Kvalitativna i kvantitativna analiza podataka o troposferskom ozonu u Osijeku

Radanović, Tatjana

Master's thesis / Diplomski rad

2014

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:182:421301

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek







SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

ODJEL ZA KEMIJU

DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE

Tatjana Radanović

Kvalitativna i kvantitativna analiza podataka o troposferskom ozonu u Osijeku

DIPLOMSKI RAD

Osijek, prosinac 2014.

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

ODJEL ZA KEMIJU

DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE

Tatjana Radanović

Kvalitativna i kvantitativna analiza podataka o troposferskom ozonu u Osijeku

DIPLOMSKI RAD

mentor: doc.dr.sc. Berislav Marković

neposredna voditeljica: doc.dr.sc. Elvira Kovač-Andrić

Osijek, prosinac 2014.

Zahvaljujem se svom mentoru, doc.dr.sc. Berislavu Markoviću, na njegovom stručnom vodstvu i konstruktivnim savjetima tijekom svih godina studija. Da nije bilo Vas ne bih imala priliku postići sve što jesam. Bila mi je velika čast učiti od Vas.

Posebno se zahvaljujem doc.dr.sc. Elviri Kovač-Andrić na nezamjenjivoj pomoći i savjetima prilikom izrade i pisanja ovog rada. Nisam mogla ni zamisliti bolju mentoricu od Vas.

Veliko hvala upućujem i doc.dr.sc. Božici Šuveljak-Žuljević na susretljivosti i neprocjenjivim savjetima. Zbog Vas sam zavoljela ovo zvanje i naučila kako podučavati druge.

Najveće hvala ide mojoj majci, ocu i sestri koji su bili moja najveća podrška. Bez Vas ne bih nikada uspjela. Volim Vas najviše. Veliko hvala mom dečku, prijateljima i kolegici Ivi Topalović na potpori.

„Nije znanje znanje znati, nego je znanje znanje dati!“

J. Jovanović

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 I KVANTITATIVNA ANALIZA PODATAKA O TROPOSFERSKOM OZONU U OSIJEKU

Tatjana Radanović

Rad je izrađen na: Odjelu za kemiju u Osijeku
Mentor: doc.dr.sc. Berislav Marković

Sažetak

Ozon je otkriven u 19. stoljeću i već tada je bilo poznato da se radi o molekuli koja će imati veliki značaj. Njegovim otkrićem krenulo se u detaljnije istraživanje mehanizma njegovog nastajanja te njegove uloge u okolišu. Najveća količina ozona nalazi se u stratosferskom sloju Zemljine atmosfere i zbog toga se on zove i ozonskim slojem. Ozon se pojavljuje i u troposferskom sloju gdje nastaje zbog ljudskog djelovanja: emisije ispušnih plinova iz automobila i tvornica. Troposferski ozon je štetan za ljude, životinje i biljke. U velikim industrijskim gradovima sa suhom klimom česta je pojava i fotokemijskog smoga. Mjerenje ozona u Republici Hrvatskoj prvi put je izvedeno 1975. godine u središtu Zagreba. Do 2002. godine na području istočne Hrvatske nisu evidentirana mjerenja ozona. Prvo mjerenje, te mjerenje pet godina kasnije (2007.) dali su uvid u čistoću zraka iznad grada Osijeka. Na temelju dobivenih podataka Osijek je svrstan u razred gradova s čistim zrakom. Cilj ovog rada bio je promatrati koncentraciju ozona kroz proljetni, ljetni i jesenski period deset godina nakon prvog mjerenja na ovom području te dobiti uvid u sezonske uvjete koji vladaju u nižoj troposferi u Osijeku. Nadalje, provesti analizu jednosatnih prosjeka volumnih udjela ozona u odnosu na meteorološke parametre.

Diplomski rad obuhvaća: 46 stranica, 18 slika, 1 tablicu, 21 literaturni navod i 0 priloga.

Jezik izvornika: hrvatski

Ključne riječi: analiza glavnih komponenata, faktorska analiza, ozon, ozonski omotač, stratosfera, troposfera
Rad prihvaćen: 18.prosinca 2014. godine

Stručno povjerenstvo za ocjenu:
1. red.prof.dr.sc. Milan Sak-Bosnar
2. doc.dr.sc. Berislav Marković
3. doc.dr.sc. Elvira Kovač-Andrić
4. doc.dr.sc. Božica Šuveljak - Žuljević

Rad je pohranjen u: knjižnici Odjela za kemiju, Franje Kuhača 20, Osijek

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 AND QUANTITATIVE DATA ANALYSIS OF TROPOSPHERIC OZONE IN OSIJEK

Tatjana Radanović

Thesis completed at: Department of Chemisty, Osijek
Supervisor: doc.dr.sc. Berislav Marković

Abstract

Ozone was discovered in the 19th century and even then it was known that that molecule will be very significant. With discovery of ozone started a detailed study of the mechanism of its formation and role in the environment. The highest amount of ozone is in the stratospheric layer of the Earth's atmosphere which is known as the ozone layer. In the tropospheric layer ozone exists thanks to human activities: emission from cars and factories. Tropospheric ozone is harmful to humans, animals and plants. In big industrial cities with dry climate photochemical smog is very common phenomenon. Ozone measurements in the Republic of Croatia were first carried out in 1975 in Zagreb. Ozone measurements weren't recorded in east part of Croatia until 2002. The first measurement and the measurement done five years later (2007) gave an insight into the cleanliness of the air above the Osijek. Based on the data Osijek is classified as city with clean air. The aim of this study was to observe the concentration of ozone through the spring, summer and autumn period in this area and to gain insight into the seasonal conditions in the lower troposphere in Osijek. Furthermore, to see a connection between average volume fraction of ozone measured every hour and meteorological parameters.

Thesis includes: 46 pages, 18 figures, 1 tables, 21references.

Original in: Croatian

Keywords: factor analysis, ozone, ozone layer, stratosphere, the principal component analysis, troposphere
Thesis accepted: December18th , 2014

Reviewers:
1. dr.sc. Milan Sak-Bosnar, Full Professor
2. dr.sc. Berislav Marković, Assist. Profesor
3. dr.sc. Elvira Kovač-Andrić, Assist. Profesor
4. dr.sc. Božica Šuveljak - Žuljević, Assist. Profesor

Thesis deposited in: Department of Chemistry library, Franje Kuhača 20, Osijek

SADRŽAJ

		str.
	TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA	
	BASIC DOCUMENTATION CARD	
1.	UVOD	2
2.	LITERATURNI PREGLED:	3
	2.1. Utjecaj ozona na zdravlje	4
	2.2. Primjena ozona	5
	2.3. Ozon u Zemljinoj atmosferi	6
	2.3.1. Nastanak ozona u troposferi	7
	2.3.2. Nastanak ozona u stratosferi	9
	2.4. Ozonski omotač	11
	2.5. Dosadašnja istraživanja ozona na ovom području	14
3.	EKSPERIMENTALNI DIO	
	3.1. Opis mjerne postaje	15
	3.2. Postupak mjerenja koncentracije ozona	16
	3.3. Skupljanje i obrada podataka	17
	3.3.1. Multivarijantne metode	17
	3.3.2. Analiza frekvencija	18
4.	REZULTATI I RASPRAVA	
	4.1. Rezultati mjerenja koncentracije ozona u Osijeku	19
5.	ZAKLJUČCI	29
6.	METODIČKI DIO	
	6.1. Priprema za izvođenje sata	30
	6.2. Struktura nastavnog sata	31
	6.3. Plan ploče	34
7.	LITERATURA	38
8.	ŽIVOTOPIS	40

1. UVOD

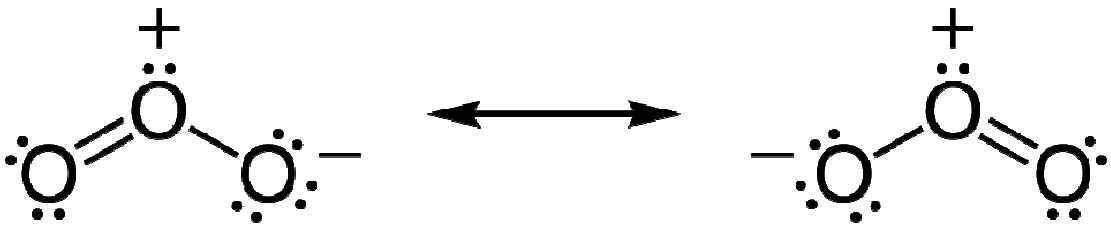
Ozon je plin koji se prirodno nalazi u našoj atmosferi i predstavlja jednu od alotropskih modifikacija kisika. Molekula ozona sadrži tri atoma kisika i kemijska formula joj je O_3. Otkriven je laboratorijskim ispitivanjem sredinom 19. stoljeća. Ime ozon potječe od grčke riječi *ozeiv* (latinski: *ozein*) zbog svog prepoznatljivog, vrlo oštrog mirisa koji se najbolje osjeti nakon kišnog vremena. Zbog tog mirisa lako ga je ustanoviti čak i kod vrlo malih koncentracija. Ozon je eksplozivan ukoliko se nalazi u većoj koncentraciji i vrlo lako stupa u reakcije. Usprkos činjenici da je udio ozona u našoj atmosferi vrlo malen njegov je značaj za život ljudskih bića na Zemlji neupitan.[1]

Sredinom 70-ih godina prošlog stoljeća otkriveni su kemijski spojevi koje je stvorio čovjek, a mogu razgraditi ozon i time oštetiti ozonski omotač. Rezultat toga je povećani prodor UV zraka što dovodi do povećanja oboljenja od raka kože. Ovo otkriće postalo je alarmantno za znanstvenike i liječnike te su se okrenuli istraživanju ozona – njegovih svojstava i načinu reagiranja. Oštećenje ozonskog omotača najvidljivije je u proljeće svake godine iznad Antarktika. No, problem predstavlja i tzv. prizemni ozon za koji je dokazano da je štetan za ljudsko, ali i zdravlje životinja i biljaka.[2]

Ozon na području Republike Hrvatske počeo se mjeriti po prvi put 1975. godine i to u središtu Zagreba.[3] Prva mjerenja na području Osijeka izvršena su 2002. godine i pet godina kasnije (2007.). Cilj ovog rada bio je dobiti uvid u sezonske uvjete koji vladaju u nižoj troposferi u Osijeku i provesti analizu jednosatnih prosjeka volumnih udjela ozona u odnosu na meteorološke parametre.

2. LITERATURNI PREGLED

Ozon, kemijske formule O_3, alotropska je modifikacija kisika. Plin je plave boje (na sobnoj temperaturi) a intenzitet boje ovisi o koncentraciji ozona. Pri temperaturi od -112 °C tvori tamno-plavu tekućinu a pri temperaturama nižim od -193 °C tvori ljubičasto-crnu čvrstu tvar. Osvježavajućeg je mirisa čak i pri vrlo niskim koncentracijama. Nepostojan je, pa se svaka molekula ozona raspada na molekulu kisika i atom kisika, koji je vrlo aktivan, pa se naziva i aktivnim kisikom.[4]



Slika 1. Rezonantni hibrid strukture ozona

Na Slici 1. prikazan je rezonantni hibrid strukture ozona. Molekulu ozona čine tri kisika povezana jednom jednostrukom i jednom dvostrukom vezom. Duljina O-O veze iznosi 127,2 pm a kut O-O-O 116,78°. Ozon je polarna molekula sa dipolnim momentom od 0,53 D (Debye). Slabo je topiv u vodi ali dobro topiv u nepolarnim otapalima (kao što su tetrakloruglјici ili fluoruglјici). Snažan je oksidans, poslije fluora najjače je oksidacijsko sredstvo. Ozon je dijamagnetičan za razliku od paramagnetičnog molekularnog kisika, O_2.

Prirodan je sastojak atmosfere koji apsorpcijom UV zračenja štiti život na Zemlji. Ozona ima u atmosferi svega 0,001%. Nađen je u dva sloja Zemljine atmosfere. 10% ga se nalazi u troposferi (prvih 10 km) a 90% u stratosferi (sloj od 10 do 50 km).[5]

2.1. Utjecaj ozona na zdravlje

Za razliku od ozona u ozonskom omotaču, koji je neophodan za život na zemlji, ozon pri tlu nije poželjan. Prije 122 godine otkriveno je njegovo posebno svojstvo da je djelotvoran štit u visokim dijelovima atmosfere, jer apsorbira ultraljubičaste dijelove sunčevog spektra s valnim duljinama ispod 300 nm. Time štiti život na Zemlji od napadaja energijski bogatih kvantova svjetla na organske molekule, posebice supstancije nositelje nasljednih osobina deoksiribonukleinske kiseline (baze gvanin i citozin).[6]

Ozon koji nastaje u nižim slojevima atmosfere ili troposferski ozon sastavni je dio gradskog smoga. Troposferski je ozon u neposrednom dodiru sa živim organizmima. U manjim količinama iritira očnu sluznicu, grlo, nos i dišne puteve, dok u velikim koncentracijama može biti i smrtonosan. Ozon je inače toksičan i kemijski vrlo agresivan, pa su već koncentracije iznad 0,1 ppm, što je od 1973. godine važeća MDK (maksimalno dopuštena koncentracija), štetne. Lako reagira s drugim molekulama, te oštećuje površinsko tkivo biljaka i životinja. Istraživanja su pokazala da štetno djeluje na prinos i pigmentaciju biljaka stablašica, posebice na krumpir, rajčicu, duhan, brezu i smreku. Na Slici 2. prikazano je oštećenje na listu johe. Zamijećeni su i različiti efekti na materijalima kao što je guma pri čemu je dokazano da ozon djeluje na elastičnost gume vežući se na nezasićene veze između ugljika u strukturi gume.[7]

Još prije 100 godina u Europi je prosječna koncentracija ozona u zraku, tzv. prizemnog ozona, bila 0,01 ppm dok je danas 0,02-0,05 ppm. Porast je zabilježen čak i u planinskim predjelima. Zbog sve većeg prometa količina ozona u troposferi u stalnom je porastu. U industrijskim područjima vrijednosti se povećavaju oko 0,5-1% godišnje.[1]



Slika 2. List johe sa oštećenjima uzrokovanim ozonom[8]

2.2. Primjena ozona

Kao vrlo snažan oksidans i izrazito nepostojana molekula svoju primjenu najviše pronalazi u proizvodnji lijekova, dobivanju sintetičkih motornih ulja kao i kod nekih metoda dobivanja organskih spojeva. Koristi se i u sterilizaciji pitke vode (pri čemu veže zagađivače – željezo, arsen, vodikov sulfid, nitride i slično) i izbjeljivanju tkanina, pročišćavanju otpadnih voda i otpadnog zraka, kod proizvodnje hrane, za uništavanje insekata kod uskladištenih žitarica te plijesni, kvasaca i bakterija kod svježeg povrća i voća.

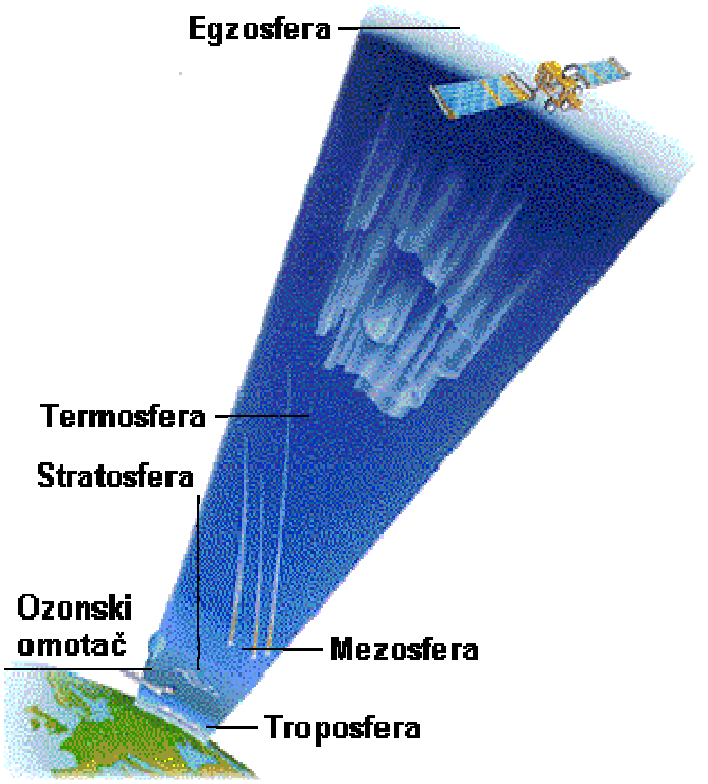
Za ozon je karakteristično da ne ostaje u vodi nakon tretmana vode i ne stvara organske spojeve s klorom te time ne daje okus ni miris vodi. Osim sterilizacije vode služi i za sterilizaciju operacijskih, kino i sportskih dvorana te kazališta. Koristi se i u farmaceutskoj, kozmetičkoj, tiskarskoj industriji te industriji papira, tekstila i umjetnih materijala. Na Slici 3. prikazani su neki primjeri primjene ozona.[9]



Slika 3. Primjena ozona u farmaceutskoj industriji za izradu lijekova i prilikom sterilizacije operacijskih sala

2.3. Ozon u Zemljinoj atmosferi

Atmosferski slojevi se najčešće dijele prema vertikalnoj promjeni temperature. Granice između slojeva nisu strogo određene, već se mijenjaju s geografskom širinom i godišnjim dobima. Uz samu površinu Zemlje je troposfera dok u visinama od oko 10 km do 50 km je sloj koji se zove stratosfera. Iznad stratosfere, na visini do 80 km je mezosfera nakon koje slijedi termosfera. Navedeni slojevi prikazani su na Slici 4.



Slika 4. Prikaz slojeva Zemljine atmosfere[10]

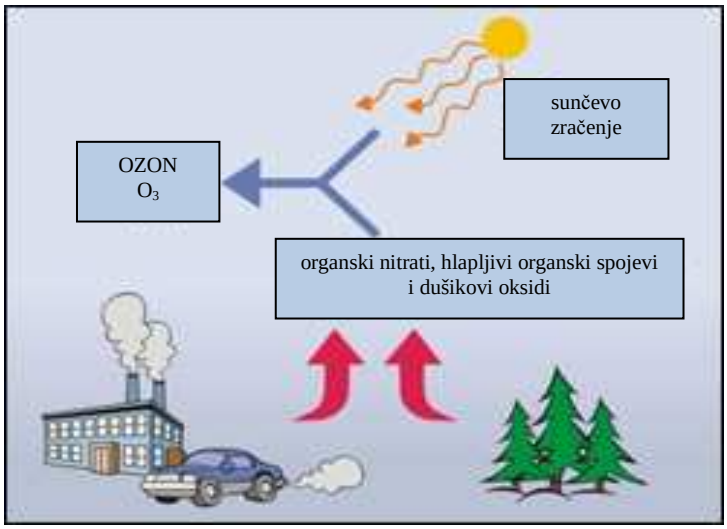
Najveća količina ozona sadržana je u gornjem sloju atmosfere nazvanom stratosfera koji je na udaljenosti većoj od 10 km iznad površine zemlje. Točnije u prostoru oko 10-16 km te se prostire do oko 50 km nadmorske visine. Oko 90% atmosferskog ozona nalazi se u nižem sloju stratosfere i sadržano je u ozonskom omotaču koji nas štiti od radijacije štetnih sunčevih zraka. Preostalih 10% se nalazi u troposferi. U gornjem dijelu stratosfere imamo i do 12 000 molekula ozona na svaku milijardu molekula zraka. Većina molekula zraka su

molekule ili kisika ili dušika. U troposferi ozon ima znatno manju koncentraciju, otprilike možemo govoriti o 20 do 100 ozonskih molekula na svakih milijardu molekula zraka.

Ako zamislimo da se sve molekule ozona iz troposfere i stratosfere ravnomjerno rasporede na površinu Zemlje dobili bismo sloj formiran od čistog ozona debljine manje od pola centimetra. Količina ozona u atmosferi se izražava DU jedinicama (Dobsonovim) koja je jednaka ukupnoj količini ozona koja se nalazi u vertikalnom stupcu zraka koji se proteže od tla do vrha atmosfere. Kada bi sav ozon iz vertikalnog stupca doveli na standardne uvjete ne mijenjajući pri tom veličinu baze stupca, stupac ozona visok 0,01 mm bio bi jednak jednoj DU. Uobičajena količina ozona u atmosferi je 300 DU.[11]

2.3.1. Nastanak ozona u troposferi

Ozon u troposferskom sloju nastaje fotokemijskim reakcijama u urbanoj atmosferi koja je izrazito bogata dušikovim oksidima. Dušikov monoksid i dušikov dioksid, koji su posebno aktivni u atmosferskom ciklusu ozona, u atmosferu dospijevaju kao posljedica ljudskih aktivnosti (najčešće prometa). Fotokemijski smog se javlja kao onečišćenje zraka koje je već nažalost karakteristično za velike industrijske gradove s vrlo gustim prometom a nalaze se u području tople i suhe klime (kao primjerice Rim, Tokio, Atena...). U tako onečišćenoj atmosferi uz dušikove okside i ozon nalaze se i organski nitrati, oksidirani ugljikovodici i tzv. fotokemijski aerosol. Na Slici 5. prikazani su čimbenici koji dovode do nastanka fotokemijskog smoga.[1]



Slika 5. Shematski prikaz čimbenika koji čine fotokemijski smog

Što se tiče mehanizma nastajanja ozona hidroksilni radikali glavni su pokretači kemijskih reakcija u troposferi gdje su fotokemijske reakcije ograničene na molekule koje apsorbiraju u području valnih duljina iznad 280 nm, te se izvor atomarnog kisika ovdje razlikuje od istog u stratosferi. U prizemnom sloju atmosfere, nižoj troposferi, atom kisika nastaje isključivo fotolizom dušikovog (IV) oksida pri valnim duljinama $\lambda < 420$ nm:

$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O \qquad (1)$$

Nakon što se oslobodi atomarni kisik, može nastati ozon prema reakciji (2) i u troposferi, ali se on brzo razara u reakciji s dušikovim monoksidom:

$$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2 \qquad (2)$$

Kako bi koncentracije ozona dostigle određene vrijednosti potrebna je oksidacija NO s drugim molekulama, a ne samo s ozonom. Ponovo se stvara NO_2 iz NO uz utrošak novih reaktivnih molekula kao što su ugljikovodici, aldehidi ili ugljikov monoksid, koji ulaze u navedeni ciklus. Mogućnost oksidacije NO u NO_2 može pomaknuti ravnotežu kemijske reakcije u korist nastajanja većih koncentracija ozona, čak do okolišno štetne razine.

Izvor atomarnog kisika u troposferi može biti i reakcija u kojoj molekula ozona apsorbira fotone vidljivog i infracrvenog zračenja ili atomarni kisik može nastati električnim izbijanjem. Ozon u troposferi ima tri izvora: iz stratosfere može doći difuzijom ili intruzijskim procesima, može nastati kao posljedica izboja u atmosferi ili kao produkt fotokemijskih procesa u troposferi što je najčešći predmet proučavanja jer uključuje antropogene faktore.[7]

Trajanje troposferskog ozona je otprilike 22 dana. Uglavnom se na kraju taloži na tlo u obliku hidroksilnih ili peroksidnih radikala.[1]

2.3.2. Nastanak ozona u stratosferi

Najveća koncentracija ozona u atmosferi je u stratosferi koju iz tog razloga nazivamo još i ozonskim omotačem. Stratosferski ozonski omotač prostire se između 10 i 50 km iznad Zemljine površine. Ozon služi kao filter za ultraljubičasto zračenje sa Sunca koje ima valnu duljinu manju od 320 nm (UVB i UVC) iz tog razloga ima nezamjenjivu ulogu za zaštitu života na Zemlji.

Sam mehanizam ozona počeo se više proučavati nakon što je primijećena ozonska rupa. Prikaz ovog mehanizma dan je na Slici 6. Danas se postojanje i dinamička ravnoteža stratosferskog ozona opisuje Chapmanovim mehanizmom koji je on predložio 1930. godine. Navedeni mehanizam uključuje slijedeće reakcije:

$$O_2 + h\nu \rightarrow O + O \quad (3)$$

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \quad (4)$$

$$O_3 + h\nu \rightarrow O + O_2 \quad (5)$$

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

Mehanizam uključuje u prvoj reakciji proces pri kojemu molekula kisika apsorbira zračenje pri valnim duljinama oko 200 nm (3). Fotolizom molekule kisika nastaje atomarni kisik koji se brzo spaja sa molekulom kisika gradeći ozon, pri čemu sudjeluje bilo koja molekula zraka, M (najčešće N_2 ili O_2) koja može preuzeti višak energije (4). Apsorpcijom zračenja raspada se molekula ozona (5), ali nastali atomarni kisik regenerira molekulu ozona prema reakciji. U posljednjoj reakciji (6) atom kisika razara molekulu ozona, ali se reakcija odvija jako sporo što objašnjava veliku koncentraciju ozona u stratosferi.

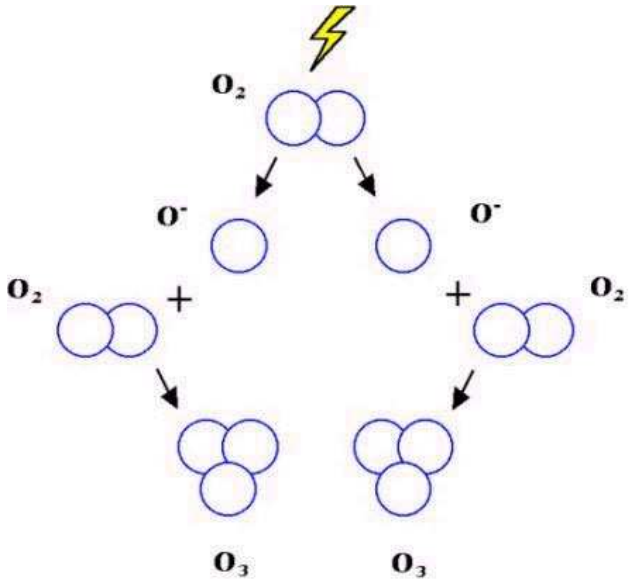
Male koncentracije dušikovih oksida izravno kontroliraju koncentraciju ozona (reakcije 7 i 8):

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

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

Iako je koncentracija dušikovog monoksida i dioksida mala (nekoliko ppb), ovi oksidi mogu razoriti tisuće molekula ozona. Ozon često reagira s NO, koji nastaje fotolizom uz

dnevnu svjetlost reakcijom gdje ravnoteža ovisi o omjeru koncentracija dušikovog monoksida i dioksida. Mogućnost oksidacije NO u NO_2 u uzorku zraka bez ozona može pomaknuti ravnotežu reakcije pri čemu se koncentracija ozona može povećati do razine vrlo štetne za okoliš.[7]



Slika 6. Prikaz nastanka dvije molekule ozona

2.4. Ozonski omotač

Do kraja 19. stoljeća diljem Europe provodila su se mjerenja na razini tla, a zanimljivo je uočiti da ga je u Parizu 1873. bilo dvostruko manje nego danas. To je znakovito za globalno povećanje količine ozona na razini tla, gdje je on zapravo vrlo ozbiljan toksični onečišćivač. Gordon Dobson i njegov suradnik F.A. Lindeman (poslije lord Cherwell), obojica sa Sveučilišta u Oxfordu, uvidjeli su 1920-ih da ozon igra važnu ulogu u stratosferi, a i danas se količina ozona u atmosferi mjeri „Dobsonovim jedinicama“. Godine 1948. osnovano je Međunarodno povjerenstvo za ozon kako bi se proučio taj plin. Dotad je proučavanje ozona motivirala čista znanstvena znatiželja jer nitko nije mogao pretpostaviti da bi taj plin nekako mogao utjecati na budućnost čovječanstva. 1957. godine (Međunarodna godina geofizike) vlade diljem svijeta uložile su milijardu dolara u svrhu dugotrajnijeg mjerenja koncentracija ozona u zraku te razumijevanja kemijskih procesa u kojima isti sudjeluje.

Prvi znakovi problema pojavili su se 1970-ih, kad su vrijednosti mjerenja koncentracije ozona u stratosferi nad Antarktikom počele izgledati izrazito neobično. Instrumenti su ukazivali na neviđenu brzinu gubitka ozona – u zraku nad Antarktikom 1955. bilo je 320 Dobsonovih jedinica. Već 1975. bilo ih je samo 280, a 1995. samo 90. S obzirom na razmjernu stabilnost ozonskog omotača na drugim mjestima, ti su se podaci doimali tako neobičnima da su ih znanstvenici još cijelo jedno desetljeće pripisivali nekakvim pogreškama mjernih instrumenata. Ipak, već 1974. trojica znanstvenika – Paul Crutzen, F. Sherwood Rowland i Mario Molina – ustvrdili su da je nestanak ozona stvaran i da ga uzrokuju kemijski spojevi koje je stvorio čovjek. Njih su trojica 1995. dobili Nobelovu nagradu za kemiju, upravo na temelju tog pionirskog otkrića.

„Rupu“ u ozonskom omotaču definiramo kao dio atmosfere u kojem je manje od 220 Dobsonovih jedinica ozona. Rupa je 2000. pokrivala 28 milijuna četvornih kilometara, a oko nje se proširila aureola stanjenog ozona koja je pokrivala veći dio Zemlje južno od 40°. I druga ozonska rupa pojavila se 1990-ih, ovaj put iznad Arktika. Čak se i iznad tropa koncentracija ozona smanjila oko 7%.[12]

Kisik koji nas održava na životu sastoji se od dvaju spojenih atoma kisika, no visoko u stratosferi, deset do pedeset kilometara iznad nas, ultraljubičasto zračenja katkad natjera još

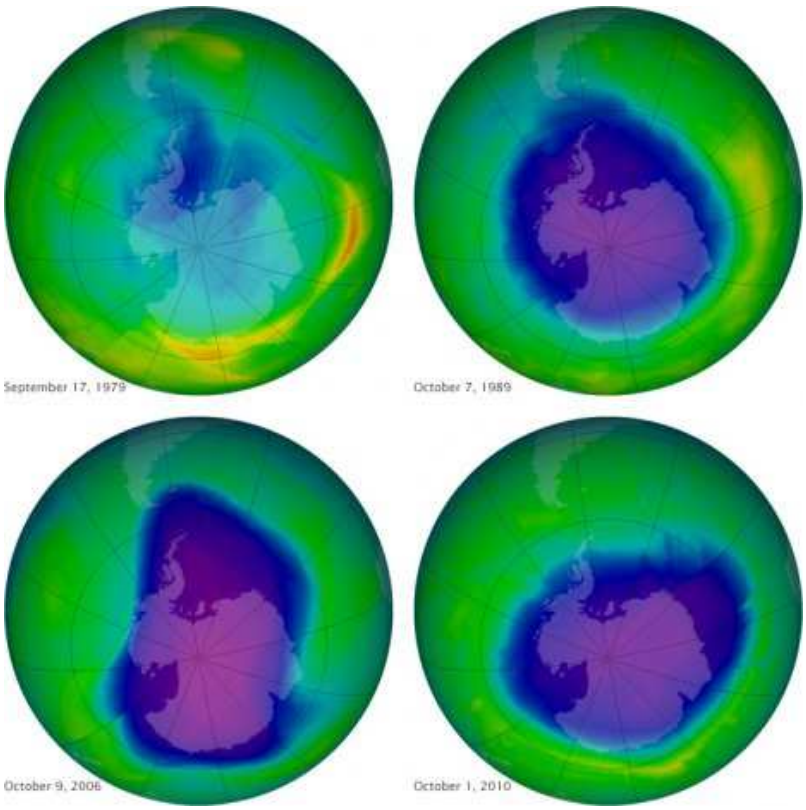
jedan atom kisika da se pridruži molekuli kisika. Tako nastaju troatomske molekule plavog plina poznatog pod nazivom ozon, koji je nestabilan jer lako gubi treći atom. No Sunčeva svjetlost konstantno utječe na stvaranje molekule ozona, pa se tako uspijeva održati stalna količina ozona – oko deset dijelova na milijun (jedna od svakakvih 100.000 molekula) u neoštećenoj stratosferi. Ozona je u stratosferi šest puta više nego na razini mora. Dvoatomski kisik uspijeva spriječiti prodiranje ultraljubičastog zračenja koje se pojavljuje u valnim duljinama kraćim od 0,28 mikrona, no ozon zadržava i valne duljine ultraljubičastih zraka između 0,28 i 0,32 mikrona. Ozon nas štiti od približno 95% ultraljubičastog zračenja (tj. zračenja na duljinama kraćim od 0,4 mikrona) koje dopire do Zemlje.

Uništavanje ozonskog omotača počelo je još davno prije nego što je itko uočio problem. Kemičari su otkrili 1928. godine klorofluorougljikovodike (CFC) koje su se koristili u industrijske svrhe. Pokazalo se da su vrlo korisni pri rashlađivanju; izradi stiropora; u bočicama raspršivača (sprejeva) te u uređajima za klimatizaciju. Zahvaljujući njihovoj iznimnoj kemijskoj stabilnosti (ne reagiraju s drugim tvarima), ljudi su bili uvjereni da neće biti osobito štetnih posljedica za okoliš te su se ovi spojevi vrlo često koristili u industriji. Već 1975. godine samo je iz bočica za sprejeve u atmosferu izlazilo 500 000 tona klorofluorougljikovodika na godinu, a 1985. globalna uporaba glavnih tipova CFC-a iznosila je 1 800 000 tona. Međutim, za njihovo štetno djelovanje ključna je bila upravo ta stabilnost jer su se u atmosferi održavali vrlo dugo. CFC-i lako isparavaju, a nakon ispuštanja u veliki zračni ocean, potrebno je još oko pet godina da ih zračne struje uvedu u stratosferu, gdje ih ultraljubičasto zračenje polagano razgrađuje, izazivajući oslobađanje njihova atoma klora. Upravo taj klor iz CFC-a oštećuje ozon; samo jedan atom klora može uništiti 100 000 molekula ozona, a njegova razorna moć doseže maksimum na temperaturama ispod -43°C. Posljedica toga je ozonska rupa koja se prvi put pojavila iznad Južnog pola, gdje je temperatura stratosfere -62°C. S temperaturom od -42°C, stratosfera nad Sjevernim polom u usporedbi s tim gotovo je topla, pa je kloru ondje trebalo više vremena kako bi uništio toliko ozona da se stvori „rupa“.[13]

James Lovelock konstruirao je uređaj za otkrivanje CFC-a u atmosferi. Budući da nije uspio dobiti novčanu potporu za taj projekt, izradio ga je od rezervnih dijelova u vlastitoj garaži, a tu je napravu potom poveo na putovanje Antarktikom. Unatoč opsežnim mjerenjima, Lovelock je u atmosferi pronašao tako malene količine tih spojeva da je u prvi mah pomislio kako mu je sav trud uzaludan. Tek 1973.godine, nakon slučajnog susreta s doktorom

Machtom utvrdio je pravu važnost svojih otkrića. Doktor Machta je kao kemičar radio za DuPont, tvrtku koja je proizvodila najveće količine CFC-a, a nakon kratkog računanja, utvrdio je koncentracije koje je otkrio Lovelock, koliko god bile male, odgovaraju gotovo ukupnoj količini ikad proizvedenog CFC-a. Ti spojevi jednostavno ne nestaju, što je bilo dovoljno da doktor Machta o rezultatima Lovelockova istraživanja počne razgovarati s drugim kemičarima. Među njima je bio i Mario Molina, koji je otkrio veze između CFC-a i ozona.[14]

Ozonska rupa prvi put je otkrivena oko 1970. godine u području južne hemisfere. Nakon tog otkrića počinje se kontinuirano pratiti.[15] Na snimkama NASA-e iz 2010. godine vidljivo je po prvi put smanjenje ozonske rupe (Slika 7.). Znanstvenik Stephen Wood vjeruje kako su međunarodne inicijative počele djelovati. Kopnene i satelitske procjene pokazale su da je ozonska rupa velika oko 22 milijuna km², a deficit ozonske mase ove godine otprilike je 27 milijuna tona. Prošle godine bila je velika 24 milijuna km², a deficit je bio 35 milijuna tona. Sadašnjom stopom smanjenja ona bi trebala nestati 2070. godine, tvrde NASA-ini stručnjaci, istaknuvši da je za gotovo 80 posto svih kemikalija koje štete ozonskom omotaču kriv isključivo čovjek.[16]



Slika 7. NASA-ine snimke na kojima je vidljivo smanjenje ozonske rupe[1]

2.5. Dosadašnja istraživanja na ovom području

Prvo zabilježeno mjerenje ozona u Republici Hrvatskoj datira iz 1975. godine i izvršeno je u središtu Zagreba. Nakon toga mjerila se koncentracija ozona na Jadranskom području te Medvednici.[3]

Do 2002. godine nije vršeno mjerenje na području grada Osijeka. Mjerenje je ponovljeno pet godina kasnije (2007. godine). Navedena mjerenja pokazala su da je koncentracija ozona iznosila u prosjeku 35 ppb (od 0 do 80 ppb). Vrijednosti su se pojavljivale u obliku jutarnjih minimuma i popodnevnih maksimuma. Prema dobivenim rezultatima Osijek je svrstan u gradove sa čistim zrakom.[18]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Opis mjerne postaje

Grad Osijek je najveći grad u istočnom dijelu Republike Hrvatske i sjedište je Osječko-baranjske županije. Površina mu iznosi 171 km² a zajedno sa okolicom broji 107 784 stanovnika (prema popisu iz 2011. godine). Nalazi se na nadmorskoj visini od 90 m i smješten je na 45,32° sjeverne zemljopisne širine i 18,44° istočne zemljopisne dužine. Prosječna temperatura u gradu Osijeku je 11,0 °C (zima: 0,2 °C. proljeće: 11,0 °C, ljeto: 21,0 °C, jesen: 11,8 °C).

Instrument za određivanje količine ozona je tijekom mjerenja bio smješten na sjevernom dijelu grada uz obalu rijeke Drave u bivšoj zgradi Odjela za kemiju. Na Slici 8. prikazano je strelicom mjesto uzimanja uzorka. Mjerenja su izvođena u periodu od 1. travnja do 27. studenog 2012. godine. Visina mjesta uzorkovanja iznosi oko 4 m, vrijeme uzorkovanja je do 16. srpnja 2012. godine iznosilo 5 minuta a nakon tog datuma 10 minuta dok je učestalost integriranja podataka iznosila 1 sat.



Slika 8. Bivša zgrada Odjela za kemiju (strelica pokazuje mjesto uzimanja uzoraka)

3.2. Postupak mjerenja koncentracije ozona

Za mjerenje ozona korišten je spektrofotometrijski ozonometar „Ansyco 0341 M“ koji radi na temelju apsorpcije UV zračenja. Volumni udio ozona ozonometar mjeri svakih 5 minuta. Izlazni signali pohranjuju se u sakupljaču podataka („*data logger*“) koji ima više mogućnosti za spremanje i obradu podataka prije nego ih prebaci na računalo.

Korištenjem intenzivne apsorpcijske vrpce ozona pri 253,7 nm fotometrijskim mjerenjem izvode se suvremena mjerenja ozona pri čemu se kao izvor zračenja upotrebljava niskotlačna živina lampa s odgovarajućim filtrom za uklanjanje zračenja valne duljine od 185 nm koje bi moglo dovesti do stvaranja ozona u uzorku zraka. CsTe fotokatoda služi za detekciju zračenja. Na Lambert-Beer-ovoj jednadžbi temelje se spektrofotometrijska mjerenja. Koeficijent apsorpcije ozona iznosi 308 ± 4 $cm^{-1}atm^{-1}$ pri tlaku od 1 atm (101 325 Pa) i temperaturi od 273,15 K (0 °C). Sastav uzorka zraka obzirom na ozon prikazuje se u obliku volumnog udjela (skraćenica ppb od engl. *parts per billion*) ili u obliku masene koncentracije (μg m^{-3}). Instrument automatski izvodi svako mjerenje u dva ciklusa: radno i kontrolno mjerenje.

3.3. Skupljanje i obrada podataka

Analognim naponskim signalom na izlazu instrumenta izraženi su volumni udjeli ozona (u ppb) dobiveni svakih 5 minuta (od 16. srpnja 2012. godine svakih 10 minuta) iz ozonometra. Povećanje napona od 1 mV predstavlja povećanje koncentracije ozona za 1 ppb. Korišteni ozonometar „Ansyco 0341M“ ne posjeduje vlastiti pretvornik niti memoriju te se stoga analogni izlazni signal vodi do skupljača podataka. Volumni udio ozona mjeren je svakih 5 minuta i za to su potrebne četiri memorijske lokacije (redni broj, dan u godini, vrijeme, volumni udio ozona) što podrazumijeva da u memoriji koja ima 8160 lokacija ima mjesta za skupljanje podataka u vremenu od oko 15 dana.

Sirovi podatci se sastoje od kolona koje uključuju redni broj, datum, vrijeme i izmjerene vrijednosti te se izvlače priključivanjem memorije na računalo. Analiza podataka vrši se s jednosatnim prosjecima u Excel-u. Za analiziranje podataka korištena su PC i Macintosh računala s komercijalnim programima: Excel, Corel, Adobe Photoshop, Cricket Graph te programi napisani u Fortran-u.

3.3.1. Multivarijantne metode

Izmjerene koncentracije ozona promatramo tražeći njihovu poveznicu sa meteorološkim parametrima. U multivarijantne analize ubrajamo multiplu linearnu regresiju, faktorsku analizu i analizu glavnih komponenti. Navedene metode koristimo za proučavanje upotrebljivosti i značajnosti brojnih varijabli koje mogu biti međusobno ovisne ili neovisne ali su u pravilu kompleksno vezane.[19]

FAKTORSKA ANALIZA:

Smatra se temeljnom analizom u multivarijantnom pristupu. Identificirati faktore koji objašnjavaju interkorelacije izvornih varijabli i time određuju strukturu varijabilnosti, a posljedica je redukcija dimenzionalnosti prostora. Pri redukciji dimenzionalnosti prostora iz p dimenzija (izvorni podatci) izvornog prostora ekstrahira se k ($k \leq p$) linearnih kombinacija tih latentnih varijabli koje će u značajnoj proporciji objasniti ukupnu varijabilnost.

ANALIZA GLAVNIH KOMPONENATA:

Korištenjem analize glavnih komponenata velik broj podataka nekog mjerenja smjestimo u matricu *X* kao vektore stupca ili retka. Linearnom kombinacijom komponenata rekonstruiraju se i reduciraju polazni podaci dok su izlazni podaci relevantni, klasifikacija je olakšana, te je često samo nekoliko glavnih komponenata dovoljno za zaključivanje jer predstavljaju osnovu veze između polaznih podataka. Analizom glavnih komponenata (eng. *Principal-components analysis*, PCA) 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 i-ta glavna komponenta, a l_{ji} podatci promatrane varijable X_j. Novi skup podataka prikazuje se u novom koordinatnom sustavu koji pokazuje povezanost glavnih komponenti. Korelacija i važnost varijabli se određuje iz baze podataka dok značajne varijable grade model glavnih komponenata.[19]

3.3.2. Analiza frekvencija

Kao funkcija *f(t)* u vremenskoj domeni mogu se prikazati rezultati mjerenja koncentracije određene tvari u određenom vremenskom razdoblju. Dnevne i sezonske cikluse koji pravilno utječu na mjerene koncentracije možemo dobiti analizom podataka. Problem se javlja kod slabije izraženih ciklusa u vremenskoj domeni koji utječu na mjerene podatke a daju uvid u osobitost lokalnog karaktera (utjecaj prometa u izmjeni vikenda i radnih dana). Upravo te periodičnosti koje su nevidljive postaju vidljive u vremenskoj domeni Fourierovom transformacijom funkcije.

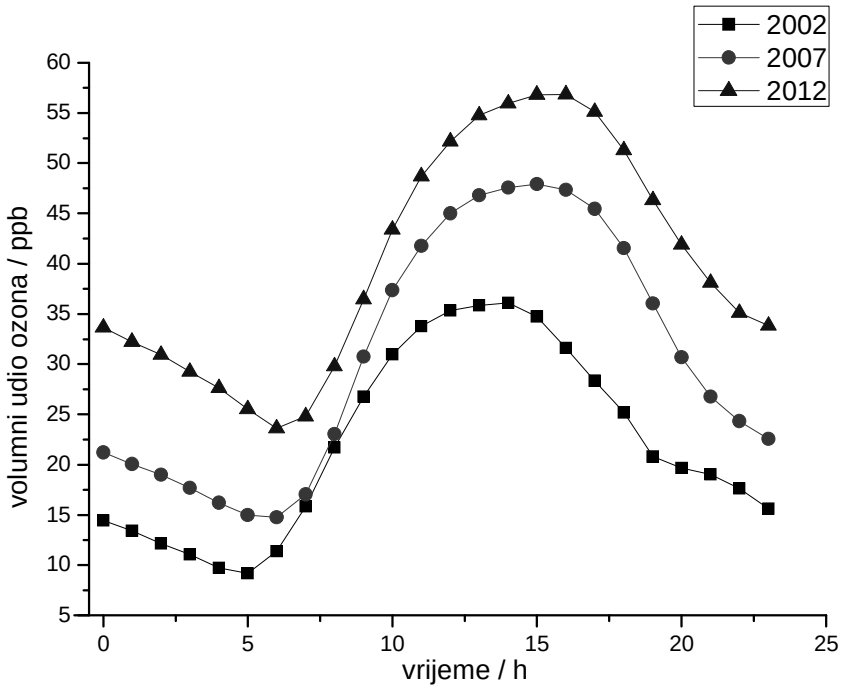
Fourierova analiza se koristi za vremenski slijed atmosferskih podataka iz čega možemo izvući zaključke u frekvencijskoj domeni. Fourierovom metodom prikazuje se vremenski slijed podataka u uvjetima koji pridonose nastanku različitih vremenskih skala ili karakterističnih frekvencija. Koeficijenti dobiveni transformacijom predstavljaju frekvencijski sadržaj signala iz čega se može raditi analiza samog signala.[20]

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati mjerenja koncentracije ozona u Osijeku

Prvi put je udio ozona u prizemnom dijelu grada Osijeka mjeren 2002. godine te su to bili prvi eksperimentalni podaci o ljetnim uvjetima u nižoj troposferi Osijeka, koji je najveći urbani centar u Slavoniji. Zatim se mjerilo nakon 5 odnosno nakon 10 godina. Obzirom na lokaciju ovdje je prisutno miješanje zraka iz urbanog i ruralnog područja (blizina parka prirode Kopačkog rita).

Iz Slike 9. vidljivo je kako se dnevni hod udjela ozona ponaša slično u ljetnom periodu, a isto tako kako je rastao tijekom mjerenog vremena (od 2002. do 2012. godine).



Slika 9. Dnevni hod udjela ozona (za ljetni period)

Dobiveni podatci su se spremali u obliku Excell tablice unutar koje je vršeno daljnje obrađivanje. Izmjereni podatci su kalibrirani pomoću jednadžbe iz baždarne krivulje: (1,0995·izmjereni podatci – 3,4234)/4. Na Slici 10. je prikaz sirovih podataka za izračun satnog prosjeka za dan 1. svibanj 2012. godine.[21]

datum i vrijeme		ozon - sirovi podatci		jednadžba		stvarna vrijednost	prosječna vrijednost po satu
1.5.2012 0:05	A	89,633	27,517	95,1280835		23,78202088	62,33007856
1.5.2012 0:10	A	395,86	27,466	431,82467		107,9561675	
1.5.2012 0:15	A	-0,82639	27,699	-4,332015805		-1,083003951	
1.5.2012 0:20	A	29,491	27,59	29,0019545		7,250488625	
1.5.2012 0:25	A	133,39	27,363	143,238905		35,80972625	
1.5.2012 0:30	A	519,23	27,351	567,469985		141,8674963	
1.5.2012 0:35	A	-0,81752	27,527	-4,32226324		-1,08056581	
1.5.2012 0:40	A	407,74	27,373	444,88673		111,2216825	
1.5.2012 0:45	A	253,87	27,322	275,706665		68,92666625	
1.5.2012 0:50	A	294,02	27,074	319,85159		79,9628975	
1.5.2012 0:55	A	315,41	27,23	343,369895		85,84247375	
1.5.2012 1:00	A	370,11	27,225	403,512545		100,8781363	

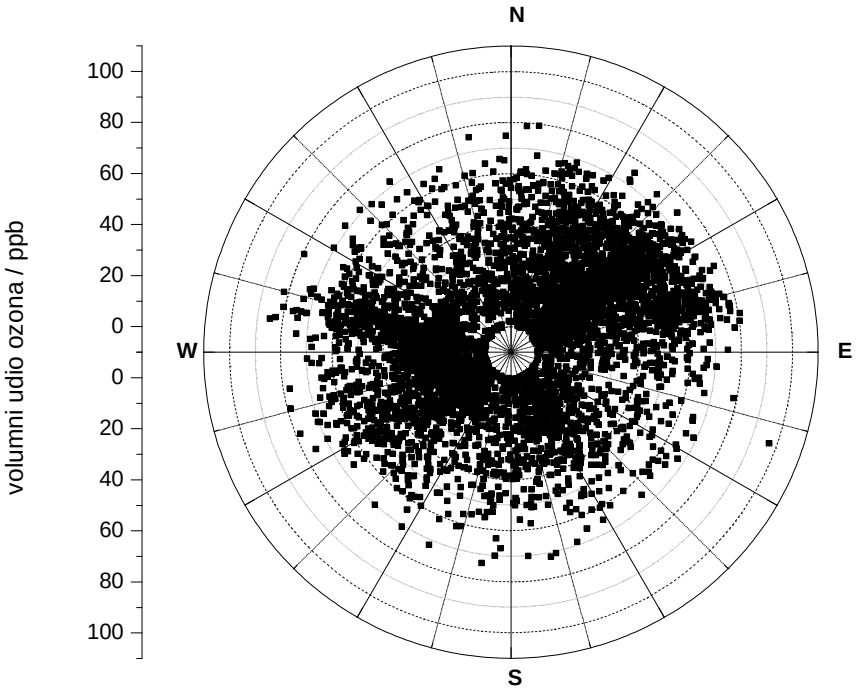
Slika 10. Prikaz sirovih podataka obrađenih u Excell-u

Dobiveni satni prosjeci su u Excell dokumentu poredani po danima i satima, što je prikazano na Slici 11.

vrijeme	prosjeci
1.svi	
0	62,33008
1	75,43887
2	35,74417
3	65,81086
4	56,648
5	97,89987
6	50,33412
7	31,81772
8	67,50144
9	43,84707
10	30,32047
11	20,92868
12	80,60377
13	64,28815
14	60,02072
15	61,07074
16	19,57891
17	26,37038
18	9,013647
19	41,84076
20	66,23427
21	65,28828
22	62,87392
23	84,4035

Slika 11. Prikaz satnih prosjeka obrađenih u Excell-u za dan 1. svibanj 2012.

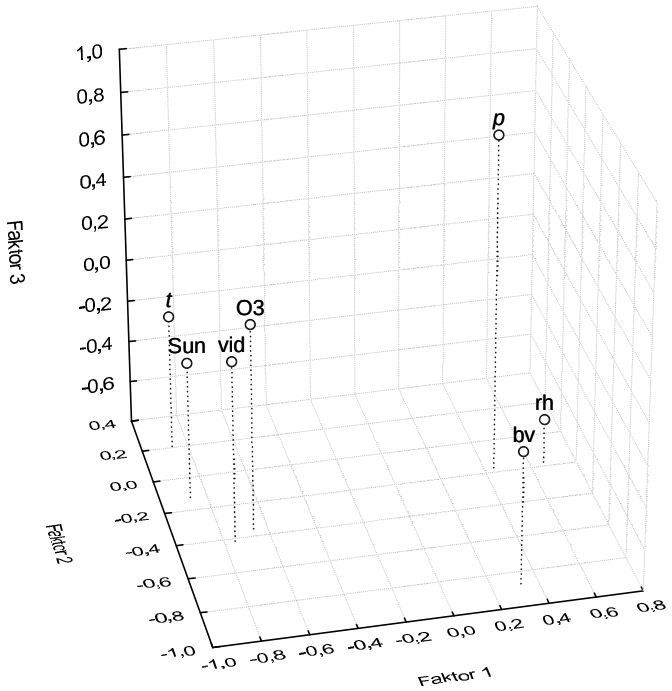
Podaci su analizirani zajedno sa smjerom vjetra. U tu svrhu napravljen je polarni dijagram (Slika 12.) iz kojeg se vidi statistički profil udjela ozona u vremenu kada vjetar puše iz određenog smjera. Ukupno gledajući nema izraženog smjera vjetra s kojim bi se mogao povezati veći udio ozona te se može pretpostaviti da je njegovo podrijetlo u samom gradu. Nešto gušće vrijednosti volumnog udjela ozona raspoređene su u sjeveroistočnom sektoru (iz smjera Parka prirode Kopački rit, gdje nema toliko prisutnih zagađivala koja bi razgradila ozon) i zapadnom sektoru (gdje ljudska aktivnost uzrokuje povećanje emisije stakleničkih plinova).



Slika 12. Ovisnost volumnog udjela ozona o smjeru vjetra

Izvorni podatci o meteorološkim parametrima i volumnim udijelima ozona u obliku satnih prosjeka svrstani su u matricu te je napravljena faktorska analiza u cilju definiranja varijable koja opisuje njihovu međusobnu ovisnost. Ukupna varijanca satnih prosjeka meteoroloških parametara i volumnog udjela ozona iznosi 82,14%. (Tablica 1.)

Analizom glavnih komponenata između svih meteoroloških parametara i volumnog udjela ozona može se vidjeti kako udio ozona pozitivno korelira s temperaturom zraka, insolacijom i vidljivosti. Kao što je i očekivano obzirom na brojne kemijske reakcije u atmosferi; porastom temperature i insolacije raste i udio ozona u zraku. Atmosferski tlak, brzina vjetra i relativna vlažnost reduciraju nastanak ozona u zraku iznad Osijeka. Vidljivo na Slici 13. da topli i sunčani dani s niskom relativnom vlagom u zraku doprinose nastanku ozona. Obzirom da brzina vjetra negativno korelira s udjelom ozona može se reći kako ozon ne potječe iz dalekih izvora onečišćenja.

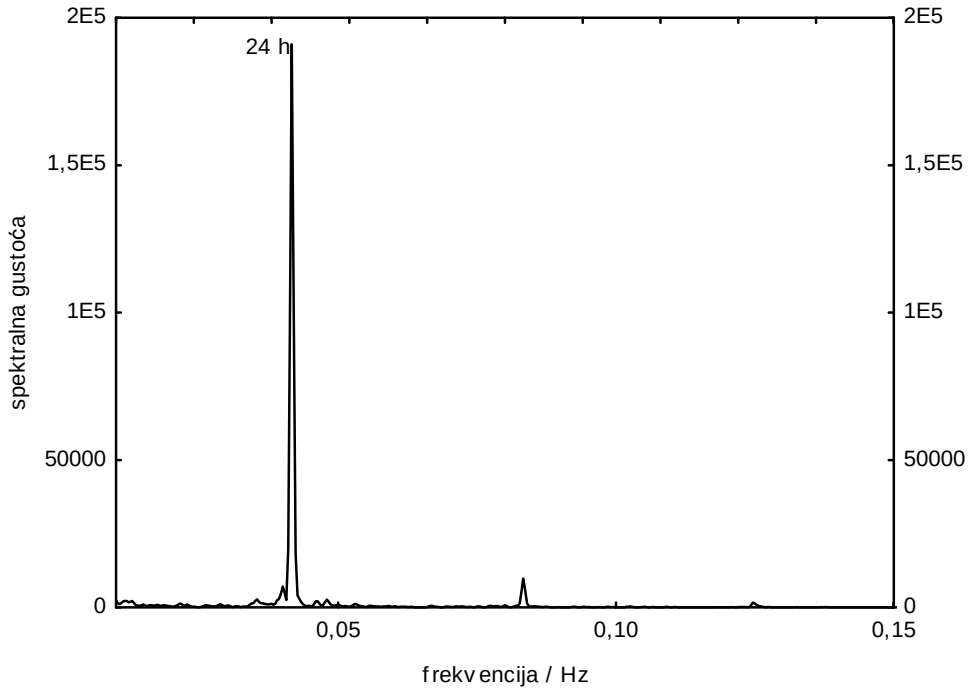


Slika 13. Ovisnost volumnog udjela ozona o meteorološkim parametrima

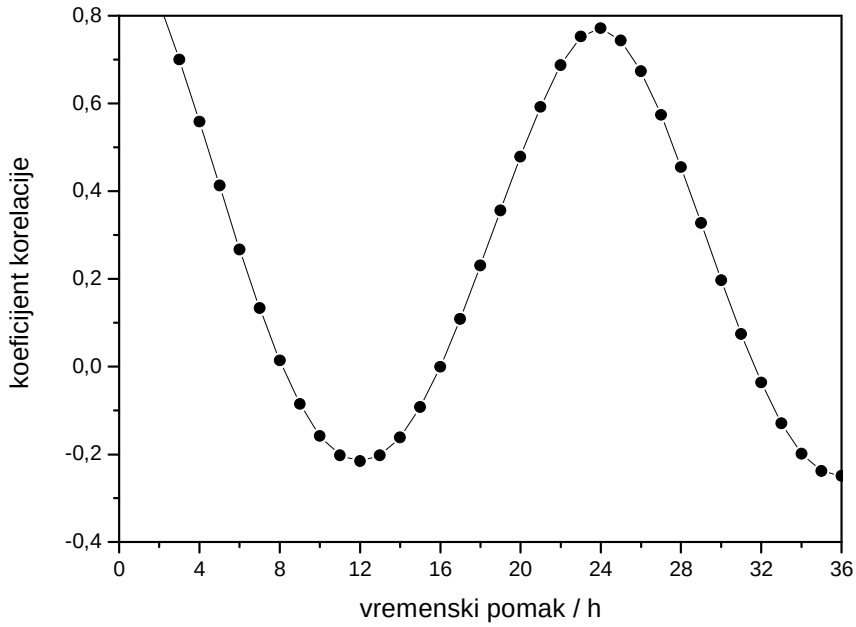
Tablica 1. Vrijednosti ukupne varijance satnih prosjeka

Faktor	Svojstvena vrijednost	Ukupna varijanca %
1	1,73	34,64
2	3,11	62,05
3	4,11	82,14

Osim vidljivog dnevnog hoda volumnih udjela ozona, mjereni skup podataka Fourierovom transformacijom (Slika 14.) pokazao je uobičajeni karakteristični ciklus o ponašanju ozona za 24 sata. Ciklus od 24 sata može se povezati uz trajanje solarnog dana, odnosno mogućnost djelovanja lokalnih emisija na mjerenja ozona u određenim pravilnim razmacima.



Slika 14. Fourierova transformacija podataka o volumnom udjelu ozona u Osijeku



Slika 15. Autokorelacijski dijagram za cijelo mjereno razdoblje u Osijeku

Prikaz autokorelacijskog koeficijenta (Slika 15.) izmjerenih podataka s istim podatcima pomaknutim za određeni broj sati ukazuje na pojavu periodičnosti podataka tijekom 24 sata te potvrđuje rezultat Fourierove transformacije istih podataka (Slika 14.).

Grafički prikazi "box and whiskers" - prikazuju dnevni hod volumnog udjela ozona: minimum (Min), prvi kvartil (25 %), medijan (50 %), treći kvartil (75 %), maksimum (Max). Podaci su izračunati za svaki pojedini sat u svim danima u mjernom periodu .

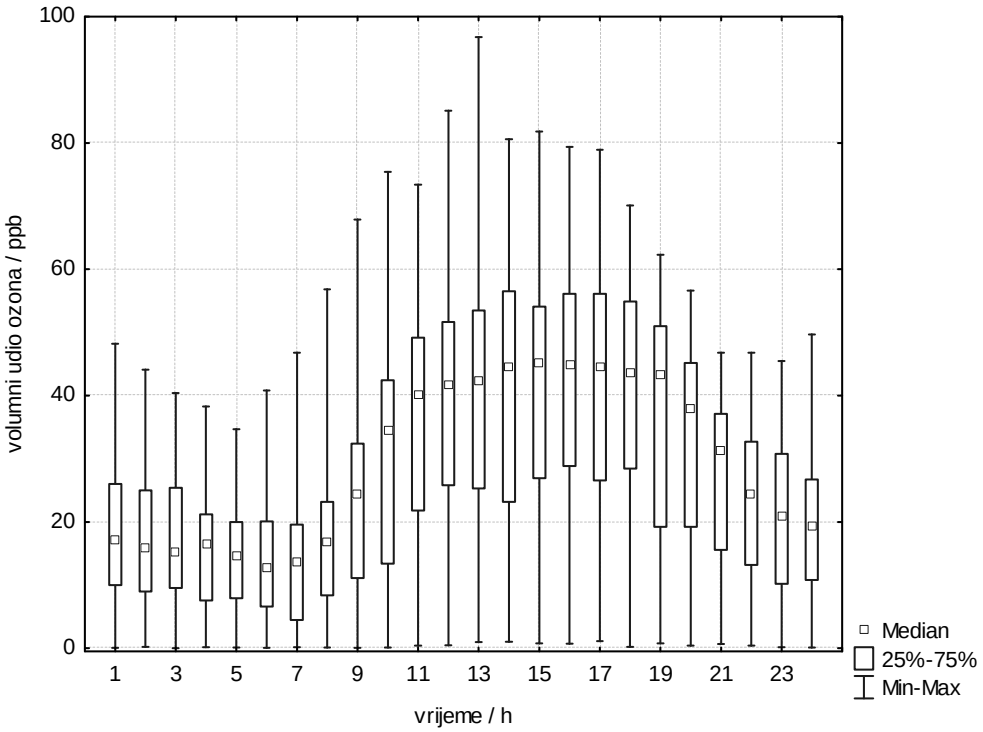
Ponašanje udjela ozona u zraku tijekom godine ima svoju periodičnost te se razlike u dnevnom hodu mogu vidjeti i u različitim godišnjim dobima. Tijekom zime se udio ozona akumulira u površinskom sloju i u proljeće dostiže svoj maksimum te nakon toga vrijednosti ozona opadaju.

Proljeće

Najveće prosječne satne vrijednosti udjela ozona upravo su izmjerene tijekom proljeća te su oko 13 h iznosile preko 90 ppb. Dnevni hod volumnog udjela ozona ima svoj podnevni maksimum i jutarnji minimum, a to je tipično za gradove gdje ozon nastaje fotokemijskim reakcijama iz primarnih zagađivala (Slika 16.). Noću započinje razaranje ozona s dušikovim (II) oksidom i nezasićenim ugljikovodicima, a najizraženije je u jutarnjim satima kada je promet intenzivniji i koncentracija onečišćenja raste.

Najniže vrijednosti udjela ozona tijekom proljeća izmjerene su u jutarnjim satima (od 4 do 8 h) i iznose 0,1 ppb, a najviše iznad 80 ppb u podnevnim satima (od 12 do 15 h). Vrijednosti medijana tijekom podnevnih sati kreću se između 40 i 50 ppb.

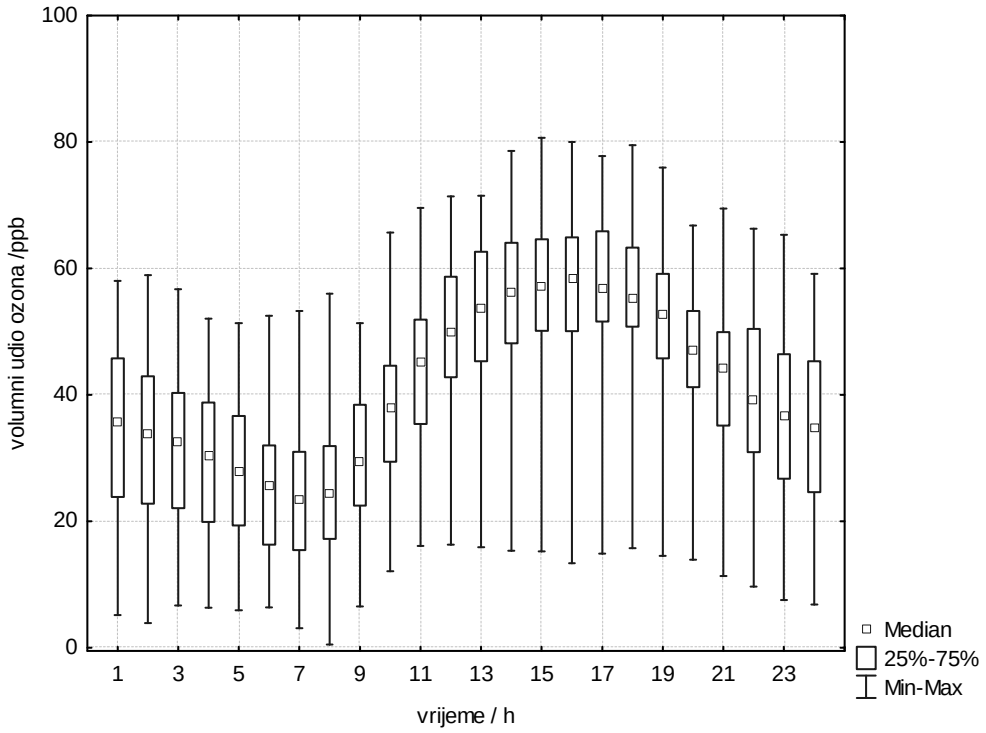
U istom dnevnom periodu uočava se asimetričnost razdiobe gdje su od medijana do maksimuma vrijednosti raspršene u intervalu do 50 ppb. Od medijana do minimuma raspršenje je do oko 40 ppb. U noći je također razdioba vrijednosti iznad i ispod medijana asimetrična te su vrijednosti ispod 20 ppb češće.



Slika 16. Dnevni hod ozona za proljetni period u obliku "box and whiskers" prikaza

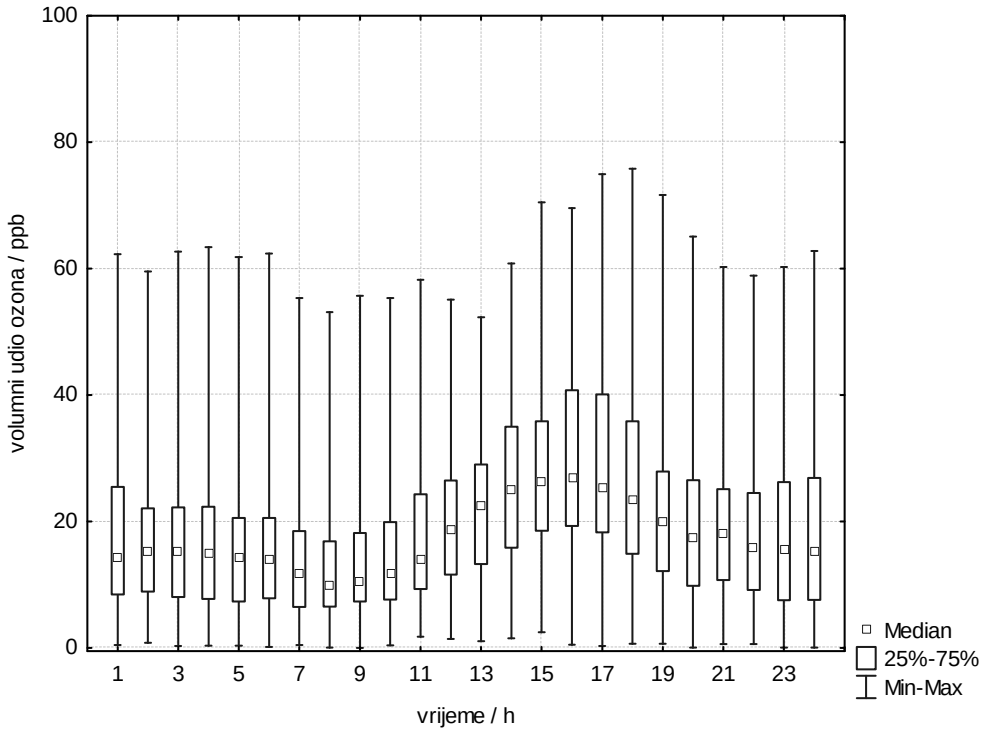
Ljeto

Varijacije u volumnim udjelima ozona ovise o fotokemiji i meteorološkim uvjetima. Tijekom ljeta najintenzivnije je Sunčevo zračenje i najviše su temperature zraka obzirom na ostala godišnja doba, što pogoduje bržem formiranju ozona u troposferi. Tijekom ljeta veće su vrijednosti medijana obzirom na vrijednosti u proljeće. U slučaju veće vrijednosti medijana širina raspona između maksimalne i minimalne vrijednosti je značajno veća. Promatrajući samo vrijednosti medijana za pojedine sate mogu se uočiti izraženije razlike između volumnih udjela ozona danju i noću. Jutarnji minimum kreće se između 7 i 8 sati (ispod 10 ppb), a maksimum je od 14 do 18 sati (između 75 i 80 ppb). Dnevni hod ozona za ljetni period prikazan je na Slici 17.



Slika 17. Dnevni hod ozona za ljetni period u obliku "box and whiskers" prikaza

Jesen



Slika 18. Dnevni hod ozona za jesenski period u obliku "box and whiskers" prikaza

U jesen je manje izražen dnevni hod ozona, za razliku od ljeta kada je zbog brojnih fotokemijskih reakcija razlika između dnevnog i noćnog udjela ozona izraženiji. Vrijednosti medijana kreću se između 10 i 25 ppb. Dnevni hod ozona za jesenski period prikazan je na Slici 18. Tijekom jesenskog perioda izražena je asimetričnost razdiobe gdje je od medijana do maksimuma vrijednosti su raspršene u intervalu oko 60 ppb. Od medijana do minimuma raspršenje je do oko 10 ppb. Najniže satne vrijednosti su između 7 i 9 sati, a najviše između 17 i 18 sati.

5. ZAKLJUČCI

Nezamjenjiva uloga ozona u zaštiti od nepoželjnog UV zračenja poznata je još od kraja 19. stoljeća. No, njegovom očuvanju pristupilo se tek saznanjem da se u ozonosferi pojavila ozonska rupa. Glavni razlog smanjenju koncentracije ozona objasnio se činjenicom o povećanoj upotrebi freona kao i razvojem industrije i povećanjem koncentracije ispušnih plinova. Ključnu ulogu u nastanku ozona u prizemnom sloju imaju dušikovi oksidi i razni ugljikovodici. Topli i sunčani dani s niskom relativnom vlagom također doprinose nastanku ozona.

Koncentracija ozona je prvi put mjerena na području grada Osijeka 2005. godine. Pet godina (2007.) te deset godina kasnije (2012.) dobivene vrijednosti bilježe rast ali je dnevni hod sličan za sve tri mjerene godine. Dnevni hod volumnog udjela ozona ima svoj podnevni maksimum i jutarnji minimum (noću započinje razaranje a najizraženiji je ujutro kada je promet najintenzivniji i koncentracija onečišćenja raste). Danju izražen maksimum je od 12 do 15 sati. Najčešće mjerene vrijednosti ne prelaze zakonom dopuštenu vrijednost ozona. Tijekom zime se udio ozona akumulira u površinskom sloju i u proljeće dostiže svoj maksimum te nakon toga vrijednosti ozona opadaju.

Iz analize vjetra vidljivo je da nema izraženog smjera vjetra s kojim bi se mogao povezati veći udio ozona te se može pretpostaviti da je njegovo podrijetlo u samom gradu. Analizom glavnih komponenata utvrđeno je kako udio ozona pozitivno korelira s temperaturom zraka, insolacijom i vidljivosti dok atmosferski tlak, brzina vjetra i relativna vlažnost reduciraju nastanak ozona u zraku iznad Osijeka.

Izvedena mjerenja koncentracije ozona na području najvećeg istočnog grada u Republici Hrvatskoj 2012. godine doveli su do zaključka da ne možemo reći da fotokemijski onečišćen zrak dolazi iz točno određenih područja te da se područje može smatrati čistim s zanemarivim industrijskim i antropogenim emisijama. Razlog tome može biti u činjenici da se na području Osijeka smanjuje broj stanovništva ali i broj tvornica.

6. METODIČKI DIO

6.1. Priprema za izvođenje nastavnog sata

Predmet: kemija **Razred:** treći, gimnazijski program

Nastavna cjelina: Halkogeni elementi i njihovi spojevi

Nastavna tema (jedinica): Ozon i ozonske rupe

Korelacija sa: biologijom

Osnovni koncepti: struktura i svojstva ozona te nastanak ozonske rupe

Kompetencije učenika:

učenik će razumjeti strukturu ozona te naučiti osnovna svojstva ozona i razloge nastanka ozonske rupe. Informirati će se o koncentraciji ozona i kakvoći zraka u Osijeku.

Ciljevi nastavnog sata:

- ⇒ utvrditi znanje o građi i karakteristikama kisika i ozona sa prethodnih nastavnih sati
- ⇒ naučiti strukturu i svojstva ozona te objasniti nastanak ozonskih rupa
- ⇒ razvijati svijest o brizi za okoliš

Popis ključnih pojmova: freoni, kisik, ozon, ozonske rupe, zrak

Tip nastavnog sata: obrada novog nastavnog sadržaja

Oblici rada: frontalni, grupni i kombinirani

Nastavne metode:

- demonstracija
- razgovor
- usmeno izlaganje
- rad na tekstu
- prikazivanje
- čitanje, pisanje, crtanje

Nastavna sredstva i pomagala:

udžbenik, ploča, kreda, računalo, PowerPoint prezentacija, hvataljka, špatula, žličice, $KMnO_4$ (s), C_2H_5OH (l), H_2SO_4 (konc), porculanska zdjelica

6.2. Struktura nastavnog sata

UVODNI DIO **Trajanje:** od 5 do 10 minuta

Komponente	Tijek sata	Uputa
-razgovor između učenika i nastavnika na temelju PowerPoint prezentacije	Uvodni dio započinjem korištenjem PowerPoint prezentacije. Na početnim slajdovima nalaze se glavne karakteristike halkogenih elemenata. Pitam učenike koji je za njih najvažniji predstavnik ove skupine. Razgovaramo o pojmu alotropskih modifikacija i pitam ih da mi nabroje primjere alotropskih modifikacija s kojima su se do danas susreli. Tražim od učenika da koriste svoja prethodno stečena znanja o temi ozona i ozonskih rupa koje su usvojili na predmetima Prirode i društva te Biologije. Raspravljamo o važnosti okoliša za ljudski život.	-ispitati učeničko predznanje o kisiku, ozonu i ozonskim rupama

Aktivnosti učenika	Aktivnosti nastavnika
Odgovaraju na pitanja nastavnika, povezuju i raspravljaju o nastavnoj temi.	Izrada PowerPoint prezentacije. Pitanjima poticati učenike na razmišljanje i povezivanje dosadašnjih znanja o nastavnoj temi.

GLAVNI DIO **Trajanje:** od 20 do 30 minuta

Komponente	Tijek sata	Uputa
-usmeno izlaganje novog nastavnog sadržaja -razgovor između nastavnika i učenika -demonstracijski pokus	Glavni dio započinjem objašnjavanjem strukture ozona. Nakon što napišem naslov na ploču crtam i objašnjavam strukturu na njoj. Izvodim demonstracijski pokus dobivanja ozona. Stavljam 2 žličice kalijeva permanganata u porculansku zdjelicu i na njega nakapam 3 kapi koncentrirane sumporne kiseline. Trenutak prije toga pozovem jednog učenika da mi se pridruži i nakon što uklonim opasne kemikalije zovem ga da se približi i definira mi kakav miris osjeća. U razgovoru s učenicima pokušavam ih prisjetiti nakon kakvog vremena su u danu mogli osjetiti takav miris dok su šetali gradom. Nastavljam pokus kapanjem par kapi etanola na filtar-papir. Zahvaćam papir pincetom, molim učenike za dodatnu pozornost i približim papir kalijevom permanganatu. Pitam učenike koja su im opažanja prilikom ove burne i brze reakcije. Zapisujem ime pokusa i kemijske reakcije koje su se odvijale uz pomoć učenika. Tražim objašnjenje pojma oksidacijsko sredstvo. Sumiram priču o ozonu objašnjavajući njegova	-više se služiti pločom nego PowerPoint prezentacijom -pratiti koliko učenici uspijevaju pohvatati novo gradivo, i ukoliko je potrebno usporiti ili ubrzati način predavanja -pratiti koliko učenici vode bilješke i prepisuju sa ploče

	svojstva, ulogu i upotrebu usporedno pišući ju na ploču. Objašnjavam dobivanje ozona u ozonizatoru te dobivanje ozona u stratosferi. Dodatno pojašnjavam reakcije dobivanja ozona dok ih pišem na ploči. Ukoliko je potrebno duže se zadržavam na njima kako bih ih dodatno pojasnila učenicima. Nastavljam glavni dio sa podnaslovom – ozonske rupe. Informiram učenike o prvom otkriću koje se dogodilo sredinom sedamdesetih godina 19.-og stoljeća. Objašnjavam im da uzrok u nastanku ozonskih rupa tražimo u spojevima koji se nazivaju freoni. Na pomoćnoj ploči crtam strukturu freona te ukazujem na činjenicu da jedan atom klora iz molekule freona može uništiti nekoliko tisuća molekula ozona. Upozoravam učenike gdje se sve mogu pronaći takvi spojevi te da ne koriste nikakve proizvode sa potiskom. Napominjem da se 1987. godine u Montrealu odlučilo smanjiti korištenje tih spojeva te da je taj protokol rezultirao činjenicom da je u posljednjih par godina vidljivo smanjenje ozonske rupe na godišnjim NASI-nim snimkama. Na slajdovima PowerPoint prezentacije im prikazujem NASI-ne snimke. Pokrećem raspravu pitajući učenike o njihovom stavu o napretku u smanjivanju ozonske rupe.	

Aktivnosti učenika	**Aktivnosti nastavnika**
Prate predavanje nastavnika, zapisuju bilješke i plan ploče te traže dodatna pojašnjenja za pojmove koji su im nejasni.	Zanimljivim i edukativnim načinom izlaganja zainteresirati učenike za nastavnu temu. Pomoći učenicima sa svim nejasnoćama s kojima se susretnu prilikom obrade nastavne jedinice. Izrada PowerPoint prezentacije. Izvođenje demonstracijskog pokusa.

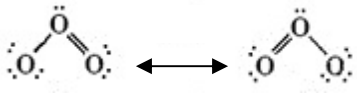
ZAVRŠNI DIO **Trajanje:** od 5 do 10 minuta

Komponente	Tijek sata	Uputa
-razgovor između nastavnika i učenika -interakcija između učenika	Završni dio sata zamišljen je kao rasprava u kojima će učenici dati svoje mišljenje o onečišćivanju i zaštiti zraka. Kao pomoćnu literaturu učenicima podijeliti razne članke iz novina o onečišćavanju okoliša. Preferira se da članci budu vezani za onečišćenje i zaštitu okoliša u Hrvatskoj (Osijeku). Uvesti ih u raspravu koristeći podatke dobivene prilikom izrade diplomskog rada. Objasniti im da ozon ima najveću koncentraciju popodne a najmanju ujutro. Zašto je koncentracija ozona u proljeće najveća a zašto zimi najmanja. Informirati ih da se i u Osijeku brine o kakvoći zraka te da su mjerenja provedena 2007. i 2012. godine ukazala na činjenicu da je zrak u Osijeku čist. Prilikom iznošenja tih informacija, uredno ih zapisivati na ploču. Potaknuti raspravu pitanjima dali oni smatraju da je zrak u Osijeku čist. Ako da, zašto da? Ako ne, zašto ne? Dali je razlog tomu povećan broj vozila ili izostanak industrije na ovom području? Dali se broj ljudi u Osijeku tijekom godina povećavao/smanjivao/stagnirao? Tko su još uzročnici onečišćenja? Kako možemo dodatno zaštiti okoliš? Informirati ih o istovremenom mjerenju ozona u cijelom svijetu koje su vršili učenici. Pred kraj sata lagano utišati raspravu i ponoviti važnost ozona za buduće generacije u razgovoru sa učenicima. Dati učenicima domaću zadaću o današnjoj nastavnoj jedinici (radna bilježnica i zadaci u udžbeniku). Za one koji žele više dajem mogućnost izrade postera o ozonskom omotaču.	-održavati raspravu na razini „žamora“ -prekidati ju sugestijama ukoliko postane preglasna

Aktivnosti učenika	Aktivnosti nastavnika
Raspravljaju o utjecaju ozona i ozonskih rupa na okoliš. Izražavaju svoje stavove na temelju naučenog. Izrada postera i rješavanje domaće zadaće kod kuće.	Pomoć učenicima. Zadavanje domaće zadaće i pomoć oko materijala za izradu postera.

6.3. Plan ploče

Ozon i ozonske rupe



ozon

-bezbojan plin karakterističnog mirisa
-druga alotropska modifikacija kisika formule O_3
-poslije fluora najjače oksidacijsko sredstvo
-ima ključnu ulogu u očuvanju života na Zemlji
-rabi se za dezinfekciju pitke vode i prostorija, uklanjanje mirisa, bijeljenje...
-proces nastajanja ozona:

$$O_2 \xrightarrow{h\nu} 2O \quad \Delta_r H > 0$$
$$O + O_2 \longrightarrow O_3 \quad \Delta_r H < 0$$

pokus: dobivanje ozona

$$2KMnO_4\,(s) + H_2SO_4\,(konc) \longrightarrow K_2SO_4\,(s) + H_2O\,(l) + Mn_2O_7\,(s)$$
$$Mn_2O_7\,(s) \longrightarrow MnO_2\,(s) + O_3\,(g)$$

ozonske rupe

-prvi put primijećene 1970.-ih godina
-nastaju zbog freona (organski spojevi halogenih elemenata)
-jedan atom klora prouzroči raspad nekoliko tisuća molekula ozona
-2010. godine zabilježeno smanjivanje

zrak u Osijeku

-ubrajamo se u gradove sa čistim zrakom
-koncentracija ozona je najveća u proljeće, a najmanja zimi zbog intenziteta Sunčeva zračenja koje pogoduje bržem formiranju ozona

Domaća zadaća:

⇒ radna bilježnica stranice 66-69

⇒ udžbenik stranica 135. zadatci: 8.5, 8.6 i 8.7

⇒ poster (dodatna zadaća), tema: ozonski omotač

Literatura za učenike:

⇒ udžbenik za treći razred gimnazije „Kemijski elementi i njihovi spojevi“
autori: Biserka Tkalčec, Antica Petreski i David Sović
izdavač: Zagreb, Školska knjiga, 2009. godine

Literatura za nastavnike:

⇒ udžbenik za treći razred gimnazije „Kemijski elementi i njihovi spojevi“
autori: Biserka Tkalčec, Ankica Petreski i David Sović
izdavač: Zagreb, Školska knjiga, 2009. godine

⇒ priručnik za nastavnike „Metodika nastave kemije“
autor: Milan Sikirica
izdavač: Zagreb, Školska knjiga, 2003. godine

⇒ „10 kemijskih pokusa koji su promijenili svijet“
autor: Nenad Raos
izdavač: Tehnički muzej Zagreb 2000. godine

⇒ „Kvantitativna i kvalitativna analiza podataka o troposferskom ozonu u Osijeku“.
diplomski rad, Tatjana Radanović

Dodatak:

⇒ program GLOBE koncipiran je kao ideja da se upozori na goruće probleme današnjice. Jedan od velikih problema je smanjenje koncentracije ozona. Projekt GLOBE programa bio je upozoriti učenike na važnost očuvanja prirode a time i ozona. Učenici diljem svijeta vršili su ispitivanja. Konačne rezultate GLOBE je objavio kao zajedničke.

POKUS

Dobivanje ozona

MJERE OPREZA:

Prilikom izvođenja pokusa potrebno je koristiti zaštitnu kutu, rukavice i naočale zbog rada sa koncentriranom sumpornom kiselinom!!!

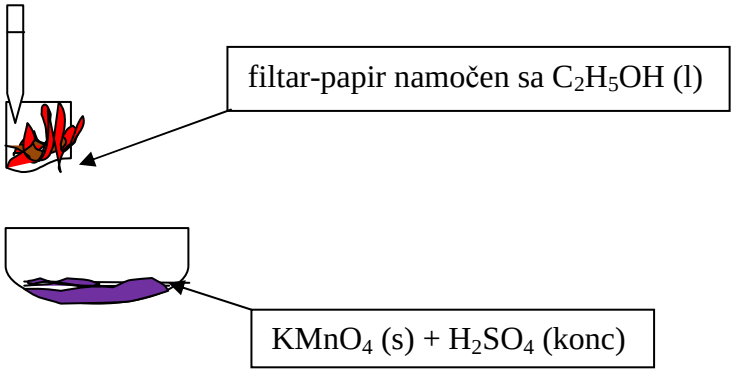
PRIBOR I KEMIKALIJE:

- porculanska zdjelica
- pinceta
- filtar-papir
- kalijev permanganat, $KMnO_4$
- koncentrirana sulfatna kiselina, H_2SO_4
- etanol, C_2H_5OH

POSTUPAK:

Stavite u porculansku zdjelicu kalijev permanganat (2-3 žličice) i na njega kapnite 2-3 kapi koncentrirane sumporne kiseline. Kakav miris osjećate? Pincetom namočite filtar-papir u alkohol, te rubom papira dodirnite kalijev permanganat. Što opažate?

CRTEŽ:



OPAŽANJE:

Reakcijom kalijeva permanganata i koncentrirane sumporne kiseline osjećamo miris „svježine“. Filtar-papir koji smo namočili u alkohol u kontaktu sa kalijevim permanganatom se vrlo burno zapali i brzo izgori.

JEDNADŽBA KEMIJSKE REAKCIJE:

$2KMnO_4\ (s) + H_2SO_4\ (konc) \longrightarrow K_2SO_4\ (s) + H_2O\ (l) + Mn_2O_7\ (s)$

$Mn_2O_7\ (s) \longrightarrow MnO_2\ (s) + \mathbf{O_3\ (g)}$

ZAKLJUČAK:

Reakcijom kalijeva permanganata i koncentrirane sumporne kiseline nastaje ozon. Ozon možemo prepoznati po karakterističnom mirisu „svježine“.

7. LITERATURA

1. Švob A.: *Ozon: dolje previše, gore premalo*. Polimeri, **18** (1997), 5/6, str. 233-237
2. Grubišić V.: *Ozon u atmosferi, polarne ozonske rupe i fotosmog*. Geofizika, **7** (1990), str. 95-106
3. Božićević Z., Klasinac L., Cvitaš T., Güsten H.: *Staub-reinhalt. Luft* **36** (1976) str. 363-366
4. Vid B.: *Ozon: čuvar života i industrijski plin*. EGE, **5** (1997), 3, str. 63-66
5. Kaštelan-Macan M., Petrović M.: *Analitika okoliša*. HINUS & FKIT, Zagreb, 2013., str. 24-28
6. Jorge S.A.C., Menck C.F.M., Sies H., Osborne M.R., Phillips D.H., Sarasin A., Stary A.: *Mutagenic fingerprint of ozone in human cells*. DNA Repair **1** (2002) str. 369-378.
7. Kovač-Andrić E., Doktorska disertacija, Zagreb, 2003.
8. http://hr.wikipedia.org/wiki/Ozon, pregledano 26.11.2014.
9. Hodžić M.: *Ozonske rupe i zdravlje ljudi*. Jadranska meteorologija, **44** (1999) str. 53-56
10. http://www.znanje.org/i/i25/05iv05/05iv0501052127fll/geografija.html, pregledano 26.11.2014.
11. http://www.unep.fr/ozonaction/information/other_documents/Twenty-questions-and-answers_Bosnia-6214.pdf, brošura *Twenty questions and answers about the ozone layer: 2006 update*, izdavač Joint Global Ozone Research and Monitoring Project, pregledano 26.11.2014.
12. Blatt H.: *America´s Environmental score-card*, MIT Press, Massachusetts, 2004.
13. Dotto L. i Schiff H.: *The Ozone War*, Doubleday, New York, 1978.
14. Flannery T.: *Gospodari vremena – povijest i utjecaj klimatskih promjena na budućnost*. Algoritam, Zagreb, 2007.
15. Sekulić B.: *Ozon i ozonska rupa (upozorenje i/li opasnost)*. EGE **7** (1999), 1, str. 128-130
16. http://www.klix.ba/scitech/nauka/nasa-ozonska-rupa-se-smanjila-na-prosjecnu-velicinu/071021002, pregledano 24.11.2014.
17. http://www.geografija.hr/svijet/ozonska-rupa-nakon-30-godina-satelitskog-pracenja/, pregledano 24.11.2014.

18. Kovač E., Cvitaš T.: *Boundary layer ozone in Osijek, eastern Croatia*. Geofizika, **24** (2007), 2, str. 117- 122
19. Langyel A., Heberger K., Pasky L., Banhidi O., Rajko R.: *Predicton of ozone concentration in ambient air using multivariate methods*. Chemosphere **57** (2004), str. 889-896
20. Kovač-Andrić E., Brana J., Gvozdić V.: *Impact of meteorological factors on ozone concentrations modelled by time series analysis and multivariate statistical methods.* Ecological Informations **4** (2009) str. 117-122
21. Kovač-Andrić E., Radanović T., Topalović I., Marković B., Sakač N.: *Temporal Variations in Concentrations of Ozone, Nitrogen Dioxide and Carbon Monoxide at Osijek, Croatia*. Advances in Meteorology, 2013., str. 1-7

8. ŽIVOTOPIS

Rođena sam 24. lipnja 1989. godine u Osijeku. 2008. godine sam maturirala na osječkoj I. gimnaziji. Iste godine upisujem preddiplomski studij kemije na Odjelu za kemiju u Osijeku Sveučilišta Josip Juraj Strossmayer koji završavam 2011. godine i stječem titulu univ.bacc.chem. Akademske godine 2011./2012. upisujem diplomski nastavnički studij kemije na Odjelu za kemiju u Osijeku. Akademske godine 2012./2013. postala sam studentica diplomskog studija na smjeru Kemija i inženjerstvo materijala na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu na kojem sam diplomirala 28. listopada 2014. godine obranom diplomskog rada na temu „Razgradnja diklofenaka u vodi UV/TiO_2 procesom“ pod mentorstvom dr.sc. Ane Lončarić Božić, izv.prof. Objavila sam znanstveni rad (drugi autor) u časopisu Advances in Meteorology „*Temporal variations in concentrations of ozone, nitrogen dioxide and carbon monoxide at Osijek, Croatia*". Tijekom studija sudjelovala sam na nekoliko Festivala znanosti, Smotri sveučilišta, Otvorenim danima Odjela, na Skupu kemičara i kemijskih inženjera u Osijeku 2013. godine sa usmenim priopćenjemsa radom na temu „*Analiza podataka o atmosferskim polutantima u graničnom sloju atmosfere*“, na Susretu mladih kemijskih inženjera u veljači 2014. godine sa posterskim priopćenjem na temu „*Characterization of sorbents for sample preparation of solid samples in chromatographic analysis of sediment”* (prvi autor), rujnu 2014. godine na 5. EuChemMS kemijskom kongresu u Pragu sa posterskim priopćenjem na temu „*Validation sample preparation for quantification of veterinary pharmaceuticals in sediment*“ (treći autor), na XV. Ružičkinim danima u Vukovaru sa posterskim priopćenjem na temu „*Temporal variations in concentrations of ozone, nitrogen dioxide and carbon monoxide in an urban area*“ (drugi autor) i u studenom 2014. na FISEC 14 u Novom Sadu sa usmenim priopćenjem sa temom “*Uklanjanje farmaceutika iz voda naprednim oksidacijskim procesima uz UV zračenje*” (drugi autor) te na AOTs-20 u San Diegu sa posterskim priopćenjem na temu „*Degradation of Diclofenac by Photo-AOPs; Photooxidation vs. Photocatalysis*” (prvi autor). Dobitnica sam Rektorove nagrade akademske godine 2011./2012. za doprinos znanosti sa izvrsnim seminarskim radom na temu „*Karakterizacija koloida*“ izrađen pod mentorstvom doc.dr.sc. Berislava Markovića.