Kvalitativna analiza fotokemijskog zagađenja u urbanim područjima Hrvatske

Radić, Romana

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:182:664499

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

Romana Radić

Kvalitativna analiza fotokemijskog zagađenja u urbanim područjima Hrvatske

Diplomski rad

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

Osijek, 2016.godina

Zahvala

Veliku zahvalnost, u prvom redu, dugujem svojoj mentorici doc. dr. sc. Elviri Kovač-Andrić koja je svojim znanstvenim i stručnim savjetima oblikovala ideju i pomogla mi u izradi ovoga diplomskog rada.

Također se zahvaljujem prof. dr. sc. Ivanu Vickoviću na svim korisnim savjetima i nesebičnom nastojanju da prenese svoje znanje.

Zahvaljujem svim profesorima i asistentima Odjela za kemiju na suradnji, ugodnom boravku i stečenim znanjima.

Posebnu zahvalnost iskazujem mom ujaku koji mi je bio najveća podrška i bez kojeg sve ovo što sam dosad postigla ne bi bilo moguće.

I na kraju najveću zaslugu za ono što sam postigla pripisujem cijeloj svojoj obitelji na ljubavi, podršci i vjeri u moj uspjeh.

Rad posvećujem baki i djedi koji su me otpratili na studij, a nisu tu kada ga konačno završavam.

Sadržaj

Temeljna dokumentacijska kartica.....I

Basic documentation card.....II

1. UVOD 1

2. LITERATURNI PREGLED 2

2.1. Atmosfera 2

2.2. Podjela atmosfere 3

2.3. Ozon 4

2.3.1. Ozon u stratosferi 5

2.3.2. Ozon u troposferi 6

2.3.3. Prekursori ozona 7

2.3.4. Utjecaj ozona na zdravlje ljudi i okolinu 12

2.4. Obrada rezultata 13

2.4.1. Korelacija 13

2.4.2. Multivarijatne metode 14

2.4.3. Analiza glavnih komponenata 14

3. EKSPERIMENTALNI DIO 17

3.1. Postupak mjerenja koncentracije ozona 17

3.2. Opis mjernih postaja 18

4. Rezultati i rasprava 20

5. METODIČKA OBRADA NASTAVNE JEDINICE 39

„OZON I OZONSKI OMOTAČ" 39

5.1. Priprema za izvođenje nastavne jedinice „Ozon i ozonski omotač" 39

5.2. Pokus „Dobivanje ozona" 48

5.3. Radni list 49

6. ZAKLJUČAK 51

7. LITERATURA 53

8. ŽIVOTOPIS 55

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA **Diplomski rad**

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

Kvalitativna analiza fotokemijskog zagađenja u urbanim područjima Hrvatske

Romana Radić

Rad je izrađen na: Odjelu za kemiju

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

Sažetak

Ozon je sekundarni plin koji nastaje fotokemijskim procesima iz prirodnih ili antropogenih izvora. Troposferski ozon se smatra onečišćivačem i ima štetan učinak na ljudsko zdravlje i okoliš. Gradovi u Hrvatskoj razlikuju se u geografskom položaju, naseljenosti i emisiji prekursora pa tako i koncentracije ozona variraju. U radu su korišteni satni prosjeci koncentracija ozona mjerenih tijekom 2014. i 2015. godine. Na svim promatranim mjernim postajama koncentracija ozona značajno pozitivno korelira s temperaturom zraka. Atmosferski tlak, vidljivost te smjer i brzina vjetra manje pridonose pojavi ozona, osim na mjernoj postaji Zagreb gdje vidljivost gotovo jednako pridonosi pojavi ozona kao i temperatura zraka. Koncentracija ozona negativno korelira s relativnom vlagom zraka u svim mjernim postajama. U polarnim dijagramima mjerne postaje Dubrovnik može se uočiti kako je koncentracija ozona povezana sa sjevernim, sjeveroistočnim i istočnim smjerom vjetra. U području grada Zagreba nema značajnog smjera vjetra, jer ozon nastaje na području same mjerne postaje, a tako isto je i u području grada Osijeka.

U metodičkom dijelu diplomskog rada obrađena je nastavna jedinica „Ozon i ozonski omotač". Obradom nastavne jedinice za 3. razred gimnazije učenici su naučili što je ozon i svojstva ozona te kako nastaje i na koji način naši postupci uništavaju ozonski omotač.

Diplomski rad obuhvaća: *55* stranica, *21* slika, *18* literaturnih navoda

Jezik izvornika: Hrvatski

Ključne riječi: atmosfera/ analiza glavnih komponenata/ koncentracija ozona/ multivarijatne metode/ troposferski ozon

Stručno povjerenstvo za ocjenu:

1. Elvira Kovač-Andrić, doc. dr. sc
2. Ivan Vicković, doc. dr. sc.
3. Martina Medvidović-Kosanović, dr. sc.

Rad je pohranjen: *Knjižnica Odjela za kemiju, Ulica cara Hadrijana 8/A*

BASIC DOCUMENTATION CARD **Diploma Thesis**

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

Qualitative analysis photochemical pollution in urban areas of Croatia

Romana Radić

Thesis completed at: Department of Chemistry

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

Abstract

Ozone is a secondary gas formed by photochemical reaction from natural or anthropogenic sources. Tropospheric ozone is considered as pollutant and could be harmful to the health of humans, animals or the environment. Concentration of ozone varies in Croatian cities due to difference in geographic location, demography and emission of precursors. Hourly averages of ozone concentration measured during the period of 2014 and 2015 were used in the study. Concentration of ozone significantly correlated with air temperature in a positive way at all observed stations. Atmospheric pressure, visibility, direction and speed of wind have less impact on ozone occurrence. The concentration of ozone has shown a negative correlation with air humidity at all observed points. Polar diagrams obtained at station in Dubrovnik have shown that the incident of ozone is related with north, north-east and east wind. In the area of Zagreb and Osijek, direction of wind is not notable since the ozone is produced in the zone of measuring point.

In addition, the thesis contributes to teacher methodologie showing how a lesson like. “Ozone and ozone layer” could be thought in a high school. Chemistry of ozone, its features, genesis, impact to the environment and human influence to ozone layer has been presented. Teacher preparation including appropriate stoichiometric calculations and class experiments has been appended.

Thesis includes: *55* pages, *21*figures, *18* references

Original in: Croatian

Keywords: atmosphere/ principal-components analysis/ concentration of ozone/ multivariate methods/ tropospheric ozone

Reviewers:

1. Elvira Kovač-Andrić, doc. dr. sc.
2. Ivan Vicković, doc. dr. sc.
3. Martina Medvidović-Kosanović, dr. sc.

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

1. UVOD

Atmosfera se, uz vodu, smatra kao osnovna podloga života na Zemlji. Oksidacijski potencijal atmosfere može imati štetno djelovanje na život. Oksidacijski potencijal atmosfere ovisi o koncentraciji ozona koji je glavni sastojak fotokemijskog zagađenja. U stratosferi je ozon plin koji štiti Zemlju od štetnog ultraljubičastog zračenja, dok je u troposferi, a osobito pri tlu, vrlo štetna onečišćujuća tvar sa širokim spektrom negativnih učinaka u okolišu. S rastom broja povoljnih čimbenika za nastanak ozona nad nekim područjem, raste i koncentracija ozona.

U Hrvatskoj su različiti uvjeti u zraku na relativno malim udaljenostima s obzirom na geografski položaj. Zbog toga je odabrano nekoliko mjernih postaja: (1) Zagreb kao veliki urbani centar s razvijenom industrijom i prometom, (2) Osijek u istočnom, nizinskom dijelu Hrvatske, (3) Rijeka na sjevernoj obali Jadranskog mora gdje je Mediteransko more najdublje urezano u europsko kopno i (4) Dubrovnik u najjužnijem dijelu Hrvatske koji je južno otvoren prema moru, a na njegovoj sjevernoj strani se nalazi brdo Srđ. Gradovi u Hrvatskoj razlikuju se u geografskom položaju, naseljenosti i emisiji prekursora pa kao posljedica toga koncentracije ozona variraju.

Cilj rada je obrada podataka o satnim koncentracijama ozona validiranih od strane Ministarstva zaštite okoliša i prirode. Rezultati obrade govore o zagađenosti pojedinih gradova i na taj način namjera je ustanoviti moguće uzroke takvih trendova. Redovito višegodišnje praćenje zagađenja u Republici Hrvatskoj daje nam mogućnost pravovremene reakcije na porast koncentracija štetnih tvari u atmosferi te zaštitu zdravlja stanovništva.

Rad je podijeljen na nekoliko poglavlja. Nakon uvoda slijedi literaturni pregled u kojem je opisana atmosfera i njena podjela. U istom poglavlju opisan je nastanak stratosferskog i troposferskog ozona kao i njegov utjecaj na zdravlje ljudi i okoliš. Iza literaturnog pregleda slijedi eksperimentalni dio u kojem su podatci dobiveni od Ministarstva zaštite prirode i okoliša obrađeni u komercijalnim programima Excel, Statistica i Origin. Podatci su analizirani i grafički prikazani. Metodički dio sastoji se od pripreme za izvođenje nastavne jedinice, pokusa i radnog lista.

2. LITERATURNI PREGLED

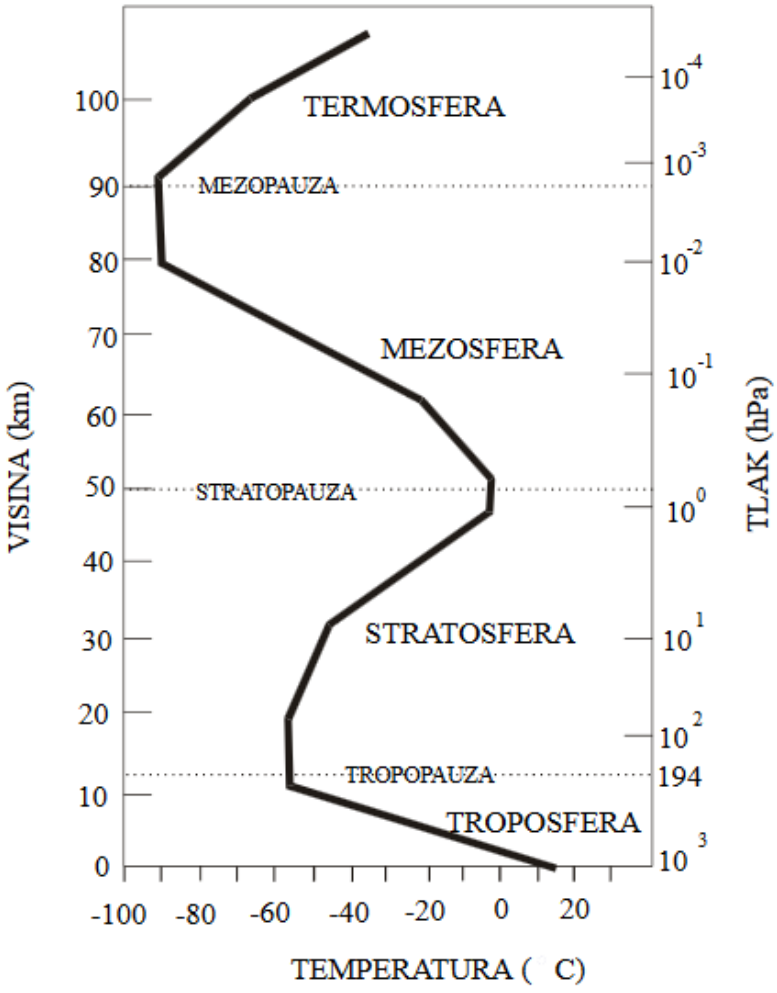
2.1.Atmosfera

Zrak je Zemljin plinoviti omotač koji tvori atmosferu. Atmosfera zajedno s oceanima utječe na klimatske prilike na Zemlji. Stanje atmosfere je skup njezinih fizičkih osobina, a određuju ih meteorološki elementi kao što su temperatura zraka i gornjih slojeva Zemlje, atmosferski tlak, oblaci i oborine, vjetar, gustoća i vlažnost zraka i dr. Atmosfera je dinamički sustav u kojem se neprestano odvijaju fizičke i kemijske reakcije. Većina procesa u atmosferi nalazi se u stanju dinamičke ravnoteže. Rezultat dinamičke ravnoteže jest i klimatski sustav koji je pod stalnim utjecajem Sunčeve energije koja ulazi u atmosferu i energije radijacije koja izlazi iz atmosfere. Razina kisika u atmosferi je rezultat prirodnog ciklusa ugljika koji uključuje proces fotosinteze u kojemu se oslobađa kisik i proces respiracije u kojemu se kisik troši. Neki dijelovi planeta Zemlje primaju manje Sunčeve energije od ostalih dijelova, a nejednako zagrijavanje potiče nastanak strujanja vjetrova kojima se toplina prenosi iz toplijih dijelova u hladnije što pokazuje da je i cirkulacija u atmosferi također dinamički proces. Svakodnevna ljudska djelatnost, posebice u razvijenijim dijelovima svijeta, dovodi do promjena dinamičkih procesa u atmosferi. Povećana razina stakleničkih plinova u troposferi posljedica je sve intenzivnijih ljudskih aktivnosti u današnje vrijeme, za što se vjeruje da dovodi do postepenog povećanja prosječne temperature na površini Zemlje, a poznato je pod nazivom globalno zagrijavanje[1].

Zemljina atmosfera je plinoviti omotač koji okružuje planet Zemlju i zadržava ju Zemljina gravitacija. 78% plinovitog dušika, 21% kisika i 0,93% argona čije koncentracije ovise o geološkoj vremenskoj skali biosfere[2] čine Zemljinu atmosferu. Dušik se akumulirao u atmosferi te postao najzastupljeniji sastojak atmosfere, a to se može objasniti njegovom kemijskom inertnošću, netopljivošću u vodi i svojstvom da ne kondenzira pri uvjetima koji su uobičajeni za atmosferu. Među najzastupljenijim sastojcima atmosfere je vodena para, koja je uglavnom zastupljena u nižoj atmosferi. Njezina koncentracija je jako promjenjiva i na nju jako utječu procesi isparavanja i precipitacije. U atmosferi osim navedenih plinova nalaze se i aerosoli. Aerosoli su krute čestice raspršene u atmosferi, a mogu biti organskog i anorganskog podrijetla. Povećana koncentracija aerosoli djeluje štetno na zdravlje ljudi te smanjuje vidljivost.

2.2.Podjela atmosfere

Važno obilježje Zemljine atmosfere su promjene temperature i tlaka u odnosu s visinom. Osnova za razlikovanje nekoliko slojeva atmosfere je promjena prosječnog temperaturnog profila s visinom. Atmosfera se prostire na više od 560km iznad površine Zemlje i obuhvaća nekoliko slojeva od kojih svaki posjeduje odgovarajuće kemijske, fizičke i toplinske značajke. Vertikalna podjela prema promjeni temperature i karakterističnim procesima koji se u njoj odvijaju atmosferu dijeli na: troposferu, stratosferu, mezosferu i termosferu.



Slika 1.Atmosferski slojevi i prosječna promjena temperature[1]

Troposfera je sloj najbliži površini Zemlje, proteže se do približno 11km nadmorske visine[2]. Troposfera sadrži 80% ukupne mase atmosfere. Temperatura troposfere smanjuje se s visinom, iako postoji mogućnost pojave troposfernih inverzija. Promjena temperature je ujednačena i iznosi 6,5 °C/100 m, ali na nju utječe i sadržaj vodene pare[3]. Tanak sloj između troposfere i stratosfere naziva se tropopauza. Iznad troposfere (od 11 km do oko 50 km) nalazi se stratosfera gdje temperatura raste s porastom visine jer u tom dijelu ozon apsorbira ultraljubičasto Sunčevo zračenje. Stratosfera sadrži 19% ukupne mase atmosfere i male količine vodene pare. Mezosfera predstavlja dio atmosfere koji se prostire od 50 km do 85 km visine. U mezosferi temperatura pada s porastom visine, a vertikalna miješanja su brza. Temperatura u mezosferi se smanjuje s porastom visine zbog gustoće zraka koja je preniska i ne može apsorbirati Sunčevo zračenje te se zbog toga mezosfera zagrijava odozdo. Mezopauza je sloj između mezosfere i termosfere i ona je najhladnija točka atmosfere. Na mezopauzu nastavlja se termosfera. U termosferi temperatura raste s porastom visine[3]. Uzrok visokih temperatura su apsorpcije Sunčevog zračenja i procesa ionizacije. Sloj između termosfere i egzosfere je termopauza. Vanjski sloj atmosfere koji se nalazi iznad 500 km je egzosfera i njezina granica nije točno određena.

2.3.Ozon

Ozon je prirodni manjinski sastojak atmosfere koji je od izuzetne važnosti za opstanak života na Zemlji zbog skoro potpune apsorpcije ultraljubičastog dijela Sunčevog zračenja. Ozonovi apsorpcijski pojasevi nalaze se u tri spektralna područja. Hartleyev pojas nalazi se u ultraljubičastom dijelu spektra na 200-320 nm, a Hugginsov pojas na 450-700 nm. Chappuisov pojas je u vidljivom dijelu na 450-700 nm. Također u infracrvenom dijelu spektra se nalazi vrlo bogato područje apsorpcije s većim brojem linija. Ozon nije bitan samo zbog apsorpcije UV zračenja, već i zbog apsorpcije u infracrvenom dijelu spektra čime sudjeluje u postizanju termičke ravnoteže u atmosferi[1]. Ozon je alotropska modifikacija kisika,otkriven1840. godine, ali prvi put identificiran kao O_3 1861. godine. Otkrio ga je njemačko-švicarski kemičar Christian Friedrich Schönbein[4]. Ozon je plin modre boje i oštra mirisa. Po strukturi ozon je nelinearna molekula. Rezonantni je hibrid strukture koju čine dva atoma kisika povezanih dvostrukom vezom i trećeg atoma koji je pridružen koordinativnom kovalencijom. Oksidacijski potencijal ozona je veći od oksidacijskog potencijala molekule kisika. Stratosfera je prirodni spremnik 90% plinovitog

ozona, dok se u troposferi nalazi 10% sveukupne količine koja odgovara sloju od oko 3 mm čistog ozona pri normalnom tlaku i temperaturi.

2.3.1. Ozon u stratosferi

Najvažniji element u tragovima u stratosferi je ozon, O_3. Stvaranje ozona u stratosferi odvija se iznad 30 km visine pri čemu UV zračenje valnih duljina manjih od 242 nm uzrokuje razaranje kisika[2]. Ozon u stratosferi nastaje i nestaje u fotokemijskim reakcijama između kojih se po klasičnoj teoriji uspostavlja ravnoteža, a kojom je onda određena njegova vertikalna raspodjela. Nastanak ozona u srednjoj i gornjoj stratosferi počinje fotokemijskom razgradnjom kisika O_2. Ozon nastaje u reakciji atomarnog kisika i molekule kisika uz prisustvo neke treće molekule kao što je N_2 ili O_2.Atomikisika koji su nastali u trimolekularnim sudarima čine ozon. Molekula N_2 ili O_2 odvodi višak kinetičke energije kako se produkt ne bi raspao. Zbog apsorpcije UV zračenja dio ozona fotodisocira, a drugi dio se u sudaru s atomskim kisikom raspada.FotodisocijacijomO_2 pri valnim duljinama manjim od 242 nm nastaje atom kisika koji se nalazi 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 nastaje atom i molekula kisika[5]. Ciklus stvaranja ozona u stratosferi predložio je britanski znanstvenik Sydney Chapman 1930. godine, pa tako mehanizam fotokemijskog stvaranja ozona nosi njegovo ime.

$$O_2 + h\nu \rightarrow O + O \quad (\lambda < 242\ nm) \tag{1}$$

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \tag{2}$$

$$O + h\nu \rightarrow O_2 + O \ (\lambda > 310\ nm) \tag{3}$$

$$O_3 + O \rightarrow 2O_2 \tag{4}$$

Najviše ozona stvara se u tropskoj stratosferi jer je tamo Sunčevo zračenje najintenzivnije. Najveće količine ozona nalaze se na visokim i srednjim širinama[2]. Vertikalnom izmjenom kroz diskontinuitete tropopauze i difuzijom ozon iz stratosfere dolazi u troposferu.

2.3.2. Ozon u troposferi

U troposferi Zemlje ozon je sekundarni plin koji nastaje fotokemijskim procesima iz prirodnih ili antropogenih izvora. Troposferski ozon se smatra onečišćivačem. Nastanak ozona počinje fotolizom dušikova dioksida NO_2. Dušikov dioksid NO_2 daje atomski kisik za trimolekularnu reakciju s O_2. Nastali dušikov monoksid[6] NO reagira s O_3 što vodi ravnoteži ovisnoj o insolaciji i koncentraciji NO_2.

$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O \quad (5)$$

$$O + M + O_2 \rightarrow O_3 + M \quad (6)$$

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \quad (7)$$

Reaktivni ugljikovodici i radikali ($OH^{\cdot}$) mogu izvesti pretvorbu NO u NO_2 bez prisutnosti ozona pa tako raste koncentracija ozona u onečišćenoj atmosferi.

$$RH + OH^{\bullet} \rightarrow R^{\bullet} + H_2O \quad (8)$$

$$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow RO_2^{\bullet} \quad (9)$$

$$RO_2^{\bullet} + NO \rightarrow NO_2 + RO^{\bullet} \quad (10)$$

$$RO^{\bullet} + RH \rightarrow ROH + R^{\bullet} \quad (11)$$

$$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow RO_2^{\bullet} \quad (12)$$

Sadržaj oksidansa u atmosferi O_x prikazuje skup O_3+NO_2 zato što ozon reagira s NO dajući jednaku količinu NO_2. Pri povišenim koncentracijama ozon reagira s NO_2 pri čemu nastaje nitrat radikal, NO_3^- i to dovodi do opadanja koncentracije ozona. Skup $NO+NO_2$ naziva se NO_x[7]. Odlučujuće reakcije za onečišćenje zraka (fotosmog) su reakcije NO_2 s peroksidnim radikalima i u tim reakcijama nastaju peroksidni nitrati, peroksiacilni nitrati (PAN) i nitratni radikal. Skup svih oksidiranih oblika dušika, izuzev NO_2, referira se kao NO_y. Sadašnje povećanje količine troposferskog ozona prati opći porast plinova odgovornih za „efekt staklenika˝ (ugljikov dioksid CO_2, dušikov(I) oksid N_2O, metan CH_4, freon CFC) što može utjecati na opći porast temperature Zemljine površine.

2.3.3. Prekursori ozona

Nekoliko prisutnih vrsta u troposferi je sposobno apsorbirati Sunčevo zračenje i na taj način inicirati oksidaciju pri kojoj nastaje niz radikala. Fotokemijski prekursor za hidroksilne radikale je molekula ozona. Fotolizom molekule ozona[8,9,10] pri valnim duljinama manjim od 310 nm nastaje atomarni kisik (^1D). Atomarni kisik reagira s vodenom parom i nastaje hidroksilni radikal:

$$O_3 + h\nu \rightarrow O(^1D) + O_2 \quad (13)$$

$$O(^1D) + H_2O \rightarrow OH^{\bullet} + OH^{\bullet} \quad (14)$$

Kod primarnog nastajanja hidroksilnih radikala u troposferi tijekom dana, dominantan mehanizam su reakcije (13) i (14). Nastali hidroksilni radikali tijekom dnevnih i noćnih sati reagiraju s alkenima. U nižim slojevima atmosfere je prisutna vodena para. Vlažnost opada s visinom, a koncentracija ozona raste pri čemu je koncentracija OH radikala ravnomjerno raspoređena s visinom. Hidroksilni radikal često se naziva atmosferski detergent[11,12,13] je reagira s gotovo svim plinovitim konstituentima atmosfere i učinkovito sudjeluje u kemijskom mehanizmu čišćenja atmosfere.

Radikal nastao u reakciji (14) reagira s CO i s CH_4:

$$OH^{\bullet} + CO \rightarrow CO_2 + H^{\bullet} \quad (15)$$

$$OH^{\bullet} + CH_4 \rightarrow CH_3 + H_2O \quad (16)$$

Radikali nastali u prethodnim reakcijama zajedno s molekulom kisika mogu izgraditi peroksilne radikale:

$$H^{\bullet} + O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} \quad (17)$$

$$CH_3^{\bullet} + O_2 \rightarrow CH_3O_2^{\bullet} \quad (18)$$

U troposferi u prisustvu NO peroksilnog radikala, HO_2 i $CH_3O_2^{\bullet}$ većim dijelom se utroše u reakciji s HO_2 radikalom. Pri toj reakciji s HO_2 radikalom nastaju vodikov peroksid i metil hidroperoksid. Vodikov peroksid i metil hidroperoksid otapaju se u kapljicama oblaka ili se kišom otklanjaju iz troposfere. Nastali peroksilni radikali puno lakše reagiraju nego sam kisik i tako se oksidira NO u NO_2 pri čemu ponovo nastaju početni radikali.

$$HO_2^{\bullet} + NO \rightarrow NO_2 + OH^{\bullet} \quad (19)$$

$$CH_3O_2^{\bullet} + NO \rightarrow NO_2 + CH_3O^{\bullet} \quad (20)$$

Reakcije (19) i (20) dolaze u urbanim sredinama ili onečišćenoj atmosferi i nastaje ozon što je kontrolirano količinom hidroksilnih radikala[14]. OH radikal se regenerira reakcijom (19), a nastali metoksilni radikal može reagirati s molekulama kisika i pri tome nastaje formaldehid. U ciklusu oksidacije troše se molekule CO i CH_4. Ukupni ciklus oksidacije CO u atmosferi može se prikazati reakcijama:

$$CO + OH^{\bullet} + O_2 \rightarrow CO_2 + HO_2^{\bullet}$$

$$HO_2^{\bullet} + NO \rightarrow NO_2 + HO^{\bullet}$$

$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$$

$$O + O_2 \rightarrow O_3$$

$$\sum: CO + 2\,O_2 + h\nu \rightarrow CO_2 + O_3 \quad (21)$$

OH radikal je katalizator u posljednjem nizu reakcija. Na povećanje koncentracije troposferskog ozona utječe i ciklus oksidacije metana:

$$CH_4 + OH^{\bullet} + O_2 \rightarrow CH_3O_2^{\bullet} + H_2O$$

$$CH_3O_2^{\bullet} + NO \rightarrow NO_2 + CH_3O^{\bullet}$$

$$CH_3O^{\bullet} + O_2 \rightarrow HCHO + HO_2^{\bullet}$$

$$HO_2^{\bullet} + NO \rightarrow OH^{\bullet} + NO_2$$

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

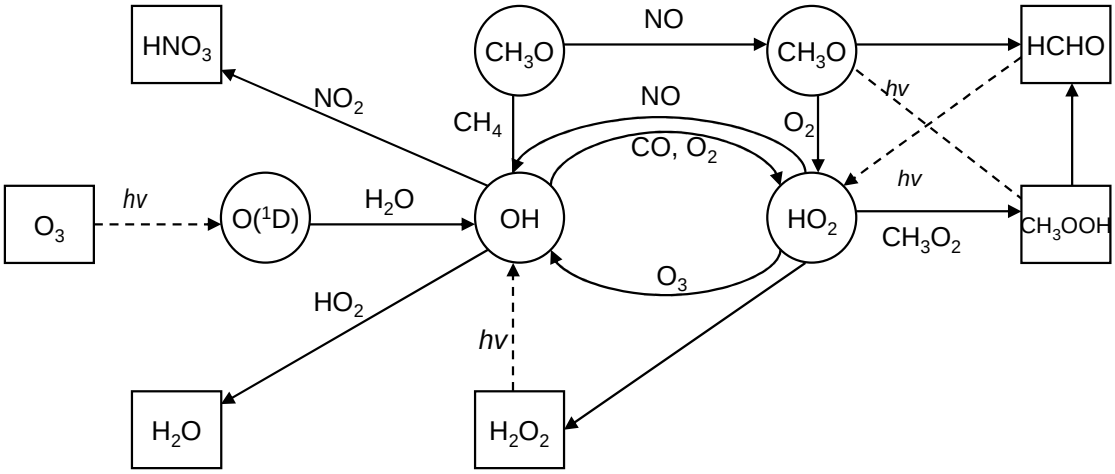
$$O + O_2 \rightarrow O_3 \quad (2\times)$$

$$\sum: CH_4 + 4\,O_2 \rightarrow CH_2O + 2\,O_3 + H_2O \quad (22)$$

Međuprodukt oksidacije je formaldehid koji može dalje ulaziti u reakcije s CO pri kojima se formaldehid fotolitički raspada i nastaju hidrogenperoksilni radikali.

Dušikovi oksidi potječu pretežno iz antropogenih izvora, a povećano stvaranje ozona u prizemnom sloju je povezano s ciklusima fotokemijskih reakcija koje uključuju hlapljive

ugljikovodike. Emisija dušikovih oksida i antropogenih hlapljivih ugljikovodika inducira promjene u prirodnim izvorima troposferskog ozona. Ako se smjesa dušikovih oksida i ugljikovodika u reakcijskoj posudi ozrači vidljivom svjetlošću nastaje ozon sve dok se ne utroše svi prisutni ugljikovodici. Sunčevo zračenje uz prisutnost dušikovih oksida i ugljikovodika stvara velike količine ozona.



Slika 2.Shematski prikaz procesa nastajanja i razaranja hidroksilnog, OH i peroksilnog, O_2H radikala koji su ključni intermedijeri pri oksidaciji organskih spojeva u atmosferi[2].

Fotokemijska degradacija VOC i ostalih reduciranih manjinskih plinova počinje oksidacijom s OH radikalom. Produkti i reaktanti kemijskih reakcija u atmosferi nisu homogeno distribuirani. Distribucija ozona i vodene pare ovisi o insolaciji jer ovi plinovi nastaju i razaraju se tijekom fotokemijskih reakcija te kao takvi imaju dnevni ili sezonski ciklus.

Povećanje koncentracije NO_x u urbanim sredinama djeluje inhibirajuće na stvaranje ozona u troposferi. U atmosferi NO_x reagira s OH radikalima dajući dušičnu kiselinu koja se nakuplja na aerosolima, otapa se i odvodi oborinama. Aerosoli omogućavaju da reaktivni dušik u obliku nitratnog radikala prelazi u dušičnu kiselinu koju voda ispire iz atmosfere. Nitratni radikal jak je oksidans. Njegova koncentracija je relativno visoka noću i nastaje prema reakciji:

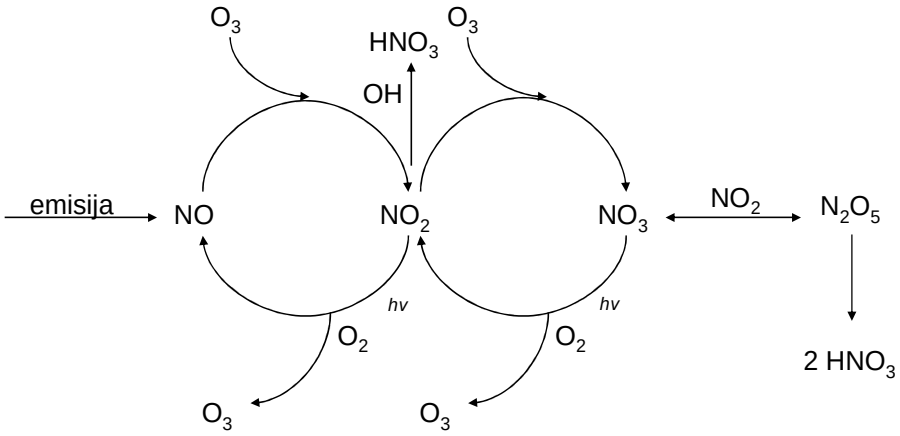
$$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3^{\bullet} + O_2 \qquad (23)$$

$NO_3^{\bullet}$danju fotolizira vrlo brzo:

$$NO_3^{\bullet} + h\nu \rightarrow NO + O_2(\lambda < 700\ nm) \qquad (24)$$

$$NO_3^{\bullet} + h\nu \rightarrow NO_2 + O \quad (\lambda < 580\ nm) \tag{25}$$

Nitratni radikal u reakciji s dušikovim(II) oksidom prelazi u dušikov(IV) oksid. Koncentracija NO noću se približava nuli (razlog je reakcija s ozonom) za razliku od koncentracije NO_3 koja raste čak do 0,1 ppb.



Slika 3. Shematski prikaz reakcija dušikovih oksida u troposferi[8]

Acetaldehid ulazi u reakcije fotolize i reagira s OH radikalom[10,11]:

$$CH_3CHO + h\nu \rightarrow CH_3^{\bullet} + HCO^{\bullet}$$

$$CH_3CHO + OH^{\bullet} \rightarrow CH_3C(O)^{\bullet} + H_2O \tag{26}$$

Metilni i acetilni radikali reagiraju s O_2:

$$CH_3^{\bullet} + O_2 \rightarrow CH_3O_2^{\bullet}$$

$$CH_3CO^{\bullet} + O_2 \rightarrow CH_3C(O)O_2^{\bullet} \tag{27}$$

Metilperoksilni radikali reagiraju s NO i nastaje NO_2:

$$CH_3O_2^{\bullet} + NO \rightarrow CH_3O^{\bullet} + NO_2 \tag{28}$$

Metoksilni radikal reagira s O_2 i nastaje formaldehid i $HO_2^{\bullet}$:

$$CH_3O^{\bullet} + O_2 \rightarrow HCHO + HO_2^{\bullet} \tag{29}$$

Acetilperoksilni radikal reagira s NO i s NO_2:

$$CH_3C(O)O_2^{\bullet} + NO \rightarrow CH_3C(O)O^{\bullet} + NO_2$$

$$CH_3C(O)O_2^{\bullet} + NO_2 \rightarrow CH_3CO(O_2)NO_2 \quad (30)$$

Peroksiacetil nitrat, PAN je produkt koji je nastao u reakciji (30). PAN ne apsorbira zračenje iznad 290 nm, a topljivost u vodi mu je manja od topljivosti dušične kiseline i razgrađuje se termičkom razgradnjom. Transportom PAN-a u niži granični sloj i njegovim termičkim raspadom oslobađaju se dušikovi oksidi.

Inicijalna koncentracija radikala OH ovisi o koncentraciji hlapljivih ugljikovodika, VOC i NO_x te o njihovom omjeru[VOC]/[NO_x][2,15]. Visoka vrijednost dušikovih oksida snižava koncentraciju OH radikala[16]:

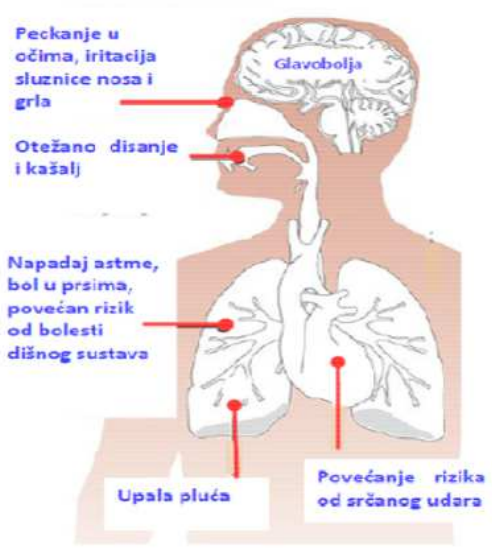
$$OH^{\bullet} + NO_2 \rightarrow HNO_3 \quad (31)$$

Reakcija (31) dominira pri malim vrijednostima omjera [VOC]/[NO_x] te se uklanjaju hidroksilni radikali. Povećanjem koncentracije NOx se usporava produkcija troposferskog ozona.

2.3.4. Utjecaj ozona na zdravlje ljudi i okolinu

U stratosferi, ozon je plin koji štiti Zemlju od štetnog ultraljubičastog zračenja, dok je u troposferi, a osobito pri tlu, vrlo štetna onečišćujuća tvar sa širokim spektrom negativnih učinaka u okolišu.

Izloženost ozonu može izazvati niz zdravstvenih problema kao što je bol u prsima, kašalj, iritacija u grlu, gušenje, pogoršanje stanja kod kroničnih bolesnika s bronhitisom, emfizemom i astmom, smanjiti funkciju pluća, povećati osjetljivost na infekcijske upale ili čak ostaviti trajne ožiljke na plućnom tkivu[17].



Slika 4. Utjecaj prizemnog ozona na zdravlje čovjeka[17]

Troposferni ozon inferira sa sposobnošću biljaka da stvaraju i pohranjuju hranu pa je tako i ukupno zdravlje biljaka ugroženo. Učinci prizemnog ozona na drveće zbrajaju se godinama tako da cijele šume i ekosustavi mogu biti pogođeni njegovim djelovanjem. Ozon također može negativno utjecati na ekološke funkcije poput kruženja minerala, kretanja vode[17] i na navike različitih životinjskih i biljnih vrsta.

2.4.Obrada rezultata

2.4.1. Korelacija

Sličnost u variranju vrijednosti dvije ili više varijabli može se prikazati pomoću korelacije. Prema vrijednostima same korelacije može se zaključivati o uzročno-posljedičnim vezama među varijablama. Najjednostavniji slučaj primjene korelacije je pojava kod koje su dvije varijable u linearnom odnosu.

Korelacijska analiza može se prikazati dijagramom raspršenja. Dijagram raspršenja je grafički prikaz točaka u koordinatnom sustavu koje predstavljaju niz uređenih parova vrijednosti dviju varijabli X i Y. Uoči li se pravilnost u rasporedu točaka u dijagramu može se zaključiti jesu li varijable korelirane ili nisu korelirane te je li korelacija pozitivnog ili negativnog smjera. Pozitivan smjer korelacije pokazuje da porast vrijednosti varijable X prati porast vrijednosti varijable Y, a negativan smjer korelacije pokazuje da porast vrijednosti varijable X prati opadanje vrijednosti varijable Y.

Uporaba koeficjenta korelacije ovisi o vrsti podataka, odnosno o ljestvici koju slijede podatci te se najčešće koriste Pearsonov i Spearmanov koeficjent korelacije. Pearsonov koeficjent koristi se za varijable na intervalnoj ili omjernoj ljestvici koje su u linearnom odnosu. Linearni odnos varijabli može se očitati s točkastog dijagrama (eng. scatter diagram). Pearsonov koeficjent korelacije označava se malim slovom r ili r_p i može poprimati vrijednosti od – 1 do +1. Vrijednost koeficjenta korelacije od 0 do 1 je pozitivna korelacija i označava sukladan rast vrijednosti obje skupine podataka, a vrijednost koeficjenta korelacije od 0 do -1 označava negativnu korelaciju, odnosno sukladan porast vrijednosti jedne varijable,a pad vrijednosti druge varijable. Kada koeficjent korelacije ima vrijednost 0, tada označava nepostojanje linearne povezanosti. Koeficijent korelacije moguće je izračunati na više načina ovisno o podatcima, raspodjeli (normalna /nije normalna) itd. Korelacija koja je upotrebljena u radu je r korelacija (Pearsonov koeficijent korelacije) koja se računa:

$$r = \frac{[N\sum XY - (\sum X)(\sum Y)]}{\sqrt{[N\sum X^2 - (\sum X)^2]\,[N\sum Y^2 - (\sum Y^2)]}},$$

gdje je N-broj parova, X-varijabla, Y- varijabla. Pearsonov koeficijent korelacije podrazumijeva linearan odnos, točke su grupirane oko pravca i vrijednosti obje skupine podataka sukladno rastu. Koeficijentima korelacije određuje se stupanj i smjer povezanosti

među dvjema pojavama. Spearmanov koeficjent korelacije (rho, r_s) ili korelacija ranga izračunava se kada jedan podatak, od cijelog skupa podataka, slijedi ordinalnu ljestvicu ili kada raspodjela podataka značajno odstupa od normalne raspodjele te postoje podatci koji značajno odstupaju od većine izmjerenih. Linearna povezanost nije uvjet za Spearmanov koeficjent. U slučaju dobivenog $r_s=0$ može se zaključiti da nema povezanosti među varijablama.

2.4.2. Multivarijatne metode

Stalni razvoj kemije i općenito znanosti doveo je do potrebe mjerenja, proučavanja i analize sve većeg broja pojava, odnosno varijabli. Odnosi između većeg broja varijabli mogu se objasniti statističkim metodama i postupcima koji daju ukupnu sliku o međusobnoj povezanosti među varijablama. Metode u kojima se varijable analiziraju pojedinačno, univarijatne analize, često ne daju dovoljno rezultata za znanstveno zaključivanje pa se danas često koriste multivarijatne analize. Prilikom multivarijatne analize varijable se razmatraju zajedno. Značajna kemijska svojstva kemijskih vrsta prisutnih u zraku te njihova ovisnost i povezanost s meteorološkim parametrima predstavljaju problem, ali i izazov. Multivarijatne metode daju mogućnost proučavanja odnosa, značajnosti i upotrebljivosti između promatranih varijabli. Statističke metode temeljene na međuovisnosti su jednostavna korelacija (ako se promatraju dvije varijable) te analiza glavnih komponenata i faktorska analiza (ako se promatra više od dvije varijable). U ovom diplomskom radu korištene su jednostavna korelacija i analiza glavnih komponenata.

2.4.3. Analiza glavnih komponenata

Analiza glavnih komponenata često se primjenjuje u atmosferskoj kemiji za proučavanje odnosa, upotrebljivosti i značajnosti brojnih varijabli, koje mogu biti međusobno ovisne ili neovisne, ali su složeno vezane. Matematički gledano, postupak analize glavnih komponenata traži novi koordinatni sustav s manje koordinatnih osi kako bi predstavio podatke uz što manji gubitak informacije. Analiza glavnih komponenti omogućuje učinkovitu redukciju.

Ulazni podatci za analizu glavnih komponenata čine *p* varijabli i *n* opažaja (individua) te imaju oblik matrice *p x n.* Glavni značaj analize glavnih komponenata je redukcija i analiza linearne povezanosti velikog broja podataka. Analiza glavnih komponenata (eng. Pricipal component analysis, PCA nije osjetljiva na probleme normalnosti, linearnosti i homogenosti varijanci. Znatan broj podataka nekog mjerenja smjesti se u matricu X kao vektorstupci ili vektoredci te se linearnom kombinacijom komponenata smanji broj polaznih podataka. S obzirom da je većina biometričkih setova konstruirana od varijabla različitih skala i jedinica mjerenja potrebno je standardizirati varijable tako da im je prosjek 0, a varijanca 1 kako bi sve varijable bile na jednakoj razini u analizi. Potrebno je izračunati matrice korelacija između svih izvornih standardiziranih varijabli i pronaći svojstvene vrijednosti glavnih komponenata te odbaciti one komponente koje su nositelji proporcionalno malog udjela varijance. Bitni su izlazni podatci i podjela je jednostavnija, često su dvije ili tri glavne komponente potrebne za donošenje zaključka, odnosno one objašnjavaju veze između polaznih podataka. Analizom glavnih komponenata nastaje niz značajnih glavnih komponenti kojih je puno manje od izvornih podataka (PC1, PC2,…PC_i)

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

gdje je PC_i glavna komponenta, a l_{ji} podatci promatrane varijable X_j

Glavne komponente se dobiju analizom linearnih kombinacija izvornih varijabli. Izlazni skup podataka prikazuje se u koordinatnom sustavu iz kojeg je vidljiva povezanost glavnih komponenti. Važnost varijabli i njihova korelacija dobivene su iz baze podataka.

Analiza glavnih komponenata često se koristi kao međukorak za provođenje drugih metoda kao primjerice regresijske analize. Vrijednosti mjerenja u regresijskoj analizi predstavljene su kao parovi rezultata koji se sastoje od podataka za nezavisnu varijablu (varijablu X) i od podataka za zavisnu varijablu (varijablu Y). Parovi rezultata prikazani su kao točke u koordinatnom sustavu koji na osi X ima vrijednosti za varijablu X, a na osi Y ima vrijednosti za varijablu Y. U koordinatnom sustavu pravac spaja točke čiji je položaj određen mjerenjem varijable X i varijable Y. Crta regresije pokazuje tip odnosa između varijabli X i Y na način: ako je pravac, onda je povezanost linearna i određena jednadžbom pravca regresije, a ako nije pravac tada se radi o zakrivljenoj korelaciji. Kada se crta regresije, prikazana u koordinatnom sustavu, može opisati pravcem tada se i matematički može opisati jednadžbom pravca:

Y = a + bX

Y- najvjerojatniji rezultat varijable y za određeni rezultat varijable x

a- Odsječak na osi Y

b- Koeficjent nagiba

Odsječak na osi y se označava s a, a izračunava se pomoću formule:

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

a nam pokazuje vrijednost zavisne varijable kada je nezavisna varijabla jednaka nuli. Nagib pravca se označava s b (regresijski koeficijent ili koeficijent smjera):

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

gdje je $\bar{Y}$ aritmetička sredina varijable Y, a $\bar{X}$ aritmetička sredina varijable X. Do procjene a i b dolazi se metodom najmanjih kvadrata. Kod ove metode zbroj kvadrata vertikalnih odstupanja točaka u dijagramu rasipanja od traženog pravca regresije mora biti minimalan. Regresijski koeficijent pokazuje za koliko se u prosjeku mijenja vrijednost zavisne varijable za jediničnu promjenu nezavisne varijable . Nagib regresijskog pravca može imati pozitivni (pravac raste) i negativni (pravac pada) predznak.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Postupak mjerenja koncentracije ozona

Suvremena mjerenja ozona izvode se isključivo fotometrijskim metodama pri čemu se koristi vrlo intenzivna apsorpcijska vrpca ozona pri 253,7 nm. Kao izvor zračenja najčešće se koristi niskotlačnu živinu lampu s odgovarajućim filtrom za uklanjanje zračenja valne duljine od 185 nm koje može dovesti do stvaranja ozona u uzorku zraka. Za detekciju zračenja upotrebljava se CsTe fotokatoda. CsTe fotokatoda koja se sastoji od tankog sloja poluprozirnog CsTe nanesenog na prozor od magnezijevog fluorida.

Spektrofotometrijska mjerenja koncentracije temelje se na Lambert-Beer-ovoj jednadžbi gdje koeficijent apsorpcije ozona pri valnoj duljini 253,7 nm, tlaku od 101325 Pa i temperaturi od 273,15 K iznosi 308 ± 4 cm^{-1} atm^{-1}. Za mjerenje ozona u komercijalnim fotometrima koristi se ovaj koeficijent pri čemu se dobije podatak o parcijalnom tlaku ozona. Instrumenti automatski preračunavaju mjerenja temperature i tlaka uzorka kako bi se sastav zraka s obzirom na ozon prikazao u obliku masene koncentracije (μg m^{-3}).

Svako mjerenje izvodi se u dva ciklusa: radno i kontrolno mjerenje. Izvođenje u dva ciklusa se radi kako bi se uklonile promjene u intenzitetu zračenja lampe. Instrumenti ova mjerenja izvode automatski. Kod atmosferskih mjerenja bitna je kalibracija jer nije moguće imati iste eksperimentalne uvjete prilikom ponavljanja eksperimenta. Kako bi mjerenja na različitim instrumentima bila usporediva, usvojen je međunarodni standardni postupak kalibracije. U ovom postupku koristi se stabilni generator ozona pri čemu se dio ozona uvodi u UV fotometar. UV fotometar koristeći Lambert-Beer-ovu jednadžbu i korekciju tlaka i temperature mjeri koncentraciju ozona i tako se dobije tzv. primarni standard za ozon. Za mjerenje ozona korišteni su modeli: Horiba model APOA 360 O3 analyser (Zagreb, Rijeka) i Teledyne API 400E UV photometric O3 analyser (Osijek, Dubrovnik). Koncentraciju ozona ozonometar mjeri svake minute, a izlazni podatci se pohranjuju u sakupljaču podataka.

3.2. Opis mjernih postaja

Gradovi u Hrvatskoj razlikuju se u geografskom položaju, naseljenosti i emisiji prekursora. Koncentracije ozona variraju u svakom gradu različito kao posljedica navedenih razlika među gradovima. Zbog toga je odabrano nekoliko mjernih postaja što je prikazano na slici 6. : (1) Zagreb na sjeveru Hrvatske kao veliki urbani centar s razvijenom industrijom i prometom, (2) Osijek u nizinskom dijelu na istoku Hrvatske, (3) Rijeka na sjevernoj obali Jadranskog mora i (4) Dubrovnik u najjužnijem dijelu Hrvatske.

Zagreb

Grad Zagreb nalazi se na sjeveru Hrvatske na obroncima Medvednice i na nizini uz rijeku Savu. Udaljen je 170 km od Jadranskog mora i zauzima jugozapadni dio Panonske nizine. Veći dio grada nalazi se na 112 metara nadmorske visine. Grad Zagreb prostire se na 641 km^2. Broj stanovnika iznosi 790.017.Zagreb je jedno od najvažnijih prometnih raskrižja Europe.

Mjerna postaja „Zagreb 3“ smještena je u gradu Zagrebu, na 116 metara nadmorske visine, 45°45'53.81" sjeverne geografske širine i 16°0'23.29" istočne geografske duljine. Prema tipu područja na kome se postaja nalazi, postaja je prigradska, a u odnosu na tip izvora emisija, postaja je pozadinska[18]. Pozadinska postaja je mjerno mjesto za mjerenje pozadinskog izvora zagađenja koje nije pod direktnim utjecajem izvora zagađenja. Na mjernoj postaji Zagreb 3 mjere se koncentracije različitih polutanata kao što su ozon, dušikovi oksidi, ugljikov monoksid, hlapljivi ugljikovodici, sumporov dioksid i lebdeće čestice.

Osijek

Grad Osijek smješten je u istočnoj Hrvatskoj na podunavskoj ravnici na desnoj obali rijeke Drave. Osijek je najveći grad u istočnom dijelu Hrvatske. Površina grada iznosi 169 km^2. Prosječna temperatura je 11 °C (proljeće: 11 °C, ljeto: 21 °C, jesen: 11,8 °C, zima: 0,2 °C). Zrak je prilično vlažan, a jeseni i zime imaju dosta magle.

Mjerna postaja „Osijek 1“ smještena je u Osijeku na 109 metara nadmorske visine, 45°33'31.65" sjeverne geografske širine i 18°41'55.57" istočne geografske duljine[18]. Prema tipu područja na kome se postaja nalazi, postaja je gradska, a u odnosu na tip izvora emisija, postaja je prometna.

Rijeka

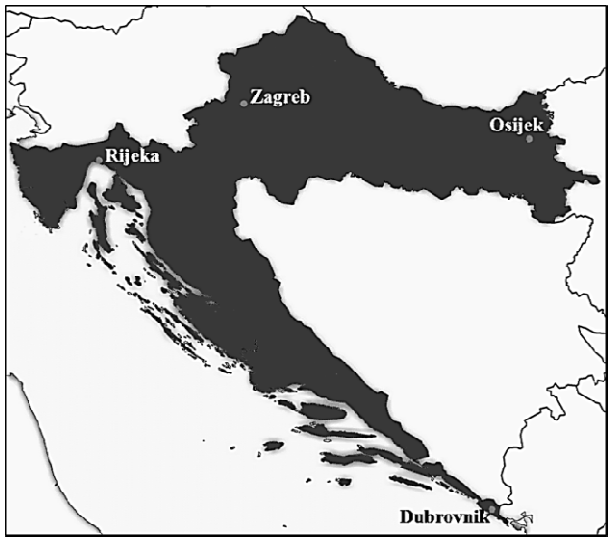
Grad Rijeka je treći po veličini grad u Hrvatskoj i najveća je hrvatska luka. Nalazi se na sjevernoj obali Riječkog zaljeva. Dio je Kvarnerskog zaljeva Jadranskog mora gdje je Mediteransko more najdublje urezano u europsko kopno. Grad Rijeka nalazi se na ušću rijeke Rječine. Prema Keppenovoj klasifikaciji klima, Rijeka ima umjereno toplu vlažnu klimu, tip Cf. Prosječna temperatura zraka iznosi 13,8°C, srednje siječanjska temperatura je 5,6°C,a srednja srpanjska temperatura iznosi 23,3°C.

Mjerna postaja „Rijeka 2“ nalazi se u mjestu Sušak, na 109 metara nadmorske visine, 45°19'14.86" sjeverne geografske širine i 14°29'0.64" istočne geografske duljine. Prema tipu područja na kome se postaja nalazi, postaja je prigradska, a u odnosu na tip izvora emisija, postaja je pozadinska[18].

Dubrovnik

Grad Dubrovnik nalazi se na jugu Hrvatske i jedno je od najvažnijih povijesno-turističkih središta. Površina grada iznosi 143,35 km^2. Grad se razvio na istočnoj obali Jadranskog mora. Leži na južnim padinama i u podnožju brda Srđ. Srednja godišnja temperatura iznosi 16.6°C, srednja siječanjska temperatura je 9.0°C, a srednja srpanjska temperatura iznosi 26.0°C.

Mjerna postaja „Žarkovica“smještena je u Mlinima, u mjestu 10 km udaljenom od grada Dubrovnika, na 315 metara nadmorske visine u blizini brda Bosanka, 42°38'40.91" sjeverne geografske širine i 18°7'21.40" istočne geografske duljine. Prema tipu područja na kome se postaja nalazi, postaja je prigradska, a u odnosu na tip izvora emisija, postaja je pozadinska[18].



Slika 5. Prikaz mjernih postaja u Hrvatskoj[18]

4. Rezultati i rasprava

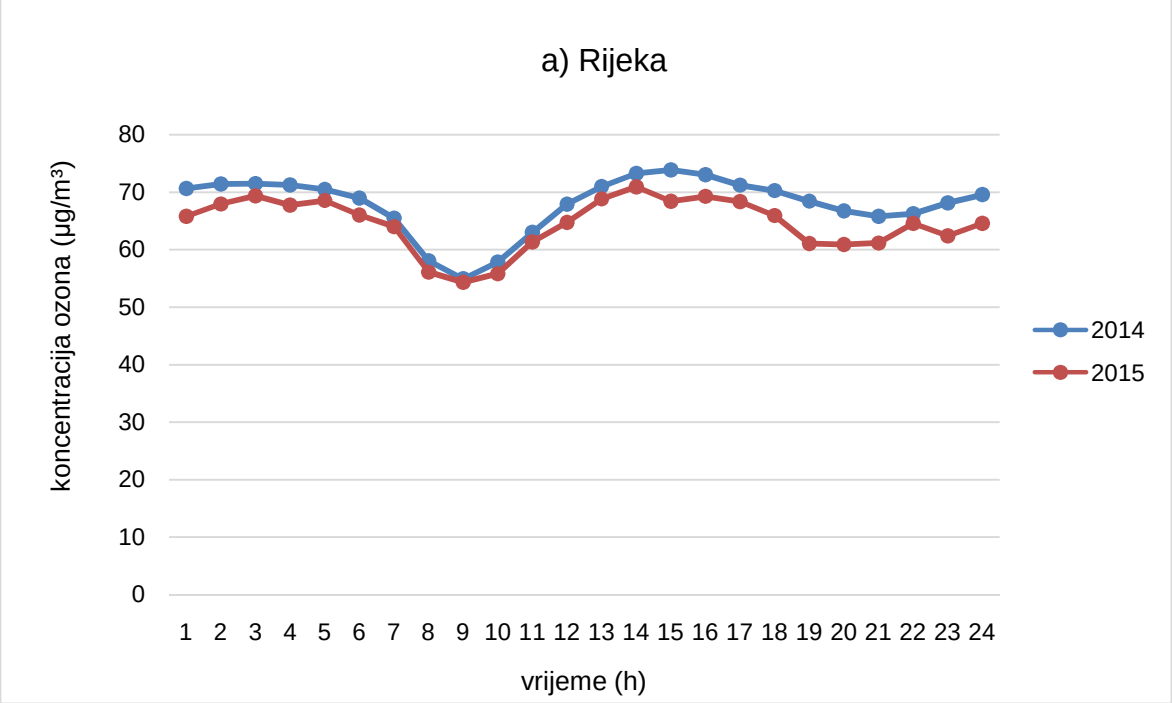
Iz satnih vrijednosti koncentracije ozona nacrtan je grafički prikaz "dnevni hod" koji prikazuje dnevni hod koncentracije ozona u svim mjernim postajama tijekom 2014. i 2015. godine (Slika 7.). Dnevni hod koncentracija ozona ima podnevni maksimum i jutarnji minimum. Najniže vrijednosti izmjerene su u jutarnjim satima (od 6 do 9 sati), a najviše vrijednosti u poslijepodnevnim satima (od 14 do 17 sati). Dnevni hod u mjernim postajama na Jadranu, Rijeka i Dubrovnik, nije toliko izražen kao u kopnenim mjernim postajama Zagreb i Osijek. U mjernoj postaji Dubrovnik izmjerene su najveće prosječne satne koncentracije ozona i tijekom dana kreću se između 80 i 100 $\mu g/m^3$(Slika 8.).

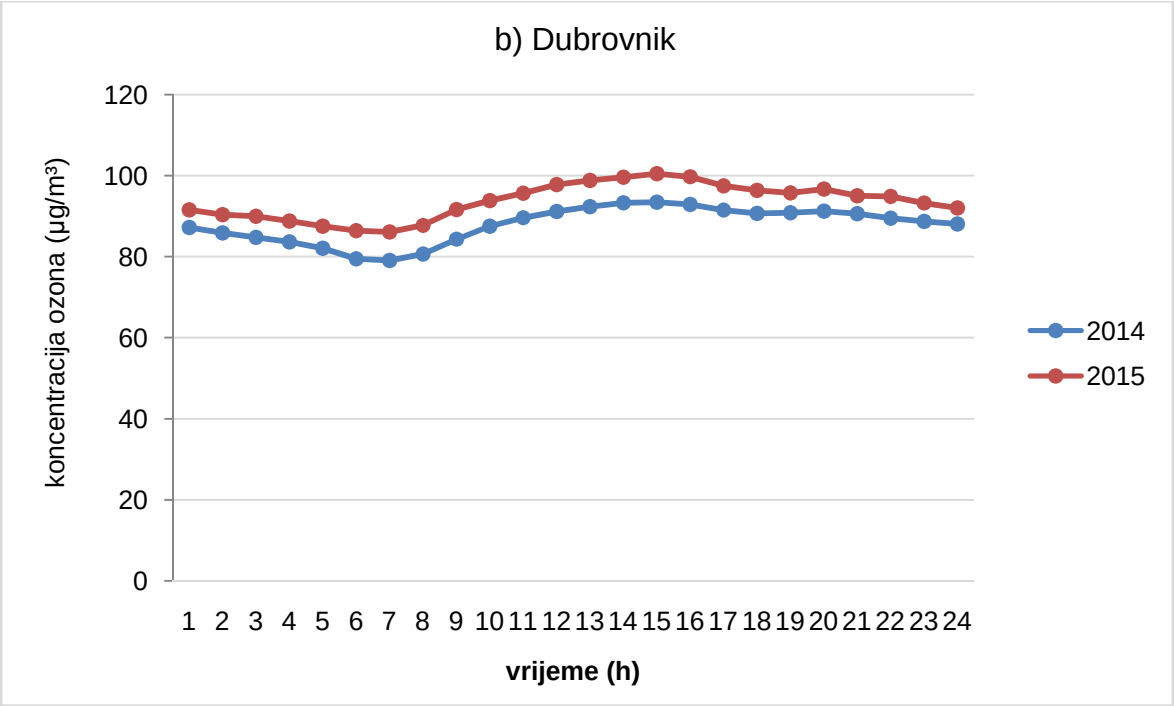
U troposferi ozon nastaje fotokemijskim reakcijama. Koncentracija ozona ima dnevni hod s maksimumom oko podneva jer je tada najintenzivnije zračenje koje uzrokuje fotokemijske reakcije. Reakcije razgradnje ozona uvjetuju noćni minimum, a to je izrazito u onečišćenim područjima gdje prisutna zagađivala razgrađuju ozon.

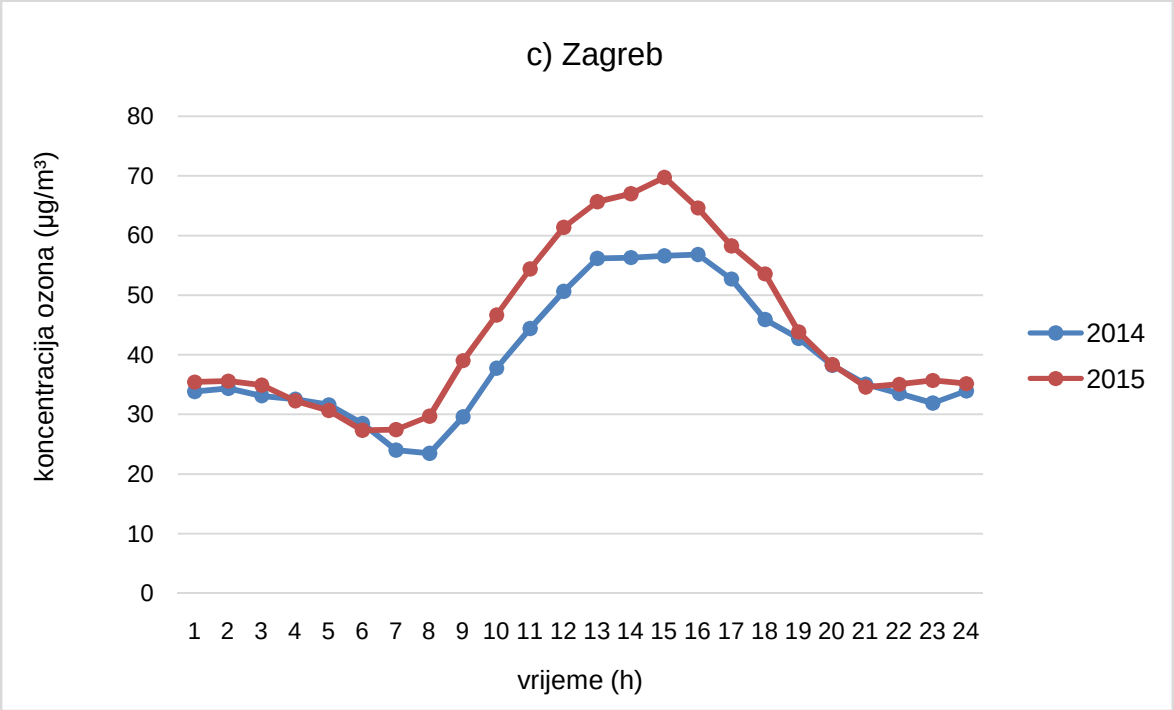
Dušikovi oksidi i razni ugljikovodici imaju ključnu ulogu u nastanku ozona. Na koncentraciju ozona će utjecati lokacija, odnosno urbana sredina, zbog razmjerno veće količine ispuštenih onečišćujućih tvari. Iz toga slijedi privremeno smanjenje koncentracije ozona u jutarnjim satima ili naglo povećanje koncentracije ozona u podnevnim satima. Oko 90% ispuštenih dušikovih oksida čini dušikov(II) oksid.

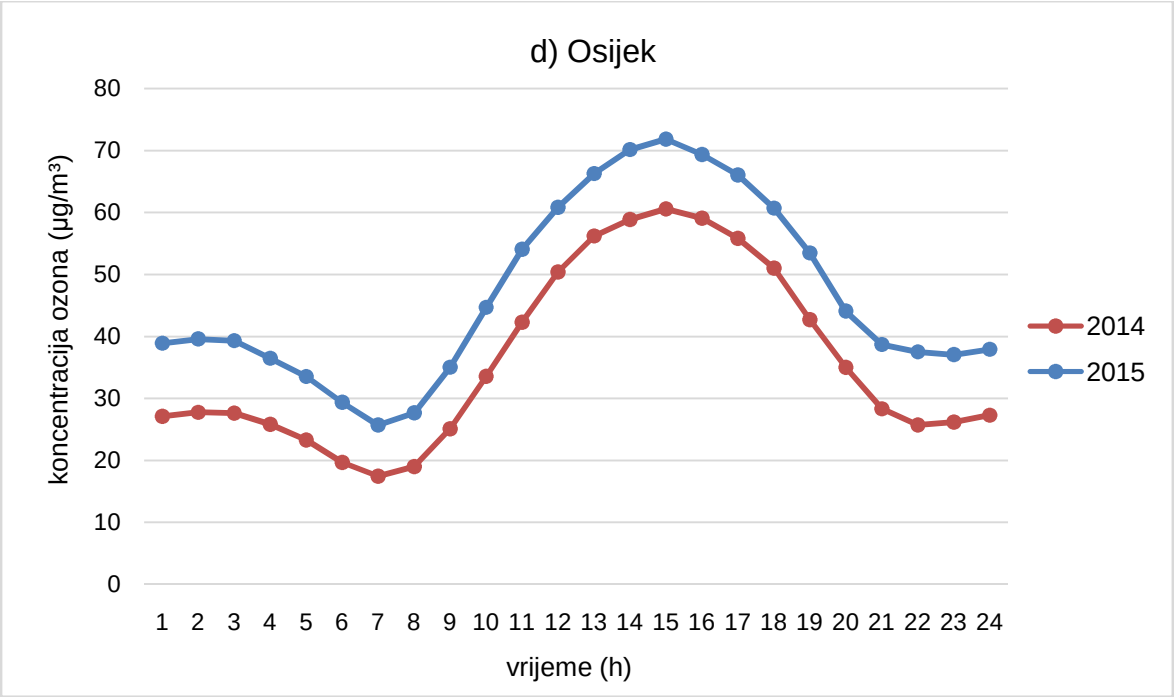
Dušikov(II) oksid reagira s prisutnim ozonom i nastaje dušikov(IV) oksid [2,7]. Na ovaj način može doći do smanjenja koncentracije ozona u onečišćenoj atmosferi.

Lokalne fotokemijske reakcije pridonose nastanku ozona. Statističkom obradom,na način da se podatci uzimaju svaki dan u godini za svaki sat dobije se „dnevni hod“(Slika 6.). Prosječni dnevni hod kao srednja vrijednost ukupnih dnevnih hodova za mjerne postaje tijekom 2014. i 2015. godine prikazan je na slici 7. Dnevni hod koncentracija ozona ima svoj podnevni maksimum i jutarnji minimum, a to je tipično za gradove u kojima ozon nastaje fotokemijskim reakcijama iz primarnih zagađivala. Noću započinje razaranje ozona dušikovim(II) oksidom i nezasićenim ugljikovodicima, a najizraženije je u jutarnjim satima kada je promet intenzivniji i koncentracija onečišćenja raste. Kemija nastajanja i razaranja ozona opisana je u teorijskom dijelu o fotokemiji troposfere. Promatrajući samo vrijednosti za pojedine sate mogu se uočiti izraženije razlike između koncentracija ozona danju i noću na mjernim postajama Zagreb i Osijek (Slika 6.). Danju je izražen maksimum od 14 do 17 sati kada su vrijednosti iznosile oko70µg/m³. U jutarnjim satima između 6 i 9 sati su češće vrijednosti između 20 i 30 µg/m³.

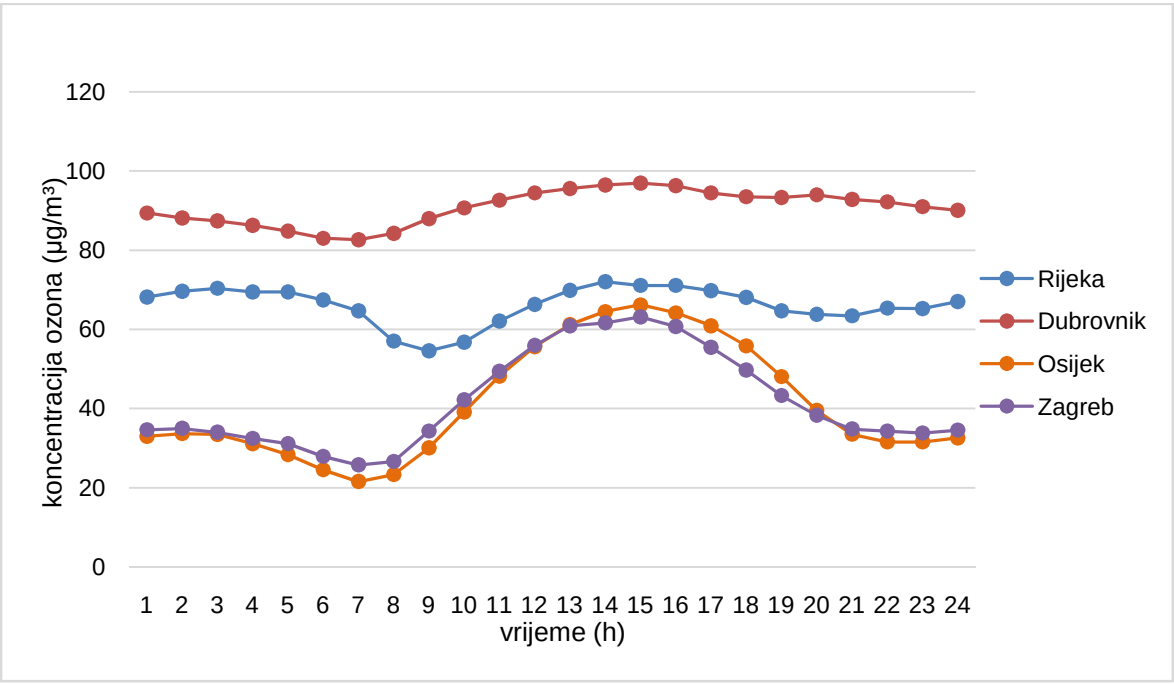



b) Dubrovnik
koncentracija ozona (µg/m³)
120
100
80
60
40
20
0
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24
vrijeme (h)
2014
2015

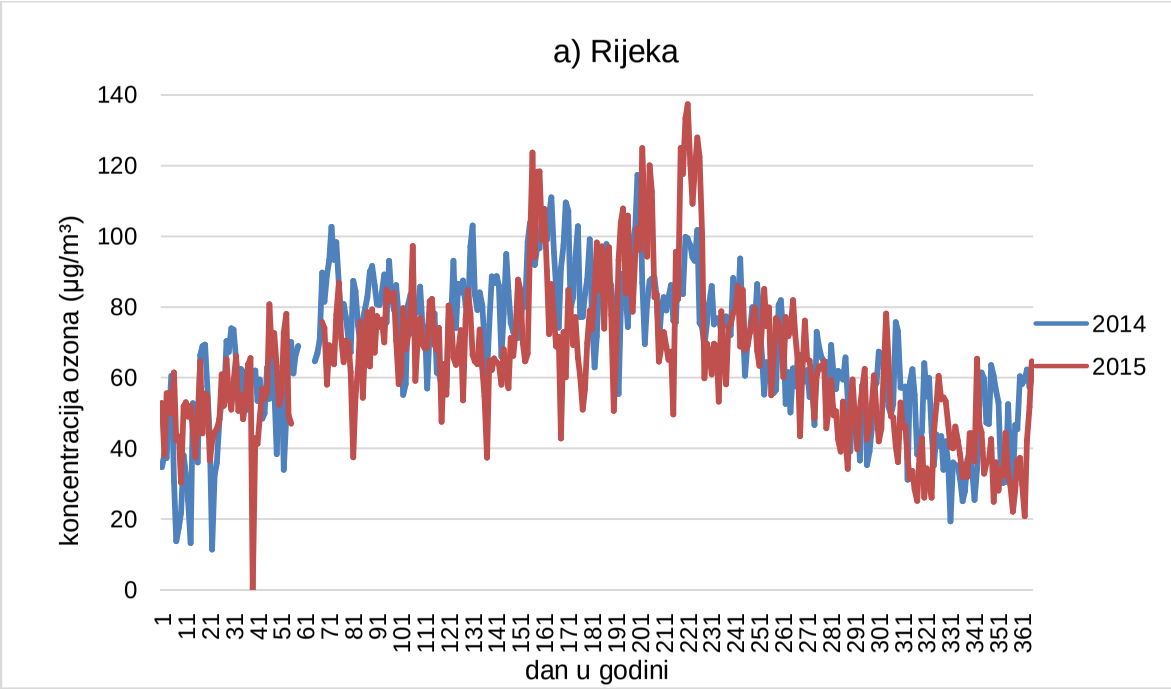

c) Zagreb
koncentracija ozona (µg/m³)
80
70
60
50
40
30
20
10
0
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24
vrijeme (h)
2014
2015

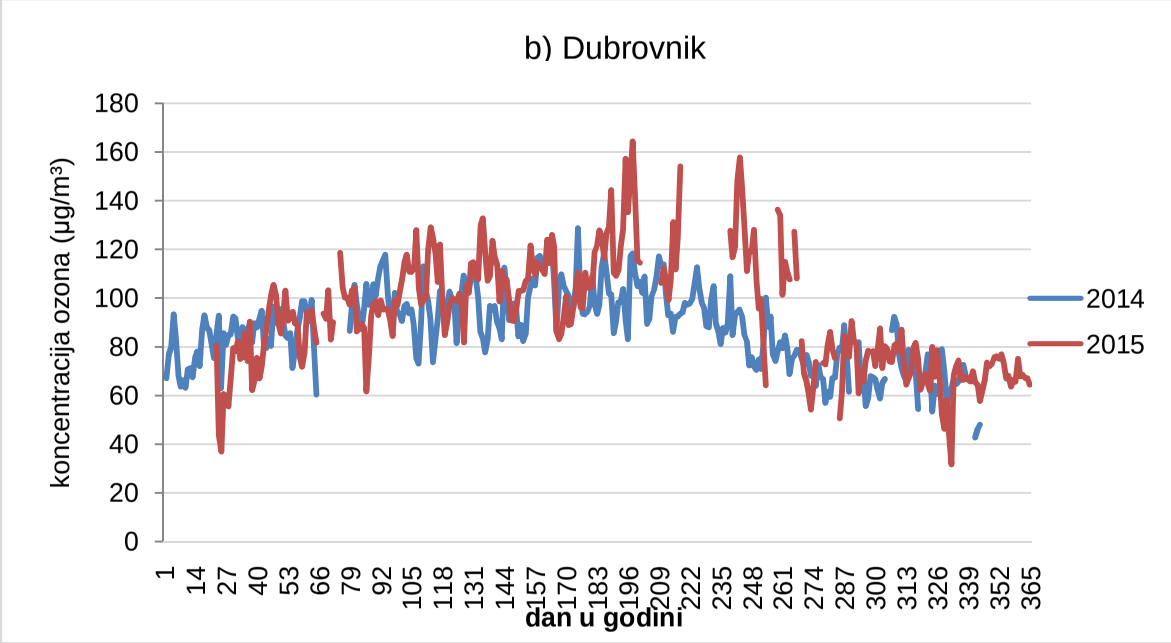


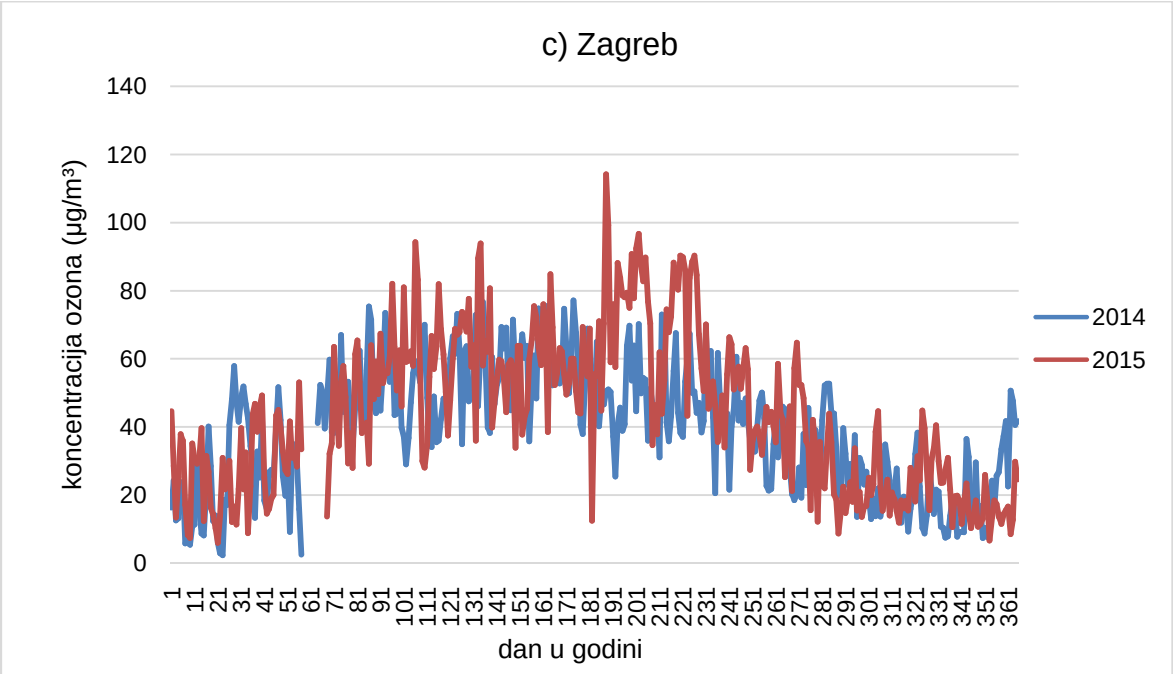
Slika 6. Dnevni hod koncentracija ozona za 2014. i 2015. godinu na mjernim postajama a) Rijeka, b) Dubrovnik, c) Zagreb, d) Osijek

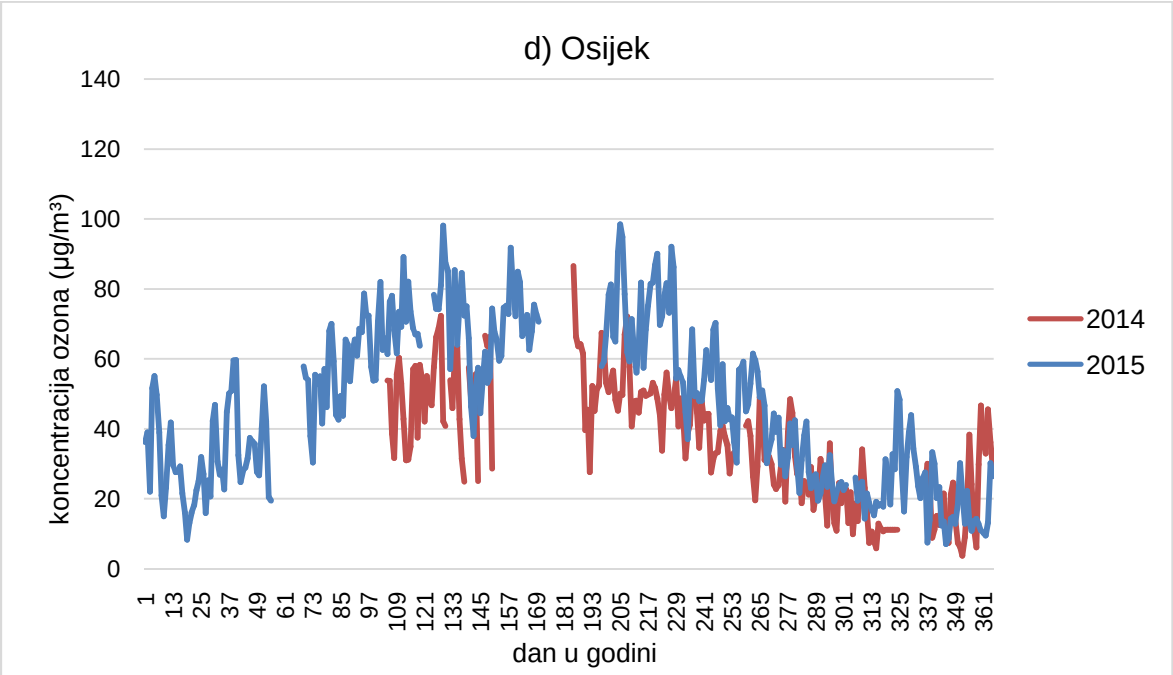


Slika 7. Prosječni dnevni hod za mjerne postaje tijekom 2014. i 2015. godine


a) Rijeka
koncentracija ozona (µg/m³)
0
20
40
60
80
100
120
140
1
11
21
31
41
51
61
71
81
91
101
111
121
131
141
151
161
171
181
191
201
211
221
231
241
251
261
271
281
291
301
311
321
331
341
351
361
dan u godini
2014
2015


b) Dubrovnik
koncentracija ozona (µg/m³)
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
1
14
27
40
53
66
79
92
105
118
131
144
157
170
183
196
209
222
235
248
261
274
287
300
313
326
339
352
365
dan u godini
2014
2015

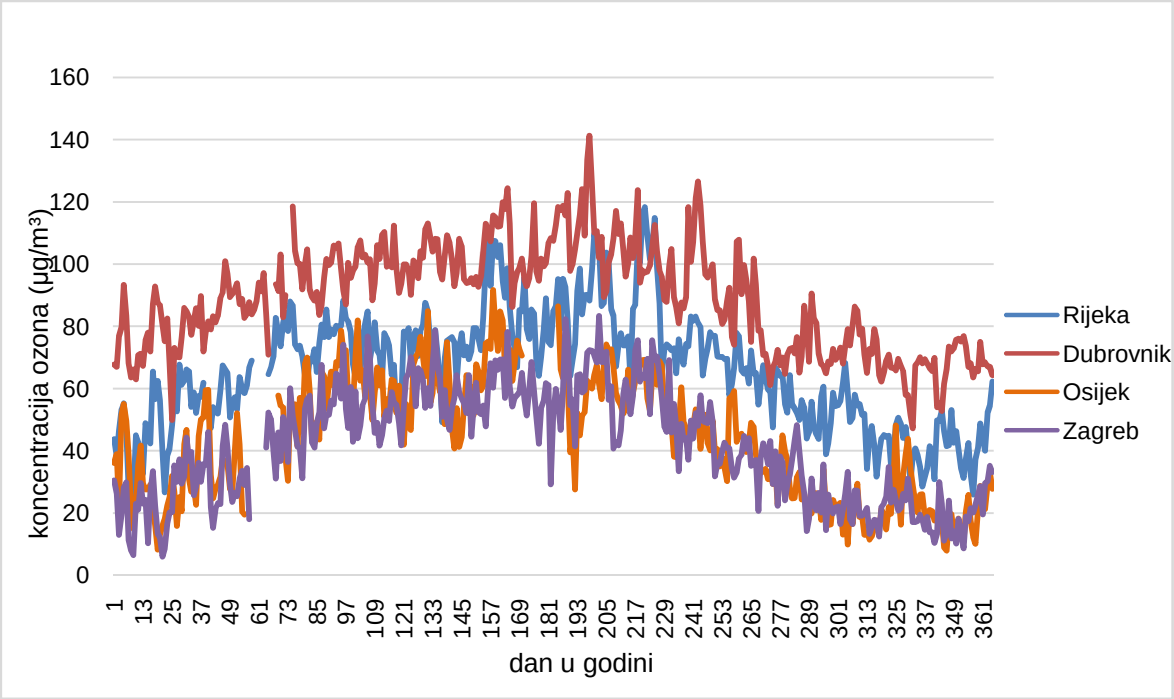




Slika 8. Prosječne dnevne vrijednosti koncentracije ozona za 2014. i 2015. godinu na mjernim postajama a) Rijeka b) Dubrovnik c) Zagreb d) Osijek

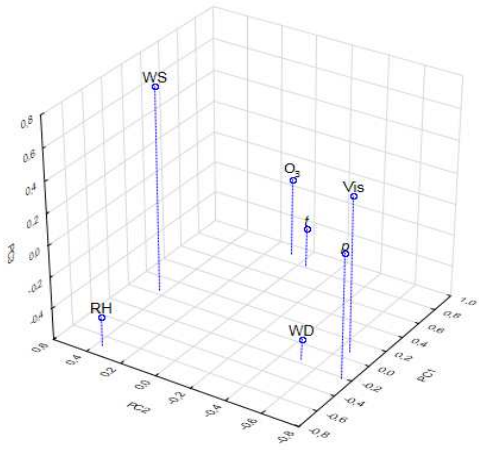
Razlike u prosječnim dnevnim vrijednostima tijekom godine mogu se vidjeti i u različitim godišnjim dobima. Zimi je koncentracija ozona znatno smanjena i nema izražen dnevni

hod, za razliku od ljeta kada je zbog brojnih fotokemijskih reakcija razlika između dnevne i noćne koncentracije ozona izraženija (Slika 8.).

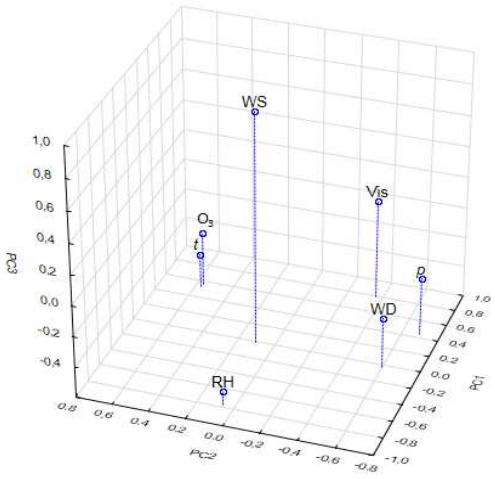


Slika 9. Usrednjene dnevne vrijednosti za mjerne postaje tijekom 2014. i 2015. godine

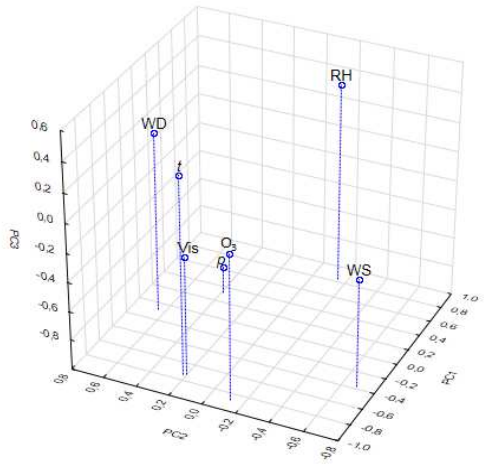
Iz slike 9 je vidljivo da su prosječne dnevne vrijednosti koncentracija u kopnenim mjernim postajama niže od vrijednosti u mjernim postajama na Jadranu. Najveće prosječne dnevne vrijednosti su izmjerene u Dubrovniku koji je najjužnija mjerna postaja s najviše Sunčanih dana tijekom godine.



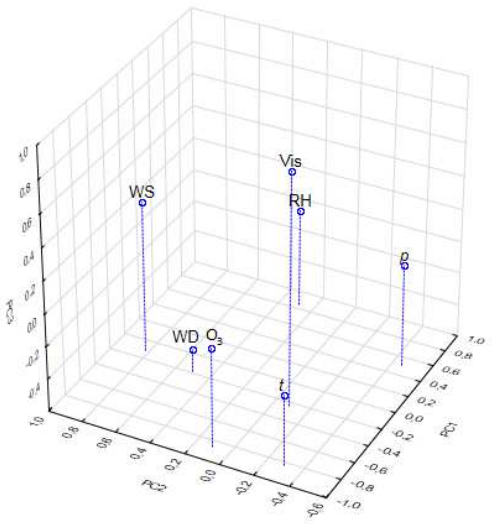
Slika 10. Trodimenzijski dijagram analize glavnih komponenti za mjernu postaju Rijeka, koncentracija ozona (O_3), relativna vlažnost zraka (RH), temperatura zraka (*t*), atmosferski tlak (*p*), vidljivost (Vis), brzina vjetra (WS) i smjer vjetra (WD).



Slika 11. Trodimenzijski dijagram analize glavnih komponenti za mjernu postaju Dubrovnik, koncentracija ozona (O_3), relativna vlažnost zraka (RH), temperatura zraka (*t*), atmosferski tlak (*p*), vidljivost (Vis), brzina vjetra (WS) i smjer vjetra (WD).



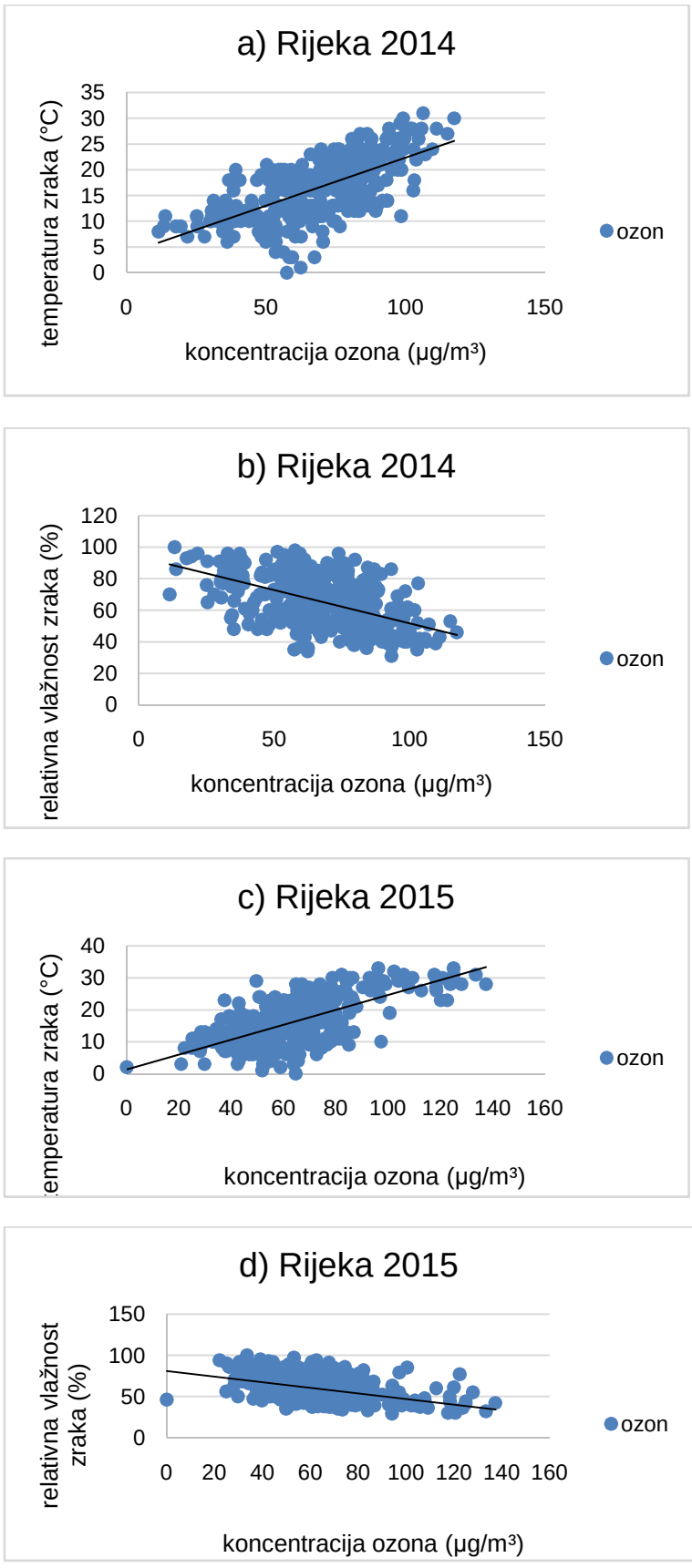
Slika 12. Trodimenzijski dijagram analize glavnih komponenti za mjernu postaju Zagreb, koncentracija ozona (O_3), relativna vlažnost zraka (RH), temperatura zraka (*t*), atmosferski tlak (*p*), vidljivost (Vis), brzina vjetra (WS) i smjer vjetra (WD).



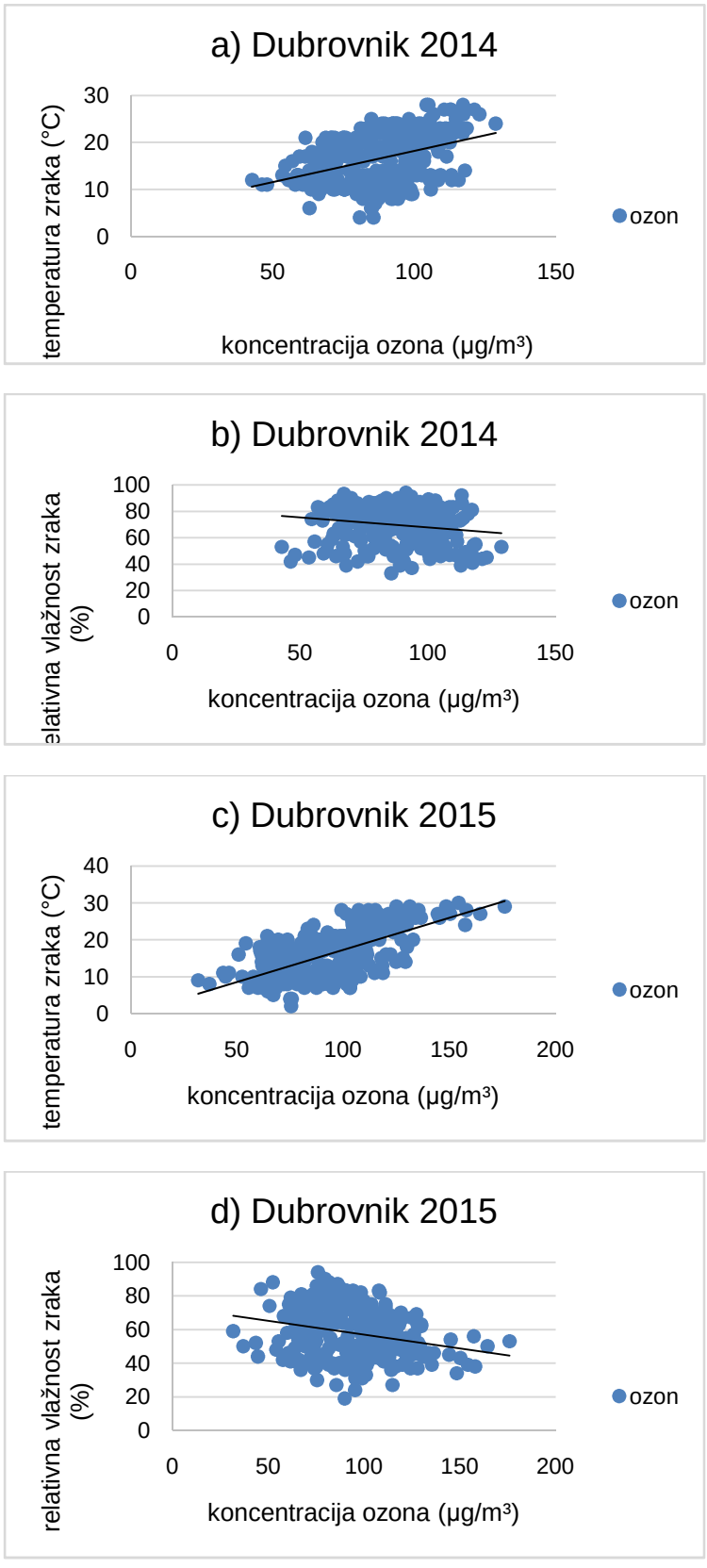
Slika 13. Trodimenzijski dijagram analize glavnih komponenti za mjernu postaju Osijek, koncentracija ozona (O_3), relativna vlažnost zraka (RH), temperatura zraka (*t*), atmosferski tlak (*p*), vidljivost (Vis), brzina vjetra (WS) i smjer vjetra (WD).

Izvorni podatci o satnoj koncentraciji ozona i meteorološkim parametrima u obliku satnih prosjeka svrstani su u matricu te je napravljena analiza glavnih komponenti čiji rezultat opisuje međusobnu povezanost navedenih varijabli. Slike 10,11,12 i 13 prikazuju kako na svim promatranim mjernim postajama koncentracija ozona značajno pozitivno korelira s temperaturom zraka. Kao što je i očekivano s obzirom na brojne kemijske reakcije u atmosferi: veća temperatura zraka odgovara većem Sunčevom zračenju i raste koncentracija ozona tijekom fotokemijskih reakcija. Atmosferski tlak, vidljivost te smjer i brzina vjetra negativno koreliraju s koncentracijom ozona, osim na mjernoj postaji Zagreb gdje vidljivost pozitivno korelira s koncentracijom ozona. Koncentracija ozona negativno korelira s relativnom vlagom zraka u svim mjernim postajama. Topli i sunčani dani s niskom relativnom vlagom u zraku doprinose nastanku ozona u prizemnom sloju atmosfere.

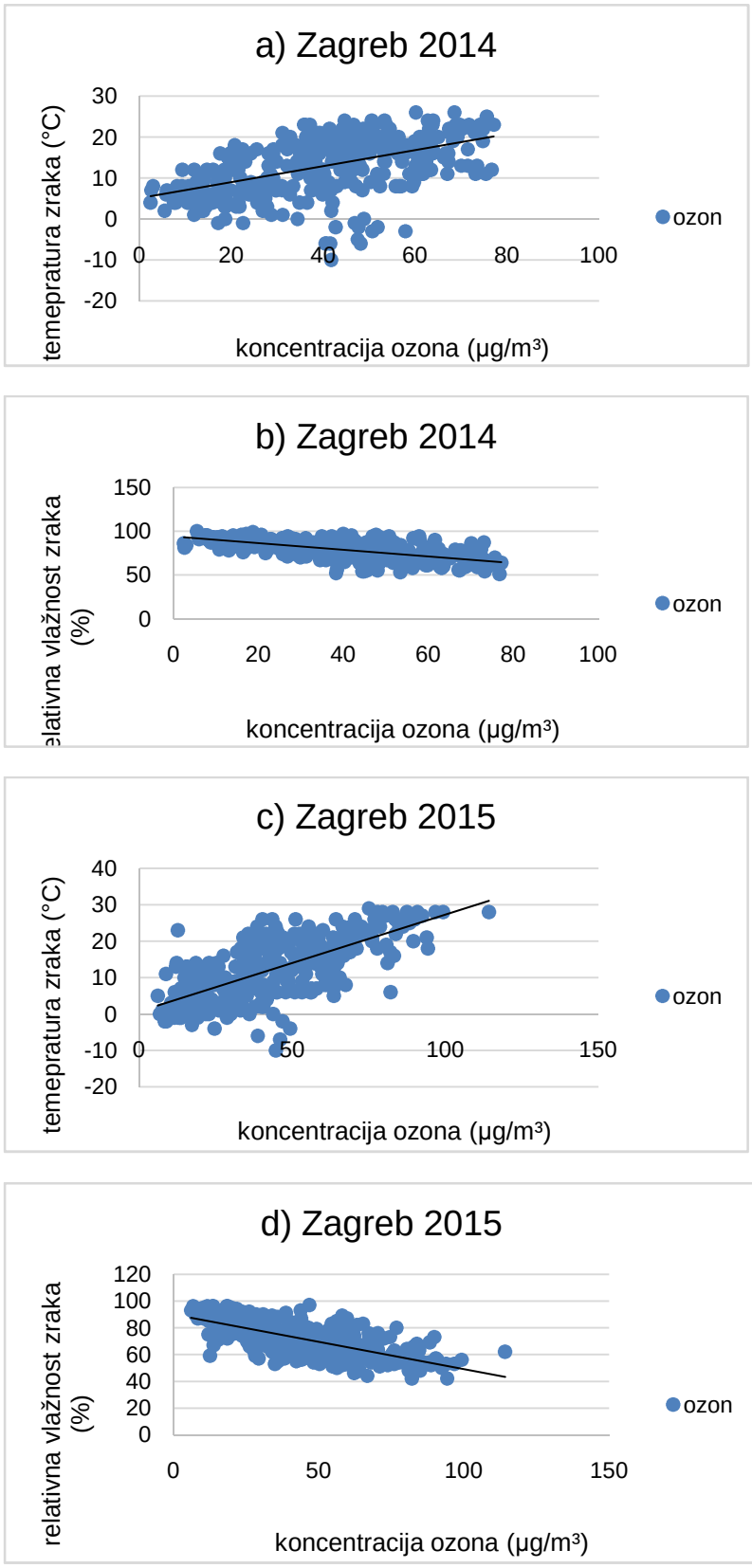
S obzirom da temperatura zraka pozitivno korelira s koncentracijom ozona, a relativna vlaga zraka negativno korelira, napravljeni su dijagrami raspršenja za mjereno razdoblje u svim mjernim postajama (Slike 14,15,16 i 17).



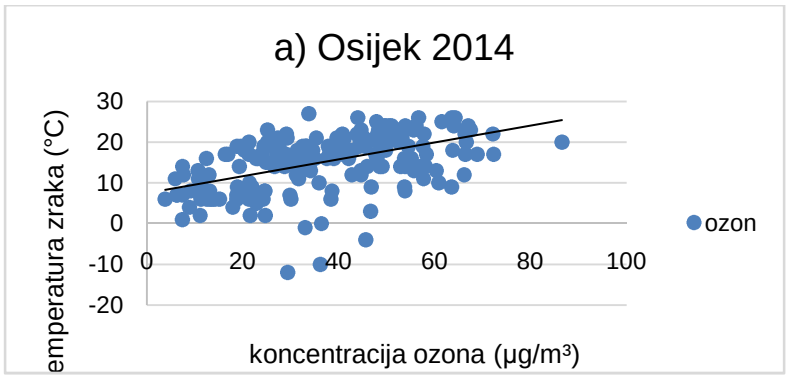
Slika 14. Dijagrami raspršenja a) i c) za koncentraciju ozona i temperaturu zraka, b) i d) za koncentraciju ozona i relativnu vlažnost zraka u Rijeci 2014. i 2015. godine

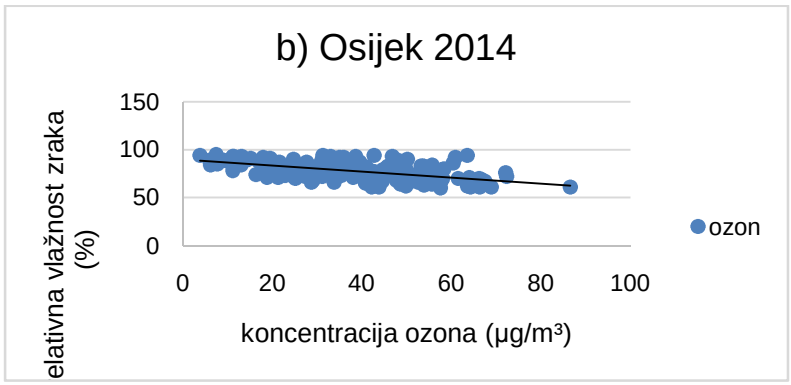


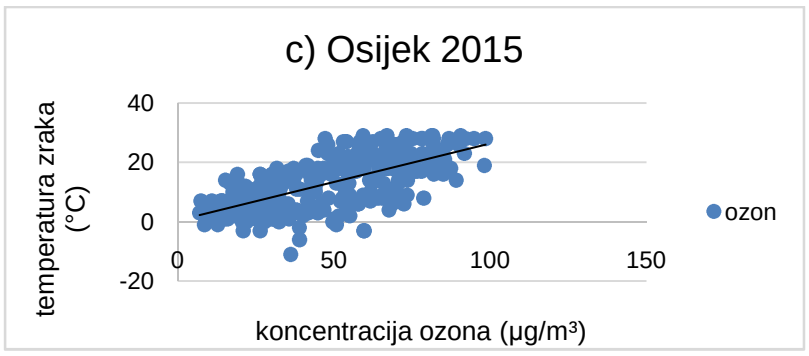
Slika 15. Dijagrami raspršenja a) i c) za koncentraciju ozona i temperaturu zraka, b) i d) za koncentraciju ozona i relativnu vlažnost zraka u Dubrovniku 2014. i 2015. godine

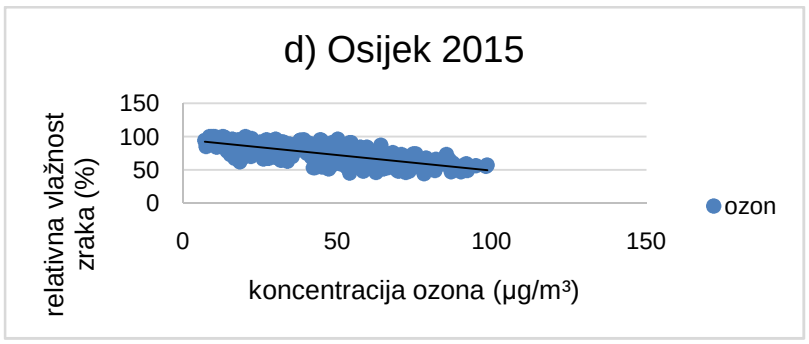


Slika 16. Dijagrami raspršenja a) i c) za koncentraciju ozona i temperaturu zraka, b) i d) za koncentraciju ozona i relativnu vlažnost zraka u Zagrebu 2014. i 2015. godine



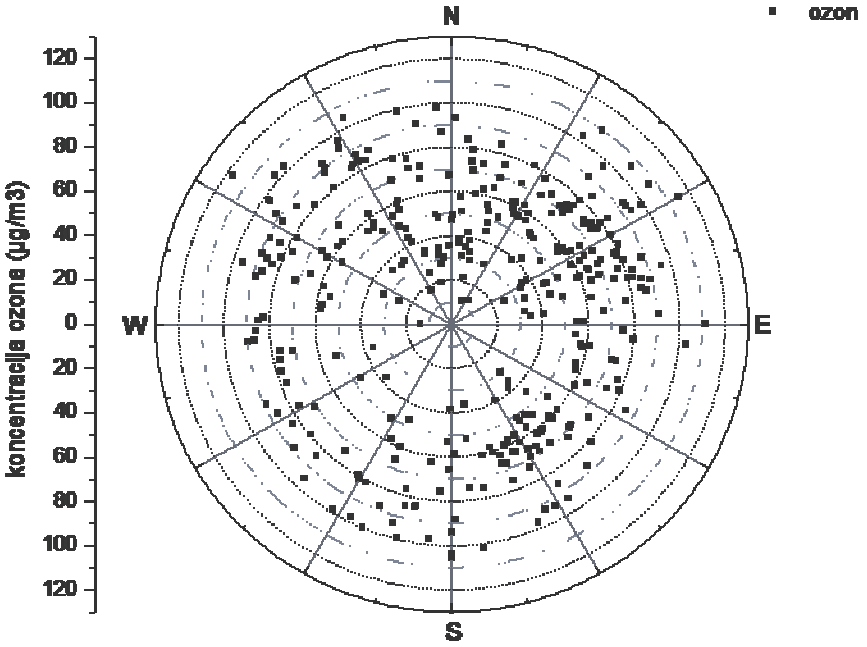




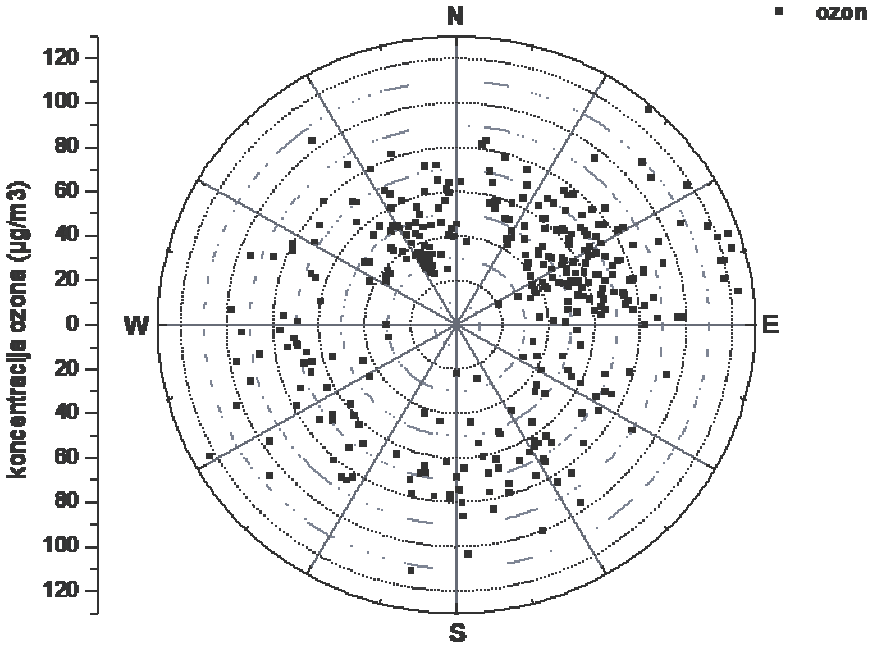


Slika 17. Dijagrami raspršenja a) i c) za koncentraciju ozona i temperaturu zraka, b) i d) za koncentraciju ozona i relativnu vlažnost zraka u Osijeku 2014. i 2015. godine

Iz slika 14,15,16 i 17 vidljivo je da temperatura zraka pozitivno korelira s koncentracijom ozona, a relativna vlažnost zraka negativno korelira s koncentracijom ozona. Ovime su potvrđeni rezultatidobiveni analizom glavnih komponenata.

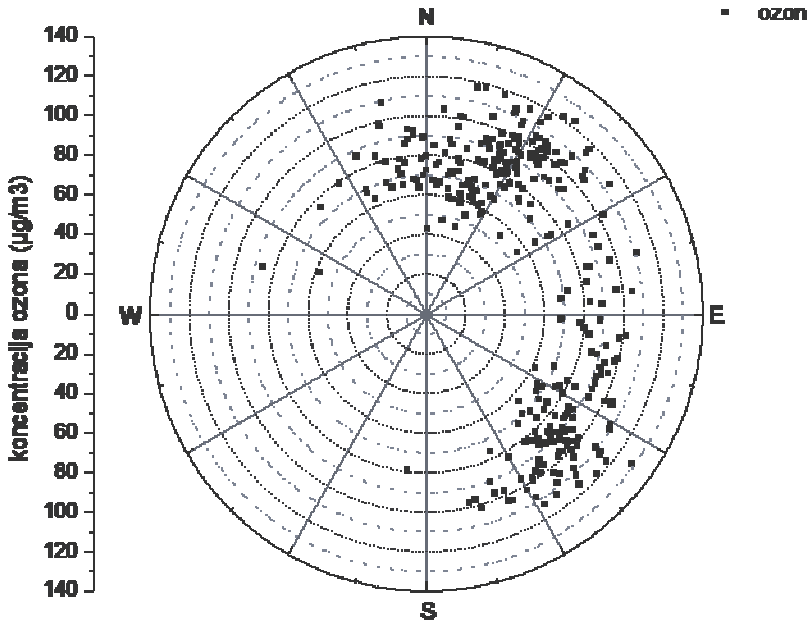


a)Rijeka 2014

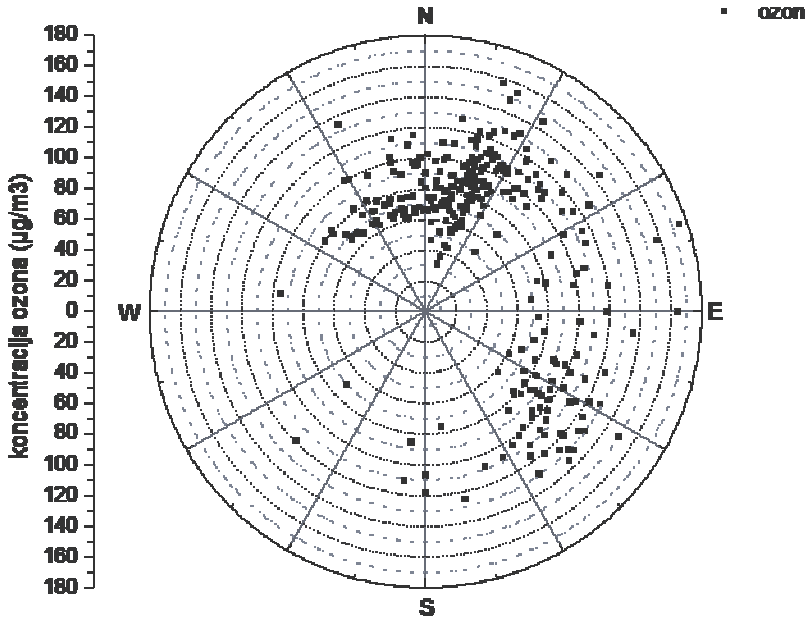


b)Rijeka 2015

Slika 18. Polarni dijagram - povezanost koncentracije ozona i smjera vjetra za mjernu postaju Rijeka: a) 2014., b) 2015

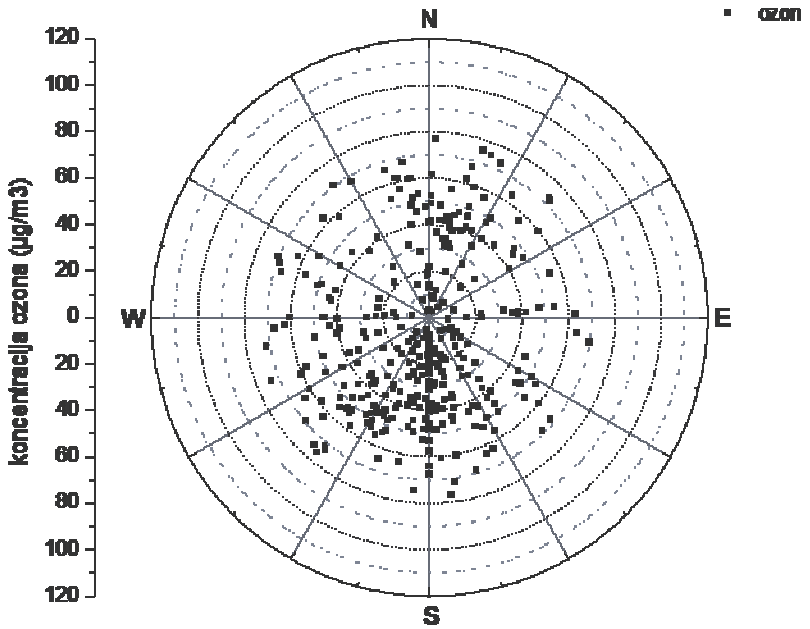


a) Dubrovnik 2014

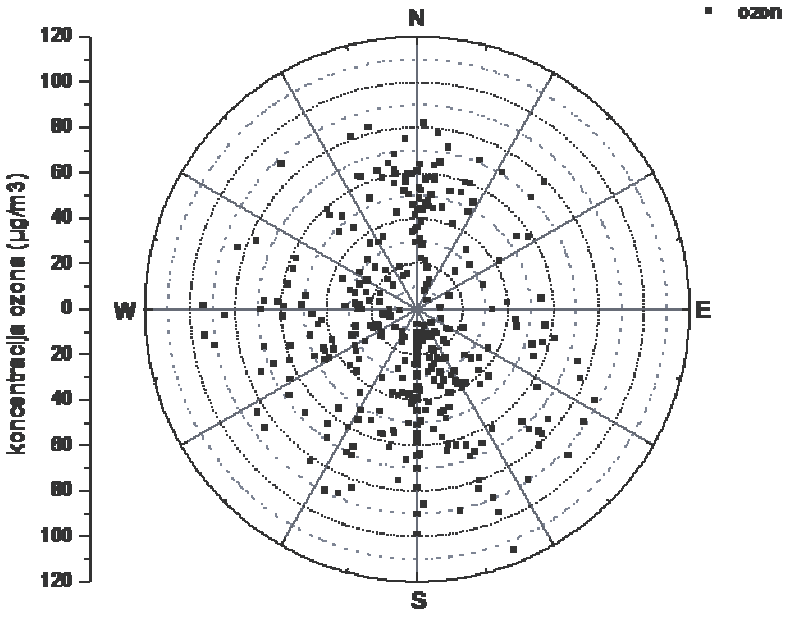


b) Dubrovnik 2015

Slika 19. Polarni dijagram - povezanost koncentracije ozona i smjera vjetra za mjernu postaju Dubrovnik: a) 2014., b) 2015

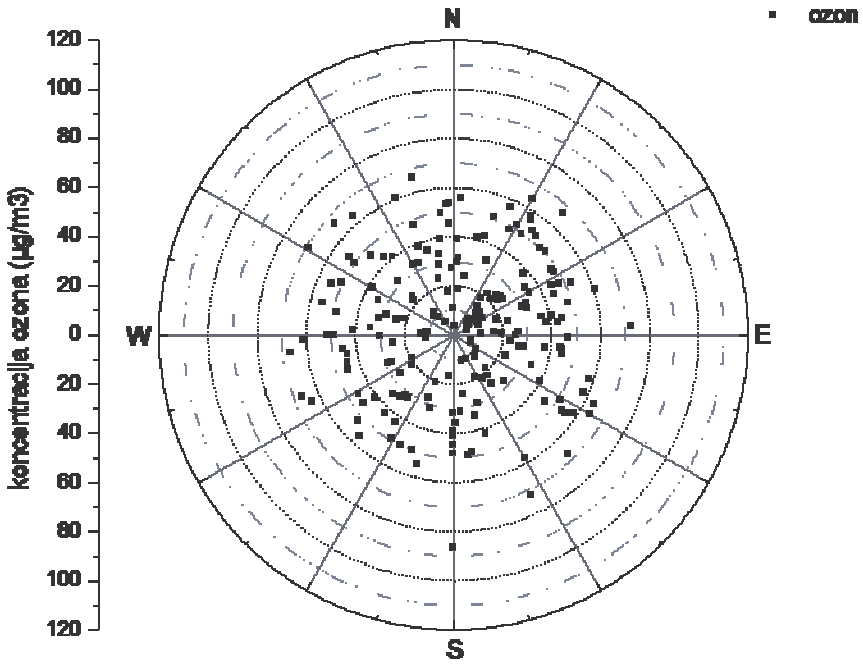


a) Zagreb 2014

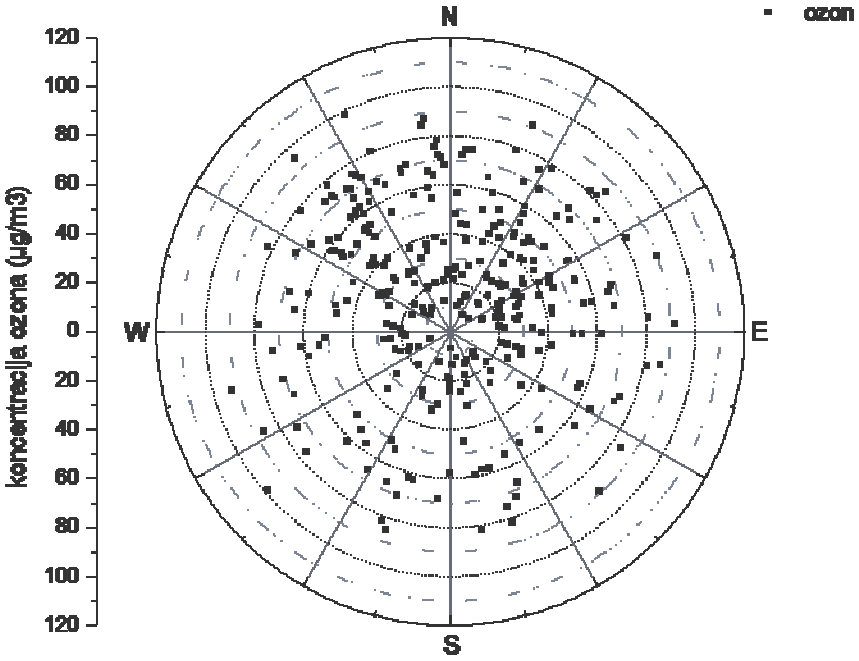


b) Zagreb 2015

Slika 20. Polarni dijagram - povezanost koncentracije ozona i smjera vjetra za mjernu postaju Zagreb: a) 2014., b) 2015



a) Osijek 2014



b) Osijek 2015

Slika 21. Polarni dijagram - povezanost koncentracije ozona i smjera vjetra za mjernu postaju Osijek: a) 2014., b) 2015.

Podatci se mogu analizirati s obzirom na neku drugu veličinu, npr. meteorološki parametar, i može se ispitati njihova međusobna korelacija. Koristeći pojedine satne prosjeke koncentracije ozona (npr. satne vrijednosti koncentracije ozona u kojima je vjetar puhao iz određenog smjera) može se provjeriti statistički profil volumnog udjela ozona u satima u kojima je vjetar puhao iz određenog smjera.

Podatci o smjeru vjetra dobiveni su od Državnog hidrometeorološkog zavoda, DHMZ. Pomoću polarnog dijagrama može se prikazati povezanost koncentracije ozona i smjera vjetra (Slike 18,19,20 i 21).

Iz slike 18 vidljivo je kako su najveće koncentracije ozona najčešće povezane sa sjeveroistočnim smjerom vjetra. U polarnim dijagramima (Slika 19) mjerne postaje Dubrovnik može se uočiti kako je koncentracija ozona povezana sa sjevernim, sjeveroistočnim i istočnim smjerom vjetra.

U području grada Zagreba nema značajnog smjera vjetra koji bi mogao pridonijetivećim koncentracijama ozona, neznatno je izražen južni i jugoistočni smjer (Slika 20). No može se zaključiti da ozon nastaje na području same mjerne postaje.

Vrijednosti koncentracija ozona na području grada Osijeka gotovo su iste za sve smjerove vjetra (Slika 21). Nema specifičnog smjera vjetra koji može pridonijeti većoj koncentraciji ozona na području mjerne postaje Osijek te se može zaključiti da ozon nastaje na području same mjerne postaje, kao i u mjernoj postaji Zagreb.

5. METODIČKA OBRADA NASTAVNE JEDINICE

„OZON I OZONSKI OMOTAČ”

Obradom nastavne jedinice učenicima treba objasniti što je ozon, koja su njegova svojstva, kako nastaje, na koji način naši postupci uništavaju ozonski omotač te kako to možemo spriječiti. Osim obrazovnih zadaća, koje su pamćenje i reproduciranje nastavnog sadržaja, razumijevanje obrađenog sadržaja , prisjećanje tijekom ponavljanja te primjena naučenog gradiva, bitno je postaviti i odgojne zadaće. Odgojna zadaća ove nastavne jedinice je podići razinu svijesti i brige o prirodi i okolišu.

5.1.Priprema za izvođenje nastavne jedinice„Ozoni ozonski omotač”

Škola:	
Nastavnik:	Romana Radić
Obrazovni sektor:	
Strukovna kvalifikacija/zanimanje:	Gimnazija
Razredni odjel:	3.
Specifičnosti razreda:	

Nastavni predmet:	Kemija	**Broj sata:**	
		Datum:	
Skup ishoda učenja:	**Svojstva ozona** - Upoznati fizička i kemijska svojstva ozona - Pokazati način na koji ozon nastaje u prirodi - Objasniti važnost ozona		
Cilj predmeta	Upoznati biološki značaj, rasprostranjenost, fizička i kemijska svojstva elemenata periodnog sustava i njihovih spojeva. Povezati kemijske elemente i njihove spojeve s industrijom, tehničkim i tehnološkim dostignućima, svakodnevnim životom te spoznati njihov utjecaj na okoliš. Razvijati znanja nužna za korištenje osnovnih i izvedenih fizičkih veličina i njihovih mjernih jedinica te računati prema jednadžbama kemijskih reakcija.		

Nastavna cjelina-tema:	Halkogeni elementi
Nastavna jedinica:	Ozon i ozonski omotač
Cilj nastavnog sata: (svrha obrade nastavne jedinice)	Opisati fizička i kemijska svojstva, način na koji nastaje i navesti važnost ozona za život i okoliš
Tip nastavnog sata:	

	Obrada novih sadržaja.
Ključni pojmovi/temeljni koncepti: (ideje koje učenici trebaju usvojiti na razini razumijevanja i /ili primjene)	- Ozon i ozonski omotač - Fizička i kemijska svojstva ozona - Nastajanje ozona i njegova važnost za život
Kontekst poučavanja koncepta: (sadržajni okvir učenja)	Dijalog s učenicima o dosadašnjim naučenim sadržajima vezanima za ozon i ozonski omotač. Učenici će moći navesti fizička i kemijska svojstva ozona. Znati navesti ulogu ozona i ozonskog omotača.

br. Ishoda učenja	**Ishodi učenja nastavne jedinice:** (ishodi učenja trebaju obuhvatiti kognitivnu, psihomotoričku i afektivnu domenu učenja)	**Zadatak/primjer pitanja za provjeru:** (pitanja trebaju polaziti od razine propisane kurikulumom (minimum), ali treba planirati i pitanja više zahtjevnosti)
Iskazati kemijska i fizička svojstva ozona		
1.	Opisati fizička i kemijska svojstva ozona	Nabrojite fizička i kemijska svojstva ozona
2.	Navesti razliku troposferskog i stratosferskog ozona	Navedite koja je razlika između troposferskog i stratosferskog ozona
3.	Upoznati učenike s osnovnim pojmovima.	Opišite proces nastajanja ozona u stratosferi i troposferi

ARTIKULACIJA NASTAVNOG SATA

(kratki tablični prikaz strukture nastavnog sata s iskazanim dominantnim aktivnostima i sociološkim oblicima rada te predviđenim trajanjem za svaki strukturni element sata. Uz svaku aktivnost obvezno navesti broj ishodaučenja (br. IU) koji se njome ostvaruje).

Strukturni elementi nastavnog sata:	**Dominantna aktivnost:**	**br. IU**	**Sociološki oblici rada:**	**Trajanje:** (min)
UVODNI DIO	Pripremit radno mjesto i uspostaviti kontakt s učenicima. Provesti učenike kroz nastavnu temu, objasniti smisao nastavne teme i cilj Ponoviti i analizirati učenička ranija iskustva s nastavnom temom.	**1.**	Frontalni rad	**5**
GLAVNI DIO	Navesti fizička i kemijska svojstva ozona Napisati kemijskom jednadžbom nastajanje ozona u stratosferi. Napisati kemijskom jednadžbom nastajanje ozona u troposferi. Objasniti na koji način nas	**2.** **3.** **4.**	PPT prezentacija, Frontalni rad, Individualni rad Razgovor, Demonstracijski pokus	**30**

	stratosferski ozon štiti od štetnog UV zračenja, a u troposferi šteti vegetaciji i ljudskom životu. Navesti važnost ozona i ozonskog omotača i objasniti kako nastaju ozonske rupe. Demonstracijski pokus- Dobivanje i svojstva ozona (učenike upozoriti na mjere opreza)			
ZAVRŠNI DIO	Primijeniti naučene sadržaje u rješavanju zadataka. *(rješavanje zadataka u radnom listiću, analizirati riješene zadatke- ppt prezentacija)* Povezati naučeno s primjerima iz prakse i svakodnevnoga života.	**5.** **6.**	Individualni rad, Frontalni rad	**10**

Materijalna priprema: (Popis nastavnog materijala, izvora znanja, sredstva i pomagala, odnosno svega što je potrebno pripremiti za uspješno odvijanje nastave prema postavljenom cilju i zamišljenom planu.)

Nastavna sredstva i pomagala:

LCD projektor, računalo, PPT prezentacija
Ploča, kreda

Literatura za učenike:
Prema Katalogu obveznih udžbenika i pripadajućih dopunskih nastavnih sredstava Ministarstva znanosti, obrazovanja i sporta.

Plan učeničkog zapisa:

(Može biti plan ploče ili zapis koji nastaje na temelju drugih poticaja.)

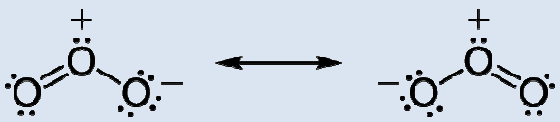
Plan ploče:

Ozon i ozonski omotač

O_3

- Plavkasti plin karakteristična mirisa
- Alotropska modifikacija kisika
- Dobro topljiv u nepolarnim otapalima

Struktura molekule ozona



Nastajanje ozona u stratosferi

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

$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$

Nastajanje ozona u troposferi

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

$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$

- Dobivanje ozona u ozonizatoru - električnim pražnjenjem

- Nastajanje ozonskih rupa

Prilagodba za učenike s posebnim potrebama:

(Navesti način prilagodbe učenja mogućnostima i potrebama učenika.)

Učenici će moći koristiti različite metode i načine učenja; vizualna metoda, slušanje. Prilagoditi će se količina, vrijeme i razina očekivanih postignuća učenicima s posebnim potrebama (ovisno o stupnju poteškoća).

Prilozi: (Radni listovi, ispis PP prezentacije i zadatci koje će koristiti u nastavi.)
Power Point Presentation (PPT prezentacija): Ozon i ozonski omotač Radni listić: radni listić sa zadatcima

Osvrt na održani nastavi sat:

Aktivni glagoli

Izborom preciznih i aktivnih glagola, uz pripadajuće uvjete izvršenja tih aktivnosti, prikazujemo razinu složenosti ishoda učenja. Ovdje dajemo popis čestih preporučenih glagola (sortirano po složenosti, od najniže prema višim):

PAMĆENJE (pamćenje i dosjećanje informacija, prisjećanje) identificirati,imenovati, iskazati / izreći (definiciju / pravilo / zakon), ispisati, ispričati, izdvojiti, izvjestiti, nabrojiti, navesti, opisati, označiti, ponoviti, prepoznati / odabrati, prisjetiti se, poredati, sastaviti popis, sjetiti se **(NE: definirati, zapamtiti);**

RAZUMIJEVANJE (shvaćanje, sposobnost organiziranja i uređivanja, razumijevanje onog što je pročitano, slušano, ...) dati primjer, diskutirati, grupirati, identificirati, izdvojiti, izračunati, izraziti (svojim riječima), izvijestiti, klasificirati, objasniti (glavnu ideju), opisati, pokazati, predvidjeti, preoblikovati, prepoznati, raspraviti, razlikovati, razmotriti, sažeti, smjestiti, svrstati, usporediti;

PRIMJENJIVANJE (upotrebljavanje općeg koncepta za rješenje problema) demonstrirati, ilustrirati, interpretirati, intervjuirati, isplanirati, istražiti, izabrati, izložiti, izračunati, izvesti, koristiti, odabrati, otkriti, pokazati, povezati, predvidjeti, prevesti, prikazati, prikupiti, prilagoditi, primijeniti (pravilo / zakon / ...), provesti, protumačiti, rasporediti, riješiti, rukovati, skicirati, upotrijebiti, **(NE: vježbati, navesti primjer);**

ANALIZIRANJE (raščlamba na sastavnice u svrhu prilagodbe novim informacijama**)** analizirati, identificirati (motive, razloge, uzroke, posljedice), ispitati, izdvojiti, izračunati, kategorizirati, komentirati, nacrtati, napraviti dijagram (graf, mapu), povezati, preispitati, procijeniti, proračunati, provjeriti, raščlaniti, razlikovati, razlučiti, riješiti, skicirati, sortirati, suprotstaviti, usporediti, ustanoviti
(sličnost / razliku), **(NE: eksperimentirati, raspravljati);**

SINTETIZIRANJE (povezivanje dijelova ili ideja u cjelinu, o **iskazivanje originalnosti)** dizajnirati, formulirati / oblikovati, generalizirati / uopćavati, generirati, integrirati, izgraditi, klasificirati, kombinirati, konstruirati, kreirati, napisati, normirati, organizirati, osmisliti, otkriti, planirati, postaviti hipotezu, povezati, predložiti, predvidjeti, preurediti, prezentirati, pripremiti, rasporediti, razviti, sastaviti (prijedlog /rješenje), skladati, složiti, stvoriti, upravljati, urediti, voditi, zaključiti;

VRJEDNOVANJE (ocjena vrijednosti nečega / nekoga) argumentirati mišljenje, izabrati opciju, izmjeriti, kritički prosuđivati, obraniti stav, ocijeniti, opravdati, odabrati, podržati, poduprijeti, potvrditi, predvidjeti, preispitati, preporučiti, procijeniti, prosuditi, rangirati, samoprocijeniti, samovrjednovati, usporediti, utvrditi, valorizirati, vrjednovati, zaključiti;

KREIRANJE (misli se na novo) Jednako kao kod *SINTETIZIRANJA* te dodatno: izumiti, stvoriti.

5.2.Pokus „Dobivanje ozona”

Pribor i kemikalije:

Porculanska zdjelica, pipeta, pinceta, papir za filtriranje, kalijev permanganat ($KMnO_4$), koncentrirana sumporna kiselina (conc. H_2SO_4), etanol (C_2H_6O)

Postupak:

1. U porculanski zdjelicu stavite kalijev permanganat (1-2 male žlice) i ovlažite malo vodom.
2. Na kalijev permanganat pažljivo pipetom kapnite nekoliko kapi koncentrirane sumporne kiseline.
3. Pincetom uzmite papir za filtriranje i namočite ga u etanol te namočenim papirom za filtriranje dodirnite kalijev permanganat

Opažanja:

Dokapavanjem sumporne kiseline na kalijev permanganat razvile su se ljubičaste pare. Osjetio se ugodan miris ozona. Ozon se zapalio, a nakon toga se zapalio i papir za filtriranje natopljen etanolom.

Reakcijske promjene:

$KMnO_4\ (s) + H_2SO_4\ (konc.) \rightarrow K_2SO_4\ (aq) + Mn_2O_7\ (aq) + H_2O\ (l)$

$Mn_2O_7\ (aq) \rightarrow 2\ MnO_2\ (aq) + O_3\ (g)$

Rezultati pokusa:

Reakcijom kalijeva permanganata i sumporne kiseline dobiven je manganov (IV) oksid. Manganov (IV) oksid može se uočiti kao maslinasto zelena kapljevina. Raspadom Mn_2O_7 jer je nestabilan razvija se ozon. Ozon je jako oksidacijsko sredstvo zbog čega se zapale pare alkohola. Ozon je modrikasti plin karakteristična mirisa i lako stupa u reakcije s mnogim tvarima.

5.3.Radni list

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera *Odjel za kemiju*
U Osijeku *Diplomski studij kemije*

RADNI LIST

Ozon i ozonski omotač

Srednja škola, 3.razred gimnazije

Student: Romana Radić
Mentor: Doc.dr.sc. Elvira Kovač-Andrić

1. Što je ozon i koja su njegova fizička i kemijska svojstva?

2. Nacrtajte kemijsku strukturu ozona

3. Kako ozon nastaje u prirodi- kako u stratosferi, a kako u troposferi?Napišite kemijske reakcije.

4. Na koji način se ozon dobije u laboratorijskim uvjetima?

5. Napišite razliku djelovanja ozona u troposferi i djelovanja ozona u stratosferi.

6. Što su freoni?

7. Što su i kako nastaju ozonske rupe?

8. Ozon reagira s ugljikom već pri sobnoj temperaturi. Jedan od produkata je ugljikov (IV) oksid.
   a) Napišite reakciju nastajanja ugljikova (IV) oksida
   b) Koliko je ozona potrebno za nastajanje 12L ugljikova (IV) oksida pri standardnim uvjetima'

9. Sumporov dioksid možemo proizvesti reakcijom ozona i sumporovodika prema reakciji:
   $H_2S\,(g) + O_3(g) \rightarrow SO_2\,(g) + H_2O\,(l)$
   Ako je iskorištenje navedene reakcije 37%, koliko će sumporova dioksida nastati reakcijom sumporovodika sa 13,5L ozona?

6. ZAKLJUČAK

Ozon je prirodni manjinski sastojak atmosfere, koji je od izuzetne važnosti za opstanak života na Zemlji zbog skoro potpune apsorpcije ultraljubičastog dijela Sunčevog zračenja u stratosferi. U troposferi Zemlje ozon je sekundarni plin koji nastaje fotokemijskim procesima iz prirodnih ili antropogenih izvora. Troposferski ozon se smatra onečišćivačem i ima štetan učinak na ljudsko zdravlje i okoliš.

Gradovi u Hrvatskoj razlikuju se u geografskom položaju, naseljenosti ili emisiji prekursora pa tako i koncentracije ozona variraju. Podatci o satnim koncentracijama ozona mjereni tijekom 2014. i 2015. godine u mjernim postajama Zagreb, Osijek, Rijeka i Dubrovnik dobiveni su od Ministarstva zaštite okoliša i prirode, pa je na njima provedena analiza linearnom regresijom. U radu je također provjerena korelacija između izmjerenih koncentracija ozona i meteoroloških parametara dobivenih iz arhiva Državnog hidrometeorološkog zavoda.

Razlike u prosječnim dnevnim vrijednostima tijekom godine mogu se vidjeti i u različitim godišnjim dobima; zimi je koncentracija ozona znatno smanjena i nema izražen dnevni hod, za razliku od ljeta kada je zbog brojnih fotokemijskih reakcija razlika između dnevne i noćne koncentracije ozona izraženija. Promatrajući samo vrijednosti za pojedine sate mogu se uočiti izraženije razlike između koncentracija ozona danju i noću na mjernim postajama Zagreb i Osijek. Danju je izražen maksimum od 14 do 17 sati kada su vrijednosti iznosile oko70 $\mu g/m^3$. U jutarnjim satima između 6 i 9 sati su vrijednosti između 20 i 30 $\mu g/m^3$ češće. Vidljivo je da su prosječne dnevne vrijednosti koncentracija u kopnenim mjernim postajama niže od vrijednosti u mjernim postajama na Jadranu.

Izvorni podatci o satnoj koncentraciji ozona i meteorološkim parametrima u obliku satnih prosjeka svrstani su u matricu te je napravljena analiza glavnih komponenti čiji rezultat opisuje međusobnu povezanost navedenih varijabli. Na svim promatranim mjernim postajama koncentracija ozona značajno pozitivno korelira s temperaturom zraka. Koncentracija ozona negativno korelira s atmosferskimtlakom,vidljivosti, smjerom i brzinomvjetra, osim na mjernoj postaji Zagreb gdje koncentracija ozona pozitivno korelira s vidljivosti. Koncentracija ozona negativno korelira s relativnom vlagom zraka u svim

mjernim postajama. Topli i sunčani dani s niskom relativnom vlagom u zraku pridonose nastanku ozona u prizemnom sloju atmosfere.

Podatci o smjeru vjetra dobiveni su od Državnog hidrometeorološkog zavoda. Pomoću polarnog dijagrama može se prikazati i povezanost koncentracije ozona i smjera vjetra (Slika 18,19,20 i 21).Iz slike 19 vidljivo je kako su najveće koncentracije ozona najčešće povezane s sjeveroistočnim smjerom vjetra. U polarnim dijagramima mjerne postaje Dubrovnik može se uočiti kako je koncentracija ozona povezana sa sjevernim, sjeveroistočnim i istočnim smjerom vjetra.

U području grada Zagreba nema značajnog smjera vjetra i ozon nastaje na području same mjerne postaje. Vrijednosti koncentracija ozona na području grada Osijeka gotovo su iste za sve smjerove vjetra te se može zaključiti da ozon nastaje na području same mjerne postaje, kao i u mjernoj postaji Zagreb.

U metodičkom dijelu diplomskog rada obrađena je nastavna jedinica „Ozon i ozonski omotač”.Obradom ove nastavne jedinice učenici su naučili što je ozon i svojstva ozona te kako nastaje i na koji način naši postupci uništavaju ozonski omotač.Tijekom izvođenja pokusa učenici razvijaju sposobnost samostalnog zaključivanja, povezivanja gradiva, razvijaju sposobnost zapažanja te razvijaju govorno izražavanje. Odgojna zadaća ove nastavne jedinice je podići razinu svijesti i brige o prirodi i okolišu.

7. LITERATURA

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

2. J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, Atmospheric chemistry and physics, from air pollution to climate change, a WileyPublishers, NY 1998.

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

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

5. N. de Nevers, Air Pollution Control Engineering, McGrawHill Inc., New York (1995)

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

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

8. R. Atkinson, Atmospheric chemistry of VOC and NOx, *Atmos. Environ.* **34** (2000) 2063 - 2101.

9. R.P. Wayne, Chemistry of Atmospheres, Oxford University Press, Oxford 2000.

10. B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts, Jr., Tropospheric air pollution: ozone, airborne toxics, polycyclicaromatic, hydrocarbons and particles, *Science***276** (1997) 1045-1051.

11. P.O. Wennberg, F. Hanisco, L. Jaegle, D.J. Jacob, E. J. Hintsa, E. J. Lauzendorf, J. G. Anderson, Hydrogen radicals, nitrogen radicals and production of ozone in the upper troposphere, *Science***29**(1998) 49-53

12. W.J. Randel, R.S. Stolarski, D.M. Cunnold, J.A. Logan, M.J. Newchurch, J.M. Zawodny, Trends in the vertica ldistribution of ozone, *Science***285** (1999) 1689-1692.

13. F. J. Dentener, P. J. Crutzen, Reactionof N_2O_5 on tropospheric aerosols: impact on the global distribution of NO_x, $O_3$and OH, *J. Geophys. Res.***98** (1993) 7149-7163.

14. S.E. Bauer, B. Langmann, Analysis of a summer smog episode in the Berlin-Brandenburg region with a nested atmosphere – chemistry model, *Atmos. Chem. Phys. Discuss***2** (2002) 789-824.

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

16. Z. Meng, D. Dabdub, J. H. Seinfeld, Chemical coupling between atmospheric ozone and particulate matter, *Science***277** (1997) 116-119.

17.https://bib.irb.hr/datoteka/783913.Tahir_Sofili_ZDRAVLJE_I_OKOLI_recenzirano.pdf (17.5.2016)

18.http://iszz.azo.hr/iskzl/index.html# (17.05.2016.)

8. ŽIVOTOPIS

Rođena sam 07.07.1988. godine u Osijeku. Osnovnu školu pohađala sam u Osnovnoj školi Jagodnjak u Jagodnjaku, a srednju školu II. Gimnazija sam pohađala i završila u Osijeku.

Nakon završene srednje škole 2007/'08 upisala sam se na Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjela za kemiju, preddiplomski studij kemije i završila sam ga 2014.godine. Akademske 2014/'15 postajem studentica 1. godine diplomskog studija kemije.