

GLOBALNO ZAGRIJAVANJE I KLIMATSKE PROMJENE

Efekt staklenika

- Gotovo da nema osobe koja nije čula predviđanja da će “**efekt staklenika**” značajno djelovati na svjetsku klimu u budućnosti.
- Termini kao što su to “**stakleničko zagrijavanje**” i /ili “**globalno zagrijavanje**” u svakodnevnoj upotrebi jednostavno znači da se očekuje da će temperatura zraka u budućnosti porasti nekoliko stupnjeva kao rezultat povišenja koncentracije ugljikovog dioksida i drugih tzv. stakleničkih plinova u atmosferi.

- Štoviše većina atmosferskih kemičara smatra da je globalno zagrijavanje prisutno već više desetljeća pa i stoljeća i da je, negdje od 1860. zbog tog efekta temperatura zraka porasla za nekih 0,75 – 1 °C.
- Fenomen globalnog zagrijavanja uobičajeno se smatra velikim globalnim okolišnim problemom, iako, se porastu temperature, može uz negativne posljedice, pridodati čak i neki pozitivni efekti.

- Za razliku od stratosferskog ozona čija se promjena pod utjecajem čovjeka manifestira spektakularno u formi ozonske rupe, sam efekt povećanja temperature nije toliko dramatičan, ako se gleda sa pozicije običnog čovjeka, i više je problem predviđanja događanja u budućnosti i stvaranja modela što će biti ako se pojedini trendovi u atmosferi nastave.
- Kao i svi modeli i oni pate od problema raspona izvjesnosti, područja u kojima model djeluje, ali naročito od inputa, ulaznih parametara modela koji su krucijalni za konačni izgled modela budućeg stanja.

- Stoga je važno razumjeti faktore koje dovode do povećanja temperature da bi se poduzeli potrebni koraci za sprečavanje eventualnih katastrofičnih situacija.
- Mi ćemo u ovom dijelu analizirati mehanizme kojima može doći do globalnog zagrijavanja ali i prirodu i izvorišta kemijskih tvari koji su odgovorne za efekte koje analiziramo.
- Promotriti ćemo biogeokemijske cikluse najvažnijih stakleničkih plinova kao što smo proučili i biogeokemijski ciklus radona i ozona.

Mehanizam efekta staklenika

Zemljin energetska balans

- Zemljina površina i atmosfera održavaju se toplim energijom od Sunca.
- Valna dužina λ_{pik} , u mikrometrima, koje emitira zračenjem tzv. “crno tijelo” određeno je temperaturom u stupnjevima Kelvina, T, prema jednadžbi:

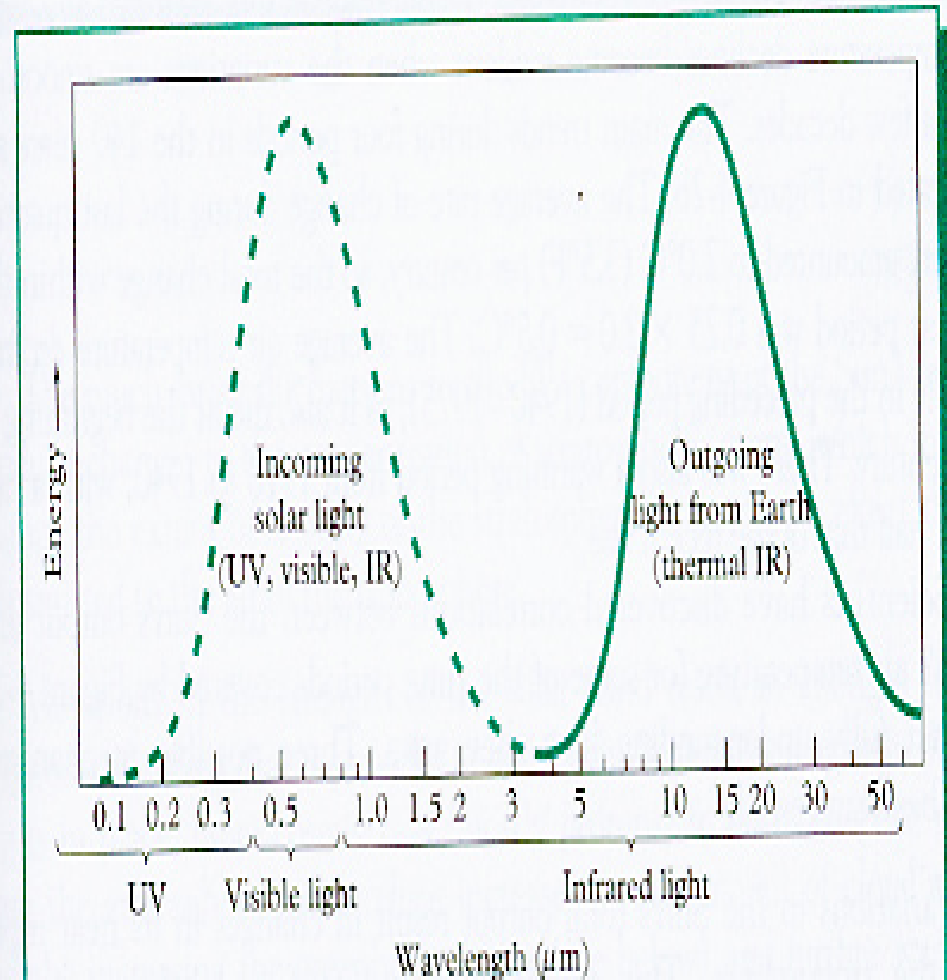
$$\lambda_{\text{pik}} = 2897/T$$

- (Crno tijelo u fizici je tijelo koje 100% apsorbira energiju i 100% je zrači)
- Kako je na površini Sunca temperatura T oko 5800 K, tada jednačina daje
$$\lambda_{\text{pik}} = 0,50 \mu\text{m},$$
što je u vidljivom području spektra.
- Međutim u stvarnosti ulazno Sunčevo zračenje je u rasponu valnih duljina između 0,40 i 0,75 μm (400 -750 nm).
- Ali izvan maksimuma pika na krilima krivulje raspodjele zračenja, Zemlja prima i infracrveno zračenje u rasponu od 0,8 - 3 μm .

Raspodjela energije Zemlje

Source	Energy Flux (cal/cm ² /min)	Percent of Total Energy Flux
Solar radiation	0.5 ^a	99.98
Heat flow from interior of earth	0.9×10^{-4}	0.018
Tidal energy	0.9×10^{-5}	0.002

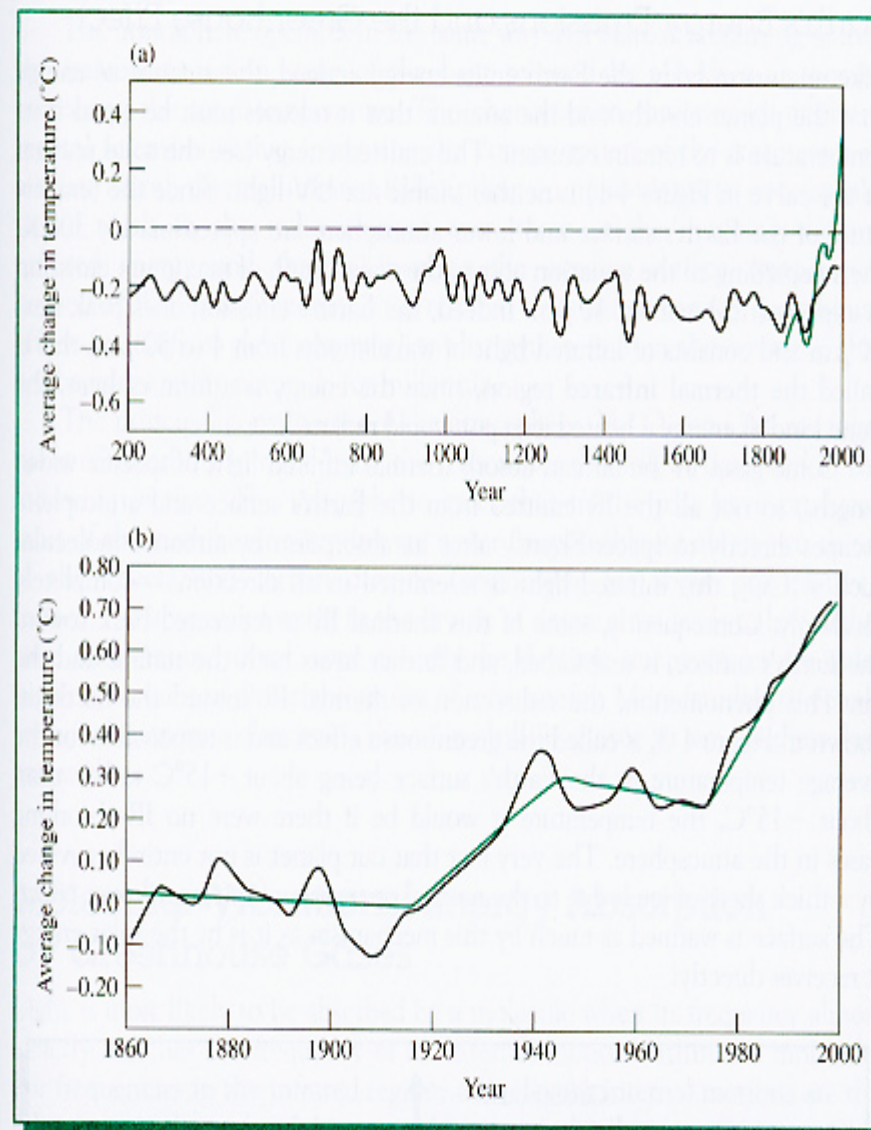
- Oko 50 % energije koje Zemlja prima sa Sunca je infracrveno (toplinsko) zračenje, a ostatak je vidljivo i dijelom UV zračenje.
- Kao što je već prije spomenuto najveći dio UV zračenja (manje od $0,4 \mu\text{m}$ se odfiltrira u stratosferi i zagrijava atmosferu, a ne Zemlju.



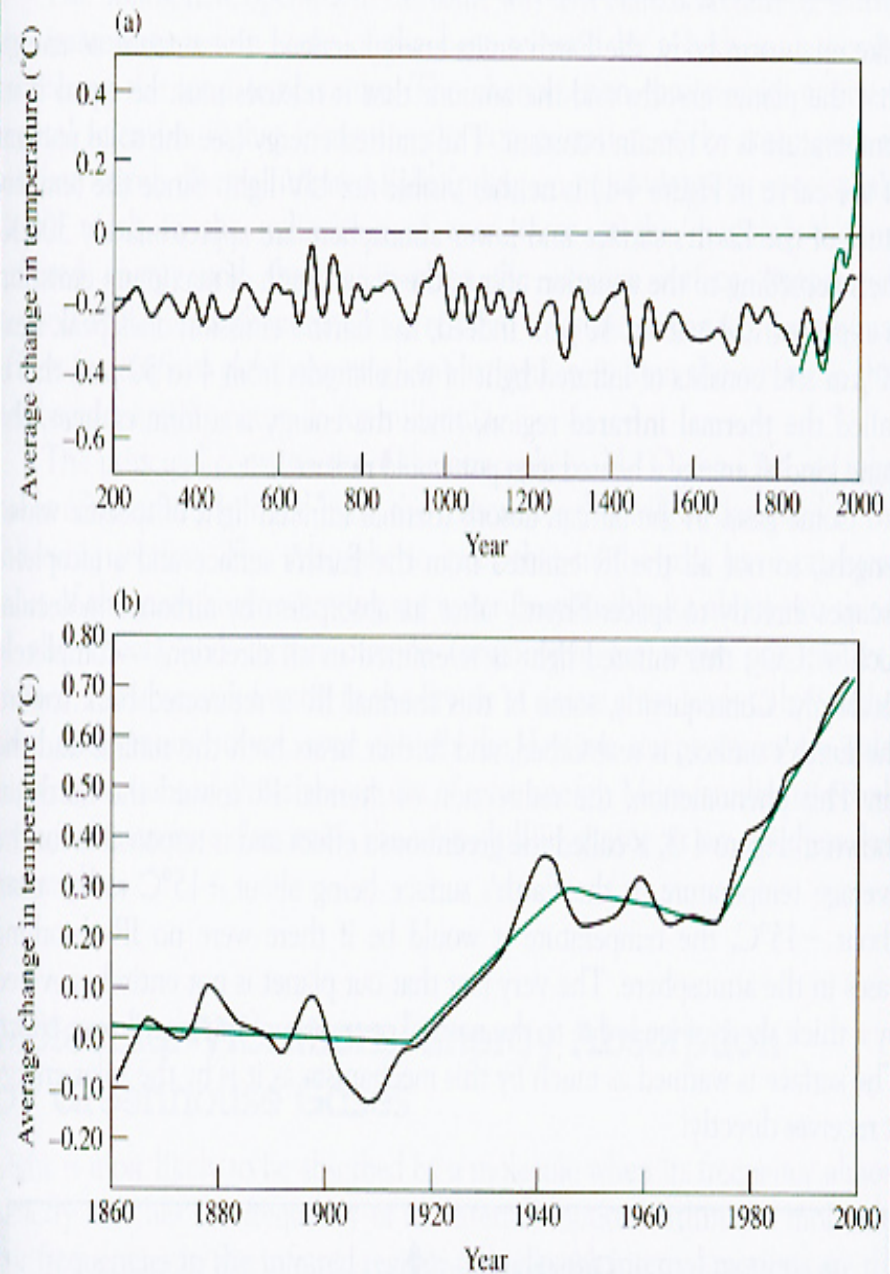
- Od ukupnog dolaznog zračenja svih spomenutih valnih dužina što dolaze do Zemlje, oko 50% dolazi do površine i od nje se apsorbira.
- Daljnjih 20% upadnog zračenja apsorbira se od plinova – UV od stratosferskog ozona i diatomarnog kisika, IR od CO₂ i H₂O – i od vodenih kapi u zraku.
- Preostalih 30% upadnog zračenja reflektira se natrag u prostor od oblaka, leda, snijega, pijeska, lebdećih čestica i drugih reflektirajućih tvari, bez apsorbiranja od tih tvari.

Povijesni temperaturni trendovi

- Na gornjoj slici prikazan je srednjak temperature na Sjevernoj hemisferi u zadnjih 2000 godina rekonstruiran po godovima drveća. (Topli period Srednjeg vijeka ograničen je na područje sjevernog Atlantika i dijela Europe i nije vidljiv na globalnoj skali).
- Crtkana linija na slici prikazuje nulu kao srednjak temperature do danas.
- Uočava se opći trend nižih temperatura sve do početka Industrijske revolucije.

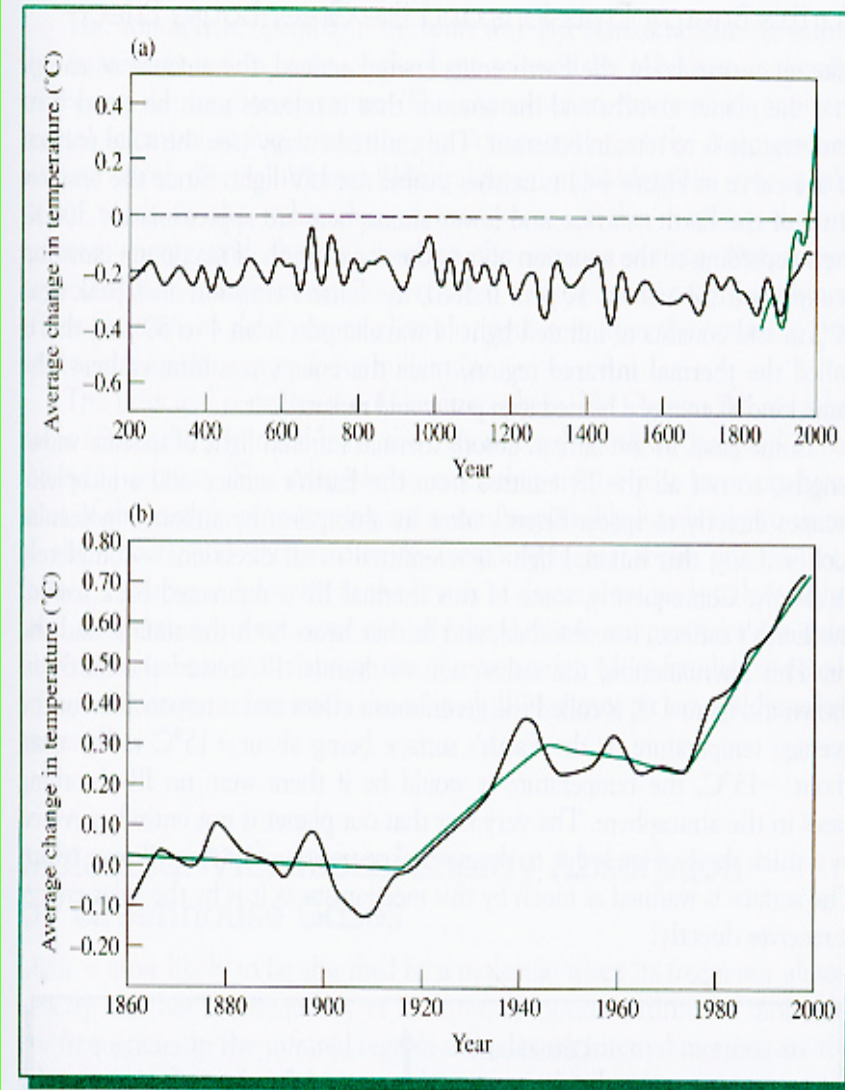


Trend zatopljavanja s početkom dvadesetog stoljeća u oštrom je kontrastu sa postepenim trendom zahlađivanja u prethodnih 900 godina. Ipak temperatura zraka u dvadesetom stoljeću nije se kontinuirano povećavala. Promjena temperature od 1860. do kraja 20-tog stoljeća prikazana je na donjoj slici.



Iako je trend povećanja temperature očit ipak je vidljivo da su ta povećanja ugrađena u određenim periodima.

Vidljivo je slabi pad srednje temperature u periodu od 1860. do 1920. i ponovo 1940. do 1975., ali i izraziti period zatopljavanja od 1920. do 1940. i nakon 1975. (zelena linija na slici)



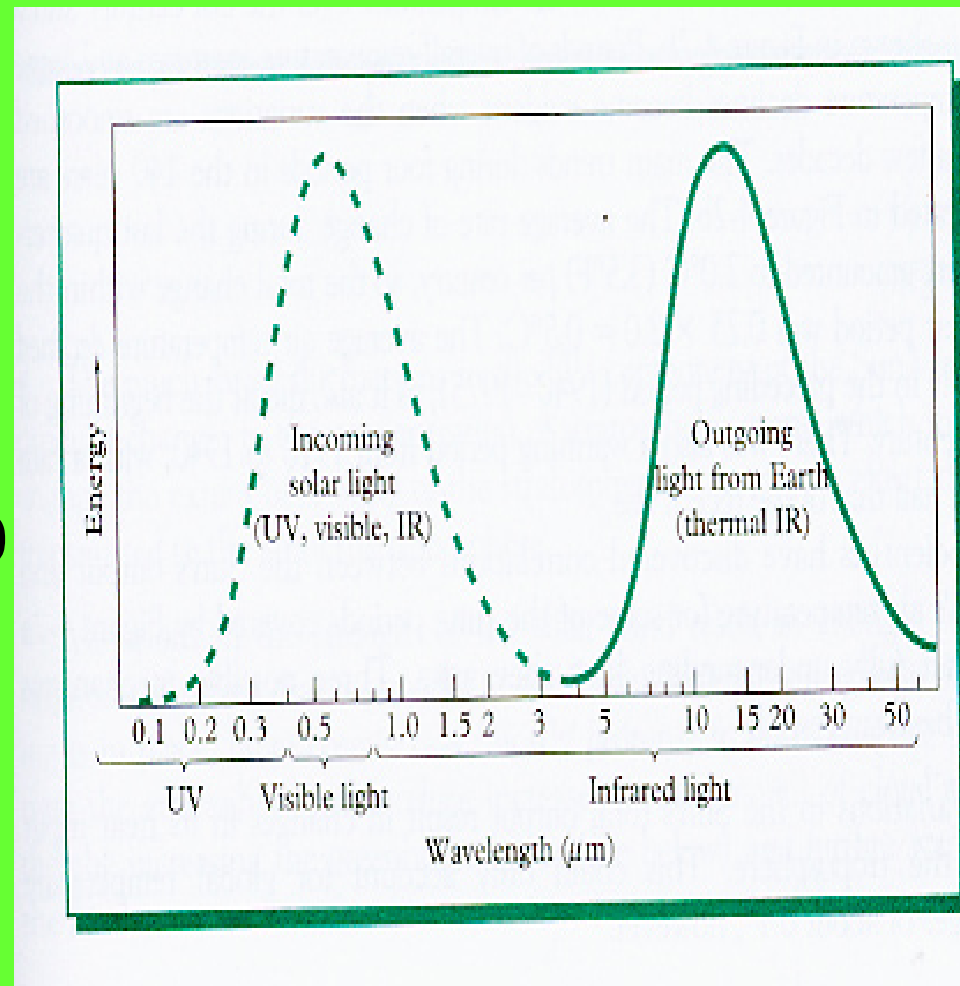
Emisija Zemljine energije i efekt staklenika

- Kao i svako toplo tijelo Zemlja emitira energiju; štoviše količina energije koju planet apsorbira mora biti jednaka količini energije koju oslobađa da bi temperatura tijela (Zemlje) ostala konstanta.
- Iako je količina emitirane energije jednaka apsorbiranoj valne duljine emitirane i apsorbirane energije nisu iste i to zbog pravila “crnog tijela” o kojem smo govorili.

Kako je temperatura površine Zemlje i donje atmosfere oko 300 K, prema jednadžbi crnog tijela, valna dužina maksimuma emitiranog zračenja trebala bi biti oko 10 μm .

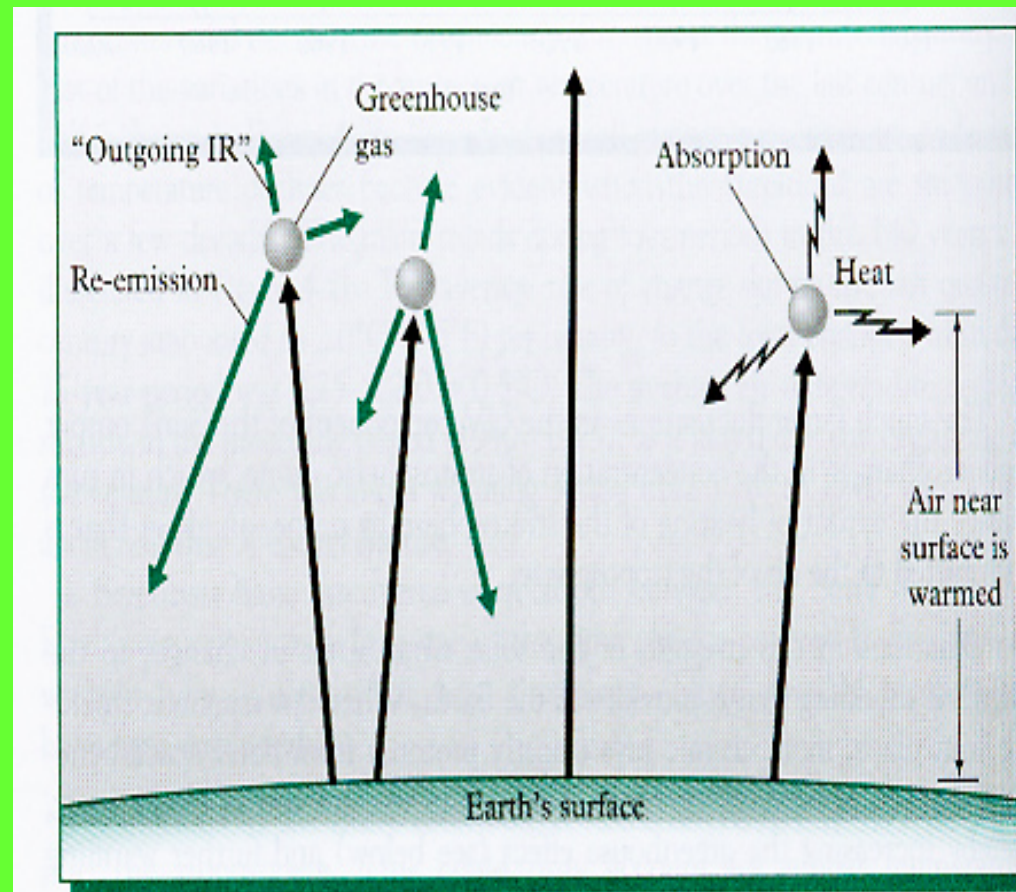
U stvari emisija zračenja sa Zemlje ima pik oko 10 μm ali je područje emisije od oko 4 do 50 μm .

To je područje poznato i kao **termalno infracrveno područje**, jer je oblik energije u tom području toplinska energija



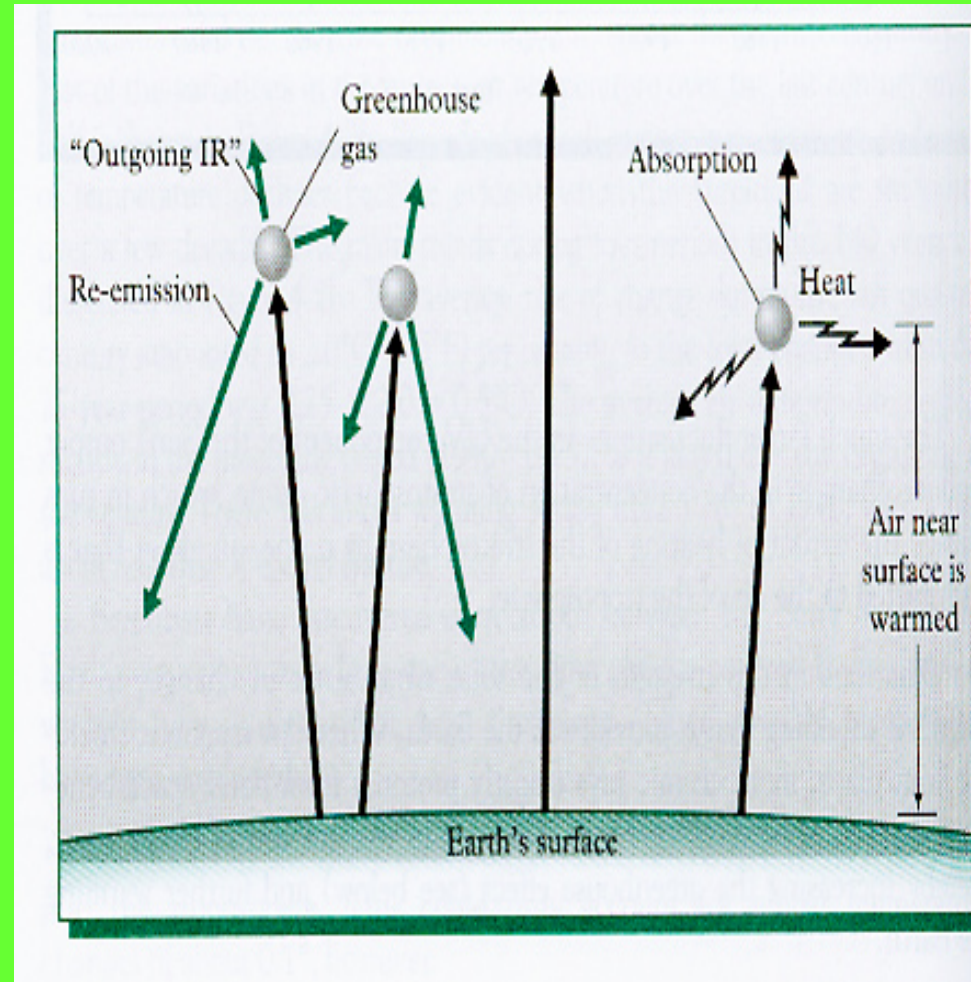
Neki plinovi u zraku mogu apsorbirati termalno infracrveno zračenje specifičnih valnih dužina, tako da cjelokupno IR zračenje emitirano od Zemlje ne odlazi u svemir.

- Odmah nakon apsorpcije od molekula u zraku, primjerice, CO_2 , infracrveno termalno zračenje re-emitira se u svim smjerovima – potpuno statistički.



Dio Zemljinog odlaznog zračenja u sudaru sa određenim molekulama u zraku direktno se pretvaraju u toplinu i zagrijevaju zrak iznad površine Zemlje. (desna strana slike)

- U statističkoj raspodjeli dio re-emitiranog IR zračenja usmjerava se direktno na površinu Zemlje, ponovo apsorbira i dodatno zagrijava površinu i zrak iznad nje.



- Taj fenomen, preusmjeravanje izlaznog IR zračenja prema Zemlji, naziva se **efekt staklenika** i odgovoran je za srednju temperaturu Zemlje od $+15^{\circ}\text{C}$ umjesto -15°C koliko bi bila da nema apsorpcije IR zračenja od plinova u atmosferi.
- Činjenica da naš planet nije u potpunosti prekriven ledom zahvaljuje efektu staklenika.
- Površina Zemlje zagrijava se ovim mehanizmom istim intenzitetom kao i Sunčevom toplinom koju dobiva direktno.

- Sam po sebi, kao što je vidljivo, efekt staklenika nije negativan fenomen. Što više, da nema tog efekta ne bi bilo ni života na Zemlji.
- Ono što brine znanstvenike koji se bave okolišem, a preko njih i svekoliku javnost, jest činjenica da porast koncentracije plinova koji apsorbiraju odlazeće IR zračenje, mijenja prirodnu ravnotežu, pojačava efekt staklenika i time stvara okolišni globalni problem.
- Stoga se ovakav efekt od povećane koncentracije apsorbirajućih tvari naziva i **pojačani efekt staklenika** (ili **neprirodno globalno zagrijavanje**) da bi se razlikovao od prirodnog efekta staklenika koji podržava život na Zemlji.

- Glavni prirodni sastojci zraka, N_2 , O_2 i Ar, nemaju sposobnost apsorpcije IR zračenja.
- Atmosferski plinovi koji su u prošlosti producirali najveći dio globalnog zagrijavanja su voda (dvije trećine efekta) i ugljikov dioksid (odgovoran za otprilike jednu četvrtinu efekta).
- Danas je potvrda te hipoteze, iznimno niske noćne temperature u pustinjским krajevima za razliku od dnevnih kada je za visoke temperature jedino zaslužno direktno Sunčevo zračenje odnosno direktna apsorpcija Sunčevog zračenja.

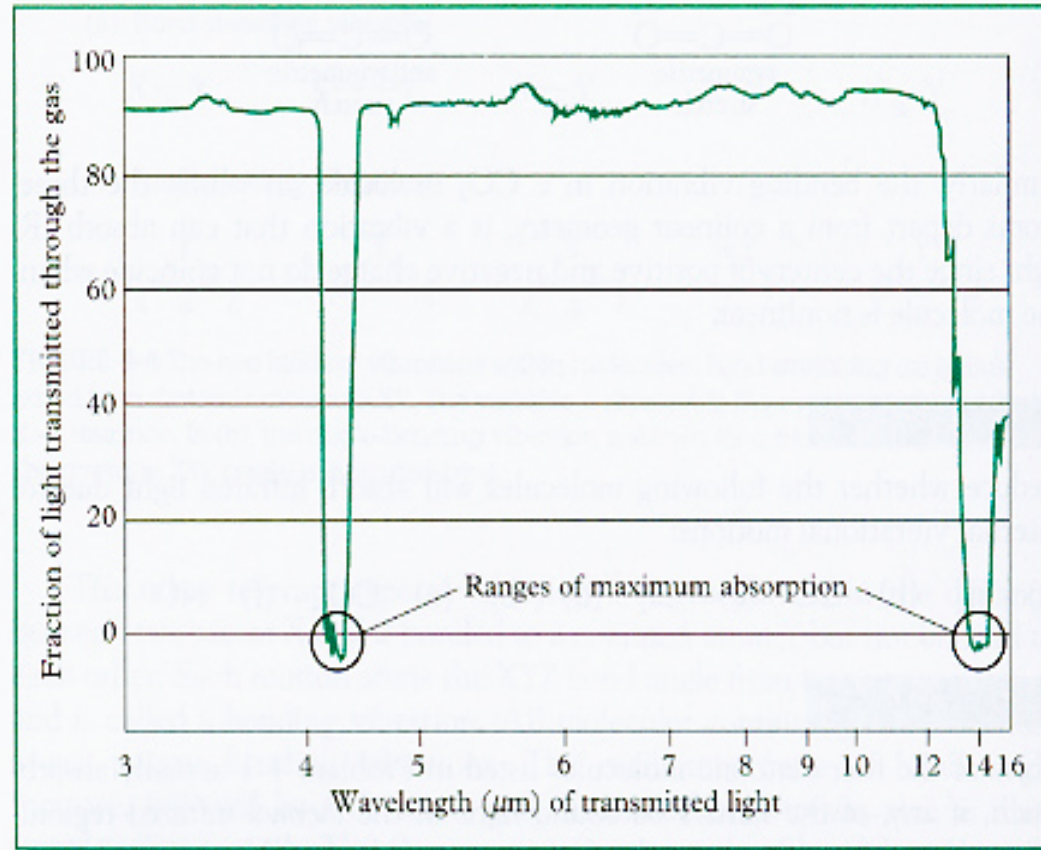
Molekularne vibracije: Apsorpcija energija og plinova staklenika

- Svjetlost će se najlakše apsorbirati od molekule kada njezina frekvencija gotovo u potpunosti bude jednaka frekvenciji unutrašnjeg (internog) gibanja unutar molekule – to je tzv. **energija vibracije**.
- Za frekvencije u infracrvenom području, relevantna unutrašnja gibanja su vibracije molekulskih atoma relativno jedan u odnosu na drugi.

- Međutim molekule imaju mogućnost apsorpcije IR zračenja, ne samo određene frekvencije, već i određenog raspona frekvencija i to zbog tzv. **rotacijske energije** – promjene energije povezane sa rotacijom molekule oko njene interne osi.
- Na taj način apsorpcija fotona javlja se kod nešto više do nešto niže frekvencije nego što je odgovarajuća frekvencija vibracije.
- Ipak, općenito se može reći da tendencija apsorpcije plinova opada kako se frekvencije svjetla udaljavaju od frekvencije vibracije molekule odgovarajućeg plina.

Na slici je prikazan apsorpcijski spektar ugljikovog dioksida u infracrvenom području.

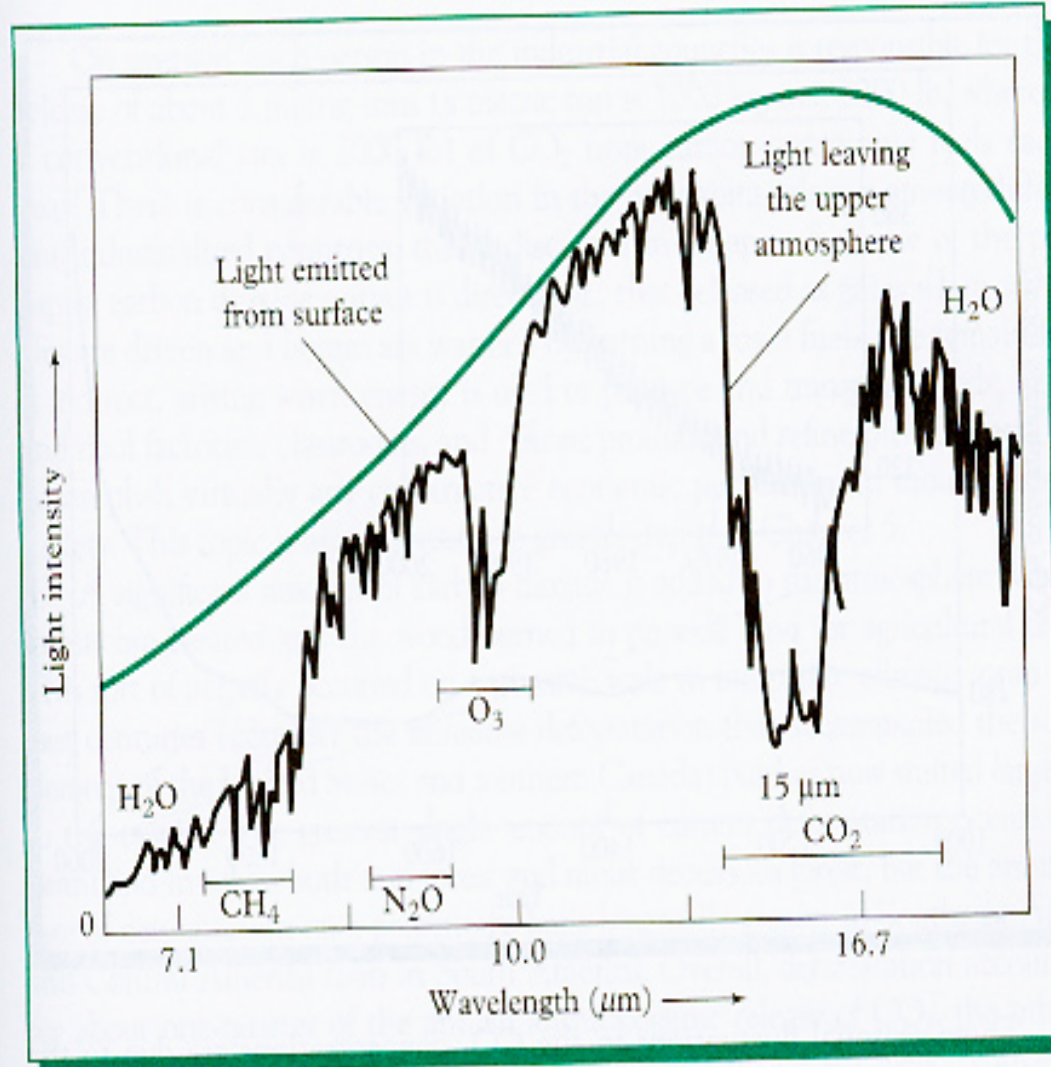
- Za CO_2 maksimum apsorpcije svjetla u termalnom infracrvenom području javlja se pri valnim dužinama od $15 \mu\text{m}$.
- Ugljikov dioksid također snažno apsorpira IR zračenje valnih dužina od $4,26 \mu\text{m}$.

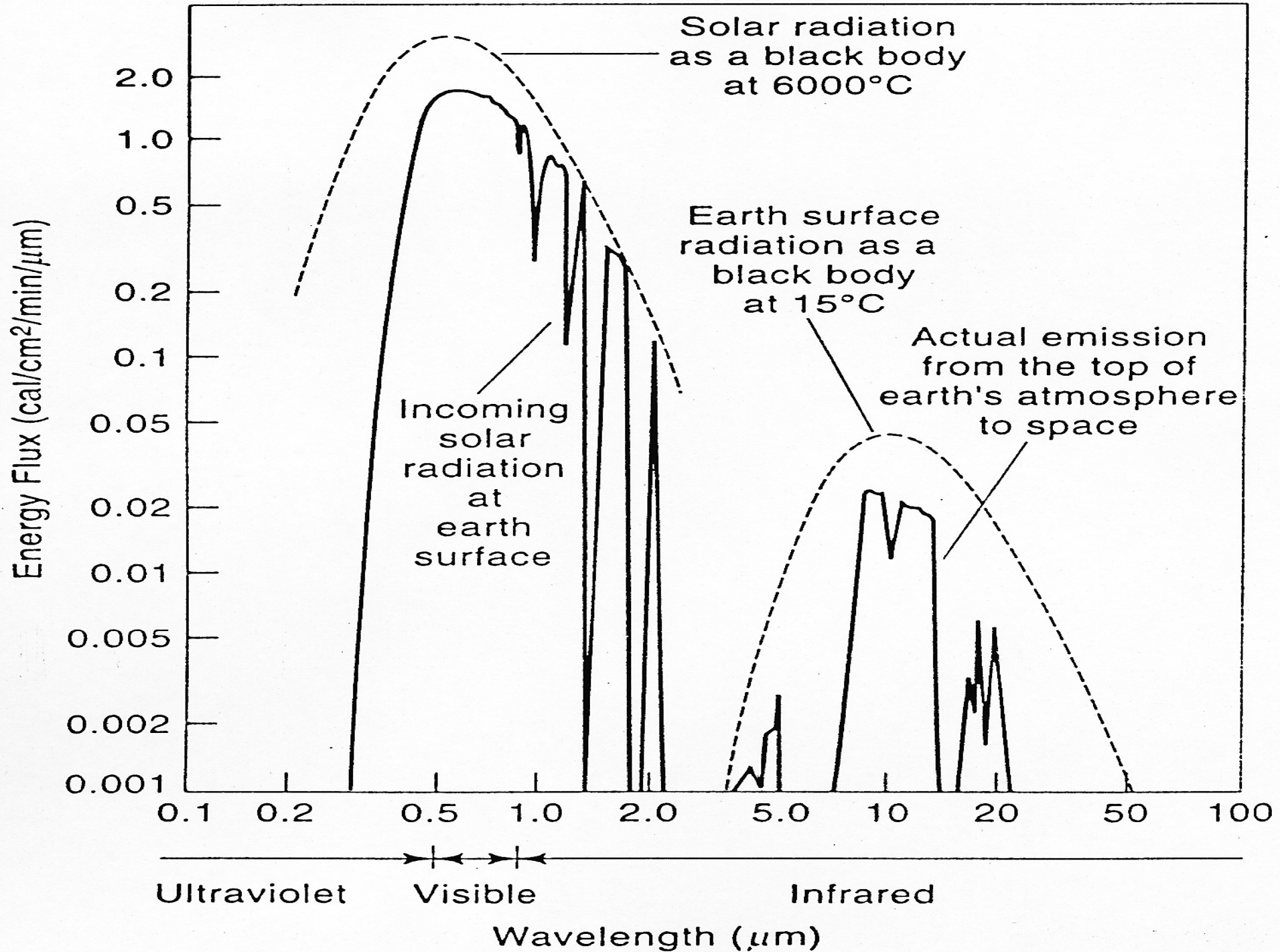


- Molekule ugljikovog dioksida sada prisutne u zraku zajednički apsorbiraju oko polovice izlaznog termalnog infracrvenog zračenja sa valnim dužinama između 14 i 16 μm , zajedno sa značajnim dijelovima intenziteta zračenja u područjima 12 -14 i 16-18 μm .
- Iako ugljikov dioksid također apsorbira i IR zračenje kod 4,3 μm , zbog toga, što je tek mali dio izlaznog IR zračenja u tom području, potencijalna apsorpcija u tom dijelu nema većeg značaja.

Zbog jake apsorpcije CO_2 crna linija na slici koja predstavlja stvarnu količinu IR zračenja koje bježi iz naše atmosfere, oštro pada u području oko $15 \mu\text{m}$; vertikalna razlika između crne i zelene krivulje prikazuje količinu IR zračenja koja se apsorbira, a ne odlazi u svemir.

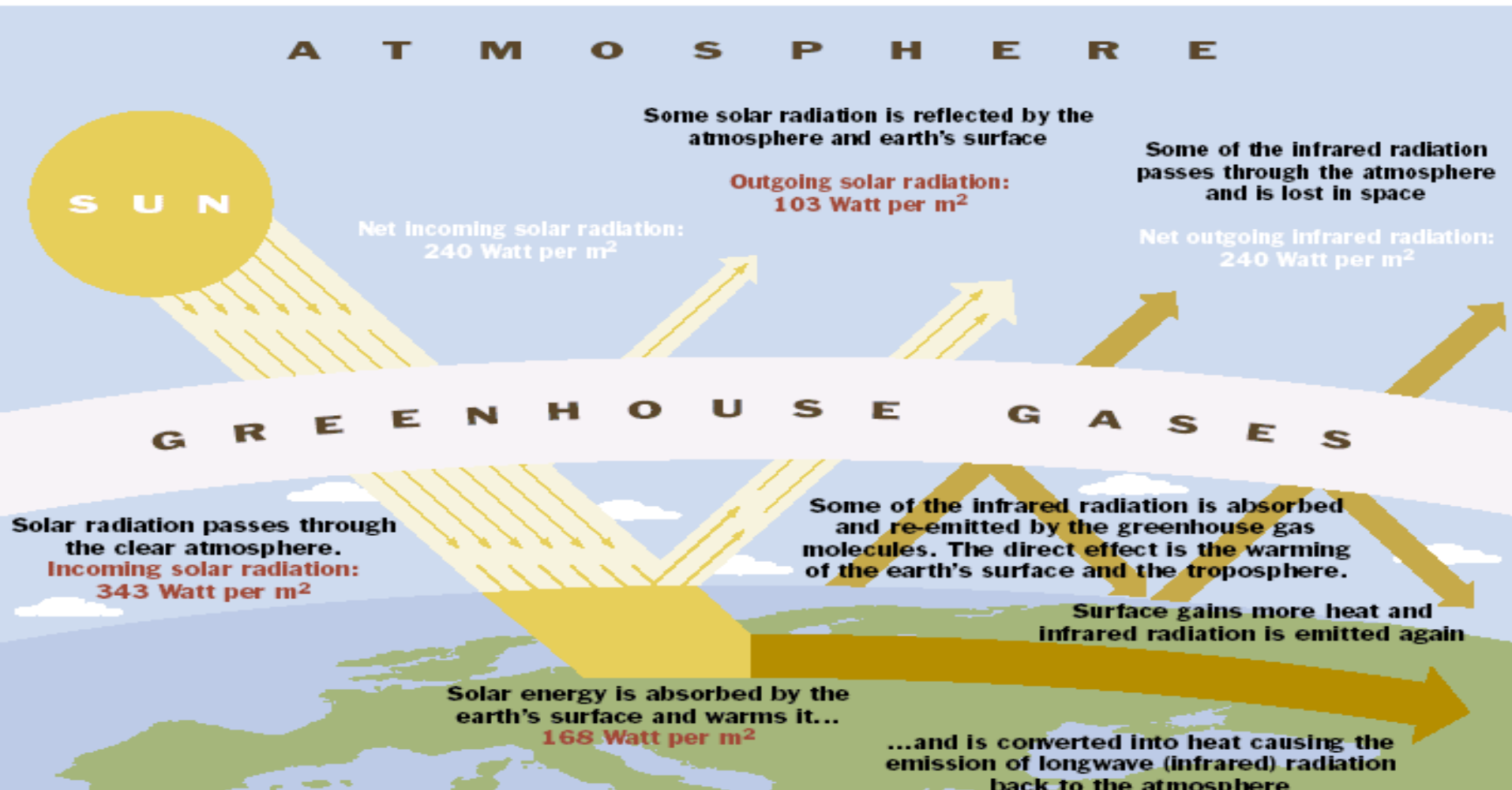
- Daljnji porast koncentracija CO_2 u atmosferi će spriječiti preostali dio IR zračenje da ode, osobito na “krilima” područja oko $15 \mu\text{m}$ čime će se i dalje zagrijavati atmosfera.

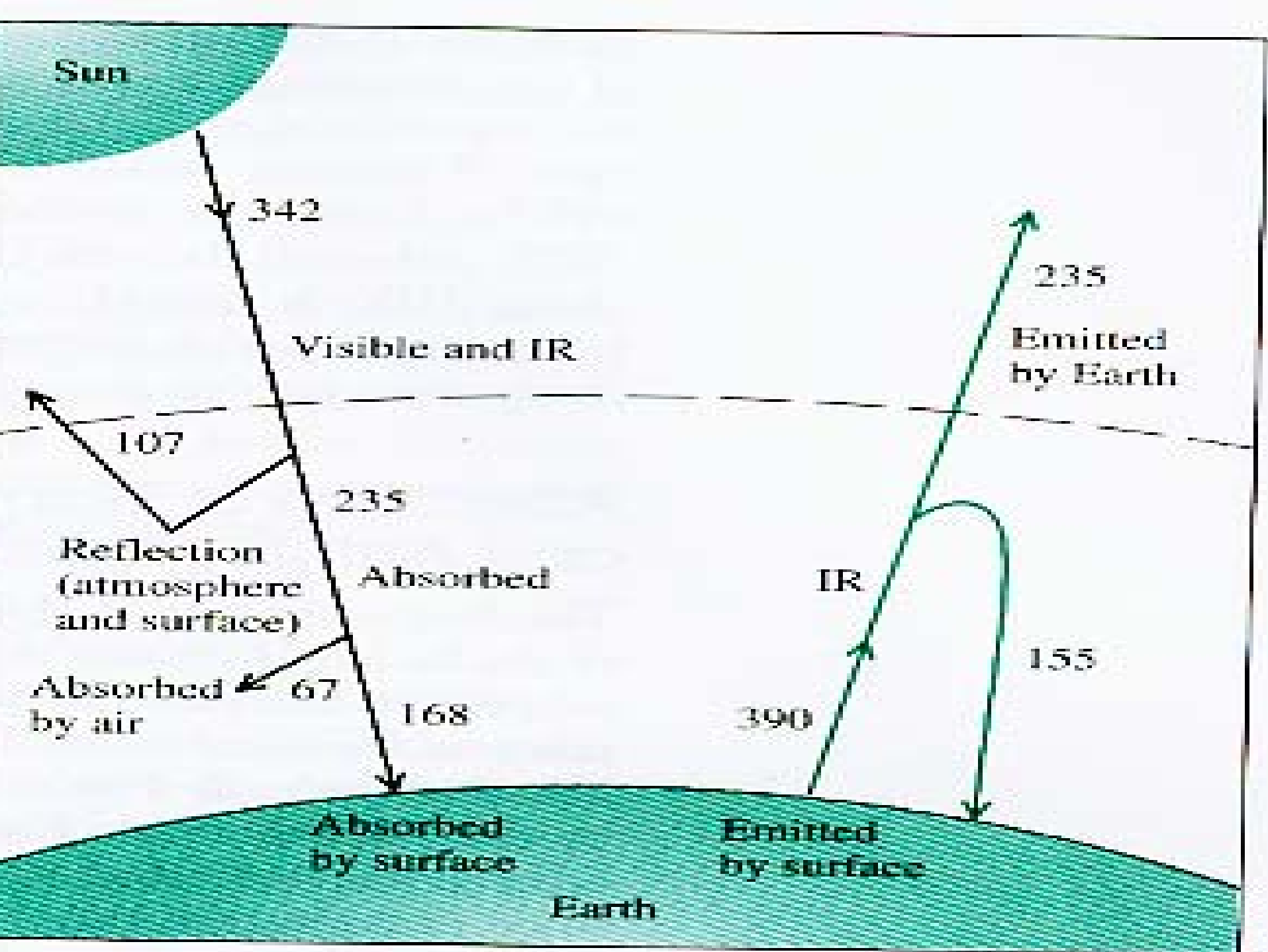




Energetski balans Zemlje

The Greenhouse Effect





Sources of

Anthropogenic GHG Emissions

Worldwide, 1990, in CO₂E

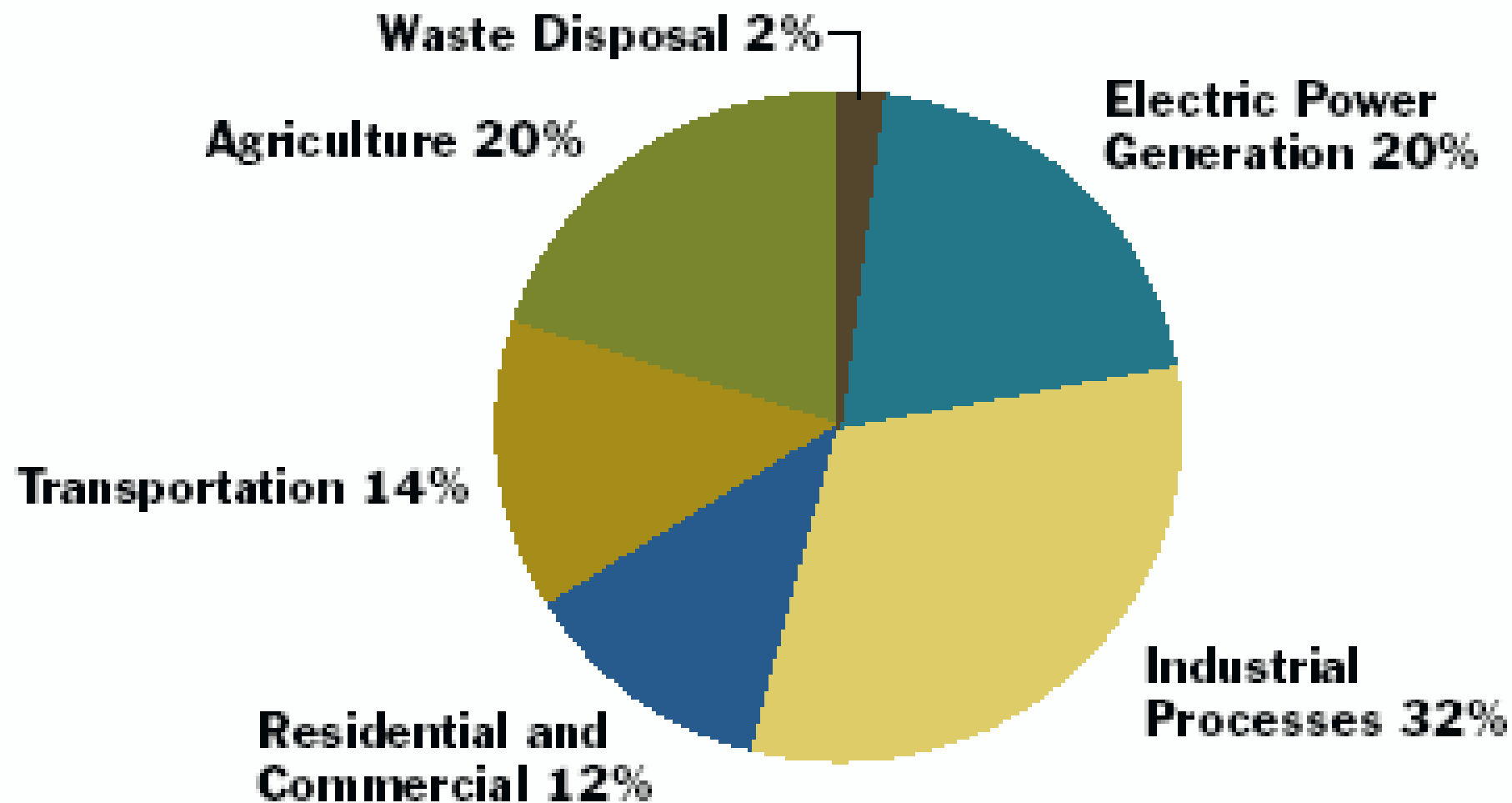


TABLE 9.3 Rate of Increase and Relative Contribution of Several Gases to the Anthropogenic Greenhouse Effect

	Rate of Increase (% per year)	Relative Contribution (%)
CO ₂	0.5	60
CH ₄	<1	15
N ₂ O	0.2	5
O ₃ [*]	0.5	8
CFC-11	4	4
CFC-12	4	8

Carbon
dioxide
55%

CFCs 11 and 12
17%

Other
CFCs 7%

Nitrous
oxide 6%

Methane 15%

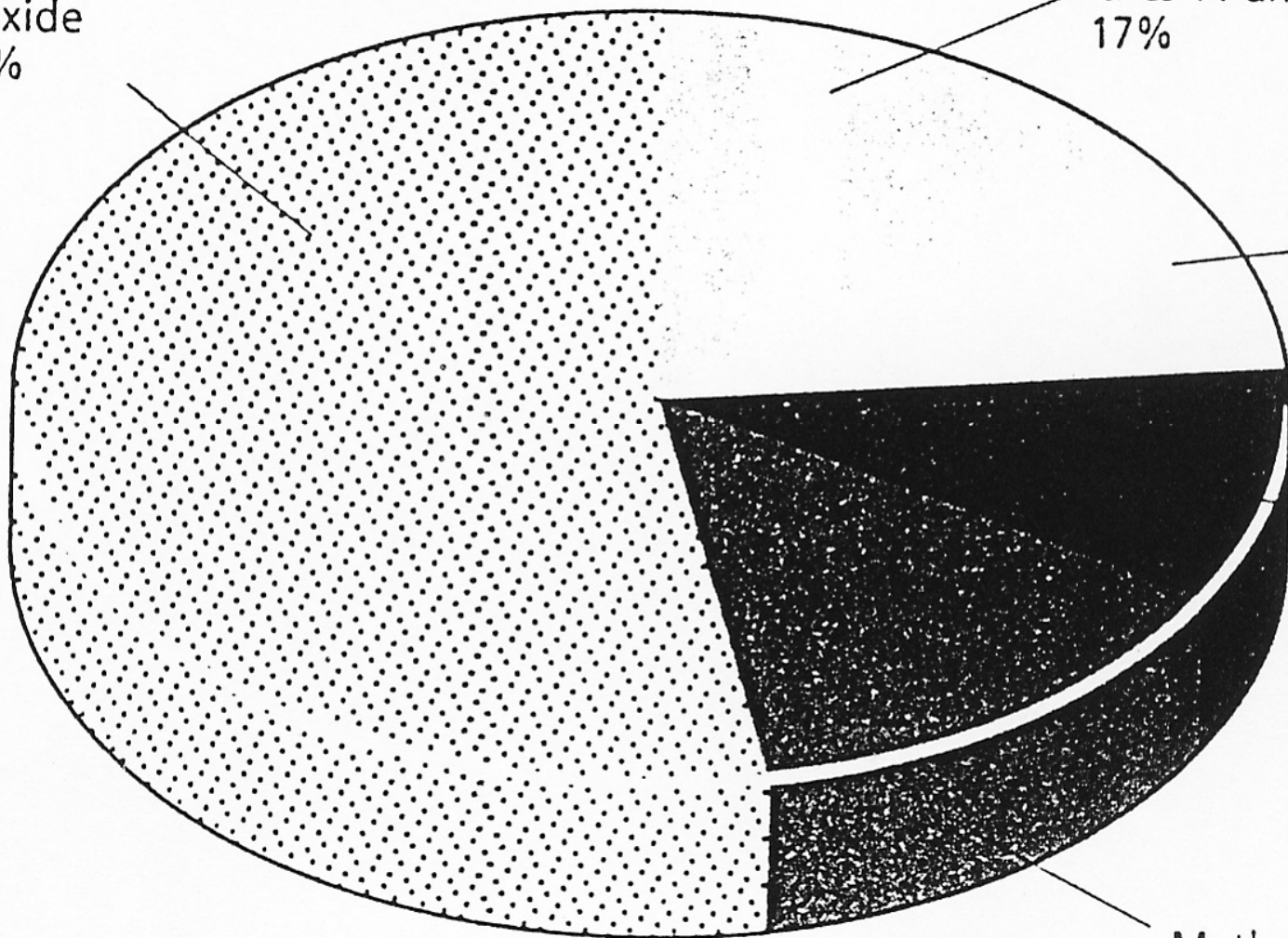


Table G-2 Sources of greenhouse gas emissions

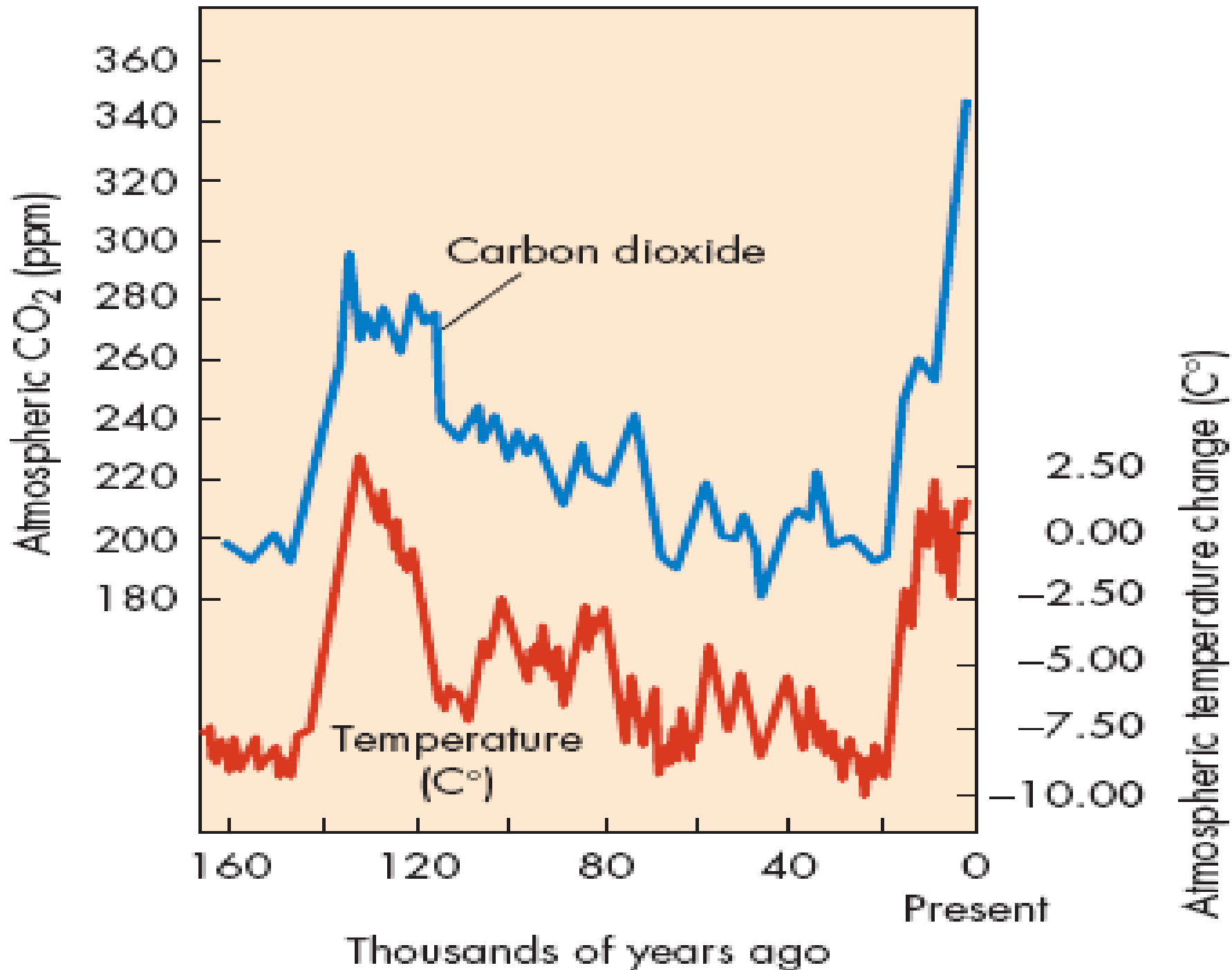
SECTORS	ACTIVITIES	GASES	PERCENTAGE OF GLOBAL TOTAL
Energy	Fossil fuel combustion	CO ₂ , CH ₄ , N ₂ O, O ₃	54
	Natural gas leakages		
	Industrial activities		
	Biomass burning		
Forest	Harvesting	CO ₂ , CH ₄ , N ₂ O	8
	Clearing		
	Burning		
Agriculture	Rice production (paddies)	CO ₂ , CH ₄ , N ₂ O	4.5
	Animal husbandry (ruminants)		3
	Fertilizer use		1.5
Waste management	Sanitary landfill waste	CO ₂ , CH ₄ , N ₂ , O ₃ , CFC	5
	Disposal		
	Incineration		
	Biomass decay		
Other	Cement production	CO ₂ , N ₂ O, CFC	1
	CFC production/use		11.5
	Miscellaneous		8.5

TABLE 4-1**Summary of Information About Some Greenhouse Gases**

Gas	Current concentration	Residence time, in years	Relative global warming efficiency, 100-year horizon
CO ₂	373 ppm	50–200	1
CH ₄	1.77 ppm	12	23
N ₂ O	316 ppb	120	296
CFC-11	0.26 ppb	45	4600
HCFC-22	0.15 ppb	12	1700
HFC-134a	0.01 ppb	14	1300
Halon-1301	0.003 ppb	65	6900

Table SPM-1 20th century changes in the Earth's atmosphere, climate, and biophysical system.^a

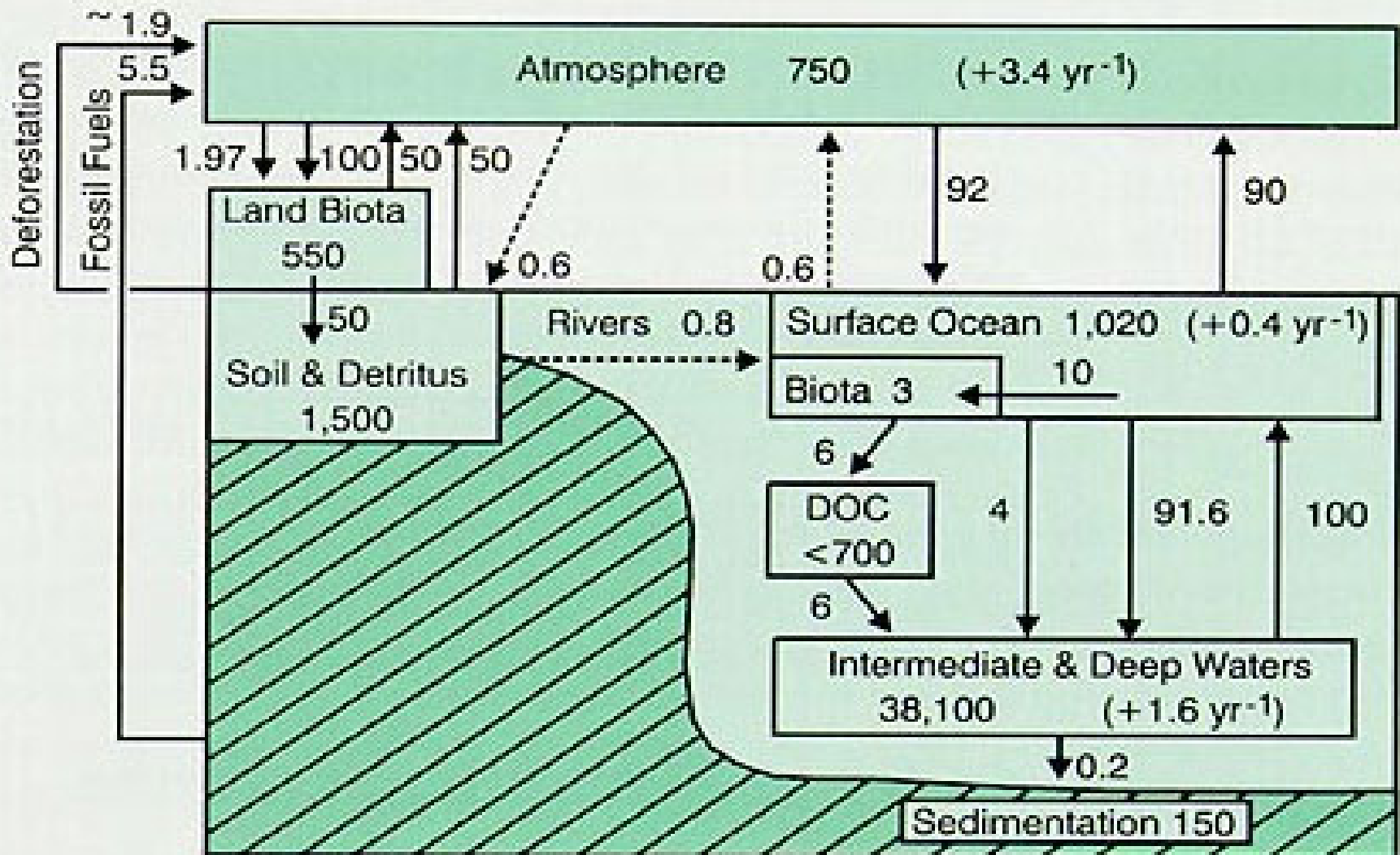
<i>Indicator</i>	<i>Observed Changes</i>
<i>Concentration indicators</i>	
Atmospheric concentration of CO ₂	280 ppm for the period 1000–1750 to 368 ppm in year 2000 (31±4% increase).
Terrestrial biospheric CO ₂ exchange	Cumulative source of about 30 Gt C between the years 1800 and 2000; but during the 1990s, a net sink of about 14±7 Gt C.
Atmospheric concentration of CH ₄	700 ppb for the period 1000–1750 to 1,750 ppb in year 2000 (151±25% increase).
Atmospheric concentration of N ₂ O	270 ppb for the period 1000–1750 to 316 ppb in year 2000 (17±5% increase).
Tropospheric concentration of O ₃	Increased by 35±15% from the years 1750 to 2000, varies with region.
Stratospheric concentration of O ₃	Decreased over the years 1970 to 2000, varies with altitude and latitude.
Atmospheric concentrations of HFCs, PFCs, and SF ₆	Increased globally over the last 50 years.
<i>Weather indicators</i>	
Global mean surface temperature	Increased by 0.6±0.2°C over the 20th century; land areas warmed more than the oceans (<i>very likely</i>).
Northern Hemisphere surface temperature	Increase over the 20th century greater than during any other century in the last 1,000 years; 1990s warmest decade of the millennium (<i>likely</i>).
Diurnal surface temperature range	Decreased over the years 1950 to 2000 over land: nighttime minimum temperatures increased at twice the rate of daytime maximum temperatures (<i>likely</i>).
Hot days / heat index	Increased (<i>likely</i>).
Cold / frost days	Decreased for nearly all land areas during the 20th century (<i>very likely</i>).
Continental precipitation	Increased by 5–10% over the 20th century in the Northern Hemisphere (<i>very likely</i>), although decreased in some regions (e.g., north and west Africa and parts of the Mediterranean).
Heavy precipitation events	Increased at mid- and high northern latitudes (<i>likely</i>).
Frequency and severity of drought	Increased summer drying and associated incidence of drought in a few areas (<i>likely</i>). In some regions, such as parts of Asia and Africa, the frequency and intensity of droughts have been observed to increase in recent decades.



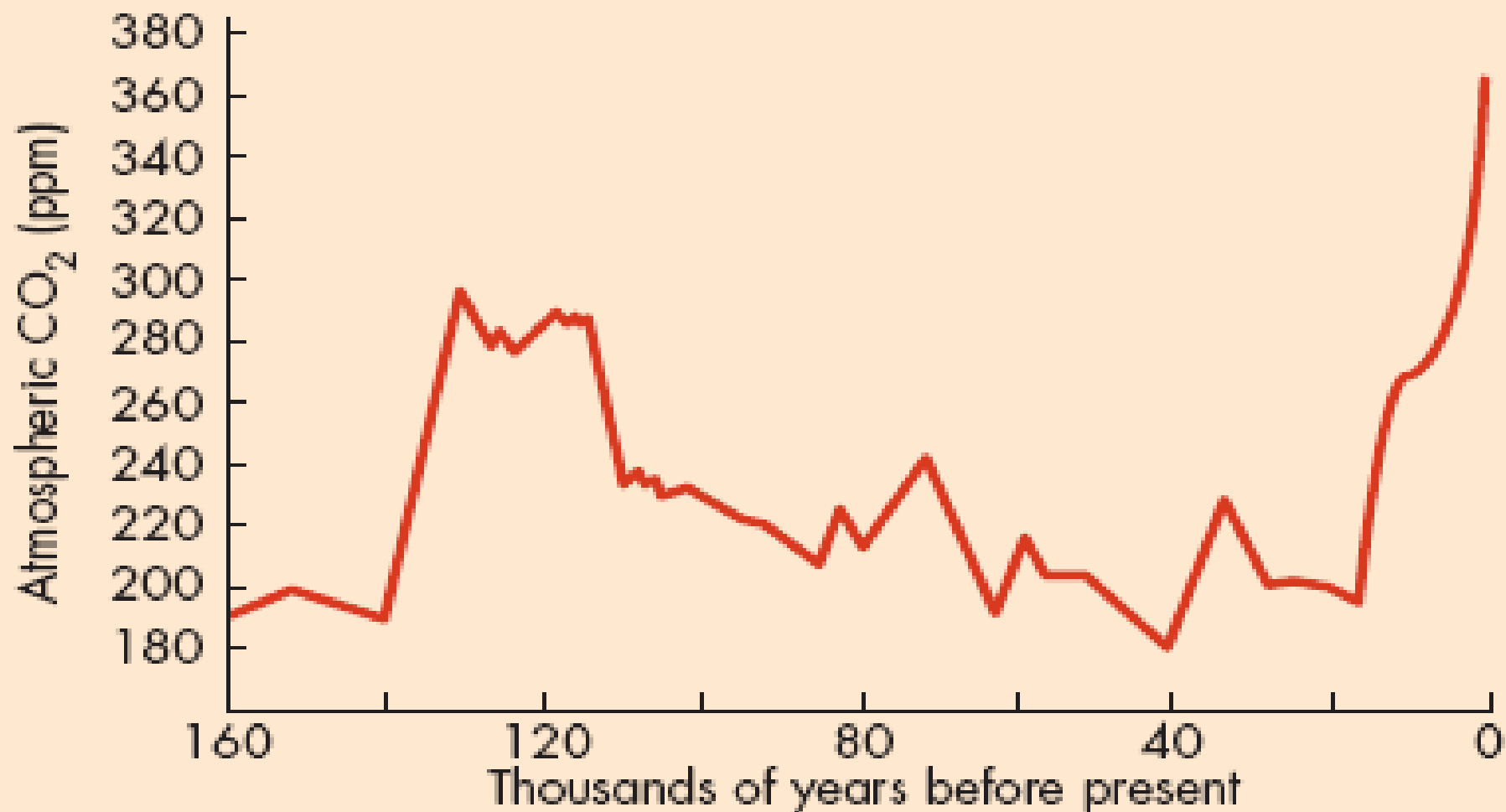
Constituent	Mixing Ratio Change (ppb)		Surface Temperature Change (°C)
	From	To	
Nitrous oxide (N ₂ O)	300	600	0.3-0.4
Methane (CH ₄)	1500	3000	0.3
CFC-11 (CFCl ₃)	0	1	0.15
CFC-12 (CF ₂ Cl ₂)	0	1	0.13
CFC-22 (CF ₂ HCl)	0	1	0.04
Carbon tetrachloride (CCl ₄)	0	1	0.14
Carbon tetrafluoride (CF ₄)	0	1	0.07
Methyl chloride (CH ₃ Cl)	0	1	0.013
Methylene chloride (CH ₂ Cl ₂)	0	1	0.05
Chloroform (CHCl ₃)	0	1	0.1
Methyl chloroform (CH ₃ CCl ₃)	0	1	0.02
Ethylene (C ₂ H ₄)	0.2	0.4	0.01
Sulfur dioxide (SO ₂)	2	4	0.02
Ammonia (NH ₃)	6	12	0.09
Tropospheric ozone (O ₃)	F(Lat,ht)	2 F(Lat, ht)	0.9
Stratospheric water vapor (H ₂ O)	3000	6000	0.6

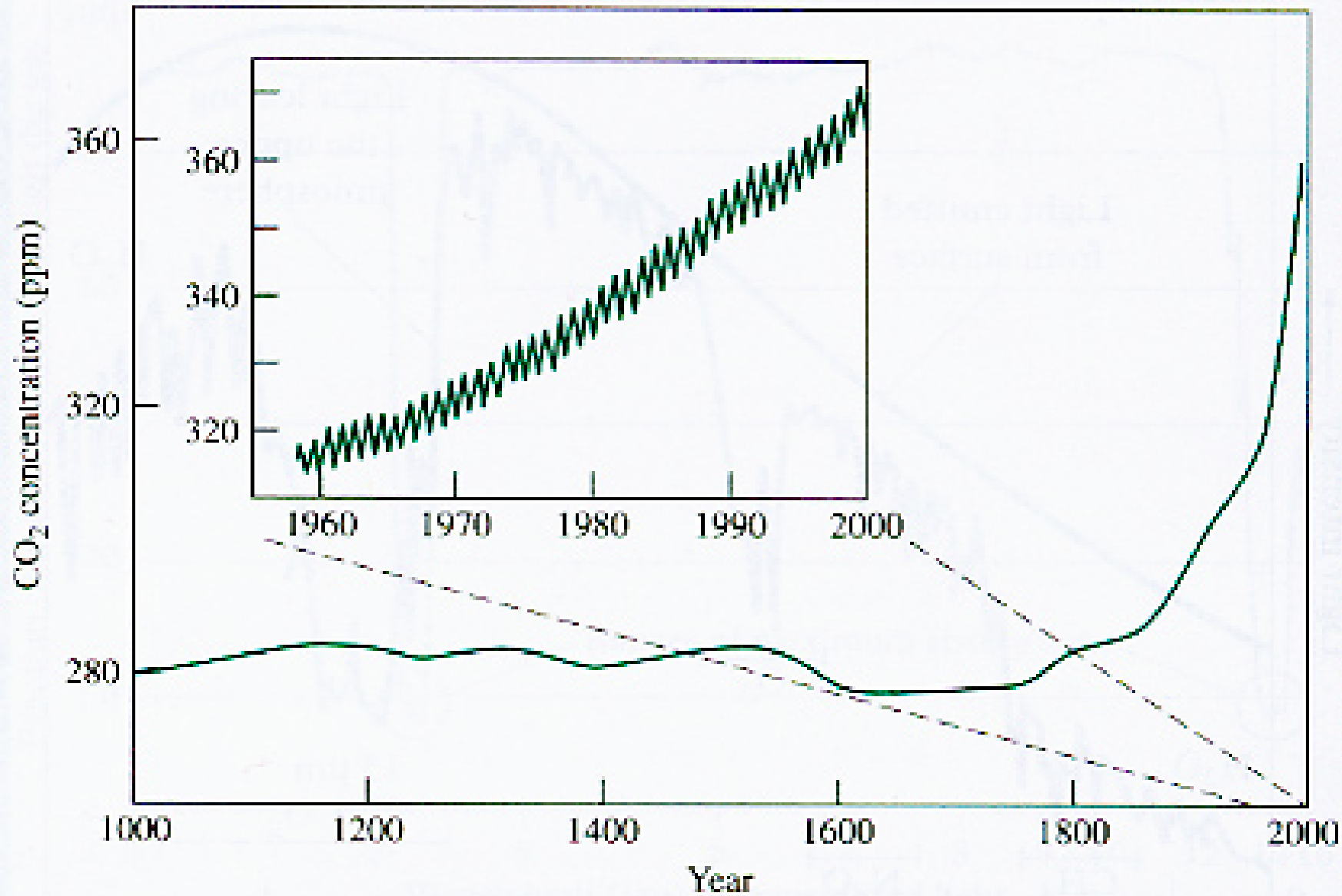
Adapted from National Research Council (1983).

Biogeokemijski ciklus ugljika

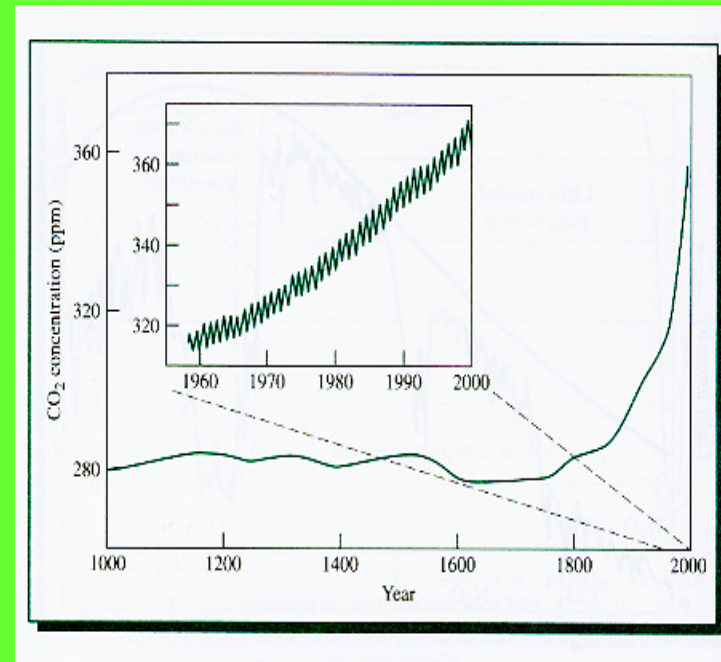


Ugljikov dioksid : Koncentracije u prošlosti i emisijski trendovi





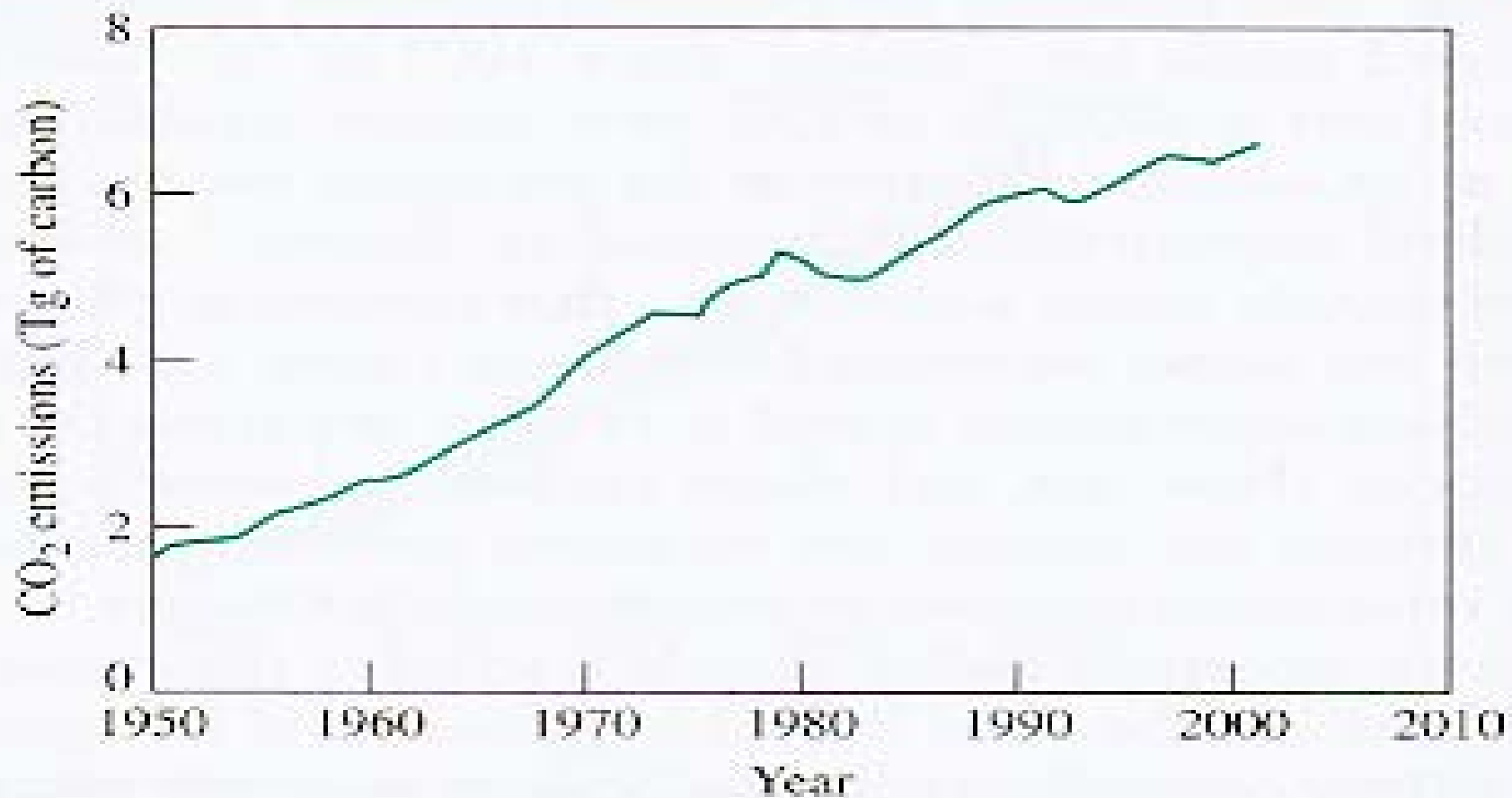
Mjerenja u zraku uhvaćenom u uzorcima leda iz Antartika i Grenlanda, pokazuju da je koncentracija ugljikovog dioksida u predindustrijsko vrijeme (tj. prije oko 1750.) bila oko 280 ppm-a. Koncentracija je porasla za oko dvije trećine tj. na 373 ppm u 2002.



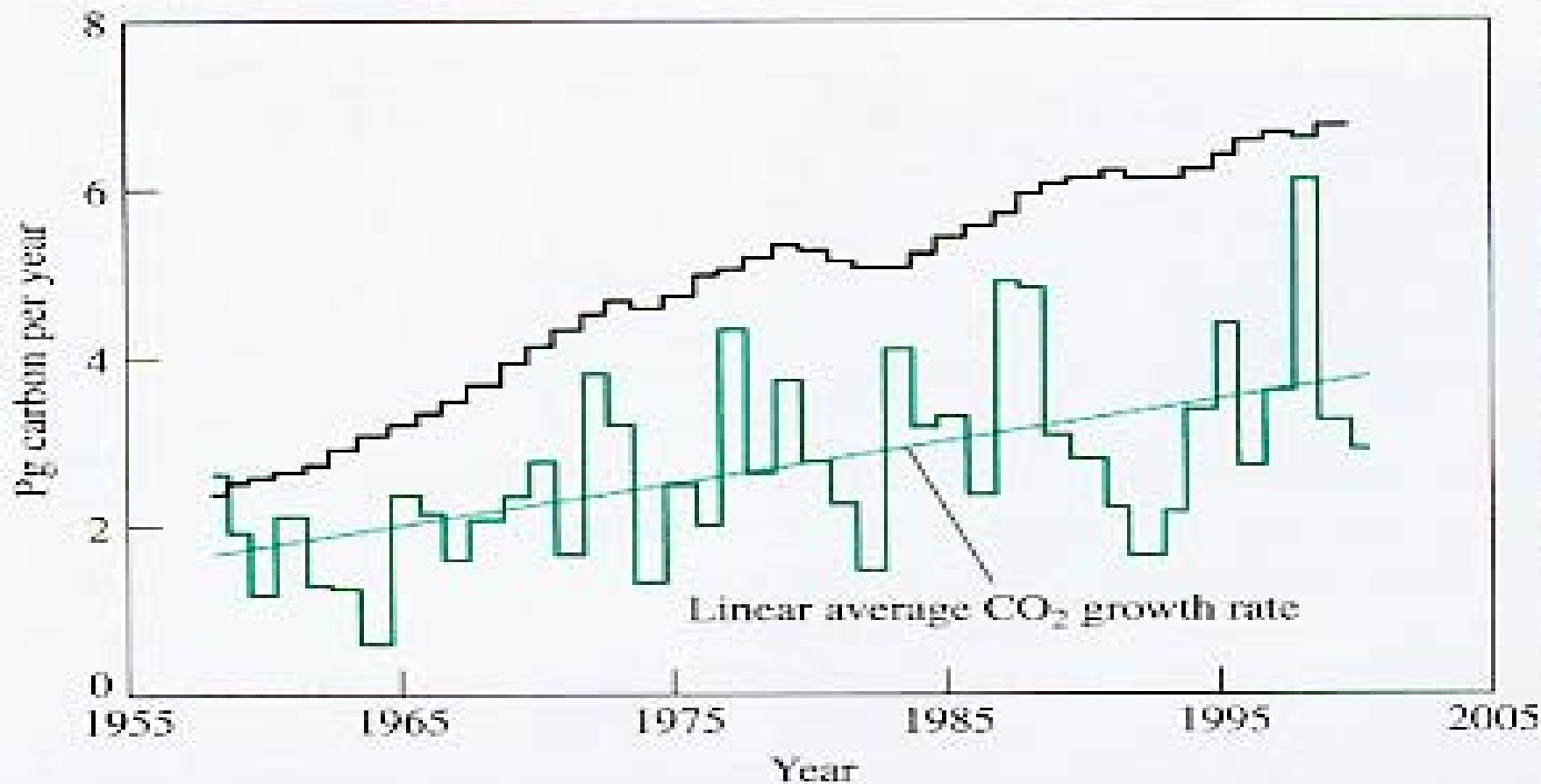
Izvučeni dio na slici pokazuje detalj porasta koncentracije ugljikovog dioksida u posljednje vrijeme. U 90-tim porast koncentracije na srednjoj godišnjoj bazi je oko 0,4%, ili 1,6 ppm što je gotovo dvostruko veće godišnje povećanje od onog u 60-tim godinama kada je godišnja fluktuacija bila na nivou ± 1 ppm.

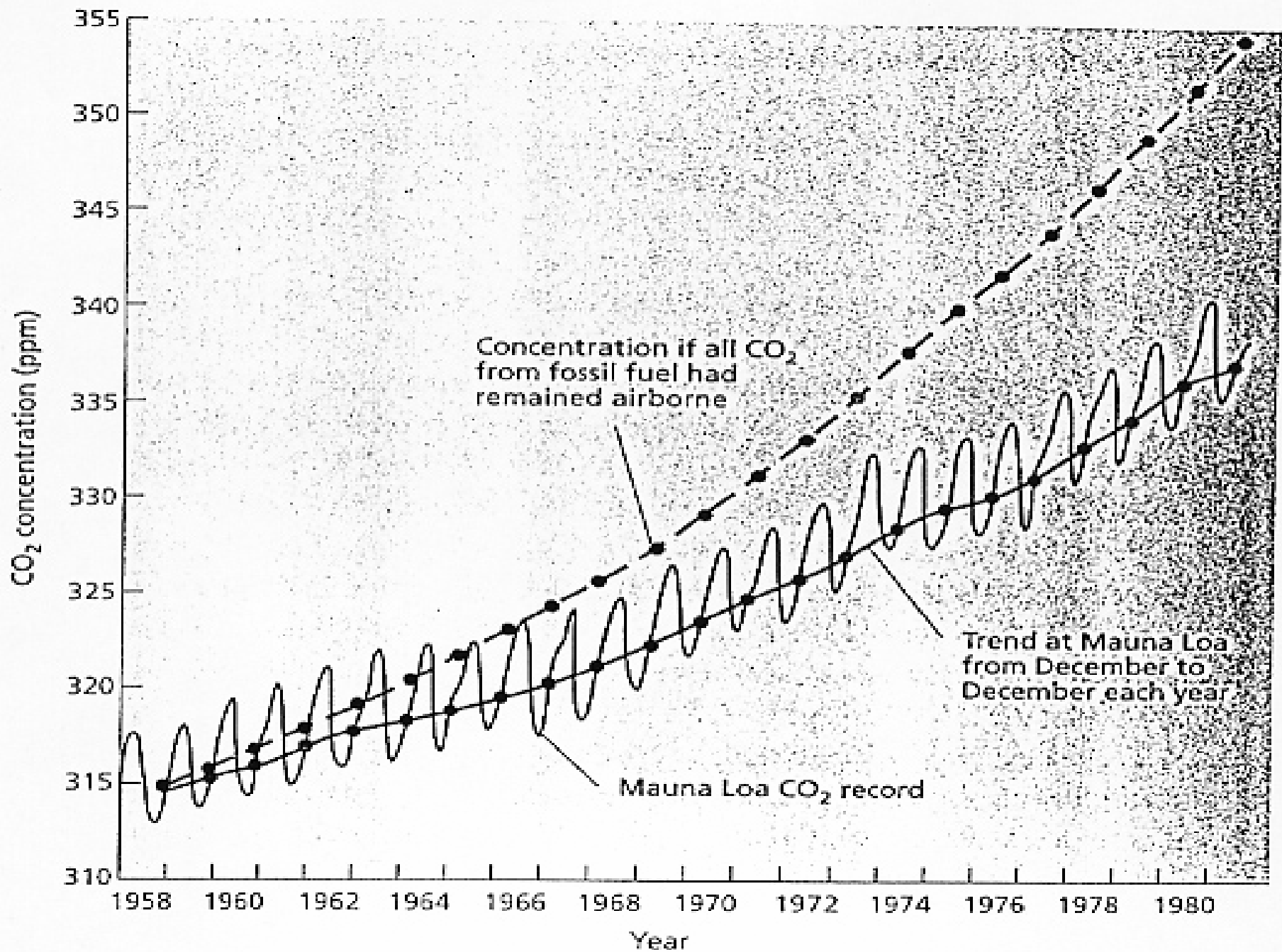
- Značajan dio porasta koncentracije ugljikovog dioksida dolazi od antropogenog doprinosa i to najvećim dijelom kao posljedica izgaranja fosilnog goriva – uglavnom ugljena ali i nafte i prirodnog plina.
- U prosjeku, svaka osoba u industrijskom svijetu odgovorna je za oslobađanje oko 5×10^3 kg CO₂ iz goriva koje sadrže ugljik.
- Velika je razlika u emisiji ugljikovog dioksida po glavi stanovnika (per capita) u razvijenim i nerazvijenim zemljama, o čemu će biti riječi kasnije.

Globalna emisija ugljikovog dioksida od izgaranja fosilnih goriva



Godišnji atmosferski stupanj rasta CO_2 (zelená linija) i emisija ukupnih plinova kod izgaranja fosilnih goriva (crna linija)

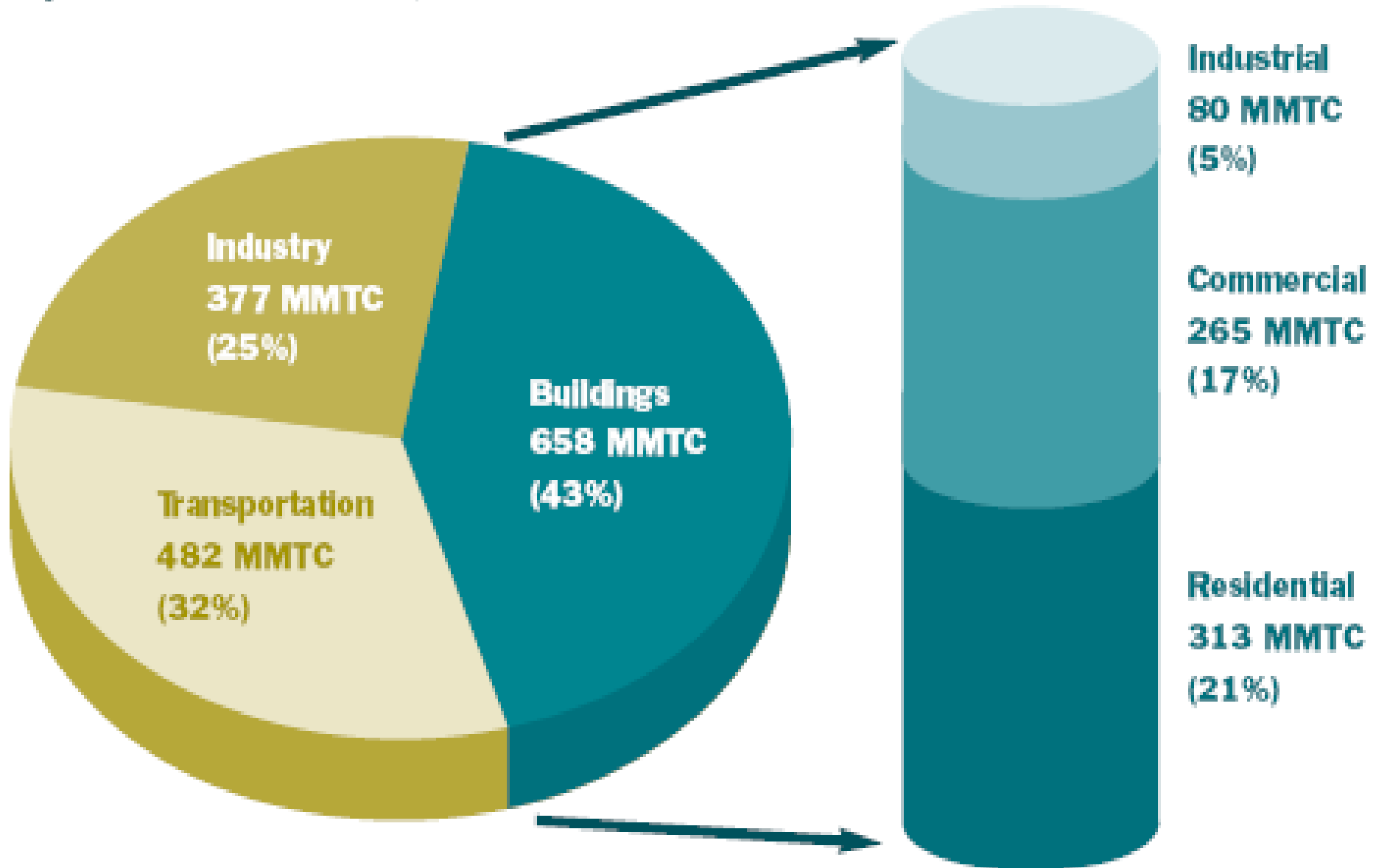




CO₂ Emissions

From Fossil Fuel Combustion

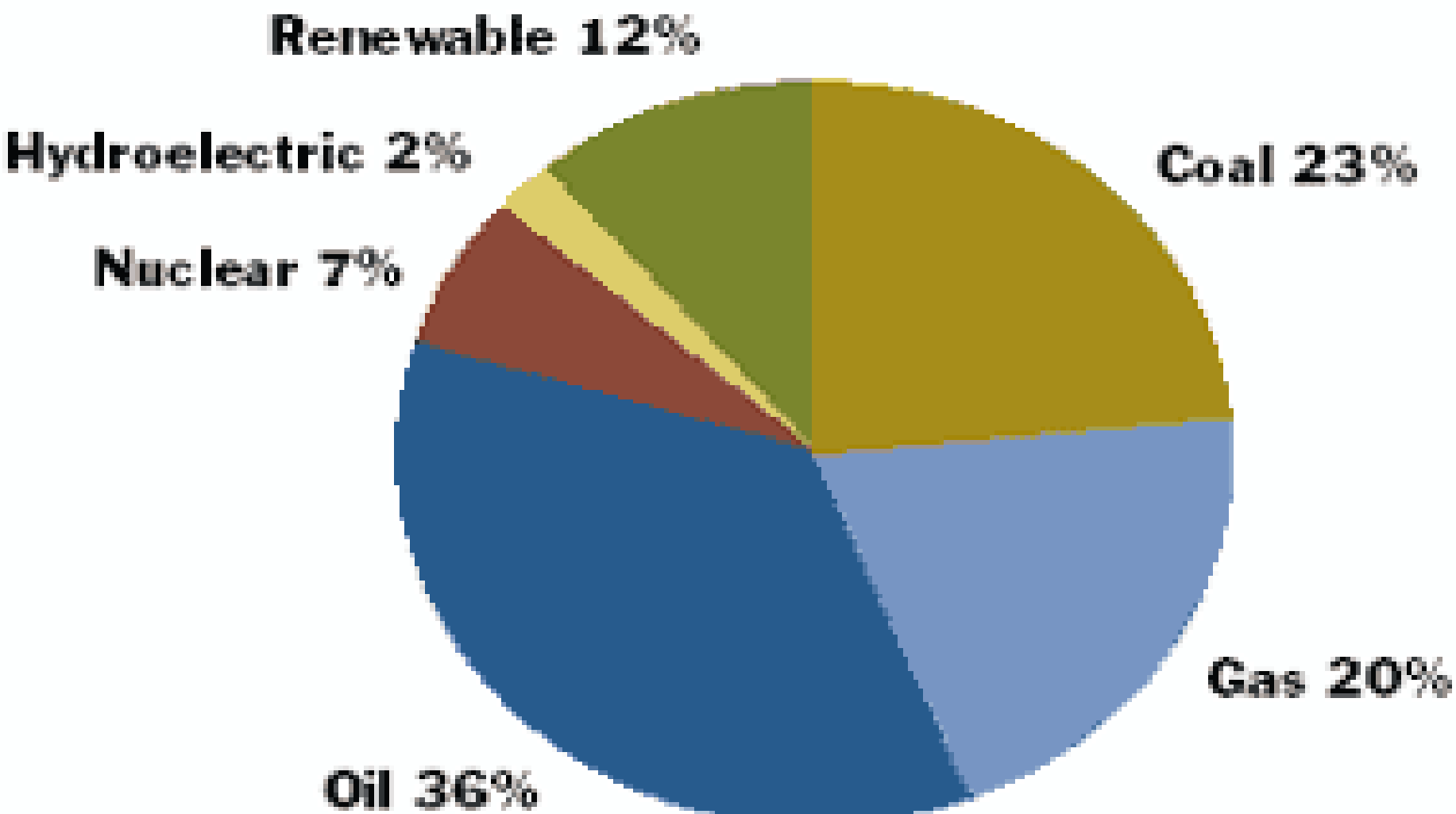
by End-Use Sector, 2002



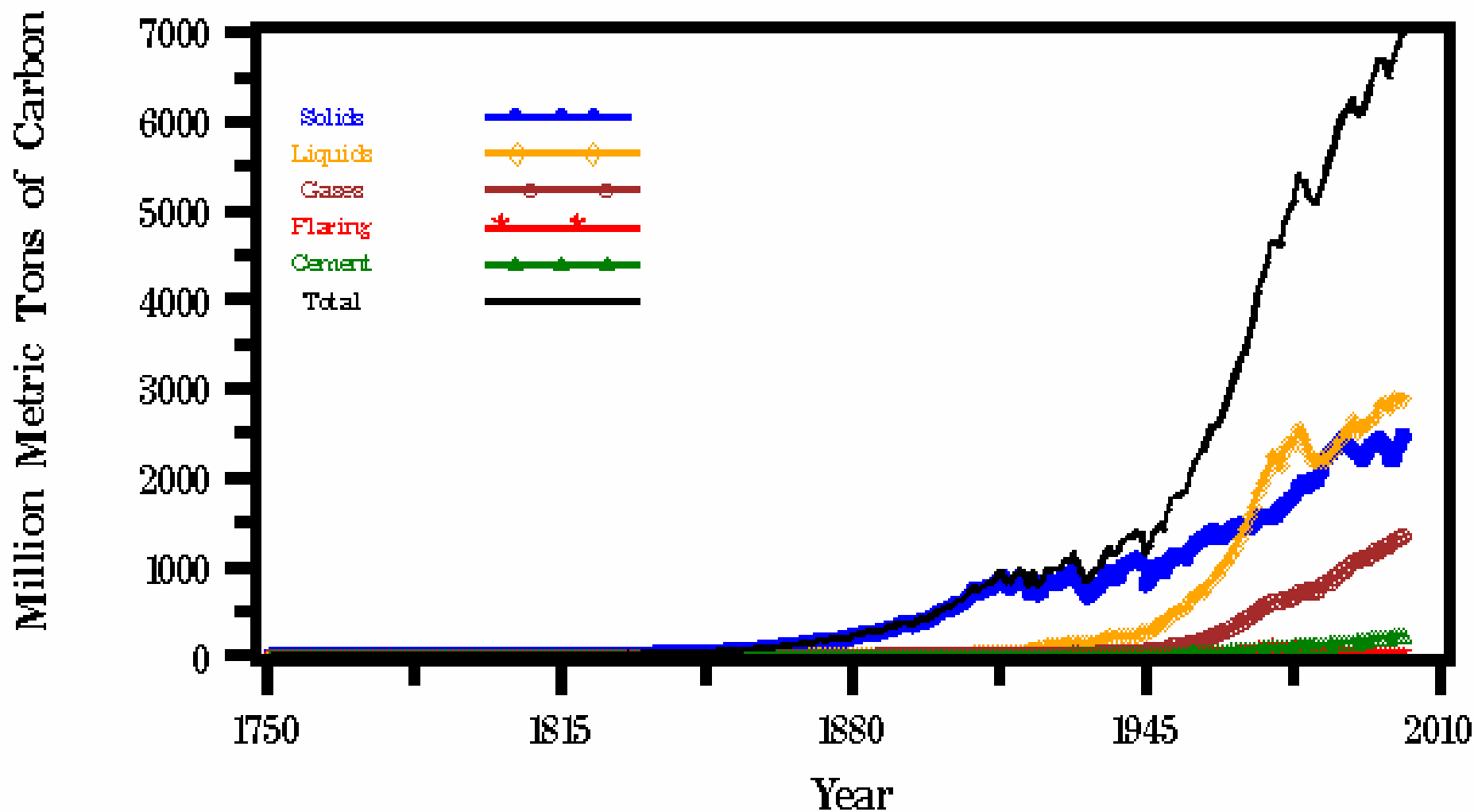
Worldwide Primary

Energy Supply by Fuel Type

1998

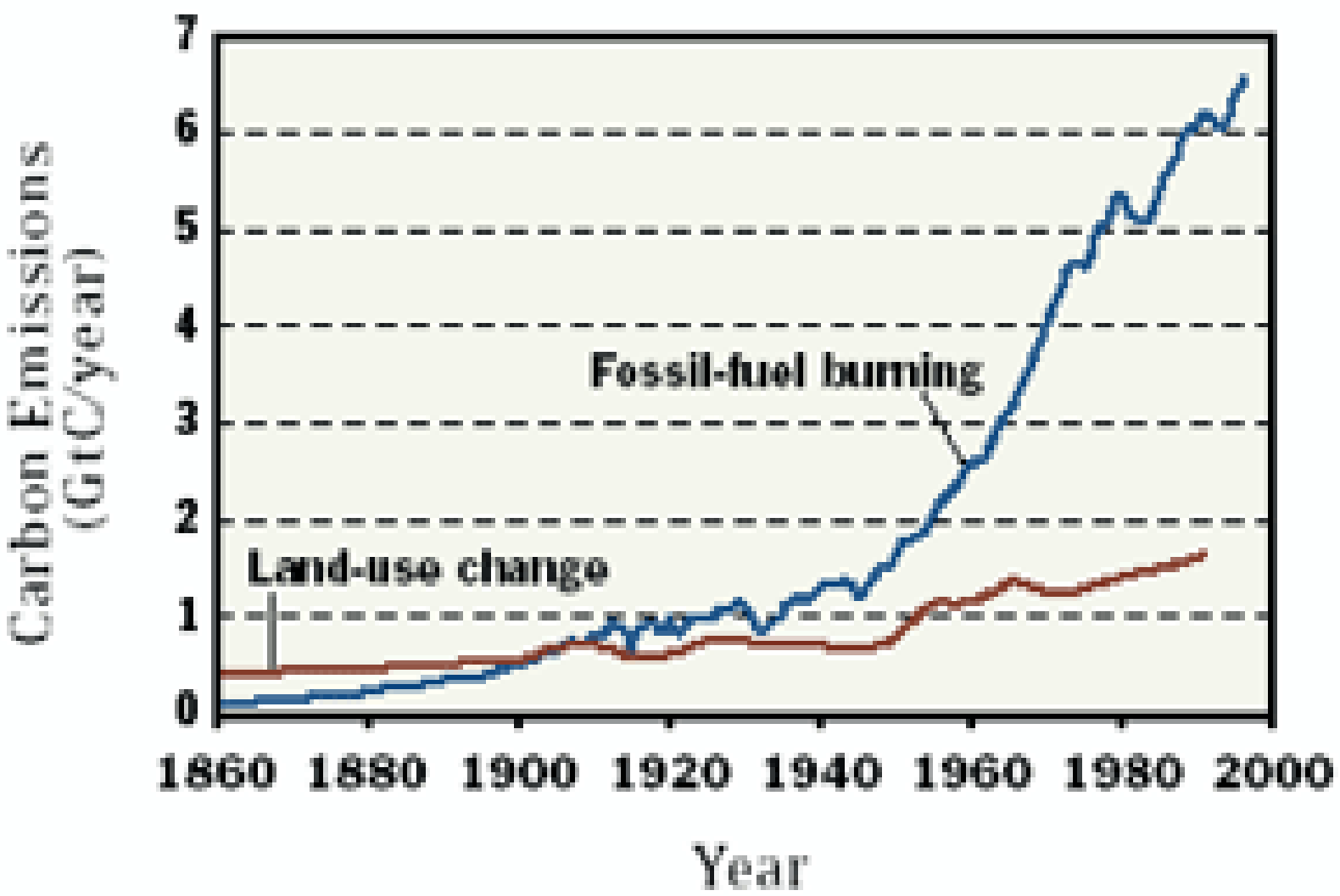


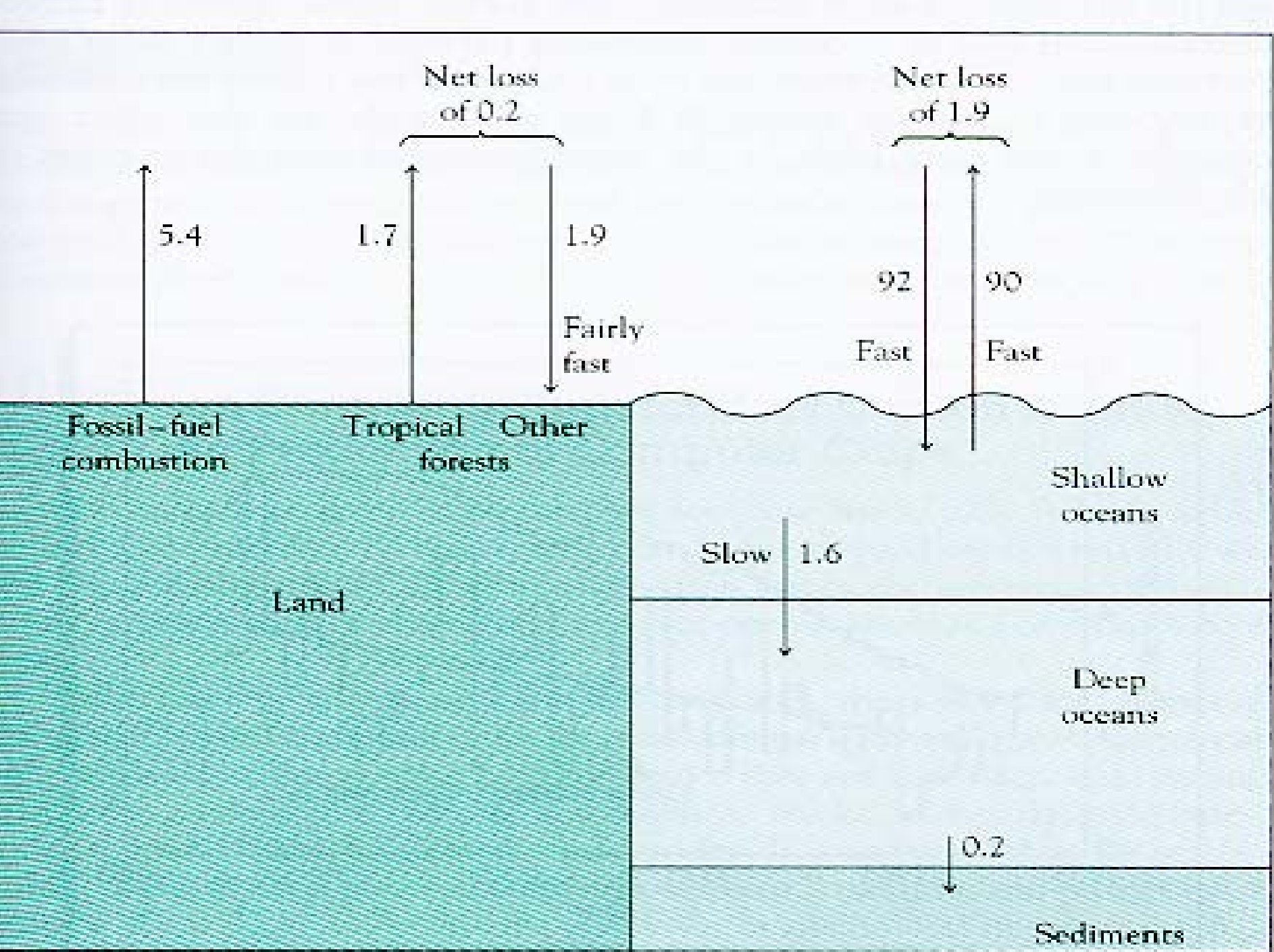
Emisija ekvivalentnog ugljika na globalnoj razini za različite djelatnosti



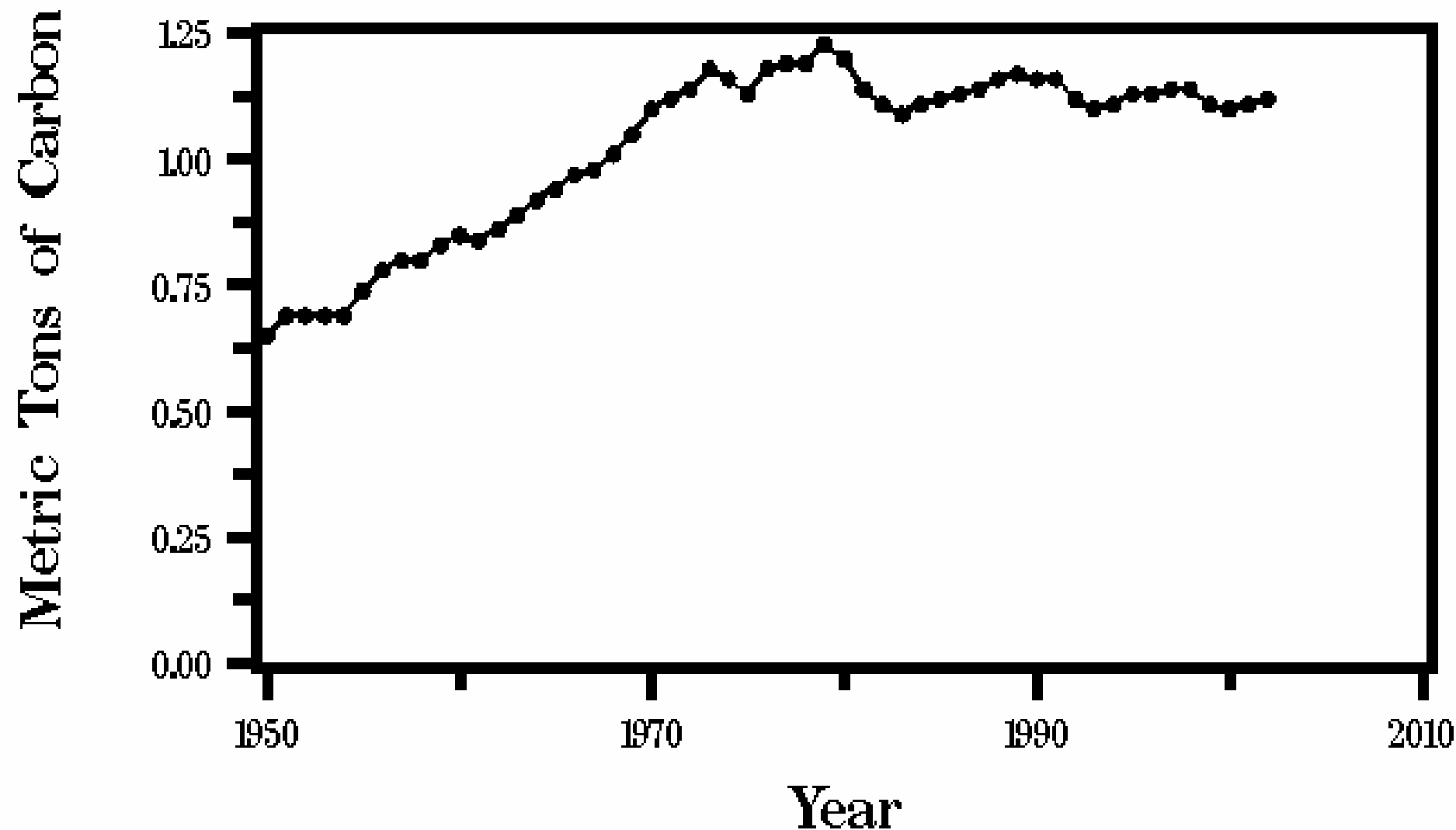
- Značajan dio ugljikovog dioksida dodaje se atmosferi i kada se sijeku šume (deforestacija) ili iste pale zbog dobivanja područja pogodna za poljoprivredu.
- Ova promjena upotrebe zemljišta, poznata i po kraćenici L(and)U(se)C(hange)F(orestation), u prošlim je stoljećima bila tipična za naseljeničke aktivnosti u SAD i Kanadi, a danas je ta aktivnost uglavnom vezana za tropske šume Jugoistočne Azije te Srednje i Južne Amerike (tzv “Hamburger connection”).
- Sumarno, deforestacija je odgovorna za oko jedne četvrtine efekta porasta koncentracije dok se preostali dio od tri četvrtine odnosi na izgaranje fosilnih goriva.

Annual Global **Carbon Emissions** from Fossil Fuels and Land-Use Change (Deforestation)

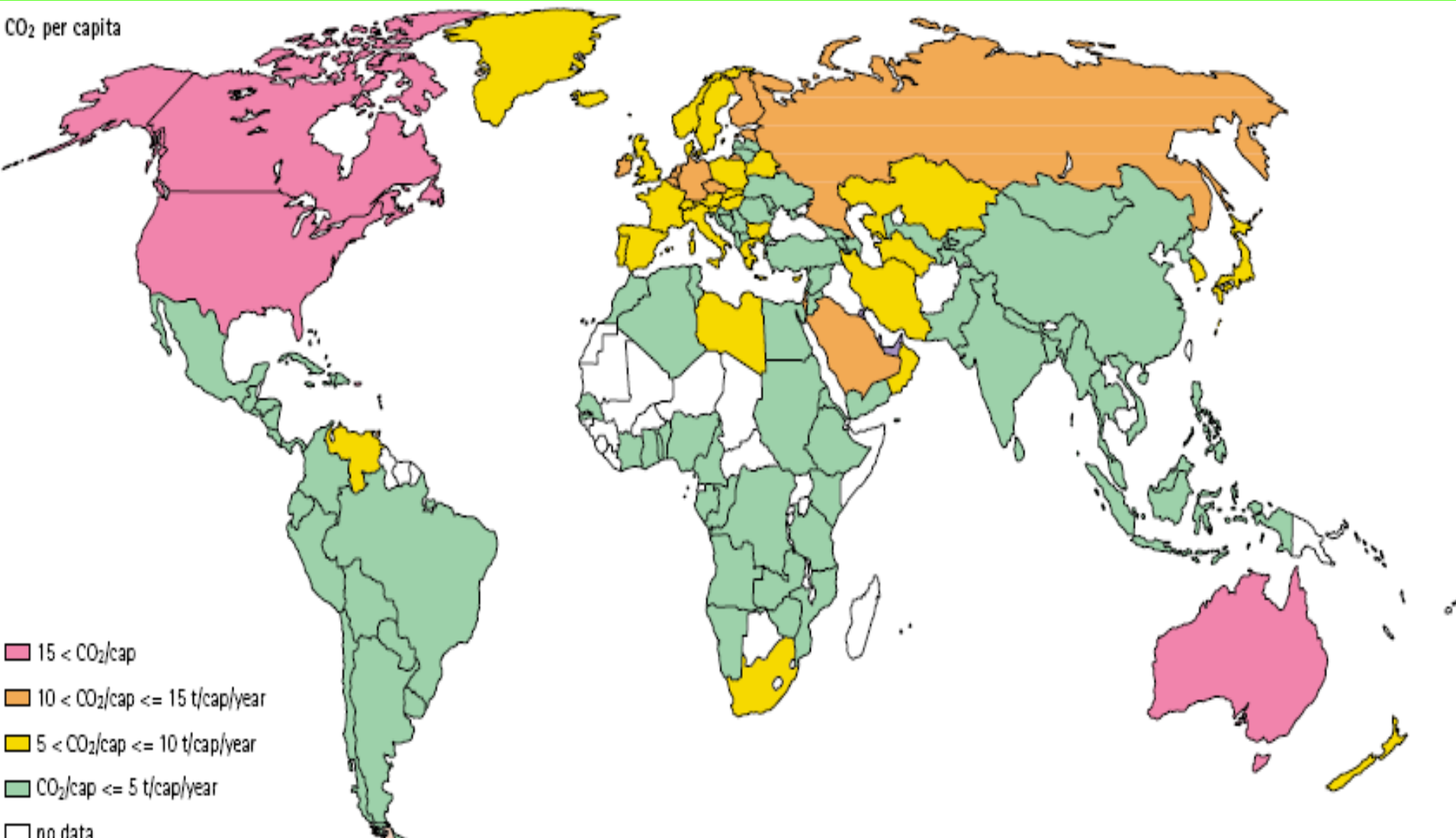




Emisija ekvivalentnog ugljika po glavi stanovnika na globalnoj razini



Globalna raspodjela CO₂ po glavi stanovnika (per capita)



CO₂ per GDP

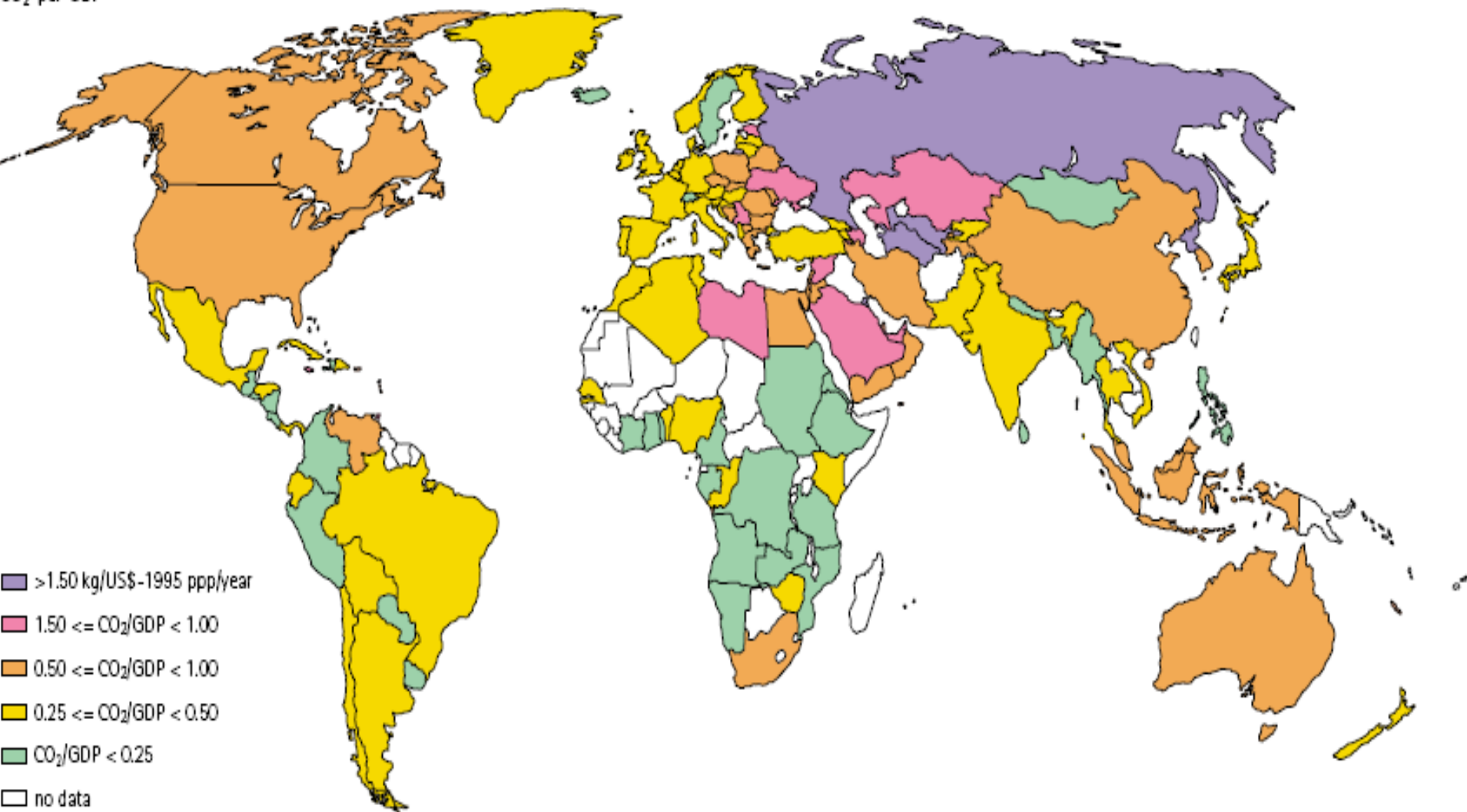
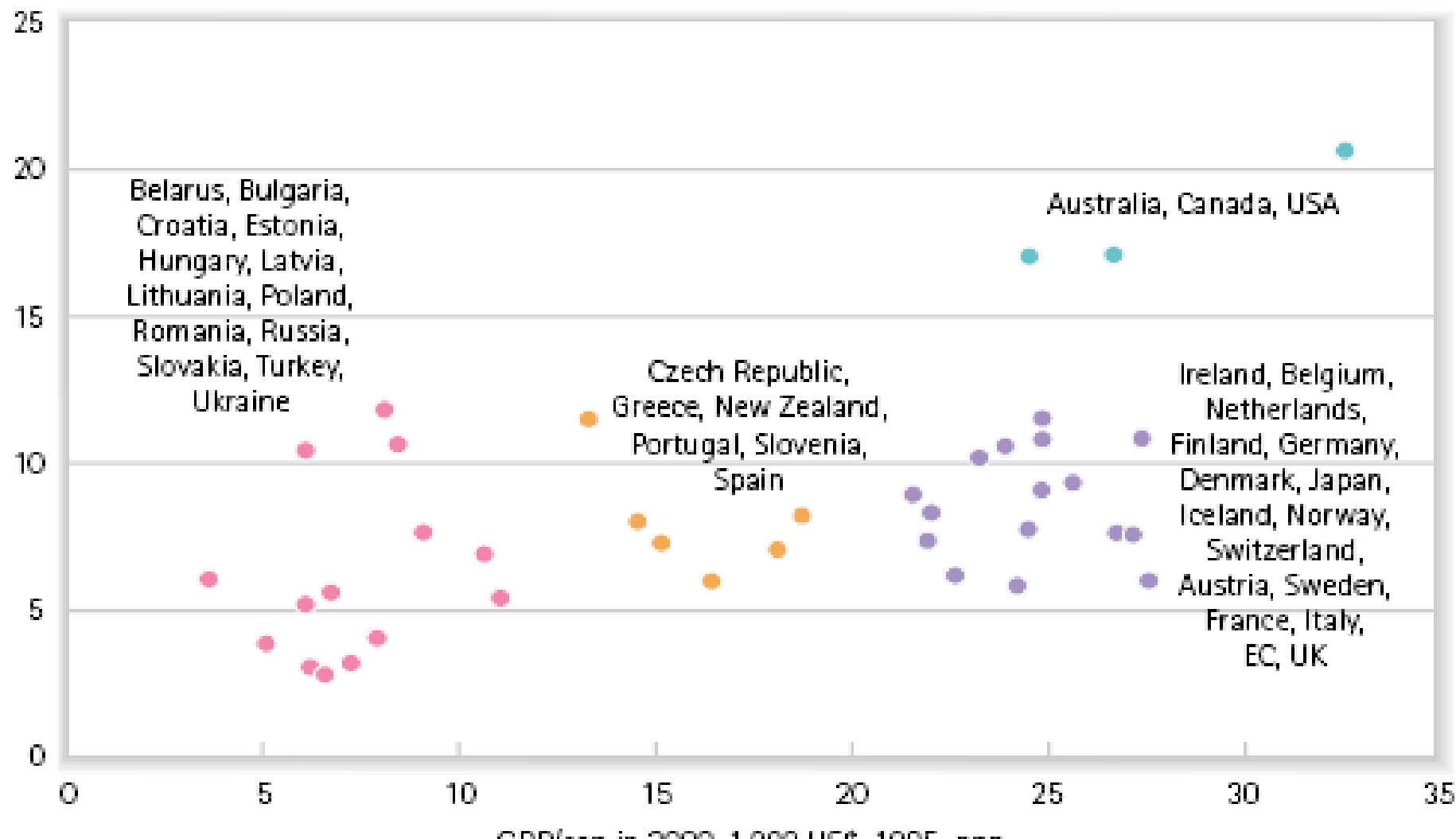
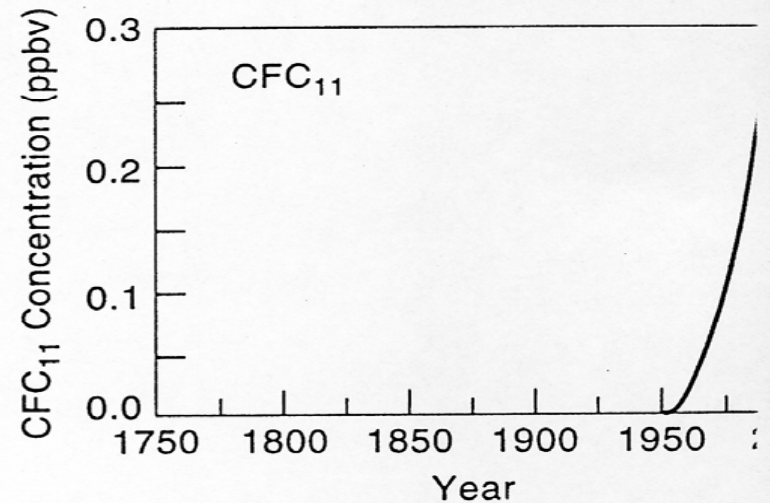
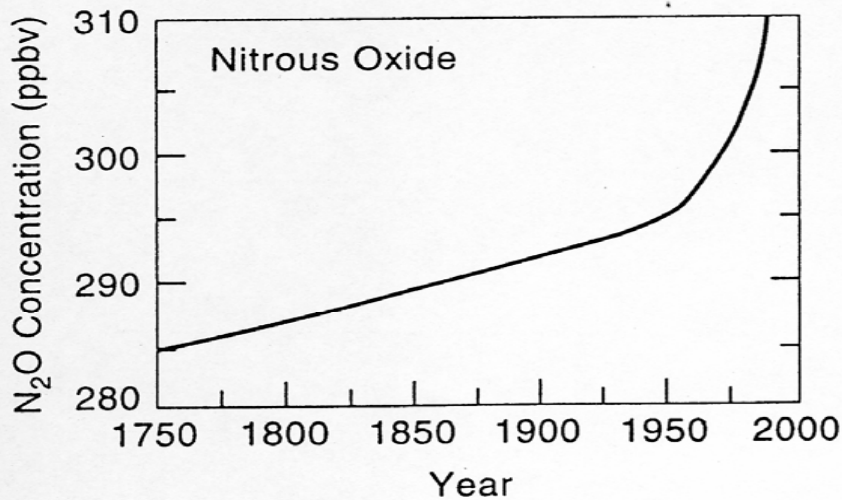
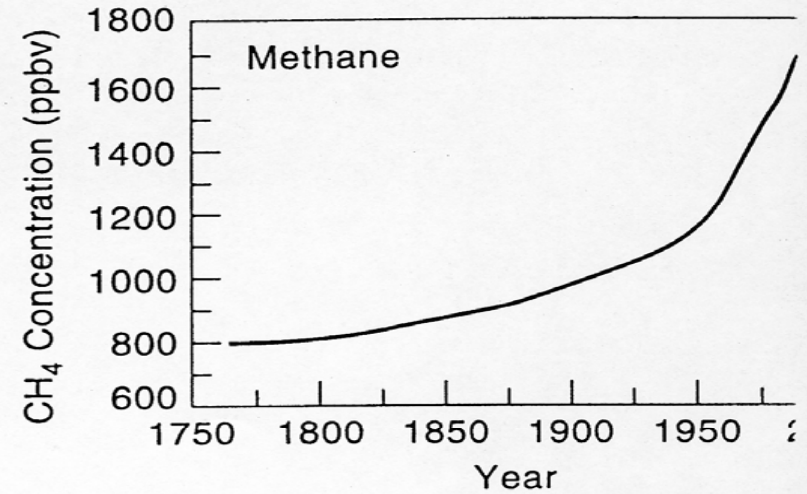
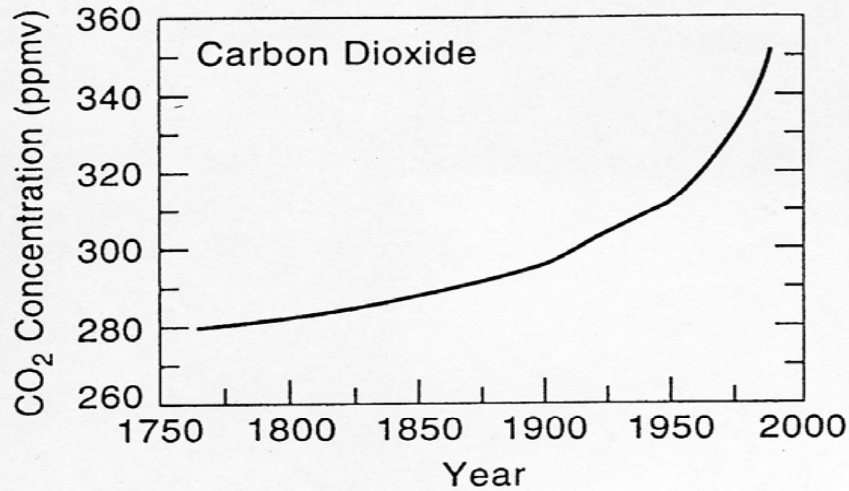


Figure 2.6 Annex I countries: comparing per capita emissions and per capita GDP, 2000

CO₂/cap in 2000, t CO₂



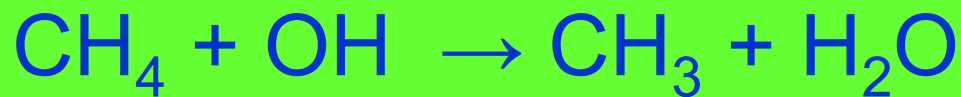
Biogeokemija drugih stakleničkih plinova



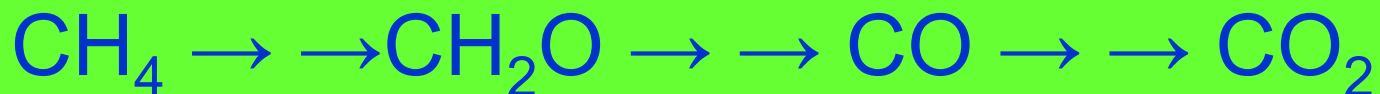
Biogeokemijski ciklus metana, CH₄

- Poslije ugljikovog dioksida i vode, metan, CH₄, je po važnosti, sljedeći staklenički plin.
- Po molekuli, porast koncentracije metana u zraku prouzrokuje 23 puta veći efekt zatopljenja od ugljikovog dioksida i to iz razloga što molekule CH₄ apsorbiraju veći dio fotona IR zračenja koje prolazi kroz njih nego molekule CO₂.
- Ipak zbog toga što je porast koncentracije CO₂ 80 puta veći nego porast koncentracije CH₄ u zraku, metan je manje važan plin staklenika od ugljikovog dioksida.
- Prema današnjim podacima, metan proizvodi tek jednu trećinu efekta zatopljenja ugljikovog dioksida.

- U suprotnosti sa stoljeće dugim vremenom zadržavanja ugljikovog dioksida u atmosferi, molekule metana imaju prosječno vrijeme življenja u zraku od samo desetak godina.
- Dominantno pohranište za atmosferski metan, koje je odgovorno za gotovo 90% gubitka metana iz zraka, je njegova reakcija sa molekulama hidroksilne skupine, OH, inače vrlo reaktivni plin, prisutan u zraku u vrlo niskim koncentracijama:

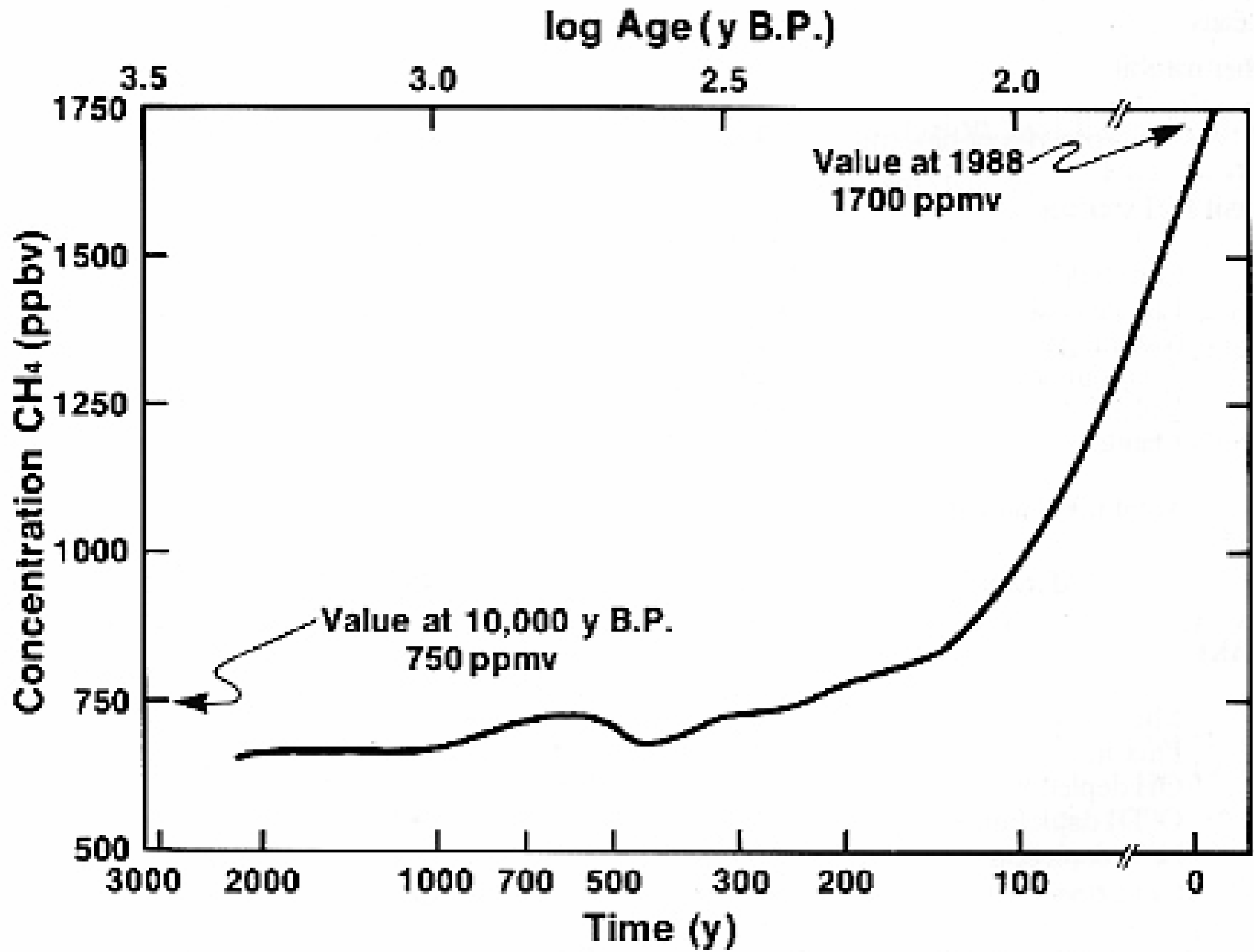


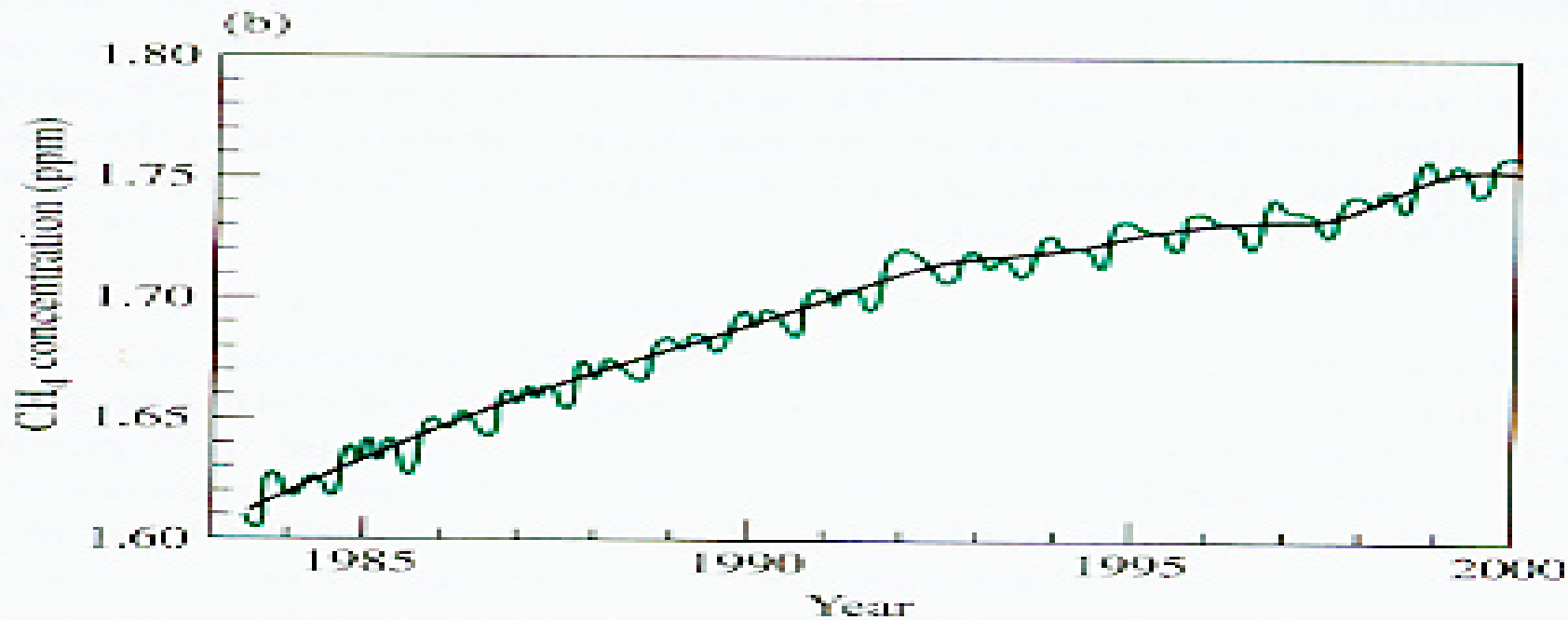
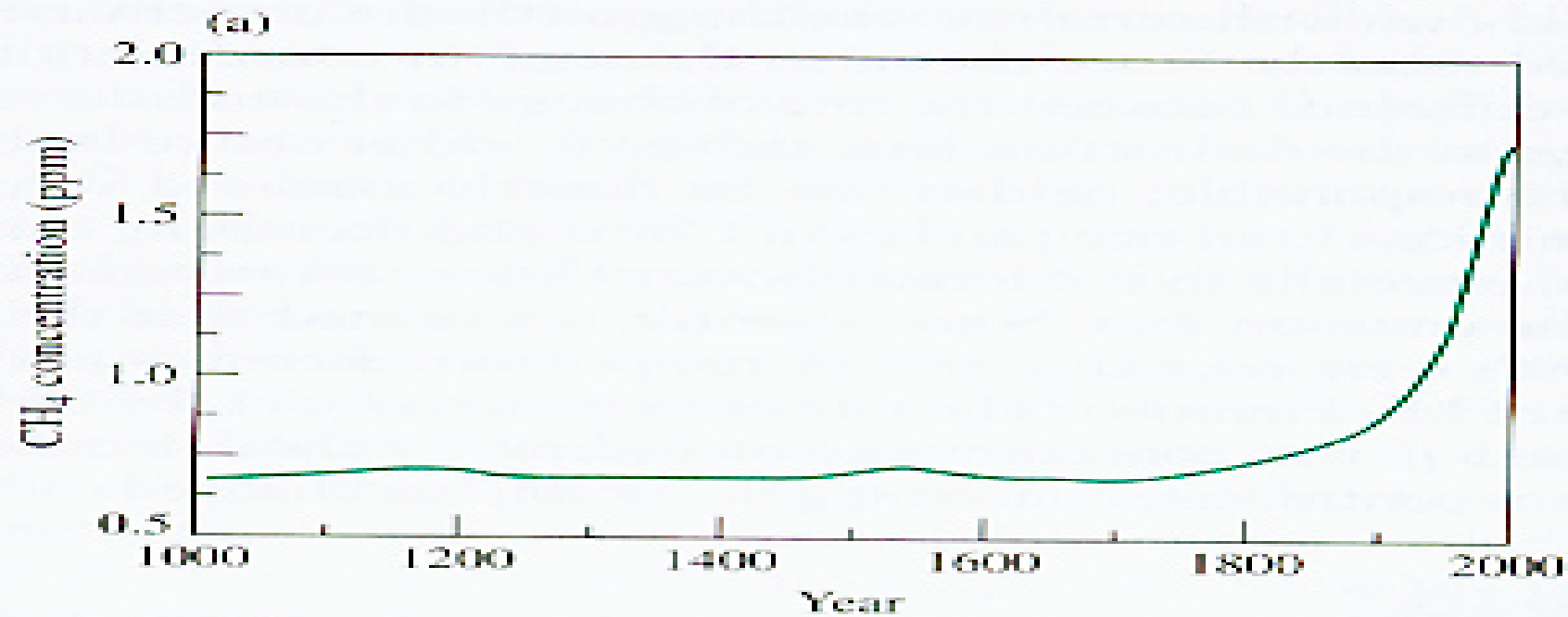
Ova je reakcija samo prvi korak u sekvenci u kojoj se metan pretvara u CO a zatim u CO₂:



- Godišnji gubitak metana u toj reakciji je oko 480 Tg (1 Tg = 10^{12} g) a gubitak metana u svim pohranilištima iznosi 530 Tg godišnje.
- Dva druga pohranilišta za metan su njegova reakcija sa tlom i njegov gubitak u stratosferi.
- Nasuprot tome glavni izvor metana u atmosferi je njegova emisija kao posljedica anaerobne razgradnje biljne mase, tj. razgradnja u odsustvu kisika i to u najvećem broju slučajeva pod vodom, u uvjetima poplavljenih područja, močvara i bara i osobito potopljenih bazena polja riže.

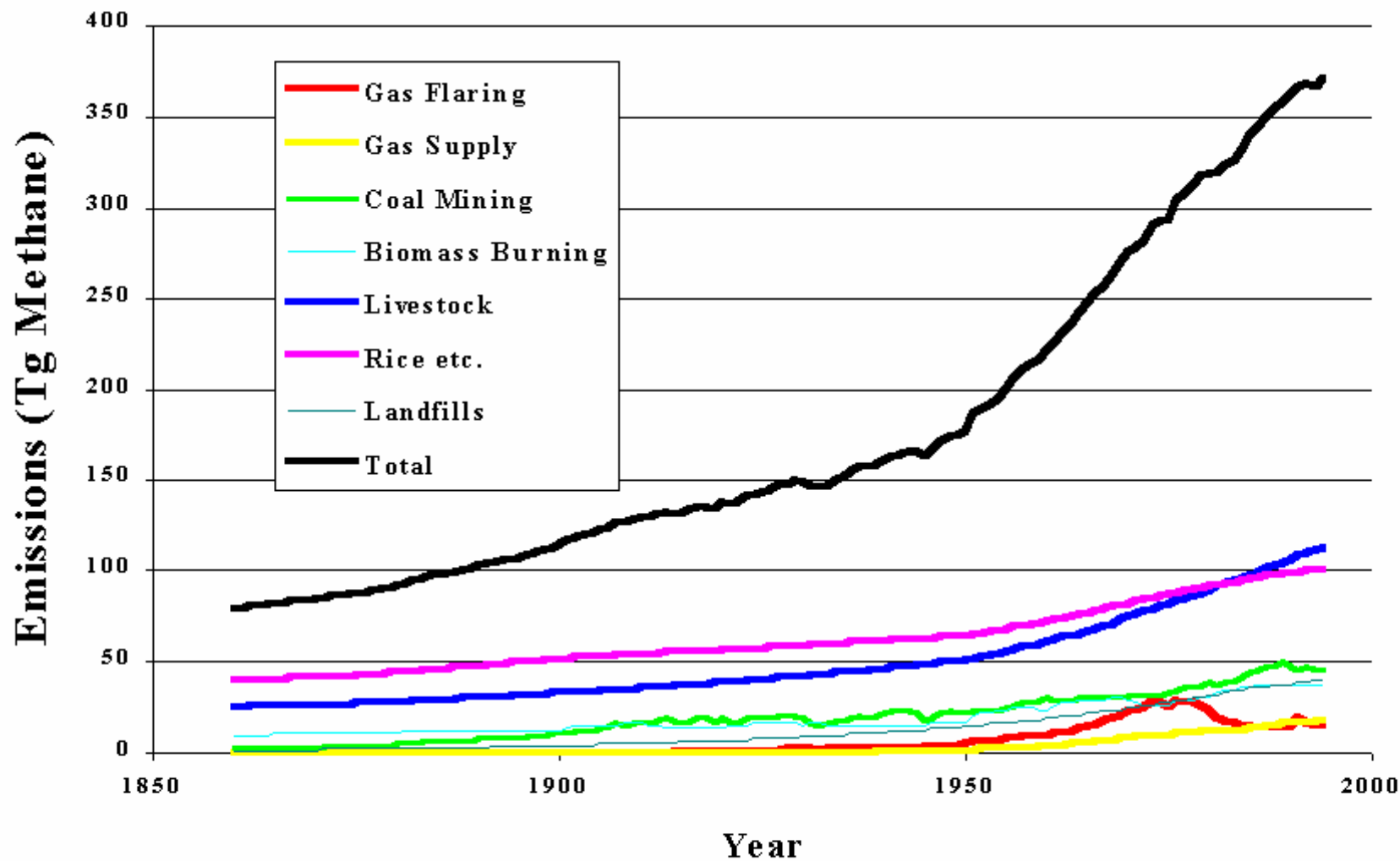






Global Anthropogenic Methane Emissions: 1860-1994

(Stern & Kaufmann)



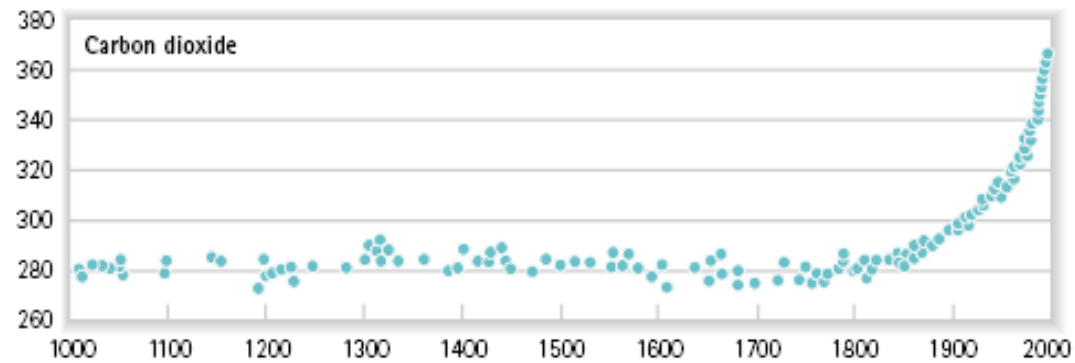
Didušik oksid –N₂O

- Drugi značajan plin staklenika je didušik oksid, N₂O, “plin smijeha”.
- Njegove pojasne vibracije apsorbiraju IR zračenje u pojasu oko 8,6 μm i, dodatno, s vibracijama sa središtem kod 7,8 μm, na istom mjestu gdje apsorbira metan.
- Po molekuli, N₂O je 296 puta efektivniji u djelovanju na globalno zatopljenje od CO₂.

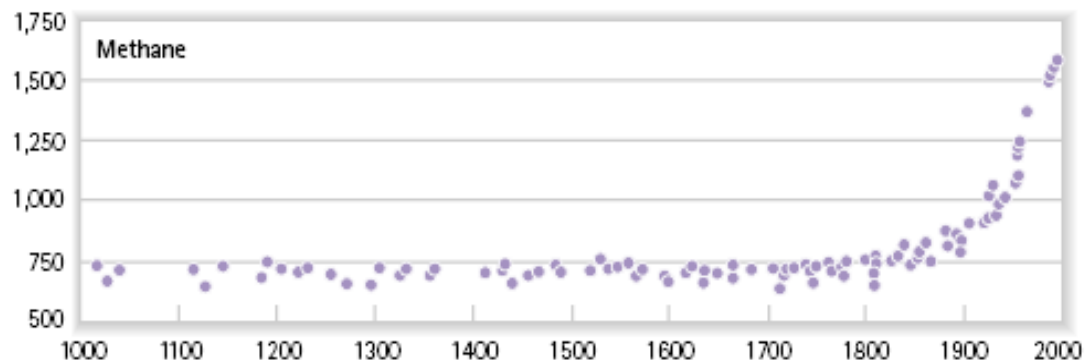
- Kao i metan, i atmosferska koncentracija didušik oksida bila je konstantna sve do prije oko 300 godina, od kada počinje rasti, iako mu je porast bitno manji i to od 275 ppb (predindustrijska koncentracija) za samo 13% na 316 ppb.
- Godišnji porast u 80-tim bio je svega 0,25% i značajno pada u 90-tim iz do sada u cijelosti nepoznatih razloga.
- Ukupna koncentracija didušik oksida koja je akumulirana u zraku od predindustrijskog vremena proizvela je jednu trećinu količine dodatnog zatopljenja količine inducirane od koncentracije metana u istom razdoblju.

Figure 2.1 Human influence on the atmosphere during the industrial era

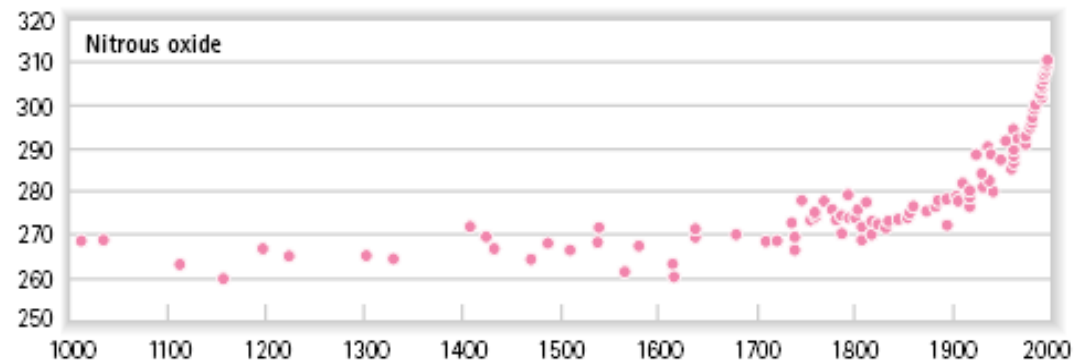
CO₂ (ppm)



CH₄ (ppb)



N₂O (ppb)



- Nešto manje od 40% emisije didušik oksida danas dolazi iz antropogenih izvora.
- U 1990. je otkriveno da tradicionalna proizvodnja najlona uz upotrebu dušične kiseline, HNO_3 , rezultira u tvorbi i oslobađanju relativno velikih količina didušik oksida.
- Od tada su tvornice koje proizvode najlon, poduzele, zakonom obvezujuće mjere za, promjenom procedure proizvodnje najlona kojom se ne oslobađa didušik oksid.

- Preostalih 60% emisije diđušik oksida je prirodnog porijekla, u oslobađanju iz oceana, a dio dolazi i iz procesa koji se dešavaju u tropskim tlima.
- Taj je plin usputni produkt biološke denitrifikacije u aerobnim (kisikom bogatim) okolišima i bioloških nitrifikacijskih procesa u anaerobnim (kisikom siromašnim) okolišima.

PRAVNI OKVIR RJEŠAVANJA PROBLEMA GLOBALNOG ZAGRIJAVANJA

- Okvirna konvencija UN o promjeni klime koja je usvojena na Samitu o Zemlji 1992. u Rio de Janeiru i stupila na snagu 1994., sadrži opće ciljeve i načela te općenite obveze država.
- Kao krajnji cilj svojih odredaba i daljnjih pravila koja budu donesena u skladu s tim odredbama, Konvencija određuje stabilizaciju u atmosferi koncentracije plinova koji pridonose globalnom povećanju temperature na razini koja priječi opasno miješanje ljudskih aktivnosti u klimatski sustav.

- Takva razina trebala bi se postići u vremenskom roku koji je dovoljan da se ekosustavima omogući prirodna prilagodba promjeni klime kako bi se osiguralo da ne bude ugrožena proizvodnja hrane i kako bi se omogućio daljnji gospodarski razvitak na održivi način.
- U skladu s načelom zajedničke, ali diferencirane odgovornosti država, Konvencija uzima u obzir posebne potrebe i mogućnosti zemalja u razvoju.

- Osim osnovne podjele na razvijene zemlje i zemlje u razvoju, Konvencija posebno uzima u obzir i neke podgrupe država stranaka, kojima se, s obzirom na neke posebne okolnosti, želi olakšati ispunjenje obveza.
- Tako se posebno izdvajaju zemlje u razvoju koje su osobito osjetljive na štetne učinke promjene klime, države koje se nalaze u procesu prelaska na tržišnu ekonomiju, najnerazvijenije zemlje, razvijene zemlje i zemlje u razvoju čije ekonomije u velikoj mjeri ovise o prihodima od proizvodnje, prerade, izvoza ili o upotrebi i potrošnji fosilnih goriva i sličnih proizvoda, a imaju ozbiljnih teškoća u prelasku na zamjenske proizvode. (Članak 4. Konvencije)

- Po uzoru na Bečku konvenciju o zaštiti ozonskog omotača, Konvencija stavlja nadzor provođenja svojih odredbi u nadležnost Konferencije stranaka.
- Ta konferencija ima značajnu ulogu u određivanju opsega obveza pojedinih kategorija država stranaka i ima središnju ulogu u postupku izmjene i dopune Konvencije, kao i zaključivanju dodatnih protokola. (Članak 7. Konvencije)

2) Kyoto protokol uz Okvirnu konvenciju Ujedinjenih naroda o promjeni klime

(Kyoto, 1999)

Republika Hrvatska potpisala je Protokol 1999, ali ga još nije ratificirala

- Osim obveza koje se odnose na sve stranke, Protokol posebno donosi i obveze za stranke navedene u Aneksu I Okvirne Konvencije (industrijski razvijene države i države koje prolaze proces prelaska na tržišnu ekonomiju) i za svaku od njih navodi postotak u odnosu na referentnu godinu za koji treba smanjiti emisiju plinova koji pridonose globalnom povećanju temperature.
- Protokol predviđa i mogućnost svojevrsne trgovine dopuštenim emisijama tih plinova između država navedenih u Aneksu I i između njih i drugih država.
- Tako države navedene u Prilogu I mogu razmjenjivati količine dopuštenih nacionalnih emisija postignuto ulaganjem u projekte u drugim državama strankama.

Udjeli emisije ugljikovog dioksida u referentnoj 1990. bio je sljedeći:

US	36.1 %
EU	24.2 %
Rusija	17.4 %
Japan	8.5 %
Kanada	3.3 %
Australija	2.1 %

- Prema odredbama Protokola isti stupa na snagu kad ga potpiše najmanje 55 zemalja koje nose najmanje 55% emisije ugljikovog dioksida.
- Do sada je Protokol ratificiralo oko 120 zemalja, znači prvi je uvjet davno dostignut ali je drugi uvjet o minimalnom postotku emisije dostignut tek ratificiranjem Protokola od strane Kanade i Rusije krajem 2004.
- Prema odredbama Protokol stupa na snagu 90 dana nakon potrebnih ratifikacija, rok koji je ispunjen 16 veljače 2005 kada je i službeno Protokol iz Kyota stupio na snagu.

The Japan Times

EUROPE

 by News groups from Tokyo
 Tel. 03-20-818-300

101

WEDNESDAY, DECEMBER 12, 1997

Friday, December 12, 1997

1st EDITION ¥160

 A Dynamic City,
 A Progressive Hotel

 03-3541-1111
 03-3541-1111
 03-3541-1111

TODAY
NATIONAL
ego sets priorities

The Vice President's Commission recently announced a priority will be to hold a 2000 election in the U.S. city should support one million of an additional bill for the U.S. military.

APR 7

ASA-PACIFIC
Asian on the record

Nations and news in Tokyo last month and to every U.S. officials they put in charge in Beijing in the U.S. or China.

APR 4

WORLD
Asian rights?

Hillary Clinton highlights lack of progress in human rights to a speech at a U.S. embassy during the 200 anniversary of the United States' declaration of Korean independence.

APR 7

BUSINESS
Japan-Taiwan seller

In a sharp reversal, Japan closed a bid earlier at U.S. energy securities.

APR 14

INDEX

 Nikkei 19,340
 Dow Jones 11,340

Conference adopts Kyoto Protocol

Greenhouse gas emissions to be cut by average of 5.2%

 By SHIMIZU GORU
 and YAMAZAKI YUKIYUKI

150 nations on Thursday adopted a historic agreement to fight global warming that calls for industrialized nations to cut all six greenhouse gases by an average of 5.2 percent between 2008 and 2012.

After an all-night negotiating session, the Third Conference of Parties to the United Nations Framework Convention on Climate Change produced the Kyoto Protocol, which for the first time imposes legally binding targets and commitments for green-

house participation in the effort to fight global warming — a goal strongly demanded by the U.S. at the Kyoto conference — was deleted from the protocol, because developing nations opposed the target, fearing an eventual scenario that they be required to reach similar.

The six types of gases included are carbon dioxide, methane, nitrous oxide, hydrofluorocarbons, perfluorocarbons and sulfur hexafluoride.

Whether to include all six was a major point of contention, notably, only the U.S. wanted all listed in the protocol.

The agreed compromise is that the first three gases will be reduced from 1990 levels and the others will be cut from either 1990 or 1995 levels.

The protocol sets that emissions trading, another newly debated topic, will be taken up during next year's global warming conference in Buenos Aires.

Emissions trading refers to a mechanism by which nations that cannot meet their reduction targets will be allowed to purchase the right to emit greenhouse gases from nations that exceed their reduction targets.

It also was agreed that a

country also will be allowed to offset the amount of greenhouse gases absorbed by forests with its carbon dioxide gas emissions.

The protocol also allows the European Union to keep its "flexible" system, which allows it to negotiate with other nations toward a common emissions-reduction goal though each will have a different target.

Bill Dwyer, head of the U.S. negotiating team, said that although a 5 percent reduction for 134 nations was agreed to, how the target will be achieved remains to be worked out.

"It's clear that we will have to go back and work on the details of the conference," she said. "Now we have six gases and another time schedule. We have to see what all of this looks like."

The original U.S. plan was for the first three greenhouse gases to be reduced by 20 percent from 1990 levels by 2008 and 2012.

The U.S. had wanted to include the emissions of the six gases at 200 levels between 2008 and 2012.

The Japanese plan had called for a 5 percent cut of those gases from 1990 levels between 2008 and 2012.

Despite the length of the negotiating negotiations, which all those disappointed into participants, that Kyoto



RAL ESTYRADA-CYRILA (center), chairman of the Committee of the Whole at the global warming conference that on Thursday in Kyoto, to sign protocol after the committee approved a draft protocol for gas emissions cuts.

Kyoto convention's success open to debate

 By MICHAEL HADEN
 and TERRY S. HAZZARD

1997 — As the high-profile U.S. conference on global warming finally came to an

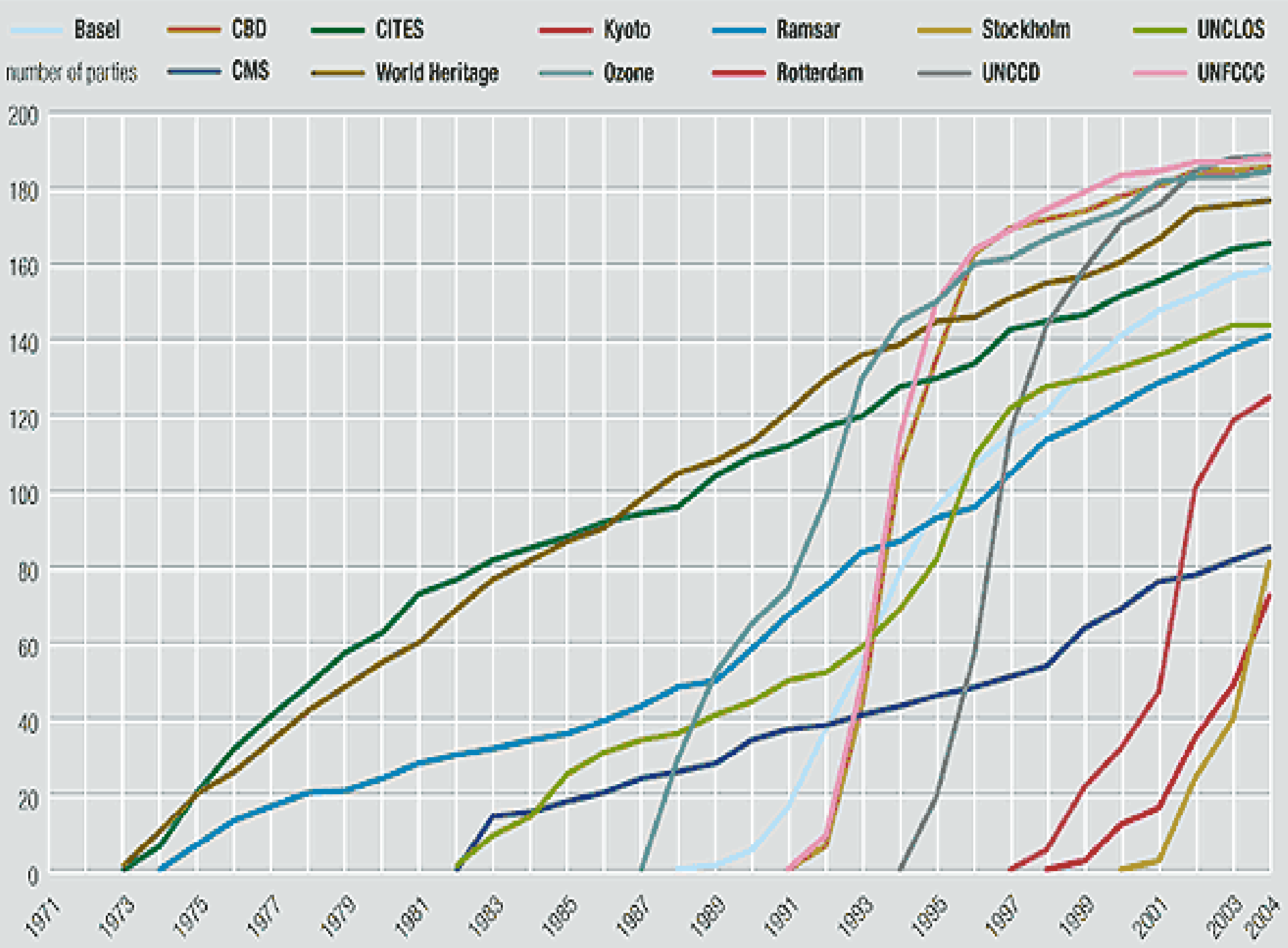
agreement, its success is open to debate. It would have been the first time in history that a global

But the Kyoto meeting failed to persuade developing

Gist of Kyoto Protocol

The following is a summary of the protocol adopted Thursday by some 160 countries at the Third Conference of Parties to the U.N. Framework Convention on Climate Change.

- Industrial countries agree to legally binding targets to cutting their aggregate anthropogenic emissions of six greenhouse gases by 5.2 percent from 1990 levels between 2008 and 2012.
- The gases to be subject to mandatory reductions are carbon dioxide, methane, nitrous oxide, hydrofluorocarbons, perfluorocarbons and sulfur hexafluoride.



Države iz Anexa I i njihovi emisijski ciljevi

Države	Ciljevi (1990 - 2008/12)
EU-15, Bugarska, Češka, Estonija, Latvija, Lihtenštajn, Litva, Monako, Rumunjska, Slovačka, Slovenija, Švicarska	-8%
SAD	-7%
Kanada, Japan, Mađarska, Poljska	-6%
Hrvatska	-5%
Novi Zeland, Rusija, Ukrajina	0%
Norveška	+1%
Australija	+8%
Island	+10%

Napomene uz tablicu

- EU-15 članice su preraspodijelile svoje emisijske ciljeve između sebe, koristeći prednost koja im je dana Protokolom pod nazivom Pravilo bubble” (pravilo “mjehurića” odnosno “skupljanja pod jedan balon”).
Neke su zemlje tranzicije iskoristile pravo izbora neke druge referentne godine umjesto 1990 (neke godine između 1985 i 1990 ili srednju emisiju nekoliko godina iz tog perioda).
- Hrvatska još nije ratificirala sporazum zbog teškoća ispunjenja zadanog (i potpisanog) emisijskog cilja.

Box 8.1 Quantitative targets under the Kyoto Protocol

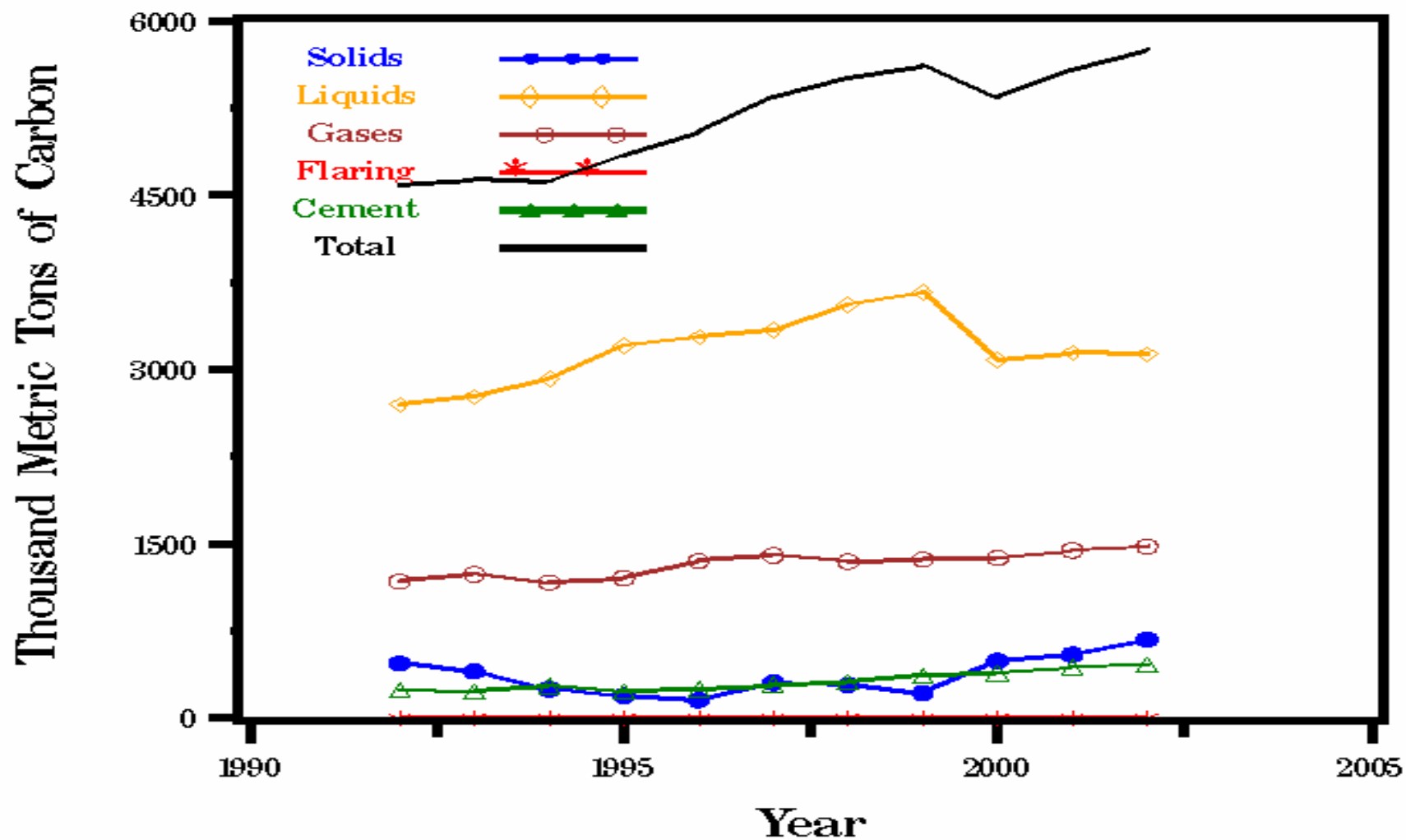
Party	Kyoto Protocol emissions target (% to the base year level of GHG emissions)	Emission target under the EC agreement (% to the base year level of GHG emissions)
Australia	+8	-
Austria	-8	-13
Belgium	-8	-7.5
Bulgaria*	-8	-
Canada	-6	-
Croatia*	-5	-
Czech Republic*	-8	-
Denmark	-8	-21
Estonia*	-8	-
European Community	-8	-
Finland	-8	0
France	-8	0
Germany	-8	-21
Greece	-8	+25
Hungary*	-6	-
Iceland	+10	-
Ireland	-8	+13
Italy	-8	-6.5
Japan	-6	-
Latvia*	-8	-

HRVATSKA I KYOTO PROTOKOL

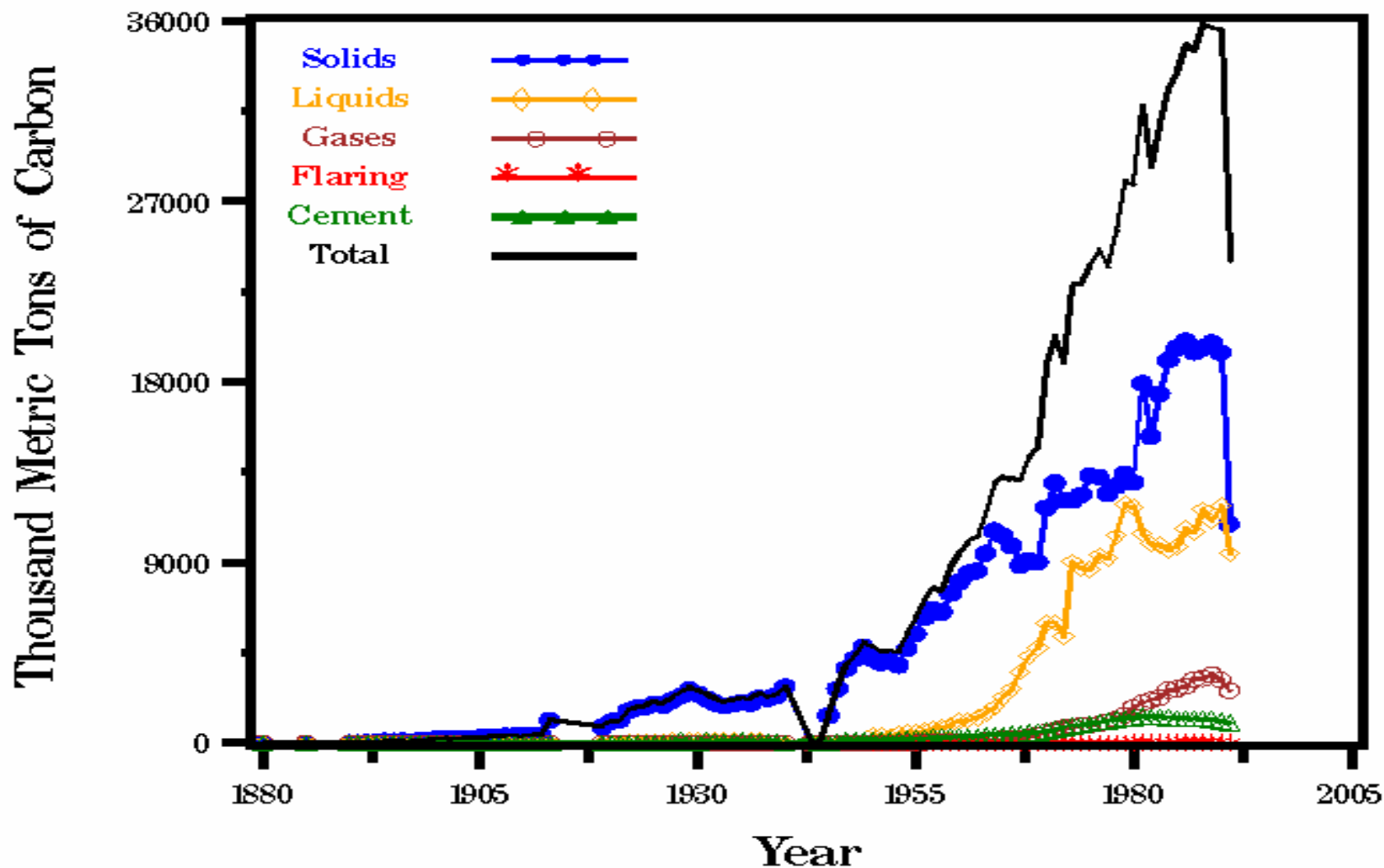
- Zbog činjenice da je 1990., barem formalno postojalo jedinstveno gospodarstvo bivše SFRJ, slijedom čega je teško izdvojiti pokazatelje samo za područje današnje RH kao i zbog činjenice da je u bivšoj SFRJ hrvatsko gospodarstvo dobivalo energiju iz niza termoelektrana (koje su glavni emiteri stakleničkih plinova) s područja drugih republika bivše SFRJ (a čiju je izgradnju i sufinancirala RH), izračun stakleničkih plinova samo za područje RH bio bi neprimjereno mali – i potpuno neodgovarajući.
- On ne bi pokazivao stvarne potrebe i razinu emisija koje je imalo gospodarstvo RH u referentnoj 1990.

- Stoga je RH u Prvom nacionalnom izvješću RH prema Okvirnoj Konvenciji UN o promjeni klime (UNFCCC) predložila da se kao emisija temeljne godine za RH uzme prosječna emisija po glavi stanovnika bivše SFRJ.
- Republika Hrvatska je pokrenula diplomatsku akciju lobiranja (članice EU, SAD, Kanada, Ruska Federacija, Japan, Kina, G77+Kina i susjedne zemlje) radi udovoljavanja ovom zahtjevu RH koji je od vitalnog nacionalnog interesa.
- U jesen 2005. u Montrealu je održan sastanak UNFCCC-a na kojem je dogovoreno da se hrvatski zahtjev dodatno ponovo razmotri i na sljedećem sastanku donese odluka.

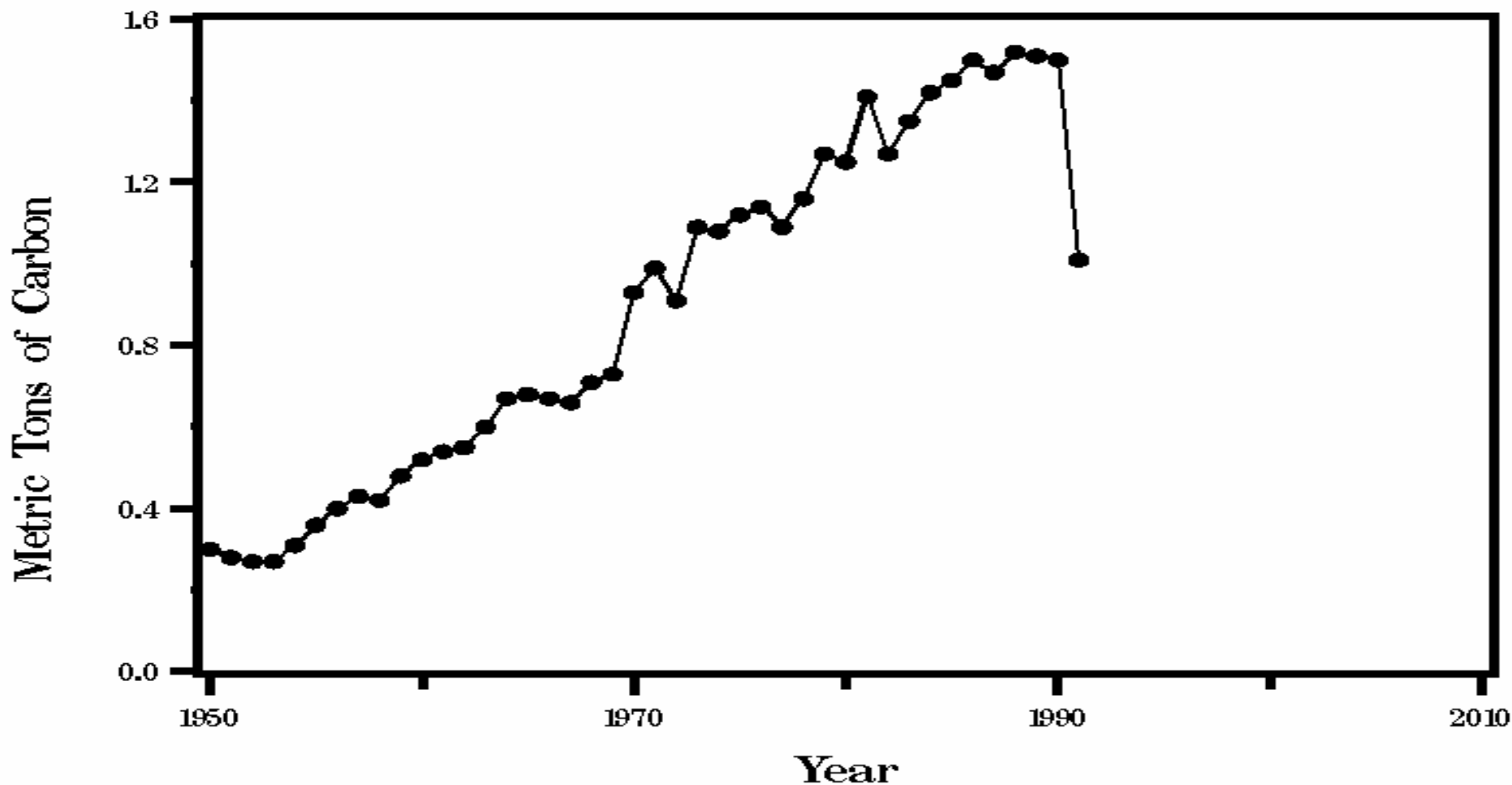
Emisije ekvivalentnog ugljika za R Hrvatsku od različitih izvora



Emisija ekvivalentnog ugljika za bivšu SFRJ



Emisija ekvivalentnog ugljika po glavi stanovnika za bivšu SFRJ



Emisija ekvivalentnog ugljika za R Hrvatsku po glavi stanovnika

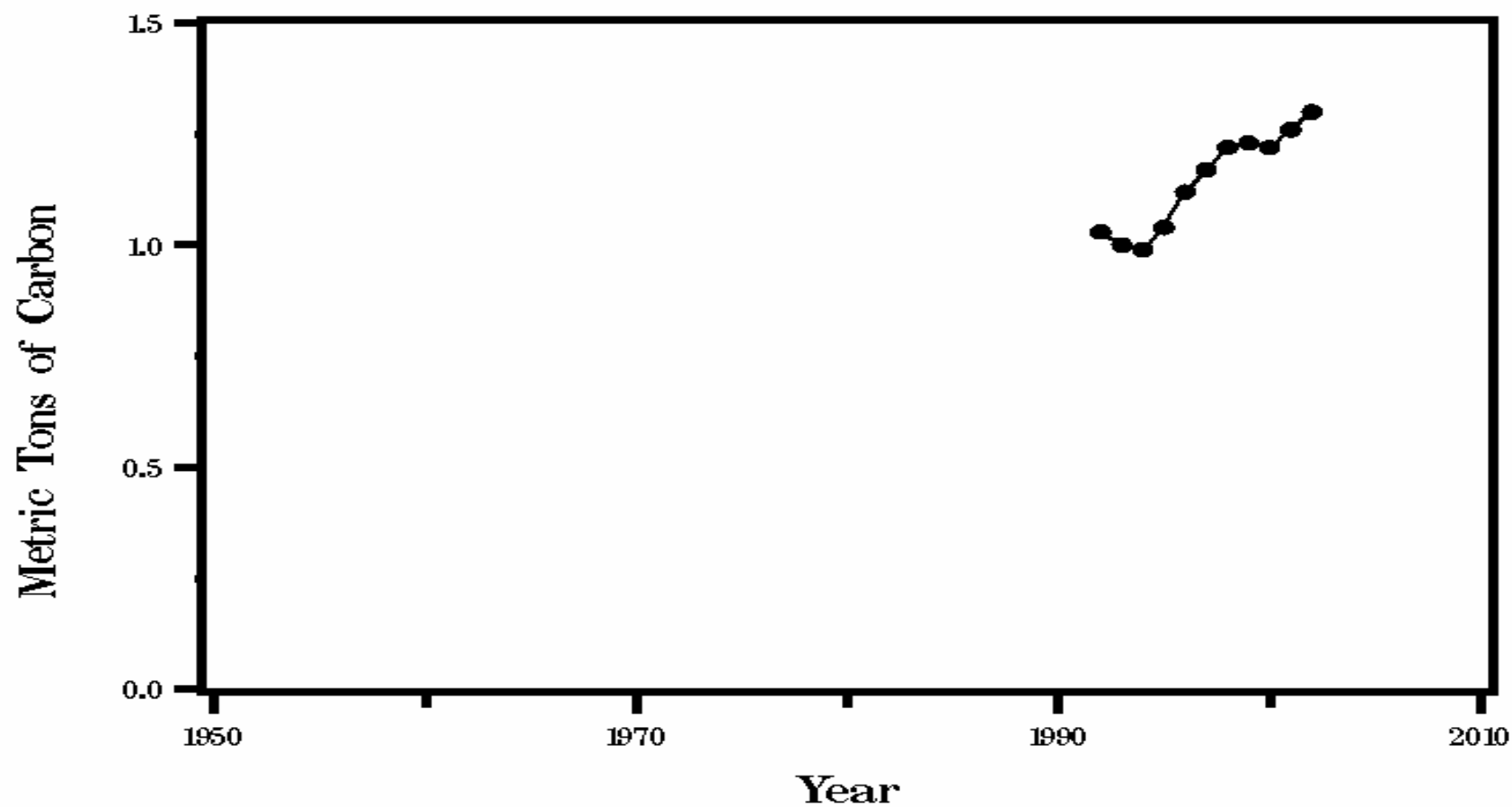


Figure 2.12 Changes in emissions of greenhouse gases by Annex I countries, by sector 1990–2001

Billion tons CO₂ equivalent

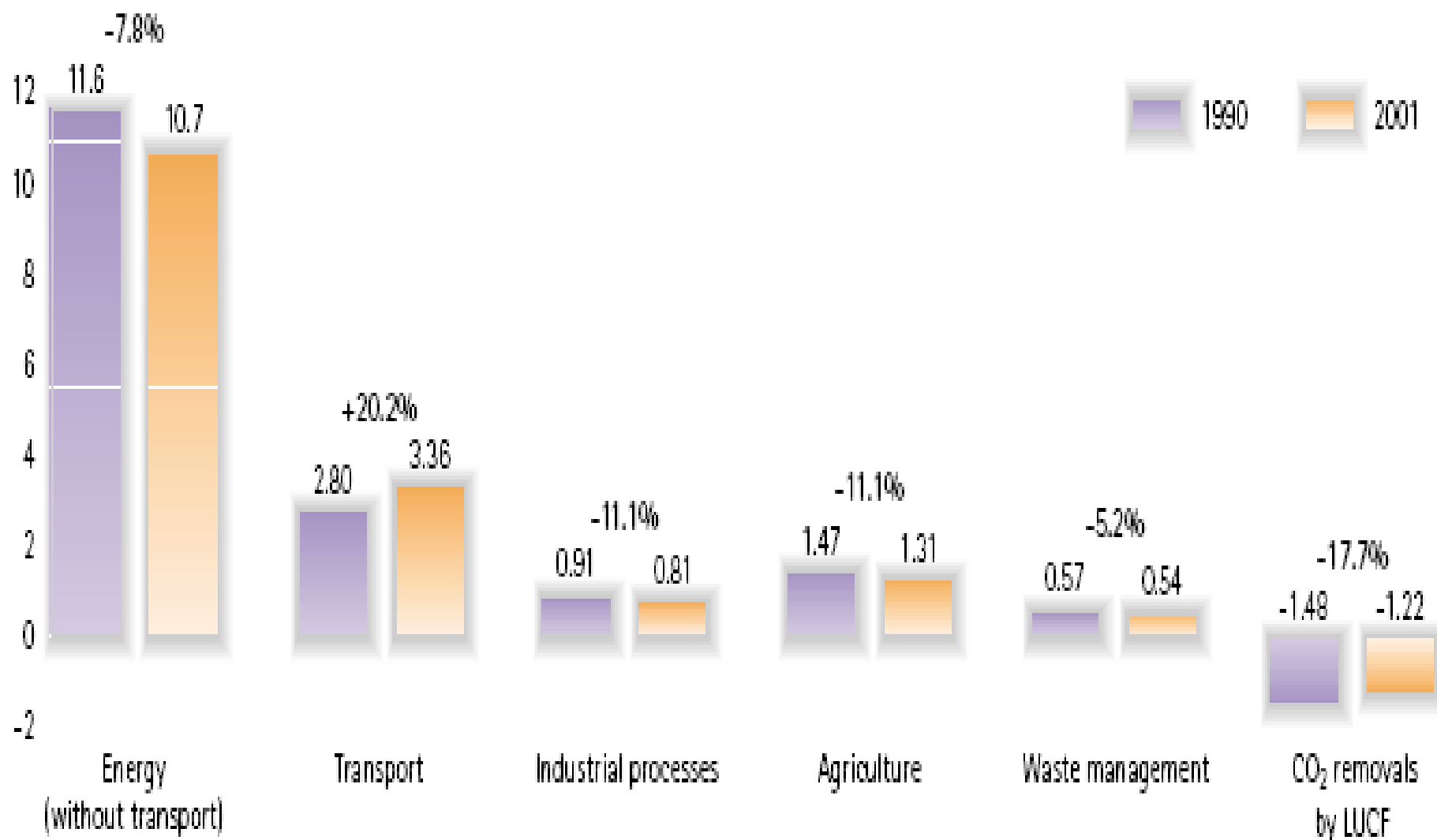
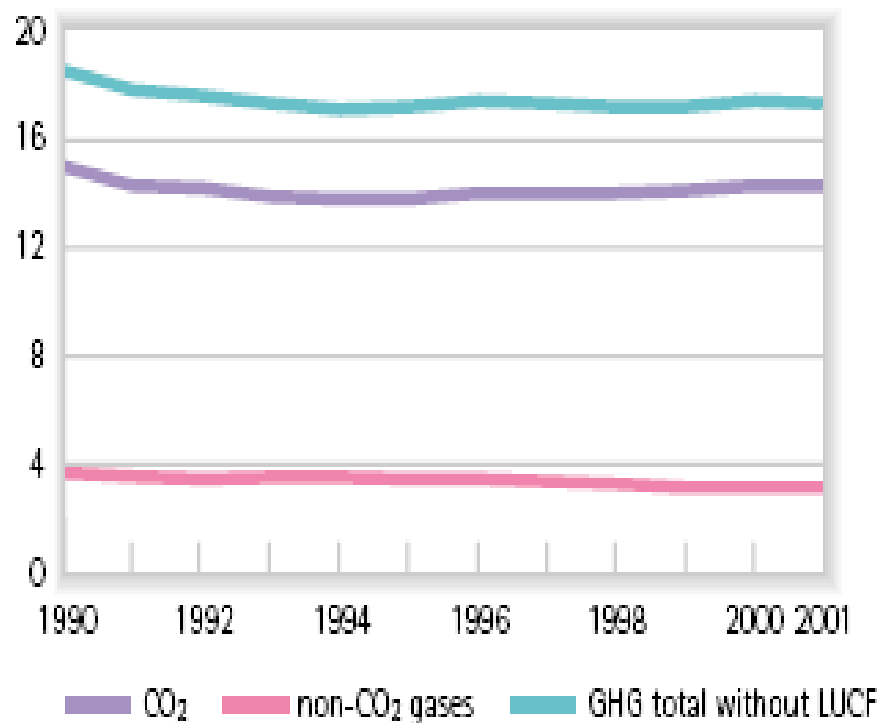
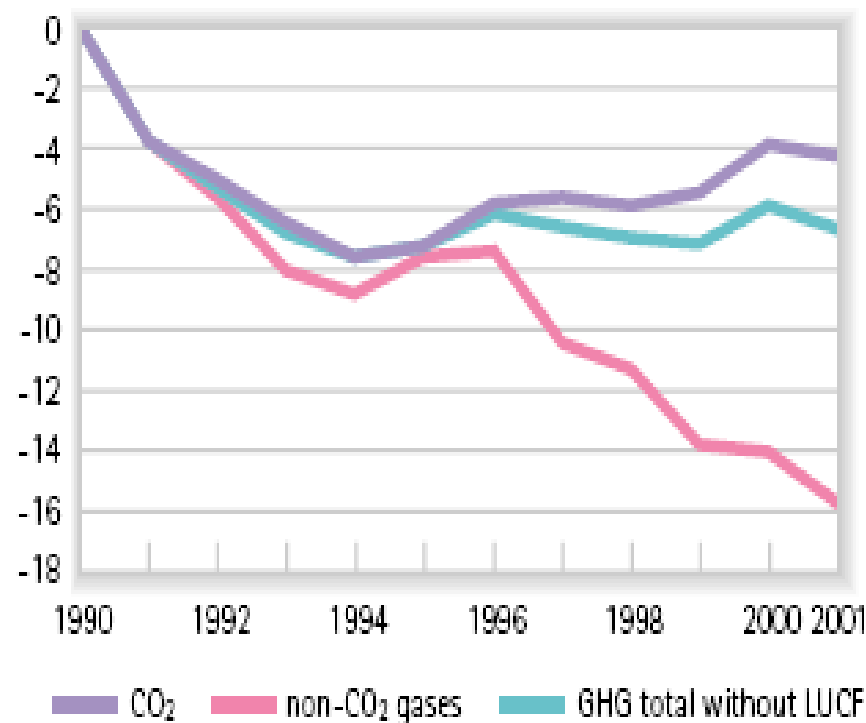


Figure 2.8 Greenhouse gas emissions by Annex I countries, 1990–2001

Billion tons CO₂ equivalent



Changes relative to 1990/base year (%)



Klimatske promjene u budućnosti – predviđanja, scenariji, modeli

- Da bi mogli analizirati predviđanja, scenariji i modeli o klimatskim promjenama u budućnosti temeljena na projekcijama i istraživanjima ekspertnih skupina moramo se vratiti u prošlost kada su nastajala ta ekspertna tijela i organizacije koje su se bavile klimatskim promjenama uglavnom pod okriljem UN-a.

Box 1.2 Major milestones in the climate change process

-
- 1979 ● First World Climate Conference
- 1988 ● IPCC established
- 1989 ● IPCC First Assessment Report
Second World Climate Conference
- 1990 ● UN General Assembly launches negotiations on an international climate change convention
- 1991 ● Intergovernmental Negotiating Committee (INC) adopts the UNFCCC
UN Conference on Environment and Development
- 1992 ● The UNFCCC is opened for signature

1988

IPCC established

1989

IPCC First Assessment Report

Second World Climate Conference

1990

UN General Assembly launches negotiations on an international climate change convention

1991

Intergovernmental Negotiating Committee (INC) adopts the UNFCCC

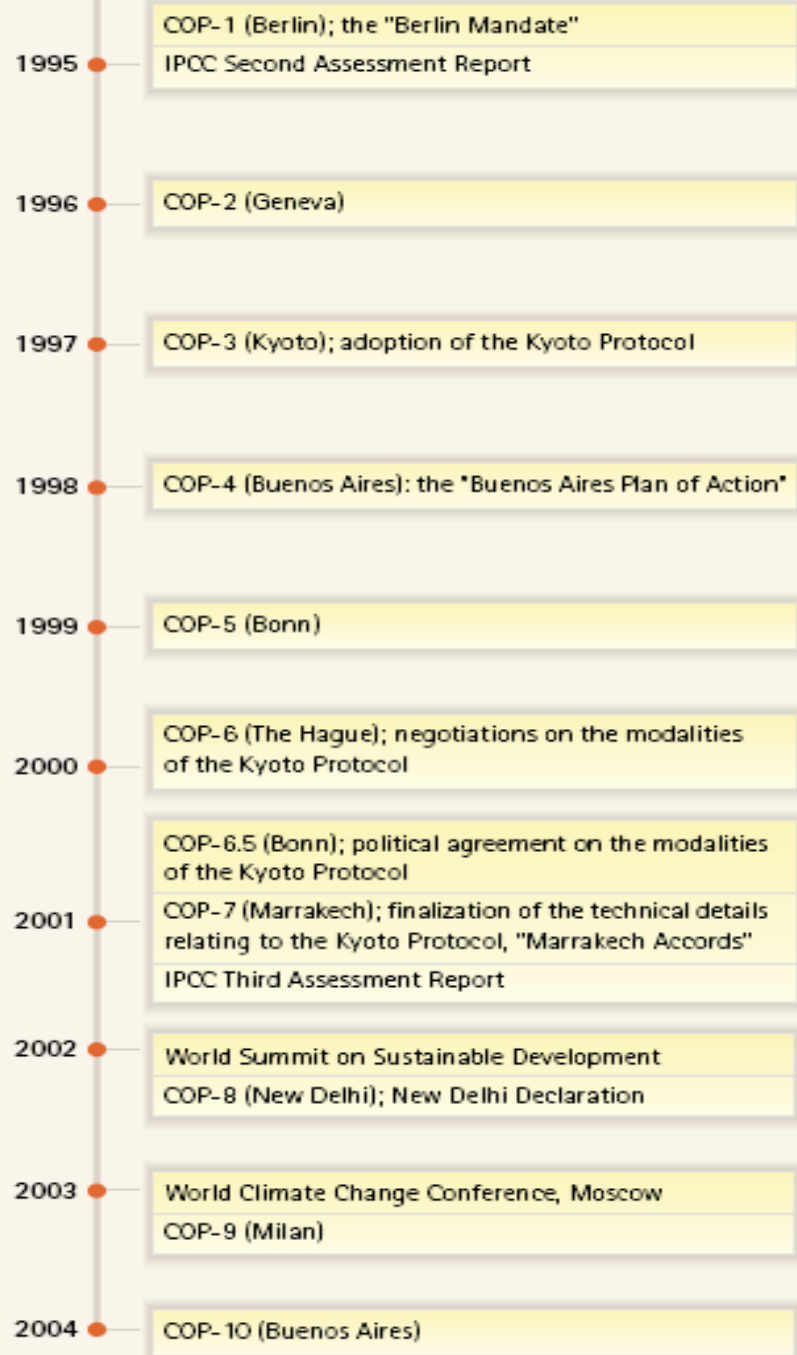
UN Conference on Environment and Development

1992

The UNFCCC is opened for signature

1994

The UNFCCC enters into force



Treće izvješće o procjeni klimatskih promjena IPCC-a

- Treće izvješće o procjeni klimatskih promjena Međunarodnog Panela za Klimatske Promjene (IPCC) u engleskoj verziji **Third Assessment Report (TAR)** je posljednje i najcjelovitije izvješće **International Panel of Climate Change (IPCC)** izdano 1992. Sadrži niz modela i scenarija budućeg kretanja glavnih indikatora klimatskih promjena.
- Da bi lakše mogli pratiti TAR moramo se upoznati sa osnovnim skraćenicama koje se pojavljuju u modelima i scenarijima.

- **SRES** : Special Report on Emission Scenarios – izvješće ekspertne skupine uključene u TAR;
- **SPM** : Summary for Policymakers – sažetak modela i scenarija namijenjeni donosiocima odluka u tijelima vlasti;
- **WRE** scenario : Wigley, Richels, i Edmonds izvješće;
- **B** : Balanced – uravnotežen scenarij
- **FI** : Fossil intensive – intenzivni razvoj upotrebe fosilnih goriva;
- **T** : Non-fossil – scenarij bez razvoja upotrebe fosilnih goriva – scenarij alternativnih izvora.
- **SAR** : Second Assessment Report – drugo izvješće iz 1992 (poznato i kao IS92 serija scenarija).

(a)

More
economic

A1

- B : balanced
- FI : fossil-intensive
- T : non-fossil

A2

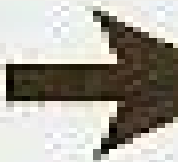
B1

B2

More
environmental

More
global

More
regional



1. A1FI, A1T, i A1B

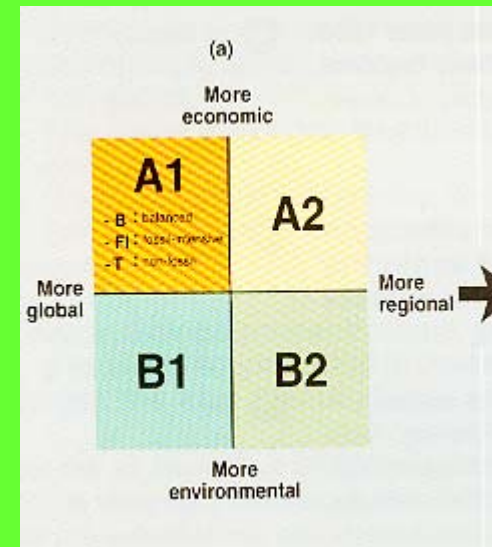
Obitelj scenarija A1 opisuje budući svijet kao svijet brzog ekonomskog rasta, globalne populacije koja doseže svoj maksimum sredinom stoljeća a nakon toga počinje opadati, i snažno i brzo uključenje novih i efikasnijih tehnologija.

Obitelj scenarija A1 razvija se u tri grupe koje opisuju alternativne smjerove tehnoloških promjena u energetsom sustavu, i to :

Intenzivni razvoj na bazi fosilnih goriva (A1FI);

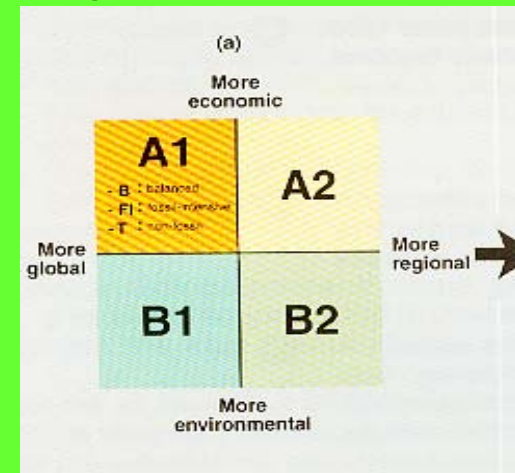
Razvoj na bazi ne-fosilnih izvora energije (A1T); i

Uravnotežen razvoj sa svim izvorima energije (A1B)



2) A2

- Obitelj scenarija A2 opisuje vrlo heterogeni svijet. Osnovna je ideja sačuvanje i održanje lokalnih identiteta.
- Kontinuirani rast populacije je pretpostavka.
- Ekonomski razvoj je primarno regionalno orijentiran i ekonomski rast po glavi stanovnika i tehnološke promjene mogu biti više fragmentirane i sporije nego u ostalim scenarijima

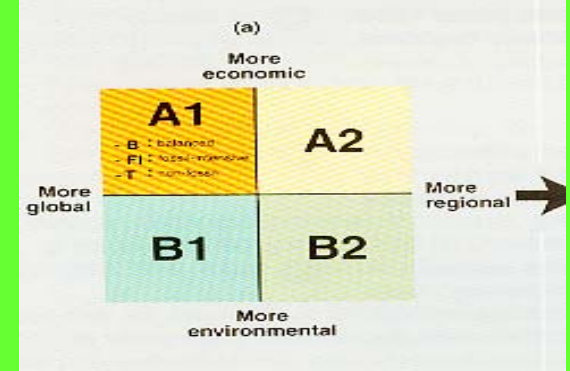


3) B1

- Obitelj scenarija B1 opisuje konvergentni svijet sa istom

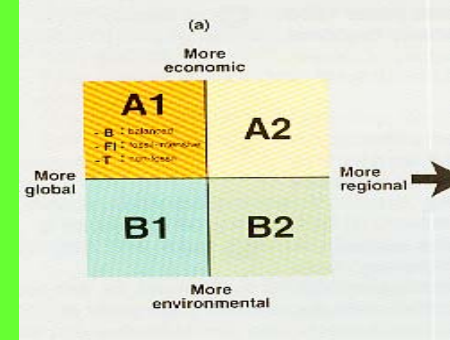
globalnom populacijom koja doseže svoj maksimum sredinom stoljeća i zatim počinje opadati, kao kod A1 scenarija, ali i sa vrlo brzim promjenama u ekonomskoj strukturi prema uslužnoj i informatičkoj ekonomiji te sa uvođenjem čistih i resursno efikasnih tehnologija.

- Naglasak je na globalnim rješenjima ekonomskih, društvenih i okolišnih parametara održivosti, uključujući princip jednakosti, ali bez dodatnih pritisaka na klimu.



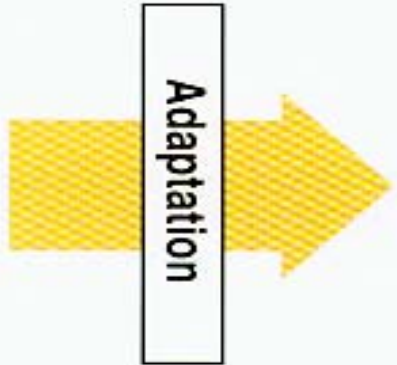
4. B2

- Obitelj scenarija B2 opisuje svijet u kojem je naglasak na lokalnim rješenjima za ekonomske, društvene i okolišne parametre održivosti.
- To je svijet u kojem se kontinuirano povećava populacija, ali sporije nego kod A2 scenarija, u nekom srednjem ekonomskom razvoju, i nego tako brzim i mnogo raznolikijim tehnološkim promjenama nego u scenarijima B1 i A1.
- I dok je scenarij također orijentiran prema zaštiti okoliša i društvenoj jednakosti, on se fokusira na lokalne i regionalne razine.



Climate Change

- Temperature rise
- Sea-level rise
- Precipitation change
- Droughts and floods



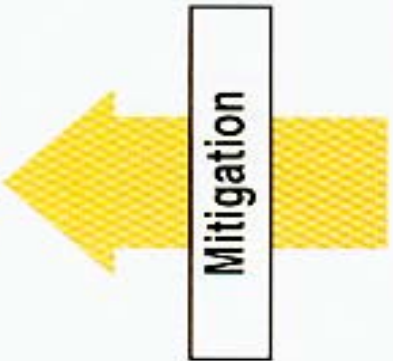
Impacts on human and natural systems

- Food and water resources
- Ecosystem and biodiversity
- Human settlements
- Human health



Emissions and concentrations

- Greenhouse gases
- Aerosols

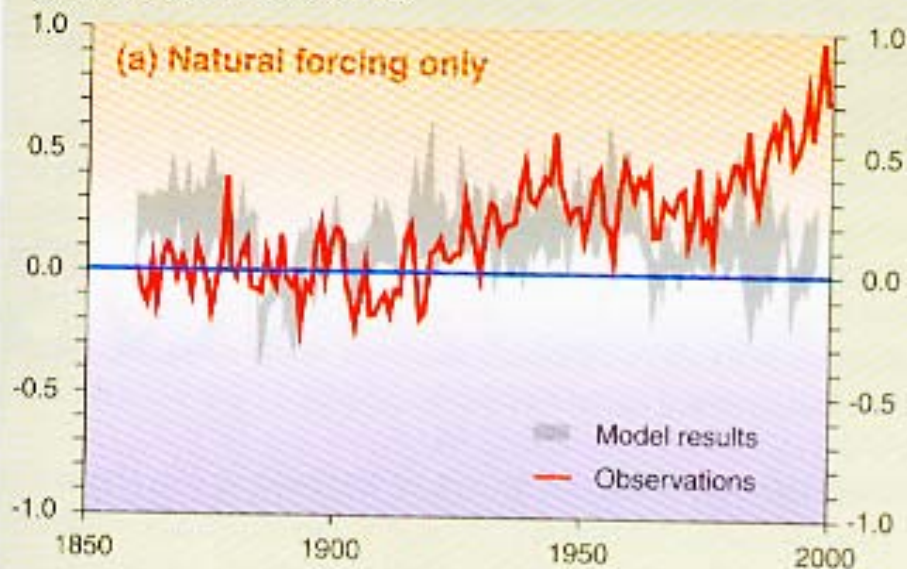


Socio-economic development paths

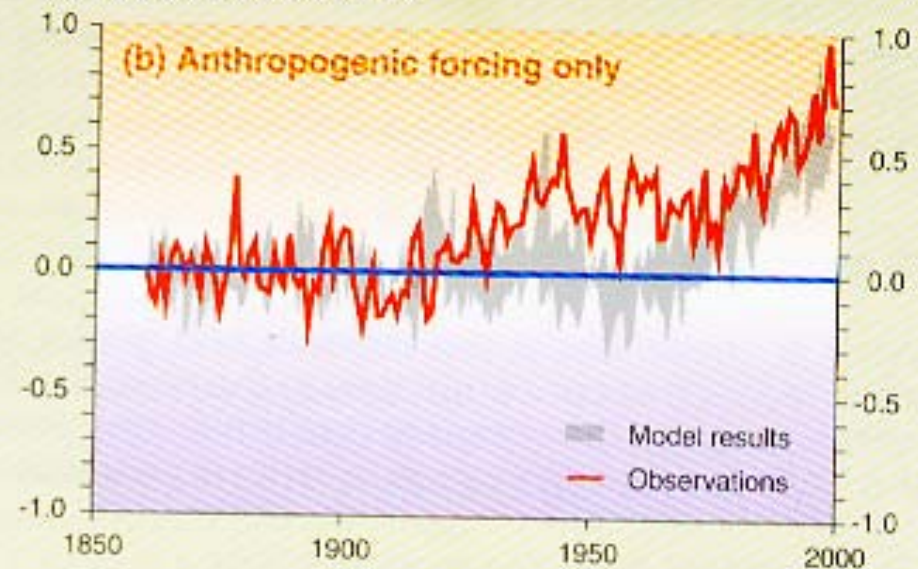
- Economic growth
- Technology
- Population
- Governance

Comparison between modeled and observations of temperature rise since the year 1860

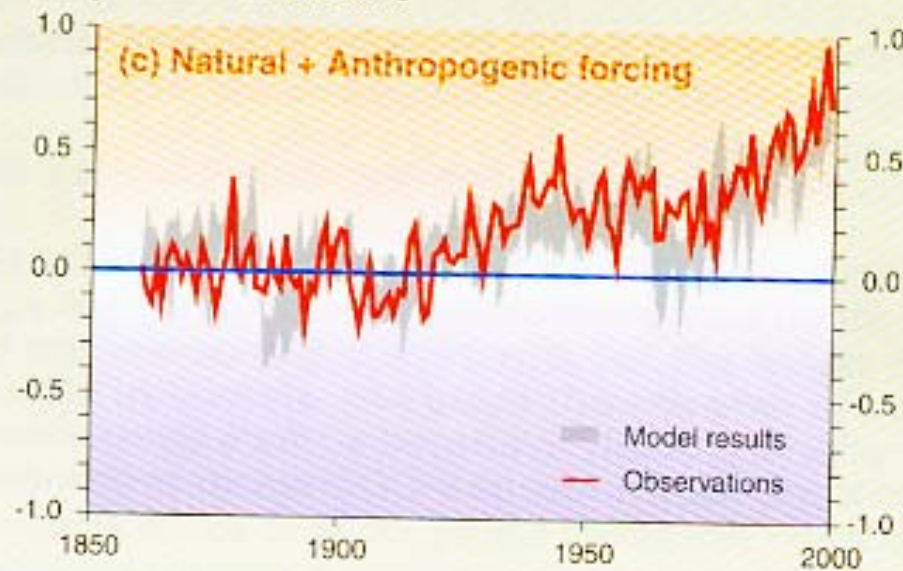
Temperature anomalies in °C



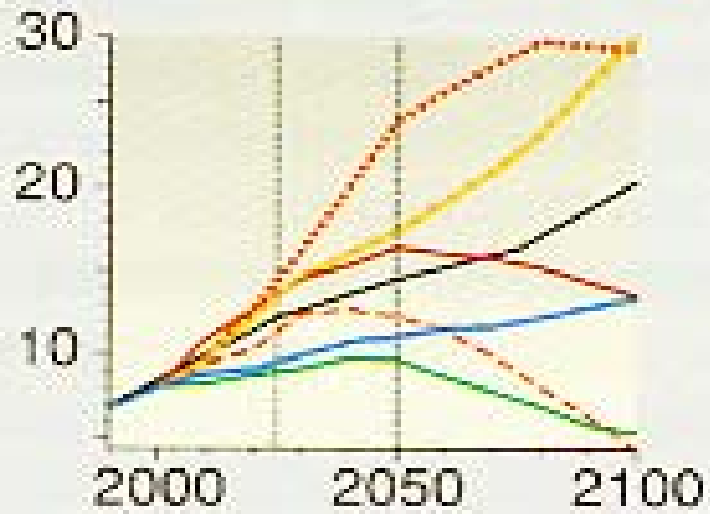
Temperature anomalies in °C



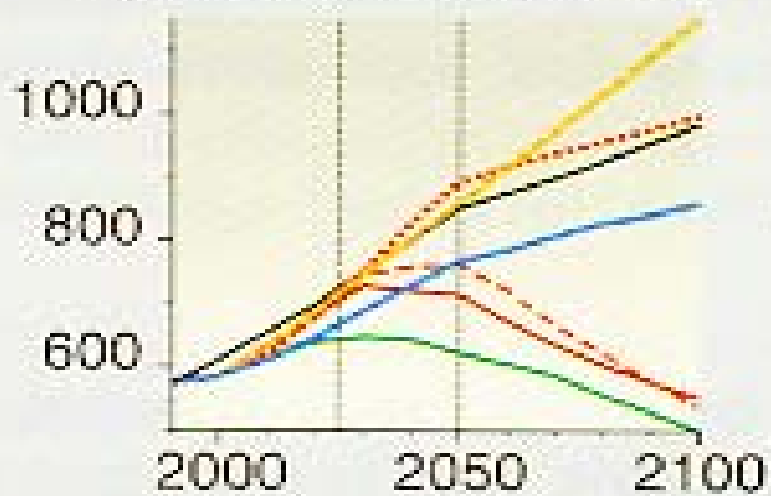
Temperature anomalies in °C



(b) CO₂ emissions (Gt C)



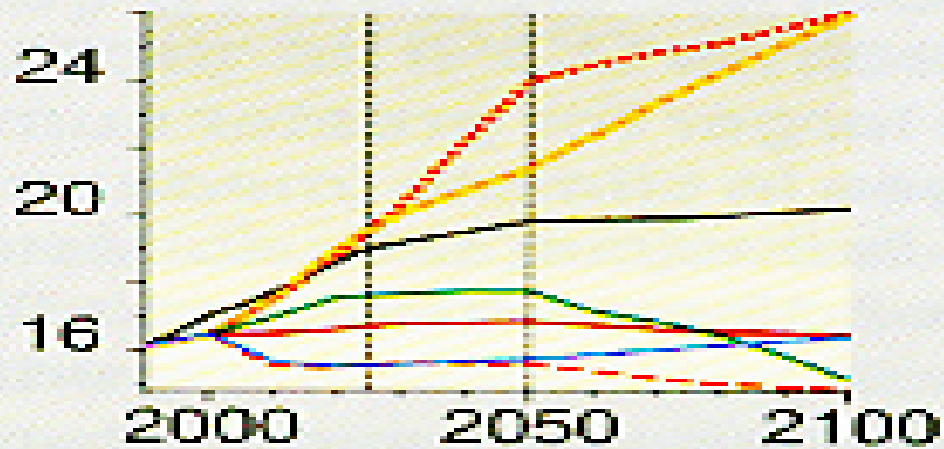
(c) CH₄ emissions (Tg CH₄)



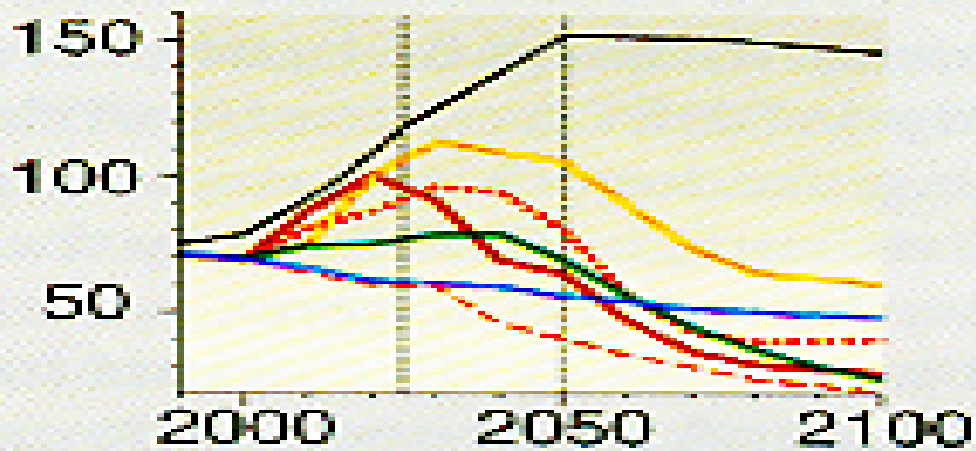
Scenarios

- A1B
- A1T
- A1FI
- A2
- B1
- B2
- IS92a

(d) N₂O emissions (Tg N)



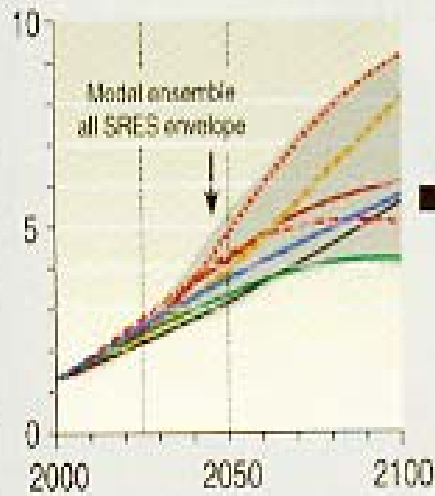
(e) SO₂ emissions (Tg S)



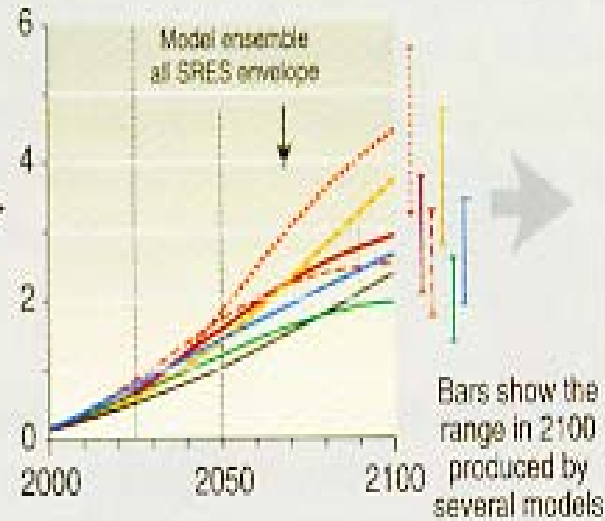
Scenarios

- A1B
- A1T
- A1FI
- A2
- B1
- B2
- IS92a

(j) Radiative forcing (Wm^{-2})



(k) Temperature change ($^{\circ}C$)



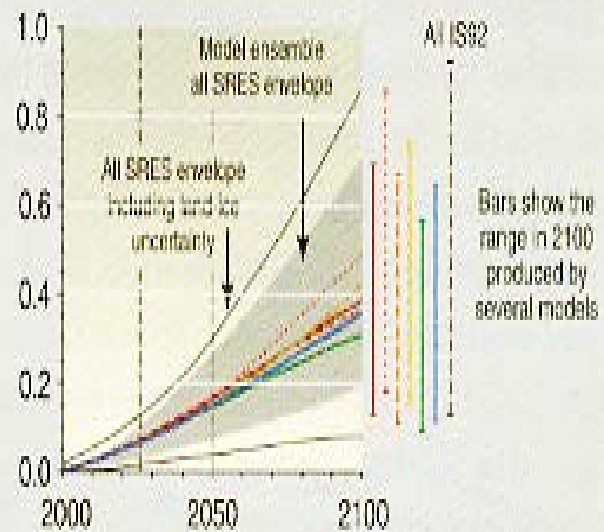
Scenarios

-  A1B
-  A1T
-  A1FI
-  A2
-  B1
-  B2
-  IS92a

Scenarios

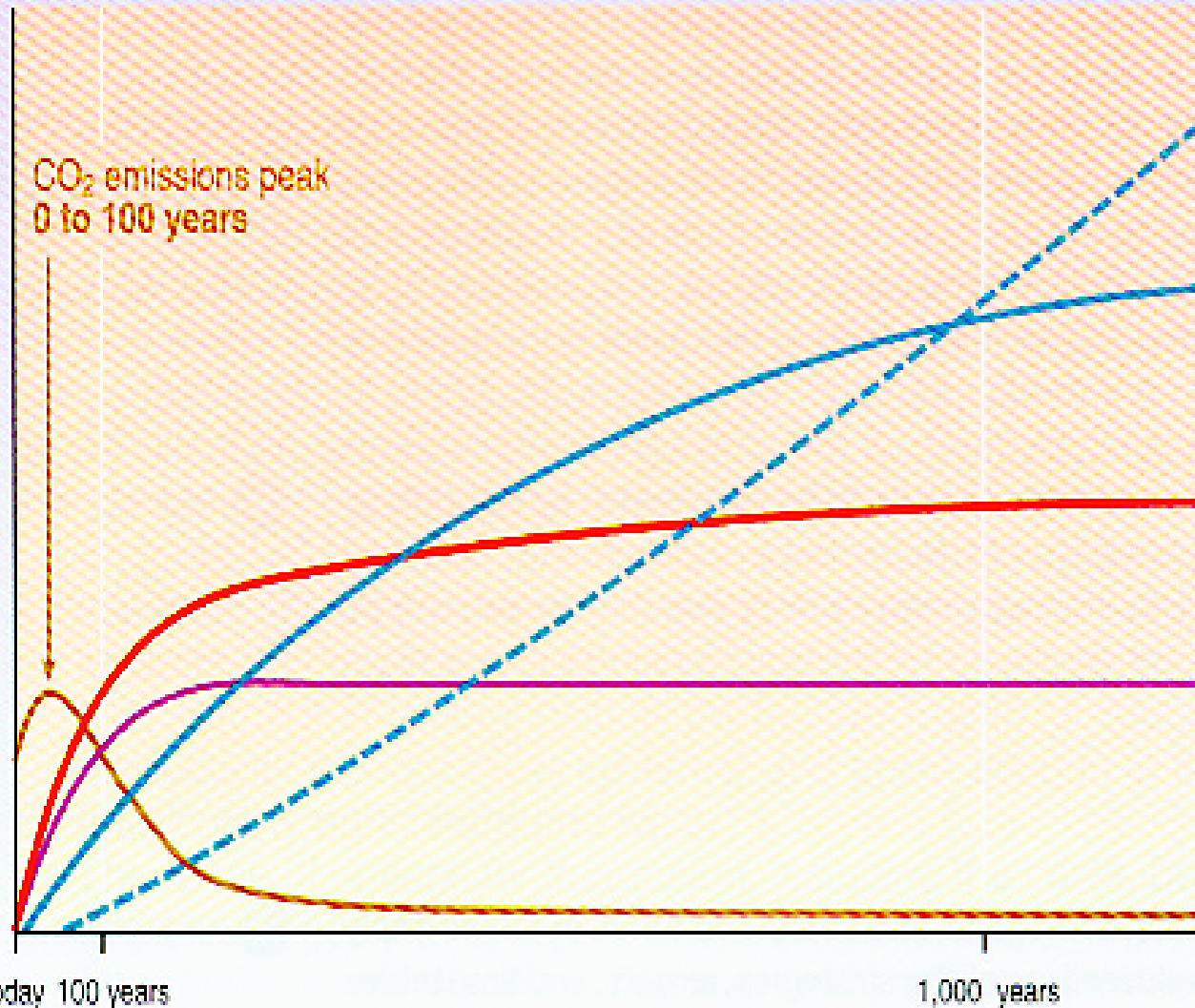
- A1B
- - - A1T
- A1FI
- A2
- B1
- B2
- IS92a

(I) Sea-level rise (m)



CO₂ concentration, temperature, and sea level continue to rise long after emissions are reduced

Magnitude of response



Time taken to reach equilibrium

Sea-level rise due to ice melting:
several millennia

Sea-level rise due to thermal expansion:
centuries to millennia

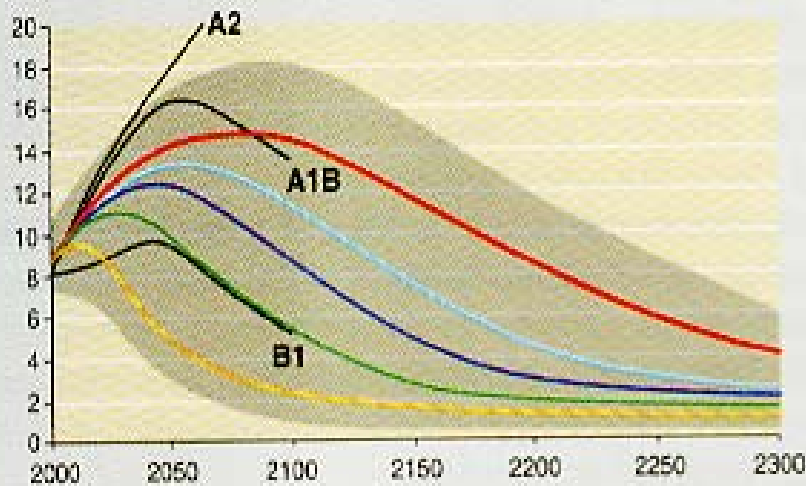
Temperature stabilization:
a few centuries

CO₂ stabilization:
100 to 300 years

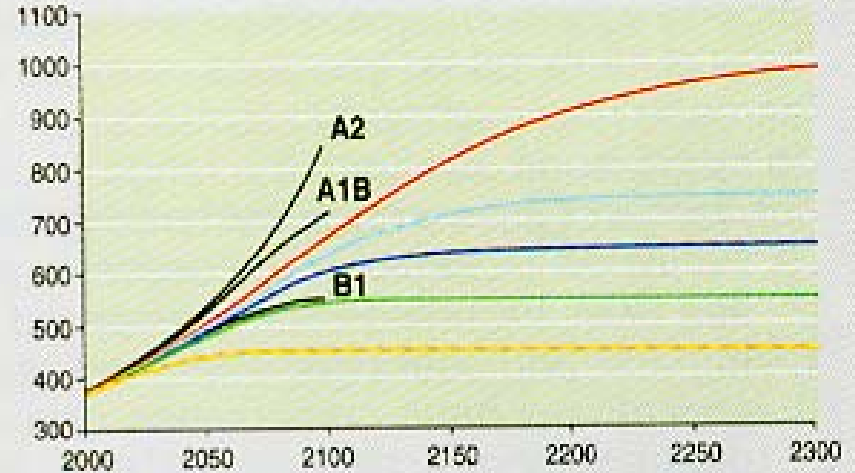
CO₂ emissions

Emissions, concentrations, and temperature changes corresponding to different stabilization levels for CO₂ concentrations

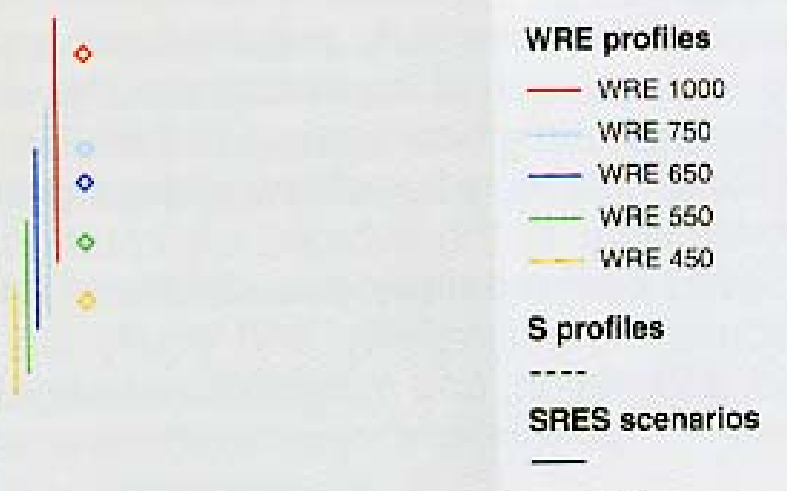
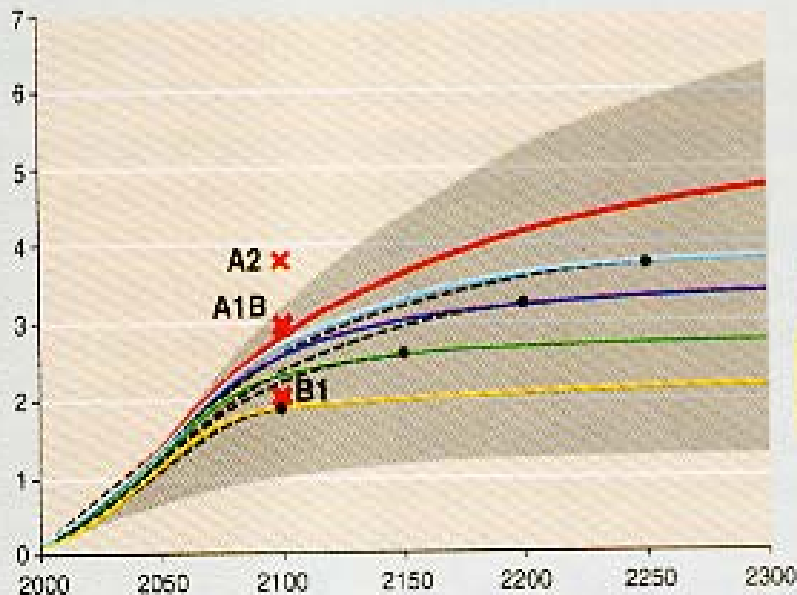
(a) CO₂ emissions (Gt C)



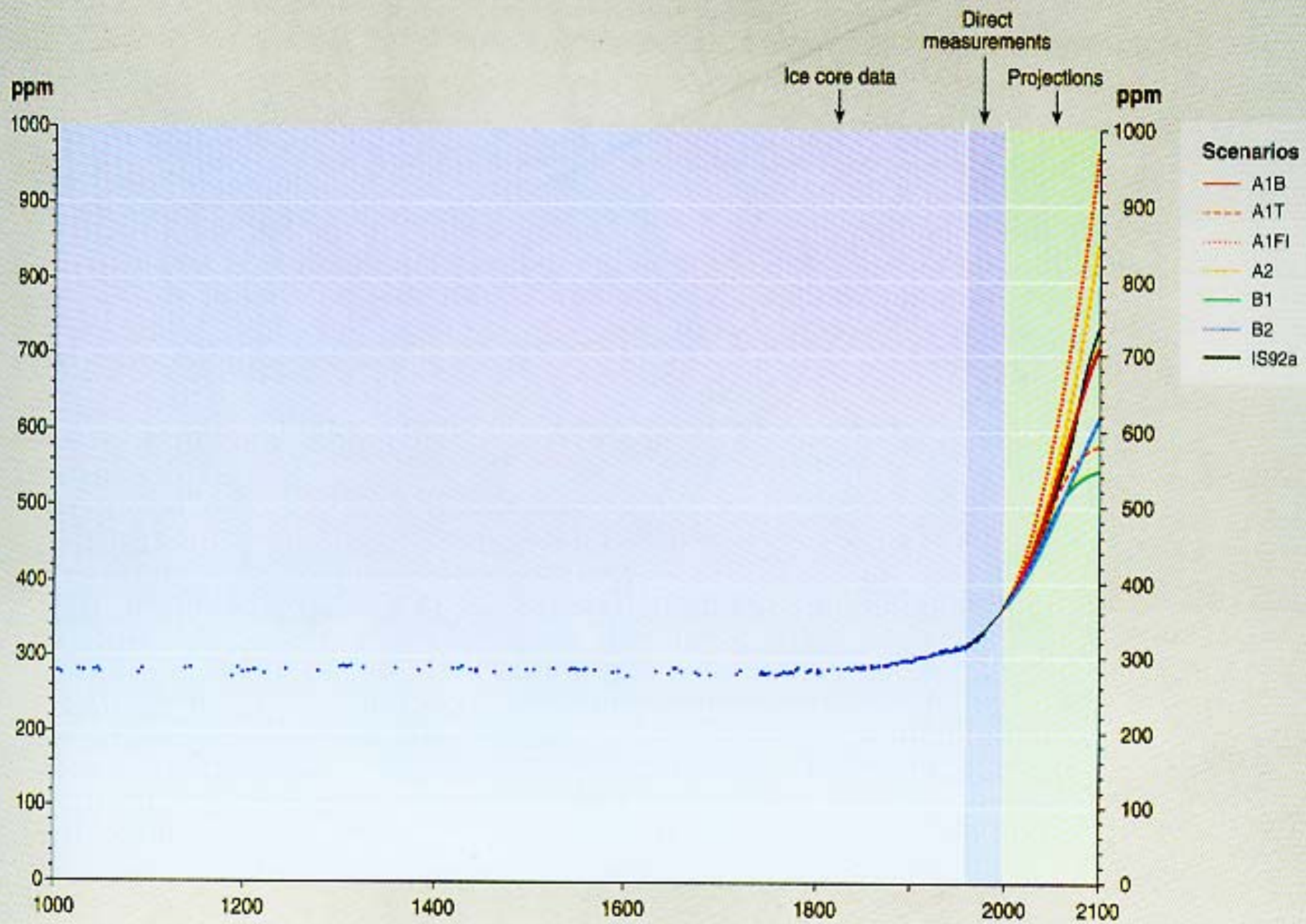
(b) CO₂ concentration (ppm)

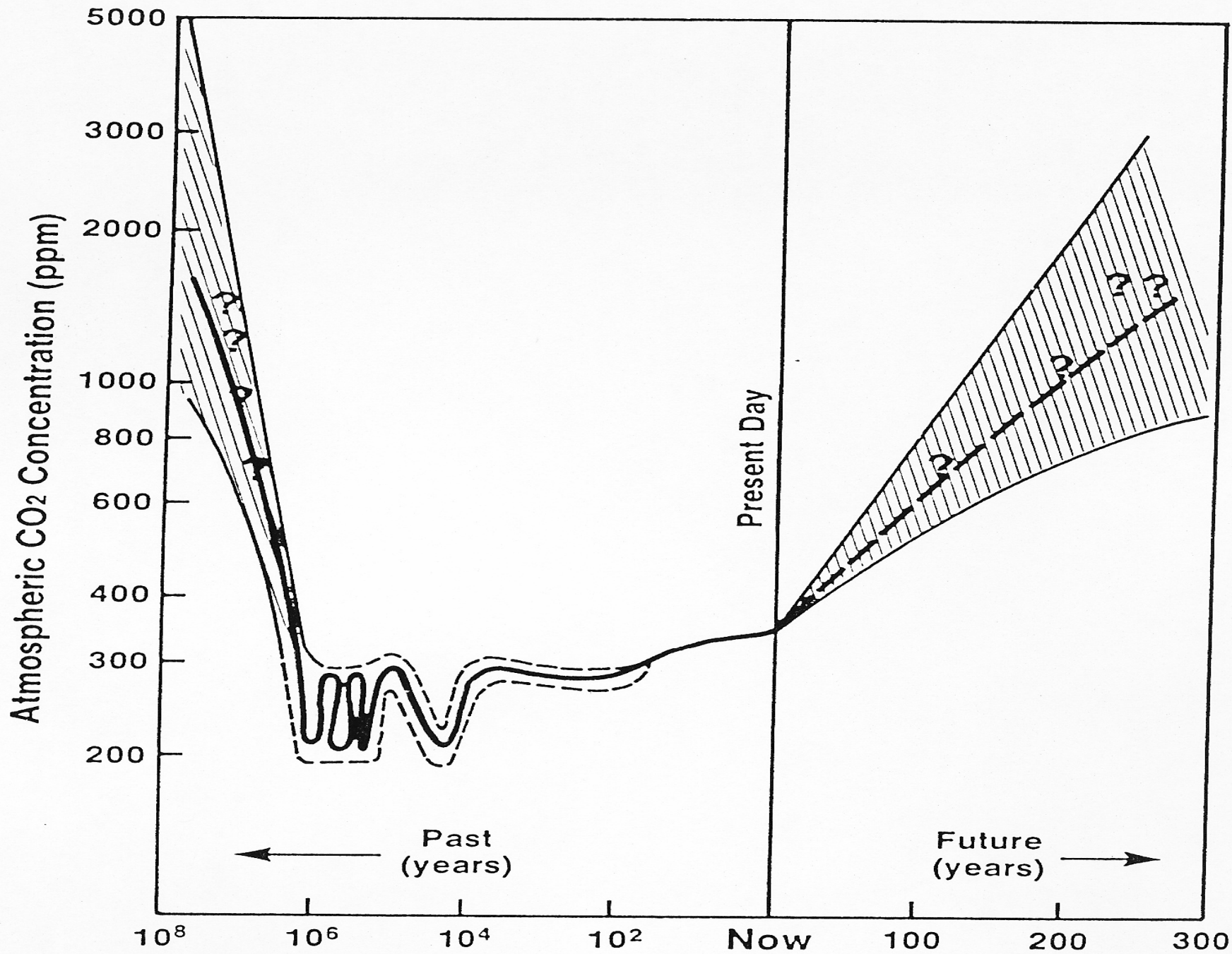


(c) Global mean temperature change (°C)



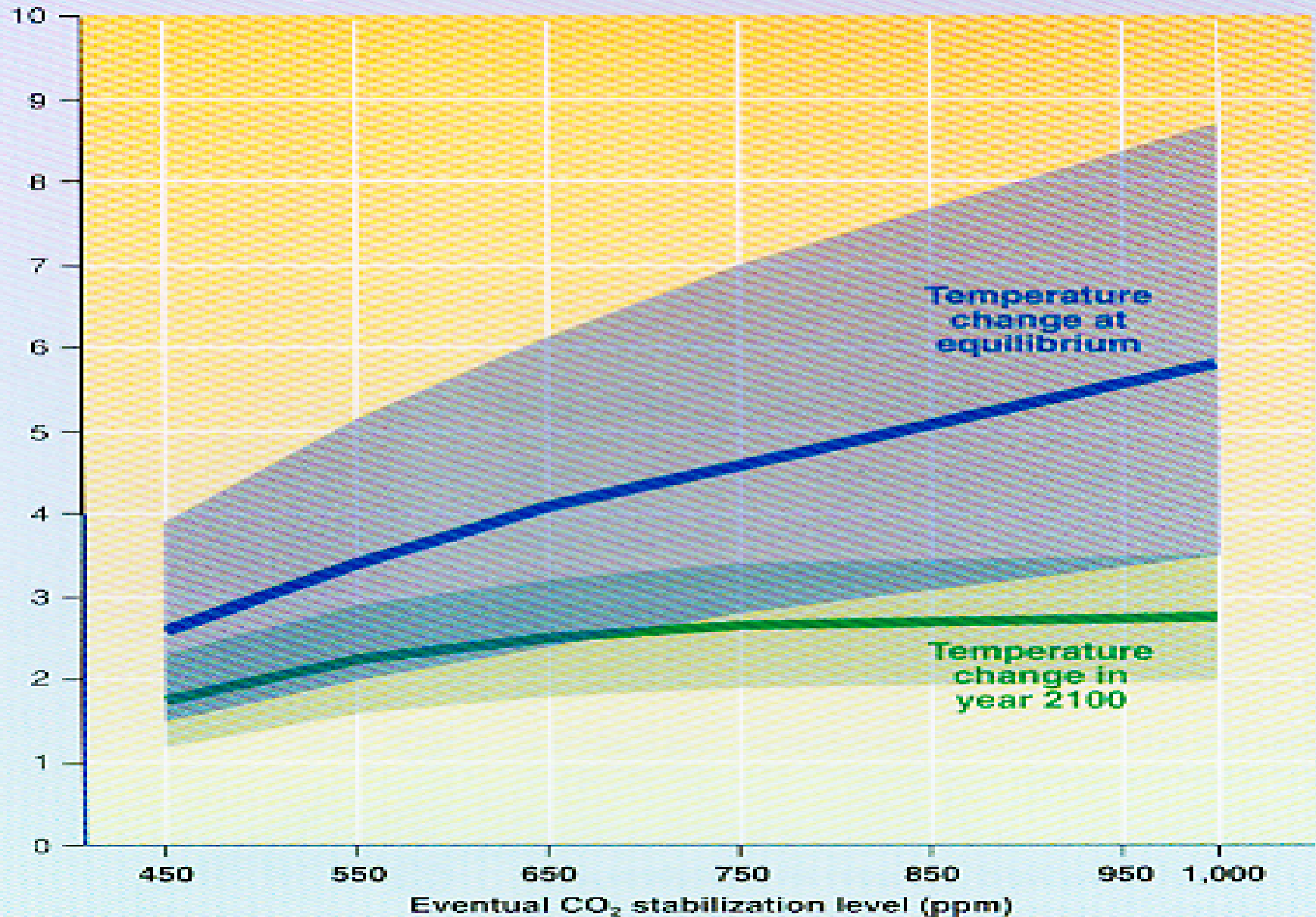
Past and future CO₂ atmospheric concentrations





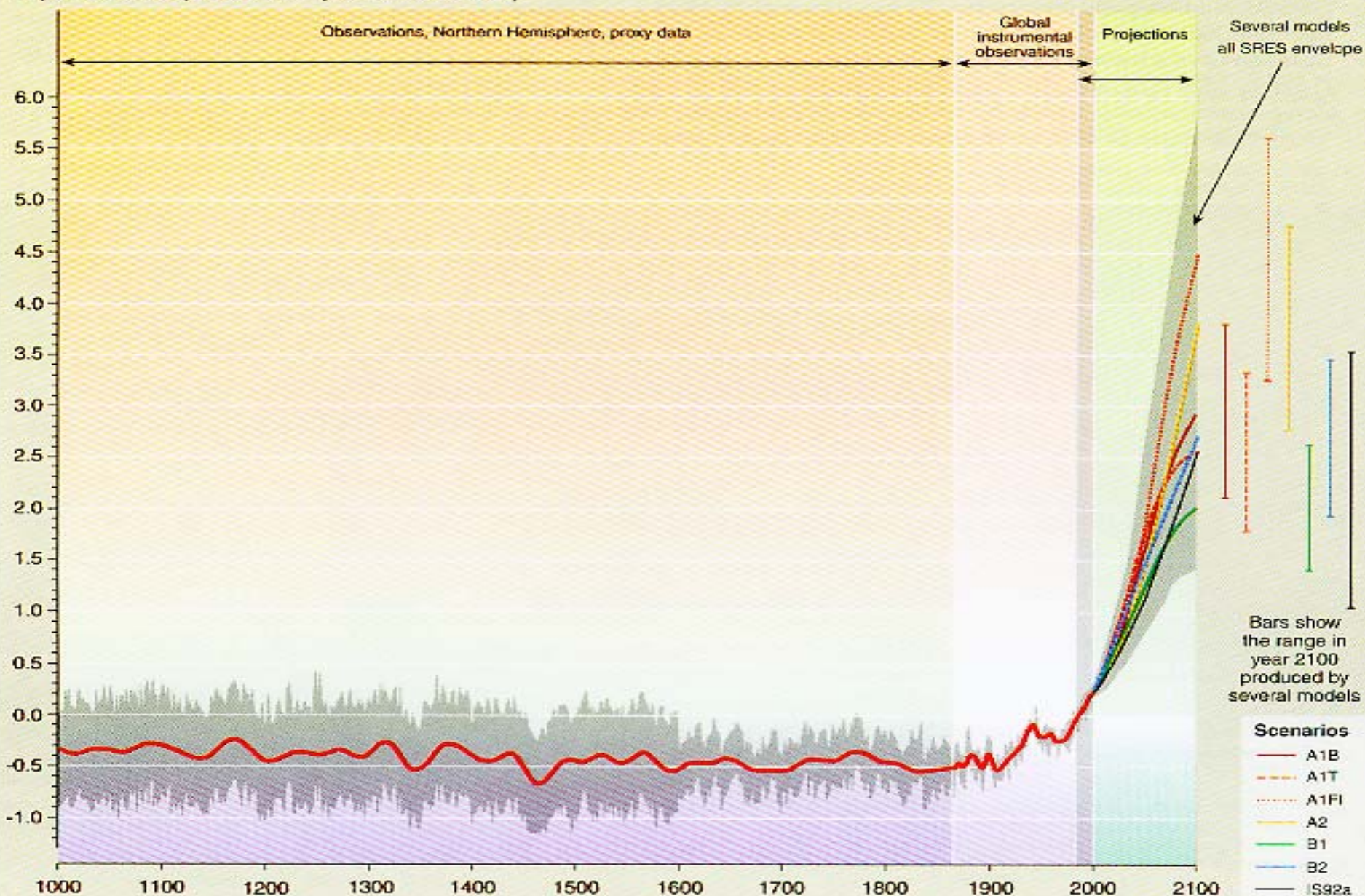
There is a wide band of uncertainty in the amount of warming that would result from any stabilized concentration of greenhouse gases

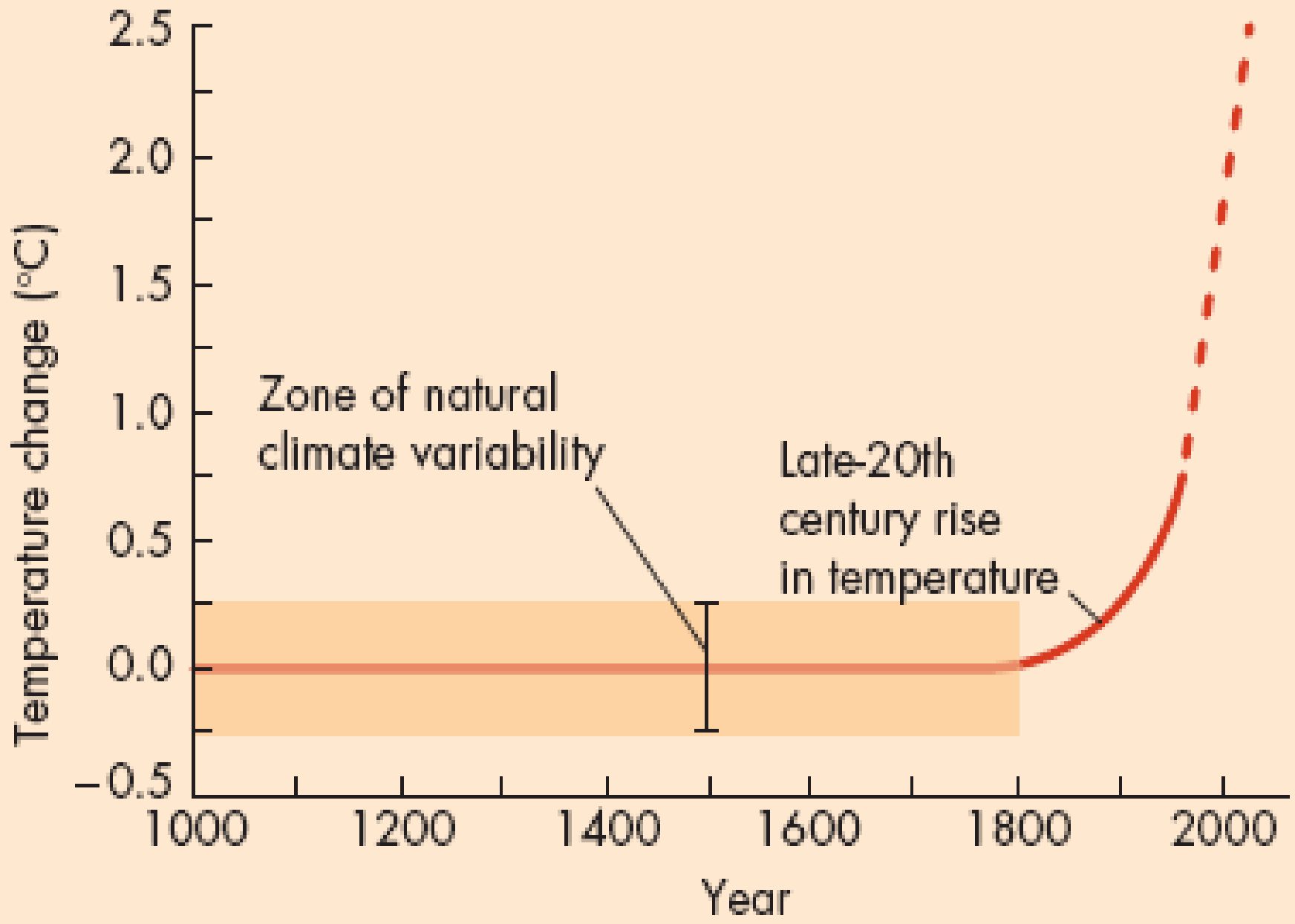
Temperature change relative to 1990 (°C)



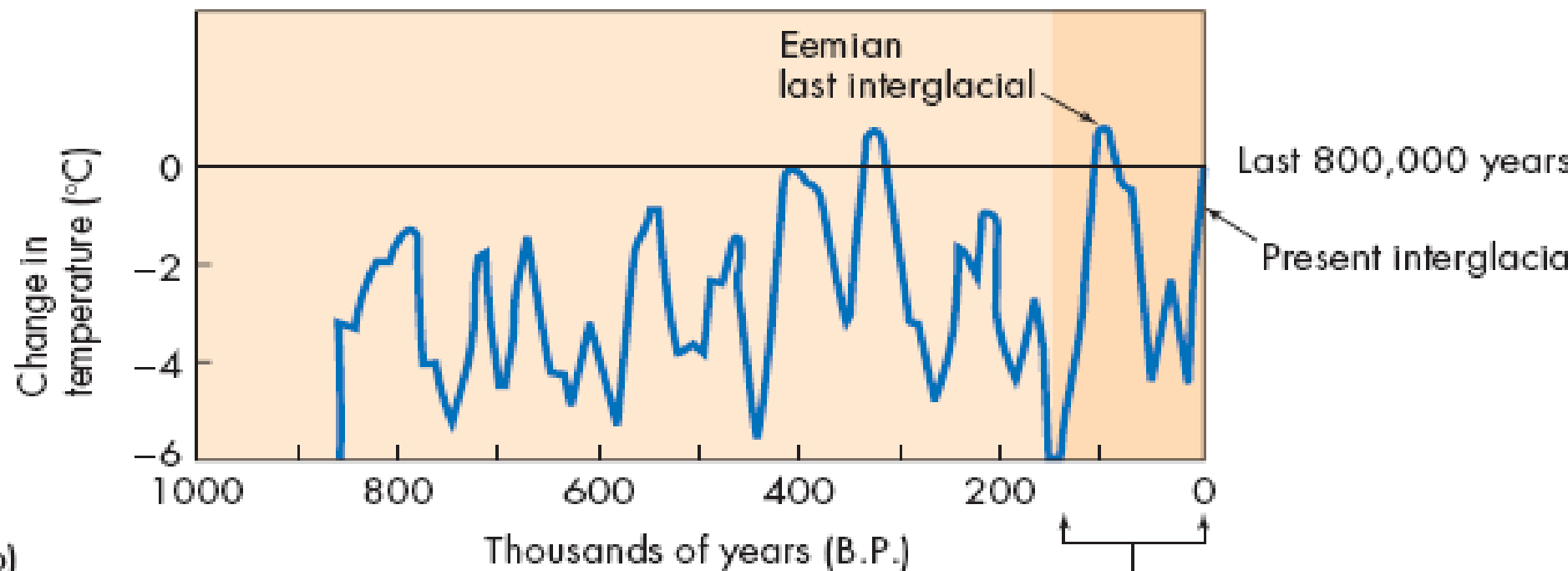
Variations of the Earth's surface temperature: years 1000 to 2100

Departures in temperature in °C (from the 1990 value)

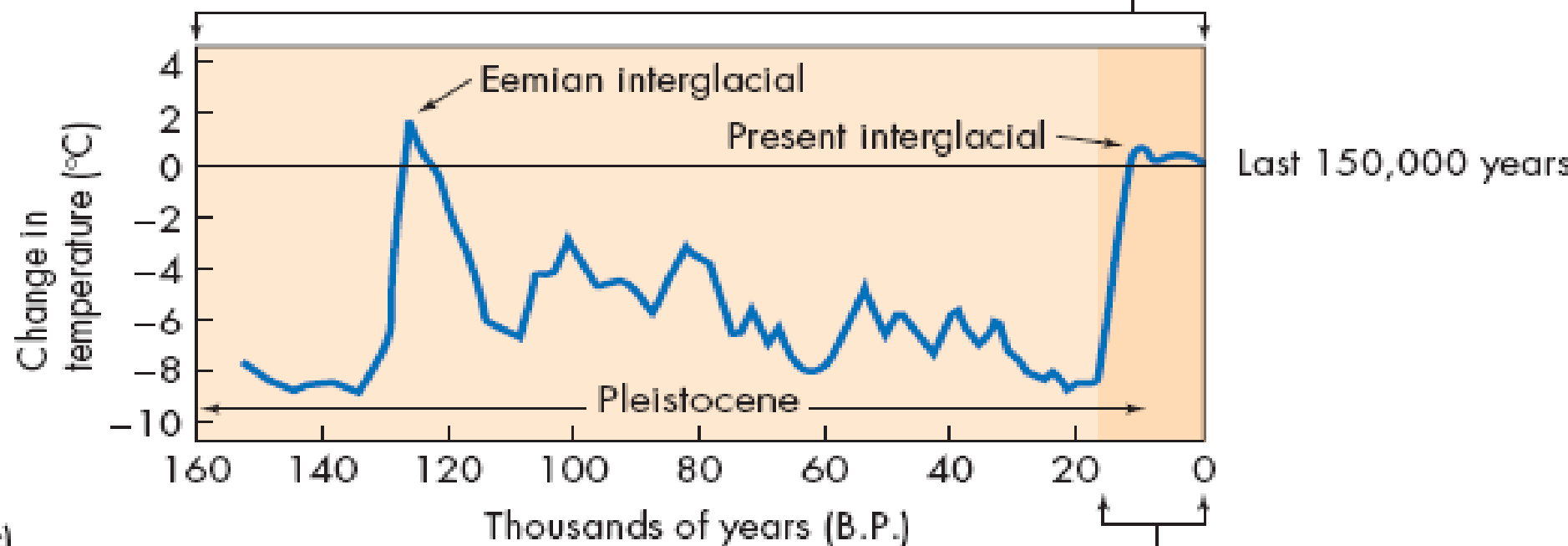




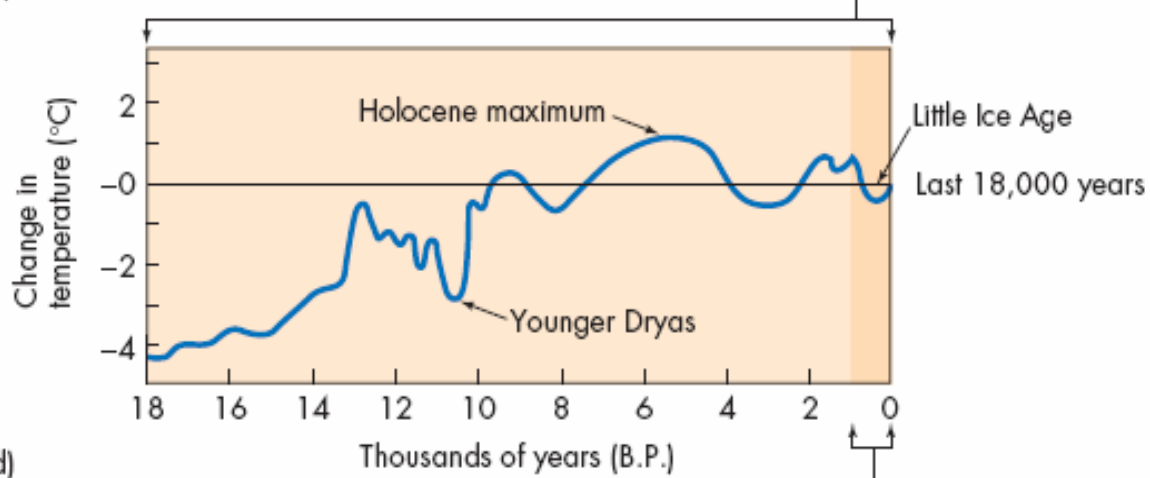
(a)



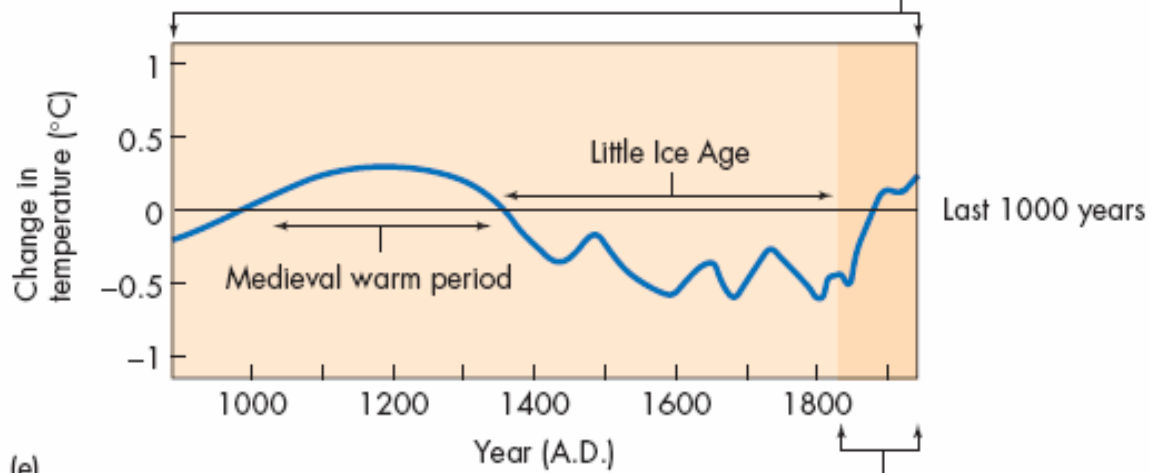
(b)



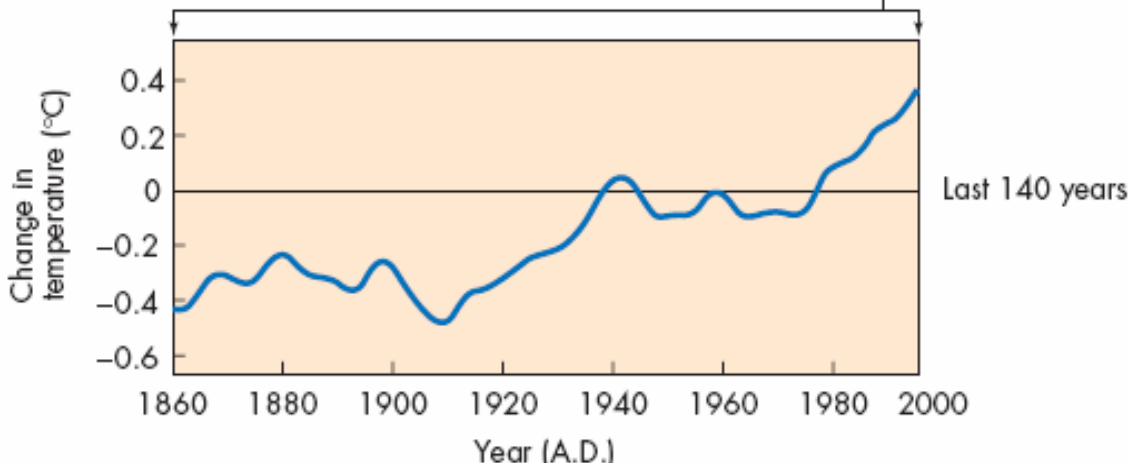
(c)



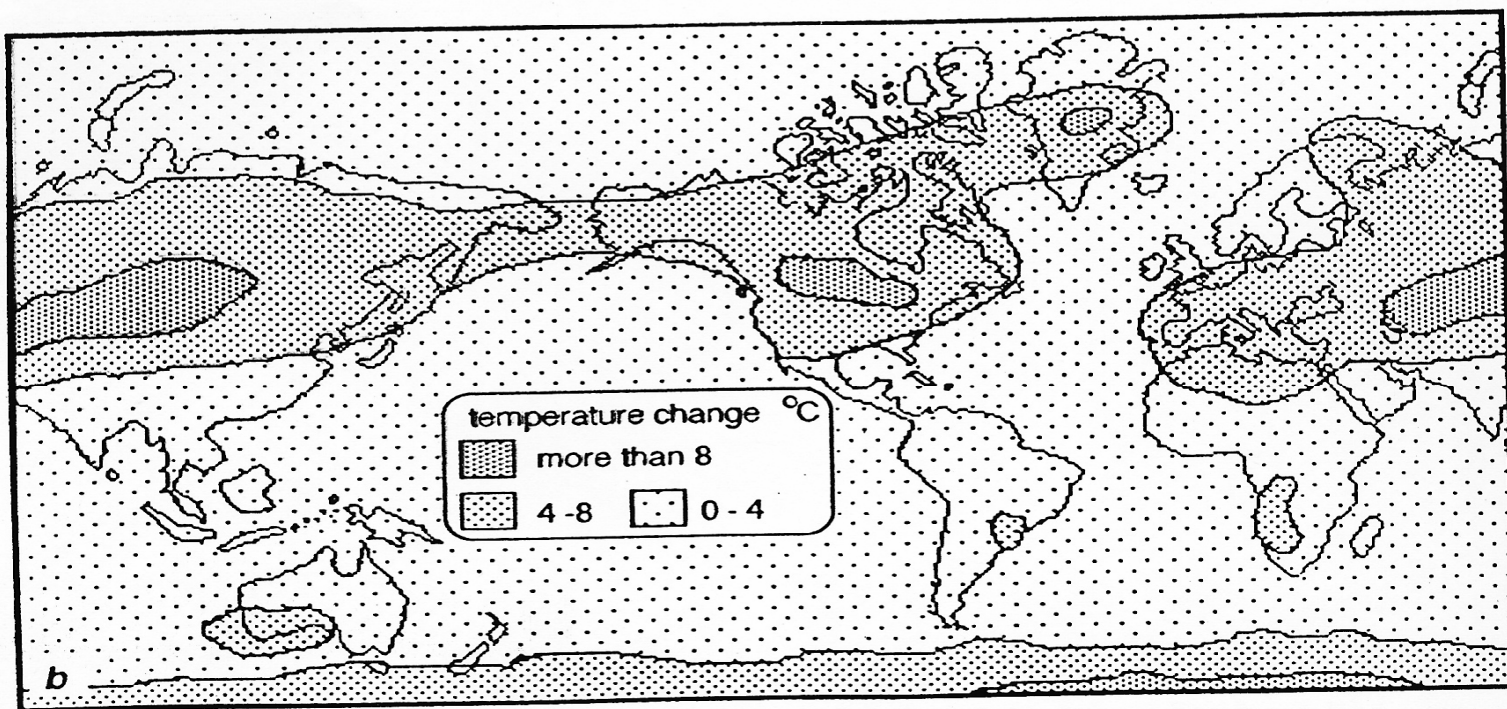
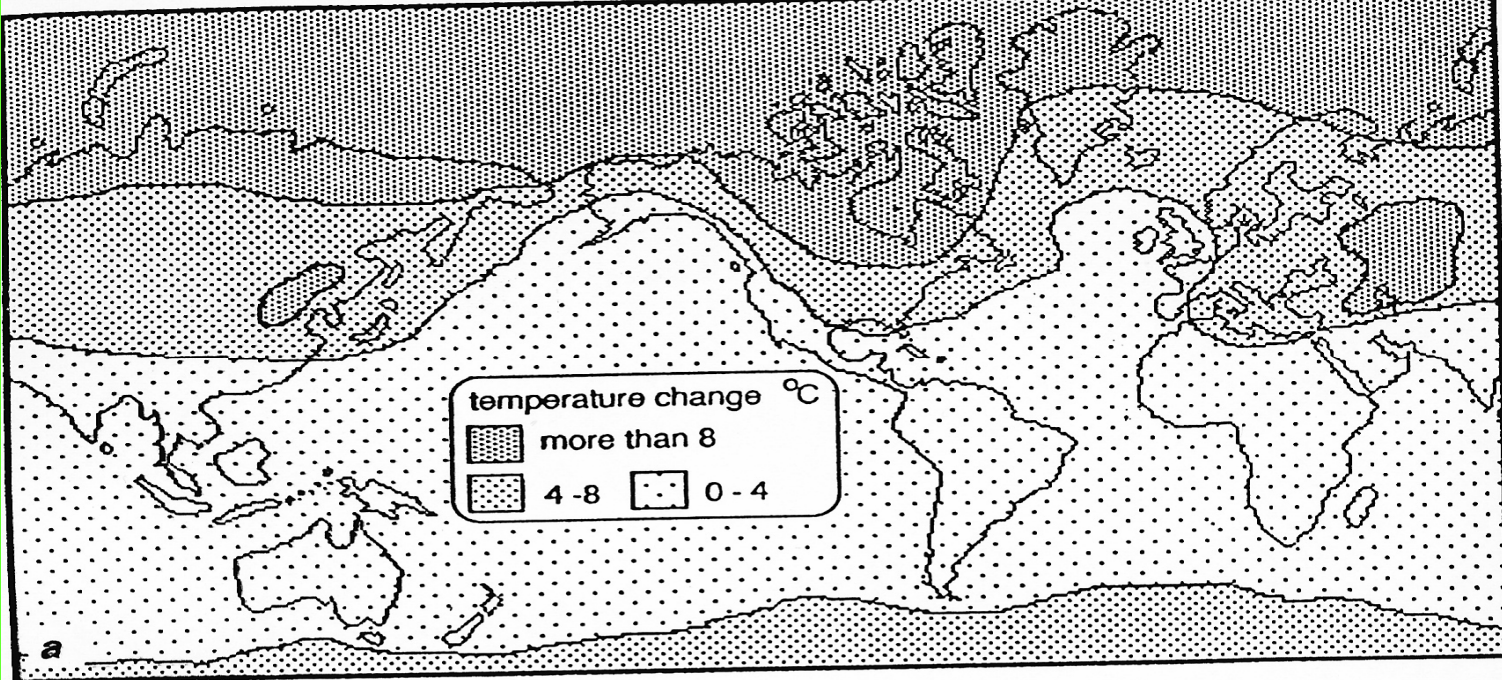
(d)

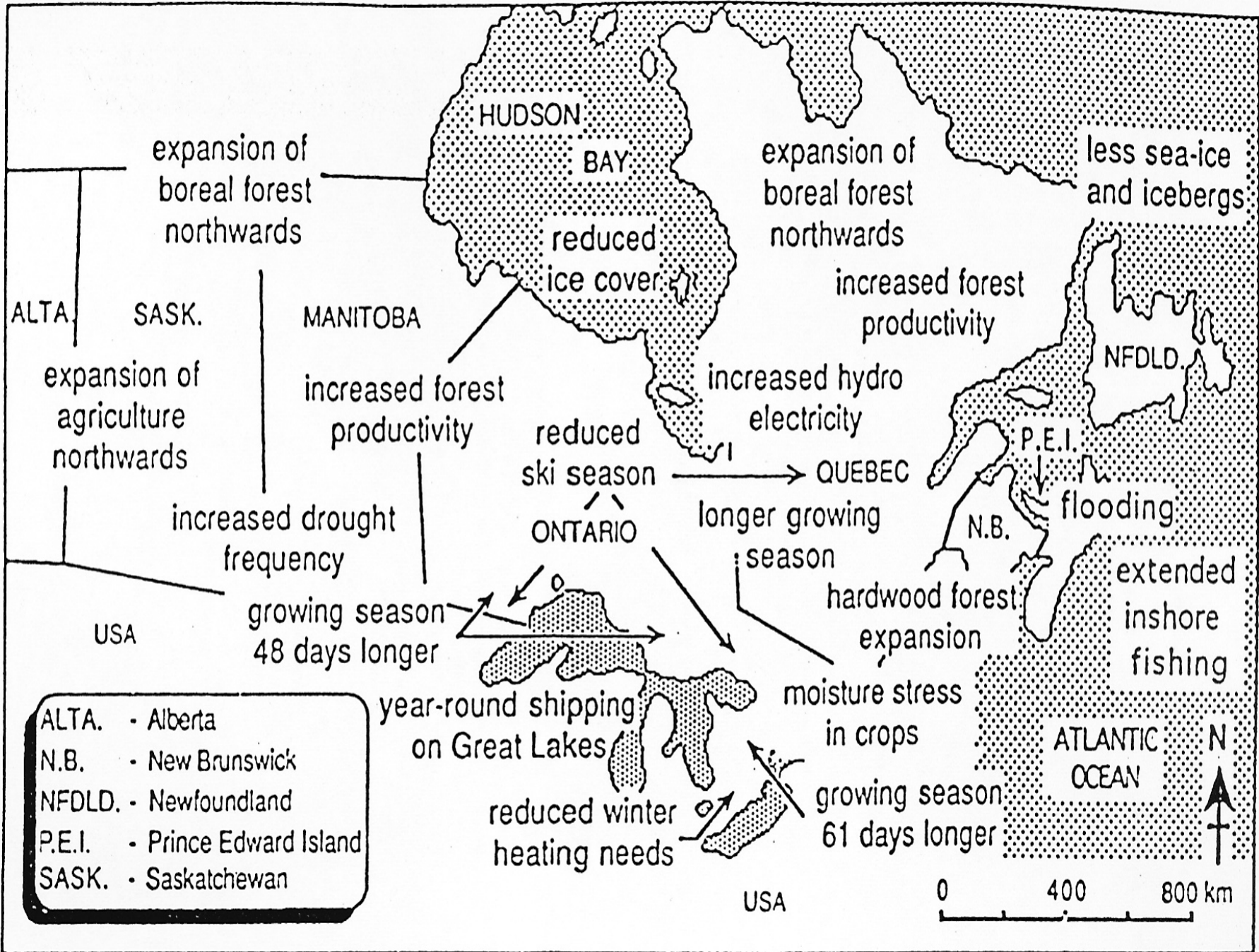


(e)

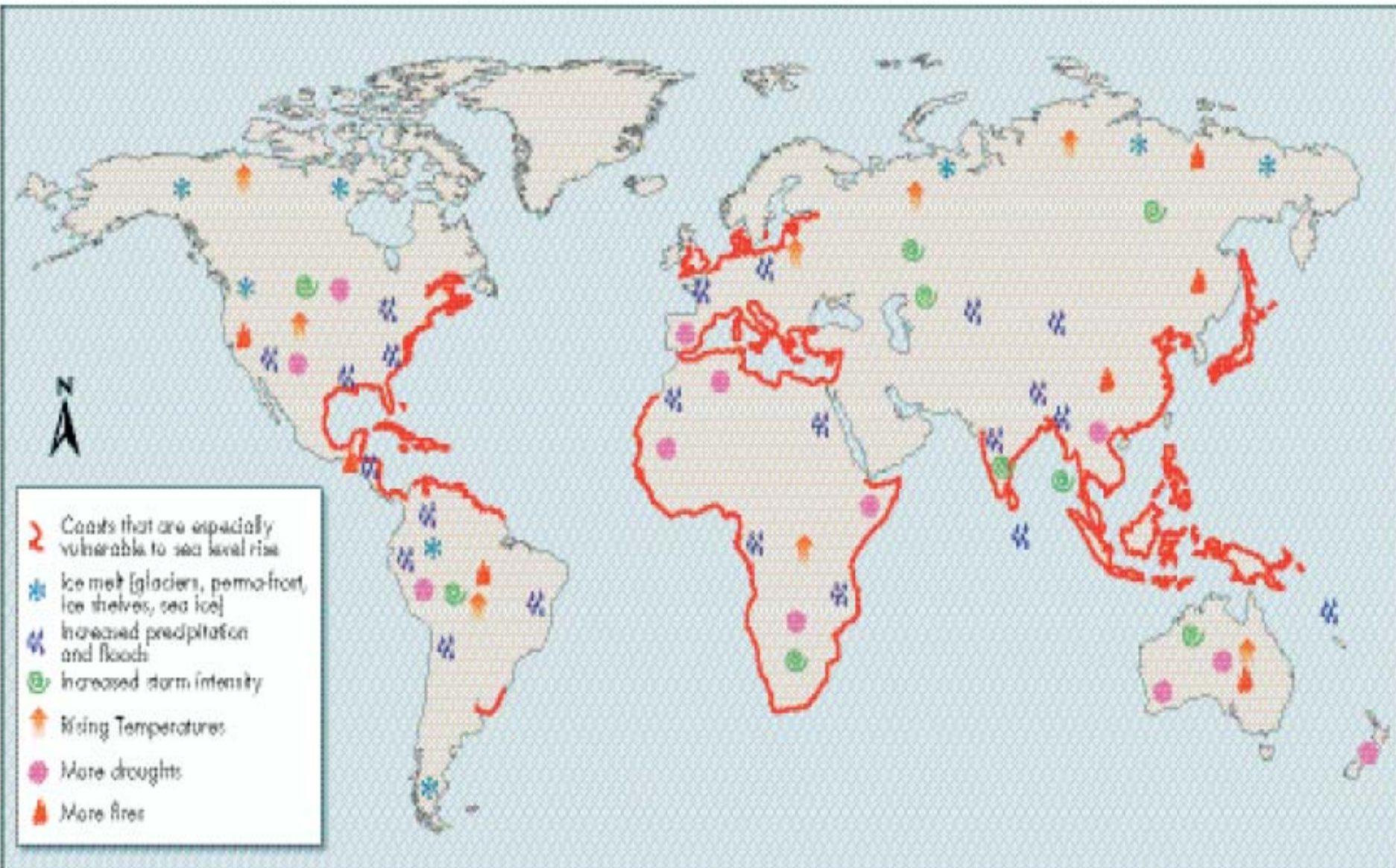


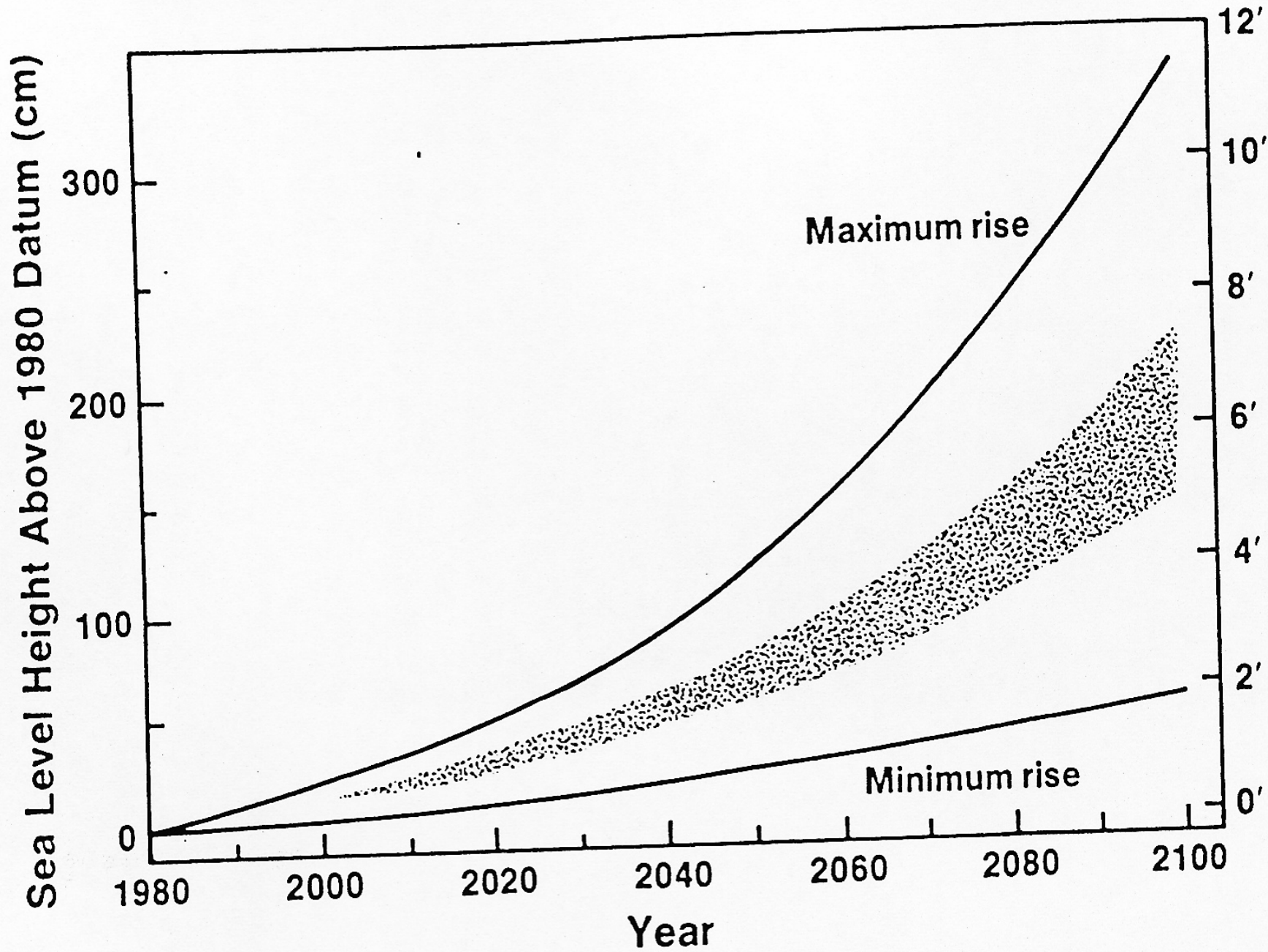
◀ P
 Cha
 for
 (Mod
 Rese
 caps
 Eart
 mate





Predviđeni hazardi povezani sa klimatskim promjenama





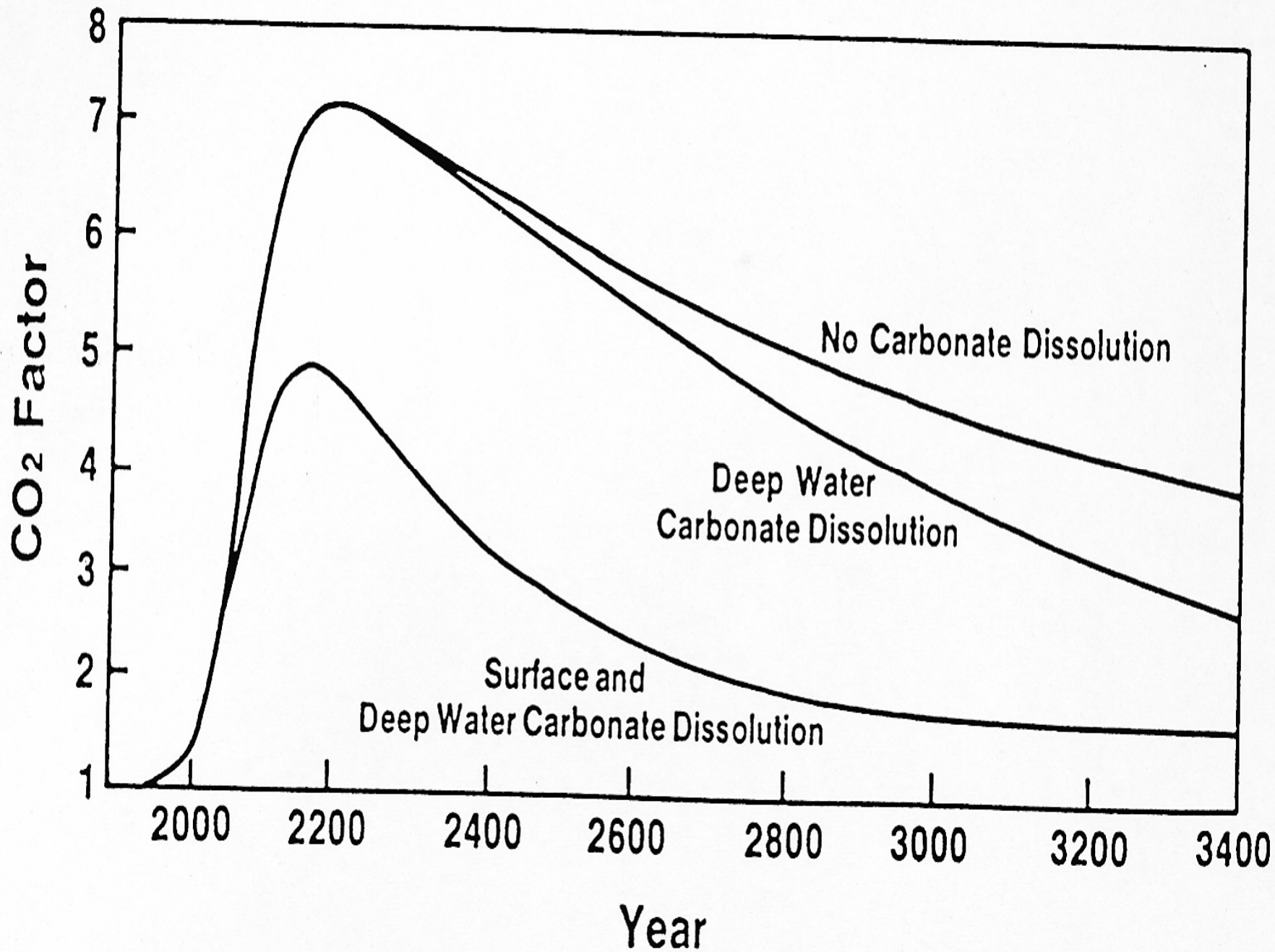


Table SPM-1	20th century changes in the Earth's atmosphere, climate, and biophysical system. ⁴ (continued)
<i>Indicator</i>	<i>Observed Changes</i>
<i>Biological and physical indicators</i>	
Global mean sea level	Increased at an average annual rate of 1 to 2 mm during the 20th century.
Duration of ice cover of rivers and lakes	Decreased by about 2 weeks over the 20th century in mid- and high latitudes of the Northern Hemisphere (<i>very likely</i>).
Arctic sea-ice extent and thickness	Thinned by 40% in recent decades in late summer to early autumn (<i>likely</i>) and decreased in extent by 10–15% since the 1950s in spring and summer.
Non-polar glaciers	Widespread retreat during the 20th century.
Snow cover	Decreased in area by 10% since global observations became available from satellites in the 1960s (<i>very likely</i>).
Permafrost	Thawed, warmed, and degraded in parts of the polar, sub-polar, and mountainous regions.
El Niño events	Became more frequent, persistent, and intense during the last 20 to 30 years compared to the previous 100 years.
Growing season	Lengthened by about 1 to 4 days per decade during the last 40 years in the Northern Hemisphere, especially at higher latitudes.
Plant and animal ranges	Shifted poleward and up in elevation for plants, insects, birds, and fish.
Breeding, flowering, and migration	Earlier plant flowering, earlier bird arrival, earlier dates of breeding season, and earlier emergence of insects in the Northern Hemisphere.
Coral reef bleaching	Increased frequency, especially during El Niño events.
<i>Economic indicators</i>	
Weather-related economic losses	Global inflation-adjusted losses rose an order of magnitude over the last 40 years (see Q2 Figure 2-7). Part of the observed upward trend is linked to socio-economic factors and part is linked to climatic factors.

KISELE KIŠE KAO GLOBALNI PROBLEM

- Jedan od najozbiljnijih okolišnih problema današnjice s kojim se susreću mnoge regije u svijetu je problem **kiselih kiša**.
- Taj generički pojam pokriva niz fenomena, koji uključuju i kiselu smog i kiselu snijeg, svi koji se odnose na atmosfersko taloženje značajnih količina kiselina.
- Fenomen kiselih kiša otkriven je još sredinom 1800-tih u Velikoj Britaniji od Angusa Smitha, ali je ubrzo bio zaboravljen sve do 1950-tih kad se fenomen ponovo afirmira kao ozbiljno okolišni problem.

Kisele kiše ("acid rains") – definicija pH

Prije razmatranja problema kiselih kiša, ukratko ćemo se podsjetiti na način izražavanja kiselosti u funkciji pH. Prema definiciji, pH otopine je negativni logaritam (baze 10) koncentracije vodikovih iona. Drugim riječima:

$$\text{pH} = -\log_{10} \text{H}^+ = \log (1/\text{H}^+) \quad (7-21)$$

Ovdje zagrade označavaju koncentracije u molima po litri (mol/l). Mnogo točnije, H^+ se izražava kao aktivitet vodikovog iona, ali za potrebe izražavanja kiselosti (lužnatosti) može se aktivitet shvatiti da odgovara koncentraciji izraženoj u jedinici mol/l.

Na sličan način možemo prikazati i odnos koji određuje pOH

$$\text{pOH} = -\log_{10} c(\text{OH}^-_{\text{tek}}) \quad (7-22)$$

Treba uočiti da je odnos pH i pOH određen kroz ravnotežu koja prikazuje disocijaciju vode:



gdje je $K = 10^{-14} = c(\text{H}^+) \times c(\text{OH}^-)$, tako da je:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} \quad (7-24)$$

Važno je uočiti da je skala pH (pOH) logaritamska skala, pa nije moguće predstavljati niz vrijednosti pH s aritmetičkom sredinom (iako se može promatrati aritmetička sredina koncentracija H^+).

Otopine koje imaju pH veći od 7 označavaju se kao *bazične* (ili *alkalne*), a one s pH manjim od 7 kao *kisele*. **A kakav je pH prirodnih kiša u odsutnosti zagađivača?**

Environmental Effects

pH Value

Examples

ACIDIC



NEUTRAL

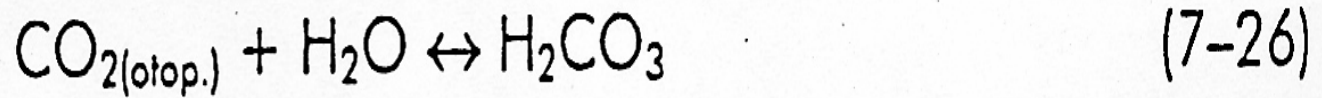
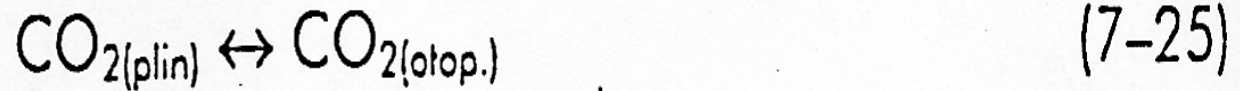


BASIC

	pH = 0	Battery acid
	pH = 1	Sulfuric acid
	pH = 2	Lemon juice, Vinegar
	pH = 3	Orange juice, Soda
All fish die (4.2)	pH = 4	Acid rain (4.2-4.4) Acidic lake (4.5)
Frog eggs, tadpoles, crayfish, and mayflies die (5.5)	pH = 5	Bananas (5.0-5.3) Clean rain (5.6)
Rainbow trout begin to die (6.0)	pH = 6	Healthy lake (6.5) Milk (6.5-6.8)
	pH = 7	Pure water
	pH = 8	Sea water, Eggs
	pH = 9	Baking soda
	pH = 10	Milk of Magnesia
	pH = 11	Ammonia
	pH = 12	Soapy water
	pH = 13	Bleach
	pH = 14	Liquid drain cleaner

pH prirodne kišnice

Čista voda koja ne sadrži otopljene tvari morala bi imati pH 7, u kojem slučaju se označava kao neutralna otopina. Međutim prirodne kiše nisu čista voda, prije svega, kao rezultat otapanja atmosferskog CO_2 do ravnoteže (pravilnije kažemo da je kišnica u ravnoteži s parcijalnim tlakom CO_2 u atmosferi) kišnica je umjereno kisela, s pH oko 5,7. Taj je pH rezultat reakcije CO_2 s H_2O , nastanka H_2CO_3 , koja djelomice disocira dajući vodik i bikarbonatni ion (daljnja disocijacija bikarbonatnog iona u CO_3^{2-} i H^+ zanemariva je u odnosu na promjenu pH kišnice). Dakle:



Ako u izraz za kemijski ravnotežu uvedemo odgovarajuće konstante, uz činjenicu da su koncentracije H^+ i H_2CO_3 jednake, i parcijalni tlak CO_2 (360 ppm), dobiti ćemo,

$$[\text{H}^+] = 2,1 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3 = 10^{-5,67} \text{ mol/dm}^3 \quad (7-28)$$

To je ekvivalentno pH oko 5,7. Kako je parcijalni tlak ugljikovog dioksida u atmosferi na globalnoj skali praktički jednak, za očekivati je da prirodna kišnica ima, u odsutnosti drugih kemijskih reakcija, pH oko 5,7; to znači bila bi slabo kisela.

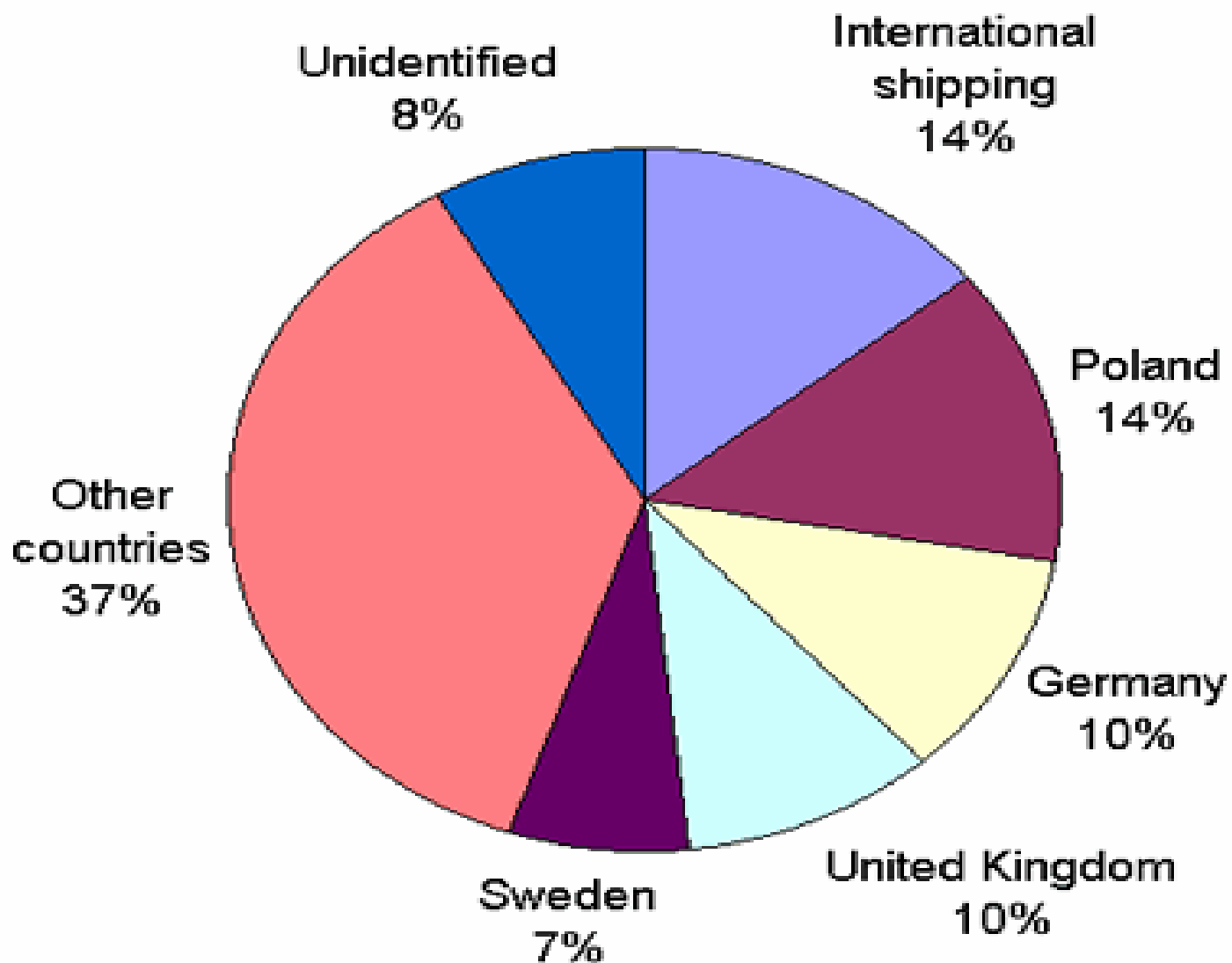
U mnogim slučajevima pH prirodne (što znači nezagađene) kišnice je viši ili niži od 5,7. Prirodne kišnice imaju pH uglavnom niži od 5,7 kao posljedica prisutnosti drugih antropogenih plinova u atmosferi. Kiše koje imaju pH niži od 5,7 nazivaju se **kisele kiše**. Iako sniženje pH kišnice može biti i posljedica prirodnih, uglavnom biogenih procesa (stvaranje H_2SO_4 , primjerice), kada se govori o kiselim kišama prvenstveno se misli na kiše koje imaju niži pH od 5,7 kao posljedica reakcije s drugim kiselim plinovima, osim CO_2 . Najčešći takvi plinovi su SO_2 , NO_2 , NO i rjeđe HCl , koji daju u atmosferu i kišne oblake sumpornu, dušičnu i klorovodičnu kiselinu. Disocijacijom ovih kiselina nastaje vodikov ion i ioni SO_4^{2-} , NO_3^- i Cl^- , prema:



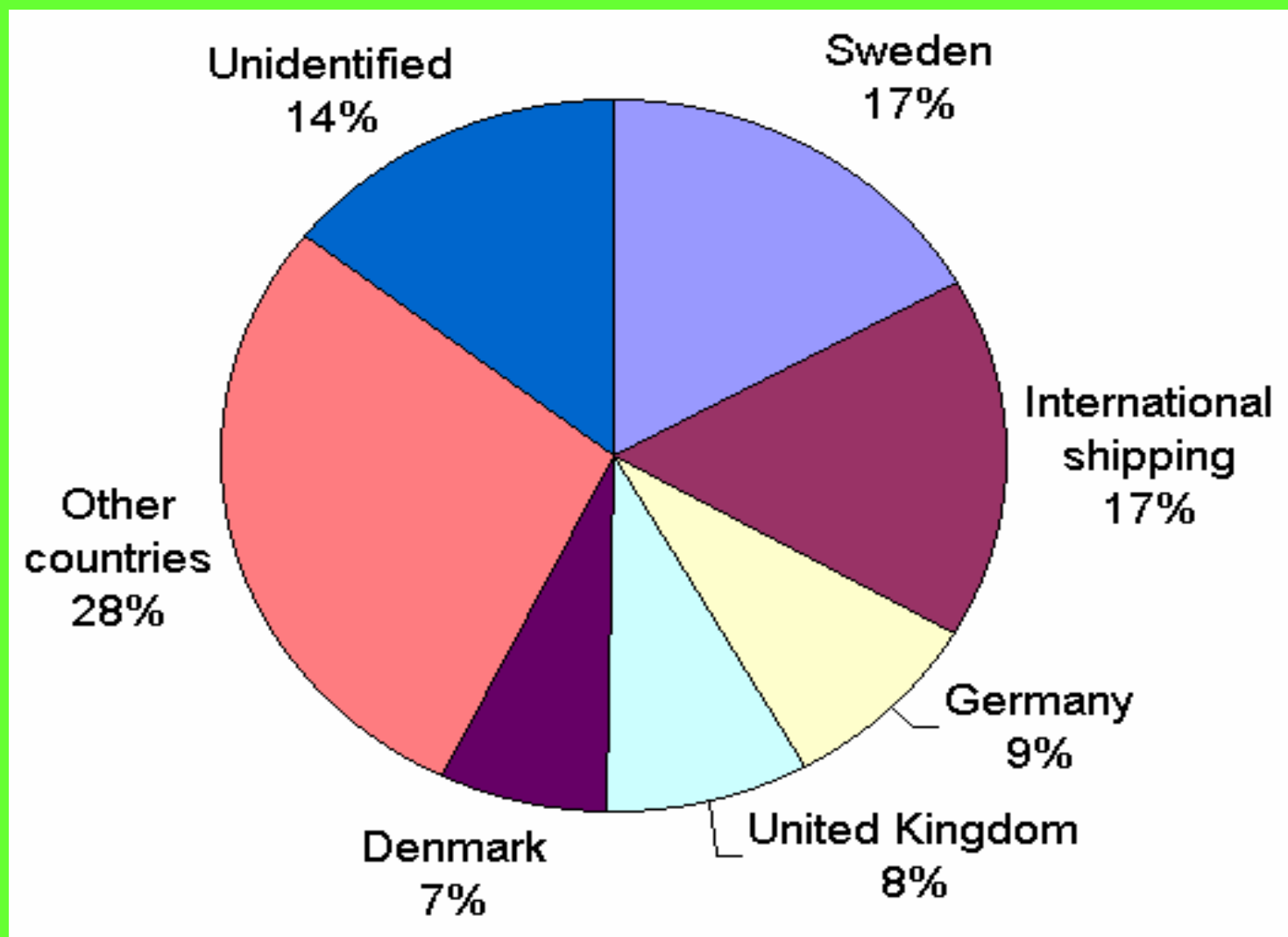
- Dvije predominantne kiseline u kiselim kišama su sumporna kiselina, H_2SO_4 , i dušična kiselina, HNO_3 , obje jake kiseline.
- Općenito govoreći kiselu kiša pada vrlo daleko niz vjetar od izvora primarnih zagađivača, poglavito sumpornog dioksida, SO_2 , i dušikovih oksida, NO_x .
- Jake kiseline nastaju za vrijeme transporta zračnih masa koje sadrže primarne zagađivače.
- Posljedica toga je da kisele kiše ne poštuju granice država jer su posljedica najvećim dijelom prekograničnog onečišćenja.

- Primjerice, najveći dio kiselih kiša koje padaju na području Norveške, Švedske i Nizozemske posljedica su nastanka zagađivača u drugim dijelovima Europe.
- Što više, moderno prepoznavanje kiselih kiša kao globalnog okolišnog problema dolazi od opažanja tog problema u Švedskoj u 1950-tim i 60-tim ali kao posljedica izvora zagađenja koja su bila izvan Švedske.
- Na sljedećoj slici vidi se procjena dijela emisija zagađivača koja dolaze iz različitih zemalja, a odnose se na problem kiselih kiša u Švedskoj.

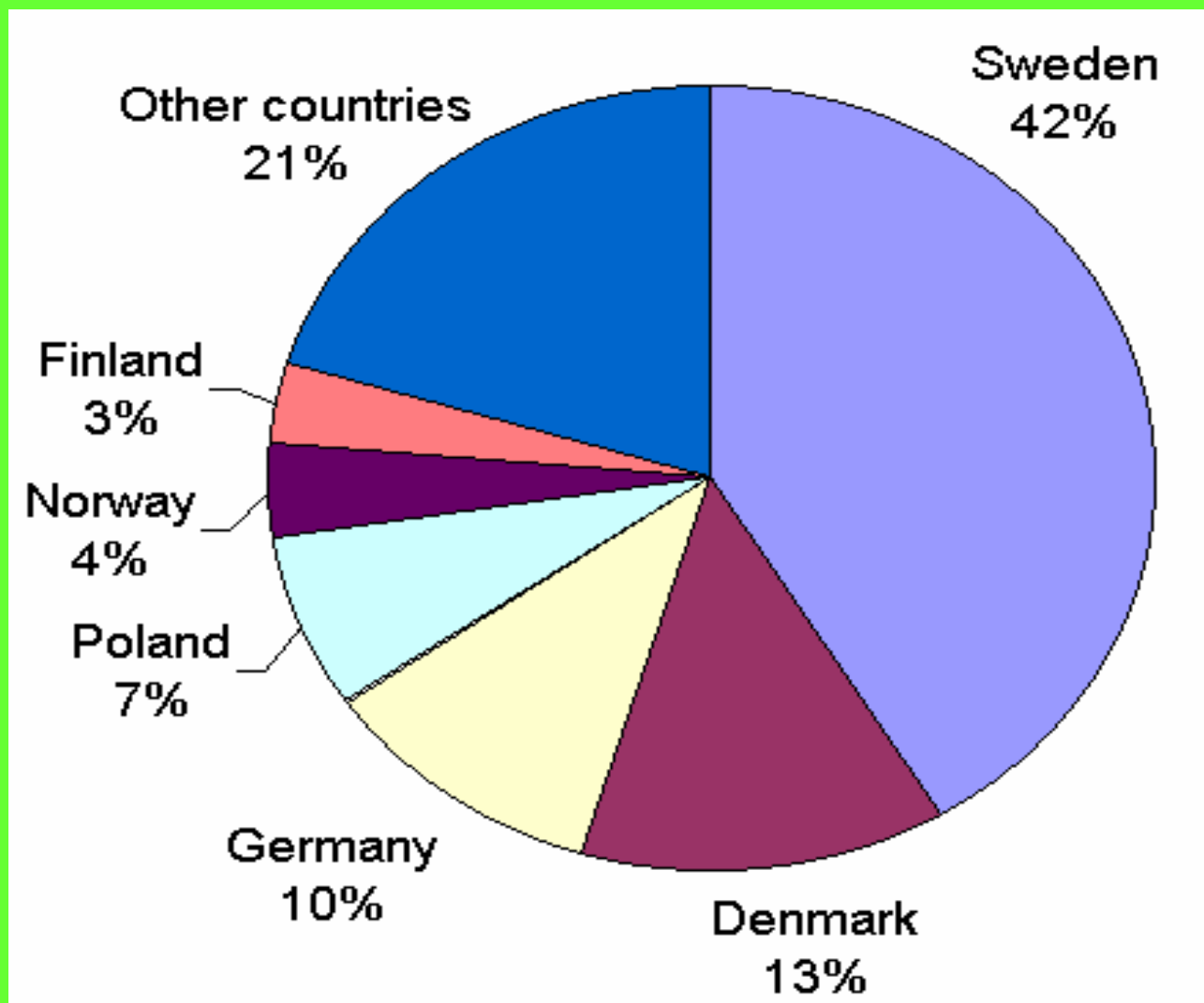
Podrijetlo (izvori) kiselih kiša u Švedskoj

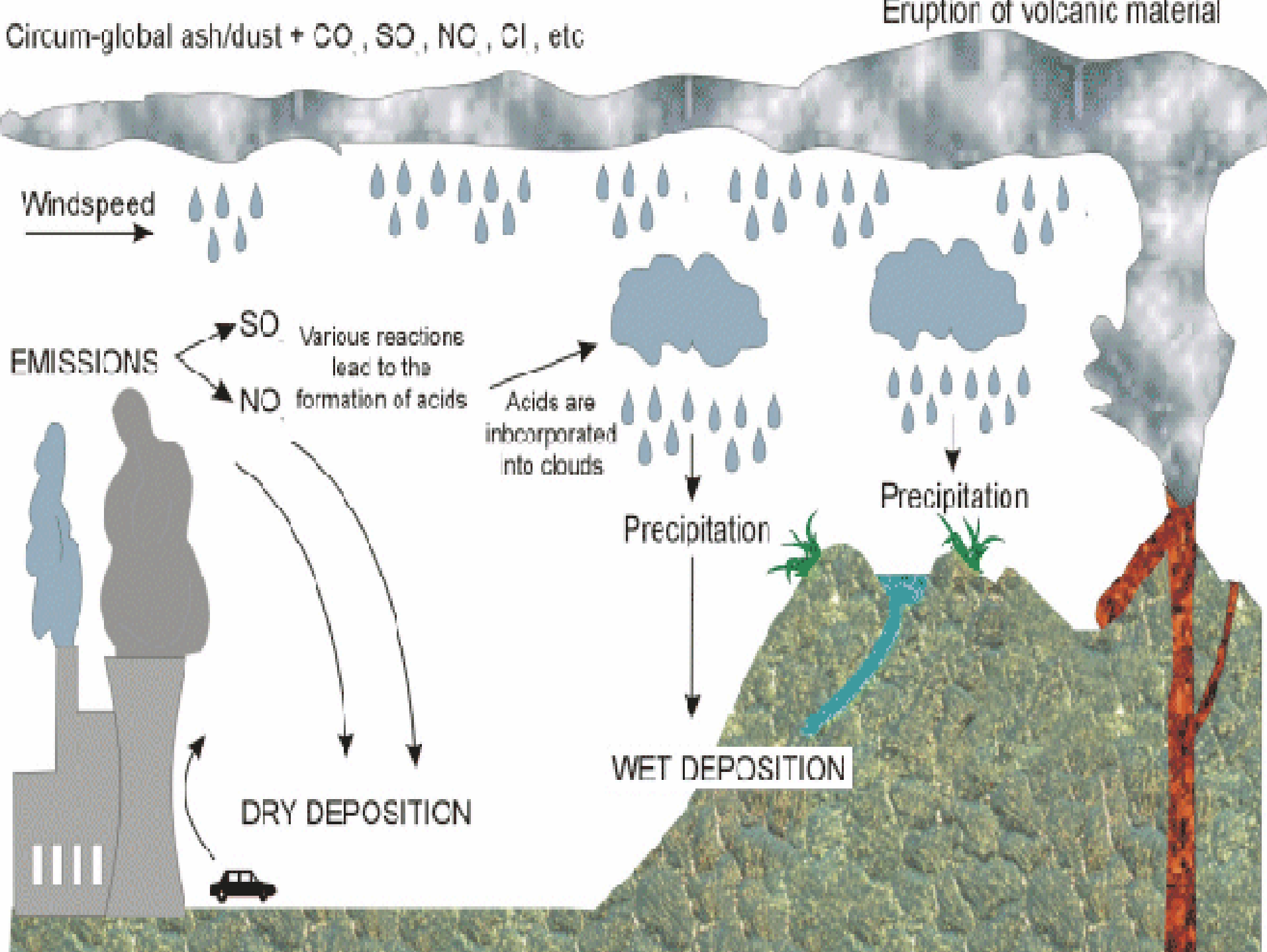


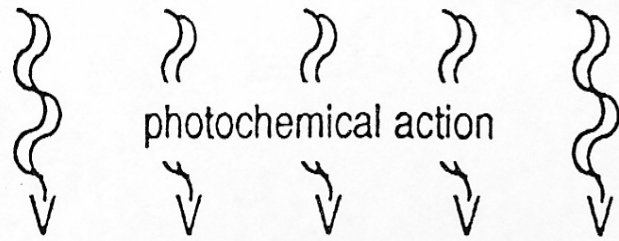
Ukupno taloženje SO₂ iznad Švedske i podrijetla emisija



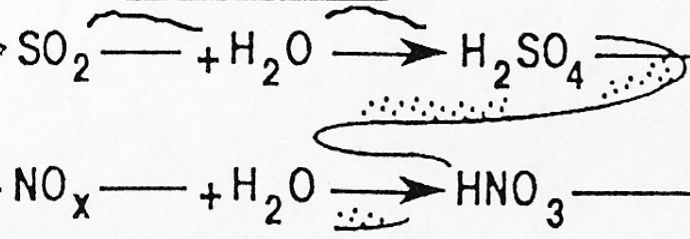
Ukupno taloženje dušikovih oksida, NO_x iznad Švedske i podrijetlo emisija



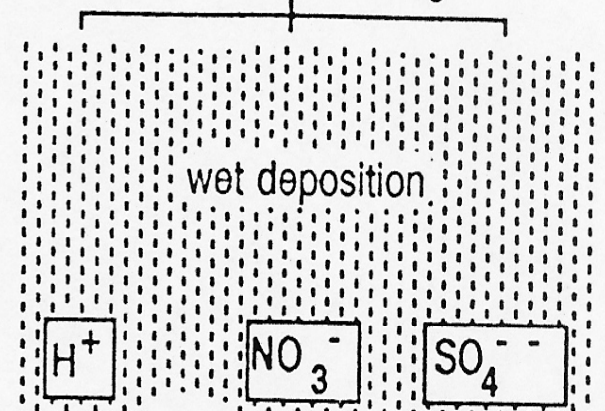
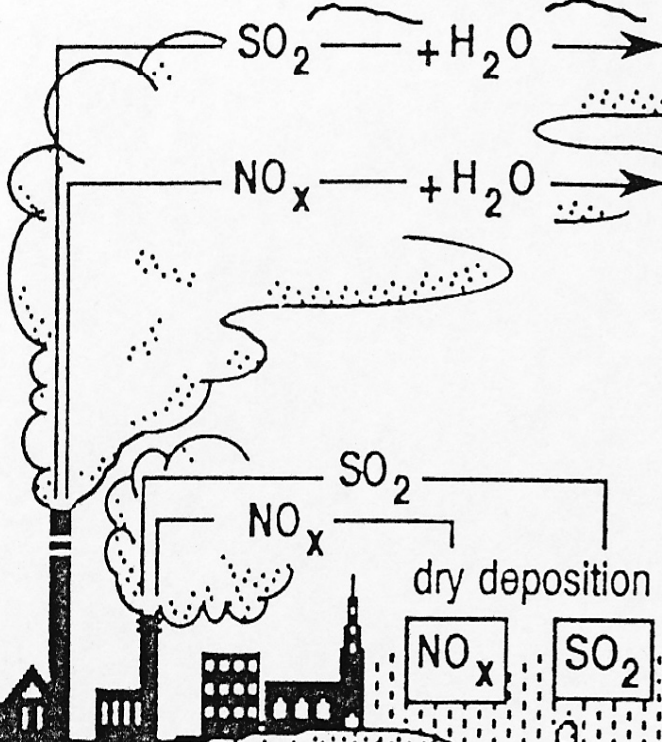
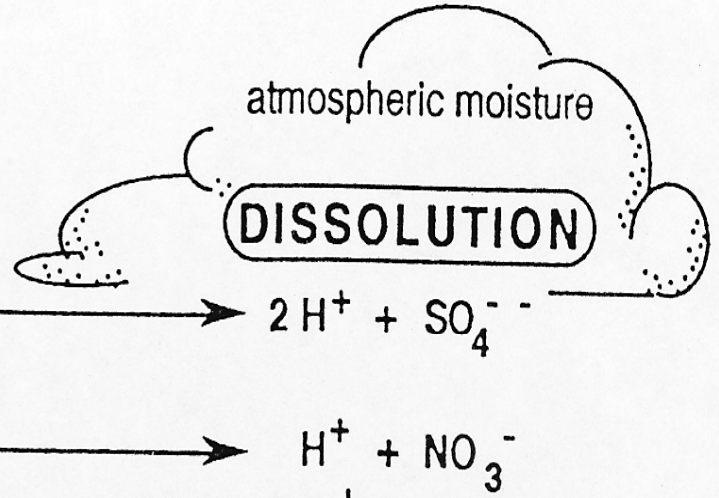




OXIDATION



DISSOLUTION

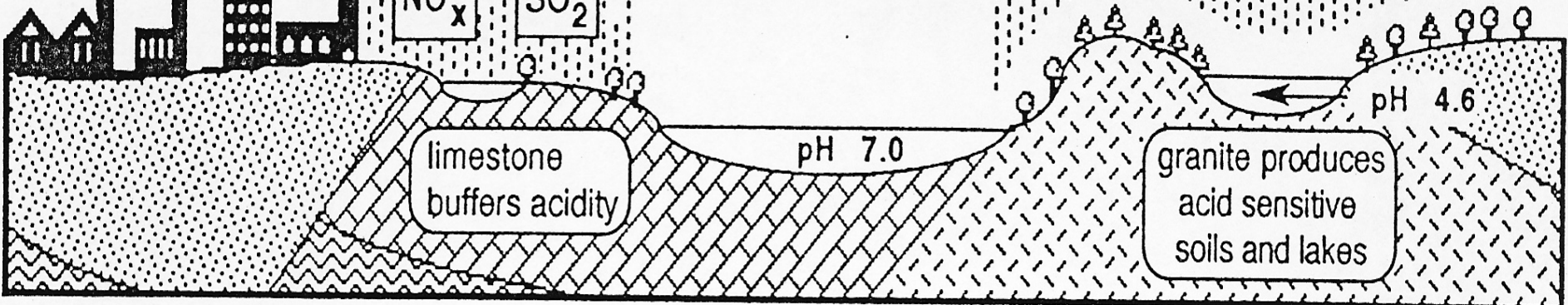


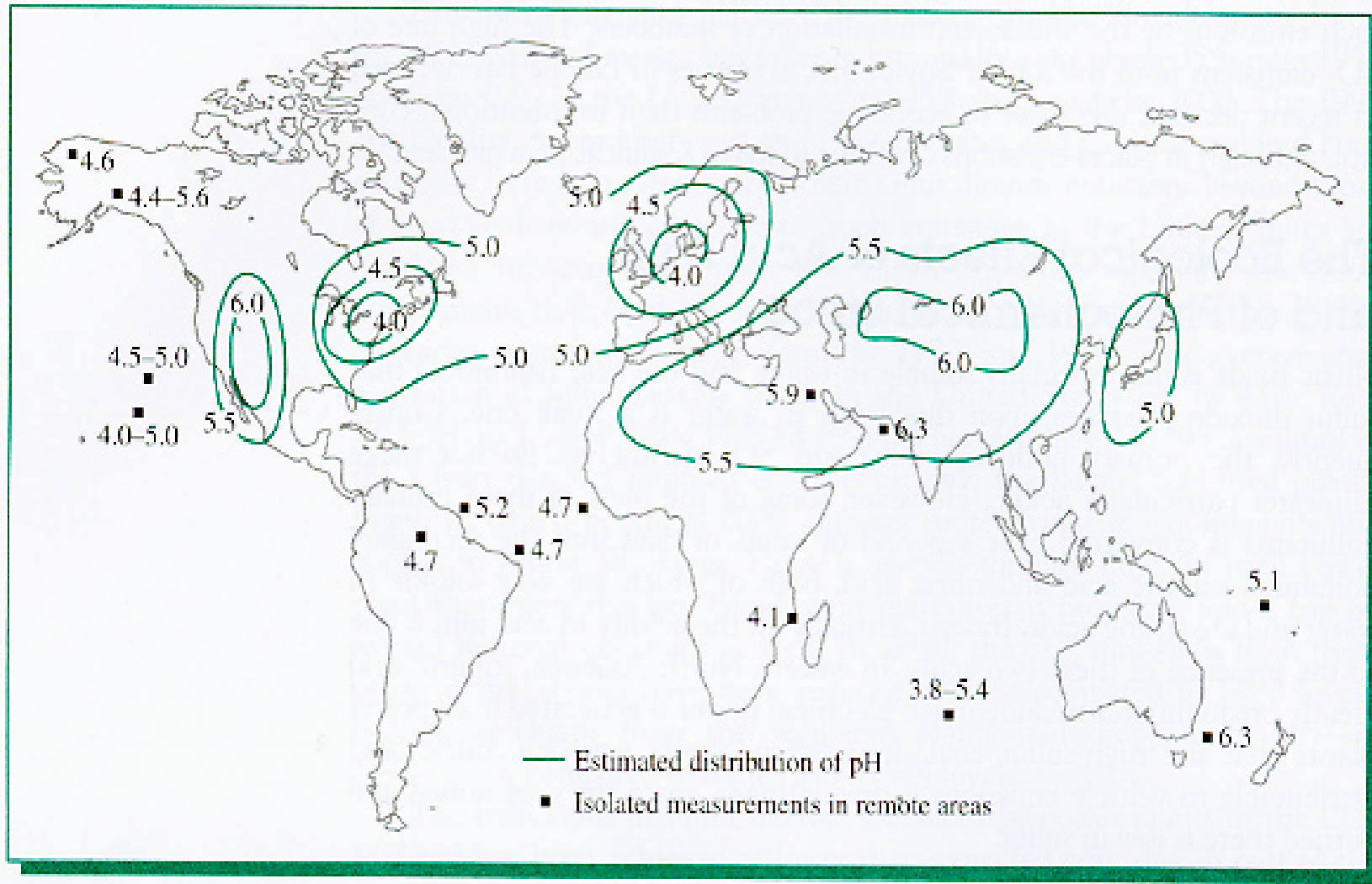
limestone buffers acidity

pH 7.0

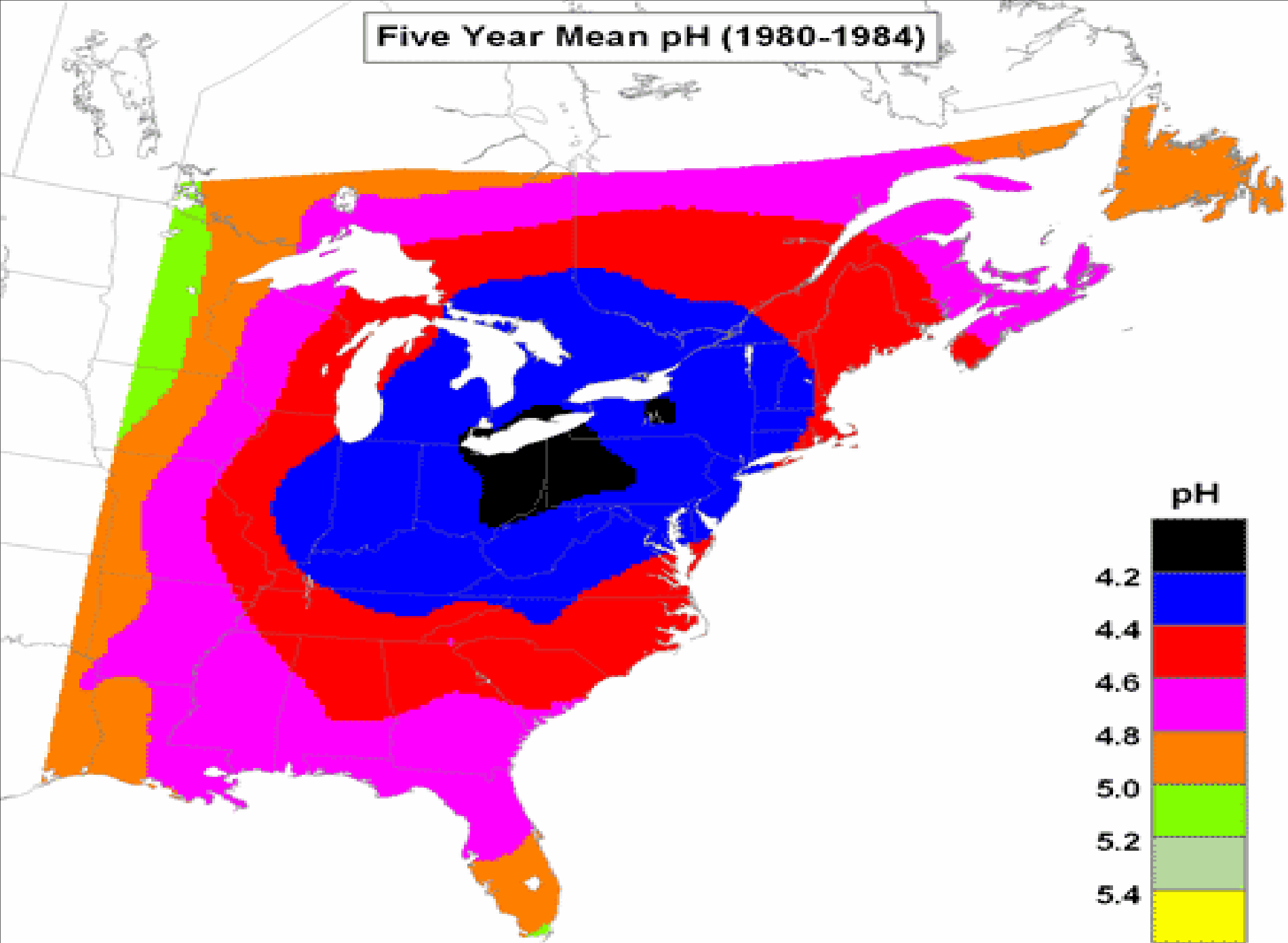
granite produces acid sensitive soils and lakes

pH 4.6

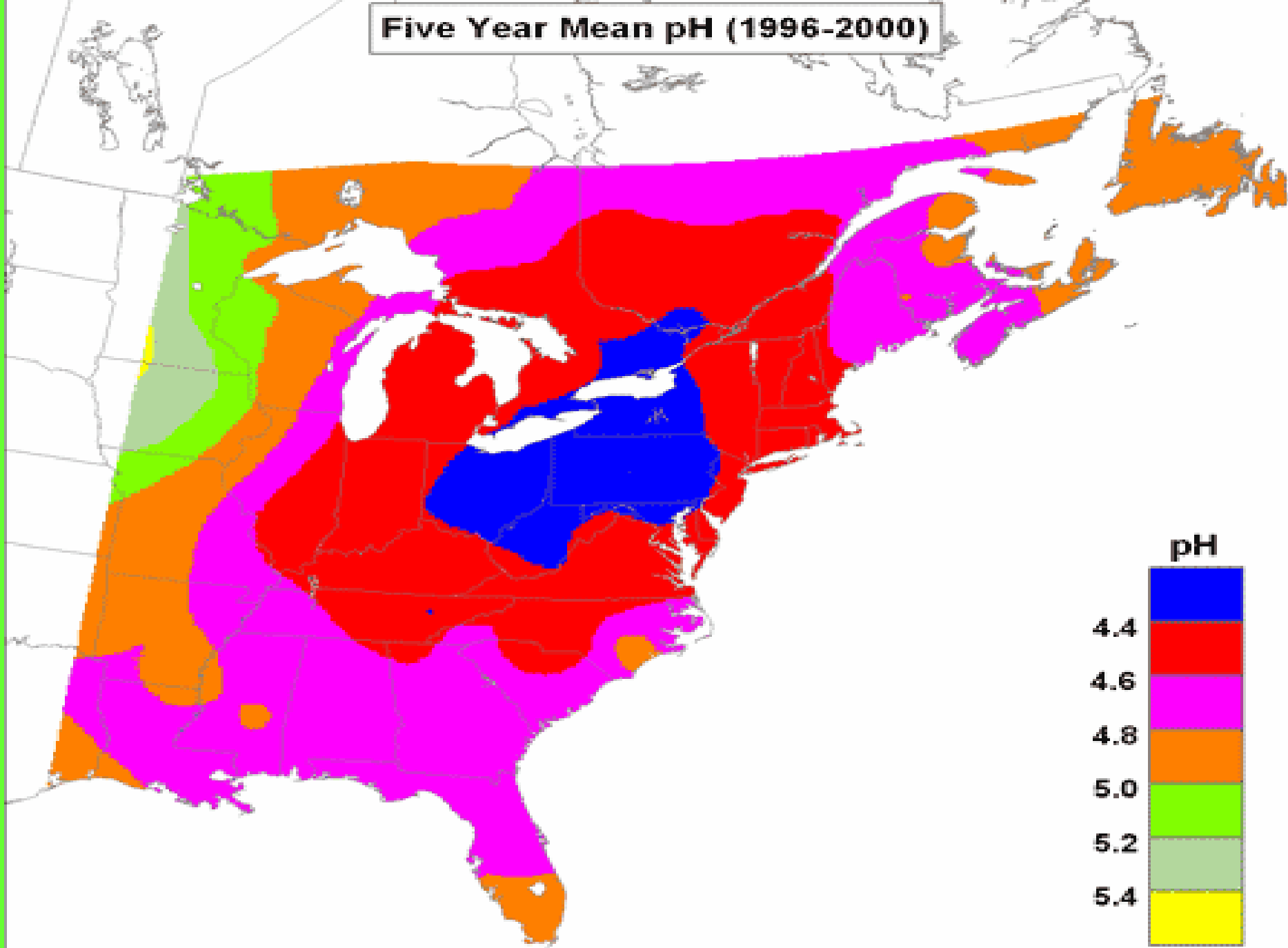




Five Year Mean pH (1980-1984)



Five Year Mean pH (1996-2000)



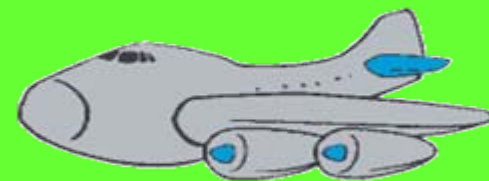
Odakle dolaze kisele
kiše



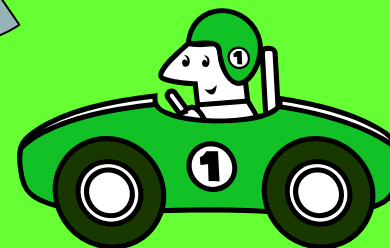
Plinovi
tvornica



Plinovi
iz
aviona



Plinovi
iz
automo
bila



Čak i priroda stvara kisele kiše



Vulkani





Šumski požari



Zbog čega mislite da
su nam kisele kiše
ozbiljan okolišni
problem?



Kisele kiše djeluju na biljke



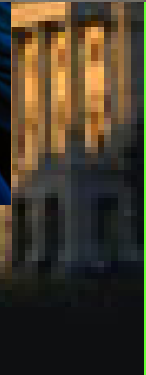


Kisele kiše ubijaju naše
šume



Kisele kiše
djeluju na
životinjski
vodeni
svijet.

Kisele kiše razaraju građevine i kipove



A što možemo mi
učiniti?

- Konvencija o prekograničnom zagađenju zraka na velike udaljenosti (*The Convention on Long-range Transboundary of Air Pollution (LRTAP)*) potpisana je 1979. pod pokroviteljstvom United Nations Economic Commission for Europe (UN-ECE).
- To je bio prvi međunarodni ugovor koji je prepoznao problem kiša povezan sa prekograničnim kretanjem zagađenja zraka, i potrebu za regionalnim rješenjima.
- Zajednička akcija članica Konvencije dala je veliki doprinos smanjenju prekograničnog kretanja zagađivača.
- Konvencija je imala geografski raspon koji se protezao od Ruske federacije na istoku, do Kanade i SAD, na zapadu.

- Dva su protokola ciljana na emisiju sumpora trenutno u domeni Konvencije:

1) *Helsinški Protokol o redukciji emisije sumpora ili njihovih prekograničnih flukseva za najmanje 30% (The 1985 Helsinki Protocol on the Reduction of Sulphur Emissions or their Transboundary Fluxes by at Least 30%)*

- Dvadeset i dvije europske (ECE) zemlje , uključujući Kanadu, članice su tog Protokola.
- U cijelosti su članice reducirale 1980-ti nivo SO₂ emisija za više od 50% do 1993-ciljne godine.

2) *Oslo Protokol iz 1994 o daljnjoj redukciji emisija sumpora (The 1994 Oslo Protocol on Further Reduction of Sulphur Emissions)*

- *Do danas, 23 zemlje, uključujući Kanadu ratificirale su Protokol.*
- Cilj tog protokola je smanjiti područje gdje kisele kiše prelaze kritičnu količinu. Kao rezultat neke zemlje nisu uopće dodatno trebale smanjivati SO₂ emisije , dok su druge te emisije trebale smanjiti do 80% (od razine 1980.).
- Prva ciljna godina Protokola bila je 2000.

- I najzad zadnje o čemu se pregovaralo je **Protokol o smanjenju acidifikacije, eutrofikacije i pripovršinskog izona (Gothenberški Protokol)** (*the Protocol to Abate Acidification, Eutrophication and Ground-level Ozone (the Gothenburg Protocol)*).
- Do danas je 31 zemlja, uključujući Kanadu, potpisala Protokol, a prema odredbama istog potrebno je da ga ratificira 16 zemalja da bi stupio na snagu.
- Taj multi-zagađivački, multi-efektivni protokol postavlja emisijske redukcijske ciljeve za SO_2 , NO_x , i druge zagađivače izvan zahtjeva ranijih protokola, a koji će dalje naznačiti problem kiselih kiša.

Područje u kojima se prelaze kritične vrijednosti acidifikacije za 1980 (gore lijevo), 1990 (gore desno) i 2000 (dolje lijevo), i predviđanje za 2010 (dolje desno) temeljeno na postizanju zahtjeva Gothenburškog Protokola.

