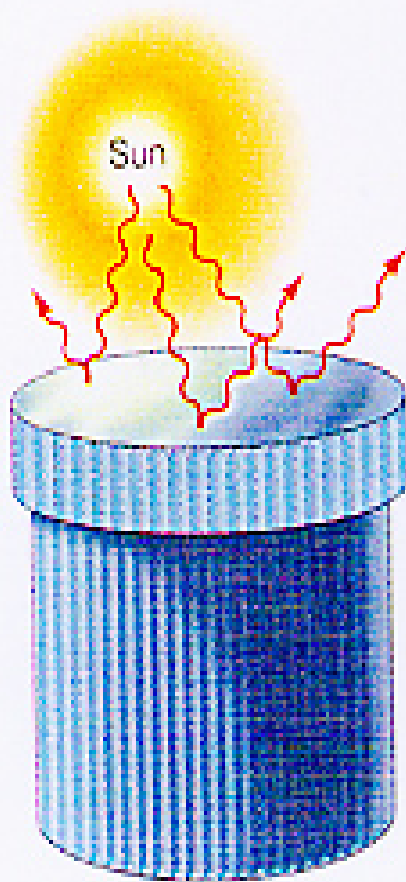


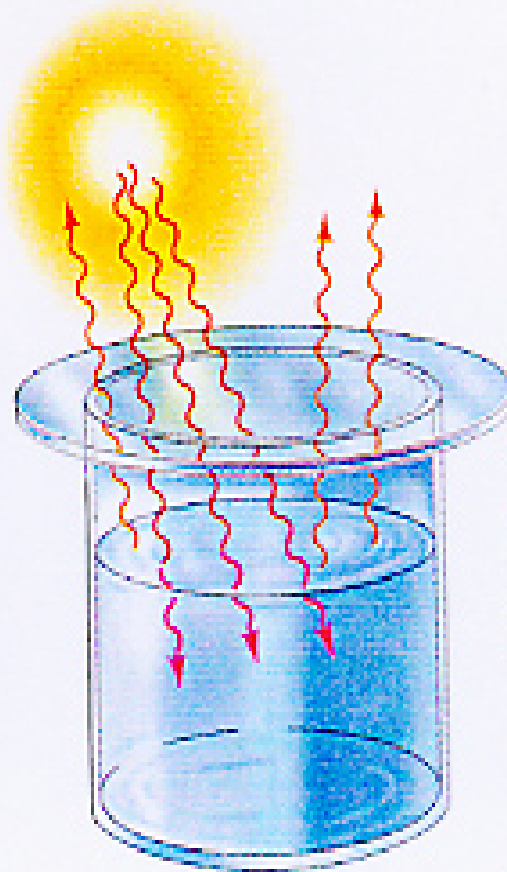
ONEČIŠĆENJE

ATMOSFERE I GLOBALNO ZAGRIJAVANJE

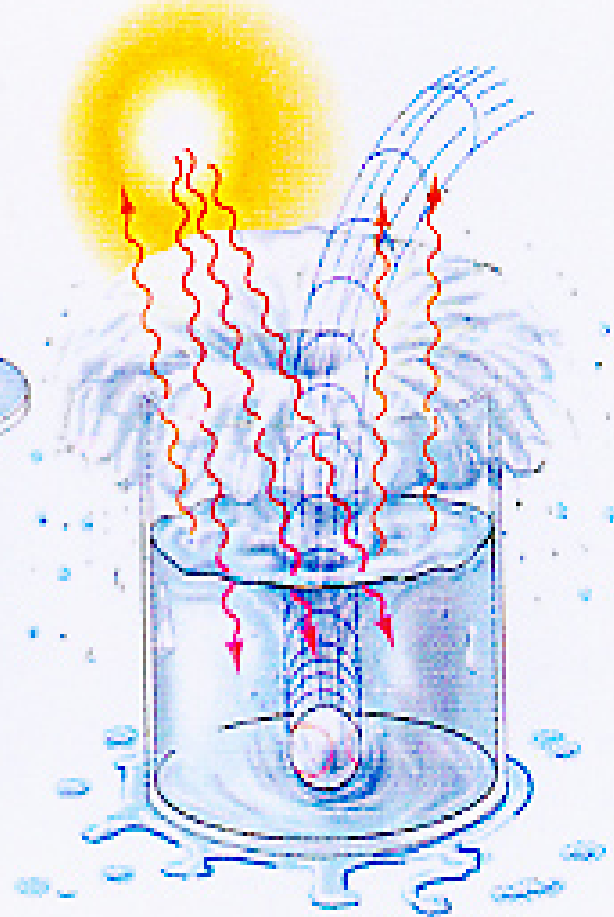
Kemijski pristup



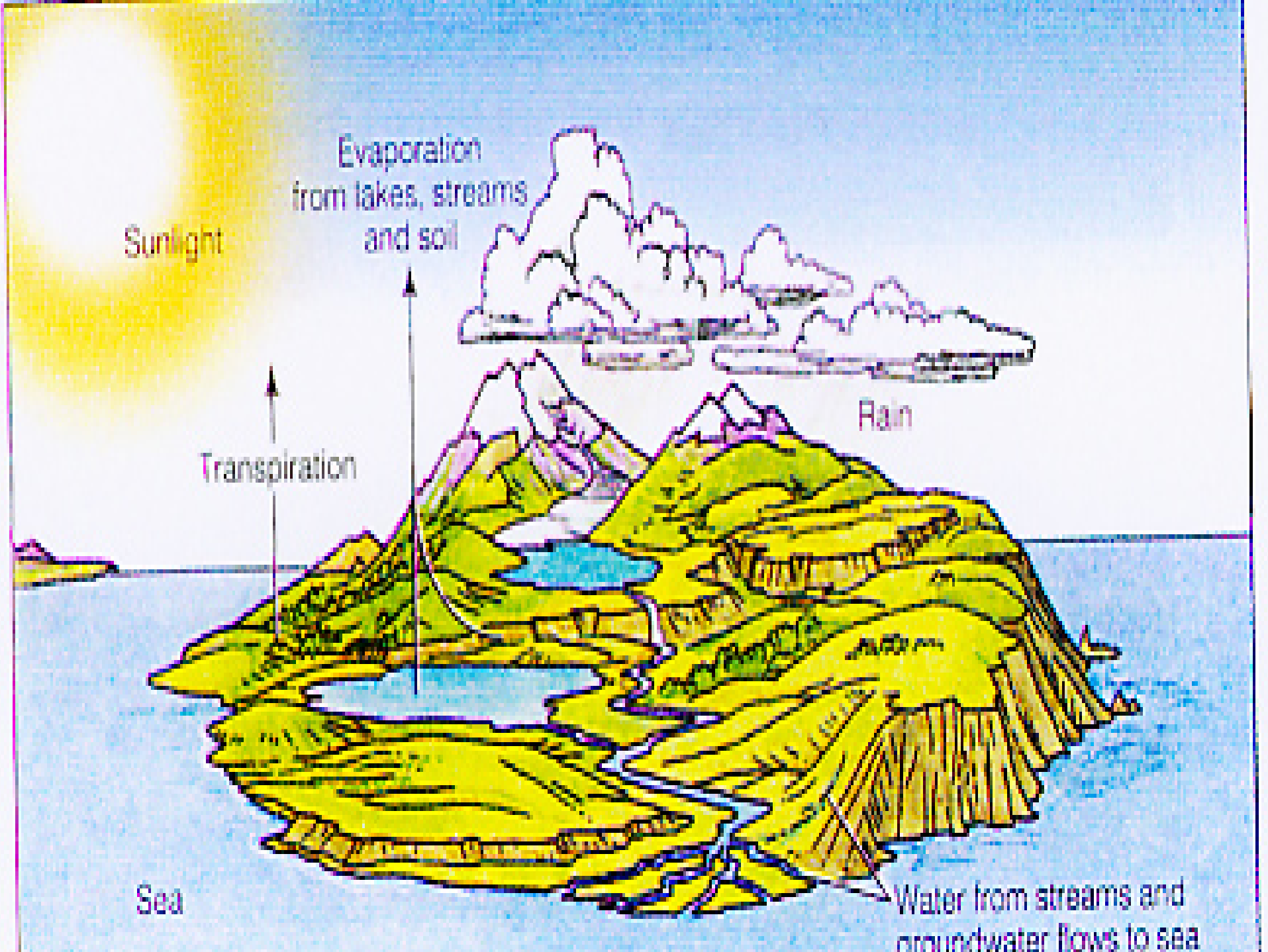
A. Isolated system



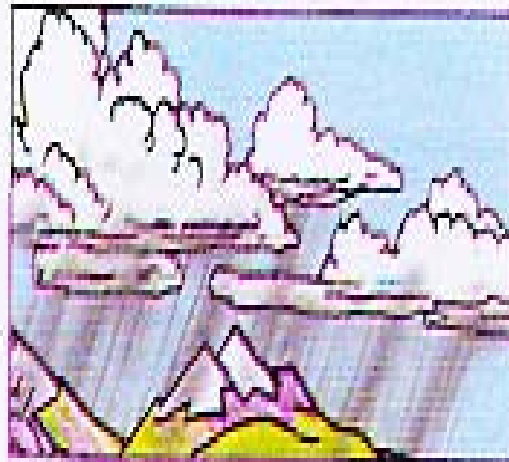
B. Closed system



C. Open system



Water vapor in atmosphere

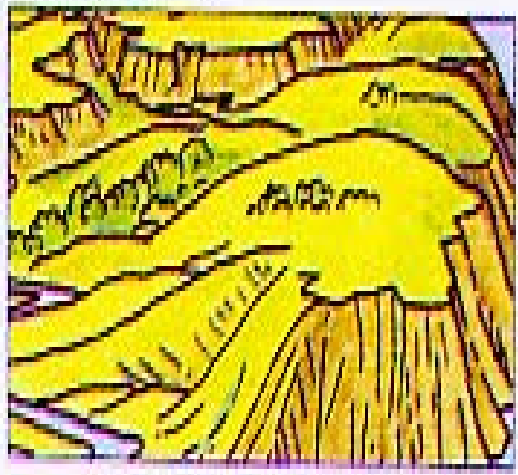


Evaporation and transpiration

Rain

Evaporation

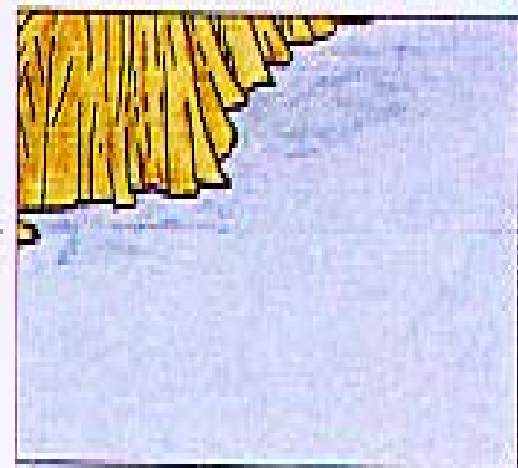
Evaporation



Vegetation, rocks and soil



Lakes and streams



Ocean

Onečišćenje zraka - podjela

- Najopćenitija podjela onečišćenja zraka bila bi ona koja se dijeli na :
 - 1) Onečišćenje zraka u otvorenim prostorima (“outdoor pollution”), i
 - 2) Onečišćenje zraka u zatvorenim prostorima (“indoor pollution”).

Unatoč naizgled logičnom zaključku, prema novijim istraživanjima veći postotak smrtnosti, osobito u nerazvijenim zemljama odnosi se na onečišćenje zraka u zatvorenim prostorima i to uglavnom zbog gorenja (grijanje i kuhanje) fosilnih goriva.

Podjela -nastavak

- Drugi bi pristup bio onaj koji podjelu onečišćenja zraka vidi u podjeli prema visini, odnosno slojevima (zonama, sferama) atmosfere. Prema tome onečišćenje zraka bi se dijelilo na :
 - 1) Onečišćenje troposfere, i
 - 2) Onečišćenje stratosfere.

Ova se podjela stvarno odnosi na prisustvo onečišćivača u troposferi, odnosno stratosferi, prije nego na sam proces zagađenja (onečišćivanja).

Onečišćivanje zraka kroz povijest

- Zagađenje zraka olovom može se dokumentirati (u slojevima leda) unatrag gotovo 6.000 godina, sa dosizanjem svoga maksimuma u zlatna doba grčke i rimske civilizacije.
- Prema podacima u ledu sa Grenlanda sadržaj olova u zraku oko godine 500 p.n.e. bio je 4 puta veći nego u počecima u europskoj civilizaciji industrijske proizvodnje metala u procesu rafiniranja.
- U starom Rimu državnik Seneka u svojem se jednom traktatu žalio na smrdljivi, čađavi i teški zrak u gradu.

- Godine 1257. engleska kraljica je prilikom svog posjeta Nottinghamu odbila ući u grad strahujući za svoj život zbog smrada od gorenja ugljena.
- Nešto kasnije, 1285., Londonski je zrak bio toliko zagađen da je to gotovo prisililo kralja Edwarda I da izda prvi pravni akt o zagađenju zraka, a 22 godina kasnije kralj je gorenje ugljena u gradu proglasio ilegalnim – zabrana koja se nažalost nije dugo održala iako je zabilježeno da je, zbog nepoštivanja te odredbe grada oko 13000. jedan građanin Londona osuđen na smrt i smaknut.

- London je bio toliko zagađen da je pjesnik Shelley zapisao :” Pakao mora da je sličan Londonu, prostor pun dima i prenapučen”.
- Ovakvo se je zagađenje u Londonu uglavnom vezivalo za gorenje jeftinog ugljene sa visokim sadržajem sumpora koje je tada, u 13 stoljeću sve više počelo zamjenjivati skupo drvo i drveni ugljen.
-

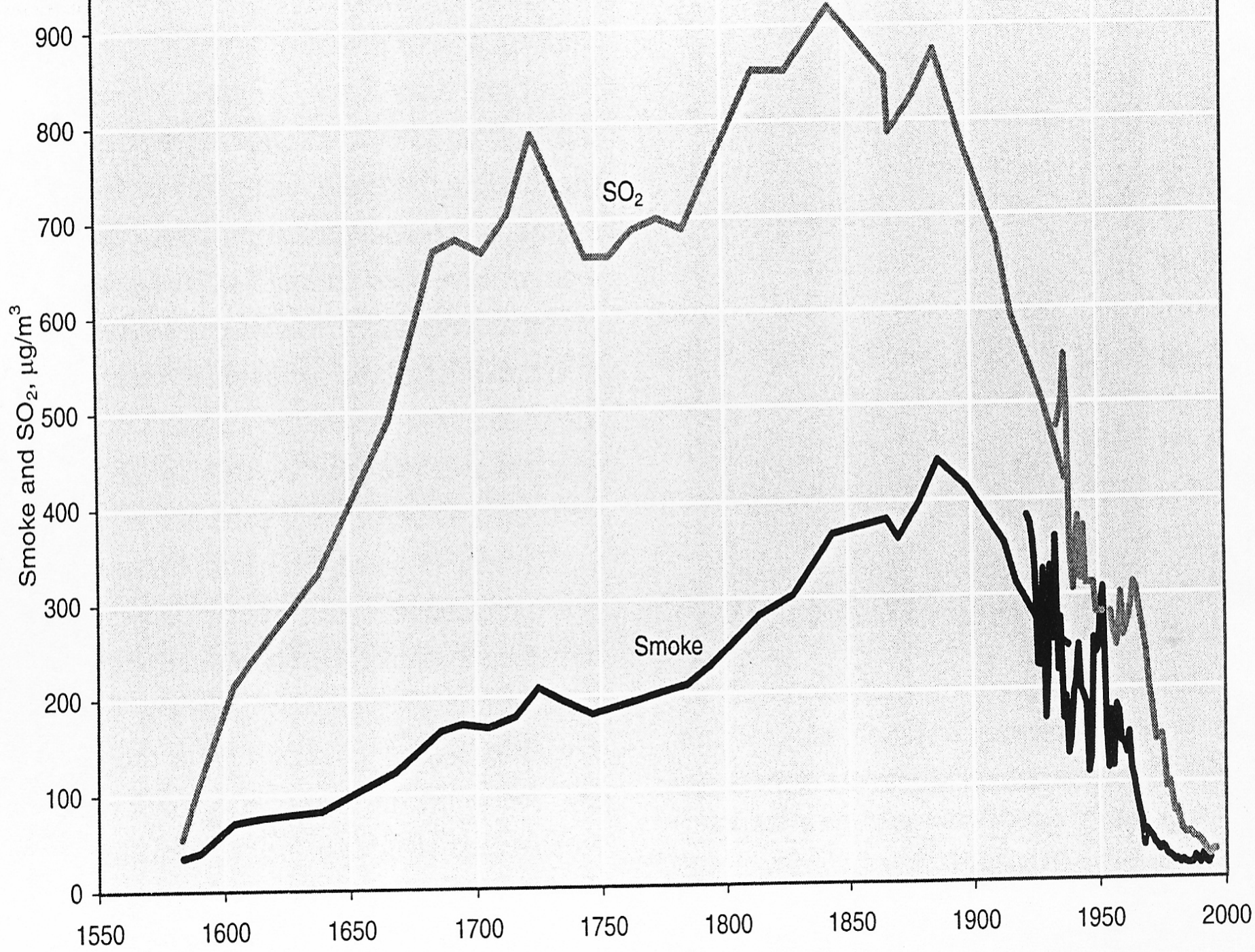
- Zbog nekontroliranog uništavanja šuma (deforestacije) u okolini Londona, drvo je postajalo sve skuplje i sa početkom sedamnaestog stoljeća, privatne su kuće počele gorjeti ugljen do neslućenih razmjera tako da je u sljedećih sto godina potrošnja ugljena porasla dvadeset puta.

- Uništavanje kvalitete zraka dovelo je sve većih i većih protesta krajem sedamnestog stoljeća.
- Ljudi tog vremena uočavali su da zgrade postaju izbrazdane i šupljikave a željezne strukture vrlo brzo korodiraju.
- Tih godina katedrala Sv. Pavla je prije kraja renoviranja već ponovo tražila novo renoviranje.
- Ljudi su morali bojati svoje fasade i tri puta godišnje.

- London je stoljećima bio poznat po svojoj magli poznatom “Londonskom smogu”.
- Posljedica je bilo mnogo. I dok je tijekom osamnaestog stoljeća London imao 20 maglovitih dana godišnje do kraja devetnaestog stoljeća broj dana sa maglom u Londonu narastao je na 60.
- Nije stoga iznenađujući podatak da je London imao gotovo 40% manje sunčanih dana nego okolni gradovi.

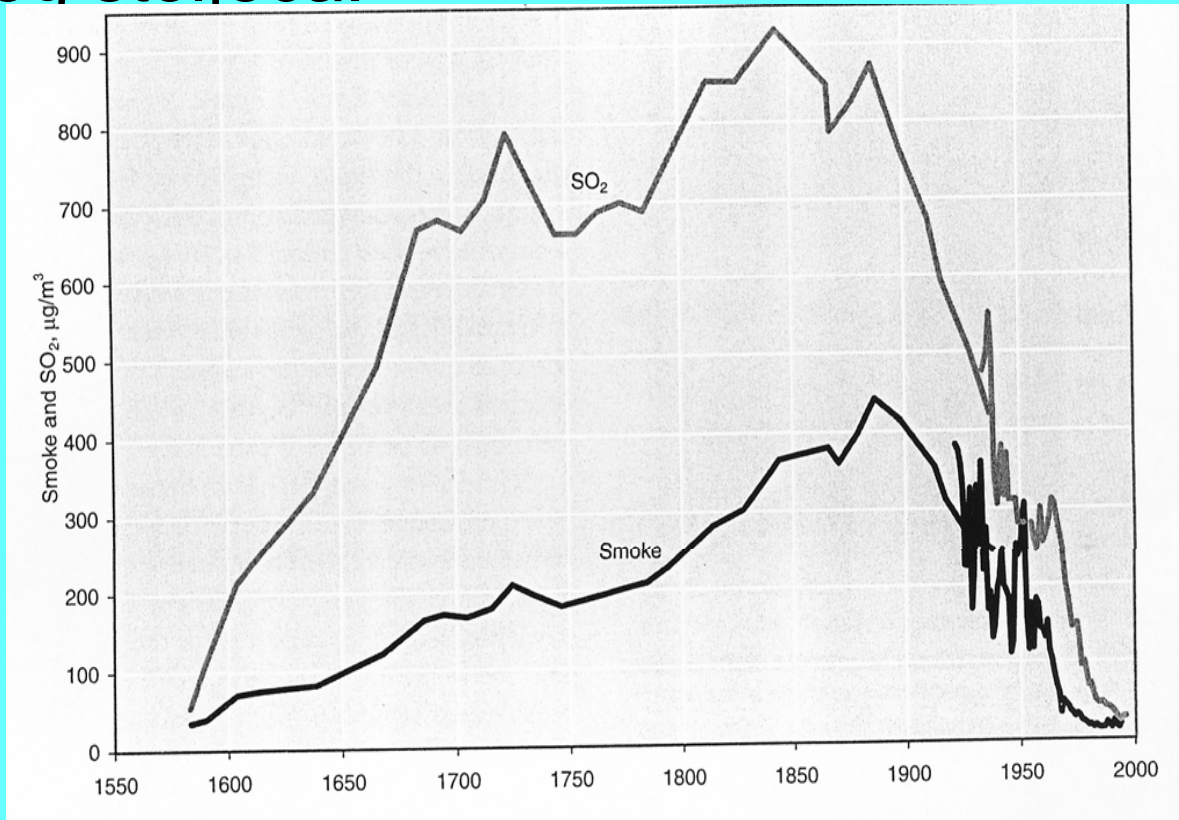
- Ipak najpoznatiji događaj, poznat i kao “Veliki Londonski smog” desio se je u prosincu 1952 kada je u samo sedam dana od posljedica onečišćenja zraka umrlo oko 4.000 Londončana.
- Naravno, uz zagađenje kao posljedicu gorenja nekvalitetnog ugljena, tom su događaju pogodovali i nepovoljni meteorološki uvjeti.

- Tog 4. prosinca 1952. anticiklona je zasjela nad London. Vjetar se je potpuno smirio, a vlažnost zraka povećala. Gusta se je magla počela stvarati.
- Tih 4000 smrti objašnjene su izrazitim onečišćenjem zraka kada je razina sumpornog dioksida porasla 7-puta a razina dima 3-puta.
- Pik povećane smrtnosti odlično se je podudarao sa pikovima i sumpornog dioksida i dima.
-



- Kao odgovor na taj događaj Vlada Ujedinjenog kraljevstva donijela je 1956 prvi **Pravilnik o čistom zraku** (“**Clean Air Act**”) sa ciljem da kontrolira kućne izvore onečišćenja uključanjem i tzv. **zona bez dima** (“**smokeless zones**”)
- Nadalje, tim se aktom uvodi u obveza upotrebe čisteg ugljena sa smanjenim sadržajem sumpora čime se željelo spriječiti onečišćenje sumpornim dioksidom.

- Slika nam nadalje pokazuje kako koncentracija SO_2 dramatično raste od 1585, dostignuvši vrlo visoki nivo koji ni danas nemaju mnogi megagrađovi u Trećem svijetu – od 1700 do 1900., a zatim naglo pada tako da je razina 1980-1990 *ispod* razine koncentracije iz šesnaestog stoljeća.



- Tako da s obzirom na koncentraciju sumpornog dioksida u zraku, Londonski zrak nije bio čišći nego što je to danas tamo negdje od Srednjeg vijeka.
- Treba nanovo ponoviti : **Onečišćenje zraka nije novi problem koji postaje sve gori nego možda stari problem koji se ipak poboljšava.**

Najvažniji onečišćivači troposferskog dijela atmosfere – što je opasno?

- Više je tvari, kemijskih spojeva i elemenata koji su, svojim povišenim sadržajem u donjem dijelu atmosfere – troposfere, ili jednostavno u zraku- opasni za ljudsko zdravlje ali i za život uopće.
- Ovdje uključujemo u negativne učinke na okoliš općenito, to znači na prirodne i kulturne vrijednosti (biljni i životinjski svijet, građevine, i sl,) kao i na karakteristična estetska svojstva krajolika.

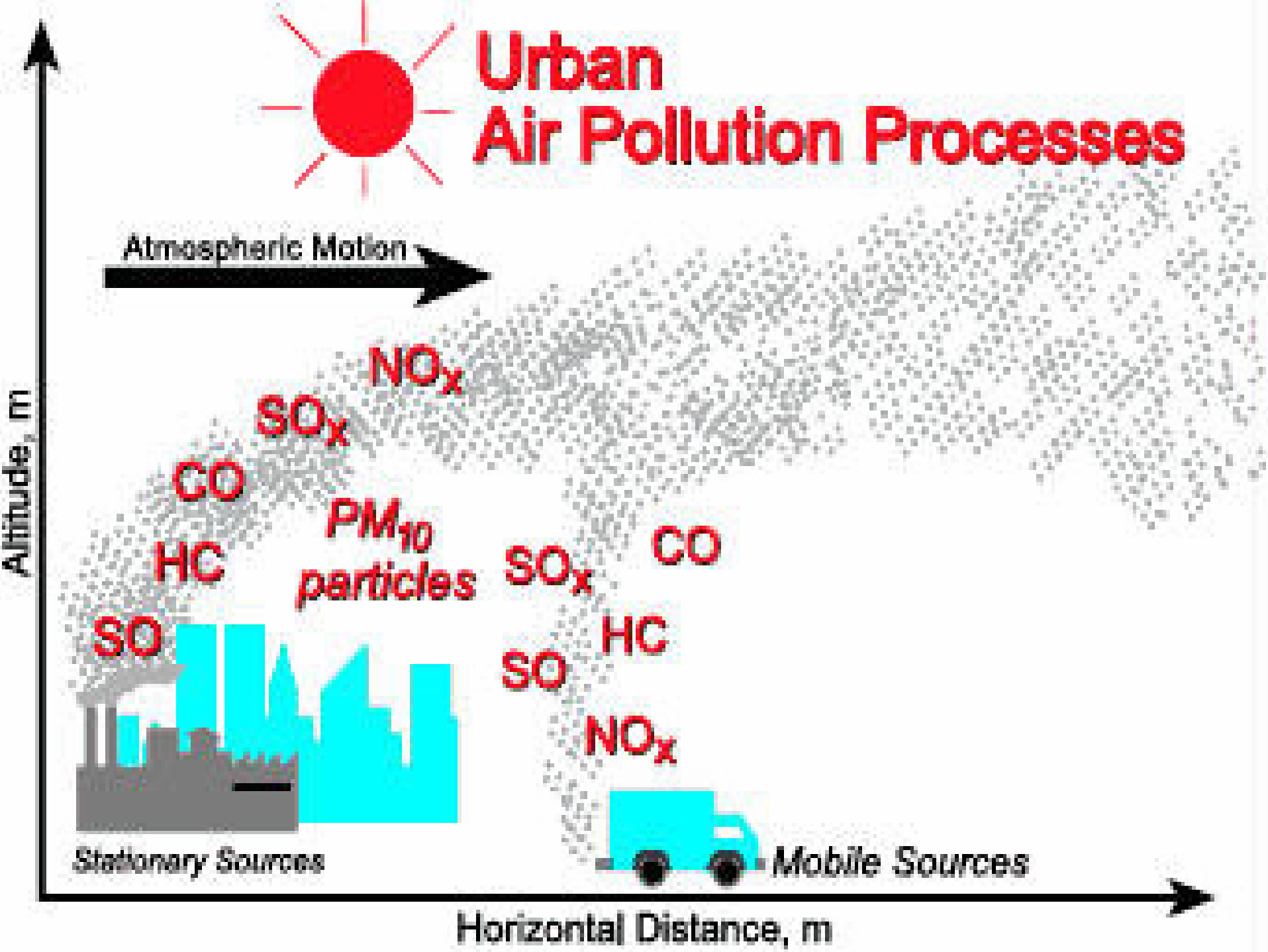
U tom su kontekstu najznačajniji onečišćivači zraka (troposfere):

- 1) Čestice, aerosoli, suspendirane tvari (dim i čađa),
- 2) Sumporni dioksid (SO_2),
- 3) Ozon (O_3)-tzv. “loši ozon” (“bad ozon”)
- 4) Olovo (Pb),
- 5) Dušikovi oksidi (NO i NO_2 , zajedno NO_x), i
- 6) Ugljikov monoksid (CO)

- Ovih šest supstanci tvore ono što se naziva **kriteriji ili indikatori onečišćivanja zraka** za što su ustanovljeni strogi standardi kvalitete i dozvoljenih maksimalnih koncentracija u zraku, kako u SAD (“National Air Quality Standards”).
- To su tipični regulirani i praćeni onečišćivači zraka;
- Upotrebljavaju ih Svjetska banka, OECD, i brojne druge agencije da bi se opisala kvaliteta zraka, tako da su i EU i Svjetska zdravstvena organizacija ustanovila njihove granične vrijednosti.

- Naravno postoje i druge tvari opasne ako su prisutne u zraku u povišenim koncentracijama, kao primjerice, :
 - 1) Hlapljive organske tvari (VOC . “Volatile Organic Compounds),
 - 2) Dioksin,
 - 3) Benzen,
 - 4) Formaldehid,
 - 5) Stiren
 - 6) Različiti teški metali,
 - 7) Duhanski dim, i
 - 8) Druge tvari opasne po zdravlje i okoliš

Urban Air Pollution Processes



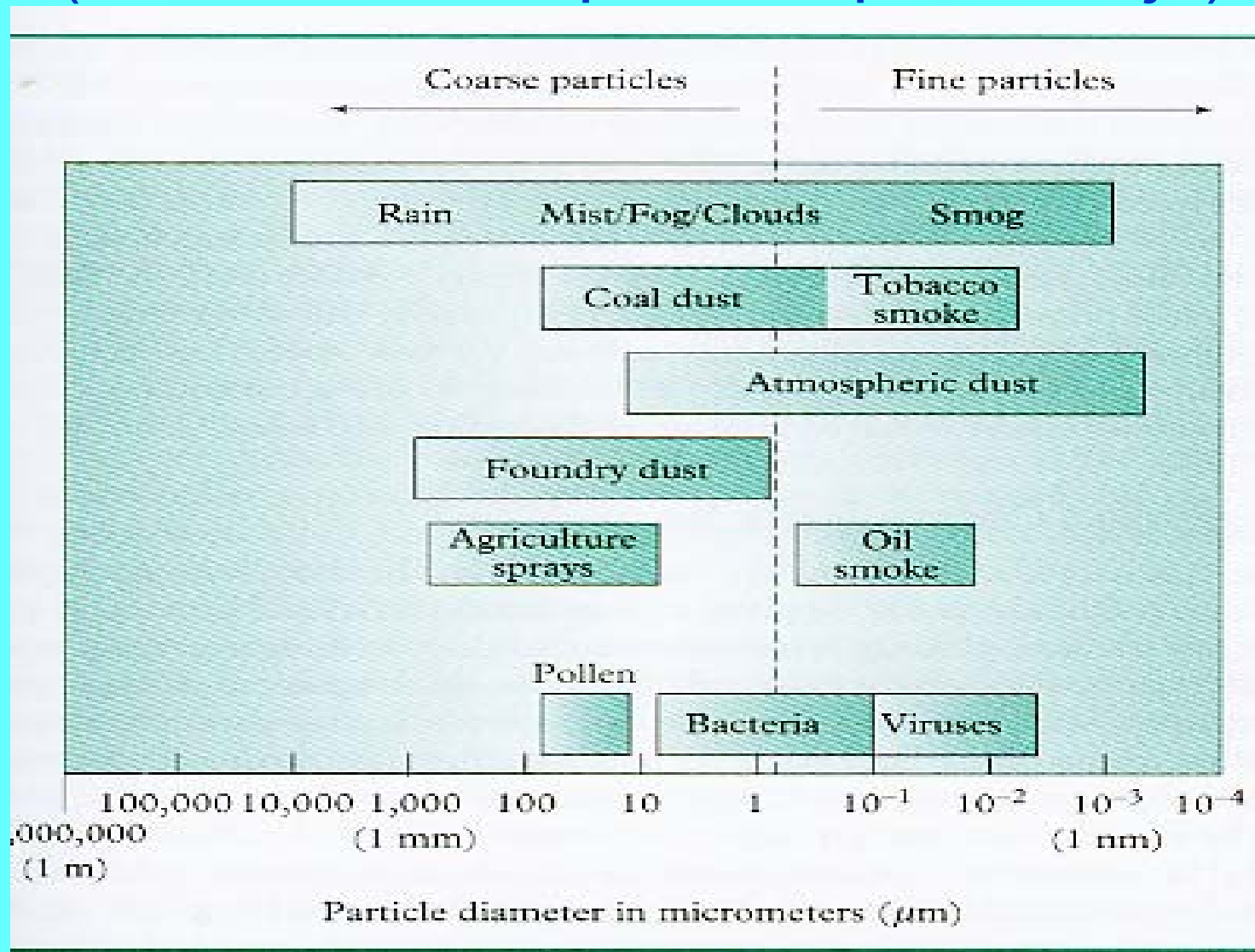
- Izvješće UNEP-a (United Nations Environmental Program) procjenjuje da smrtnost diljem svijeta od svih vrsta zagađenja zraka iznosi 2,7-3,0 milijuna za godinu 2001., podatak koji može narasti i do 8 milijuna u 2020.

Atmosferske (lebdeće) čestice

- Tek u posljednjih nekoliko desetaka godina uočeno je kakva je stvarna opasnost od krutih čestica u zraku za ljudsko zdravlje.
- **Lebdeće čestice (“particulates”) su** sićušne krute ili (rjeđe) tekuće čestice – isključujući čestice čiste vode-koje su suspendirane u zraku i koje su pojedinačno nevidljive prostim okom.
- Zajednički te čestice tvore maglu ili sumaglicu koja ograničava vidljivost.

- Čestice koje su suspendirane u određenoj masi zraka niti su iste veličine ili oblika, a nemaju ni isti kemijski sastav.
- Najmanje suspendirane čestice su oko $0,002 \mu\text{m}$ (t.j. 2 nm); usporedbe radi tipične molekule plina veličine su između $0,0001$ do $0,001 \mu\text{m}$ (t.j. $0,1\text{-}1\text{nm}$).
- Gornja granica dimenzija suspendiranih čestica su oko $100 \mu\text{m}$ (t.j. $0,1 \text{ mm}$).

Dimenzije čestih lebdećih čestica u zraku (bez obzira na opasnost po zdravlje)



- Iako je tek zanemariv broj suspendiranih čestica u biti strogo sferičan uobičajeno je govoriti o promjeru čestica i na osnovi promjera vršiti podjelu.
- Kvalitativno pojedinačne lebdeće čestice klasificiraju se kao **grube ili fine čestice** ovisno jesu li veće ili manje od $2,5 \mu\text{m}$ (oko 100 milijuna čestica te veličine bilo bi potrebno da prekrije kovani novčić).

- Postoje mnoga pojedinačna imena za atmosferske čestice:
- Čađa i prašina odnose se na krute čestice;
- a sumaglica i magla na likvidne čestice (gdje magla označava čestice sa većim udjelom kapljica vode u sastavu od sumaglice).
- Aerosoli predstavljaju grupirane čestice, krute ili likvidne, dispergirane u zraku.
- Pravi aerosoli (za razliku, primjerice, od prilično velikih čestica iz lakova za kosu) vrlo su malih dimenzija; njihov je dijametar redovito manji od 100 μm .

- Kada želimo odrediti efekt prisustva čestica u zraku na zdravlje u osnovi se javlja jedan problem: teško je razlikovati efekte i utjecaje različitih tvari prisutnih u zraku.
- Što više u područjima sa visokom koncentracijom lebdećih čestica obično su visoke i koncentracije SO₂, olova, O₃, NO_x i CO - pa koga onda okriviti za zagađenje?.

- Drugi problem koji se javlja u vezi efekta čestica na ljudsko zdravlje je da mi još uvijek ne znamo *kako i zašto* atmosferske čestice uzrokuju smrt ljudi.
- Prevladava mišljenje da lebdeće čestice, kada se udišu, ulaze u sustav za disanje otežavajući disanje i eventualno mijenjajući pH u plućima.
- I dok se veće čestice zadržavaju u nosu i grlu, manje čestice mogu prodrijeti do pluća i alveola.
- Stoga se nameće zaključak da, općenito, manje lebdeće čestice imaju veći rizik za ljudsko zdravlje.

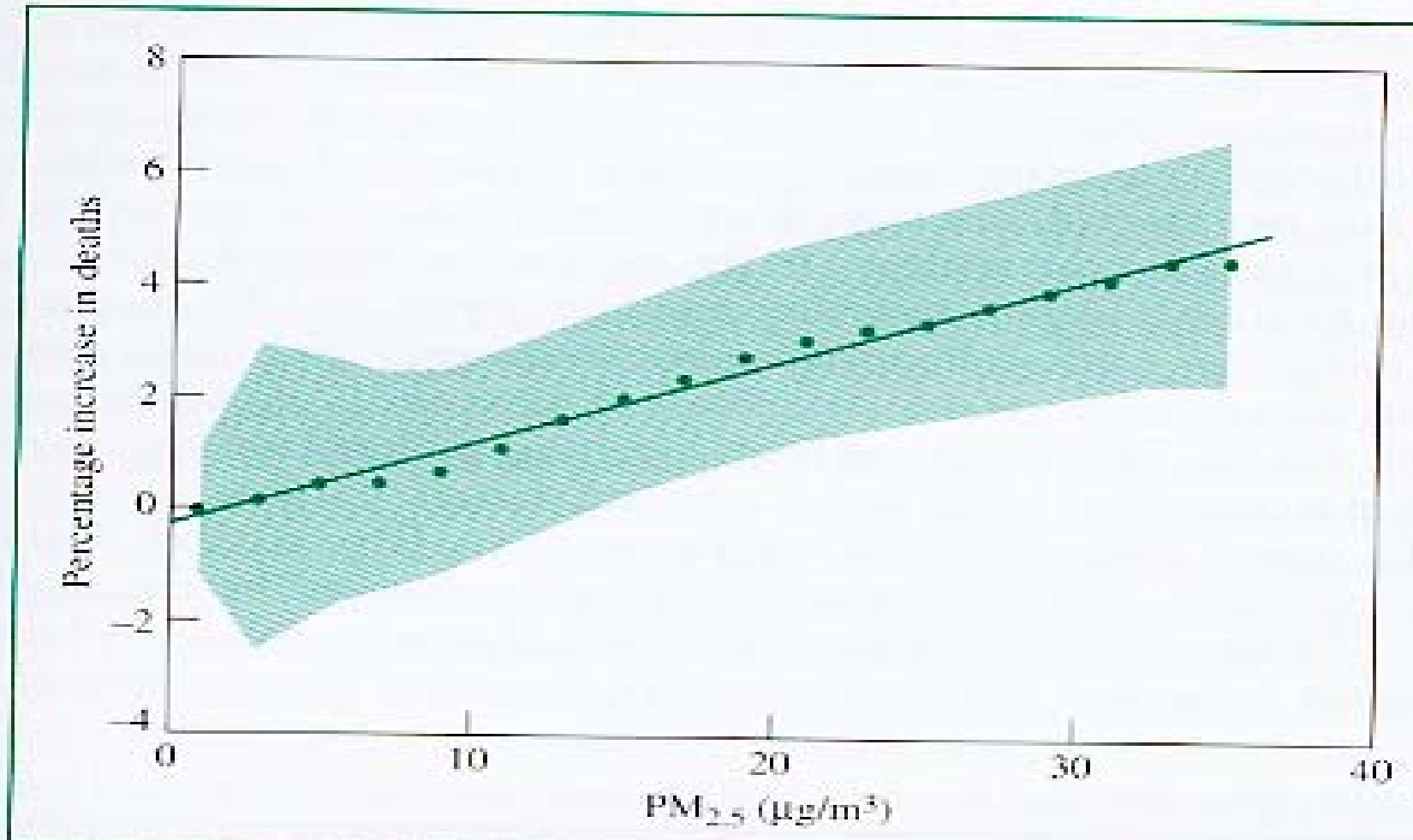
- Sve negdje do početka 1980-tih sve su atmosferske lebdeće čestice klasificirane i mjerene kao čađa ili dim.
- Tek u kasnim 80-tim znanstvenici su postali svjesni efekata manjih čestica i US EPA je počela s mjerenjem čestica manjim od $10\ \mu\text{m}$ (PM_{10}).
- U devedesetim se, pogotovo u SAD od EPA-e, granica mjerenja se pomiče na lebdeće čestice manje od $2,5\ \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2,5}$)

- Naime, novija saznanja dovela su do zaključka da su čestice manje od $2,5 \mu\text{m}$ ustvari “glavni krivci” jer su one tako male da mogu pronaći put sve do pluća gdje apsorbiraju kisik i time čine poteškoće za zdravlje.
- Ali ipak, uglavnom zbog analitičkih problema mjerenja, $\text{PM}_{2,5}$ se rijetko sistematski mjeri pa su regionalne, a pogotovo globalne usporedbe, na bazi tog parametra onemogućene.

- Stoga je ipak glavni parametar obzirom na atmosferske čestice, koji se mjeri PM_{10} , i koje se prema klasifikaciji odnose na najmanje lebdeće čestice iz grupe grubih čestica i sve fine čestice.
- **PM_{10} čestice** (tj. sve lebdeće čestice manje od $10\ \mu\text{m}$) nazivaju se i **inhalibilne** (“dišljive”) jer te čestice mogu prodrijeti do pluća.
- Tipične vrijednosti PM_{10} za naseljena mjesta su $20 - 30\ \mu\text{g}/\text{m}^3$.

- Čestice $PM_{2,5}$ (tj. čestice manje od 2,5 μm) koje se tek u posljednje vrijeme mjere nazivaju se **respirabilne čestice** i predstavljaju lebdeće čestice koje mogu prodrijeti duboko u pluća do alveola i prirodnim putem zaštite organizma ne mogu se ukloniti iz pluća.
- Gradski $PM_{2,5}$ u Sj. Americi, za što postoje mjerenja, su uobičajeno od 10 – 20 $\mu g/m^3$, iako su pozadinske (prirodne ili “background” vrijednosti) 1 – 5 $\mu g/m^3$.

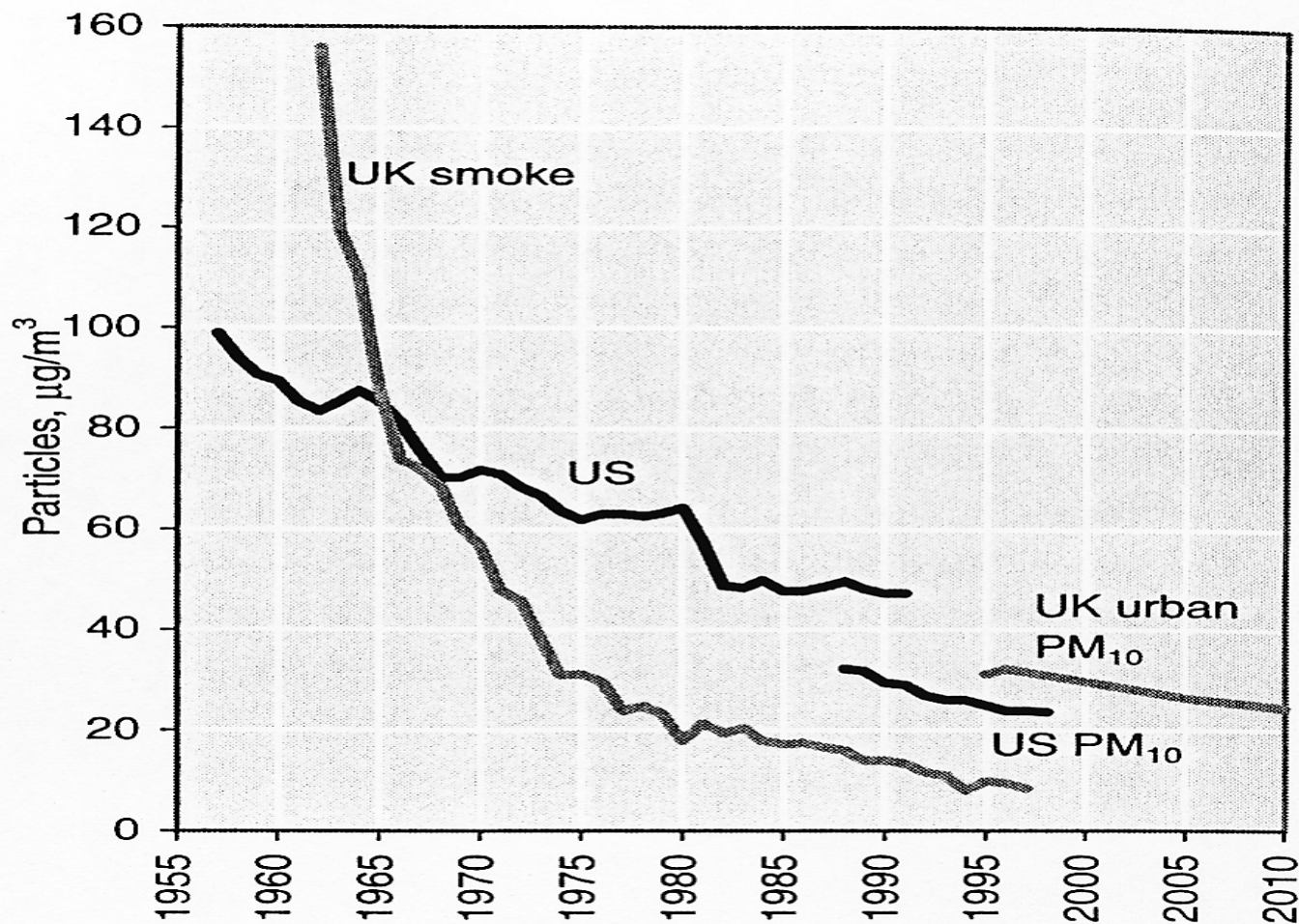
Ukupno utvrđen odnos između ukupnog $PM_{2,5}$ i dnevne smrtnosti u šest američkih gradova



- Podaci u prethodnoj slici odnose se na 6 američkih gradova (Portage, Wisconsin; Topeka, Kansas; Watertown, Massachusetts; Harriman, Tennessee; St. Louis, Missouri; i Steubenville, Ohio) za razdoblje 1970 –kasnih 1980-tih. Osjenčano područje predstavlja područje statističke neizvjesnosti.
- Odsječak linije na ordinati blizu nule ukazuje da praktički nema nule-svaka prisutnost lebdećih čestica u zraku uzrokuje izvjesnu smrtnost.
- Dijagram pokazuje da sadržaj $PM_{2,5}$ ($\sim 20\mu\text{g}/\text{m}^3$) znači i 1,4% veću stopu smrtnosti od tipičnog niskog sadržaja $PM_{2,5}$ ($\sim 10\mu\text{g}/\text{m}^3$).
- Smanjenje od oko $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ rezultira u 36.000 manje ranijih smrti, što otprilike isto što i broj poginulih u automobilskim nesrećama za cijeli SAD.

- Najmanje čestice, $PM_{2,5}$, dolaze iz motora motornih vozila, elektrana, i industrije, ali i iz otvorenih kućnih kamina, peći na drva, dok nešto veće čestice PM_{10} , dolaze od prašine i mehaničkog trošenja uglavnom željeznih objekata.
- Iako su samo 10% lebdećih čestica antropogenog podrijetla, u urbanim sredinama čovjek i njegova djelatnost je najveći izvor atmosferskih lebdećih čestica.

- Ipak treba spomenuti da onečišćenje lebdećim česticama opada značajno .
- Na sljedećoj slici vidi se trend poboljšanja kvalitete zraka u odnosu na suspendirane čestice u zraku od 60-tih godina do kraja 90-tih za SAD i UK.



- Posljednjih je godina uveden i novi pojam **ultrafine čestice** koje se odnose na iznimno male lebdeće čestice manje od 0,1 μm iako različiti znanstvenici za taj novi PM indikator upotrebljavaju i neke druge granične vrijednosti.
- Treba napomenuti, na kraju, da je prije diferencijacije PM indikatora upotrebljavao indikator TSP (“Total suspended particulates” – Ukupna suspendirana tvar) koji se je odnosio na ukupni sadržaj atmosferskih lebdećih čestica bez obzira na dimenzije čestica.

Olovo

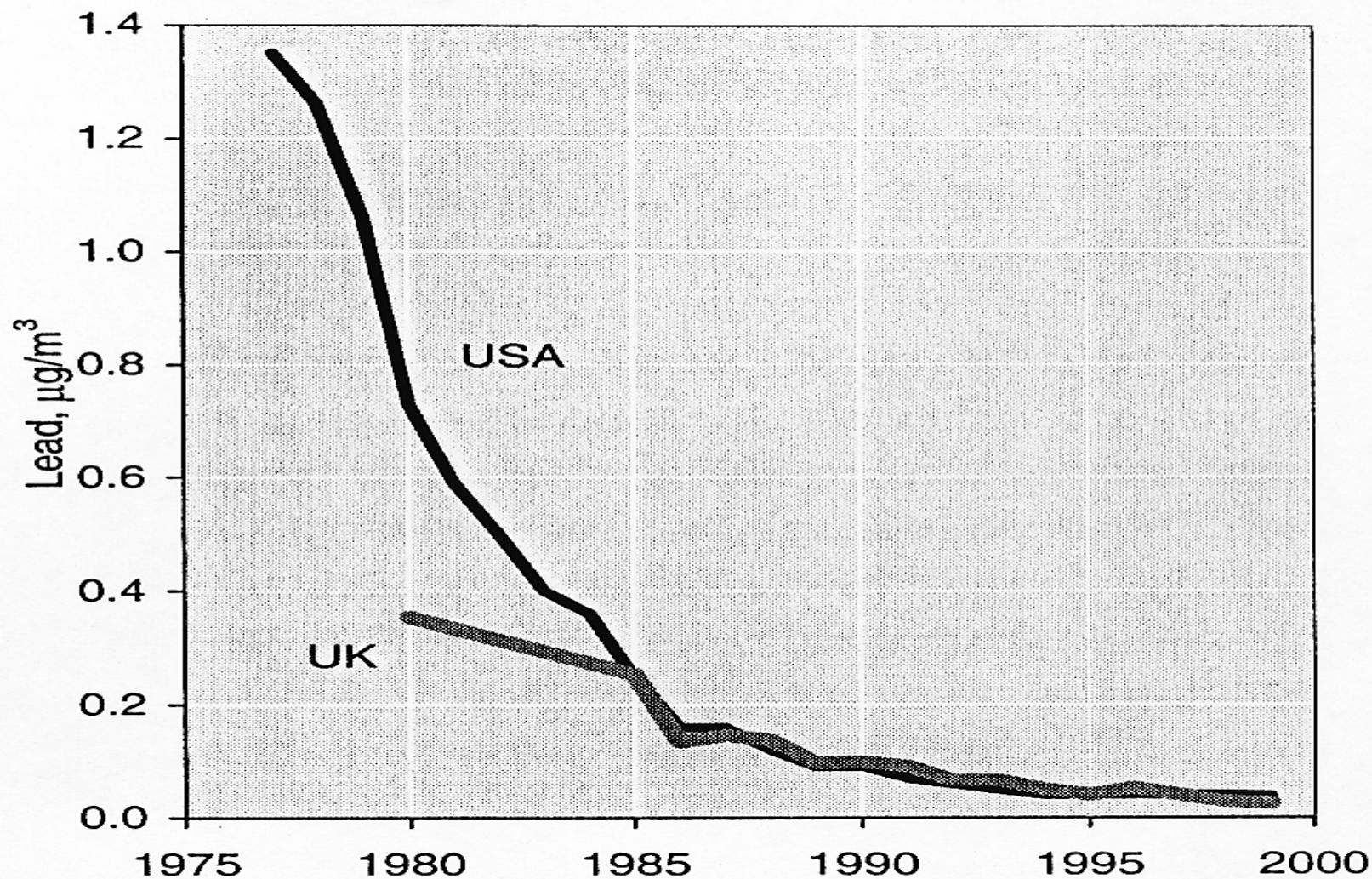
- Olovo se upotrebljavalo još od antiknog vremena jer se lagano oblikovalo u posude i cijevi, prije svega.
- Rimljani su olovo upotrebljavali u velikim količinama i to prije svega u svojim sustavima vodoopskrbe, dok su Rimljanke upotrebljavale olovo kao puder za make-up.

- Kroz cijeli Srednji vijek, olovo se je također široko upotrebljavalo i to prije svega kao dodatak slatkim vinima čime se je povećavala njihova pitkost, ali nažalost, često sa fatalnim ishodom.
- U moderna vremena, olovo se je pokazalo kao vrlo upotrebljiv metal u kristalnom staklu, keramičkoj glazuri, bijeloj boji, municiji i printerima. Ipak kada su se pojavili vozila na benzinski pogon olovo se upotrebljava u električnim baterijama, ali prije svega kao aditiv u benzinu za povećanje oktanskog broja.

- Nažalost olovo je i ekstremno otrovno.
- Neki znanstvenici smatraju da je Rimski viša klasa koja je pila vodu iz olovnih pipa i napitke iz olovnih pehara, jeli iz olovnih zdjela i koristili olovom bogatu kozmetiku. To je prema tim znanstvenicima dovelo do defekta pri rođenju i fizičke melformacije, a time u konačnici i do slabljenja pa i pada Rimskog carstva.

- Odavno je poznato da povećana količina olova u krvi dovodi do brojnih bolesti.
- Nećemo ih sada nabrajati već reći da je, osobito kod djece, trovanje olovom krvi, značajan faktor smrtnosti.
- Globalno oko 90% emisije olovom iako danas udio benzinsko olovo predstavlja samo 2,2% totalno iskorištenja olova.
- To je prije svega razlog u zakonskoj regulativi koja od početka 70-tih ide za smanjenjem i ukidanjem olovnog aditiva benzinu i zamjenu bezolovnim benzinom.

Koncentracija olova u SAD (1977 - 99) i u UK (1980-96)



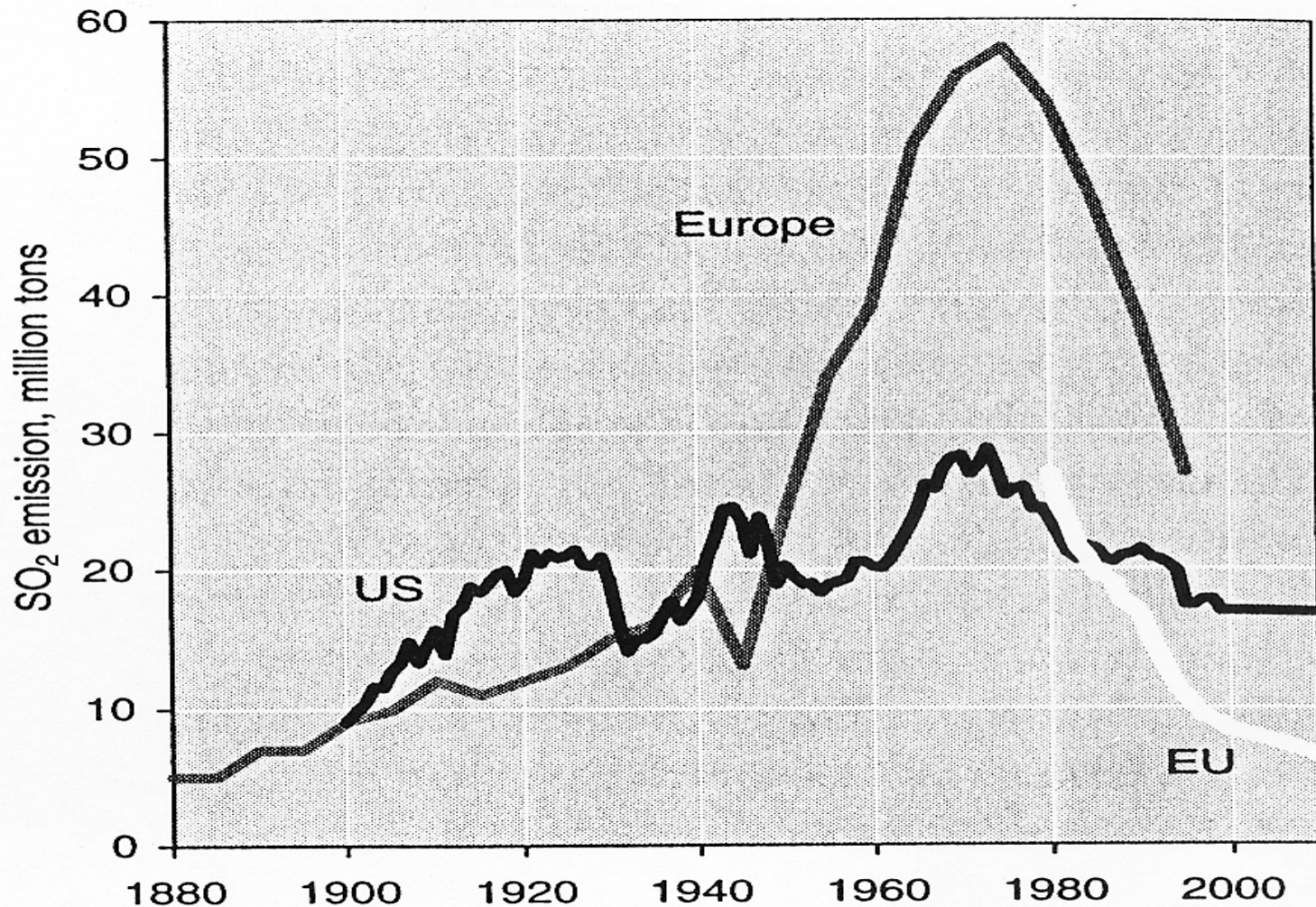
Sumporni dioksid – SO₂

- Regulacija emisije SO₂ primarno je posljedica zabrinutosti koja je započela početkom 80-tih o kiselim kišama i utjecajem koje kisele kiše imaju na šume i izložena jezera.
- Regulacije kojima se smanjuje emisija SO₂ nije imala efekt samo na problem kiselih kiša (o čemu će biti riječi kasnije) već i na smanjenje koncentracije atmosferskih čestica koji, dijelom, nastaju oksidacijom SO₂ i kondenzacijom oko sićušnih neizgorenih čestica kao kondenzacijskih nukleusa u tvorbi čestica.

- Nadalje, SO₂ uništava zgrade i kulturne spomenike, kao primjerice, kipove. Metal korodira mnogo brže, a pješčenjak i mramor brže se uništava je SO₂ oksidacijom u zraku prelazi u sumpornu kiselinu koja postepeno “jede” stijene.
- Sumporni dioksid može također reducirati vidljivost, bilo kao lagana sumaglica ili teški smog kao onaj poznat Londončanima.

- Uočavajući sve to, međunarodna zajednica reagirala je još 1979. kada je u Helsinkiju prihvaćena Konvencija o prekograničnom onečišćenju zraka koja je stupila na snagu 1983.
- Prvo je, 1985., potpisan strogi protokol, koji je obvezivao Europske vlade da reduciraju svoju emisiju SO₂ za 30% do 1993.
- Ali kao što je vidljivo iz slike emisije u Europi su se, i prije te regulacije počele smanjivati od 1970., i to prije svega zbog zamjene izvora energije i upotrebe ugljena sa smanjenim udjelom sumpora.

Emisije SO₂ u Europi (1880-1995), u SAD (1900-2010) i EU (1980-2010)



- Emisije u zemljama Europske unije gotovo ravnomjerno opadaju i očekuje se i daljnji pad do ukupne redukcije emisije SO₂ za 75% u odnosu na 1980.
- U SAD je donesena slična regulacija (“Clean Air Act Amendment”) s ciljem smanjenja emisije SO₂ iz elektrana za 50 %. Iz slike je vidljivo da u SAD postoji trend opadanja emisije SO₂ od 1970 bez obzira na pravnu regulaciju.

- Zaključno, danas zbog pravne i političke regulative, čestice i sumporni smog nisu više glavni problemi Zapadnog svijeta.
- Ali ipak razine suspendiranih čestica i sumpornog dioksida u zraku prelaze granice utvrđene od Svjetske zdravstvene organizacije u Pekingu, Seoulu, i Mexico Cityu i povremeno u Bangkoku, Bombayu, Kairu, Kalkuti, New Delhiu, Jakarti, Karachiu, Manili i Shangaiu.
- U svim tim gradovima ugljen je glavni ogrjevni i energetska materijal u industriji uz značajan udio i vozila na dizelski pogon.

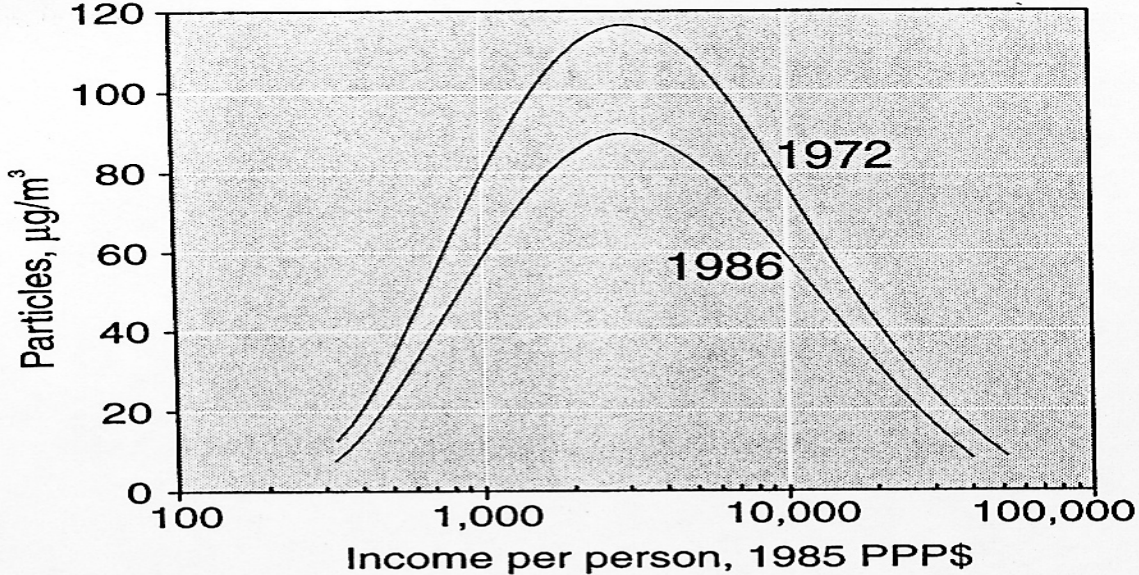
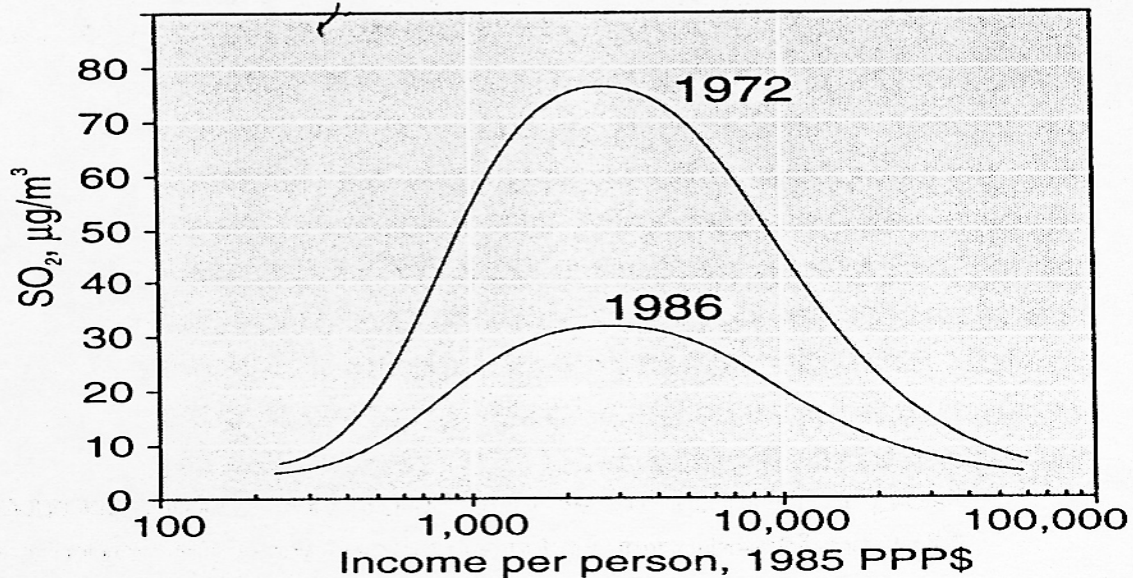
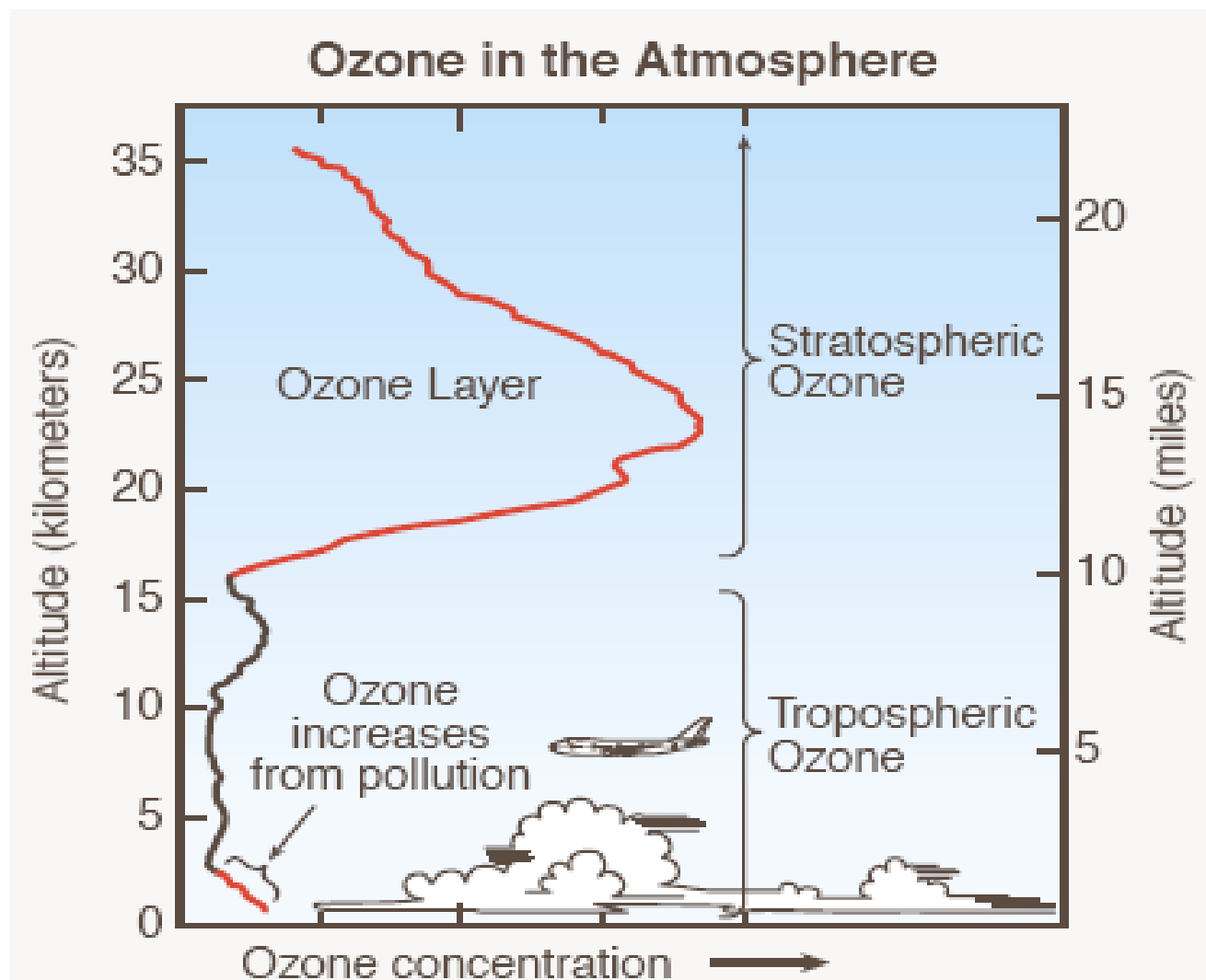


Figure 96 The connection between GDP per capita and particle pollution in 48 cities in 31 countries, 1972 and 1986. Source: World Bank 1992:41, Shafik 1994:764.



- Treba, na kraju, spomenuti još jednu činjenicu. Iako su akutne epizode sa smogom, čađom i sumpornim kemijskim spojevima na Zapadu praktički riješene, još uvijek u nekim zemljama na zapadu postoji problem kroničnih oboljenja uzrokovanih prisustvom atmosferskih suspendiranih čestica koje nose sumpornu kiselinu. To je u vezi sa mogućim transportom tih čestica iz udaljenih područja, uglavnom Dalekog istoka gdje taj problem nije riješen.

Ozon (troposferski ozon – “loš” ozon – “bad ozon”)



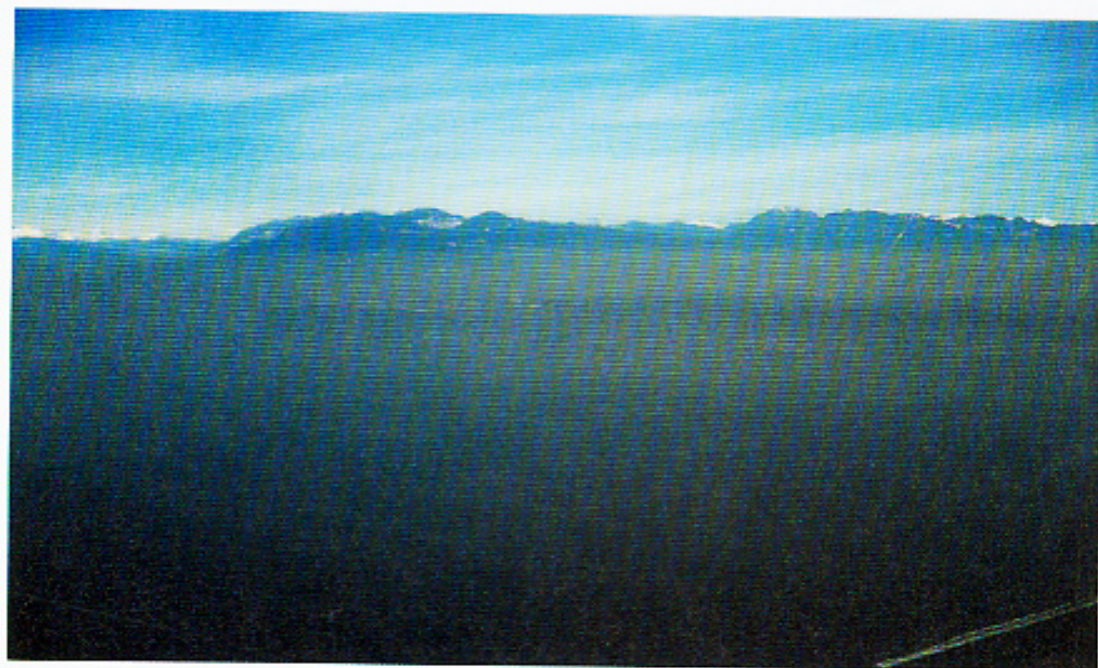
- Ozon tvori vitalni sloj u stratosferi koji nas štiti od negativnog efekta ultraljubičastih zraka sa Sunca.
“Rupa” u stratosferskom ozonskom omotaču biti će diskutirana kasnije.
- Uz pozitivni efekt stratosferskog ozona, prisustvo ozona u nižim slojevima atmosfere, u troposferi, može, u povišenim koncentracijama imati štetan utjecaj na ljudsko zdravlje i rast biljaka.

- Ozon iritira respiratorne organe, dovodi do pojačanog kašlja, iritacije nosa i grla, poteškoća u disanju i bolove u prsima.
- Negativni efekt pripovršinskog ozona je i u smanjenju otpornosti na infektivne bolesti zbog djelomične destrukcije plućnog tkiva. Mnogi znanstvenici vjeruju da dugotrajna izloženost ozonu uzrokuje brže starenje plućnog tkiva.
- Na molekularnoj razini ozon rado napada tvari koje sadrže komponente sa C=C vezama, slične onima u plućnom tkivu.
- Ipak ozon ima najsnažniji efekt na ljudsko zdravlje kao dio fotokemijskog smoga.

- Ozon je sekundarni onečišćivač, jer on se primarno stvara u kompleksnoj reakciji između NO_x i ugljikovodika
- Ozon i NO_x su glavni faktori kod stvaranja smeđeg (fotokemijskog) smoga, vrste poznate iz Los Angelesa ali vidljiv danas i u mnogim drugim zemljama, osobito u zemljama u razvoju.
- Gotovo da se može utvrditi, da u izvjesnom smislu, ozon ima, prema nekim ekonomskim pokazateljima, štetniji utjecaj na poljoprivredu i hortikulturu i općenito na biljni svijet.



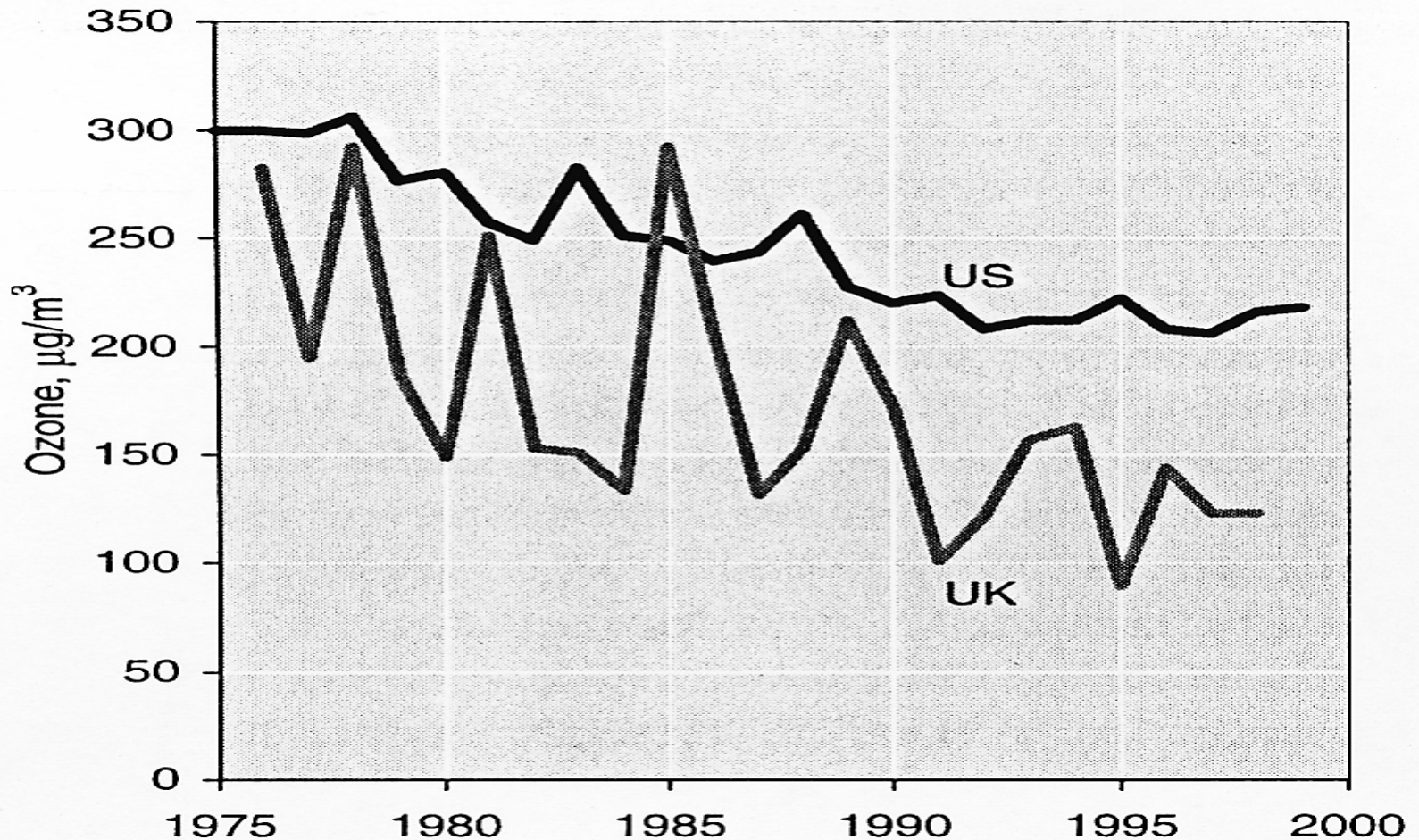
(a)



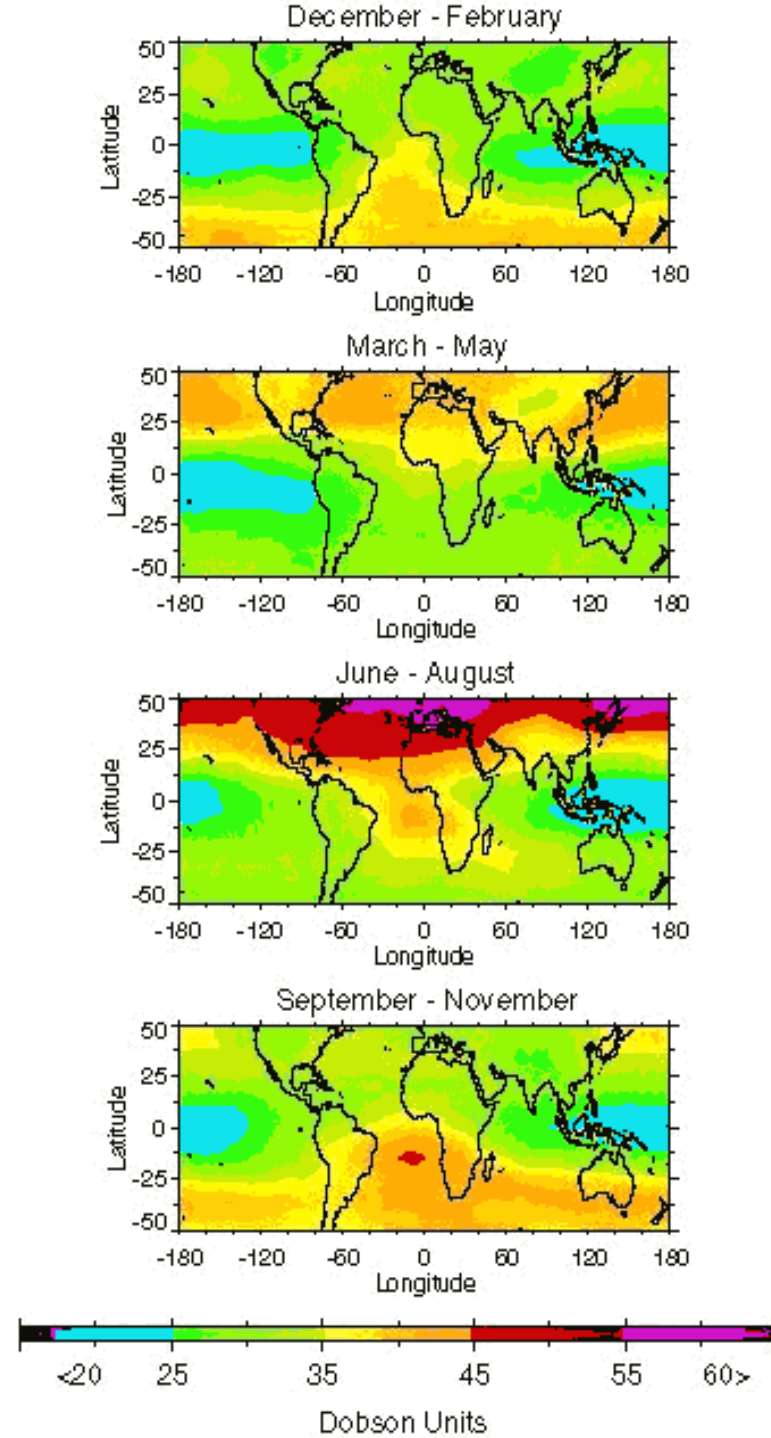
(b)



Razina troposferskog ozona u SAD (1975-99) i UK (1976-98)



Sezonska raspodjela
troposferskog ozona
prema geografskim
područjima
Vidljivo je da je najveća
koncentracija
troposferskog ozona u
ljetu i to na sjevernoj
hemisferi

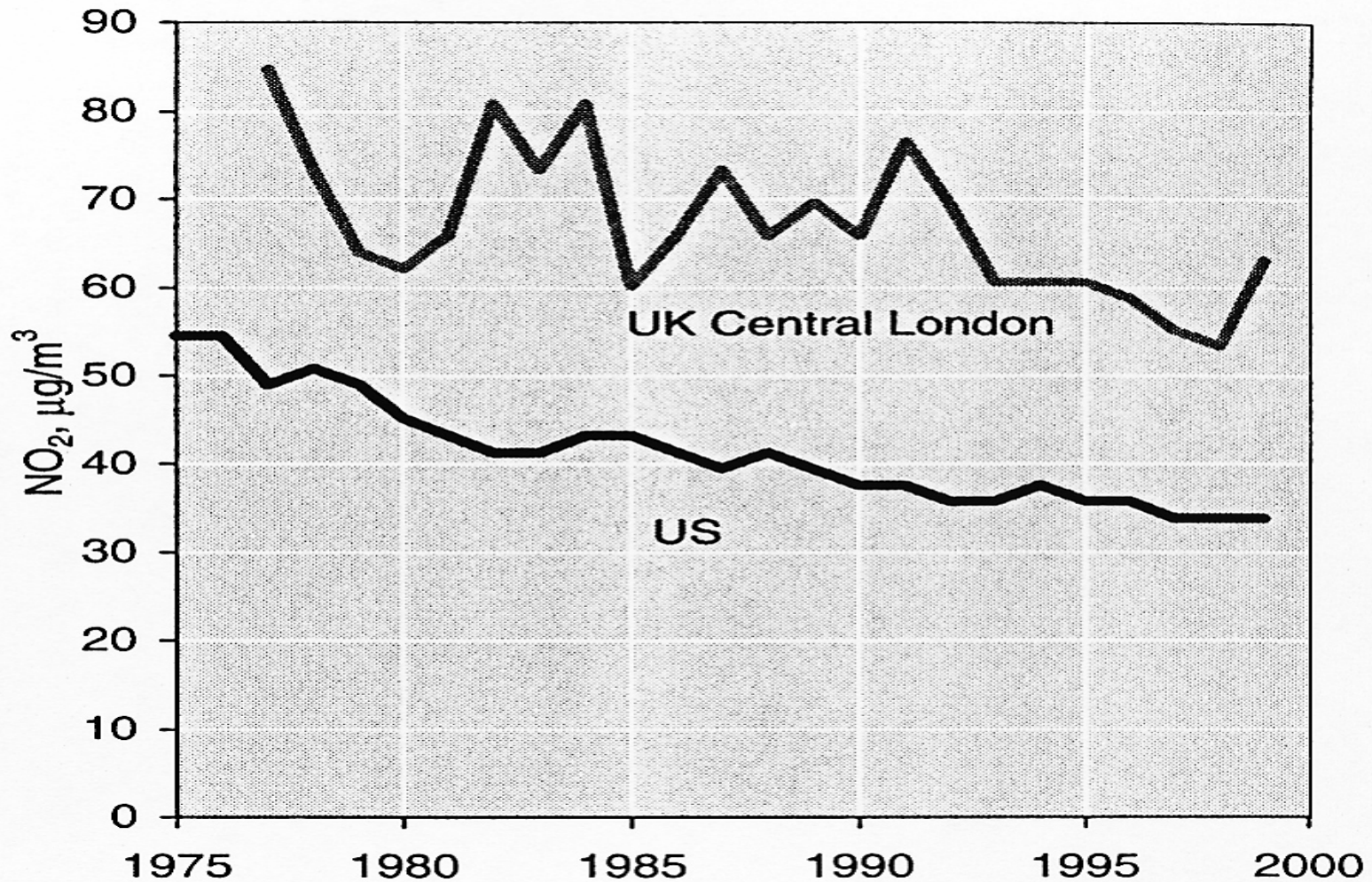


Dušikovi oksidi - NO_x

- Dušikovi oksidi dolaze primarno iz motornih vozila i elektrana.
- Zajedno sa ozonom tvore glavnu komponentu smeđeg Los Angeleskog smoga.
- Zajedno sa SO₂ pridonose stvaranju kiselih kiša.
- Nadalje NO_x mogu uzrokovati i respiratorne probleme, osobito kod djece i drugih ranjivih grupa, kao što su astmatičari.
- Ipak NO_x su daleko manje opasni od, primjerice, suspendiranih čestica, SO₂ ili olova.

- NO_x također djeluju i kao gnojiva kada uđu u vodu ili tlo.
- Ali također u tom smislu mogu imati i negativni efekt ako dođe do prekomjerne količine gnojiva i prekomjernog rasta alga u vodama.
- U kasno ljeto mogu uzrokovati i smanjenje koncentracije kisika (eutrofikacija) u vodama.
- Kao što je vidljivo iz slike i koncentracija NO_x u Zapadnom svijetu postepeno opada

Godišnje prosječne koncentracije NO₂ u SAD (1975-99) i centru Londona (1976-98)

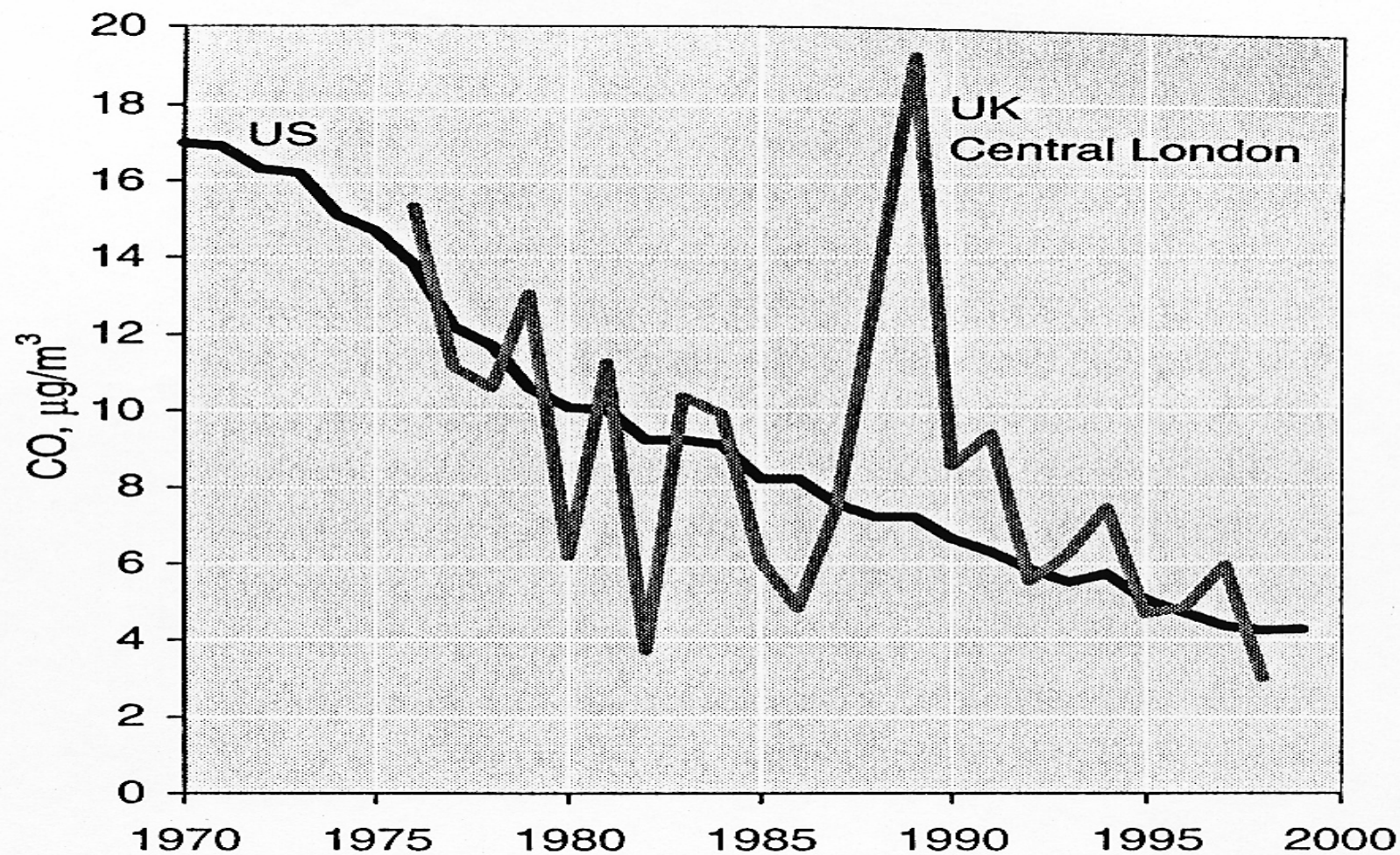


Ugljikov monoksid - CO

- Ugljikov monoksid može biti iznimno opasan u ekstremno visokim dozama, ali u prosječnim koncentracijama u kojima se nalazi u otvorenim prostorima manje je opasan od drugih onečišćivača zraka.

- Glavni izvor CO za mnoge ljude su cigarete – ustanovljeno je da pušači imaju 50 -700% više razine CO od ljudi izloženih atmosferskom zagađenju sa CO.
- U gradovima daleko najveći dio CO dolazi iz nepotpunog izgaranja u vozilima s benzinskim motorima. Katalizatori reduciraju emisije CO za faktor od 8.

Godišnje prosječne koncentracije CO u US (1970-99) i centru Londona (1976-98)



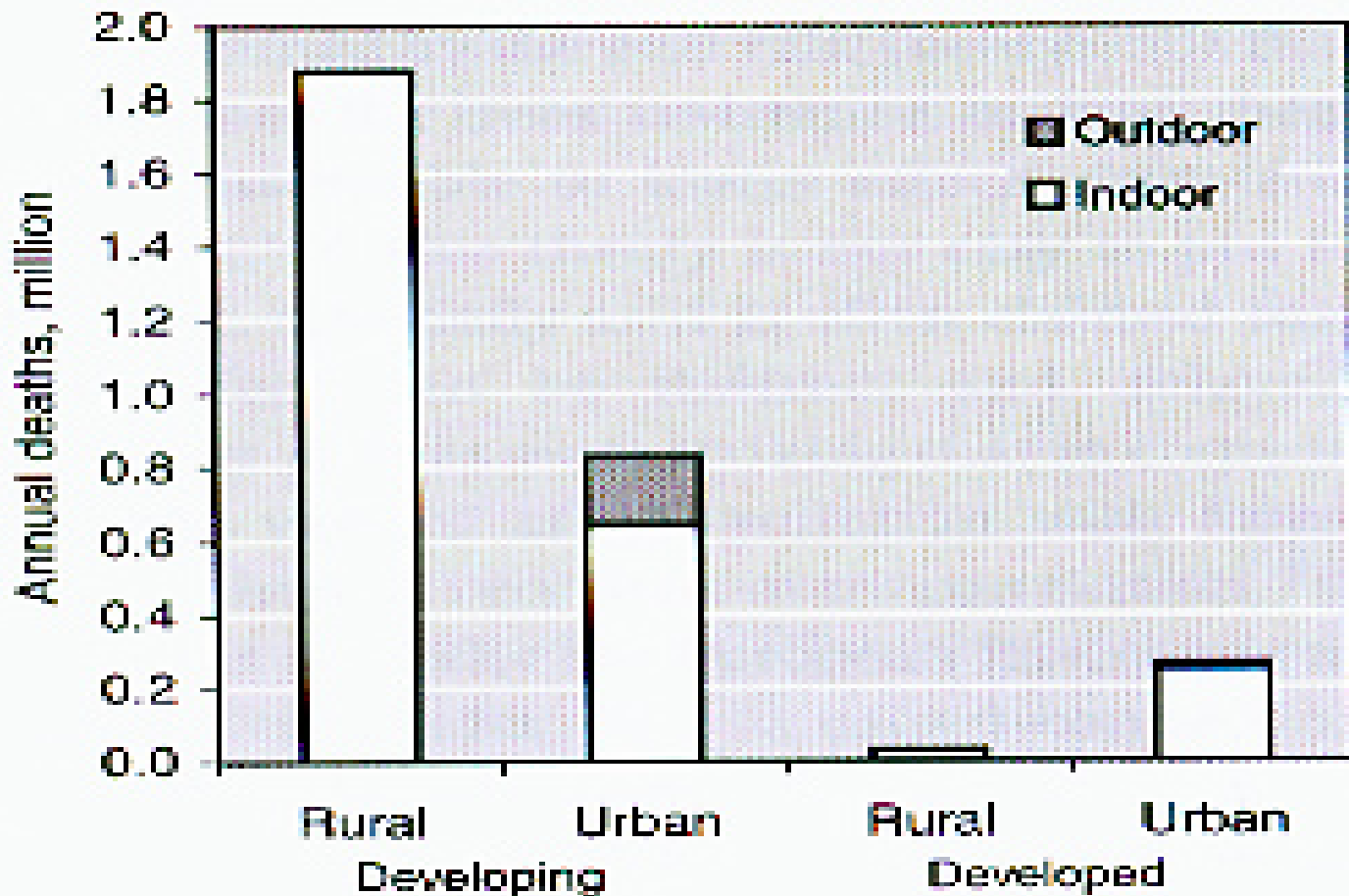
- Prethodna slika pokazuje dramatični pad koncentracije CO u US od 70% od 1970.
- Koncentracije CO nisu mjerene kontinuirano u UK već samo za centar Londona pa su zbog toga i varijacije tog grafa bitno veće. Ipak uočava se da je smanjenje koncentracije CO za centar Londona od 1976 čak 80%.

Onečišćenje zraka u zatvorenim prostorima

- Razine pojedinih čestih onečišćivača zraka često su veća u zatvorenim nego u otvorenim prostorima, iako koncentracije onečišćivača varira od kuće do kuće tj. jednog zatvorenog prostora do drugog zatvorenog prostora.
- Kako mnogi ljudi provode više vremena u zatvorenim prostorima nego u otvorenim, onečišćenje zraka u zatvorenim prostorima nameće se kao značajan okolišni problem.

- Istraživanja Svjetske zdravstvene organizacije iz kraja devedesetih prošlog stoljeća potvrđuje da **onečišćenje zatvorenih područja (“indoor pollution”)** uzrokuje čak 14 puta više smrti nego **onečišćenje otvorenih prostora (“outdoor pollution”)**.
- Što više taj odnos (iako ne i učestalost oboljenja) jednak je za razvijeni i nerazvijeni svijet podjednako.
- Procijenjeno je da je onečišćenje zatvorenih prostora odgovorno za smrt oko 2,8 milijuna ljudi svake godine.

Procijenjena globalna godišnja smrtnost od onečišćenja otvorenih i zatvorenih prostora



- Onečišćenje zatvorenih prostora osobito je problem u zemljama Trećeg svijeta.
- U nerazvijenim zemljama gotovo 3, 5 milijardi ljudi što je nešto više od polovice stanovnika svijeta ovisi od tradicionalnih goriva kao što su to drva za otvorena ložišta, drveni ugljen, osušeni ostaci od poljoprivrednih kultura i razni otpadi iz poljoprivrede za kukanje ili zagrijavanje svojih domova.
- Ta goriva proizvode daleko više čađe, suspendiranih čestica, ugljikovog monoksida i otrovnih kemijskih tvari nego, primjerice, plin ili kerozin.

- U stvari, nedostatna ventilacija kao praksa u nerazvijenim zemljama gdje se u zatvorenim prostorima gori ugljen, drvo, ostaci od poljoprivrednih kultura, i drugih neprocesiranih goriva iz grupe biomasa stvaraju dim i ugljikov monoksid kao onečišćivače koji stvaraju ozbiljne respiratorne probleme i ozbiljne bolesti kod ogromnog broja stanovnika u nerazvijenim zemljama.
- Žene i mala djeca su uglavnom pretežito zahvaćena tim tipom onečišćenja jer provode više vremena u zatvorenim prostorima, od muškaraca ili starijih osoba.

- Kada se čestice ili ugljikov monoksid, primjerice, oslobode u velikim količinama u malim domovima, ljudi u njima su izloženi onečišćenju nekoliko puta većem nego u nekom izrazito zagađenom gradu.
- Nekoliko studija WHO pokazale su da prosječno dnevno onečišćenje u zatvorenim prostorima u nerazvijenim zemljama 1.000 – 2.000 puta prelazi dozvoljene maksimalne vrijednosti.
- Zaključak tih studija je da je, u prosjeku, onečišćenje zraka u zatvorenim prostorima 3 – 37 puta veće od onečišćenja zraka u otvorenim prostorima najzagađenijih megagrađova kao što su to Peking, New Delhi ili Mexico City.

- Procijenjena vrijednost od 2,8 milijuna smrti godišnje zbog onečišćenja zraka u zatvorenim prostorima, čini ga najvećim pojedinačnim uzrokom smrti i na globalnoj razini – 5,5% od svih smrti.
- Najveći bi doprinos rješavanju problema onečišćenja zraka u zatvorenim prostorima nerazvijenog svijeta bila u sferi materijalnog, tj. povećanja općeg blagostanja, koje bi, pak, omogućilo da ljudi prijeđu sa jeftinih ali opasnih prljavih goriva, na mnogo skuplja goriva, kao što su to plin ili kerozin.

Neki specifični onečišćivači zraka u zatvorenim prostorima

- Uz postojeće onečišćivače opisane kao karakteristične za otvorene prostore i donje dijelove atmosfere, zrak u zatvorenim prostorima, zbog prethodno spomenutih razloga, sadrži uz, nazovimo ih, standardne i neke specifične onečišćivače koji su prisutni u zanemarivim koncentracijama u otvorenim prostorima i stoga ne predstavljaju opasnost za ljudsko zdravlje biljni i životinjski svijet, te okoliš u cijelosti.

Najčešći zagađivači zraka u zatvorenim prostorima su:

- 1) Suspendirane čestice u zraku;
- 2) Dim (uključujući i dim cigareta) i čađa,
- 3) Ugljikov monoksid,
- 4) Formaldehid,
- 5) Benzen
- 6) Dušikov dioksid,
- 7) Azbest, i
- 8) Radon

Okolišni cigaretni dim (“Environmental tobacco smoke”)

- Poznata je činjenica da je dim cigarete vodeći uzrok raka pluća i jedan od značajnih rizičnih faktora za srčani infarkt.
- Nepušači su također izloženi dimu cigarete, iako naravno u manjoj koncentraciji zbog razrijeđenja u zraku.
- Tzv. Okolišni cigaretni dim (“Environmental tobacco smoke” – ETS), je predmet mnogih istraživanja u cilju istraživanja stupnja opasnosti po ljude koji su mu izloženi.

- Onečišćenje česticama u zraku (PM_{10}) je 3-4 puta veće u prostorima gdje su pušači nego gdje pušača nema.
- Ustanovljeno je da se u SAD nekih 3.000 smrti godišnje može pripisati pasivnom pušenju, a da 180.000 – 300.000 djece godišnje dobiju upalu pluća ili bronhitis i to samo za SAD.
- Najnovija istraživanja u UK procjenjuju da ETS ubija oko 140.000 Europljana godišnje uglavnom kroz razvijanje raka i infarkt srca.
- U Danskoj, više od 66% sve djece je podvrgnuto pasivnom pušenju, kod kuće ili u vrtićima odnosno školi.

- ETS se sastoji i od plinova i od čestica.
- Kemijski sastav duhanskog dima je vrlo kompleksan: on sadrži tisuće komponenti, od kojih je nekoliko desetina kancerogeno.
- Plinovi u dimu uključuju :
 - ✓ Ugljikov monoksid i ugljikov dioksid,
 - ✓ Formaldehid i neke druge aldehide, ketone i karboksilne kiseline
 - ✓ Dušikove okside, vodikov cijanid, amonijak, i brojne organske dušikove spojeve.
 - ✓ Metil klorid,
 - ✓ 1,3 butadien,
 - ✓ Toluen, benzen, i nekoliko stotina različitih PAH-ova
 - ✓ Kadmij i radioaktivne elemente, kao, primjerice polonij.

Ugljikov dioksid – CO₂

- O onečišćenju zraka sa ugljikovim monoksidom govorili smo u poglavlju o onečišćavanju otvorenih prostora.
- Ovdje samo treba spomenuti da koncentracije CO₂ mogu biti i do nekoliko desetina puta veće u zatvorenim prostorima i to kao posljedica:
 - a) izgaranja plina, kerozina, ugljena i posebno biomasa u često loše izvedenim ložištima i u
 - b) prostorima sa loše izvedenom ventilacijom i izolacijom od, primjerice, garaža.

Formaldehid

- Vjerojatno najkontraverzniji organski zagađivač zatvorenih prostora je plin **formaldehid** – $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$.
- On je česti sastojak zraka u tragovima jer nastaje kao međuproduct oksidacije metana i drugih lakohlapljivijih organskih tvari (“Volatile Organic Compounds” –VOCs).
- Dok je njegova koncentracija u čistim otvorenim prostorima vrlo niska – oko 10 ppb, osim za izrazitih epizoda sa fotokemijskim smogom – razina formaldehida u zatvorenim prostorima često je nekoliko reda veličina veća i u izvjesnim slučajevima prelazi i 1000 ppb (1 ppm).

- Glavni izvori formaldehida u zatvorenim prostorima su cigaretni dim i sintetički materijali (neke vrste plastike).
- Formaldehid se inače koristi kao ljepilo ili izbjeljivač tepiha ili prostirki od sintetičkih materijala. U prvim danima nakon proizvodnje takvi materijali u zatvorenim prostorima otpuštaju formaldehid plin u zrak prostorije.
- Mnogi su danas proizvođači, pod pritiskom zakonodavaca, promijenili tehnike proizvodnje takvih sintetičkih materijala, ali ipak formaldehid je i dalje ostao veliki problem u zatvorenim prostorima.

- Stupanj i brzina emisije formaldehida iz sintetičkih materijala raste s temperaturom i relativnom vlagom u zatvorenom prostoru.
- U takvim uvjetima se formaldehid, inače jednostavno adsorbiran ili uhvaćen kao plin u sintetičkim materijalima oslobađa u okolni zrak.

- Granica ili prag odredljivosti formaldehida kod ljudi je 100 ppb; njegov intenzivni miris uočljiv je u prodavaonicama tepiha i sintetičkih materijala.
- Kod viših koncentracija javljaju se problemi iritacije očiju osobito kod onih koji nose leće, nosa, grla i kože.
- Formaldehid iz cigaretnog dima može uzrokovati iritacije očiju.
- Kronična izloženost formaldehidu može dovesti do sličnih problema ali i ozbiljnih respiratornih problema (astme, osobito kod djece, te respiratorne infekcije i alergije).

- Formaldehid se smatra najznačajnijim VOCs-om kod nastanka tzv. **Sindroma bolesnih kuća** (“**Sick building syndrom**”).
- Taj termin objašnjava pojavu kad stanovnici neke kuće ili stana osjećaju akutne zdravstvene probleme ili jednostavno zdravstvene tegobe (glavobolja, iritacije očiju, nosa ili grla, suhi kašalj, stalno curenje iz nosnica, umor, problemi sa koncentracijom i suha i iritirana koža), a koje se mogu vezati za njihov duži boravak u određenom zatvorenom prostoru iako se ne može detektirati neko specifično oboljenje ili uzrok tih tegoba.

- Utvrđeno je da je formaldehid kancerogen (bolje rečeno agens koji uzrokuje rak) i to prvo testirajući životinje ali je u posljednje vrijeme to potvrđeno i za čovjeka.
- Očekivana kancerogena mjesta su respiratorni sustavi, uključujući nos.
- Iz studija na životinjama može se utvrditi da, u slučaju ljudi, da se može očekivati jedan do dva slučaja na 10.000 ljudi nakon izloženosti formaldehidu (u kućama ili tvornicama) deset godina.

Benzen

- Kao i formaldehid i benzen je klasificiran kao **Opasni zagađivač zraka** (“Hazardous air pollutant”- HAP).
- **Benzen, C_6H_6** je stabilni, volatilni ugljikovodik, koji je u moderno vrijeme pronašao mnoge nove upotrebe.
- On je minorni sastojak benzina, ali se često upotrebljava kao otapalo za mnoge organske produkte, uključujući boje i tintu.

- Ljudi se, u zatvorenim prostorima, najčešće izlažu benzenskim parama iz benzina i posebice otapala i uvođenjem benzena izvana u zatvorene prostore.
- Izlaganje benzenu pušača mnogo je veće od izlaganja pasivnih pušača. Ovo drugo je gotovo zanemarivo.
- Benzen je klasificiran kao poznati kancerogeni agens za ljude i to prije svega uzrokujući leukemiju.

- Poznati su slučajevi iz prve polovice dvadesetog stoljeća o pojavama leukemije među radnicima u tvornicama gdje se je benzen naširoko upotrebljavao kao otapalo u industriji gume i ljepila.
- Benzen također uzrokuje i aplastičnu anemiju, stanje u kojem čovjek osjeća stalni umor i posebno je podložan infekciji jer organizam ne proizvodi dovoljne količine crvenih krvnih tjelešca.

- Zbog svih tih razloga upotreba benzena kao otapala ali i u benzinu je značajno smanjena.
- Benzen se u mnogim svojim upotrebama može zamijeniti toluenom koji ima strukturu benzena u kojem je jedan vodikov ion zamijenjen metilnom grupom.
- Metilna skupina iz toluena proizvodi koristan enzim jetre koji uveliko smanjuje negativne efekte koje ima benzen.

Dušikov dioksid – NO₂

- Koncentracije dušikovog dioksida, NO₂, u zatvorenim prostorima često su veće nego u otvorenim prostorima, i to posebice u zatvorenim prostorima koji sadrže peći za kuhanje, peći za grijanje i zagrijavanje vode koje koriste plin.
- Temperature u tim uređajima su dovoljno visoke da se dušik i kisik iz zraka spoje tvoreći NO koji se, zatim, eventualno, oksidira u NO₂.

- U jednoj je studiji utvrđeno da nivo NO_2 u domovima koji koriste plin za kuhanje ili koje imaju peći na kerozin iznosi u prosjeku 24 ppb u usporedbi sa 9 ppb u domovima koji ne koriste ni jedan od tih energenata. Maksimalna koncentracija neposredno uz plinski izvor može dostići vrijednost i od 300 ppb.

- Dio se dušikovog dioksida može osloboditi u procesu gorenja drveta i drugih goriva iz grupe biomasa jer ti prirodni materijali sadrže dušik. Ipak temperatura izgaranja kod tih energenata je mnogo niža od temperature izgaranja plina, pa se znatno manje termičkog NO proizvodi od dušika iz zraka.

- Dušikov dioksid je topljiv u biološkom tkivu i oksidans je, tako da njegovo djelovanje na zdravlje, ako ono postoji, odnosi se očekivano na respiratorni sustav.
- Dušikov dioksid je jedini oksid dušika koji je štetan za zdravlje u koncentracijama koje se mogu javiti u zatvorenim prostorima.

- Dušikov je dioksid najvjerojatnije odgovoran za nalaz da je koncentracija u zatvorenim prostorima nitritne kiseline, HNO_2 , veća od koncentracije te kiseline u otvorenim prostorima, jer plin reagira sa vodom tvoreći nitritnu i nitratnu (dušičnu) kiselinu, prema :
- $2 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$
- Koncentracija nitritne kiseline u zatvorenim prostorima negativno je korelirana sa koncentracijom ozona, vjerojatno zbog toga što se nitritna kiselina oksidira u nitratnu kiselinu.

Azbest

- Pojam azbest odnosi se na šest prirodnih silikatnih minerala koji se odlikuju fibroznom (vlaknastom) strukturom.
- Najčešća forma azbesta je mineral, krizotil, $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.
- Azbest se je često upotrebljavao zbog njegove otpornosti na toplinu, jakosti, i relativno niske cijene na tržištu mineralnih sirovina.

- Upotreba azbesta izrazito je opala od početka 70-tih u razvijenim zemljama jer su istraživanja pokazala da je azbest kancerogen za ljude.
- Dodatno je potvrđeno da azbestna vlakna i cigaretni dim djeluju sinergistički – njihov kombinirani efekt veći je od sume pojedinačnih efekata i to kod nastanka raka pluća.

- Vežano za azbest postoji kontraverza je li bolje i dovoljno potpuno ukloniti azbestne minerale iz upotrebe ili (i) postojeći azbest (uglavnom izolator) ukloniti iz građevina u potpunosti.
- Mnogi eksperti smatraju da je bolje ga ostaviti dok se potpuno ne raspadne i reagirati tek kad postane u raspadnutom stanju moguć da se javi kao čestice u zraku. Eventualno trenutno uklanjanje azbesta trenutno moglo bi izazvati značajno povećanje koncentracije čestica u zraku, osobito ako se ne bi poduzele posebne mjere opreza.

Radon (iz radioaktivnog niza raspada urana – 238)

- Mnoge eruptivne i metamorfne stijene i iz njih derivirane sedimentne stijene, osobito granitni pijesci, sadrže uran, tako da se u našoj neposrednoj okolini kontinuirano odvija radioaktivni raspad, sa **radonom** kao jednim od neželjenih produkata.

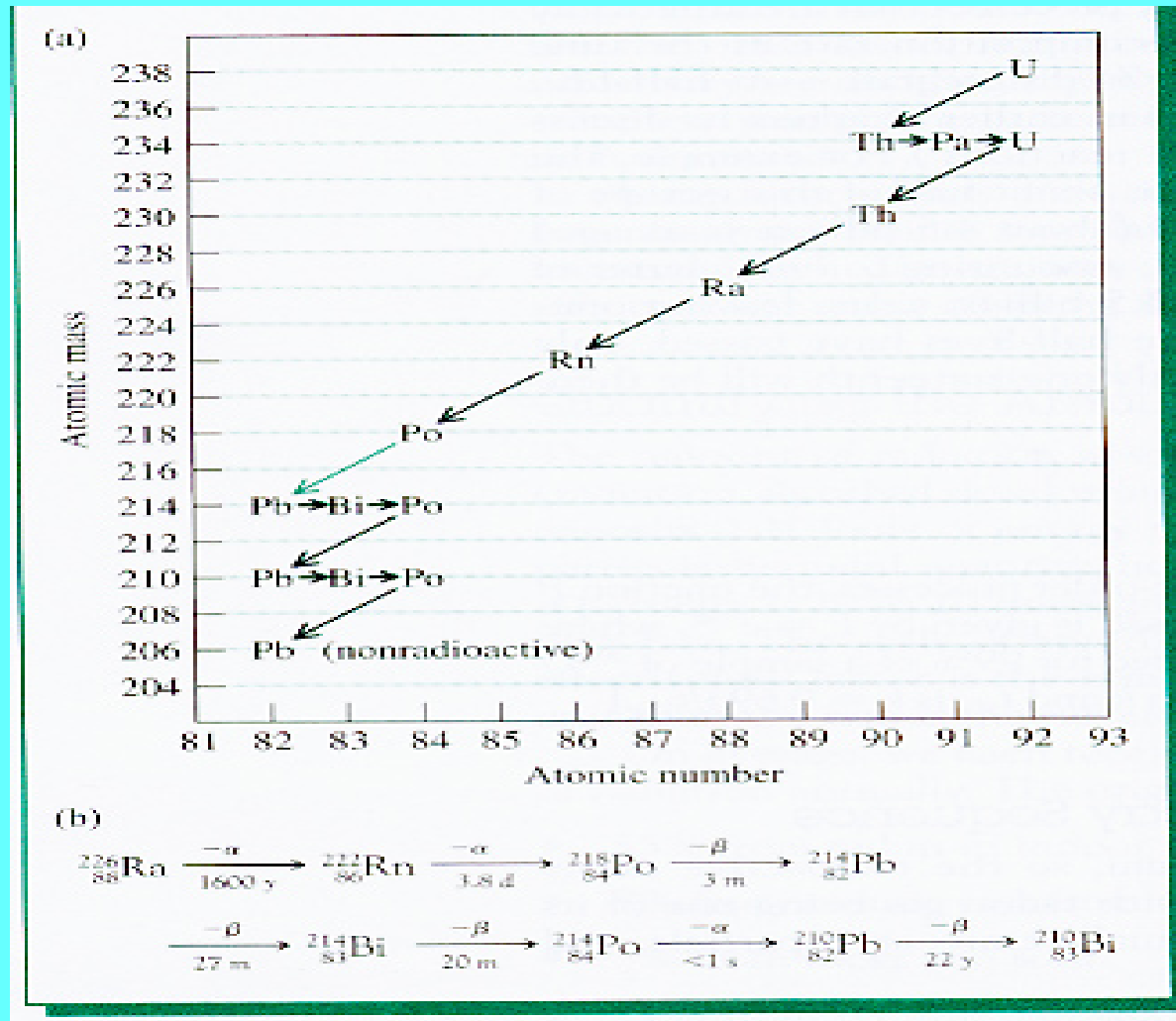
- Svaki ^{238}U nukleus emitira jednu α česticu, i jedan atom izotopa torija ^{234}Th , prema :



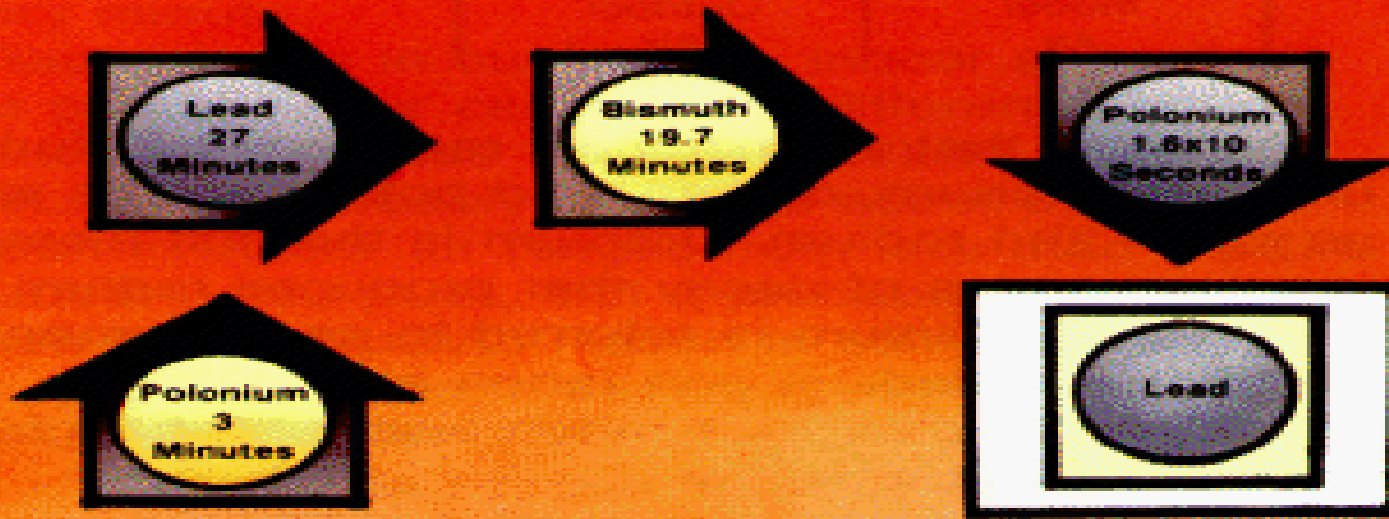
- To je prvi od 14 sekvenci radioaktivnog raspadnog niza urana-238.
- Zadnja od tih reakcija proizvodi ^{206}Pb , neradioaktivni (stabilni) izotop olova; na taj način sekvenca se zaustavlja.

a) Radioaktivni raspadni niz ^{238}U

b) Radij – radon–ski dio radioaktivnog niza ^{238}U .



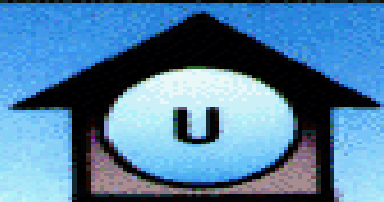
Major Radon Decay Products



Radon
3.8 Days



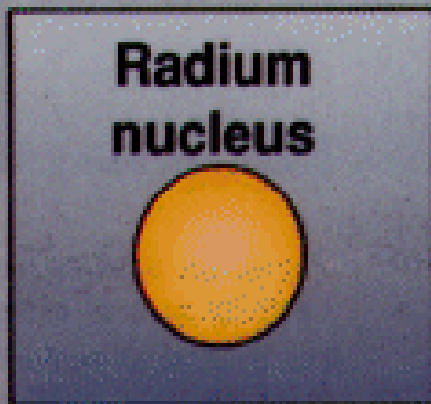
Radium
1,620 Years



Uranium
4.4 Billion Years

- Od posebnog je interesa dio 14-stupanjske sekvence uran -238 radioaktivnog raspadnog niza koji uključuje radon jer je taj element jedini, uz helij odnosno alfa česticu, koji je plin i stoga mobilan.
- Neposredni prekursor radona je radij -226, koji ima poluvrijeme raspada od 1.600 godina i koji se radioaktivno raspada dajući radon i alfa česticu:

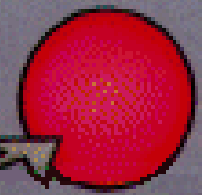




Newly formed radon nucleus

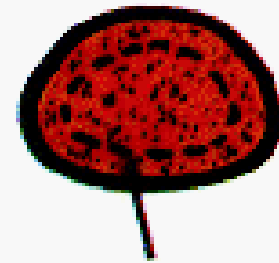
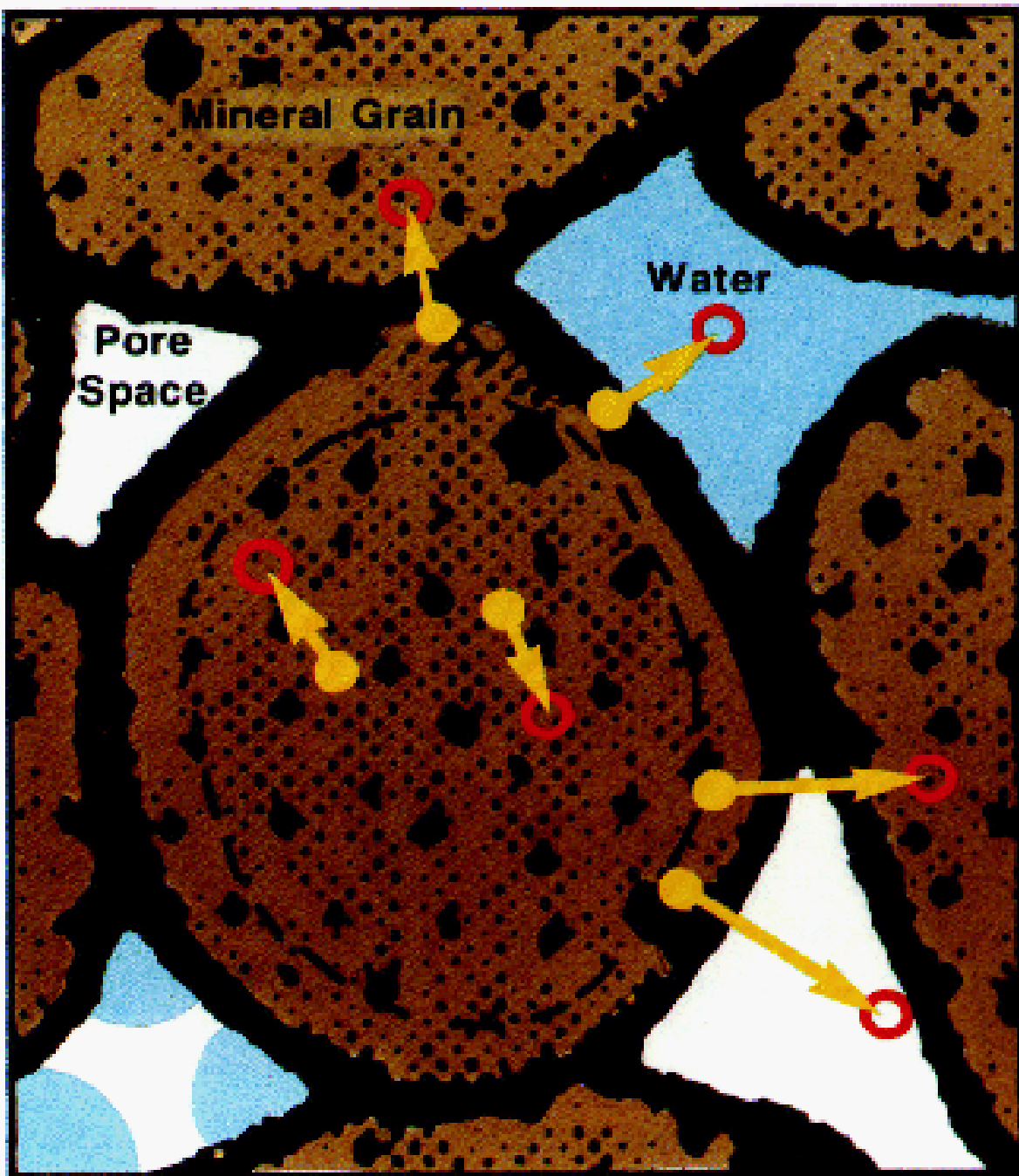
Recoil Point

Radium nucleus



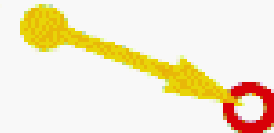
- ^{222}Rn izotop ima poluvrijeme raspada 3,8 dana, koje je ipak dovoljno za difuziju tog izotopa iz čvrste stijene ili tla u kojem je inicijalno nastao.
- Veliki dio radona ulazi direktno u zrak zatvorenih prostora gdje je zgrada neposredno iznad stijene u kojoj radon nastaje.
- Iako je koncentracija radona u zraku mala ipak to je polovica ukupne radioaktivnosti kojoj smo izloženi.
- Iako se radon raspada već nakon nekoliko dana, on se konstantno stvara iz raspadom novonastalog radioaktivnog radija.

- Plin radon akumulira se u nezdravim koncentracijama i u špiljama uključujući i one koje služe u turističke svrhe.
- Štoviše, u nekim kućama radon postaje ozbiljan zagađivač zraka.
- Najveći dio radona koji ulazi u kuće dolazi od najgornjeg sloja tla ispod i oko temelja. Radon koji nastaje dublje, vjerojatno, prelazi i neplinovitu formi i time postaje imobilan.



Area within a mineral grain from which radon can potentially escape into pore space.

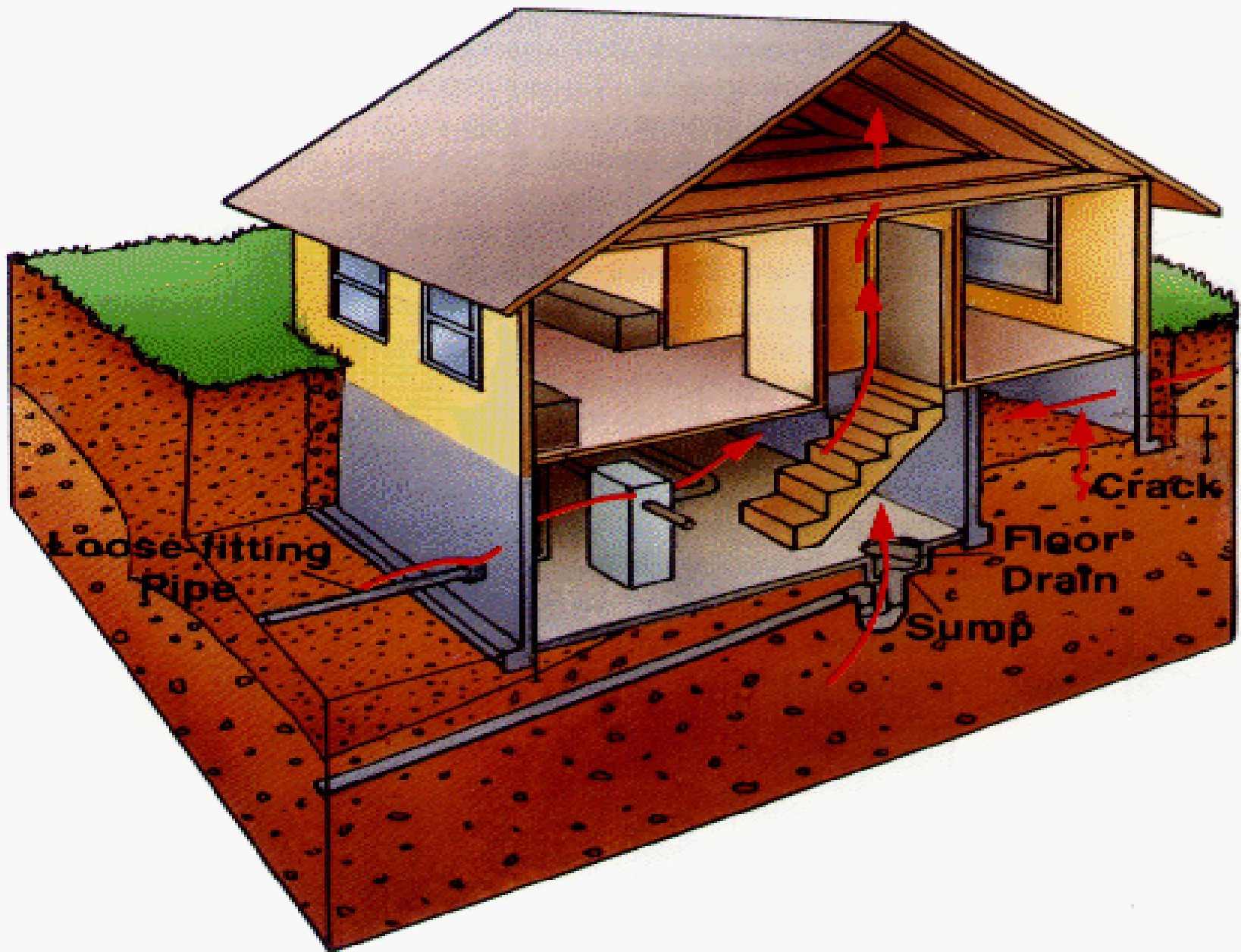
Radium atom before it decays to radon



Newly formed radon atom

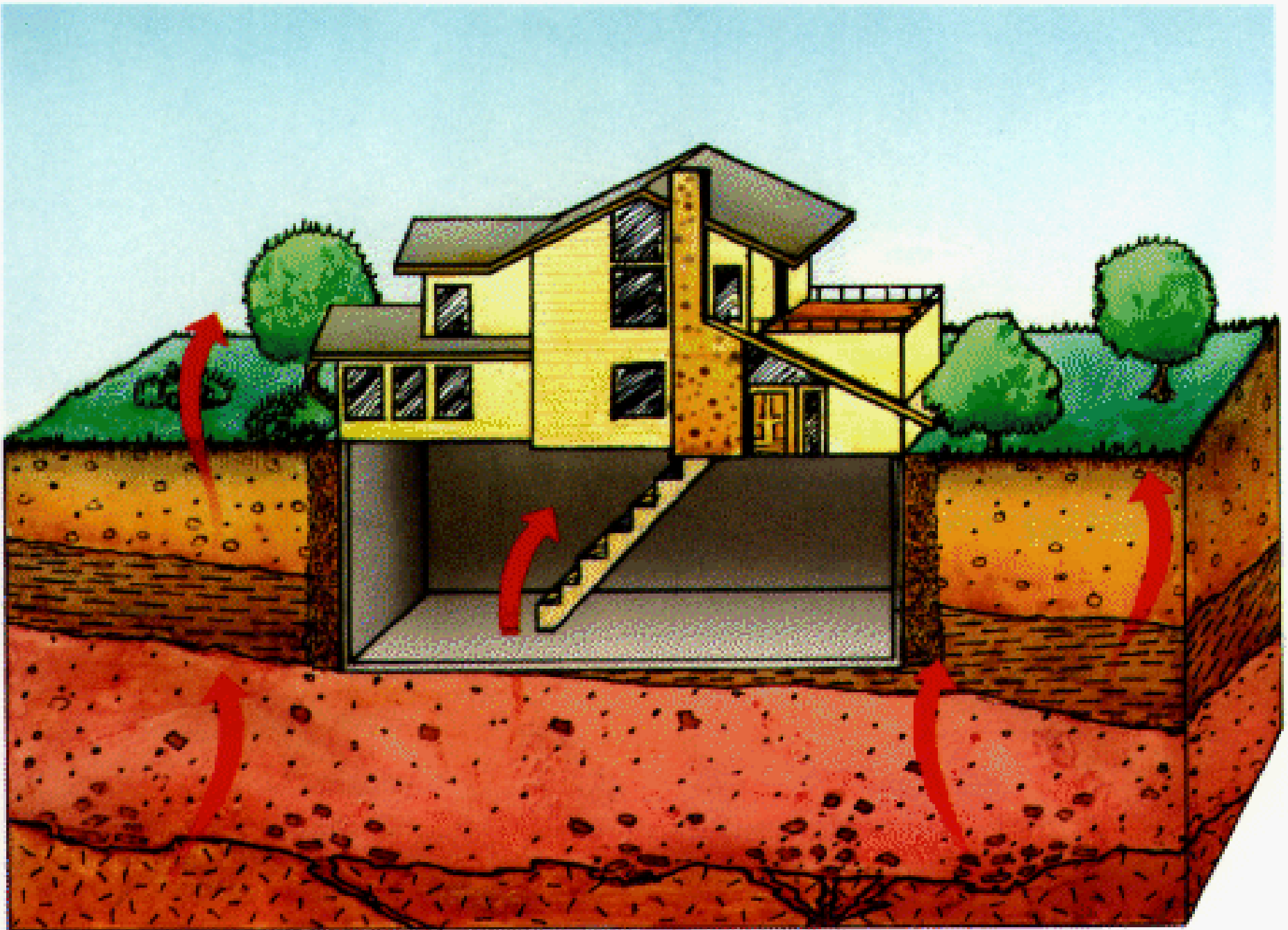
Most of the radon produced within a mineral grain remains embedded in the grain, only 10 to 50 percent escapes to enter the pore space. If water is present in the pore space, the radon atom can more easily remain in the pore space; if the pore space is dry, the radon atom may shoot across the pore and embed in another grain where it cannot move.

atom deeper into the mineral if the direction of

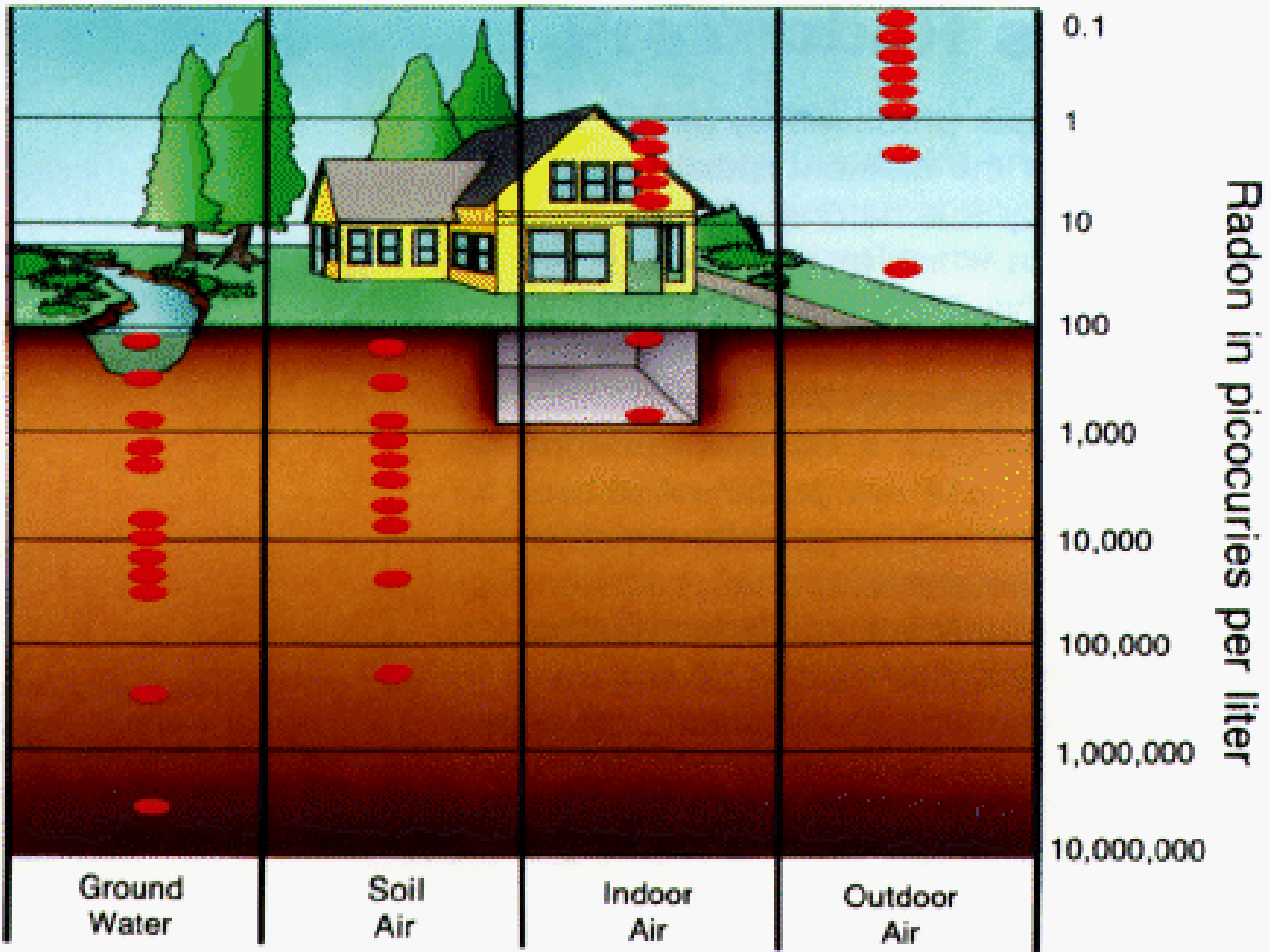


Radon can enter a house through many paths.

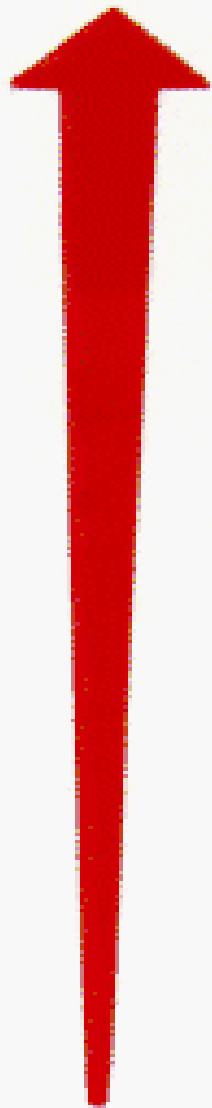
- Slabovezано pjeskovito tlo dopušta maksimalnu difuziju radona dok smrznuto, kompaktno ili glinovito tlo inhibira njegov tok.
- Radon ulazi u podrumе zgrada kroz rupe i pukotine betonskih temelja. Ulaz u podrum je olakšan ako je tlak zraka u podrumu nizak.



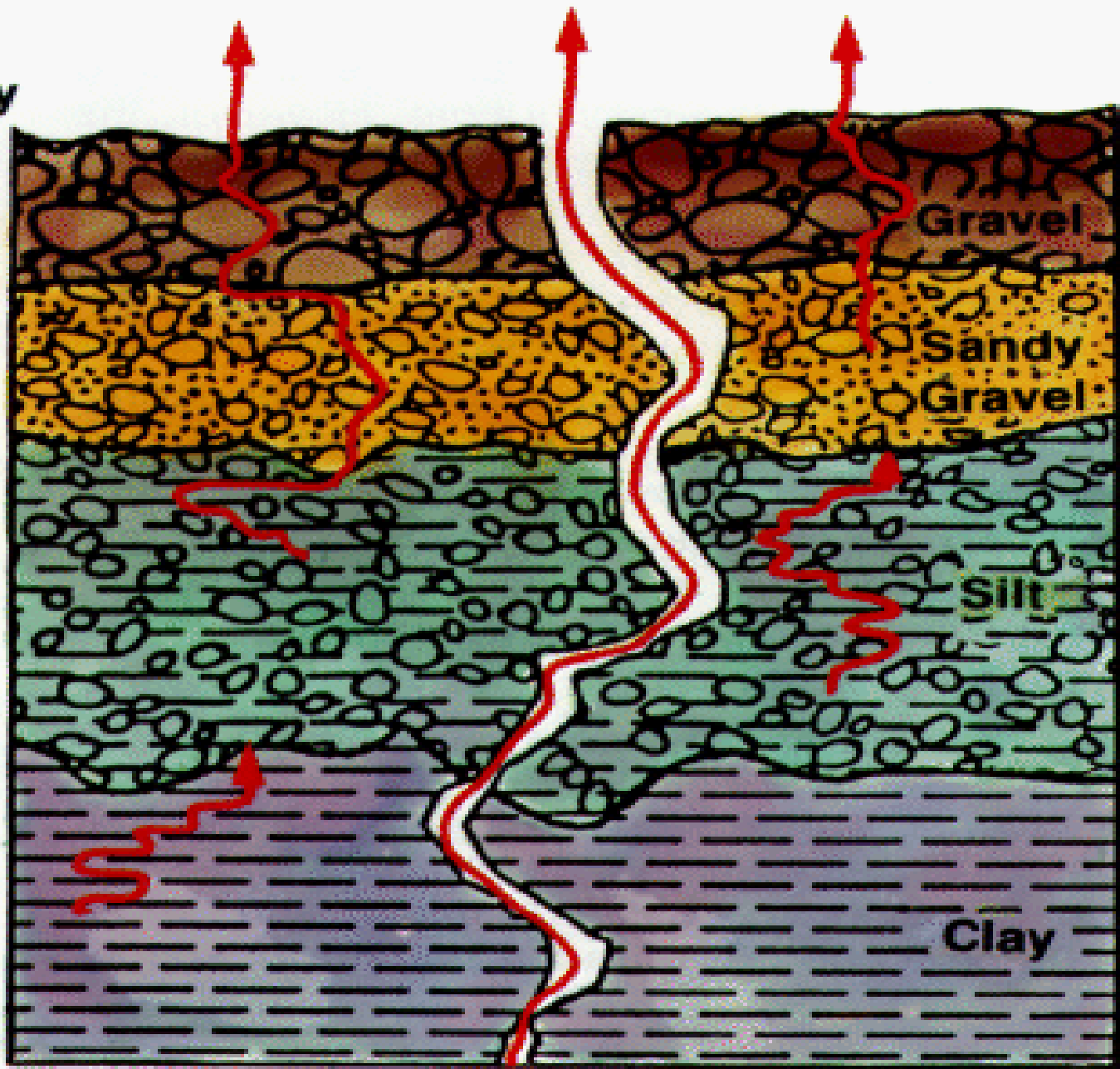
- Građevni materijal kuća i arteški bunari su drugi potencijalni izvori radona u kućama.
- Sistem podzemnih voda za nekoliko stotina ljudi često imaju sadržaj radona deset puta veći od sadržaja u površinskih voda.
- Kada se voda iz bunara zagrije ili dođe u dodir sa zrakom oslobađa se radon u zrak.
- Iako radon iz vode predstavlja samo manji dio ukupnog radona u kućama, zbog prisustva otopljenih kemijskih spojeva i dezinfekcijskih sredstava u vodi može biti i opasniji od radona iz tla.

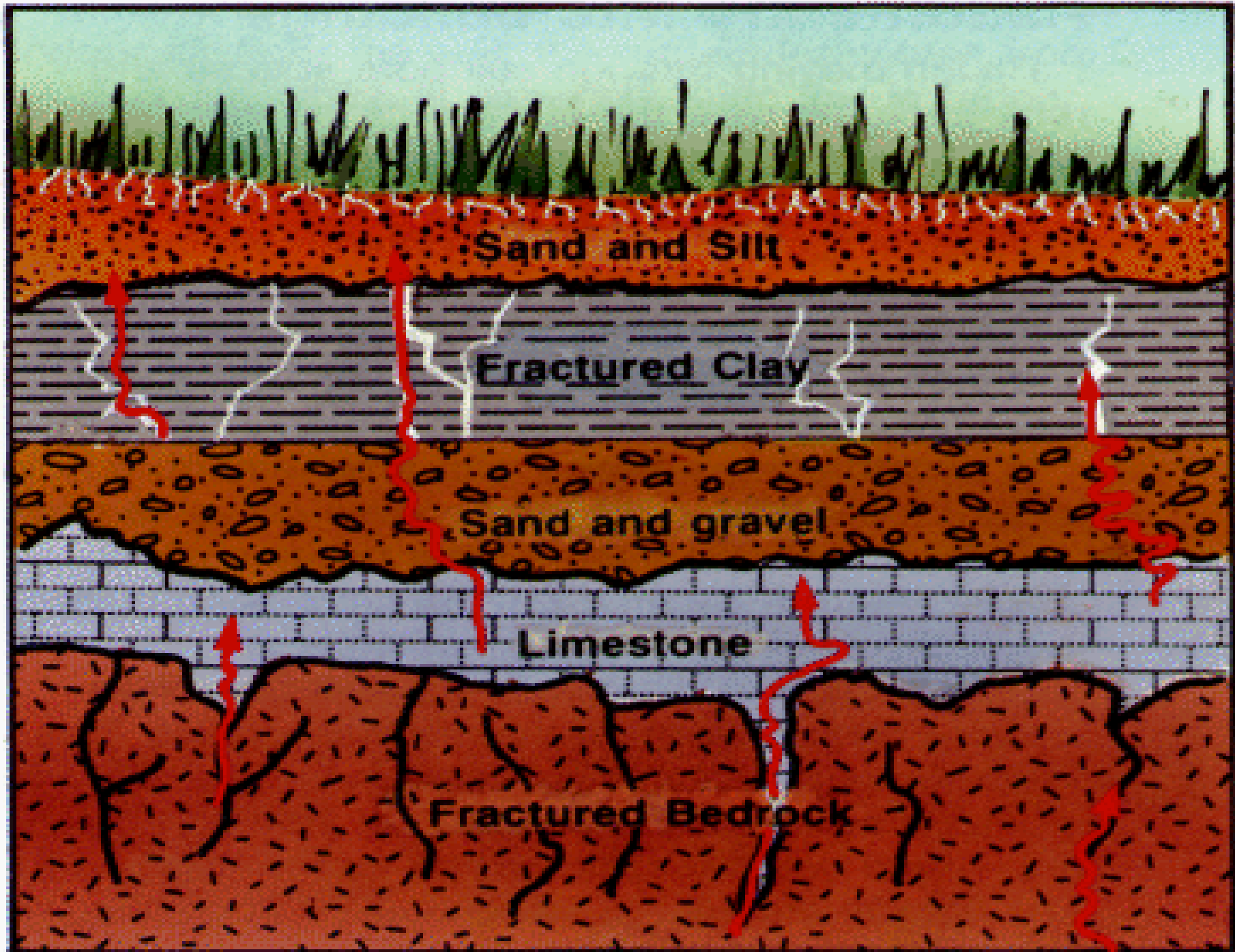


High
Permeability



Low
Permeability





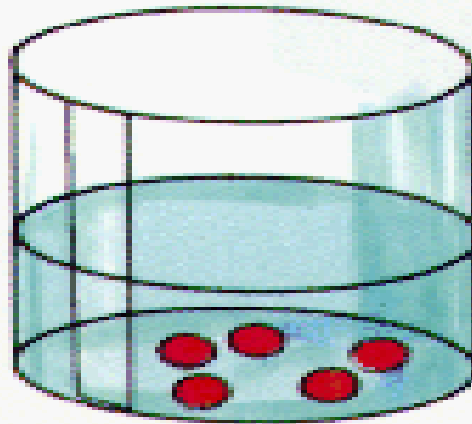
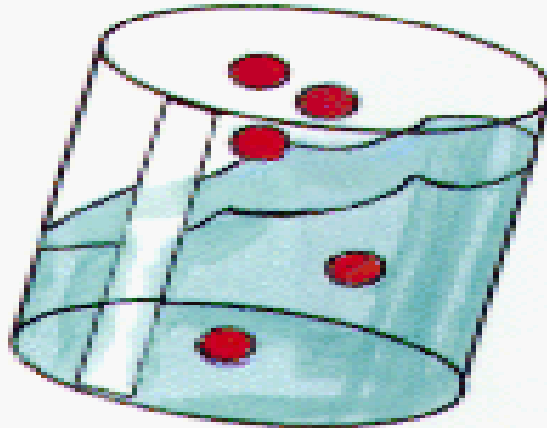
Sand and Silt

Fractured Clay

Sand and gravel

Limestone

Fractured Bedrock



Radon escapes from water when it is agitated.

- Istraživanja devedesetih u SAD ustanovilo je da oko 22.000 smrti od raka pluća, što je oko 14% od ukupne smrtnosti od te bolesti, povezano sa izloženošću radonu u zatvorenom prostoru.
- Gotovo 90% tih žrtava radona su bili pušači jer radon i cigaretni dim u razvoju raka pluća djeluju sinergijski.
- Istraživanja u Njemačkoj tih godina govore o oko 2.000 smrti godišnje od radona u zatvorenim prostorima, a slični podaci ustanovljeni su i za Veliku Britaniju.

