

### 1.3. Zrak

Zrak je plinoviti omotač koji okružuje Zemlju i tvori atmosferu. Zajedno s oceanima atmosfera u velikoj mjeri utječe na klimatske i vremenske prilike na Zemlji, kao i na naseljenost pojedinih dijelova Zemlje. Atmosferski uvjeti na odgovarajućem položaju i vremenu određuju vremenske prilike, što uključuje vjetrove, oblake, precipitaciju, temperaturu i relativnu vlažnost. Klima nekog područja odnosi se na atmosferske uvjete tijekom mnogo godina što se opisuje dugoročnim prosječnim vrijednostima čimbenika koji određuju vremenske prilike.

Atmosfera je složen i dinamički sustav u kojem se neprestano odigravaju fizičke i kemijske reakcije. Mnogi procesi u atmosferi nalaze se u stanju dinamičke ravnoteže. Klimatski sustav također je rezultat dinamičke ravnoteže između Sunčeve energije koja ulazi u atmosferu i energije radijacije koja ju napušta. Razina kisika u atmosferi rezultat je prirodnog ciklusa ugljika koji uključuje procese fotosinteze u kojima se kisik oslobađa i procese kojima se kisik troši, npr. respiracijom. Cirkulacija u atmosferi također je dinamički proces. Neki dijelovi planeta primaju više Sunčeve energije od ostalih, a nejednako zagrijavanje potiče nastajanje struja vjetrova kojima se toplina prenosi iz toplijih u hladnija područja.

Svakodnevna ljudska djelatnost, posebice u razvijenim dijelovima svijeta sve više dovodi do promjena dinamičkih procesa u atmosferi. Posljedica sve intenzivnijih ljudskih aktivnosti u današnje doba je povećana razina stakleničkih plinova u troposferi, što dovodi do postepenog povećanja prosječne temperature na površini Zemlje. Općenito, povećanje prosječne temperature Zemljine atmosfere i oceana zabilježeno u 20. stoljeću poznato je pod nazivom globalno zagrijavanje. Prema nekim tumačenjima u zadnjih 100 godina prosječna globalna temperatura porasla je u prosjeku za 0,4-0,8 °C, a u 20. stoljeću iznosila je 15 °C (u kasno ledeno doba iznosila

je 9 °C). Dodatni indikator globalnog zagrijavanja je temperaturna devijacija (ili temperaturna anomalija), čiji najveći porast je zabilježen od 1880. do 1940. te od 1976. do danas. Očiti pokazatelji globalnog zagrijavanja su otapanje ledenjaka, otapanje Grenlandske ploče, učestale promjene vremena, tropske nepogode, nestajanje koraljnih grebena i dr. Predviđa se da će prosječna temperatura porasti za 2,5 °C u sljedećih 100 godina. Razina mora će rasti 3 do 10 cm po desetljeću, a prema najboljim procjenama 6 cm po desetljeću.

### **1.3.1. Sastav atmosfere, ciklus dušika, ugljika i sumpora, ozonski sloj**

#### ***Sastav atmosfere***

Izučavanje kemije atmosfere započelo u 18. stoljeću kad su kemičari Joseph Priestley, Antoine-Laurent Lavoisier i Henry Cavendish pokušali odrediti kemijski sastav atmosfere. Zahvaljujući njihovim naporima te brojnim kemičarima i fizičarima 19. stoljeća određeni su glavni sastojci atmosfere - dušik, kisik, vodena para, ugljikov monoksid i plemeniti plinovi. U drugoj polovici 19. i prvoj polovici 20. stoljeća pažnja istraživača usmjerena je na ostale sastojke atmosfere koji dolaze u tragovima, tj. sastojke čiji je molarni udjel manji od  $10^{-6}$ .

U tablici 1.3.1.1. naveden je prosječan sastav atmosfere. Kao što se može vidjeti, Zemljina atmosfera sastoji se od približno 78 % dušika, 21 % kisika i 0.93 % argona, dok ostali spojevi uglavnom dolaze u tragovima. Dušik se akumulirao u atmosferi tijekom geološkog vremena te postao najzastupljeniji sastojak atmosfere što se objašnjava njegovom kemijskom inertnošću, netopljivošću u vodi i svojstvu da ne kondenzira pri uvjetima uobičajenim za atmosferu. Vodena para je drugi najzastupljeniji sastojak atmosfere i njezina koncentracija je jako promjenljiva, a može

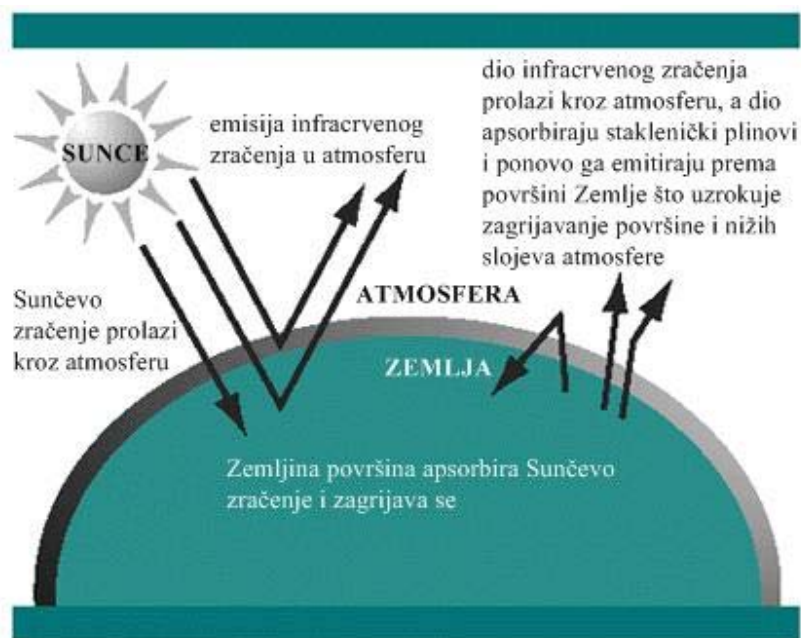
postići koncentracije i do 3 %. Na koncentraciju vodene pare u atmosferi jako utječu procesi isparavanja i precipitacije. Plemeniti plinovi (argon, neon, helij, kripton i ksenon) također su vrlo inertni i ne sudjeluju u atmosferskim procesima.

**Tablica 1.3.1.1.** Prosječan sastav atmosfere. Koncentracije plinova prikazane u boji rastu zbog ljudskih aktivnosti.

Plin	Molarni udjel
Dušik (N <sub>2</sub> )	0,78
Kisik (O <sub>2</sub> )	0,21
Voda (H <sub>2</sub> O)	0,04 do < 5 x10 <sup>-3</sup>
Argon (Ar)	0,0093
Ugljikov dioksid (CO <sub>2</sub> )	370 x10 <sup>-6</sup> (podaci za 2000.)
Neon (Ne)	18,2 x10 <sup>-6</sup>
Ozon (O <sub>3</sub> )	0,02 x10 <sup>-6</sup> do 10 x10 <sup>-6</sup>
Helij (He)	5,2 x10 <sup>-6</sup>
Metan (CH <sub>4</sub> )	1,7 x10 <sup>-6</sup>
Kripton (Kr)	1,1 x10 <sup>-6</sup>
Vodik (H <sub>2</sub> )	0,55 x10 <sup>-6</sup>
Didušikov oksid (N <sub>2</sub> O)	0,32 x10 <sup>-6</sup>
Ugljikov monoksid (CO)	0,03 x10 <sup>-6</sup> do 0,3 x10 <sup>-6</sup>
Klorofluorougljici (CFC)	3,0 x10 <sup>-9</sup>
Karbonilni sulfid (COS)	0,1 x10 <sup>-9</sup>

U novije vrijeme sve veća pažnja znanstvene i stručne javnosti usmjerena je na prisutnost stakleničkih plinova u atmosferi, a posebice na kontinuiran porast njihove koncentracije. Staklenički plinovi, čiji najznačajniji predstavnici su ugljikov dioksid (CO<sub>2</sub>), metan (CH<sub>4</sub>), didušikov oksid (N<sub>2</sub>O) i klorofluorougljici (CFC) apsorbiraju toplinu zračenja Zemlje. Na taj način uzrokuju zagrijavanje površine zemlje i nižih slojeva atmosfere i dovode do pojave poznate pod nazivom *učinak staklenika* ili globalno zagrijavanje (slika 1.3.1.1). U skupinu stakleničkih plinova ubraja se i vodena para, međutim ona obično nije dio rasprava koje se odnose na problematiku globalnog

zagrijavanja. Prisutnost stakleničkih plinova u atmosferi ima i pozitivni učinak, jer bi bez njih površina Zemlje bila za oko 30 °C hladnija, što ne bi bilo dovoljno za život na Zemlji. Treba naglasiti da su se koncentracije stakleničkih plinova u atmosferi značajno promijenile u zadnja dva stoljeća, što je rezultiralo najvećim problemom u zaštiti okoliša - pojavom globalnog zagrijavanja.



**Slika 1.3.1.1.** Učinak staklenika (Izvor: U.S. Department of State 1992)

Mnogi znanstvenici smatraju da se u početku, prije približno 4,5 miliona godina, Zemljina atmosfera sastojala samo od vodika i helija. Helij se brzo trošio, jer Zemljina gravitacija nije bila dovoljno jaka da ga zadrži. S vremenom, vulkanske

erupcije dovele su do oslobađanja vodene pare, ugljikovog monoksida, metana, amonijaka, dušika i sumpora u atmosferu. Postoji više teorija o tome kako je kisik dospio u atmosferu. U jednoj od teorija navodi se da kisik potječe od prvih oblika života i algi te da su ti prvobitni oblici života utjecali na kasnije promjene sastava atmosfere. Nadalje, pretpostavlja se da se vulkanskim erupcijama iz Zemljine jezgre postepeno oslobađalo sve više vodene pare, koja se kondenzirala i omogućila nastajanje oblaka. Oblaci su počeli precipitirati (kiše) i nastajale su površinske vode na Zemlji (oceani, rijeke, jezera). Ostaci tih prvobitnih oblika voda zabilježeni su u sedimentnim stijenkama. Znanstvenici vjeruju da se uz prvobitno nastale vode vežu prvi oblici života, fotosinteza te atmosfera bogata kisikom.

### ***Slojevi atmosfere***

S obzirom na kemijski sastav atmosfera se dijeli na homosferu i heterosferu. U donjim dijelovima atmosfere, koja se naziva homosfera (do visine 80 km), sastav pojedinih plinova ( $O_2$ ,  $N_2$ , Ar, Ne, He, Kr, i dr.) je stalan, dok u višim slojevima atmosfere - heterosferi dolazi do promjene volumnih omjera plinova, jer apsorbiraju UV zračenje što dovodi do njihove ionizacije.

Bitno obilježje Zemljine atmosfere su promjene temperature i tlaka s visinom. Promjena prosječnog temperaturnog profila s visinom osnova je za razlikovanje nekoliko slojeva atmosfere. Atmosfera se prostire na više od 560 kilometara iznad površine planete i obuhvaća nekoliko područja ili slojeva od kojih svaki ima odgovarajuće toplinske, kemijske i fizičke značajke. Zavisno o udaljenosti od površine Zemlje i promjeni temperature u pojedinom sloju razlikuju se sljedeći slojevi: troposfera, stratosfera, mezosfera, termosfera i egzosfera te pripadajući međuslojevi: tropopauza, stratopauza, mezopauza i termopauza. Za život i prilike na Zemlji

najvažnije su pojave u nižim slojevima atmosfere, tj. u troposferi i stratosferi. U određenim uvjetima te u određenim područjima atmosfere može doći do pojave temperaturnih inverzija (temperatura zraka raste s porastom visine) što može izravno utjecati na disperziju zagađivala u atmosferi odnosno može uzrokovati akumulaciju zagađivala u određenim područjima.

*Troposfera* je sloj najbliži površini Zemlje, a prostire se do približno 11 km nadmorske visine. Plinovi koji se nalaze u troposferi omogućavaju život na Zemlji. Temperatura tog sloja smanjuje se s visinom, iako je moguća pojava temperaturnih inverzija. Prosječna temperatura na površini Zemlje iznosi približno 15 °C, a temperatura gornjeg rubnog područja troposfere oko -56 °C. *Tropopauza* je tanak sloj između troposfere i stratosfere.

Iznad troposfere (od 11 km do oko 50 km) nalazi se *stratosfera*. U donjim dijelovima stratosfere (hladna stratosfera) temperatura se neznatno mijenja s porastom visine, a u gornjim dijelovima (topla stratosfera) temperatura raste s visinom, jer u tom dijelu ozon apsorbira ultraljubičasto Sunčevo zračenje. Sa stratosferom se uglavnom podudara *ozonosfera* (oko 90 % ozona u atmosferi nalazi se u stratosferi). Najveću koncentraciju ozon postiže na visinama između 20 i 35 km (stratosferski ozon). Ozon upija oko 4 % Sunčeve energije koja prolazi kroz atmosferu, a najviše u ultraljubičastom dijelu spektra. Ozonosfera se prostire do visine od 50 km iznad površine Zemlje.

*Ionosfera* obuhvaća sloj atmosfere između 50 km i 600 km iznad površine Zemlje. Sastoji se uglavnom od kisika i dušika. Sunčeva energija u obliku ultraljubičastog (UV) i rendgenskog (X) zračenja ionizira plinove i time omogućava nesmetano gibanje elektrona. *Mezosfera* predstavlja dio atmosfere koji se nastavlja na

stratopauzu, a prostire se od 50 do 85 km visine. Temperatura zraka u mezosferi smanjuje se s visinom.

Na mezopauzu nastavlja se *termosfera* i prostire se do visine od 500 km. Temperatura zraka u ovom dijelu atmosfere naglo raste s porastom visine, a visoke temperature posljedica su apsorpcije Sunčevog zračenja i procesa ionizacije. *Termopauza* je sloj između termosfere i egzofere.

*Egzosfera* je vanjski sloj atmosfere koji se nalazi iznad 500 km, a njezina granica nije točno određena. Temperatura zraka u ovom sloju je iznimno visoka i može doseći vrijednosti od 4000 °C. Atomi plinova u egzosferi nalaze se u stanju plazme (potpuno su ionizirani) i gibaju se kaotično. U egzosferi mogu biti zarobljene čestice izvanzemaljskog podrijetla, koje se nastavljaju gibati u orbiti Zemlje (unutar Zemljina magnetskog polja). U egzosferi se nalaze i meteorološki sateliti (do visine 36 000 km).

### ***Biogeokemijski ciklusi***

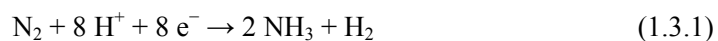
Svi kemijski elementi koji se pojavljuju u organizmima dio su biogeokemijskih ciklusa. Biogeokemijski ciklusi označavaju kretanje kemijskih elemenata ili molekula između biotičkih (biosfera) i abiotičkih (hidrosfera, litosfera i atmosfera) dijelova Zemlje. Pritom, elementi, kemijski spojevi i drugi oblici materije prolaze iz jednog organizma u drugi, odnosno iz jednog dijela biosfere u ostale. To se odigrava u obliku kružnih tokova ili ciklusa. Najznačajniji biogeokemijski ciklusi uključuju ciklus dušika, kisika, ugljika, sumpora, fosfora i vode. U novije vrijeme počinju se izučavati ciklusi žive i atrazina koji također mogu utjecati na učestalost pojave određenih spojeva u okolišu. Biogeokemijski ciklusi opisuju globalno kruženje navedenih tvari u okolišu što je povezano s brojnim čimbenicima i zbog toga se

njihovo izučavanje zasniva na multidisciplinarnom pristupu. Sa stajališta zaštite zraka najznačajniji su ciklusi dušika, ugljika i sumpora pa će o njima biti više riječi.

### *Ciklus dušika*

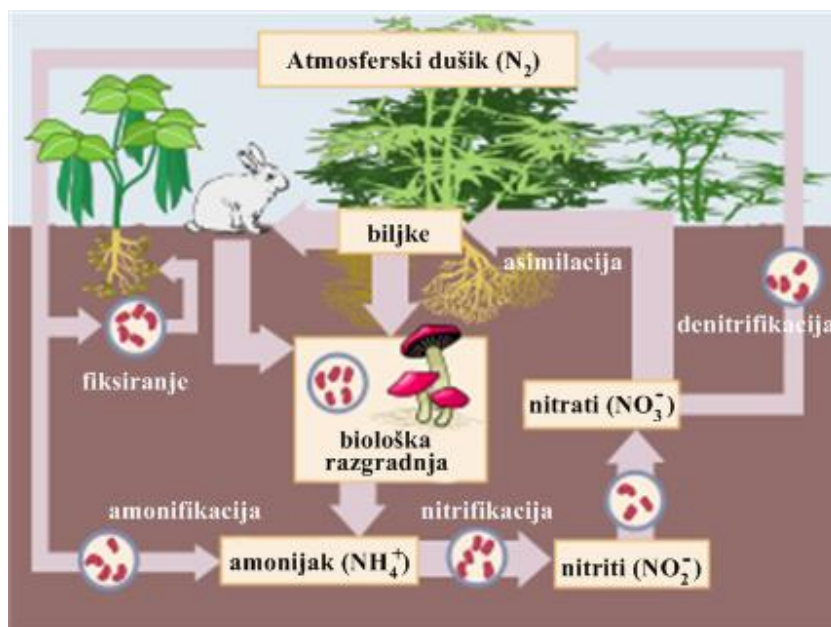
Dušik je ključna komponenta neophodna za život na Zemlji. Sastavni je dio složenih organskih molekula, uključujući amino kiseline, proteine i nukleinske kiseline. U okolišu je prisutan u različitim kemijskim oblicima, npr. u obliku organskog dušika, amonijevih iona ( $\text{NH}_4^+$ ), nitrita ( $\text{NO}_2^-$ ), nitrata ( $\text{NO}_3^-$ ) te u obliku molekularnog dušika ( $\text{N}_2$ ). Ciklus dušika je proces pretvorbe ili konverzije između različitih kemijskih oblika dušika. Kao što se može vidjeti na slici 1.3.1.2 najvažniji procesi unutar ciklusa dušika su fiksiranje (ugradnja ili vezanje), mineralizacija, nitrifikacija i denitrifikacija dušika.

*Fiksiranje dušika* je prirodni proces pretvorbe molekularnog dušika ( $\text{N}_2$ ) u amonijak ( $\text{NH}_3$ ). Proces je bitan za život, jer je dušik neophodan za biosintezu osnovnih jedinica života - nukleotida za izgradnju DNA i RNA i amino kiselina neophodnih za izgradnju proteina. Biološko fiksiranje dušika provodi se pomoću enzima *Nitrogenase* i može se opisati sljedećim izrazom:



Osim različitih oblika biološke konverzije dušika, fiksiranje uključuje i ne-biološke procese, kao što su npr. električna izbijanja (munje), industrijska proizvodnja (npr. Haber-Boschov proces), procesi izgaranja i dr.



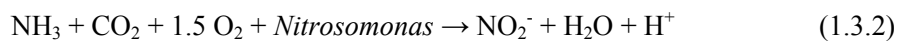


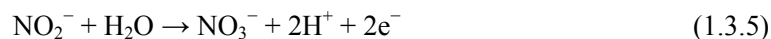
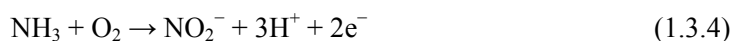
**Slika 1.3.1.2.** Prikaz ciklusa dušika

(Slika preuzeta s interneta: Biogeochemical Cycle-Wikipedia)

Biološkom razgradnjom biljnih i životinjskih ostataka organski dušik prevodi se u amonijev oblik, a sam proces se naziva *amonifikacija ili mineralizacija*.

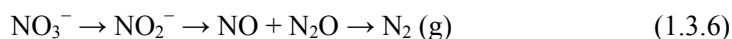
Sljedeći važan stupanj unutar ciklusa dušika u tlu jeste *nitrifikacija*. Nitrifikacija se odnosi na biološku oksidaciju amonijevih iona (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), pri čemu u prvom stupnju djelovanjem bakterija *Nitrosomonas* nastaju nitriti (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), a u sljedećem stupnju djelovanjem bakterija *Nitrobacter* nastaju nitrati (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Ukupan proces se može opisati sljedećim izrazima:





Zbog velike topljivosti nitrati mogu dospjeti u podzemne vode i na taj nači izazvati neželjene posljedice u okolišu, kao što su zagađenje pitkih voda, eutrofikacija i dr.

*Denitrifikacija* je mikrobiološki proces redukcije nitrata i nastajanja molekularnog dušika i pritom mogu nastati dušikovi spojevi kao što su NO i N<sub>2</sub>O :

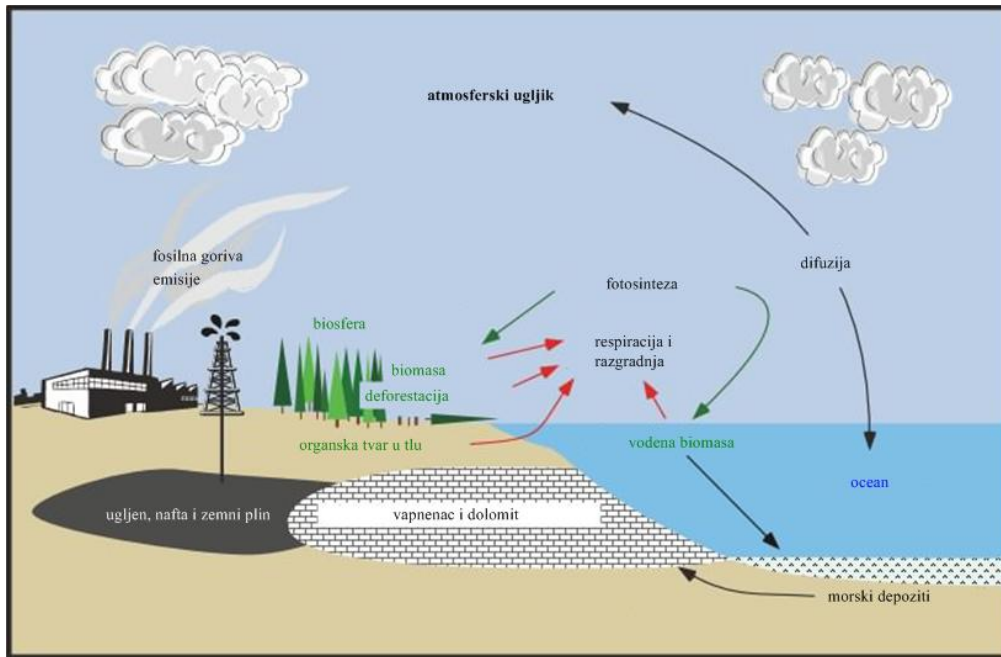


Do denitrifikacije uglavnom dolazi u anaerobnim uvjetima, iako se može odigravati i u aerobnim uvjetima, a sam proces je potaknut djelovanjem različitih vrsta bakterija (npr. *Pseudomonas*, *Clostridium* i dr.) koje tijekom respiracije koriste nitrate kao elektron akceptore umjesto kisika.

Usljed intenzivnih antropogenih djelatnosti dolazi do promjena u ciklusu dušika, a kao rezultat toga i do promjene količine dušika pohranjenog u vodi, tlu, zraku i živim organizmima. U najvećoj mjeri tome pridonosi intenzivno stočarstvo i poljoprivreda, povećana primjena mineralnih gnojiva, industrijska proizvodnja i ostale djelatnosti.

#### *Ciklus ugljika*

Na slici 1.3.1.3 prikazan je kružni tok ili ciklus ugljika. Ciklus ugljika predstavlja jedan od najvažnijih ciklusa na Zemlji. Iako se ugljik se ne ubraja u najzastupljenije elemente na Zemlji (u litosferi ga ima samo 0,032 % mas.) bez njega se ne može zamisliti život na Zemlji kakav danas poznajemo.



**Slika 1.3.1.3.** Ciklus ugljika

(Slika preuzeta s Interneta: M. Pidwirny, (2006). "The Carbon Cycle". *Fundamentals of Physical Geography, 2nd Edition*, <http://www.physicalgeography.net/fundamentals/9r.html>)

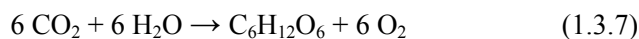
Ugljik je glavni kemijski sastojak tvari organskog podrijetla, od fosilnih goriva do složenih molekula (DNA, RNA) odgovornih za genetsku reprodukciju u organizmima. Do kruženja ugljika u prirodi dolazi zbog različitih kemijskih, fizičkih, geoloških i bioloških procesa. Globalan ciklus ugljika može se podjeliti u dva manja ciklusa: geološki i biološki. Geološki ciklus ugljika odnosi se na kružni tok ugljika između litosfere, hidrosfere i atmosfere, a traje milijunima godina. Biološki ciklus

uključuje kružni tok ugljika između biosfere i atmosfere i traje znatno kraće (od jednog dana do nekoliko stotina godina).

Na našem planetu ugljik je pohranjen (akumuliran) u različitim spremnicima:

- a) u biosferi u obliku organskih molekula u živim organizmima i neživoj tvari,
- b) u atmosferi u obliku plina CO<sub>2</sub>,
- c) u tlu (pedosfera) u obliku organske tvari (npr. humus),
- d) u litosferi u obliku fosilnih goriva i sedimentnih stijena (karbonati, dolomiti, ugljen),
- e) u oceanima kao otopljeni atmosferski CO<sub>2</sub> te kao kalcijev karbonat (CaCO<sub>3</sub>) u ljušturama morskih organizama.

U atmosferi ugljik uglavnom dolazi u obliku CO<sub>2</sub> i izravno utječe na održavanje života na Zemlji, jer sudjeluje u procesima fotosinteze u kojima se djelovanjem autotrofnih organizama (biljke, fitoplankton) sintetiziraju organski spojevi (glukoza i ostali ugljikohidrati):



Složenim mehanizmima mogu nastati i znatno složeniji organski spojevi, kao što su proteini, celuloza i amino kiseline. Heterotrofni organizmi (biljke i životinje) koriste ugljikohidrate nastale fotosintezom, a putem procesa respiracije (stanično disanje) dolazi do otpuštanja CO<sub>2</sub> u atmosferu. Dodatni dio CO<sub>2</sub> dospijeva u atmosferu zbog razgradnje biljnih i životinjskih ostataka, spaljivanjem organskim materijala (biomasa, fosilna goriva i dr.), oslobađanjem CO<sub>2</sub> otopljenog u oceanima, vulkanskim erupcijama i dr. procesima.

U oceane CO<sub>2</sub> dospijeva procesom difuzije. CO<sub>2</sub> nakon otapanja u morskoj vodi može ostati u nepromijenjenom obliku ili se prevodi u karbonatni (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) ili

bikarbonatni oblik ( $\text{HCO}_3^-$ ). Djelovanjem morskih organizama vežu se bikarbonat i  $\text{Ca}^{2+}$  i nastaje kalcijev karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) od kojeg su izgrađene ljušturice i drugi dijelovi morskih organizama (koralji, školjke, neke alge i dr.). Uginućem morskih organizama dolazi do akumulacije karbonatnih depozita, koji se tijekom dugih geoloških razdoblja fizičkim i kemijskim procesima provode u sedimentne stijene.

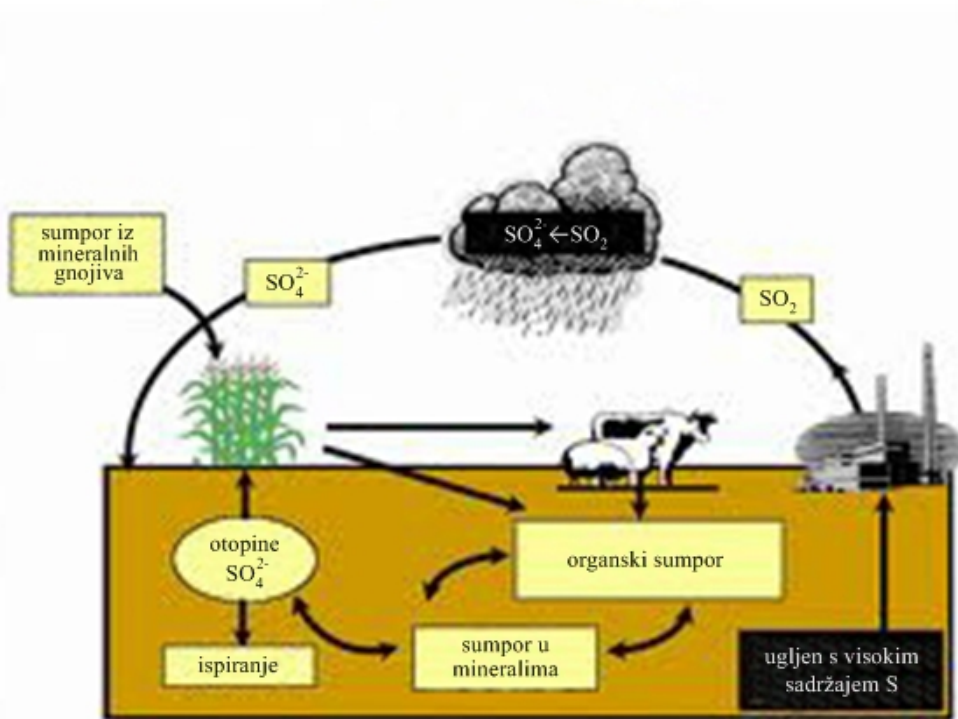
U litosferi se ugljik nalazi u anorganskom i organskom obliku. Anorganski oblici ugljika uključuju fosilna goriva i karbonatne sedimentne stijene (npr. vapnenac). Organski oblici odnose se na organsku tvar i humus koji se nalaze u tlu. Dio  $\text{CO}_2$  se oslobađa iz unutrašnjih slojeva litosfere putem vulkanskih erupcija.

U dalekoj prošlosti dolazilo je do promjena u ciklusu ugljika, što je uglavnom bio odgovor na klimatske promjene. Promjene u Zemljinoj orbiti utjecale su na količinu energije koju Zemlja prima od Sunca što je dovodilo do izmjene hladnijih i toplijih razdoblja (Milankovićeve ciklusi). Međutim, od zadnjeg ledenog doba, prije 10000 godina, koncentracija  $\text{CO}_2$  u atmosferi kontinuirano raste, što se podudara i s porastom prosječne temperature na površini Zemlje. U današnje doba do promjena u ciklusu ugljika dolazi zbog raznih oblika antropogenih aktivnosti koje su odgovorne za velik porast emisija  $\text{CO}_2$  u atmosferu, a uglavnom su to procesi izgaranja fosilnih goriva, proizvodnja cementa i deforestacija (sječū šuma).

### *Ciklus sumpora*

Sumpor je sastavni dio brojnih proteina, vitamina i hormona. Na Zemlji se nalazi u obliku različitih spojeva, uključujući  $\text{SO}_2$ , elementarni sumpor,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , soli sulfata, organske spojeve sumpora (npr. dimetilsulfid, DMS) te u obliku amino kiselina. Navedeni spojevi prenose se u okolišu fizičkim procesima, kao što su vjetar, erozija voda, geološka događanja (npr. vulkanske erupcije) te biološkim aktivnostima.

Do pretvorbi sumpornih spojeva u okolišu dolazi uslijed različitih kemijskih i bioloških reakcija (slika 1.3.1.4). U zraku obično dolazi do oksidacije organskog ili elementarnog sumpora do sumpornih oksida, kao što su  $\text{SO}_2$  i  $\text{SO}_3$ , odnosno do sulfata koji se mogu pojaviti u obliku soli  $\text{M(II)SO}_4$ ,  $\text{M(I)}_2\text{SO}_4$  ili u obliku kiseline ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Sulfati se vrlo lako otapaju i mogu putem kiša ponovno doći u obliku soli ili kiselih kiša. Oksidirani spojevi sumpora mogu se i reducirati. Procesu redukcije odigravaju se u tlu i oceanima uslijed djelovanja posebnih vrsta bakterija. Sumporni spojevi mogu se također prenositi u okolišu prostornim/geografskim ciklusima. Kao primjer mogu se navesti sumporni spojevi koji se prenose iz oceana u atmosferu, zatim dolaze na tlo putem kiša, a nakon toga ponovno dospijevaju u rijeke i oceane.



**Slika 1.3.1.4.** Ciklus sumpora

(Slika preuzeta s Interneta:

[http://www.omafr.gov.on.ca/english/crops/field/news/croptalk/2006/ct\\_0606a2.htm](http://www.omafr.gov.on.ca/english/crops/field/news/croptalk/2006/ct_0606a2.htm))

### *Ozonski sloj*

Ozon je jedan od najvažnijih sastojaka stratosfere. Otkriven je još u 19. stoljeću, međutim njegova važnost dolazi do punog izražaja tek u prvoj polovici 20. stoljeća kad su provedena prva kvalitativna mjerenja ozona u Europi. Britanski znanstvenik Sydney Chapman 1930. godine pretpostavlja da ozon kontinuirano nastaje

u atmosferi cikličkim procesom koji započinje fotolizom kisika u gornjoj stratosferi. Taj fotokemijski mehanizam nastajanja ozona u stratosferi naziva se prema znanstveniku koji ga je predložio - Chapmanov mehanizam. Ubrzo je ustanovljeno je da jednostavan Chapmanov mehanizam ne može dobro opisati opažene profile ozona u stratosferi, jer se pomoću njega predviđaju znatno veće koncentracije ozona od stvarno izmjerenih. Zbog toga je pretpostavljeno da se ozon troši dodatnim kemijskim reakcijama. Velik doprinos razumijevanju kemije stratosfere dao je Paul Crutzen, koji 1970. godine povezuje dušikove okside s kemijom stratosferskog ozona. Tome su prethodila istraživanja koja je proveo Harold Johnson, a odnosila su se na smanjenje stratosferskog ozona uslijed katalitičkog djelovanja dušikovih oksida emitiranih iz nadzvučnih aviona. Ubrzo nakon toga Mario Molina i F. Sherwood Rowland predviđeli su utjecaj klora oslobođenog iz klorofluorouglijaka na stratosferski ozon. Za istraživanja kemije atmosferskog ozona Crutzenu, Molini i Rowlandu dodijeljena je 1995. godine Nobelova nagrada za kemiju. Tek 1985. godine otkrivena je ozonska rupa nad Antartikom, za što je bio zaslužan britanski znanstvenik Joseph Farman i na taj način je potvrđena pojava smanjenja stratosferskog sloja ozona.

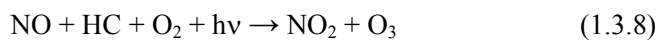
Najveća oštećenja ozonskog omotača vidljiva su nad Antartikom tijekom antartičkog proljeća (od rujna do listopada) te nad Arktikom od proljeća do ljeta. Da bi se mogle razumijeti promjene u ciklusu ozona i pojava tzv. ozonskih rupa potrebno je razlikovati troposferski ozon od stratosferskog ozona te poznavati mehanizam nastajanja i razgradnje ozona.

#### *Nastajanje troposferskog ozona - Chapmanov mehanizam*

Prisutnost ozona u nižim slojevima atmosfere (troposferi) pojačava učinak staklenika te u obliku fotokemijskog smoga narušava zdravlje ljudi i smanjuje



vidljivost. Njegovo nastajanje može se opisati složenim kemijskim reakcijama oksidacije u kojima sudjeluju hlapljivi organski spojevi (engl. volatile organic compounds, VOC), uglavnom ugljikovodici (HC) i dušikovi oksidi, a spomenute reakcije provode se pod djelovanjem ultraljubičastog (UV) Sunčevog zračenja:



Dušikovi oksidi i ozon međusobno reagiraju u atmosferi što se može opisati sljedećim reakcijama:

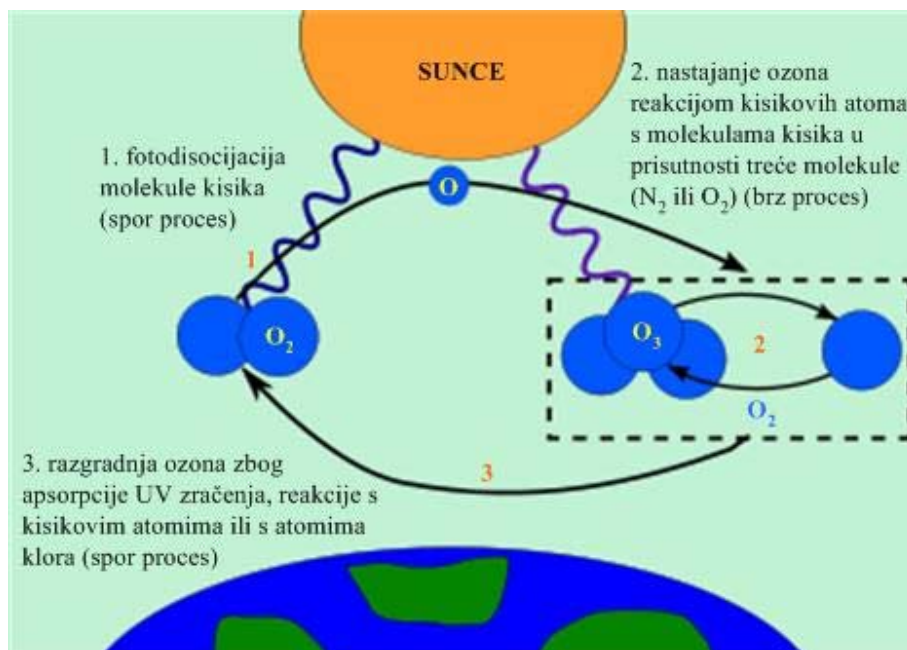


gdje  $h\nu$  predstavlja foton s energijom zavisnom o frekvenciji svjetlosti ( $\nu$ ), a M je uglavnom molekula kisika ili dušika. Uloga VOC, odnosno ugljikovodika jeste u tome da omogući pretvorbu NO u NO<sub>2</sub> bez sudjelovanja molekula ozona što dovodi do akumulacije ozona. Iako je ozon glavni uzročnik fotokemijskog smoga, aldehidi (RCHO) i peroksiacil nitrati (RC(O)OONO<sub>2</sub>) čije nastajanje se može opisati sličnim mehanizmom također pridonose učinku fotokemijskog smoga.

#### *Smanjenje stratosferskog ozona*

Za razliku od troposferskog ili tzv. „lošeg“ ozona, stratosferski ozon čini ozonski sloj (ili omotač) koji štiti Zemlju od štetnog ultraljubičastog UV-B zračenja u području valnih duljina od 280-315 nm. Koncentracija ozona u stratosferi rezultat je

dinamičke ravnoteže između kemijskih procesa nastajanja i procesa njegove razgradnje (slika 1.3.1.5.).



**Slika 1.3.1.5.** Mehanizam nastajanja i razgradnje ozona

(Slika preuzeta s interneta: Ozone layer-Wikipedia)

Glavne komponente ukupnog mehanizma nastajanja ozona su ultraljubičasto Sunčevo zračenje, molekule kisika (O<sub>2</sub>) i kisikovi atomi (O) što se može prikazati sljedećim izrazima:

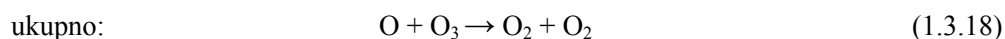




Ciklus započinje s fotodisocijacijom  $\text{O}_2$  i nastajanjem atoma kisika. Kisikovi atomi reagiraju s  $\text{O}_2$  u prisutnosti treće molekule ( $\text{O}_2$  ili  $\text{N}_2$ ) pri čemu nastaje  $\text{O}_3$ . Ozon apsorbira UV zračenje što inicira njegovu fotodisocijaciju i time se ciklus nastajanja ozona završava. Na odgovarajućoj visini i zemljopisnoj širini postoji dinamička ravnoteža koja odgovara odgovarajućoj stacionarnoj koncentraciji ozona. Interakcija UV zračenja s kisikom i ozonom sprječava prodiranje kratkovalnih UV zraka do površine Zemlje. Prema tome, ozonski sloj djeluje kao filter za štetne ultraljubičaste zrake i na taj način osigurava život ljudi i biološke procese na površini Zemlje.

Pokazalo se da je manjak ozona u stratosferi uglavnom posljedica kemije klora i broma. Industrijski plinovi koji sadrže atome klora i broma odgovorne za razgradnju ozona uključuju klorofluorouglikje (CFC), hidroklorofluorouglikje (HCFC) i bromoklorofluorouglikje (halone). CFC su kemijski vrlo stabilni spojevi koji su se više od 50 godina primjenjivali kao rashladna sredstva, pogonska sredstva za aerosole, sredstva za čišćenje i sprječavanje požara i sl. Metil klorid ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) je jedini prirodni izvor klora u stratosferi i na njega se odnosi 16 % klora. S druge strane na prirodne izvore broma odnosi se oko 50 % atmosferskog broma. Zbog izuzetno velike stabilnosti spomenuti plinovi dugo se zadržavaju u troposferi što omogućava da jedan dio tih spojeva difundira i u stratosferu. U stratosferi CFC su izloženi kratkovalnom UV zračenju s valnim duljinama  $\lambda < 210 \text{ nm}$  što dovodi do fotodisocijacije i oslobađanja atoma klora (Cl), a u sljedećem stupnju atom klora reagira s ozonom što se može prikazati na sljedeći način:





Atomi klora omogućavaju dodatnu razgradnju ozona, osim razgradnje opisane izrazom 1.3.14, što dovodi do smanjenja stacionarne koncentracije ozona. Zbog katalitičkog djelovanja (izraz 1.3.16 i 1.3.17) jedan atom klora može sudjelovati u razgradnji mnogo molekula ozona (prema nekim procjenama  $10^4$  do  $10^6$ ).

Klor na Zemlji uglavnom dolazi u obliku kemijski stabilnog NaCl, koji je otopljen u morima i oceanima ili se nalazi u podzemnim depozitima soli nastalim isparavanjem drevnih oceana. Jedini prirodni oblik klorovog spoja koji se može prenijeti dovoljno visoko u atmosferu i izazvati oštećenje ozonskog sloja je metil klorid ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ), koji u velikoj mjeri nastaje biološkim procesima u plitkim oceanima. Znatno važniji utjecaj na oštećenje ozonskog sloja imaju sintetički klorovi spojevi, ako što su ugljik tetraklorid,  $\text{CCl}_4$ , spojevi koji sadrže klor, fluor i ugljik (CFC) poznati i pod nazivom freoni te triklor etan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Postoje različiti CFC spojevi, a najpoznatiji su CFC 12 ili  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  i CFC 11 ili  $\text{CFCl}_3$  (prva brojka označava broj ugljikovih atoma, a druga broj atoma fluora).  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  ne ubraja se u skupinu CFC spojeva, jer sadrži vodikove atome, a poznat je po tome što se primjenjuje kao sredstvo za čišćenje. U tablici 1.3.1.2. navedeni su spojevi klora za koje se procjenjuje da mogu izazvati oštećenje ozonskog sloja.

**Tablica 1.3.1.2.** Spojevi klora koji izazivaju oštećenje ozonskog sloja

Naziv spoja	Formula	Globalna koncentracija u atmosferi/ ppb	Procijenjen vijek trajanja u atmosferi/ godine	% emisija koje dopijevaju do stratosfere
metil klorid	CH <sub>3</sub> Cl	0,62	2-3	≤ 3
CFC 12	CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,48	>80	100
CFC 11	CFCl <sub>3</sub>	0,28	ca. 83	100
ugljik tetraklorid	CCl <sub>4</sub>	0,12	50	≤ 100
triklor etan	CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>	0,12	ca. 9	9

Pretpostavlja se da i drugi spojevi, kao npr. dušikov monoksid (NO), koji u stratosferu dopijeva emisijom plinova izgaranja goriva u nadzvučnim avionima i relativno inertni N<sub>2</sub>O također mogu utjecati na razgradnju ozonskog sloja. Utjecaj NO na razgradnju stratosferskog ozona opisuje se na sljedeći način:



Treba naglasiti da jedna molekula NO može dovesti do razgradnje samo jedne molekule O<sub>3</sub>, stoga u ovom slučaju nema katalitičkog djelovanja kao uz atome klora kao uzročnike razgradnje ozona.

Oštećenje ozonskog sloja štetno djeluje na zdravlje ljudi, jer može izazvati oštećenje vida, slabljenje imunološkog sustava, opekline na koži, a u ekstremnim slučajevima i rak kože. Zbog toga je u posljednjih nekoliko godina u većini zemalja ograničena uporaba tvari koje dovode do oštećenja ozonskog sloja. Spomenuta mjera

pokazala je pozitivne rezultate i već je uočeno obnavljanje pojedinih dijelova ozonskog sloja. U nekim slučajevima potencijalno rješenje predstavljaju i odgovarajuće supstitucije za CFC, kao npr. hidroklorofluorogljici (HCFC) koji sadrže barem jedan vodikov atom.

### **Literatura**

1. K.B. Schnelle, C.A. Brown, Air Pollution Control Technology Handbook, The Mechanical Engineering Handbook Series, CRC Press LLL, New York (2002)
2. C.C. Lee, S.D. Lin, Handbook of Environmental Engineering Calculations, McGraw Hill, New York (2000)
3. J.H. Seinfeld, S.N. Pandis, Atmospheric Chemistry and Physics-From Air Pollution to Climate Change, 2nd ed, John Wiley & Sons Inc., New Jersey (2006).
4. R.W. Boubel, D.L. Fox, D.B. Turner, A.C. Stern, Fundamentals of Air Pollution, Academic Press, San Diego (1994)
5. N. de Nevers, Air Pollution Control Engineering, McGraw Hill Inc., New York (1995)
6. The Habitable Planet, Unit 2- Atmosphere (S.C. Wofsy, K.A. Emanuel, P.P. Tans) - On-line Textbook; (<http://learner.org/courses/envsci/unit/pdfs/unit2.pdf>)

## **2. Zagađenje okoliša**

### **2.1 Zagađenje voda, zraka, tla i sedimenta**

#### ***Povijest zagađenja zraka***

Problemi vezani uz zagađenje zraka nisu novijeg datuma kako se obično smatra. Prvi povijesni događaji vezani uz zagađenje zraka vežu se za 1285. godinu, kad je zabilježeno veliko zagađenje zraka u Londonu zbog izgaranja ugljena s visokim sadržajem sumpora. Postoje i raniji zapisi o zagađenju zraka, primjerice onaj iz 1157. koji govori da je Eleonor, supruga kralja Henrya II osjećala tegobe koje su opisane kao „neizdržljive“, a bile su posljedica izgaranja drveta u dvorcu Tutbury Castle u Nottinghamu. London je godinama bio poznat po tzv. Londonskom smogu. Svijest o problemima uzrokovanim zagađenjem zraka sazrela je u većini naprednih zemalja Europe tek 50-tih godina prošlog stoljeća. Prva ozbiljna zagađenja zraka uzrokovala je industrijska revolucija i s tim vezana uporaba ugljena kao goriva. Iako je danas poznato da je izgaranje fosilnih goriva najveći izvor zagađenja zraka u sljedećem desetljeću očekuje se njihova daljnja primjena s obzirom na još uvijek velike zalihe, ali i s obzirom na činjenicu da se obnovljivi izvori energije (energija vjetra, Sunca, biomase, geotermalna energija, energija valova, energija plime i oseke) još uvijek ne koriste u dovoljnoj mjeri, a napredne tehnologije izgaranja još su u fazi istraživanja.

O potrebi zaštite zraka počelo se razmišljati nakon 1945. godine. Međutim, intenzivniji napor javljaju se tek 70-tih godina prošlog stoljeća, a potaknuti su različitim čimbenicima: donošenjem dokumenta Clean Air Act (SAD, 1970.), naftnom krizom (1973.) te porastom svijesti o problemima uzrokovanim zagađenjem okoliša (aktivnosti usmjerene protiv vijetnamskog rata, ispuštanje metilnog izocijanata u

Bhopalu, Indija (1984.), ispuštanje radioaktivnih nuklida u Chernobylyu, Ukrajina (1986.) i dr.).

### ***Temeljne definicije i pojmovi***

*Zagađenje zraka* općenito se definira kao prisutnost jednog ili više zagađivala (onečišćujuće tvari ili onečišćivala) u atmosferi u dostatno visokoj koncentraciji, dovoljno dugo i u takvim okolnostima da štetno ili opasno djeluje na udobnost, zdravlje i dobrobit ljudi i/ili na okoliš i izaziva neželjene posljedice u okolišu.

*Zagađivalo zraka* (onečišćujuća tvar ili onečišćivalo) je bilo koja tvar ispuštena u atmosferu ljudskim djelovanjem ili prirodnim procesima, koja štetno djeluje na ljudsko zdravlje, vegetaciju, materijalna i kulturna dobra, smanjuje vidljivost i utječe na globalne procese u okolišu (učinak staklenika, nastajanje troposferskog ozona, smanjenje stratosferskog ozona ili oštećenje ozonskog sloja, globalno zagrijavanje) s nesagledivim posljedicama.

U problematici vezanoj uz zagađenje zraka vrlo često se koriste pojmovi kao što su: emisija, izvor zagađenja, ponor i dr. Pojam *emisija* odnosi se na proces ispuštanja onečišćujućih tvari, mirisa (ili mirisnih tvari), buke, topline ili radijacije u okoliš. *Izvor zagađenja* označava mjesto ispuštanja zagađivala u atmosferu, a pojam *ponor* (engl. sink) odnosi se na prirodne mehanizme uklanjanja zagađivala iz atmosfere i njihovu akumulaciju (tlo, vegetacija, oceani).

Prema razini zagađenja, tj. s obzirom na propisane granične vrijednosti (GV), tolerantne vrijednosti (TV), ciljne vrijednosti i dugoročne ciljeve za ozon definiraju se sljedeće tri kategorije kakvoće zraka u Republici Hrvatskoj:

- a) prva kategorija kakvoće zraka – čist ili neznatno zagađen zrak: nisu prekoračene granične vrijednosti (GV) i dugoročni ciljevi za ozon,



- b) druga kategorija kakvoće zraka – umjereno zagađen zrak: prekoračene su granične vrijednosti (GV) i dugoročni ciljevi za ozon, a nisu prekoračene tolerantne vrijednosti (TV) i ciljne vrijednosti za ozon,
- c) treća kategorija kakvoće zraka – prekomjerno zagađen zrak: prekoračene su tolerantne vrijednosti (TV) i ciljne vrijednosti za ozon.

Pod *graničnom vrijednošću (GV)* podrazumijeva se granična razina zagađenja ispod koje, na temelju znanstvenih spoznaja, ne postoji, ili je vrlo mali rizik štetnih učinaka na ljudsko zdravlje i/ili okoliš u cjelini i jednom kada je postignuta ne smije se prekoračiti. *Tolerantna vrijednost (TV)* je granična vrijednost uvećana za granicu tolerancije. *Dugoročni cilj za ozon* odnosi se na razinu zagađenja koju treba postići u dužem vremenskom razdoblju, osim kada to nije moguće postići odgovarajućim mjerama, s ciljem osiguranja učinkovite zaštite ljudskog zdravlja i okoliša. *Ciljna vrijednost* je razina zagađenja postavljena s ciljem dugoročnog otklanjanja mogućih štetnih učinaka na ljudsko zdravlje i/ili okoliš u cjelini, koju, gdje je to moguće, treba postići u utvrđenom roku.

Kritične razine zagađenja zraka propisane su za sumporov dioksid, dušikov dioksid i ozon. U slučaju pojave prekoračenja kritičnih razina propisane su posebne mjere zaštite zdravlja ljudi i okoliša koje se moraju poduzeti.

### ***Posljedice zagađenja zraka i trendovi***

Posljedice zagađenja zraka mogu se s obzirom na prostor u kojem se opaža njihovo djelovanje promatrati na lokalnoj, regionalnoj i globalnoj razini. Lokalni problemi odnose se na neposredan utjecaj na zdravlje ljudi i vegetaciju te na materijalna i kulturna dobra. Problemi regionalnog tipa odnose se na fotokemijski

smog, pojavu kiselih kiša te eutrofikaciju (zakiseljavanje tla i podzemnih voda), dok se globalni problemi odnose na troposferski ozon, razgradnju ozonskog sloja, učinak staklenika i globalne klimatske promjene (porast razine mora i saliniteta voda, smanjenje bioraznolikosti, erozija tla, dezertifikacija, promijenjena hidrologija i dr.). U tablici 2.1.1. navedena su uobičajena zagađivala zraka i problemi koji proizlaze iz njihovih povišenih koncentracija u okolišu.

**Tablica 2.1.1.** Uobičajena zagađivala zraka i problemi u okolišu koje izazivaju.

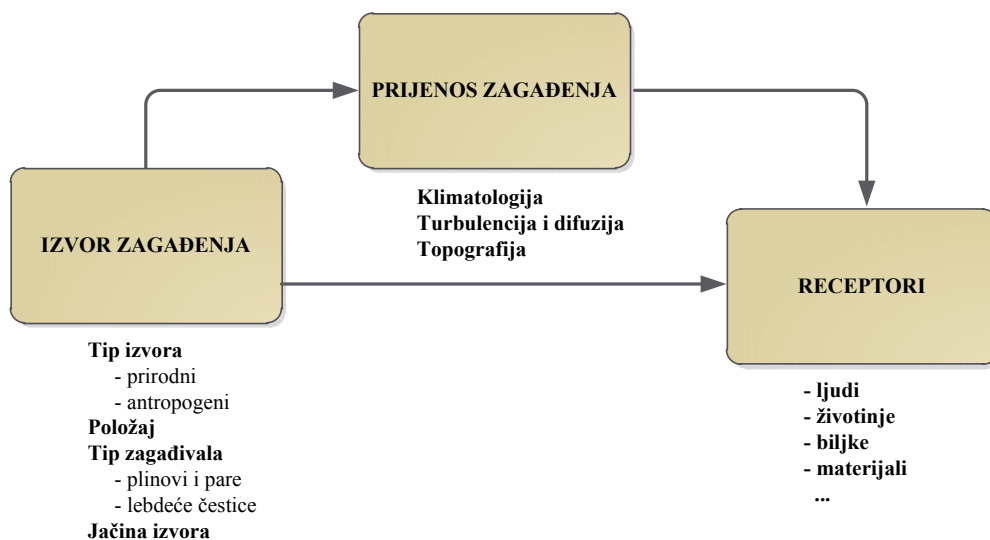
Problemi u okolišu	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	NH <sub>3</sub>	VOC	CO	CH <sub>4</sub>	CFC
fotokemijski smog		+		+	+	+	
acidifikacija	+	+	+		+		
eutrofikacija		+	+				
razgradnja ozonskog sloja		+					+
klimatske promjene		+		+	+	+	

Porast broja stanovništva, snažna industrijalizacija te porast ukupnog standarda samo su neki od čimbenika koji su doveli do velikog porasta emisija zagađivala u atmosferu u novije doba. To se posebice odnosi na emisije dušikovih oksida (NO<sub>x</sub>) i sumporovog dioksida (SO<sub>2</sub>) koje uglavnom nastaju kao rezultat primjene fosilnih goriva. 90-tih godina prošlog stoljeća na području Europe najveća emisija NO<sub>x</sub> uočena je u razvijenim zemljama zapadne Europe (Velika Britanija, Njemačka, Benelux), a slična situacija bila je i s emisijama SO<sub>2</sub>, hlapljivih organskih spojeva (VOC) i CO<sub>2</sub>. Kao što je ranije istaknuto, nedavna istraživanja pokazala su da je koncentracija CO<sub>2</sub> u atmosferi kontinuirano rasla u zadnjih 200 godina. Prema nekim pokazateljima, u

zadnjih 20 godina emisija SO<sub>2</sub> opada u većini naprednih zemalja Europe. To se primarno odnosi na emisije iz energetskih procesa, cestovnog prometa te nekih grana industrije, što je uglavnom rezultat uporabe kvalitetnijih goriva s manjim sadržajem sumpora uslijed unaprjeđenja procesa hidrodesulfurizacije (HDS) i ostalih postupaka odsumporavanja. Emisija NO<sub>x</sub> i dalje raste, što je posljedica složenih mehanizama nastajanja tzv. termičkih NO<sub>x</sub> pri visokim temperaturama. Emisija CO<sub>2</sub> iz nepokretnih izvora (industrijska postrojenja, energetika i sl.) djelomično se smanjuje, međutim istovremeno neznatno raste emisija CO<sub>2</sub> iz pokretnih izvora zbog sve većeg broja automobila te ostalih motornih i transportnih vozila. Usprkos očekivanog porasta proizvodnje energije (na izgaranje fosilnih goriva odnosi se oko 3/4 ukupnih antropogenih emisija CO<sub>2</sub>) Kyoto protokolom određeni su strogi zahtjevi prema kojima se emisija CO<sub>2</sub> trebala smanjiti za 95 % u 2010. godini u odnosu na godinu s najvišom emisijom (u periodu od 1988.-1990.). Nije moguće uočiti jasne trendove u emisijama hlapljivih organskih spojeva (VOC ili NMVOC-kratica za nemetanske VOC) – u nekim zemljama su smanjene emisije spomenutih spojeva, dok je u drugima uočen porast njihovih emisija tijekom zadnjih nekoliko godina. Analizi javno dostupnih rezultata o emisijama u okoliš potrebno je pristupiti vrlo oprezno da bi utvrdilo da li su navedeni trendovi emisija realni ili su odraz primjene odgovarajuće metodologije proračuna emisija (npr. EMEP/CORINAIR metodologija, IPCC metodologija i dr.). Najčešće primjenjivane metodologije proračuna emisija uglavnom se ne zasnivaju na stvarno izmjerenim koncentracijama zagađivala, nego se sastoje u izračunavanju faktora emisije na temelju pokazatelja kao što su količina potrošenog goriva, donja ogrjevna vrijednost goriva, sadržaj pojedinih komponenata u gorivu i sl. U nerazvijenim zemljama kvaliteta zraka je znatno lošija od one u naprednim zemljama. O tome svakako treba voditi računa s obzirom na činjenicu da uslijed globalnih procesa

prijenosa zagađivala u atmosferi može doći do tzv. prekograničnog prijena zagađivala u okolišu.

Osnovni preduvjeti neophodni za nastajanje problema vezanih uz onečišćenje zraka su izvor zagađenja, prijenos zagađenja u okolišu i prisutnost odgovarajućeg receptora kao što je prikazano na slici 2.1.1.



Slika 2.1.1. Zagađenje zraka: izvor - prijenos – receptori.

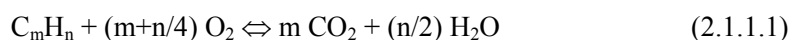
### 2.1.1. Izvori zagađenja zraka

Izvori zagađenja zraka mogu biti različiti. Prema jednoj od osnovnih podjela izvore zagađenja zraka moguće je prema tipu izvora podijeliti na prirodne ili biogene izvore i antropogene izvore. Druga podjela odnosi se na način nastajanja zagađenja i uključuje izvore vezane uz procese izgaranja i ostale izvore koji nisu vezani uz procese

izgaranja. Sljedeća podjela odnosi se na položaj odnosno mobilnosti izvora u prostoru i obuhvaća nepokretne i pokretne (ili mobilne) izvore. S obzirom na jačinu izvora i intenzitet disperzije zagađivala u okolišu nepokretni izvori mogu biti točkasti, površinski i difuzni.

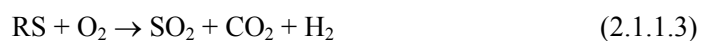
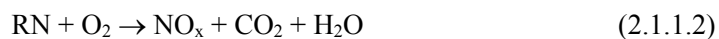
**Prirodni izvori** emisija u zrak su različiti procesi anaerobne mikrobiološke razgradnje tla, vulkanske erupcije, atmosferska električna izbijanja, sagorijevanje biomase (šumski požari), isparavanje sa površine mora i oceana i slično. Spojevi kao što su CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> i N<sub>2</sub>O mogu u znatnijem obujmu nastati prirodnim procesima, ali postoje i prirodni mehanizmi njihovog uklanjanja iz atmosfere (tzv. ponori; engl. sinks). Kako je broj antropogenih izvora emisije različitih onečišćujućih tvari svakim danom sve veći razumljivo je da se njima pridaje mnogo veća pozornost nego prirodnim izvorima.

Glavni **antropogeni izvori** emisija su uglavnom procesi izgaranja fosilnih goriva pri proizvodnji toplinske, električne ili nekog drugog oblika energije, procesi izgaranja goriva u motornim vozilima te različita industrijska postrojenja (tzv. ne-energetski izvori). Izgaranje se može definirati kao oksidacija ugljikovih spojeva prisutnih u gorivu s kisikom iz zraka. Glavni produkti izgaranja su CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O:



U uvjetima nepotpunog izgaranja dolazi do odstupanja od stehiometrije definirane izrazom (2.1.1.1) te može doći do emisije nesagorjelih ugljikovodika i nastajanja različitih međuprodukata izgaranja, kao što su ugljikov monoksid (CO), alkoholi, aldehidi, dioksini i aromatski spojevi. Uslijed reakcija toplinske razgradnje mogu nastati ugljikovodici različiti od onih primarno prisutnih u gorivu za izgaranje. Većina fosilnih goriva sadrži heteroatome (S,N), te njihovim izgaranjem nastaju sumporni

oksidi, uglavnom SO<sub>2</sub>, dušikovi oksidi (NO<sub>x</sub>) koji se pretežno sastoje od NO (90-95 %) te od neznatnih količina didušikovog oksida, N<sub>2</sub>O.



Oznake RN i RS u izrazima (2.1.1.2.) i (2.1.1.3) odnose se na spojeve koji sadrže heteroatome dušika (N) odnosno sumpora (S). Uslijed oslobađanja znatnih količina topline dolazi do reakcije dušika i kisika prisutnih u samom zraku za izgaranje, pri čemu nastaju tzv. termički dušikovi oksidi:



Reakcija (2.1.1.4) glavni je izvor emisije dušikovih oksida pri izgaranju goriva u motorima s unutrašnjim izgaranjem. Ukupna količina ugljikovog monoksida, ugljikovodika, dušikovih oksida i ostalih spojeva koji se emitiraju pri izgaranju zavisi o sastavu i vrsti goriva te o radnim uvjetima pri kojima se izgaranje provodi.

Različiti industrijski procesi, kao što su rafinerijska i petrokemijska prerada, keramička i staklarska industrija, proizvodnja cementa, mineralnih gnojiva, proizvodnja željeza, čelika, čađe i slično također mogu biti važan izvor emisija u atmosferu. Treba naglasiti da je pri proizvodnji naftnih derivata nastajanje sporednih produkata u odnosu na ukupnu količinu dobivenih produkata znatno manje nego u ostalim segmentima kemijske industrije, što je rezultat velikog udjela katalitičkih procesa te najvećih instaliranih kapaciteta. Postrojenja za katalitički kreking (FCC) i ostala rafinerijska postrojenja predstavljaju značajan izvor emisija VOC, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>,

SO<sub>x</sub> te NO<sub>x</sub>. Pri proizvodnji mineralnih gnojiva u većim količinama emitiraju se amonijak i N<sub>2</sub>O, pri proizvodnji čađe H<sub>2</sub>S i CO, itd.

Od ostalih antropogenih izvora treba svakako spomenuti proizvodnju i uporabu organskih kemikalija, otapala, boja i sličnih proizvoda, pridobivanje i distribucija fosilnih goriva, obradu i odlaganje otpada, poljoprivredu, itd.

Antropogeni izvori zagađenja zraka i njihovi štetni utjecaji prikazani su u tablici 2.1.1.1. Kao što se može vidjeti otpadni plinovi se prema kemijskom sastavu dijele na organske i anorganske, dok se treća skupina zagađivala zraka odnosi na čestice i aerosole. Glavne skupine zagađivala zraka detaljnije će se razmotriti u kasnijem poglavlju.

**Tablica 2.1.1.1.** Antropogeni izvori zagađenja zraka i njihovi štetni utjecaji

Zagađivalo i izvor	Utjecaj*			
	A	B	C	D
<p><b>1. Organski plinovi (ugljikovodici, HC)</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• parafini: obrada i transport naftnih produkata; uporaba otapala; motorna vozila i dr.</li> <li>• olefini: obrada i transport benzina; motorna vozila i dr.</li> <li>• aromati: obrada i transport naftnih produkata; uporaba otapala; motorna vozila i dr.</li> <li>• ostalo: <ul style="list-style-type: none"> <li>- oksidirani HC (npr. aldehidi, ketoni i alkoholi)</li> <li>- halogenirani HC (npr. CCl<sub>4</sub>)</li> </ul> </li> </ul>		+	+	
	+	+	+	miris
		+	+	miris
		+	+	miris
<p><b>2. Anorganski plinovi</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• oksidi dušika: izgaranje goriva, motorna vozila, električna izbijanja i dr.</li> <li>• oksidi sumpora: izgaranje goriva, kemijska industrija, vulkanske erupcije i dr.</li> <li>• ugljikov monoksid: motorna vozila, naftna i metalna industrija i dr.</li> </ul>	+	+	+	+
	+	+	+	+
				+

<b>3. Čestice ili aerosoli</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• krute čestice (ugljik ili čađa): izgaranje goriva, motorna vozila, vulkanske erupcije i dr.</li> <li>• metalni oksidi i soli: čestice katalizatora, motorna vozila, izgaranje goriva i dr.</li> <li>• silikati, minerali, metalne pjene: metalna industrija i dr.</li> </ul>			+	+
--	--	--	---	---

\*Utjecaj: A-oštećenje biljaka, B-iritacija očiju, C-smanjenje vidljivosti, D-ostalo

U prethodnom tekstu uglavnom je bilo govora o različitim nepokretnim antropogenim izvorima zagađenja. **Nepokretni izvori** odnose se na postrojenja, tehnološke procese, različite industrijske pogone i uređaje, građevine i površine iz kojih se zagađivala ispuštaju u zrak. Nepokretni izvori mogu biti točkasti, površinski i difuzni.

Kod **točkastih izvora** zagađivala se ispuštaju u zrak u značajnim količinama kroz posebno oblikovane ispuste ili mjesta ispuštanja (npr. dimnjaci), a to se najčešće događa u različitim industrijskim i tehnološkim procesima i postojenjima, u energetskim objektima i sl. Emisija iz točkastog izvora obično se iskazuje emisijskim veličinama, kao što su maseni protoci i/ili masene koncentracije te emisijskim faktorima. *Emitirani maseni protok (kg/h)* definira se kao izmjereni maseni protok zagađivala na ispustu nepokretnog izvora tijekom emitiranja otpadnih plinova u okoliš (razdoblje bez emisije ne uzima se u obzir). *Emisijski faktor* je broj koji označava masu emitiranog zagađivala po jedinici djelatnosti (iskazano količinom proizvoda, količinom potrošenog energenta ili sirovine ili veličinom obavljenog posla).

**Površinski izvori** odnose se na izvore koji emitiraju male količine zagađivala, a kod **difuznih izvora** zagađivala dospijevaju u zrak bez određenog ispusta/dimnjaka (uređaji, površine i druga mjesta). Difuzni izvori mogu biti automobili, benzinske crpke, mogu biti rezultat uporabe otapala i sl. U literaturi se ponekad spominju



**fugitivne (difuzne) nepostojane emisije** koje se odnose na ispuštanje hlapljivih organskih spojeva u zrak, tlo i vodu iz otapala sadržanih u bilo kojem proizvodu, a pritom ne odlaze u okoliš kroz posebno oblikovan ispust, već kroz prozore, vrata, odzračne i slične otvore.

Osnovna razlika između prirodnih i antropogenih emisija očituje se u veličini specifičnog masenog protoka te u površini emisije. Tako je za prirodne emisije karakterističan malen specifični maseni protok i velika površina emisije (izuzetak su vulkanske emisije), dok je kod antropogenih emisija specifični maseni protok velik, a ukupna površina emisije uglavnom je vrlo mala.

**Pokretni (ili mobilni) izvori** zagađenja zraka su različita prijevozna sredstva (motorna vozila, lokomotive, plovni objekti, zrakoplovi) koja ispuštaju zagađivala u okoliš uslijed izgaranja pogonskog goriva. U tablici 2.1.1.2. navedeni su uobičajeni izvori zagađenja s obzirom na glavna zagađivala zraka.

**Tablica 2.1.1.2.** Izvori zagađenja s obzirom na glavna zagađivala

<b>Izvor zagađenja</b>	<b>Zagađivalo</b>
Energetski i termoenergetski objekti	SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , CO <sub>2</sub> , Pb, Cd, Hg
Uporaba goriva u kućanstvima, ustanovama i maloj privredi	CO, CO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , Pb
Kotlovnice i procesi izgaranja goriva u industriji	SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , CO <sub>2</sub> , Pb, Cd, Hg
Proizvodni procesi (ne-energetski procesi)	CO, NMVOC, NO <sub>x</sub> , N <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub>
Pridobivanje i distribucija fosilnih goriva	NMVOC, CH <sub>4</sub> , Hg
Uporaba otapala	NMVOC
Cestovni promet	CO, CO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , SO <sub>2</sub> , NMVOC
Ostali mobilni izvori i strojevi	CO, NO <sub>x</sub> , CO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , Pb
Obrada i odlaganje otpada	CH <sub>4</sub>
Poljoprivreda	CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub>
Prirodni izvori	CH <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> O, NMVOC

### ***Podjela zagađivala zraka prema agregatnom stanju***

Zagađivala zraka se prema agregatnom stanju dijele u dvije osnovne skupine: a) suspendirane čvrste čestice ili aerosole koji obuhvaćaju lebdeće čestice i dimove i suspendirane čestice u kapljevina (sprejevi i maglice) te b) na plinove (organske i anorganske) i pare.

**Aerosol** je izraz koji se odnosi na sustav s dvije faze, od kojih je glavna faza plinovita, a u njoj može biti dispergirana kapljevita ili kruta faza. **Lebdeće čestice** obuhvaćaju krute čestice određenih veličina i različitog podrijetla, a njihova osnovna značajka je da se mogu održati u struji ispušnih ili dimnih plinova tijekom dugih razdoblja jer su premalene da bi imale značajnu brzinu taloženja. Krute čestice dolaze u obliku prašine, pepela (ili lebdećeg pepela), čađe (čestice bogate ugljikom koje nastaju pri nepotpunom izgaranju i talože se prije ispuštanja dimnih plinova u zrak), dima (plinovi izgaranja i njima nošene krute čestice) te u drugim oblicima (silikati, minerali, itd.).

**Para** je plinovita faza tvari koja može istovremeno postojati u plinovitom ili kapljevitom stanju. Ponekad se poistovjećuju pojmovi plin i para, što je pogrešno, iako u određenom području temperature i tlaka, razlika između plina i pare postaje neznatna. Navedene pojmove potrebno je razlikovati jer se ponašanje plinova može precizno predvidjeti primjenom zakona o idealnom plinu, dok koncentrirane pare pokazuju znatno odstupanje od idealnog ponašanja i vrlo lako se mogu ukapljiti. Kad govorimo o zraku, tada kisik, dušik, argon i dušikov dioksid smatramo plinovima, dok se sadržaj vode izražava kao vodena para. Brojna zagađivala zraka, kao što su SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub> i CO su plinovi, dok se hlapljivi organski spojevi (VOC) ubrajaju u pare (izuzetak su metan, etan, etilen i drugi hlapljivi organski spojevi s niskim vrelištem).

Važno je spomenuti i mirisne tvari (mirisi ili odoranti) koje imaju izrazit i svojstven miris i pridaje im se velika pažnja u području zaštite zraka.

### ***Primarna i sekundarna zagađivala***

Osim ranije spomenute podjele zagađivala zraka prema agregatnom stanju, prema jednoj od podjela razlikujemo primarna i sekundarna zagađivala zraka.

***Primarna zagađivala*** izravno se emitiraju iz različitih izvora u okoliš. Primarna zagađivala uključuju lebdeće čestice različitih dimenzija te ranije spomenute spojeve: spojeve sumpora (uglavnom SO<sub>2</sub>), dušikove okside (NO<sub>x</sub>; x= 1 ili 2) i ostale dušikove spojeve (kao što su N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, HCN), ugljikove spojeve (CO i CO<sub>2</sub>), hlapljive organske spojeve (VOC), čestice olova, halogenih metala i teških metala. Lebdeće čestice koje se u atmosferi nalaze u obliku u kojem su i emitirane nazivaju se primarnim česticama, a ako to nije slučaj tada govorimo o sekundarnim česticama. Plinoviti prekursori sekundarnih čestica su obično SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub> i neki ugljikovodici.

***Sekundarna zagađivala***, kao npr. ozon, peroksiacil nitrat (PAN, CH<sub>3</sub>C(O)OONO<sub>2</sub>) i drugi, nastaju međudjelovanjem primarnih zagađivala u nižim slojevima atmosfere pod utjecajem Sunčeve svjetlosti. Primjerice peroksiacil nitrati nastaju složenim reakcijama pomoću slobodnih radikala u kojima sudjeluju različiti ugljikovodici, dušikovi oksidi i kisik,



gdje R predstavlja dio molekule ugljikovodika, npr. -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> i dr.

### ***Zagađenje zraka i zakonski propisi***

Pitanja vezana uz praćenje i utvrđivanje kakvoće zraka, izvora emisija i mjerenja emisija u zrak u Republici Hrvatskoj utvrđena su brojnim zakonskim i podzakonskim aktima. Temeljni dokument je Zakon o zaštiti zraka (NN 178/04 i NN 60/08), a iz njega proizlaze i ostali podzakonski dokumenti. Zakonom se određuju mjere, način organiziranja, provođenja i nadzora zaštite i poboljšanja kakvoće zraka, kao dijela okoliša od općeg dobra. Zaštita i poboljšanje kakvoće zraka, u cilju održivog razvoja, temelji se na načelima zaštite okoliša određenim Zakonom o zaštiti okoliša (NN 82/94) i zahtjevima međunarodnog prava. Osnovne skupine zagađivala zraka određene su u podzakonskim aktima od kojih su najznačajniji: Uredba o tvarima koje oštećuju ozonski sloj (NN 120/05), Uredba o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku (NN 133/05), Pravilnik o praćenju kakvoće zraka (NN 155/05) i drugi dokumenti.

Uredba o tvarima koje oštećuju ozonski sloj (NN 120/05) propisuje tvari koje oštećuju ozonski sloj, postupanje s tim tvarima i proizvodima koji ih sadrže ili su pomoću tih tvari proizvedeni. Prema ovoj Uredbi tvari koje oštećuju ozonski sloj jesu: klorofluorouglicidi i drugi potpuno halogenirani klorofluorouglicidi (CFC), haloni ( $\text{CF}_2\text{BrCl}$ ,  $\text{CF}_3\text{Br}$ ,  $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ ), ugljik tetraklorid ( $\text{CCl}_4$ ), 1,1,1-trikloretan, metilbromid ( $\text{CH}_3\text{Br}$ ), bromofluorouglikovodici (HBFC), klorofluorouglikovodici (HCFC) i bromoklorometan ( $\text{CH}_2\text{BrCl}$ ). Odredbe ove Uredbe odnose se i na fluorirane plinove koji se koriste kao radne tvari u rashladnoj i klimatizacijskoj tehnici koje ne oštećuju ozonski sloj, ali pridonose globalnom zatopljenju, tj. zamjenske tvari (npr. sumporov heksafluorid ( $\text{SF}_6$ ), različiti fluorouglikovodici (HFC), perfluorouglicidi (PFC) i mješavine zamjenskih tvari).

Uredba o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku (NN 133/05) propisuje granične, tolerantne i ciljne vrijednosti razina različitih tvari u zraku, a odnosi se na sljedeće skupine spojeva: sumporov dioksid (SO<sub>2</sub>), dušikove okside (NO<sub>x</sub>) izražene kao dušikov dioksid (NO<sub>2</sub>), dim, ugljikov monoksid (CO), frakcije lebdećih čestica (PM<sub>10</sub> i PM<sub>2,5</sub>), sadržaj olova (Pb), kadmija (Cd), arsena (As), mangana (Mn), nikla (Ni), benzo(a)pirena i sulfata (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) u PM<sub>10</sub>, ukupnu plinovitu živu (Hg), benzen, sumporovodik (H<sub>2</sub>S), merkaptane, amonijak (NH<sub>3</sub>), fenole, klorovodik (HCl), plinovite fluoride, ukupnu taložnu tvar (UTT) te sadržaj olova, arsena, kadmija, nikla, žive i talija u UTT.

Pravilnik o praćenju kakvoće zraka (NN 155/05) propisuje način praćenja kakvoće zraka i prikupljanja podataka, mjerne postupke, način provjere kakvoće mjerenja i podataka kao i način obrade i prikaza rezultata, način dostave podataka za potrebe informacijskog sustava kakvoće zraka te način redovitog obavješćivanja javnosti. Ovim Pravilnikom obuhvaćeni su parametri značajni za daljinski, regionalni i prekogranični prijenos i taloženje onečišćenja (kritično opterećenje okoliša), koji omogućuju praćenje i analizu karakterističnih procesa: a) acidifikacije i eutrofikacije, b) fotokemijske oksidacije, c) prijenosa i taloženja teških metala, d) prijenosa i taloženja postojanih organskih spojeva, e) prijenosa i sastava lebdećih čestice u zraku, te f) meteorologije (količina oborine, smjer i brzina vjetera, temperatura zraka, relativna vlažnost zraka, tlak zraka).

### **2.1.2. Skupine zagađivala zraka**

Osnove skupine zagađivala zraka uključuju: lebdeće čestice (uključujući i teške metale), organske plinove, anorganske plinove, kisele plinove i mirise.

### *Lebdeće čestice*

Lebdeće čestice uglavnom nisu homogenog kemijskog sastava, a u okoliš dospijevaju u različitim veličinama i oblicima: u obliku prašine, pepela, čađe, dima, čestica minerala, silikata i dr. oblicima. Osnovna im je značajka da mogu ostati dispergirane u struji ispušnih plinova tijekom dužeg vremenskog razdoblja, jer su vrlo malene. Uobičajeno se dimenzije ovih čestica izražavaju pomoću aerodinamičkog promjera. Najmanje suspendirane lebdeće čestice su reda veličine  $0,002 \mu\text{m}$  ( $2 \text{ nm}$ ), za razliku od molekula plina čije dimenzije su reda veličine  $0,0001\text{-}0,001 \mu\text{m}$  (tj.  $0,1\text{-}1 \text{ nm}$ ). Općenito, suspendirane čestice dijele se prema veličini u tri skupine: a) grube čestice dimenzija  $2,5\text{-}10 \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ), b) fine čestice dimenzija  $< 2,5 \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2,5}$ ) i c) ultrafine čestice dimenzija  $< 0,1 \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{0,1}$ ). Izraz u zagradi odnosi se na uobičajen način označavanja suspendiranih lebdećih čestica u znanstvenoj i stručnoj literaturi s obzirom na njihovu dimenziju.

U nekim slučajevima lebdeće čestice koje potječu iz industrije nastaju uslijed mehaničkih djelovanja, tj. zbog postupaka usitnjavanja i mljevenja tijekom pripreme sirovina (npr. pigmenti za boje, talk i sl.). Do usitnjavanja različitih vrsta materijala može doći tijekom transporta, punjenja procesnih uređaja sirovinama i sl. Međutim, uglavnom nastaju pri procesima izgaranja, isparavanja i kondenzacije. Najznačajniji izvori emisija lebdećih čestica su procesi izgaranja u industrijskim i neindustrijskim ložištima, izgaranje u termoenergetskim objektima, proizvodni procesi, (tvornice cementa i azbesta, željezare i dr.), cestovni promet i dr. Čestice iz ložišta mogu sadržavati i organske tvari iz skupine policikličkih aromatskih ugljikovodika (engl. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAH).

Čestice  $\text{PM}_{10}$  (čestice  $< 10 \mu\text{m}$ ) su inhalibilne (dišljive) i mogu prodrijeti u pluća, a uobičajene vrijednosti  $\text{PM}_{10}$  za naseljena mjesta iznose  $20\text{-}30 \text{ mg/m}^3$ .  $\text{PM}_{2,5}$  su

respirabilne i mogu prodrijeti duboko u pluća do alveola, a prirodnim mehanizmima se ne mogu ukloniti iz pluća. Uobičajene vrijednosti  $PM_{2,5}$  za naseljena mjesta iznose 10-20  $mg/m^3$ , a njihove pozadinske (prirodne) koncentracije mogu biti 1-5  $mg/m^3$ .

#### *Emisije teških metala u okoliš*

Metali su postojane tvari u okolišu, jer su gotovo nerazgradljivi i mogu se nagomilavati (akumulirati) u živim organizmima. Neki metali (npr. selen, mangan, željezo) neophodni su za život ukoliko se u organizmu nalaze u optimalnim koncentracijama. Povećane emisije teških metala u atmosferi štetno djeluju na zdravlje ljudi, biljni i životinjski svijet (narušavanje imunološkog i nervnog sustava te metabolizma), a neki teški metali mogu biti i kancerogeni. Štetno djelovanje teških metala na okoliš rezultat je njihovog prenošenja atmosferom na velike udaljenosti (dalekosežni prekogranični prijenos) i uočeno je na različitim razinama djelovanja: a) terestrijalni ekosustav, b) mezofauna, mikrofauna i mikroorganizmi te c) poljoprivredna tla i šumski ekosustav. Ustanovljeno je da dalekosežnim prijenosom emisija teških metala dolazi do njihovog trajnog taloženja čak i u područjima gdje nema antropogenih izvora emisija te se na taj način akumuliraju u tlima i sedimentima, a različitim procesima ispiranja dospijevaju u mora i jezera. Republika Hrvatska potpisala je u lipnju 1998. godine Protokol o teškim metalima vezano uz Konvenciju o dalekosežnom prekograničnom onečišćenju zraka, a Protokol je stupio na snagu u prosincu 2003. godine. Potpisnice Protokola obvezne su smanjiti ukupne godišnje emisije teških metala u odnosu na razinu emisije u početnoj godini primjenjivanja obveze (uglavnom je to 1990. godina ili neka druga između 1985. i 1995. godine). Protokolom se nadziru antropogene emisije teških metala: olova (Pb), kadmija (Cd), žive (Hg) i njihovih proizvoda. U Republici Hrvatskoj se od 1996. izrađuje godišnji

proračun emisija, koji osim olova, kadmija i žive obuhvaća još neke teške metale: arsen (As), krom (Cr), bakar (Cu), nikal (Ni), selen (Se) i cink (Zn), a od 2004. godine izrađuje se proračun za ukupne lebdeće čestice, te čestice promjera 10  $\mu\text{m-PM}_{10}$  i 2,5  $\mu\text{m-PM}_{2,5}$ .

Glavni izvor emisija olova je cestovni promet. Od 1994. godine postoji kontinuiran pad emisije olova u Republici Hrvatskoj što je rezultat sve većeg udjela bezolovnog motornog goriva. Do emisije kadmija najviše dolazi pri izgaranju goriva, posebice loživog ulja, a u znatno manjoj mjeri pri termičkoj obradi otpada te iz prometa. Emisija žive može biti značajna kod pridobivanja prirodnog plina, a do nje može doći pri izgaranju goriva u energetske postrojenjima te u nekim proizvodnim procesima (proizvodnja cementa, proizvodnja čelika u elektrolučnoj peći, proizvodnja metala i stakla). Proračuni emisija za olovo, kadmij i živu u Republici Hrvatskoj pokazuju trend smanjenja u razdoblju 1990.-2004. godine.

### *Organski plinovi*

Najznačajniji predstavnici organskih spojeva koji predstavljaju velik problem u zaštiti zraka su hlapljivi organski spojevi (VOC). Hlapljivi organski spojevi ponekad se ubrajaju u skupinu ugljikovodika,  $\text{C}_x\text{H}_y$ . Njihovo izdvajanje u posebnu skupinu spojeva zasniva se na činjenici da osim atoma ugljika i vodika mogu sadržavati i druge atome. Postoje različite definicije hlapljivih organskih spojeva. Prema jednoj od definicija to su spojevi koji sadrže organski ugljik (ugljik vezan s ugljikom, vodikom, dušikom ili sumporom, isključeni su  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , ugljikovodična kiselina, metalni karbidi ili karbonati i amonijev karbonat), a njihova bitna značajka je da brzo isparavaju, u nekim slučajevima čak i pri sobnoj temperaturi. Prema dugim tumačenjima VOC obuhvaća organske spojeve sa točkom vrelišta između 50 i 260  $^{\circ}\text{C}$ , što podrazumijeva



većinu organskih spojeva sa manje od 12 C atoma. Spojevi s višom temperaturom vrelišta vrlo sporo isparavaju osim pri povišenim temperaturama te manje pridonose problemima vezanim uz emisiju VOC-a. U slučaju isparavanja pri višim temperaturama kondenziraju se u atmosferi te predstavljaju dio problema vezan uz emisije suspendiranih čestica. VOC sudjeluju u fotokemijskih reakcijama u atmosferi. Iz klasifikacije VOC obično se izuzimaju sljedeći spojevi: aceton, metan, etan, metilni kloroform, metilen klorid, paraklorobenzotrifluorid (PCTBF), klorofluorouglicji (CFC), fluorouglicji (FC) i hidroklorofluorouglicji (HCFC). S obzirom da se metan izuzima iz kategorije hlapljivih organskih spojeva u literaturi se često nalazi pojam nemetanski hlapljivi organski spojevi (NMVOC).

Općenito, skupina organskih plinova kao potencijalnih zagađivala zraka obuhvaća različite vrste spojeva kao što su:

- a) Oksidirani ugljikovodici (aldehidi, ketoni, alkoholi i kiseline) – ukoliko su prisutni u povišenim koncentracijama mogu izazvati iritaciju očiju, smanjenje vidljivosti u atmosferi, a mogu i reagirati s drugim spojevima u atmosferi i dovesti do nastajanja dodatnih zagađivala; mnogi od njih su odoranti (mirisne tvari).
- b) Halogenirani ugljikovodici (npr. tetraklor ugljik, perkloroetilen i dr.) – mogu izazvati ozbiljne probleme u atmosferi, a često imaju svojstven miris.
- c) Poliklorirani dibenzo-p-dioksini (PCDD) i poliklorirani dibenzo-furani (PCDF) koji se ubrajaju u postojana organska zagađivala (engl. Persistent Organic Pollutants, POP), uglavnom nastaju pri izgaranju otpada koji sadrži klor. Ovi spojevi su izuzetno toksični.

- d) Olefini, nezasićeni ugljikovodici - lako reagiraju s brojnim kemijskim spojevima, a u prisutnosti dušikovih oksida i ostalih spojeva sudjeluju u fotokemijskim reakcijama u atmosferi.
- e) Aromati, uključujući benzen, toluen, ksilen i policikličke aromatske ugljikovodike (engl. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAH). Jedan od najtoksičnijih spojeva iz ove skupine koji nastaje u industrijskim procesima je benzopiren (3,4-benzopiren). Glavni izvor navedenih spojeva je nepotpuno izgaranje organskih spojeva.

#### *Mirisi (ili mirisne tvari)*

Mirisi ili mirisne tvari koje nastaju nepotpunim izgaranjem također su organskog podrijetla. Najučinkovitiji način rješavanja problema vezanih uz nastajanje mirisa tijekom izgaranja sastoji se u poboljšanju učinkovitosti samog procesa izgaranja. Sekundarni mirisi tijekom procesa izgaranja mogu potjecati od uređaja i pojedinih dijelova sustava za izgaranje, kao što su spremnici i sl. Kad je moguće u takvim sustavima treba ugraditi sustav za ventilaciju pomoću kojeg se mirisne tvari mogu odvesti do dijela sustava u kojem će se provesti njihova razgradnja.

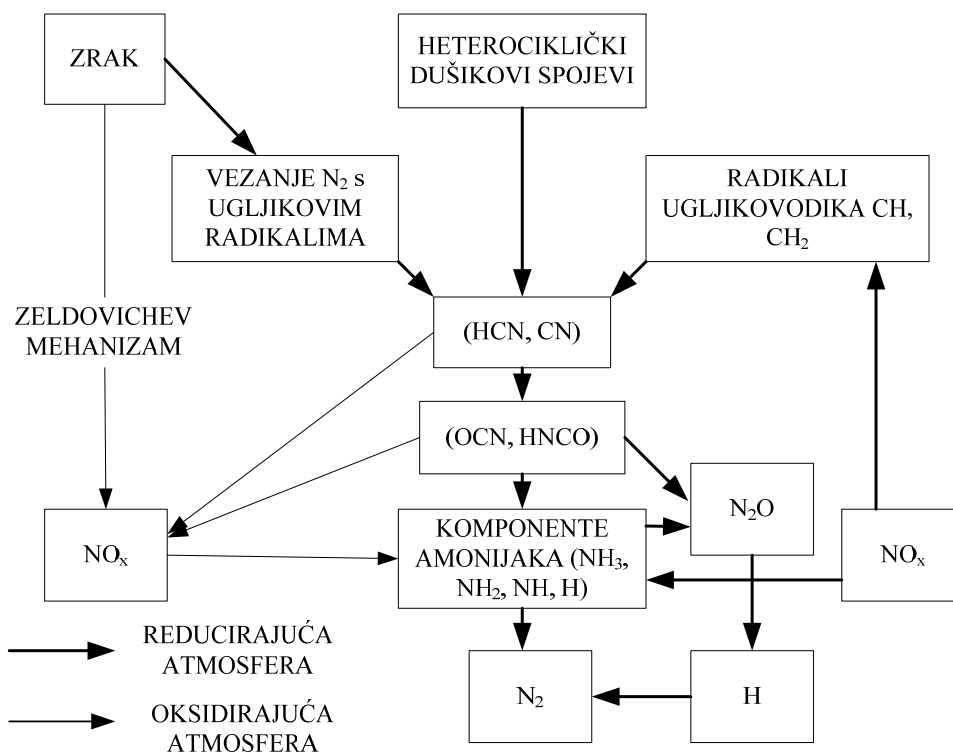
#### *Anorganski plinovi*

Anorganski plinovi nastali tijekom izgaranja uglavnom uključuju dušikove okside (NO i NO<sub>2</sub>), didušikov oksid (N<sub>2</sub>O), amonijak (NH<sub>3</sub>), sumporove okside (SO<sub>2</sub> i SO<sub>3</sub>) te ugljikove okside (CO i CO<sub>2</sub>).

Dušikovi oksidi su jako reaktivni spojevi koji nastaju prema različitim mehanizmima, a poseban problem predstavljaju tzv. termički NO<sub>x</sub> koji nastaju prema Zeldovichevom mehanizmu - reakcijom atmosferskog dušika s atomima kisika pri

visokim temperaturama ( $T > 1753 \text{ K}$ ) u oksidirajućoj atmosferi. Mogu nastati i oksidacijom dušikovih spojeva prisutnih u gorivu, te reakcijom atmosferskog dušika s ugljikovodikovim radikalima u reducirajućoj atmosferi (Fenimorov mehanizam). Shematski prikaz mehanizama nastajanja i redukcije  $\text{NO}_x$  pri sagorjevanju fosilnih goriva dan je na slici 2.1.2.1. Na nastajanje  $\text{NO}_x$  pri izgaranju goriva može se u velikoj mjeri utjecati promjenom procesnih uvjeta pri kojima se izgaranje provodi (temperatura, vrijeme zadržavanja, sadržaj kisika). Gotovo 90 %  $\text{NO}_x$  dolazi u obliku NO koji se u zraku vrlo lako oksidira do  $\text{NO}_2$ . U atmosferi  $\text{NO}_x$  reagiraju s VOC i CO pri čemu nastaju prizemni tzv. troposferski ozon i  $\text{PM}_{10}$  ili se mogu oksidirati do nitratne kiseline ( $\text{HNO}_3$ ) i na taj način pridonositi nastajanju kiselih kiša odnosno pojavi procesa acidifikacije i eutrofikacije.

Didušikov oksid ( $\text{N}_2\text{O}$ ) uglavnom nastaje uslijed poljoprivrednih djelatnosti, kao što su kultiviranje tla, primjena dušikovih mineralnih gnojiva, obrada životinjskog otpada. Može nastati izgaranje fosilnih goriva i biomase. Na industrijske izvore odnosi se 20 % svih antropogenih izvora  $\text{N}_2\text{O}$ , a uključuju proizvodnju nitratne kiseline u petrokemijskoj industriji, proizvodnju najlona te izgaranje goriva u motorima s unutarnjim izgaranjem. Na antropogene aktivnosti odnosi se samo 30 % emisija  $\text{N}_2\text{O}$ , dok se 70 % emisija odnosi na prirodne izvore (uslijed rada bakterija u tlima i oceanima).  $\text{N}_2\text{O}$  reagira s ozonom u stratosferi i ubraja se u skupinu glavnih stakleničkih plinova. Njegov staklenički potencijal je 298 puta veći po jedinici mase od potencijala  $\text{CO}_2$ . Prosječna koncentracija  $\text{N}_2\text{O}$  u atmosferi raste brzinom od 0,2 do 0,3 % godišnje.



**Slika 2.1.2.1.** Mehanizmi nastajanja i redukcije  $\text{NO}_x$  pri sagorjevanju goriva

Najveći izvor emisija amonijaka ( $\text{NH}_3$ ) u atmosferu je poljoprivreda, uglavnom zbog razgradnje uree iz životinjskog otpada (50 %). Ostali izvori emisija vezani su uz uporabu mineralnih gnojiva, obradu i odlaganje otpada te uz prirodne izvore (oceani, vegetacija, šumski požari. Utjecaj  $\text{NH}_3$  na okoliš dolazi do izražaja pri acidifikaciji i eutrofikaciji. Izlaganje velikim koncentracijama amonijaka može izazvati oštećenje pluća pa čak i smrt.

Sumporni dioksid ( $\text{SO}_2$ ) je plin koji nastaje pri izgaranju fosilnih goriva koja u svom sastavu sadrže sumpor, pri rafiniranju nafte, taljenju metala i sl. postupcima. Izgaranje fosilnih goriva je najveći antropogeni izvor emisija  $\text{SO}_2$ . Sadržaj sumpora u fosilnim gorivima može biti vrlo različit i kreće se od 0,1 do 4 % (mas.), ovisno o vrsti goriva. Potpunim uklanjanjem sumpora iz goriva mogao bi se u potpunosti riješiti problem emisija  $\text{SO}_2$ , što nije slučaj kod  $\text{NO}_x$  jer se uklanjanjem dušikovih spojeva iz goriva emisije  $\text{NO}_x$  mogu smanjiti za samo 10-20 %. Promjenama procesnih uvjeta pri kojima se provodi izgaranje nije moguće postići smanjenje emisija  $\text{SO}_2$ , što je dodatna razlika u odnosu na  $\text{NO}_x$ . Međutim, kao što se može vidjeti u Tablici 2.1.2.1. postoje i neke sličnosti između navedenih spojeva, primjerice sličnosti između elementarne oksidacije i redukcije sumpora i dušika (Tablica 2.1.2.1.). Najveći izvori emisija  $\text{SO}_2$  koje nastaju kao rezultat izgaranja fosilnih goriva su termoenergetska postrojenja. Glavni prirodni izvori emisija sumpora dolaze u reduciranim oblicima S-spojeva: vodikov sulfid ( $\text{H}_2\text{S}$ ), ugljikov disulfid ( $\text{CS}_2$ ), karbonil sulfid ( $\text{COS}$ ) te u organskim oblicima: metil merkaptan ( $\text{CH}_3\text{SH}$ ), dimetil sulfid, DMS ( $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ ), dimetil disulfid, DMDS ( $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$ ). Većinom se ti spojevi u atmosferi oksidiraju do  $\text{SO}_2$  ili do sulfatnih aerosoli. Procjenjuje se da prirodni izvori doprinose ukupnim emisijama  $\text{SO}_2$  sa 24 %, dok je doprinos antropogenih emisija oko 76 %.  $\text{SO}_2$  je toksičan pri velikim koncentracijama, a njegov primarni utjecaj na okoliš očituje se u doprinosu nastajanju kiselih kiša i aerosola (tzv. zimskog smoga).

**Tablica 2.1.2.1.** Elementarna oksidacija i redukcija sumpora i dušika

<b>Redukcija</b>	<b>Elementarni oblik</b>	<b>Oksidacija – prvi stupanj</b>	<b>Oksidacija - drugi stupanj</b>	<b>Reakcija s H<sub>2</sub>O</b>	<b>Reakcija s NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ili dr. kationima</b>
Obično zahtijeva visoki tlak, visoke temperature, prisutnost vodika i katalizatora. Pojavljuje se u mnogim biološkim procesima pri niskom tlaku i temperaturi.		Često vezano uz reakciju s O <sub>2</sub> iz atmosfere, brzo se odigrava na visokim temperatura ma (pri izgaranju), a sporo na niskim temperatura ma.	Sporo se odvija u atmosferi ili brzo u katalitičko m reaktoru.	Brzina zavisi o sadržaju vlage u atmosferi.	Brzina zavisi o koncentraciji kationa u atmosferi.
<b>NH<sub>3</sub> ←</b>	<b>←N<sub>2</sub>→</b>	<b>→ NO</b>	<b>→ NO<sub>2</sub></b>	<b>→ HNO<sub>3</sub></b>	<b>čestice nitrata</b>
<b>H<sub>2</sub>S ←</b>	<b>←S→</b>	<b>→ SO<sub>2</sub></b>	<b>→ SO<sub>3</sub></b>	<b>→ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>čestice sulfata</b>

### *Kiseli plinovi*

U skupinu kiselih plinova ubrajaju se već spomenuti dušikovi i sumporni oksidi, koji u atmosferi uslijed reakcije s vodenom parom dovode do nastajanja HNO<sub>3</sub> i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i putem kiselih kiša dospijevaju na tlo. Industrijski otpad često sadrži halogene spojeve. U komunalnom otpadu nalazi se relativno velik udjel plastičnih masa u čijem

sastavu se nalaze kloridi. Prisutnost klorida dovodi do nastajanja klorovodične kiseline (HCl) i/ili klora (Cl<sub>2</sub>) u ispušnim plinovima pri izgaranju otpada. Ukoliko dolazi do nastajanja značajnih količina HCl potrebno je provesti neutralizaciju kiselih plinova, između ostalog i zbog zaštite procesne opreme od korozije.

### *Staklenički plinovi*

Od ostalih vrsta zagađivala treba svakako spomenuti tzv. stakleničke plinove koji osim što obuhvaćaju neke od ranije spomenutih spojeva sadrže i skupinu tzv. „sintetičkih“ stakleničkih plinova. Klorofluorouglijci (CFCs), poznatiji pod trgovačkim nazivom freoni, klorofluorouglijkovodici (HCFCs) i ostali "sintetički" staklenički plinovi (PFC, SF<sub>6</sub>), koji bitno doprinose učinku staklenika, nemaju prirodne izvore ili su oni zanemarivi. Staklenički plinovi obuhvaćaju tri skupine spojeva: a) glavne ili primarne stakleničke plinove u koje se ubrajaju CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> i N<sub>2</sub>O, b) posredne ili sekundarne stakleničke plinove (NO<sub>x</sub>, CO, NMVOC, SO<sub>2</sub>) te c) sintetičke stakleničke plinove.

Metan je staklenički plin koji se, kao što je ranije navedeno, izdvaja iz kategorije hlapljivih organskih spojeva. Najveći izvor emisije metana je poljoprivredna djelatnost, a u manjim količinama nastaje pri obradi i odlaganju otpada te kod pridobivanja prirodnog plina. Od 1750. godine koncentracija metana u atmosferi porasta je za više od 150 % u svjetskim okvirima.

### ***Zagađenje zraka u zatvorenim prostorima***

Treba naglasiti da do zagađenja zraka može doći u otvorenim prostorima (engl. *outdoor air pollution*) te u zatvorenim prostorima (engl. *indoor air pollution*). U prethodnom tekstu je uglavnom bilo govora o zagađenju zraka u otvorenim prostorima.

Međutim, znatno veći postotak smrtnosti ljudi odnosi se na zagađenje zraka u zatvorenim prostorima. Najčešći izvori zagađenja zraka u kućanstvima su procesi izgaranja, uporaba higijenskih sredstva za čišćenje, sredstva za čišćenje kanalizacijskih odvoda, sredstva za čišćenje presvlaka, zastora i tepiha, sredstva za čišćenje podova i namještaja, te uporaba boja i lakova, različitih vrsta sprejeva, pesticida, itd. Moguće posljedice udisanja nečistoga zraka su brojne, a uključuju glavobolju, vrtoglavicu, iritaciju sluznice, mučninu, suženje dišnih puteva, različite vrste alergija, astmu, oštećenje pluća, iritaciju kože i dr. Povećana koncentracija hlapljivih organskih spojeva u zatvorenim prostorima ponekad se povezuje s pojavom sindroma bolesti zgrada (engl. "sick building syndrom", SBS). Taj pojam se odnosi na pojavu kad stanovnici neke kuće ili stana osjećaju akutne zdravstvene probleme ili zdravstvene tegobe (glavobolja, iritacije očiju, nosa ili grla, suhi kašalj, stalno curenje iz nosnica, umor, problemi sa koncentracijom i suha i iritirana koža). Navedeni problemi ljudi mogu se vezati uz njihov duži boravak u određenom zatvorenom prostoru, a uglavnom se ne može utvrditi neko specifično oboljenje ili uzrok tegoba. Prema nekim istraživanjima razina zagađivala u zatvorenim prostorima može doseći vrijednosti koje su višestruko veće (2-5 puta, a ponekad i do 100 puta u izuzetnim situacijama) u odnosu na one izvan zgrada. Pretpostavlja se da danas postoji više od 300 VOC-a koji uzrokuju SBS.

U najčešća zagađivala zraka zatvorenog prostora ubrajaju se: suspendirane čestice u zraku, dim (uključujući dim cigareta) i čađa, CO, formaldehid (izvor: dim cigareta, sintetički materijali i dr.), benzen (sastojak benzina, različitih otapala i sl.), dušikov dioksid, azbest te radon (iz radioaktivnog niza raspada urana –238).

Građevni materijali mogu biti značajan izvor radioaktivnog radona. Najveći dio radona dolazi od najgornjeg sloja tla ispod i oko temelja kuća i putem sustava



ventilacije i sustava navodnjavanja ulazi u kuću. Naravno, postoje i različiti izvori ispuštanja radioaktivnih tvari u atmosferu, kao što su nuklearno oružje, nuklearne elektrane te prirodna radioaktivnost. Prirodna radioaktivnost je najčešće povezana s nadmorskom visinom (s porastom nadmorske visine tanji sloj zraka nas štiti od zračenja), sastavom tla (lapor u tlu, intenzivna primjena mineralnih gnojiva), s novogradnjom (prisutnost radioaktivnih elemenata u betonu i građevnim materijalima). S druge strane proizvedena (umjetna) radioaktivnost povezana je s radom nuklearnih reaktora i različitih akceleratora, nuklearnom medicinom i radioterapijom.

### **2.1.3. Prijenos zagađivala u okolišu**

Nakon što dospije u okoliš zagađivalo zraka može se dispergirati (širiti) putem zraka, vode, tla, živih organizama te putem hrane. Način disperzije može se znatno razlikovati zavisno o izvoru emisije i samom zagađivalu. Brzina i način disperzije zagađivala u velikoj mjeri zavisi o uvjetima u okolišu. Na disperziju zagađivala u okolišu mogu utjecati sljedeći čimbenici:

- meteorološki uvjeti (brzina i smjer vjetra, temperatura i relativna vlažnost zraka, globalno Sunčevo zračenje, stabilnost (turbulencija) atmosfere),
- razina na kojoj dolazi do emisija (npr. izvori emisija na prizemnim razinama, kao kod cestovnog prometa ili izvori emisija na velikim visinama, primjerice iz visokih dimnjaka),
- lokalne i regionalne geografske značajke,
- vrsta izvora (npr. točkasti izvor, npr. dimnjak ili difuzni izvor, npr. automobil, otapalo i sl).

Tijekom disperzije zagađivala prolaze kroz različite promjene. Primjerice, uslijed miješanja sa zrakom dolazi do njihovog razrijeđenja. S obzirom na osnovne fizičke

značajke zagađivala može doći do njihove separacije ili akumulacije. Uslijed složenih fotokemijskih reakcija u atmosferi može doći do prevođenja zagađivala u nove kemijske spojeve. Neka zagađivala mogu se ukloniti iz medija kojim se prenose uslijed depozicije, odnosno taloženja pod djelovanjem sile gravitacije, uslijed ispiranja kišom, zbog djelovanja biljaka te na druge načine. Zbog svega navedenog zagađivala se mogu dispergirati u okolišu na vrlo složen način, posebice u okruženju gradova gdje postoji velik broj različitih izvora emisija i velike promjene uvjeta u okolišu. Iz tog razloga vrlo je teško predvidjeti koncentracijske profile zagađivala u okolišu i pratiti njihove trendove, a samim time teško je predvidjeti izloženost ljudi njihovom štetnom učinku. Vrlo su važne i vremenske promjene razine zagađenja. U mnogim slučajevima postoje dugotrajni trendovi koji su odraz promjena u brzinama emisija zagađivala (npr. kao rezultat tehnoloških i ekonomskih promjena ili primjena odgovarajućih strategija i zakonskih propisa). Postoje i godišnje promjene koncentracija zagađivala do kojih dolazi zbog klimatskih razlika u pojedinim godišnjim dobima ili zbog različitih intenziteta emisija iz odgovarajućih izvora. Mnoga zagađivala pokazuju sezonske, tjedne ili dnevne promjene zbog kratkoročnih promjena aktivnosti te kratkotrajnih klimatskih i drugih čimbenika. Mnoge kratkotrajne pojave zagađenja mogu nastati kao rezultat iznenadnih i nepredviđenih aktivnosti. Zbog svega navedenog, procjena disperzije zagađivala u okolišu, a samim time i procjena izloženosti ljudi učinku zagađenja vrlo je zahtjevan posao, koji između ostalog zavisi i o rezultatima kontinuiranog mjerenja emisija zagađivala u atmosferu. Za tu svrhu primjenjuju se odgovarajući koncentracijski modeli koji omogućavaju predviđanje koncentracija zagađivala s obzirom na poznate ili izmjerene vrijednosti emisija zagađivala pri odgovarajućim meteorološkim uvjetima na odgovarajućim lokacijama te u odgovarajućim vremenskim periodima. Najbolji trenutno dostupni modeli još uvijek

nisu idealni, a njihova točnost je ograničena bez obzira na napredak koji je postignut zadnjih godina. Usprkos tome, modeliranje disperzije u atmosferi je nezaobilazan dio inženjerstva zaštite zraka. Postoji više razloga koji govore u prilog tome da je modeliranje izuzetno važno. Prije svega, teško je predvidjeti utjecaj na okoliš za neko postrojenje koje će se tek izgraditi. Prema tome, potrebno je na odgovarajući način procijeniti taj utjecaj prije nego se postrojenje izgradi – u tome nam pomaže modeliranje. Nadalje, opsežna mjerenja mogu biti i 1000 puta skuplja od modeliranja, a također mogu biti podložna pogriješci pri mjerenju. Isto tako, modeliranje je jedini mogući pristup kad postoje brojni izvori i kad se želi izdvojiti potencijalni utjecaj samo jednog izvora. Konačno, rezultati modeliranja možda nisu uvijek 100 % točni, ali su precizni i reproducibilni. Zbog toga je modeliranje nezaobilazni alat za procjenu i usporedbu različitih mogućnosti. Međutim, uvijek je potrebno imati u vidu ograničenja modeliranja, a pritom je ključna interpretacija rezultata. To posebice dolazi do izražaja pri donošenju strategija i odluka koje mogu rezultirati u velikim investicijskim troškovima u industriji. Svi se modeli zasnivaju na odgovarajućim pojednostavljenjima i pretpostavkama, a zajedničko im je obilježje da se zasnivaju na odgovarajućim bilancama tvari. U svakom slučaju, modeli omogućavaju predstavljanje stvarnih sustava na prihvatljiv i razumljiv način.

Modeli disperzije koji se zasnivaju na detaljnom razumijevanju fizičkih i kemijskih procesa i dinamike fluida u atmosferi omogućavaju predviđanje prostornih i vremenskih promjena koncentracija zagađivala u okolišu. Modeli disperzije zahtijevaju poznavanje meteoroloških parametara, od kojih su najvažniji smjer i brzina vjetera te stabilnost (turbulencija) atmosfere. Modeliranje disperzije zagađivala provodi se upotrebom različitih matematičkih modela, od kojih su najpoznatiji tzv. Box model, Gaussov model, Eulerianov model, Langrangainov model i drugi. Najčešće se

primjenjuje Gaussov model koji se zasniva na pretpostavci da se zagađivalo dispergira u skladu s normalnom statističkom raspodjelom. Ključni parametri modela su disperzijski parametri, koji zavise o atmosferskoj stabilnosti i udaljenosti od izvora emisije. Kvantitativnu metodu procjene disperzijskih parametara predložili su Pasquill (1961) i Gifford (1961), koji su izveli odgovarajuće korelacije primjenom osnovnih teorijskih principa pri analizi stvarnih disperzijskih podataka.

Modeli disperzije imaju određene nedostatke, najčešće zbog velikog broja parametara od kojih su samo neki poznati s dovoljnom pouzdanošću i točnošću te zbog velikog broja mjerodavnih čimbenika. Usprkos tome korisni su za procjenu koncentracije nereaktivnog zagađivala na udaljenosti od ca. 20 km od točastog izvora, te za procjenu vodoravnog i okomitog širenja oblaka zagađivala.

#### Literatura:

1. C.C. Lee, S.D. Lin, Handbook of Environmental Engineering Calculations, McGraw Hill, New York (2000)
2. N. de Nevers, Air Pollution Control Engineering, McGraw Hill Inc., New York (1995)
3. M.Pidwimy, Fundamentals of Physical Geography, 2nd Ed. (2006); <http://www.physicalgeography.net/fundamentals/contents.html>
4. The Habitable Planet, Unit 11- Atmospheric Pollution (D.J. Jacob, C.E. Colb, L.T. Molina) - On-line Textbook; <http://learner.org/courses/envsci/unit/pdfs/unit11.pdf>
5. N.P. Cheremisinoff, Handbook of Air pollution Prevention and Control, Butterworth-Heinemann, Amsterdam (2002)
6. C.D. Cooper, F.C. Alley, Air Pollution Control-A Design Approach, 3rd ed., Waveland Press , Inc., Long Grove (2002)