

GEOKEMIJA OKOLIŠA

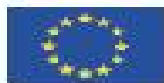


Environment 2010: **Our Future, Our Choice**



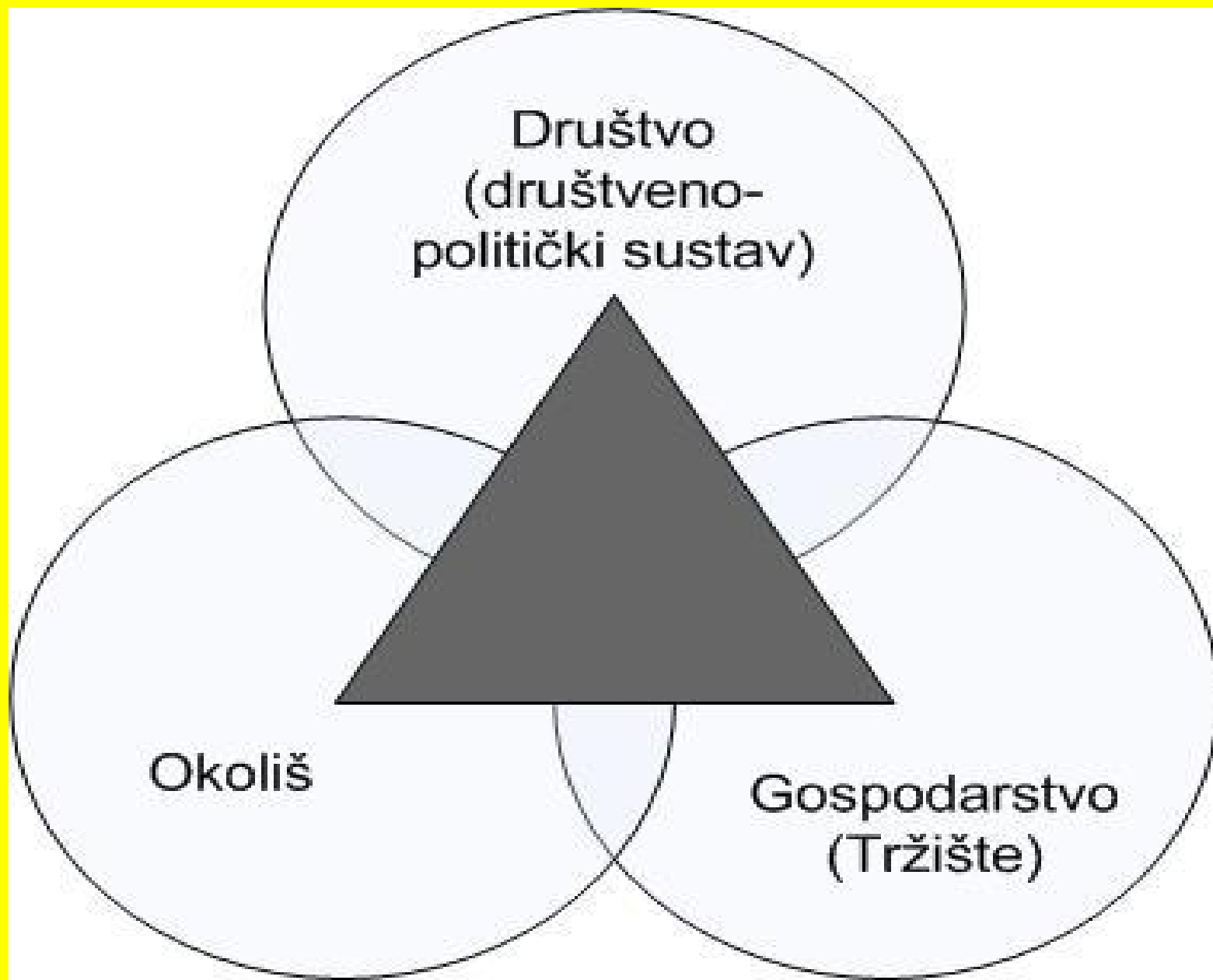
6th EU **Environment** Action Programme

2001-2010



European Commission

Dimenzije održivosti



OKOLIŠ – POJAM DEFINICIJE

- Čini se da je pojam ***“okoliš”***, bezbroj puta ponovljen, jedan vrlo neodređen pojam u svom značenju.
- Još 1982. u jednom francuskom istraživanju grupe pri francuskom Ministarstvu za okoliš, prikupljeno je tijekom jednog ispitivanja više od 750 različitih riječi koje označavaju taj pojam.

- I premda te riječi upućuju na dvije ili tri skupine srodnih značenja, nedavna su istraživanja otkrila u njima proturječne pojmove. Promotrimo li te riječi, uočit ćemo da su vrlo složene.
- **Riječ okoliš upućuje na odnos s prirodom i životne uvjete.**
- Ona obuhvaća:
 - ✓ **znanstvene aspekte** (aspekte prirodnih znanosti – **ekologiju**),
 - ✓ **vjerske, emocionalne, etičke** (**moral okoliša**),
 - ✓ **ekonomske** (prirodne izvore, zagađenje, industriju, tržište, trgovinsku razmjenu),
 - ✓ **političke** i
 - ✓ **društvene aspekte.**

- Pogledamo li odakle proizlazi ta upotreba, nailazimo na jedan isti, temeljni pojam. To je onaj koji su definirali engleski pisci iz 19. st. (Carlisle 1825., Spencer 1855), preuzevši jednu staru francusku riječ.

ENVIRONMENT

- Engleska riječ označava ono što okružuje neki živi organizam.

- Godine 1866. Haeckel govori o vanjskom svijetu koji nas okružuje,

• **umgebende Aussenwelt**

- od koje dolazi njemačka riječ **Umwelt**

- Iste nijanse značenja nalazimo u
✓ španjolskim pojmovima

el medio ambiente

i,
el entorno

✓ talijanskom,

Lambijente

✓ ruskom

okruzajuscaja sreda

- ✓ Francuski jezik je u tom istom značenju dugo upotrebljavao riječ

milieu

a

- ✓ upotrebljava je i dalje s različitim nijansama

- Riječ **environnment**, u vrijeme kad je ponovo uvedena u francuski jezik imala je isto značenje kao i riječ **milieu** ("okolina nekog živog organizma")
- Značenje se međutim ubrzo ograničilo samo na jedan živi organizam, na čovjeka.
- Odatle proizlaze definicije iz brojnih rječnika i Europske ekonomske zajednice (1991) koje utvrđuje prihvaćeno značenje **pojma okoliš** kao " **skupa elemenata koji, svojim složenim vezama, tvore okvir, okolinu i životne uvjete čovjeka i društva**".

- Naglasak je dakle stavljen na čovjeka u središtu svijeta, u najčišćoj zapadnoj ideologiji judeo-kršćanske tradicije s čovjekom odvojenim od ostalog dijela svijeta.
- Također se ustraje na odnosima s onim što ga okružuje, osobito na okolini, bila ona
 - ✓ **ljudska** (obiteljska, društvena, urbana, ruralna, intelektualna, vojna, znanstvena, književna) ili
 - ✓ **geografska** (morska, slatkovodna, laguna, klimatski umjerena, pustinska ili tropska) ili
 - ✓ **“biocenetska”**, određena skupinom usporedivih uvjeta (od kojih je barem jedan izabran kao tipičan) koji djeluju na životinjske i/ili biljne koje žive u relativno stabilnoj ravnoteži.

- Trebalo bi također definirati riječ ***priroda***

u njezina tri glavna značenja

Na prvom mjestu taj pojam označava **skup svojstava i osobina koji određuju jedno biće (ili jednu stvar), ono što je urođeno (priroda dolazi od latinske riječi ***natus***, što znači rođen, na grčkom ***physis***) za razliku od onoga što je stečeno.**

POJMOVNIK

- Prema Zakonu o zaštiti okoliša: “Okoliš je prirodno okruženje: zrak, tlo, voda i more, klima, biljni i životinjski svijet u ukupnosti uzajamnog djelovanja i kulturna baština kao dio okruženja kojeg je stvorio čovjek”

• U dokumentima UN i EU, a Okoliš (eng. *environment*) se definira kao:

Prirodni resursi abiotski i biotski, kao što su to zrak, voda, tlo, fauna i flora i uzajamno djelovanje među tim faktorima;

Svojstva koja tvore dijelove kulturnog nasljeđa; i

Karakteristični aspekti krajolika.

- Potreba za posebnom disciplinom u okviru znanosti u okolišu ("environmental sciences") koja bi mogla odgovoriti na iznimno snažne nove potrebe za definiranjem i promatranjem kompleksnosti ukupnog sustava okoliša ("total environmental systemi'') bila je poticaj razvoju nove znanstvene discipline: **geokemije okoliša** ("environmental geochemistry").

- U osnovi ta bi disciplina pokušala identificirati, definirati i analizirati one fizičke i biotske procese koji utječu na ili su posljedica djelovanja čovjeka. Geokemija okoliša teži kombiniranju pristupa drugih disciplina, kao što su to geologija, biologija, pedologija, i klimatologija u jedan zajednički pristup koji bi nastojao prije svega izbjeći umjetnu podjelu okoliša na pojedinačne i odvojene cjeline
- ("compartments")
- (Olivers and Manners, 1972)

- Riječ **“ekologija”**

(Ecology, Ökologie, ecologia) može djelovati kao da ima neodređeno značenje, osobito njena izvedenica, pridjev **“ekološki”**

- **Ekologija** (grčki **“oikos”** = dom, kuća, nastamba, obitavalište, stanište ili domaćinstvo i **“logos”** = znanje, govor ili smisao) jest znanost o domaćinstvu prirode, o međusobnim utjecajima žive i nežive prirode, o ovisnosti živih bića i njihove životne sredine.

- U tom ju je smislu prvi put spomenuo njemački biolog Ernst Haeckel 1866..
- U drugom dijelu njegove knjige ***“Generelle Morphologie der Organismen”***, na stranici 286. naći ćemo sljedeću definiciju:

“Pod ekologijom podrazumijevamo cjelokupnu znanost o odnosima organizma prema vanjskom svijetu, u koji u širem smislu ubrajamo sve egzistencijalne uvjete. Oni su djelomice organske, djelomice anorganske prirode”

- U svom kasnijem dijelu “Natürliche Schöpfungsgeschichte” (Berlin 1875., str. 645) razumijeva pod ekologijom

“vrlo raznolike i isprepletene odnose organizama prema okolišu, prema organskim i anorganskim životnim uvjetima; takozvanu ekonomiju prirode, uzajamne odnose svih organizama, koji žive zajedno na jednom te istom staništu”.

- Kako se danas termin **ekologija** upotrebljava u mnogo širem smislu, i to u smislu vrlo opsežnog strukovnog područja, mogli bismo potkrijepiti aktualnost ove definicije s nekoliko izvadaka iz poznatijih udžbenika, rječnika ili enciklopedija.

- ***“..ecology is defined as the study of the relation of organisms to their environment, or the science of the interrelations between living organisms and their environment. Study of the structure and function of nature”***

***(E.P. Odum : Fundamentals of Ecology, 3th ed.,
Saunders Co., Philadelphia 1971)***

- ***“...ecology – the branch of biology that deals with the relations between living organisms and their environment; the complex of relations between living organisms and its environment; in the sociology: the study of the relationship and adjustment of human groups to their geographical and social environment.***
- ***(Webster's New World Dictionary, New York, 1988)***

- ***“Ecology, also called bioecology, bionomics, or environmental biology, study of the relationships between organisms and all the factors, including other organisms, that make up the environment. Ecology considers organisms at the levels of individuals, populations and communities”***
- ***(The New Encyclopedia Britannica, Chicago, London, Toronto, 1986)***

- **Autoekologija** je znanstvena disciplina koja proučava odnos između nekog pojedinačnog organizma ili pojedinačne biološke vrste i njenog okoliša.

- **Ekosustav** je termin koji je prvi put uveden od engleskog ekologa A.G. Tansleya 1935. i označavao je zajednicu međuovisnih organizama i fizičkog okoliša u kojem taj okoliš obitava.
- Iako koncept ekosustava nije nužno hijerarhijski, on ipak može biti primjenjiv na raznim skalama, od mikroskopskih do cijele Zemlje. Pojedinačni organizam reagira s drugim organizmima i svojim okolišem u nizu međuodnosa koji su omogućeni transferom materije i energije unutar i među sustavima.
- Međuodnosi su dinamični i jednostavno reagiraju na promjene bez mijenjanja bazičnih karakteristika ekosustava.

- **Ekosustav** je bilo koja prostorna ili organizacijska jedinica koja uključuje žive organizme i nežive tvari koja djeluju jedni na druge proizvodeći izmjenu materijala između živih i neživih dijelova u sustavu.
(Southwick, 1976)
- **EKOSUSTAV** je dio okoliš a potreban za održavanje života i životnih zajednica. Često se izraz upotrebljava u obliku globalni ekosustav, čime se misli na cjelokupnost života na Zemlji.

- **Ekoton** označava prijelaznu zonu između dva ekosustava.
- Iako se taj pojam najlakše uočava kad se mijenja vegetacija, on uključuje i druge organizme različitih zajednica.
- Prijelazne zone mogu biti široke više kilometara i uključuju karakteristike dva ekosustava

- Temeljno pitanje ekologije je : **Koja biljna vrsta i zašto (u kojim uvjetima okoliša) živi u nekom ekosustavu?**
- Osnovna razlika između ekologije i geokemije okoliša je u prilazu problemu i prostornoj definiciji problema: Ekološke se studije redovito odnose na specifične ekosustave, dok se geokemija okoliša odnosi na ukupnost okoliša koji obično uključuje više različitih ekosustava.
- Druga je bitna razlika koncepcijska i

- No ekologija se često pogrešno izjednačava sa pojmom zaštite okoliša, pa se termin ekološki vrlo često može čuti u izmijenjenom smislu u svakodnevnom govoru.
- Primjerice, često se govori o “ekološkim proizvodima”, “ekološkoj hrani”, “ekološkoj svijesti”, “ekološkim udrugama” kada se zapravo žele istaknuti različita nastojanja za očuvanjem okoliša.

- Mnogi ekolozi naglašavaju važnost zaštite okoliša i aktivno u njoj sudjeluju, što proističe iz njihovih istraživanja, ***no pogrešno je politiku, tehničke mjere i nastojanja za očuvanjem prirodnog i zdravog okoliša poistovjećivati s ekologijom.***

PRIHVATNI KAPACITET

- PRIHVATNI KAPACITET (*Carrying capacity* ili *Environmental capacity*) je mjera sposobnosti ekosustava koliko djelatnosti, koliko iskorištavanja resursa, i koliko otpada može prihvatiti bez trajne štete po njega, po ljudski zdravlje, a bez degradacije i smanjenja njegovih prirodnih i estetskih vrijednosti.
- U Zakonu o zaštiti okoliša za ovaj pojam imamo izraz ekološka stabilnost (sposobnost okoliša da prihvati promjene prouzročene vanjskim utjecajem i da zadrži svoja prirodna svojstva).

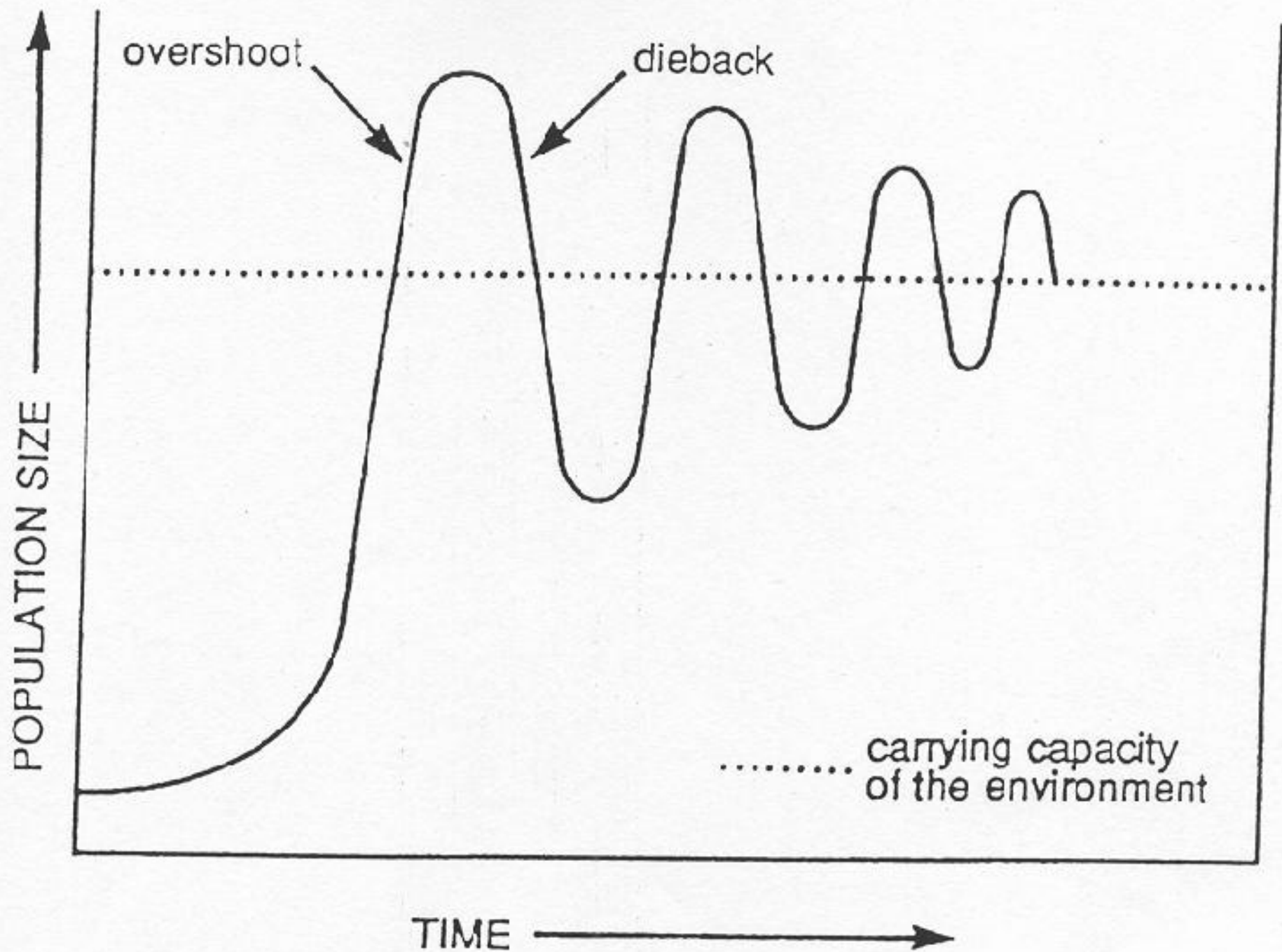
- U Zakonu o zaštiti okoliša za ovaj pojam imamo izraz **ekološka stabilnost** (sposobnost okoliša da prihvati promjene prouzročene vanjskim utjecajem i da zadrži svoja prirodna svojstva).

- **ODRŽIVOST** je pojam koji označava stupanj intenziteta neke djelatnosti kojim se ne prelazi preko granice kapaciteta i
- prihvata okoliša, tj. održivost znači živjeti unutar prihvatno kapaciteta ekosustava.

Carrying capacity

- *Carrying capacity* - maksimalni broj organizama koji mogu biti podržani od određenog okoliša. Ako broj organizama pređe taj broj dolazi do određenih poremećaja u okolišu. Iako je to u osnovi ekološki koncept može se primijeniti i u socioekonomskom smislu kada označava broj ljudi ili maksimuma njihove aktivnosti koja može biti podržana bez štetnog utjecaja na okoliš. Kada se taj pojam odnosi na prirodne uvjete on predstavlja teorijsko stanje ravnoteže.

- Iako je koncept carrying capacity originalno utvrđen za nivo ekosustava može se uz ograničenja primijeniti i za Zemlju kao cjelinu gdje su parametri ukupni raspoloživi Zemljini resursi i broj stanovnika. .



- "Hamburger connection" označava vezu koja postoji između uništavanja šuma u ekvatorijalnim područjima i proizvodnje hrane u razvijenim zemljama. Originalno se taj pojam veže za deforestaciju, krčenje šuma u središnjoj Americi i stvaranje pašnjaka za goveda vlasnika velikih lanaca brze hrane u SAD.
- Direktna šteta za okoliš deforestacije je gubitak pohranilišta za ugljikov dioksid i porast metana kao nus

- **Sinergizam** - uvjeti u kojima dvije supstance djeluju na način da je njihov kombinirani efekt veći od su me dva odvojena efekta.

Feedback mehanizmi

Feedback se odnosi na sposobnost sustava da izmijeni prethodne veze u lancu međupovezanosti tako da se inicijalna promjena u sustavu pojačava (pozitivni feedback) ili suspreže odnosno smanjuje (negativni feedback). Do feedbacka dolazi kada promjena u jednom elementu sustava proizvodi niz (sekvenciju) promjena u drugim elementima sustava.

Pozitivni feedback se javlja kada feedback služi da dalje promijeni neki element sustava koji je prethodno već bio promijenjen i to u istom smjeru. On pojačava početnu promjenu unutar sustava, a koja je bila potaknuta eksternim čimbenicima, tako da promjene postaju sve veće. On teži razoraranju bilo koje stabilnosti koja je postojala unutar sustava. Srećom pozitivni feedbackovi, koji pojačavaju promjene, u prirodnim geokemijskim sustavima, relativno su rijetki.

Negativni feedback potiče suprotne promjene, suspreže i smanjuje promjene u sustavu potaknute vanjskim čimbenicima. Takav mehanizam služi da održi i regulira stabilnost sustava samoregulacijom (znano i kao homeostaza). Većina otvorenih prirodnih sustava regulirani su tim mehanizmom.

Iako je feedback mehanizam prije svega pojam vezan uz geokemiju okoliša on, kao temeljni princip regulacije i promjene sustava, je i dio općih geokemijskih principa, pa će u poglavljima koja slijede često biti spominjani primjeri djelovanja feedbacka..

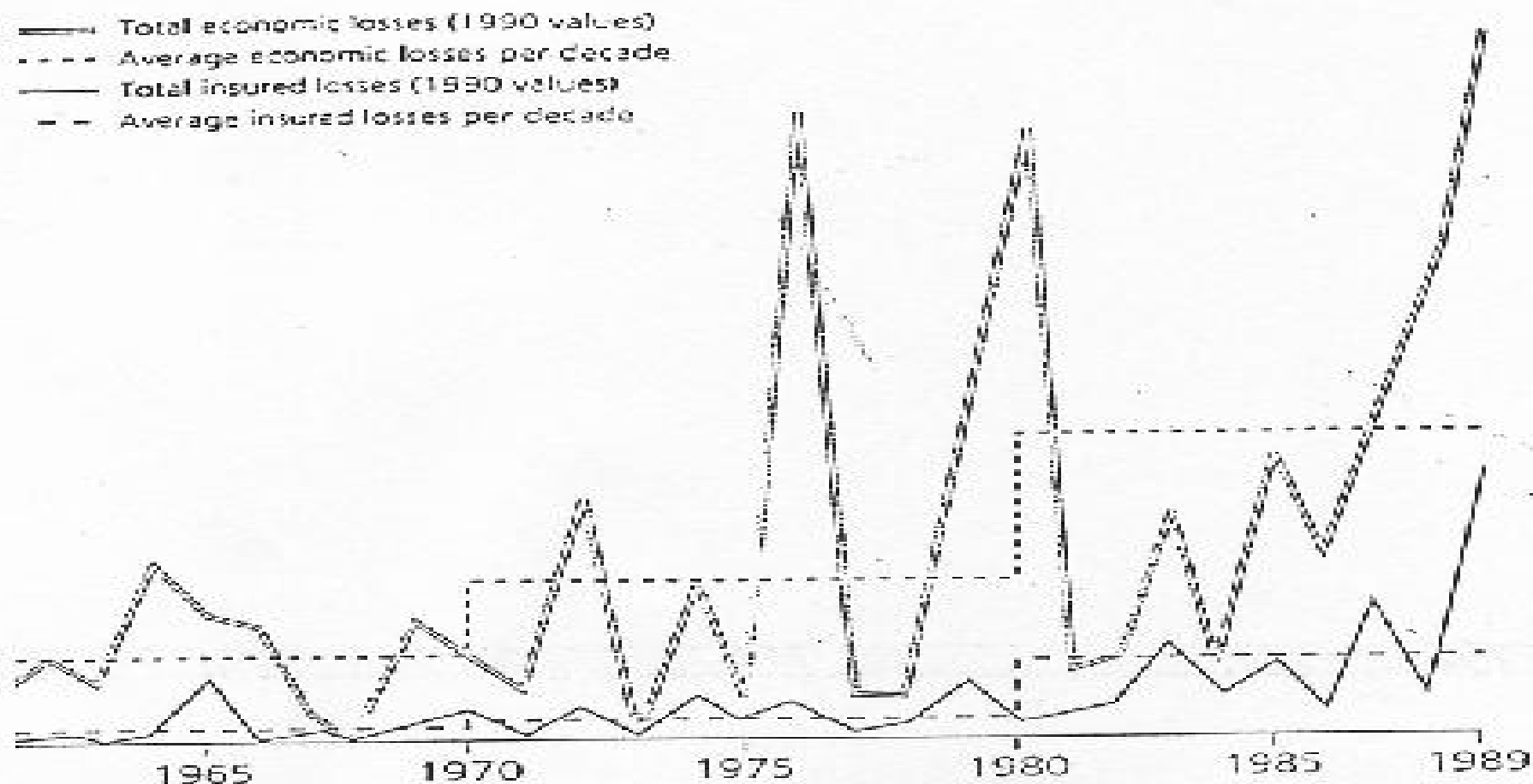
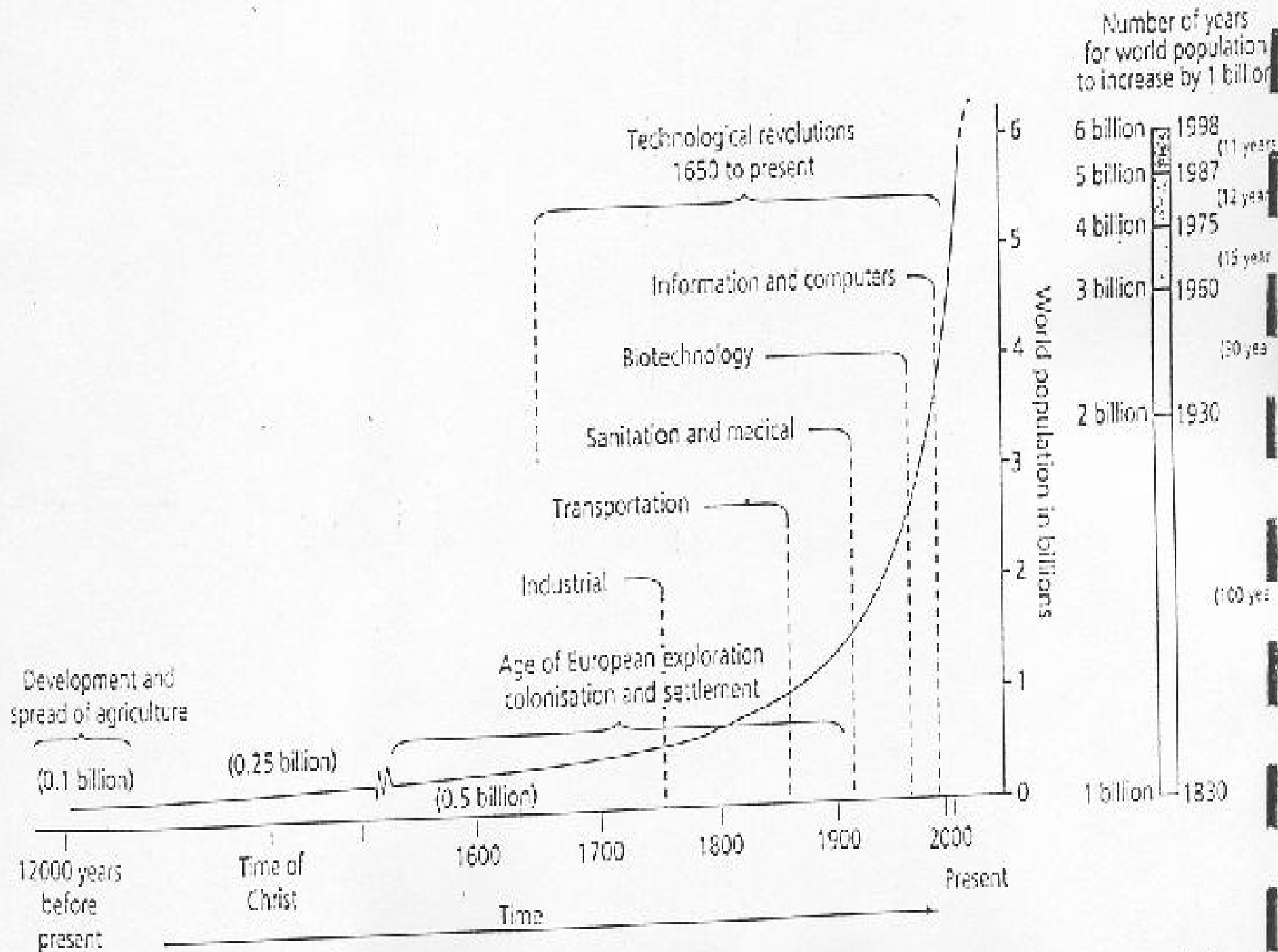
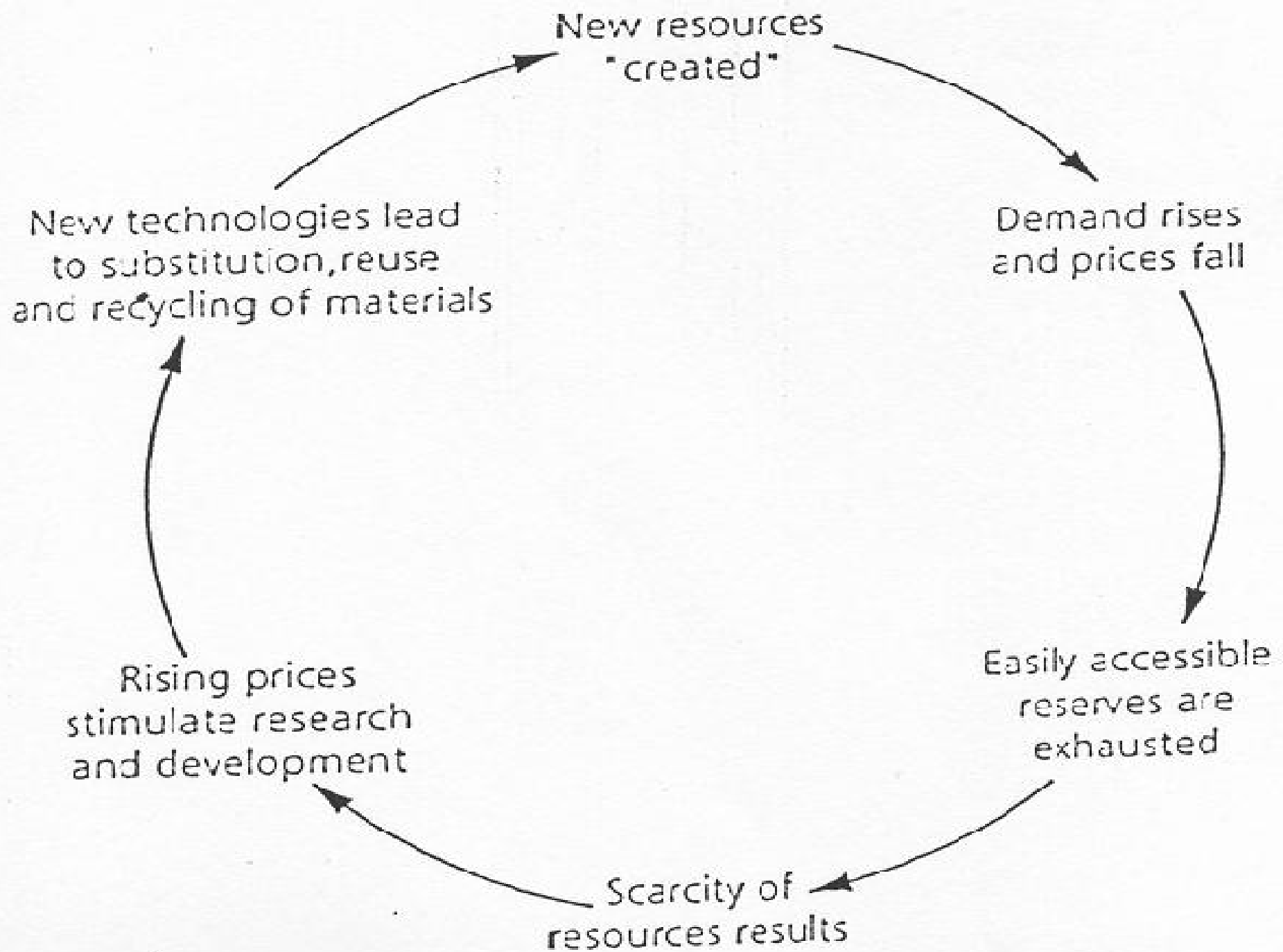


*Figure 1.14 Increasing scale of losses from natural disasters, 1969–1989. Economic and insured losses from natural hazards have varied a great deal from year to year, but losses averaged out over successive decades are clearly rising. After Figure 2.5 in Jones, D.K.C. (1991) *Environmental hazards*. In Bennett, R. and R. Estall (eds) *Global change and challenge*. Routledge, London, pp. 27–55*



- **Thomas Robert Malthus** (1766 - 1834) engleski ekonomist koji je prvi ukazao na probleme vezane za brzi rast stanovništva.
- Godine 1789 tiskao je malu knjižicu od naslovom "An Essay on the Principle of Population as it Affects the Future Improvement of Society" koja ubrzo, 1803. doživljava i drugo izdanje u kojem on zaokružuje svoja razmatranja.
- On prepoznaje da, dok stanovništvo ima tendenciju rasta u geometrijskoj progresiji (1, 2, 4, 8, 16, 32..itd), rast proizvodnje hrane o kojoj ovisi to stanovništvo prati aritmetičku progresiju (1, 2, 3, 4, 5, 6, ...itd).

- Tako on zaključuje da će u određenom vremenu rast stanovništva preći rast proizvodnje hrane. U toj vremenskoj točki, koju on naziva famine bolesti i ratovi će reducirati populaciju do stanja ponovne ravnoteže. Kao alternativu Malthus predlaže "moralne ograde" kontrole rađanja povećanju broja stanovnika.
- Imigracije i otkrivanje novih plodnih područja kao i nove tehnologije u poljoprivredi za neko su vrijeme bacili u sjenu ideje Thomasa Malthusa, ali se danas, sve više ponovo oživljavaju



- Maltuzijanistima je suprotstavljena grupa tzv. Kornukopista (ili nazvani i optimisti) koji naučava ju da su Zemljin i resursi neiscrpni i da se u sudruzi sa razvojem tehnologije i znanosti razvijaju i novi resursi do tada nepoznati.
- Ime su Kornukopisti dobili po tzv. rogu obilja cornu copiae iz kojeg je mitološka nimfa (ili koza) dojila Zeusa nektarom i ambrozijom i koje je stalno bilo puno.

- **Business - as - usual scenario** je jedan od scenarija koji ima za cilj predvidjeti status u budućnosti pojedinih problema u okoliš u, kao što je to primjerice globalno zagrijavanje.
- Koncept se temelji na status quo što znači bez zahvata koji bi smanjivali unos neke tvari koja mijenja okoliš ili bez susprezanja

- **"Tragedy of the Commons"** -
esej američkog biologa
Garretta Hardina tiskan 1968.
Esej raspravlja kako povijesni
koncept zajedničkog
vlasništva nije više moguć u
modernom društvu i to prije
svega kao posljedica brzog
porasta broja stanovništva.

- “**Silent spring**” esej Rachel Carson o zlokobnoj prijetnji okolišu od prekomjerne upotrebe pesticida tiskan početkom sedamdesetih prošlog stoljeća postaje manifest novonastalih pokreta zelenih a Rachel Carson njihova muza.

- **Sierra Club** - neprofitna organizacija za probleme okoliša osnovana u Kaliforniji 1892. Njezinih 182 člana predvođena predsjednikom John Muirom odredila su se prema zaštiti divljih nenaseljenih područja Sjeverne Amerike koje su, već u to vrijeme, došli u opasnost sa razvojem područja.

- RIMSKI KLUB (Club of Rome) predstavlja grupu ekonomista, političara, znanstvenika, istraživača, industrijalaca, humanista i građana koji su se sastali 1968. da svojim intelektualnim i iskustvenim kapacitetima pridonese procjeni sadašnjosti i budućnosti ljudske vrste.
- Klub je inicirao projekt "Project of the **Predicament of Mankind**" koji je rezultirao u kompjuterskoj analizi i simulaciji stanja u svijetu u ovisnosti o populaciji, resursima, industrijskoj produkciji i zagađenju sakupljenim u izvješću "Limits to Growth" i kasnijem izvješću "**Mankind at the Turning Point**"

GEOKEMIJSKI SUSTAVI I GEOKEMIJSKE VARIJABLE (PROMJENJIVICE)

Jedan od osnovnih pojmova u geokemiji je pojam geokemijskog sustava. Pod geokemijskim sustavom podrazumjevamo dio cje line (univerzuma) koji je od interesa za određeni problem, bez obzira radi li se o pojedinačnoj, primjerice, glinovitoj čestici ili našoj galaksiji. Znači za geokemijski sustav nije važna njegova veličina, već problem koji je tim sustavom zahvaćen.

Geokemijski sustav se može definirati i kao **bilo koji skup komponenata koje djeluju zajedno da bi proizvele neku funkciju**. Ovakva definicija osvjetljava tri važne kvalitete sustava :

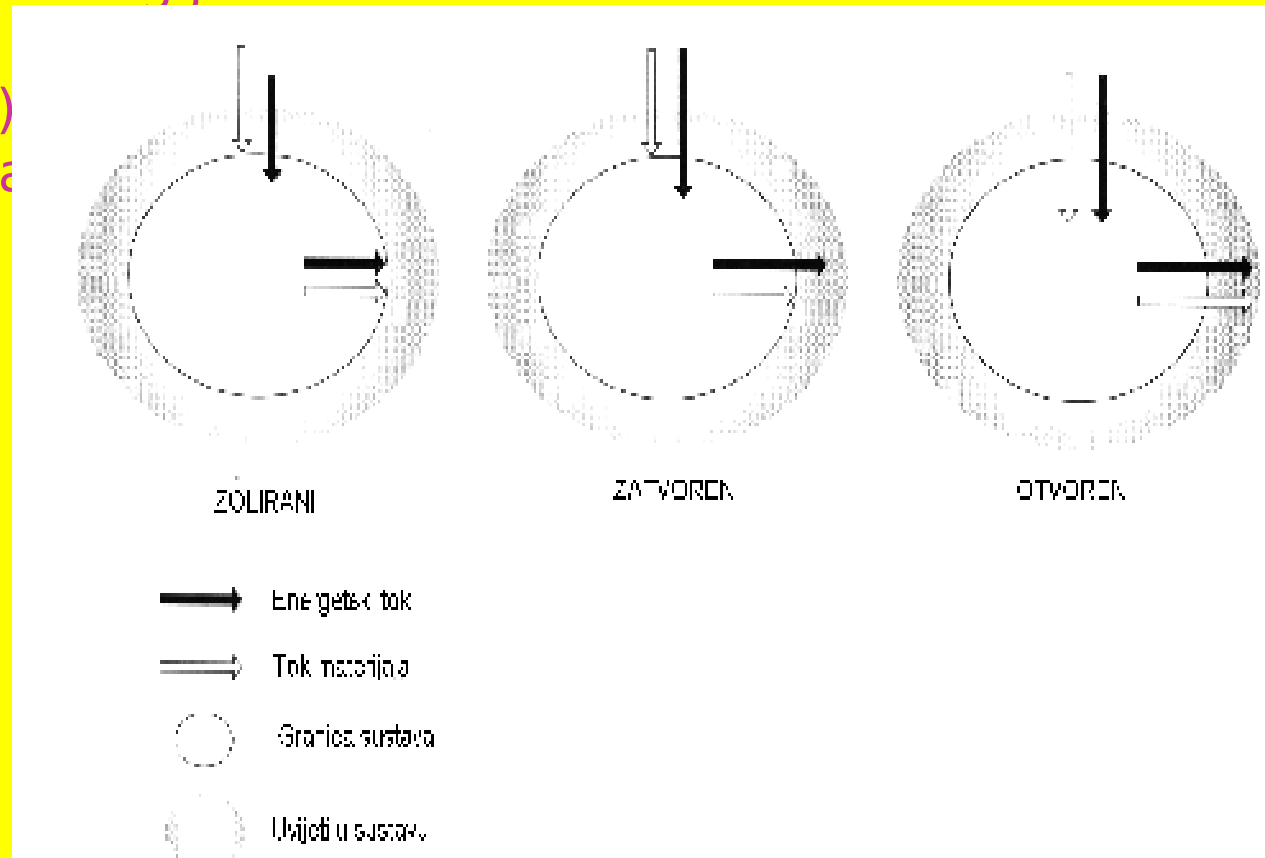
- a) sustav se sastoji od sastavnih dijelova (komponentata, elemenata sustava);*
- b) dijelovi sustava djeluju zajedno; i*
- c) cijeli sustav služi nekoj svrsi.*

Rezultati geokemijskih studija obično snažno ovise o načinu na koji je sustav definiran, pa je stoga u početku definiranja sustava važno odrediti njegove granice. Tri su generičke vrste geokemijskih sustava, svaka definirana uvjetima njihovih granica.

Sustav je **izoliran** ako ne može izmijeniti ni materiju ni energiju s cjelinom (univerzumom) izvan njegovih granica. Savršeno izolirana termos boca bila bi primjer takvog sustava. U teoriji se često pribjegava konceptu izoliranog geokemijskog sustava jer, ako imamo strogo definirane i zatvorene granice sustava, mnogo je lakše promatrati fizički i matematički uvjete koji vladaju u sustavu. Međutim, u prirodnim uvjetima, potpuno izolirani sustavi ne mogu postojati iz jednostavnog razloga jer ne postoje savršeni izolatori koji bi priječili izmjenu energije preko granica sustava.

- U prirodi sustav može biti ili **zatvoren** ili **otvoren**.
- **Zatvoreni sustav** je onaj koji može izmijeniti energiju ali ne i materiju preko svojih granica.
- **Otvoreni sustav** može izmijeniti i energiju i materiju sa okolinom (univerzumom) preko granica sustava.

Tipovi sustava prema kretanju energije i materije

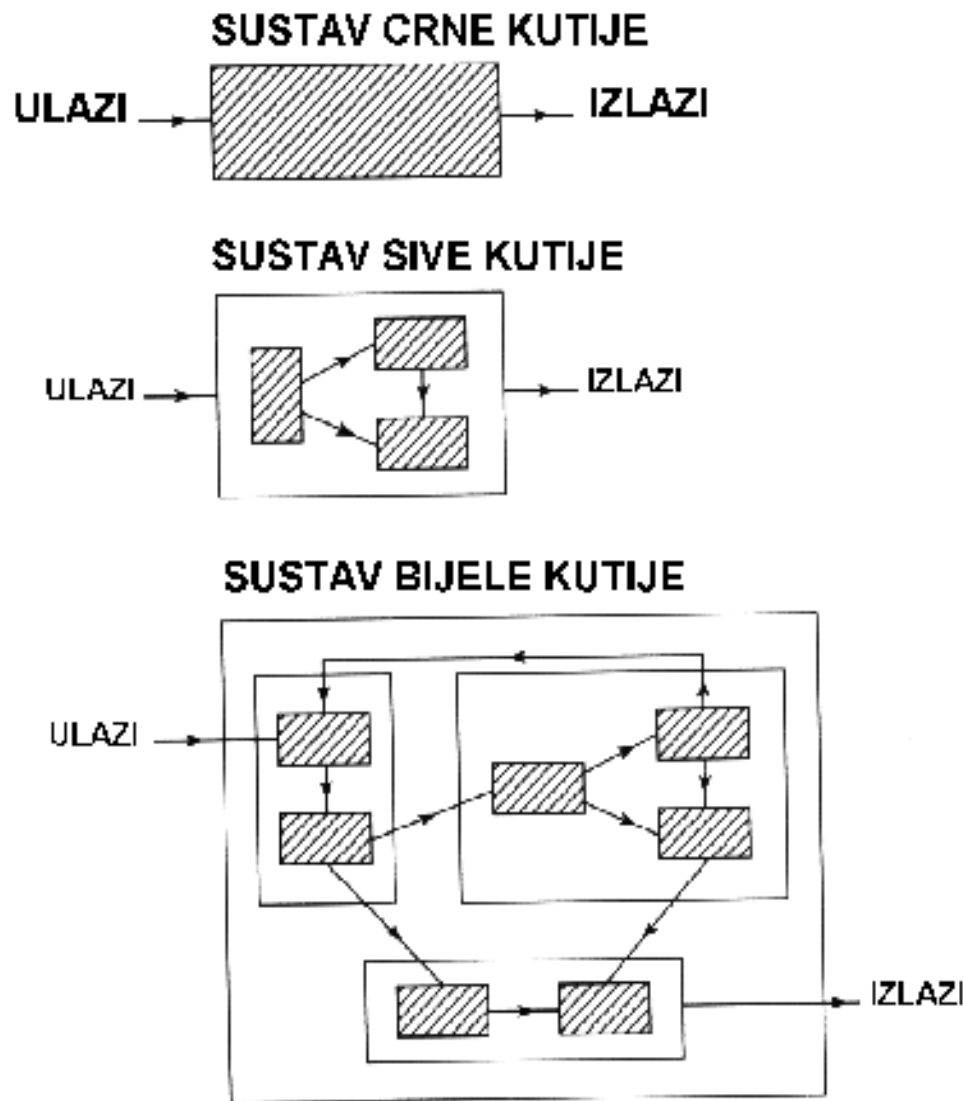


Prema tome, **geokemijski sustav** može se definirati i kao **skup komponenata (elemenata) međusobno povezanih izmjenom energije i materije.**

Često će definicija sustava i njegova pripadnost jednom od tipova ovisiti o zadanom cilju i realističnoj procjeni stupnja transfera energije i/ili materije preko njegovih granica. Tako, za potrebe jedne studije sustav može biti definiran kao otvoren i kao i zatvoren ako su stroži kriteriji nužni za definiranje vrste sustava. Također, vrijeme u kojem promatramo neki sustav je vrlo važno, i ponekad kritično za definiranje tipa sustava.

Ponekad sve što znamo o sustavu su njegove *granice*, odnosno *ulaz ("input")* i *izlaz ("output")* iz sustava. Mi možemo uočiti odnose između ulaza i izlaza ali bez razumijevanja što se događa unutar sustava; kažemo da sustav promatramo kao crnu kutiju (sl.2-2). Kako naše znanje o sustavu raste počinjemo otkrivati što se nalazi unutar sustava. Pronaći ćemo niz manjih sustava ili podsustava međusobno povezanih nizom izmjena energije i materije; znači da mi sustav promatramo kao sivu kutiju.

Tipovi sustava prema stupnju njegovog poznavanja

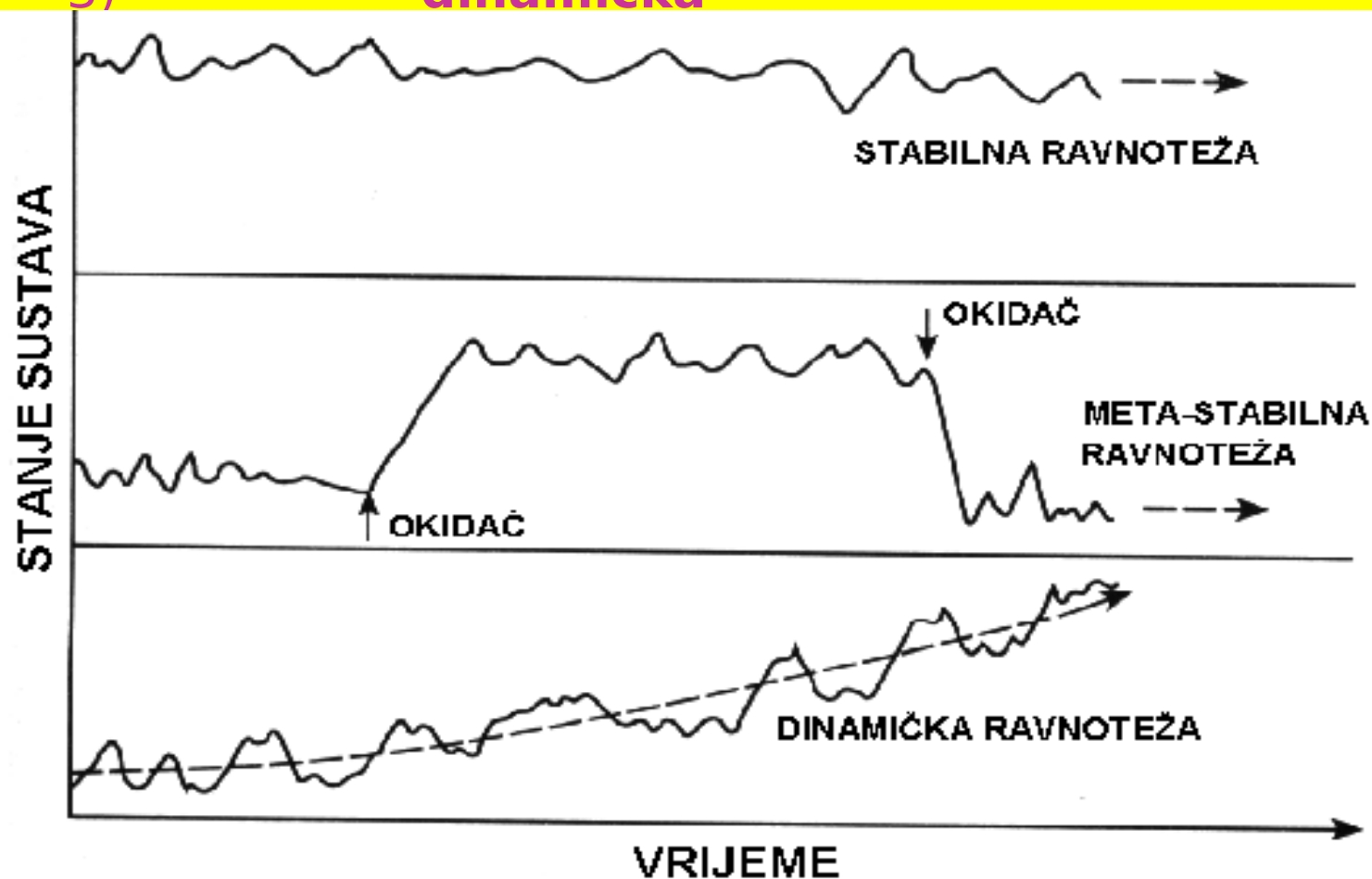


- Ulazeći dublje u strukturu sustava vidjet ćemo cijelu njegovu unutrašnju građu : njegove **pojedinačne komponente**, **putove** kojima se energija i materija kreće između granica i **spremišta (rezervoara)** u kojem je energija i materija pohranjena određeno vrijeme; ka emo da sustav promatramo kao **bijelu kutiju**.

Većina je geokemijskih sustava dinamička, a rijetki su statički sustavi. To znači da se sustavi konstantno mijenjaju s vremenom. Mnoge od tih promjena su statističke, ali ipak iako je sustav aktivan on je i u stanju **ravnoteže; tijekom vremena sustav teži zadržati generalnu strukturu i karakter u suglasju s procesima koji u njemu i na njega djeluju. Ravnoteža označava i stanje ravnovjesja između sustava i neposrednog okoliša. Više je različitih vrsta ravnoteže, ali u geokemijskih sustavima i to onim koji definiraju različite prirodne okoliše, tri su tipa značajna :**

- 1) stabilna ravnoteža ("steady state equilibrium"),
- 2) meta-stabilna ravnoteža ("meta-stable equilibrium"), i
- 3) dinamička

Tipovi ravnoteže



Kod sustava u **stabilnoj ravnoteži** ravnovjesje između ulaza i izlaza energije i materije stalan je s vremenom i nema promjene prihvatnog kapaciteta unutar sustava s vremenom. Energija i materija ulaze u sustav, kreću se (teku) kroz njega i izlaze iz sustava, čineći sustav aktivnim sve vrijeme dok su energija i materija u sustavu. Stabilna ravnoteža u nekom otvorenom sustavu podrazumijeva da sustav vrlo brzo reagira na eventualne promjene pod utjecajem eksternih čimbenika (vidi i odjeljak o **"feedback" mehanizmima**), tako da je u dužem vremenu održana stabilnost sustava.

Sustav može biti podvrgnut i snažnim i često ireverzibilnim promjenama. Te promjene mogu trajati određeno vrijeme dok sustav ponovo ne dosegne stanje neke nove ravnoteže. Za sustave tog tipa kaže se da su u stanju **metastabilne ravnoteže**. Idealan primjer takve ravnoteže je sustav kojeg čini padina nekog brda. Ona je stabilna sve dotle dok, primjerice zbog klizanja ili nekog drugog razloga, ne dođe do iznenadnog rušenja padine, nakon čega se stvara nova padina znači nova ravnotežna pozicija sustava.

U drugim slučajevima sustav se može mijenjati postupno i progresivno (ili regresivno) s vremenom, tako da se s vremenom uočava neki trend. Primjerice, atmosfera obzirom na koncentraciju CO_2 i globalno zagrijavanje pokazuje **dinamičku ravnotežu**.

PRINCIPI PROCJENE I UPRAVLJANJA RIZIKOM

DEFINICIJE OSNOVNIH
POJMOVA

- **OPASNOST (“Hazards”)** je situacija koja u određenim okolnostima može dovesti do štete.
- **ŠTETA (“Harm”)** je gubitak neke vrijednosti za čovjeka (ili za ljudsku populaciju) kao posljedica oštećenja.
- **OŠTEĆENJE (“Damage”)** je gubitak neke pripadajuće kvalitete (fizičke ili biološke) u nekom entitetu.

- **OPASNOST ZA OKOLIŠ**
(“Environmental hazards”)
je neki događaj, ili kontinuirani proces, koji, ako se realizira, dovodi do okolnosti koje imaju potencijal da degradiraju, direktno ili indirektno, kvalitet okoliša u kratkom ili dugom vremenu.

- Za kemijske tvari opasnost za okoliš proizlazi iz prisustva tvari u odgovarajućoj fizikalnoj formi. Šteta tu uključuje štetni efekt na ljudsko zdravlje (direktni ili djelovanjem preko okoliša).
- Opasnost stoga ovisi o svojstvima tvari i o načinu na koji tvari reagiraju s organizmima, direktno ili indirektno.

- **RIZIK ("Risk")** je vjerojatnost da se neki neželjeni događaj desi tijekom određenog vremena, ili da nastane kao rezultat nekog određenog poticaja.
- **RIZIK ("Risk")** je mogućnost da se specifični neželjeni efekt javi u specifičnom vremenu ili u specifičnim okolnostima.
- On može biti izražen ili kao *učestalost (frekvencija)* pojave (broj događaja koji se javlja u jedinici vremena ili kao *vjerojatnost* (vjerojatnost da će specifični događaj slijediti prethodni događaj), u

- **RIZIK**, prema recentnoj američkoj terminologiji, je mogućnost trpljenja štete kao posljedica opasnosti.
- **INDIVIDUALNI RIZIK** je učestalost na kojoj se može očekivati održanje određenog nivoa štete kao posljedice specifične opasnosti.
- **DRUŠTVENI RIZIK** je odnos između učestalosti i broja ljudi u nekoj populaciji koji trpe od specifičnog nivoa štete kao posljedice specifične opasnosti.

Utvrdjivanje rizika

- Utvrđivanje rizika uključuje :
2. Utvrđivanje izlaznih događanja (“outcomes”);
 3. Procjena veličine pridruženih posljedica izlaznih događanja;
 4. Procjena vjerojatnosti pojavljivanja izlaznih događanja.

Procjena rizika

- Procjena rizika se može podijeliti u brojna područja, među kojima su najvažnija:
 2. Identifikacija posljedica;
 3. Procjena doze izloženosti;
 4. Karakterizacija rizika;
 5. Evaluacija rizika
 6. Prihvatljivost rizika (“neprihvatljiv”, “tolerirani”, “široko prihvatljiv”)

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 $0,75 - 1\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- 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

- 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 jednačbi:

- (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

$$\lambda_{\text{pik}} = 0,50 \mu\text{m},$$

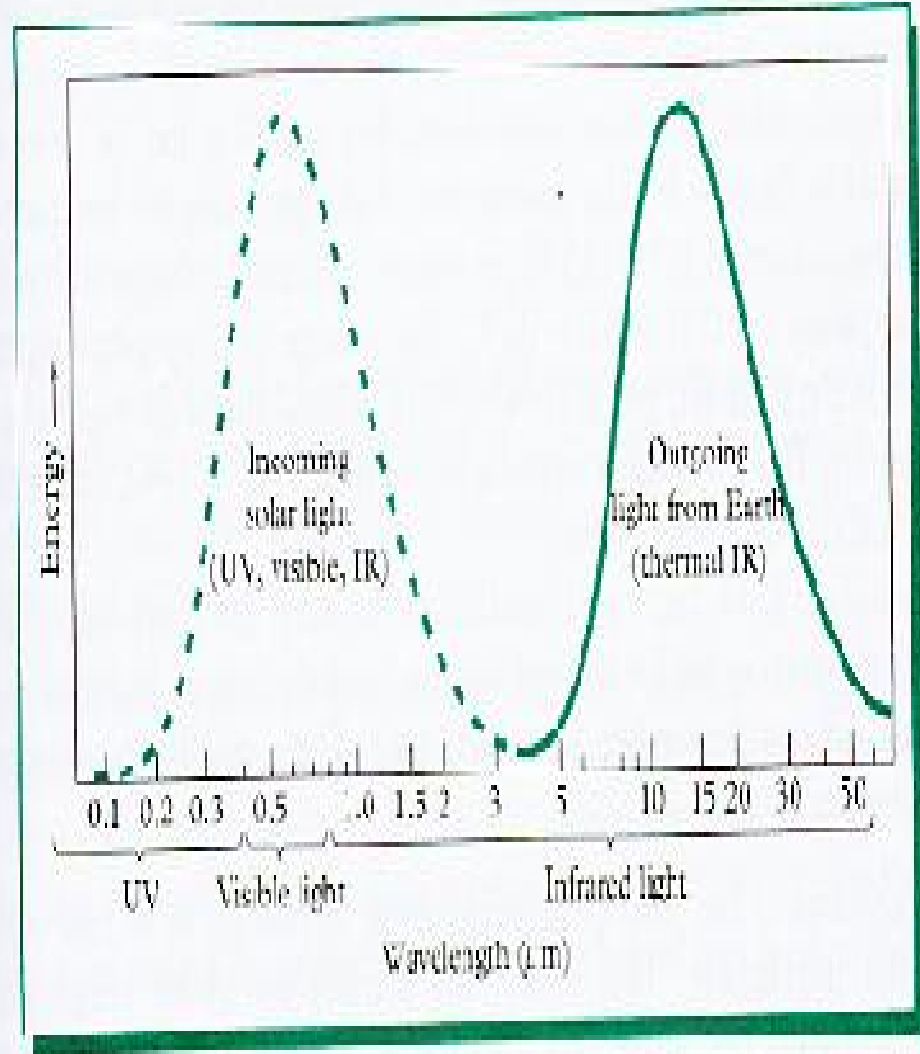
što je u vidljivom području spektra.

- 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

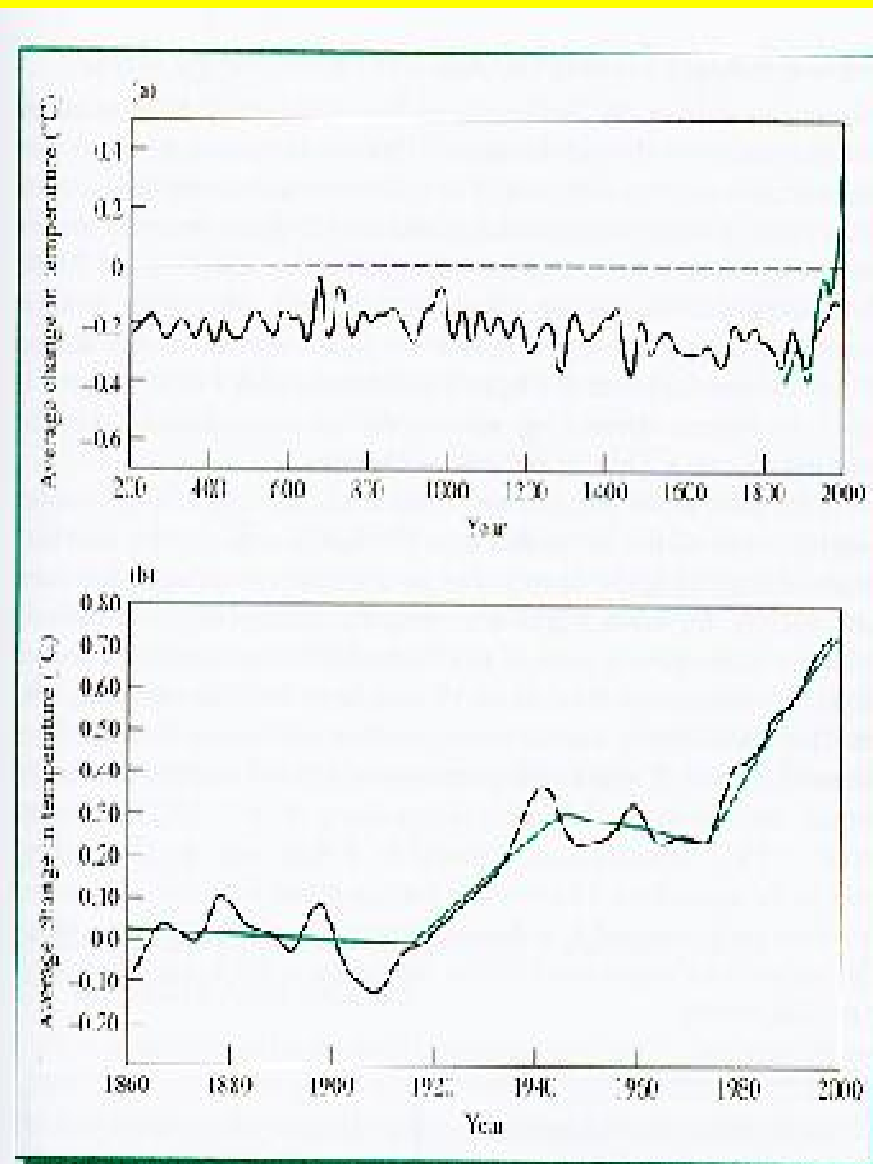


- Od ukupnog dolaznog zračenja svih spomenutih valnih dužina što dolaze do Zemlje, oko 50% dolazi do površine i od nje se apsorbira.
- Daljnjih 20% upadnog zračenja apsorbira se od plinova – UV od stratosferskog ozona i diatomarnog kisika, IR od CO_2 i H_2O – i od vodenih kapi u zraku.
- Preostalih 30% upadnog zračenja reflektira se natrag u prostor od oblaka, leda, snijega, pijeska, lebdećih čestica i drugih reflektirajućih tvari, bez apsorbaranja od tih tvari.

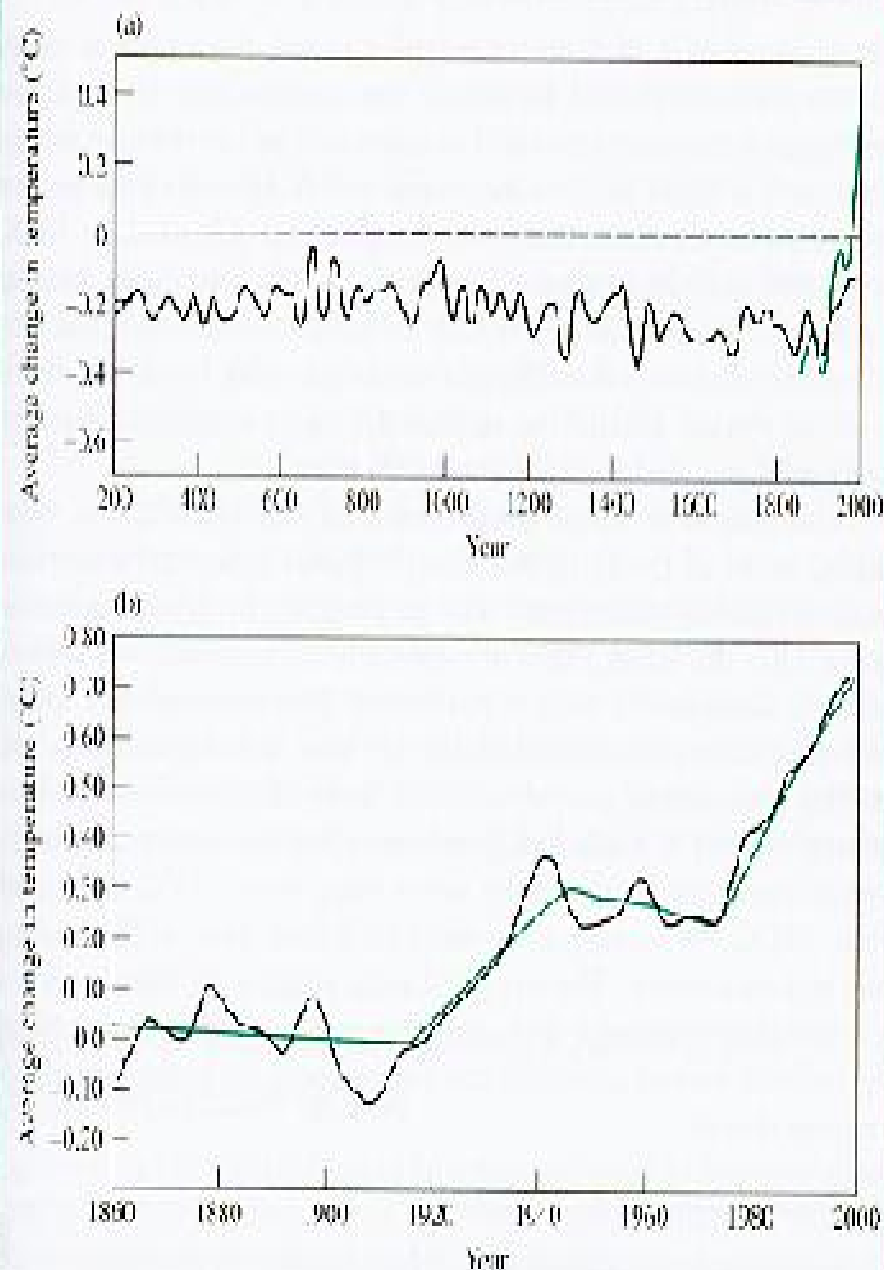
Povijesni temperaturni

trendovi

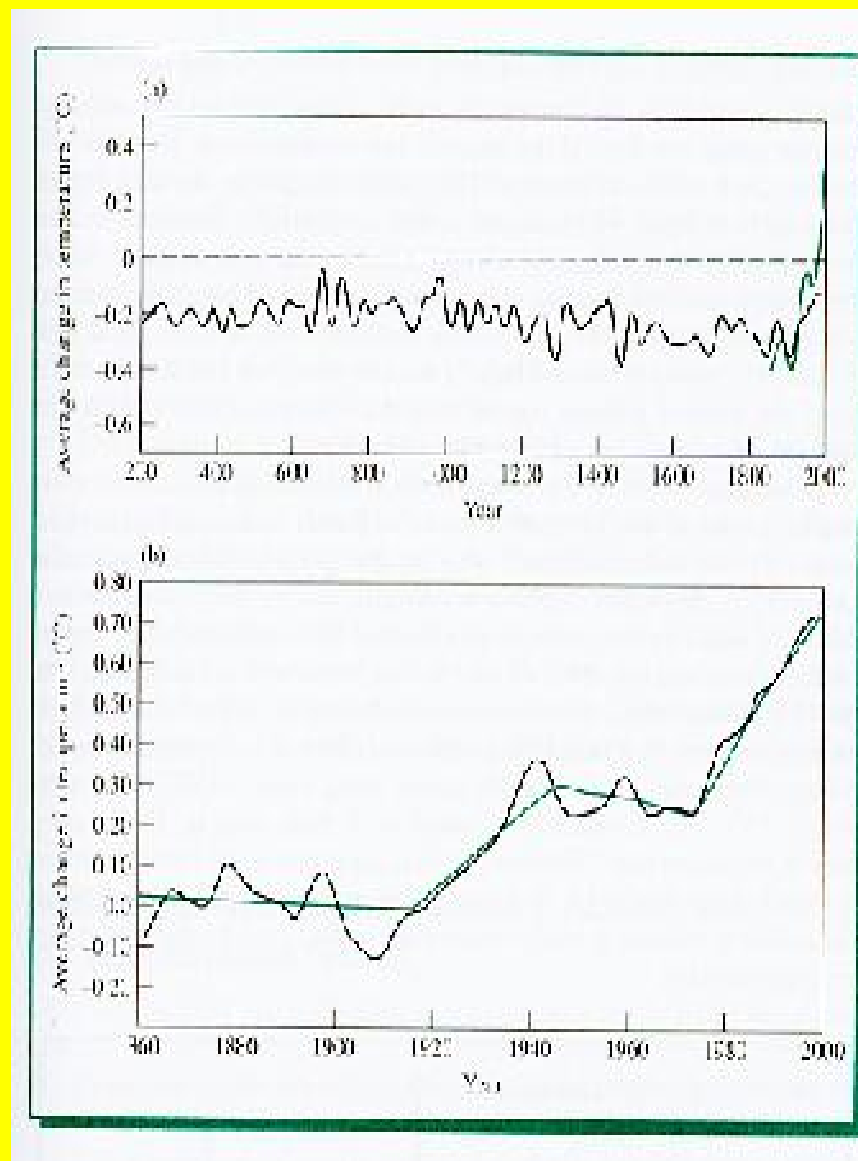
- Na gornjoj slici prikazan je srednjak temperature na Sjevernoj hemisferi u zadnjih 2000 godina rekonstruiran po godovima drveća. (Topli period Srednjeg vijeka ograničen je na područje sjevernog Atlantika i dijela Europe i nije vidljiv na globalnoj skali).
- Crtkana linija na slici prikazuje nulu kao 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 ugladnena 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. (zeleni linija na slici)



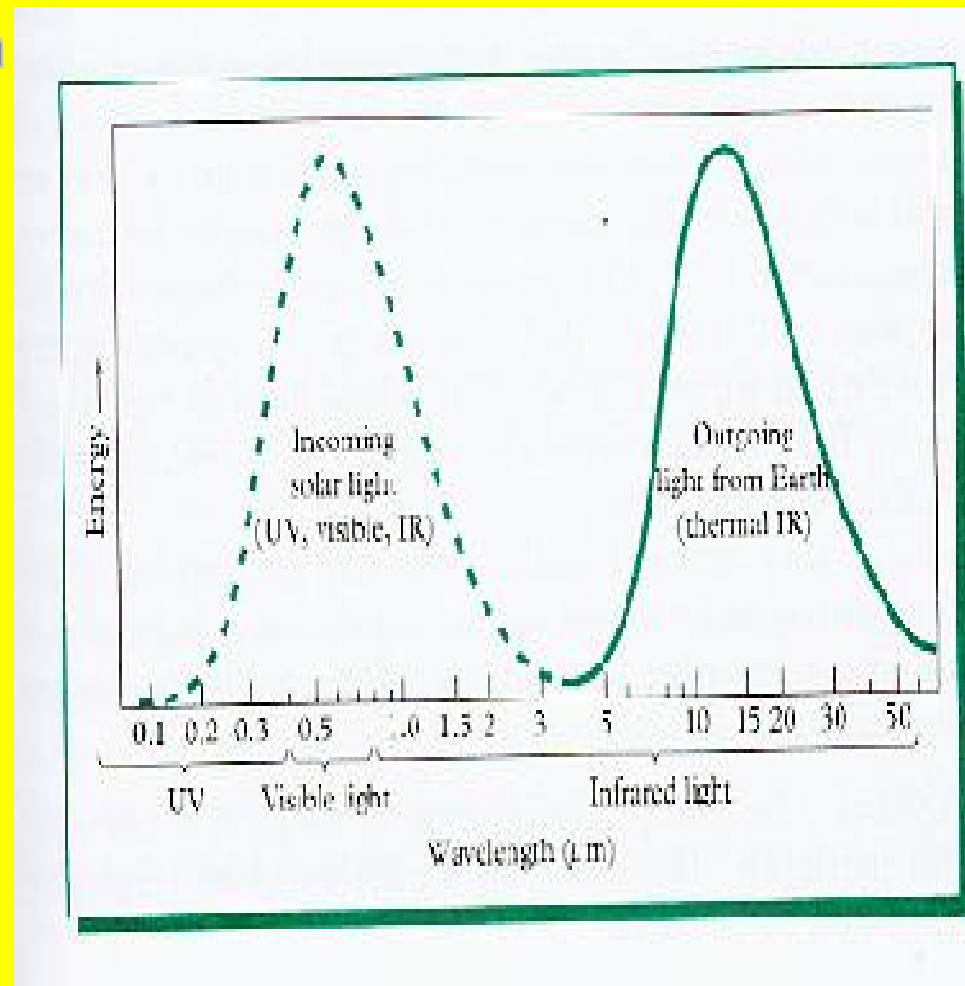
Emisija Zemljine energije i efekt staklenika

- 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 .

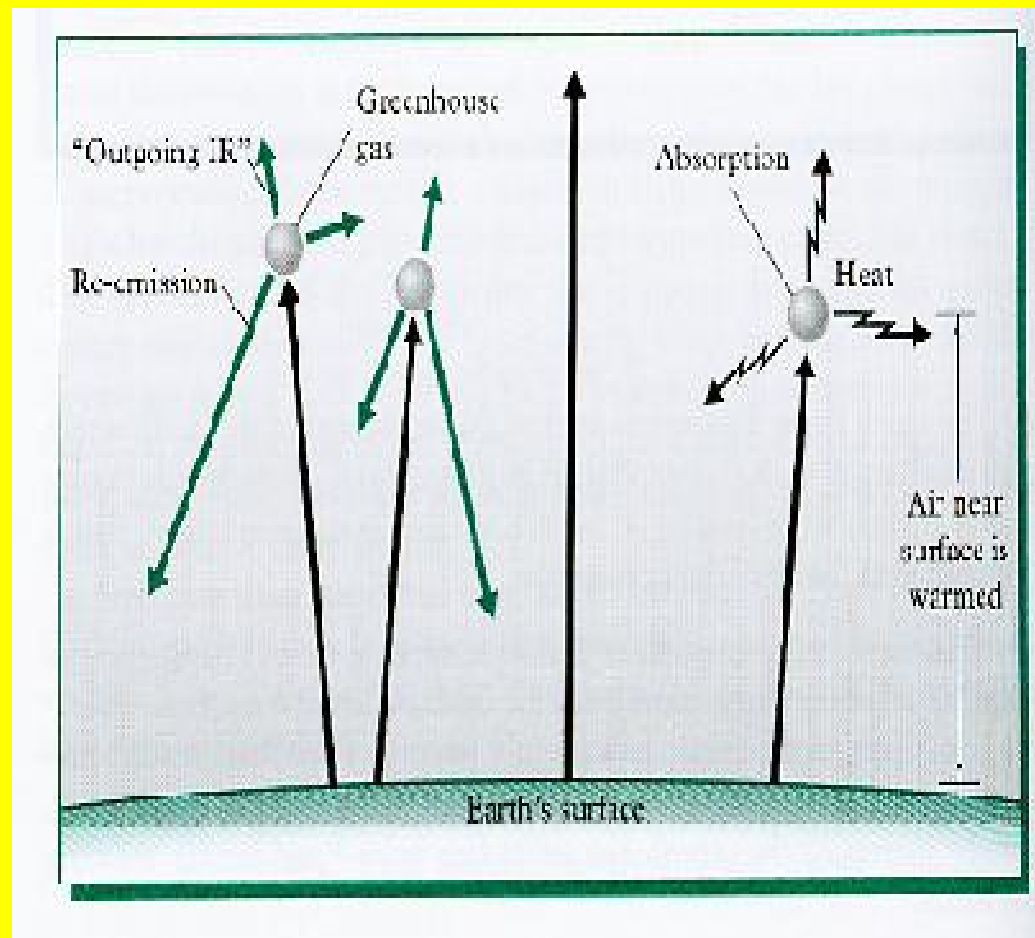
U stvari emisija zračenja sa Zemlje ima pik oko 10 μm ali je područje emisije od oko 4 do 50 μm .

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



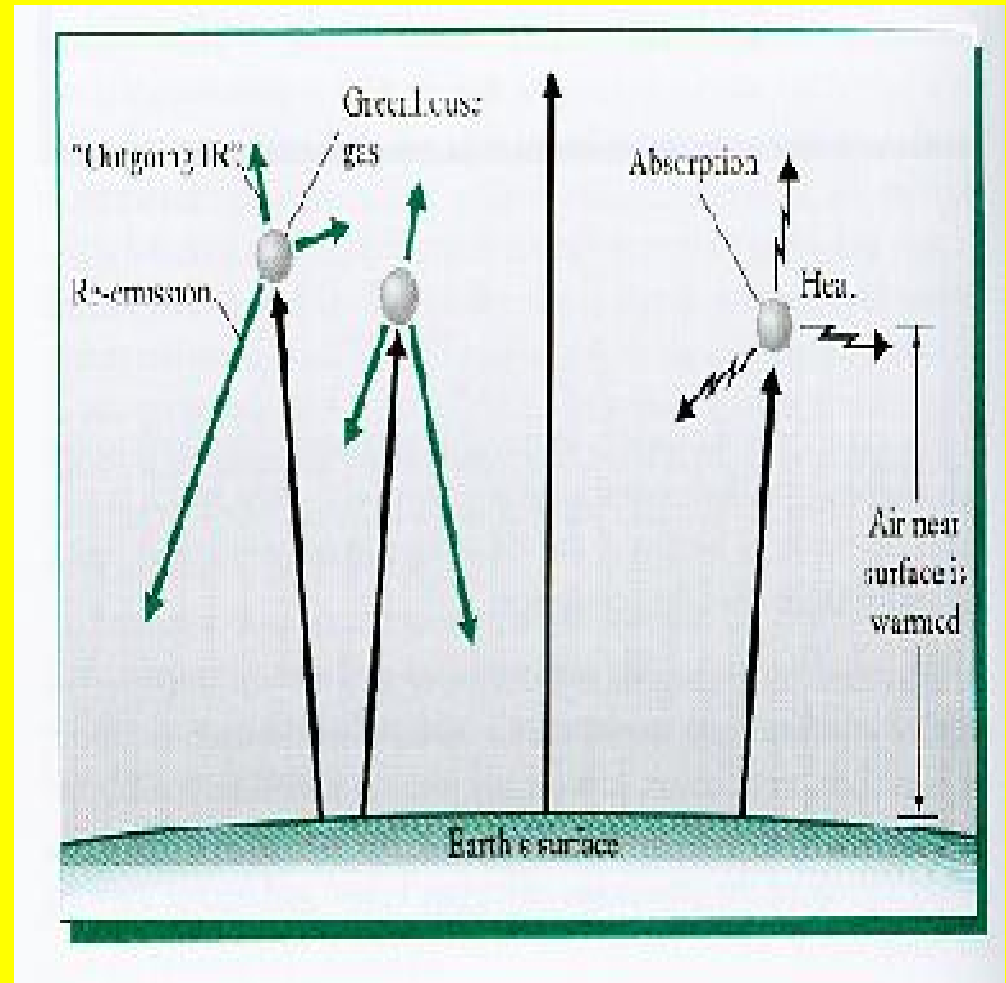
NEKI plinovi u zraku mogu apsorbirati termalno infracrveno zračenje specifičnih valnih dužina, tako da cjelokupno IR zračenje emitirano od Zemlje ne odlazi u svemir.

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



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

- 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

- 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 pustinjskim krajevima za razliku od dnevnih kada je za visoke temperature jedino zaslužno direktno Sunčevo zračenje odnosno direktna apsorpcija Sunčevog zračenja.

Molekularne vibracije:

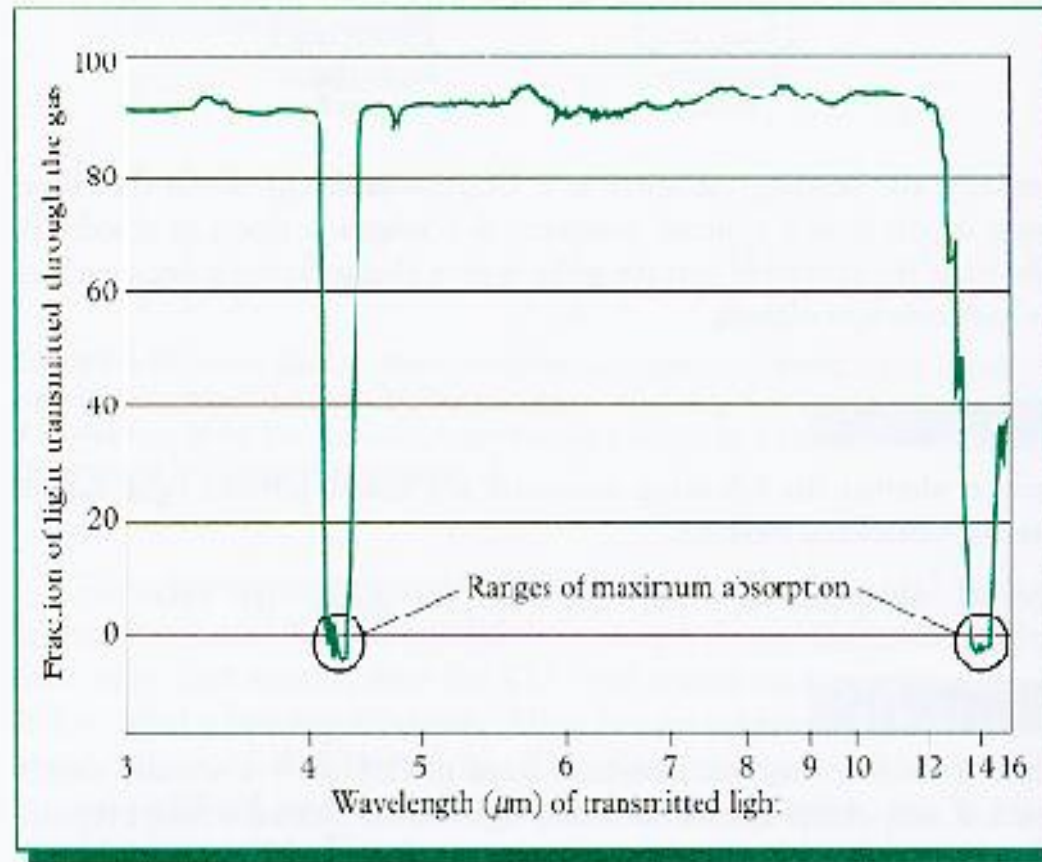
Apsorpcija energija od plinova staklenika

- 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.

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

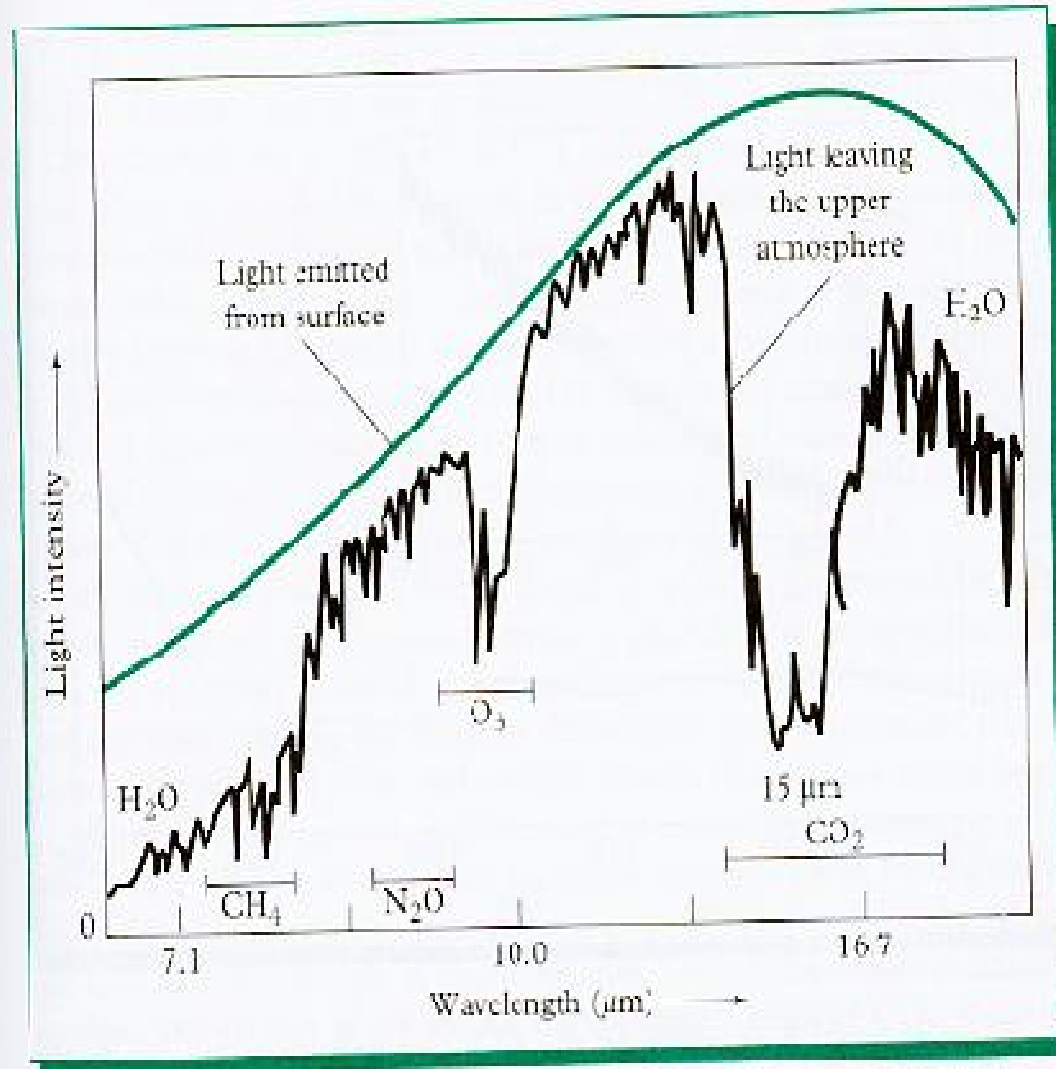
- Za CO_2 maksimum apsorpcije svjetla u termalnom infracrvenom području javlja se pri valnim dužinama od 15 μm .
- Ugljikov dioksid također snažno apsorbira IR zračenje valnih dužina od 4,26 μm .

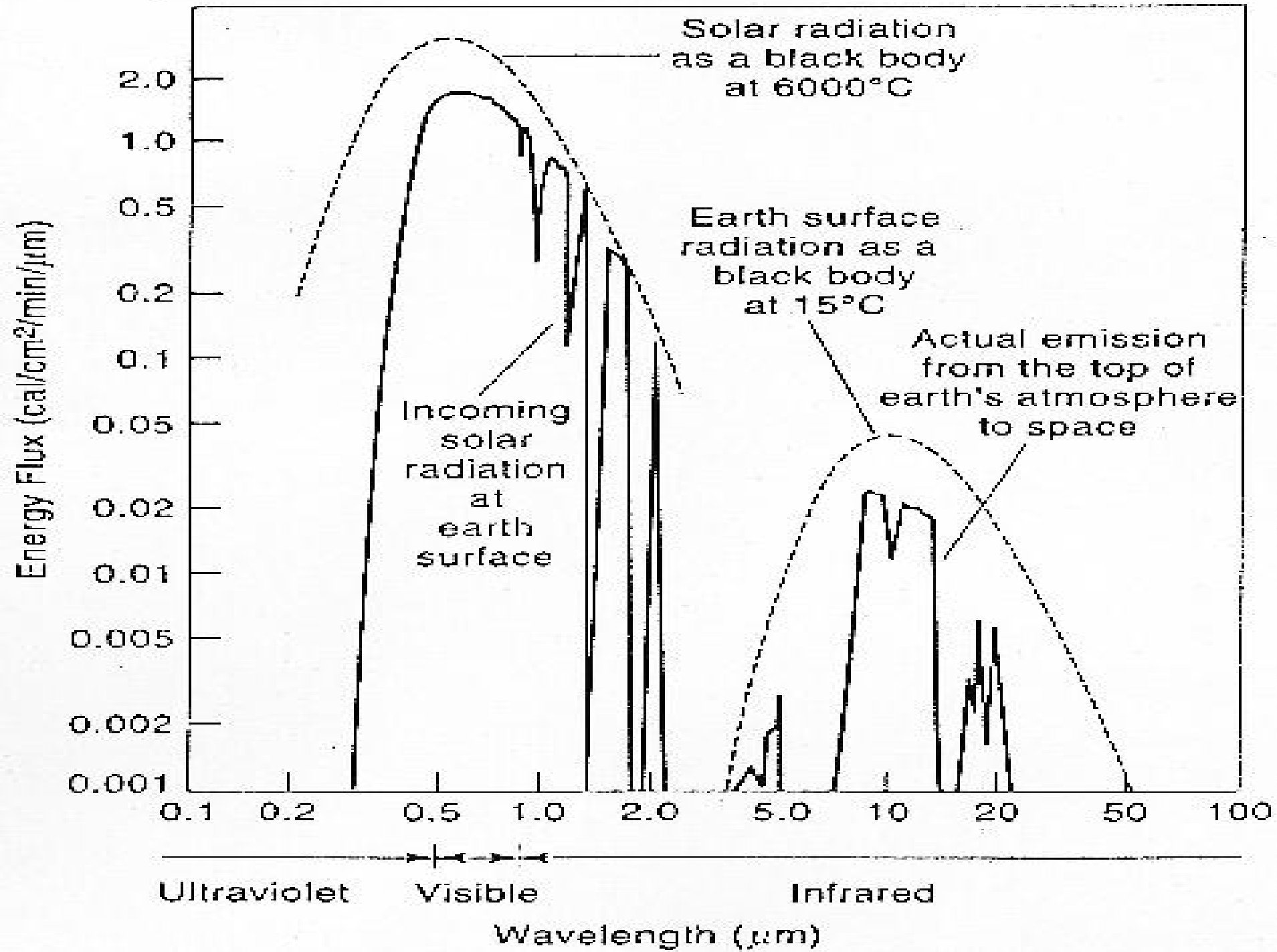


- Molekule ugljikovog dioksida sada prisutne u zraku zajednički apsorbiraju oko polovice izlaznog termalnog infracrvenog zračenja sa valnim dužinama između 14 i 16 μm , zajedno sa značajnim dijelovima intenziteta zračenja u područjima 12-14 i 16-18 μm .
- Iako ugljikov dioksid također apsorbira i IR 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 s

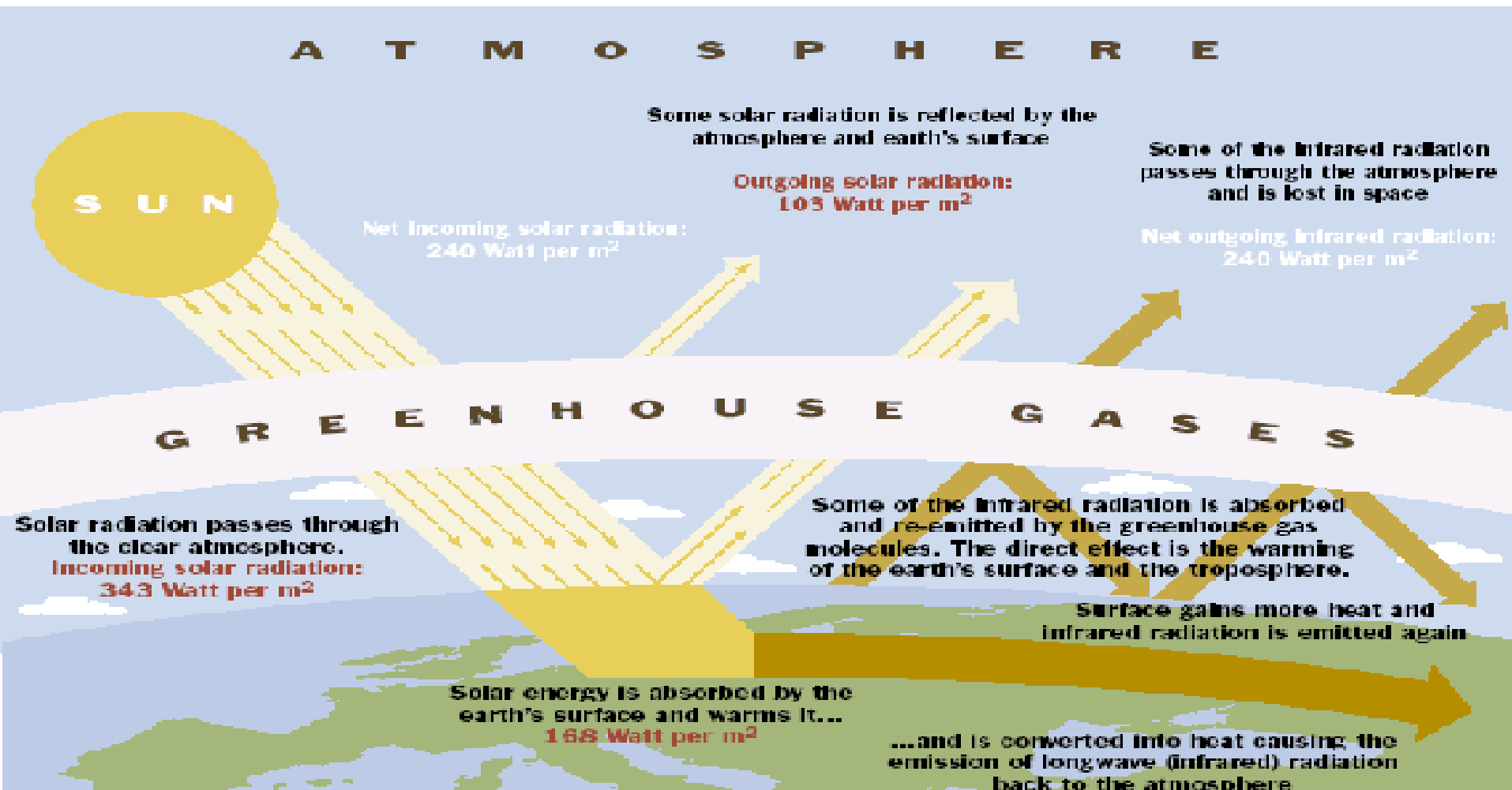
- Daljnji porast koncentracija CO_2 u atmosferi će spriječiti preostali dio IR zračenje da ode, osobito na “krilima” područja oko $15\ \mu\text{m}$ čime će se i dalje zagrijavati atmosfera

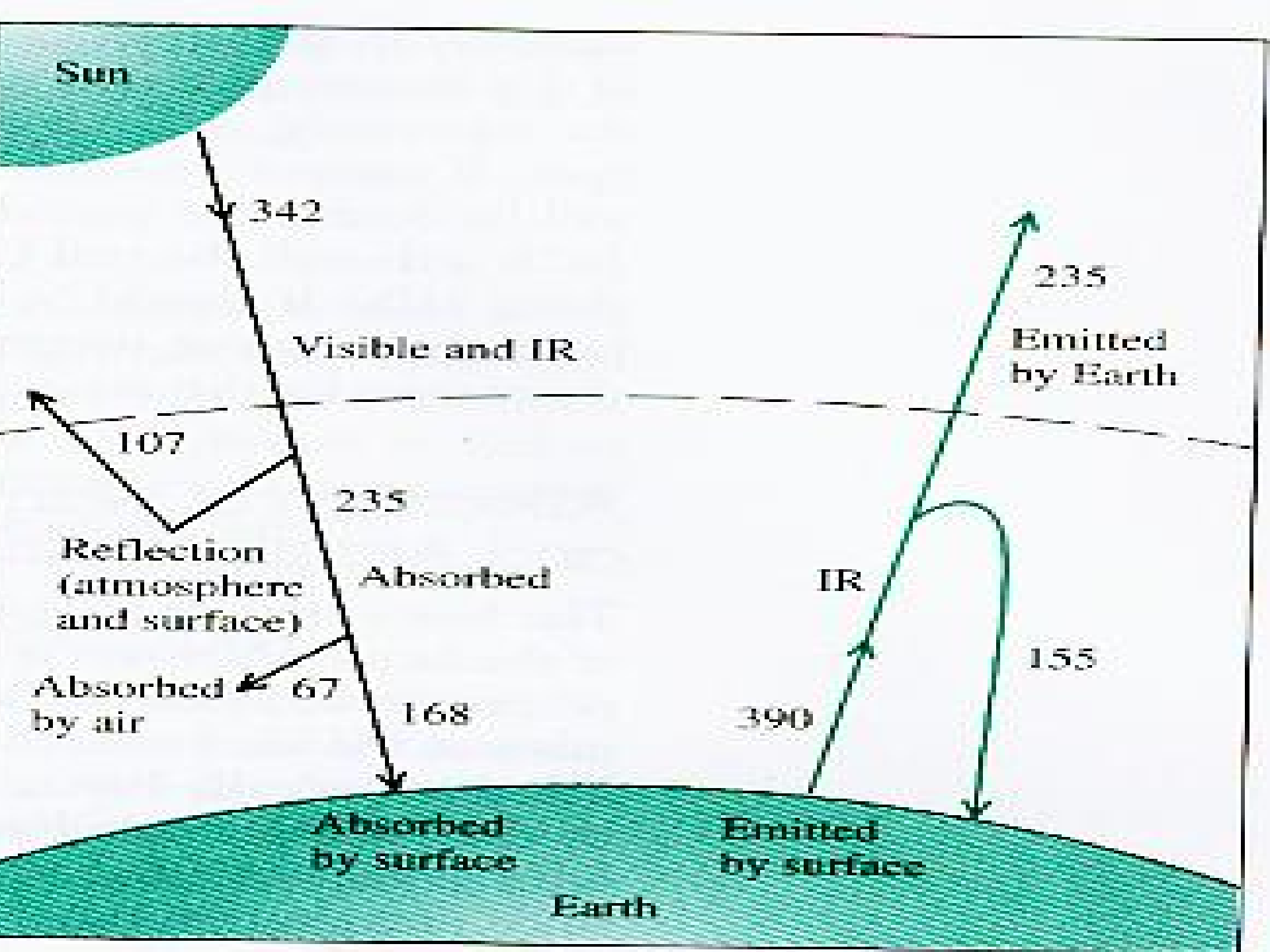




Energetski balans Zemlje

The Greenhouse Effect





Sources of

Anthropogenic GHG Emissions

Worldwide, 1990, in CO₂E

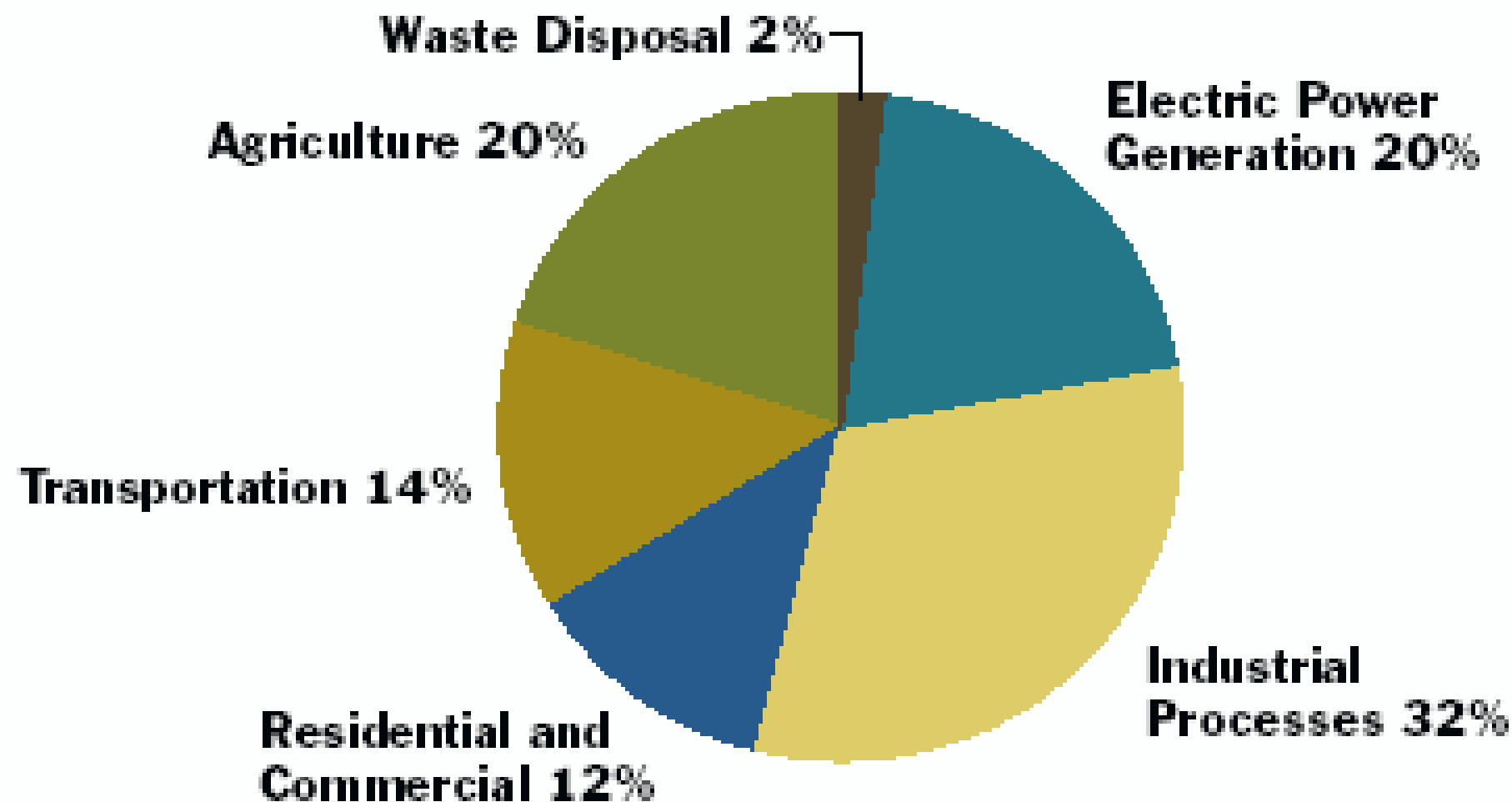


TABLE 9.3 Rate of Increase and Relative Contribution of Several Gases to the Anthropogenic Greenhouse Effect

	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%

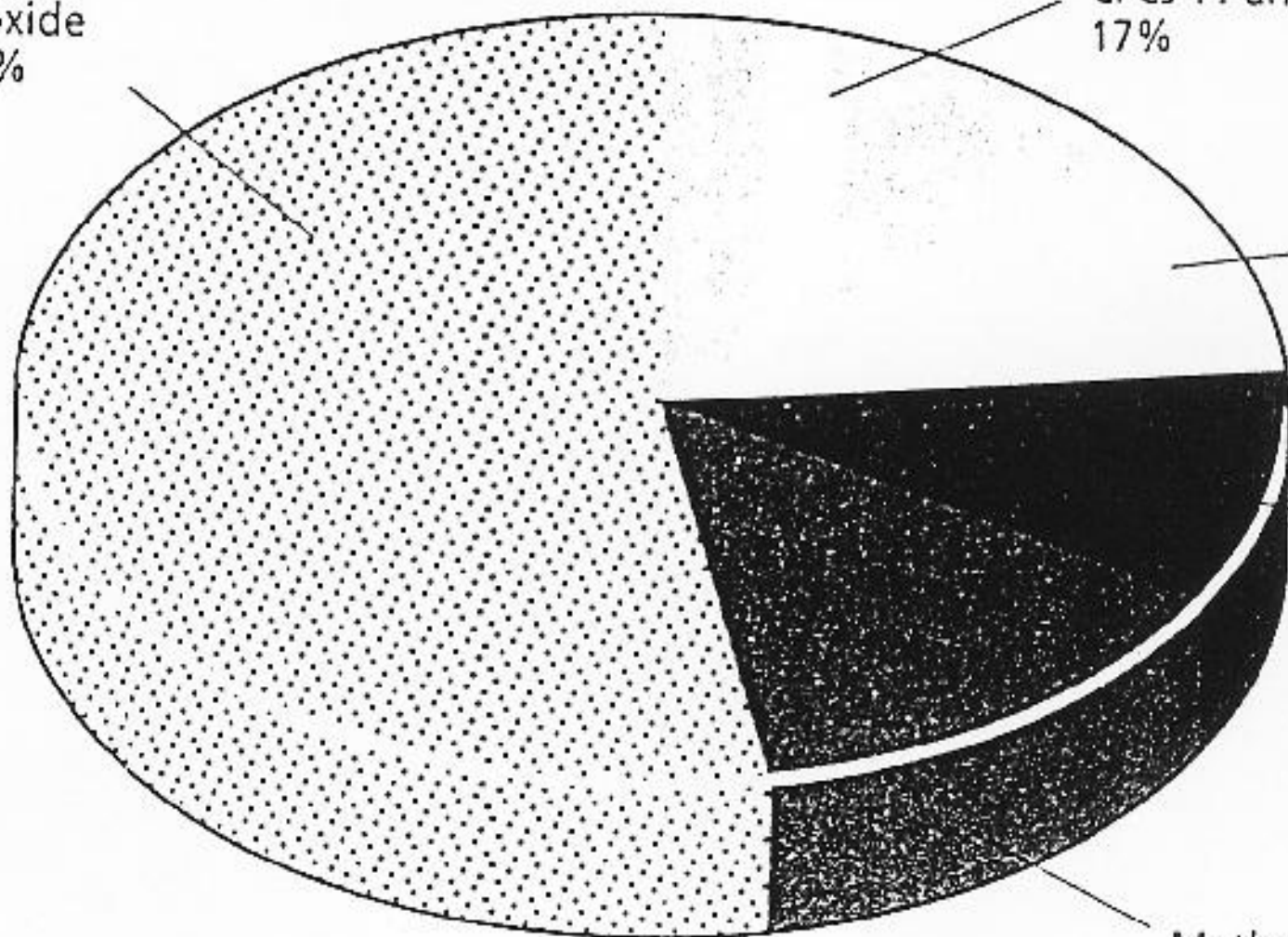
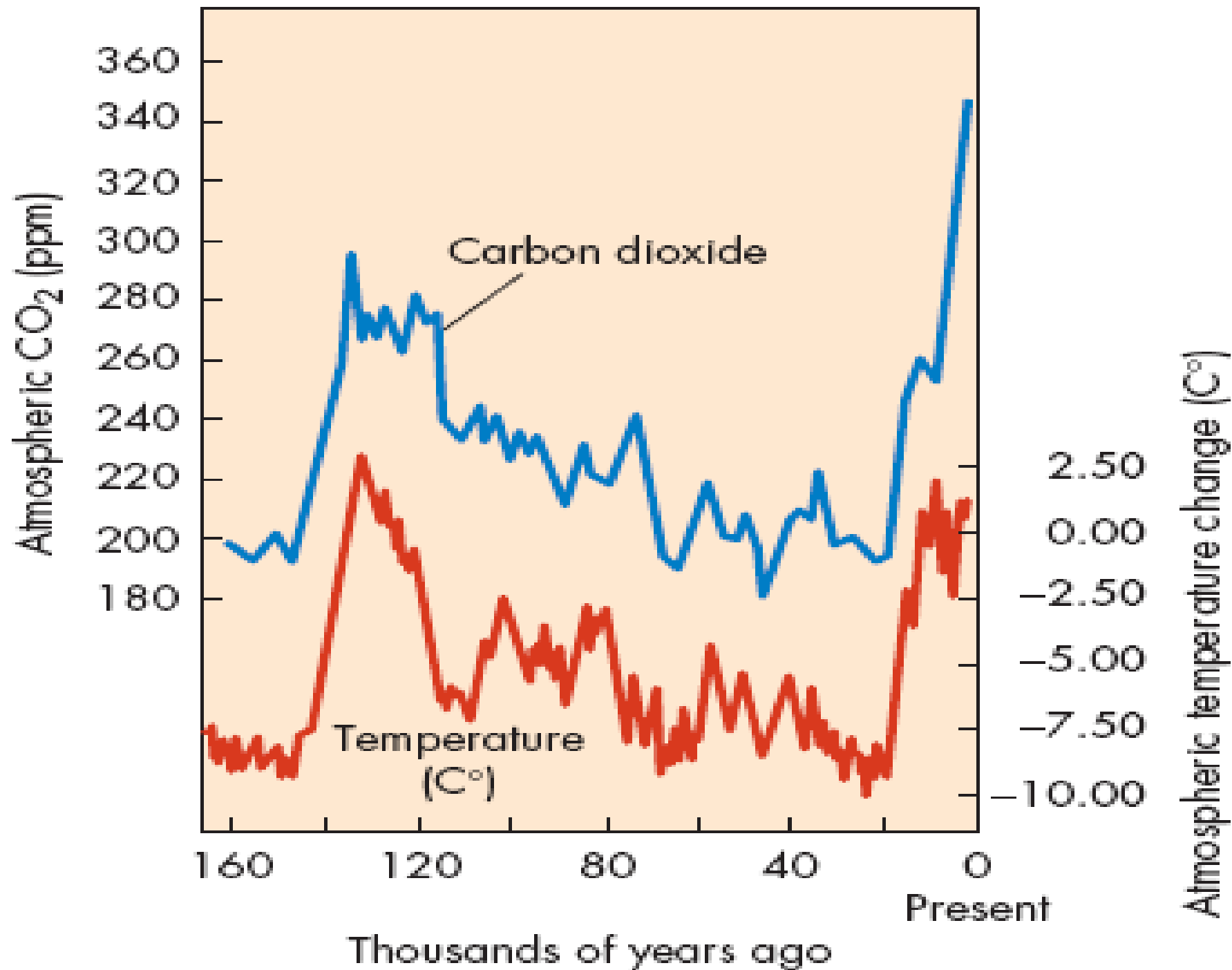


Table G-2 Sources of greenhouse gas emissions

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		3
Forest	Harvesting	CO ₂ , CH ₄ , N ₂ O	
	Clearing		
	Burning		8
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**

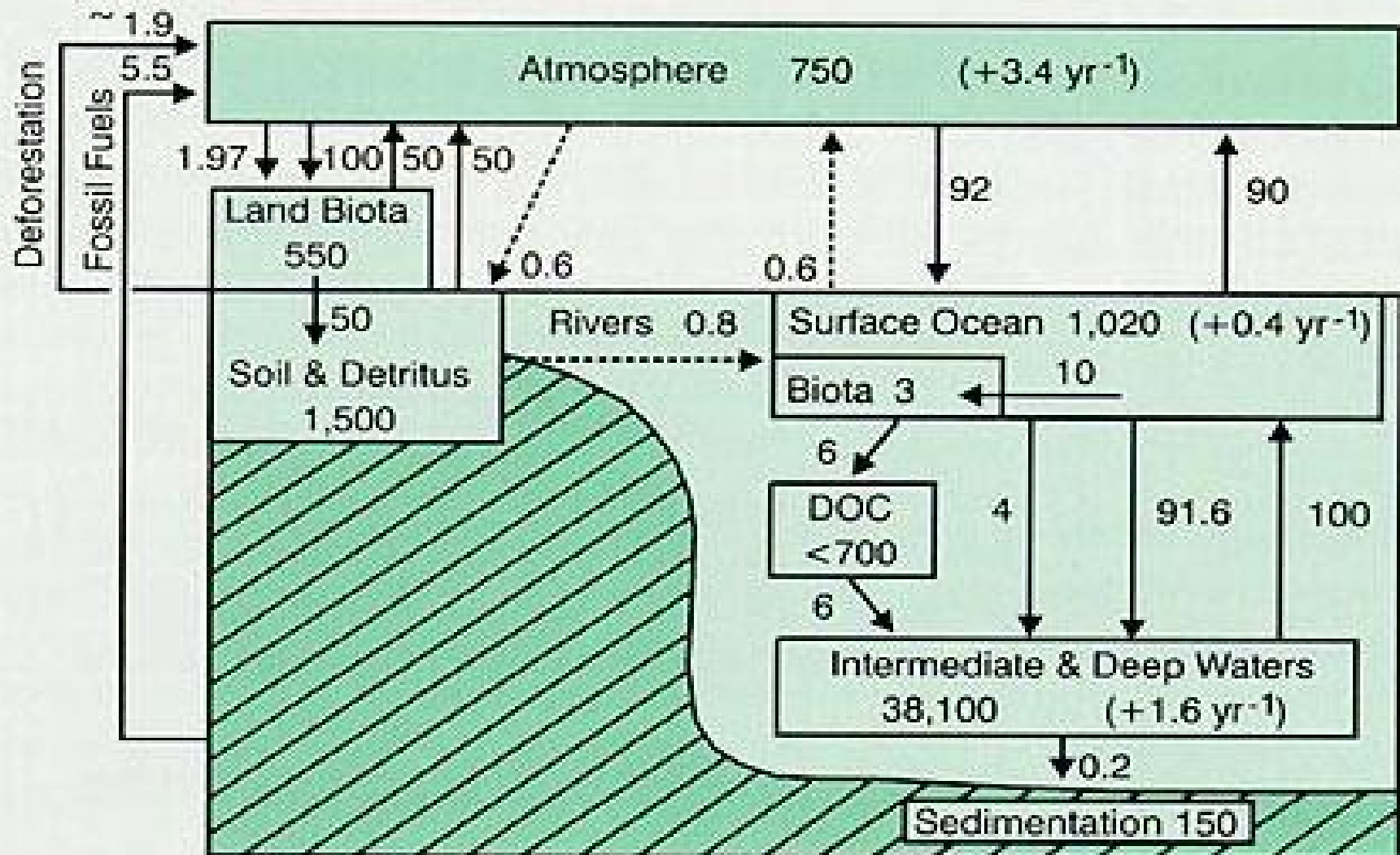
Gas	Current concentration	Residence time, in years	Relative global warming efficiency, 100-year horizon
CO ₂	373 ppm	50–200	1
CH ₄	1.77 ppm	12	23
N ₂ O	316 ppb	120	296
CFC-11	0.26 ppb	45	4600
HCFC-22	0.15 ppb	12	1700
HFC-134a	0.01 ppb	14	1300
Halon-1301	0.003 ppb	65	6900



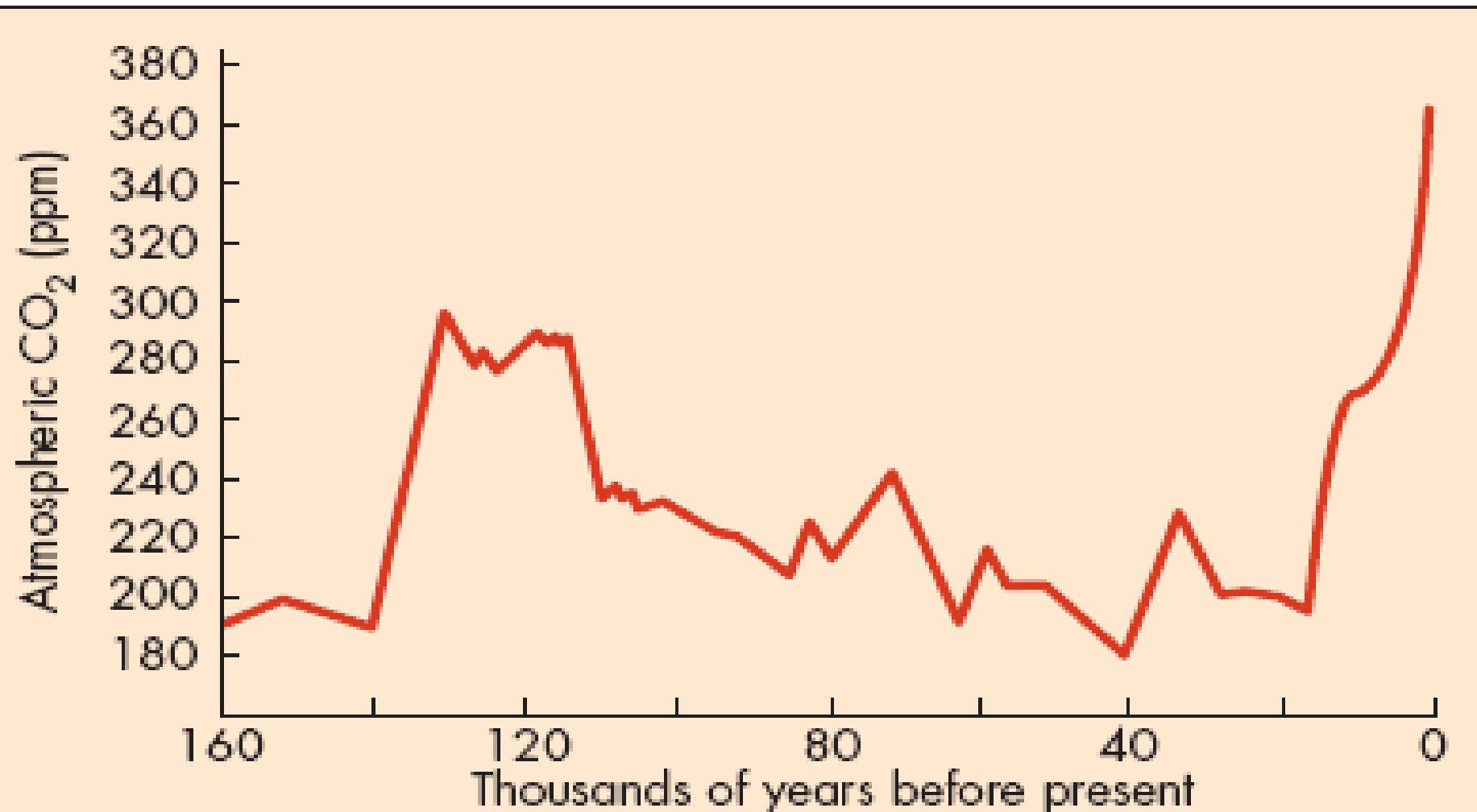
Constituent	Mixing Ratio Change (ppb)		Surface Temperature Change (°C)
	From	To	
Nitrous oxide (N ₂ O)	300	600	0.3-0.4
Methane (CH ₄)	1500	3000	0.3
CFC-11 (CFCl ₃)	0	1	0.15
CFC-12 (CF ₂ Cl ₂)	0	1	0.13
CFC-22 (CF ₂ HCl)	0	1	0.04
Carbon tetrachloride (CCl ₄)	0	1	0.14
Carbon tetrafluoride (CF ₄)	0	1	0.07
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

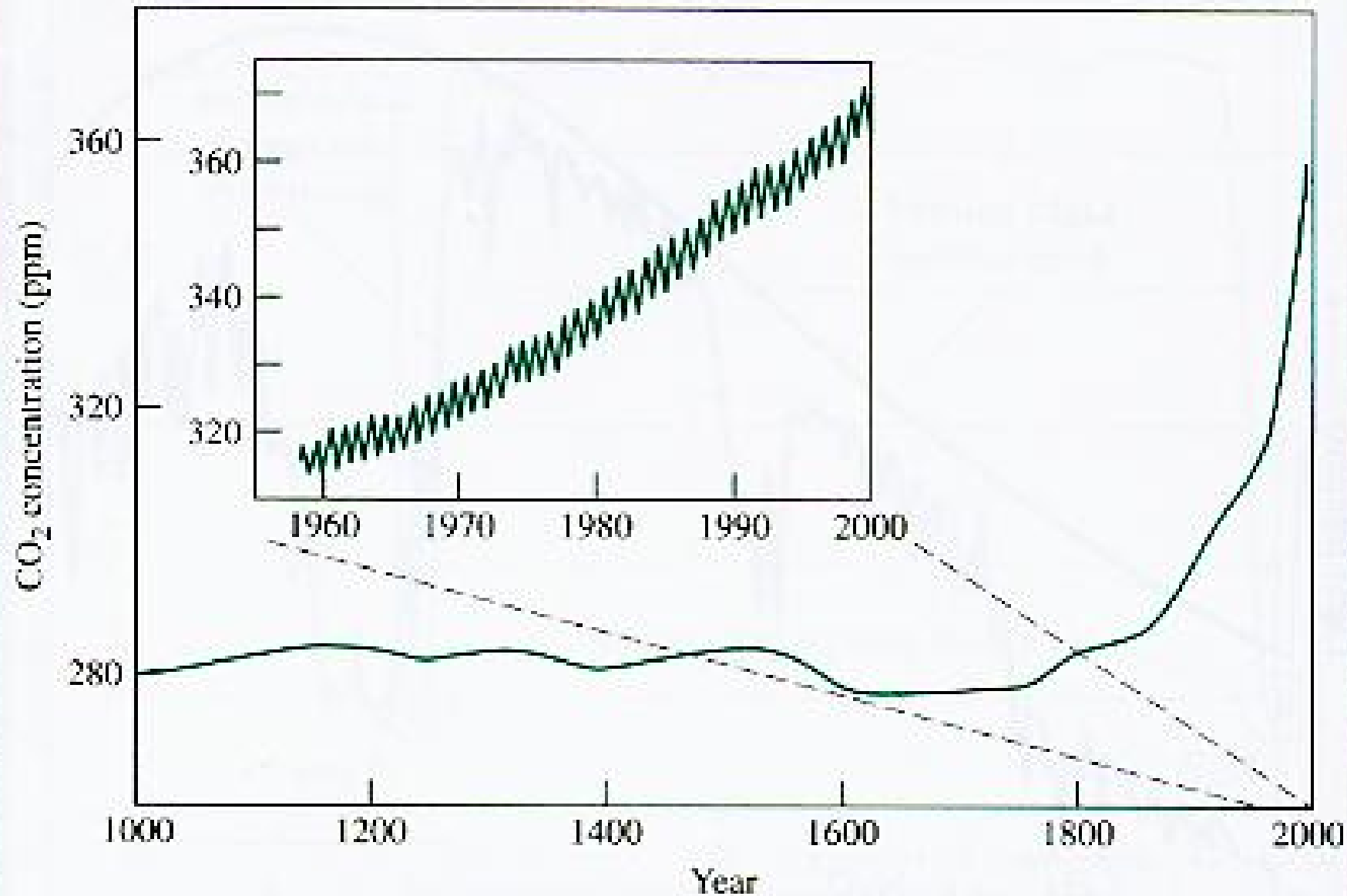
Adapted from National Research Council (1983).

Biogeokemijski ciklus ugljika

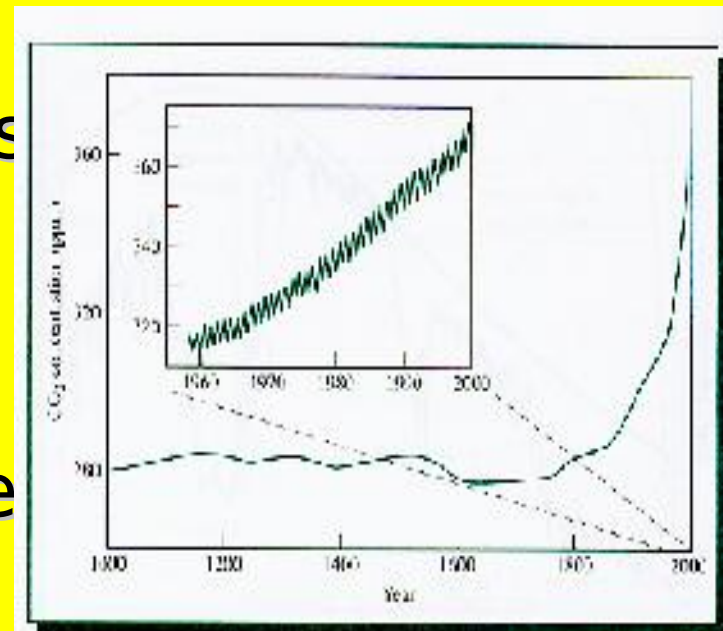


Ugljikov dioksid : Koncentracije u prošlosti i emisijski trendovi





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.

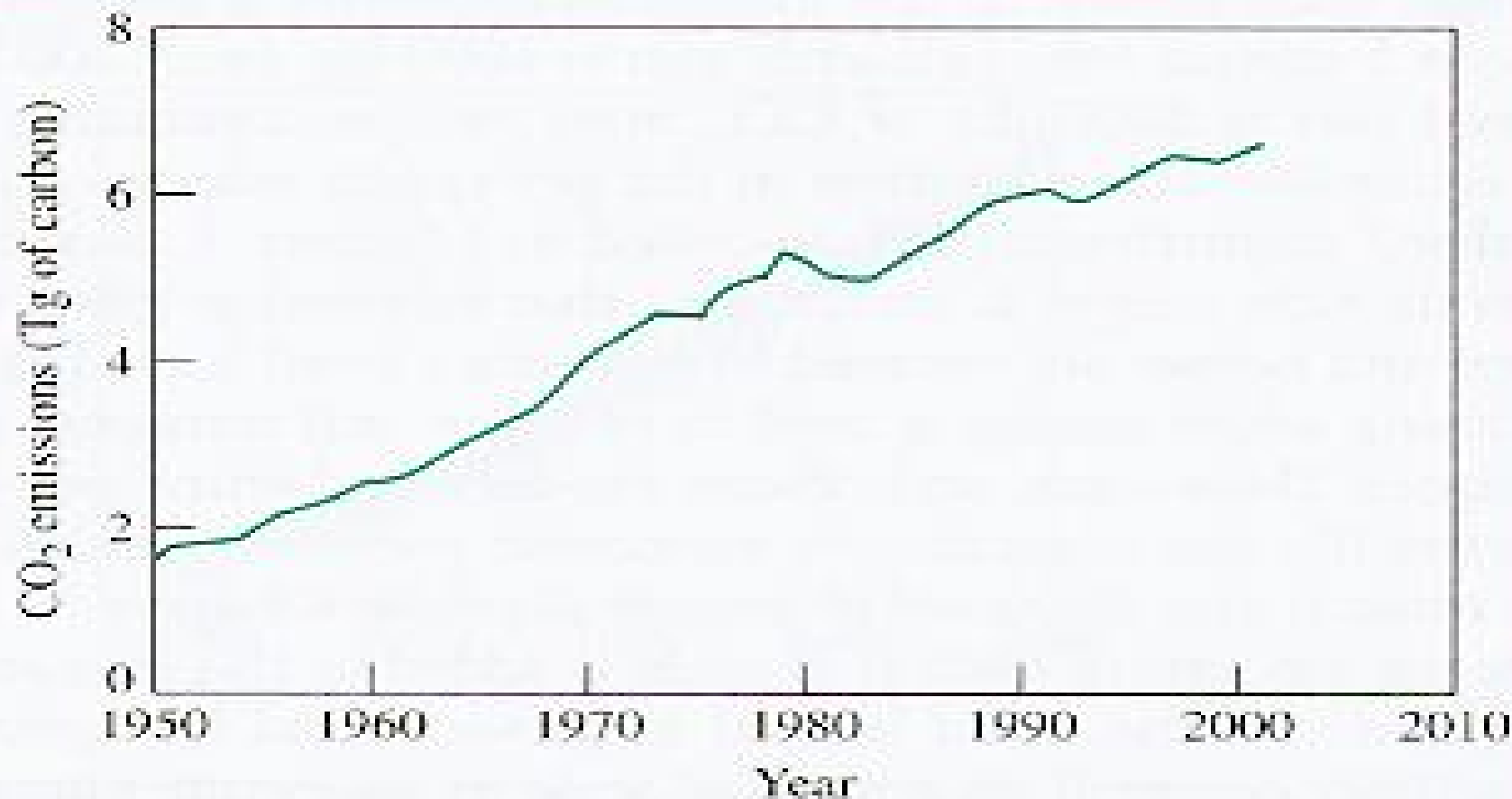


Izvučeni dio na slici pokazuje detalj porasta koncentracije ugljikovog dioksida u posljednje vrijeme.

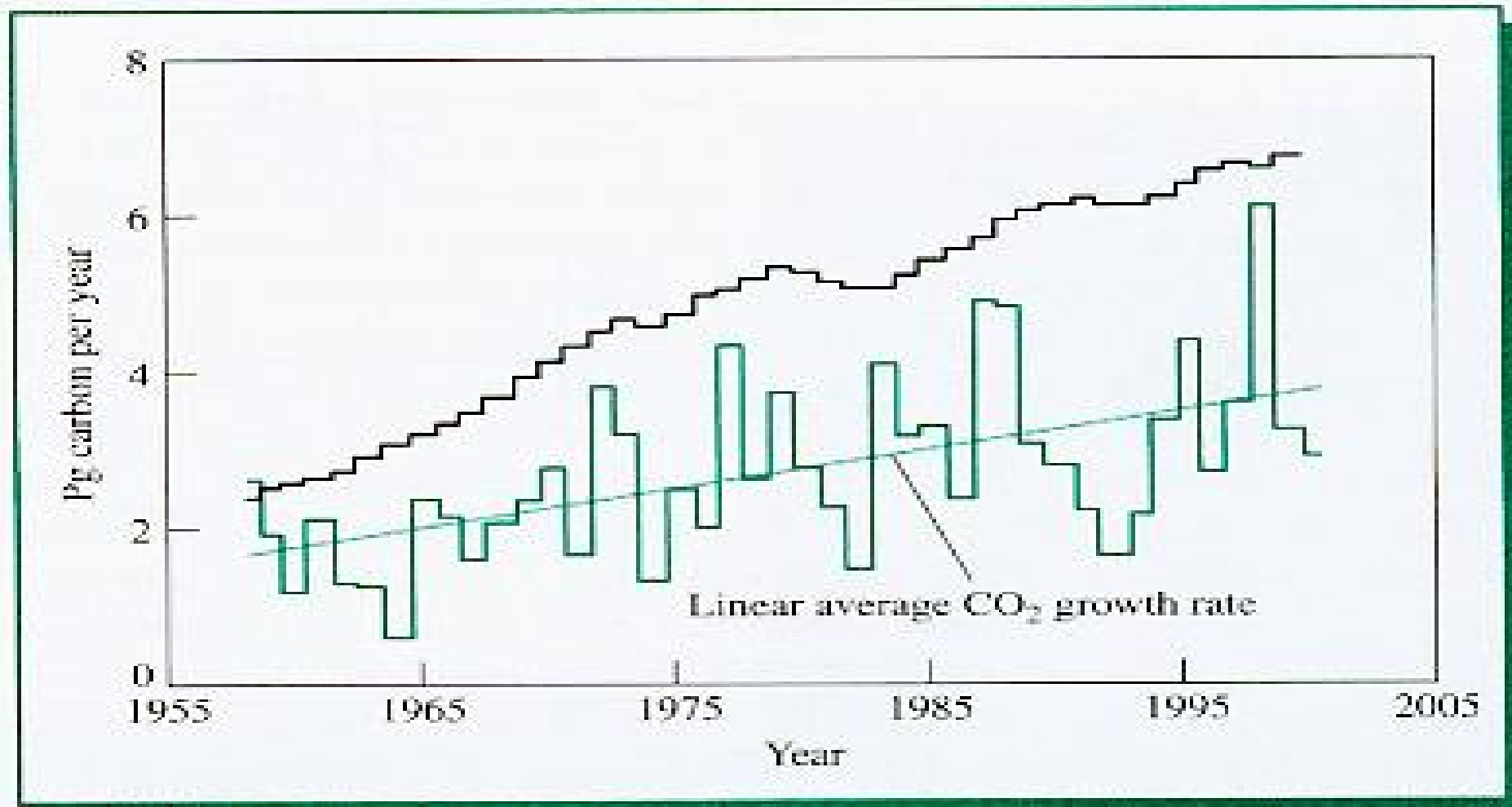
U 90-tim porast koncentracije na srednjoj godišnjoj bazi je oko 0,4%, ili 1,6 ppm što je gotovo dvostruko veće godišnje povećanje od onog u 60-tim godinama kada je godišnja fluktuacija bila na nivou ± 1 ppm.

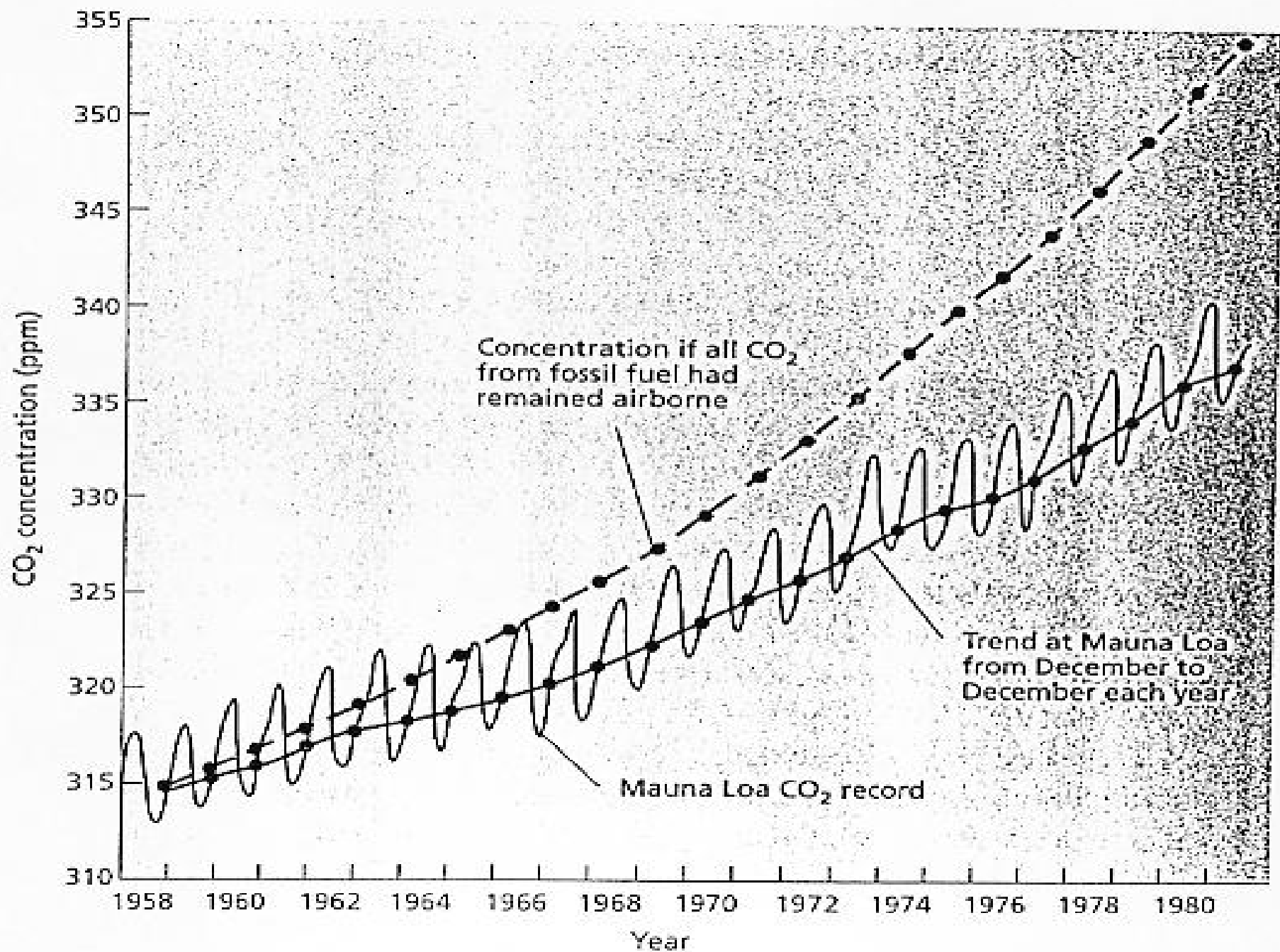
- Značajan dio porasta koncentracije ugljikovog dioksida dolazi od antropogenog doprinosa i to najvećim dijelom kao posljedica izgaranja fosilnog goriva – uglavnom ugljena ali i nafte i prirodnog plina.
- U prosjeku, svaka osoba u industrijskom svijetu odgovorna je za oslobađanje oko 5×10^3 kg CO₂ iz 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

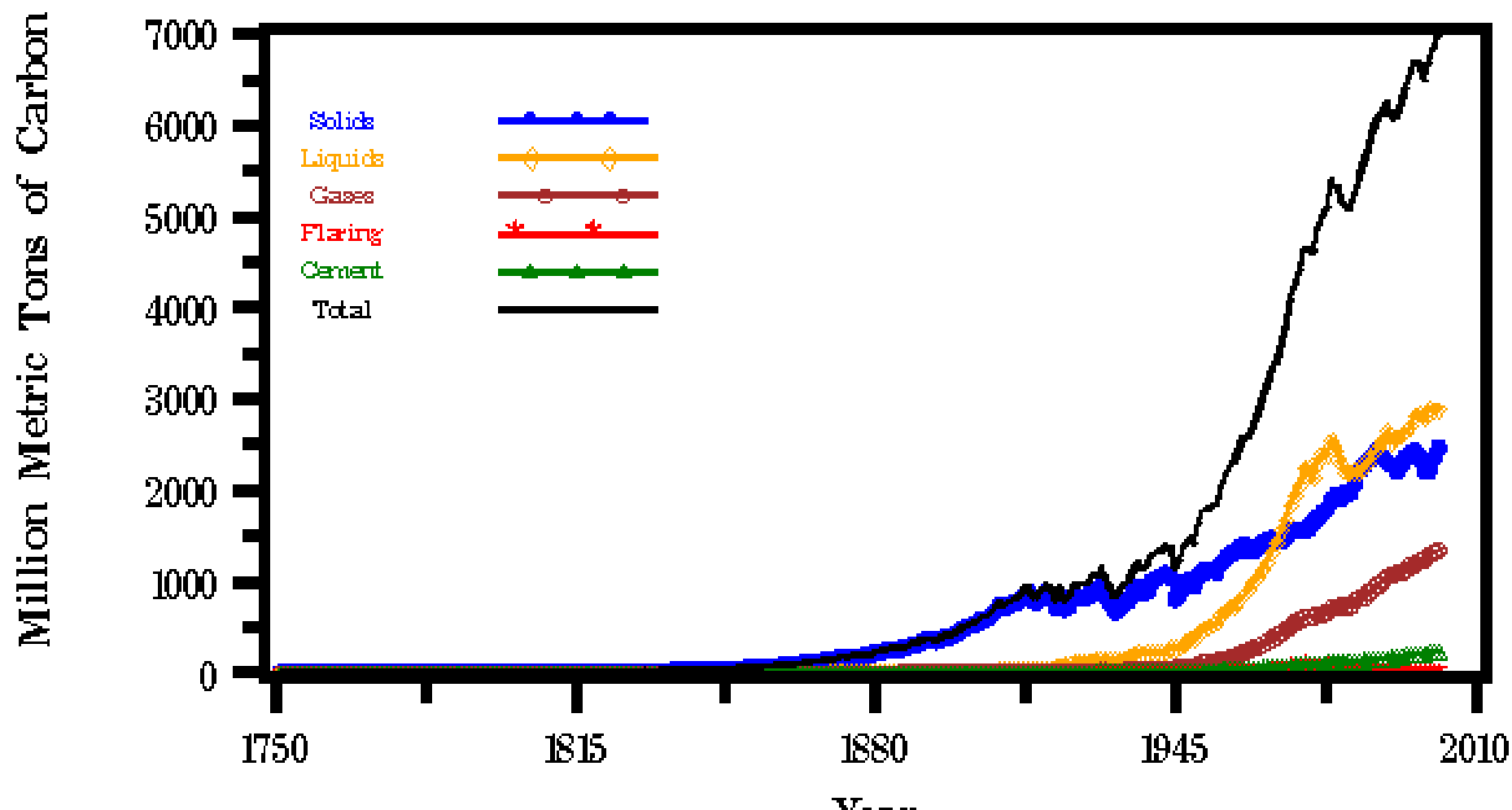


Godišnji atmosferski stupanj rasta CO₂ (zelená linija) i emisija ukupnih plinova kod izgaranja fosilnih goriva (crna linija)



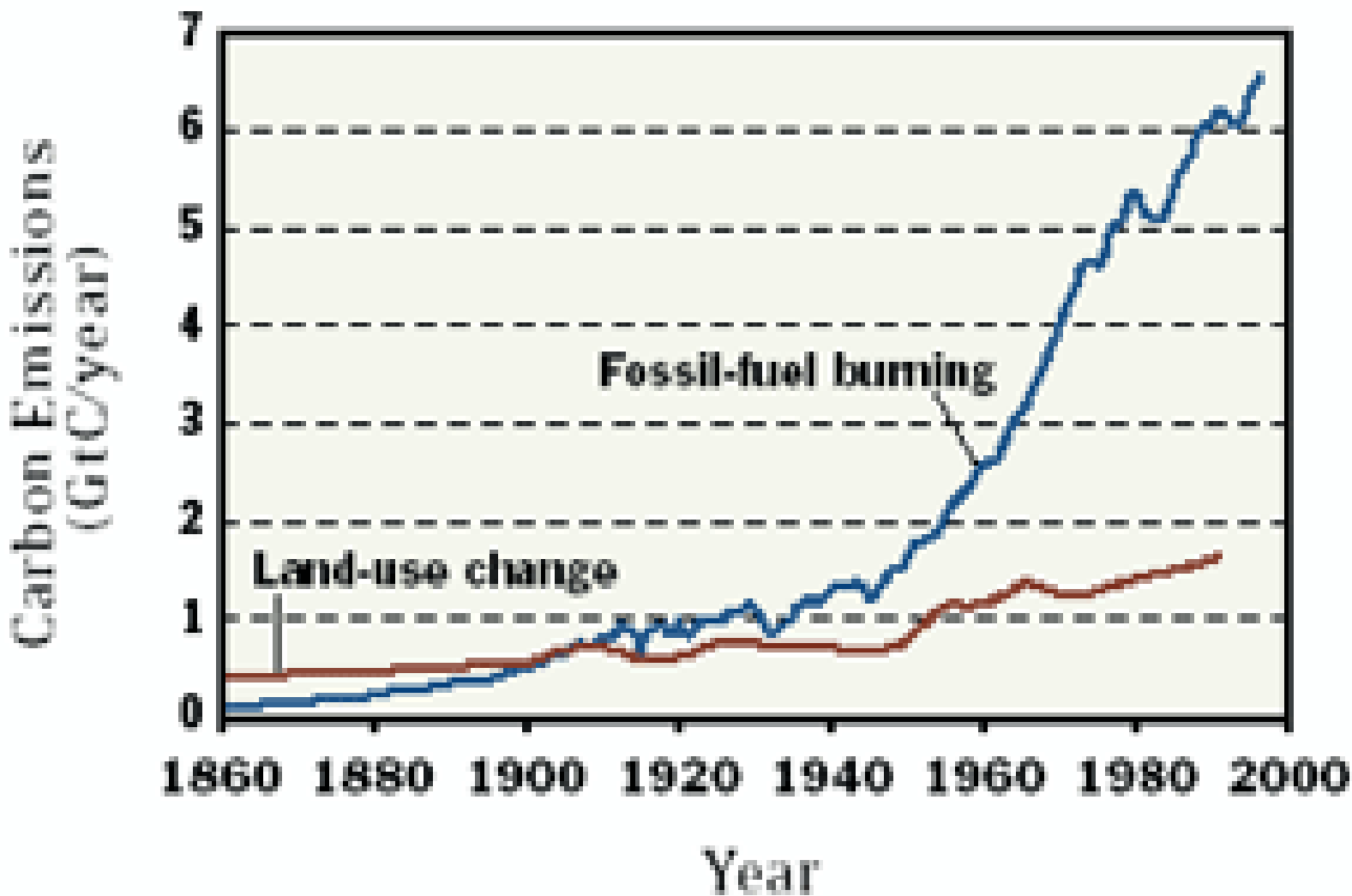


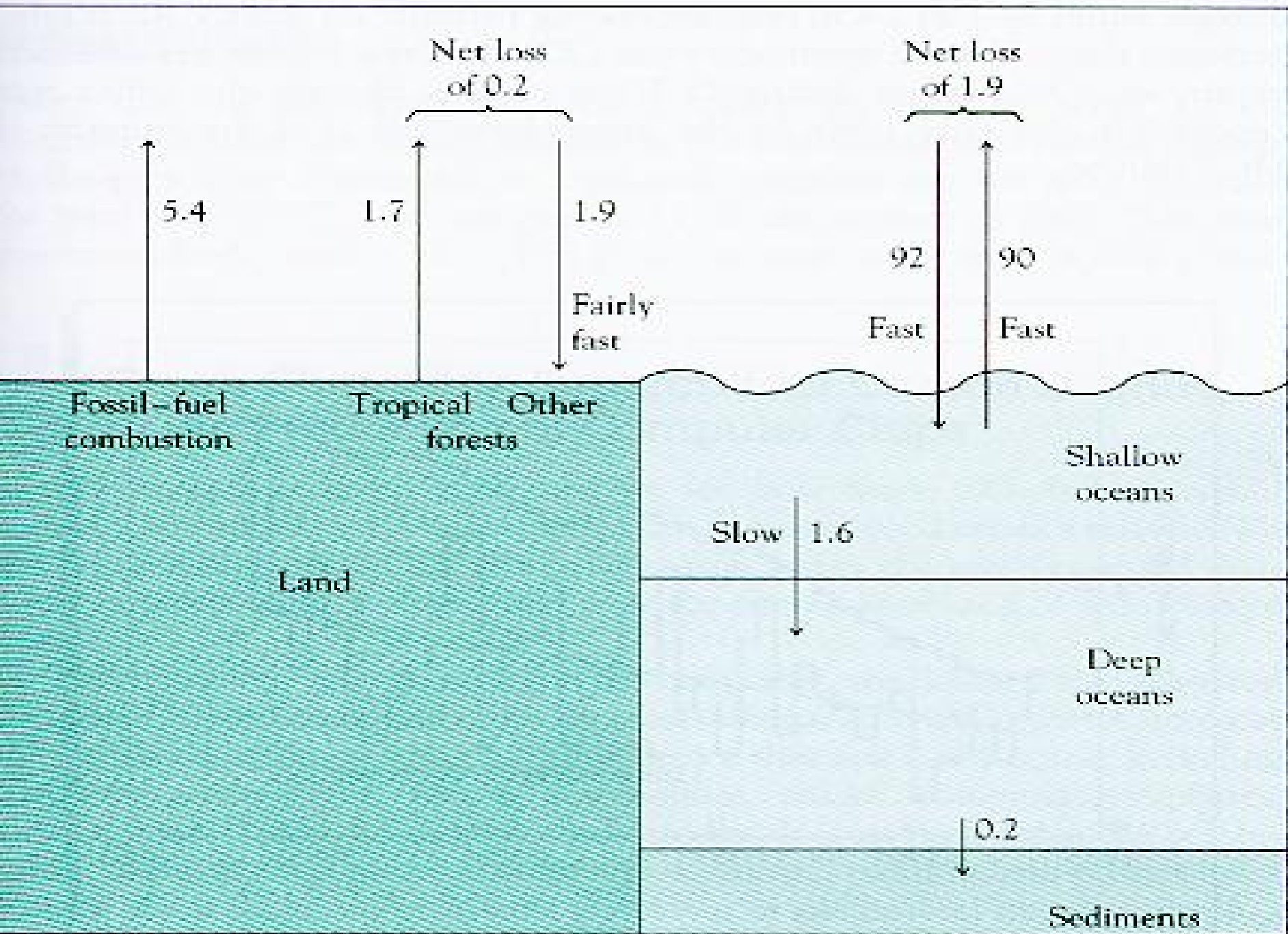
Emisija ekvivalentnog ugljika na globalnoj razini za različite djelatnosti



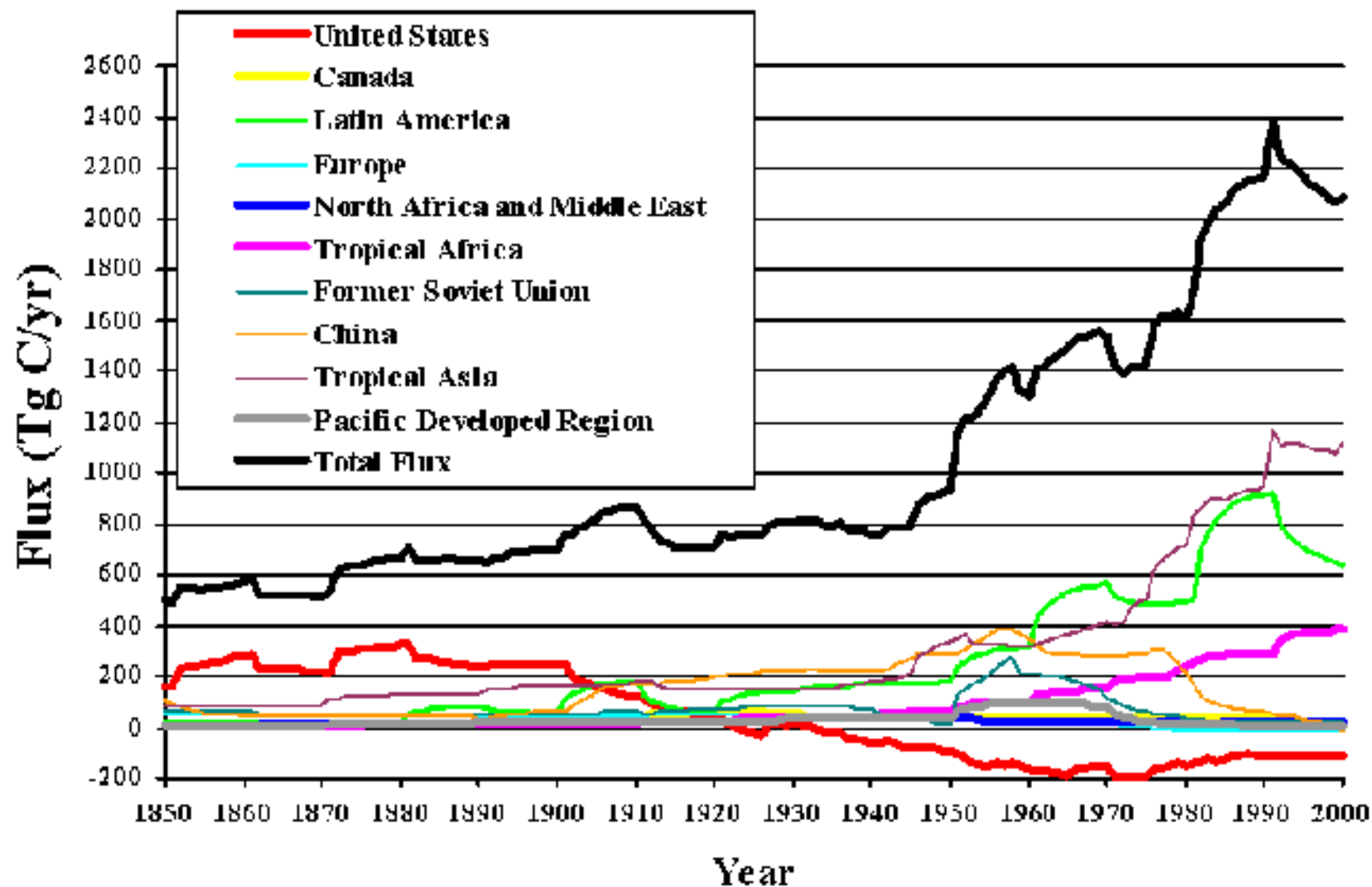
- Značajan dio ugljikovog dioksida dodaje se atmosferi i kada se sijeku šume (deforestacija) ili iste pale zbog dobivanja područja pogodna za poljoprivredu.
- Ova promjena upotrebe zemljišta, poznata i po kraćenici L(and)U(se)C(hange)F(orestation), u prošlim je stoljećima bila tipična za naseljeničke 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)

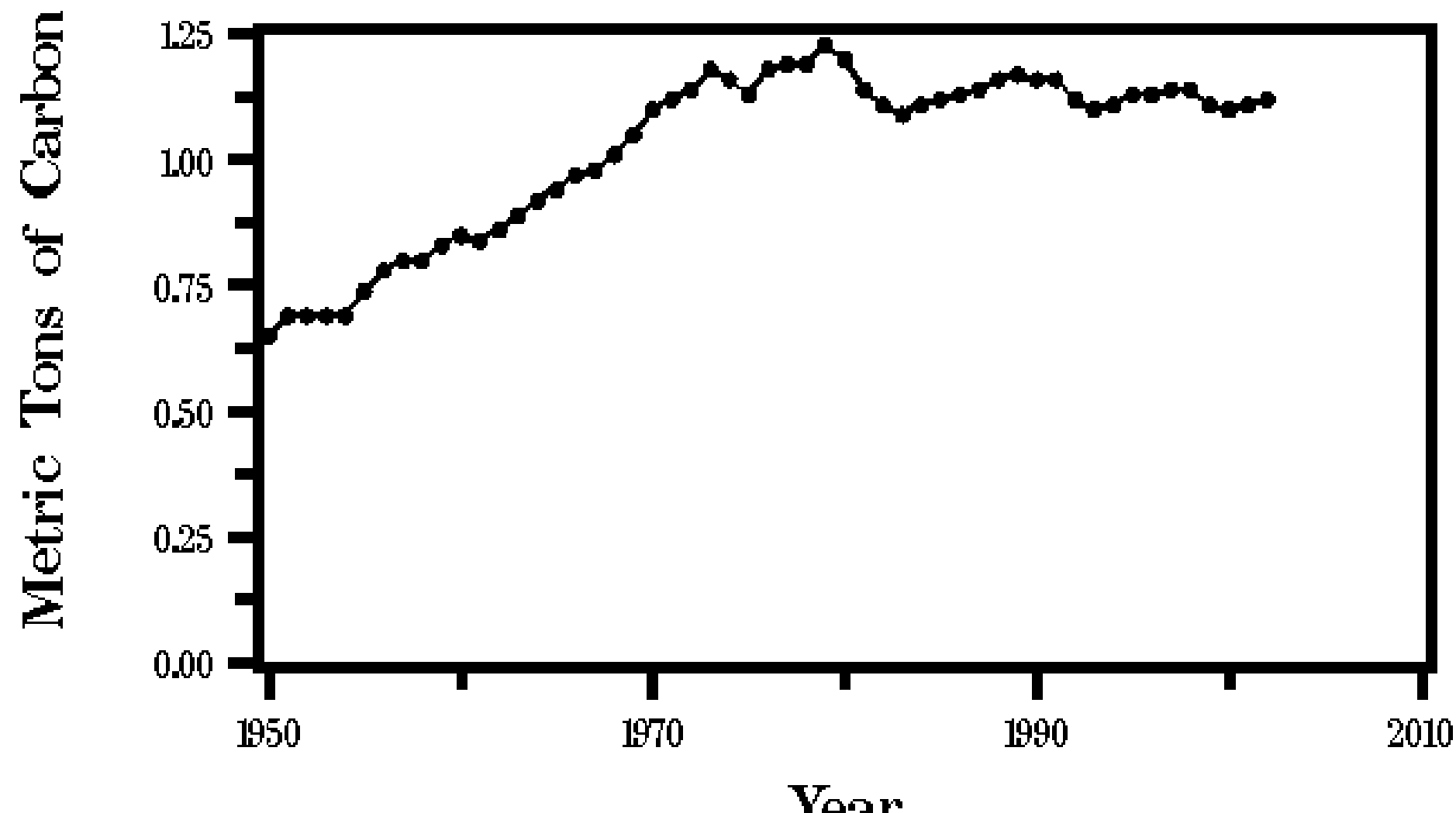




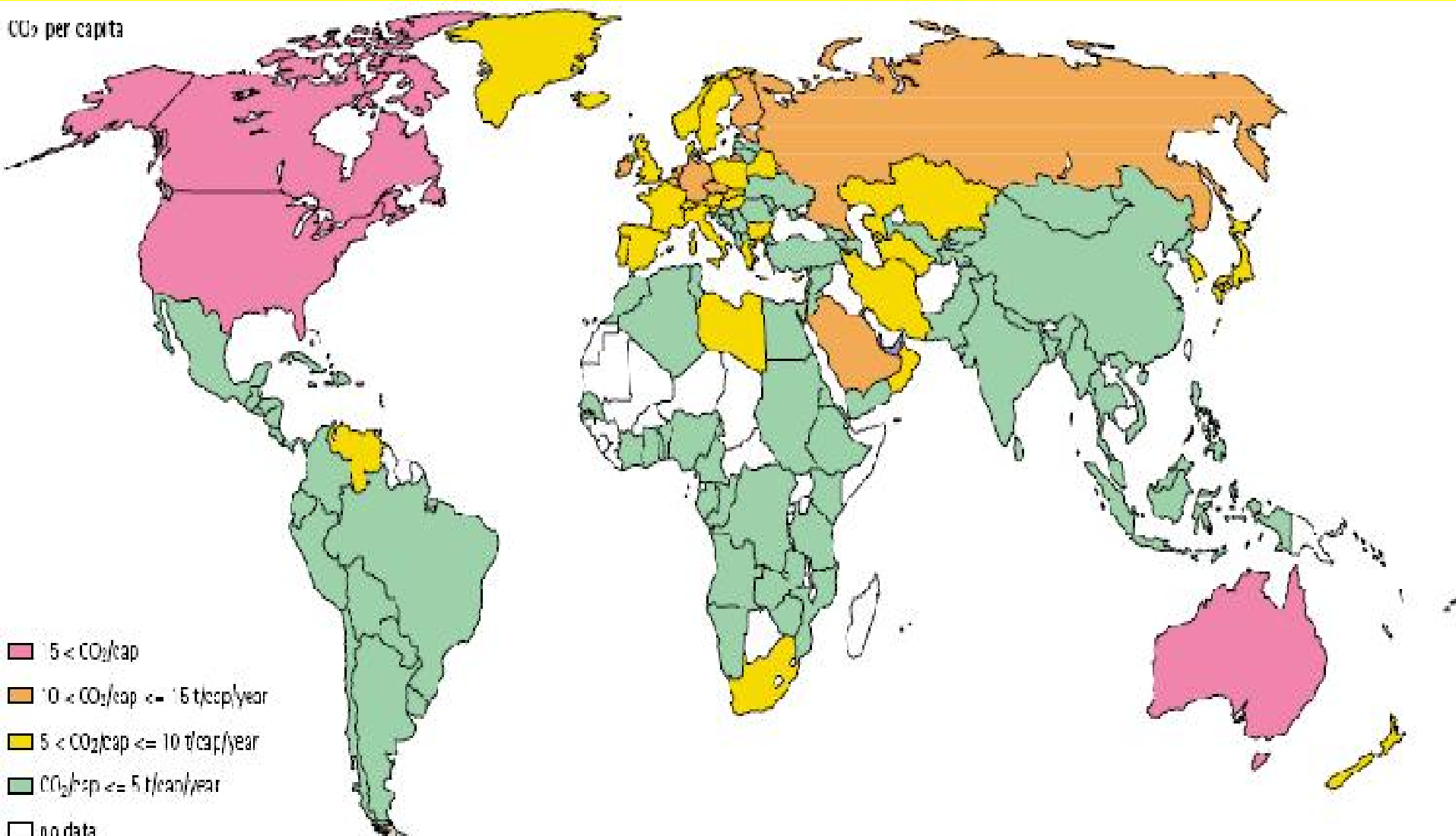
Annual Net Flux of Carbon to the Atmosphere from Land-Use Change: 1850-2000
(Houghton and Hackler)



Emisija ekvivalentnog ugljika po glavi stanovnika na globalnoj razini



Globalna raspodjela CO₂ po glavi stanovnika (per capita)



CO₂ per GDP

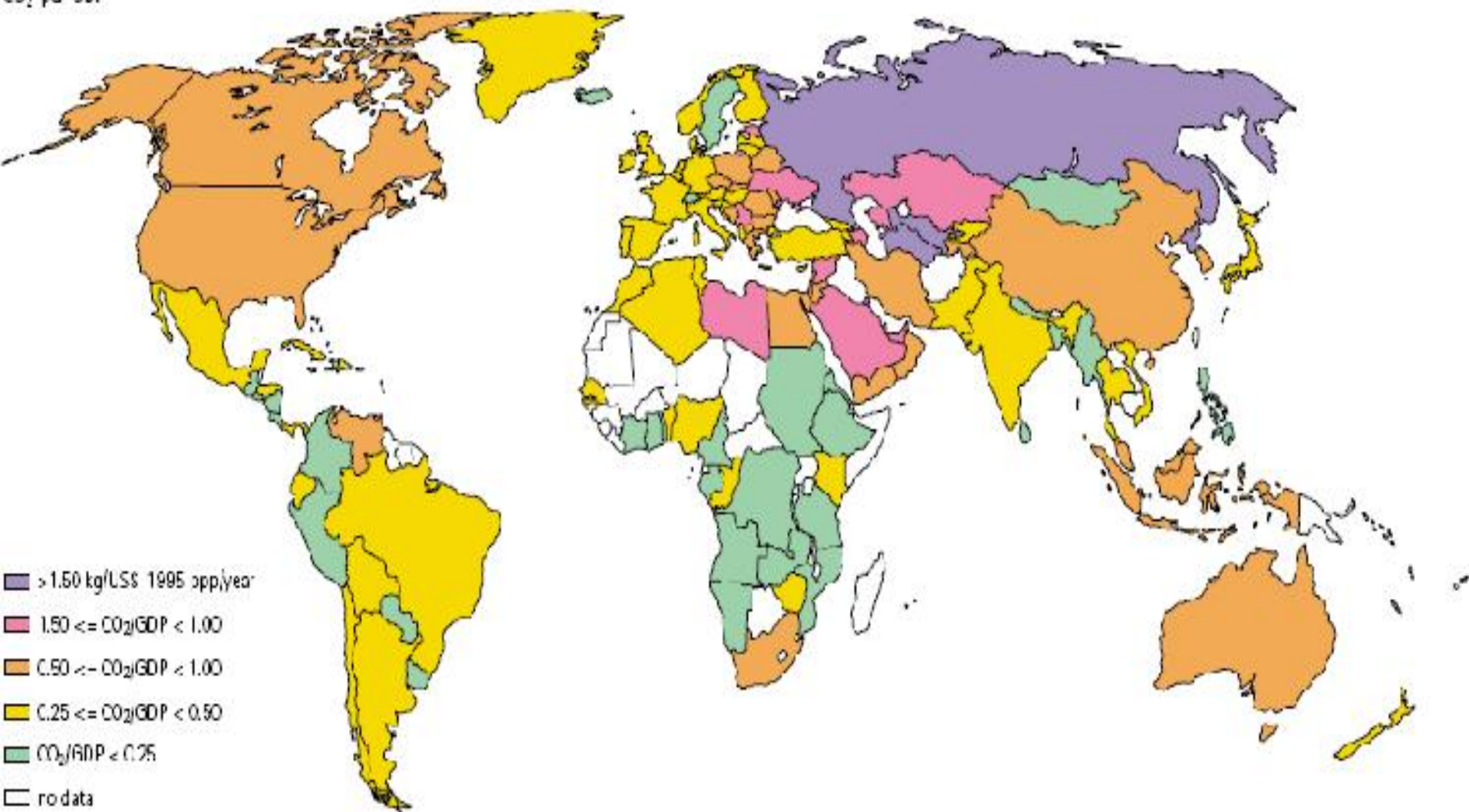
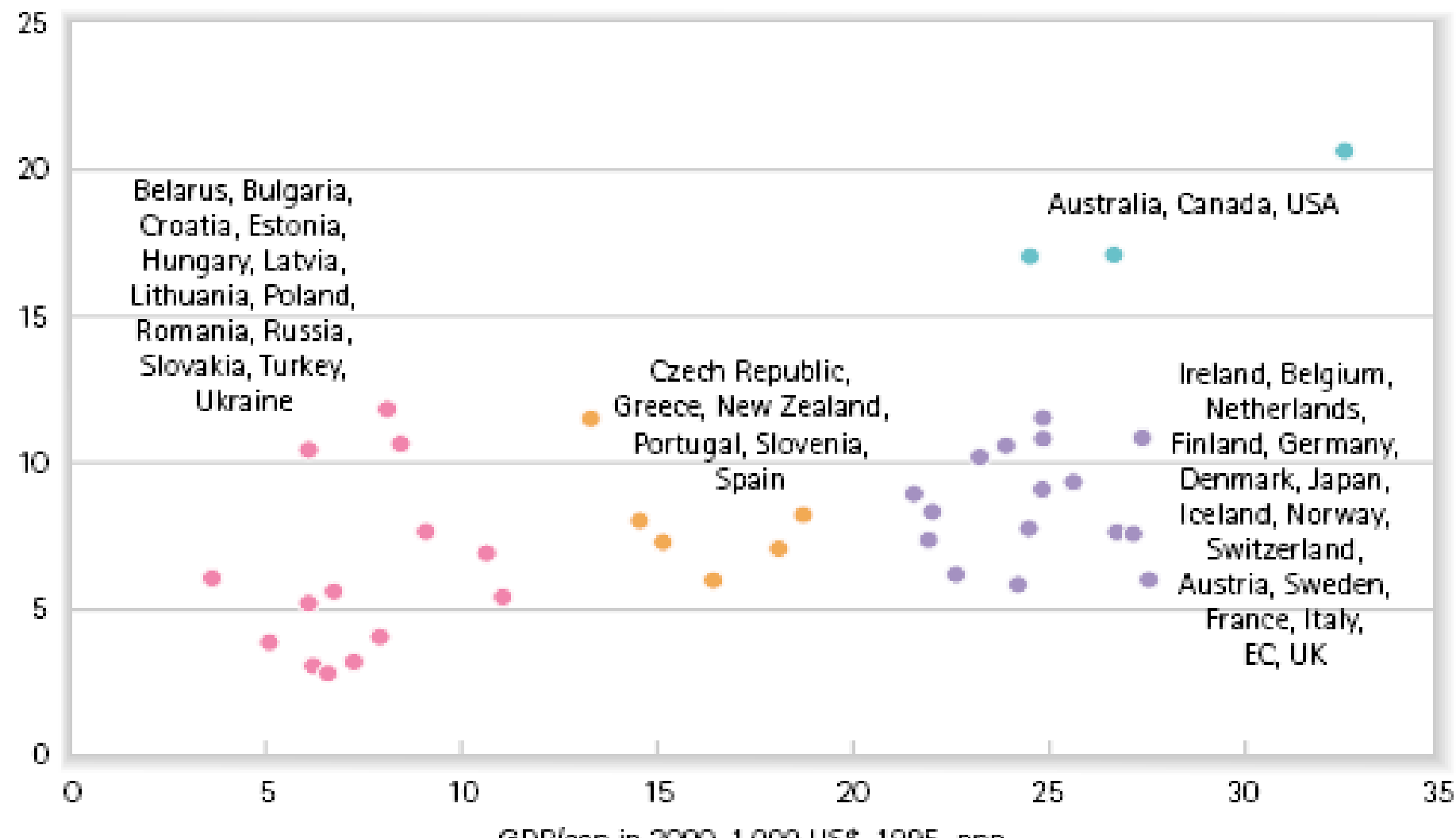
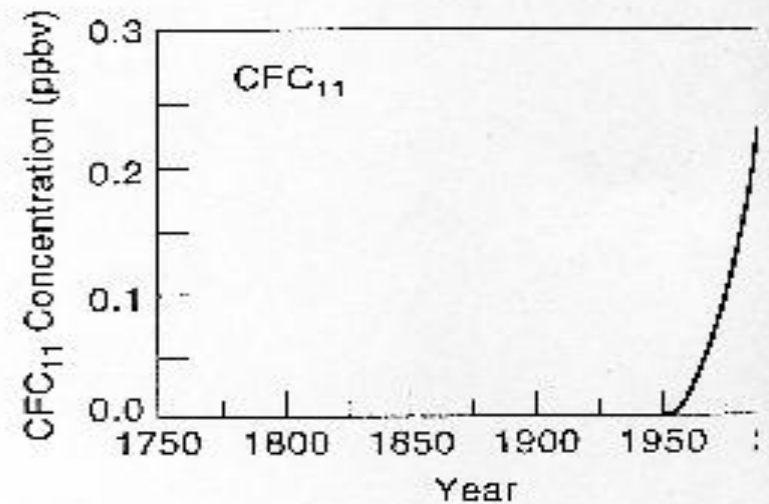
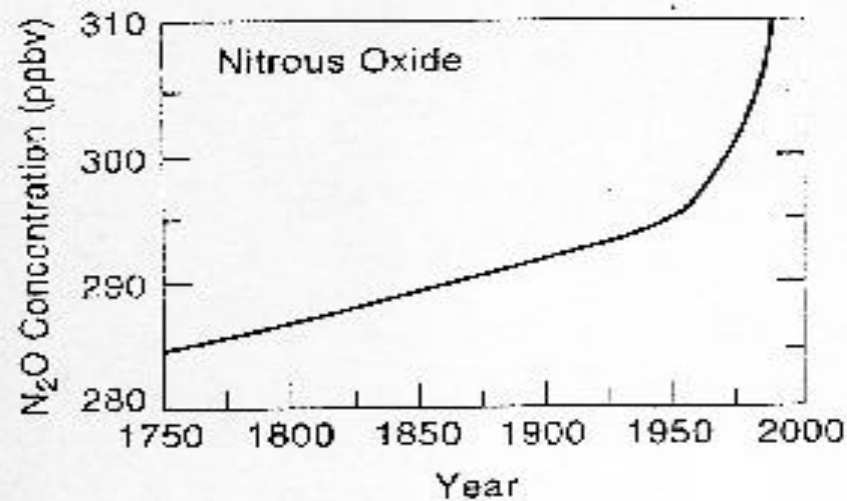
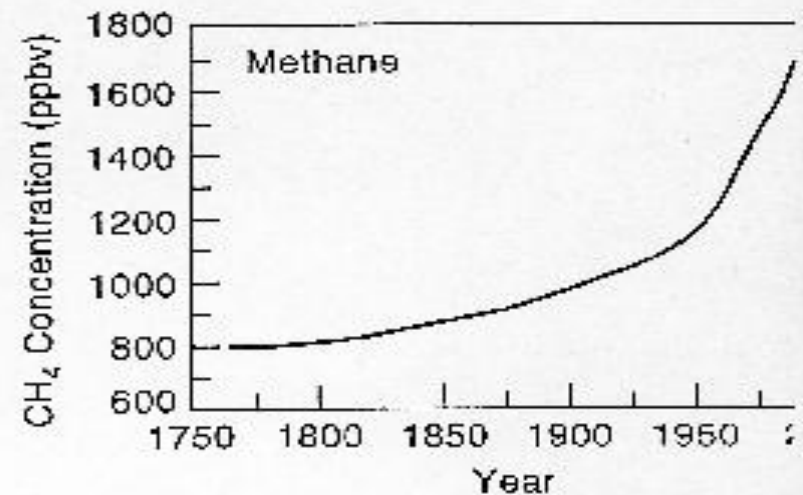
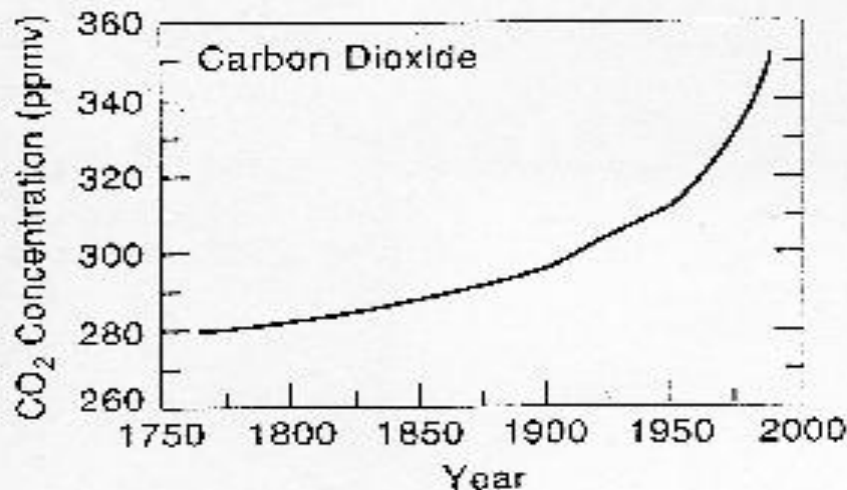


Figure 2.6 Annex I countries: comparing per capita emissions and per capita GDP, 2000

CO₂/cap in 2000, t CO₂



Biogeokemija drugih stakleničkih plinova



Biogeokemijski ciklus metana, CH_4

- Poslije ugljikovog dioksida i vode, **metan, CH_4** , 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 CH_4 apsorbiraju veći dio fotona IR zračenja koje prolazi kroz njih nego molekule CO_2 .
- Ipak zbog toga što je porast koncentracije CO_2 80 puta veći nego porast koncentracije CH_4 u zraku, metan je manje važan plin staklenika od ugljikovog dioksida.
- Prema današnjim podacima, metan proizvodi

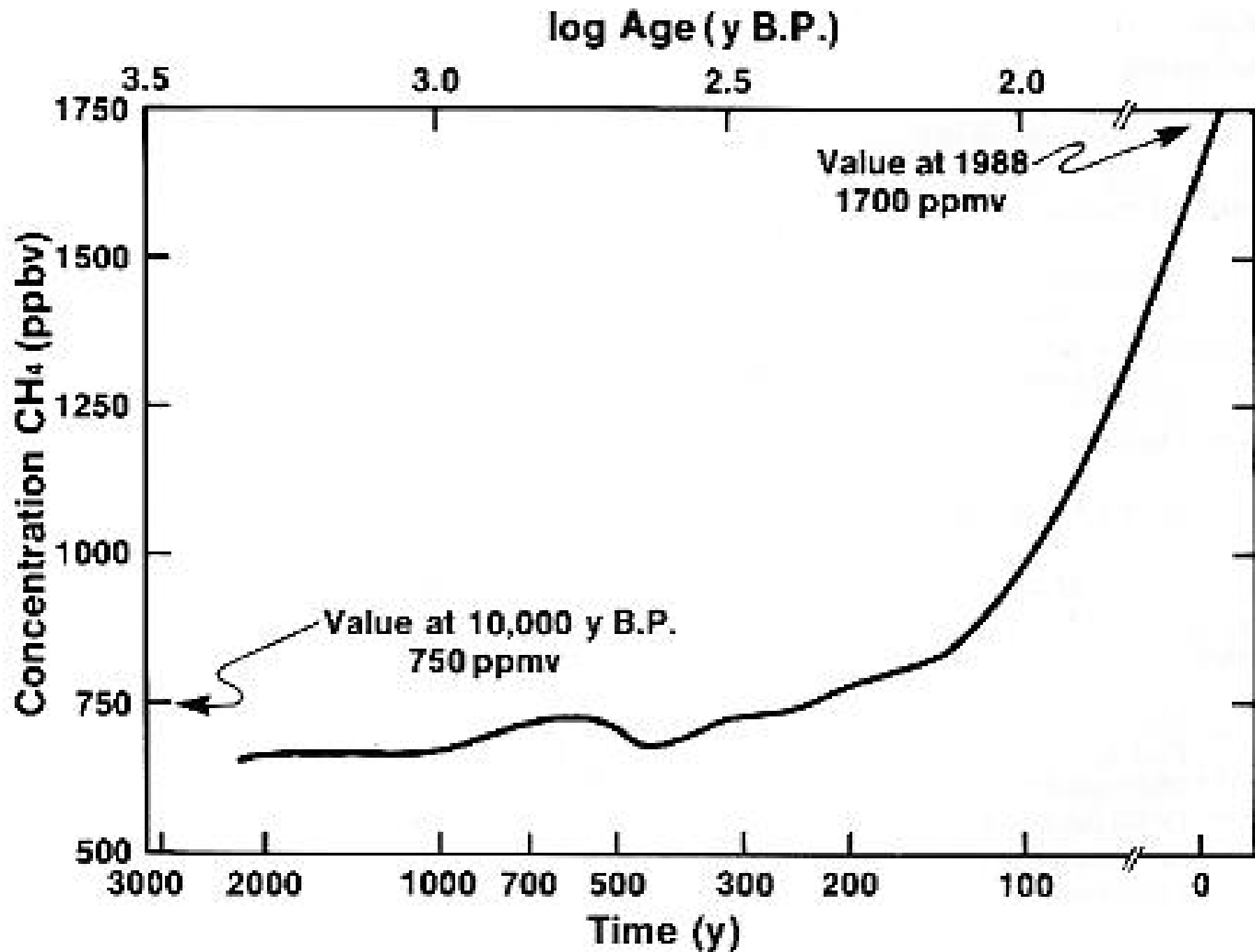
- U suprotnosti sa stoljeće dugim vremenom zadržavanja ugljikovog dioksida u atmosferi, molekule metana imaju prosječno vrijeme življenja u zraku od samo desetak godina.
- Dominantno pohranilište za atmosferski metan, koje je odgovorno za gotovo 90% gubitka metana iz zraka, je njegova reakcija sa molekulama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

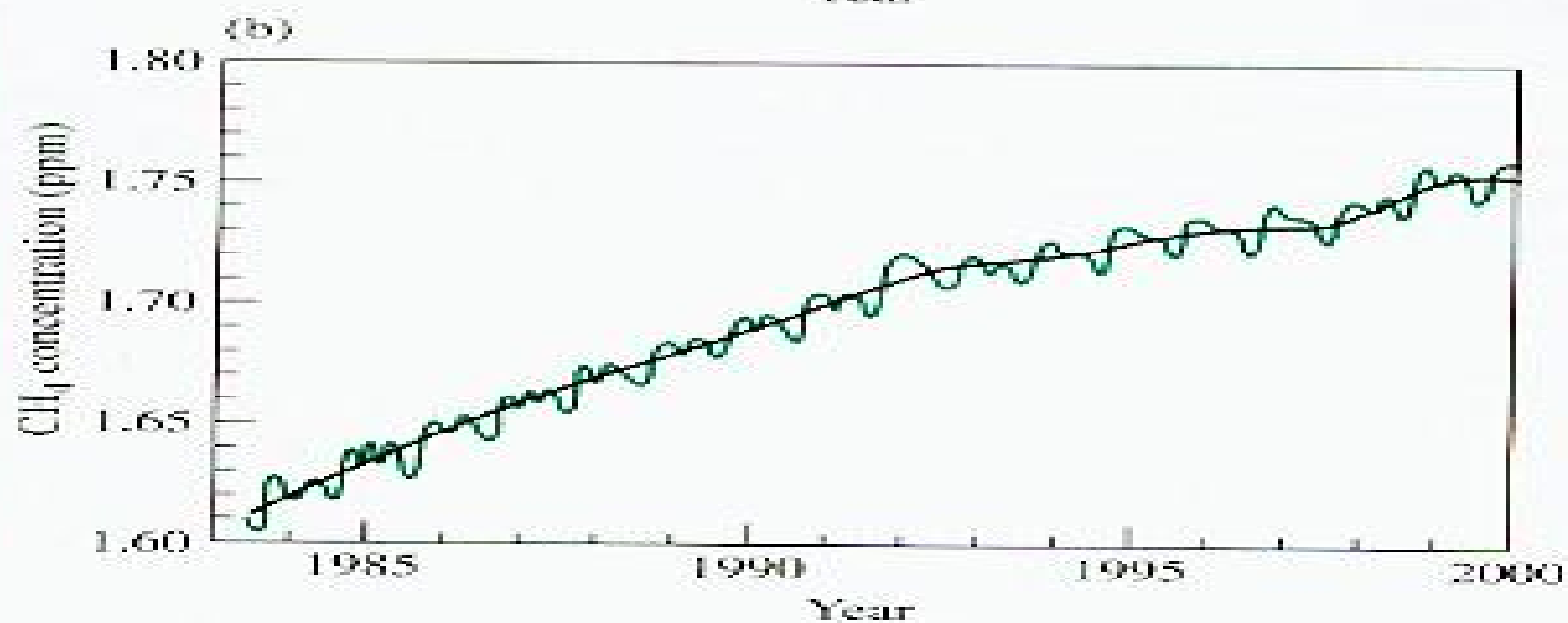
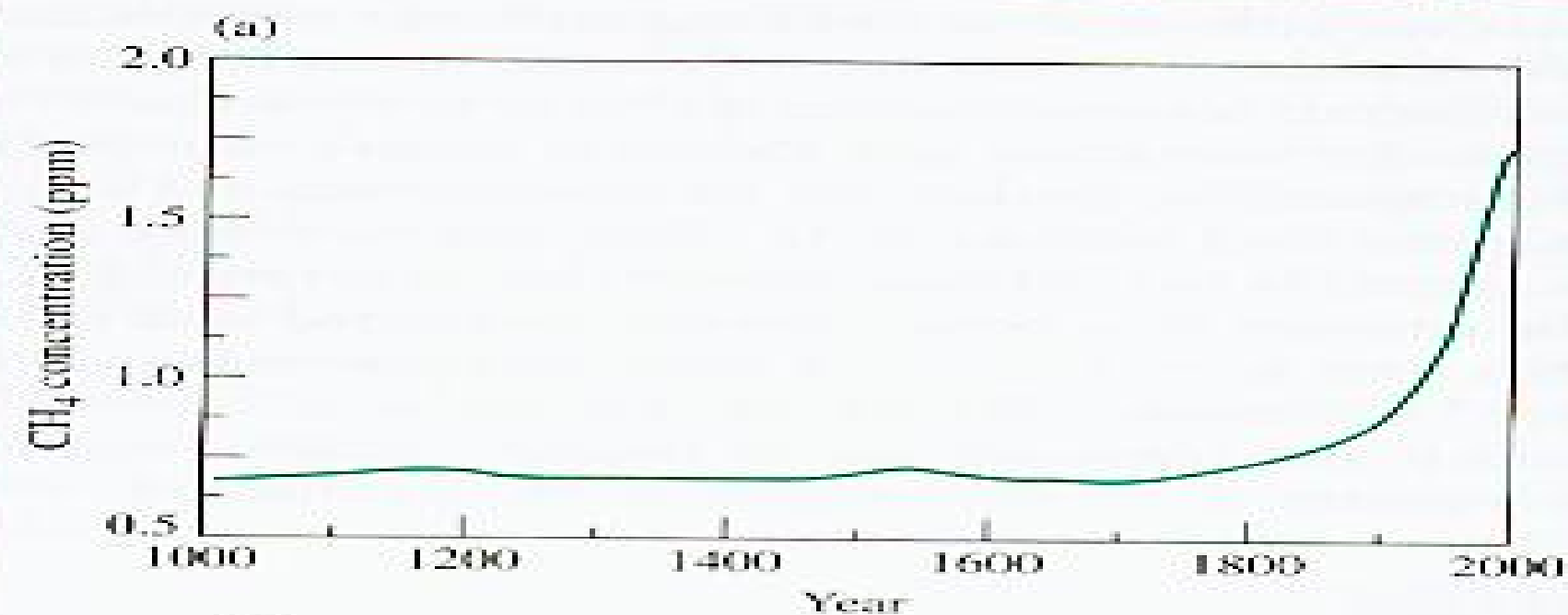


Ova je reakcija samo prvi korak u sekvenci u kojoj se metan pretvara u CO a zatim u

- Godišnji gubitak metana u toj reakciji je oko 480 Tg ($1 \text{ Tg} = 10^{12} \text{ g}$) 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

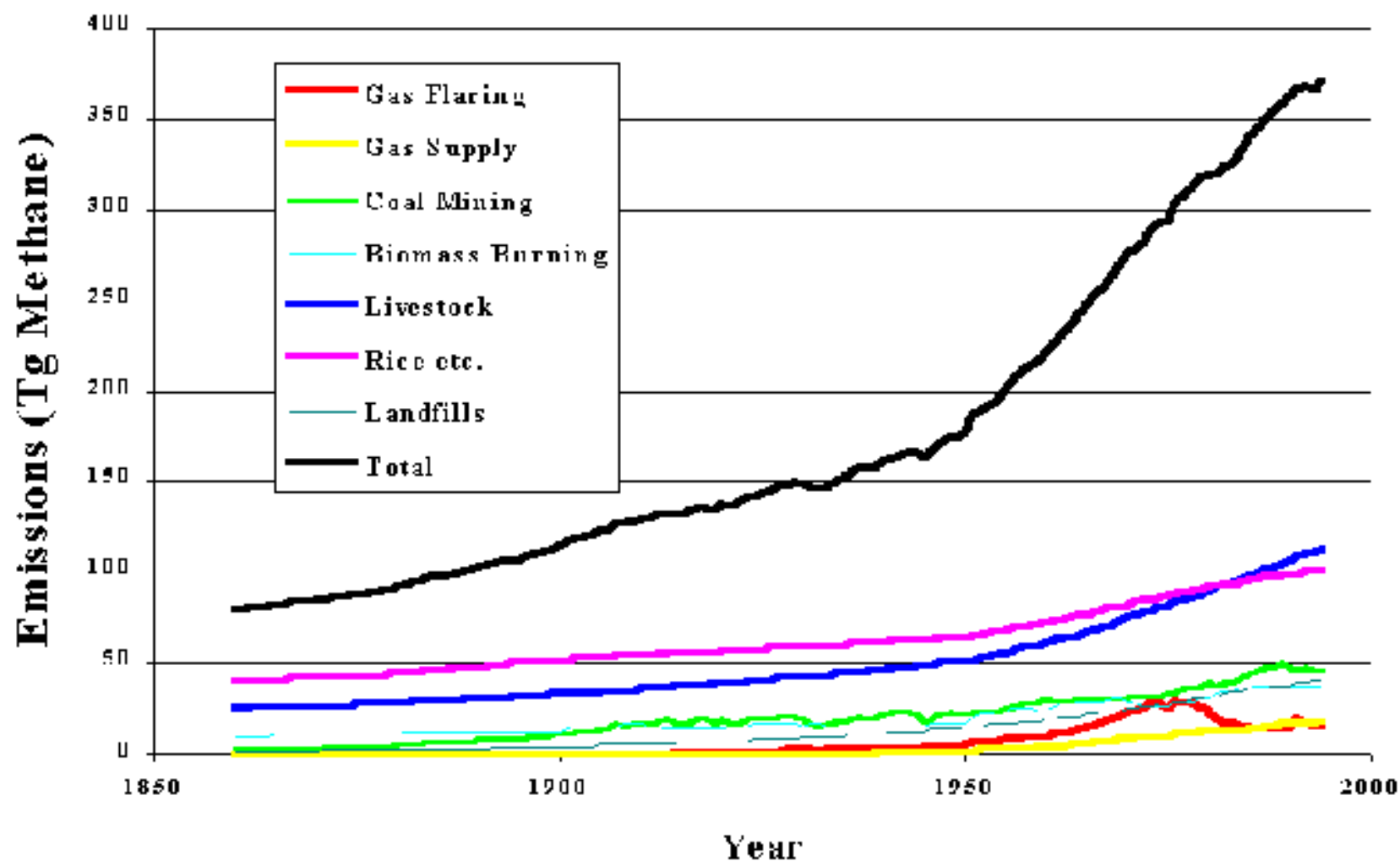






Global Anthropogenic Methane Emissions: 1860-1994

(Stern & Kaufmann)



Didušik oksid – N_2O

- Drugi značajan plin staklenika je didušik oksid, N_2O , “plin smijeha”.
- Njegove pojasne vibracije apsorbiraju IR zračenje u pojasu oko $8,6\text{ }\mu\text{m}$ i, dodatno, s vibracijama sa središtem kod $7,8\text{ }\mu\text{m}$, na istom mjestu gdje apsorbira metan.
- Po molekuli, N_2O je 296 puta efektivniji u djelovanju na globalno staklenički efekt od CO_2 .

- 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

- 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 didušik 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

- 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)

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

(Kyoto, 1999)

- Osim obveza koje se odnose na sve stranke, Protokol posebno donosi i obveze za stranke navedene u Anexu 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 Anexu I i između njih i drugih država.
- Tako države navedene u Prilogu I mogu razmjenjivati količine dopuštenih nacionalnih

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

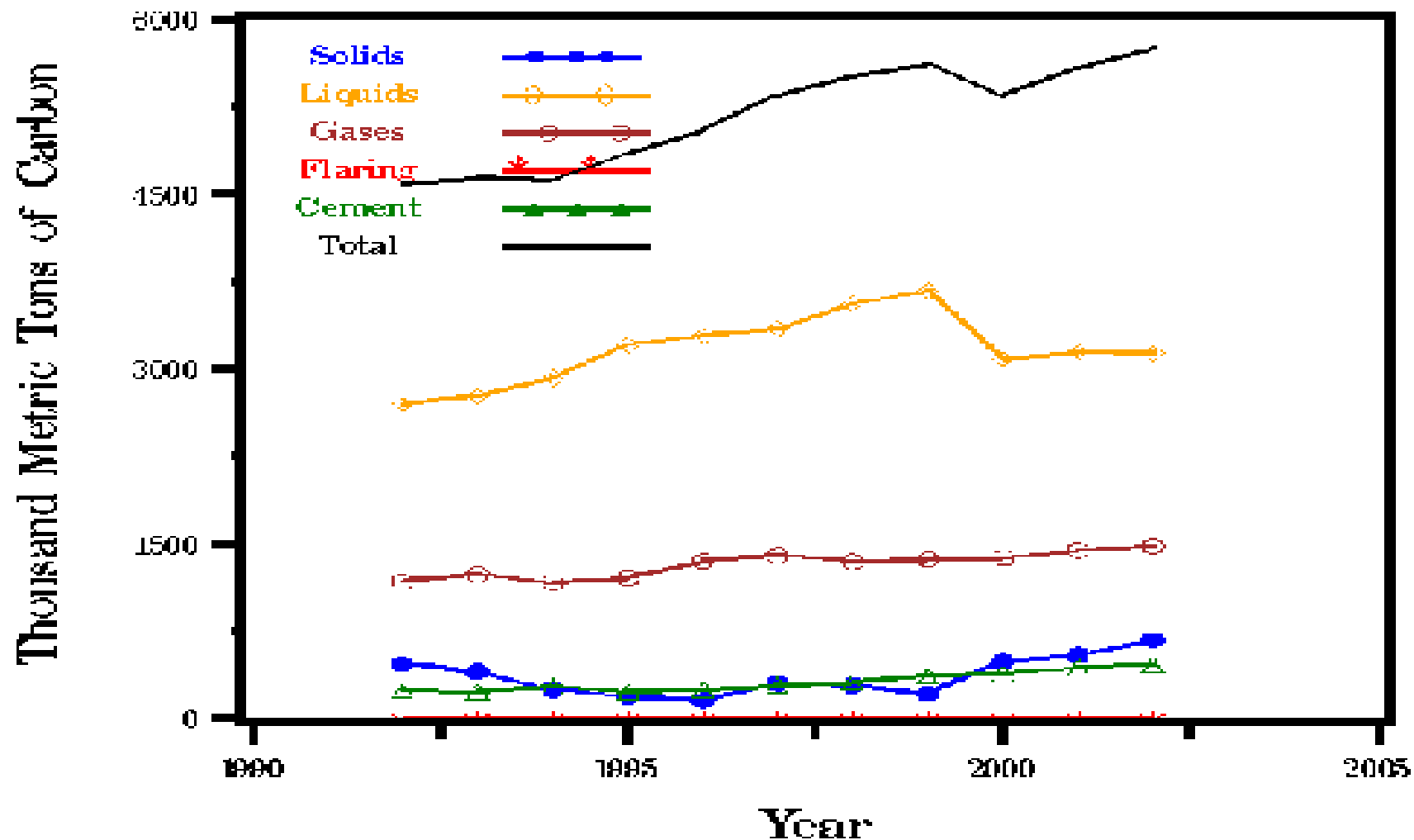
Države iz Anexa I i njihovi emisijski ciljevi

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

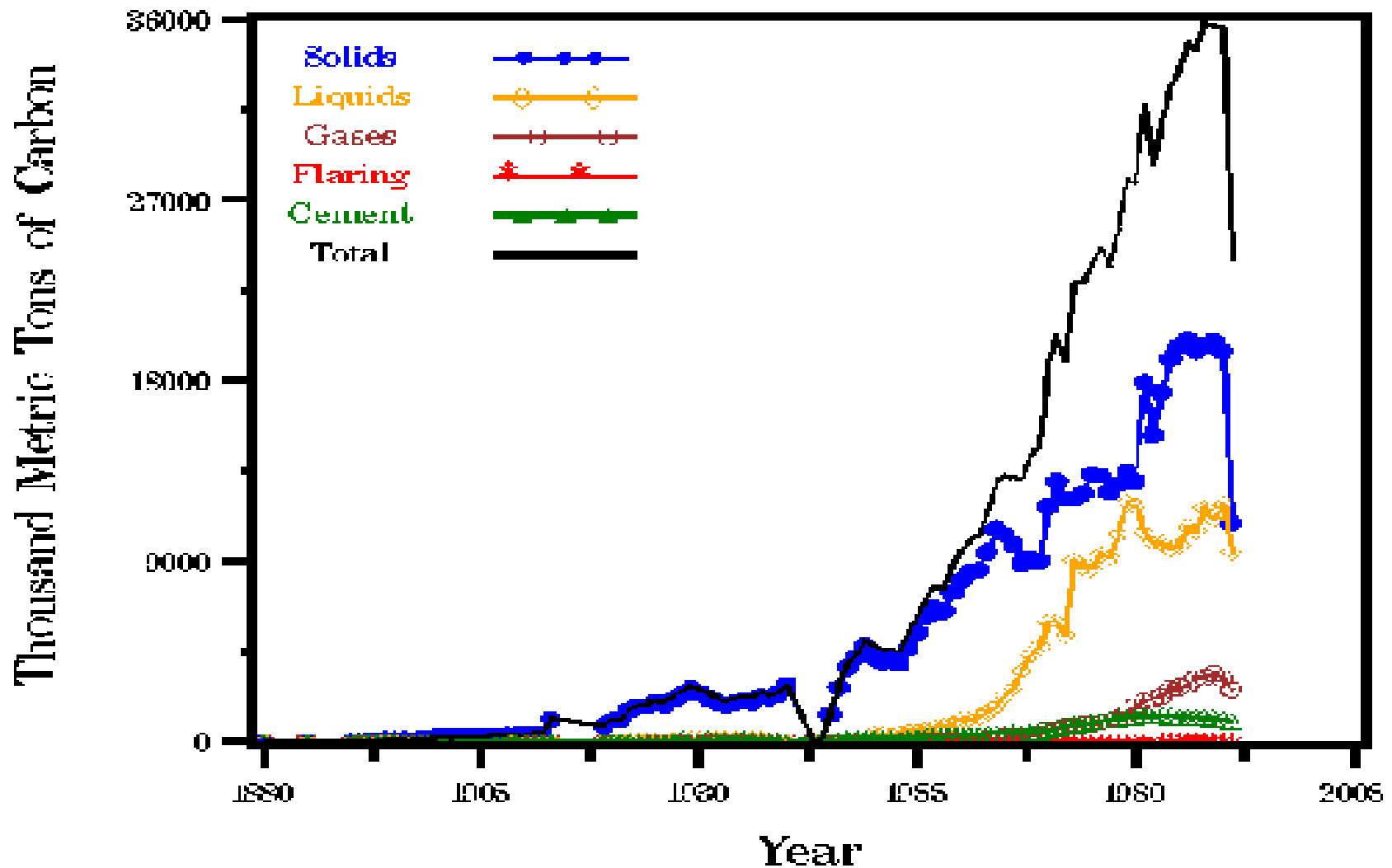
Napomene uz tablicu

- Neke su zemlje 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"). 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.

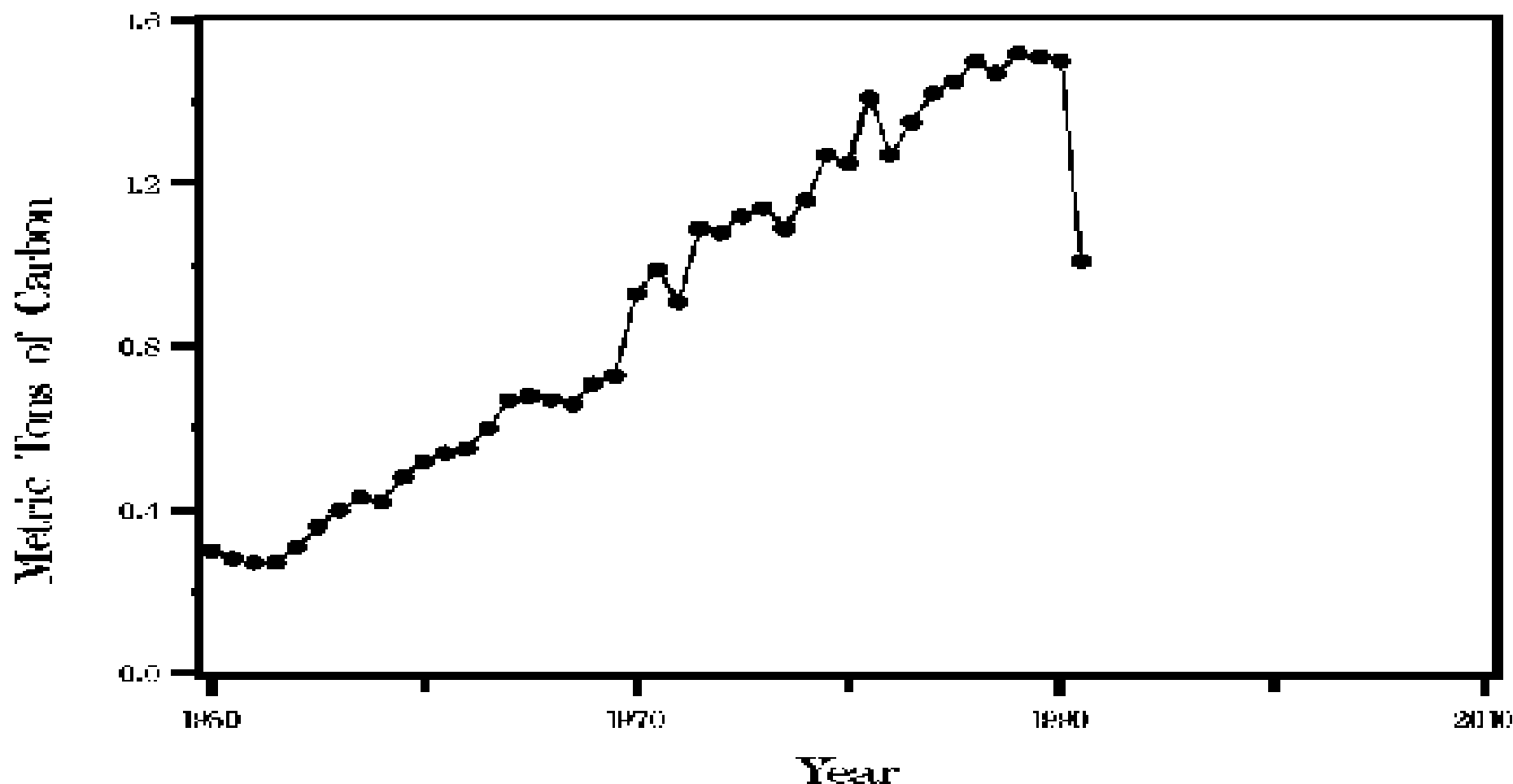
Emisije ekvivalentnog ugljika za R Hrvatsku od različitih izvora



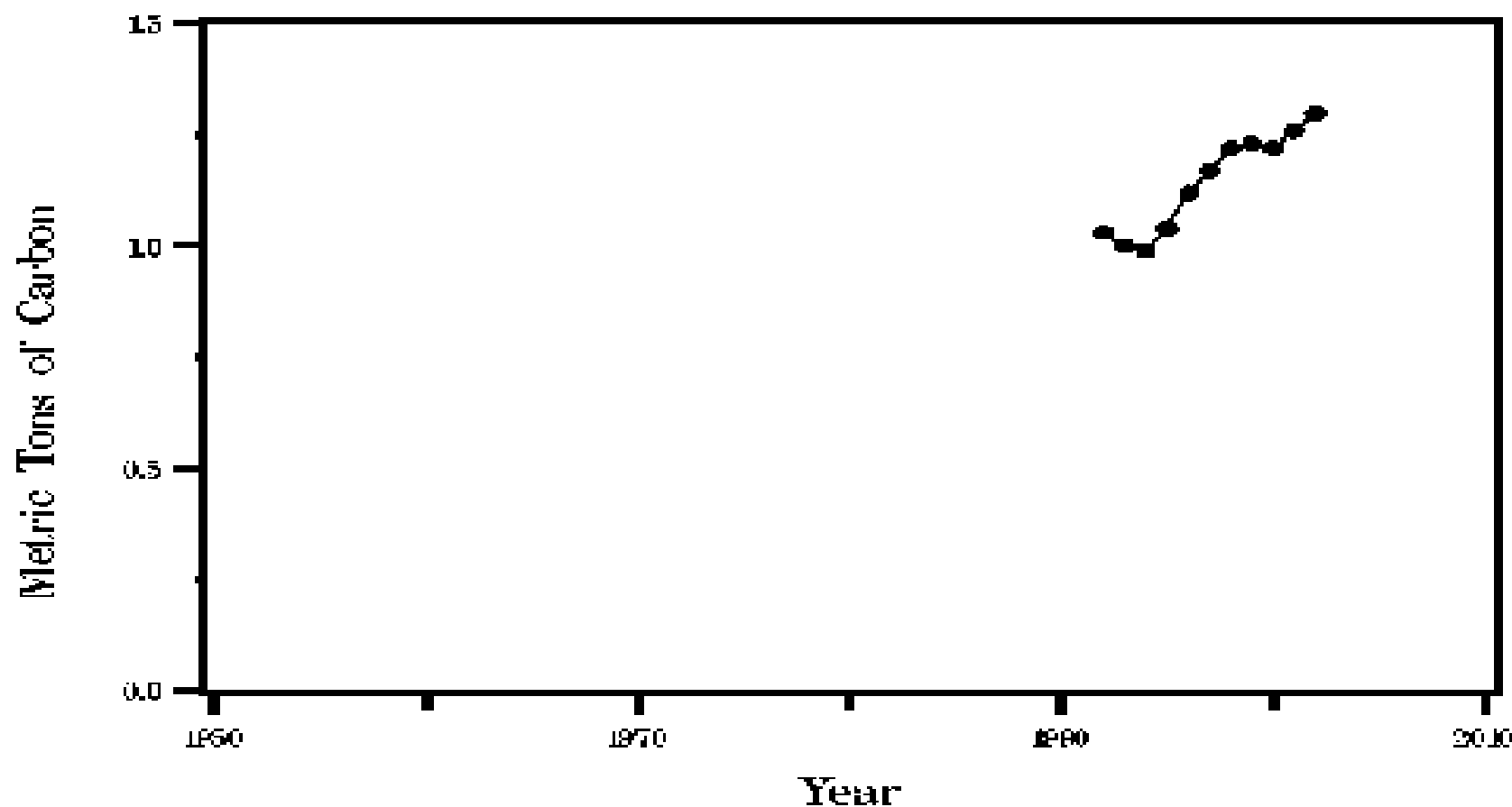
Emisija ekvivalentnog ugljika za bivšu SFRJ



Emisija ekvivalentnog ugljika po glavi stanovnika za bivšu SFRI



Emisija ekvivalentnog ugljika za R Hrvatsku po glavi stanovnika



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

-
- A vertical timeline on the left side of the slide, marked with orange dots and connected by a grey line. The years 1979, 1988, 1989, 1990, 1991, and 1992 are listed vertically. To the right of each year, a yellow box contains the corresponding event. The boxes for 1989 and 1991 are stacked vertically, as are the boxes for 1992.
- 1979 • First World Climate Conference
 - 1988 • IPCC established
 - 1989 • IPCC First Assessment Report
 - 1989 • Second World Climate Conference
 - 1990 • UN General Assembly launches negotiations on an international climate change convention
 - 1991 • Intergovernmental Negotiating Committee (INC) adopts the UNFCCC
 - 1991 • UN Conference on Environment and Development
 - 1992 • The UNFCCC is opened for signature

1988

IPOC established

1989

IPOC 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

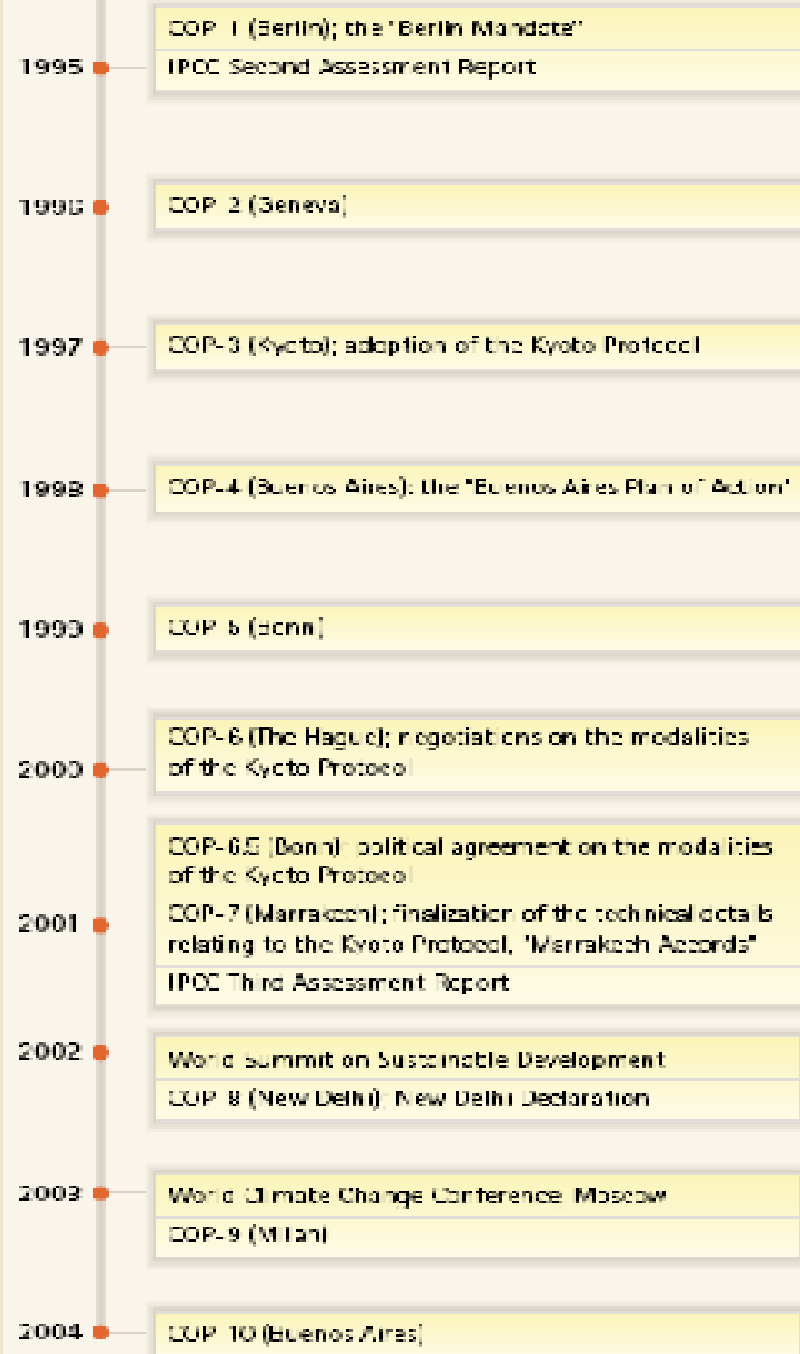
UN Conference on Environment and Development

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 2002. Sadrži niz modela i scenarija budućeg kretanja glavnih indikatora klimatskih promjena.
- Upravo je završeno i Četvrto izvješće o klimatskim promjenama
- 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, A1B

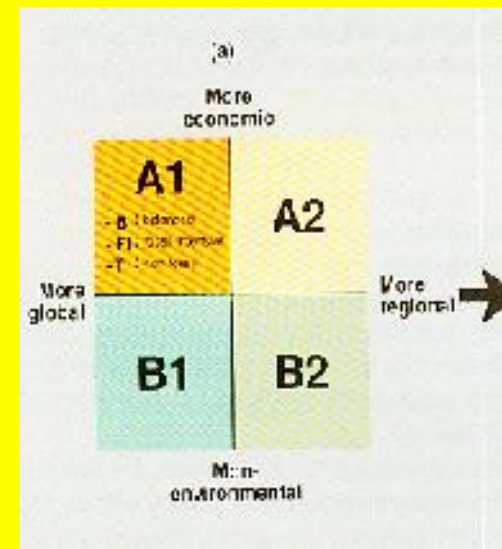
Obitelj scenarija A1 opisuje budući svijet kao svijet brzog ekonomskog rasta, globalne populacije koja doseže svoj maksimum sredinom stoljeća a nakon toga počinje opadati, i snažno i brzo uključenje novih i efikasnijih tehnologija.

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);

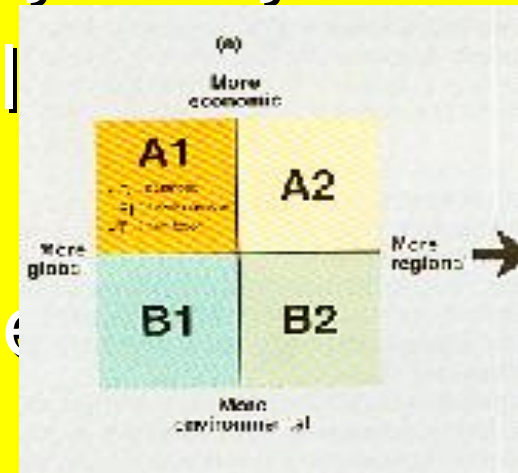
Razvoj na bazi ne-fosilnih izvora energije (A1T); i

Uravnotežen razvoj sa svim izvorima energije (A1B)



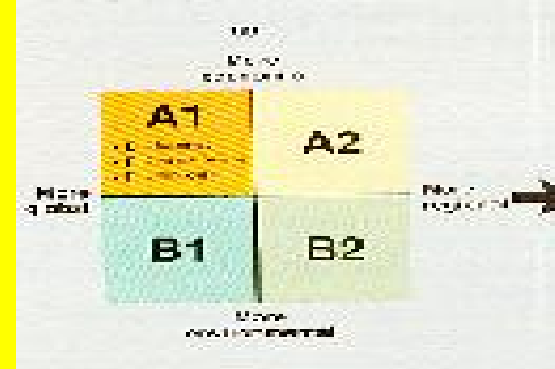
1) A2

- Obitelj scenarija A2 opisuje vrlo heterogeni svijet. Osnovna je ideja sačuvanje i održanje lokalne identiteta.
- Kontinuirani rast populacije 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

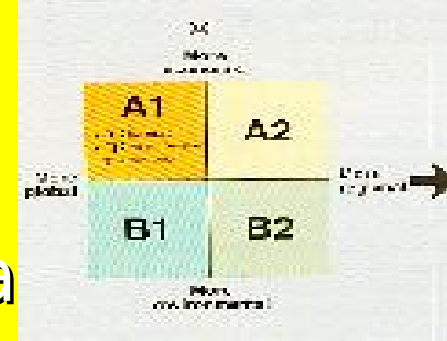


1) **B1**

- 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



1. 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

Climate Change

Temperature rise
Sea-level rise
Precipitation change
Droughts and floods

Adaptation

Impacts on human and natural systems

Food and water resources
Ecosystem and biodiversity
Human settlements
Human health

Adaptation

Emissions and concentrations

Greenhouse gases
Aerosols

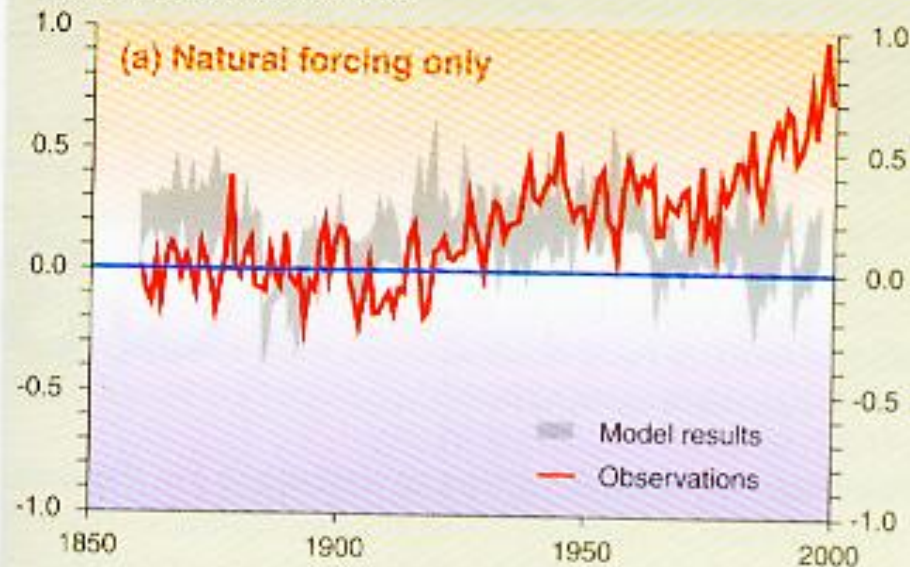
Mitigation

Socio-economic development paths

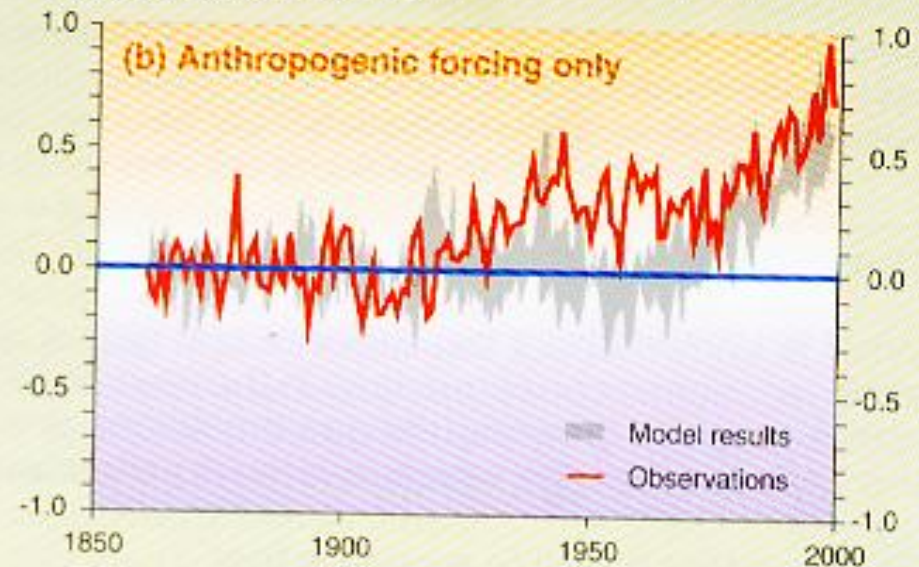
Economic growth
Technology
Population
Governance

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

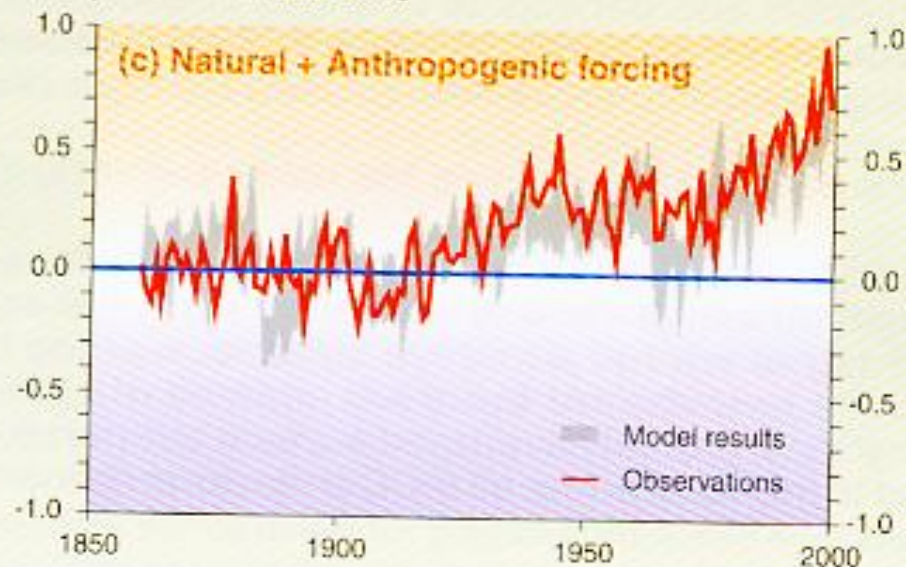
Temperature anomalies in °C



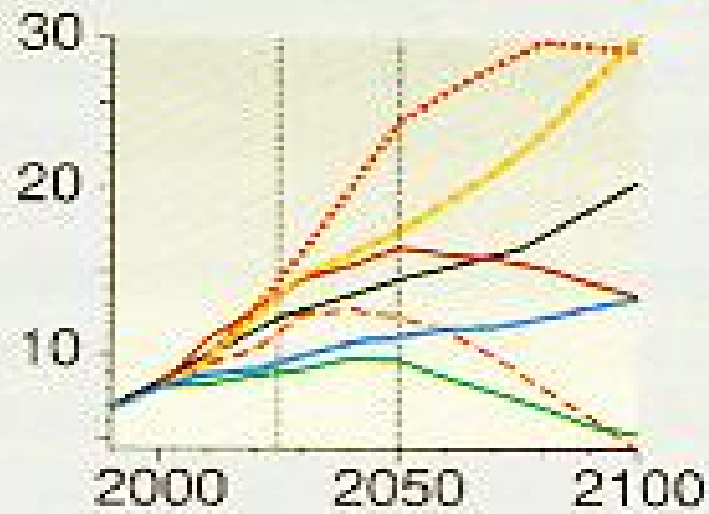
Temperature anomalies in °C



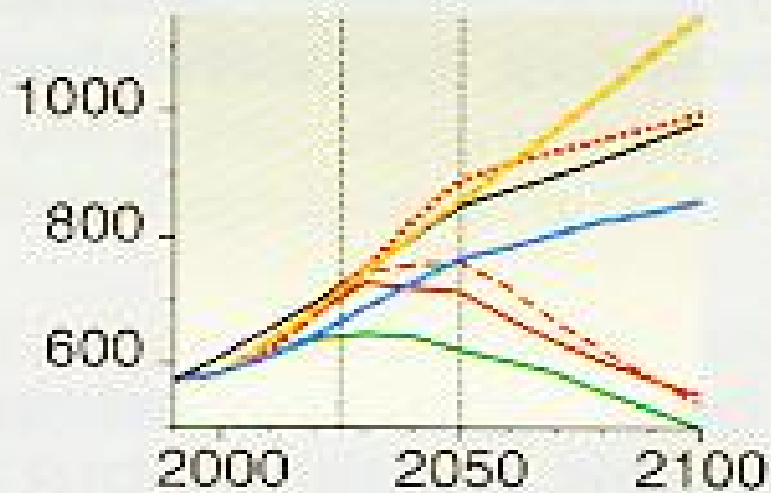
Temperature anomalies in °C



(b) CO₂ emissions (Gt C)



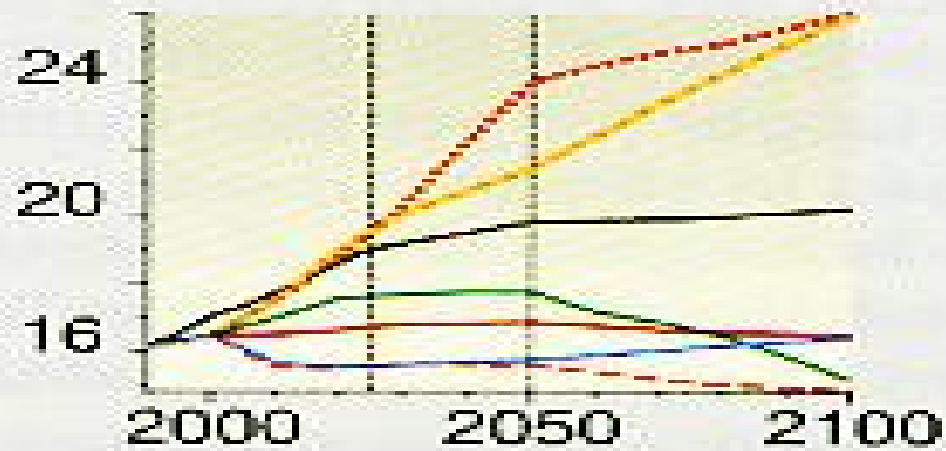
(c) CH₄ emissions (Tg CH₄)



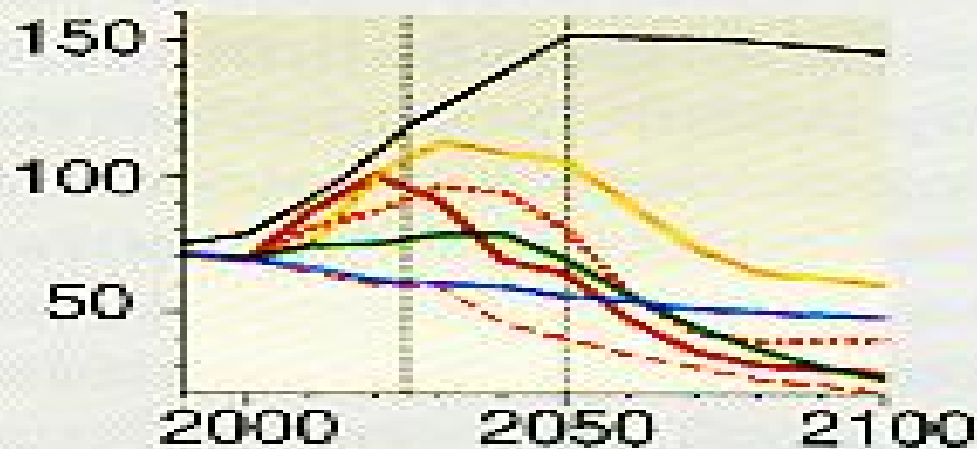
Scenarios

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

(d) N₂O emissions (Tg N)



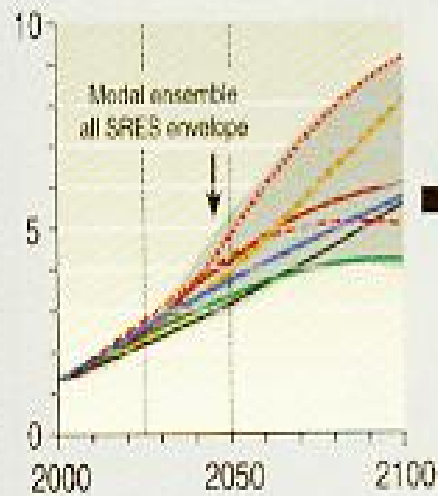
(e) SO₂ emissions (Tg S)



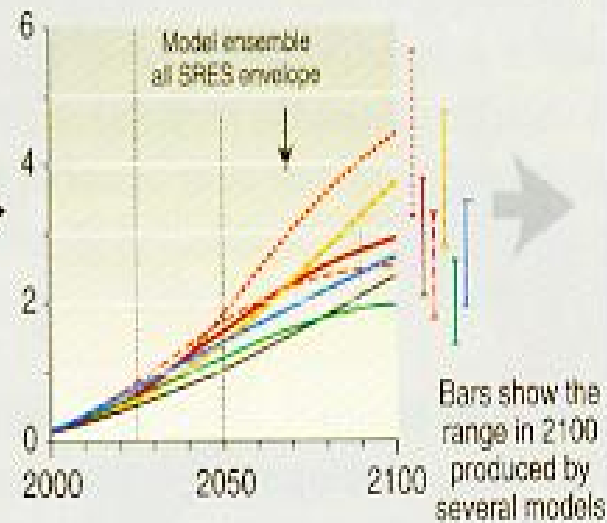
Scenarios

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

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



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



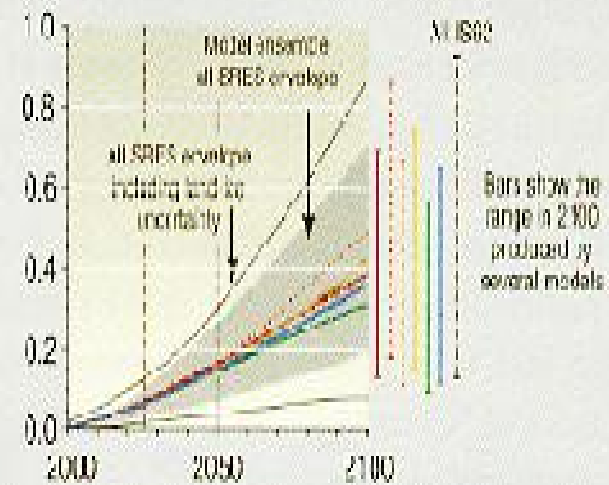
Scenarios

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

Scenarios

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

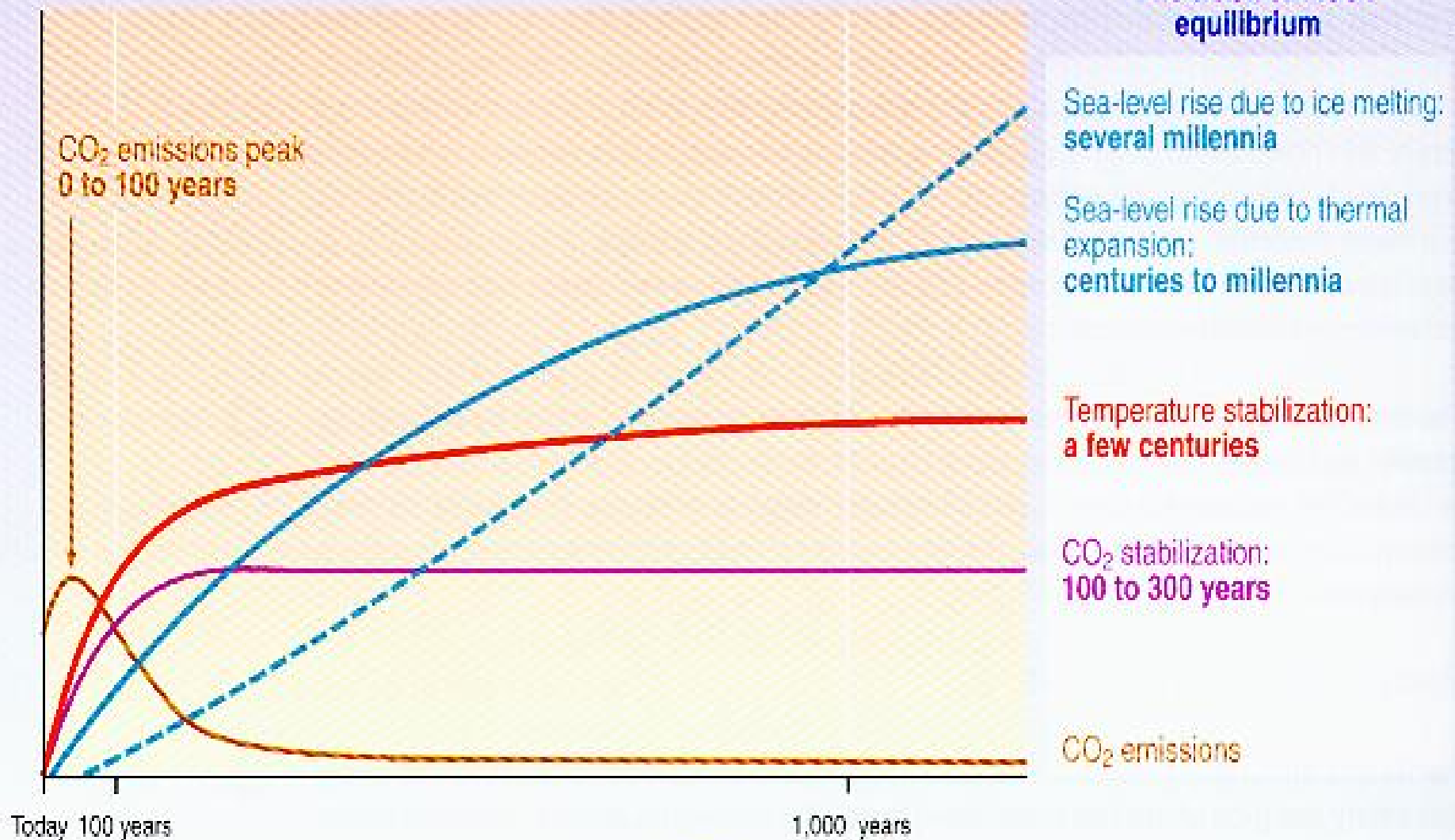
(I) Sea-level rise (m)



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

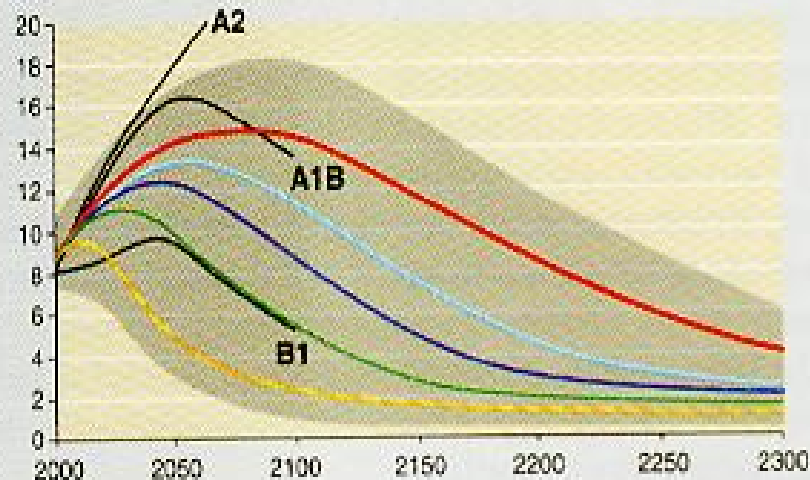
Magnitude of response

Time taken to reach equilibrium

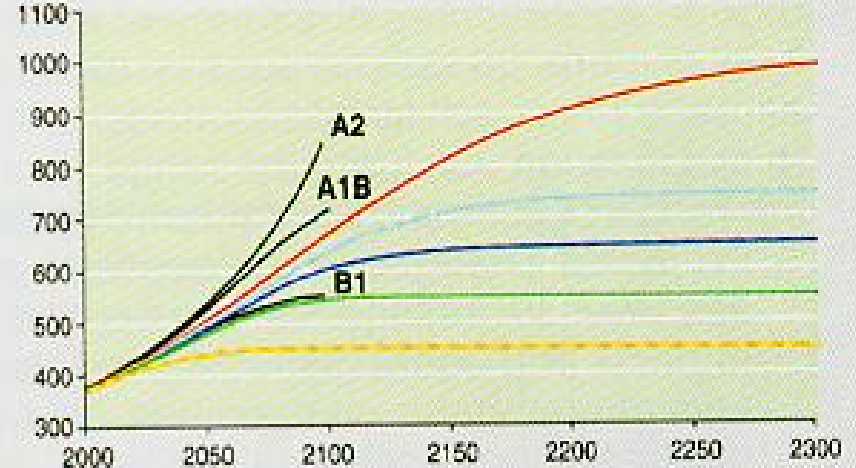


Emissions, concentrations, and temperature changes corresponding to different stabilization levels for CO₂ concentrations

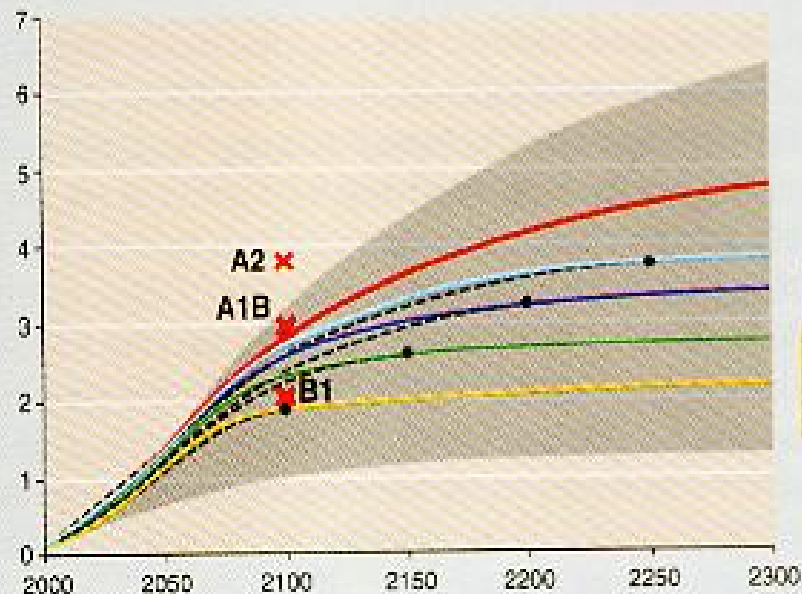
(a) CO₂ emissions (Gt C)



(b) CO₂ concentration (ppm)



(c) Global mean temperature change (°C)



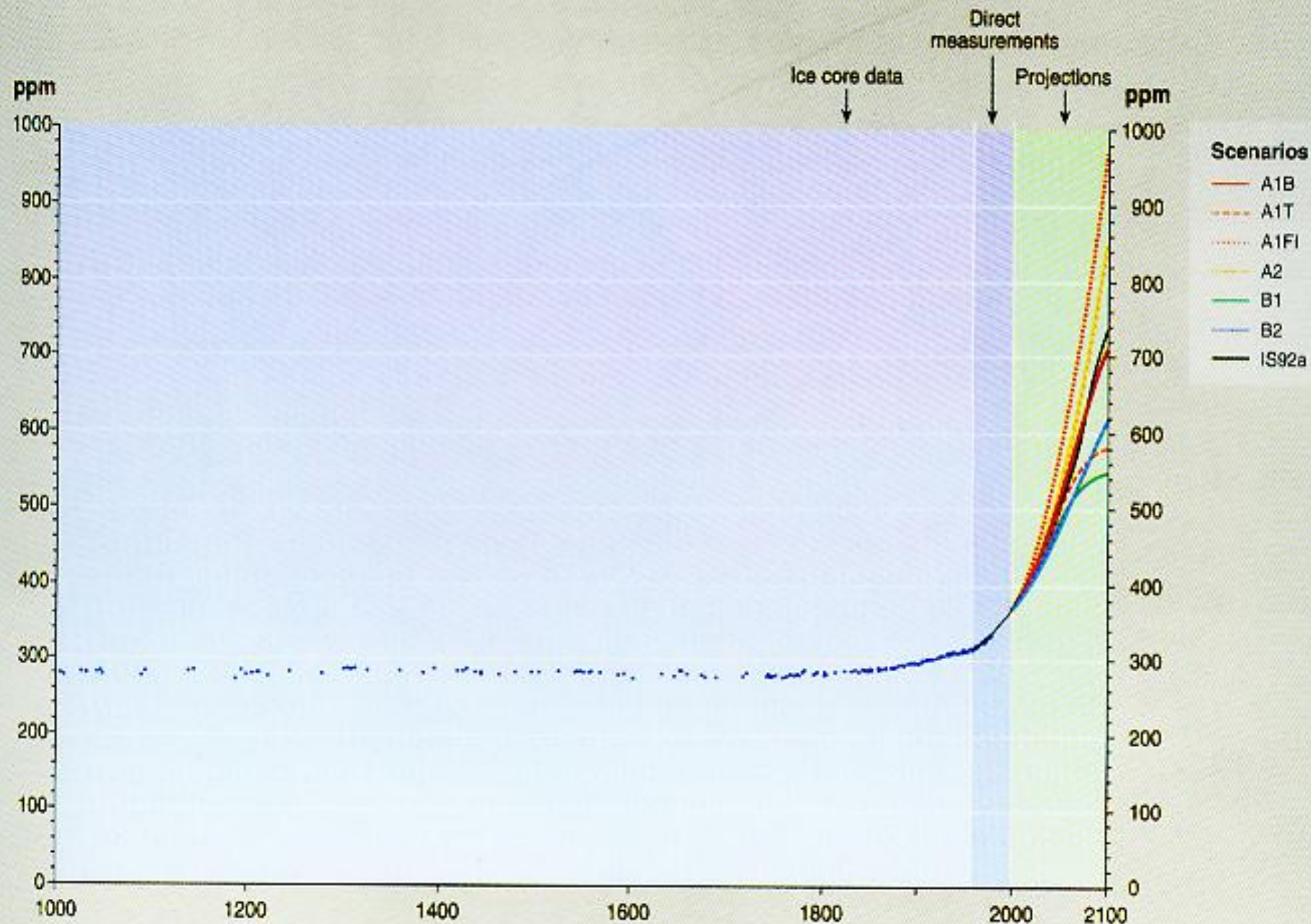
WRE profiles

- WRE 1000
- WRE 750
- WRE 650
- WRE 550
- WRE 450

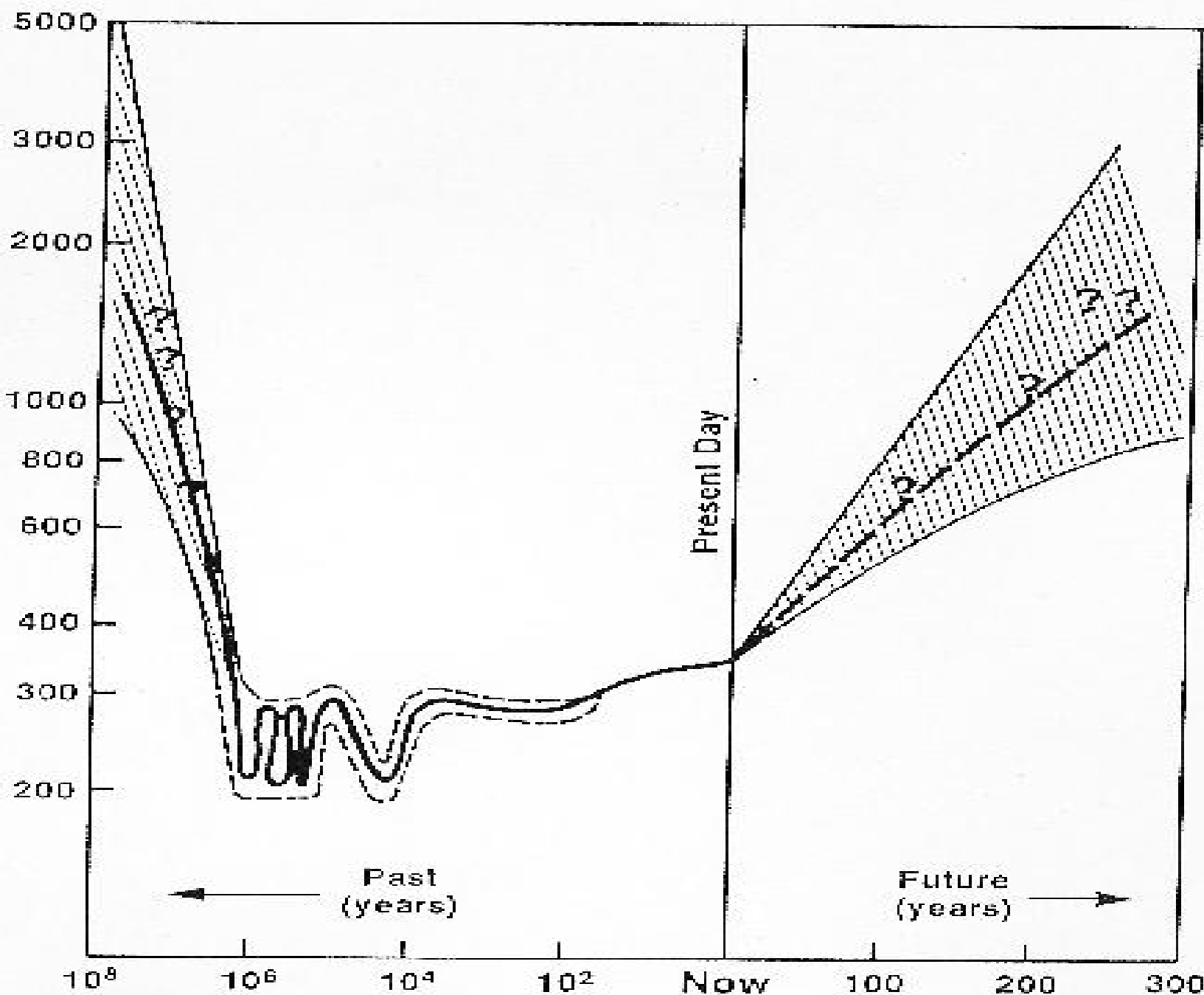
S profiles

SRES scenarios

Past and future CO₂ atmospheric concentrations

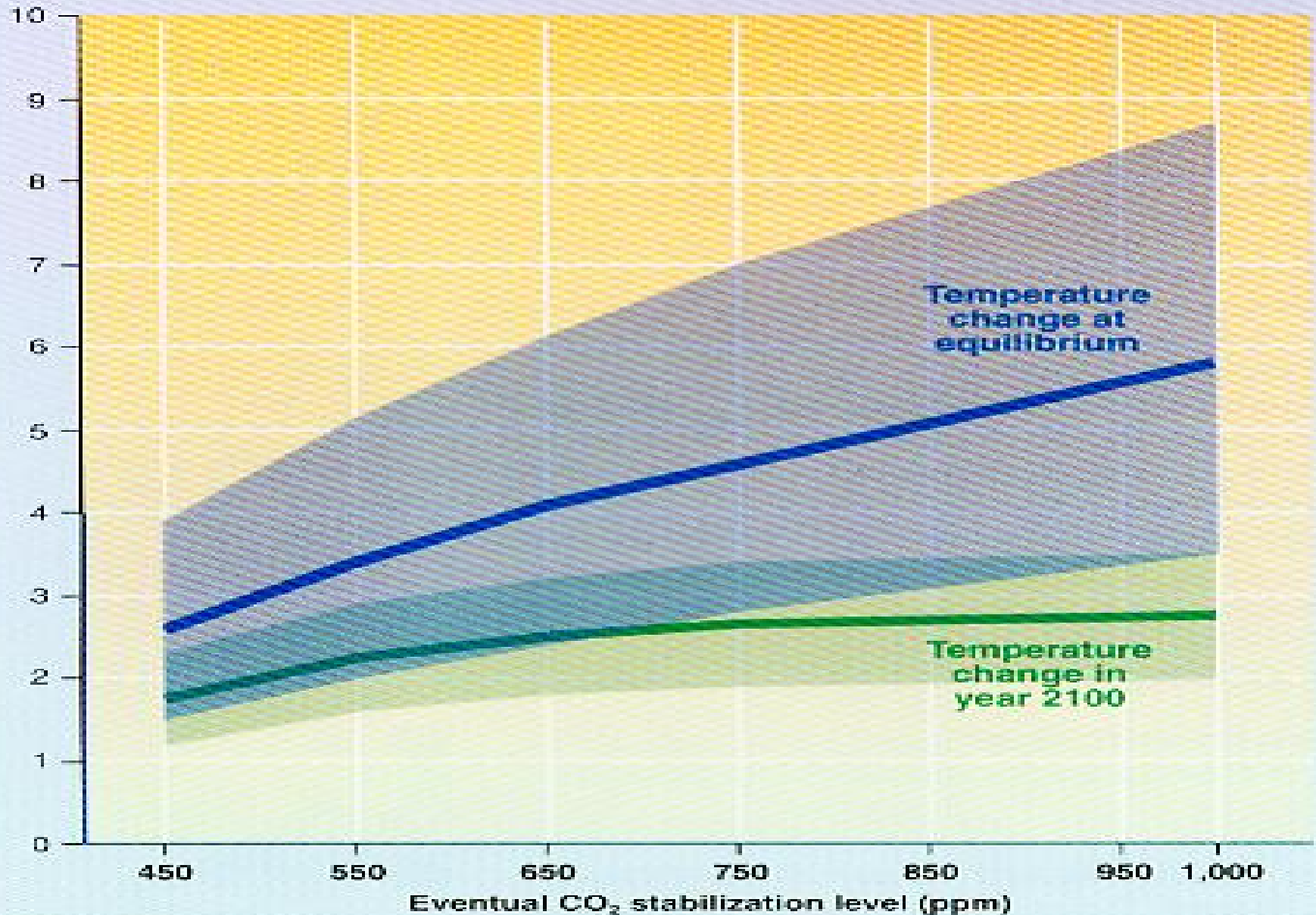


Atmospheric CO₂ Concentration (ppm)



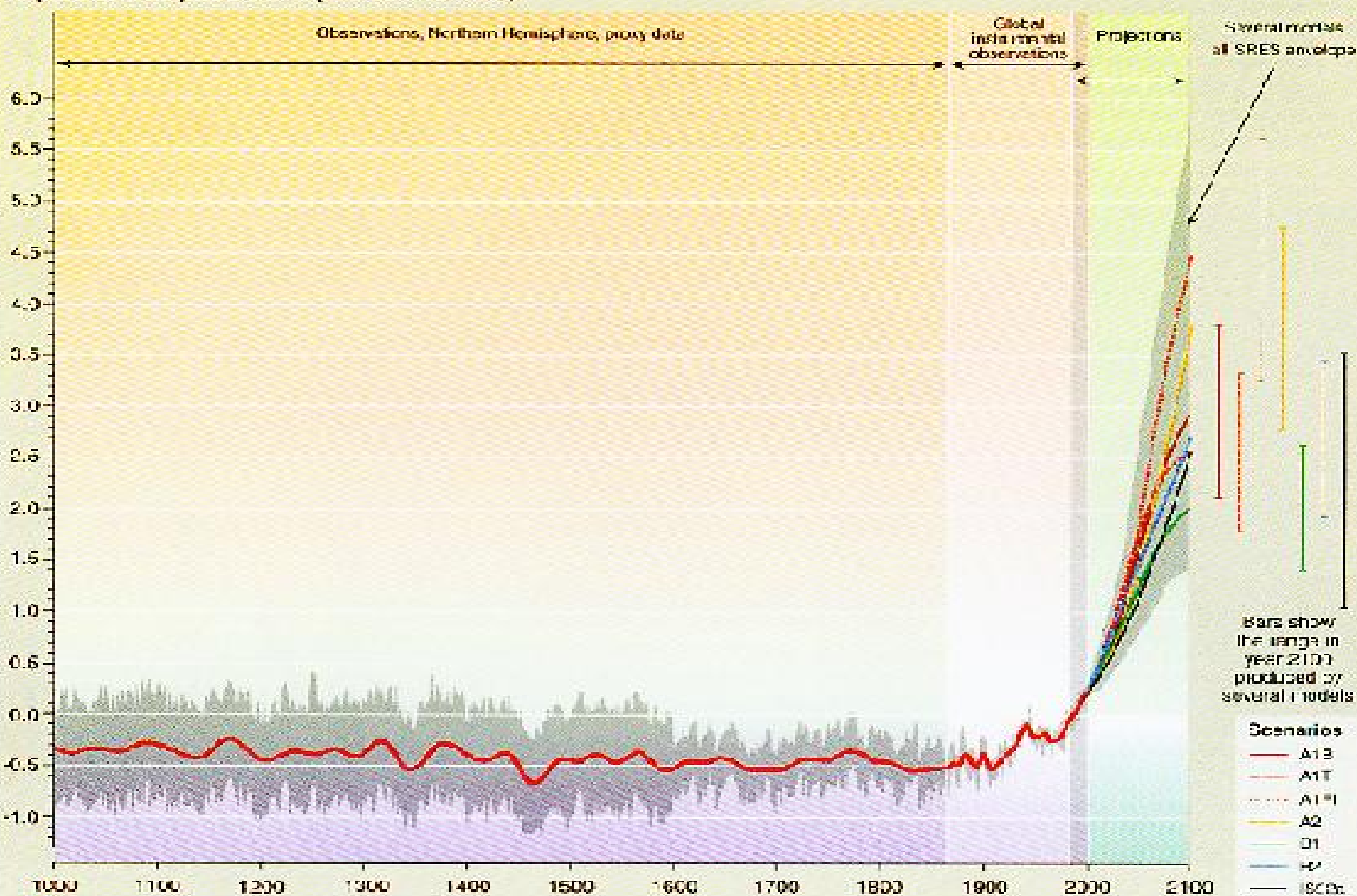
There is a wide band of uncertainty in the amount of warming that would result from any stabilized concentration of greenhouse gases

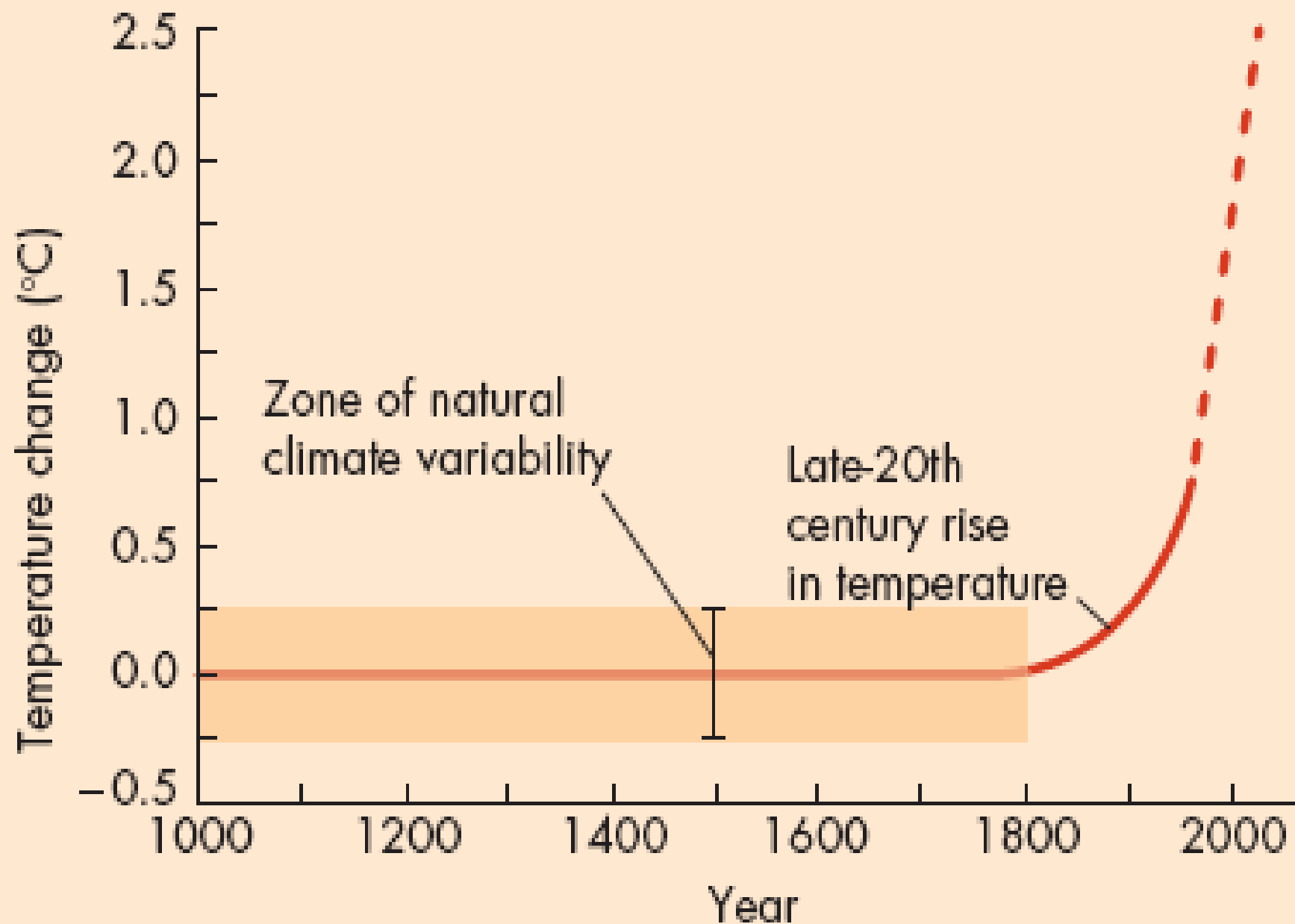
Temperature change relative to 1990 (°C)



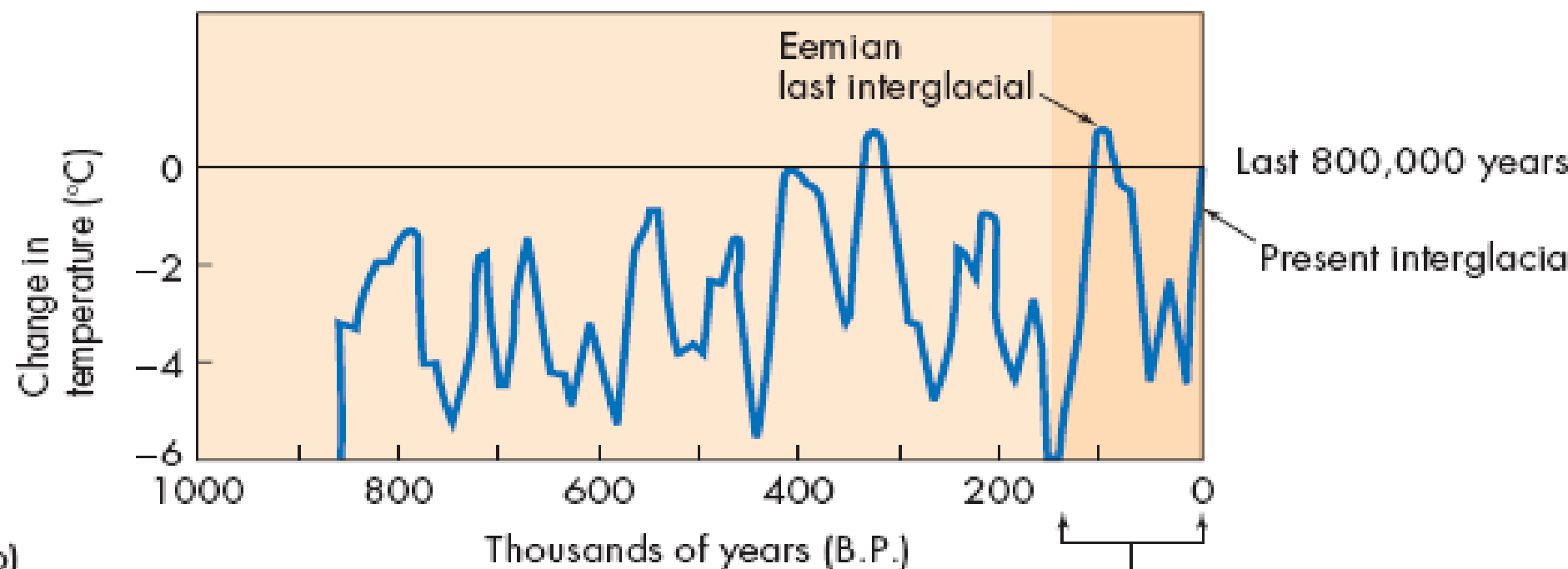
Variations of the Earth's surface temperature: years 1000 to 2100

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

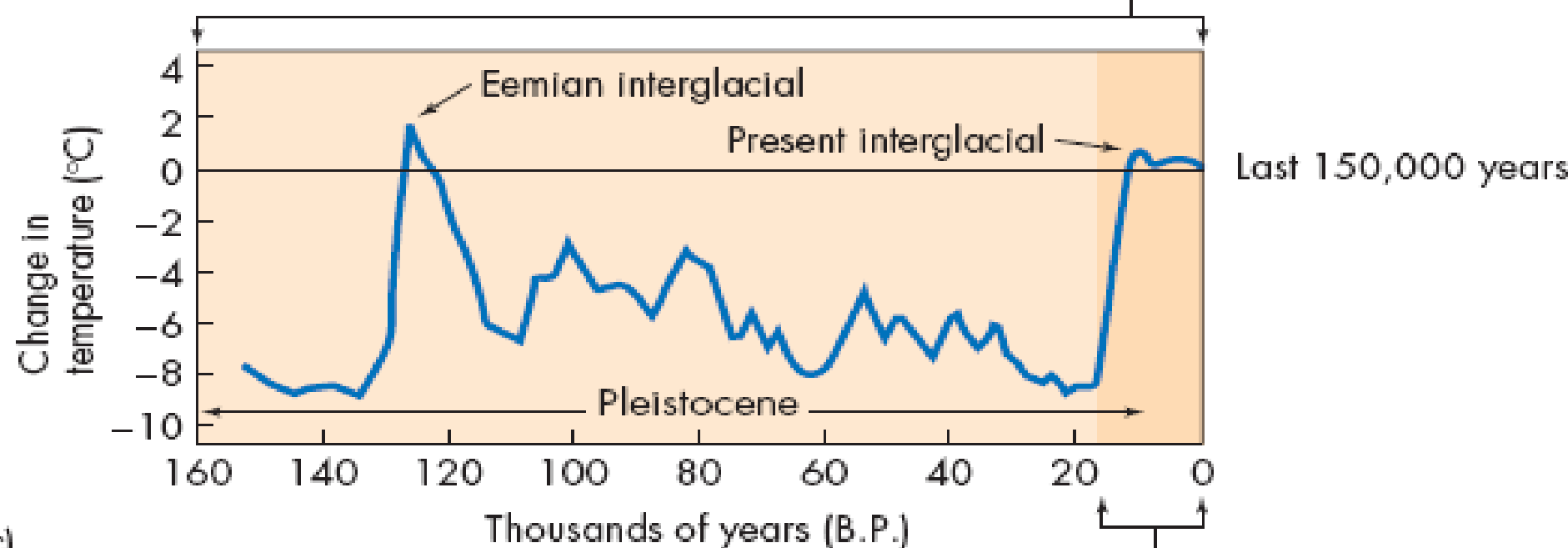




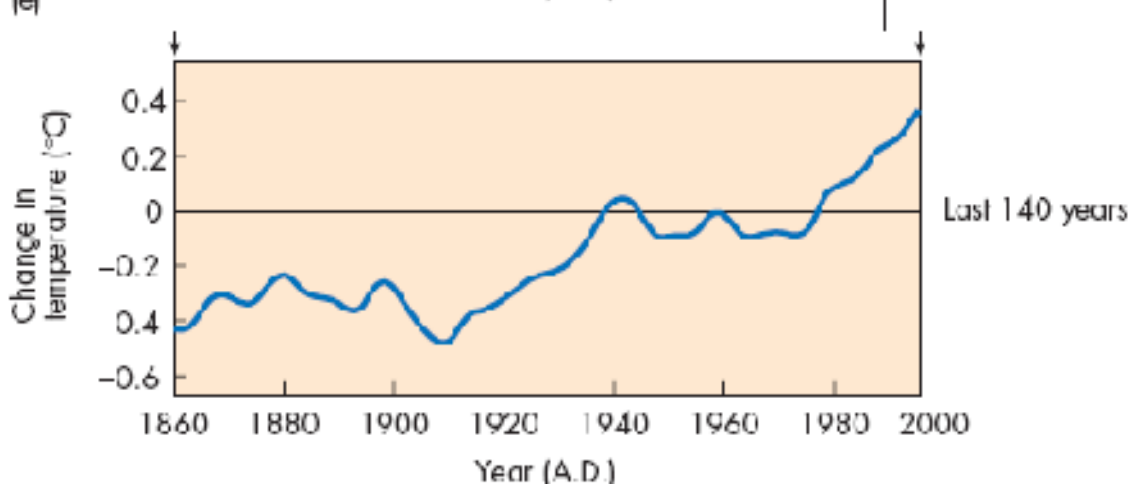
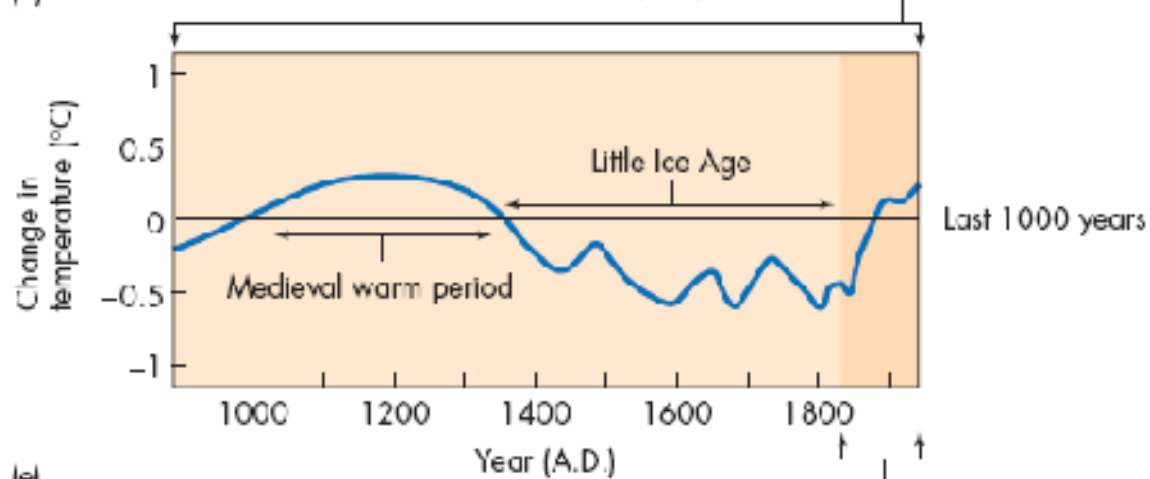
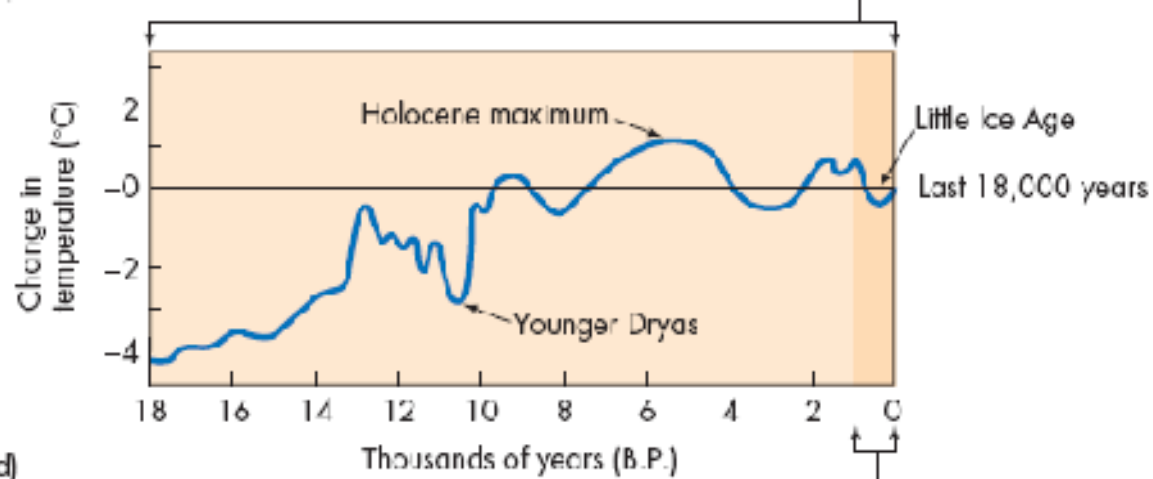
(a)



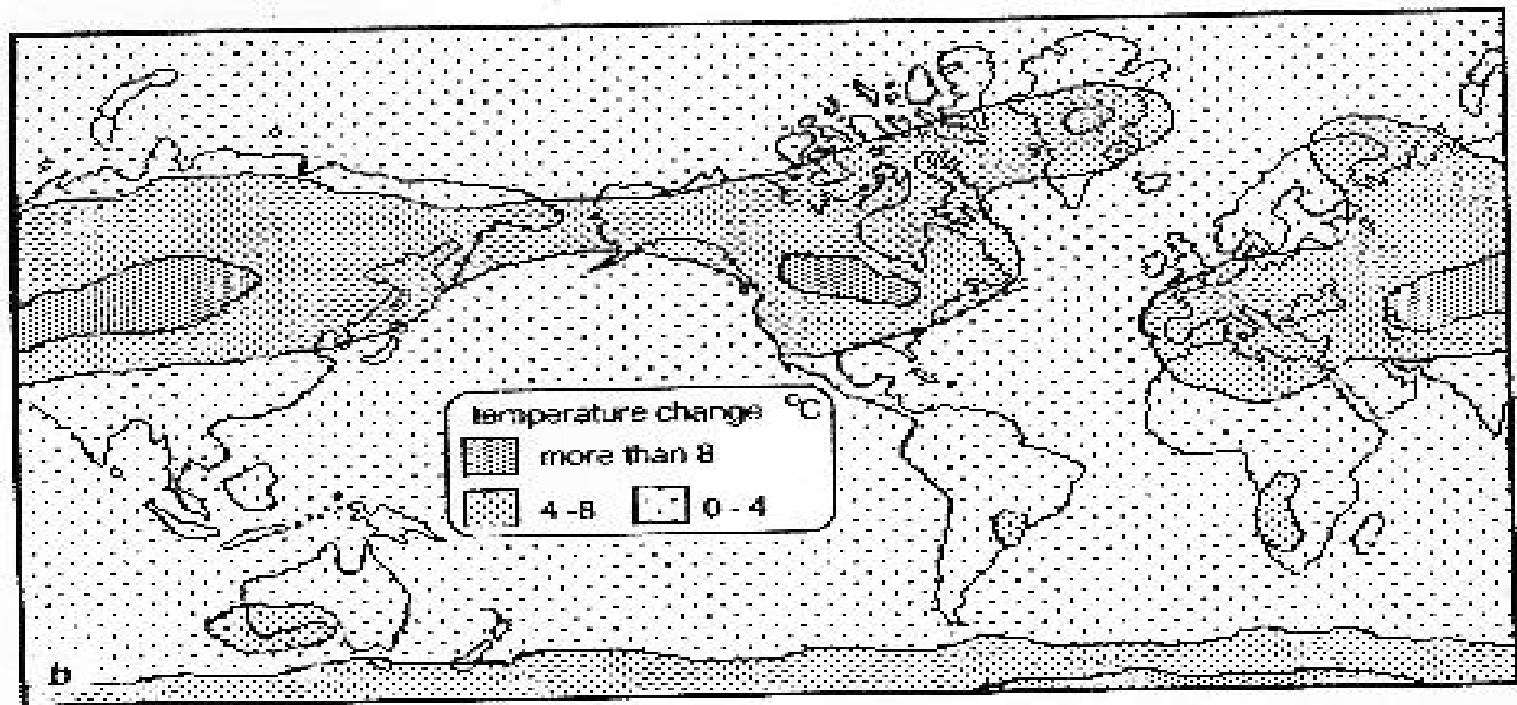
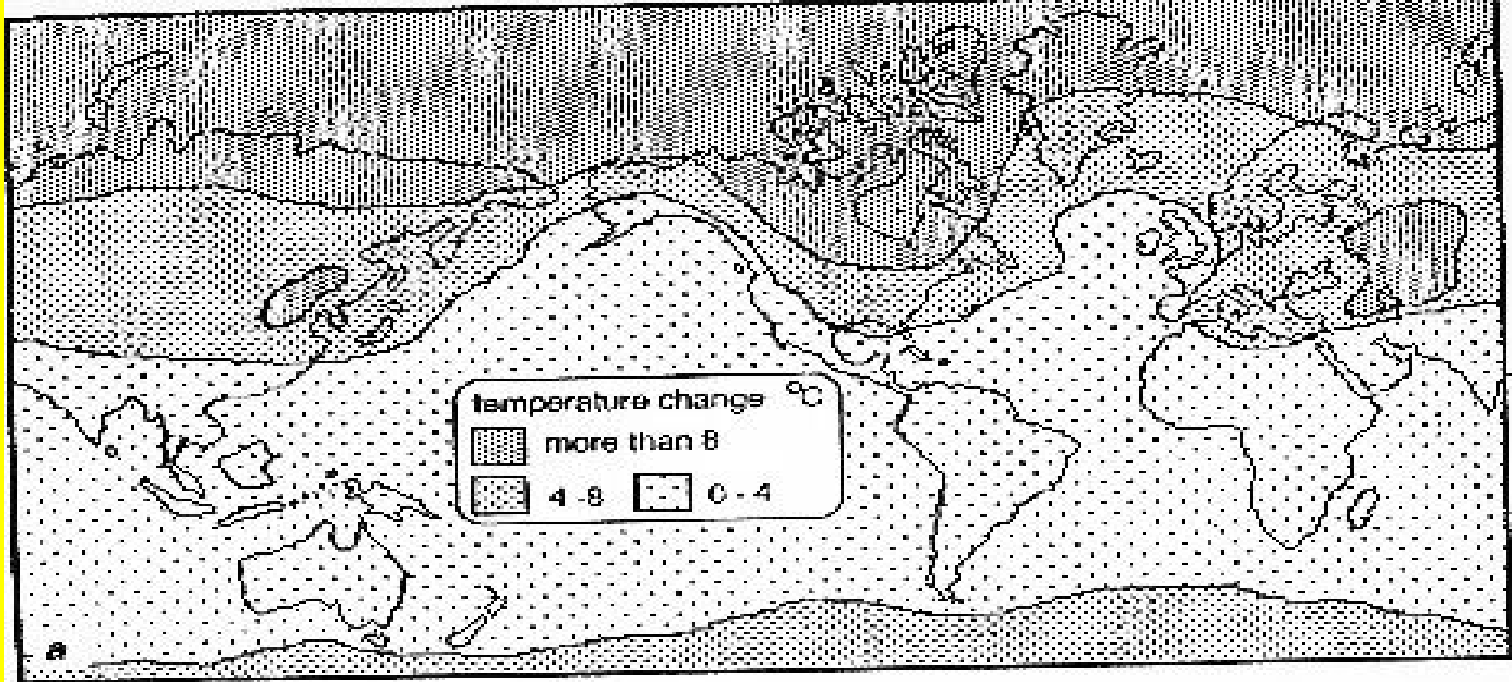
(b)

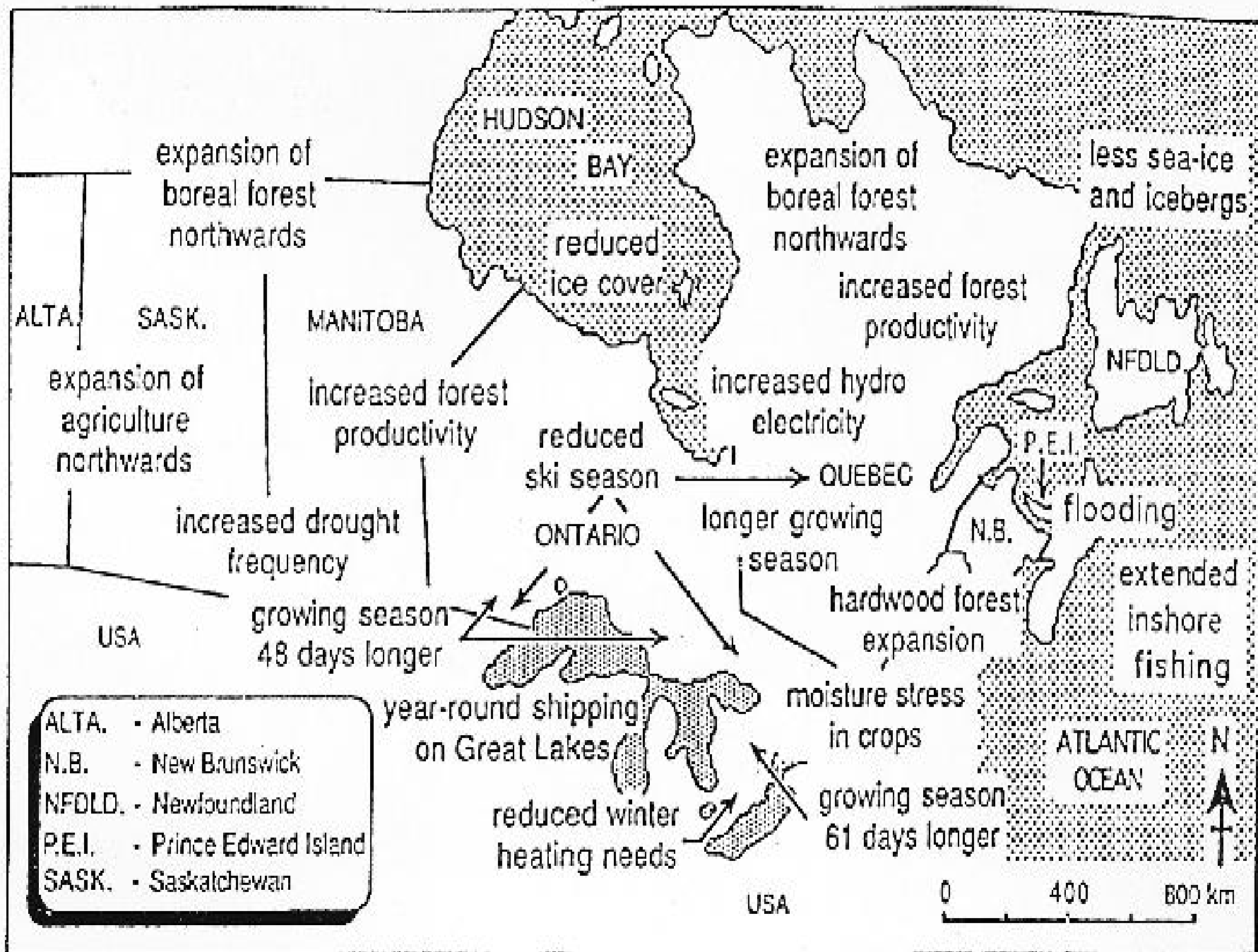


(c)

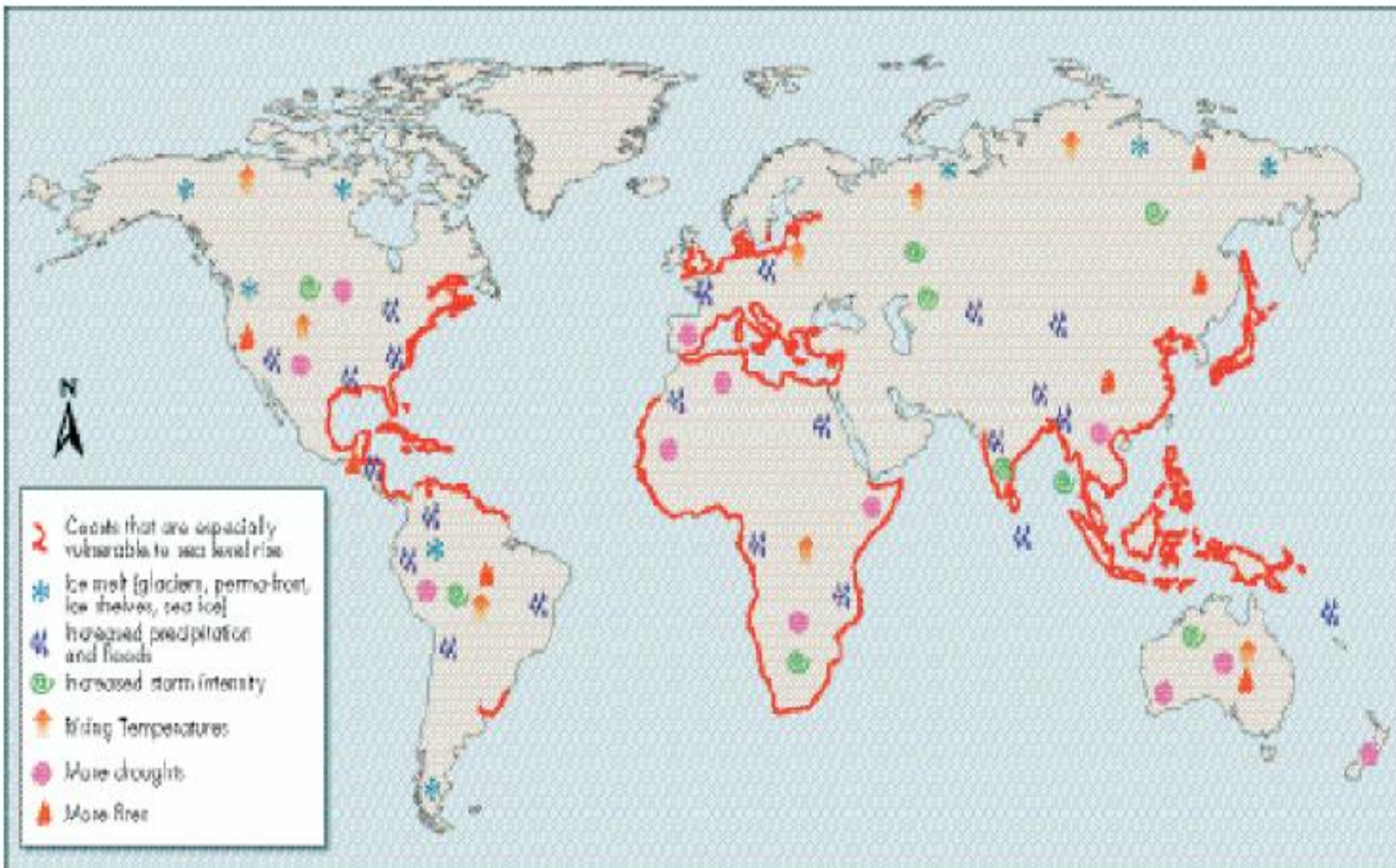


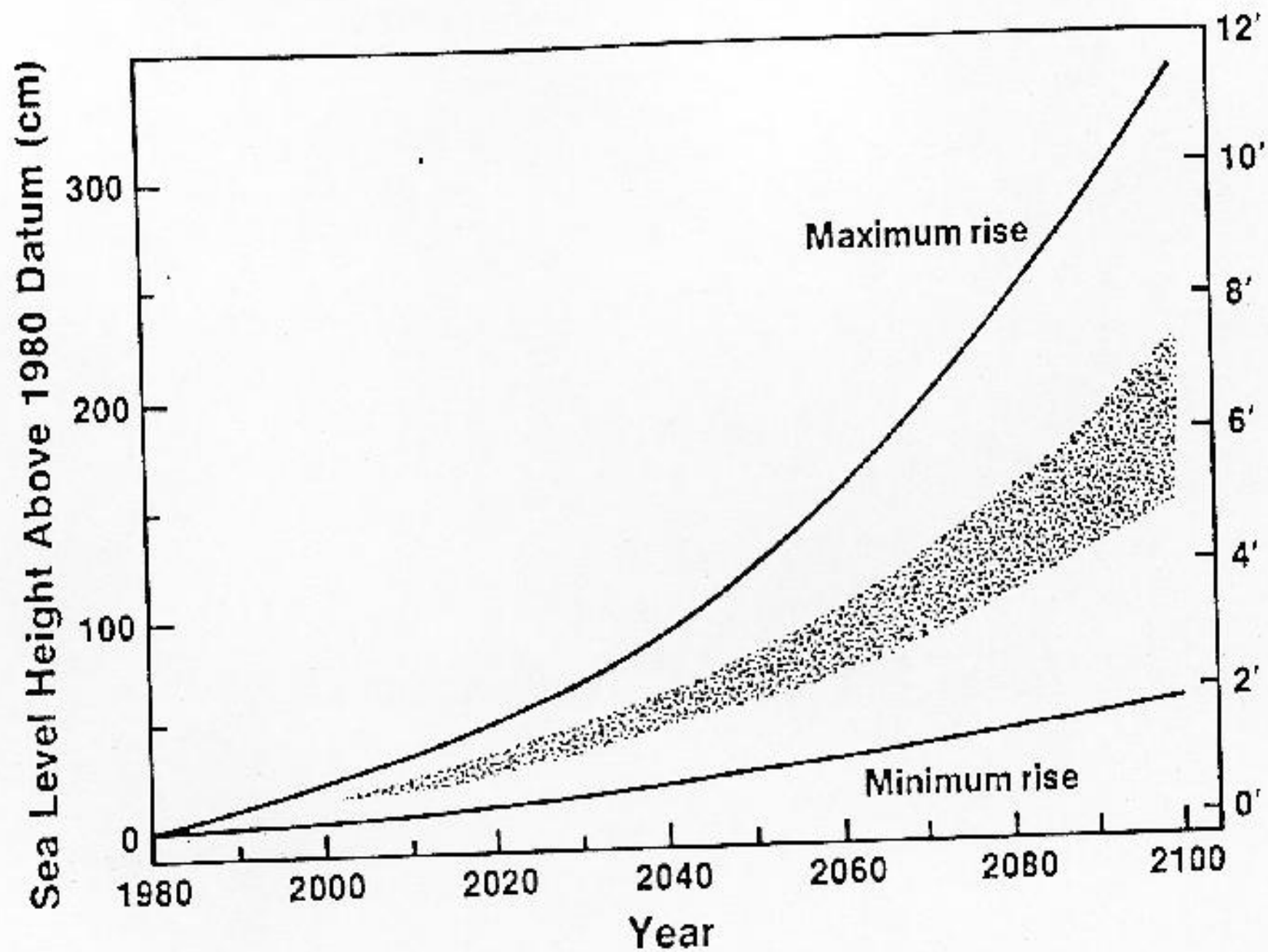
◀ P
Cha
for
(Mod
Rese
caps
Ear
mat

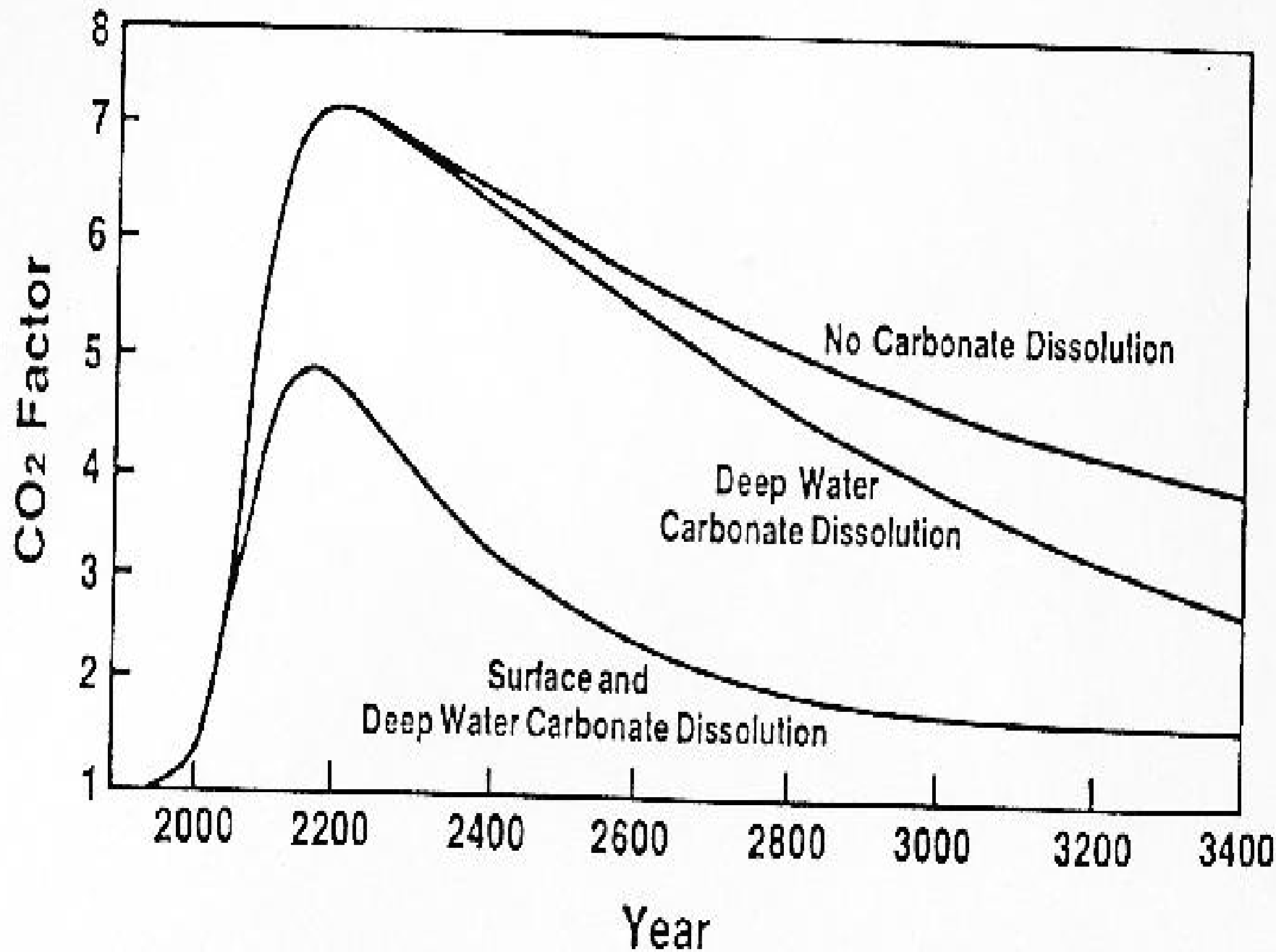




Predviđeni hazardi povezani sa klimatskim promjenama







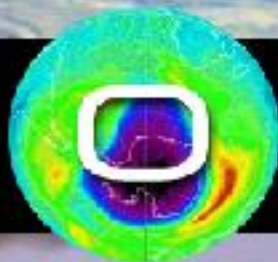
STRATOSFERSKI OZON **GLOBALNI PROBLEM**

SMANJENJE OZONSKOG
OMOTAČA



good up high

ozone



bad nearby



30 miles

Protective Ozone Layer

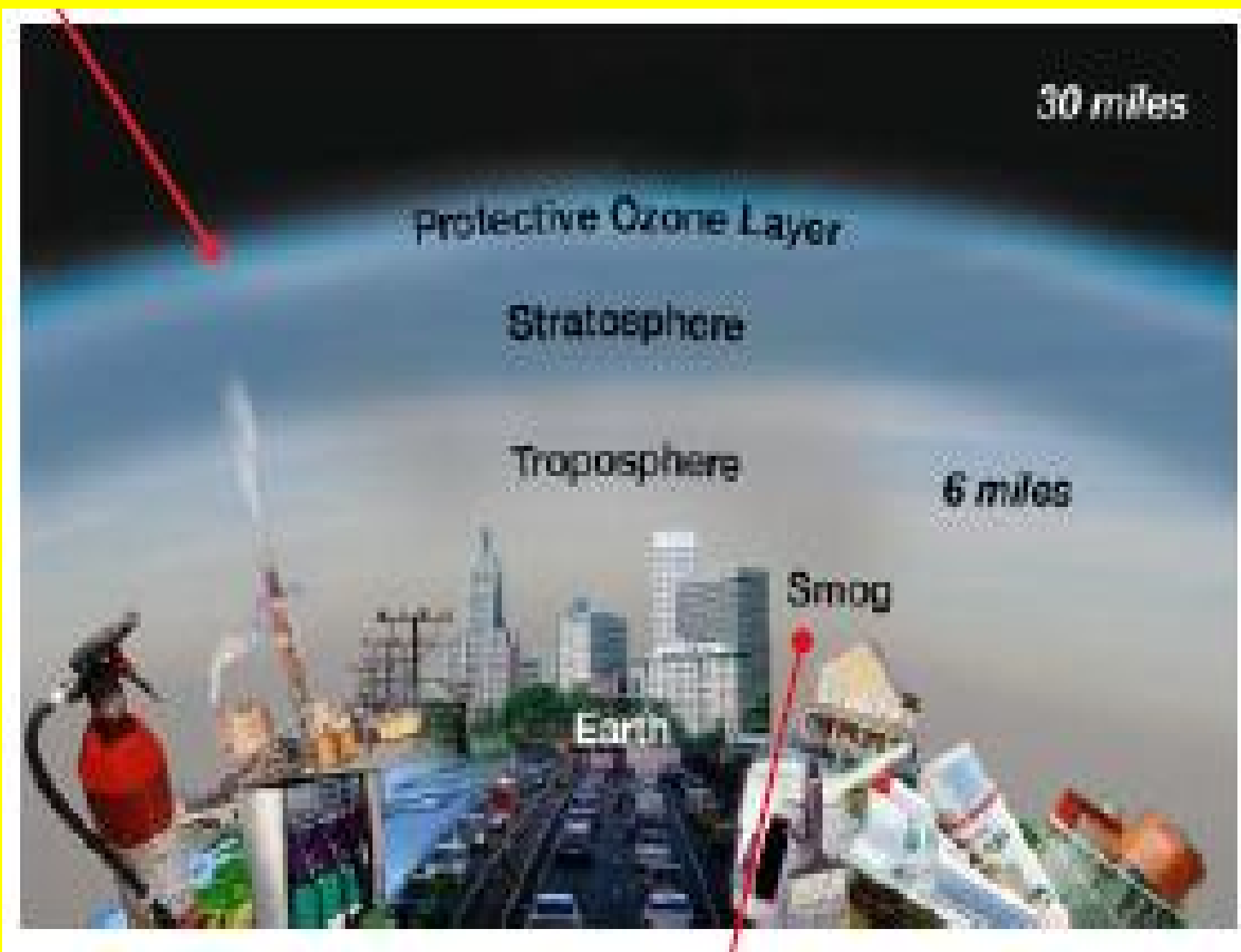
Stratosphere

Troposphere

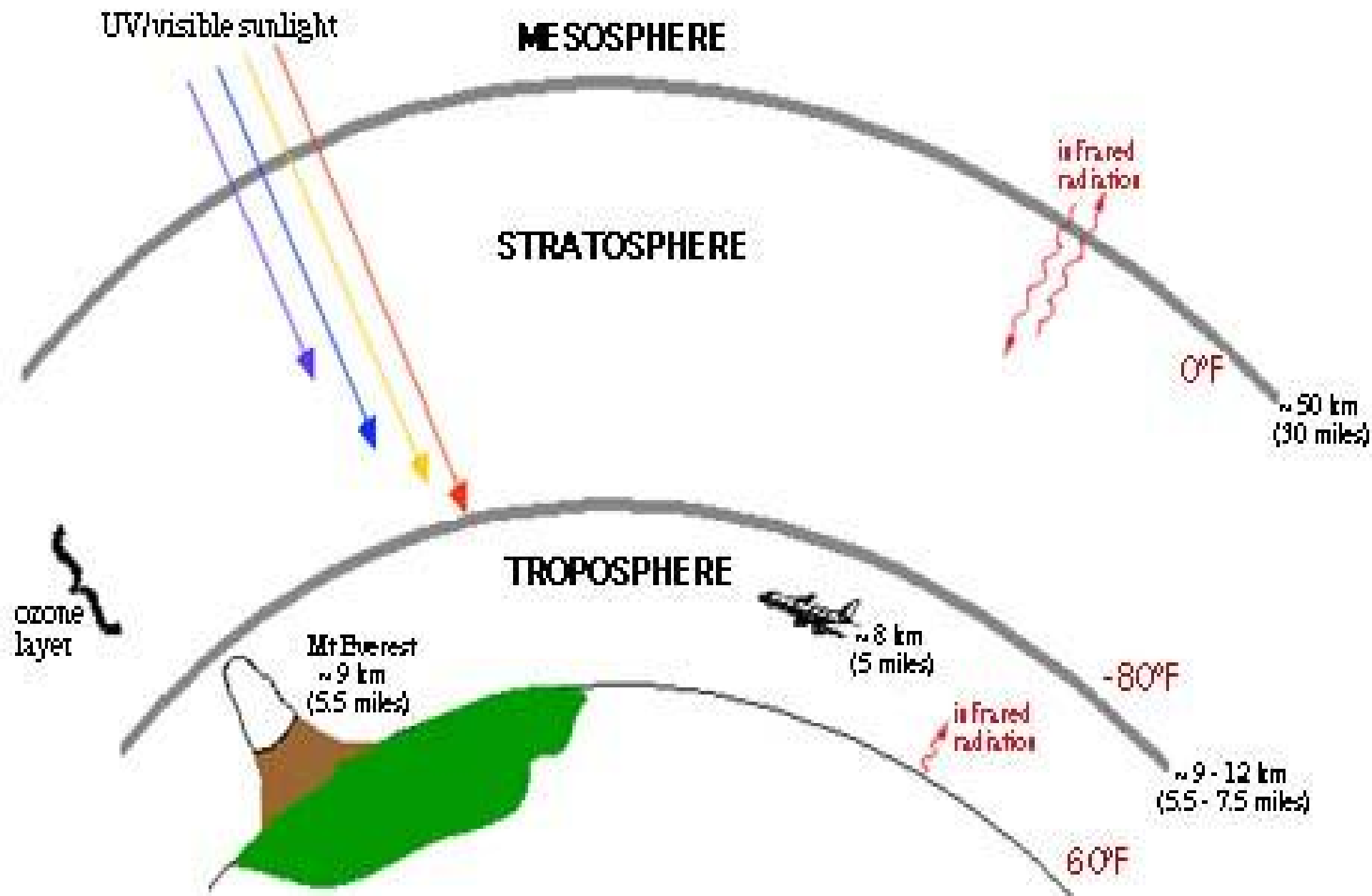
6 miles

Smog

Earth



REGIONS OF THE ATMOSPHERE



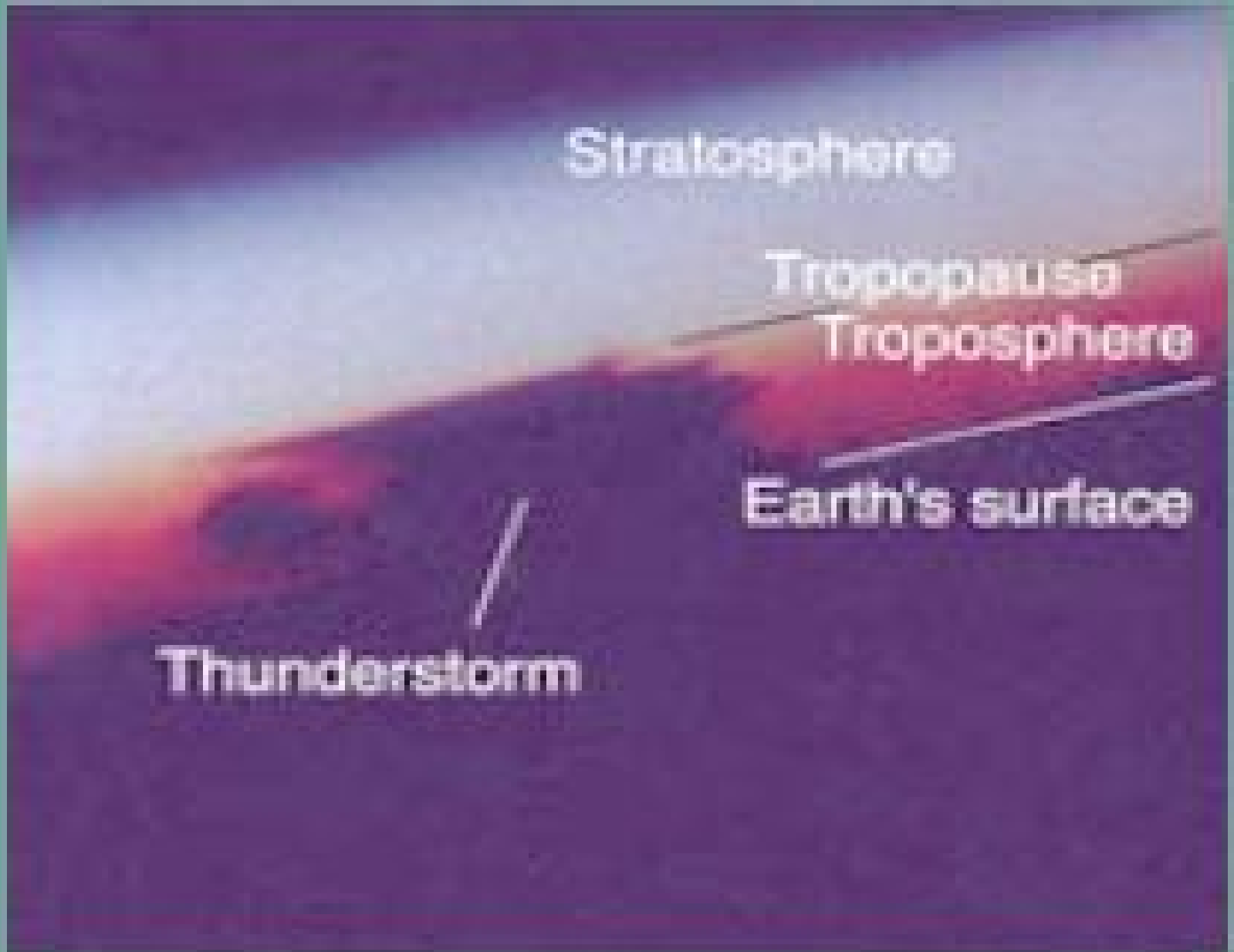
Stratosphere

Tropopause

Troposphere

Earth's surface

Thunderstorm



Ozonski omotač

- **Ozonski omotač** je područje u atmosferi koje se naziva i “Zemljin prirodni zaštitni filter od Sunca” jer ima sposobnost odfiltrirati ultraljubičaste (UV) zrake sa Sunca prije nego one dođu do našeg planeta i prouzroči štete ljudskoj vrsti ali i drugim oblicima života.
- Bilo koja značajnija redukcija količine ozona značajno bi ugrozilo život kakav poznajemo.
- Zbog toga je pojava sredinom 80-tih velike “rupe” u ozonskom sloju iznad Antartika što je preraslo u jednu od najvećih kriza okoliša.

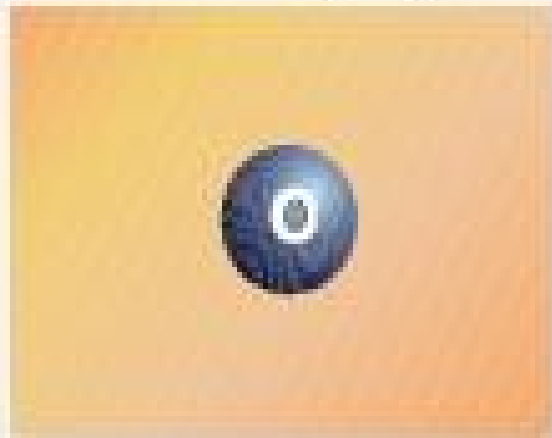
Ozon – O_3

- **Ozon, O_3** je plin koji dolazi u atmosferi u malim koncentracijama.
- Ukupna koncentracija atmosferskog ozona mjeri se u tzv. **Dobsonovim jedinicama (DU)**. Jedna Dobsonova jedinica ekvivalentna je 0,01 mm debljine čistog ozona pri gustoći koju bi imao kad se doveo na površinu Zemlje gdje je pritisak 1 atm i temperatura 0°C.
- Neki autori (rjeđe) upotrebljavaju umjesto Dobsonove jedinice jedinicu miliatmosfera centimetar (matm cm) gdje je 1 matm cm = 1 DU.

- Naziv “ozonski sloj” možda nije sasvim točan, pogotovo ako govorimo o koncentracijama ozona u tom svom najobilnijem dijelu u atmosferi.
- U stratosferi, u blizini maksimuma koncentracije ozonskog sloja svega je 12 molekula ozona na milijun molekula zraka. Preostali dio zraka uglavnom zauzimaju molekule dušika, N_2 i kisika, O_2 .
- U troposferi, uz samu Zemljinu površinu ozon je još manje koncentracije sa svega 0,2 do 1 molekula na milijun molekula zraka, što znači da je oko 90% ozona prisutno u stratosferi, a 10% u troposferi.

Ozone and Oxygen

Oxygen
Atom (O)



Oxygen
Molecule (O₂)



Ozone
Molecule (O₃)



Figure Q1-1. Ozone and oxygen. A molecule of ozone (O₃) contains three oxygen (O) atoms bound together. Oxygen molecules (O₂), which constitute 21% of Earth's atmosphere, contain two oxygen atoms bound together.

- U prosjeku ukupni sadržaj ozona u umjerenom klimatskom području je oko 350 DU; to znači kad bi se sav ozon rasprostrio po površini Zemlje sloj čistog ozona bio bi debljine od samo 3,5 mm.
- Zbog stratosferskih vjetrova ozon se transportira od tropskih područja, gdje najvećim dijelom nastaje prema polarnim područjima.
- Ironično zvuči da, što si bliže ekvatoru, to je manje ozona koji te štiti od ultraljubičastog zračenja.

- Koncentracije ozona iznad tropskih područja su u prosjeku 250 DU, dok je prosjek za polarna područja 450 DU, osim naravno gdje i kad se pojavi “ozonska rupa” u ozonskom omotaču.
- Postoji i prirodna sezonska varijacija koncentracije ozona, sa najvišim vrijednostima u rano proljeće i najnižim u jesen.

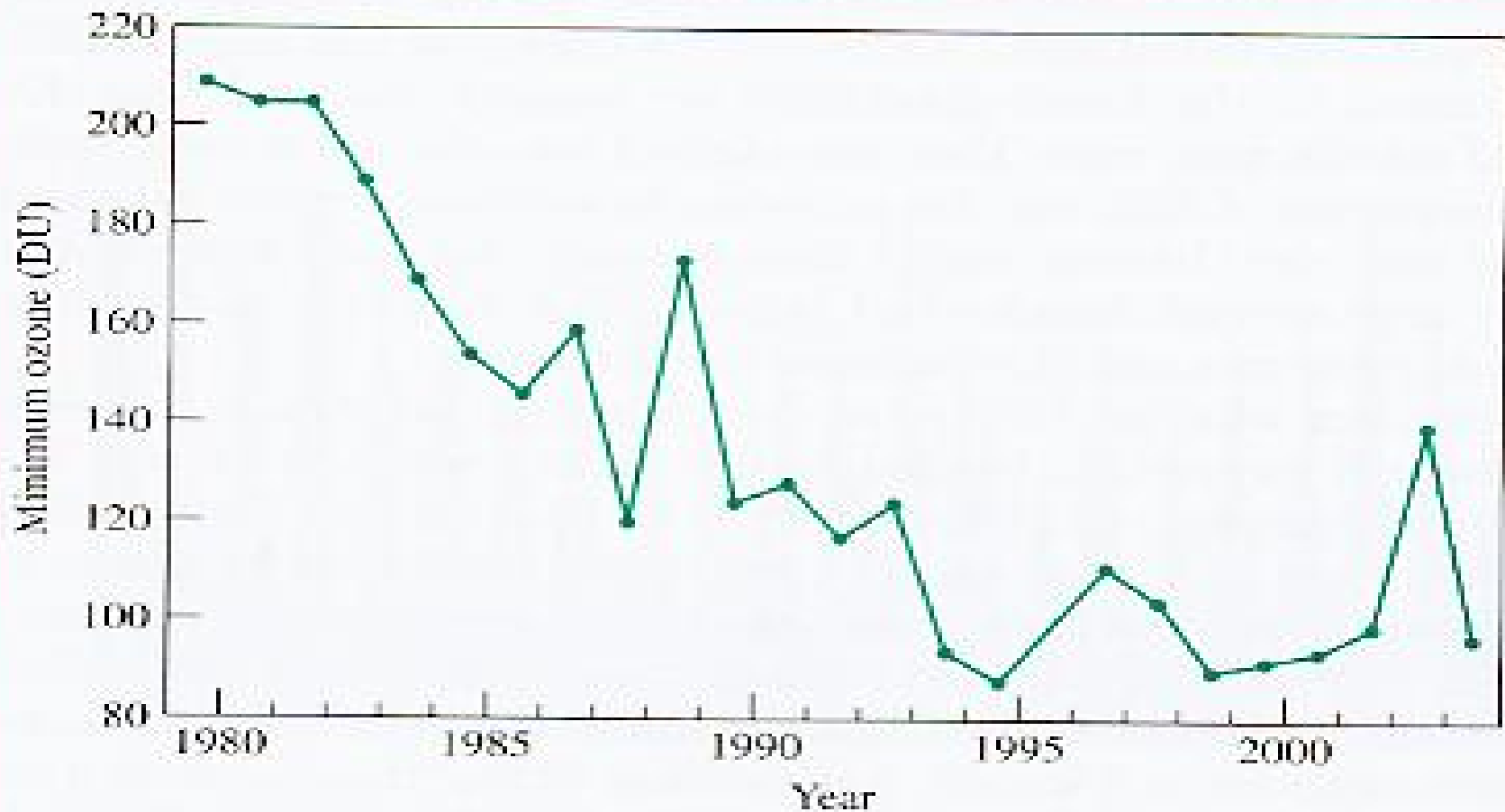
Kada je počelo?

- 20th Anniversary of Discovery
- Joe Farman, Brian Gardiner and Jonathan Shanklin –
- Tim koji je otkrio ozonsku rupu 1985.



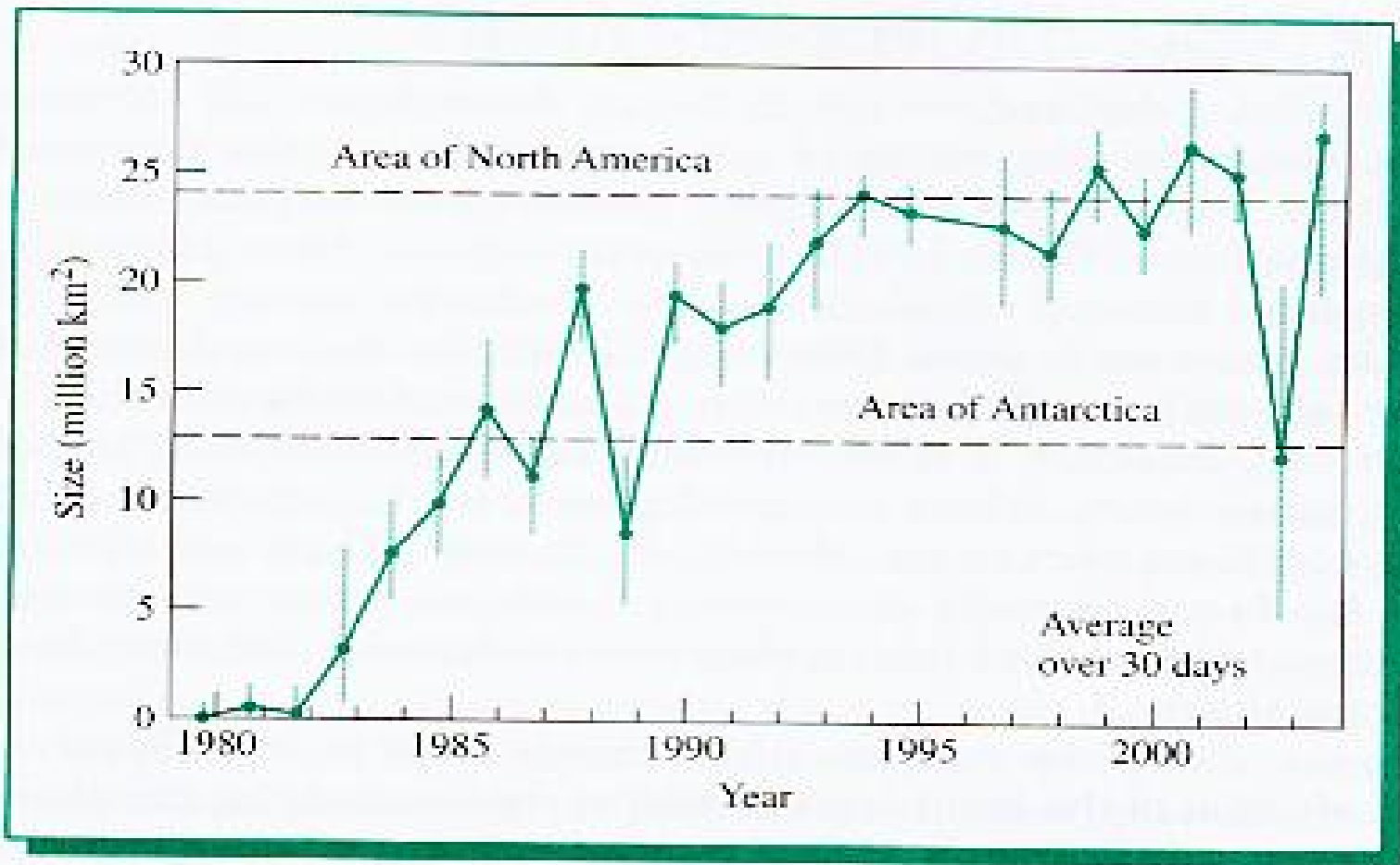
- Antartička ozonska rupa otkrivena je od Dr. Joe. C. Farmana i njegovih kolega iz British Antarctic Survey.
- Oni su promatrali razinu ozona u tom području od 1957.
- Otkriveno je da sadržaj ozona postepeno pada svakog listopada sa tendencijom stalnog opadanja od kasnih 70tih.
- Period od rujna do studenog na južnoj hemisferi odgovara proljeću koje slijedi nakon hladnih 24-satnih polarnih zimskih noći

Minimalne koncentracije ukupnog ozona iznad Antartika svake zime počev od kraja 70-tih



- Sredinom 80-tih u proljetno vrijeme gubitak ozona na nekim geografskim širinama iznad Antartika dosegaao je vrijednost od 50% od ukupne koncentracije prijašnjih godina.
- Tako je postalo logično govoriti o “ozonskoj rupi” u ozonskom omotaču koja se iznad Antartika pojavljuje svakog proljeća i traje nekoliko mjeseci.
- Prosječno geografsko područje prekriveno ozonskom rupom raste vrlo brzo i krajem prošlog stoljeća doseglo je veličinu Sjeverno Američkog kontinenta.

Godišnje varijacije veličine Antartičke ozonske rupe, mjerene kao prosjek područja unutar konture od 220 DU



- Na početku nije bilo jasno je li rupa nastala kao prirodni fenomen koji uključuje meteorološke sile ili je nastala zbog kemijskih razloga prisutstva atmosferskih zagađivača.
- Za ovaj drugi slučaj razmatrala se je mogućnost destrukcije ionima klora, pojava koja je bila poznata nekoliko dekada ali se tada smatralo da ta reakcija samo minorno može uzrokovati razgradnju ozona i trebala bi trajati kratko i nakon izvjesnog vremena nestati kao pojava.
- **Ova se je pretpostavka pokazala potpuno krivom i ozonska rupa iznad Antartika iznenadila je svakoga.**

- Da bi se otkrilo zašto svakog proljeća nastaje ozonska rupa, hitno je ustanovljena američka istraživačka ekspedicija predvođena Dr. Susan Solomon koja krenula na Antartik u kasnu zimu 1986.
- Upotrebljavajući Mjesec kao svjetlo Salomon i suradnici uspjeli su, prateći apsorpciju specifičnih valnih dužina od atmosferskih plinova, ustanoviti da su pojedine molekule prisutne u zraku u mnogo većim količinama od očekivanih.

- Kao rezultat tih istraživanja i istraživanja koja su slijedila pokazalo se je da je rupa stvarno rezultat zagađenja klorom.
- Nadalje, pretpostavljeno je da će rupa nastaviti periodično pojavljivati svakog proljeća sve do sredine 21. stoljeća te da će se ta rupa pojaviti i iznad Artika.
- Kao posljedica tih istraživanja, svjetske vlade reagirale su promptno donoseći propise koje idu u smjeru zabrane kemijskih tvari koje uništavaju ozonski omotač.

Kemijske tvari i apsorpcija zračenja (svjetla)

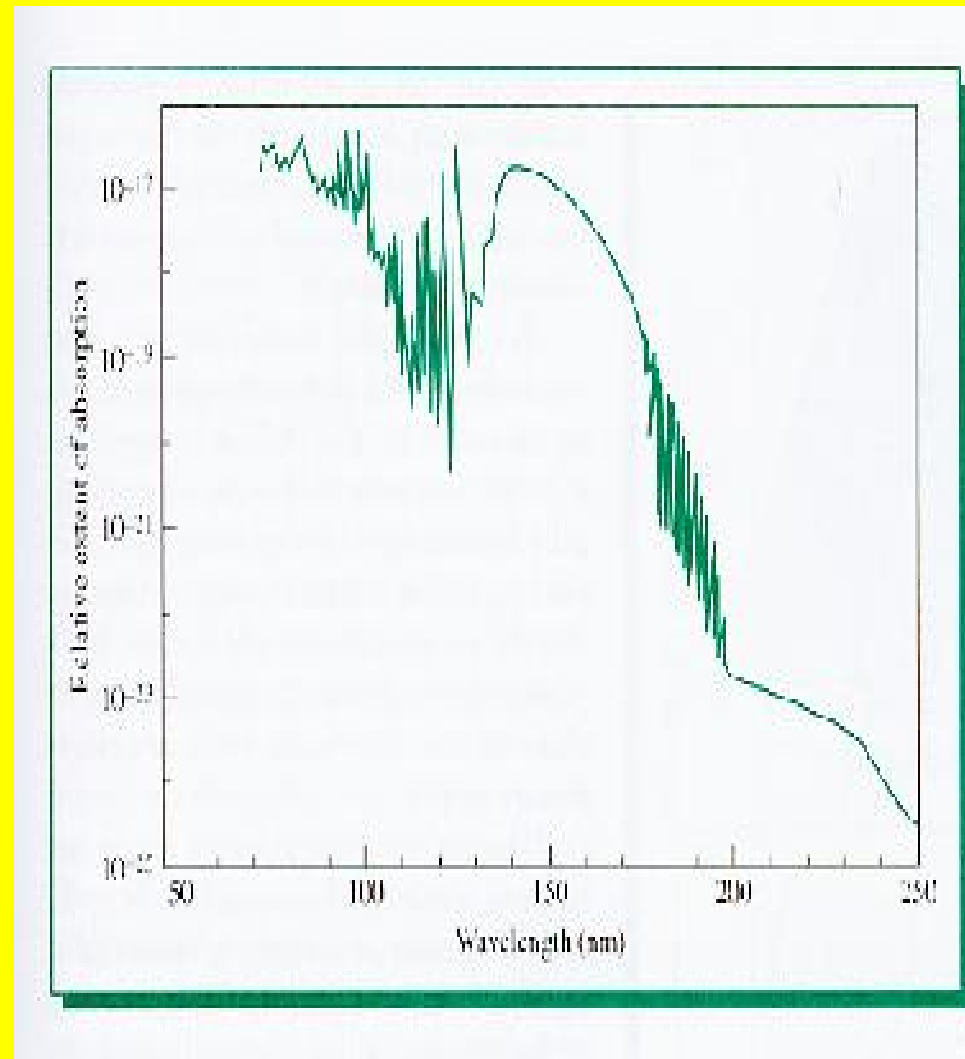
- Kemija stanjenja ozonskog omotača i mnogih drugih procesa u stratosferi, vođena je energijom povezanom sa zračenjem sa Sunca.
- S tim u vezi naša istraživanja trebamo započeti sa odnosima apsorpcije svjetla (zračenja) od molekula u zraku i rezultirajuće aktivacije, ili promjene energije, molekula što omogućuje da te molekule postanu kemijski reaktivne.

- Neki objekt koji mi percipiramo kao crn ustvari apsorbira sve valne duljine vidljivog dijela spektra od 400 nm (svijetloljubičasto) do oko 750 nm (crveno svjetlo) ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ cm}$)
- Tvari se međusobno snažno razlikuju u svom svojstvu da apsorbiraju zračenje određene valne duljine zbog razlika u energetske nivoima njihovih elektrona.

Okolišno
najznačajniji
dijelovi
elektromagnetsk
og spektra od
ultraljubičastog
preko vidljivog
do infracrvenog

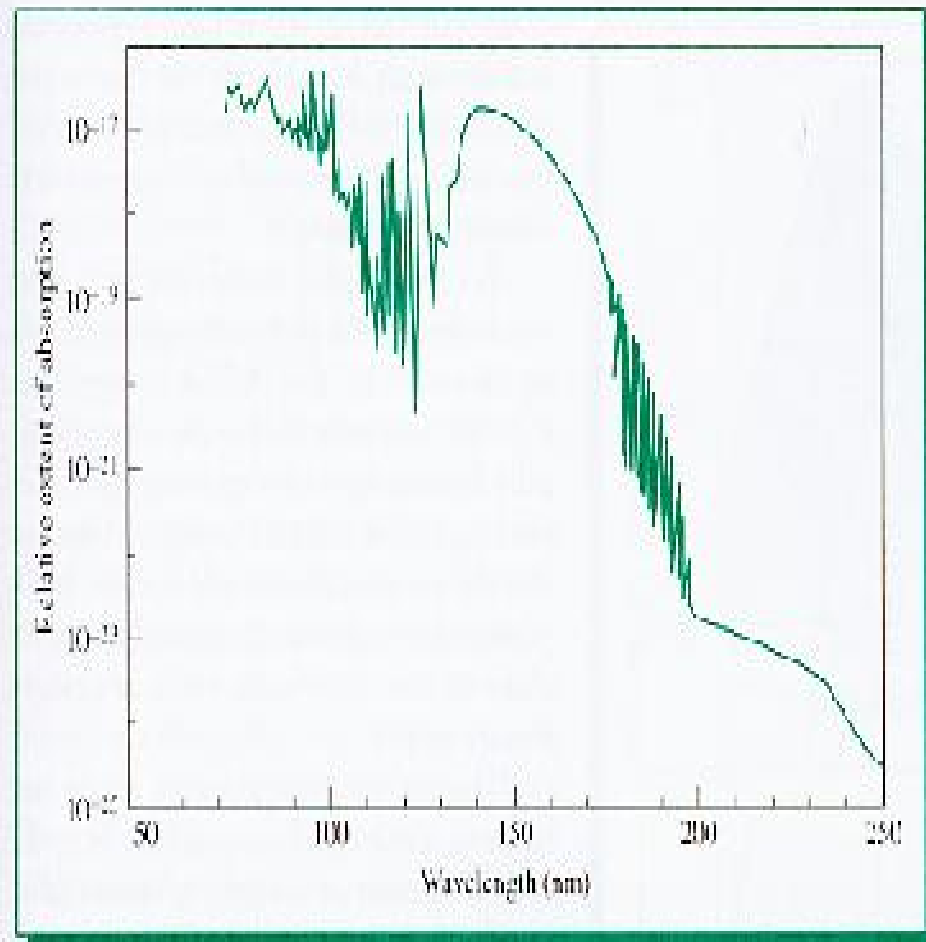
Wavelength (nm)	Major range	Wavelength (nm)	Subrange
<50	X-rays		
50	Ultraviolet	200	UV-C
		280	UV-B
		320	UV-A
400		400	Violet
	Visible		•
			•
750		750	Red
	Infrared	4,000 (4 μm)	Thermal IR
		100,000 (100 μm)	•

- Diatomski molekularni kisik, O_2 , ne apsorbira vidljivo zračenje ali apsorbira dio ultraljubičastog zračenja valnih duljina između 50 i 400 nm.

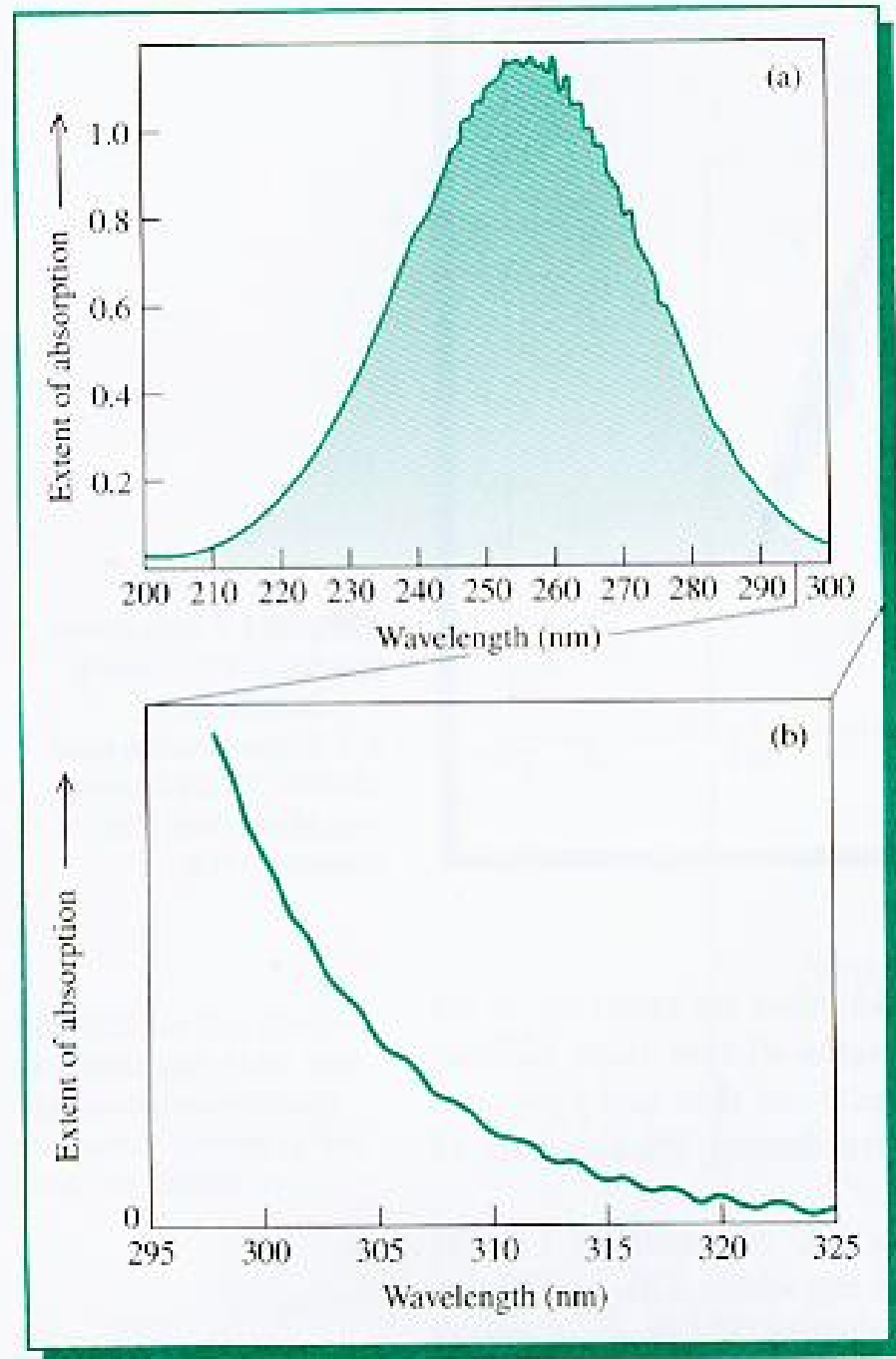


- Ultraljubičasto zračenje koje ima valne duljine kraće od 120 nm filtrirano je u i iznad stratosfere od molekularnog kisika, O_2 i drugih sastojaka zraka, primjerice N_2 .
- Na taj način UV zračenje kraće od 220 nm uopće ne dolazi do Zemljine površine.
- Ti filteri štite našu kožu i oči i u stvari štite sav biološki život od intenzivnog oštećenja od tog dijela ultraljubičastog zračenja

- Diatomski molekularni kisik, O_2 , također filtrira dio ali ne svo sunčevo UV zračenje u području valnih duljina od 220-240 nm.



Ultraljubičasto područje u cijelom rasponu valnih duljina od 220 – 320 nm filtrira se iz sunčeva zračenja uglavnom od molekula ozona, O_3 , koje su koncentrirane u donjoj i srednjoj stratosferi.



- Ozon, u dijelu i zajedno sa diatomnim kisikom (za kraće valne duljine) odfiltrira svo Sunčevo zračenje u rasponu od 220 – 290 nm, koje preklapa područje od 200 do 280 nm, područje poznato kao **UV-C zračenje**.
- Što više, ozon može apsorbirati i dio frakcije Sunčeva UV zračenja u području valnih duljina od 290 do 320 nm, jer, kao što je vidljivo iz prethodne slike, ozon ima samo djelomičnu i ograničenu sposobnost apsorpcije u tom području.

- Preostali dio Sunčeva svjetla tih valnih duljina, 10 -30% ovisno i geografskoj širini, prodire kroz atmosferu do površine Zemlje.
- Zaključno, ozon nije potpuno efektivan u zaštiti nas od zračenja u **UV-B području**, definirano kao područje koje leži između 280 i 320 nm valnih duljina (uz mala neslaganja među autorima oko tih granica).
- Kako apsorpcija ozonom u tom području opada eksponencijalno sa valnom duljinom, frakcija UV-B zračenja koja dođe do površine Zemlje raste sa

- Kako ni ozon ali ni neki drugi sastojci čiste atmosfere ne apsorbiraju značajnije u **UV-A** području, tj. između 320 i 400 nm, najveći dio tog zračenja, na sreću i najmanje biološki opasnog, prodire do površine Zemlje.
- Doduše, dušikov dioksid može apsorbirati UV-A zračenje ali on je prisutan u tako malim koncentracijama da je ukupni efekt apsorpcije zanemariv.

- Ukupni efekt apsorpcije diatomskeg kisika i ozona u filtriranju troposfere od UV komponenti zračenja prikazan je na sljedećoj slici.

- Krivulja lijevo odgovara intenzitetu zračenja primljenom od vanjskih dijelova atmosfere, dok krivulja desna krivulja odgovara intenzitetu zračenja koje je propušteno kroz troposferu (što znači da stiže do

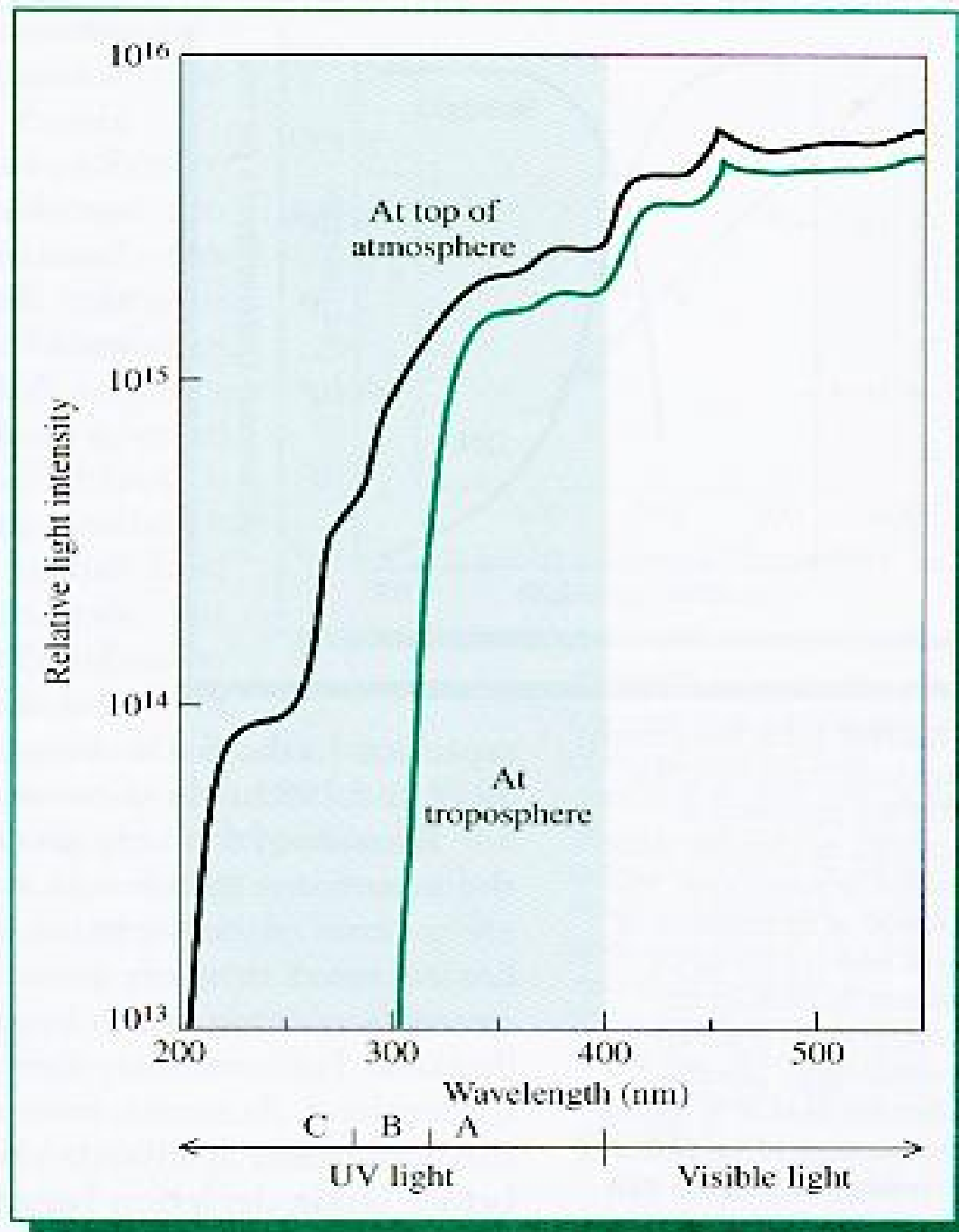


FIGURE 1.07

- Vertikalna razlika između te dvije krivulje odgovara količini zračenja koje je apsorbirano od stratosfere i vanjskih dijelova atmosfere.

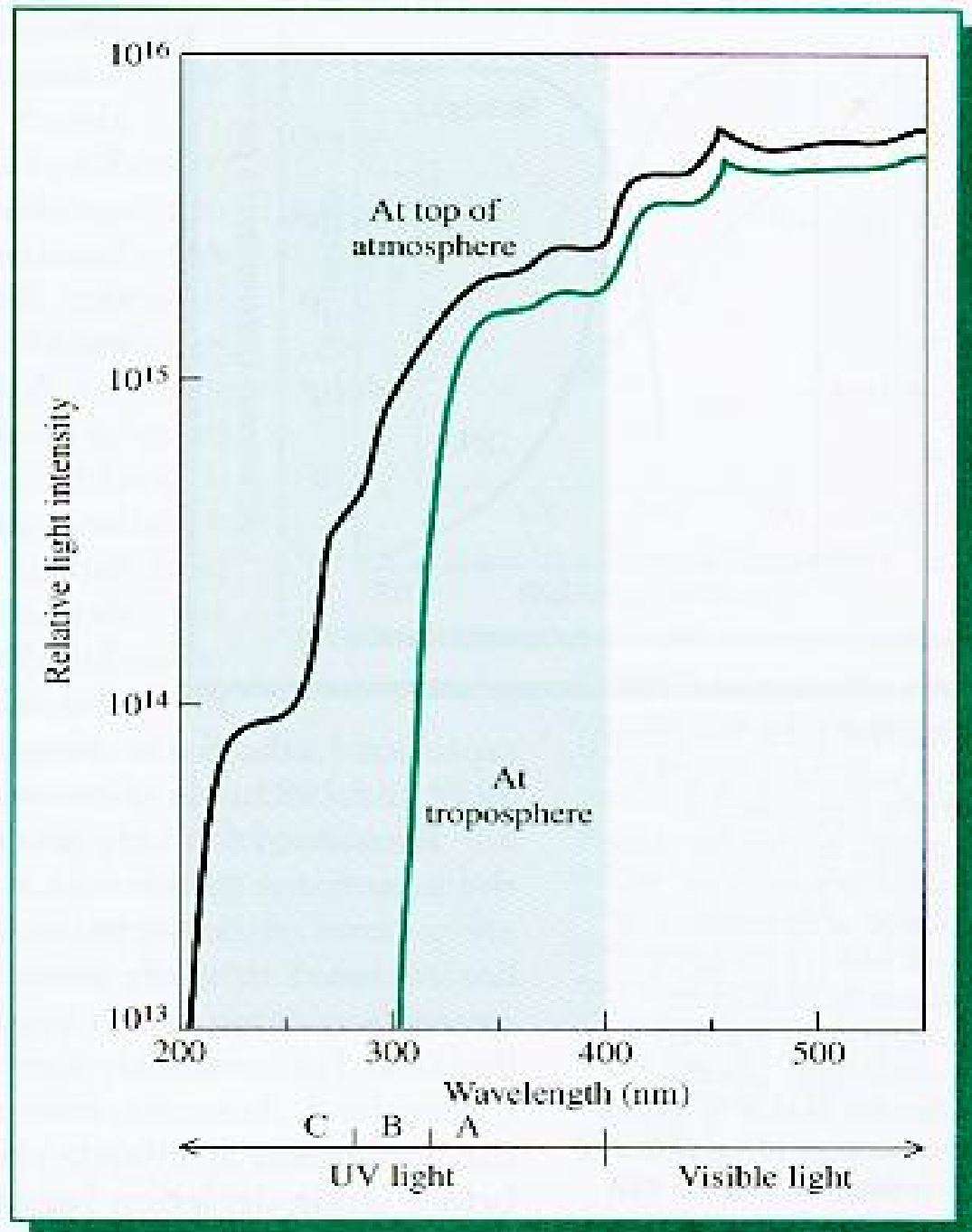
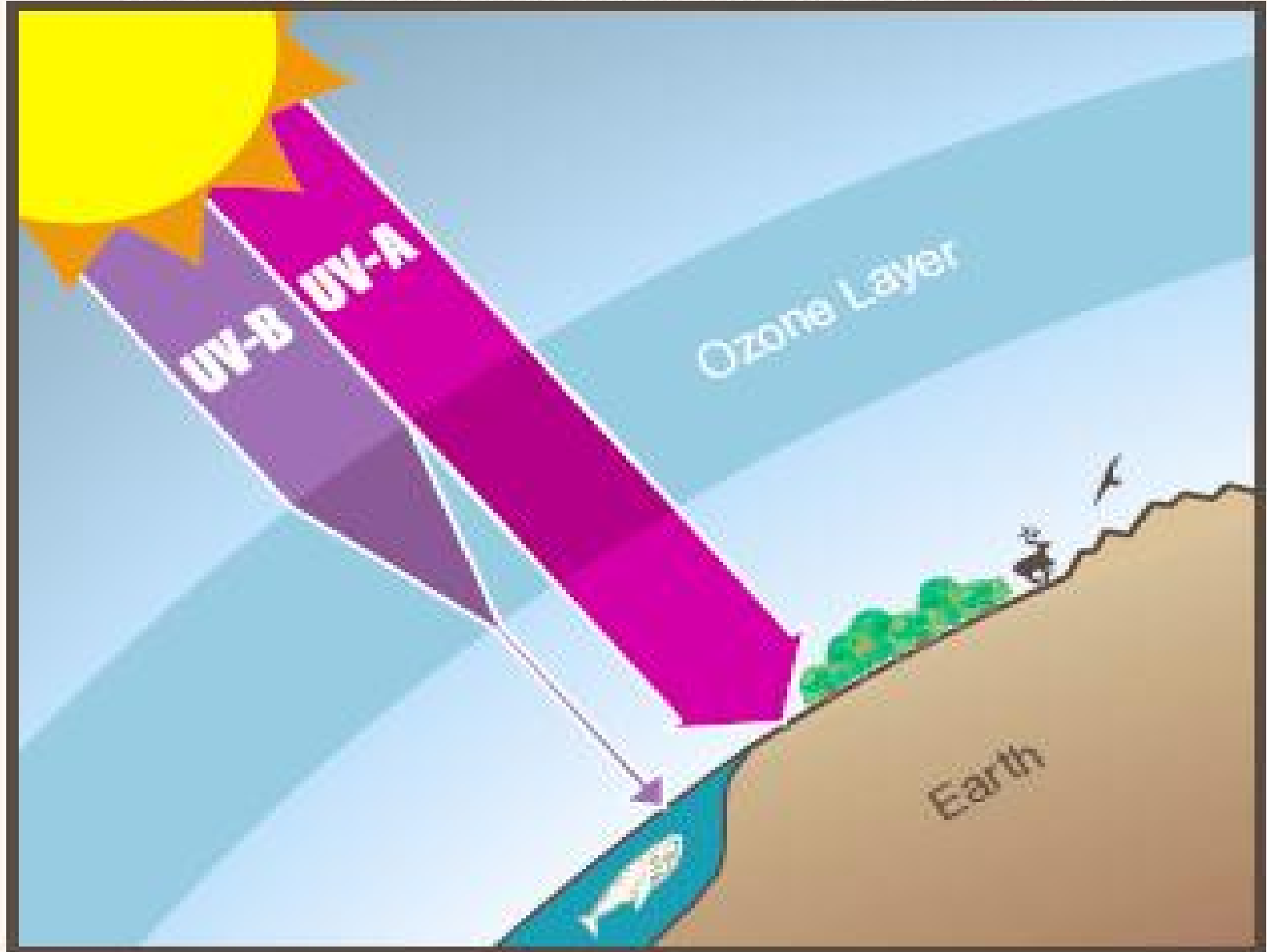


FIGURE 1.07

UV Protection by the Ozone Layer



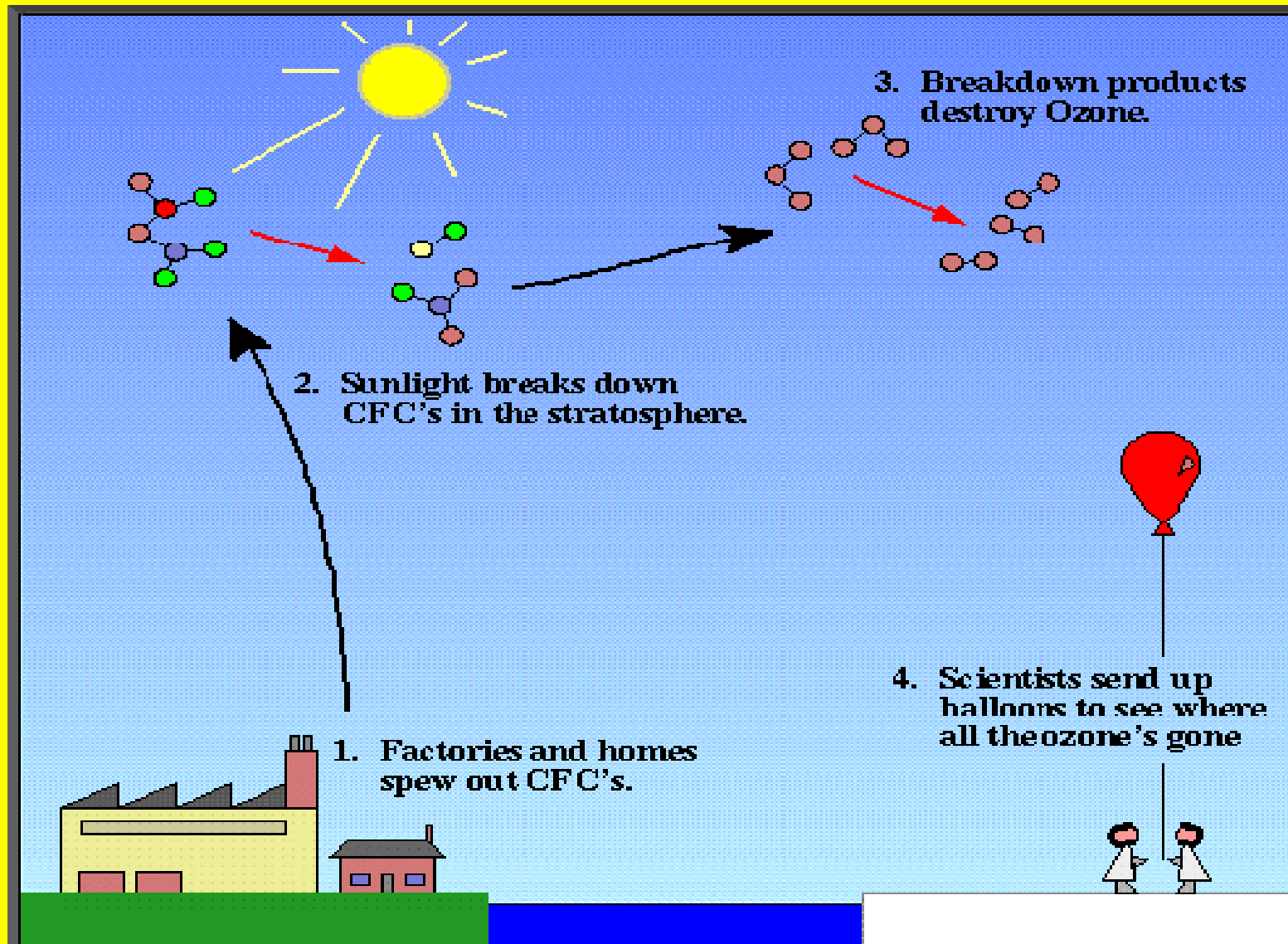
Biološke posljedice smanjenja koncentracije ozona

- Redukcija koncentracije stratosferskog ozona dopušta da više UV-B zračenja prodre do površine Zemlje
- Izračunato je da smanjenje koncentracije ukupnog ozona od 1% rezultira u 2% porasta intenziteta UV-B zračenja na razini površine Zemlje.

- Taj porast intenziteta UV-B zračenja je glavni okolišni problem vezan za smanjenje koncentracije ozona, jer dovodi do opasno štetnih posljedica za živi svijet, uključujući ljudski rod.
- Izlaganje UV-B zračenju dovodi do crvenila i tamnjenja ljudske kože; prekomjerno izlaganje dovodi do raka kože, najčešćeg kancerogenog oboljenja.
- Povećanje količine UV-B zračenja može, nadalje, štetno djelovati i na ljudski imunološki sustav te na rast nekih biljaka i životinja i osobito na akvatični biosvijet.

- Apsorpcija UV-B zračenja od ozona je i izvor topline u stratosferi. Taj proces toplinski stabilizira taj dio atmosfere tako da u tom dijelu temperatura manje više kontinuirano raste sa visinom.
- Kao rezultat toga je da ozon igra ključnu ulogu i u kontroli strukture temperature u Zemljinoj atmosferi.

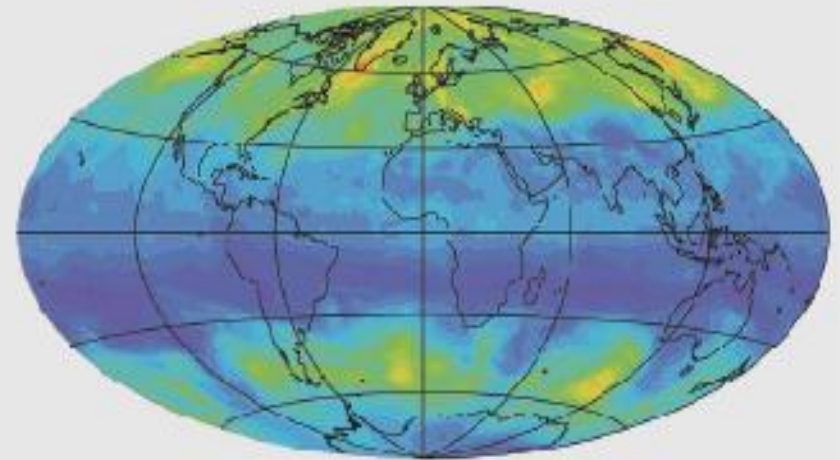
Nastanak i razgradnja ozona



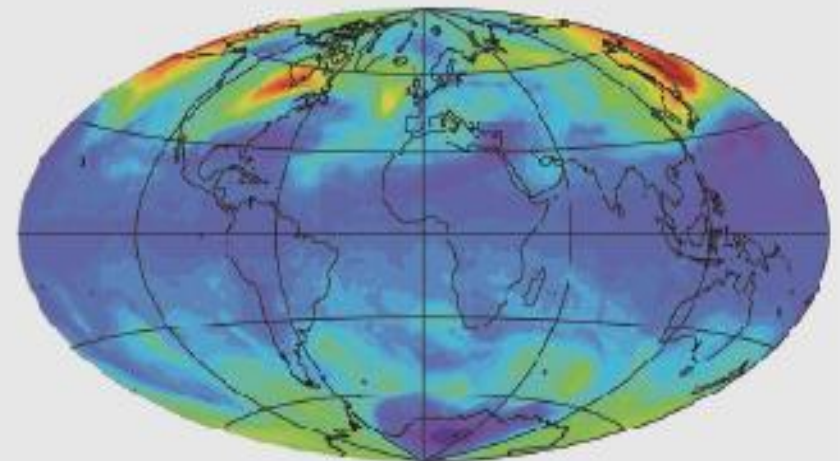
Ukupne vrijednosti ozona u Dobsonovim jedinicama prikazane na ovoj slici potječu od mjerenja satelitom iz svemira.

Ukupne vrijednosti ozona variraju sa geografskom širinom, dužinom i godišnjim dobom.

Global Satellite Maps of Total Ozone



22 June 1999

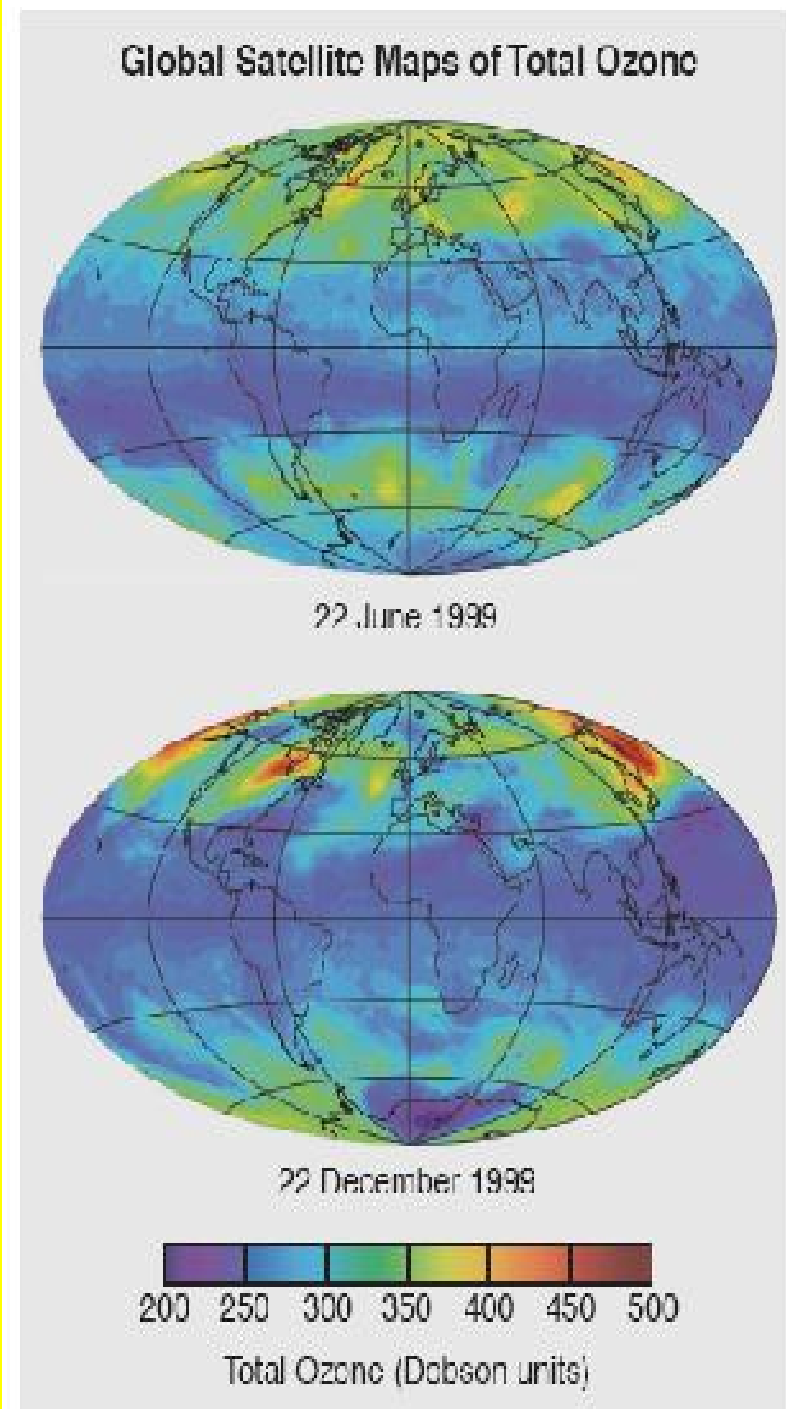


22 December 1999

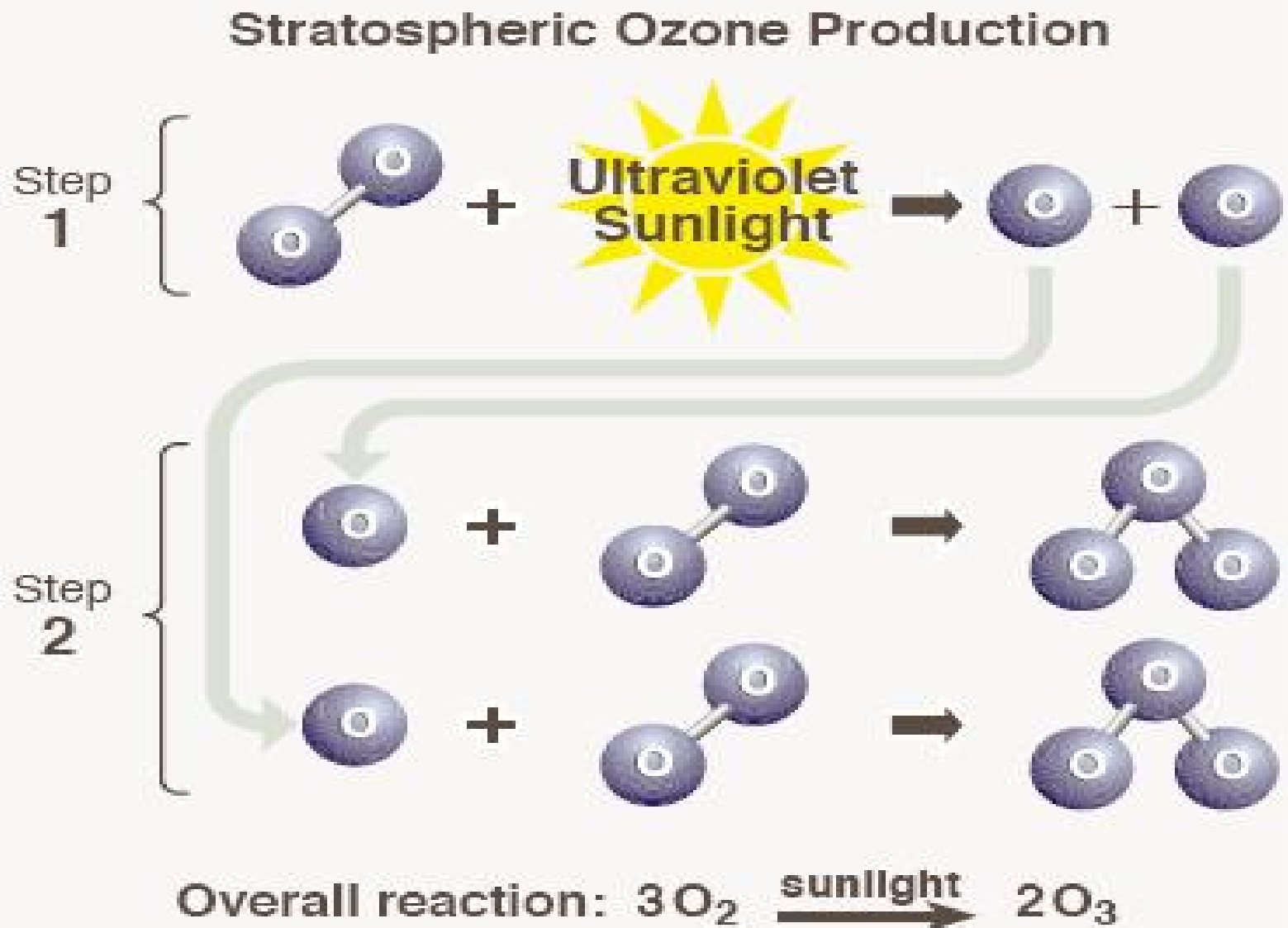


Total Ozone (Dobson units)

Najviše su vrijednosti na najvećim geografskim širinama, a najniže u tropskom pojasu. Ukupni ozon varira na mnogim lokacijama i dnevno, a svakako sezonski i to zbog kretanja stratosferskih vjetrova. Niska ukupna vrijednost ozona na Antartiku 22. prosinca 1999. odnosi se na pojavu “ozonske rupe”, zaostali efekt od kasnozimsko-proljetne anomalije ozona.



Nastanak ozona



Prirodni nastanak i razgradnja ozona

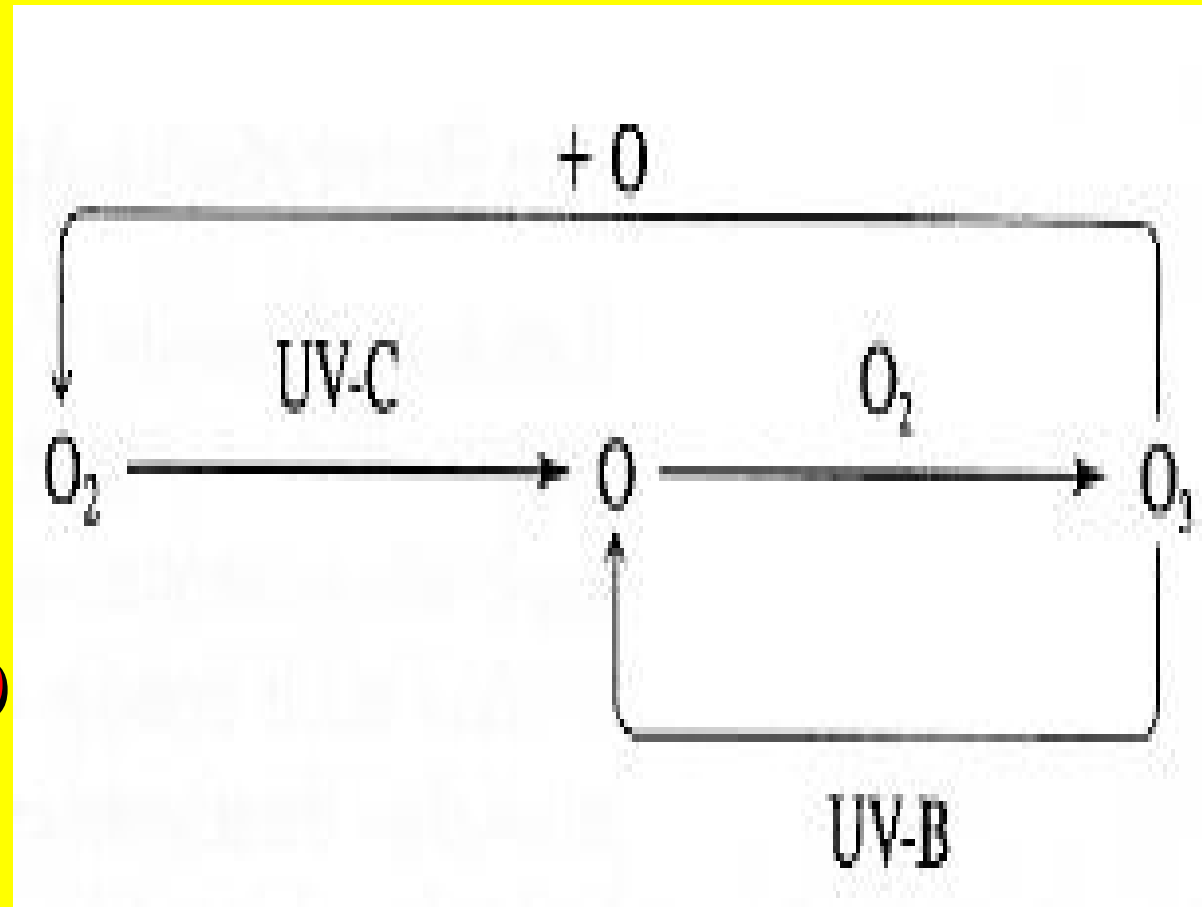
- Veliki dio atoma kisika nastao u stratosferi fotokemijskom razgradnjom ozona ili O_3 , u narednoj fazi reagiraju sa neiskorištenim O_3 molekulama sudjeluje u ponovnom nastanku ozona.
- Nadalje, neki od atoma kisika reagiraju odmah sa molekulom ozona i u tom procesu razaraju ozon, jer ga prevode u molekularni kisik prema:
 - $O_3 + O \rightarrow 2O_2$

- Želimo li sumirati te procese utvrditi ćemo da, ozon u stratosferi stalno nastaje, razgrađuje se i ponovo stvara za vrijeme dnevnog svjetla serijom reakcija koja teku simultano, različitim brzinama i stupnjem ovisno o visini iznad površine Zemlje.
- Ozon nastaje u stratosferi jer tu postoji dovoljno UV-C zračenja od Sunčeve svjetlosti da disocira molekule O_2 i stvori atome kisika, koji se , opet, sudaraju sa drugim molekulama O_2 stvarajući ozon.

- Ozonski plin filtrira UV-B i UV-C zračenje od Sunca ali se privremeno i razgrađuje u tom procesu i u procesu reakcije sa atomima kisika.
- Srednje vrijeme življenja molekule ozona na visini od oko 30 km je oko pola sata, dok je u donjim dijelovima stratosfere to vrijeme i do nekoliko mjeseci.
- Ozon ne nastaje, u tom procesu, ispod stratosfere zbog nedostataka UV-C zračenja potrebnog da proizvede O atome potrebne za formiranje O_3 , jer se taj tip Sunčeva zračenja apsorbira od O_2 i O_3 u stratosferi.
- Iznad stratosfere, atomi kisika su dominantna vrsta i uobičajeno kolidiraju sa drugima O atomima u ponovnoj tvorbi O_2 molekula.

- Ovdje diskutirani procesi nastanka i razgradnje ozona tvore ono što se naziva

**Chapmanov
v
mehanizam
ili ciklus**

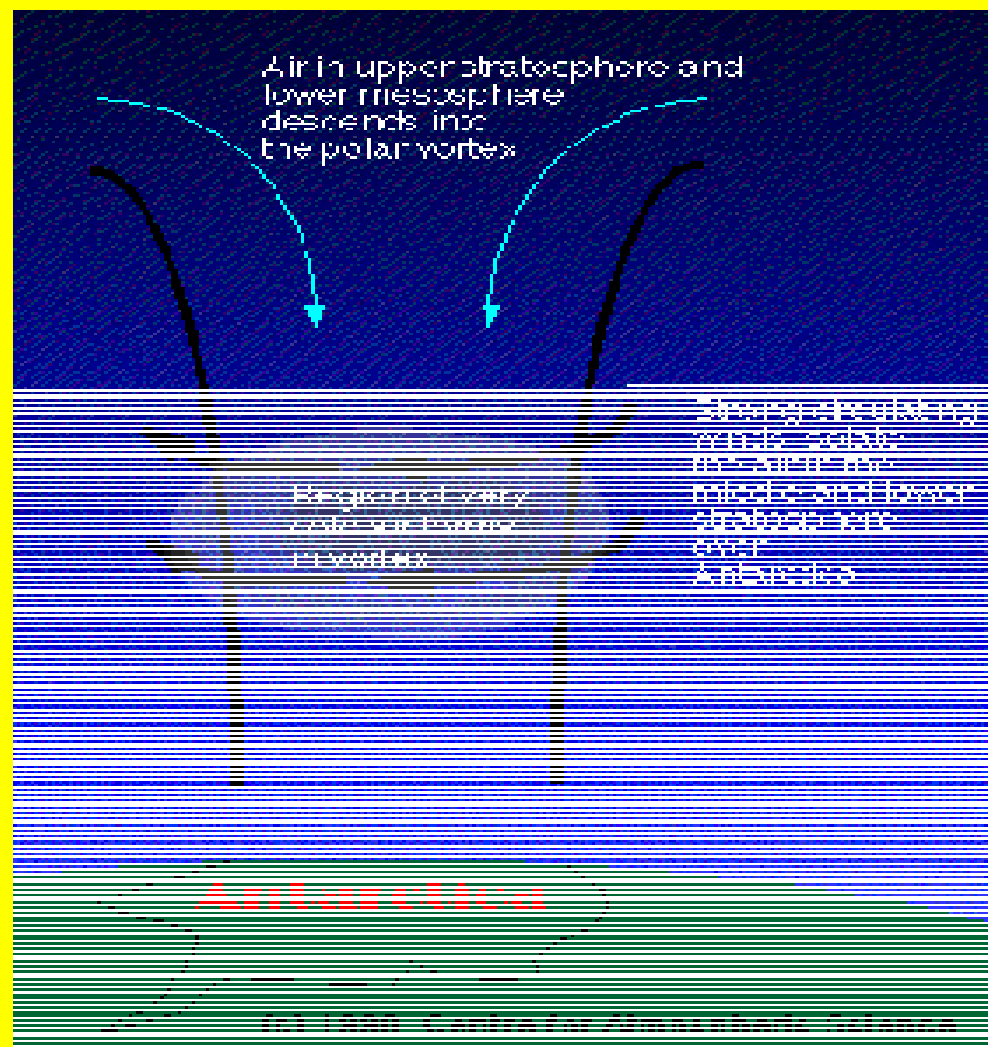


Receptura gubitka ozona

- Želimo li razumjeti zašto dolazi do gubitka ozona i koji su to uvjeti u kojima dolazi do tog gubitka, pomoći će ako taj gubitak promatramo kao svojevrsnu recepturu.
- U narednim ćemo slajdovima promotriti neke od “sastojaka” našeg recepta.
- Prvo ćemo promotriti osobitosti polarne meteorologije.

Osobitosti polarne meteorologije

- Krenuti ćemo promotrivši kako se ponaša atmosfera na polovima – osobitosti meteorologije stratosfere.
- Slika na desnoj strani pokazuje što se dešava na Antartici za vrijeme zime. Za vrijeme zimske polarne noći sunčeva svjetlost ne dolazi do južnog pola.
- Jaki cirkumpolarni vjetar razvija se u srednjim i gornjim dijelovima stratosfere.
- Taj je snažni vjetar poznat kao **polarni vortex**. On stvara efekt izolacije zraka iznad polarnog područja.



- Kako nema sunčeve svjetlosti, zrak unutar polarnog vortexa može postati vrlo hladan. Tako hladan da se, kad temperatura padne ispod -80°C , stvaraju se posebni oblaci.
- Ti se oblaci nazivaju **Polarni stratosferski oblaci - Polar Stratospheric Clouds (or PSCs skraćeno)** ali oni nisu isti kao oblaci koje vidimo na nebu i koji se sastoje od vodenih kapljica.
- PSCs prvo nastaju kao dušični kiseli trihidrat. Kada temperatura postane još hladnija mogu nastati velike kapi leda sa dušičnom kiselinom u njima otopljenom.
- Štoviše, potpuni sastav PSCs je još uvijek stvar znanstvene kontraverze.
- Ipak značajno je spomenuti da su Polarni stratosferski oblaci ključalni za gubitak ozona.

Tako sada imamo recept za gubitak ozona.
Prvi bitni sastojci recepta su:

- 1) Polarna zima dovodi do stvaranja polarnog vortexa koji izolira zrak u svojoj unutrašnjosti;
- 2) Niska temperatura; Dovoljno niska (ispod -80°C) da nastanu Polarni stratosferski oblaci. Kako je vortex izoliran niska temperatura traje neko vrijeme

KISELJE KISE
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

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:

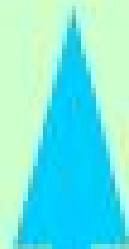
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} \quad (7-24)$$

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^+).

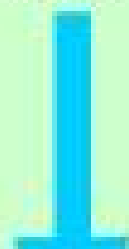
Otopine koje imaju pH veći od 7 označavaju se kao *bazične* (ili *alkalne*), a one s pH manjim od 7 kao *kisele*. **A kakav je pH prirodnih kiša u odsutnosti zagađivača?**

Šteta: ne moguće je odrediti pH prirodnih kiša u odsutnosti zagađivača. U prirodi su kiše uvijek zagađene.

ACIDIC



NEUTRAL



BASIC

Environmental Effects

pH Value

Examples

pH = 0

Battery acid

pH = 1

Sulfuric acid

pH = 2

Lemon juice, Vinegar

pH = 3

Orange juice, Soda

pH = 4

All fish die (4.2)

Acid rain (4.2-4.4)

Acidic lake (4.5)

pH = 5

Frog eggs, tadpoles, crayfish,
and mayflies die (5.5)

Bananas (5.0-5.3)

Clean rain (5.6)

pH = 6

Rainbow trout
begin to die (6.0)

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.

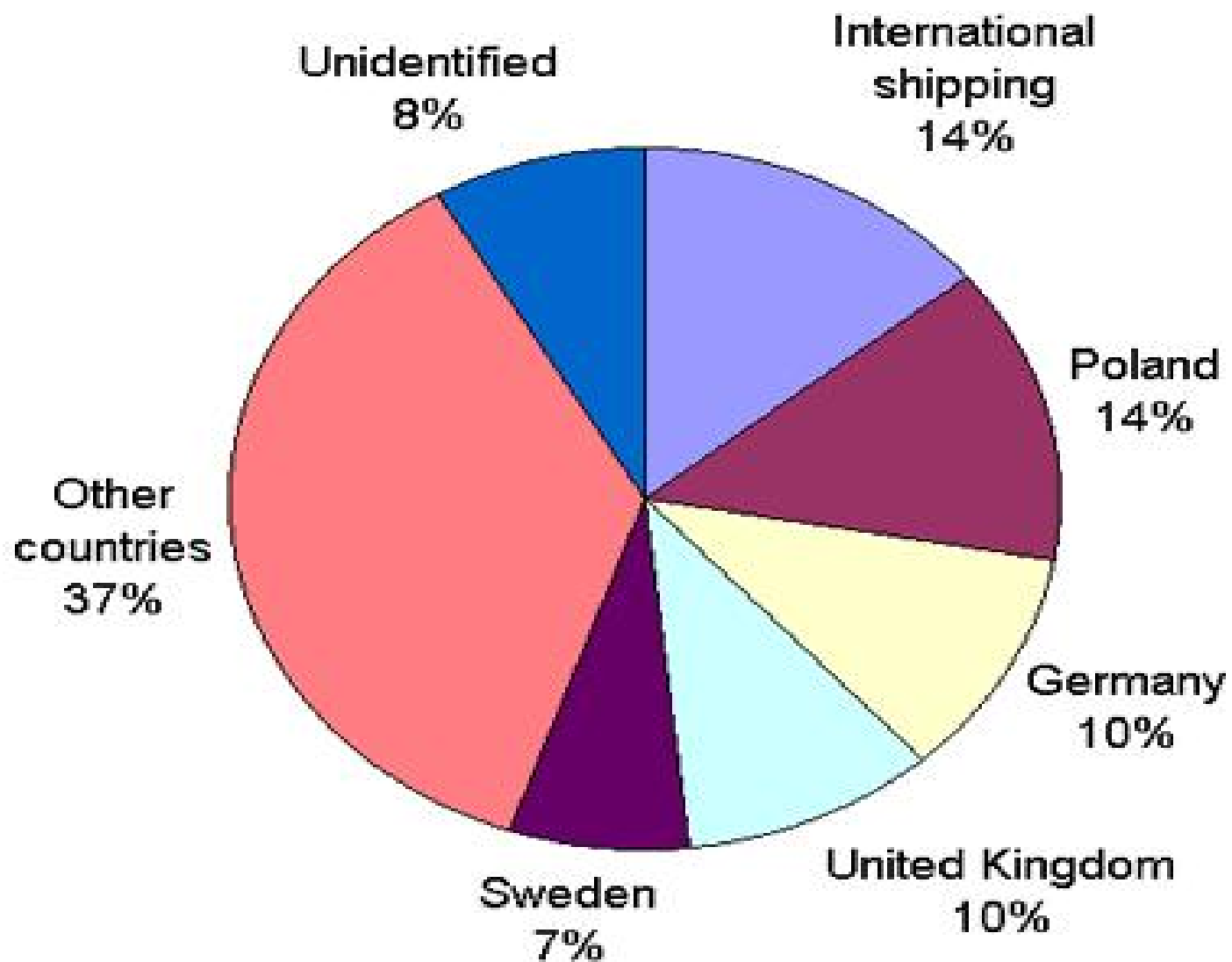
U mnogim slučajevima pH prirodne (što znači nezagađene) kišnice je viši ili niži od 5,7. Prirodne kišnice imaju pH uglavnom niži od 5,7 kao posljedica prisutnosti drugih antropogenih plinova u atmosferi. Kiše koje imaju pH niži od 5,7 nazivaju se **kisele kiše**. Iako sniženje pH kišnice može biti i 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:



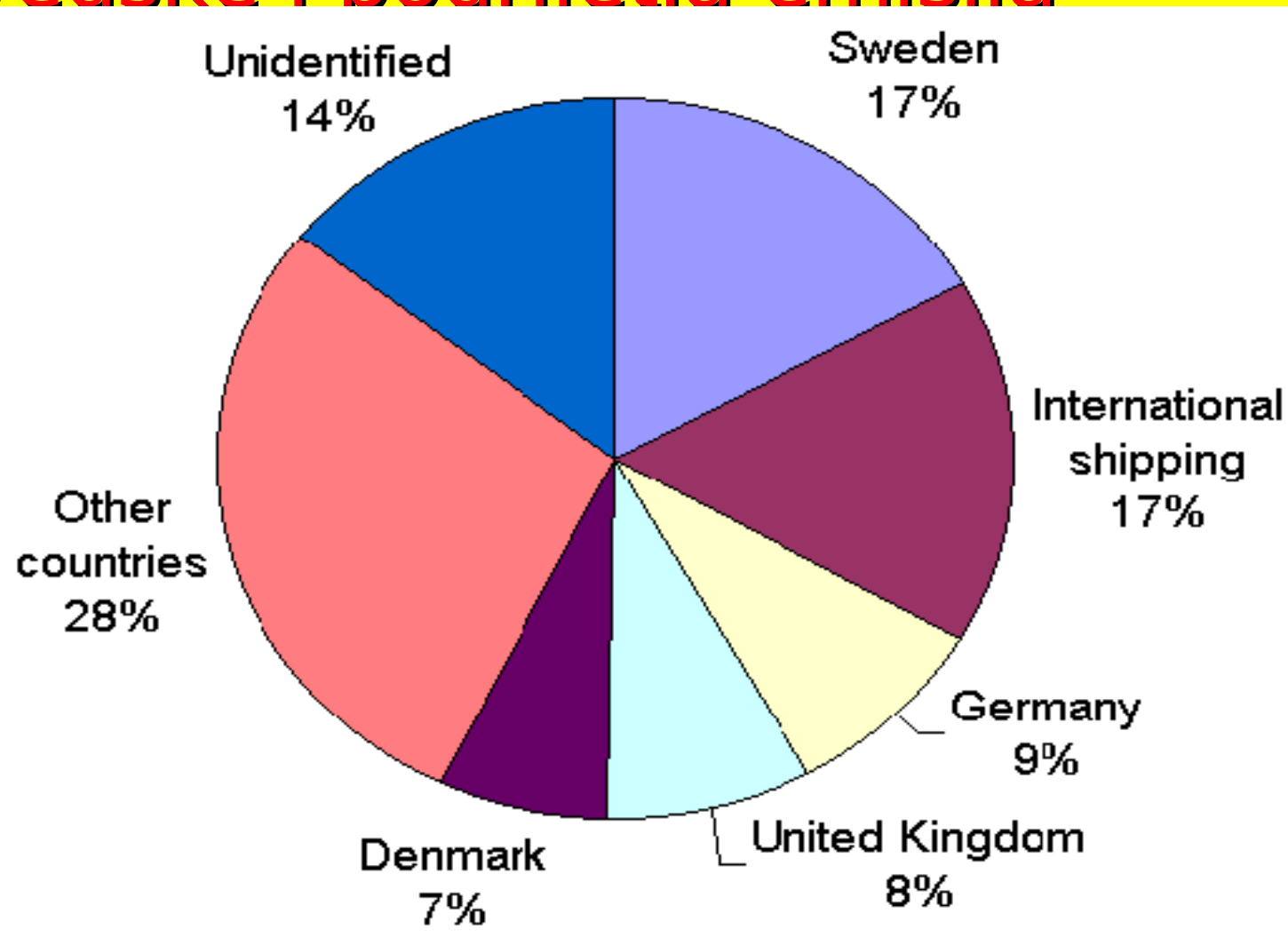
- Dvije predominantne kiseline u kiselim kišama su sumporna kiselina, H_2SO_4 , i dušična kiselina, HNO_3 , obje jake kiseline.
- Općenito govoreći kiselu kišu pada vrlo daleko niz vjetar od izvora primarnih zagađivača, poglavito sumpornog dioksida, SO_2 , i dušikovih oksida, NO_x .
- Jake kiseline nastaju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

- 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

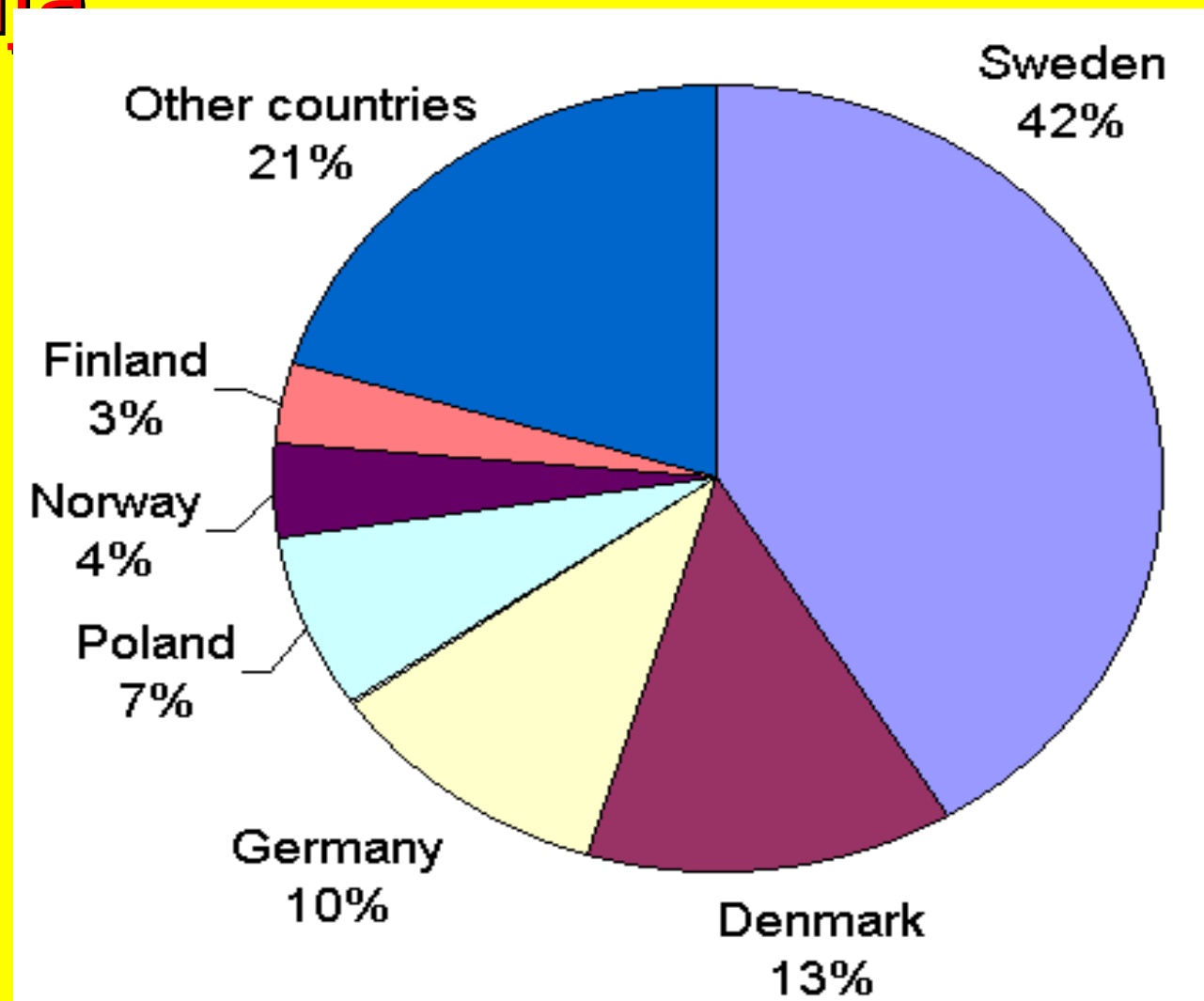
Podrijetlo (izvori) kiselih kiša u Švedskoj

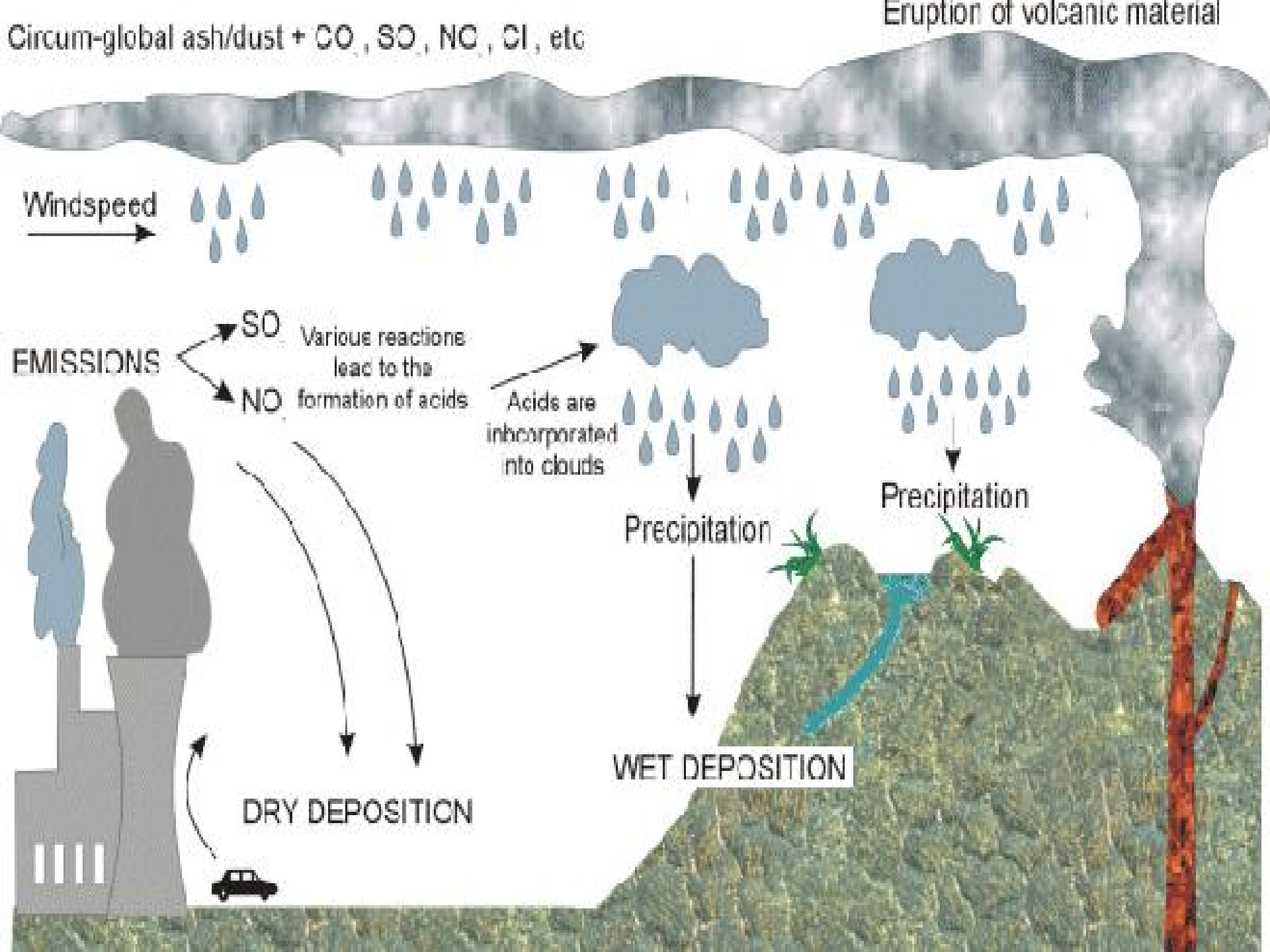


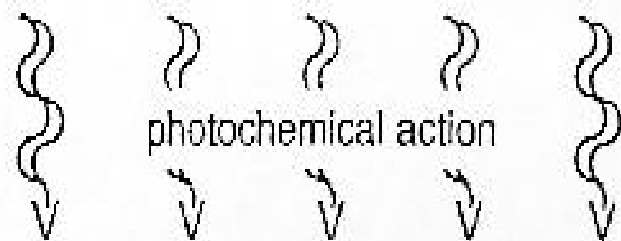
Ukupno taloženje SO₂ iznad Švedske i podrijetla emisija



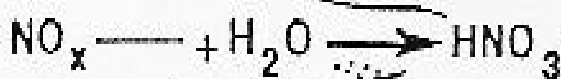
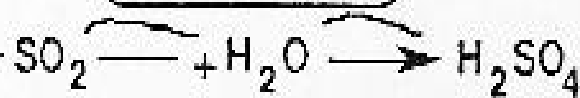
Ukupno taloženje dušikovih oksida, NO_x iznad Švedske i podrijetlo emisija





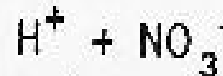


OXIDATION

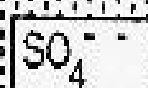
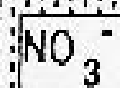


atmospheric moisture

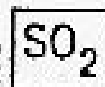
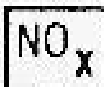
DISSOLUTION



wet deposition



dry deposition

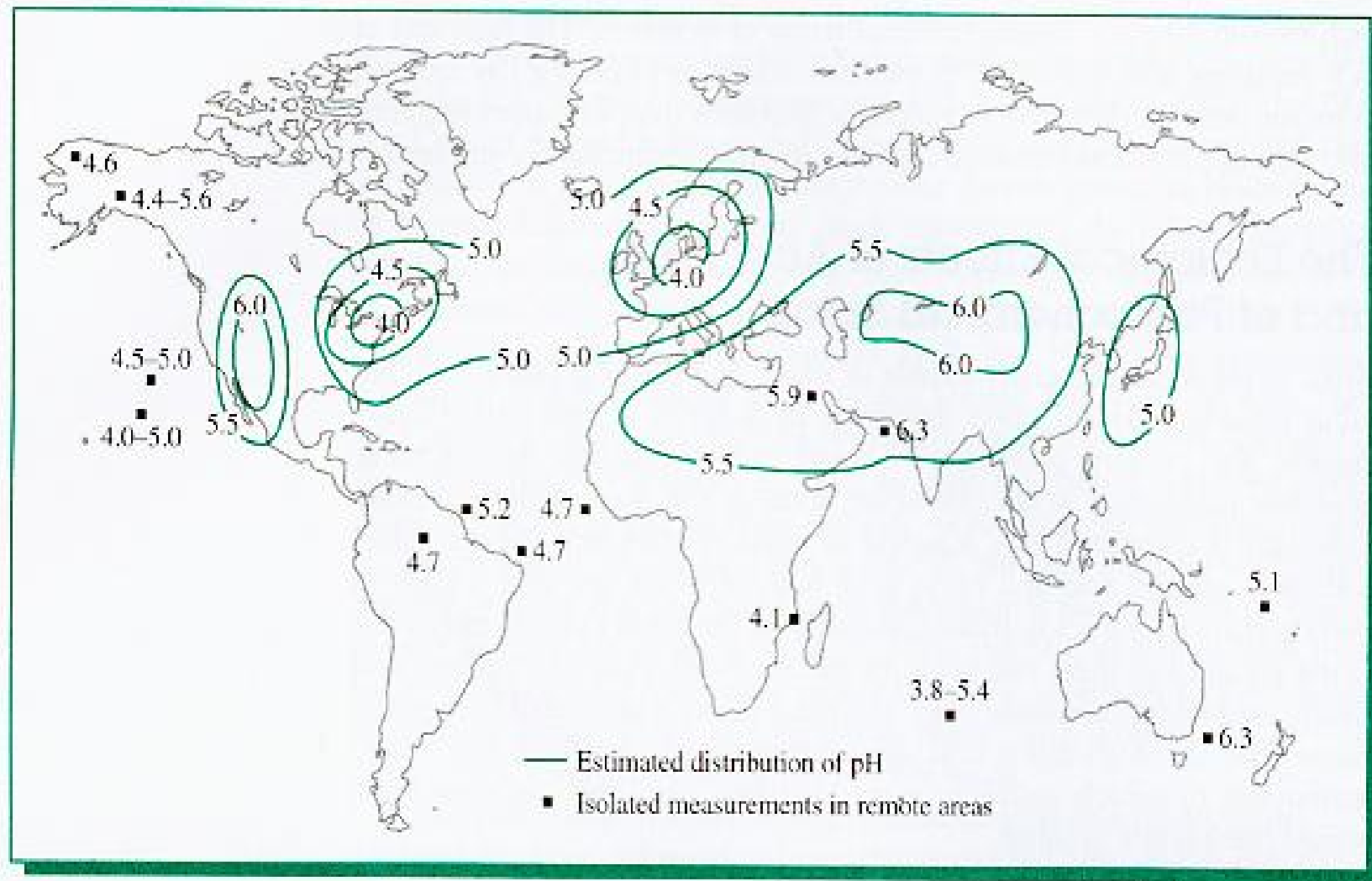


limestone
buffers acidity

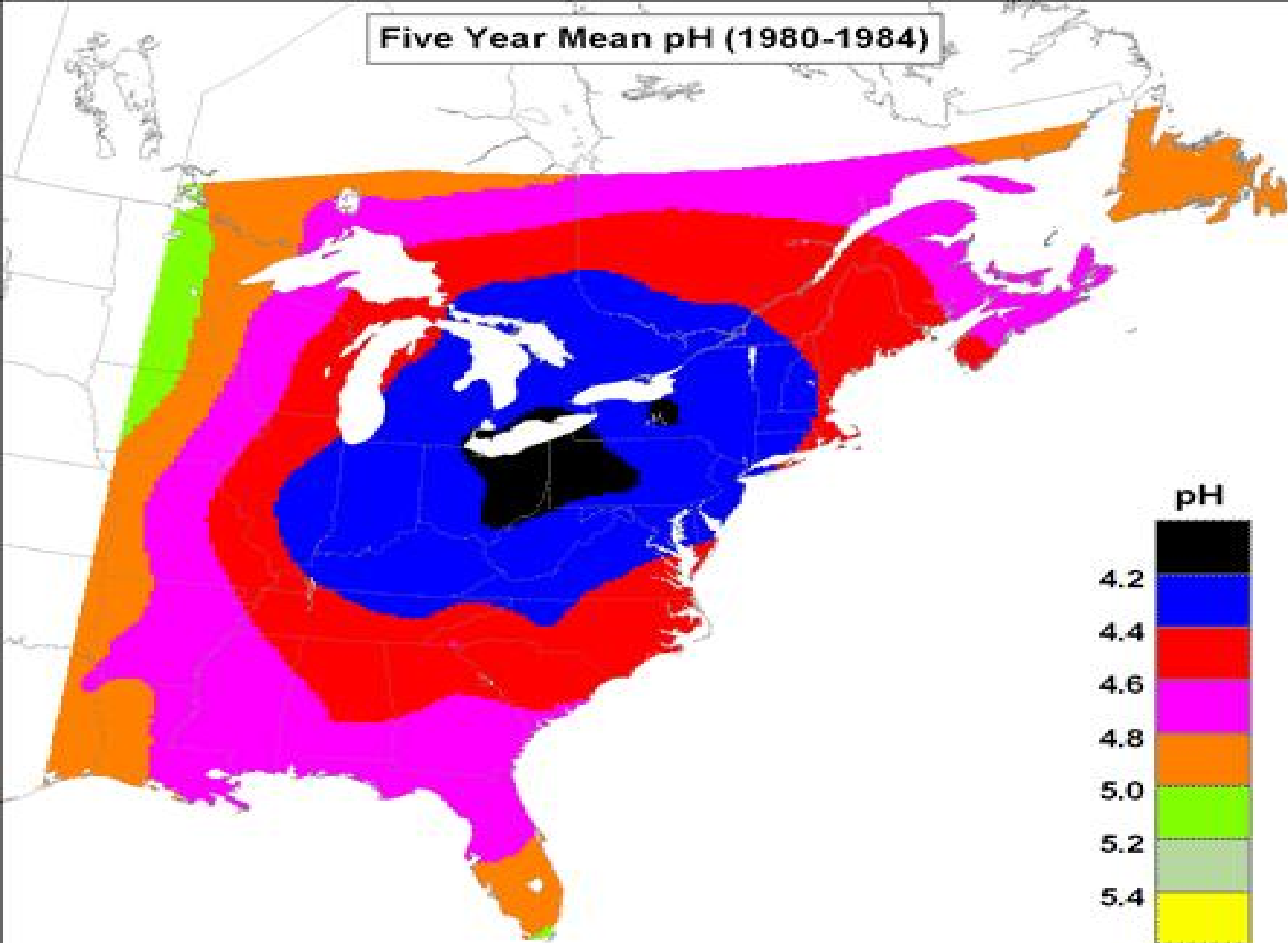
pH 7.0

granite produces
acid sensitive
soils and lakes

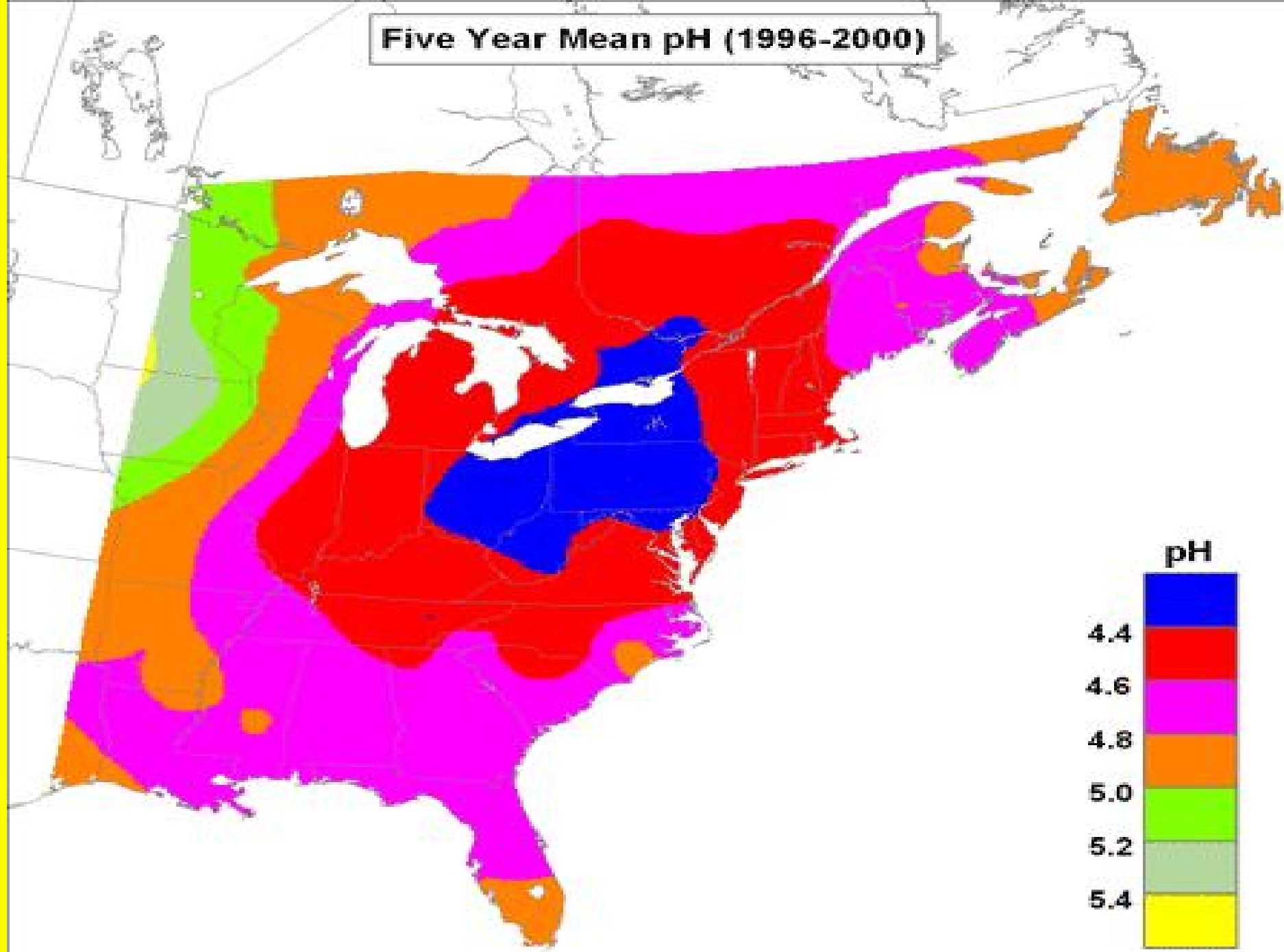
pH 4.6



Five Year Mean pH (1980-1984)



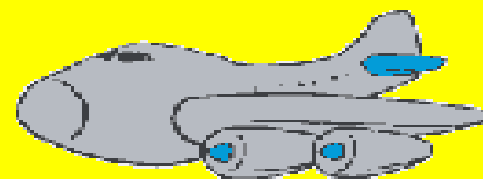
Five Year Mean pH (1996-2000)



**Odakle dolaze kisele
kiše**



**Plinovi iz
aviona**



**Plinovi
iz
automo
bila**



**Plinovi iz
tvornica**



Čak i priroda stvara kisele kiše



Vulkani





šumski



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



Kisele kiše djeluju na biljke



A scenic landscape photograph showing a dense forest of evergreen trees in the foreground, with rolling hills and mountains in the background under a clear blue sky. A dark, leafy branch hangs down from the top left corner. The text "Kisele kiše ubijaju naše šume" is overlaid in white at the bottom right.

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:

2) 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%)

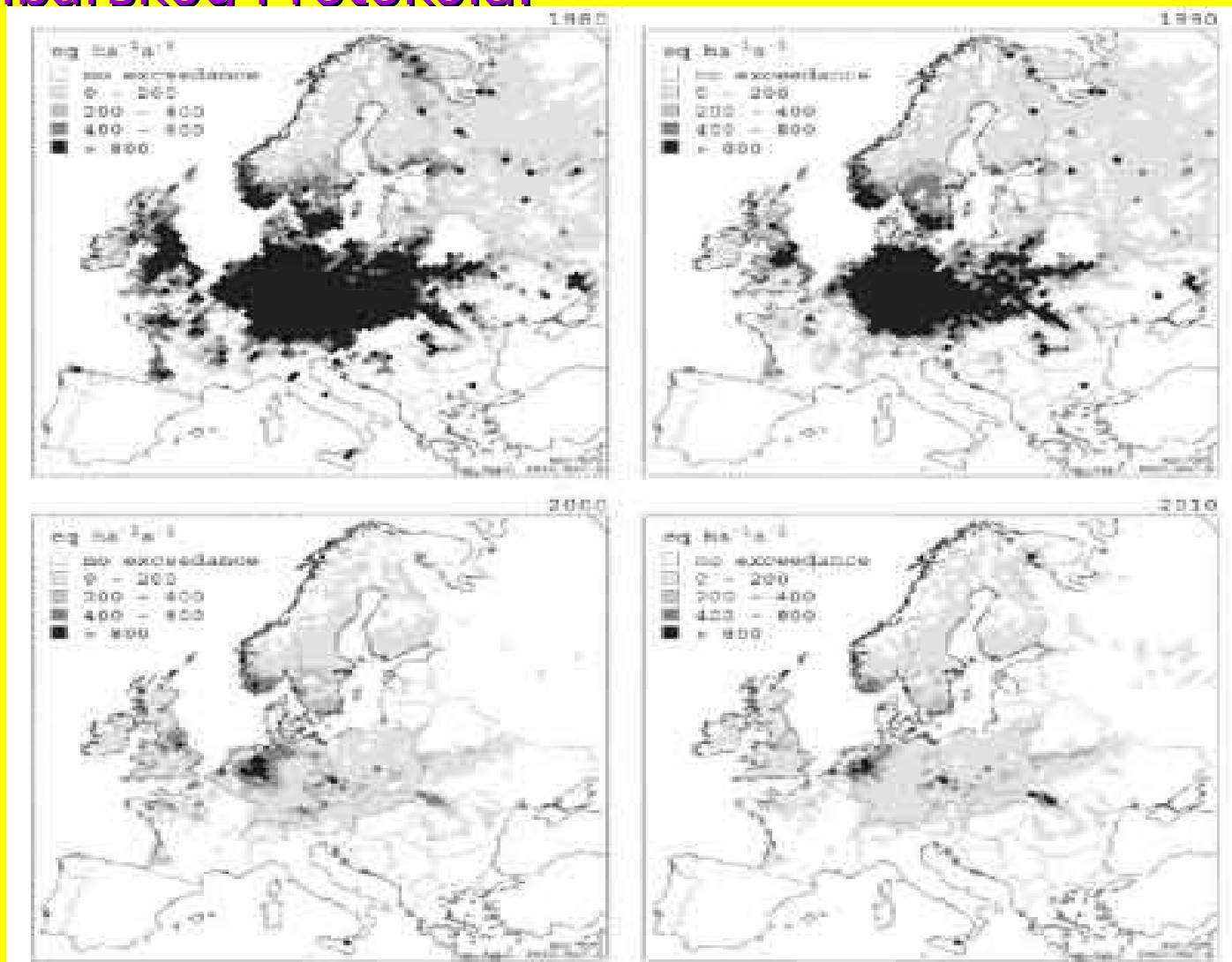
- Dvadeset i dvije europske (ECE) zemlje , uključujući Kanadu, članice su tog Protokola.

1) 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 ozona (Göteborgski Protokol) (the *Protocol to Abate Acidification, Eutrophication and Ground-level Ozone* (the Göteborg 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 SO₂, NO_x, i druge zagađivače izvan zahtjeva ranijih protokola, a koji će dodatno razriješiti problem

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.



GEOKEMIJSKI KONCEPT ONEČIŠĆENJA KARBONATNIH TERENA

Prema Zakonu o zaštiti okoliša :

“Onečišćavanje okoliša je promjena stanja okoliša koja je posljedica štetnog djelovanja ili izostanaka potrebnog djelovanja, ispuštanja, unošenja ili odlaganja štetnih tvari, ispuštanja energije i utjecaja drugih zahvata i pojava nepovoljnih po okoliš”.

Zagađivanje (eng. “pollution”) je “svaka modifikacija, prirodna ili antropogena, koja posredno ili neposredno, mijenja kvalitetu vode, tla ili zraka i remeti ili razara ravnotežu ekosustava i prirodnih resursa, tako da :

- (2) Uzrokuje opasnost za ljudsko zdravlje,
- (3) Neuobičajno smanjuje upotrebljivost i korištenje prirodnih resursa te blagostanje ljudi i ljudske zajednice, i
- (4) Narušava blagotvornu upotrebu vode, tla, biote i zraka”.

Whitehead and Lack (1982)

Onečišćenje (eng, "contamination") je svako uvođenje u okoliš okolišu stranih tvari bez obzira dali se pri tome mjenja ili ne njegova kvaliteta"

Svjetska legislatura razlikuje zagađivalo ("pollutant) od onečišćivača ("contaminant) već prema tome da li u prisutnoj koncentraciji uvedena kemijska tvar utječe na kvalitet okoliša i ljudsko zdravlje (zagađivalo) ili ne (onečišćivač) ali uvodi i novi pojam potencijalno opasne kemijske tvari (Chemical of Concern COC) kojom se kemijska tvar *a priori* definira opasnom bez obzira na koncentraciju u okolišu.

Nasuprot tome Zakon o zaštiti okoliša definira samo **štetnu tvar** kao :

- .. **tvar čija su svojstva opasna za ljudsko zdravlje i okoliš s dokaznim akutnim i kroničnim toksičnim učincima, vrlo nadražujuća, kancirogena, mutageni, nagrizajuća, zapaljiva i eksplozivna tvar, ili tvar koja u određenoj količini i/ili koncentraciji ima takva svojstva svojstva.**

Najvažnije pitanje koje si mora postaviti svaki znanstvenik koji se bavi studijem promjena u okolišu je :

“Što to čini kemijski spoj zagađivalom; koje to sobine čine neku kemijsku tvar potencijalno opasnim za okoliš, a drugu ne?”

U odgovoru se može reći da će kemijska tvar potencijalno biti ozbiljno zagađivalo ako ispunja većinu, ako ne sve navedene kriterije :

- **Veliku (industrijsku) proizvodnju,**
- **Upotrebu koja čini otpuštanje u okoliš mogućim,**
- **Veliku tendenciju raspršenja u okolišu,**
- **Otpornost u okolišu,**
- **Tendenciju bioakumuliranja**
- **Veliku toksičnost**

Svi ti kriteriji usko su povezani i ovise o tri kinetička faktora ponašanja u okolišu:

- Brzini (stupnju) oslobađanja u okoliš,
- Brzini (stupnju) nestajanja iz okoliša,
i
- Brzini (stupnju) kojom kemijski spoj ili degradacijski produkt postaje dostupan prehrambenom lancu.

PROMJENE U OKOLIŠU

- U prirodnim sustavima oslobađanje ili (re)mobilizacija nedetritične frakcije ukupnog sadržaja metala, prisutne u suspendiranoj tvari, sedimentu ili tlu, mogu izazvati promjene kemijskog sastava vode s kojom je istraživana čvrsta tvar u kontaktu.
- Razlikujemo 5 glavnih tipova takvih procesa koji izazivaju promjene u okolišu:

1. PROMJENE KISELOSTI (pH) SUSTAVA

- Sniženje pH sustava do područja kiselih voda daju $H^+(aq)$ ione koji se snažno natječu s ionima metala za izmjenjive i sorpcijske pozicije i potiču otapanje karbonata.

2. PROMJENE (OPADANJE) REDUKCIJSKOG POTENCIJALA SUSTAVA (Eh)

- Značajne promjene sadržaja kisika u kontaktnoj akvatičnoj fazi (primjerice zbog eutrofikacije ili aktivnosti bakterija) mogu reducirati redoks potencijal sve do vrijednosti dovoljno niskih da dovedu do redukcije Fe(III) i Mn(IV), što pak dovodi do procesa otapanja (potpunog ili parcijalnog) Fe, Mn oksida i hidroksida i time i oslobađanja iona metala asociranih s

3. STVARANJE KOMPLEKSA

- Ulaz prirodnih i kompleksnih agensa mogu dovesti do konverzije sorpcijski vezanih iona metala u topljive stabilne komplekse.

4. BIOKEMIJSKE TRANSFORMACIJE

- Postoji čitav niz biokemijskih procesa koji potiču prevođenje iona metala iz čvrste faze u sustav korijena biljaka i asistiraju u transferu kroz prehrambeni lanac.

5. EFEKT INTRUZIJA ZASLANJENIH VODA

- Ioni metala slabo vezanih na površinu krutih čestica (primjerice elektrostatskom privlačnošću) mogu se mobilizirati uvođenjem u sustav voda s povišenim sadržajem soli alkalija i

SPECIFIČNOSTI ONEČIŠĆENJA KARBONATNIH TERENA

**Karbonatni tereni posebno su osjetljivi na
zagađenje. Geokemijski pristup tome problemu
definira ga u odrazu tri osnovne specifičnosti
karbonatnih terena:**

- Geokemijske specifičnost sustava
CaCO₃ (MgCO₃) – H₂O,**
- Specifičnosti ponašanja i kretanja
zagađivala u karbonatnim terenima,
i**
- Specifičnosti izvora zagađenja u
karbonatnim terenima.**

Geokemijske specifičnost sustava CaCO_3 (MgCO_3) – H_2O

Sljedeći faktori utječu na topljivost CaCO_3 :

- Porast temperature smanjuje topljivost kalcita,
- Povećanje parcijalnog pritiska CO_2 povećava topljivost kalcita,
- Porast ukupnog pritiska povećava topljivost kalcita,
- Porast koncentracije H^+ -iona (porast kiselosti tj. smanjenje pH) povećava topljivost kalcita
- Porast koncentracije kisika i organske tvari povećava topljivost kalcita
- Povišenje ukupne koncentracije soli u vodi povećava topljivost kalcita,
- Miješanje voda različitih koncentracija soli

Specifičnosti ponašanja, kretanja i zadržavanja zagađivala u karbonatnim terenima

Ponašanje, kretanje i zadržavanje zagađivala u karbonatnim terenima prije ovise i o temeljnim hidrogeološkim karakteristikama karbonatnih terena :

- 1. U mnogim je područjima tlo male debljine (ili u potpunosti nedostaje) što rezultira u slabom filtriranju i brzom prodoru (zagađenih) površinskih voda u podzemlje.**

- **Praktično ne postoje sitnozrnati akviferi pa je prirodno pročišćavanje (samopročišćavanja) vode mehaničkim procesima rijetko i slabo izraženo.**
- Poroznost akvifera je visoka što dopušta vodi da se kreće velikom brzinom. Stoga zagađena voda treba samo kratko vrijeme od točke ulaza u podzemlje do točke impakta. Vrijeme obično nije dostatno za biološko samopročišćenje
- Zbog brojnosti, višestrukosti i rasprostranjenosti pukotina i njihove povezanosti zagađanja se teško mogu predvidjeti a javljaju se na različitim udaljenostima od izvora zagađanja

Specifičnosti izvora zagađenja u karbonatnim terenima.

Obzirom na vrstu (tip) razlikujemo 7 glavnih grupa zagađivala:

- Organska tvar,
- Nutrijenti (hranjive soli),
- Toksične tvari (uključujući radioaktivne tvari i elemente u tragovima),
- Suspendirana tvar
- Energija (uključujući termalne ispuste)
- Patogeni mikroorganizmi
- Slane intruzije

IZVORI ONEČIŠĆENJA - OPĆENITO

- Obzirom na izvore onečišćenja, prvi je korak razlikovati **difuzne (netočkaste)** od **točkastih izvora onečišćenja**
- **Netočkasti izvori** (primjerice, atmosferski izvori) imaju svoje podrijetlo u regionalnim područjima i pokrivaju velika područja dok **točkasti izvori** (primjerice rudničke vode ili odlagališta otpada) su u osnovi definicije strogo lokalizirana.

A. Izvori koji se mogu kontrolirati lokalno (“točkasto”)

- 1) Kućni i domaći otpad,
- 2) Industrijski otpad,
 - **Organski**
 - **Anorganski**
 - **Toplinska energija**
 - **Radiokativnost**
- 3) Otpad od specifičnih točkastih izvora
 - **Suspendirane čestice iz kamenoloma, rudnika, građevinskih objekata, i sl.**
 - **Vode izlužene iz područja odlagališta otpada,**
 - **Rudničke otpadne vode,**
- 4. Sediment od proširenja luka i vodenih tokova (“dredged sediments”)
- 5. Ilegalni izvori

B. Difuzni (netočkasti izvori)

- Kontaminirane podzemne vode i prirodni površinski tokovi,
- Resuspendirani sedimenti
- Kontaminirane padaline i atmosferski “fallout”,
- Akcidentna ispuštanja, nepredvidiva u prostoru i vremenu.

IZVORI ONEČIŠĆENJA U KARBONATNIM TERENIMA

Obzirom na učestalost pojavljivanja u karbonatnim terenima izvore onečišćenja dijelimo na :

- Izvore koji se ne pojavljuju ili se pojavljuju samo izuzetno u karbonatnim terenima,
- Izvori podjednake učestalosti u karbonatnim i nekarbonatnim terenima,
- Izvori karakterističnog pojavljivanja u karbonatnim terenima

- Radioaktivni otpad i tekući otpad dubokih injekcijskih bušotina spada u prvu grupu;
- Najveći dio izvora zagađenja spada u drugu grupu nekarakterističnog za litološki tip terena. Međutim ovdje je važno spomenuti da su neki od tih izvora višestruko opasniji ako se jave u karbonatnim terenima;
- Intruzije slane vode i pojave vezane za onečišćenja raznim omekšivačima vode spadaju u treću grupu karakterističnu za

Kako pristupiti problemu onečišćenja karbonantnih terena?

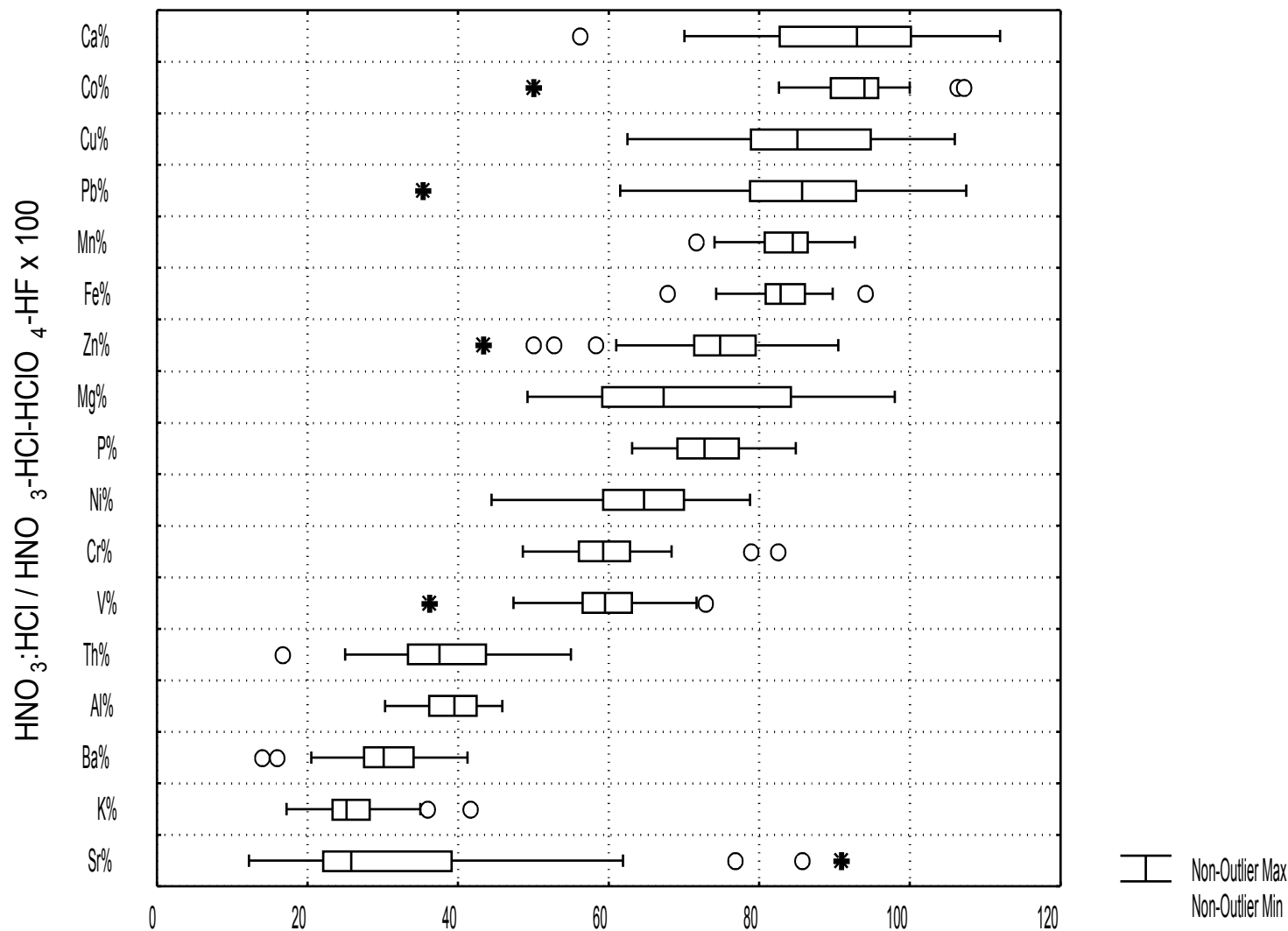
- Tolerirati onečišćenje i pročišćavati vodu kod svakog pridobivanja i upotrebe,
- Tolerirati onečišćenje i poboljšavati kvalitetu vode i tla na samom izvoru raznim mjerama razređenja i pročišćavanja,
- Sakupljati i tretirati onečišćenu vodu i tlo prije ulaza u recipijent,
- Kontrolirati izvore onečišćenja.

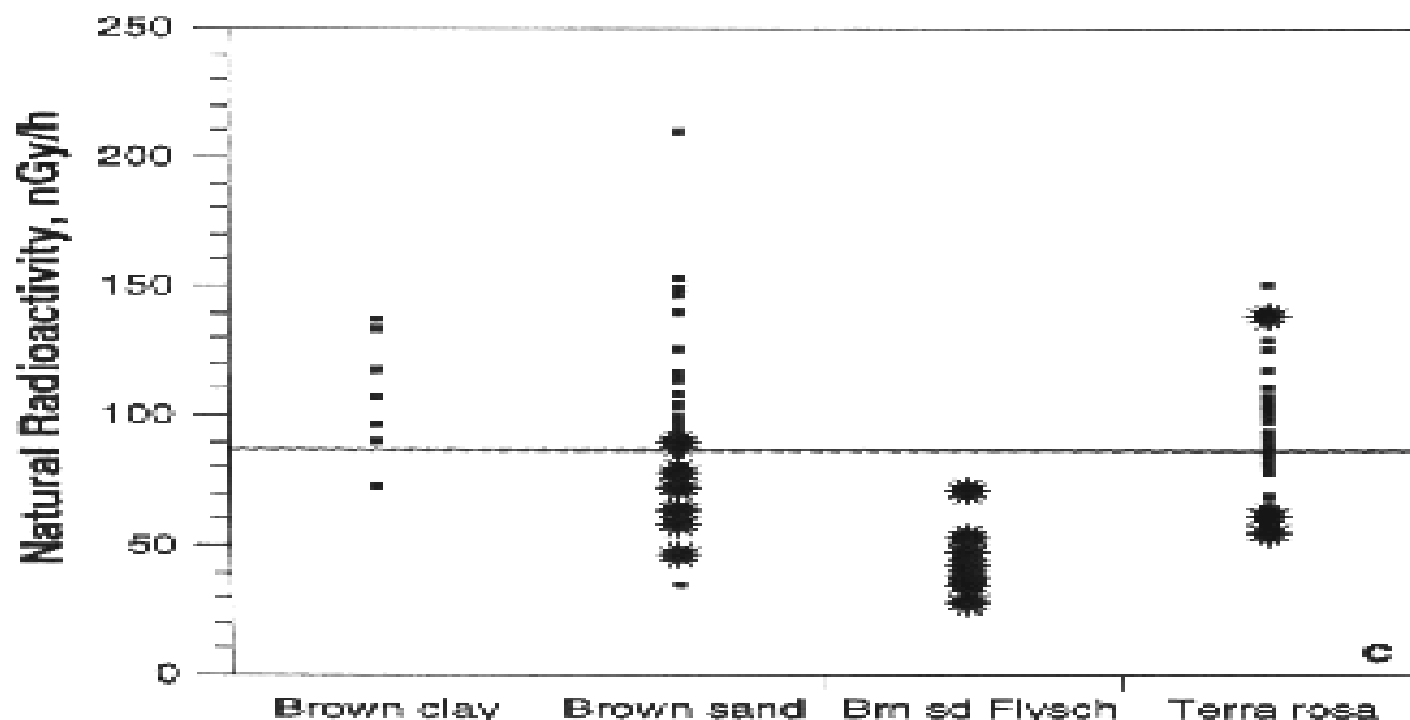
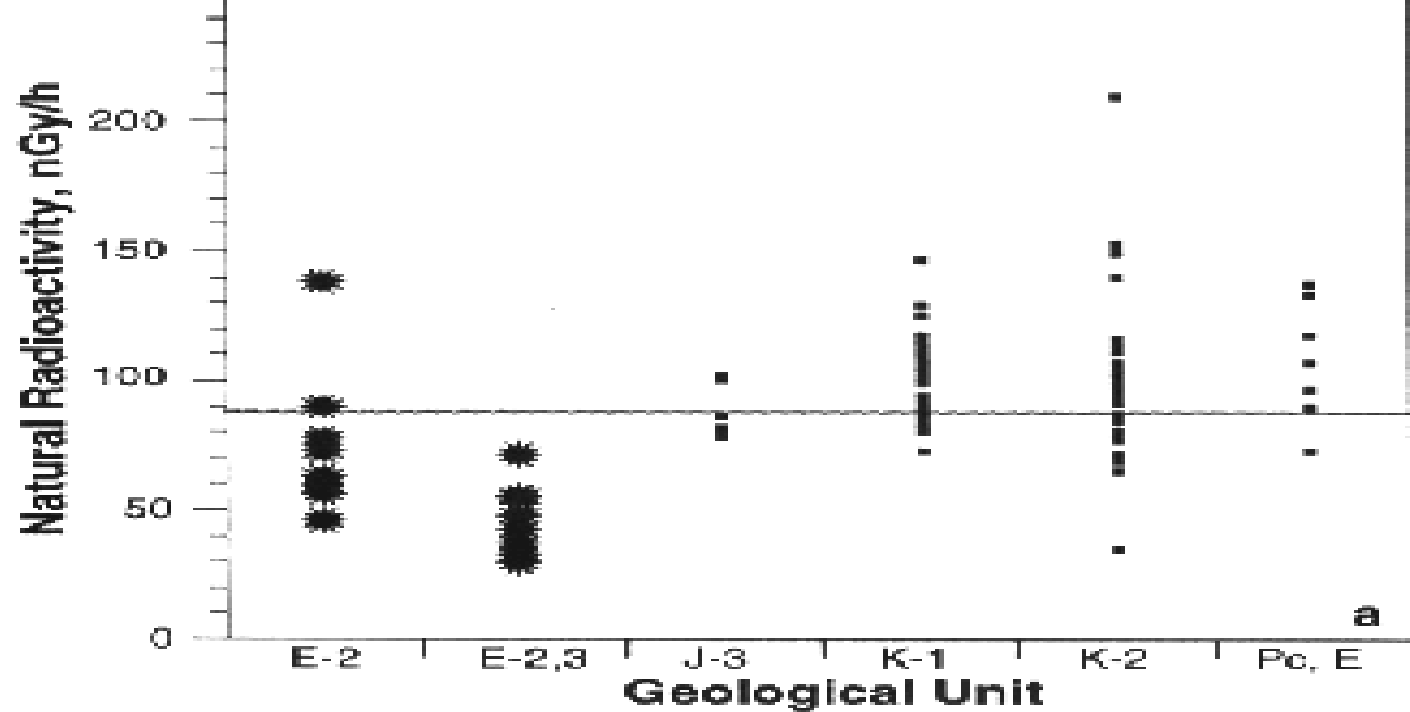
PROBLEMI?, PITANJA?

- Razlike u kemijskom sastavu vode tla (regolita) razvijenog na karbonantnoj i nekarbonantnoj podlozi,
- Problemi povezani s kemijskom procedurom (uglavnom procedure predtretmana uzoraka),
- Ovisnost kemijskog sastava tla i vode o različitim faktorima (tip tla, litologija podine i okoliša, i sl.)
- Problemi statističke obrade podataka,
- Jesu li razlike na elementnoj ili

		Croatia			Slovenia
		5x5 km (840 uz)			Andjelov 1993
		Non-carbonate	Karst	Total RC	5x5 km (820 uz)
		Mean	Mean	Mean	Mean
Cu	mg/kg	26,31	40,38	36,16	29,00
Pb	mg/kg	34,22	45,45	42,09	38,00
Zn	mg/kg	93,40	108,19	102,95	113,00
Ni	mg/kg	42,34	73,63	64,55	53,00
Co	mg/kg	11,31	16,38	14,95	28,00
Mn	mg/kg	616,54	926,00	842,29	1044,00
Fe	mg/kg	3,34	3,90	3,74	3,75
As	mg/kg	9,79	14,77	13,44	8,20
Th	mg/kg	11,29	14,25	13,40	11,00
Sr	mg/kg	120,73	96,41	102,46	98,00
Cd	mg/kg	0,53	1,34	1,10	1,16
V	mg/kg	101,42	137,30	126,55	118,00
Ca	%	2,06	2,64	2,45	2,58
P	%	0,06	0,08	0,07	0,07
La	mg/kg	34,66	49,47	45,30	32,00
Cr	mg/kg	84,71	105,46	100,10	90,00
Mg	%	1,45	1,13	1,18	1,35
Ba	mg/kg	440,04	313,21	346,31	370,00
Ti	%	0,39	0,41	0,40	0,38
Al	%	7,06	7,46	7,33	6,69
Na	%	0,87	0,45	0,57	0,52
K	%	1,70	1,27	1,39	1,45
Zr	mg/kg	47,11	77,68	68,90	49,00
Y	mg/kg	16,66	27,46	24,57	18,00
Nb	mg/kg	8,94	13,78	12,40	7,20
Sc	mg/kg	9,29	11,95	11,11	13,20

Differences in the element content in samples extracted using Aqua regia with respect to total content (total digestion) in the soil samples (Island of Cresa ; 36 uzoraka).





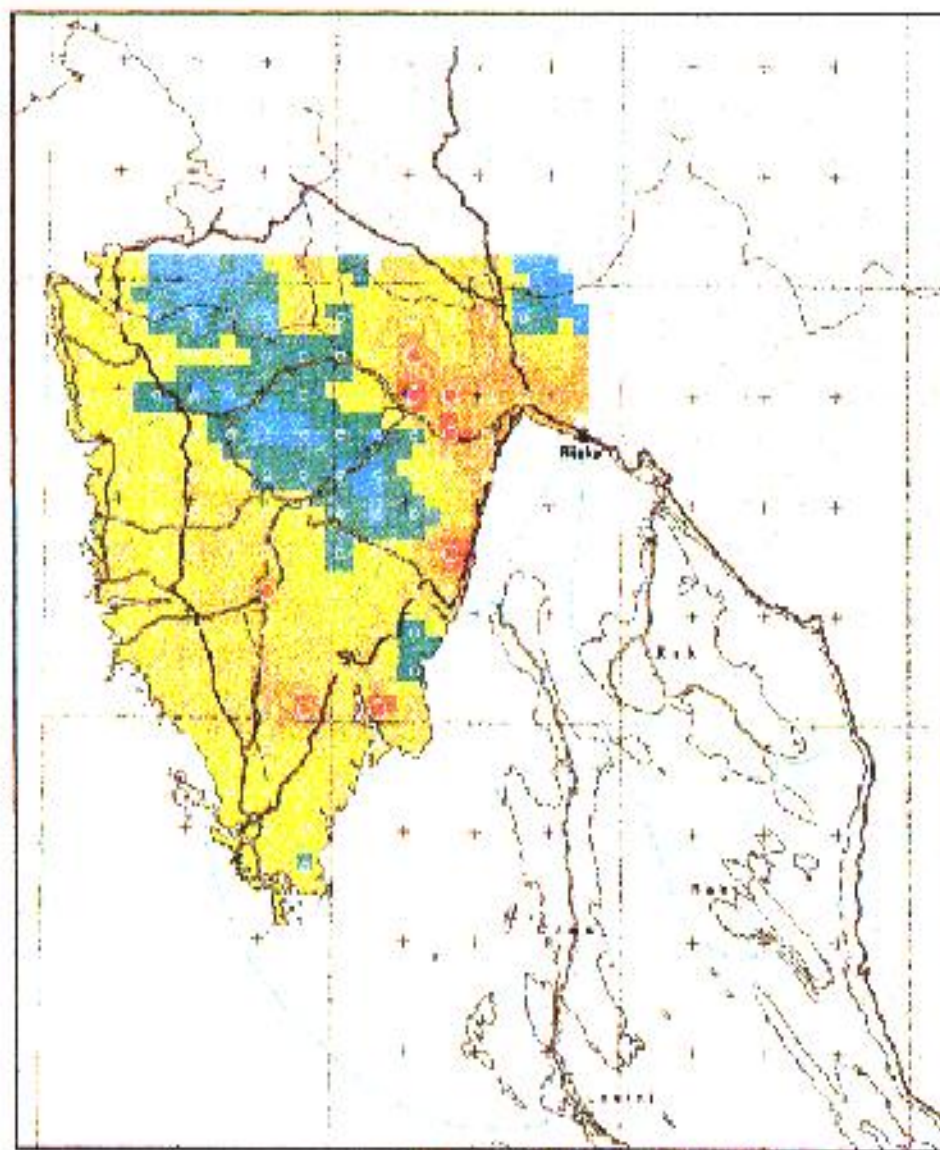


Fig.11

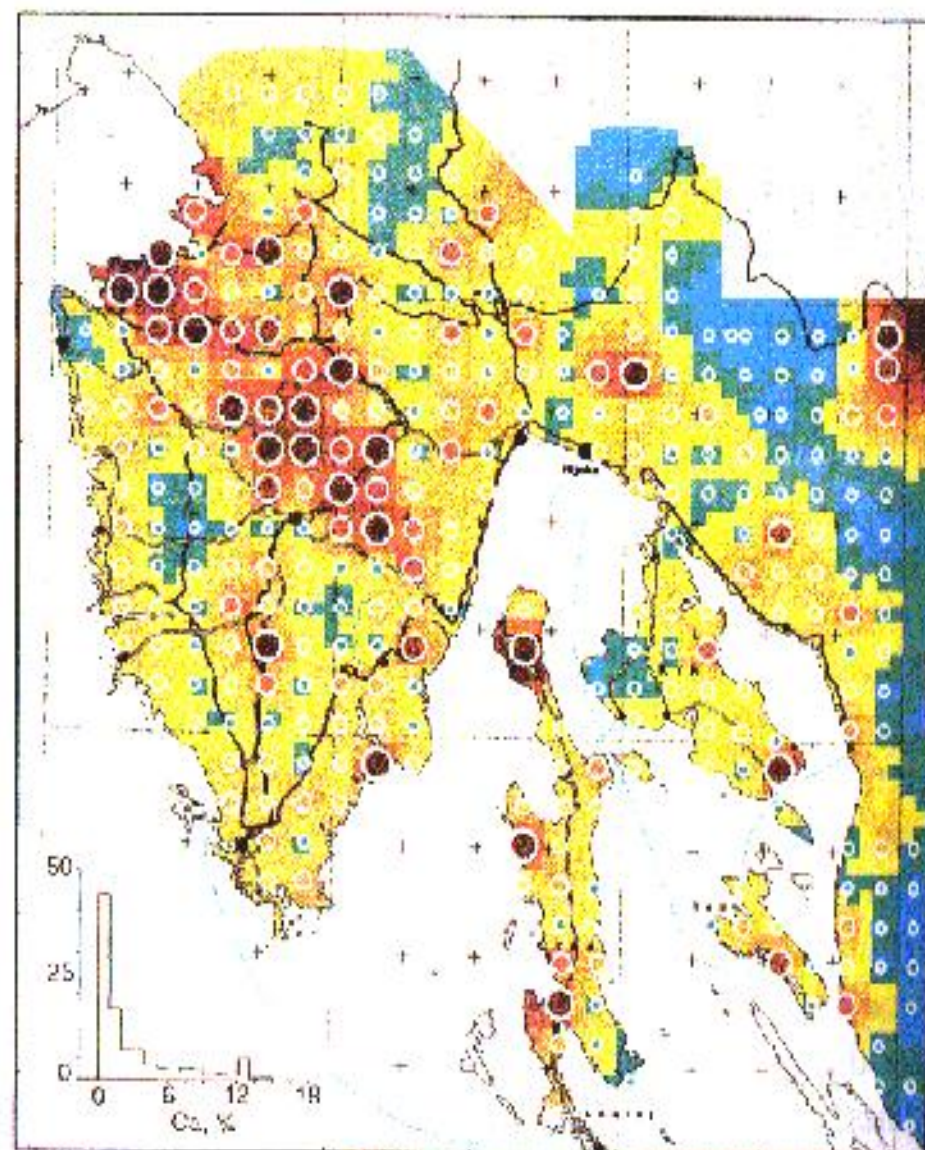


Fig.12

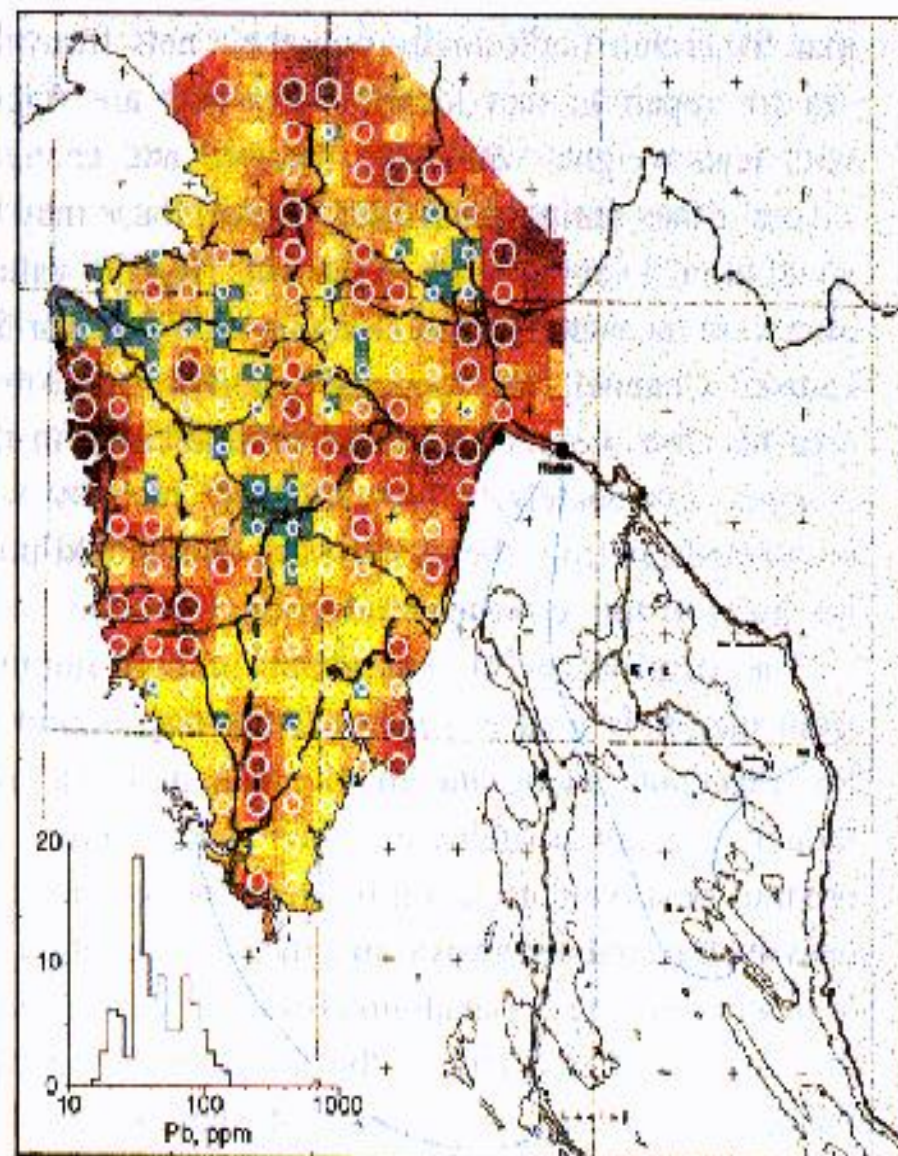


Fig.9

0 10 20 30 km
 Pb, ppm <20 <30 <40 <50 <60 <80 <100 <180 <200

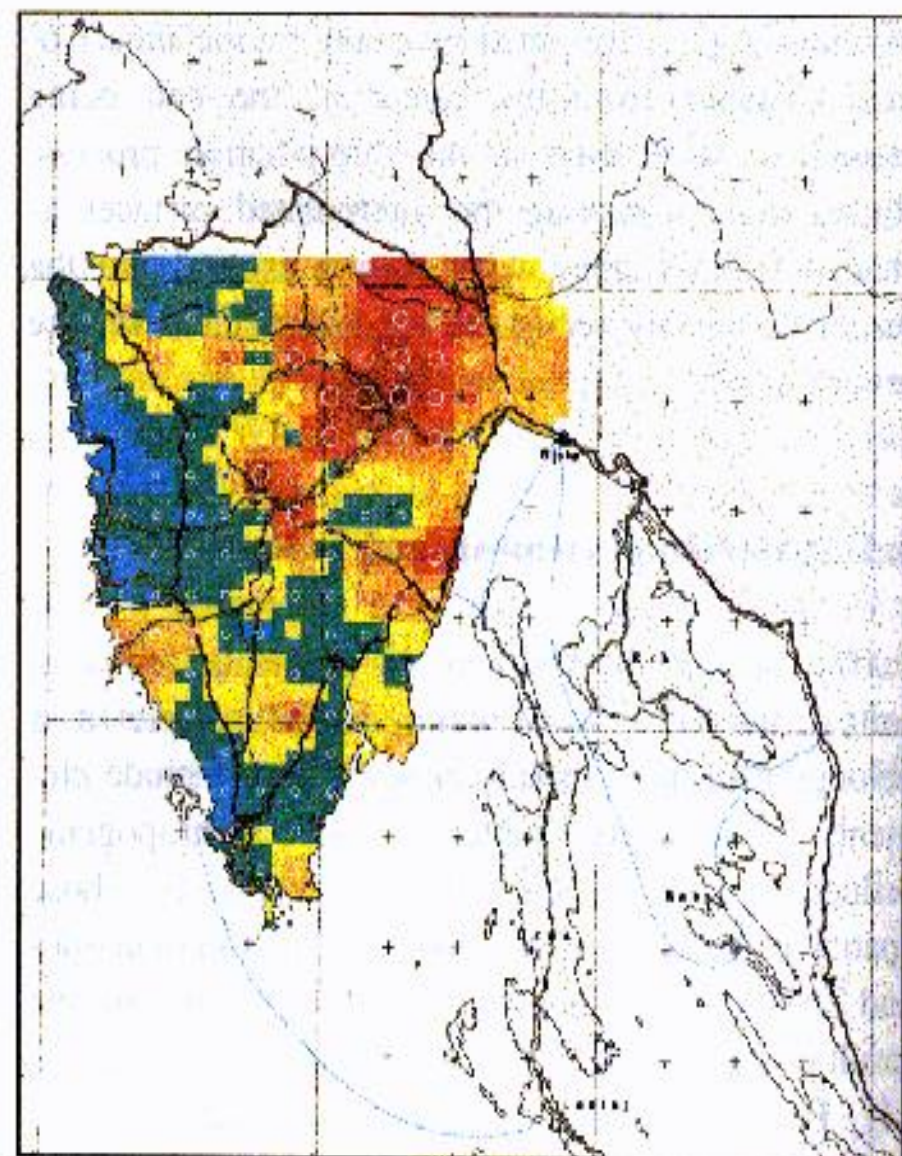


Fig.10

0 10 20 30 km
 ^{137}Cs , nGy/h <2 <4 <6 <8 <10 <15 <30 <38

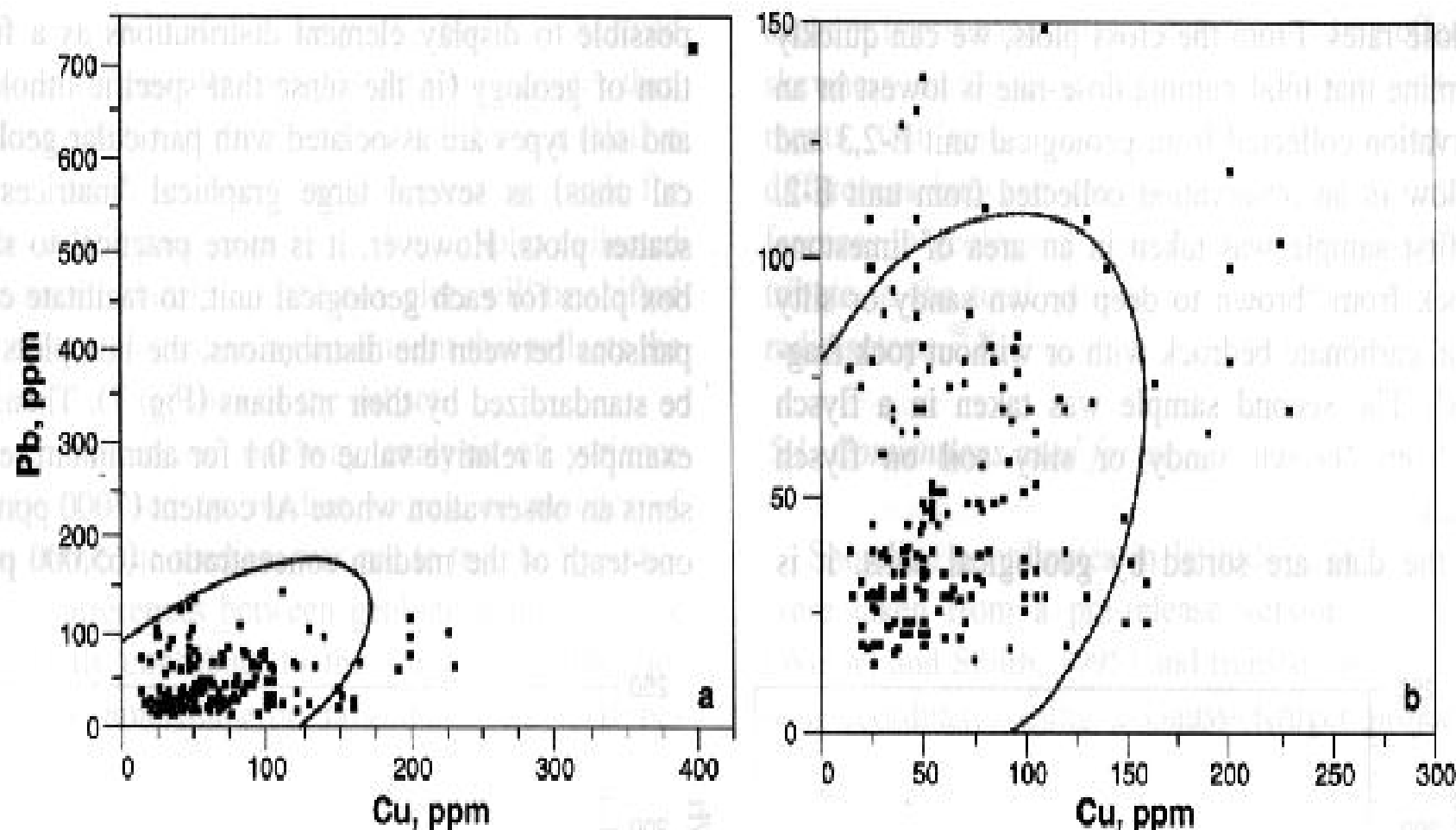
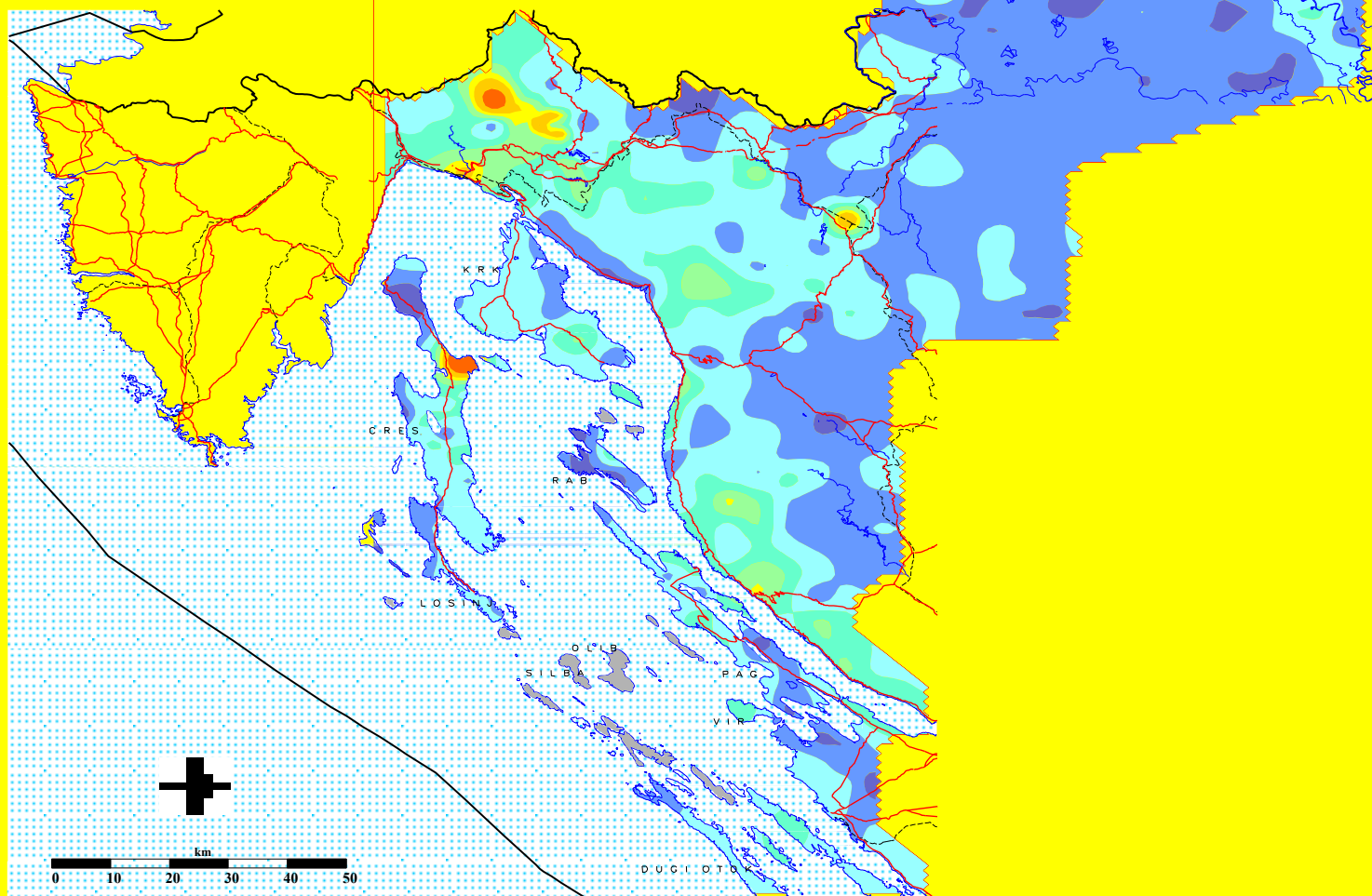


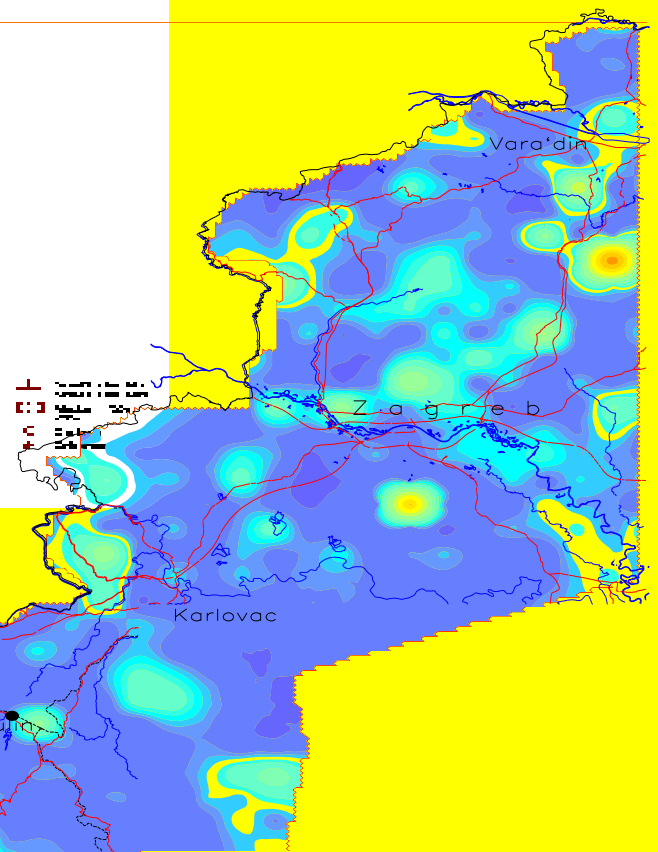
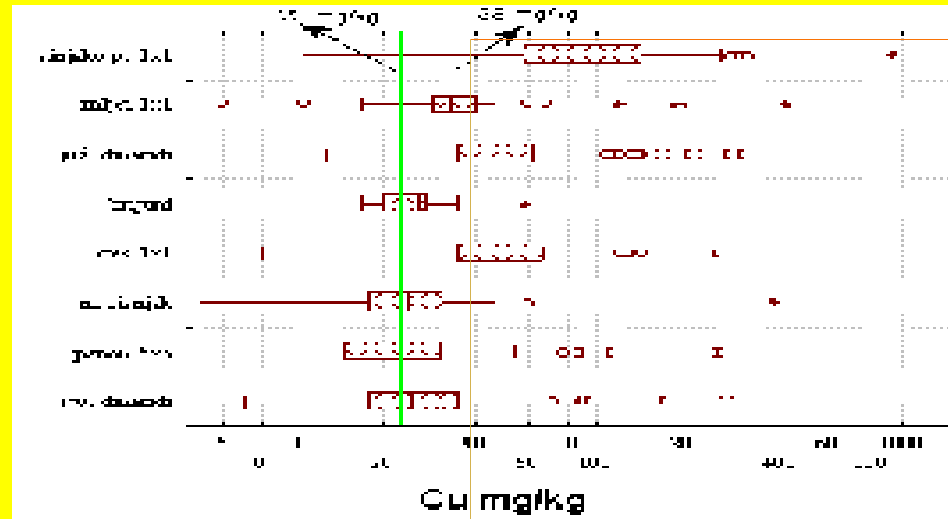
Fig. 4. (a) Scatter plot of Cu versus Pb, in ppm, on 175 soil samples. (b) Scatter plot of Cu versus Pb with one outlying point deleted. Curved lines represent 90% bivariate probability ellipses. Correlation with outlier is $r = 0.56$; removing outlier reduces correlation to $r = 0.27$.

Pb mg/kg

Srednji sadržaj Pb
Standardna devijacija
Minimum
Maksimum
N=

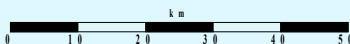
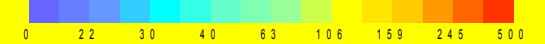
40 mg/kg
24 mg/kg
11 mg/kg
382 mg/kg
765

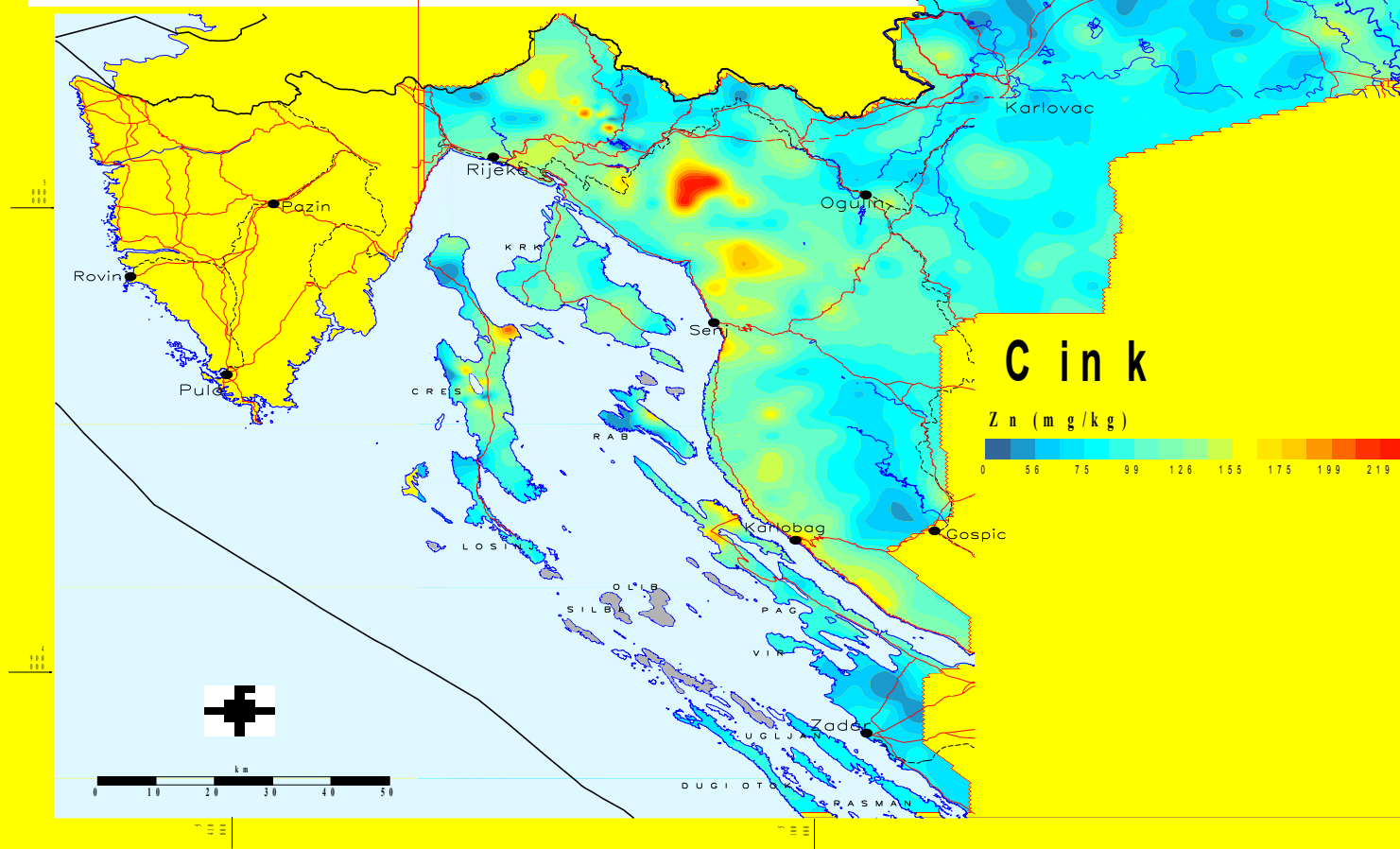
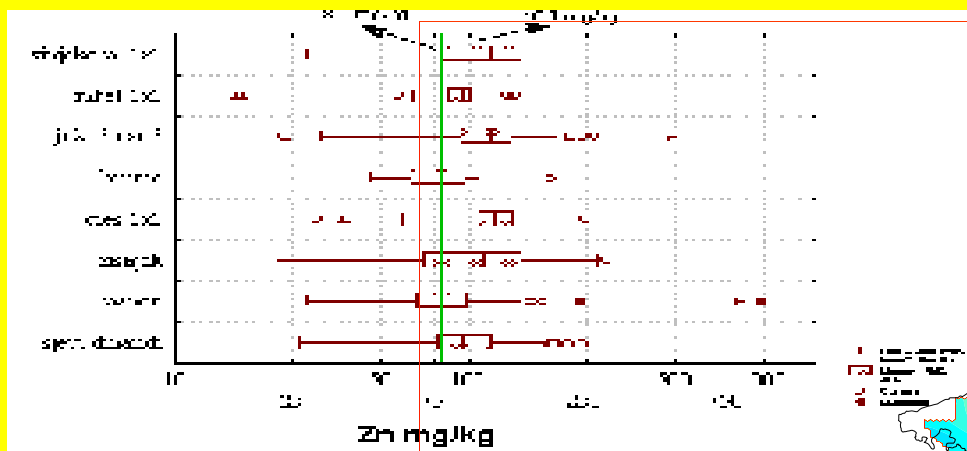




Bakar

Cu (mg/kg)



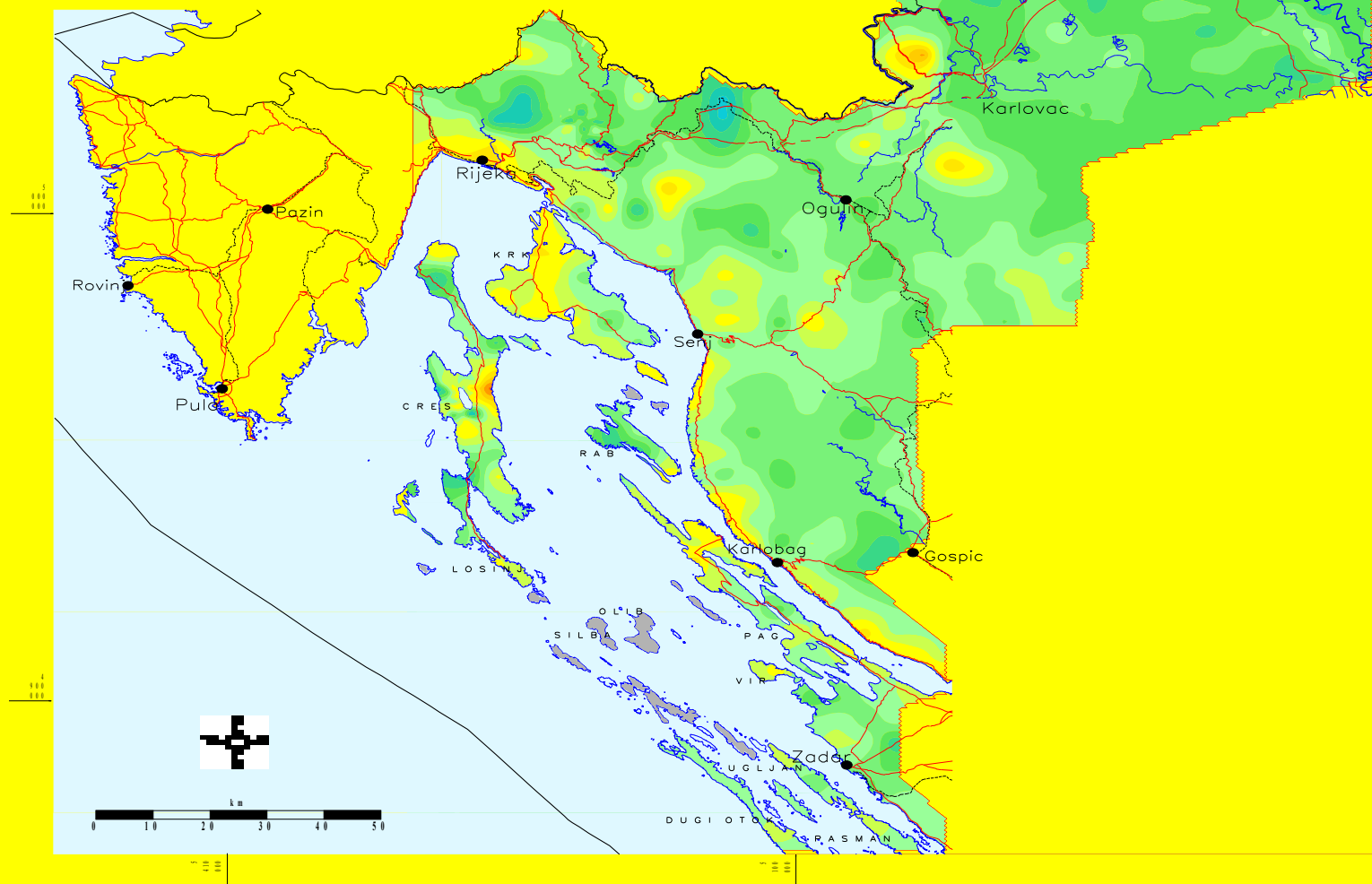


ASOCIJACIJE ELEMENATA DOBIVENE R-MODALNOM FAKTORSKOM ANALIZOM (za cjelokupno područje).

	Faktor	Faktor	Faktor	Faktor
	1	2	3	4
Al	0,81			
Cr	0,81			
V	0,85			
Ni	0,81			
Co	0,83			
Mn	0,59			
Fe	0,72			
As	0,51			
Th	0,76			
La	0,73			
Ti	0,65			
K		0,75		
Na		0,65		
Ba		0,65		
Pb			0,85	
Zn			0,83	
Cd			0,59	
P			0,57	
Ca				-0,69
Sr				-0,78
Cu				-0,54
Expl.Var	6,73	2,27	2,55	2,10
Prp.Totl	0,31	0,10	0,12	0,10

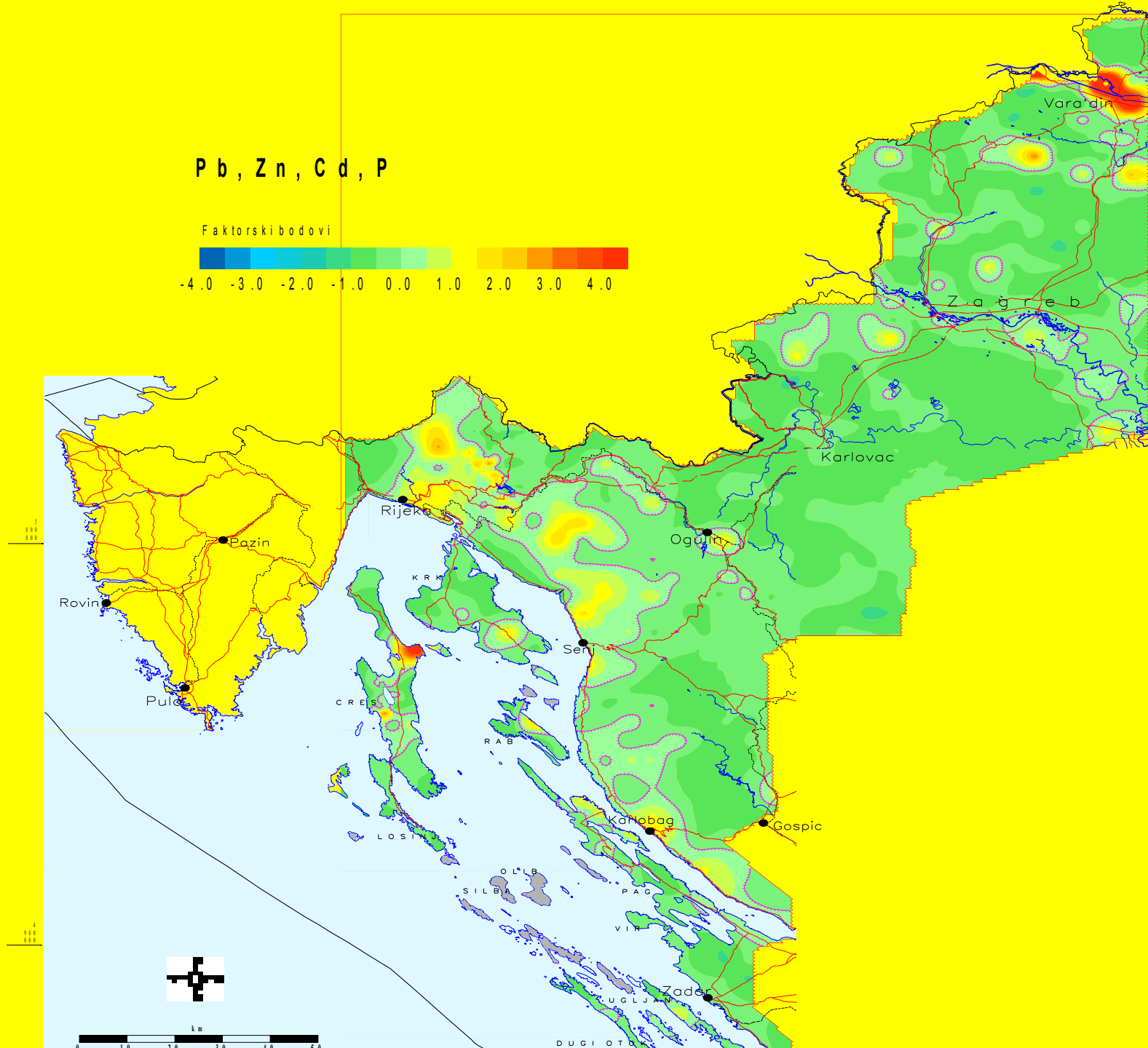
Al, Ni, Co, Fe, Cr, V, Th, La, Ti, Mn, As

Faktorski bodovi



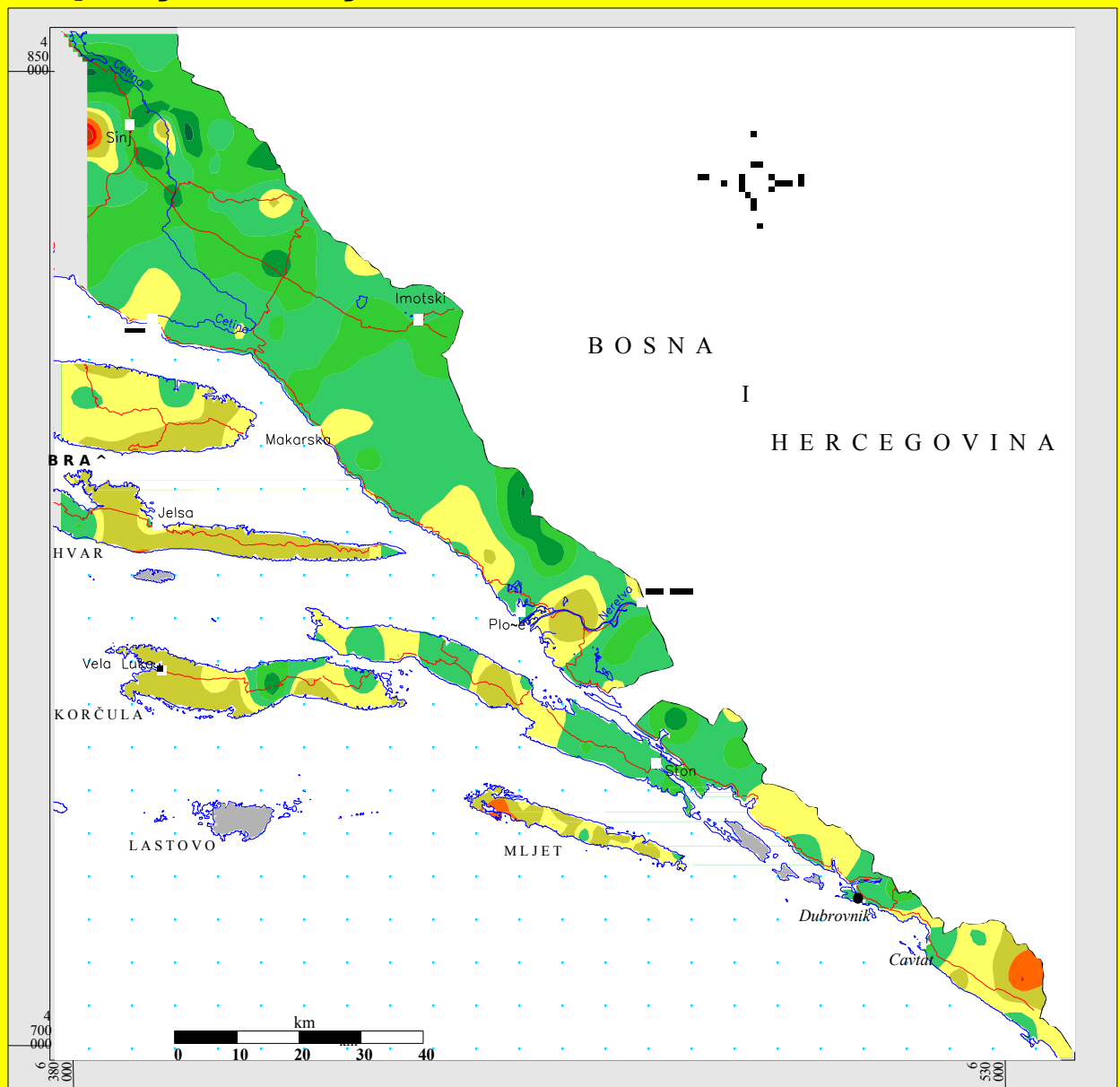
P b , Z n , C d , P

Faktorski bodovi

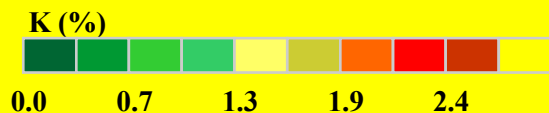


GEOKEMIJSKA KARTA SREDNJE I JUŽNE DALMACIJE

Raspodjela kalija u tlu

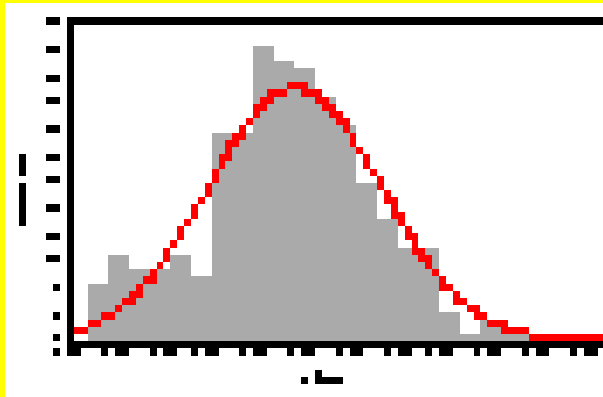


Kalij



Tlo
Dubina profila tla 0-25 cm
Frakcija tla <0,063 mm
Analitička tehnika: ICP-AES

HISTOGRAM RASPODJELE



Srednji sadr'aj K	1,20 %
Standardna devijacija	0,47 %
Minimum	0,12 %
Maksimum	2,89 %
Broj uzoraka	404

 Nije uzorkovano

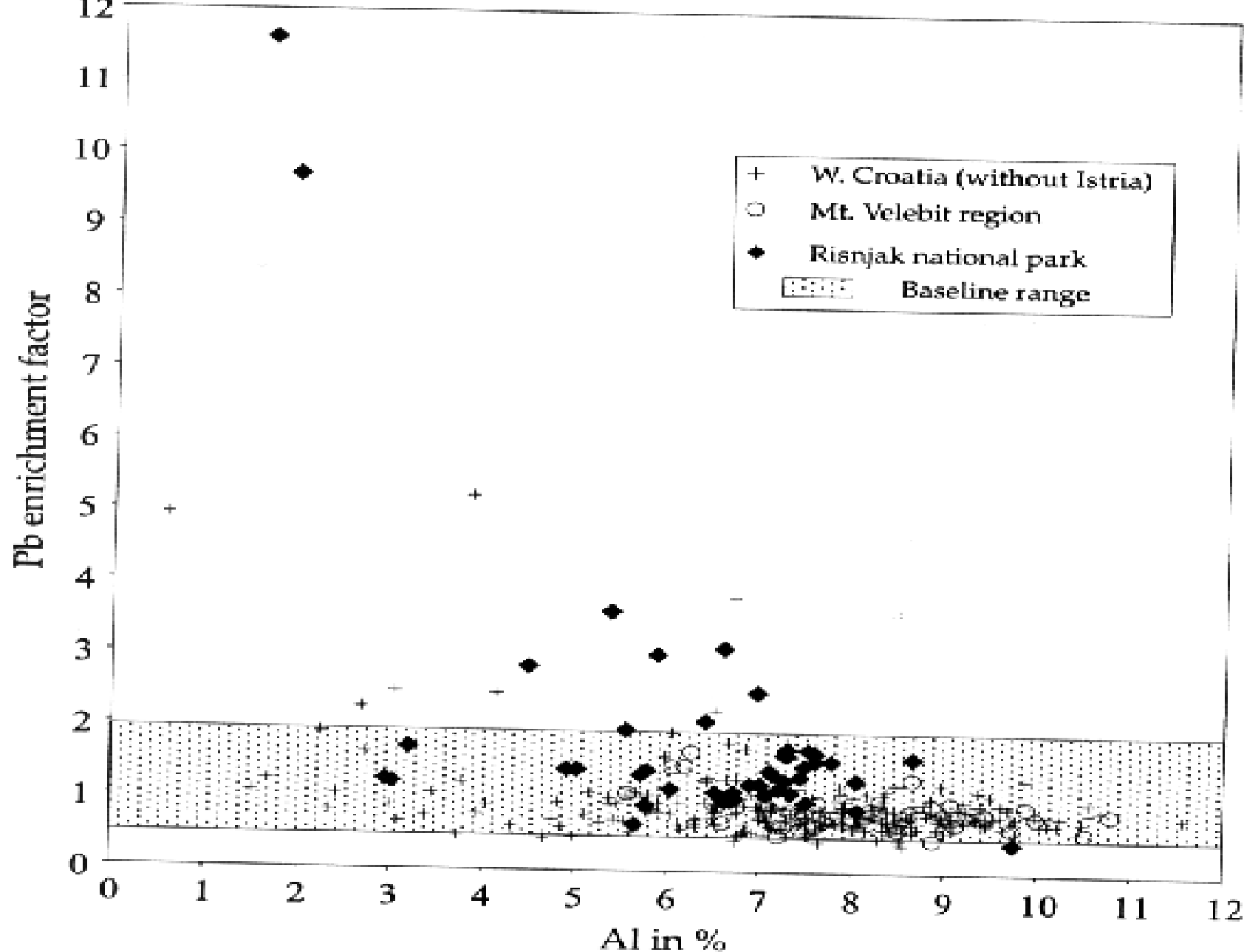


Fig. 6. Pb (EF)-Al plot for soils in the studied regions.

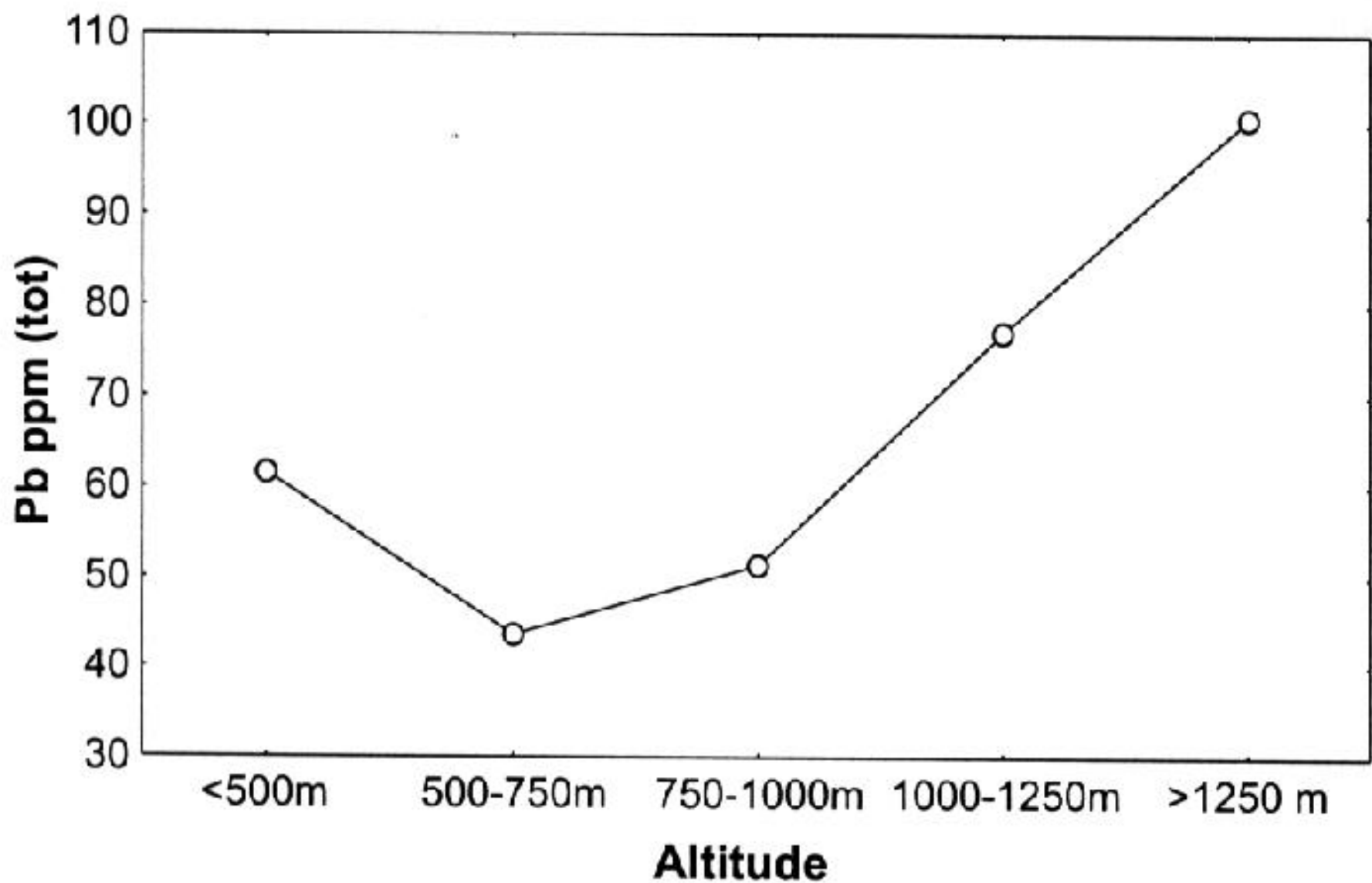
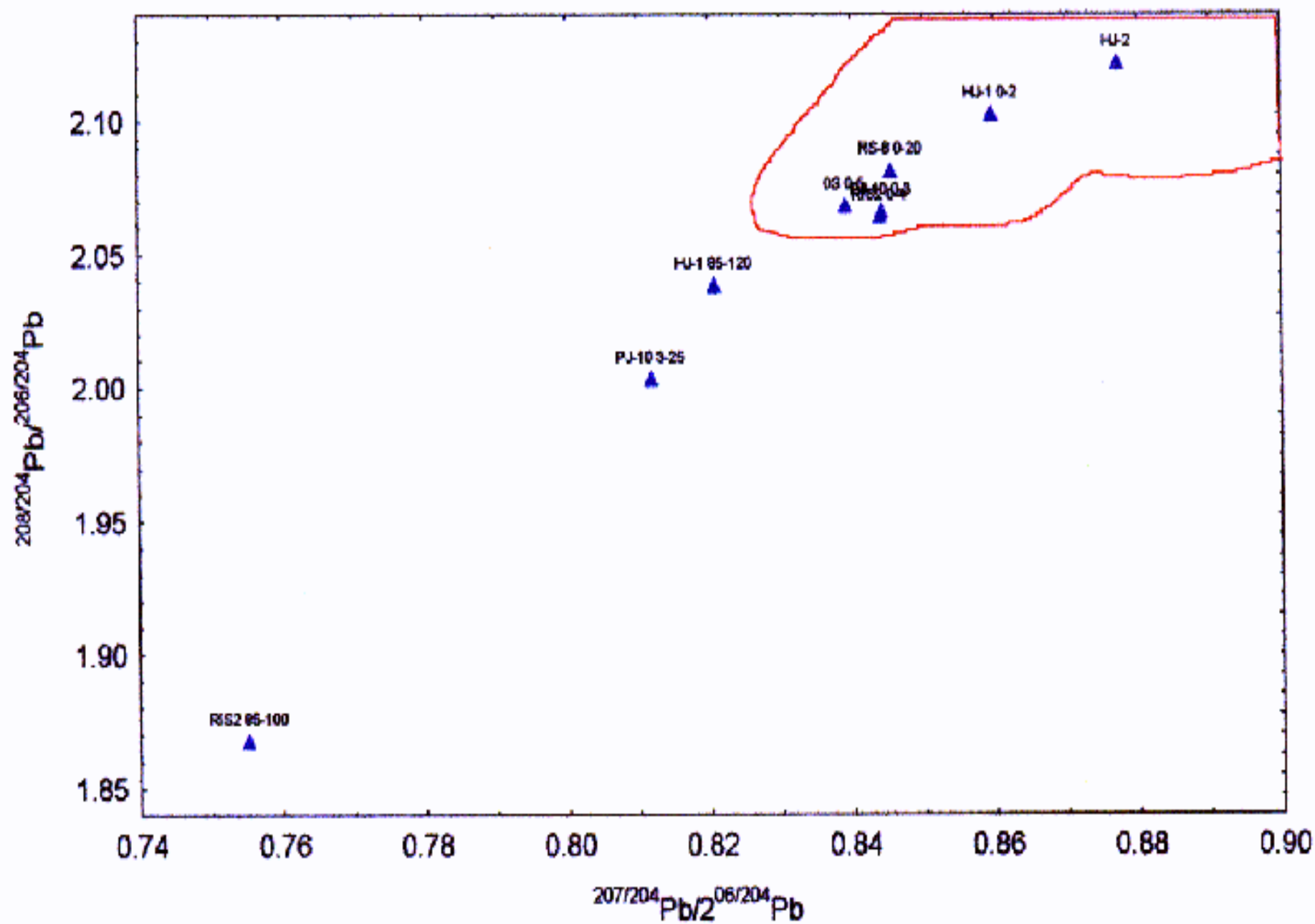


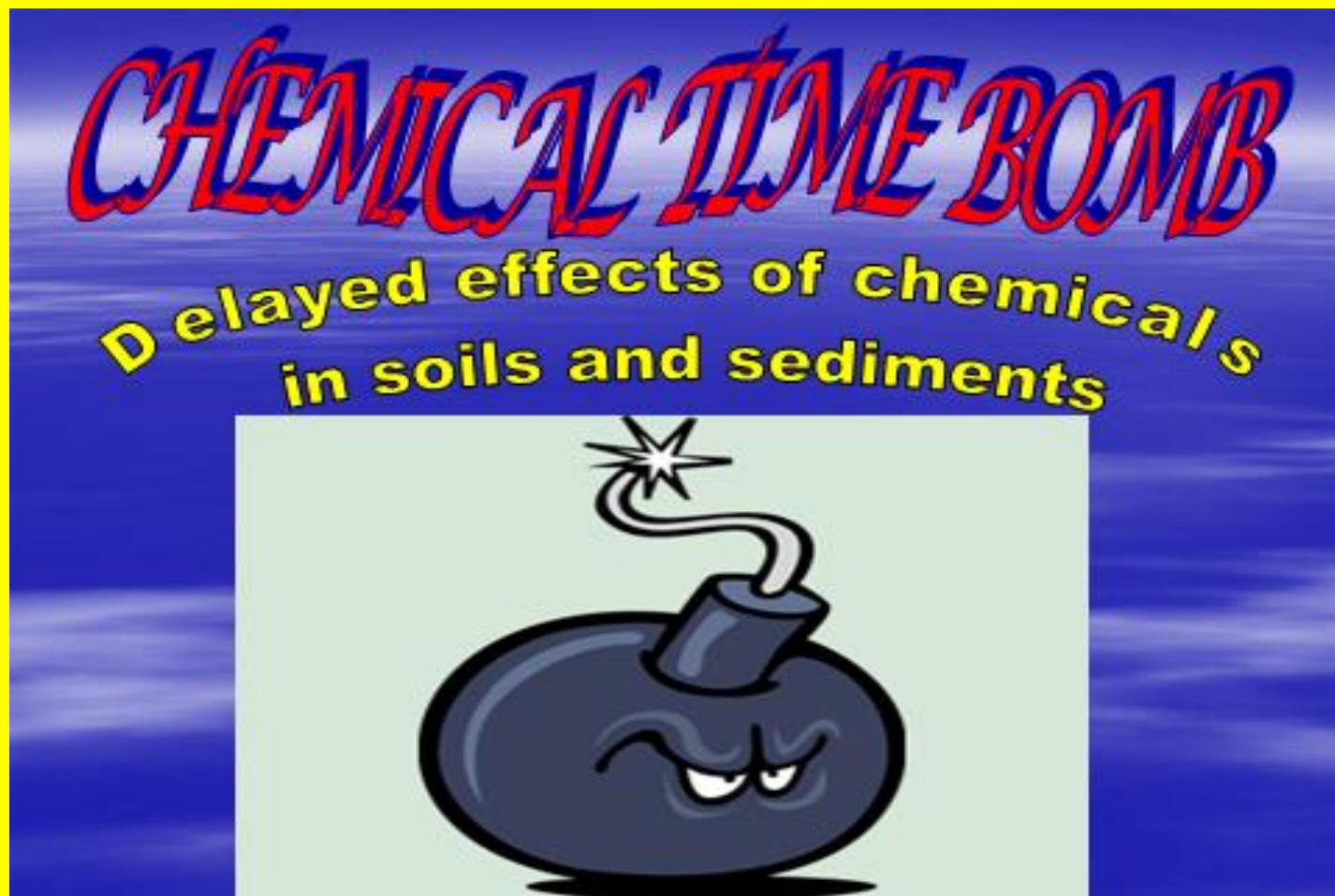
Fig. 8. Mean concentration of total Pb at various altitude ranges.



KEMIJSKA TEMPIRANA BOMBA

—

predviđanje nepredvidivog?



ŠTO JE TO KEMIJSKA VREMENSKA BOMBA ?

Kemijska vremenska bomba (eng. chemical time bomb- CTB) je koncept koji se odnosi na lanac događanja koji rezultiraju zakašnjelom i iznenadnom pojavom neželjenih efekata prouzrokovanih oslobađanjem kemijskih tvari pohranjenih u tlima i sedimentima kao odgovor na polagane promjene okoliša odnosno uvjeta u okolišu. Koncept se odnosi na set problema u okolišu koji svi imaju neke zajedničke karakteristike.

Prvo, CTB se odnosi na one probleme u okolišu za koje oslobađanje ili aktiviranje kemijskih tvari dovode do efekta koji se smatraju štetnim. Uobičajno, ekosustav ima i izraženi puferski kapacitet zatamljenja efekta i tako i zaštite biološkog života od neželjenih efekata perturbacije sustava kao što je to zagađivanje. Takav puferski mehanizam može biti, naprimjer, imobilizacija ili retencija zagađivača ili ograničenje dostupnosti zagađivača biološkom životu. Jedino kad je puferski kapacitet nekog ekosustava premali da zadrži ili na drugi način spriječi kemijsko zagađenje, štetni efekti postati će očiti i ekosustav ranjiv na neželjene efekte zagađenja.

Druga karakteristika koncepta kemijske vremenske bombe je da, za razliku od konvencionalnih oblika zagađivanja, CTB uključuje vremenski raspon, odnosno zakašnjenje, između akumulacije kemijske tvari i neželjenih efekata prouzrokovanih tom akumulacijom. Na taj način, štetni efekti od zagađivača ne moraju biti odmah vidljivi i njihovo pojavljivanje potpuno neočekivano.

Treća karakteristika kemijske vremenske bombe je da se neželjeni efekti pojavljuju iznenada - na vremenskoj skali koja je relativno kratka u odnosu na vrijeme između inicijalne akumulacije i manifestacije tog efekta. Takvo ponašanje se može opisati kao mehanizam koji se pojavljuje u dvije vremenske skale: jedna u kojoj polagane promjene postepeno predisponiraju sustav za neželjene efekte ("*nabijanje*" vremenske bombe) i, druga , kratka vremenska skala u kojoj se neželjeni efekti manifestiraju ("*eksplozija*" vremenske bombe).

Konačna, četvrta karakteristika, u stvari proizlazi iz treće, i pretpostavlja da su efekti CTB *diskontinuirani i nelinearni*. Zbog niza događaja čija povezanost ne mora biti očita, osjetljivost sustava postepeno raste. O tada kada osjetljivost sustava prijeđe određeni prag, sustav se počinje različito ponašati: Ono što je prije bilo odlagalište za kemijske tvari sada mobilizira i reaktivira kemijske tvari dovodeći do opasne i štetne situacije za okoliš. Ponekad ti događaji mogu uzrokovani sa neočekivanom podudarnošću događaja koji u normalnim okolnostima ne interferiraju. Bitno za takva diskontinuirana i iznenadna ponašanja su promjene određenih uvjeta u okolišu o kojima ovise pokretljivost (mobilnost) i biološka aktivnost kemijskih tvari.. Na taj način, "iznenađenja" u okolišu uzrokovana fenomenom CTB-e nastaju kada se ne uoče promjene kritičkih uvjeta ili kada odnosi nelinearnih interakcija između kemijske aktivnosti i promjena uvjeta nisu znanstveno ustanovljeni.

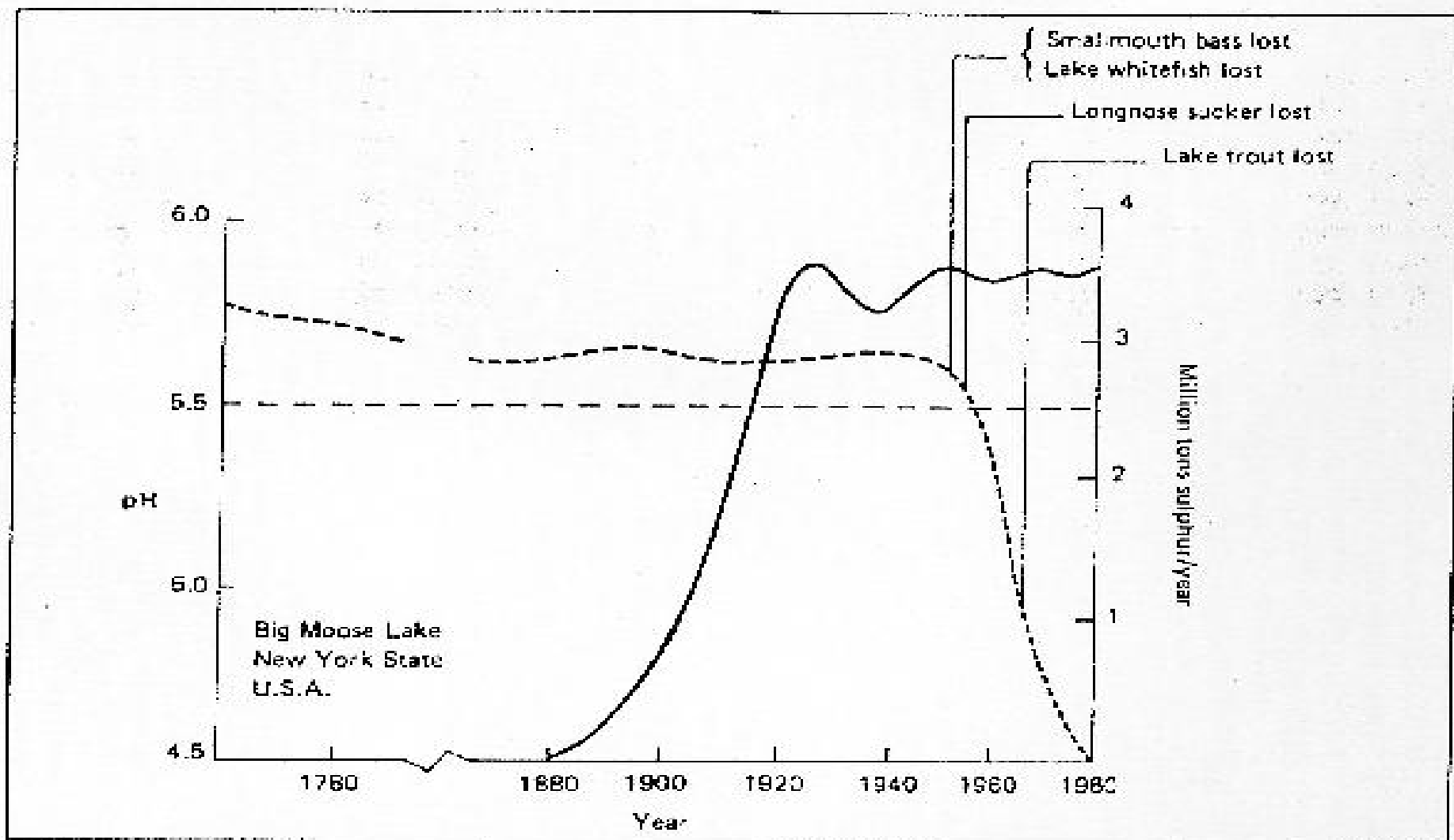
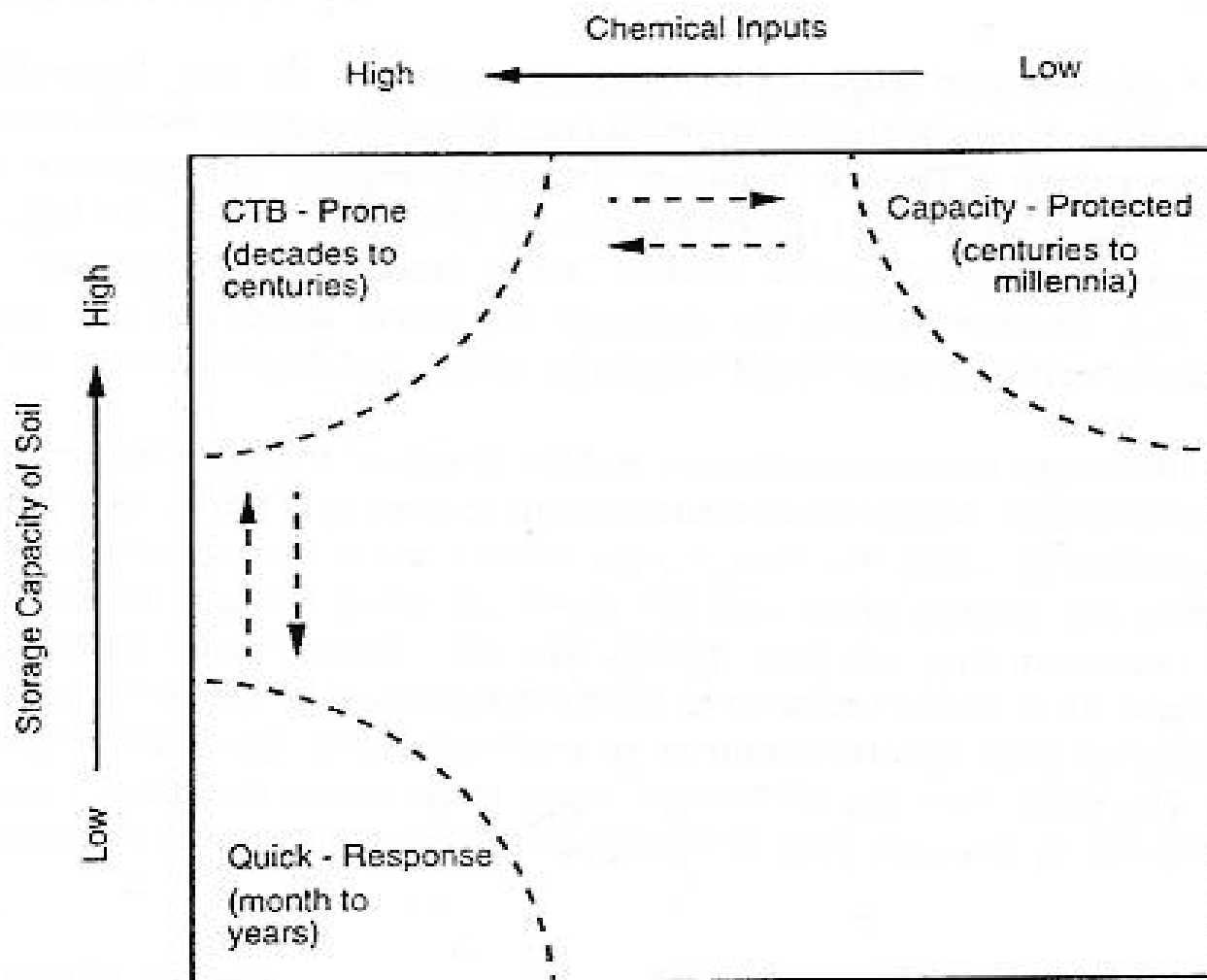


Figure 3. Trends in pH (dashed line), emissions of SO₂ upwind from the lake (solid line), and fish extinctions for the period 1950-1965.



CCP	Characteristics
Cation exchange capacity (CEC)	Soils having low CEC have correspondingly low capacities for retaining heavy metals by sorption. CEC depends on inorganic clay mineral content and type, organic matter content, and soil pH.
pH	Lowering pH increases heavy-metal solubility, decreases CEC, and alters soil microbial population.
Redox potential (Eh)	Decreasing redox potential (more reducing conditions) dissolves iron and manganese oxides, resulting in the mobilization of oxide-sorbed toxic chemicals. Increasing redox potential (more oxidizing conditions) mobilizes heavy metals by dissolving metal sulfides.
Organic matter content (OM)	Decreasing OM content reduces CEC, soil pH buffering capacity, the sorption capacity for toxic organics, soil water-holding capacity, alters physical structure (e.g., increases soil erodibility), and decreases microbial activity.
Salinity	Increasing salinity solubilizes toxic chemicals by altering the ion-exchange equilibrium, increasing soluble complexation, and decreasing chemical thermodynamic activities in solution; it can also decrease microbial activity.
Microbial activity	Altering microbial activity and population ecology can alter organic matter, redox potential, and pH.

VAŽNA KONTROLNA SVOJSTVA

KAPACITETA TLA (CCPs) ZA TEŠKE

METALE I UTJECAJ

AKTIVNOSTI ČOVJEKA NA PROMJENE CCPs

CCP	Human Activities Affecting CCP
Cation exchange capacity (CEC)	Affected indirectly by activities that affect pH, organic matter content, and salinity.
pH	Atmospheric acid deposition; agricultural practices (liming increases pH, nitrogen fertilizer decreases pH); climate change altering the nitrogen cycle, and seasonal patterns of precipitation and evapotranspiration.
Redox potential (Eh)	Drainage of wetlands or flooding of dry lands either as deliberate land use policy, or as a consequence of climate change.
Organic matter content (OM)	Changes in vegetation; agricultural practices (recycling crop residues and manure increases OM; intensive, high input farming without recycling decreases organic matter); climate change can increase or decrease OM.
Salinity	Irrigation with salty ground waters; salt-water intrusion of ground waters due to sea level rise.
Microbial activity	Affected indirectly by activities that affect redox potential and pH, and directly by synergistic effects of multiple toxins, and climate change.

Predviđanje CTBs

Ne postoji jedinstven način predviđanja vremenske kemijske bombe, jer je već u samom konceptu zastrašujuća nepredvidivost jedan od definirajućih dijelova samog koncepta. Ipak postoje neki elementi pristupa ranom otkrivanju CTBs, i naravno najlogičnije je takva promatranja započeti u najosjetljivijim i najranjivijim područjima.

Dva su faktora koji određuju ranjivost područja :

1. Nivo unosa zagađivača (kemijski opasnih tvari);
2. Veličina rezervoara u kojima dolazi do akumulacije tvari - prihvatni kapacitet.

Procesi imobilizacije i mobilizacije toksičnih tvari vezani su za svojstva tala i sedimenata, od kojih su većina poznati i znanstveno istraženi. Također, istraženi su i uvjeti u okolišu u kojima dolazi do tih procesa.

Ono što je manje poznato, ili nepoznato jeste kako se ti procesi i ključna svojstva ekosustava mijenjaju tijekom dekada i stoljeća što dovodi do oslobađanja pohranjenih toksičnih tvari.

Metodologija predviđanja CTBs

Metoda se sastoji od 4 temeljna koraka :

- 1. Identifikacija ključnih faktora koji uvjetuju mobilitet određene klase kemijskih tvari i način na koji su ti faktori vezani za svojstva tla i sedimenata.**
- 2. Određivanje uvjeta okoliša i relevantnih raspona unutar kojih tla i sedimenti posjeduju navedena svojstva.**
- 3. Izrada scenarija po kojem bi se mogli promijeniti uvjeti u okolišu.**
- 4. Procjena promjene uvjeta u okolišu na promjene kapaciteta prihvata tla.**

Parametri sustava

Prema definiciji, CTB se javlja iznenada, bez posebne najave.

Kako je onda moguće predvidjeti pojavljivanje takvog događaja?

CTB sindrom se sastoji od dvije komponente : *"nabijanja (fuse) i "eksplozije"*.

Nabijanje se aktivira promjenama u okolišu koji dovode do prelaza praga ranjivosti (osjetljivosti) ekosustava. Takvi događaji dovode do ireverzibilnih promjena u retencijskim parametrima i tako do diskontinuiranih promjena u stupnju oslobađanja tvari.

Nekoliko je važnih točaka koje treba u toj fazi razmotriti :

- *Uvjeti okoliša mogu imati dominantni efekt na svojstva sustava;*
- *Neki procesi djeluju na te uvjete u okolišu:*
- *Postoje "feedback" mehanizmi koji također mogu djelovati na sustavne promjena uvjeta u okolišu*

Kemijske tvari kandidati za

Kemijske tvari, kandidati za kemijsku vremensku bombu su tvari koje su otporne, toksične i prisutne u okolišu u dovoljno velikoj koncentraciji. Tvari koje nisu kemijska tvar per se mogu postati ako se metaboliziraju u toksične spojeve pod određenim uvjetima i nakon toga oslobode u okoliš. Primjer zato je metilacija teških metala kao naprimjer žive, olova, antimona i dr., ili oksidacija metalnih sulfida u aerobnim (prozračnim) uvjetima.

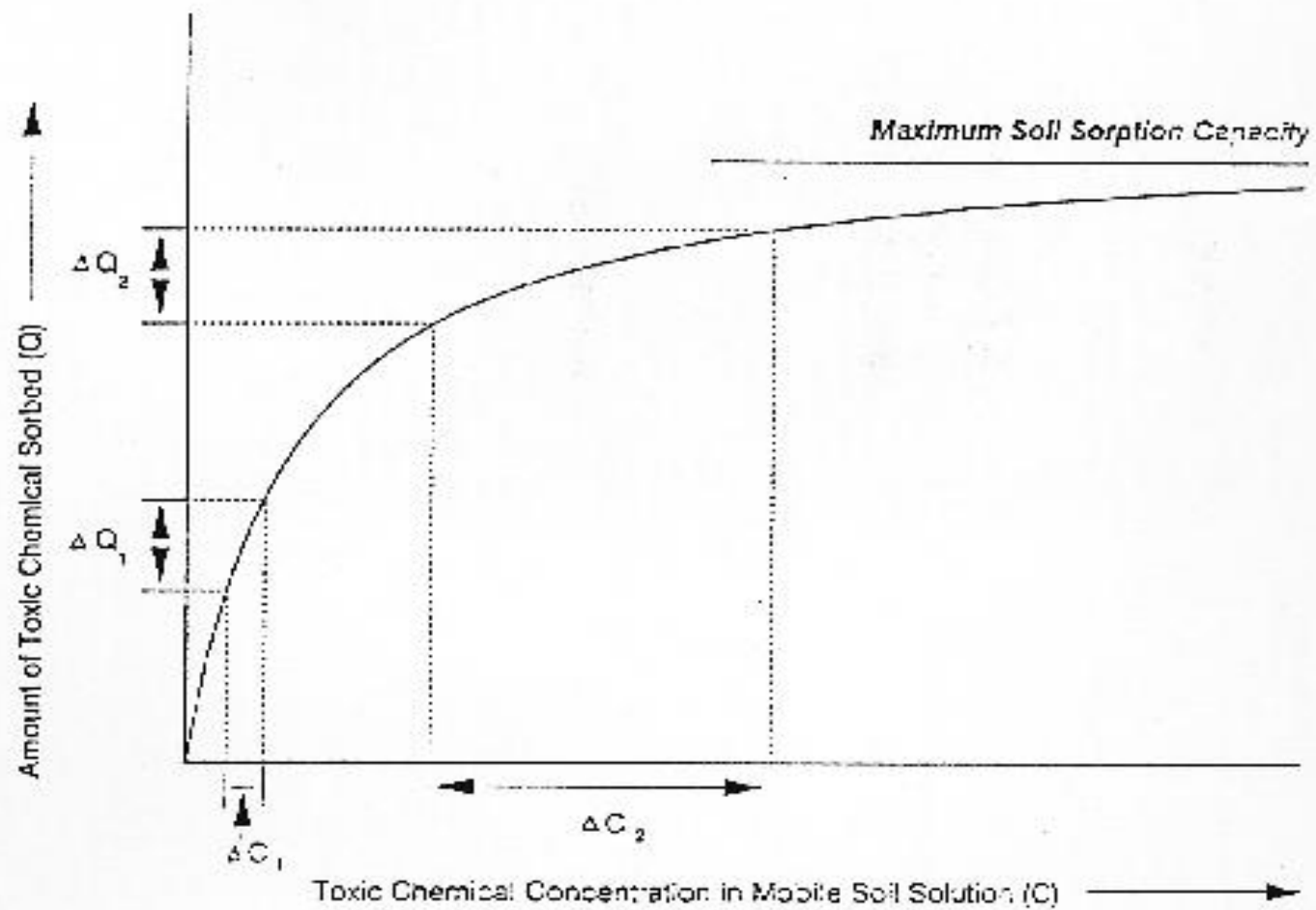
Kemijska vremenska bomba ne mora nužno proizlaziti iz ljudskih izvora i kao posljedica ljudske aktivnosti, već ona može imati svoje porijeklo u prirodnim kemijskim tvarima prisutnim u tlu i sedimentu. Prirodne kemijske tvari mogu postati bomba ako se mobiliziraju kao rezultat polagane, kontinuirane akumulacije neke druge kemijske tvari koja dovodi do iznenadnih promjena u svojstvima tla.

Drugi način za prevođenje inače inertnih prirodnih ili antropogenih kemijskih tvari u tlu u kemijsku bombu je prekid ili blokada degradacijskih procesa. Ti efekti mogu biti rezultat kolapsa u kritičnoj mikrobiološkoj populaciji ili promjene u neki drugi supstrat manje prikladan za degradaciju. Osjetljivost tla i sedimenta na takve događaje može porasti sa kontinuiranom “genetskom erozijom”- tj. opadanjem genetske raznolikosti i fleksibilnosti populacije da se adaptira na stresne situacije u okolišu.

Važni aspekti određivanja prirode eksplozije su :

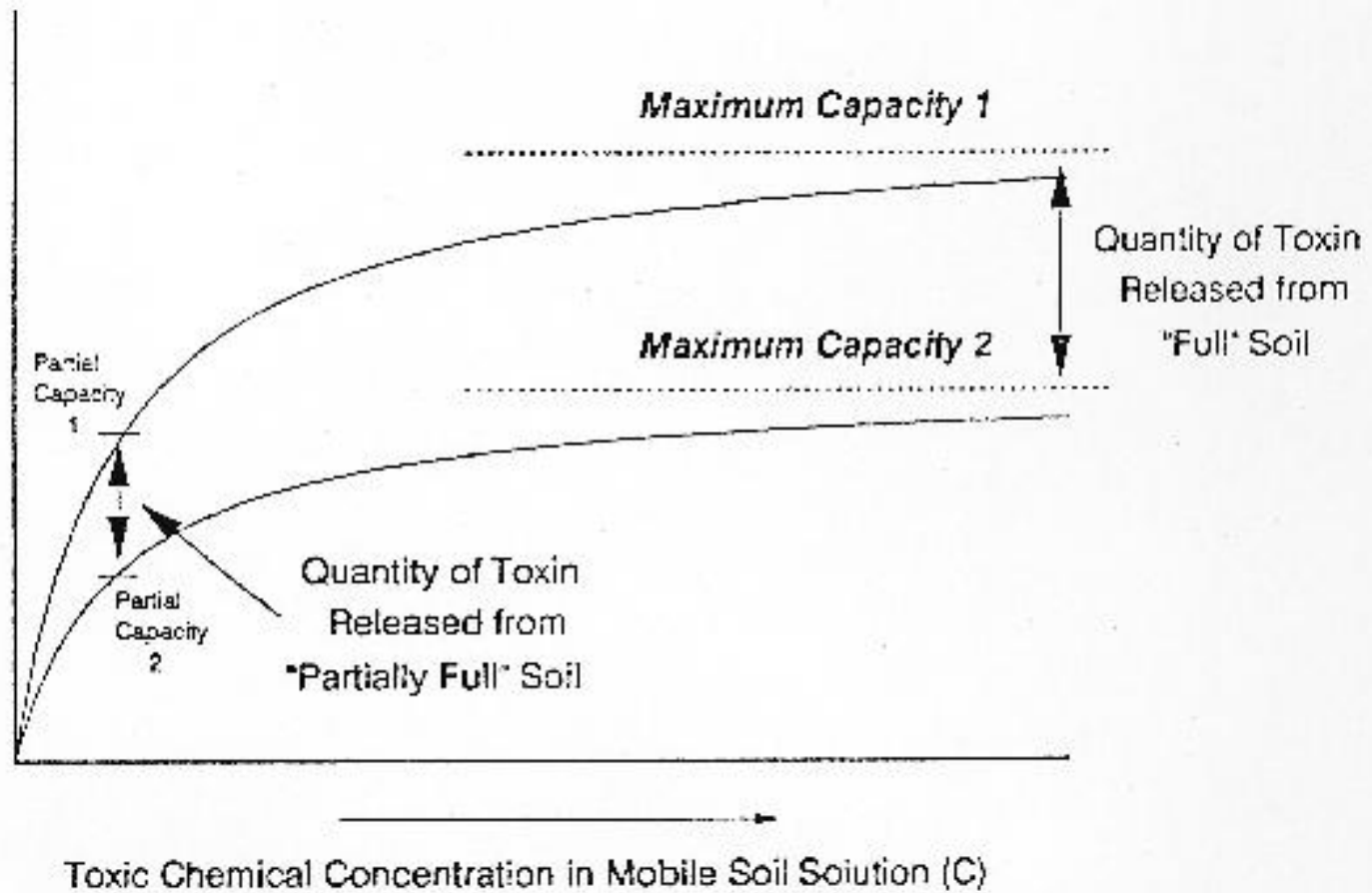
- *Vrsta kemijske tvari (perzistentnost, metabolizam, reakcijski produkti, toksičnost i količina obzirom na potencijalnu opasnost);*
- *Mehanizmi akumulacije i deakumulacije (atmosfersko taloženje, fertilizacija, odlaganje otpada, porast kapilarne vode, poplave, sedimentacija, erozija, izluživanje, transformacije i fazne promjene);*
- *Mehanizmi i karakteristike retencije; (utjecaj biosfere, mehanizmi i karakter veze, ionska izmjena, površinsko kompleksiranje, precipitacija i koprecipitacija, čvrste otopine, uključivanje u organsku tvar),*

- Svojstva sustava koji djeluju na retenciju; (ekstenzivne varijable kao što su to CEC, sastav organske tvari, pH, Eh, temperatura, feedback mehanizmi);
- Procesi i putevi oslobađanja tvari u okoliš; (puferski kapacitet sustava, asimilacijski kapacitet, opadanje jakosti veza, degradacija organske tvari i otapanje glina, procesi razređenja)
- Ciljevi i efekti oslobađanja tvari (ljudsko zdravlje, biota, funkcije tla, genetske karakteristike)-----

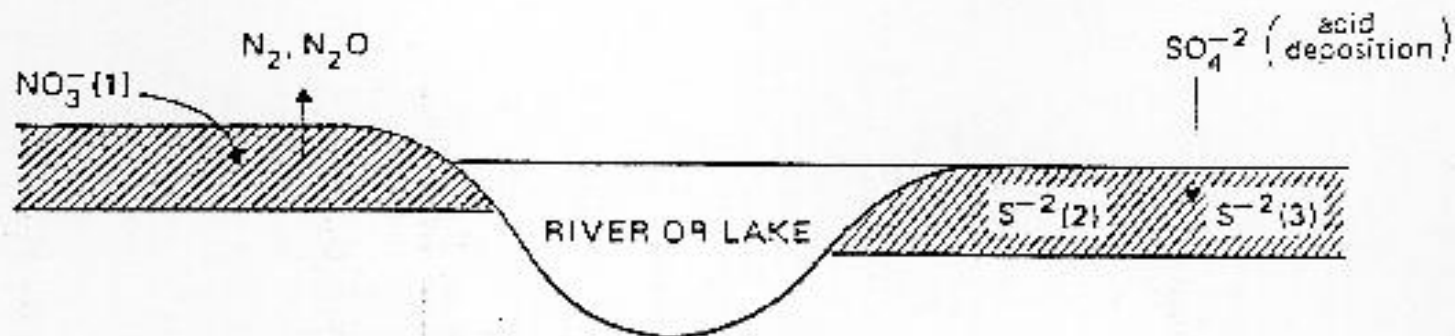


(a)

Amount of Toxic Chemical Sorbed (Q)

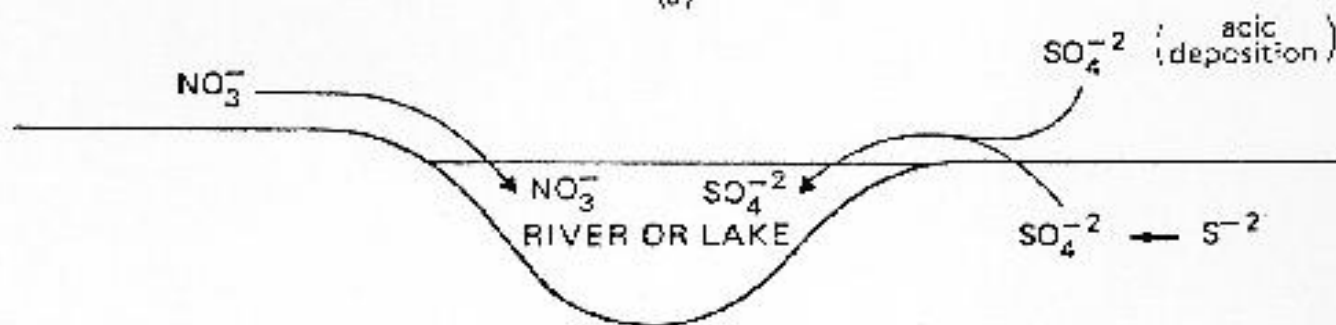


(b)



Wetlands as a Sink for Nitrate and Sulfate

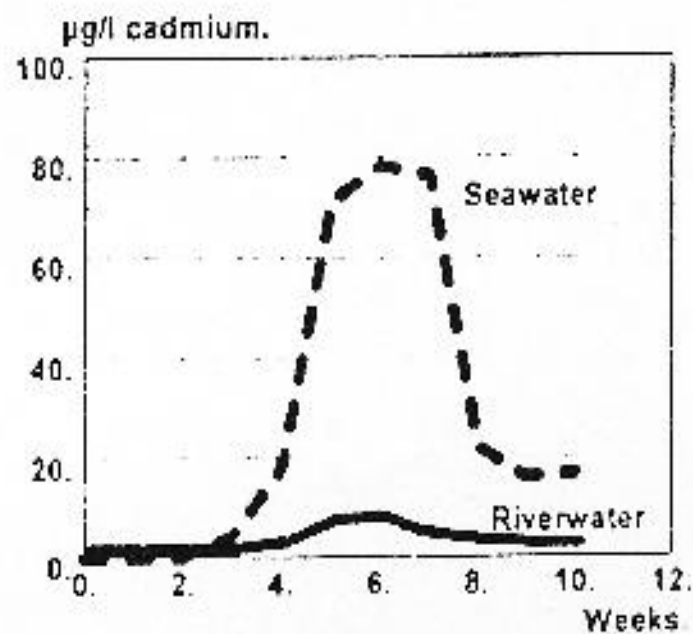
(a)



Dry Land as a Transporter of Nitrate and Sulfate

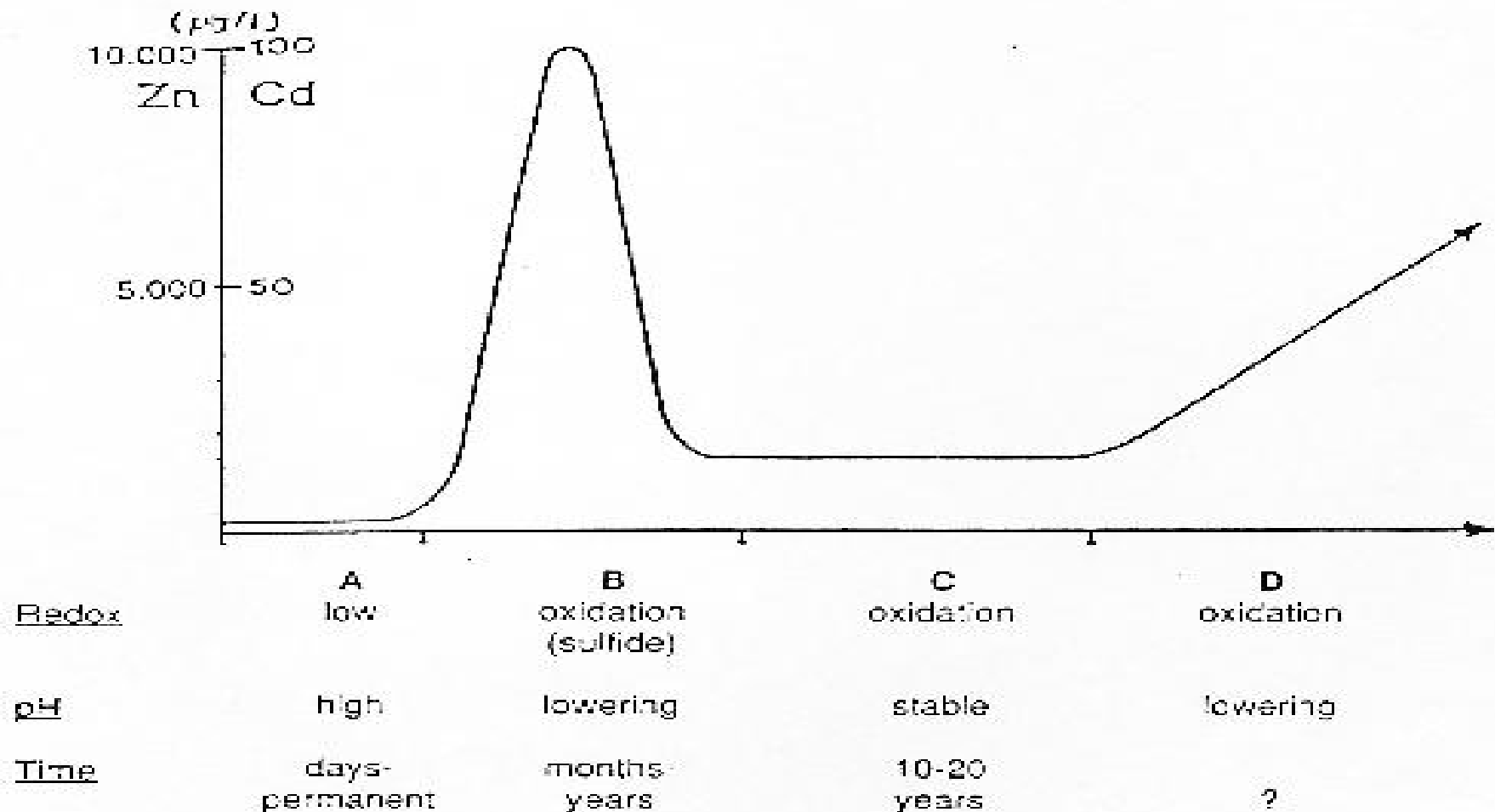
(b)

Figure 10. Release of cadmium from dredged material suspended in seawater and in riverwater.



	Reduced Water	Oxidized Water
Ammonia	125 mg/l	<3 mg/l
Iron	80 mg/l	<3 mg/l
Nitrate	<3 mg/l	120 mg/l
Zinc	<10 µg/l	5000 µg/l
Cadmium	<0,5 µg/l	80 µg/l

Schematic diagram illustrating different phases of metal release from land-disposal dredged



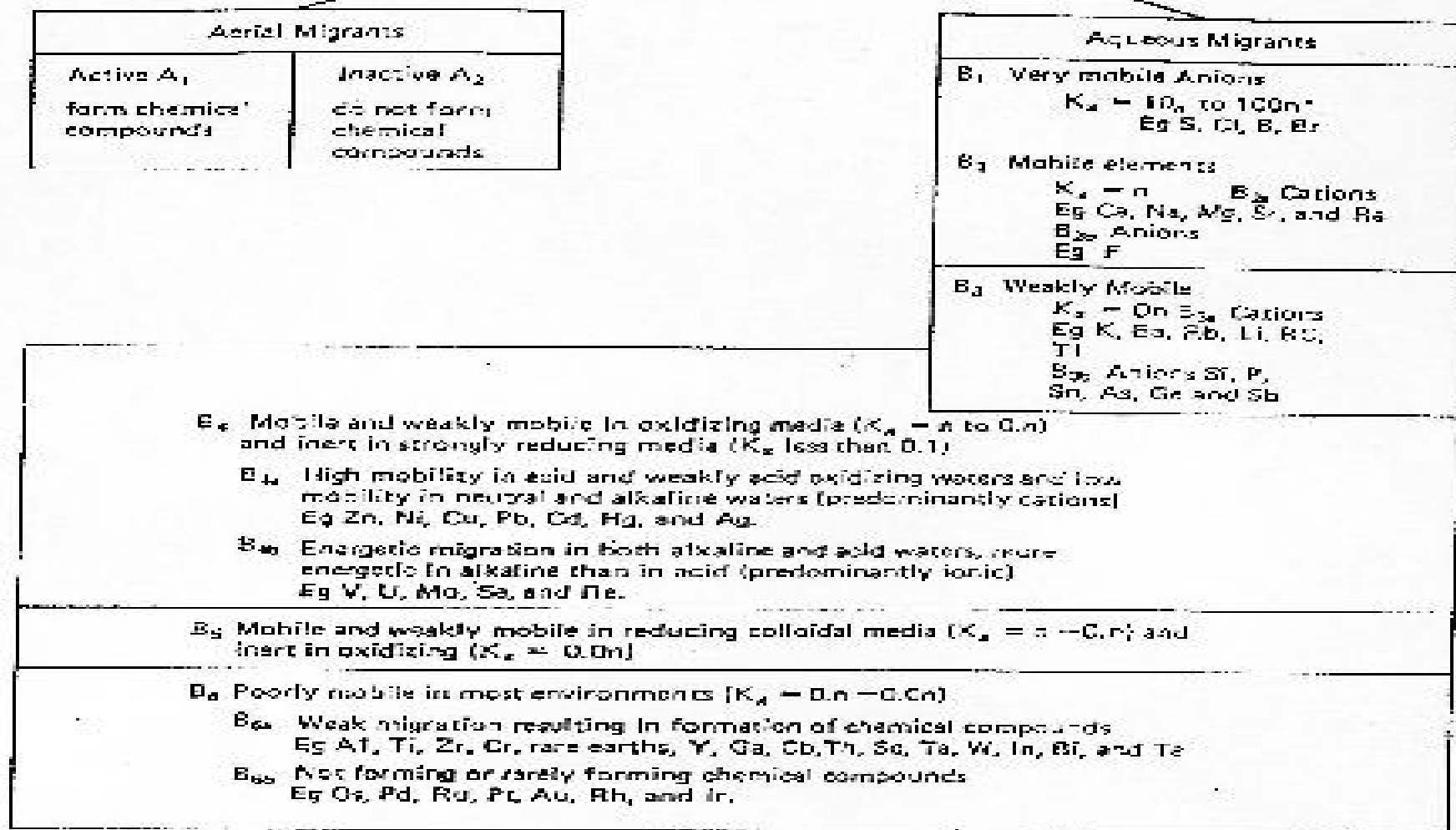
Chemical Time Bombs

Soil
Vulnerability

Chemical
Inputs

Land Use
(Policies & Practices)

ELEMENTS MIGRATE IN LANDSCAPES



* Where n is a number between 1 and 10

Figure 7.2. A classification of migrant elements in landscapes (Perelman, 1967).

BIOGEOKEMIJSKI CIKLUS TOKSIČNIH ELEMENATA

PRIMJER BIOGEOKEMIJSKOG
CIKLUSA ŽIVE

Geokemija i zdravlje

Uvod- onečišćenje teškim metalima



- Sve izraženiji utjecaj čovjeka na okoliš
- Koncentracije teških metala znatno povišene u odnosu na prirodne vrijednosti
- Atmosferski prijenos čestica na područja u kojima nema industrije- globalno onečišćenje
- Velika opasnost od trovanja
- Ugroženo tlo, voda- osnova za proizvodnju hrane

Osnovna svojstva žive



- Elementarna živa Hg^0
- Metal srebrne boje, lako hlapiva, tekuća na sobnoj temperaturi
- Tri oksidacijska stanja-
elementarna živa Hg^0 , merkuro-ion Hg_2^{++} i merkuri-ion

Anorganski spojevi Hg

- **Cinabarit HgS -**
živina ruda, u
prosjeku 86 % žive
- **Nalazišta- Almaden,**
Španjolska-aktivan
- **Idrija, Slovenija, u**
završnoj fazi
zatvaranja
- **Mt Amiata-Italija-**
zatvoren
- **Peru, Indija, Kina...**



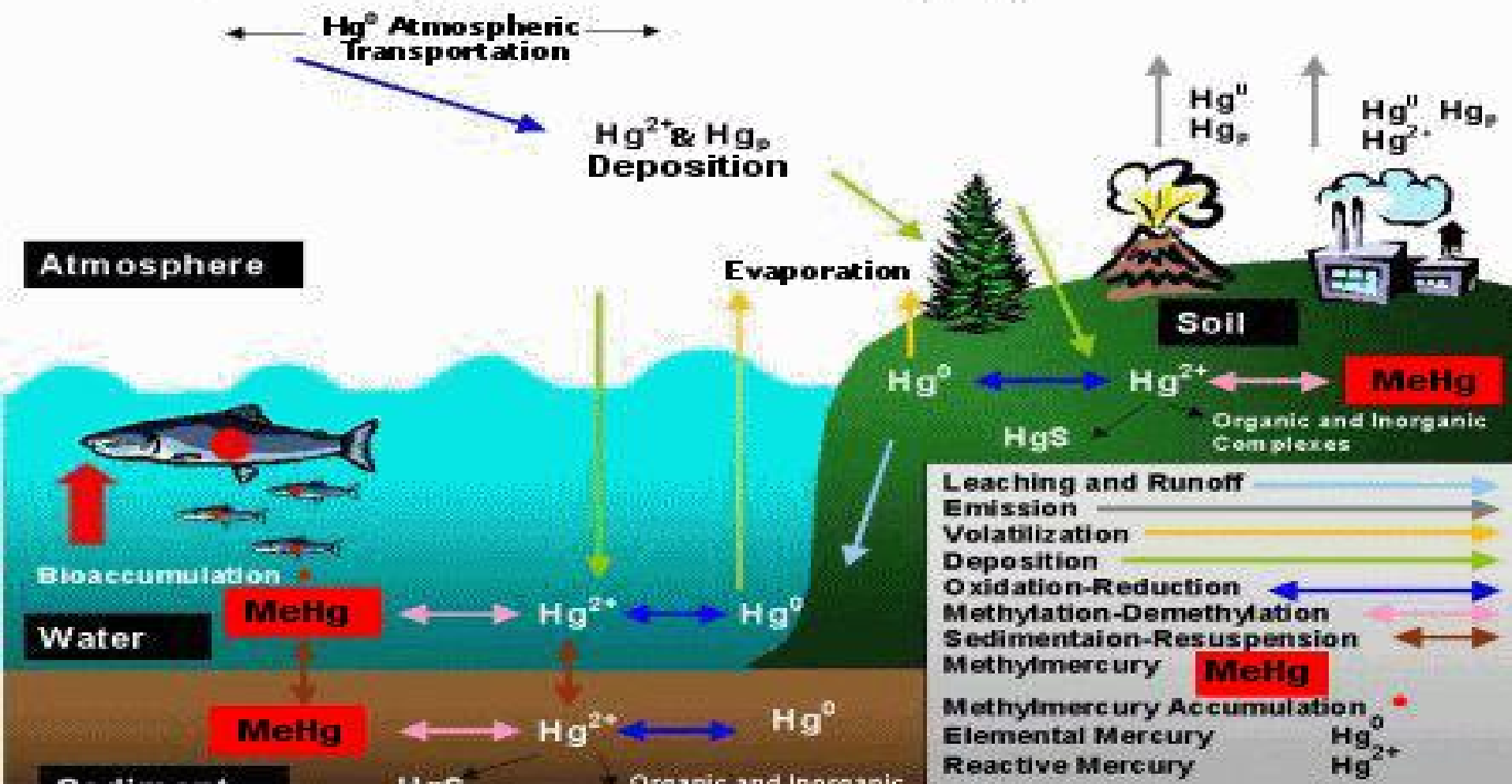
Organski spojevi žive

- **Metil-živa CH_3Hg^+ - generičko ime metil živa za spojeve koji sadrže istoimeni spoj**
- **Neurotoksin sa tendencijom bioakumulacije i biomagnifikacije u hranidbenom lancu**
- **Nastanak u biotičkim i abiotičkim uvjetima, posredstvom organizama**
- **Dimetil živa $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$**
- **Etil-živa $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$**



Biogeochemical cycles of mercury in the environment

Conceptual Biogeochemical Mercury Cycle

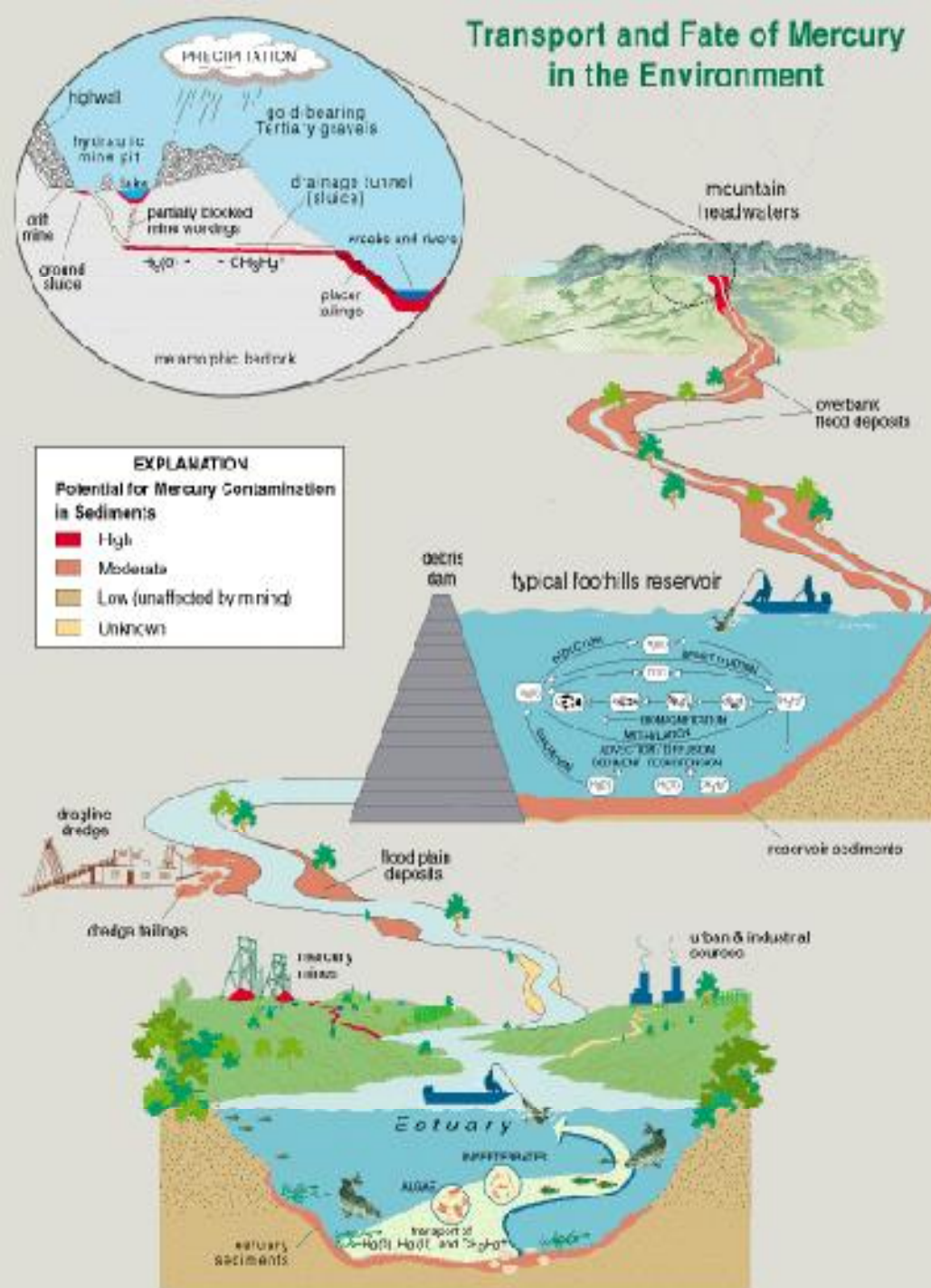


Geokemijska svojstva žive

Najvažnija svojstva ključna za globalni geokemijski ciklus žive

- Volatilnost elementarne žive
- Afinitet prema stvaranju jakih veza sa S^{2-} (važno za nastanak cinabarita)
- Stvaranje organskih merkuri spojeva koji su relativno stabilni u vodenim sredinama.

Transport and Fate of Mercury in the Environment



Najvažniji procesi pretvorbe živinih spojeva

- Procesi oksidacije i redukcije
- Metilacija-demetilacija
- Metabolički procesi mikroorganizama, potpomognuti prisustvom enzima- metilirajuće bakterije, demetilirajuće bakterije, sulfat- reducirajuće bakterije, sumporne bakterije

Faktori koji utječu na zadržavanje žive u prirodi- tlo

- **pH**
- **Prisustvo minerala glina i
oksidihidroksida mangana i željeza**
- **Količina organske tvari**
- **Vrste mikroorganizama u tlu**
- **Eh uvjeti**
- **Prisustvo drugih molekula, iona i
njihove koncentracije**

Živa u vodenom okolišu

- **Tri okoliša- voda, sediment i granica vode i sedimenta**
- **U sedimentu slično kao u tlu, ali bitna razlika je prisustvo velikog broja organizama i njihova raznolikost.**
- **Metilacija kroz hranidbeni lanac- bioakumulacija i uvećavanje koncentracija proporcionalno položaju u hranidbenom lancu.**
- **Viša hranidbena niša-više koncentracije metil-žive.**

Živa u oceanu

- 90 % žive u oceanu je elementarna živa
- Isparavanjem se vraća u atmosferu
- Dimetil živa je po učestalosti na drugom mjestu a metil žive ima malo
- U površinskim vodama male koncentracije metil žive i dimetil žive.

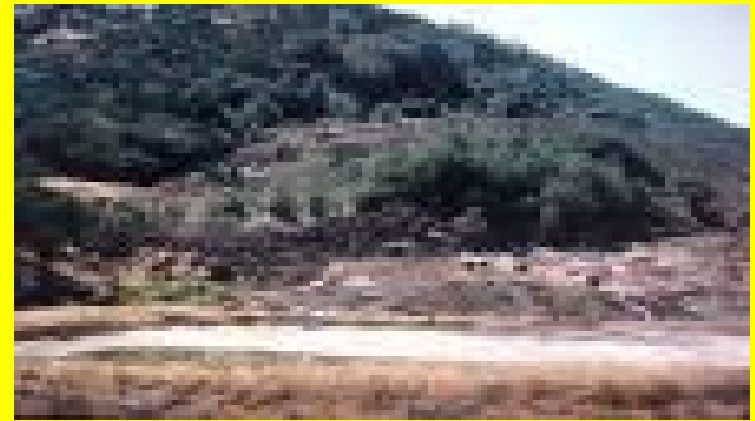
Antropogeni utjecaj na koncentracije žive u prirodi



- **Koncentracije koje kruže u okolišu uvećane 2-4 puta, odnosno do 10 na mjestima intenzivnog rudarenja**
- **Povišenje koncentracija u svim medijima i u područjima bez industrije i direktnog unosa, Arktik, Greenland-povišene koncentracije u moru, morskim sisavcima**

Antropogeni utjecaj izvori žive

- Rudarenje
- Jalovina odložena u okoliš nakon rudarenja
- Amalgamacija kod pridobivanja zlata i srebra
- Izgaranje fosilnih goriva



Antropogeni utjecaj izvori žive

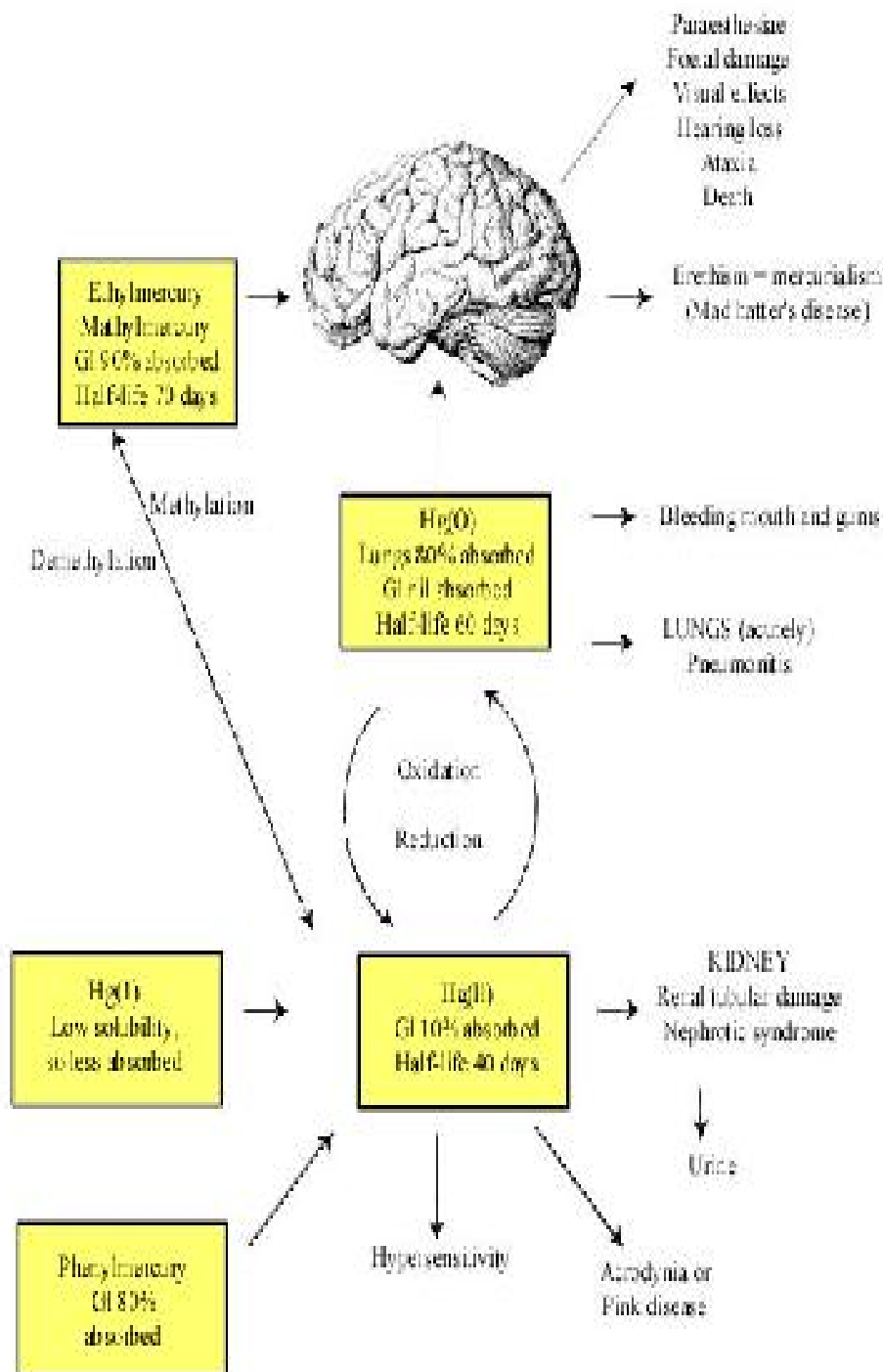
- **Industrija- cement, baterije, elektrode**
- **Medicina- instrumenti, zubni amalgami**
- **Predmeti svakodnevnog upotrebe-termometri, barometri-značajan doprinos**
- **Vojna industrija i posljedice ratnih**



Utjecaj na zdravlje i okoliš

- **Neurotoksikološka svojstva**
- **Trovanje može uzrokovati udisanje živinih para (elementarna živa) ili unos živinih spojeva u organizam hranom (organski spojevi)**
- **Masovna trovanja u Japanu- Minamata 41 smrtni slučaj, preko 140 slučajeva trovanja, Iran**





Simptomi akutnog trovanja

- Poremećaji centralnog živčanog sustava – tremor, psihološki poremećaji, emocionalna labilnost, gubitak pamćenja, gubitak kontrole nad pokretima mišića, glavobolje, problemi sa zubima i kostima, gingivitis, stomatitis, pojačana salivacija, diskoloracija leće, hiperosjetljivost, alergije, poremećaji sna...
- Smanjene motoričke i

Simptomi trovanja

- Živa prolazi kroz stanične membrane
- Kod trudnica može oštetiti plod
- Mijenja strukturu DNK
- “Mad hatter sindrom”



Minamata Bay- primjer sanacije



Kratka kronologija događaja



- Do 1930 jedina komercijalna djelatnost je ribarenje
- 1930 gradi se tvornica Chisso Co., Ltd, za proizvodnju acetaldehida
- Živin oksid koristi se kao katalizator u procesima
- Ispuštanje otpadnih voda u zaljev

Prve ljudske žrtve- prepoznavanje simptoma

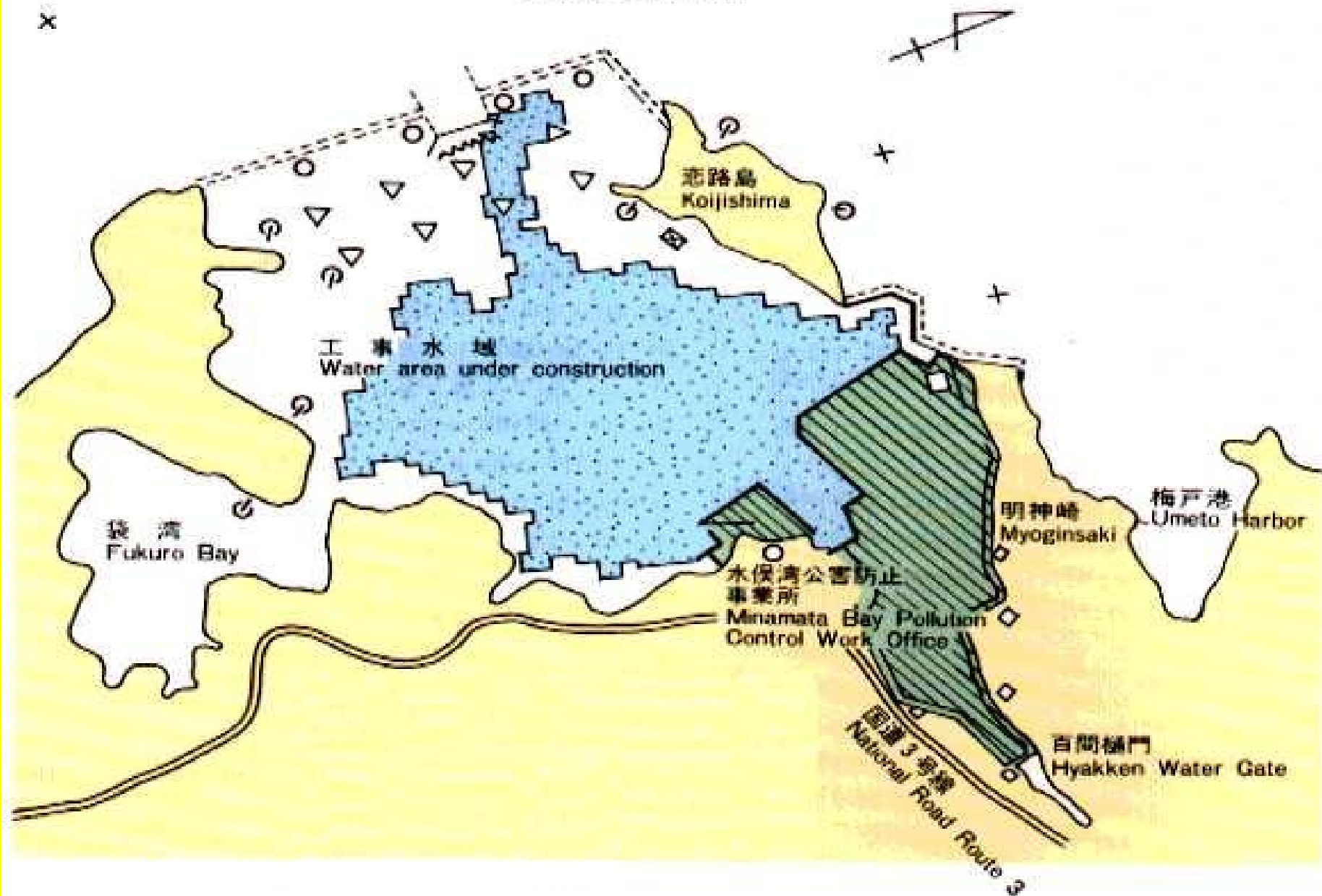
- Pri slučaj zabilježen 1953
- Uzroci trovanja- prehrana ribom i morskim organizmima
- Rezultati – 41 smrtni slučaj, preko 140 osoba sa teškim posljedicama , veliko zagađenje mora i sedimenata, povišene koncentracije u morskim organizmima



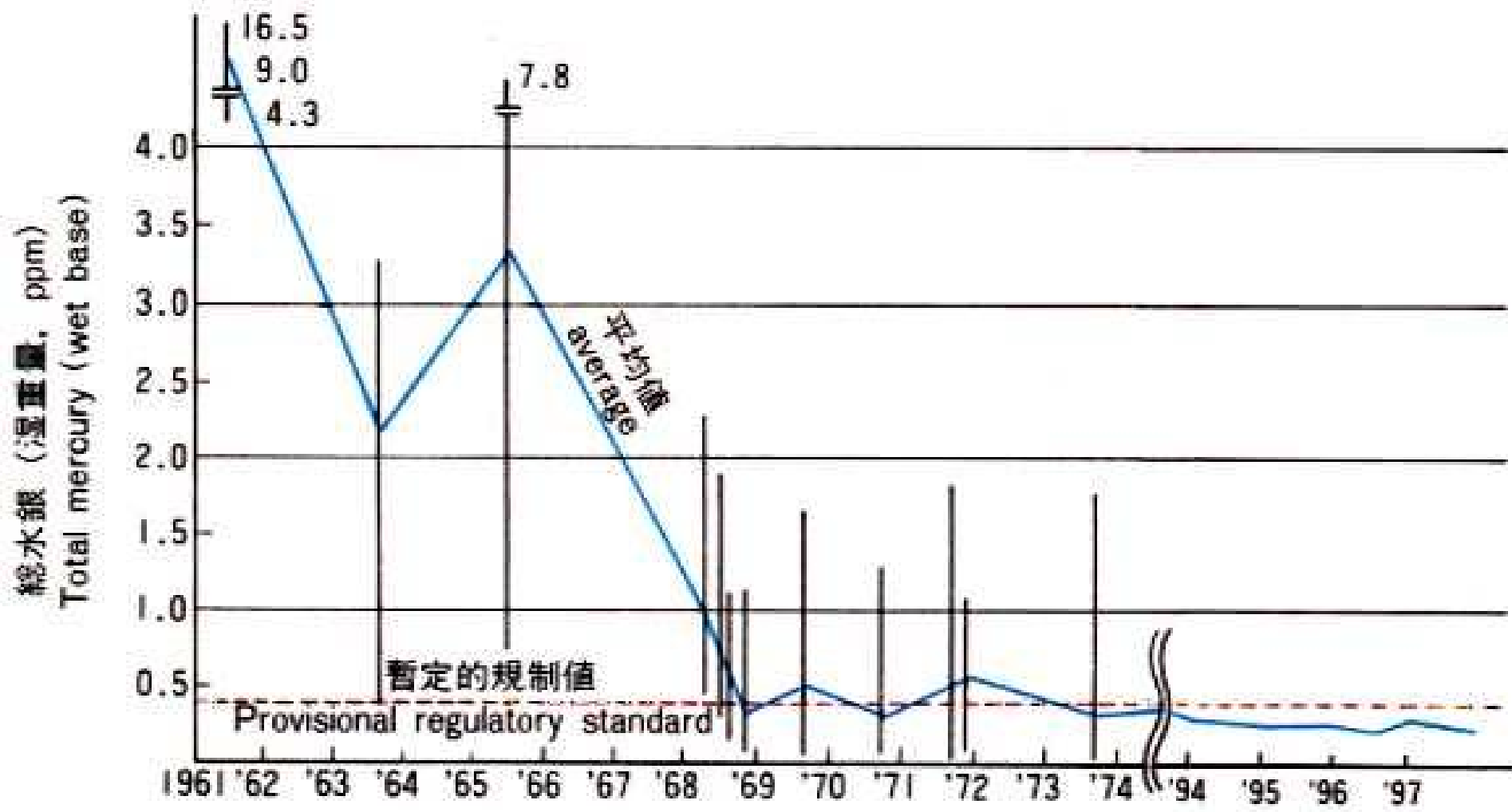
Sanacija područja

- - živa pretežno u anorganskom obliku- HgS- koncentracije variraju od 15 mg/kg do 600 mg/kg, u gornjem djelu horizonta
- -manji dio kao metil-živa, koncentracije 0,005 – 0,03 mg/kg u sedimentu
- Sanacija – odstranjivanje sedimenta sa koncentracijama žive višim od 25 ppm

一般水域
General water area



Rezultati sanacije- živa u ribi



Brojevi, troškovi, pouke

- 1,5 miliona m³ zagađenog sedimenta
- Prosječna debljina 50 cm, max. do 1 metar
- Prvi projekt čišćenja ekološkog sustava zagađenog živom-uspješno smanjenje koncentracija žive u ribljoj populaciji
- Radovi završeni 1990.
- Dugotrajan i skup posao (500 miliona dolara !)