i osjećao se ugodan miris ozona. Ozon se zapalio, a zatim se zapalio i papir natopljen etanolom.

Reakcijske promjene:

$KMnO_4\,(s) + H_2SO_4\,(konc) \longrightarrow K_2SO_4\,(aq) + Mn_2O_7\,(aq) + H_2O\,(l)$

$Mn_2O_7\,(aq) \longrightarrow MnO_2\,(aq) + O_3\,(g)$

Rezultati pokusa 2.

Reakcijom kalijeva permanganata i sumporne kiseline razvija se ozon, koji je jako oksidacijsko sredstvo, zbog čega se pare alkohola zapale. Ozon lako stupa u kemijske reakcije s mnogim tvarima. Zagađivanjem zraka plinovima koji nastaju izgaranjem fosilnih goriva dolazi do smanjenja koncentracije ozona u stratosferi.

4.5. Radni list

Sveučilište Josipa Juraja Strossmayera *Odjel za kemiju*

U Osijeku *Diplomski studij kemije*

RADNI LIST

-Ozon i ozonski omotač-

-Srednja škola- 3. razred gimnazije

Student: Kristina Forgić

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

1. Koja su fizikalna i kemijska svojstva ozona?

   _____

   _____

   _____

2. Nacrtajte kemijsku strukturu ozona.

3. Kako ozon nastaje u stratosferi, a kako u troposferi?

   _____

   _____

   _____

4. Što su freoni?

_____
_____

5. Na koji način se ozon najčešće dobija u laboratorijskim uvjetima?

_____
_____
_____

6. Zaokruži točan odgovor:

a) Ozon je jak reducens

b) U troposferi nas ozon štiti od štetnih UV zraka

c) Ozon oksidira jodidne ione u elementarni jod

7. Što je Montrealski protokol?

_____
_____
_____

Sveučilište Josipa Juraja Strossmayera *Odjel za kemiju*

U Osijeku *Diplomski studij kemije*

RADNI LIST

za 4. razed osnovne škole

Ozy-Ozone-

-Na pitanja odgovaraju djeca koja su gledala animirani film-

Student:Kristina Forgić

Mentor: doc.dr.sc.Elvira Kovač-Andrić

1. Sunce grije naš planet već više od 4,5 milijarde godina. No, Sunce može biti i štetno. Kako se nazivaju zrake koje djeluju štetno?

2. Kako se zovu molekule koje nas štite od štetnog djelovanja UV zraka?

3. Kako se zove omotač koji obavija naš planet?

4. Koji proizvodi oštećuju ozonski omotač?

5. Na koji način se zaštiti od štetnih UV zraka?

5. ZAKLJUČAK

Ozon je plin koji nas u stratosferskom sloju štiti od UV zračenja, dok je u troposferi sekundarni polutant koji nastaje pod djelovanjem Sunčevog zračenja i dušikovih oksida te radikala ugljikovodika ili nekog drugog organskog spoja. Troposferski ozon ima štetan učinak kako na ljudsko zdravlje tako i na biljne i životinjske vrste.

Tijekom 2012. i 2013. godine, u mjernoj postaji Plitvička jezera, koja ima obilježja ruralne i pozadinske postaje, mjerene su koncentracije ozona i uspoređene s meteorološkim parametrima dobivenim iz DHMZ-a. U radu su korišteni satni prosjeci koncetracija ozona mjerenih tijekom 2012. i 2013. godine. Analizom i obradom podataka uočena je pozitivna korelacija ozona s temperaturom i brzinom vjetra, a negativna korelacija s relativnom vlagom. Također je uočeno da su značajne koncentracije ozona povezane sa smjerovima istok i sjeveroistok, a smjer sjeverozapada nema značajnijeg utjecaja na koncentracije ozona. Klaster analizom utvrđeno je kako ozon korelira sa svim ispitivanim zračnim polutantima. Na temelju dijagrama 3.3.1.1., 3.3.1.2., 3.3.1.3. vidljivo je da ozon ima svoj jutarnji minimum i podnevni maksimum, a može se zaključiti i da su najveće koncentracije ozona u proljeće.

U metodičkom dijelu diplomskog rada obrađena je nastavna jedinica „Ozon i ozonski omotač“ u obliku projektnog dana, s ciljem očuvanja prirode i okoliša i poticanja kreativnosti i samostalnog zaključivanja kod učenika. Crtanjem učenici razvijaju kreativnost ali i svijest o tome da treba biti obziran prema okruženju u kome žive, kako štititi prirodu i okoliš, dok na predavanjima i tijekom izvođenja pokusa razvijaju sposobnost samostalnog zaključivanja, povezivanja gradiva, razvijaju sposobnost zapažanja i zapisivanja pojedinosti o pokusu, razvijaju govorno izražavanje, a i zanimanje za kemiju.

6.LITERATURA

1. Ambient ozone and plant health, *plant disease*, vol. **85**, No. 1

2. C. Badol, A. Borbon, N. Locoge, T. Léonardis, J.C. Galloo, An automated monitoring system for VOC ozone precursors in ambient air: development, implementation and data analysis, *Anal. Bioanal. Chem.* (2004) **378**, 1815 – 1824

3. D. J. Jacob, Introduction to atmospheric chemistry, Princenton University Press, January 1999.

4. D. Moller, The troposperic ozone problem, *Arh. Hig. Rada. Toksikol*. (2004) **55**, 11-23

5. E. Kovač, Magistarski rad, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb 2003.

6. E. Kovač-Andrić, G. Herjavić, H. Muharemović, Hlapljivi ugljikovodici u graničnom sloju u Tikvešu, Park prirode Kopački rit, *Kemija u industriji*, (2013) **62**, 235-239

7. I. Lagzi, M. Meszaros, G. Gelybo, A. Leeslossy, Atmospheric chemistry, Eötvös Loránd University, 2013.

8. J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, Atmospheric chemistry and physics, from air pollution to climate change, a Wiley-interscience publication, 2006.

9. J. Barešić, Primjena izotopnih i geokemijskih metoda u praćenju globalnih i lokalnih promjena u ekološkom sustavu Plitvičkih jezera, disertacija, Zagreb, veljača 2009.

10. M. V. Toro, L. V. Cremades, J. Calbo, Relationship between VOC and NO_x emissions and chemical production of tropospheric ozone in the Aburra Vallley (Colombia), *Chemosphere* (2006) **65**, 881-888

11. O. Lyapina, Cluster analyis of european surface ozone observations for evaluation of MACC reanalysis data, Bohn, 2014.

12. P.M. Lemieux, C. C. Lutes, D. A. Santoianni, Emissions of organic air toxics from open burning: a comprehensive review. *Progress in Energy and Combustion Science* (2004) **30**, 1–32

13. P.S. Monks, C. Granier, S. Fuzzi, A. Stohl, M. L. Williams, H. Akimoto, M. Amann, et al. Atmospheric composition change – global and regional air quality, *Atmos. Environ* (2009) **43**, 5268–5350

14. R. Atkinson, J. Arey, Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds. , *Chemical Reviews* (2003) **103**, 4605-4638

15. T.A.M. Pugh, A.R. MacKenzie, J.D. Whyatt, C.N. Hewitt, Effectiveness of Green Infrastructure for Improvement of Air Quality in Urban Street Canyons. *Environ. Sci. Tech.*(2012) **46**, 7692−7699

16. V. Grubišić, Ozon u atmosferi, polarne ozonske rupe i fotosmog, *Geofizika*, (1990) **7**, 95-106

17. http://ljskola.hfd.hr/arhiva/2003/bencetic.pdf (8.2.2016.)

18. https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/Zrak.pdf(1.9.2015.)

19. file:///C:/Users/user/AppData/Local/Temp/EHOS_2012.pdf (5.9.2015.)

20. http://www.dhmz.htnet.hr/(3.11.2015.)

21. http://www.fms-tivat.me/predavanja3god/PMIO2.pdf/(1.9.2015.)

22. http://www.zastita-prirode.hr/Zasticena-priroda/Zasticena-podrucja/Nacionalni-parkovi/Nacionalni-park-Plitvicka-jezera/(3.11.2015.)

23. http://earthobservatory.nasa.gov/Features/OzoneWeBreathe/ozone_we_breathe2.php/ (4.11.2015.)

24. http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11869-015-0374-z/(26.11.2015.)

7.ŽIVOTOPIS

Rođena sam 25.04.1989. godine u Somboru. Osnovnu školu „22. oktobar“ sam pohađala i završila u Bačkom Monoštoru, a srednju medicinsku školu „dr Ružica Rip“ sam pohađala i završila u Somboru.

Nakon završene srednje škole 2007/'08 upisala sam se na Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, preddiplomski studij kemije. Akademske 2013/'14 postajem studentica 1. godine diplomskog studija kemije- nastavničkog smjera. Tijekom diplomskog studija kemije sudjelovala sam, s još dvije kolegice, na XXIV. hrvatskom skupu kemičara i kemijskih inžinjera 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 koncentracije troposferskog ozona u Nacionalnom parku Plitvička jezera.