Analiza fotokemijskog zagađenja Južnog Jadrana

Žeravica, Ivana

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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:182:645496

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 SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJE

Ivana Žeravica

ANALIZA FOTOKEMIJSKOG ZAGAĐENJA JUŽNOG JADRANA

DIPLOMSKI RAD

Osijek, 2019.

Zahvala

Veliku zahvalnost želim uputiti mentorici doc. dr. sc. Elviri Kovač-Andrić koja mi je svojim stručnim savjetima i prijedlozima pomogla u izradi ovog diplomskog rada. Hvala na svom strpljenju, volji i motivaciji kroz cijeli proces izrade rada.

Zahvaljujem se svim profesorima, docentima te asistentima Odjela za kemiju na suradnji i znanjima stečenim tijekom studiranja.

Također, želim se zahvaliti svojoj obitelji na svoj ljubavi, podršci i motivaciji jer bez njih ništa od ovoga ne bi bilo moguće.

Temeljna dokumentacijska kartica **Diplomski rad**

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

ANALIZA FOTOKEMIJSKOG ZAGAĐENJA JUŽNOG JADRANA

Ivana Žeravica

Rad je izrađen na: Odjelu za kemiju

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

Sažetak:

Atmosferski polutanti, nastali direktnom emisijom iz izvora ili kao posljedica djelovanja prekursora kao što su dušikovi oksidi i aerosoli, štetno utječu na zdravlje ljudi i kvalitetu biljnog i vodenog ekosustava.

U ovom radu prikazani su rezultati mjerenja koncentracija dušikovih oksida, ozona te lebdećih čestica na području Južnog Jadrana. Korišteni su satni prosjeci koncentracija polutanata u razdoblju od 2015. – 2017. godine. Mjerna postaja je ruralna i pozadinska i smještena je na brdu Bosanka nedaleko od grada Dubrovnika (Žarkovica). Dobiveni podaci uspoređeni su s meteorološkim parametrima te su pokazali pozitivnu korelaciju mjerenih polutanata s temperaturom te negativnu s vlažnošću zraka. Za dušikove okside su bilježene maksimalne vrijednosti u rano jutarnjim te kasno popodnevnim satima što se može pripisati povećanom prometu. Karakteristična pojava za ozon je njegov izraženi dnevni hod s maksimalnim koncentracijama oko podneva kada su Sunčeva zračenja najjača. Visoke koncentracije lebdećih čestica bilježe se u ljetnim i zimskim mjesecima zbog povećanog prometa i koncentracija ljudi u vrijeme sezone te zimi zbog gorenja biomasa. U polarnim dijagramima se uočava da su povećane koncentracije polutanata povezane s sjeverozapadnim, sjeveroistočnim te jugoistočnim vjetrovima.

U metodičkom dijelu diplomskog rada obrađena je nastavna jedinica „Kruženje ugljika u prirodi“. Obradom nastavne jedini za 7. razred osnovne škole učenici su usvojili pojam atmosfere, fotosinteze te staničnog disanja kao glavnih procesa na Zemlji.

Diplomski rad obuhvaća: 54 stranica, 18 slika, 4 tablice, 35 literaturnih navoda

Jezik izvornika: Hrvatski

Ključne riječi: atmosfera/ Dubrovnik/ dušikovi oksidi/ lebdeće čestice/ koncentracije/ meteorološki parametri/ ozon

Rad prihvaćen:

Stručno povjerenstvo za ocjenu:

1. **Doc.dr.sc. Martina Šrajer Gajdošik**
2. **Doc.dr.sc. Elvira Kovač-Andrić**
3. **Doc.dr.sc. Brunislav Matasović**

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

ANALYSIS OF PHOTOCHEMICAL POLLUTION OF THE SOUTHERN ADRIATIC

Ivana Žeravica

Thesis completed at: Department of chemistry

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

Abstract:

The atmospheric pollutants, which appear after direct source emission, or as a consequence of precursor effects, such as nitrogen oxides and aerosols, have a significant harmful effect on human health and quality of floral and water eco-systems.
In this thesis, the results of the taken measures of concentration of NO_x, ozone, and particulate matter across South Dalmatia region have been compiled. Hourly averages of the pollutant concentrations have been taken as data since year 2015. until 2017. Measuring station is rural and is in hinterland on Bosanka hill, not very far away from Dubrovnik. The available data have been compared with the meteorological parameters and the results have shown positive correlation between the air temperature and negative correlation with air humidity. As for NO_x concetrations, maximal values have been observed in the early morning and late afternoon hours, which can possible be attributed to traffic rush hour. On the other hand, characteristic of the ozone is its daily oscillations - maximal concentration values are around noon, when the Sun radiation is also maximal. Relatively high concentrations of particulate matter are reported in the summer and winter months, presumably because of increase in traffic congestion and concentration of the people, or during winter, because of the burning of biomass. The polar diagrams show us, also, that increase in the concentration of the pollutants are connected with northwest, northeast, and southeast winds.
In the methodical part of the thesis, the central topic was curricular unit "Nature carbon cycling". By disseminating this topic, the students have understood the term atmosphere, photosyntesis and cellular respiration as the major processes on Earth.

Thesis includes: 54 pages, 18 pictures, 4 table, 35 references

Original in: Croatian

Keywords: atmosphere/ concentration/ Dubrovnik/ meteorological parameters/ nitrogen oxide/ ozone/ particulate matter

Thesis accepted:
Reviewers:

1. **Doc.dr.sc. Martina Šrajer Gajdošik**
2. **Doc.dr.sc. Elvira Kovač-Andrić**
3. **Doc.dr.sc. Brunislav Matasović**

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

SADRŽAJ:

1. Uvod 7
2. LITERATURNI PREGLED 9
   2.1. Atmosfera 10
   2.2. Podjela atmosfere 11
   2.3. Atmosferski polutanti 12
      2.3.1. Dušikovi oksidi 14
      2.3.2. Ozon 16
      2.3.2.2. Troposferski ozon 19
   2.3.3. Lebdeće čestice 21
   2.4. Zakonske regulative i granične vrijednosti kvalitete zraka 22
3. Obrada rezultata mjerenja 24
   3.1. Regresijska i korelacijska analiza 24
   3.2. Klaster analiza 25
   3.3. Analiza glavnih komponenti 26
4. EKSPERIMENTANI DIO 27
   4.1. Opis mjerne postaje 28
   4.2. Mjerenje koncentracija polutanata 29
5. Rezultati i rasprava 30
   5.1. Mjerene koncentracije dušikovih oksida, NO_x 30
   5.2. Mjerene koncentracije ozona, O_3 32
   5.3. Mjerene koncentracija lebdećih čestica 35
   5.4. Koncentracije polutanata i meteorološki parametri 36
   5.5. Klaster analiza 40
   5.6. Analiza glavnih komponenata 41
6. METODIČKI DIO 43
   6.1. PRIPREMA ZA NASTAVNI SAT: Zrak i glavni sastojci zraka 43
   6.2. Primjer ranog listića – kruženje ugljika u prirodi 48
   6.3. Rješenja radnog listića 49
7. Zaključak 50
8. Popis literature 51

9. Životopis 54

1. Uvod

Čovjek igra važnu ulogu u održavanju kvalitete života na Zemlji. Svakim svojim djelovanjem ili nedjelovanjem utječe na čistoću zraka. U Zemljinoj atmosferi neprestano se odvijaju ciklusi različitih rekacija koji su potaknuti od strane ljudskih aktivnosti ili samostalno. U zadnjih nekoliko desetljeća intenzivno se prate i bilježe koncentracije štetnih polutanata u Zemljinoj troposferi. Iako se po rezultatima dosadašnjih istraživanja može zaključiti da su se emisije štetnih tvari smanjile i dalje prisutne koncentracije poprilično su visoke. Zabrinjavajuća je to činjenica s obzirom da povišene razine polutanata direktno utječu na zdravlje ljudi, posebno pogađajući respiratorni sustav. Polutante možemo podijeliti na primarne i sekundarne. Primarni nastaju direktnom emisijom iz izvora, dok sekundarni nastaju kemijskim reakcijama iz primarnih polutanata u atmosferi. Dušikovi oksidi, ozon, lebdeće čestice, hlapljivi organski spojevi i mnogi drugi smatraju se onečišćivačima koji su najčešće nastali kao nusprodukti ljudskih aktivnosti te su pokazali zabrinjavajuće djelovanje na kvalitetu života na Zemlji.

Dušikovi oksidi predstavljaju niz spojeva dušika s kisikom od kojih su dušikov monoksid i dušikov dioksid prikazani općom formulom NO_x. U atmosferi nastaju oksidacijom atmosferskog dušika pri visokim temperaturama i kao posljedice elektromagnetskog izboja. U atmosferu također dospijevaju izgaranjem fosilnih goriva, erupcijama vulkana te aktivnošću bakterija u tlu. Glavna su komponenta zagađenja atmosfere sudjelujući u nastanku kiselih kiša i fotokemijskog smoga.

Ozon je sekundarni onečišćivač nastao u atmosferi iz primarnih polutanata uz djelovanje Sunčeve energije. Alotropska je modifikacija kisika, nestabilan i u velikim koncentracijama može naštetiti zdravlju ljudi te utjecati na biljni i vodeni ekosustav. Razlikuje se dobar i loš ozon. Ozon u stratosferi nosi nadimak „dobar“ ozon, poznat kao ozonski omotač koji zahvaljujući svojoj sposobnosti gotov potpunog apsorbiranja štetnog ultraljubičastog zračenja (engl. *Ultraviolet*, UV) omogućuje život na Zemlji. Za razliku od njega, troposferski ozon („loš“ ozon) nastao iz oslobođenih štetnih plinova štetno djeluje prvenstveno na zdravlje ljudi, utječući najviše na respiratorni sustav te sluznicu oka i grla.

Lebdeće čestice ili PM čestice (engl. *Particulate Matter,* PM) mogu se definirati kao smjesa čvrstih tvari i kapljica tekućine. Veličina lebdećih čestica može varirati od čestica manjih od 1 μm do

čestica manjih od 10 μm. U sastav lebdećih čestica ulaze sumporovi i dušikovi oksidi, prašina, morska voda, hlapljivi organski spojevi.

Ciljevi ovog diplomskog rada su: objasniti važnost polutanata, njihovu podjelu i povezanost s atmosferskim promjenama, analizirati jednosatne prosjeke koncentracija polutanata na Južnom Jadranu u razdoblju od 2015. – 2017. godine u odnosu na meteorološke podatke te ih usporediti s prijašnjim rezultatima te utvrditi njihov mogući utjecaj na ljudsko zdravlje.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Atmosfera

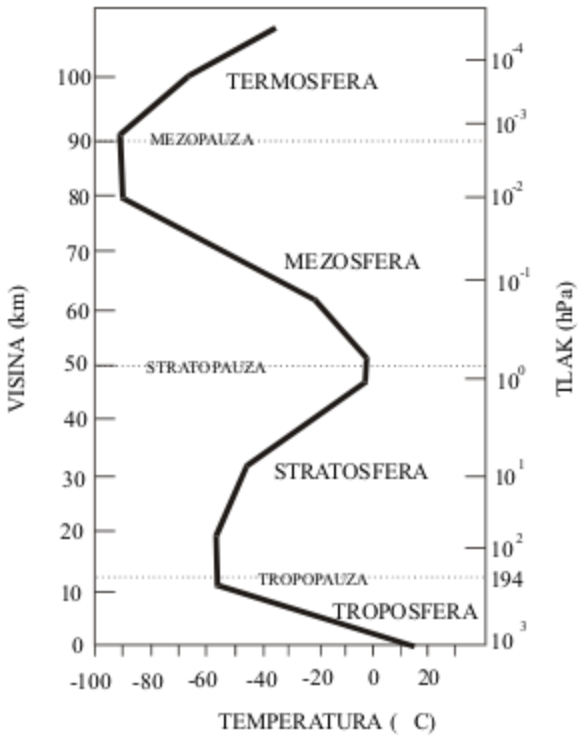
Atmosfera je plinoviti omotač oko nebeskog tijela (planet, satelit) te kako je Zemlja jedno od tih tijela, tako i ona ima svoju atmosferu. Najbolje se može okarakterizirati kao dinamički sustav u kojem se kao što i sama riječ kaže, stalno odvijaju neke promjene odnosno dolazi do neprestanih izmjena kemijskih i fizičkih reakcija. Većina procesa koji se izmjenjuju u atmosferi se nalaze u stanju dinamičke ravnoteže. Kao rezultat dinamičke ravnoteže postoje različite cirkulacije u atmosferi odnosno klimatski sustav koji se nalazi pod stalnim utjecajem Sunčevog zagrijavanja, gdje se izmjenjuju Sunčeva energija koja ulazi u atmosferu i energija radijacija koja izlazi iz atmosfere. Gledajući na cijeli planet, neki dijelovi primaju više Sunčeve energije u odnosu na ostale, a nejednako zagrijavanje uzrokuje nastanak pojave strujanja vjetrova gdje dolazi to prijenosa topline u hladnije dijelove. Atmosfera nema strogo određenu granicu gdje završava. Ona postupno postaje sve rjeđa te porastom visine polako nestaje u svemiru. Današnja je atmosfera smjesa različitih plinova. Najveći udio u sastavu Zemljine atmosfere zauzima plinoviti dušik 78% zatim slijede kisik 21% te 0,93% zauzima argon. Postoje brojni dokazi da je sadašnji sastav atmosfere potpuno izmijenjen u odnosu na sastav praatmosfere. Plinovi koji su izgrađivali praatmosferu nastajali su kao posljedica mnogobrojnih vulkanskih erupcija gdje dolazi do oslobađanja velikih količina vodene pare, ugljikova i sumporova dioksida, sumporovodika i mnogih ostalih. Tijekom vremena došlo je do promjena u praatomsferi. Mnogi su se plinovi otopili u vodi ili su s njom kemijski reagirali, dok se dušiku, koji zbog svoje inertnosti te slabog otapanja u vodi, udio u praatmosferi povećavao. Najveća promjena u evoluciji Zemljine atmosfere se dogodila pojavom prvih primitivnih biljaka, koje su procesima fotosinteze stvarale kisik koji je s vremenom posao važan sastojak atmosfere te je doveo do promjena u evoluciji organizama na Zemlji.[1,31] Kisik se u gornjim dijelovima atmosfere pretvara u ozon, koji onemogućuje dolazak štetnih UV zraka do Zemljine površine što je omogućilo daljnji razvoj života na Zemlji. U Zemljinoj se atmosferi osim navedenih plinova nalaze i plinovi u malim koncentracijama (tzv. manjinski plinovi) i aerosoli. Aerosoli se definiraju kao čvrste ili plinovite čestice raspršene u atmosferi, a mogu biti organskog i anorganskog podrijetla. [1,6]

2.2. Podjela atmosfere

Po različitim kriterijima, atmosferu možemo podijeliti u nekoliko skupina. S obzirom na kemijski sastav, atmosferu dijelimo na homosferu i heterosferu, između kojih se nalazi turbosfera koja čini granicu. Za homosferu je karakteristično da je to dio Zemljine atmosfere koji se proteže do visine od 90 km gdje se sastav zraka u bitnome ne mijenja. Nasuprot nje, heterosfera se prostire iznad visine od 90 km. Karakterizira ju uglavnom razrijeđeni zrak te zbog slabijeg utjecaja Zemljine gravitacije u njoj prevladavaju lakši plinovi, kao što su vodik i helij.[4]

Atmosferu je moguće podijeliti i s obzirom na njezina termička svojstva. S obzirom na promjene temperature s visinom, atmosfera se može podijeliti u četiri sfere. Razlikujemo troposferu, stratosferu, mezosferu i termosferu (Slika 2.1.1.). Troposfera je najniži dio Zemljine atmosfere koji se proteže od 10 km do 15 km iznad površine. Troposfera sadrži 80% ukupne mase atmosfere. Svojstveno joj je smanjenje temperature s porastom visine. Točna visina odstupa ovisno o geografskoj širini te u ovisnosti o godišnjem dobu. U ovom sloju dolazi do formiranja oblaka te nastanka vremenskih nepogoda. Sunčevo zračenje zagrijava površinu Zemlje, koja zatim zrači toplinu u atmosferu pa zagrijani zrak u blizini površinskog sloja uzrokuje turbulentna vertikalna kretanja.[2] Između troposfere i stratosfere nalazi se tropopauza. Stratosfera, sloj koji je stabilan zbog temperaturne inverzije, što je rezultat velike koncentracije ozona. U ovom sloju, dolazi do raspadanja molekularnog kisika u ozon pod utjecajem Sunčevog zračenja. Stratosfera sadrži oko 90% atmosferskog ozona, koji apsorbira ultraljubičaste zrake koje su štetne za zdravlje živog svijeta te zagrijava slojeve zraka.[4, 2]

Zatim se mezosfera nastavlja na stratopauzu i nalazi se na visini od oko 50 do 85 km. Temperatura se u mezosferi smanjuje s visinom. Termosfera se nalazi iznad mezopauze i proteže se približno od 85 do 500 km visine. Zadnji je sloj atmosfere egzosfera. Ona se nalazi iznad 500 km[3, 4]



Slika 2.2.1. Podjela atmosfere prema vertikalnoj promjeni temperature.[3]

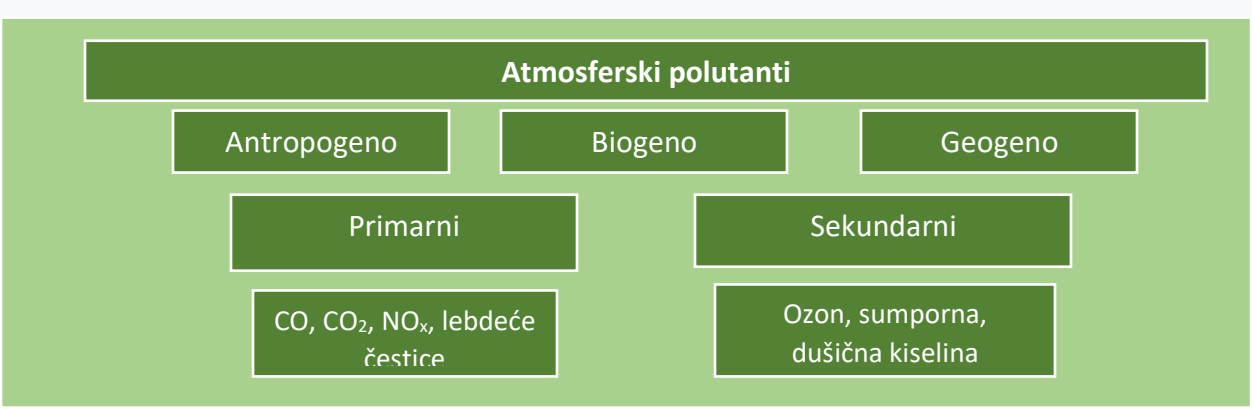
2.3. Atmosferski polutanti

Poznato je da atmosferski polutanti imaju veliki značaj kada je u pitanju kvaliteta zraka, odnosno kvaliteta života na Zemlji. Polutante možemo definirati kao čestice i plinove koji nisu dio prirode atmosfere te u većim koncentracijama mogu predstavljati opasnost za ljudsko zdravlje i utjecati na kvalitetu biljnog i životinjskog svijeta. Onečišćenje zraka se uvrštava u globalni problem današnjice jer iz jednog mjesta, atmosferom lako dospijeva u druge dijelove Zemlje.

Atmosferske polutante možemo podijeliti u dvije skupine: primarne i sekundarne (Slika 2.2.1.).

Primarni u atmosferu dospijevaju direktno iz izvora dok sekundarni nastaju nizom različitih reakcija u atmosferi iz primarnih polutanata. U primarne polutante ubrajamo hlapljive organske spojeve, CO, CO_2, lebdeće čestice, okside dušika i sumpora. U sekundarne onečišćivače se

ubrajaju ozon, dušična i sumporna kiselina. Polutanti se u atmosferu emitiraju iz tri različita izvora: antropogenog, biogenog i geogenog. Antropogene emisije proizlaze iz ljudskih aktivnosti kao što je spaljivanje fosilnih goriva te transport. Biogene emisije nastaju prirodnim funkcijama bioloških organizama poput razaranja organskih materijala u mikroorganizmima. Emisije također mogu doći iz prirodnih izvora kao što su vulkanske erupcije i pustinjske prašine koji nikako ne treba zanemariti zbog činjenice da tijekom jedne erupcije vulkana dolazi do oslobađanja velikih količina štetnih tvari.[6] Na trendove onečišćenja zraka snažno utječu atmosferski uvjeti kao što su temperatura, tlak i vlažnost te globalni obrasci cirkulacije. Na primjer, vjetrovi nose neke zagađivače daleko od svojih izvora preko nacionalnih granica, pa čak i preko oceana.[7] Danas postoje brojni znanstveni radovi koji naglašavaju važnost smanjenja ljudskog faktora koji izravno doprinosi zagađenju atmosfere. Antropogeno podrijetlo izvora onečišćivača smatra se vodećim u onečišćenju Zemljine atmosfere. Prema radu Butković i Cvitaš, 2003., dokazano je da su se koncentracije troposferskog ozona, udvostručile u odnosu na prošlo stoljeće, a upravo je ljudski faktor odgovoran za to.[6]

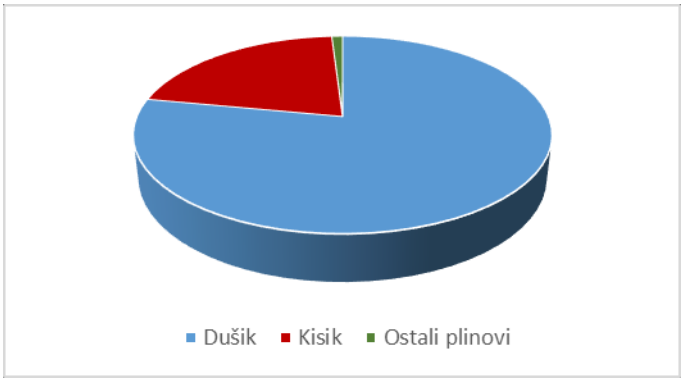


Slika 2.2.1. Podjela atmosferskih polutanata.

2.3.1. Dušikovi oksidi

Kada govorimo o atmosferskoj kemiji, anorganskoj kemiji, toksikologiji te mnogim drugim granama kemije, dušik i njegovi oksidi zauzimaju značajnu ulogu. Spojevi dušika s kisikom predstavljaju se kao jedni od glavni onečišćivača Zemljine atmosfere.

Dušik je plin koji je najzastupljeniji u Zemljinoj atmosferi zauzimajući 78% nakon čega slijedi kisik s 21% te ostali plinovi.



Slika 2.2.1.1. Sastav atmosfere.

Prirodni je dušik smjesa dva stabilna izotopa:^{14}N (99,63%) i ^{15}N (0,37%). Pri standardnim uvjetima je plin bez boje, mirisa i okusa sastavljen od dva atoma dušika međusobno povezanih trostrukom kovalentnom vezom. Ne gori, ne podržava gorenje, lakši od zraka te izrazito inertan plin zbog prirode svoje veze. Djelovanjem ultraljubičastih zraka, molekule dušika disociraju u atome i zbog toga se u slojevima atmosfere iznad 250 km od površine Zemlje, dušik nalazi u atomarnom obliku.[9]

Dušik u spojevima može biti u svim oksidacijskim stanjima od +5 pa sve do –3. Dušikovi oksidi, koji imaju centralnu ulogu kao polutanti označavaju se općom formulom NO_x te u njih ubrajamo dušikov (II) oksid i dušikov (IV) oksid. Dušikovi oksidi nastaju kao posljedica oksidacije atmosferskog dušika pri visokim temperaturama izgaranja kod industrijskih procesa te pod utjecajem elektromagnetskog izboja ili pražnjenja, što je slučaj pri grmljavinskom nevremenu –

munje. Velike količine dušikovih oksida također se oslobađaju pri vulkanskim erupcijama, aktivnošću bakterija u tlu te iz nikako zanemarivog ljudskog faktora – motorna vozila. Toksikološki najzastupljeniji od svih dušikovih oksida jesu dušikov monoksid i dušikov dioksid. Nezapaljivi su plinovi, bezbojni koji na sobnoj temperaturi poprimaju smećkastu boju. Zanimljivo je spomenuti da dušikov (I) oksid ima značajnu ulogu u ljudskom organizmu kao neurotransmiter i neuromodulator gdje obavlja različite funkcije u centralnom i perifernom živčanom sustavu.[11] Karakteristike pojedinih dušikovih oksida mogu se pronaći ispod u tablici 1. [12]

Tablica 1. Podjela i svojstva dušikovih oksida.

Ime spoja	Spoj	Valencija	Svojstva
Didušikov oksid	N_2O	1	Bezbojan plin, topljiv u vodi
Dušikov oksid	NO	2	Bezbojan plin, slabo topljiv u vodi
Didušikov dioksid	N_2O_2	2	Bezbojan plin, slabo topljiv u vodi
Didušikov trioksid	N_2O_3	3	Čvrsta tvar modre boje, topljiva u vodi
Dušikov dioksid	NO_2	4	Crveno-smeđi plin, izrazito topljiv u vodi
Didušikov tetraoksid	N_2O_4	4	Crveno-smeđi plin, izrazito topljiv u vodi
Didušikov pentaoksid	N_2O_5	5	Bijela čvrsta tvar, izrazito topljiva u vodi

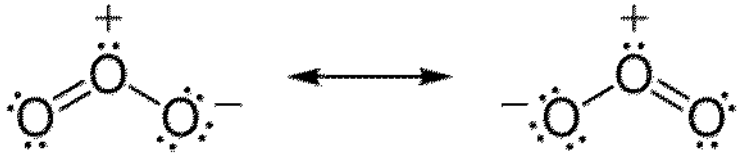
U današnje vrijeme, polutanti odgovorni za nastanak fotokemijskog onečišćenja planeta Zemlje, konkretno Južnog Jadrana koji je predmet proučavanja ovog diplomskog rada nastaju kao posljedica ljudskog faktora. Mnogobrojna industrijska postrojenja, sve veći broj motornih vozila

te svakodnevni život ostavljaju za posljedicu ozbiljne ekološke probleme. Goriva koja sadrže dušik, prilikom sagorijevanja stvaraju elementarni dušik a udio dušika koji ne podliježe pretvorbi stvara dušikov (I) oksid. Dušikov oksid, NO, u atmosferu dospijeva iz prirodnih i antropogenih izvora. Dušikov dioksid (NO_2) emitira se u malim količinama iz procesa sagorijevanja zajedno s dušikovim oksidom, a nastaje i u atmosferi mogućom oksidacijom NO u NO_2. Omjer NO/NO_2 obično se označava kao NO_x te iz njega se može predvidjeti udio ozona u atmosferi. Dušikov(I) oksid je glavni dušikov oksid koji je nastao tijekom izgaranja na visokim temperaturama, koji je također rezultat i interakcije dušika u gorivu s kisikom prisutnim u zraku te kemijske pretvorbe atmosferskog dušika i kisika pri visokim temperaturama izgaranja. Ostali dušikovi oksidi poput NO_3 i N_2O_5, postoje u atmosferi u relativno niskim koncentracijama ali ipak pronalaze značajan učinak u atmosferskoj kemiji. Dušik je ključna hranjiva tvar za sve žive organizme. Primarni izvor ovog dušika je atmosfera. Međutim, N_2 nije koristan za većinu organizama sve dok nije "fiksiran" ili pretvoren u oblik kojeg organizmi mogu kemijski iskoristiti. „Prirodna" fiksacija N_2 odvija se pomoću dvije vrste procesa. Prvo je djelovanje razmjerno malo mikroorganizama koji su sposobni pretvoriti N_2 u amonijak, amonijev ion (NH_4^+), te organske spojeve dušika. Drugi prirodni proces fiksacije dušika događa se u atmosferi djelovanjem ionizirajućih pojava, poput kozmičkog zračenja ili munja, na N_2. Taj proces dovodi do stvaranja dušikovih oksida u atmosferi, koji se u konačnici talože na Zemljinoj površini kao biološki korisni nitrati. [7]

2.3.2. Ozon

Ozon je jedan od važnijih manjinskih plinova koji se nalazi u sastavu Zemljine atmosfere. Zbog svoje dvojake uloge možemo ga podijeliti u dvije skupine: „dobar“ stratosferski ozon te „loš“ troposferski ozon. Ozon je danas jedan od vodećih problema na području ekologije. Sekundarni je plin koji u atmosferi nastaje djelovanjem Sunčevih ultraljubičastih zraka te prilikom električnog pražnjenja. Za visoke koncentracije troposferskog ozona u Zemljinoj troposferi značajan je antropogeni utjecaj. Posljedicama ljudske djelatnosti i svakodnevnog života dolazi do oslobađanja velikih količina štetnih tvari koje su prekursori za nastanak ozona. Ozon je nestabilna troatomna molekula (Slika 2.2.2.1.), posjeduje viši oksidacijski potencijal od oksidacijskog potencijala

molekule kisika. Zbog njegove izražene nestabilnosti, pri UV zračenju neprestano nastaje i razgrađuje se, (stvarajući ponovno kisik u molekularnom i atomarnom obliku).[7] Ozon je alotropska modifikacija kisika te je prvi put identificiran u 19. stoljeću, točnije 1861. godine kada ga je otkrio Christian Friedrich Schonbein.[13] Na važnosti je dobio kada su početkom 20. stoljeća izvršena prva kvantitativna mjerenja koncentracija ozona. Tu važnu ulogu igra britanski znanstvenik Dobson koji je razvio spektrofotometar za mjerenje koncentracije atmosferskog ozona koji je i danas u upotrebi. Kao priznanje njegovom doprinosu, standardna mjera za koncentraciju atmosferskog ozona je Dobsonova jedinica s oznakom *DU*. Jedna Dobsonova jedinica ekvivalentna je 0,01 mm debljine čistog ozona pri gustoći koju bi imao kada se dovede na površinu Zemlje pri tlaku od 1 atm i temperaturi od 0 °C.[14]



Slika 2.2.2.1. Rezonancijski prikaz molekule ozona.[1]

2.3.2.1. Stratosferski ozon

Oko 90% ozona u atmosferi nalazi se u stratosferi te je poznat pod nazivom ozonski omotač. Ozonski omotač je odgovoran za opstanak života na Zemlji zahvaljujući sposobnosti gotovo potpune apsorpcije ultraljubičastog Sunčevog zračenja. Štetnost UV zraka može prouzročiti štetnost živom organizmu u velikim razmjerima; od opeklina kože do patogenih stanja. Stratosferski ozon apsorbira UV zračenja u području valne duljine od 280 – 315 nm. Veća izloženost tim zrakama može oštetiti biljni i vodeni ekosustav. Također, važnost ozonskog omotača nije samo apsorpcija UV zraka nego i njegova apsorpcija u infracrvenom dijelu spektra čime postiže termičku ravnotežu u atmosferi.[1] Stratosferski ozon nastaje prirodno kao rezultat fotolitičkog raspada molekule kisika. Dva atoma kisika u reakciji s dvije molekule kisika

rezultiraju nastanku dvije molekule ozona. Stoga cjelokupni proces pretvara tri molekule kisika u dvije molekule ozona. Nastale molekule ozona mogu reagirati s drugim stratosferskim molekulama, onim prirodnim i antropogenim, gdje opet dolazi do razgradnje molekule ozona. Ravnoteža postignuta između proizvedenog i uništenog ozona dovodi do stalne prisutnosti molekula ozona u atmosferi. Koncentracija stratosferskog ozona varira s visinom i zemljopisnom širinom te ovisi o intenzitetu Sunčevog zračenja i kretanju stratosferskog zraka. Najveća proizvodnja O_3 bilježi se u tropskoj stratosferi što je i očekivano, jer je to područje s najintenzivnijim Sunčevim zračenjem. Unatoč tome, ukupni ozon u tropskoj stratosferi ostaje nizak u svim sezonama zbog cirkuliranja zraka u atmosferi i zbog toga što je debljina ozonskog sloja najmanja u tropima. [2,7] Također, razlog tomu je i vertikalan transport ozona unutar donjeg sloja stratosfere. Ovu vertikalnu cirkulaciju u stratosferi čine cirkulacijske ćelije velike skale uzorkovane razlikama u zagrijavanju te hlađenju odnosno o primljenoj količini Sunčevog zračenja.[15,16]

Chapmanov mehanizam

Formiranje ozona u stratosferi pojavljuje se iznad 30 km nadmorske visine gdje je Sunčevo ultraljubičasto zračenje valnih duljina manjih 242 nm, te u tom dijelu započinju reakcije disociranja molekula kisika.

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

Nastali atomi kisika su vrlo reaktivni te reagiraju s molekulom kisika u prisutnosti treće molekule označene slovom M, koja je najčešće N_2 ili O_2 nakon čega nastaje molekula ozona, O_3.

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \qquad (2)$$

Reakcija (2) je jedina reakcija kojom se proizvodi ozon u atmosferi. Molekula ozona koja je formirana u toj reakciji, sama apsorbira zračenja valnih duljina 240 – 320 nm da bi ponovno došlo do reakcije disocijacije na O i O_2.

$$O_3 + h\nu \rightarrow O + O_2 \qquad \lambda < 320 \text{ nm} \qquad (3)$$

Jačina veze u ozonu je slabija u usporedbi s vezom u molekuli kisika, te se fotoliza ozona (3) odvija pri nižoj energiji. Drugi dio se raspada u sudaru s atomom kisika[16] :

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

Fotolitički vijek molekule ozona na tim visinama je oko deset minuta. Međutim, taj vijek nije ukupni vijek jer jednom kada ozon fotodisocira, nastali atom kisika može se brzo reformirati u ozon (2) stoga sama fotoliza ozona ne vodi do njegovog gubitka. Samo u reakciji (4) može se vidjeti stvarno uklanjanje ozona iz sustava.[7]

2.3.2.2. Troposferski ozon

U prethodnim poglavljima spomenuto je kako se ozon može podijeliti u dvije skupine: (dobar) stratosferski i (loš) troposferski. Troposferski ozon nastaje fotokemijskim procesima iz prirodnih i antropogenih izvora. U nižim razinama štetno djeluje na zdravlje ljudi posebno na respiratorni sustav. Glavna je komponenta gradskog smoga. Troposferski ozon ne nastaje izravnim emisijama iz izvora već interakcijom Sunčevog zračenja primarnih polutanata, hlapljivih ugljikovodika i dušikovih oksida najčešće oslobođenih iz motornih vozila te izgaranjem fosilnih goriva u raznim industrijskim postrojenjima.

Formiranje ozona u troposferi započinje nizom reakcija. Apsorpcijom Sunčeve energije, molekula dušikova (IV) oksida, NO_2, se fotolizira na NO i O. Tim raspadom započinje ciklus reakcija između NO, NO_2, O_2 i O_3.

$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$ $\lambda < 424$ nm (1)

Nastali atom kisika je vrlo reaktivan i reagira s molekulom kisika gdje se formira ozon:

$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ (2)

Ozon koji je nastao u reakciji (2) reagira s NO te ponovno nastaje NO_2.

$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$ (3)

Pretvorba dušikovog dioksida u ozon je u ravnoteži s povratnom reakcijom pretvorbe NO u NO_2 pri čemu dolazi do potrošnje ozona i kao posljedicu imamo zagrijavanje atmosfere zbog apsorpcije Sunčevog zračenja. Glavne odgovorne reakcije za onečišćenje zraka su reakcije dušikova (IV) oksida s peroksidnim radikalima gdje nastaju peroksidi i peroksiacilni nitrati i nitratni radikali.[27]

Tijekom noći NO_2 ne fotolizira već reagira s ozonom pri čemu nastaju reaktivni nitratni radikal, NO_2•.

$$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2 \quad (1)$$

NO_3 danju apsorbira Sunčevo zračenje,

$$NO_3 + h\nu \rightarrow NO + O_2$$

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

Dok noću se koncentracija NO približava nuli jer reagira s ozonom.[12]

Molekule dušikovog(IV) oksida mogu nizom fotokemijskih reakcija tvoriti sekundarne polutante peroksilne nitrate (RO_2NO_2) i peroksiacetil nitrate (PAN,$RCO(O_2)NO_2$). PAN nastaje sljedećim reakcijama.[32,33]

$$CH_3CHO + OH\bullet \rightarrow CH_3CO + H_2O \quad (3)$$

$$CH_3CO + O_2 \rightarrow CH_3C(O)O_2 \quad (4)$$

$$CH_3C(O)O_2 + NO_2 \rightarrow CH_3CO(O_2)NO_2 \quad (5)$$

PAN se termički razgrađuje pa vrijeme njegovog života u atmosferi ovisi o temperaturi (pri 298 K iznosi od oko 30 minuta do nekoliko mjeseci na temperaturama u višim slojevima troposfere). Zahvaljujući tome PAN je spremnik dušikovih oksida u troposferi te može biti transportiran na velike udaljenosti.

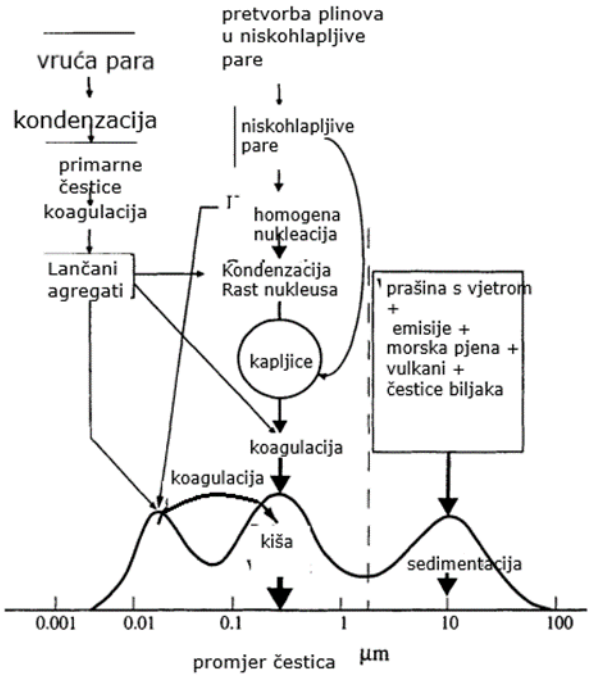
Sve veće koncentracije dušikovih oksida, hlapljivih ugljikovodika te lebdećih čestica oslobođenih najčešće ljudskom djelatnošću uzrokuju sve veće koncentracije ozona u troposferi koji značajno utječe na kvalitetu života.

2.3.3. Lebdeće čestice

Lebdeće čestice ili PM čestice (engl. *Particulate Matter*) jedan su od pokazatelja onečišćenja zraka koje se naveliko prate i mjere zadnja dva desetljeća. Lebdeće čestice se definiraju kao složena mješavina ekstremno sitnih čestica i kapljica tekućina. Do sada je brojnim istraživanjima na području Europe utvrđeno da su PM čestice sačinjene od hlapljivih organskih spojeva, nitrata, sulfata, sitnih čestica metala te čestica prašine.[18] Prema aerodinamičnim promjerima dijele se u tri skupine PM_{10}, $PM_{2.5}$, $PM_{0.1}$. Lebdeće čestice najčešće nastaju tijekom različitih procesa kao što su izgaranja, isparavanja i kondenzacija, a na njihovu koncentraciju u pojedinom području mogu utjecati brzina i smjer vjetra.[19] Veličina čestica izravno je povezana s njihovim potencijalnim uzrokovanjima zdravstvenih problema. Danas se zabrinutost pokazuje za čestice promjera 10 μm i manjih, jer su to čestice koje prolaze kroz grlo i nos te ulaze u pluća što može rezultirati ozbiljnim zdravstvenim problemima. [17]

Razlikujemo primarne čestice koje su direktnom emisijom iz izvora emitirane u atmosferu te sekundarne čestice nastale u atmosferi kao produkt reakcija primarnih čestica. Čestice u atmosferi nastaju iz prirodnih izvora kao što su prašina koja se prenosi vjetrom, morska voda, vulkani te od antropogenih aktivnosti poput izgaranja fosilnih goriva, posljedica su sve većeg razvoja cestovnog prometa. Lebdeće čestice se iz atmosfere mogu ukloniti pomoću dva mehanizma: taloženje na Zemljinoj površini (suho taloženje) i ugradnja u kapljice oblaka tijekom stvaranja oborina (mokro taloženje). Budući da mokro i suho taloženje dovodi do relativno kratkog vijeka boravka u troposferi i zbog zemljopisne raspodjele izvora čestica, troposferske aerosoli uvelike variraju u koncentraciji i sastavu na Zemlji.[7] Prema radu autora S.Han, H. Bian i Y. Feng iz 2010. godine, dokazano je kako čestice aerosola imaju utjecaj na koncentracije ozona u atmosferi. Povećanjem koncentracija lebdećih čestica u zraku povećava se koncentracija ozona jer dolazi do brojnih kemijskih reakcija uz prisutnost Sunčeve energije pri čemu nastaje ozon.[37]

Sastav lebdećih čestica također ovisi i o godišnjem dobu, meteorološkim parametrima te o veličini čestica. Upravo spomenuta veličina čestica jedan je važnijih parametara kada su u pitanju lebdeće čestice. Veličina uvjetuje gibanje, ponašanje i životni vijek same čestice.



Slika 2.2.3.1. Shematski prikaz stvaranja i rasprostiranja PM čestica u atmosferi prema njihovom aerodinamičnom promjeru.[7]

2.4. Zakonske regulative i granične vrijednosti kvalitete zraka

U Republici Hrvatskoj prema odredbama donesenim u skladu s regulativama Europske unije, Ministarstvo zaštite okoliša i energetike donosi "Pravilnik o praćenju kvalitete zraka" (NN 79/2017). U članku 1. donesene su odredbe o graničnim i ciljanim vrijednostima za pojedine onečišćujuće tvari u zraku kao i dugoročni ciljevi za prizemni ozon u zraku.

Navedene propisane odredbe graničnih i tolerantnih vrijednosti odnose se na: sumporov dioksid (SO_2), dušikove okside (NO_x), dušikov dioksid (NO_2), ugljikov monoksid (CO), frakcije lebdećih čestica po veličini PM_{10} i $PM_{2.5}$, olovo (Pb), kadmij (Cd), arsen (As), nikal (Ni) i benzo(a)piren u PM_{10}, ukupnu plinovitu živu (Hg), benzen, sumporovodik (H_2S), amonijak (NH_3), metanal (formaldehid), merkaptane, ukupnu taložnu tvar (UTT), sadržaj olova, kadmija, arsena, nikla, žive, talija i benzo(a)pirena u UTT, prizemni ozon.[22]

Tablica 2. Granične vrijednosti koncentracija onečišćujućih tvari u zraku obzirom na zaštitu zdravlja ljudi.[20]

Onečišćujuća tvar	**Vrijeme usrednjavanja**	**Granična vrijednost (GV)**	**Učestalost dozvoljenih prekoračenja**
Dušikov dioksid (NO_2)	1 h	200 $\mu g/m^3$	GV ne smije biti prekoračena više od 18 puta tijekom kalendarske godine
	Kalendarska godina	40 $\mu g/m^3$	-
PM_{10}	24h	50 $\mu g/m^3$	GV ne smije biti prekoračena više od 35 puta tijekom kalendarske godine
$PM_{2.5}$	Kalendarska godina	25 $\mu g/m^3$	-

Tablica 3. Ciljne vrijednosti za prizemni ozon.[20]

Cilj	**Vrijeme usrednjavanja**	**Ciljna vrijednost**
Zaštita zdravlja ljudi	Najniža dnevna osmosatna vrijednost	120 $\mu g/m^3$ ne smije biti prekoračena više od 25 dana u kalendarskoj godini usrednjeno na tri godine
Zaštita vegetacije	Od svibnja do srpnja	AOT40 (izračunato na temelju jednosatnih vrijednosti) 18 000 $\mu g/m^3h$ kao prosjek pet godina

3. Obrada rezultata mjerenja

3.1. Regresijska i korelacijska analiza

Regresijska i korelacijska analiza su matematičke analize podataka kojima je zajedničko proučavanje odnosa između dva ili više promatranih varijabli. Nadalje, može se zaključiti da korelacijska analiza utvrđuje postojanje veze između promatranih varijabli (parametara), njen oblik, smjer i jačinu neovisno o uzročno-posljedičnoj prirodi veze. Nasuprot tome, regresijska analiza utvrđuje analitički oblik veza između zavise i nezavisne varijable.

Korelacijska se analiza provodi kroz prikazivanje dijagrama raspršenosti na kojem se može vidjeti raspodjela točaka u koordinativnom sustavu te zaključiti jesu li varijable u korelaciji i ako jesu je li ta korelacija pozitivna ili negativna. Pokazatelj jakosti i smjera dviju pojava je Pearsonov korelacijski koeficijent.

$$r = \frac{\sum_{i=1}^{n}\left((x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\right)}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^{n}(y_i - \bar{y})^2}} \qquad (1)$$

Koeficijent korelacije *r*, vidljiv u izrazu (1) pomaže pri utvrđivanju jakosti veze između dvije varijable. Vrijednosti koeficijenta korelacije se kreću od -1 do +1 gdje vrijednosti od 0 do -1 označavaju negativnu korelaciju odnosno rast vrijednosti jedne varijable i pad vrijednosti druge. Vrijednosti u rasponu od 0 do +1 označavaju pozitivnu korelaciju odnosno sukladan rast obje varijable. Korelacijska metoda upotrjebljena u ovom radu je korelacija ranga ili Spearmanov koeficijent korelacije (r_s). Spearmanov koeficijent korelacije se koristi za mjerenje povezanosti između promatranih pojava kada njihov odnos nije linearan, odnosno kada nije moguće primijeniti Pearsonov korelacijski koeficijent. Vrijednosti dviju varijabli se rangiraju po veličini, a povezanost njihovih rangova se mjeri Spearmanovim koeficijentom korelacije ranga:

$$r_s = 1 - \frac{6\Sigma d^2}{n^3 - n} \qquad (2)$$

U slučaju $r_s = 0$, može se zaključiti da nema povezanosti između promatranih pojava.

Regresijska analiza je matematičko-statistički postupak kojim se utvrđuje ovisnost između varijabli te ona predstavlja jednu od najčešće korištenih statističkih metoda. Drugi naziv za regresiju je interpolacija. U razvoju regresijske analize, najveći utjecaj kroz povijest ostavili su Carl Friedrich Gauss, Francis Galton, Karl Pearson i George Udny Yule. Zavisna i nezavisna varijabla se međusobno razlikuju. Zavisna varijabla je varijabla čiji se varijabilitet objašnjava putem nezavisnih varijabli. Nezavisne (prediktorske) varijable su varijable na temelju kojih se objašnjava varijabilitet zavisne varijable.[23]Jednostavnije rečeno, neovisna varijabla je varijabla čiju vrijednost određuje osoba koja provodi pokus, dok nasuprot nje, ovisna varijabla je varijabla čije vrijednosti ovise o vrijednosti neovisne varijable. Regresijski model ima tri osnovna elementa: jednadžbu, hipotezu i uzročne pretpostavke.[24] Model koji sadrži jednu zavisnu i jednu nezavisnu varijablu naziva se modelom jednostavne regresije, a model s dvije ili više nezavisnih varijabli model višestruke regresije. Regresijska i korelacijska analiza provode se na osnovi stvarnih vrijednosti (varijabli).[25]

Model jednostavne linearne regresije glasi:

$$Y = a + bX + u \qquad (3)$$

Gdje je: X- nezavisna varijabla, Y- zavisna varijabla, u – rezidualna odstupanja, a ,b – parametri

Do procjene parametara a i b se dolazi metodom najmanjih kvadrata te uvrštavanjem podataka u jednadžbu se dobiva jednadžba pravca. Specifičan pokazatelj valjanosti regresije je standardna devijacija pomoću koje se dobiva uvid u točnost računa.

3.2. Klaster analiza

Klaster analiza (engl. *Cluster Analysis*, CA) predstavlja statističku metodu za utvrđivanje relativno homogenih grupa objekata. Može se koristiti u različitim granama znanosti. Ova metoda pojedine podatke, osobe ili pojave kategorizira po njihovoj sličnosti odnosno različitosti prema određenim mjernim obilježjima. Provođenjem klaster analize rezultati se dobivaju u obliku klastera ili grožđa. Termin klaster dolazi od engleske riječi „*cluster"* što u prijevodu znači grozd ili "skupiti na hrpu". Klaster analizom moguće je pojednostaviti opažanje na način da se svojstva pojedinačnih objekata

zamjene općim svojstvom klastera kojem objekti pripadaju. Koncept udaljenosti odnosno sličnosti blizak je mnogim statističkim tehnikama. Mjera udaljenosti pokazuje sličnost između dva objekta.[2]

3.3. Analiza glavnih komponenti

Postoje brojni načini statističkih obrada podataka a jedan od njih je analiza glavnih komponenti ili PCA analiza (engl. *Principal Components Analysis,* PCA). PCA analiza bavi se tumačenjem strukture matrice varijanca i kovarijanca skupa izvornih varijabli pomoću malog broja njihovih linearnih kombinacija. Osnovni ciljevi ove analize su redukcija podataka i interpretacija. Analiza glavnih komponenti otkriva povezanost između varijabli i na taj način omogućuje interpretaciju podataka do kojih se inače ne bi došlo. Ova metoda se često koristi u atmosferskoj kemiji za proučavanje odnosa i značajnosti brojnih varijabli koje mogu ovisiti jedna o drugoj ili biti potpuno neovisne, ali su složeno vezane. Ulazni podatci za analizu glavnih komponenti čine *p* varijabli i *n* opažaja i imaju oblik matrice *p* x *n*. Cilj ove analize je kreiranje p linearnih kombinacija izvornih varijabli koje nazivamo glavne komponente.[26] Podatci dobiveni mjerenjem uvrštavaju se u matricu *x* te se linearnom kombinacijom komponenata smanji broj povezanih podataka. Važno u ovoj analizi su izlazni podatci, pri čemu dobivamo jednostavniju podjelu, najčešće s dvije ili tri glavne komponente na temelju kojih se dolazi do zaključaka. Korelacija i važnost varijabli u ovoj analizi je određena iz baze podataka.

$$PC_i = l_{ji}x_1 + l_{2i}x_2 + \ldots + l_{ni}x_n$$

gdje je PC_i glavna komponenta, a l_{ji} podaci promatrane varijable x_j.

Završni, izlazni skup podataka prikazuje se u koordinatnom sustavu iz kojeg se vrlo lako može uočiti povezanost glavnih komponenti.[27]

4. EKSPERIMENTANI DIO

4.1. Opis mjerne postaje

Jadransko more i obala se može podijeliti na tri dijela: Sjeverni, Srednji i Južni Jadran. Južni Jadran specifičan je po tome što broji mnogo više sunčanih sati od ostalih dijelova što je zanimljivo s obzirom na činjenicu da koncentracije ozona i ostalih štetnih polutanata dosežu najviše koncentracije upravo pri takvim uvjetima. Na području Južnog Jadrana je grad Dubrovnik u čijoj blizini je smještena mjerna postaja Žarkovica. Ovo područje također karakteriziraju specifične geološke osobine, povoljni meteorološki uvjeti te veliki broj turista u ljetnim mjesecima. Zbog svih navedenih karakteristika, ova mjerna postaja je interesantna lokacija za praćenje atmosferskih polutanata.

Mjerna postaja Žarkovica smještena je u blizini grada Dubrovnika, 315 metara nadmorske visine na brdu Bosanka. Nalazi se na 42°38'40.91" sjeverne geografske širine i 18°7'21.40" istočne geografske duljine. Područje na kojem se nalazi je ruralno, a u odnosu na izvor emisija mjerna postaja Žarkovica je pozadinska.

Polutanti čije se koncentracije mjere i bilježe se su: ozon, dušikovi oksidi NO_x, lebdeće čestice $PM_{2.5}$ i PM_{10}. Dobiveni validirani podatci satnih prosjeka mjerenih koncentracija preuzeti su sa stranice *HAOP, Hrvatska agencija za prirodu i okoliš.* Meteorološki podatci dobiveni su od Državnog hidrometeorološkog zavoda.



Slika 4.1.1. Mjerna postaja Žarkovica.[2]

4.2. Mjerenje koncentracija polutanata

Za mjerenje koncentracije dušikovih oksida u zraku, na mjernoj postaji Žarkovica koristi se Teledyne API 200E s kemiluminescentnim NO_x analizatorom. Ovaj uređaj radi na principu kemiluminiscencije: molekula NO_2 u povišenom energetskom stanju emitira elektromagnetsko zračenje. Fotomultiplikatori služe za kvantificiranje količine fotona proizvedenih u kemijskoj reakciji. Određivanje koncentracije dušikovog dioksida (NO_2) počinje s pretvorbom dušikovog dioksida u dušikov oksid. Nakon pretvorbe NO_2 u NO, mjeri se koncentracija NO i njena vrijednost se oduzima od vrijednosti koncentracije NO_x te se dobije vrijednost koncentracije NO_2.[28]

Ozon se mjeri spektrofotometrijskim ozonometrom Teledyne API 400E UV koji radi na principu apsorpcije UV zračenja. Ovaj mjerni uređaj mjeri niske koncentracije ozona u zraku metodom temeljenoj na Beer-Lamberotovom zakonu. Koncentracije se bilježe svake minute a izlazni signali se spremaju u sakupljač podataka.[29]

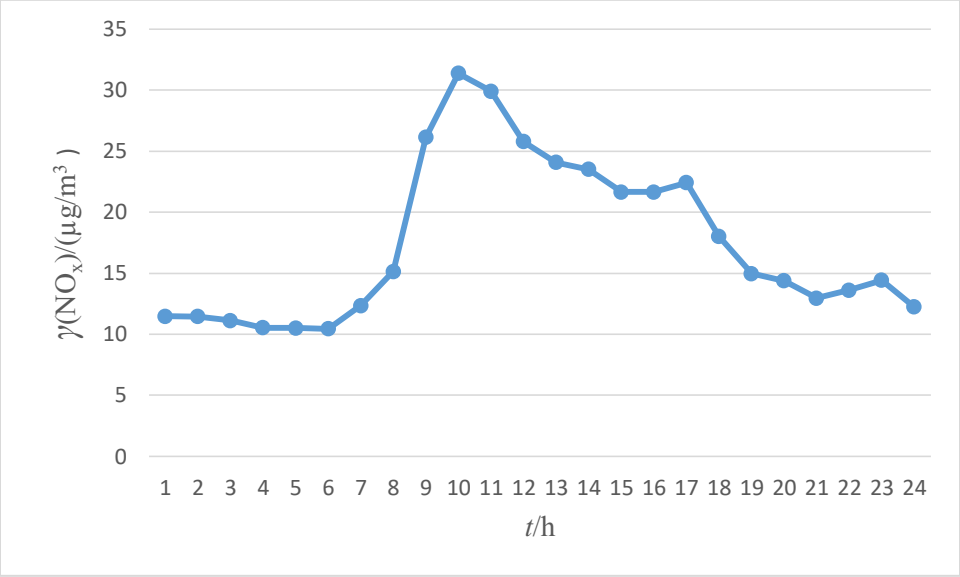
Za mjerenje koncentracija lebdećih čestica PM_{10} i $PM_{2.5}$ koristi se GRIMM model EDM 180. Ovaj uređaj radi na principu kontinuiranog mjerenja koncentracija masa lebdećih čestica istovremeno prikupljajući meteorološke podatke. Metoda mjerenja koristi se raspršenjem svijetla ili laserskom spektroskopijom.[30] Prilikom svih mjerenja usvojen je međunarodni postupak kalibracije instrumenata za mjerenje pojedinih polutanata.

Svi prikupljeni podatci obrađuju se u računalnim programima, u ovom slučaju u programu Excel, a za analizu dobivenih podataka koriste se programi Origin i Statistica.

5. Rezultati i rasprava

5.1. Mjerene koncentracije dušikovih oksida, NO_x

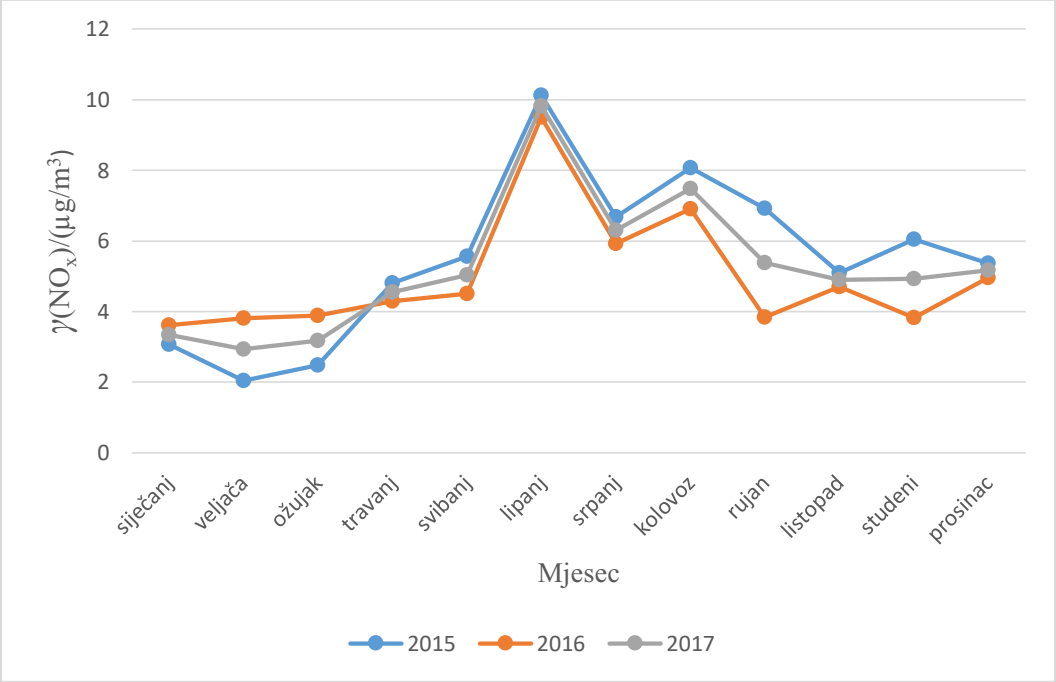
Izmjerene koncentracije dušikovih oksida na području mjerne postaje Žarkovica nedaleko od turističkog grada Dubrovnika, preračunate su u satne i godišnje prosjeke. Nakon obrade i analize podatci su prikazani grafički.



Slika 5.1.1. Prosječne dnevne koncentracije dušikovih oksida za mjernu postaju Žarkovica od 2015. do 2017. godine.

Slika 5.1.1. prikazuje dnevni hod prosječnih satnih koncentracija dušikovih oksida za mjernu postaju Žarkovica u razdoblju od 2015. do 2017. godine. Uočava se noćni minimum te podnevni maksimum. U podnevnim satima, u razdoblju od 11 – 12 sati vrijednosti dosežu svoj maksimum jer je to vrijeme kada su predviđene najveće prometne gužve te su koncentracije polutanata najviše kao posljedica ispušnih plinova iz automobila i ostalih prometala. Najveće vrijednosti su oko 11

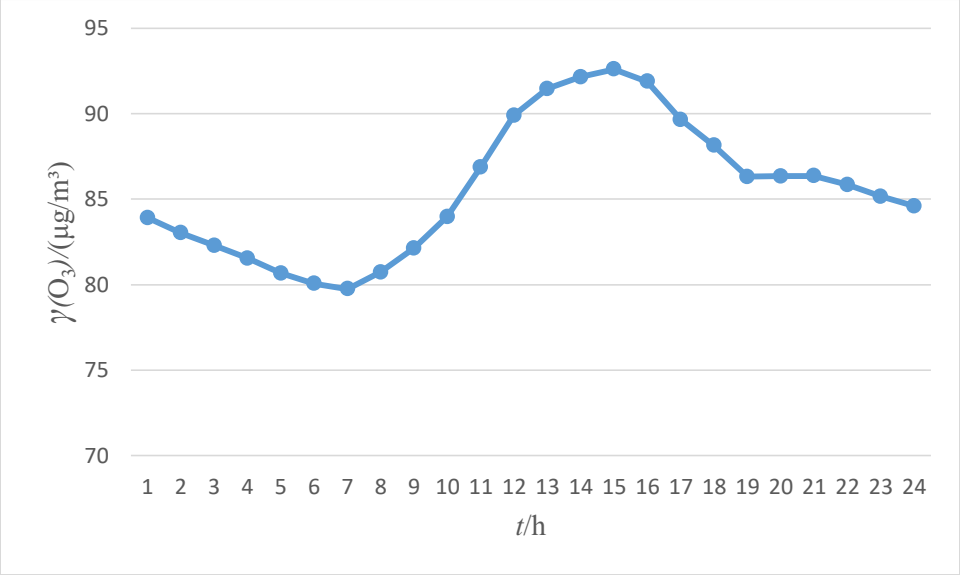
sati gdje koncentracija dušikovih oksida iznosi približno 32 $\mu g/m^3$ NO_x. U podnevnim satima koncentracije su niže jer se dušikovi oksidi troše u fotokemijskim reakcijama pri čemu nastaje ozon. Najniže vrijednosti uočavaju se u noćnim satima zbog odsustva Sunčeve energije te zatim lagani porast u ranojutarnjim satima što se također može pripisati povećanom automobilskom prometu u gradu.



Slika 5.1.2. Prosječne koncentracije dušikovih oksida NO_x po mjesecima za mjernu postaju Žarkovica od 2015. do 2017. godine.

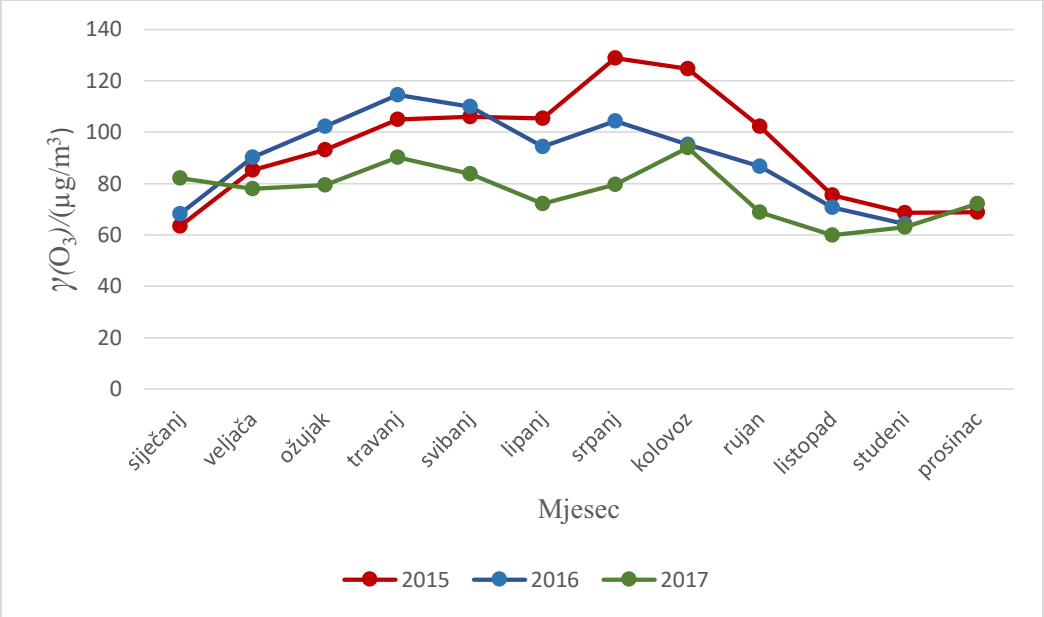
Na slici 5.1.2. može se vidjeti kako su koncentracije dušikovih oksida najviše početkom ljetnih mjeseci. Nagli skok se uočava na prijelazu iz mjeseca svibanj u lipanj. To se može pripisati početku ljetne sezone jer je Dubrovnik jedan od turistički najposjećenijih gradova u Republici Hrvatskoj, posebno u ljetnim mjesecima. Povećane koncentracije ljudi, vozila, brodova te blizina zračne luke Cavtat pridonose većem stupnju nastajanja i emisije štetnih polutanata, u ovom slučaju dušikovih oksida. Tijekom zimskih mjeseci kada je niža temperatura zraka i insolacija te niska koncentracija vodene pare u zraku, smanjena je i razina dušikovih oksida.[36]

5.2. Mjerene koncentracije ozona, O_3



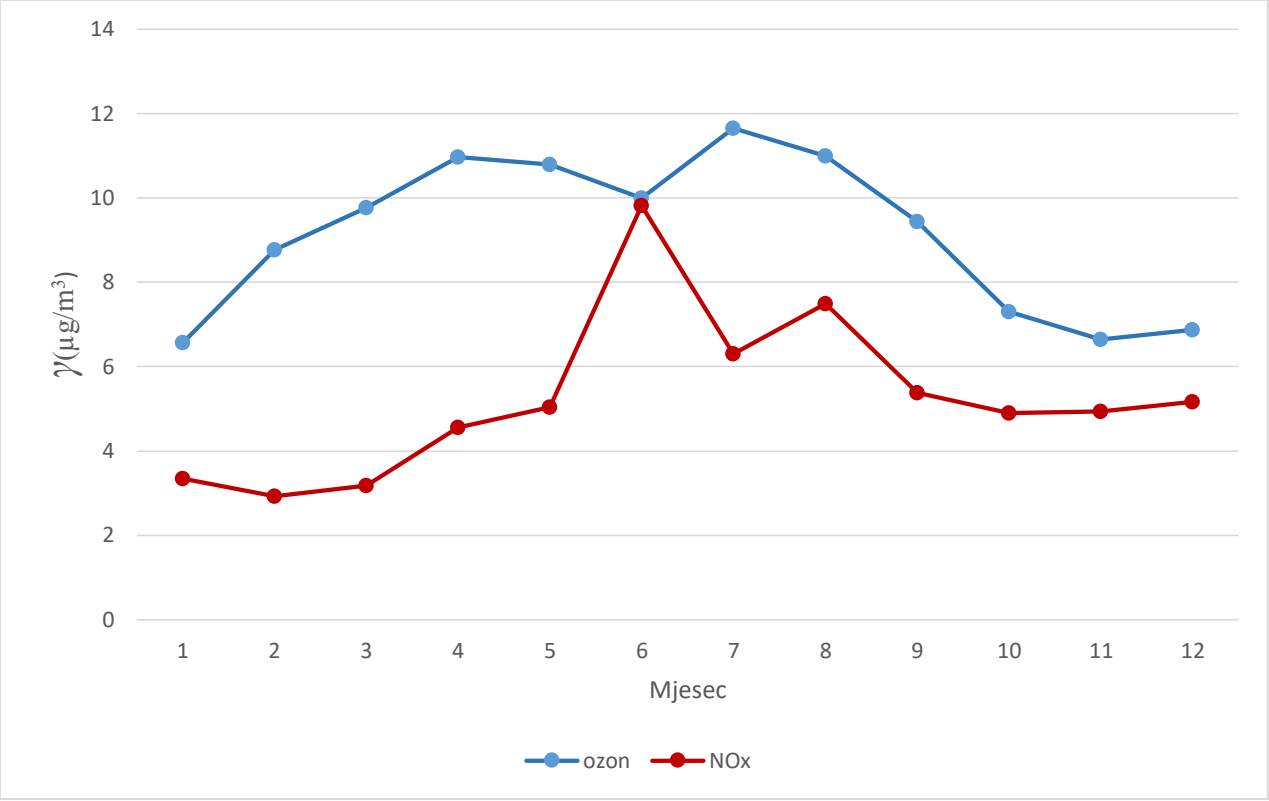
Slika 5.2.1. Prosječne dnevne koncentracije ozona za mjernu postaju Žarkovica od 2015. do 2017. godine.

Na slici 5.2.1. dnevnog hoda koncentracije ozona za razdoblje od 2015. do 2017. godine vidljiv je jutarnji minimum te poslijepodnevni maksimum. Najveća prosječna vrijednost ozona je u 15 h za sve tri promatrane godine. Prosječne satne vrijednosti za ozon ne bi smjele prekoračiti vrijednost od 110 $\mu g/m^3$ više od sedam puta tijekom kalendarske godine. Visokim koncentracijama ozona u poslijepodnevnim satima može bit uzrok intenzivno Sunčevo zračenje što pogoduje fotokemijskim reakcijama nastajanja ozona. Jutarnji minimum je posljedica razaranja ozona, odnosno u noćnim satima te rano jutarnjim satima dolazi do fotolitičke degradacije ozona tijekom noći pri čemu se stvaraju dušikovi oksidi.



Slika 5.2.2. Prosječne koncentracije ozona po mjesecima za mjernu postaju Žarkovica u razdoblju od 2015. do 2017. godine.

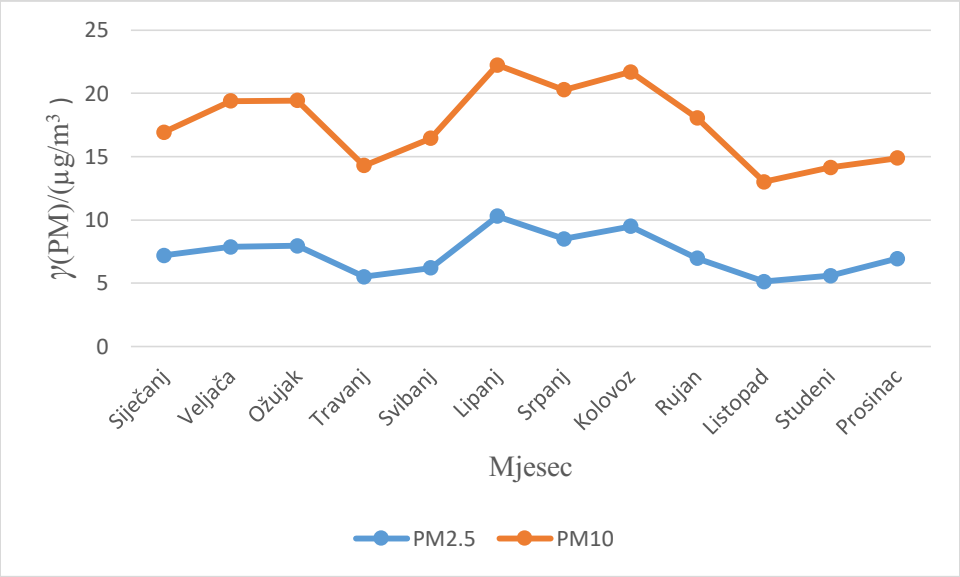
Iz slike 5.2.2. može se vidjeti godišnji hod ozona po mjesecima za sve tri promatrane godine. Uspoređujući vrijednosti iz 2017.godine s vrijednostima prethodne dvije godine mogu se uočiti mala odstupanja. Najveće vrijednosti 2017. zabilježene su u mjesecu kolovozu s vrijednošću od oko 90 $\mu g/m^3$ što je u odnosu na prethodne dvije godine niža vrijednost. Tijekom 2015. i 2016. godine najveće vrijednosti prosječnih mjesečnih koncentracija ozona su tijekom srpnja. Prosječne mjesečne koncentracije ozona za sve tri promatrane godine pokazuju porast koncentracija ozona u travnju te ljetni maksimum i zimski minimum. Razlog povišenih proljetnih koncentracija ozona može biti izmjena zraka između stratosfere i troposfere ili akumuliranje peroksiacetil nitrata, PAN tijekom zimskih mjeseci koji pridonosi produkciji ozona tijekom proljetnih mjeseci. Tijekom ljetnih mjeseci je očekivani maksimum koncentracija ozona u zraku.



Slika 5.2.3. Usporedba koncentracija dušikovih oksida i ozona za mjernu postaju Žarkovica od 2015. do 2017. godine.

Na slici 5.2.3. se može vidjeti odnos prosječnih koncentracija dušikovih oksida s ozon tijekom sve tri kalendarske godine. Može se uočiti da se koncentracije ozona i NO_x odnose inverzno. Poznato je da dušikovi oksidi imaju bitnu ulogu u nastajanju ozona te također i sam geografski položaj. Dubrovnik kao urbano središte i velika turistička destinacija posebice u ljetnim mjesecima bilježi veliki broj posjetitelja, a promet u pomorskim i zračnim lukama postaje koncentriraniji. Svi navedeni čimbenici znatno utječu na povišenje koncentracija polutanata. Dušikov(II) oksid reagira s ozonom pri čemu nastaje dušikov(IV) oksid, te na taj način može doći do smanjenja koncentracije ozona što se može vidjeti u ovom grafičkom prikazu. Gledano na dnevnom hodu satnih prosjeka, reakcije razgradnje ozona u kojim sudjeluju dušikovi oksidi uzrokuju noćne i jutarnje minimume.

5.3. Mjerene koncentracija lebdećih čestica



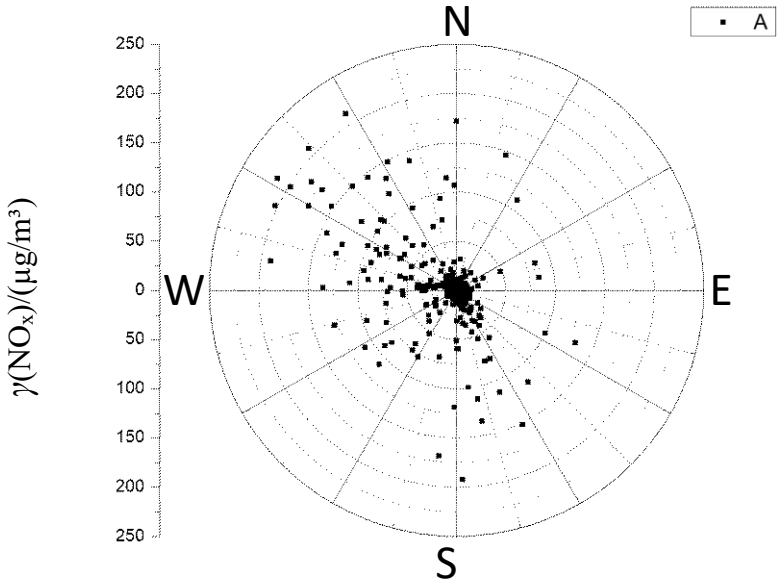
Slika 5.3.1. Prosječne koncentracije lebdećih čestica za mjernu postaju Žarkovica od 2015. do 2017. godine.

Na slici 5.3.1. mogu se vidjeti koncentracije lebdećih čestica u razdoblju od 2015. – 2017. godine. Vrijednosti lebdećih čestica promjera 2,5 μm, $PM_{2.5}$, kreću se oko 12 μg/m^3, a PM_{10} doseže maksimalnu vrijednost od oko 23 μg/m^3. Gornja granična vrijednost za lebdeće čestice ($PM_{2.5}$) iznosi 25 μg/m3 te za PM_{10} 30 μg/m^3 i ne smije biti prekoračena više od sedam puta u kalendarskoj godini. Prekoračene vrijednosti bi upućivale na veći stupanj onečišćenja koji bi mogao biti posljedica djelovanja različitih faktora. Prikazani godišnji hod daje na uvid pri kojim mjesecima su koncentracije lebdećih čestica najviše. Najviše vrijednosti izmjerene su u ljetnim mjesecima, od lipnja do rujna. Sve je to posljedica velike turističke posjećenosti u gradu Dubrovniku. Može se uočiti kako koncentracije lebdećih čestica rastu krajem godine, u zimskom periodu, a to se objašnjava činjenicom da je u tom periodu veća upotreba motornih vozila te kućnih ložišta-sagorijevanje biomasa i fosilnih goriva.

5.4. Koncentracije polutanata i meteorološki parametri

Kako bi se mjerenja koncentracija štetnih polutanta mogla što bolje objasniti, važno je pratiti i meteorološke parametre koji mogu značajno utjecati na rezultate. Podatci meteoroloških parametara: temperatura zraka (*T*/°C), tlak zraka (*p*/hPa), relativna vlažnost zraka (*Rh*/%), brzina vjetra (*BV*/(km/h)) i smjer vjetra (*SV*/°) dobiveni su od *Državnog hidrometeorološkog zavoda.*

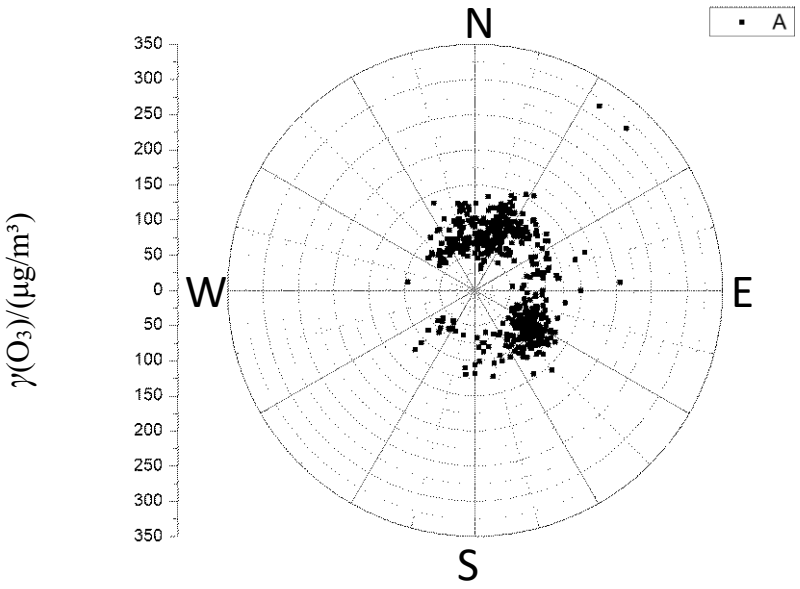
U ovom diplomskom radu proučavan je utjecaj smjera vjetra na koncentracije dušikovih oksida, lebdećih čestica i ozona za mjernu postaju Žarkovica. Rezultati su prikazani u obliku polarnog dijagrama.



Slika 5.4.1. Ovisnost koncentracije NO_x o smjeru vjetra za mjernu postaju Žarkovica u razdoblju od 2015. – 2017. godine.

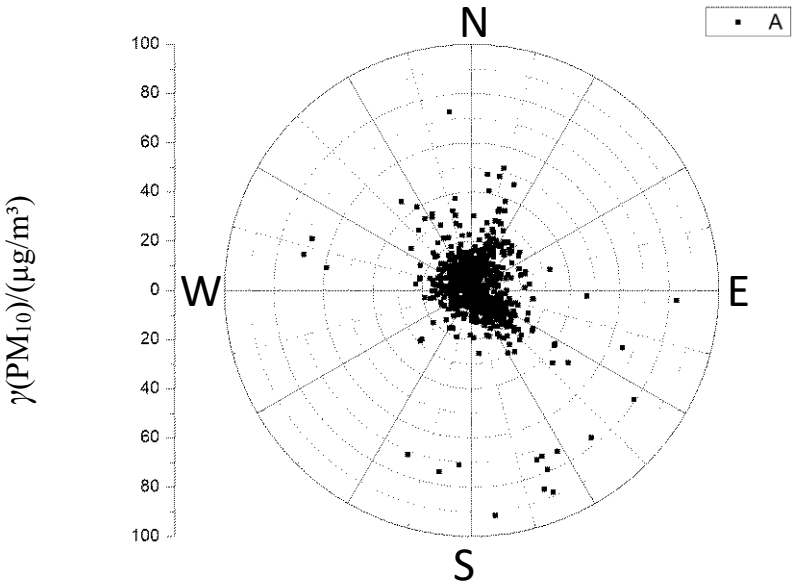
Na temelju prikazane slike 5.4.1. može se vidjeti kako najviše koncentracije dušikovih oksida dolaze sa sjeverozapadne strane i nešto manje s jugoistočne. Na jugoistočnoj strani onečišćenja mogu dolaziti od zračne luke Cavtat koja se nalazi u blizini te s magistralne ceste koja se pruža

uzduž cijele površine grada. Sjeverozapadno od mjerne postaje je sam grad Dubrovnik, koji je veliko turističko mjesto s velikom prometnom lukom Gruž u koju posebno u ljetnim mjesecima usidravaju veliki brodovi (kruzeri).

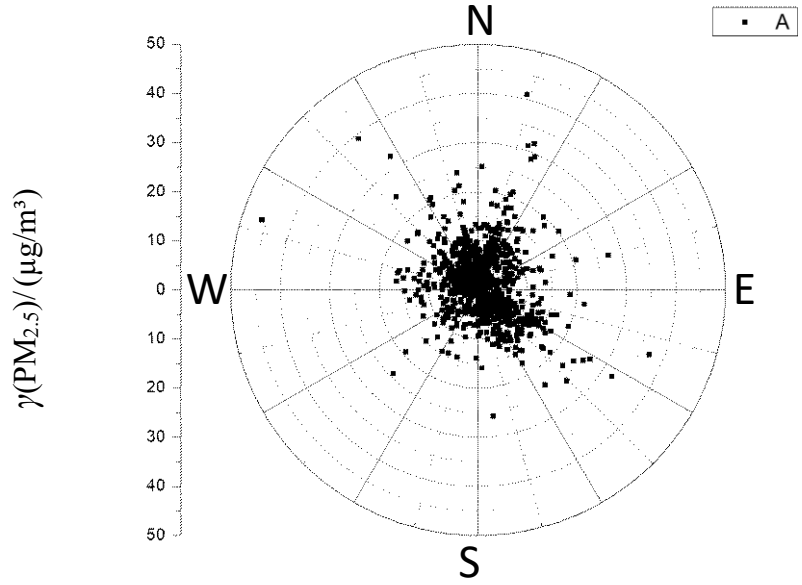


Slika 5.4.2. Ovisnost koncentracije ozona o smjeru vjetra za mjernu postaju Žarkovica u razdoblju od 2015. – 2017. godine.

Na slici 5.4.2. se može uočiti kako su visoke koncentracije ozona povezane sa sjeveroistočnim smjerom vjetra, a najčešće su povezane sa sjevernim i jugoistočnim smjerom vjetra. U sjeveroistočnom djelu prosječna koncentracija ozona povremeno doseže vrijednost od 300 $\mu g/m^3$. Razlike u povezanosti koncentracije ozona i smjera vjetra upućuju na veću fotokemijsku produkciju ozona iz sjevernog, sjeveroistočnog i jugoistočnog smjera. Na dobivene rezultate može utjecati blizina magistralne ceste, morski promet te blizina zračne luke Cavtat.



Slika 5.4.3. Ovisnost koncentracije lebdećih čestica (PM_{10}) o smjeru vjetra za mjernu postaju Žarkovica u razdoblju od 2015. – 2017. godine.



Slika 5.4.4. Ovisnost koncentracije lebdećih čestica ($PM_{2.5}$) o smjeru vjetra za mjernu postaju Žarkovica u razdoblju od 2015. – 2017. godine.

Na slikama 5.4.3. i 5.4.4. može se vidjeti prikaz ovisnosti koncentracija lebdećih čestica o smjeru vjetra za mjernu postaju Žarkovica za sve tri promatrane godine. Može se uočiti kako su veće koncentracije lebdećih čestica povezane sa sjeveroistočnim te jugoistočnim smjerovima vjetra, a najvjerojatnije nastaju u samom mjernom području. Onečišćenja možemo povezati s blizinom zračne luke Cavtat te automobilskim prometom s magistralne ceste.

Korelacijskom analizom moguće je odrediti međusobnu povezanost polutanata s meteorološkim parametrima. Promatrani parametri u ovom radu su temperatura zraka, tlak zraka, relativna vlažnost zraka te brzina i smjer vjetra.

Tablica 4. Korelacijski koeficijenti za prosječne koncentracije polutanata i temperature zraka (T), relativne vlažnosti (Rh), tlaka zraka (p), brzine vjetra (BV) i smjer vjetra (SV) za 2015., 2016. i 2017. godinu.

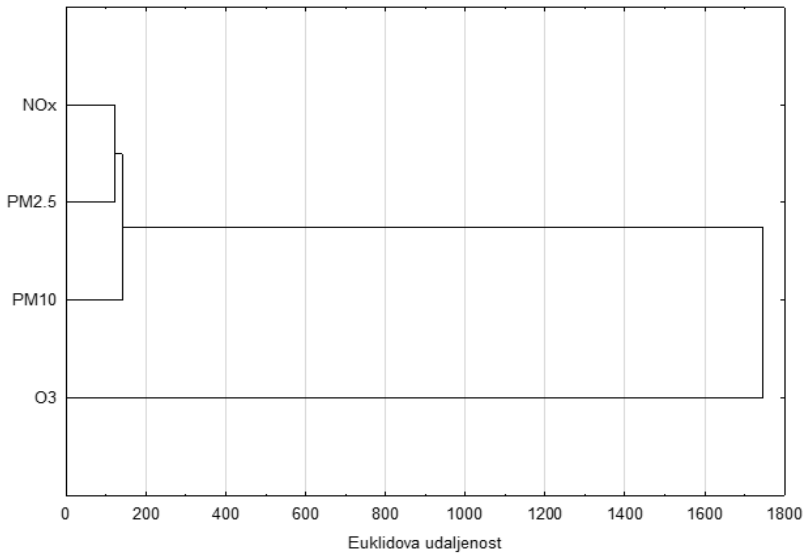
	Sr.vrijed.	St.dev	T	Rh	p	BV	SV	NOx	O_3	PM 2.5	PM 10
T	14,33	5,81	1,00	-0,31	-0,06	0,07	**-0,16**	**0,51**	**0,54**	**0,36**	**0,12**
Rh	73,50	21,20		1,00	-0,23	**-0,67**	**0,17**	**-0,25**	**-0,19**	**-0,19**	-0,06
p	1015,61	7,57			1,00	-0,09	**0,23**	**0,12**	**-0,12**	**0,17**	**0,29**
BV	11,90	9,93				1,00	**-0,18**	-0,01	-0,03	-0,08	**-0,15**
SV	129,93	117,59					1,00	-0,06	**-0,20**	-0,02	0,05
NOx	4,70	2,04						1,00	**0,16**	**0,33**	**0,23**
O_3	91,14	28,30							1,00	**0,24**	**0,11**
PM 2.5	12,16	8,73								1,00	**0,90**
PM 10	7,34	5,20									1,00

U prikazanoj tablici 4. su vrijednosti Spearmanovih korelacijskih koeficijenata. Iz navedenih vrijednosti može se zaključiti da su ozon i dušikovi oksidi u pozitivnoj korelaciji s temperaturom zraka, a u negativnoj korelaciji s relativnom vlažnošću, iako vrijednosti korelacije nisu značajne.

Tijekom ljetnih mjeseci Sunčevo zračenje je najintenzivnije pa time i temperature zraka, a upravo spomenute Sunčeve insolacije su bitne pri nastajanju ozona. U vrijeme zimskih mjeseci, odsutnost Sunčeve energije uvjetuje povišenu razinu vlage u zraku što za posljedicu ima smanjenje koncentracija ozona. Ostali promatrani parametri nemaju značajnijih utjecaja ili su iznenađujuće nižih vrijednosti što možemo pripisati geografskom položaju mjerne postaje te neispravnosti mjernog instrumenta u određenim mjesecima. Zbog neispravnosti mjernog uređaja u pojedinom razdoblju postoji mogućnost da su značajne vrijednosti izostavljene što izravno ima utjecaj na dobivene vrijednosti.

5.5. Klaster analiza

Prosječne dnevne koncentracije mjerenog ozona, dušikovih oksida i lebdećih čestica za sve tri promatrane godine korištene su za klaster analizu. Iz rezultata dobivenih klaster analizom može se utvrditi postoji li veza između praćenih polutanata. Grupiranje u ovoj analizi provodi se na temelju Euklidove udaljenosti.

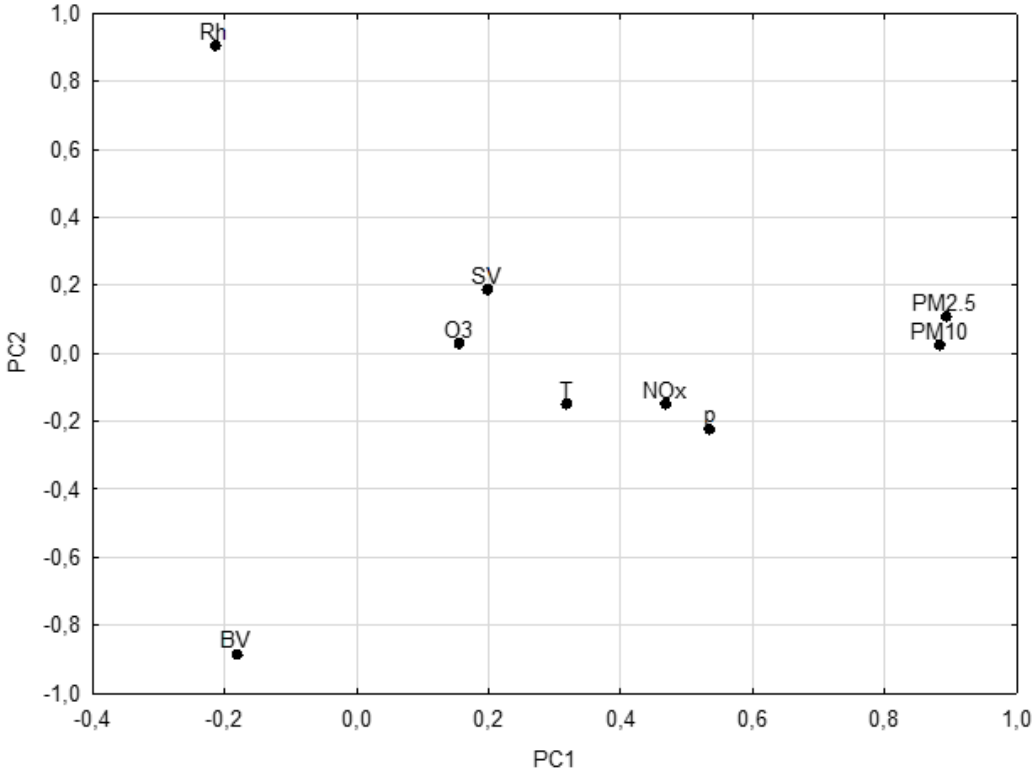


Slika 5.5.1. Dendrogram klaster analize zračnih polutanata i troposferskog ozona mjerenih u razdoblju od 2015. do 2017. godine.

Iz dendrograma dobivenog klaster analizom može se uočiti da postoji povezanost koncentracije izmjerenog ozona s mjerenim koncentracijama dušikovih oksida i PM čestica. Podatci su grupirani na osnovi Euklidove udaljenosti. Na dendrogramu (Slika 5.5.1.) može se vidjeti tri klastera. Prvi klaster čine NO_x i $PM_{2.5}$ koji su povezani s procesima izgaranja. U drugi klaster pripadaju lebdeće čestice PM_{10}, koje su kompleksna mješavina različitih spojeva, a u koje se ubrajaju nitrati, sulfati, organski spojevi, metali, sol, voda. Čestice PM_{10} najčešće se talože u blizini autocesta ili gradilišta, dok se promjerom manje čestice, $PM_{2.5}$ emitiraju tijekom šumskih požara, ali se mogu formirati i kada plinovi iz različitih vrsta prometa reagiraju u zraku. Prema radu R.Gehning i B. Buchmann, iz 2003. godine, postoji snažna poveznica između PM_{10} i $PM_{2.5}$ s korelacijom od 0,76. Također, naglašava se važnost lokacije s koje se podatci prikupljaju; izuzetak su mjesta blizu gradilišta ili industrije.[34] U trećem, najvećem klasteru je ozon, koji je povezan s ostalim klasterima. Ozon, sekundarni polutant nastaje nizom kemijskih reakcija iz primarnih polutanata, dušikovih oksida i hlapljivih ugljikovodika. Povezanost NO_x i PM čestica se može objasniti na temelju toga što su i NO_x i PM čestice podrijetlom iz dizelskih goriva.[35]

5.6. Analiza glavnih komponenata

Analiza glavnih komponenta, PCA se koristi prilikom generiranja velikog broja podataka te omogućuje promatranje povezanosti promatranih varijabli. Napravljena je PCA prosječnih dnevnih koncentracija promatranih zračnih polutanata (dušikovi oksidi, ozon, lebdeće čestice) i prosječnih dnevnih vrijednosti meteoroloških parametara (temperatura zraka, tlak zraka, relativna vlažnost zraka te brzina i smjer vjetra).



Slika 5.6.1. Dvodimenzionalni dijagram analize glavnih komponenti za Dubrovnik tijekom razdoblja od 2015. do 2017. godine.

Iz slike 5.6.1. vidljivo je da su prosječne dnevne koncentracije ozona visoko povezane sa smjerom vjetra i temperaturom zraka te s mjerenim dušikovim oksidima i tlakom zraka. Relativna vlaga i brzina vjetra negativno su korelirani s O_3 i NO_x, također i s PM česticama. Obzirom na negativnu korelaciju brzine vjetra i koncentracije ozona može se pretpostaviti kako ozon ne potječe iz dalekih izvora onečišćenja.

6. METODIČKI DIO

6.1. PRIPREMA ZA NASTAVNI SAT: Zrak i glavni sastojci zraka

Razred: 8.razred

Ime i prezime nastavnika: Ivana Žeravica

Predmet: Kemija

Nastavna cjelina/tema: Ugljik i spojevi ugljika

Nastavna jedinica: Kruženje ugljika u prirodi

Cilj: Objasniti proces fotosinteze i staničnog disanja kao najvažnije procese kruženja ugljika u prirodi. Na temelju stečenih saznanja o ugljiku i njegovim spojevima znati klasificirati ugljikov(IV) oksid kao stakleнički plin te povezati povećanu emisiju stakleničkih plinova s klimatskim promjenama.

Potrebna predznanja i vještine: PSE, kemijske formule ugljika i njegovih spojeva, definicija atmosfere, zrak i glavni sastojci zraka

Razrada postignuća (ishoda) i zadaci/aktivnosti za provjeru njihove usvojenosti

a) Izdvojiti postignuće/a iz PIP-a te razraditi ishode učenja.
b) Predložiti/planirati aktivnosti i/ili zadatke za provjeru njihove usvojenosti uporabom revidirane Bloomove taksonomije.

POSTIGNUĆA IZ PIP-A ***Preslikati odgovarajuća postignuća.***	***ISHODI UČENJA I POUČAVANJA*** *Jedno postignuće može biti razrađeno na jedan ili više ishoda.* *Pri razradi postignuća treba voditi računa da ishodi učenja budu u skladu s razinom postignuća te da ishodi učenja više razine podrazumijevaju usvojenost ishoda niže razine.*	***RAZINA ISHODA (prema Crooksu, 1988):*** *1. reprodukcija i literarno razumijevanje* *2. konceptualno razumijevanje i primjena* *3. rješavanje problema*	***PLANIRANI ZADACI/AKTIVNOSTI ZA PROVJERU USVOJENOSTI ISHODA UČENJA I POUČAVANJA*** *Potrebo navesti za svaki pojedini ishod.*	***OSTVARENOST PLANIRANIH ZADATAKA/AKTIVNOSTI ZA PROVJERU USVOJENOSTI ISHODA UČENJA I POUČAVANJA*** *Označiti + ili – pored planiranog ishoda učenja i poučavanja.*

		*UPISATI ODGOVARAJUĆI BROJ RAZINE ISHODA		
Objasniti proces fotosinteze i staničnog disanja	*Opisati proces fotosinteze i što nastaje kao produkt iste. Opisati proces staničnog disanja* *Prikazati jednadžbama jednostavne kemijske reakcije u procesu kruženja ugljika*	*R2* *R3* *R2*	*R2 Opisati proces fotosinteze i staničnog disanja. R3 Objasniti zašto su fotosinteza i stanično disanje važni procesi za stabilnost atmosfere R2 Jednadžbama prikazati procese fotosinteze i staničnog disanja*	
Definirati pojam efekta staklenika	*Navesti najvažnije stakleničke plinove* *Analizirati posljedice prouzročene globalnim zagrijavanjem*	*R1* *R3*	*R1 Navesti najvažnije stakleničke plinove?* *R3 Navesti i objasniti moguće posljedice prouzročene globalnim zagrijavanjem?*	
Interpretirati uzajamnu vezu između ljudskog faktora i klimatskih promjena na Zemlji	*Objasniti na koji način ljudski faktor utječe na klimatske promjene na Zemlji*	*R2*	*R2 Predložiti moguća rješenja za sprječavanje klimatskih promjena koje su potaknute od strane čovjeka*	

Tijek nastavnog sata

ETAPE NASTAVNOG SATA	Aktivnosti učitelja/nastavnika	Aktivnosti učenika	Sociološki oblici rada
Uvodni dio	Uvesti učenike u sat razgovorom i usmenim ispitivanjem o prethodno usvojenim saznanjima o zraku i sastavu zraka te ugljiku. Najaviti cilj nastavne jedinice.	-aktivno sudjelovanje u motivacijskom razgovoru -odgovaranje na pitanja	**Frontalni i rad** - razgovor
Središnji dio	-definirati zrak te navesti sastav zraka -objasniti proces fotosinteze te ga slikovito predočiti na ploči -objasniti važnost procesa fotosinteze za živi svijet -objasniti proces staničnog disanja -prikazati jednadžbama jednostavne kemijske reakcije kruženja ugljika u prirodi -definirati pojam efekt staklenika te navesti najvažnije stakleničke plinove - zajedno s učenicima analizirati moguće posljedice prouzročene globalnim zagrijavanjem -navesti učenike da predlože moguća rješenja za sprječavanje klimatskih promjena	-aktivno sudjelovanje u nastavi -razgovor -vođenje bilješki u bilježnice -samostalno zaključivanje -govor	**Frontalni i Individualni rad** -individualni -pisanje -razgovor

Završni dio	-usmeno ponavljanje naučenog gradiva -uputiti učenike u rješavanje radnog listića	-razgovor -odgovaranje na pitanja -pismeno odgovaranje na pitanja	**Frontalni i Individualni rad** **-** pisanje -odgovaranje na pitanja - razgovor

Materijalna priprema:

Udžbenik i radna bilježnica iz kemija za osmi razred osnovne škole odobreni od Ministarstva znanosti i obrazovanja, radni listić

Plan učeničkog zapisa:

Kruženje ugljika u prirodi

-tlo, fosilna goriva, živa i neživa priroda, oceani, atmosfera

-dva važna procesa u kruženju ugljika u prirodi : -fotosinteza

-stanično disanje

Fotosinteza je proces kojim biljke (klorofil) koristeći Sunčevu svjetlost uz pomoć ugljikova dioksida i vode proizvode šećer te oslobađaju kisik koji odlazi u atmosferu.

$6\ CO_2 + 6\ H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6\ O_2$

Ugljikov(IV) oksid + voda → šećer + kisik (uz Sunčevu svjetlost)

Rezultat: smanjenje koncentracija ugljikova dioksida i povećanje koncentracija kisika u atmosferi

Stanično disanje- obrnuti proces

-glukoza i kisik iz zraka zajedno izgaraju pri čemu nastaju ugljikov dioksid i voda, uz oslobađanje energije.

$C_6H_{12}O_6 + 6\ O_2 \rightarrow 6\ CO_2 + 6\ H_2O$

Efekt staklenika

Staklenički plinovi- vodena para, ugljikov dioksid, metan

Korištena metodička i stručna literatura za pripremu nastavnog sata:

R. Vladušić, M. Pernar, S. Šimičić : Kemija 8, Profil, Zagreb,2014. 45. – 47.

6.2. Primjer ranog listića – kruženje ugljika u prirodi

1. Gdje se sve može pronaći ugljik u prirodi?

_____

_____

2. Definiraj proces fotosinteze i prikaži ga jednadžbom.

_____

_____

3. Kako se naziva proces suprotan fotosintezi? Zaokruži slovo ispred točnog odgovora.

a) fotoliza b) stanično disanje c) difuzija

4. Navedi neke od posljedica globalnog zagrijavanja.

_____

_____

5. Objasni pojam „efekt staklenika“ te nabroji glavne predstavnike stakleničkih plinova.

_____

_____

6.3. Rješenja radnog listića

1. Gdje se sve može pronaći ugljik u prirodi?

Ugljik možemo pronaći u tlu, živom i neživom svijetu, oceanima i atmosferi.

2. Definiraj proces fotosinteze i prikaži ga jednadžbom.

Fotosinteza je proces kojim biljke iz ugljikovog dioksida i vode, koristeći energiju Sunčeve svjetlosti, proizvode glukozu i kisik.

$6\ CO_2 + 6\ H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6\ O_2$

3. Proces suprotan fotosintezi naziva se:

   Stanično disanje

4. Navedi neke od posljedica globalnog zagrijavanja.

   Neke od posljedica globalnog zagrijavanja su povećanje razine mora te ugrožavanje biljnih i životinjskih vrsta.

5. Objasni pojam „Efekt staklenika“ te nabroji glavne predstavnike stakleničkih plinova.

   Efekt staklenika možemo opisati kao neprestani rast temperature na Zemlji. Posljedice efekta staklenika se očituju kao klimatske promjene- promjena temperature, suša te poplave.
   Glavni predstavnici stakleničkih plinova su vodena para, ugljikov dioksid i metan.

7. Zaključak

Atmosferski polutanti su tvari koje imaju izrazito štetan učinak za ljudsko zdravlje te biljni i vodeni ekosustav. Podrijetlo njihova nastanka može biti iz prirodnih izvora kao što su vulkanske erupcije te aktivnosti nekih biljnih vrsta i mikroorganizama te kao posljedica ljudske aktivnosti. Postoje primarni atmosferski polutanti nastali direktnom emisijom iz izvora te oni sekundarni koji nastaju nizom kemijskih reakcija iz primarnih polutanata u atmosferi.

U razdoblju od 2015. – 2017. godine u mjernoj postaji Žarkovica (Dubrovnik), koja ima obilježja ruralne i pozadinske postaje, mjerene su koncentracije dušikovih oksida, ozona te lebdećih čestica. Dobiveni validirani podaci uspoređeni su s meteorološkim parametrima dobivenim iz DHMZ-a. Korišteni su satni prosjeci koncentracija polutanata mjerenih od 2015.-2017. godine. Koncentracije polutanata i meteorološki parametri korišteni su u klaster analizi i metodi analize glavnih komponenata.

Promatrajući dnevne vrijednosti tijekom godine mogu se uočiti razlike; zimi su koncentracije polutanata znatno niže u odnosu na ljetne zbog toga što je Dubrovnik prije svega turističko mjesto koje broji veliki broj posjetitelja te je povećan protok prijevoznih sredstava u tom razdoblju. Za ozon je karakterističan izraženi dnevni hod s visokim dnevnim vrijednostima koncentracije te niskim vrijednostima tijekom noći zbog odsustva Sunčeve insolacije. Uspoređujući sve tri godine, može se uočiti da su vrijednosti mjerenih koncentracija dušikovih oksida i ozona iz 2017. godine nešto niže od vrijednosti zabilježenih u 2015. i 2016. godini.

Podaci koji su podvrgnuti klaster analizi te analizi glavnih komponenata pokazali su međusobnu ovisnost između promatranih polutanta, te meteoroloških parametara i promatranih polutanta. Kao najveći klaster se pokazao ozon koji se povezuje sa svim polutantima. Nadalje, promatrani polutanti pokazuju pozitivnu korelaciju sa smjerom vjetra i temperaturom zraka te negativnu korelaciju s relativnom vlažnošću zraka i brzinom vjetra.

U metodičkom djelu diplomskog rada obrađena je nastavna jedinica „Kruženje ugljika u prirodi“. Obradom nastavne jedinice od učenika se očekuje da savladaju pojmove kao što atmosfera, fotosinteza i stanično disanje. Također, želi se razviti njihova svjesnost o globalnom zatopljenju i ostalim klimatskim i ekološkim problemima koji najčešće proizlaze kao posljedica ljudskog djelovanja.

8. Popis literature

[1] V. Grubišić, Ozon u atmosferi, polarne rupe i fotosmog, Geofizika, 1990,7, 95-106.

[2] K. Forgić, Analiza podataka o troposferskom ozonu u Nacionalnom parku Plitvička jezera Diplomski rad, Odjel za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Osijek, 2016.

[3] https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/Zrak.pdf (2.8.2019.)

[4] http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=4464 (2.8.2019.)

[5] https://sites.google.com/site/atmosferazemlje/home/troposfera/stratosfera (2.8.2019.)

[6] D. J. Jacob, Introduction to Atmospheric Chemistry, Princeton University Press, New Jersey, 1999.

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

[8] V. Butković, T.Cvitaš, L. Klasinc, Photochemical ozone in Mediterranean, Sci.Tot. Environ.99 (1990), 145–151.

[9] http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/n/spojevi.html (1.8.2019.)

[10]https://hr.thpanorama.com/articles/qumica/xidos-de-nitrgeno-nox-distintas-formulaciones-y-nomenclaturas.html (3.8.2019.)

[11] https://hr.yestherapyhelps.com/nitric-oxide-neurotransmitter-definition-and-functions-11644 (3.8.2019.)

[12] M. Abramović, Ozon i dušikovi oksidi u atmosferi, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko –tehnološki fakultet, Split, 2016, 6-7.

[13] D. Moller, Thetroposperic ozone problem, Arh. Hig. Rada. Toksikol. (2004) 55,11-23.

[14] http://geol.pmf.hr/~eprohic/02-Oneciscenje.atmosfere.i.globalno.zagrijavanje.pdf

(9.8.2019.)

[15] M. J. Molina, Role of chlorine in stratospheric chemistry, Pure Appl. Chem. 68 (1996), 1749-1756.

[16] M. Škobić, Analiza podataka o ozonu u graničnom sloju atmosfere otoka Visa, Završni rad, Odjel za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Osijek, 2015, 9-10.

[17] https://www3.epa.gov/region1/eco/uep/particulatematter.html (9.8.2019.)

[18] J.P. Putaund, R.Van Dingenen, A. Alastuey, H. Bauer, A European aerosol phenomenology – 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural , urban, and kerbside sites across Europe, Atmospheric Environment 44,(2009), 1308-1320.

[19] A. Barišić-Jaman, Analiza mjerenih koncetracija lebdećih čestica (PM_{10} i $PM_{2.5}$) u zaštićenim područjima Hrvatske, Diplomski rad, Sveučilište J.J.Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, 2016.

[20]http://www.haop.hr/sites/default/files/uploads/dokumenti/011_zrak/Izvjesca/Izvje%C5%A1%C4%87e_KZ_2017_final_za%20web.pdf (12.8.2019.)

[21] http://www.energetika-net.com/vijesti/zastita-okolisa/kako-ce-se-pratiti-kvaliteta-zraka-25194 (12.8.2019.)

[22] https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2012_10_117_2521.html (12.8.2019.)

[23] http://km.com.hr/wp-content/uploads/2018/04/11.-Regresijska-analiza.pdf (13.8.2019.)

[24] I. Lulić, Upotreba metode regresijske analize u riješavanju problema vezanih za inžinjersku praksu, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.

[25] http://www.unizd.hr/portals/4/nastavni_mat/2_godina/statistika/10_predavanje.pdf (12.8.2019)

[26] M.Pećina, Metode multivarijantne analize, Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet, Zagreb, 2006.

[27] R. Radić, Kvalitativna analiza fotokemijskog zagađenja u urbanim područjima Hrvatske, Diplomski rad, Sveučilište J.J.Strossmayera, Odjel za kemiju, Osijek, 2016.

[28] http://vrijeme.hr/kz/zrak.php?id=mjuredaji (13.8.2019.)

[29]http://www.teledyne-api.com/products/oxygen-compound-instruments/t400 (13.8.2019.)

[30] http://www.environment.lt/en/products/grimm (14.8.2019.)

[31] https://www.skolskiportal.hr/clanak/170-postanak-zemljine-atmosfere/ (3.8.2019.)

[32] 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.

[33] B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts, Jr., Tropospheric air pollution: ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic, hydrocarbons and particles, Science 276 (1997) 1045-1051.

[34] R. Gehring, B. Buchmann, Characterising seasonal variations and spatial distribution of ambient PM10 and PM2.5 concentrations based on long-term Swissmonitoring data, Atmospheric Environment 37, (2003), 2571- 2580.

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

[36] J.J. Yienger, A.A. Klonecki, H. Levy W.J. Moxim, G.R. Carmichael, An evaluation of chemistry's role in winter-spring ozone maximum found in the nothern midlatitude free troposphere, J. Geophys. Res. 104 (1999) 3655-3667.

[37] S. Han, H. Bian, Y. Feng, A. Liu, X. Li, F. Zeng, X. Zhang, Analysis of the relationship between O_3, NO, NO_2 in Tianjin, China, Aerosol and Air Quallity Research, (2011.), 128-139.

Slike:

[1]http://www.bioteka.hr/modules/lexikon/entry.php?entryID=302 (2.8.2019.)

[2] http://iszz.azo.hr/iskzl/postaja.html?id=264 (13.8.2019.)

[3] http://jadran.gfz.hr/pojmovnik_s.html (2.8.2019.)

9. Životopis

Ivana Žeravica

03. 03. 1995. **Tel**: +385 95 8637 444

J. J. Strossmayera 7A, 31431 Čepin **email**: Ivana.03@live.com

---

Obrazovanje:

- *2017-2019* Odjel za Kemiju na Sveučilištu J. J. Strossmayera u Osijeku, Diplomski studij kemija-nastavnički smjer
- *2013-2017* Odjel za Kemiju na Sveučilištu J. J. Strossmayera u Osijeku, Preddiplomski studij
- *2009-2013* Prirodoslovna gimnazija Ruđer Bošković, Osijek
- *2001-2009* Osnovna škola Miroslav Krleža, Čepin

Osobne vještine:

- Napredno poznavanje rada u MS OFFICE
- Engleski jezik