# Analiza podataka o ozonu u graničnom sloju atmosfere otoka Visa

**Škobić, Marija**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2015**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

*Permanent link / Trajna poveznica:* https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:892391

*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
Preddiplomski studij kemije

Marija Škobić

# Analiza podataka o ozonu u graničnom sloju atmosfere otoka Visa
# Analysis of data ozone in boundary layer atmosphere on the island Vis

Završni rad

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

Osijek, 2015.

SAŽETAK

Koncentracija ozona u stratosferi rezultat je dinamičke ravnoteže između kemijskih procesa nastajanja te procesa njegove razgradnje. Prisutnost ozona u nižim slojeva atmosfere (troposfera) u obliku je fotokemijskog smoga koji narušava zdravlje i smanjuje vidljivost. Najvažniji učinak na ultraljubičasto zračenje ima ozon, a danas antropogeni faktori dovode do znatnih promjena ozona koje se očituju u stvaranju ozonskih rupa i fotosmoga.

U ovom će se završnom radu analizirati uloga ozona u atmosferi, njegova obilježja prostorne raspodjele te godišnji hod. Na mjernoj postaji na otoku Visu (Hum) tijekom 2014. godine mjerena je koncentracija ozona. Mjerenje koncentracije ozona ima tipični godišnji hod s niskim zimskim vrijednostima i višim ljetnim vrijednostima zbog povećanog utjecaja Sunčevog zračenja koje sudjeluje u procesu stvaranja prizemnog ozona. Također, u dnevnom hodu koncentracije ozona izraženiji je jutarnji minimum i podnevni maksimum. Meteorološki parametri koji imaju najveći utjecaj na koncentraciju ozona su relativna vlažnosti i temperatura,  a brzina vjetra i smjer vjetra nemaju veći utjecaj.

Ključne riječi: ozon, stratosferski ozon, troposferski ozon, onečišćenje zraka

ABSTRACT

Concentration of ozone in the stratosphere is a result of a dynamic balance between chemical processes of its formation and its destruction. The presence of ozone in the lower atmosphere (troposphere) is manifested in the form of photochemical smog that has a bad influence on health and reduces visibility. Ozone has the most important effect on ultraviolet radiation, and anthropogenic factors have lead to significant changes in ozone level, which are manifested in creating ozone holes and photochemical smog. In this thesis the role of ozone in the atmosphere, its characteristics of spatial distribution and the annual mean will be analyzed. During 2014, concentration of ozone at the Measuring station on the island of Vis (Hum) was measured. Typical annual mean of ozone concentration has low values in winter and higher values in summer because of increased influence of solar radiation that participates in the formation of ground-level ozone. Also, daily mean of ozone concentration has more stressed morning minimum and midday maximum. Relative humidity and temperature are meteorological parameters which have a great impact on ozone concentration while wind speed and direction don't have a momentous impact on ozone concentration.

Key words: ozone, stratospheric ozone, tropospheric ozone, air pollution

SADRŽAJ

1.....
UVOD..... 5
2.....
PREGLED LITERATURE..... 6
2.1.....
Podjela atmosfere prema temperaturi..... 6
2.2.....
Atmosferski ozon..... 7
2.3.....
Stratosferski ozon..... 8
2.3.1.....
Utjecaj dušikovih oksida na ozon u stratosferi..... 10
2.3.2.....
Utjecaj $HO_x$ radikala na ozon u stratosferi..... 11
2.3.3.....
Problemi vezani za ozon u atmosferi..... 12
2.3.3.1.....
Ozonske rupe..... 12
2.3.3.2.....
Štetno djelovanje klorfluorugljika (CFC)..... 14
2.3.4.....
Posljedice smanjenja ozonskog sloja..... 15
2.3.4.1.....
Utjecaj na vodeni ekosustav..... 16
2.3.4.2.....
Učinak UV-B zračenja na čovjekovo zdravlje..... 16
2.4.....
Kemija troposfere..... 16
2.4.1.....
Proizvodnja hidroksilnih radikala u troposferi..... 17
2.4.2.....
Atmosferska kemija CO..... 17

2.4.3.....
Fotokemijski ciklus $NO_2$, NO i $O_3$..... 18
2.4.4.....
Atmosferska kemija metana..... 20
2.4.5.....
Utjecaj peroksiacil nitrata (PAN-a)..... 22
2.4.6.....
Utjecaj meteoroloških uvjeta na koncentraciju ozona u troposferi..... 22
2.4.7.....
Fotokemijsko zagađenje..... 23
3.....
EKSPERIMENTALNI DIO.....24
3.1.....
Postupak mjerenja koncentracije ozona..... 24
3.2.....
Opis mjerne postaje.....24
3.3.....
Sakupljanje i obrada podataka.....25
4.....
REZULTATI I RASPRAVA..... 26
4.1.....
Rezultati mjerenja koncentracije prizemnog ozona na otoku Visu.....26
4.2.....
Koncentracije ozona i meteorološki parametri.....28
5.....
ZAKLJUČAK..... 30
6.....
LITERATURA.....31

# 2. UVOD

Ozon je prirodni sastojak Zemljine atmosfere, on je plin koji se formira u atmosferi kada se spoje tri atoma kisika ($O_3$). U stratosferi nastaje nizom fotokemijskih reakcija iz kisika. On je u stratosferi „dobar“ jer nas štiti od štetnog ultraljubičastog zračenja, dok je u sloju bližem Zemlji štetan. U troposferi, ozon se stvara kemijskim reakcijama iz primarnih atmosferskih polutanata; dušikovih oksida i hlapljivih ugljikovodika uz prisutnost Sunčevog zračenja. Izvori dušikovih oksida i hlapljivih ugljikovodika su motorna vozila i industrija. Urbana područja imaju visoku razinu koncentracije ozona, ali osim urbanih i druga područja su pod utjecajem ozona zbog toga što vjetar raznosi dušikove okside. Često izlaganje visokim koncentracijama ozona izaziva štetne posljedice na životinjski i biljni svijet, ali i na čovjeka.

U ovom završnom radu, izneseni su rezultati mjerenja koncentracije prizemnog ozona na otoku Visu (Hum) za 2014. godinu. Također, uspoređena je koncentracija ozona s određenim meteorološkim parametrima (temperatura, vlažnost zraka, brzina i smjer vjetra) te na taj način utvrđena njihova povezanost.

# 3. PREGLED LITERATURE

## 3.1. Podjela atmosfere prema temperaturi

Zemljina atmosfera je plinoviti omotač koji je vezan uz planet gravitacijskom silom. Jedna od najčešćih podjela atmosfere je prema temperaturi na slojeve, što je prikazano na slici 2.1. Podjela atmosfere prema vertikalnoj promjeni temperature je na troposferu, stratosferu, mezosferu, termosferu i egzosferu. Najniži sloj atmosfere zove se troposfera, u njoj temperatura pada s visinom, a minimum ima u tropopauzi. Iznad tropopauze nalazi se stratosfera, u njoj temperatura raste s visinom i to sve do gornje granice, odnosno stratopauze, oko 50 km visine. Sunčeve zrake, vidljivo područje zračenja, prolaze kroz atmosferu i apsorbiraju se na površini Zemlje, odnosno vodi i kopnu. Zrak se dodirom s površinom zagrijava i zato je pri tlu topliji nego u visinama. Međutim, u visokim slojevima atmosfere dolazi do apsorpcije ultraljubičastog zračenja, ozon apsorbira UV zračenje, koje izaziva niz fotokemijskih reakcija te na taj način zagrijava atmosferu. To se odvija u području visina od 12 do 50 km zbog toga temperatura raste s visinom [1].

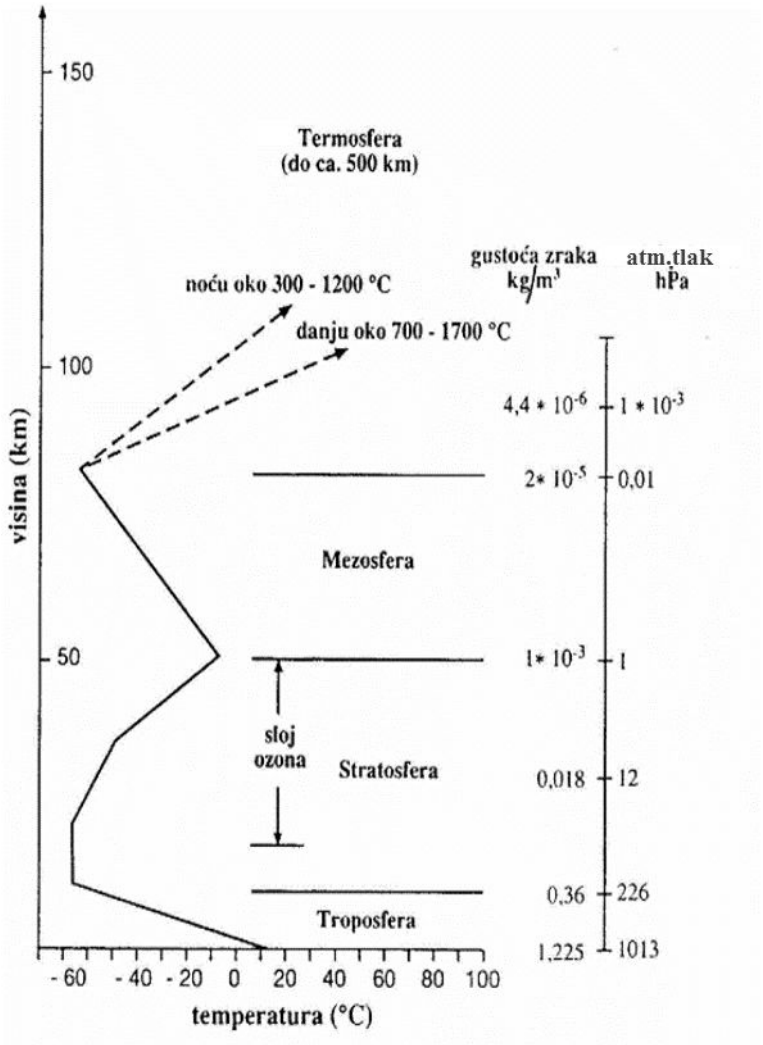
U troposferi je zrak hladniji i gušći zrak nalazi se iznad toplijeg te rjeđeg. U troposferi zbog toga dolazi do stalnog miješanja zraka te se u tom sloju odvijaju sve vremenske promjene. Tako se u tom sloju događa kondenzacija isparene vode, nastaju oblaci te padaju oborine. U troposferu ulaze različiti plinovi, neki prirodnim putem, a neki antropogenim djelovanjem na taj način se ona pročišćava zbog stalne izmjene [1].

Za razliku od troposfere, stratosfera je stabilan sloj s hladnijim i gušćim zrakom ispod toplijeg i rjeđeg. U ovom sloju su vertikalne izmjene vrlo spore. U stratosferi nema ispiranja oborinama, niti je česta vertikalna izmjena zbog toga čestice koje dolaze iz vulkanskih erupcija, padom meteora, letom nadzvučnih aviona, saharskih oluja te drugih izvora ostaju dugo vremena u stratosferi [1].

Mezosfera je sloj koji se nalazi iznad stratosfere i ispod termosfere. Temperatura u mezosferi pada s visinom, tako da gornja granica ili mezopauza je najhladniji dio na Zemlji. Zrak je razrijeđeniji u ovom sloju tako da je mogućnost nastanka molekulskih vrsta smanjena zbog male vjerojatnosti sudara. U mezosferi je manja koncentracija ozona jer je

ultraljubičasto zračenje dosta slabije, stoga nema raspadanja molekulskih vrsta koje bi mogle doprinijeti povećanju topline [1].

Termosfera se nalazi iznad mezosfere, a nalazi se na visini od oko 90 km do 500 km. U ovom sloju temperatura je izrazito visoka od oko 1500°C, međutim vrlo je niska gustoća plinova, stoga ovaj sloj gubi smisao [1].




Slika 2.1. Temperaturni profil atmosfere [7]

### 3.2. Atmosferski ozon

Ozon je reaktivni oksidans, plin koji je prirodno proizveden u Zemljinoj atmosferi. C. F. Schönbein je otkrio ozon sredinom 19. stoljeća. 1840. godine, on je zamijetio da prisutna čestica u atmosferi ima osebujan miris, nazvao ga je prema grčkoj riječi ozein, što bi značilo miris, prema svojstvenom mirisu, posebno nakon grmljavinskih oluja i munja. Spektroskopska istraživanja su krajem 19. stoljeća pokazala su da je ozon prisutan u većem

omjeru u gornjim slojevima atmosfere, nego u blizini tla [6]. Ozon je prirodni manjinski plin atmosfere, ali je vrlo značajan.

Ukupni sadržaj ozona u atmosferi je $3 \cdot 10^{13}$ kg, a to je 10 ppm volumnih udjela svih plinova u atmosferi. U stratosferi ga ima 90%, dok u troposferi 10%. Sloj koji je naročito bogat ozonom nalazi se na visinama između 20 i 50 km, a taj sloj zove se ozonosfera. Najvažniji regulator propusnosti atmosfere za ultraljubičasto zračenje je ozon. Apsorpcijski pojasevi ozona nalaze se u tri spektralna područja, a to su u ultraljubičastom dijelu spektra Hartleyev (200 do 300 nm), Hugginsov pojas (450 do 700 nm) te u vidljivom dijelu spektra Chappusiov (450 do 700 nm), a u infracrvenom dijelu spektra je bogato područje apsorpcije s većim brojem linija. Osim što je ozon važan u apsorpciji ultraljubičastog zračenja, ozon ima bitnu ulogu apsorpcije u infracrvenom dijelu spektra te na taj način sudjeluje u postizanju termičke ravnoteže u atmosferi. Obje uloge ozona imaju veliki značaj u stratosferi, koja se još naziva i ozonosfera, a karakterizirana je velikim porastom temperature s visinom [2].

Fotokemijska priroda ozona te vertikalni transport utječu na prostornu raspodjelu ozona. Maksimalne vrijednosti postižu se u visokim geografskim širinama, a minimalne na ekvatoru. Porastom geografske širine dolazi do izražaja godišnji hod ozona, on ima za umjerene širine maksimum u proljetnim mjesecima, dok je minimum u jesen [4].

### 3.3. Stratosferski ozon

Stratosferski ozonski sloj, nalazi se na oko 20 km iznad površine Zemlje, on štiti život na Zemlji tako da apsorbira ultraljubičasto zračenje od Sunca.

Chapman je predložio mehanizam nastajanja i nestajanja ozona. Energija veze molekule kisika iznosi 498 kJ/mol što odgovara energiji od 240 nm UV fotona, samo fotoni od 240 nm mogu fotolizirati molekulu kisika [3]. U stratosferi, ozon nastaje i nestaje fotokemijskim reakcijama čime je uspostavljena ravnoteža, a time je određena njegova vertikalna raspodjela, što je prikazano na slici 2.2. Fotolizom molekule kisika dobiju se 2 atoma kisika [5]:

$$O_2 + h\nu \rightarrow O + O \qquad \lambda < 240 \text{ nm} \qquad (1)$$

Atomi kisika su vrlo reaktivni, a njihovom reakcijom s molekulom kisika stvaraju ozon, a molekula M odvodi višak energije (M je neka molekula zraka, najčešće $N_2$ ili $O_2$) [5]:

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

Ozon koji je dobiven u reakciji (2) u sljedećoj reakciji (3) fotodisocira. Jačina veze u ozonu

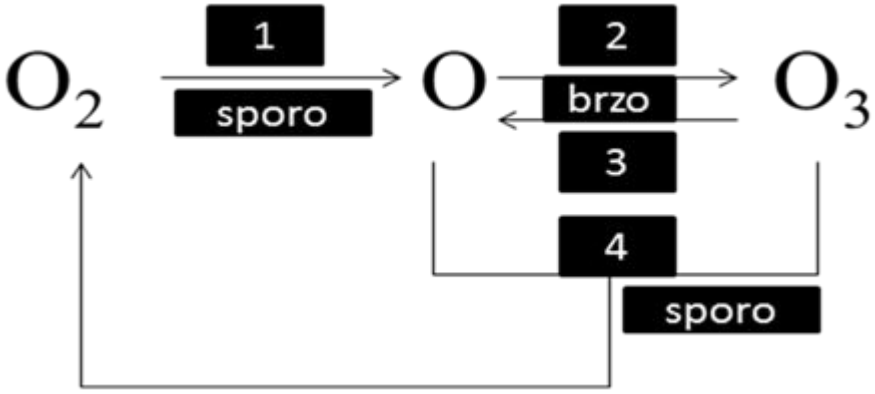
je slabija od onih kod molekule kisika te se fotoliza odvija s energijom koja je manja [5]:

$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O \quad \lambda < 320$ nm (3)

Drugi dio se raspada u sudaru s atomom kisika [5]:

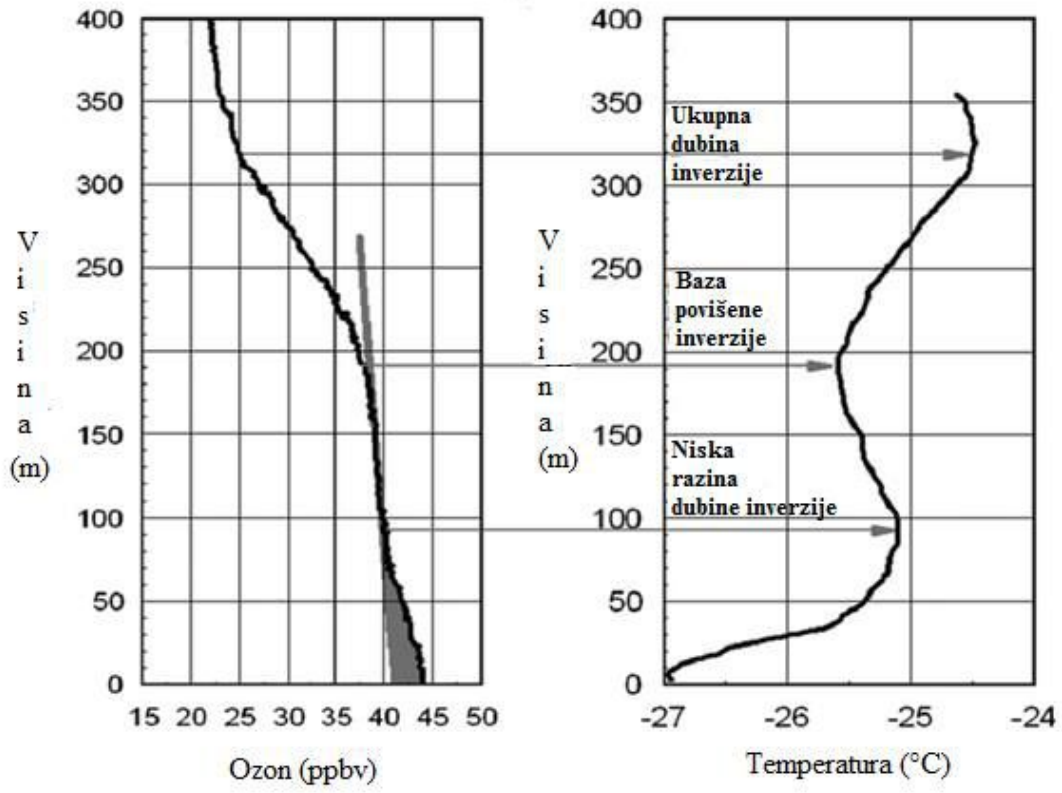
$O_3 + O \rightarrow 2O_2$ (4)

Prema reakciji (4) gdje atom kisika razara molekulu ozona odvija se vrlo sporo, a razlog tomu je što je velika koncentracija ozona u stratosferi [2].




Slika 2.2. Chapmanov mehanizam nastajanja i razgradnje ozona

Zanimljivo je to što je maksimum koncentracije ozona nalazi na manjim visinama te višim geografskim širinama zimi. Stvarna raspodjela ozona je u suprotnosti s fotokemijskom raspodjelom ozona jer bi se maksimum trebao očekivati u nižim geografskim širinama, na većim visinama te ljeti. Razlog tome je u vertikalni transport ozona u donjoj stratosferi. Tu vertikalnu cirkulaciju u stratosferi čine cirkulacijske ćelije velike skale uzrokovane razlikama u zagrijavanju te hlađenju, odnosno o primljenoj količini Sunčevog zračenja. Tako polarna područja u doba solsticija primaju najveću i najmanju količinu zračenja. Vertikalni transport se odvija unutar jedne ćelije, gdje se zrak diže visokim geografskim širinama ljetne hemisfere, vertikalno se premješta se spušta na visokim geografskim širinama zimske hemisfere. Najveća količina Sunčevog zračenja je u doba evkinocija te ju prima ekvatorijalno područje i tada vertikalni transport odvija od ekvatora prema polovima [2]. Vertikalna raspodjela ozona prikazana je na slici 2.3.




Slika 2.3. Vertikalni profil parcijalnog tlaka ozona [17]

### 3.3.1. Utjecaj dušikovih oksida na ozon u stratosferi

Nastanak većih količina dušikovih oksida u stratosferi razaraju ozon. Iz $NO_3$ apsorpcijom Sunčevog zračenja nastaju dušikovi oksidi, $NO_x$ (x=1,2) [2]:

$$NO_3 + h\nu \rightarrow NO_2 + O \qquad \lambda = 540 \text{ nm} \qquad (5)$$

$$NO_3 + h\nu \rightarrow NO + O_2 \qquad \lambda < 10000 \text{ nm} \qquad (6)$$

Što je jače Sunčevo zračenje to se više proizvodi NO i $NO_2$, a slijed reakcija koji slijedi utječe na neto učinak ozona, odnosno predstavlja katalitički ciklus za gubitak ozona [2, 5]:

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

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

$$\sum: O + O_3 \rightarrow 2O_2 \qquad (9)$$

### 3.3.2. Utjecaj $HO_x$ radikala na ozon u stratosferi

Krajem 1950-ih godina otkriven je katalitički ciklus koji je potaknut od oksidacije vodene pare koji je predstavljao značajno hladilo za ozon u stratosferi. Vodena para u stratosferu dolazi iz troposfere, ali također se može proizvesti unutar stratosfere oksidacijom metana. U stratosferi vodena para se oksidira s O ($^1$D) [3]:

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

Visoka energija od atoma O ($^1$D) su potrebni kako bi se savladala stabilnost molekule vode. Hidroksilni radikal koji je proizveden u prethodnoj reakciji (10) reagira s ozonom, ta reakcija stvara peroksidni radikal, $HO_2$ [3]:

$$OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2 \quad (11)$$

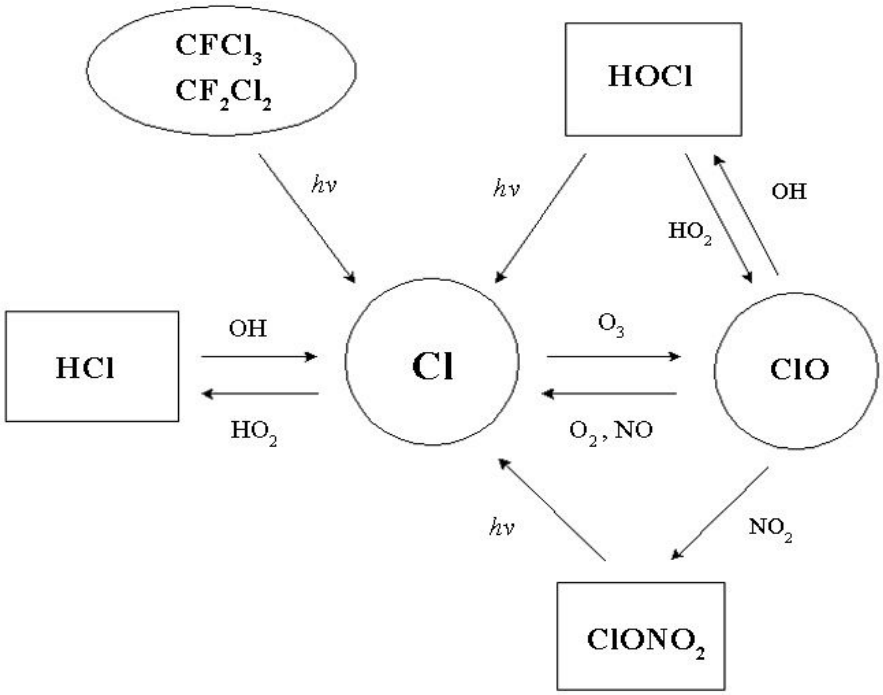
$$HO_2 + O_3 \rightarrow OH + 2O_2 \quad (12)$$

$$\sum: 2O_3 \rightarrow 3O_2 \quad (13)$$

U obitelj $HO_x$ pripadaju $HO_2$ i OH radikali. Slijed reakcija od (11) do (12) troše ozon, dok štede $HO_x$ i na taj način $HO_x$ djeluje kao katalizator za gubitak ozona. Tako velika proizvodnja $HO_x$ može dovesti do velikog gubitka molekula ozona. Završetak katalitičkog ciklusa zahtjeva gubitak $HO_x$, koja ide reakcijom [3]:

$$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2 \quad (14)$$

Važne su reakcije ozona s $NO_x$, $ClO_x$, i $HO_x$ jer se tako može odrediti prirodna ravnoteža ozona, shematski prikaz reakcija je na slici 2.4.




Slika 2.4. Shematski prikaz stratosferskih reakcija. Shematski prikaz interakcija $ClO_x$, $NO_x$ i $HO_x$

### 3.3.3. Problemi vezani za ozon u atmosferi

Jedan od problema su ozonske rupe, odnosno smanjenje ozona u polarnoj stratosferi. Drugi problem je fotosmog, tj. povećanje volumnog udjela ozona u prizemnom zraku velikih urbanih područja. Uzročnik ovih problema je antropogena vrsta, a oba problema donose veliki broj štetnih posljedica.

#### 3.3.3.1. Ozonske rupe

Prvi put za postojanje ozonske rupe nad Antarktikom saznalo se 1985. godine, kada su znanstvenici britanske antarktičke ekspedicije objavili rezultate 30-godišnjih mjerenja ozona nad Halley-evim zaljevom na Antarktiku. Spektrofotometrija ozona provedena je i sa satelitom NIMBUS 7, a korišteni su i istraživački avioni kao pokretne laboratorije koju su letjeli u područje ozonske rupe da bi prikupili podatke o njenoj veličini, ali i o kemijskim reakcijama unutar nje. Taj pokus pokazao je proljetno smanjenje ozona nad južnim polom. U području visina od 12 do 20 km zamijećeno je smanjenje ozona ispod

područja maksimuma koncentracije. Smanjenje ozona dogodilo se tijekom godišnjeg ciklusa kada je zapravo trebalo biti njegovo povećanje [2].

Nakon 1985. godine kada su bili objavljeni rezultati britanske antarktičke ekspedicije da je smanjenje ozona iznad Antarktika i do 40% tada se krenulo intenzivnije istraživati ozonski sloj te ultraljubičasto zračenje iznad Arktika. Također, 1987. godine skup znanstvenika je u Čileu provodio projekt pod nazivom Airbone Ozone Experiment. Tada su rezultati isto upućivali na razrjeđenje ozonskog sloja. Razlozi koji su dani upućivali su na to da će se pojaviti ozonska rupa i nad Arktikom. Međutim, rezultati mjerenja nisu pokazali da ozonska rupa nad Arktikom već postoji, ali su ukazivala da su i tu stvoreni uvjeti za njeno nastajanje [4].
1991. godine istraživanja su počela i u Europi kampanjom za istraživanje smanjenja ozona iznad Arktika, EASOE (European Artic Stratospheric Ozone Experiment). Ta kampanja je pokušala upoznati procese smanjenja ozona te pokušala predvidjeti smanjenje ozona u budućnosti. Pokus EASOE završen je u ožujku 1992. godine, a rezultati su pokazali da je mogućnost smanjenja ozonskog sloja zbog kloridnih atoma u atmosferi [4]. Pokusi koji su trajali od 1994. do 1995. godine, koje je provodio SESAME (Second Europen Stratosphgeric Arctic and Mid-latitude Ozone Experiment). Oni su pokušali potvrditi rezultate pokusa od EASOE te bolje proučiti procese i veze između stratosferskog ozona u visokim i umjerenim širinama. Europska unija je početkom 1998. godine pokrenula treću kampanju za motrenje te istraživanje smanjenja ozona iznad Europe, pod nazivom THESEO (Third European Stratospheric Experiment on Ozone). Glavni naglasak je stavljen na istraživanje smanjenja ozona iznad naseljenih područja te istraživanja povezanosti procesa u umjerenim širinama sa smanjenjem ozona iznad Arktika [4].

Ozonske rupe rezultat su poremećaja stratosferske dinamike. Od ekvatora do polova dolazi do vertikalnog strujanja, tako umjesto da se zrak spusti nad polovima javlja se njegovo dizanje. Tako dignuti zrak u višoj stratosferi premješta se prema ekvatoru, a njega nadomjesti zrak troposfere siromašan ozonom. Zbog ovoga djelovanja dolazi do smanjenja ozona te proljetni pad temperature jer nema toplijeg zraka, koji je bogat ozonom, iz ekvatorijalne stratosfere.
Kod nas, u Hrvatskoj, za sada je istraživanje ozona ograničeno samo na troposferu. Istraživanje je počeo Institut Ruđer Bošković sredinom sedamdesetih godina u Zagrebu [11, 21] te na nekoliko mjesta na Jadranu [4, 12].

### 3.3.3.2. Štetno djelovanje klorfluorugljika (CFC)

1974. godine Mario Molina i Sherwood Rowland su istaknuli da na gubitak ozona utječu i klorfluorugljikovi spojevi [5]. Klorfluorugljici (Chlorofluorocarbon, CFC) su spojevi koji se sastoje kao što i samo ime govori od klora, fluora te ugljika. Njihova primjena je bila kao idealno rashladno sredstvo hladnjacima te rashladnim uređajima. Osim te primjene, oni se nalaze i u raspršivačima koji se često koriste u obliku sprejeva. Oni imaju široku primjenu jer su netoksični, vrlo stabilni te inertni u troposferi. Njihov dolazak u troposferu je difuzijom te vertikalnim transportom, a kroz diskontinuitete tropopauze ulaze u stratosferu i tamo ih cirkulacija donje stratosfere dalje raznosi. Međutim, oni su štetni na visinama oko 25 km, zbog toga što je tu ultraljubičasto zračenje dosta intenzivno te ima mogućnost razbijanja molekula klorfluorugljika i oslobodi se atom klora. CFC molekule su inertne u troposferi, stoga oni odlaze u stratosferu gdje fotoliziraju i stvara se Cl. Na primjer, za freon-12 reakcija je [3]:

$$CCl_2F_2 + h\nu \rightarrow CClF_2 + Cl \qquad \lambda < 230 \text{ nm} \qquad (15)$$

Cl radikali su uključeni u katalitički mehanizam gubitka ozona, koji uključuje ciklus Cl i ClO, odnosno oni pripadaju obitelji $ClO_x$. Mehanizam je vrlo sličan kao i kod $NO_x$ katalitičkog mehanizma.

Tako oslobođeni atom klora ide u reakciju s ozonom [3, 5] :

$$Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2 \qquad (16)$$

$$ClO + O \rightarrow Cl + O_2 \qquad (17)$$

$$\sum: O + O_3 \rightarrow 2O_2 \qquad (18)$$

Kada je koncentracija kluorfluorugljika velika, onda atom klora koji se oslobodi narušava ravnotežu ozona i ubrzava njegovu razgradnju na dvije molekule kisika (18). Kada aktivirani klor reagira s $NO_2$ ili $CH_4$ onda se on uklanja iz stratosfere. Primjer reakcije kada reagira s $NO_2$ je [3]:

$$ClO + NO_2 + M \rightarrow ClONO_2 + M \qquad (19)$$

$$Cl + NO_2 + M \rightarrow Cl\,NO_2 + M \qquad (20)$$

Kada klor reagira s metanom tada se klor veže na HCl:

$$Cl + CH_4 \rightarrow HCl + CH_3 \qquad (21)$$

U tim reakcijama, klor se sprema u „rezerve“ klora, a u njima ostaje sve dok se ne raspadnu zbog apsorpcije fotona ili primjerice sudarom s nekim molekulama. Koncentracija ClO nad Antarktikom 1986. godine bila je 1 ppb, a nad Arktikom 1989. godine 0,8 ppb. U područjima izvan kruga, koncentracija ClO je reda veličine 0,05 ppb što

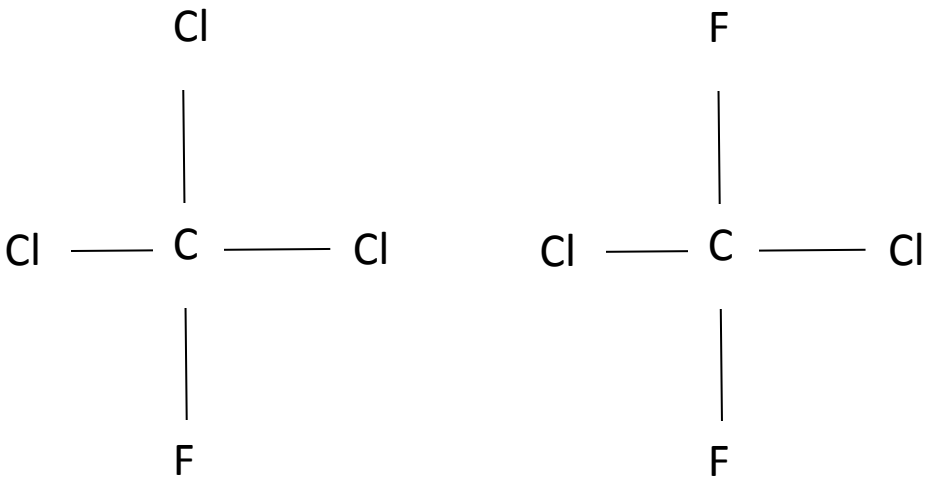
bi značilo da je koncentracija 1 do 2 reda veličine viša u područjima nađenih ili očekivanih ozonskih rupa [2].

Proces uklanjanja klora i broma iz atmosfere je vrlo spor, tako oni mogu boraviti u atmosferi i više desetaka godina te zbog toga mogu razgraditi oko 100000 molekula ozona. Te kemijske reakcije potpomažu i termodinamički učinci. Kao na primjer što je vrtlog, gotovo zatvorena zapadna stratosferska cjelina i polarni stratosferski oblaci (PSC, Polar Stratospheric Cloud) [6].

1987. Montrealski protokol je prvi međunarodni ugovor za kontrolu emisije klorfluorugljika štetnih za ozonski sloj [5].

### 3.3.4. Posljedice smanjena ozonskog sloja

Zbog smanjena ozonskog sloja povećava se količina štetnog ultraljubičastog zračenja koje dopire na površinu. Ultraljubičasto zračenje je vrlo štetno te može uništiti važne biološke strukture, poput DNA. To štetno zračenje posljedica je raznih tumora i lezija na koži. Također, njegov štetan utjecaj vidljiv je i na biljkama te vodenim ekosustavima [2]. Štetan utjecaj klorfluorugljika koji se emitira u atmosferu prijeti daljem stvaraju ozonskih rupa nad Arktikom. Vrijeme života freona-11 ($CCl_3F$) i freona-12 ($CCl_2F$) u troposferi je 10 do 20 godina, što bi značilo ako se zaustavi proizvodnja korištenja klorfluorugljika trebalo bi najmanje 20 godina da se uspostavi stanje koje je bilo prije narušavanja štete [2]. Strukture freona-11 i freona-12 prikazane su na slici 2.5.




Slika 2.5. Strukture freona-11 (lijevo) i freona-12 (desno)

#### 3.3.4.1. Utjecaj na vodeni ekosustav

Ekspedicija na Antarktiku osamdesetih godina otkrile su da je proljetno smanjenje ozona od 50% uzrokovalo smanjenje fotosintetskih reakcija za 25%. Fitoplanktona ima najviše u polarnim područjima, dok ih je najmanje u ekvatorijalnom području. Također, povećanje UV-B zračenja djeluje i na druge vodene sustave, kao na primjer na rakove i ribe, tako da oštećuje njihovu DNA koja je još u početnoj fazi [4, 22].
Prokariotski organizmi, poput cijanobakterija, iskorištavaju atmosferski dušik, ali UV-B zračenje smanjuje tu asimilaciju te na taj način uzrokuje smanjenje dušika u oceanima. Porast UV-B zračenja ima negativan učinak na biljni svijet jer smanjuje fotosintetsku aktivnost, visinu biljke, površinu lista, sadržaj lipida, a može i promijeniti kemijski sastav. Posljedica smanjenja fotosintetske aktivnosti uzrokuje smanjenje hranjivih tvari te apsorpcije $CO_2$ iz zraka [4].

#### 3.3.4.2. Učinak UV-B zračenja na čovjekovo zdravlje

Ultraljubičasto zračenje potiče nastajanje raka kože tako što oštećuje DNA [22]. U sunčanim područjima, bliže ekvatoru, javlja se češće rak kože. Osim oštećenja kože, UV-B zračenje ima štetan utjecaj i na oko, a ono uključuje različita izbočenja oka, oštećenja rožnice, leće i mrežnice. Učinci UV-B zračenja uglavnom su ograničeni na oštećenja na koži, odnosno njezin epidermijski dio, zbog toga što nema većeg učinka prodiranja kroz kožu. Međutim, apsorbirano štetno UV-B zračenje utječe na slabljenje imunog sustava [2, 14].

### 3.4. Kemija troposfere

Troposfera se ponaša kao kemijski rezervoar koji se relativno razlikuje od stratosfere. Važno obilježje troposferske kemije je velika koncentracija vodene pare. Kao što stratosfera uključuje reakcije koje stvaraju te razaraju ozon, isto tako stvaranje i uklanjanje se događa i u troposferi. Difuzijom i vertikalnom izmjenom kroz diskontinuitete tropopauze ozon iz stratosfere dolazi u troposferu. Volumni udio ozona u čistoj troposferi (misli se na zrak u kojem nema u značajnim količinama primjesa antropogenog podrijetla) iznosi 30 ppb ($1ppb=10^{-9}$). Glavni ponor troposferskog ozona je tlo. Procesi koji se

događaju u troposferi prikazani su na slici 2.6. U čistoj troposferi postoje kemijske reakcije u kojima se ozon razgrađuje u zraku uz prisutnost vidljivog dijela spektra, ali poprilično je čista troposfera nereaktivna za ozon [2]. Proces nastajanja ozona iniciran je reakcijama hidroksilnih radikala s organskim molekulama. Većina direktne emisije dušikovih oksida u atmosferu je od NO. $NO_2$ nastaje u atmosferi pretvorbom iz NO.

U daljoj troposferi, nastajanje ozona se održava oksidacijom ugljikovog monoksida (CO) i metana ($CH_4$), svaka reakcija je s hidroksilnim radikalom. Utjecaj povećane koncentracije ozona pri tlu dovodi do smanjenja prinosa u poljoprivredi zbog toga što ozon utječe na procese fotosinteze te usporava rast biljaka [6].

### 3.4.1. Proizvodnja hidroksilnih radikala u troposferi

Ozon je prekursor za hidroksilne radikale, a nastaju tako da molekula ozona fotolizira pri valnim duljinama manjim od 319 nm i nastaje atom kisika, O ($^1$D), koji ulazi u reakciju s vodenom parom i tada se stvaraju 2 hidroksilna radikala [6]:

$$O_3 + h\nu \rightarrow O(^1D) + O_2 \quad (22)$$

$$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH \quad (23)$$

Također, atom kisika može reagirati s kisikom te na taj način obnoviti ozon [6]:

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \quad (24)$$

U nižim slojevima atmosfere prisutna je vodena para, vlažnost opada s visinom, a koncentracija ozona raste i koncentracija hidroksilnih radikala je ravnomjerno raspoređena s visinom [6].

### 3.4.2. Atmosferska kemija CO

Ugljični monoksid reagira s hidroksilnim radikalom koji je nastao u reakciji (23) [6]:

$$CO + OH \rightarrow CO_2 + H \quad (25)$$

Atom vodika reagira brzo s $O_2$ i tako nastaje peroksidni radikal, $HO_2$ [6]:

$$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M \quad (26)$$

Peroksidni radikal koji je nastao u reakciji (26) reagira s NO, tada se NO oksidira u $NO_2$ te se na taj način regenerira početni radikal OH iz reakcije (23) [6]:

$$HO_2 + NO \rightarrow NO_2 + OH \quad (27)$$

Ukupni ciklus oksidacije ugljikovog monoksida u atmosferi može se prikazati reakcijama [6]:

$CO + OH + O_2 \rightarrow CO_2 + HO_2$

$HO_2 + NO \rightarrow NO_2 + HO$

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

$O + O_2 \rightarrow O_3$

$\sum: CO + 2\ O_2 + h\nu \rightarrow CO_2 + O_3$ (28)

Peroksidni radikal može reagirati sa samim sobom i tako dati vodikov peroksid [6]:

$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$ (29)

Vodikov peroksid je privremeni rezervoar za $HO_x$ (OH i $HO_2$) [6]:

$H_2O_2 + h\nu \rightarrow OH + OH$ (30)

$H_2O_2 + OH \rightarrow HO_2 + H_2O$ (31)

U reakciji (30) se vraćaju 2 $HO_x$ vrste, gdje reakcija (31) 1 $HO_x$ daje $H_2O$.

### 3.4.3. Fotokemijski ciklus $NO_2$, NO i $O_3$

Za nastajanje ozona potrebna je Sunčeva energija. Kako je ozon toksičan za žive organizme ovaj ozon još se naziva i „loš ozon". Niz reakcija počinje kada molekula $NO_2$ apsorbira energiju svjetla te se raspada na NO i O. Tada počinje ciklus reakcija između $NO_2$ , NO, $O_3$ i $O_2$ [19] .

Ozon nastaje kao rezultat fotolize $NO_2$ pri valnim duljinama manjim od 424 nm [6]:

$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$ (32)

Atom kisika koji je nastao u reakciji (32) vrlo je reaktivan i reagira s molekulom kisika pri nastaje ozon [6]:

$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ (33)

Ozon koji je nastao u reakciji (33) reagira s NO i obnavlja $NO_2$ [6] :

$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$ (34)

U atmosferi gdje su prisutni samo dušikovi oksidi, $NO_x$, bez reaktivnih ugljikovodika, pretvorba $NO_2$ u ozon je u ravnoteži i s povratnom reakcijom pretvorbe NO u $NO_2$ pri čemu se troši nastali ozon, tako da je rezultat ciklusa određeno zagrijavanje atmosfere zbog

apsorpcije svjetla. Reaktivni ugljikovodici u zraku mogu napraviti pretvorbu NO u $NO_2$ bez prisutnosti ozona koji je inače potreban za tu reakciju [6].

Tijekom noći $NO_2$ ne fotolizira, već reagira s ozonom i daje reaktivni nitratni radikal, $NO_3^{\bullet}$. Nitratni radikal je jak oksidans čija je koncentracija noću relativno visoka. Reakcija koja daje nitratni radikal je:

$$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3^{\bullet} + O_2 \quad (35)$$

$NO_3$ danju vrlo brzo apsorbira sunčevo zračenje:

$$NO_3 + h\nu \rightarrow NO + O_2 \quad (\lambda < 700 \text{ nm}) \quad (36)$$

$$NO_3 + h\nu \rightarrow NO_2 + O \quad (\lambda < 580 \text{ nm}) \quad (37)$$

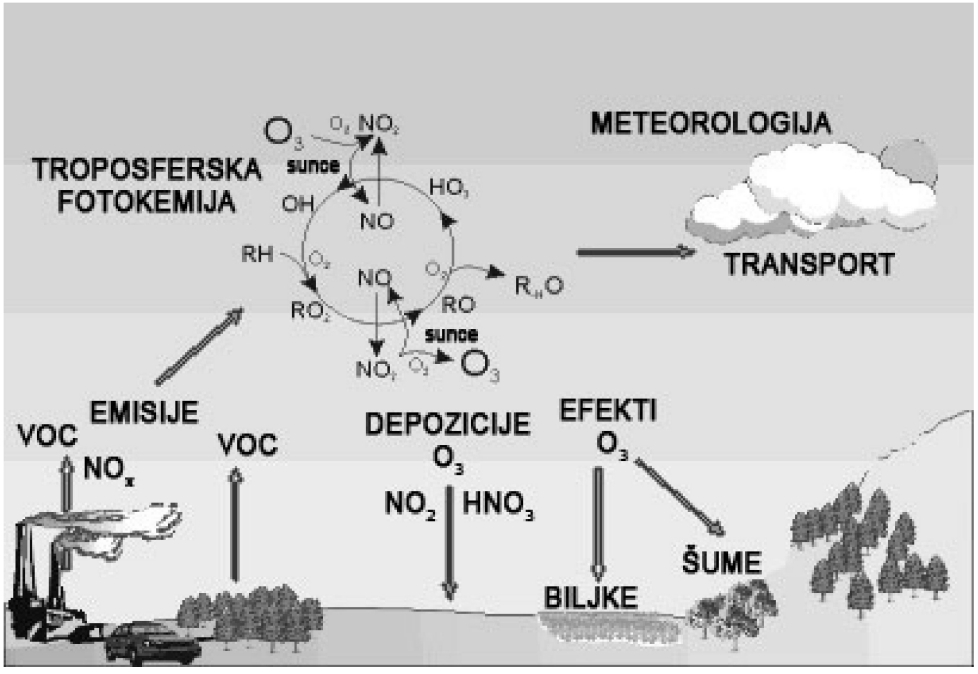
Nitratni radikal u reakciji s dušikovim(II) oksidom prelazi u dušikov(IV) oksid:

$$NO_2 + NO \rightarrow 2\ NO_2 \quad (38)$$

Noću se koncentracija NO približava nuli jer reagira s ozonom.

Udio ozona u atmosferi ovisi o omjeru $NO/NO_2$, međutim kod CO ciklusa polako se oksidira NO u $NO_2$ i na taj način posredno utječe na razinu povećanja koncentracije ozona.

Ozon u donjem sloju nastaje zbog fotokemijskih reakcija u urbanoj atmosferi koja je bogata dušikovim oksidima, NO i $NO_2$. Dušikovi oksidi u atmosferu dospijevaju najčešće kao posljedica ljudskih aktivnosti, najveća emisija nastaje izgaranjem fosilnih goriva, odnosno ispušnih plinova automobila, zatim od dobivanja energije i industrijskim procesima. Modernizacijom i uvođenjem katalizatora u automobile nije se smanjila koncentracija ozona [6].




Slika 2.6. Procesi koji utječu na razinu troposferskog onečišćenja [8]

### 3.4.4. Atmosferska kemija metana

Oksidacijska reakcija metana, $CH_4$, je s hidroksilnim radikalom [6] :

$$CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O \quad (39)$$

Kao i u slučaju atoma vodika, metilni radikal, $CH_3$, reagira s kisikom kako bi se dobio metil peroksidni radikal, $CH_3O_2$ [6] :

$$CH_3 + O_2 + M \rightarrow CH_3O_2 + M \quad (40)$$

Metil peroksidni radikal može stupiti u reakciju s NO, $NO_2$, $HO_2$ radikalima i sa samom sobom, reakcije s NO i $HO_2$ su jako važne. Reakcija s NO vode k nastanku metoksi radikala, $CH_3O$ te $NO_2$ [6]:

$$CH_3O_2 + NO \rightarrow CH_3O + NO_2 \quad (41)$$

Važna reakcija s metoksi radikala u troposferskim uvjetima je s kisikom te na taj način nastaje formaldehid (HCHO) i $HO_2$ radikal [6]:

$$CH_3O + O_2 \rightarrow HCHO + HO_2 \quad (42)$$

Reakcija $CH_3O_2$ s $HO_2$ vodi k nastajanju metil hidroperoksida, $CH_3OOH$ [6]:

$$CH_3O_2 + HO_2 \rightarrow CH_3OOH + O_2 \quad (43)$$

Teoretski maksimalni prinos ozona od oksidacije metana će se dogoditi kada je razina $NO_x$ dovoljno velika da peroksidni radikali $HO_2$ i $CH_3O_2$ reagiraju isključivo s NO i sav formaldehid koji je nastao fotolizira u radikalskom putu. Četiri molekule ozona nastaju po svakoj molekulskoj oksidaciji metana [6]:

$$CH_4 + OH + O_2 \rightarrow CH_3O_2 + H_2O$$

$$CH_3O_2 + NO + O_2 \rightarrow HCHO + HO + NO_2$$

$$HCHO + h\nu + 2\ O_2 \rightarrow CO + 2HO_2$$

$$3\ (HO_2 + NO \rightarrow NO_2 + OH)$$

$$4\ (NO_2 + h\nu + O_2 \rightarrow NO + O_3)$$

$$\sum: CH_4 + 8\ O_2 \rightarrow CO + H_2O + 2OH + 4O_3 \quad (44)$$

Formaldehid, HCHO, nastaje kao međuprodukt, a on dalje može ići u reakcije s CO te se tada formaldehid fotolitički cijepa i daje hidrogenperoksidne radikale.

Oksidacija rekativnih ugljikovodikovih vrsta uz sudjelovanje dušikovih oksida, $NO_x$, daje troposferski ozon [19]:

$$RH + OH \rightarrow R + H_2O$$

$$R + O_2 \rightarrow RO_2$$

$$RO_2 + NO \rightarrow RO + NO_2$$

$$RCH_2O + O_2 \rightarrow RCHO + HO_2$$

$HO_2 + NO \rightarrow OH + NO_2$

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

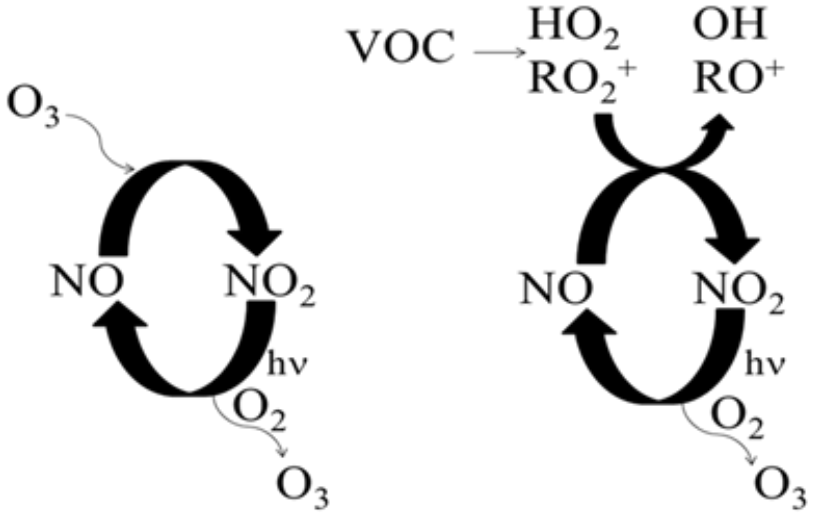
$O + O_2 \rightarrow O_3$ (2x)

$\sum: RH + 4O_2 \rightarrow RCHO + H_2O + 2O_3$ (45)

U ovom ciklusu, (45), dobiju se dvije molekule ozona te jedna molekula karbonilnog spoja, koji ulazi u reakcije i pri tome stvara nove molekule ozona.

Ozon se koncentrira u prizemnom sloju zbog toga što je tu povećana fotokemijska reakcija s hlapljivim ugljikovodicima [20].

Odnos koncentracija VOC (Volatile organic compounds, hlapljivi organski spojevi) i $NO_x$ na pojedinim lokacijama u urbanim područjima pokazuje da se $NO_x$ ponaša kao generator ili kao inhibitor stvaranja ozona. Tako kada je omjer VOC/$NO_x$ u zraku mali, što znači da $NO_x$ ima više u odnosu na VOC, ima tendenciju da inhibira stvaranje ozona. Tada je nastajanje ozona ovisno o sadržaju VOC, a takav proces stvaranja ozona tretira se kao „VOC-ograničen“ (ograničen količinom hlapljivih organskih spojeva). Međutim, kada je VOC/$NO_x$ omjer u zraku veliki, odnosno kada $NO_x$ ima u manjku u odnosu na VOC, $NO_x$ ima tendenciju stvaranja ozona. U takvim slučajevima, stvaranje ozona ovisi i $NO_x$, a takav proces se zove kao „$NO_x$-ograničen“ (ograničen vrstom dušikovih oksida). Kako u troposferi ozon nastaje u reakcijama koje ovise o Sunčevom zračenju te o količini VOC i $NO_x$ koji sudjeluju u reakcijama, njegova najveća koncentracija postiže se u poslijepodnevnim satima. Na slici 2.7. prikazan je shematski prikaz kako ozon nastaje iz pretvorbe NO u $NO_2$, a kako bez prisutnosti hlapljivih ugljikovih spojeva.




Slika 2.7. Shematski prikaz pretvorbe NO u $NO_2$ i nastanak ozona bez prisutnosti VOC-a (lijevo) te uz prisutnost VOC-a (desno)

### 3.4.5. Utjecaj Peroksiacil nitrata (PAN-a)

Peroksiacilni nitrati opće formule su $RC(O)OONO_2$. Oni su 1950-te godine otkriveni kao spojevi koji su se nalazili u fotokemijskom smogu. PAN se može dobiti reakcijom acetaldehida s OH [6] :

$$CH_3CHO + OH \rightarrow CH_3CO + H_2O \quad (46)$$

$$CH_3CO + O_2 \rightarrow CH_3C(O)O_2 \quad (47)$$

Tako kao i drugi peroksi radikali, peroksiacetil radikal, $CH_3C(O)O_2$, reagira s NO [6]:

$$CH_3C(O)O_2 + NO \rightarrow NO_2 + CH_3C(O)O \quad (48)$$

Također peoksiacetil radikal reagira s $NO_2$ i tako nastaje PAN [6]:

$$CH_2C(O)O_2 + NO_2 + M \rightarrow CH_3C(O)O_2NO_2 + M \quad (49)$$

PAN je vrlo otrovan produkt reakcija organskih spojeva i dušikovih oksida. PAN ne apsorbira zračenje iznad 290 nm, a topljivost u vodi mu je manja od dušične kiseline. PAN se razgrađuje termičkom razgradnjom. Vrijeme života PAN-a ovisi o temperaturi i pri 298 K iznosi oko 30 minuta, pa do nekoliko mjeseci na temperaturama u višim slojevima troposfere. Zahvaljujući tome PAN služi kao važan spremnik dušikovih oksida u troposferi i može biti transportiran na velike udaljenosti [6, 18].

### 3.4.6. Utjecaj meteoroloških uvjeta na koncentraciju ozona u troposferi

Koncentracija ozona ne ovisi samo o emisiji prekursora ozona, već i o meteorološkim parametrima. Meteorološkim čimbenici koji utječu na koncentraciju ozona su: temperatura zraka, specifična vlažnost, visina miješanja, tlak zraka, brzina vjetra i smjer vjetra, a najznačajniji parametri su brzina te smjer vjetra i temperatura [18].

Polje visokog tlaka zraka u troposferi rezultat je porasta koncentracije ozona. Takvi sustavi praćeni su sporim vjetrovima te inverzijom normalnog temperaturnog profila, što bi značilo kada je hladniji zrak ispod toplijeg tada je vertikalno miješanje slabo čime se onečišćene tvari gomilaju u prizemnom sloju. Ove pojave često završavaju prolaskom hladne fronte koja donosi svježiji i čišći zrak [15].

Nizom mjerenja ustanovljena je povezanost između temperature te koncentracije ozona, tako da su pri višim temperaturama izmjerene veće vrijednosti koncentracije ozona [16]. Taj uzrok može se objasniti tako što pojačano Sunčevo zračenje dovodi do usporenog vertikalnog miješanja te na taj način dolazi do povećanje koncentracije ozona. S druge

strane, Sunčevo zračenje dovodi do povećanje emisije hlapljivih ugljikovodikovih vrsta, koji su uzrok povećanom nastajanju ozona.

### 3.4.7. Fotokemijsko zagađenje

U najnižim slojevima troposfere, ozon je svrstan u zagađivače. Prvi problemi onečišćenja ozonom su primijećeni su Los Angelesu, Kalifornija, četrdesetih godina dvadesetog stoljeća, a pojavljuje se za toplih sunčanih dana, na slici 2.8. prikazan je Los Angeles kako ga je obavila gusta magla, nazvana „fotosmog“ [2]. Stratosferska nenazočnost ozona od letalne je važnosti, dok ozon u troposferi predstavlja onečišćivač. U velikim urbanim područjima, gdje je naročito povećana gustoća prometa, prilikom izgaranja goriva u motorima s unutrašnjim izgaranjem dolazi do oslobođenja dušičnih oksida i ugljikovodika [20]. Kada je sunčano vrijeme, onda dolazi do fotodisocijacije tih spojeva te nastaje ozon u obliku smećkaste maglice. Ta pojava se naziva fotosmogom. Fotosmog je vrlo štetan, a utječe na lišće biljaka, ali i na ljude jer iritira sluznice dišnih organa i očiju. Svjetska zdravstvena organizacija pripisala je vrijednosti od 0,1 ppm koju prosječna jednosatna vrijednost ne bi smjela prijeći više od jedanput na godinu. S druge strane, fotosmog ima pozitivan učinak jer on slabi UV zračenje čak i do 20% i to odbijanjem ili raspršivanjem [2].

Problemi fotosmoga te stratosferskog ozona međusobno su povezani tako što smanjenje stratosferskog ozona propušta veću količinu ultraljubičastog zračenja do Zemljine površine gdje se povećavaju fotokemijske reakcije u onečišćenom zraku. Osim toga, CFC spojevi zajedno s $CO_2$ su staklenički plinovi koji povećavaju temperaturu, a povišena temperatura i povećana količina UV zračenja djeluju na stvaranje fotosmoga.



Slika 2.8. Fotosmog nad Los Angelesom 1940-tih godina [9]

# 4. EKSPERIMENTALNI DIO

## 4.1. Postupak mjerenja koncentracije ozona

Fotokemijska mjerenja upotrebljavaju apsorpcijsku vrpcu ozona pri 253,7 nm kako bi se izmjerile koncentracije ozona. Za izvor zračenja upotrebljava se niskotlačna živina lampa, koja ima odgovarajući filter za uklanjanje zračenja valne duljine od 185 nm, koje može dovesti do stvaranja ozona u uzorku zraka. Pri detekciji zračenja koristi se CsTe fotokatoda, koja emitira fotone kada je obasjana ultraljubičastim zračenjem.

Lambert-Beer-ova jednadžba se koristi za spektrofotometrijska mjerenja koncentracije. Tu je koeficijent apsorpcije ozona 308 ± 4 $cm^{-1}$ $atm^{-1}$ pri temperaturi od 273,15 K te tlaku od 101325 Pa. Taj koeficijent upotrebljavaju za komercijalna fotometrijska mjerenja ozona, pri čemu se dobije podatak o parcijalnom tlaku ozona, a osim toga oni mjere i tlak te temperaturu uzorka, također vrše automatski preračun uzorka zraka s obzirom na ozon prikazao u obliku volumnog udjela (ppb) ili masene koncentracije ($\mu g/m^3$). U dva ciklusa se izvodi mjerenje, a to su radno te kontrolirano mjerenje. Tako mjerenje koristi se da bi se uklonile promjene u intenzitetu zračenja lampe.

Za atmosferska mjerenja važna je kalibracija zbog toga što se ne mogu postići isti uvjeti prilikom ponavljanja pokusa. Uveden je međunarodni postupak kalibracije, on koristi stabilni generator i tada se dio ozona uvodi u UV fotometar, koji upotrebljava Lambert-Beer-ovu jednadžbu i na taj način se dobije primarni standard za ozon. U takvim postupcima, važno je da je ispravan te precizan fotometar, što bi značilo da se fotometar koji je upotrebljava za kalibraciji koristi za kalibraciju s čistim kalibracijskim plinovima, a ne za mjerenja u okolišu.

## 4.2. Opis mjerne postaje

Hum je najviši vrh otoka Visa, smješten je na sjevernoj zemljopisnoj širini 43,28° i istočnoj zemljopisnoj širini 16,65°, te na nadmorskoj visini od 587 m. Otok Vis se nalazi u srednjodalmatinskom arhipelagu, njegova površina iznosi 90,3 $km^2$, dužine je 17 km, a

širine 8 km. Po posljednjem popisu stanovnika ima 4338 žitelja, ali stvaran broj ljudi koji živi na otoku je znatno manji.

Otok Vis je izložen sjeverozapadnim i jugoistočnim vjetrovima. Prosječna temperatura zraka tijekom najtoplijeg mjeseca srpnja iznosi 24 °C, a siječnja 8,8 °C. Godišnja količina oborina je 557 mm (ljeti svega oko 40 mm). Dva veća mjesta koja se nalaze na otoku Visu su Komiža i Vis, te niz manji sela i zaseoka [10].



Slika 3.9. Fotografija automatske mjerne postaje Hum – otok Vis

## 4.3. Skupljanje i obrada podataka

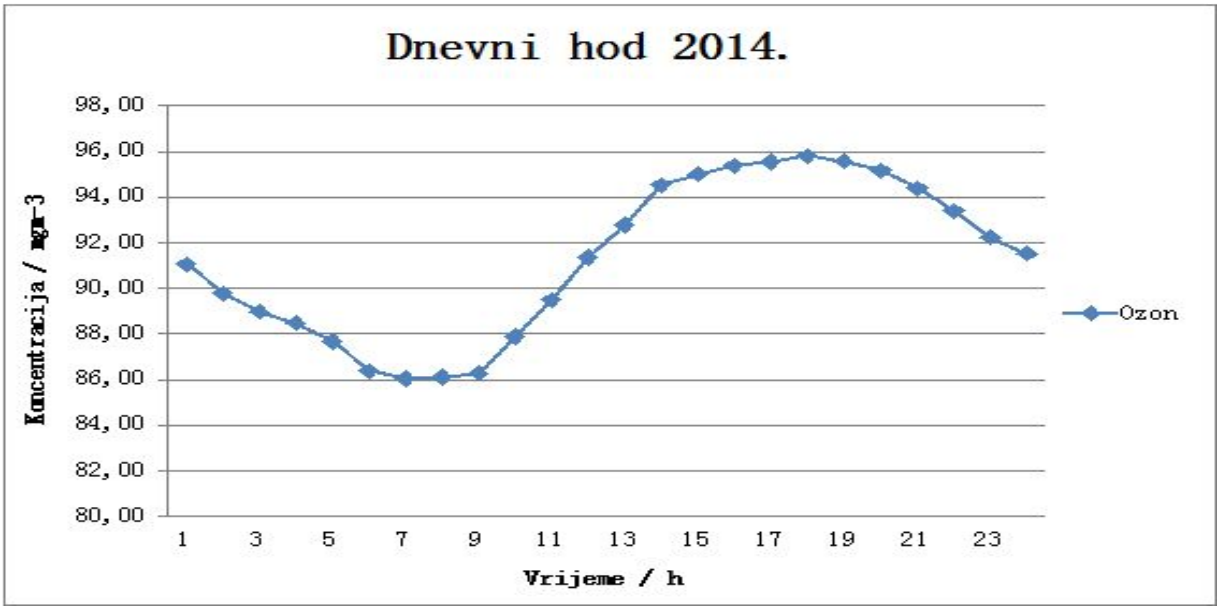
Podaci su prikupljeni u mjerenoj postaju na otoku Visu, Hum. Mjerena je koncentracija ozona pomoću automatskog analizatora (API 400E ($O_3$), spektrofotometrijski ozonometar) koji radi na principu UV apsorpcije. Koncentracija se mjeri svake minute, a izlazni signali se pohranjuju u sakupljaču podataka (*eng. datalogger)*. Podatci se preračunavaju u satne koncentracije ozona koja je izražena u $\mu g/m^3$, a obrada podataka je napravljena u programu Microsoft Excel. Satni validirani podaci koncentracije ozona dobiveni su od strane Ministarstva zaštite okoliša i prirode.

# 5. REZULTATI I RASPRAVA

## 5.1. Rezultati mjerenja koncentracije prizemnog ozona na otoku Visu

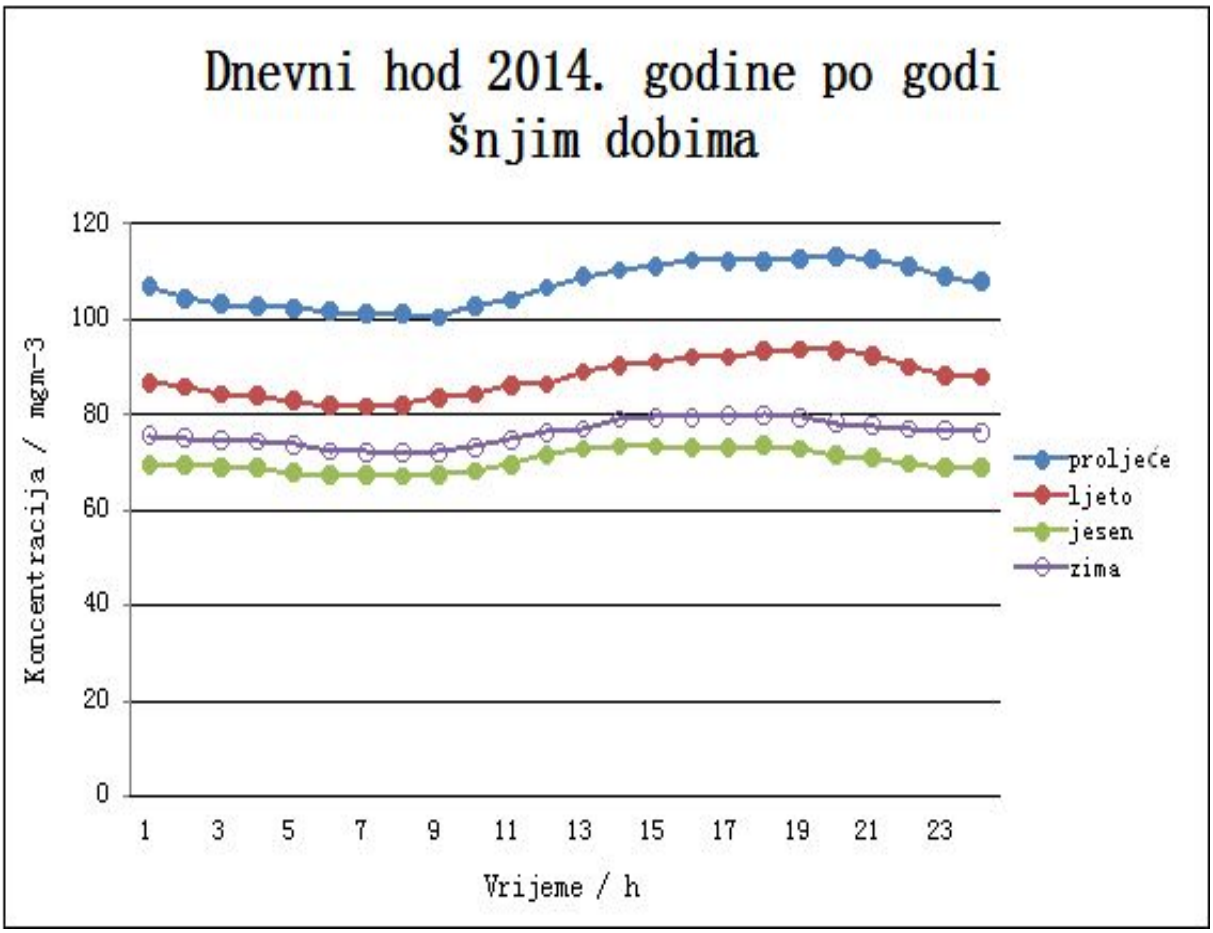
Iz dobivenih tabličnih podataka nacrtan je grafički prikaz, u programu Microsoft Excel, dnevnog hoda koncentracije ozona za 2014. godinu.

Na slici 4.10. dnevnog hoda koncentracije ozona za 2014. godinu vidljivo je da je izražen jutarnji minimum te podnevni maksimum. Razlog tome je što u troposferi ozon nastaje kao rezultat vrlo intenzivnog zračenja koje izaziva niz fotokemijskih reakcija. Međutim, noću se javlja minimum jer tada dolazi do razgradnje ozona jer prisutna onečišćenja razgrađuju ozon. Srednje satne vrijednosti koncentracije ozona kreću se od 86 do 96 $\mu gm^{-3}$.

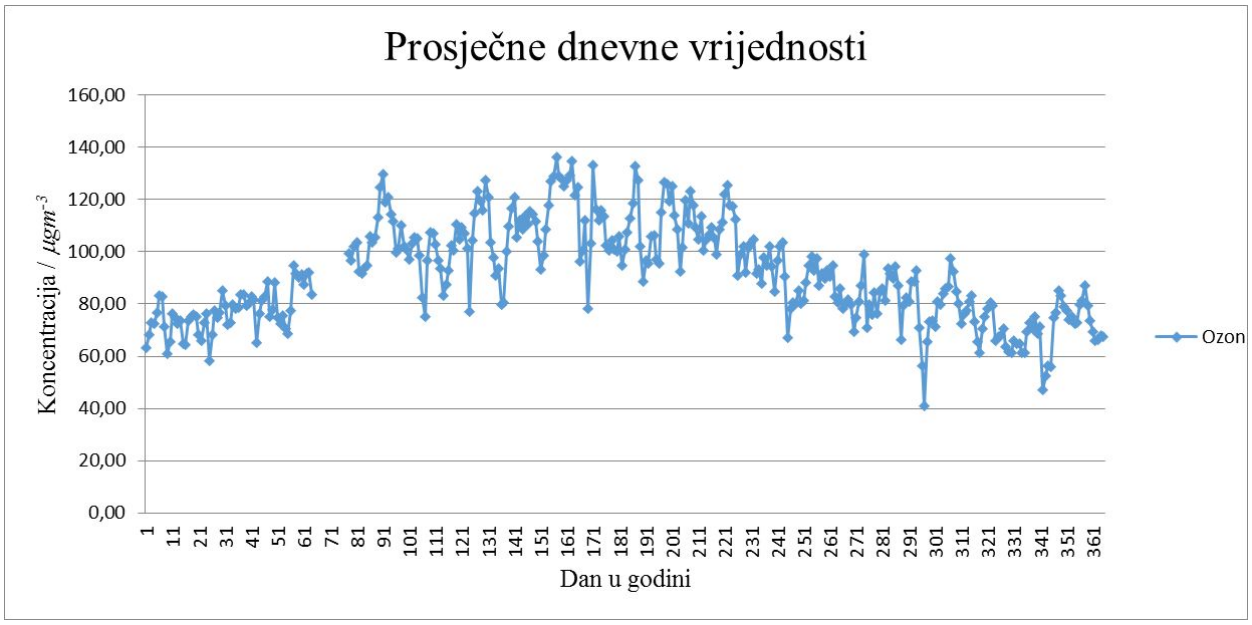



Slika 4.10. Ovisnost koncentracije ozona ($\mu g/m^3$) o vremenu ($h$) na otoku Visu (Hum) za 2014. godinu

Iz slike 4.11. vidljivo je da je u godišnjim dobima različita koncentracija ozona, tako je zimi koncentracija ozona smanjenja, dok je ljeti izraženija zbog intenzivnijeg Sunčevog zračenja koje uzrokuje brojne fotokemijske reakcije.




Slika 4.11. Ovisnost koncentracije ozona ($\mu g/m^3$) o vremenu ($h$) po godišnjim dobima za 2014. godinu na otoku Visu (Hum)

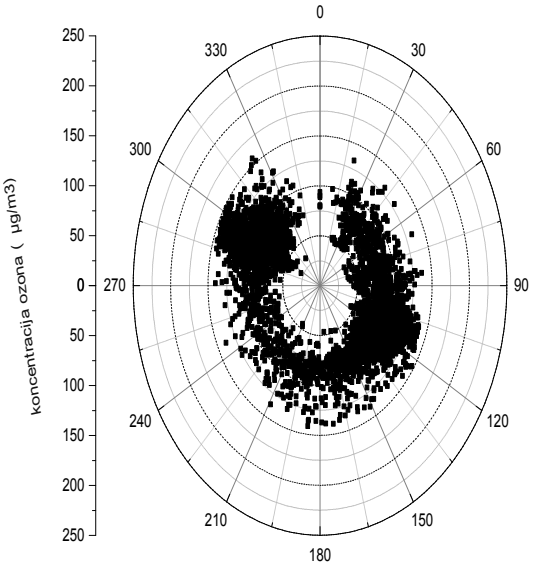



Slika 4.12. Ovisnost koncentracije ozona ($\mu g/m^3$) o danima u godini na otoku Visu (Hum) za 2014. godinu

## 5.2. Koncentracije ozona i meteorološki parametri

Koncentraciju ozona moguće je usporediti s određenim meteorološkim parametrima te na taj način utvrditi postoji li njihova međusobna povezanost. Podatci pojedinih meteoroloških parametara (temperatura, vlažnost zraka, brzina i smjer vjetra) dobiveni su iz Ministarstva zaštite okoliša i prirode. Uzimajući u obzir koncentraciju ozona, može se dobiti statistički profil koncentracije u satima u kojima je vjetar puhao iz određenog smjera. [13]

Na slici 4.13. je vidljivo kako je koncentracija ozona najviše vezana za vjetrove sa sjeverozapada i jugoistoka, dok je sa sjeveroistoka i jugozapada nešto manji utjecaj.




Slika 4.13. Ovisnost koncentracije ozona o smjeru vjetra za mjernu postaju Hum

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

Tablica 4.1. Korelacijski koeficijenti za prosječne koncentracije ozona i temperaturu zraka (t), relativnu vlažnost (RV), brzinu vjetra (BV) i smjer vjetra (SV); $p < 0,05$; mjerna postaja Hum

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

Iz navedenih podataka može se zaključiti da je ozon u pozitivnoj korelaciji s temperaturom te u negativnoj korelaciji s relativnom vlagom. Tijekom ljetnih mjeseci, kada nastaje najviše ozona, je najintenzivnije Sunčevo zračenje, a samim tim i temperatura. Tijekom zimskih mjeseci manje je sunčanih razdoblja, a prisutno je mnogo vlage što dovodi do manje koncentracije ozona. Brzina vjetra nema posebnog utjecaja. Smjer vjetra također nema posebnog utjecaja.

# 6. ZAKLJUČAK

Čovjek svojim postupcima svjesno i nesvjesno utječe na propusnost atmosfere za štetno ultraljubičasto zračenje i količinu ozona u prizemnom sloju.

Smanjenjem stratosferskog ozonskog sloja povećava se količina štetnog ultraljubičastog zračenja koje dolazi do Zemljine površine, gdje potiče intenzivnije kemijske procese u onečišćenom prizemnom zraku. Nastajanju fotosmoga pogoduje povišena temperatura i veća količina ultraljubičastog zračenja. Potrebno je smanjiti i kontrolirati emisije štetnih ispušnih plinova. Uzrok tih problema je ljudski faktor, a zahtjeva vrlo ozbiljnu akciju za očuvanjem zaštitnog ozonskog sloja i smanjenje koncentracije ozona u prizemnom sloju.

## 7. LITERATURA


1. T. Cvitaš, J. Jeftić, L. Klasinc, Tehnička enciklopedija , Hrvatski leksikografski zavod, Zagreb, 1997
2. V. Grubišić, Ozon u atmosferi, polarne ozonske rupe i fotosmog, Geofizika **7** (1990) 96-106
3. D. J. Jacob, Introduction to Atmospheric Chemistry, Princeton University Press, New Jersey, 1999
4. K. Premec, Ultraljubičasto Sunčevo zračenje i njegov značaj, Hrvatski meteorološki časopis **35/36** (2001) 45-54
5. M. J. Molina, Role of chlorine in stratospheric chemistry, Pure Appl. Chem. **68** (1996) 1749-1756
6. J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, Atmospheric chemistry and physics: From Air Pollution to Climate Change, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2006
7. V. Glavač, Uvod u globalnu ekologiju, Hrvatska sveučilišna naklada, Zagreb, 2001
8. https://www.google.hr/search?q=proizvodnja+hidroksilnih+radikala+u+troposferi&biw=1280&bih=879&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0CAYQ_AUoAWoVChMIi6Tc64OGyAIVRz0UCh0K_Qwg#imgrc=cH3YIz0xWH7MEM%3A (1.9.2015.)
9. http://www.kcet.org/updaily/socal_focus/history/los-angeles-smoggy-past-photos-31321.html (1.9.2015.)
10. http://hpd-hum.hr/otok_vis (10.9.2015.)
11. Z. Božičević, V. Butković, T. Cvitaš, J. Jeftić, L. Klasinc, B. Kovač, I. Lisac, J. Lovrić, R. Marčec, A. Marki, M. Orhanović, LJ. Paša-Tolić, D. Srzić, N. Šinik, D. Tiljak, A. Vračić, Tropospheric ozone Measurements in Zagreb, Proceedings of EUROTRAC Symposium '92, Academic Publishing, Hague, 1993, 119-122
12. V. Butković, T. Cvitaš, L. Klasinc, Photochemical ozone in Mediterranean, Sci. Tot. Environ. **99** (1990) 145 – 151
13. E. Kovač-Andrić, V. Gvozdić, G. Herjavić, H. Muharemović, Assessment of ozone variations and meteorological influences in a tourist and health resort area on the island of Mali Lošinj (Croatia), Environ Sci Pollut Res **20** (2013) 5106-5113
14. M. Kampa, E. Castanas, Human health effects of air pollution, Environmental Pollution **151** (2008) 362-367

15. H. Kunz, P. Speth, Variability of near-groud ozone concentrations during cold front passages - A possible effect of tropopause folding events, J. Atmos. Chem **28** (1997) 77-95
16. D. Brunner, J. Staehelin, D. Jeker, Large-scale nitrogen oxide plumes in the troppause region and implications for ozone, Science **282** (1998) 1305-1309
17. D. Helmig, B. J. Johnson, M. Warshawsky, T. Morse, W. D. Neff, F. Eiseled, D. D. Davis, Nitric oxide in the boundary-layer at South Pole during the Antarctic Tropospheric Chemistry Investigation (ANTCI), Atmospheric Environment **42** (2003) 2817–2830
18. N. Baertsch-Ritter, J. Keller, J. Dommen, and A. S. H. Prevot, Effects of various meteorological conditions and spatial emission resolutions on the ozone concentration and ROG/$NO_x$ limitation in the Milan area (I), Atmos. Chem. Phys. **4 (**2004) 423–438
19. E. Kovač-Andrić, G. Herjavić, H. Muharemović, Hlapljivi ugljikovodici u graničnom sloju u Tikvešu, Park prirode Kopački rit, Kem. Ind. **62** (2013) 235–239
20. D. Kley, Tropospheric chemistry and transport, Science **276** (1997) 1043–1044
21. Z. Božeković, L. Klasinc, T. Civitaš, H. Gusten, Photochemical dormation of ozone in the lower level atmosphere of the city of Zagreb, Staub – Reinhaltung der Luft **36** (1976) 363-366
22. K. Victorin, Review of the genotoxicity of ozone, Mutat. Res. **277** (1992) 221-238