Analiza fotokemijskog onečišćenja jadrana

Višek, Sanela

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:182:404635

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

Sanela Višek

Analiza fotokemijskog onečišćenja na Jadranu

DIPLOMSKI RAD

Osijek, 2015.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski studij kemije

Sanela Višek

Analiza fotokemijskog onečišćenja na Jadranu

DIPLOMSKI RAD

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

Osijek, 2015.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA **Diplomski rad**

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

Analiza fotokemijskog onečišćenja na Jadranu

Sanela Višek

Sažetak

Glavni uzročnik fotokemijskog onečišćenja zraka je troposferski ozon koji ima štetno djelovanje na ljude i okoliš. Njegova koncentracija ovisi o primarnim onečišćivačima, odnosno o prekursorima iz kojih, kao sekundarni onečišćivač, nastaje. U ovom radu grafički su prikazani satni, dnevni i mjesečni prosjeci koncentracija ozona za 2013. godinu, za odabrane mjerne postaje duž Jadranske obale - Višnjan, Polača, Hum, Opuzen i Žarkovica. Također je prikazana i ovisnost koncentracije ozona o smjeru vjetra. Obradom podataka dobiveni su rezultati koji ukazuju na prisutnost dnevnog hoda prosječnih satnih koncentracija ozona u svim mjernim postajama. Također je, za sve mjerne postaje, na osnovi prosječnih dnevnih koncentracija ozona potvrđeno kako ozon ima svoj godišnji ciklus. Visoke koncentracije ozona tijekom ljetnih mjeseci povezuju se s visokim temperaturama u to doba godine, te povećanom koncentracijom primarnih onečišćivača usljed turističke sezone. Usporedbom dobivenih koncentracija ozona s meteorološkim parametrima (temperatura, vlažnost zraka, brzina i smjer vjetra) utvrđeno je da je ozon u pozitivnoj korelaciji s temperaturom te u negativnoj korelaciji s relativnom vlagom. Prikazana je i metodička obrada nastavne jedinice Ozon. Učenike je potrebno upoznati s fizikalnim svojstvima ozona te načinom njegova laboratorijskog dobivanja, objasniti nastanak ozona u troposferi i stratosferi te ukazati na važnost očuvanja okoliša i prirode.

Diplomski rad obuhvaća: 53 stranice, 21 sliku, 5 tablica, 17 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Ključne riječi: atmosfera/fotokemijsko onečišćenje/meteorološki parametri/onečišćivači/ozon
Rad prihvaćen: 3.7.2015.

Stručno povjerenstvo za ocjenu:

1. doc.dr.sc. Elvira Kovač – Andrić
2. prof.dr.sc. Ivan Vicković
3. doc.dr.sc. Martina Medvidović - Kosanović
Rad je pohranjen u knjižnici Odjela za kemiju, Ulica cara Hadrijana 8/A, 31 000 Osijek

BASIC DOCUMENTATION CARD **Graduation Thesis**

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

Analysis of photochemical pollution on the Adriatic coast

Sanela Višek

Abstract

Tropospheric ozone is the main cause of photochemical air pollution and is harmful to people and the environment. Its concentration depends on the primary pollutants, precursors, from which ozone is produced as a secondary pollutant. Ozone concentrations in the lower layer of the troposphere are analyzed and presented as hourly, daily and monthly averages of ozone concentrations for 2013, for selected measuring stations along the Adriatic coast - Višnjan, Polača, Hum, Opuzen and Žarkovica. Dependence of ozone concentration on wind direction it has been observed as well. An annual cycle of ozone has been confirmed at all sites on the basis of the presence of diurnal average ozone concentration. High concentrations of ozone during the summer months are associated with seasonal high temperatures, and with increased concentration of primary pollutants connected to number of tourists. Comparing the ozone concentration with meteorological parameters such as temperature, relative humidity, wind speed and direction, it has been found that ozone is positively correlated with temperature and negatively correlated with the relative humidity. In accordance with teacher preparation requirements, a unit plan "The Ozone" has been prepared. Students need to know physical properties of ozone and how it is prepared in laboratory, to explain the formation of ozone in the troposphere and stratosphere and be aware of the importance of preserving the environment and nature.

Thesis includes: 53 pages, 21 figures, 5 tables, 17 references

Original in: Croatian

Keywords: atmosphere/meteorological parameters/ozone/photochemical pollution/pollutants

Thesis accepted: July 3, 2015

Reviewers:

1. Elvira Kovač - Andrić, Ph.D. Assitant Professor
2. Ivan Vicković, Ph.D. Full Professor
3. Martina Medvidović – Kosanović, Ph.D. Assitant Professor
Thesis deposited in: Department of Chemistry library, Ulica cara Hadrijana 8/A, 31 00

Osijek, Croatia

Sadržaj

1. Uvod ... 1

2. Literaturni pregled ... 3

2.1. Sastav i podjela atmosfere ... 4

2.2. Kemijske reakcije u stratosferi ... 7

2.3. Kemijske reakcije u troposferi ... 10

2.4. Najznačajniji atmosferski onečišćivači ... 13

2.5. Utjecaj onečišćivača na ljudsko zdravlje ... 15

2.6. Utjecaj onečišćivača na klimu i okoliš ... 17

2.7. Meteorološki utjecaji ... 19

2.8. Obrada rezultata mjerenja ... 20

3. Eksperimentalni dio ... 21

3.1. Opis mjernih postaja ... 22

3.1.1. Automatska mjerna postaja Višnjan ... 23

3.1.2. Automatska mjerna postaja Polača – Ravni kotari ... 23

3.1.3. Automatska mjerna postaja Hum – otok Vis ... 24

3.1.4. Automatska mjerna postaja Opuzen – delta Neretve ... 25

3.1.5. Automatska mjerna postaja Žarkovica – Dubrovnik ... 25

3.2. Postupak mjerenja i obrade podataka koncentracije ozona ... 26

3.3. Rezultati i rasprava ... 27

3.3.1. Koncentracije ozona ... 27

3.3.2. Usporedba rezultata s prijašnjim mjerenjima ... 31

3.3.3. Koncentracije ozona i meteorološki parametri ... 33

4. Zaključak ... 39

5. Metodička obrada nastavne jedinice: Ozon ... 41

5.1. Priprema za izvođenje nastavnog sata ... 42

5.2. Tijek nastavnog sata ... 44

5.3. Plan ploče ... 45

5.4. Radni listić ... 46

6. Literatura ... 49

7. Životopis ... 52

1. Uvod

U Zemljinoj atmosferi ozon ima dvije značajno različite uloge. U stratosferi nas "ozonski omotač" štiti od prevelike količine ultraljubičastog zračenja. U troposferi je ozon glavni uzročnik fotokemijskog onečišćenja zraka. Kao takav, ozon u troposferi je štetan za ljude i okoliš. Udio ozona u prizemnom sloju na Jadranu počelo se mjeriti krajem 70-ih godina 20. stoljeća kada su dobiveni podatci ukazali na nisku onečišćenost ozonom [1].

Cilj ovog diplomskog rada je analizirati jednosatne prosjeke koncentracija ozona u troposferi na Jadranskoj obali u odnosu na meteorološke podatke. Na taj način moguće je ustanoviti postoje li promjene u koncentraciji ozona na Jadranu u odnosu na prethodna mjerenja. S obzirom na geografski položaj, u Hrvatskoj su na relativno malim udaljenostima različiti uvjeti u zraku te je zbog toga odabrano pet mjernih postaja duž Jadranske obale.

2. Literaturni pregled

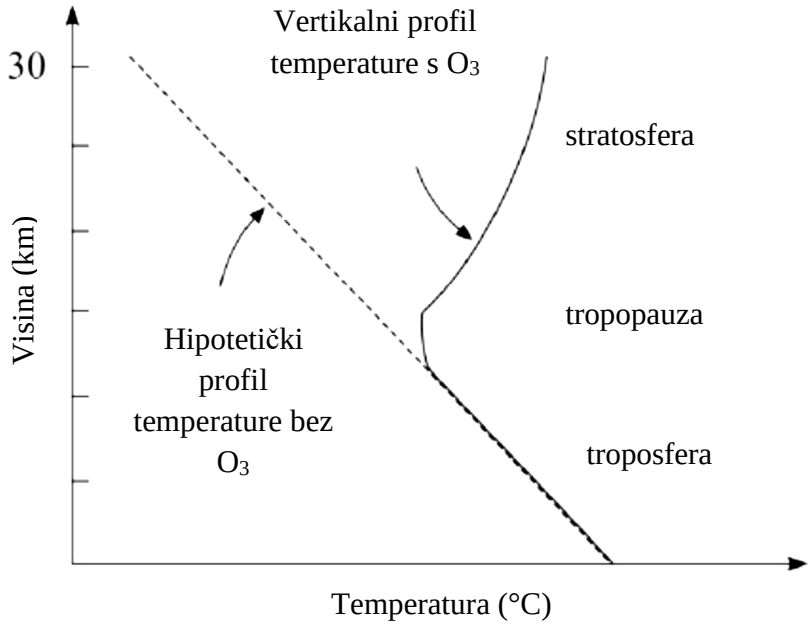
2.1.Sastav i podjela atmosfere

Zemljina atmosfera se uglavnom sastoji od nekoliko različitih plinova te čestica aerosola. Sadrži najviše dušika (78,084 % volumnog udjela), kisika (20,946 % volumnog udjela) te argona (0,934 % volumnog udjela). Osim navedenog, atmosfera sadrži i vodenu paru, ugljikov dioksid, ugljikov monoksid, metan, dušikove okside, ozon, sumporov dioksid te ostale elemente u tragovima.

Kada je u pitanju sastav atmosfere, razlikujemo dva sloja – homosferu i heterosferu između kojih se nalazi turbopauza. Homosfera se prostire do oko 80 km visine te je zbog turbulentnog miješanja zraka sastav atmosfere relativno konstantan. Heterosfera nema konstantan sastav već on ovisi o molekulskoj masi prisutnih spojeva. U nižoj heterosferi dominiraju molekule kisika i dušika, dok to mjesto u višoj heterosferi preuzimaju helij i vodik.

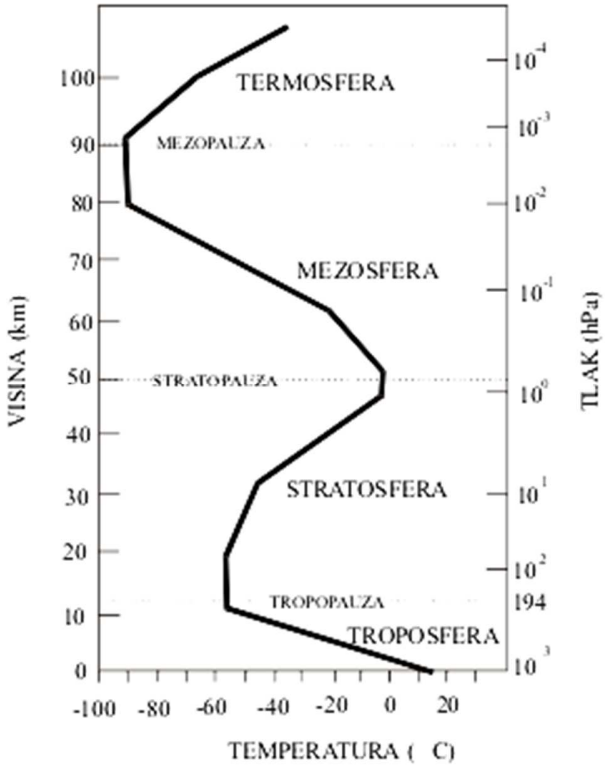
U ovisnosti o temperaturi atmosfera se dijeli na troposferu, stratosferu, mezosferu, termosferu i egzosferu. Troposfera je najniži sloj atmosfere, proteže se od površine Zemlje do tropopauze, visina je oko 7 km na polovima, 11 – 12 km u srednjem pojasu te oko 18 km iznad ekvatorskog dijela. Visina tropopauze ovisi o godišnjem dobu, vremenskim uvjetima te o dobi dana. Troposfera čini 80 % mase ukupne atmosfere. Temperatura se smanjuje porastom visine, gotovo linearno, za oko 6,5 °C/1000 m te je na granici troposfere temperatura oko –50 °C. Temperaturna inverzija se javlja noću, kada je u nižim slojevima troposfere moguć porast temperature s porastom visine.

U stratosferi temperatura raste porastom visine, a to je rezultat velike koncentracije ozona. Ozon apsorbira UV zračenje sa Sunca te je ta apsorpcija glavni uzročnik porasta temperature u stratosferi. Bez prisutnosti ozona, temperatura bi se i dalje smanjivala porastom visine. Sadrži malu količinu vodene pare, te čini 19 % ukupne mase atmosfere. Proteže se do oko 50 km visine, gdje je temperatura oko 0 °C.



Slika 2.1.1. Stvarni i hipotetički vertikalni profil temperature u stratosferi, s i bez ozona [2]

Mezosfera se proteže na visinu od oko 50 km pa sve do 85 – 100 km. Temperatura se smanjuje porastom visine jer je gustoća zraka premala da bi došlo do apsorpcije Sunčevog zračenja. Gornja granica mezosfere, mezopauza, ima temperaturu oko -100°C te je najhladnije područje Zemljine atmosfere. Iznad mezopauze nalazi se termosfera. Atmosferski plinovi (N_2 i O_2) apsorbiraju Sunčevo zračenje visoke energije te zbog toga dolazi do porasta temperature s porastom visine u termosferi, a temperature mogu doseći čak 1000 °C. Egzosfera je vanjski sloj atmosfere, iznad 500 km visine gdje temperatura zraka može doseći i 1500 °C.



Slika 2.1.2. Podjela atmosfere u ovisnosti o temperaturi [3]

2.2.Kemijske reakcije u stratosferi

Oko 90% atmosferskog ozona nalazi se u stratosferi, na visini između 10 i 50 km od površine Zemlje. Ozon u stratosferi poznat je i pod imenom "ozonski omotač". Ovisno o geografskoj širini, maksimalna koncentracija ozona varira, ali se može odrediti na 20 km visine te iznosi između 4 i 8 ppm (dijelovi na milijun).

U tropskoj stratosferi nastaje najveća koncentracija ozona jer je tamo Sunčevo zračenje najintenzivnije. Ipak, najviše ozona je zabilježeno na srednjim i višim geografskim širinama jer vjetar koji cirkulira u stratosferi tijekom jeseni i zime nosi zrak bogat ozonom na polove. Stoga je debljina ozonskog sloja tijekom svih godišnjih doba najmanja u tropskom području.

Fotodisocijacijom molekula kisika nastaje atomni kisik (2.2.1). Samo fotoni koji imaju valnu duljinu manju od 242 nm mogu fotolizirati molekule kisika jer 498 kJ mol^{-1}, koliko iznosi energija veze u molekuli kisika, odgovara energiji fotona pri 242 nm.

$$O_2 + h\nu\ (\lambda < 242\ nm) \rightarrow O + O \qquad (2.2.1)$$

Atomni kisik i molekula kisika u prisutnosti inertne molekule M (M je najčešće O_2 ili N_2) daju ozon (2.2.2). Molekula M prima energiju koju zatim otpusti tijekom reakcije. Atomni kisik ima dva nesparena elektrona te je vrlo reaktivan.

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \qquad (2.2.2)$$

Molekule ozona iz reakcije (2.2.2) raspadaju se na početne O_2 i O apsorbiranjem Sunčevog zračenja (2.2.3). Fotoliza se odvija pri manjim valnim duljinama (240 - 320 nm) jer je energija veze u molekuli ozona manja nego u molekuli kisika (364 kJ mol^{-1}). Atomni kisik (^1D) je u pobuđenom stanju te se brzo stabilizira reakcijom s N_2 ili O_2 (2.2.4).

$$O_3 + h\nu\ (\lambda < 320\ nm) \rightarrow O_2 + O\ (^1D) \qquad (2.2.3)$$

$$O\ (^1D) + M \rightarrow O + M \qquad (2.2.4)$$

$$\Sigma: O_3 + h\nu\ (\lambda < 320\ nm) \rightarrow O_2 + O \qquad (2.2.5)$$

Sunčevo UV zračenje razara molekule ozona te se na taj način UV zračenje pretvara u toplinsku energiju što uzrokuje zagrijavanje stratosfere. Ozon u reakciji s atomnim kisikom daje dvije molekule kisika:

$$O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2 \qquad (2.2.6)$$

Navedeni niz reakcija čini Chapmanov mehanizam ciklusa stratosferskog ozona [2].

Sve do 1964. godine se smatralo da je Chapmanov mehanizam jedini način stvaranja i razaranja ozona u stratosferi. Tada je uočeno da u tome sudjeluju i dušikovi oksidi (NO_x = NO_2 + NO) [4].

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \qquad (2.2.7)$$

$$NO_2 + O \rightarrow NO + O_2 \qquad (2.2.8)$$

$$\Sigma\ O_3 + O \rightarrow O_2 + O_2 \qquad (2.2.9)$$

Navedeni ciklus je najučinkovitiji u gornjim slojevima stratosfere jer je tamo koncentracija atoma kisika najviša. U nižoj stratosferi je značajniji ciklus koji ne zahtijeva atome kisika:

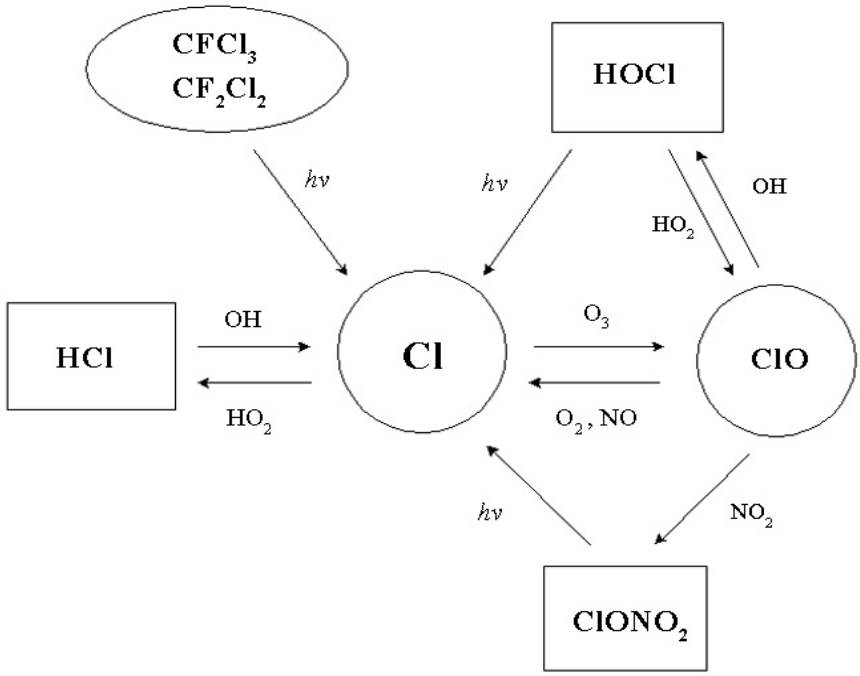
$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \qquad (2.2.10)$$

$$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3^{\cdot} + O_2 \qquad (2.2.11)$$

$$NO_3^{\cdot} + h\nu \rightarrow NO + O_2 \qquad (2.2.12)$$

$$\Sigma\ O_3 + O_3 \rightarrow O_2 + O_2 + O_2 \qquad (2.2.13)$$

Sedamdesetih godina 20. stoljeća uočeno je kako je glavni uzročnik razaranja ozona u stratosferi sve veća količina klorfluorugljika iz antropogenih izvora, a poznati su i pod nazivom freoni. Klorfluorugljici su kemijski inertni te se u atmosferi mogu zadržati 40 – 150 godina. Njihovom fotodisocijacijom u stratosferi nastaje značajna količina radikala klora. Najznačajniji klorfluorugljici su $CFCl_3$ (CFC-11), CF_2Cl_2 (CFC-12), ugljikov tetraklorid (CCl_4), metil – kloroform (CH_3CCl_3) [2].



Slika 2.2.1. Shematski prikaz interakcija s atomom klora u stratosferi [4]

2.3.Kemijske reakcije u troposferi

Iako troposferski ozon čini tek 10 % ukupnog ozona prisutnog u atmosferi, ima veliku važnost jer sudjeluje u stvaranju fotokemijskog zagađenja zraka te ima oksidirajuće djelovanje. Ozon je sekundarni onečišćivač jer nije emitiran izravno u atmosferu, nego u troposferu može doći iz stratosfere. Glavni izvor troposferskog ozona su kemijske reakcije, gdje nastaje od svojih prekursora. Glavni prekursori od kojih nastaje ozon u troposferi su hlapljivi organski spojevi (VOCs, eng. *"Volatile Organic Compounds"*- hlapljivi organski spojevi) i dušikovi oksidi (NO_x) te reaktivni ugljikovodici (RH) [5].

Fotolizom dušikova dioksida nastaje atomni kisik i dušikov monoksid (2.3.1). Atomni kisik potom u reakciji s molekulom kisika stvara ozon (M je bilo koja molekula) (2.3.2).

$$NO_2 + h\nu\ (\lambda < 420\ nm) \rightarrow NO + O \qquad (2.3.1)$$

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \qquad (2.3.2)$$

Nastali ozon zatim reagira s dušikovim monoksidom, te nastaju dušikov dioksid i molekula kisika (2.3.3):

$$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2 \qquad (2.3.3)$$

Teorijski, kada bi koncentracija NO_x bila dovoljno visoka da svaki hidroksilni radikal reagira s NO, za svaku reakciju ugljikova monoksida i hidroksilnog radikala nastala bi jedna molekula ozona [5]. To prikazuje sljedeći mehanizam:

$$CO + OH\cdot \rightarrow CO_2 + HO_2\cdot \qquad (2.3.4)$$

$$HO_2\cdot + NO \rightarrow NO_2 + OH\cdot \qquad (2.3.5)$$

$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O_3 \qquad (2.3.6)$$

$$\Sigma\ CO + 2O_2 + h\nu \rightarrow CO_2 + O_3 \qquad (2.3.7)$$

Naime, kada je koncentracija NO_x dovoljno visoka da spriječi reakciju hidroksilnog radikala s hidroksilnim radikalom, tada je dovoljno visoka i da NO_2 reagira s $OH\cdot$ pri čemu nastaje HNO_3.

Hidroksilni radikal u troposferi stupa u reakciju i s metanom. Ukupni mehanizam oksidacije metana:

$$CH_4 + OH\cdot \rightarrow CH_3O_2\cdot + H_2O \quad (2.3.8)$$

$$CH_3O_2\cdot + NO \rightarrow HCHO + HO_2\cdot + NO_2 \quad (2.3.9)$$

$$HCHO + h\nu \rightarrow CO + 2\ HO_2\cdot \quad (2.3.10)$$

$$3\ (HO_2\cdot + NO \rightarrow NO_2 + OH\cdot) \quad (2.3.11)$$

$$4\ (NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O_3) \quad (2.3.12)$$

$$\Sigma: CH_4 + 8\ O_2 \rightarrow CO + H_2O + 2\ OH\cdot + 4\ O_3 \quad (2.3.13)$$

U idealnom slučaju, oksidacijom metana nastale bi četiri molekule ozona kada bi koncentracija NO_x bila dovoljno visoka da $HO_2\cdot$ i CH_3O_2 reagiraju isključivo s NO, te kada bi nastupila fotoliza formaldehida. Kako oksidacijom ugljikova monoksida nastaje jedna molekula ozona, tako bi oksidacijom metana nastalo ukupno pet molekula ozona.

Na mjestima gdje postoji velika koncentracija hlapljivih organskih spojeva, usljed ljudske djelatnosti, dolazi do složenijih reakcija za razliku kada su prisutni samo CO i CH_4.

Do nastanka ozona u troposferi dolazi i oksidacijom reaktivnih ugljikovodika (RH):

$$RH + OH\cdot \rightarrow R + H_2O \quad (2.3.14)$$

$$R + O_2 + M \rightarrow RO_2\cdot + M \quad (2.3.15)$$

$$RO_2\cdot + NO \rightarrow RO + NO_2 \quad (2.3.16)$$

$$RCH_2O\cdot + O_2 \rightarrow RCHO + HO_2\cdot \quad (2.3.17)$$

$$HO_2\cdot + NO \rightarrow NO_2 + OH\cdot \quad (2.3.18)$$

$$2\ (NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O) \quad (2.3.19)$$

$$2\ (O + O_2 \rightarrow O_3) \quad (2.3.20)$$

$$\Sigma: RH + 4\ O_2 \rightarrow RCHO + H_2O + 2\ O_3 \quad (2.3.21)$$

Oksidacija se odvija uz prisutnost dušikovih oksida, pri čemu nastaju dvije molekule ozona. Molekula karbonilnog spoja, koja također nastaje, ponovo ulazi u kemijske reakcije u kojima dolazi do stvaranja novih molekula ozona.

2.4.Najznačajniji atmosferski onečišćivači

Onečišćivač je bilo koja tvar koja može nanijeti štetu ljudima, životinjama, vegetaciji ili materijalima. Iako nije jednostavno definirati onečišćenje zraka, smatra se da je do toga došlo kada su ljudi započeli sa spaljivanjem goriva [6].

Onečišćivači se mogu podijeliti na primarne i sekundarne. Primarni onečišćivači su tvari koje izravno emisijom iz izvora dospijevaju u atmosferu. Najznačajniji primarni onečišćivači, koji izazivaju štetu u visokim koncentracijama, su spojevi ugljika (CO, CO_2, CH_4, VOCs), spojevi dušika (NO, N_2O, NH_3), spojevi sumpora (H_2S, SO_2), halogeni spojevi (kloridi, floridi, bromidi), lebdeće čestice (eng. *Particulate Matter, PM*).

Sekundarni onečišćivači ne nastaju izravno emisijom iz izvora već se u atmosferi stvaraju kemijskim reakcijama od primarnih onečišćivača (prekursora). Najznačajniji sekundarni onečišćivači, koji izazivaju štetu u visokim koncentracijama, su NO_2 i HNO_3 koji nastaju od NO, ozon (O_3) koji nastaje fotokemijskim reakcijama od spojeva dušika i hlapljivih organskih spojeva, sumporna i dušična kiselina (nastale od SO_2 i NO_2), sumporni i dušični te organski aerosoli [6].

Osim antropogenog podrijetla onečišćenja (usljed ljudske djelatnosti) u obzir treba uzeti i geogeno (npr. vulkanske erupcije) i biogeno (npr. emisija CH_4 iz močvara) podrijetlo. Ljudska aktivnost može utjecati na geogenu i biogenu emisiju, pa tako npr. primjena dušičnih gnojiva u poljoprivredi može uzrokovati povećanu biogenu emisiju dušičnih spojeva iz tla.

Tijekom mikrobioloških i fizioloških procesa u biljkama, nastaju različiti ugljikovi i dušikovi spojevi koji dospijevaju u atmosferu. Aerobnim i anaerobnim disanjem nastaju spojevi kao što su ugljikov dioksid i metan. Biološkom oksidacijom anorganskog dušika u tlu i vodi nastaju dušik, dušikov (I) oksid, dušikov (II) oksid. Metaboličkim procesima u šumama ili travnjacima nastaju i ugljikovodici koji također dospijevaju u atmosferu. Kada je riječ o vodenim ekosustavima, u močvarnim područjima dolazi do bakterijske proizvodnje metana, dok oceani imaju značajnu ulogu u globalnom ciklusu sumpora jer fitoplanktoni proizvode dimetil sulfid. U šumskim požarima nastaju ugljikov dioksid i vodena para, ali često, nepotpunim izgaranjem, nastaju i ugljikov monoksid, te dušikovi i sumporni spojevi. Vulkani su izvor velike količine plinova i pepela koje otpuštaju u atmosferu. Najzastupljeniji vulkanski

plin je vodena para, te zatim ugljikov dioksid, sumporov dioksid, sumporovodik te neki drugi spojevi sumpora i halogeni spojevi [2].

Iako postoje mnogi prirodni procesi koji otpuštaju štetne tvari u zrak, najveći uzrok onečišćenja okoliša su ljudske (antropogene) aktivnosti. Industrijski pogoni ispuštaju veliku količinu onečišćivača u zrak što dovodi do štetnog djelovanja i na ljude i na okoliš.

Kada govorimo o proizvodnji i upotrebi energije, glavni izvor antropogenog onečišćenja su procesi izgaranja. Kao glavni produkti nastaju ugljikov dioksid i voda, dok se kao nusprodukti javljaju ugljikov monoksid, ugljikovodici, čestice aerosola, dušikovi i sumporni spojevi. Antropogena emisija ugljikova dioksida prvenstveno je rezultat izgaranja fosilnih goriva. Čak do jedne trećine ukupnog metana također potječe iz procesa izgaranja. Emisija sumpornih oksida (SO_x) povezana je sa sadržajem sumpora u gorivima. Glavninu sumpornih oksida čini sumporov dioksid, dok se može pojaviti tek mala količina sumporova trioksida. Emisiju dušikovih oksida najvećim dijelom čini dušikov monoksid (NO), dok je mala količina prisutna kao dušikov dioksid (NO_2). Emisija dušikovih oksida potječe iz dušika prisutnog u gorivu. Drugi najvažniji izvor polutanata je transport. Cestovni, pomorski i zračni transport koristi veliku količinu energije, a tijekom procesa izgaranja mnoge tvari se otpuštaju u atmosferu. Najvažniji polutanti koji nastaju tijekom cestovnog transporta su CO i NO_x, koji su prekursori ozona, zatim stakleнički plinovi (CO_2, CH_4, N_2O), NH_3, SO_2, čestice aerosola i dr. [2].

Na području Hrvatske se emisije onečišćujućih tvari redovito prate te se izrađuju godišnja izvješća, prvi put 1990. godine [7].

2.5.Utjecaj onečišćivača na ljudsko zdravlje

Ljudi najčešće dolaze u kontakt s različitim onečišćivačima udisanjem ili gutanjem, dok je kontakt s onečišćivačima preko kože najmanje zastupljen. Konzumiranje onečišćene hrane i vode je najčešći oblik unosa onečišćivača u ljudski organizam. Dišnim i probavnim sustavom štetne tvari dospijevaju i u krvotok te u razna tkiva, a izlučivanjem može doći do djelomične eliminacije.

Postoje brojni nalazi koji potvrđuju kako je povećana smrtnost te povećana hospitalizacija povezana s onečišćenjem zraka [8],[9]. Ovisno o sastavu onečišćenog zraka, dozi i vremenu izlaganja, dolazi do različitih utjecaja, kao što su mučnine, poteškoće u disanju, iritacija kože pa sve do pojave raka. Posljedice izlaganja uključuju i urođene mane, poteškoće u razvoju te slabljenje imunološkog sustava.

Do poteškoća u dišnom sustavu dolazi uslijed izlaganja većim koncentracijama sumporovog dioksida, dušikovih oksida te nekih teških metala što dovodi do iritacije grla i nosa, posebice kod astmatičara. Lebdeće čestice i ozon dovode i do upale pluća. Dušikovi oksidi također povećavaju i osjetljivost na dišne infekcije. Kronično izlaganje ozonu i nekim teškim metalima dovest će do smanjenja funkcije pluća, a također pridonose i razvoju astme te raka pluća.

Kada je riječ o krvožilnom sustavu, ugljikov monoksid se u krvi veže na molekule hemoglobina te zbog bolje sklonosti vezanja onemogućuje vezanje molekula kisika. Smanjenja količina kisika djeluje na brojne organe, posebice na mozak i srce, što dovodi do smanjenja koncentracije, zbunjenosti te usporenosti refleksa. Osim što dovode do upale pluća, lebdeće čestice utječu i na zgrušavanje krvi, pa se tako javljaju problemi s krvnim žilama što može dovesti i do infarkta. Uslijed izloženosti teškim metalima, javljaju se simptomi kao što su tahikardija, povećani krvni tlak te anemija.

Dioksini i teški metali (olovo, živa i arsen) najviše djeluju na živčani sustav. Uslijed izloženosti olovu i živi uočeni su simptomi kao što su poremećaj pamćenja, poremećaj spavanja, ljutnja, umor, drhtanje ruku, zamagljen vid, nerazgovijetan govor. Živa je također

odgovorna za pojedine slučajeve neurološkog raka. Izloženost dioksinima kod djece dovodi do poteškoća u mentalnom razvoju.

Izloženost teškim metalima može dovesti i do oštećenja bubrega, te postoji povećan rizik nastanka bubrežnih kamenaca. Dioksini uzrokuje oštećenje stanica jetre te pojavu raka jetre, a djeluje i na ostale organe probavnog sustava [8].

2.6.Utjecaj onečišćivača na klimu i okoliš

Klima se odnosi na skup meteoroloških uvjeta koji čine prosječno stanje atmosfere u određenom vremenskom razdoblju [5]. Prosječno vrijeme u kojem se promatra promjena klime je 30 godina. Promjena klime prvenstveno se odnosi na promjenu temperature, iako se mogu promatrati i neki drugi čimbenici, kao što je npr. učestalost i količina oborina. Promjena klime ovisi o brojnim činiteljima, pa tako i o povećanoj koncentraciji stakleničkih plinova.

Efekt staklenika je prirodan proces koji se odvija u atmosferi. Dio zračenja, velikih valnih duljina, s površine Zemlje apsorbiraju staklenički plinovi te ga ponovno emitiraju u svim smjerovima i na taj način zagrijavaju atmosferu. Bez efekta staklenika, Zemljina atmosfera bila bi hladnija za 33 °C. Antropogenim djelovanjem može doći do narušavanja ovog efekta, povećanim ispuštanjem stakleničkih plinova (vodena para, ugljikov dioksid, metan, dušikov (I) oksid, troposferski ozon, klorfluorugljici).

Količine najvažnijih stakleničkih plinova (CO_2, CH_4 i N_2O) prije Industrijske revolucije bile su uglavnom konstantne. To se drastično promijenilo oko 1850. godine, ispuštanjem u atmosferu sve veće količine stakleničkih plinova. Koncentracija ugljikova dioksida povećava se u prosjeku 0,4 % godišnje, a podatci iz 2010. godine su pokazali da se u odnosu na predindustrijsko doba koncentracija povećala gotovo za 40 % (s 280 ppm na 390 ppm). To je zabrinjavajuće upravo zbog toga što se koncentracija tijekom 8000 godina prije industrijalizacije povećala za samo 20 ppm. Slična situacija bilježi se i s koncentracijom dušikova (I) oksida, čija se koncentracija u odnosu na predindustrijsko doba povećala za oko 20%. Što se tiče metana, porast koncentracije od 1000 ppb u posljednja dva stoljeća, veći je porast nego u posljednjih 80 000 godina. Koncentracije troposferskog ozona u posljednjih nekoliko desetljeća također su povećane, dok njegova koncentracija uvelike ovisi o koncentraciji njegovih prekursora [2].

Mjerenja su pokazala kako je od 1880. godine globalno porasla temperatura Zemljine površine, a osobito nakon 1950. godine [2]. Općenito, promjene u kemijskom sastavu atmosfere dovode do promjene klime.

Značajan je i utjecaj onečišćivača na okoliš, što može dovesti do kiselih kiša, eutrofikacije, razaranja ozona, stvaranja smoga, štetno djeluju na vegetaciju, tlo, podzemne vode, vodene ekosustave.

Tijekom zimskog perioda može doći do stvaranja "Londonskog smoga". Tome pridonosi velika emisija lebdećih čestica, dušikovih oksida te drugih onečišćivača u kombinaciji sa zagrijavanjem stambenih objekata te dugotrajnim sustavom visokog tlaka.

Javlja se još jedan tip smoga, poznat pod nazivom "Los Angeles smog" ili fotokemijski smog. Ovaj smog sastoji se od ozona i sličnih sekundarnih onečišćivača koji u atmosferi nastaju fotokemijskim reakcijama iz prekursora. Na njegovo stvaranje utječu i vremenski uvjeti, pa tako najviše nastaje tijekom visokih temperatura uz vrlo lagani vjetar [2].

2.7. Meteorološki utjecaji

Meteorologija je znanstvena disciplina koja proučava atmosferu, njeno gibanje i pojave [5]. Atmosferski zrak je u neprekidnom gibanju, gdje su relativna vlažnost i temperatura promjenjivi parametri. Meteorologija je izravno povezana s kvalitetom zraka, koju određuje koncentracija primarnih onečišćivača koji su otpušteni u zrak, formiranje sekundarnih onečišćivača, njihov prijenos s jednog mjesta na drugo te njihovo uklanjanje iz atmosfere. Iako su antropogeni izvori onečišćenja glavni izvor onečišćenja zraka, razmjer onečišćenja kao i vrijeme te mjesto određuju meteorološki parametri [10].

Emisijom plinova iz antropogenih, ali i prirodnih izvora onečišćenja, plinovi dospijevaju u planetarni sloj troposfere. Nakon što plinovi dospiju u atmosferu, vrlo brzo mogu biti raspršeni, što dovodi do njihove male koncentracije, ili mogu biti koncentrirani u malom volumenu što dovodi do onečišćenja zraka. Temperatura, odnosno promjena temperature s visinom i brzina vjetra određuju hoće li miješanje zraka ili onečišćivača biti dobro ili loše.

Ukoliko se temperatura u atmosferi s visinom smanjuje brže nego što je to uobičajeno, tada je atmosfera nestabilna. U takvoj atmosferi dolazi do jakog vertikalnog miješanja u svim smjerovima što dovodi do brzog prijenosa emitiranih onečišćivača. U stabilnim uvjetima javlja se slabo vertikalno miješanje onečišćivača.[4]

Epizode povišenih koncentracija ozona javljaju se u razdobljima toplog i sunčanog vremena. To je osobito izraženo na područjima gdje su prisutne velike emisije prekursora ozona, u kombinaciji s ljetnim mjesecima kada su prisutne visoke temperature i jaka insolacija. Pod utjecajem visokog tlaka zraka, prekursori ozona slabo disperziraju u atmosferu te dominiraju kemijske reakcije u kojima nastaje ozon.

2.8.Obrada rezultata mjerenja

Koncentracije mjerenih atmosferskih plinova najčešće se izražavaju kao satni prosjeci. Satni prosjeci u statističkoj analizi predstavljaju slučajnu varijablu opisanu funkcijom gustoće raspodjele *p (x).* Funkciju je najbolje vizualno prikazati grafičkim prikazom, kao što je npr. histogram, učestalosti pojavljivanja u ovisnosti o koncentraciji. Kada se radi o slučajnoj varijabli tada je funkcija raspodjele simetrična te 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 tzv. standardnu devijaciju koja definira širinu funkcije vjerojatnosti, a σ^2 je varijanca [11].

Dodatne informacije o promjenama koncentracija ozona mogu se dobiti izračunavanjem standardne devijacije. Velika vrijednost standardne devijacije dobije se za urbane centre u kojima je visoka emisija primarnih polutanata. Varijabla *x* može poprimiti vrijednosti od -∞ do +∞, ali brzo pada vjerojatnost da će se pojaviti vrijednosti koje jako odstupaju od srednje vrijednosti.

Kada postoje velika odstupanja od srednjih vrijednosti, najpogodnije su metode koje su relativno neosjetljive na oblik razdiobe, te se zovu robustna statistika.

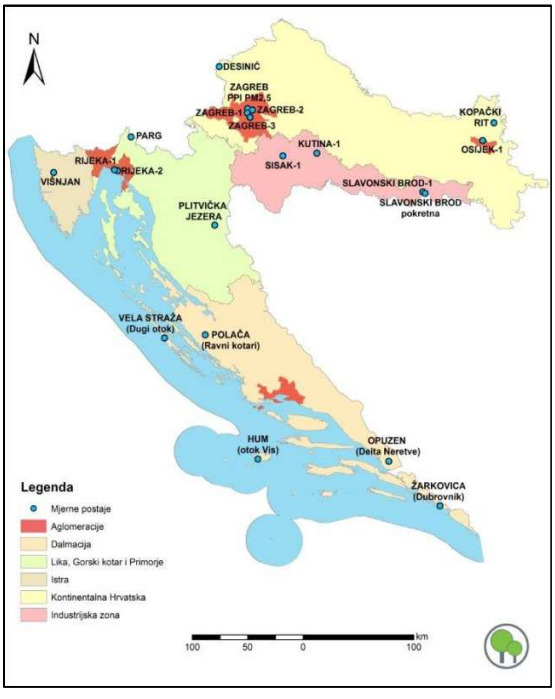
Rezultati mjerenja koncentracije ozona mogu se uspoređivati s meteorološkim parametrima te na taj način utvrditi njihovu međusobnu povezanost. Za proučavanje odnosa, upotrebljivosti i značajnosti brojnih varijabli u kemiji atmosfere se često koriste različiti oblici statističkih analiza, najčešće korelacijska analiza [11].

3. Eksperimentalni dio

3.1. Opis mjernih postaja

Jadransko more i obala dijele se na sjeverni Jadran, srednji Jadran te južni Jadran. Sjeverni Jadran obuhvaća poluotok Istru te otoke do grada Zadra. Najveći grad na sjevernom Jadranu je Rijeka, koja je i regionalno središte. Srednji Jadran proteže se od Zadra do Dubrovnika, uključujući otoke. Pod južnim Jadranom smatramo područje južno od Dubrovnika. Na Jadranu, ljetni mjeseci su posebno zanimljivi za mjerenje koncentracije ozona zbog povoljnih meteoroloških utjecaja, visoke insolacije, kao i koncentracije antropogenih i biogenih prekursoraozona koji pridonose njegovoj fotokemijskoj proizvodnji.

U svrhu izrade diplomskog rada bit će korišteni podatci s automatskih mjernih postaja: Višnjan, Polača (Ravni kotari), Hum (otok Vis), Opuzen (delta Neretve) i Žarkovica (Dubrovnik), za 2013.godinu. Automatske mjerne postaje u vlasništvu su *Ministarstva zaštite okoliša i prirode.* Dobiveni su validirani podatci satnih koncentracija ozona i podatci pojedinih meteoroloških parametara (temperatura, vlažnost zraka, brzina i smjer vjetra) iz *Ministarstva zaštite okoliša i prirode.*



Slika 3.1.1. Položaj automatskih mjernih postaja na području Hrvatske [12]

Navedene automatske postaje mjere koncentraciju ozona (O_3) te koncentraciju lebdećih čestica PM_{10} i $PM_{2.5}$. Uz navedeno, postaje mjere i meteorološke parametre (temperatura, vlažnost zraka, brzina i smjer vjetra). Automatska mjerna postaja Višnjan također mjeri i koncentraciju hlapljivih organskih spojeva (VOCs).

3.1.1. Automatska mjerna postaja Višnjan

Automatska mjerna postaja Višnjan smještena je na 45° 17' 28.33" sjeverne geografske širine i 13° 44' 59.20" istočne geografske duljine, na nadmorskoj visini od 335 metara.



Slika 3.1.1.1. Fotografija automatske mjerne postaje Višnjan [12]

3.1.2. Automatska mjerna postaja Polača – Ravni kotari

Automatska mjerna postaja Polača – Ravni kotari smještena je na 44° 1' 15.94" sjeverne geografske širine i 15° 30' 58.00" istočne geografske duljine, na nadmorskoj visini od 134 metara.



Slika 3.1.2.1. Fotografija automatske mjerne postaje Polača – Ravni kotari [12]

3.1.3. Automatska mjerna postaja Hum – otok Vis

Automatska mjerna postaja Hum – otok Vis smještena je na 43° 1' 52.80" sjeverne geografske širine i 16° 6' 57.50" istočne geografske duljine, na nadmorskoj visini od 574 metra.



Slika 3.1.3.1. Fotografija automatske mjerne postaje Hum – otok Vis[12]

3.1.4. Automatska mjerna postaja Opuzen – delta Neretve

Automatska mjerna postaja Opuzen – delta Neretve smještena je na 43° 0' 31.42" sjeverne geografske širine i 17° 33' 57.69" istočne geografske duljine, na nadmorskoj visini od 60 metara.



Slika 3.1.4.1. Fotografija automatske mjerne postaje Opuzen (privatna korespodencija) – delta Neretve

3.1.5. Automatska mjerna postaja Žarkovica – Dubrovnik

Automatska mjerna postaja Žarkovica - Dubrovnik smještena je na 42° 38' 40.91" sjeverne geografske širine i 18° 7' 21.40" istočne geografske duljine, na nadmorskoj visini od 315 metara.



Slika 3.1.5.1. Fotografija automatske mjerne postaje Žarkovica– Dubrovnik [12]

3.2.Postupak mjerenja i obrade podataka koncentracije ozona

Za mjerenje koncentracije ozona koriste se fotometrijska mjerenja, pri čemu se koristi vrlo intenzivna apsorpcijska vrpca ozona pri 253,7 nm, te se kao izvor zračenja koristi niskotlačna živina lampa. Zračenje valne duljine od 185 nm moglo bi dovesti do stvaranja ozona u uzorku zraka pa se koriste odgovarajući filtri. Za detekciju zračenja koristi se CsTe fotokatoda. Ova katoda se sastoji od tankog sloja poluprozirnog CsTe nanesenog na prozor od magnezijevog fluorida, te emitira fotone kada je obasjana ultraljubičastim svjetlom. Temelj spektrofotometrijskih mjerenja koncentracije je Lambert-Beerova jednadžba. Pri 253,7 nm koeficijent apsorpcije ozona iznosi 308 ± 4 $cm^{-1}atm^{-1}$ pri temperaturi od 273,15 K i tlaku od 101325 Pa. Instrument automatski izvodi radno i kontrolno mjerenje, kako bi se uklonile promjene u intenzitetu zračenja lampe. Kako nije moguće imati iste eksperimentalne uvjete prilikom ponavljanja eksperimenta, vrlo je bitna kalibracija.

Za mjerenje koncentracije ozona ($\mu g/m^3$) korišten je spektrofotometrijski ozonometar Teledyne API 400E UV koji radi na principu apsorpcije UV zračenja [13]. Koncentracija se mjeri svake minute, a izlazni signali se pohranjuju u sakupljaču podataka (*eng. datalogger)*. Za daljnju obradu i analizu mjerenih podataka podatci se prevode u neki od programa koji se koristi na PC računalu. Za obradu podataka u ovom slučaju je korišten Excel, a za analizu podataka komercijalni programi Statistica i Origin.

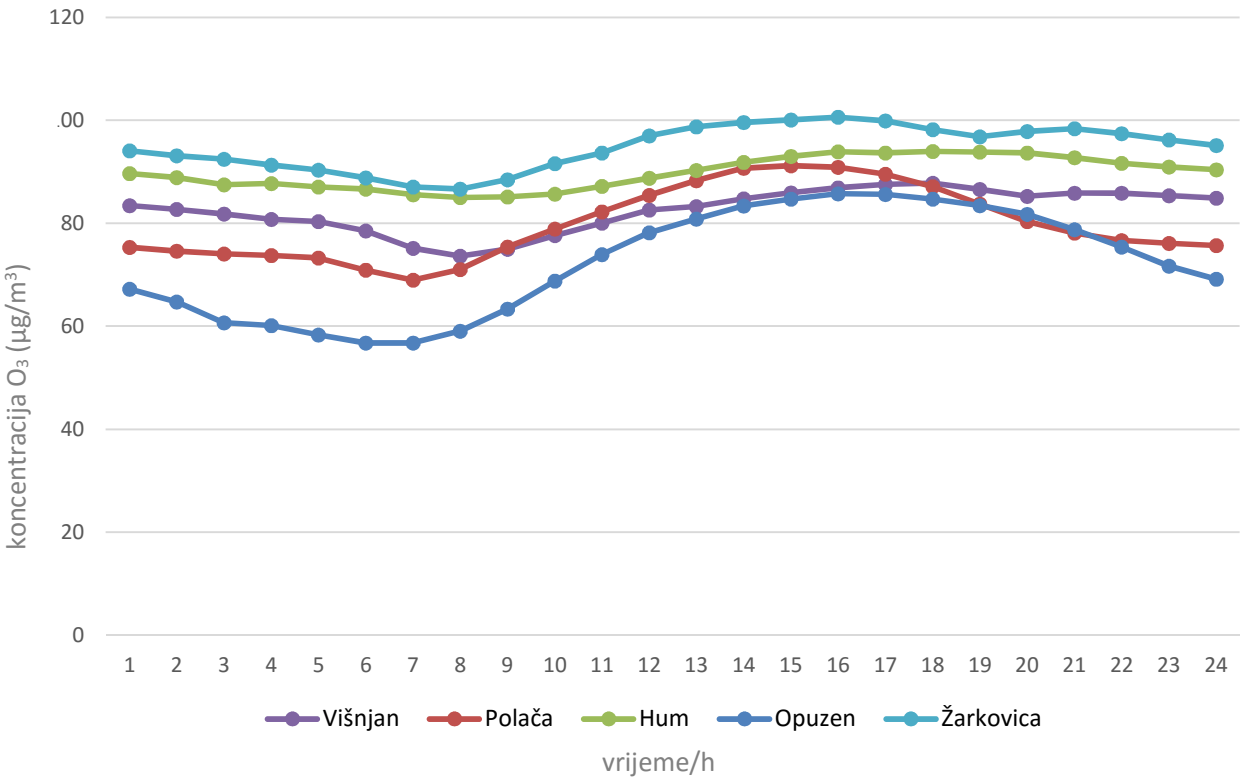
Tijekom obrade podataka korišten je i pojam tolerantne vrijednosti (TV). TV - tolerantna vrijednost: granična vrijednost uvećana za granicu tolerancije; GV – granična vrijednost: granična razina onečišćenosti ispod koje, na temelju znanstvenih spoznaja, ne postoji, ili je najmanji mogući, rizik štetnih učinaka na ljudsko zdravlje i/ili okoliš u cjelini i jednom kada je postignuta ne smije se prekoračiti; granica tolerancije: postotak granične vrijednosti za koji ona može biti prekoračena pod za to propisanim uvjetima. [7]

3.3. Rezultati i rasprava

3.3.1. Koncentracije ozona

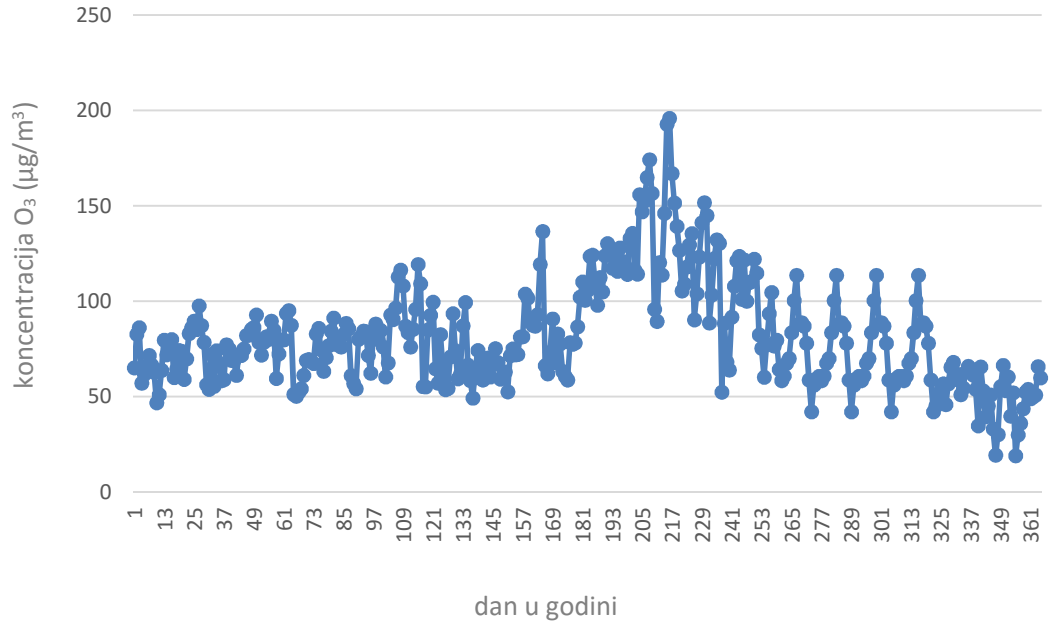
Izmjerene koncentracije ozona preračunavaju se u satne, dnevne, mjesečne i godišnje prosjeke. Obradom i analizom podataka dobiveni rezultati prikazani su grafički.

Slika 3.3.1.1. prikazuje dnevni hod prosječnih satnih koncentracija ozona za mjerne postaje Višnjan, Polača, Hum, Opuzen i Žarkovica, te je vidljivo da postoji jutarnji minimum i popodnevni maksimum. Najmanje koncentracije ozona za sve mjerne postaje izmjerene su oko 7 h, dok su najviše koncentracije izmjerene oko 15 h. U popodnevnim satima nastaje najviše ozona jer je Sunčevo zračenje najintenzivnije što pogoduje fotokemijskim reakcijama nastanka ozona. Tijekom noći te u jutarnjim satima dolazi do razgradnje ozona.

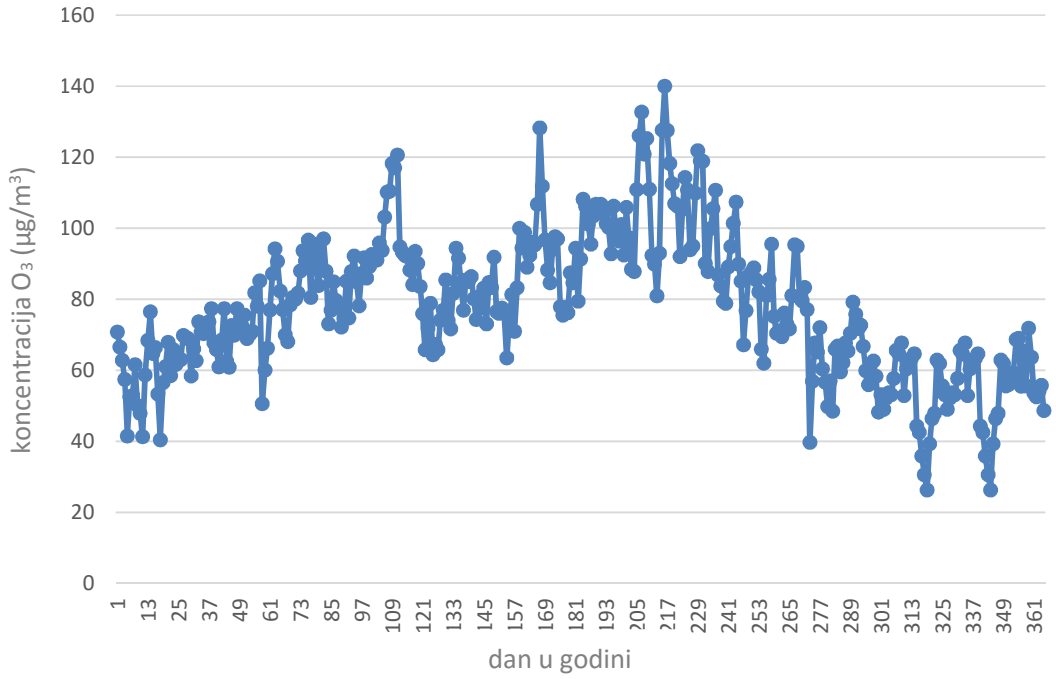


Slika 3.3.1.1. Dnevni hod ozona za mjereni period za mjerne postaje Višnjan, Polača, Hum, Opuzen i Žarkovica

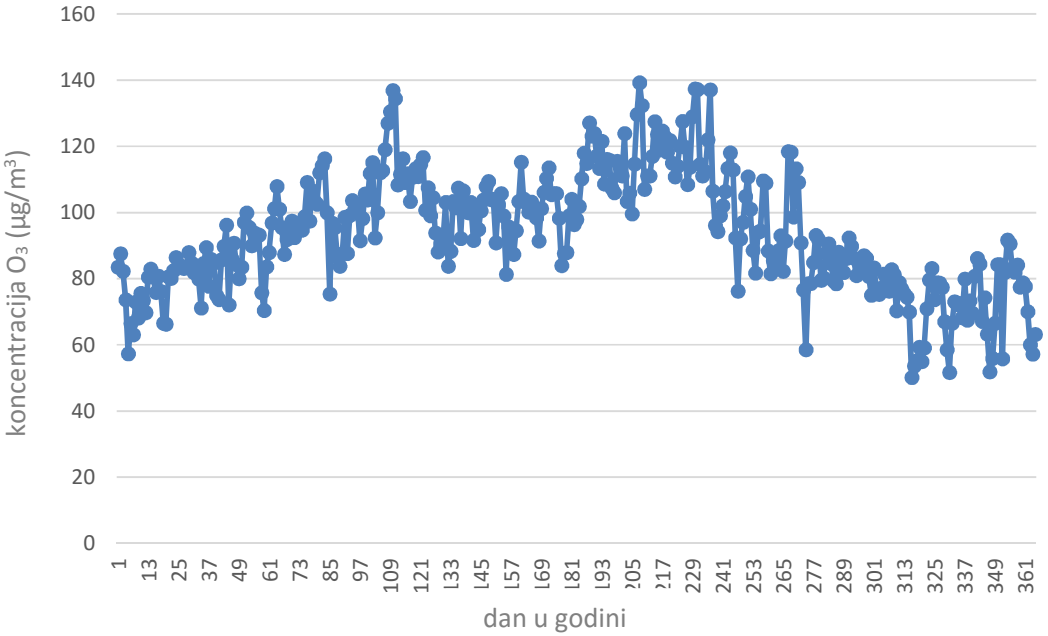
Slike 3.3.1.2. – 3.3.1.6. prikazuju prosječne dnevne koncentracije ozona za navedene mjerne postaje tijekom 2013. godine.



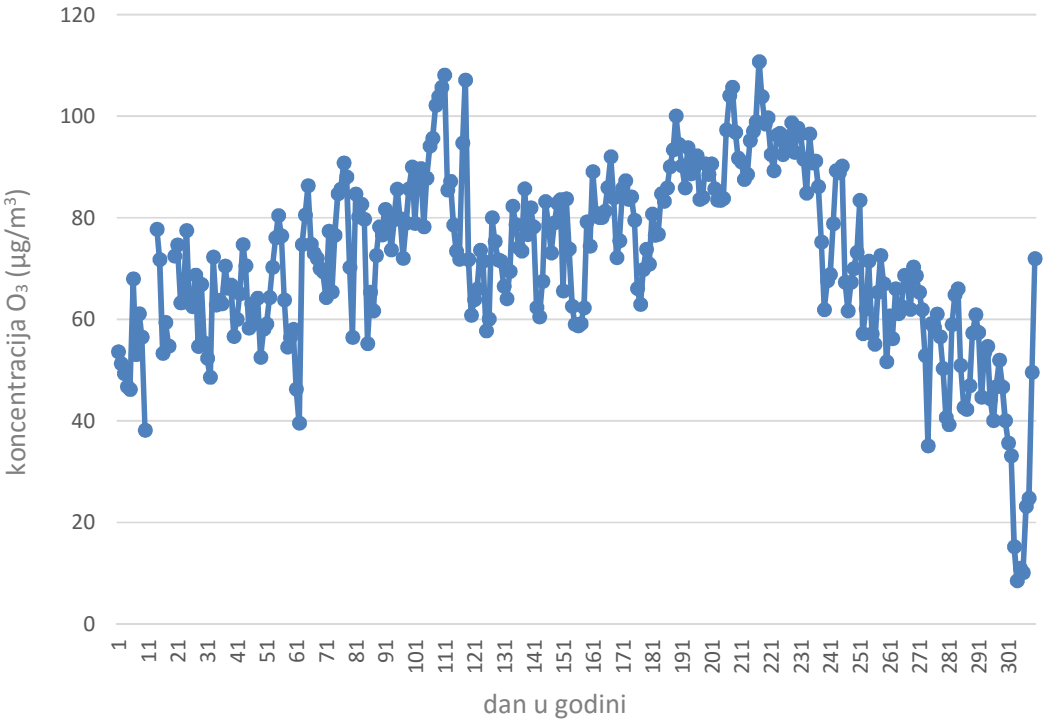
Slika 3.3.1.2. Prosječna dnevna koncentracija ozona za mjernu postaju Višnjan



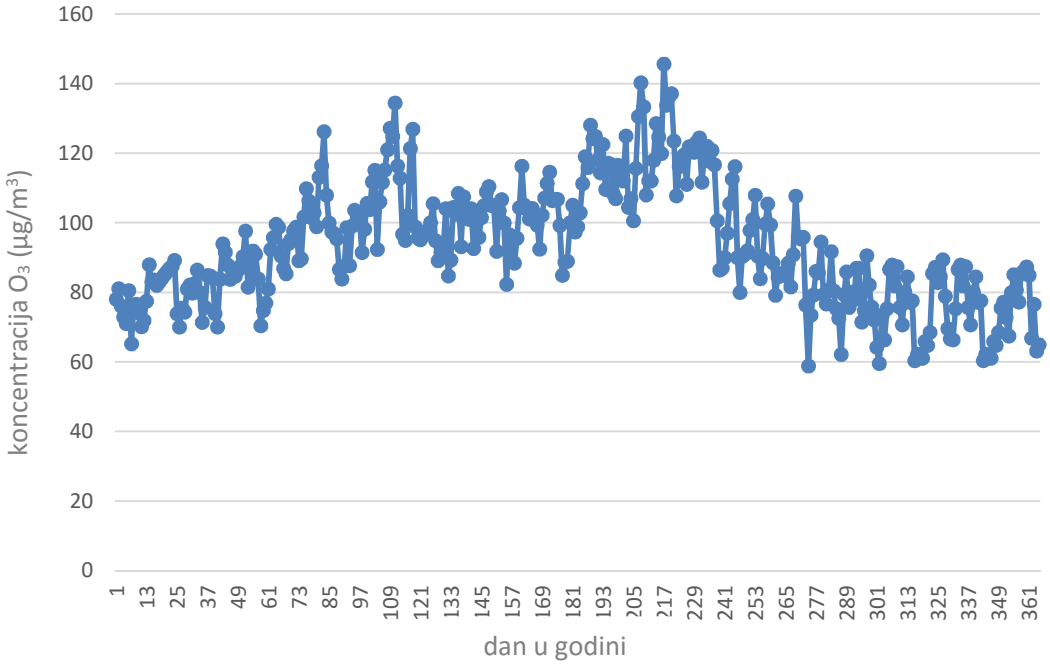
Slika 3.3.1.3. Prosječna dnevna koncentracija ozona za mjernu postaju Polača



Slika 3.3.1.4. Prosječna dnevna koncentracija ozona za mjernu postaju Hum



Slika 3.3.1.5. Prosječna dnevna koncentracija ozona za mjernu postaju Opuzen

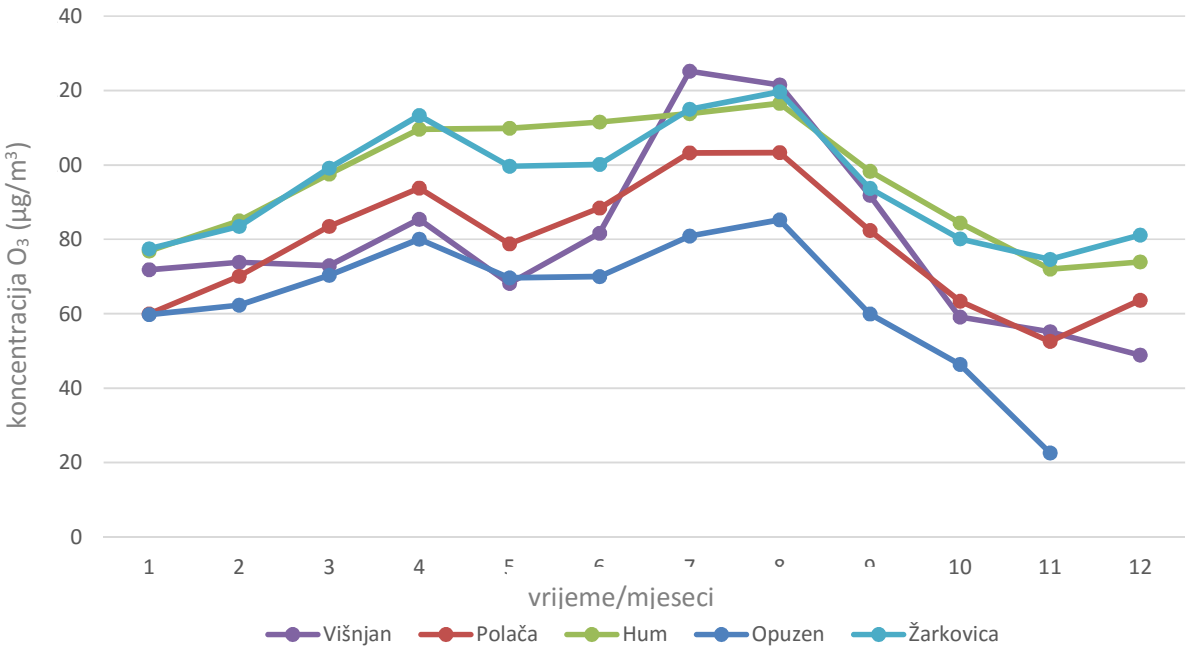


Slika 3.3.1.6. Prosječna dnevna koncentracija ozona za mjernu postaju Žarkovica

Iz ovih grafičkih prikaza može se vidjeti kako su koncentracije ozona najviše tijekom proljetnih i ljetnih mjeseci. Razlog proljetnog maksimuma je akumuliranje ozona tijekom zime, dok u ljetnim mjesecima usljed intenzivnog Sunčevog zračenja nastaje najviše ozona. To ukazuje na to da ozon ima svoj godišnji ciklus. Također je vidljivo da postoji sličnost u prosječnim dnevnim koncentracijama ozona na mjernim postajama Polača, Hum i Žarkovica, pa je tako za navedene postaje koncentracija ozona za ljetni maksimum oko 140 µg/m^3. Posebno "odskače" mjerna postaja Višnjan gdje ljetni maksimum iznosi oko 200 µg/m^3. Najmanju prosječnu koncentraciju ozona za ljetni maksimum pokazuje mjerna postaja Opuzen, oko 110 µg/m^3.

Prosječne dnevne vrijednosti ozona ne smiju prekoračiti TV = 110 µg/m^3 više od 7 puta tijekom kalendarske godine. U suprotnom govorimo o trećoj kategoriji onečišćenosti zraka [7]. Vidljivo je da prosječne dnevne koncentracije ozona prelaze vrijednost od 110 µg/m^3 više od 7 puta u godini, za mjerne postaje Višnjan, Polača, Hum i Žarkovica. To se povezuje s iznimno visokim temperaturama u to doba godine.

Prema slici 3.3.1.7. grafički su prikazane prosječne koncentracije ozona u ovisnosti o mjesecima u godini. To potvrđuje proljetni i ljetni maksimum. Najviša koncentracije za mjesec travanj zabilježena je za mjernu postaju Žarkovica, koja se nalazi najjužnije, a najmanja za mjernu postaju Opuzen. Ljetni maksimum za mjernu postaju Višnjan, koja se nalazi najsjevernije, za mjesec srpanj, može se povezati s većom onečišćenosti usljed turističke sezone. Ostale mjerne postaje pokazuju ljetni maksimum u kolovozu, te nakon kolovoza, u jesenskim i zimskim mjesecima, koncentracija ozona pada.



Slika 3.3.1.7. Prosječne koncentracije ozona po mjesecima za navedene mjerne postaje

Godišnji prosjek koncentracije ozona (µg/m^3) za Višnjan iznosi 82,45, za Polaču 59,51, za Hum 89,69, Opuzen 71,93 te Žarkovicu 94,60.

3.3.2. Usporedba rezultata s prijašnjim mjerenjima

Praćenjem koncentracije ozona tijekom 80-ih godina 20. stoljeća, na mjernim postajama Split, Šibenik i Krk, te njihovom obradom, pokazalo se kako je prosječna dnevna koncentracija ozona u dozvoljenim granicama. Najmanje koncentracije izmjerene su za

mjernu postaju Šibenik. Pokazalo se kako su prosječne dnevne koncentracije ozona u urbanim sredinama najniže u jutarnjim i večernjim satima, a najviše vrijednosti zabilježene su oko podneva [14].

Mjerenja, koja su provedena 1990. i 1991. godine, su pokazala da je koncentracija troposferskog ozona tijekom ljetnih mjeseci veća na sjevernom, nego na južnom dijelu Jadrana. Ozon je mjeren na pet lokacija duž Jadranske obale. Mjesta su izabrana tako da budu predstavnici turističkih mjesta na različitoj udaljenosti od većih izvora zagađenja. Počevši od sjevera, prvi je bio Rovinj, a zatim Malinska (otok Krk). Glavno mjesto mjerenja bilo je na otoku Iž, kojeg možemo smatrati izoliranim od većih izvora zagađenja. Na južnom Jadranu mjerenje je provođeno u Makarskoj te na otoku Hvaru (grad Hvar) [15].

Mjerenja ozona na brdu Srđ iznad grada Dubrovnika u vremenskom razdoblju od 1998. do 2005. godine su pokazala da je u ovoj regiji jako nisko fotokemijsko onečišćenje unatoč jakom Sunčevom zračenju tijekom ljetnih mjeseci. Srednja koncentracija ozona tijekom ljetnih mjeseci iznosila je 92 $\mu g/m^3$ [16].

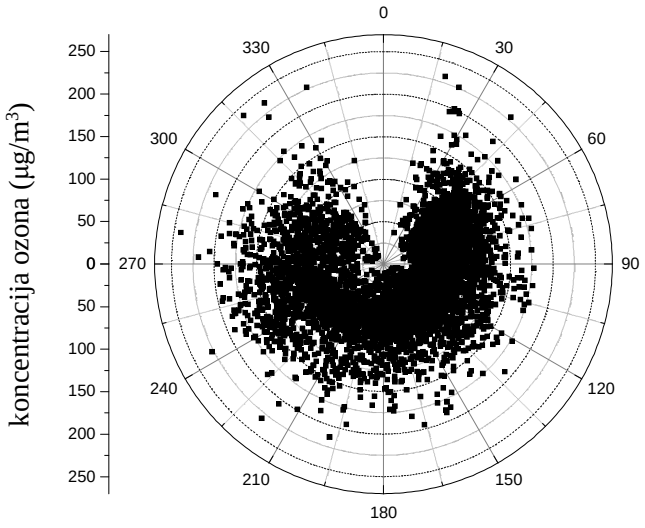
Koncentracija ozona praćena je u proljetnim, ljetnim i jesenskim mjesecima 2005. godine (od 27. travnja do 19. listopada) u Malom Lošinju, jednom od najsunčanijih mjesta u Hrvatskoj (više od 2600 sunčanih sati godišnje). Na otoku nema značajnog izvora zagađenja osim povećanog prometa u vrijeme turističke sezone. Rezultati su pokazali nisku fotokemijsku zagađenost. Veće koncentracije ozona su povezane sa sunčanim danima te zračnim masama od strane Jadranskog mora [17].

Podatci obrađeni u ovom diplomskom radu također su pokazali jutarnji i večernji minimum te popodnevni maksimum. Prosječne mjesečne koncentracije ozona vrlo su slične na mjernim postajama Žarkovica (južni Jadran) i Hum (srednji Jadran). Za mjesec srpanj, najviša koncentracija ozona zabilježena je za mjernu postaju Višnjan koja se nalazi na sjevernom Jadranu. Iz navedenog možemo zaključiti kako geografski položaj nije jedini preduvjet visokih koncentracija ozona. S obzirom na prethodna mjerenja, došlo je do porasta koncentracije ozona. To se povezuje sa sve višim temperaturama tijekom ljetnih mjeseci, usljed promjene klime, te sve većeg broja turista iz godine u godinu. Na koncentraciju ozona u prizemnom sloju utječe nekoliko faktora, te zbog toga koncentracija ovisi o njihovom odnosu.

3.3.3. Koncentracije ozona i meteorološki parametri

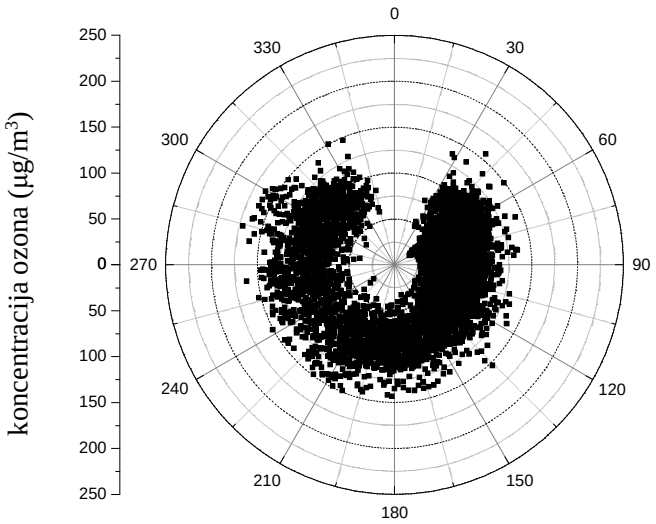
Koncentraciju ozona moguće je usporediti s određenim meteorološkim parametrima te na taj način utvrditi postoji li njihova međusobna povezanost. Podatci pojedinih meteoroloških parametara (temperatura, vlažnost zraka, brzina i smjer vjetra) dobiveni su iz *Ministarstva zaštite okoliša i prirode.* Uzimajući u obzir koncentraciju ozona, može se dobiti statistički profil koncentracije u satima u kojima je vjetar puhao iz određenog smjera. Na slikama 3.3.2.1 – 3.3.2.5. prikazana je ovisnost koncentracije ozona o smjeru vjetra, za 2013. godinu, za mjerne postaje Višnjan, Polača, Hum, Opuzen i Žarkovica.

Prema slici 3.3.2.1. se može vidjeti da je koncentracija ozona gotovo ista za vjetrove iz smjera juga, istoka i zapada, dok vjetrovi iz smjera sjevera značajno ne pridonose ukupnoj koncentraciji ozona. Također je vidljivo i da je koncentracija ozona vezana za područje u kojem su mjerenja provođena.



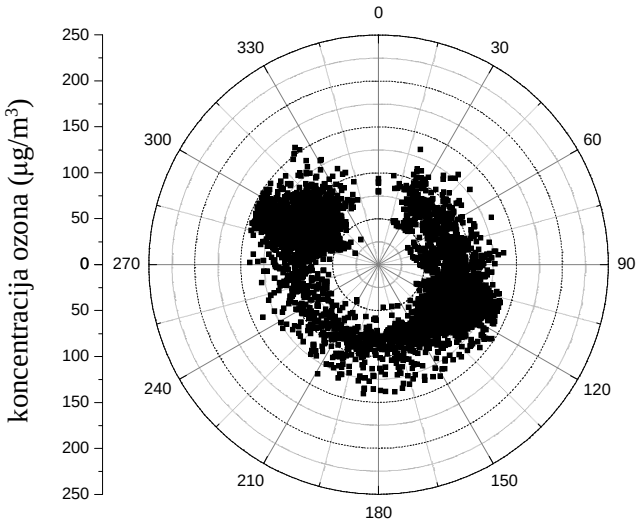
Slika 3.3.2.1. Ovisnost koncentracije ozona o smjeru vjetra za mjernu postaju Višnjan

Na slici 3.3.2.2. je također vidljivo kako je koncentracija ozona gotovo ista za vjetrove iz smjera juga, istoka i zapada, dok sa sjevera, zbog Velebita, nema značajnog utjecaja.



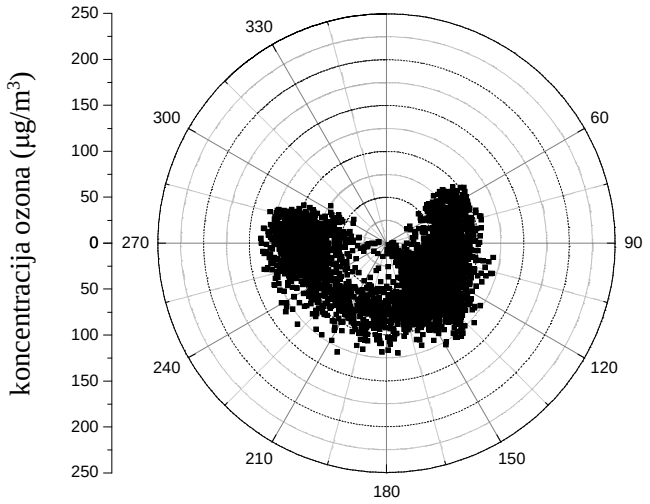
Slika 3.3.2.2. Ovisnost koncentracije ozona o smjeru vjetra za mjernu postaju Polača

Na slici 3.3.2.3. je vidljivo kako je koncentracija ozona najviše vezana za vjetrove sa sjeverozapada i jugoistoka, dok je sa sjeveroistoka i jugozapada nešto manji utjecaj.



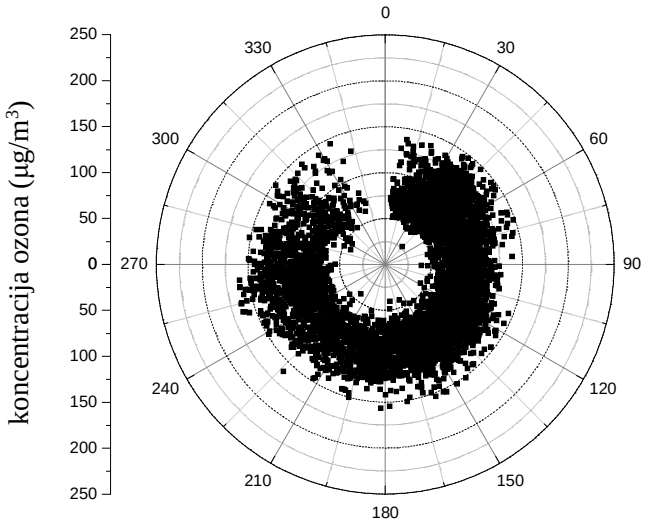
Slika 3.3.2.3. Ovisnost koncentracije ozona o smjeru vjetra za mjernu postaju Hum

Na slici 3.3.2.4. je očit značajan utjecaj sa zapada, sjeveroistoka, istoka i jugoistoka. Iz smjera sjevera, odnosno iz smjera kopna, nema značajnog utjecaja.



Slika 3.3.2.4. Ovisnost koncentracije ozona o smjeru vjetra za mjernu postaju Opuzen

Na slici 3.3.2.5., za mjernu postaju Žarkovica vidljiv je značajan utjecaj za sve smjerove vjetra, samo nešto manje za vjetrove iz smjera sjevera gdje se nalazi brdo Bosanka.



Slika 3.3.2.5. Ovisnost koncentracije ozona o smjeru vjetra za mjernu postaju Žarkovica

Korelacijskom analizom moguće je utvrditi i međusobnu povezanost ozona s meteorološkim parametrima. Meteorološki parametri koji su promatrani su temperatura (t/°C), relativna vlažnost zraka (RV/%), brzina vjetra (BV/ms^{-1}) i smjer vjetra (SV/°).

Tablica 3.3.2.1.Korelacijski koeficijenti za prosječne koncentracije ozona i temperaturu zraka (t), relativnu vlažnost (RV), brzinu vjetra (BV) i smjer vjetra (SV); $p < 0,05$; mjerna postaja Višnjan

	O_3	t	RV	BV	SV
O_3	1,00	0,60	-0,52	-0,15	0,15
T		1,00	-0,47	-0,13	0,28
RV			1,00	-0,02	-0,14
BV				1,00	-0,16
SV					1,00

Tablica 3.3.2.2. Korelacijski koeficijenti za prosječne koncentracije ozona i temperaturu zraka (t), relativnu vlažnost (RV), brzinu vjetra (BV) i smjer vjetra (SV); $p < 0,05$; mjerna postaja Polača

	O_3	t	RV	BV	SV
O_3	1,00	0,66	-0,58	-0,04	0,38
T		1,00	-0,54	-0,14	0,32
RV			1,00	-0,18	-0,05
BV				1,00	-0,31
SV					1,00

Tablica 3.3.2.3.Korelacijski koeficijenti za prosječne koncentracije ozona i temperaturu zraka (t), relativnu vlažnost (RV), brzinu vjetra (BV) i smjer vjetra (SV); $p < 0,05$; mjerna postaja Hum

	O_3	t	RV	BV	SV
O_3	1,00	0,50	-0,46	-0,05	0,09
T		1,00	-0,43	-0,21	0,08
RV			1,00	0,32	-0,17
BV				1,00	-0,09
SV					1,00

Tablica 3.3.2.4. Korelacijski koeficijenti za prosječne koncentracije ozona i temperaturu zraka (t), relativnu vlažnost (RV), brzinu vjetra (BV) i smjer vjetra (SV); $p < 0,05$; mjerna postaja Opuzen

	O_3	t	RV	BV	SV
O_3	1,00	0,57	-0,55	0,03	0,43
T		1,00	-0,52	-0,06	0,30
RV			1,00	-0,04	-0,17
BV				1,00	-0,03
SV					1,00

Tablica 3.3.2.5. Korelacijski koeficijenti za prosječne koncentracije ozona i temperaturu zraka (t), relativnu vlažnost (RV), brzinu vjetra (BV) i smjer vjetra (SV); $p < 0,05$; mjerna postaja Žarkovica

	O_3	t	RV	BV	SV
O_3	1,00	0,62	-0,34	-0,09	0,22
T		1,00	-0,35	-0,27	0,21
RV			1,00	0,17	0,14
BV				1,00	-0,16
SV					1,00

Iz navedenih podataka može se zaključiti da je ozon u pozitivnoj korelaciji s temperaturom te u negativnoj korelaciji s relativnom vlagom (najveće vrijednosti za mjernu postaju Polača). Tijekom ljetnih mjeseci, kada nastaje najviše ozona, je najintenzivnije Sunčevo zračenje, a samim tim i temperatura. Tijekom zimskih mjeseci manje je sunčanih razdoblja, a prisutno je mnogo vlage što dovodi do manje koncentracije ozona. Brzina vjetra nema posebnog utjecaja. Smjer vjetra također nema posebnog utjecaja, osim za mjerne postaje Polača i Opuzen, što može biti rezultat njihova geografskog položaja.

4. Zaključak

Posljednjih nekoliko desetljeća koncentracije onečišćivača u atmosferi su značajno povećane. Iako nastaju i prirodnim procesima, glavni uzročnik onečišćenja su antropogene aktivnosti. Onečišćivači štetno djeluju na ljudsko zdravlje, klimu i okoliš.

U ovom diplomskom radu, pozornost je posvećena troposferskom ozonu, kao glavnom uzročniku fotokemijskog onečišćenja. Analizom podataka za 2013. godinu za mjerne postaje Višnjan, Polača, Hum, Opuzen i Žarkovica utvrđeno je da postoji jutarnji minimum i popodnevni maksimum prosječne dnevne koncentracije ozona.

Također, za sve mjerne postaje, postoji proljetni i ljetni maksimum koncentracije ozona što ukazuje na postojanje godišnjeg ciklusa. Analizom i obradom podataka utvrđeno je da nastanku ozona pogoduju povišene temperature, a manje ozona nastaje kada je prisutno mnogo vlage. Brzina i smjer vjetra nemaju posebnog utjecaja na stvaranje ozona.

Prosječne dnevne koncentracije ozona tijekom ljetnih mjeseci su iznimno visoke za sve mjerne postaje što možemo povezati s visokim temperaturama u to doba godine te većom onečišćenosti usljed turističke sezone. Kako bi se dobio točan uvid o fotokemijskom onečišćenju na Jadranu, potrebno je višegodišnje praćenje koncentracije ozona kako bi se utvrdio točan razlog ovako visokih koncentracija.

5. Metodička obrada nastavne jedinice: Ozon

5.1.Priprema za izvođenje nastavnog sata

PRIPREMA ZA NASTAVNI SAT

NASTAVNI PREDMET: Kemija

RAZRED: 3.razred gimnazije

REDNI BROJ SATA:

NASTAVNA CJELINA – TEMA: Halkogeni elementi

NASTAVNA JEDINICA: Ozon

CILJ NASTAVNE JEDINICE: *Naučiti da je ozon alotropska modifikacija kisika. Upoznati se s rezonantnim strukturama ozona te njegovim fizikalnim svojstvima. Upoznati se s postupkom laboratorijskog dobivanja ozona. Pokusom pokazati dobivanje ozona. Upoznati se s ozonom prisutnim u atmosferi, te kako nastaje u troposferi i stratosferi. Naučiti što su to freoni i kako djeluju na ozon. Upotreba ozona.*

ZADATCI:

Obrazovni zadatci (kognitivno; spoznajno područje; intelektualne vještine): • *prikazati rezonantne strukture ozona* • *uz pomoć pokusa uočiti kakvo je djelovanje ozona* • *moći objasniti kako ozon nastaje u troposferi, a kako u stratosferi*
Funkcionalni zadatci (psihomotoričko područje; praktične vještine): • *razvijati sposobnost samostalnog zaključivanja* • *poticati i razvijati govorno izražavanje*
Odgojni zadatci (afektivno; odgojno područje; stavovi): • *uočiti važnost očuvanja okoliša i prirode* • *promicanje mjera opreza pri radu s koncentriranim kiselinama* • *razvijati sposobnost zapažanja i zapisivanja pojedinosti o pokusu*

OBLIK RADA	TIP SATA	NASTAVNE METODE	NASTAVNA SREDSTVA, POMAGALA
-frontalni -individualni -demonstracijski	- obrada novog sadržaja - ponavljanje	-usmeno izlaganje -razgovor -prezentacija -demonstracijski pokus	- računalo - projektor - ploča - kreda - udžbenik - radna bilježnica - radni listić - laboratorijsko posuđe, pribor i kemikalije

KORELACIJA: biologija

KLJUČNI POJMOVI: alotropske modifikacije kisika, ozon u troposferi, ozon u stratosferi, ozonske rupe, freoni

IZVORI ZA PRIPREMANJE UČENIKA : Sva literatura propisana od strane MZOS

5.2.Tijek nastavnog sata

ETAPE VRIJEME	SADRŽAJ (auditivno – vizualno)	NAPOMENA (aktivnost učenika; povratna informacija)
Uvod *(5 min)*	• *Uvod u novu nastavnu temu* • *Ponoviti ključne pojmove potrebne za razumijevanje gradiva*	*Razgovor*
Obrada novih sadržaja *(35 min)*	• *Upoznati učenike s alotropskim modifikacijama kisika* • *Upoznati učenike s fizikalnim svojstvima ozona te načinom njegova laboratorijskog dobivanja* • *Pokus 1. Dobivanje ozona* • *Objasniti nastanak ozona u troposferi i stratosferi* • *Objasniti štetnost freona* • *Navesti upotrebu ozona*	*PPT prezentacija* *Razgovor* *Individualni rad* *Demonstracijski pokus*
Ponavljanje *(5 min)*	• *Ponavljanje gradiva – radni listić*	*Razgovor* *Rasprava*

Zapažanja o realizaciji sata:

5.3.Plan ploče

Ozon



- plavkasti plin, prodorna mirisa, eksplozivan u krutom i tekućem stanju
- jak oksidans, štetan za ljudsko zdravlje
- nastajanje ozona u ozonizatoru:
  $O_2(g) \rightleftharpoons 2O\ (g)$
  $2\ O_2\ (g) + 2\ O\ (g) \rightleftharpoons 2\ O_3\ (g)$

  Pokus 1. Dobivanje ozona

- nastanak ozona u troposferi (iz NO_2):
  $NO_2\ (g) \xrightarrow{h\nu} NO\ (g) + O\ (g)$
  $O\ (g) + O_2\ (g) \longrightarrow O_3\ (g)$

- nastanak ozona u stratosferi:
  $O_2 \overset{h\nu}{\rightleftharpoons} 2\ O$
  $2\ O + 2\ O_2 \rightleftharpoons 2\ O_3$
- freoni
- upotreba ozona: sterilizacija vode, operacijskih, kino i sportskih dvorana te kazališta, farmaceutska, kozmetička i tiskarska industrija, industrija papira i tekstila

5.4.Radni listić

Pokus 1. Dobivanje ozona

Pribor: porculanska zdjelica, kapaljka, pinceta, tarionik, vata, satno stakalce, zaštitne naočale, zaštitne rukavice.

Kemikalije: kalijev permanganat ($KMnO_4$), koncentrirana sumporna kiselina (konc. H_2SO_4), etanol (C_2H_5OH)

OPREZ! RAD S KONCENTRIRANOM KISELINOM! Obavezno koristiti zaštitne naočale i rukavice!

Postupak: Žličica smrvljenog kalijeva permanganata stavi se u porculansku zdjelicu i oprezno se kapne 2-3 kapi koncentrirane sumporne kiseline. Vata natopljena etanolom prihvati se pincetom i približi smjesi. U slučaju da je plamen previsok, pokriti zdjelicu satnim stakalcem.

1. Skica aparature:

2. Kemijske reakcije:

3. Opažanja:

4. Zaključak:

Zadatci za ponavljanje:

1. Ozon apsorbira UV zračenje (240 – 300 nm) i potom se fotokemijski raspada. Napišite kemijske reakcije raspada ozona.

2. Ozon je alotropska modifikacija kisika. Prijelaz kisika u ozon može se prikazati jednadžbom:
   $3\ O_2\ (g) \rightleftharpoons 2\ O_3\ (g) \qquad \Delta H > 0$
   Napiši izraz za konstantu ravnoteže. Ako je pri 25 °C vrijednost konstante ravnoteže $1 \cdot 10^{-54}\ dm^3\ mol^{-1}$, što možeš zaključiti o toj reakciji?

3. Objasnite zašto su freoni štetni za ozon u stratosferi. Objašnjenje potkrijepite kemijskim reakcijama.

4. Nastajanje ozona možemo prikazati termokemijskim jednadžbama:

$O\,(g) + O_2\,(g) \rightarrow O_3\,(g)$ $\qquad \Delta_r H_1 < 0$

$3\,O_2\,(g) \rightarrow 2\,O_3\,(g)$ $\qquad \Delta_r H_2 > 0$

Prva termokemijska jednadžba pokazuje da je proces nastajanja ozona iz atomnog i molekulskog kisika egzoterman. Izračunaj promjenu reakcijske entalpije za drugi termokemijski proces ako je $\Delta_r H_1 = -209$ kJ/mol, a entalpija veze O = O 498 kJ/mol.

6. Literatura

[1] I. Novak, A. Sabljić, Zagađivanje zraka u Kvarneru, *Kem. Ind.*, Vol. **30**, str. 5 – 8 (1981)

[2] I. Lagzi, R. Mészáros, G. Gelybó, Á. Leelőssy, Atmospheric Chemistry, Eötvös Loránd University (2013)

[3] http://jadran.gfz.hr/pojmovnik_s.html (13.4.2015.)

[4] M. J. Molina, Role of chlorine in stratospheric chemistry, *Pure & Appl. Chem.*,Vol.**68**, str. 1749-1756 (1996)

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

[6] A. Daly, P. Zannetti, Ambient Air Pollution, The Enviro Comp Institute, Fremont (2007)

[7] http://vrijeme.hr/kz/modeliranje/Studija_CAFE_14_12_2012.pdf (19.4.2015.)

[8] M. Kampa, E. Castanas, Human health effects of air pollution, *Environmental Pollution 151*, str. 362-367 (2008)

[9] R. van Zelm, M.A.J. Huijbregts, H.A. denHollander, H.A. van Jaarsveld, F.J. Sauter, J. Struijs, H.J. van Wijnen, D. van de Meent, European characterization factors for human health damage of PM_{10} and ozone in life cycle impact assessement, *Atmospheric Environment*, Vol. **42**, str. 441 – 453 (2008)

[10] P.D. Kalabokas, N. Mihalopoulos, R. Ellul, S. Kleanthous, C.C. Repapis, An investigation of the meteorological and photochemical factors in fluencing the background rural and marine surface ozone levels in the Central and Eastern Mediterranean, *Atmospheric Environment*, Vol. **42**, str. 7894 – 7906 (2008)

[11] E. Kovač, Magistarski rad, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb (2003)

[12] http://www.dhmz.htnet.hr/ (12.4. 2015.)

[13] http://www.teledyne-api.com/pdfs/400e.pdf (12.4.2015.)

[14] V. Butković, T. Cvitaš, L. Klasinc, Photochemical ozone in Mediterranean, Vol. **99**, str. 145 – 151 (1990)

[15] T. Cvitaš, J. Jeftić, L. Klasinc, R. Marčec, Lj. Paša-Tolić, D. Srzić, D. Tiljak, Tropospheric Ozone Measurements in the Adriatic Region, Project EUROTRAC, International Scientific Secretariat -ISS-, Garmisch-Partenkirchen: Photo-oxidants: precursors and products. Proceedings of EUROTRAC Symposium '92, str. 123-126 (1992)

[16] T. Cvitaš, N. Kezele, L. Klasinc, G. Šorgo, Ozone Measurement on mount Srđ, near Dubrovnik, Croatia, *Geofizika*, Vol. **23**, br. 2, str. 165-171 (2006)

[17] E. Kovač-Andrić, V.Gvozdić, G. Herjavić, H. Muharemović, Assessment of ozone variations and meteorological influences in a tourist and health resort area on the island of Mali Lošinj (Croatia), *Environ Sci Pollut Res*, Vol. **20**, str. 5106-5113 (2013)

7. Životopis

IME I PREZIME:	Sanela Višek
DATUM ROĐENJA:	7. listopada 1989.
ADRESA:	Moslavačka ulica 96 a
	43280 Garešnica
E-MAIL:	sanela.visek@gmail.com

OBRAZOVANJE:

2004. – 2008.	Srednja škola "August Šenoa", Garešnica
	Opća gimnazija
2009. – 2013.	Odjel za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
	Preddiplomski studij kemije
2013. -	Odjel za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
	Diplomski studij kemije