

perature u raketnim i drugim motorima te pećima upotrebljavaju se termoelementi od slitine zlata i platine.

U kemijskoj se industriji zlatne slitine upotrebljavaju za izradbu korozijski otpornih brtvila te u različitim sigurnosnim uređajima. Valjci za pređenje vlakana od sintetskih materijala izrađuju se od slitine zlata i platine jer se u njoj mogu izbušiti rupice vrlo malog promjera (0,05 mm). Slitina od 85% zlata i 15% barija pokazuje svojstva supravodljivosti pri vrlo niskoj temperaturi.

Zlato i njegove slitine mnogo se upotrebljavaju kao materijal za lemljenje otporan na koroziju u kemijskim uređajima, te električnoj vakuumskoj opremi.

### SPOJEVI ZLATA

Karakteristika je zlata da stvara brojne klusterske spojeve ( $Au_n$ ) i spojeve u kojima je vezano s drugim metalima, ali je vrlo izrazita težnja za stvaranjem kompleksnih spojeva. U njima zlato ostvaruje najpostojanije veze najčešće s halogenim elementima i sumporom, manje postojane s kisikom i fosforom, a slabe veze s dušikom. Kompleksi su zlata(I) linearni, dok su oni zlata(III) kvadratno-planarni. Spojevi zlata oksidacijskog stupnja +1 nisu osobito stabilni te se nastoje disproporcionirati, tj. djelomično oksidirati do oksidacijskog stupnja +3 ili reducirati do metalnog zlata.

**Zlatni(I) cijanid**,  $AuCN$ , postoji u obliku žutih netopljivih kristala. Nastaje pri raspadu zlatnog(III) cijanida ili zagrijavanjem  $K[Au(CN)_2]$  sa solnom kiselinom do  $50^\circ C$ . Kristalna mu se struktura sastoji od beskonačnih lanaca atoma zlata premošćenih cijanidnim skupinama. Vrlo lako stvara kompleksne spojeve.

**Zlatni(III) oksid**,  $Au_2O_3$ , dobiva se kao smeđa krutina polaganim zagrijavanjem  $AuOOH$  do  $140^\circ C$ . Raspada se pri  $155^\circ C$  na  $Au_2O$  i kisik. Topljiv je u kalijevu hidroksidu, pri čemu nastaje kalijev tetrahidroksoaurat(III) monohidrat,  $K[Au(OH)_4] \cdot H_2O$ , dok se iz otopine amonijaka taloži zlatni fulminat, prah neizvjesnog sastava i grade.

**Zlatni(III) hidroksid**,  $Au(OH)_3$ , žutosmeđi je i netopljiv spoj koji nastaje kada se alkalijski hidroksid dodaje otopini  $AuCl_3$  ili  $H[AuCl_4]$ . Pojavljuje se u obliku hidratiranog, amfoternog oksida  $Au_2O_3$ , koji se otapa u većini kiselina i lako reducira do metalnog zlata. Otapanjem u suvišku hidroksida stvara kompleksne hidroksauratne ione. Upotrebljava se u medicini, pri pozlaćivanju, bojenju gume i porculana.

**Zlatni(III) klorid**,  $AuCl_3$ , zapravo je planarna dimerna molekula  $Au_2Cl_6$ , što je ustanovljeno određivanjem molekularne mase u parovitoj fazi. Dobiva se kao smeđa krutina zagrijavanjem  $H[AuCl_4] \cdot 4H_2O$  do  $120^\circ C$  ili reakcijom klorne vode i zlata. Zagrijavanjem do  $175^\circ C$  raspada se na zlatni klorid i klor. Otapanjem u solnoj kiselini daje  $H[AuCl_4]$ , dok se u reakciji s amonijakom stvara eksplozivni zlatni fulminat.

**Tetrakloroauratna kiselina trihidrat**,  $H[AuCl_4] \cdot 3H_2O$ , dobiva se u obliku svijetložutih higroskopskih igličastih kristala uparivanjem otopine zlatnog(III) klorida u solnoj kiselini. Najpoznatije i u vodi lako topljive soli te kiseline jesu  $K[AuCl_4]$  i  $Na[AuCl_4] \cdot 2H_2O$ . Otopina tetrakloroauratne kiseline uobičajeni je komercijalni spoj zlata koji služi za pripremu drugih spojeva zlata i zlatnih solova.

**Natrijev tetrakloroaurat dihidrat**,  $Na[AuCl_4] \cdot 2H_2O$ , lako je topljiv, a primjenjuje se za pozlaćivanje, nijansiranje u fotografiji i kao sastojak nekih lijekova.

**Natrijev dicijanourat**,  $Na[Au(CN)_2]$ , dobiva se otapanjem zlatnog(I) cijanida u suvišku alkalnog cijanida, pri čemu se stvara postojani dicijanouratni(I) ion. Upotrebljava se za pozlaćivanje u elektronici, u urarstvu i draguljarstvu.

**Zlatni alkili**. Tri su tipa zlatnih alkila s općim formulama  $AuR_3X$ ,  $AuR_2Y$  i  $AuRY_2$ , gdje je R alkilni radikal, X piridin ili tolilamin, a Y je Cl, Br ili CN. Dialkilni su spojevi tekućine ili krutine niskog tališta. Dobivaju se reakcijom pripadnog Grignardova reagensa i eterske ili piridinske otopine  $H[AuCl_3(OH)]$ . Dialkilni spojevi zlata bezbojni su i topljivi u organskim otapalima, ali ne i u vodi. Dialkil-cijanidi su tetramerni, a struktura im je kvadratno-planarna. Alkil-zlatni merkaptidni spojevi su koji kao alkil sadrže  $t-C_4H_9$ ,  $t-C_8H_{17}$ ,  $t-C_{12}H_{25}$ ,  $t-C_{16}H_{33}$ . Raspadaju se pri  $200 \cdots 260^\circ C$ , a rabe se za termičko pozlaćivanje nehrđaju-

ćeg čelika i plastike. Zlatni kompleksi alkil-fosfonata i amonijaka aditivi su visokotlačnim organskim sredstvima za podmazivanje.

### PROIZVODNJA I POTROŠNJA ZLATA

Svjetska se proizvodnja i potrošnja zlata tijekom povijesti mijenjala u skladu s povećanjem broja stanovnika, otkrićem novih područja i kontinenata te općim tehničkim i tehnološkim razvitkom. Procjenjuje se da se do 1700. godine godišnje nije proizvodilo više od 10 t zlata. Do kraja XIX. st. proizvodnja zlata porasla je do 500 t, da bi 1936. dosegla 1000 t, a današnjih dana više od 1900 t. Procjenjuje se da recikliranjem dobivena količina zlata nije veća od 400 t. Prema statističkim podacima Ujedinjenih naroda za 1992. zlato se proizvodilo u 61 zemlji svijeta. Danas najviše zlata proizvode Južnoafrička Republika, zemlje bivšeg SSSR, SAD, Australija, Kanada i Kina. Povijesno gledajući, najveći dio od do danas ukupno proizvedenog zlata otpada na Južnoafričku Republiku (25%), a zatim slijede SAD i nekadašnja stara carstva (po 15%), bivši SSSR (12%), Australija (10%) i Kanada (5%), dok su sve ostale zemlje proizvele preostalih 18%. Zalihe zlata u Zemlji procijenjene su na 11000 t, od čega se polovica nalazi u Južnoafričkoj Republici.

Okolo dvije trećine do danas proizvedenog zlata nalazi se u državnim blagajnama (~35000 t), pri čemu 40% svjetskih službenih zlatnih zaliha otpada na europske središnje banke, a trećina je u privatnom posjedu u obliku nakita i u industriji. Desetljećima se vjerovalo da taj metal jamči zaštitu gospodarstva zemlje u nepredvidivim ekonomskim zbivanjima. Stoljeće i pol središnje su banke povećavale zlatne zalihe, zbog čega je cijena zlata bila iznimno visoka. Pošto su 1970. SAD ukinule zamjenjivost dolara za zlato, formalno se promijenilo značenje zlata kao monetarnog standarda. Nedostatak je posjedovanja zlata što ono ne donosi kamate, a postoje stalni troškovi njegova skladištenja i čuvanja. Međutim, njegova je prednost što mu vrijednost u vrijeme inflacije raste. Da bi se ostvarila što veća zarada pri upravljanju državnim zalihama, mnoge zemlje nastoje smanjiti onaj dio koji u obliku zlatnih poluga ne donosi nikakvu dobit. To je većinom preradba u zlatnike, što primjerice radi belgijska središnja banka, koja od 1987. izdaje zlatne kovance ECU.

U industrijske se svrhe godišnje troši ~1800 t zlata, od čega na proizvodnju nakita otpada 85%, a ostatak se podjednako potroši u zubarstvu i elektrotehnici. SAD potroše godišnje u industriji, draguljarstvu i zubarstvu tri puta više zlata nego li ga proizvedu. Godišnja potrošnja zlata u električkoj industriji iznosi oko 100 t, uz velik udio povrata staroga metala radi recikliranja.

LIT.: B. F. G. Johnson, R. Davis, Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 3. Pergamon Press, Oxford 1973. – R. J. Puddephatt, The Chemistry of Gold. Elsevier, Amsterdam 1978. – W. S. Rapson, T. Groenewald, Gold Usage. Academic Press, London 1978. – R. J. Puddephatt, Comprehensive Coordination Chemistry, Vol. 5. Pergamon Press, Oxford 1987.

B. Kaitner

**ZRAK**, plinska smjesa što obavija naš planet i prati njegovu rotaciju. To je dakle Zemljina atmosfera vezana uz Zemlju uglavnom gravitacijskim silama, a tek u višim slojevima, iznad 1000 km, prevladavaju elektromagnetske interakcije. U ovom se članku zrak kao smjesa tvari opisuje s kemijskog stajališta, razmatra se njegov postanak i njegov današnji stanje s obzirom na onečišćavanje i zagađivanje okoliša. Opći podaci o Zemljinoj atmosferi, podjela atmosfere na slojeve, sastav i svojstva zraka u blizini Zemljine površine i meteorološki elementi opisani su na drugom mjestu (v. *Meteorologija*, TE 8, str. 452).

Dugo se studij atmosfere bavio samo fizikom i početci atmosfernih znanosti leže u granama primijenjene fizike kao što su meteorologija, koja se bavi vremenskom ovisnosti atmosferskih pojava, i klimatologija, koja proučava dugovremenski prosjek tih pojava. S kemijskog se stajališta ulazilo samo u analizu sastava atmosfere s obzirom na glavne sastojke zraka kojih su se koncentracije smatrale konstantnim. U biologiji se zrak smatrao vanj-

skim činiteljem koji omogućuje postojanje poznatih oblika života na Zemlji.

Tek se u novije doba uvidjelo da je sastav Zemljine atmosfere zapravo većim dijelom rezultat razvitka života na našem planetu, da plinovi koji čine zrak stalno sudjeluju u kružnim procesima s biološkim, kemijskim i fizikalnim izvorima i odvodima, da kemijski sastav bitno utječe na fizikalna svojstva atmosfere kao što je npr. temperatura, te da fizikalni činitelji bitno utječu na kemijske reakcije u zraku.

Ukupna masa zraka iznosi približno  $5,2 \cdot 10^{18}$  kg, što je samo milijunti dio Zemljine mase. Međutim, kao najpokretljiviji sloj atmosfera je posebno važna kako za razvitak samog planeta tako i za život na njemu. Sastav zraka kao plinske smjese (tabl. 1) izražava se na različite načine.

Tablica 1

SASTAV SUHOG ZRAKA, VRIJEME ZADRŽAVANJA I SUDJELOVANJE U KRUŽNIM PROCESIMA

Plin	Brojevni udio %	Vrijeme zadržavanja u troposferi	Kružni proces
Argon	0,934		ne sudjeluju u kružnim procesima
Neon	0,0018		
Kripton	0,000 114		
Ksenon	0,000 0087		
Dušik	78,1	$1,6 \cdot 10^7$ god.	
Kisik	20,9	3 000 god.	
Ugljični dioksid	0,035	15 god.	
Metan	0,000 15	6 god.	
Vodik	0,000 053	4 god.	
Dušični(I) oksid	0,000 027	20 god.	
Ugljični monoksid	0,000 013		
H <sub>2</sub> S/SO <sub>2</sub>	varijabilan	10 d	biološki izvori, fizikalno-kemijski odvodi
Amonijak	varijabilan		
NO/NO <sub>2</sub>	varijabilan		
Voda	varijabilan	10 d	pretežno fizikalno-kemijski kružni proces
Ozon	varijabilan	0,3 god.	
Helij	0,000 524	10 <sup>7</sup> god.	
Radon	varijabilan	3 d	

Brojevni ili množinski udio omjer je broja (ili množine) molekula jedne vrste prema ukupnom broju (množini) molekula, volumni udio omjer je volumena jedne komponente prema zbroju volumena svih komponenata prije miješanja. Za idealni plin, a dovoljno točno i za zrak pri normalnim uvjetima, te su veličine međusobno jednake. Kako se radi o brojčanim veličinama, vrijednosti se izražavaju postotcima (%), dijelovima u milijun (ppm), dijelovima u milijardu (ppb, prema američkom parts per billion) i dijelovima u bilijun (ppt, prema američkom parts per trillion).

Masena koncentracija,  $\rho$ , omjer je mase neke komponente i ukupnog volumena zraka, a često se upotrebljavaju jedinice g/m<sup>3</sup>, mg/m<sup>3</sup> i  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Masena koncentracija rijetko se izravno mjeri. Nije izravno povezana s brojem molekula pa tako ni s brzinama i ravnotežama kemijskih reakcija. Ipak, tom se veličinom i navedenim jedinicama obično izražavaju granične vrijednosti kvalitete zraka. Prikladnije veličine za razumijevanje ravnoteža i kemijskih procesa u atmosferi te za iskazivanje normi o kvaliteti zraka bile bi brojevna i množinska koncentracija. Koncentracije, međutim, ovise o temperaturi i tlaku zraka i zato nisu uvijek pogodne za usporedbu sastava zraka u različitim uvjetima, npr. na morskoj razini i u višim slojevima atmosfere, u okolišu i u ispušnim plinovima nekog dimnjaka.

Veličine za iskazivanje sastava zraka međusobno su povezane. Za brojevni udio može se pisati

$$y_i = N_i/N = n_i/n \approx V_i/V \approx p_i/p, \quad (1)$$

gdje je  $N_i$  broj  $i$ -tih molekula,  $n_i$  njihova množina (broj molova),  $V_i$  njihov volumen i  $p_i$  parcijalni tlak, a isti se simboli bez indeksa odnose na ukupne brojeve molekula, množine, volumene i ukupni tlak. Povezanost s masenom koncentracijom ( $\rho_i$ ) i množinskom koncentracijom ( $c_i$ ) može se izraziti jednadžbama:

$$\rho_i = M_i c_i = M_i (p/RT) y_i, \quad (2)$$

gdje je  $M$  molarna masa,  $T$  termodinamička temperatura i  $R$  plinska konstanta. Ako je, npr., brojevni udio ozona ( $M(\text{O}_3) = 48 \text{ g/mol}$ ) u zraku 80 ppb ( $= 8 \cdot 10^{-8}$ ) pri tlaku od 100 kPa i temperaturi od 293 K, množinska je koncentracija  $3,3 \mu\text{mol}/\text{m}^3$ , a masena koncentracija  $158 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Jednakom udjelu sumpornog dioksida ( $M(\text{SO}_2) = 64 \text{ g/mol}$ ) odgovara jednaka množinska koncentracija ( $3,3 \mu\text{mol}/\text{m}^3$ ) i masena koncentracija od  $210 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Digne li se takav zračni paket u visinu gdje je tlak npr. 70 kPa, brojevni će udio ostati nepromijenjen, množinske će koncentracije pasti na  $2,3 \mu\text{mol}/\text{m}^3$ , a masene koncentracije na  $111 \mu\text{g}/\text{m}^3$  za ozon i  $147 \mu\text{g}/\text{m}^3$  za sumporni dioksid.

Gustoća zraka, pa tako i tlak, eksponencijalno opada s porastom visine. Polovica je ukupne mase atmosfere sadržana ispod 5,5 km visine, a 99% mase nalazi se do visine od 30 km. U visokim su slojevima atmosfere interakcije sa zračenjem vrlo složene. Stanje plina, pa tako i zraka, može se često zadovoljavajuće točno opisati jednadžbom stanja idealnog plina (v. *Plin*, TE 10, str. 381).

Jednako tako je i molarni toplinski kapacitet približno jednak onome za dvoatomne molekule idealnog plina, tj.  $2,5R$ . Prosječna svojstva zraka ovise o temperaturi, tlaku i nadmorskoj visini (tabl. 2).

Tablica 2

PROSJEČNA SVOJSTVA ZRAKA NA RAZINI MORA

Fizikalna veličina	Vrijednost
Ubrzanje slobodnog pada	9,806 55 m/s <sup>2</sup>
Tlak	101,325 kPa
Temperatura	15 °C
Gustoća	1,2250 kg/m <sup>3</sup>
Srednja molarna masa	28,9644 g/mol
Molarni volumen	23,643 L/mol
Gustoća broja molekula	$2,5470 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$
Srednji iznos brzine molekula	458,94 m/s
Srednji slobodni put molekula	66,328 nm
Srednja učestalost sudara molekula	$6,9193 \cdot 10^9/\text{s}$
Brzina zvuka	340,294 m/s
Dinamička viskoznost	17,894 $\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$
Kinematička viskoznost	14,607 mm <sup>2</sup> /s
Toplinska provodnost	2,5326 mW/(m K)

Spektroskopska svojstva zraka određena su svojstvima njegovih komponenata. Glavni sastojci, dušik, kisik i argon, ne apsorbiraju infracrveno (toplinsko) zračenje. To čine vodena para i ugljični dioksid koji su glavni činitelji u reguliranju Zemljine temperature, iako im je udio u zraku samo ~1%. Sunčevo zračenje ima najveći intenzitet u vidljivom spektralnom području. To se zračenje manjim dijelom reflektira natrag u svemir, a većim dijelom prolazi kroz atmosferu do Zemljine površine, gdje se apsorbira. Zemlja kao mnogo hladnije tijelo emitira zračenje najviše u infracrvenom dijelu spektra. To zračenje apsorbiraju vodena para, ugljični dioksid i ozon u zraku, pri čemu se zrak zagrijava i dijelom vraća toplinu natrag na zemlju. Ta je pojava poznata kao *efekt staklenika*. U krajevima gdje je malo vlage u zraku, npr. u pustinjama, taj je efekt znatno smanjen i razlika je između dnevne i noćne temperature mnogo veća. Još su veće temperature razlike na Mjesecu koji nema zračni omotač. Iako su vodena para i ugljični dioksid najvažniji u zadržavanju toplinskog zračenja Zemlje i reguliranju temperature, važni su i utjecaji oblaka te drugih komponenata, kojih ima mnogo manje u zraku (npr. ozon, metan itd.), posebno ako apsorbiraju zračenje u području valnih duljina gdje ga voda i ugljični dioksid relativno slabo apsorbiraju. Promjene udjela takvih radijacijski aktivnih plinova imaju zato posljedice na globalnu klimu. Stalni porast udjela ugljičnog dioksida, za koji se vjeruje da je uzrokovan izgaranjem fosilnih goriva, uzrokuje stoga zabrinutost nad čovjekovim utjecajem na globalnu klimu. Uz to povišenje temperature zraka uzrokuje zagri-

javanje oceana i slabije otapanje ugljičnog dioksida u oceanima te još brži porast njegove koncentracije u zraku.

Interakcije Sunčeva zračenja kraćih valnih duljina i plinova u zraku često su vrlo složene, a većina ih se zbiva u najvišim slojevima atmosfere. U bliskom ultraljubičastom području (valne duljine 200–400 nm) jedino ozon od prirodnih komponenata zraka u većoj mjeri apsorbira zračenje. Taj plin nastaje fotolizom kisika u stratosferi, a najviše ga ima u području visine od ~30 km. Tu fotokemijske reakcije pridonose zagrijavanju zraka i razlog su porastu temperature s porastom visine u stratosferi. Udio je ozona vrlo malen (u prosjeku ~0,04 ppm), što znači da bi debljina ozonskog sloja, kad bi bio čist, pri tlaku od 1 bar iznosila samo 3 mm. Međutim, ozon tako djelotvorno apsorbira ultraljubičasto zračenje da samo jedan od  $10^3$  fotona valne duljine ~250 nm može proći kroz atmosferu do Zemljine površine. Ta izvanredna djelotvornost ozona u apsorpciji zračenja omogućila je razvitak života na Zemlji jer visokoenergetsko ultraljubičasto zračenje štetno djeluje na biološke molekule. Postojanje tog filtra u stratosferi uvjetovano je nizom fotokemijskih i kemijskih reakcija i takvo se postojano stanje održalo milijunima godina. Tek je zadnjih desetak godina čovjekov utjecaj na ozonski sloj postao zabrinjavajući.

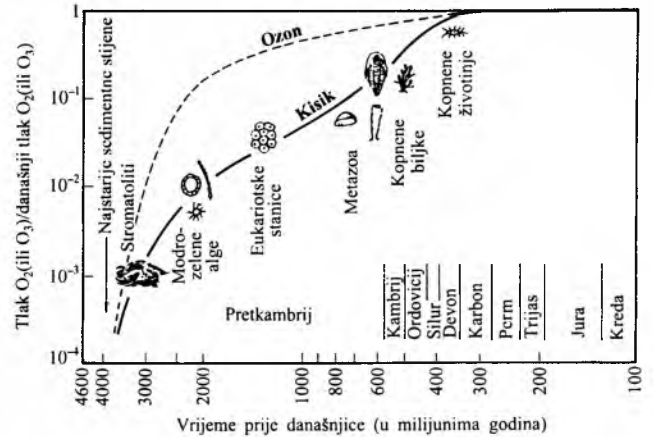
**Postanak i razvitak atmosfere.** Indikacije o postanku Zemljine atmosfere mogu se tražiti u današnjem sastavu zraka i u sastavu stijena, a u skladu sa znanjem o postanku Sunčeva sustava, sastavu planeta i kemijskoj reaktivnosti samih stijena i plinova koji čine zrak. Danas se vjeruje da je Sunčev sustav nastao hlađenjem međuzvjezdane prašine i plina. Pritom su Sunce i veliki planeti jakim gravitacijskim silama uspjeli zadržati svu okolnu tvar, pa tako vjerno odražavaju sastav prvobitne međuzvjezdane smjese. Manji su planeti, kao Venera, Zemlja i Mars, nastali agregacijom manjih svemirskih tijela, tzv. planetezimala, pretežno silikatnog sastava i njihov se sastav bitno razlikuje od sastava prvobitne smjese po velikom osiromašenju lakšim elementima i spojevima koji nisu mogli biti zadržani gravitacijskim silama. Mali su planeti tako nastali bez vlastitoga plinskog omotača iz prvobitne smjese, a njihova se atmosfera postupno razvijala otpuštanjem plinova iz vrućih stijena. Ti su plinovi pretežno bili vodena para, ugljični dioksid i dušik. Na Zemlji je voda kondenzirala, dok se ugljični dioksid vezao u obliku karbonata, tako da je dominantni plin postao dušik. O podrijetlu plinova u zraku može se zaključiti i na temelju izotopnog sastava, koji je drugačiji u svemirskoj smjesi nego u plinu nastalom radioaktivnim raspadom elemenata u Zemljinoj unutrašnjosti.

Prvobitna atmosfera nije sadržavala veće količine kisika i bila je kemijski blago reducirajuća. Samo se u takvoj atmosferi mogao razviti život, jer su organske molekule kao građevne jedinice živih organizama podložne oksidaciji i kao takve nestabilne su na zraku s velikim udjelom kisika kakav je danas. Reducirajući karakter prvobitnog zraka očituje se u sastavu starih stijena koje sadrže dvovalentno željezo i mnoge sulfide, koji se uz današnji sastav zraka također ne bi mogli održati.

Prvi je kisik u zraku nastao fotolizom vodene pare i ugljičnog dioksida. Sunčevo zračenje moglo je razoriti molekule vode na kisik i vodik, pri čemu se vodik kao najlakši plin dizao u više slojeve odakle je mogao izaći u međuplanetarni prostor, dok se kisik pomalo gomilao. Nije moglo doći do većeg nagomilavanja kisika jer se trošio za oksidaciju dvovalentnog željeza u stijenama i oceanima ili vodikom iz vulkana. Teško je procijeniti količinu kisika u tadašnjem (prebiotskom) zraku, jer nisu poznate koncentracije polaznih molekula ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ), temperatura i intenzitet Sunčeva zračenja, no danas se procjenjuje da je ona bila manja od milijuntog dijela sadašnjeg udjela.

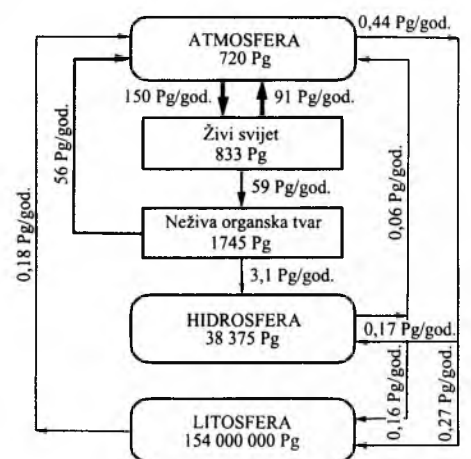
Fosili pokazuju obilnu prisutnost života već prije 3,5 milijarde godina. S razvitkom života na Zemlji počinje se mijenjati i sastav zraka. Kisik, kojega je bilo samo u tragovima, počeo se oslobađati procesima fotosinteze. Veći je udio kisika pak znatno smanjio prodor Sunčeva visokoenergetskog zračenja do površine Zemlje te omogućio razvitak složenijih oblika života kao što su eukariotske stanice (s jezgrom) prije 1,4 milijarde godina i višestaničnih organizama s djelotvornijim mehanizmima iskoristavanja energije. Brži razvoj života i fotosinteze dalje je pridonosio porastu udjela kisika u zraku iz kojeg je onda fotolizom u višim slojevima mogao nastati ozon. Ozon pak vrlo dobro apsorbira ultraljubičasto zračenje koje šteti živim organizmima te se

nakon stvaranja ozonskog sloja život mogao proširiti na oceane i kopno čime se naglo povećao fotosintetski izvor kisika pa tako i udio kisika u zraku. Sadašnji udio kisika od ~20% postignut je, a možda i premašen, u paleozoiku, a najkasnije u devonu. Razvitak Zemljine atmosfere usko je povezan s razvitkom života na njoj i obratno, razvitak života uvjetovan je sastavom zraka (sl. 1). I danas gotovo svi sastavni plinovi sudjeluju u kružnim procesima, tj. imaju svoje izvore, određeno prosječno vrijeme zadržavanja u atmosferi i svoje odvode (tabl. 1). Nagomilavaju se samo inertni plinovi, kao npr. plemeniti plinovi.



Sl. 1. Povećavanje udjela kisika u atmosferi i razvitak života na Zemlji

**Kruženje elemenata u prirodi.** Premda se sastav zraka kroz geološka razdoblja znatno mijenjao, u kratkom se vremenskom intervalu može smatrati stalnim. Zanimari li se izmjena tvari sa svemirom, sustav kopno (litosfera) – more (hidrosfera) – zrak (atmosfera) smatra se zatvorenim, tj. takvim iz kojeg tvar ne može izaći niti u njega ući. Budući da kemijski elementi ostaju u reakcijama očuvani, njihova je količina stalna, pa ako se koncentracije ne mijenjaju, mora sve što uđe u jedan spremnik (kopno, more ili zrak) iz njega i izaći. Tako se može ustanoviti niz kružnih procesa, u kojima se elementi transformiraju, vežući se na različite načine i prelazeći iz jednog spremnika u drugi. U tim su transformacijama neobično važni mikroorganizmi jer, osim za plemenite plinove, oni sudjeluju kao izvori i odvodi za sve sastojke zraka. Transformacije se zato smatraju biogeokemijskim ciklusima. U novije je doba i čovjek počeo pridonositi kruženju ugljika, dušika i sumpora u prirodi.



Sl. 2. Kruženje ugljika u prirodi (s podacima o masi ugljika u spremnicima i o brzinama prijenosa ugljika iz jednog spremnika u drugi)

**Kruženje ugljika.** Glavne su količine ugljika u atmosferi sadržane u obliku ugljičnog dioksida (350 ppm) i ugljičnog monoksida (0,04–0,2 ppm). Parcijalni je tlak od posebne važnosti jer utječe na globalnu temperaturu, sastav morskih sedimenta, brzinu fotosinteze i na oksidacijski stupanj atmosfere i oceana. Najveće količine ugljika pohranjene su u litosferi (u obliku karbonata, ugljena i magmatskih stijena), a atmosfera najviše ugljika izmjenjuje sa živim svijetom (sl. 2). Razmatra li se samo sustav atmosfera – živi svijet, ustanovit će se da su brzine prijenosa

ugljika linearne funkcije njegovih količina u spremnicima (atmosfera, živi svijet, neživa organska tvar). Količina ugljika u pojedinim spremnicima zato je samo funkcija ukupne količine ugljika u svima zajedno, a ne brzine fotosinteze ili drugih procesa. Parcijalni tlak ugljičnog dioksida u zraku i količina ugljika u živom svijetu određeni su gubicima iz tih spremnika u hidrosferu i litosferu.

**Kruženje kisika.** Kruženje ugljika između atmosfere i živog svijeta stehiometrijski odgovara kruženju kisika, ali u suprotnom smjeru. Budući da je atmosferska zaliha kisika mnogo veća od zalihe ugljika, zadržavanje je kisika u zraku mnogo dulje. Ono iznosi ~3 000 godina, a ugljika samo nekoliko godina. Kao što gubici ugljika utječu na tlak ugljičnog dioksida, tako imaju obratan utjecaj na tlak kisika. Raspad organskih sedimenta u morima veže godišnje  $\sim 12 \cdot 10^{10}$  kg ugljika, pa tako oslobađa  $32 \cdot 10^{10}$  kg kisika. To bi moglo uzrokovati dvostručenje udjela kisika u zraku za 4 milijuna godina. No kisik iz zraka danas se troši na oksidaciju stijena, a u manjoj mjeri i nekih reducirajućih plinova (npr. vodika i ugljičnog monoksida).

**Kruženje dušika.** Mnogi mikroorganizmi mogu vezati dušik iz zraka i otpuštati dušikove spojeve u tlo. Najvažnije su među njima bakterije koje simbiotski žive uz korijen lepirnjača i pomoću enzimskog kompleksa nitrogenaze prevode dušikove molekule u ione  $\text{NH}_4^+$ . Nitrificirajuće bakterije oksidiraju  $\text{NH}_4^+$  u  $\text{NO}_3^-$ , denitrificirajuće reduciraju nitrate do molekularnog dušika, a amonificirajuće prevode organski dušik u amonijak. Takvi mikroorganizmi održavaju veliki nesklad u koncentracijama dušika i kisika u atmosferi s obzirom na koncentraciju nitrata u morima.

**Kruženje sumpora.** Kruženje sumpora u prirodi najmanje je razumljivo jer nisu točno poznati ni izvori ni odvodi ni količine sumpora u različitim spremnicima. Sumpor može u atmosferi prijeći u  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$  te je prekursor aerosolova, čime utječe na stvaranje oblaka i klimu, a također i na kiselost kiša. Antropogeni su izvori sumpora približno jednakog reda veličine kao i prirodni.

## ONEČIŠĆENI I ZAGAĐENI ZRAK

Sastav se zraka mijenjao usporedno s razvitkom života na Zemlji jer je tijesno povezan s postojećim životnim oblicima. Promjene sastava zraka imaju zato i danas neposredan utjecaj na život biljaka, životinja i ljudi. Odrastao čovjek dnevno izmjenjuje 16 kg zraka, tj. šesterostruku masu potrebne mu vode i hrane, pa je razumljivo da je kvaliteta zraka toliko važna i da čisti zrak treba očuvati. Iako postoje i veći prirodni izvori onečišćenja zraka, potrebno je spriječiti dodatno smanjivanje kvalitete zraka što ga uzrokuju tvari koje dolaze u zrak kao posljedica ljudskog djelovanja. Na njih se može utjecati, a promjene su tada mnogo brže od prirodnih promjena kojima se život može prilagoditi. Za razliku od onečišćenja zraka, koje se definira kao odstupanje od normalnog sastava zraka bez obzira čime je uzrokovano, zagađenjem zraka naziva se unos prirodnih i sintetskih tvari u atmosferu u štetnim količinama kao izravna ili neizravna posljedica ljudskog djelovanja. To su dakle oni plinovi, pare, kapljice i čestice kojih se prisutnost u zraku može pripisati ljudskom faktoru. Takve se tvari nazivaju zagađivalima, a izvori koji ih otpuštaju zagađivačima (v. *Zaštita okoliša*). Najveći se dio zagađivanja zraka događa, dakako, tamo gdje ljudi žive, a razlikuju se zagađivala unesena u zrak izravno (primarna zagađivala) i ona koja nastaju u zraku od drugih zagađivala pod utjecajem Sunčeve svjetlosti ili u reakcijama s drugim zagađivalima (sekundarna zagađivala).

**Izvori i uzroci zagađivanja zraka.** Osim količine zagađivala, bitni su aspekti zagađivanja zraka i prostor, vrijeme i posebne okolnosti zagađivanja. Gusto naseljeni prostori samo su mali dio ukupne površine, ali se baš u njima najviše zagađivala otpušta u zrak koji se udiše, a važan je oblik zagađivanja zraka i onaj u zatvorenim prostorima u kojima ljudi stanuju, borave i rade. Emisija zagađivala nije ravnomjerno raspoređena tijekom dana, što se vidi i iz intenziteta automobilske emisije tijekom radnog dana. Meteorološki parametri (vjetar, temperatura, insolacija) ili topografija mogu jako utjecati na pojavu velikih lokalnih zagađenja zraka, tzv. epizoda.

Tvari koje se smatraju najvećim zagađivalima zraka navedene su u tablici 3. Zapravo se ugljični dioksid, zajedno s vodom kao

drugim proizvodom potpunog izgaranja organskih goriva, obično ne smatra zagađivalom. Međutim, njegova ukupna pozadinska koncentracija stalno raste, što zabrinjava zbog mogućeg utjecaja na klimu. Prirodni izvori onečišćenja zraka mogu biti vrlo izraženi, pa većina tih tvari može potjecati iz vulkana, močvara, šuma i drugog raslinja i nastati pri rastu i raspadanju, prilikom prirodnih požara, te djelovanjem vjetra, munje i Sunca. Globalna prirodna emisija amonijaka, dušikovih oksida i metana premašuje antropogenu emisiju, ali ne i lokalnu emisiju u urbanim područjima. Svi su ti izvori, u duljim razdobljima i promatrani globalno, dijelovi uravnoteženih biokemijskih ciklusa. Međutim, zagađenje zraka uzrokovano ljudskim djelatnostima u stalnom je porastu. Glavni su mu pokretni ili stacionarni izvori: promet, proizvodnja energije, industrijski procesi, poljoprivredno i šumsko spaljivanje, te aktivnosti u vezi sa stanovanjem.

Tablica 3  
NAJVAŽNIJA ZAGAĐIVALA ZRAKA

Zagađivalo	Izvor	Zadržavanje u zraku	Odvod
Ugljični monoksid (CO)	nepotpuno izgaranje	0,1...3 god.	vezanje na tlo, mikrobiološka oksidacija u $\text{CO}_2$
Ugljični dioksid ( $\text{CO}_2$ )	izgaranje, fermentacija, desorpcija iz tla i vode	2...10 god.	otapanje u vodi, fotosinteza u biljkama
Sumporni dioksid ( $\text{SO}_2$ )	izgaranje, geotermički izvori	0...7 d	vezanje na oborine, oksidacija u sulfatne čestice
Sumporovodik ( $\text{H}_2\text{S}$ )	geotermički izvori, raspad organskih tvari	0,1...2 d	oksidacija u $\text{SO}_2$
Dušični monoksid (NO)	izgaranje	4...5 d	oksidacija u $\text{NO}_2$
Dušični dioksid ( $\text{NO}_2$ )	izgaranje	3...5 d	vezanje na oborine, oksidacija u nitrate
Amonijak ( $\text{NH}_3$ )	biološki	0...2 d	vezanje na oborine, oksidacija
Ozon ( $\text{O}_3$ )	sekundarni fotokemijski procesi, električno izbijanje	0...3 d	fotokemijski i katalizirani raspad u $\text{O}_2$
Halogeni spojevi	geotermički izvori, industrija	do stotinjak godina (freoni)	redukcija u anorganske halogenide
Ugljikovodici	naftna industrija, proizvodnja energije i transport, mikrobiološka razgradnja	<2 god.	oksidacija u $\text{CO}_2$ , vezanje na tlo, mikrobiološka ili fotokemijska razgradnja
Lebdeće čestice	električno izbijanje, industrija, izgaranje	nekoliko dana	sedimentacija, otapanje
Radioaktivne tvari	akcidenti, nuklearni pokusi, nuklearna postrojenja	nekoliko dana	sedimentacija, raspad

Za procjenu opasnosti od onečišćavanja nekom tvari, osim konkretnog štetnog djelovanja, važni su i količina, trajanje zadržavanja te okolnosti u vezi s transportom tvari. Za trajanje zadržavanja organskih spojeva u atmosferi važni su OH-radikali, koji, premda u postojanoj brojnoj koncentraciji od samo  $6 \cdot 10^5/\text{cm}^3$  (~10 ppt), zbog svoje velike reaktivnosti djeluju kao glavni čistači atmosfere.

Količina zagađivala koja se u određenom času nalazi u zraku samo je neznatan dio one koja se otpušta u atmosferu, jer osim izvora postoje i odvodi zagađivala. To su uglavnom spontane kemijske i fotokemijske pretvorbe, razgradnja u tlu ili vodi pomoću mikroorganizama te fizikalni procesi kao npr. otapanje ili taloženje, što ovisi o zagađivalu, te o mjestu i vremenu zagađivanja (tabl. 3). Za mehanizam uklanjanja zagađivala važne su još suha i mokra depozicija, koje se mogu mjeriti.

**Ugljični monoksid.** Ljudske djelatnosti pridonose ~10% ukupnoj količini ugljičnog monoksida, koji dolazi u atmosferu uglavnom kao rezultat nepotpunog izgaranja goriva (u prvom redu iz automobilskih motora). U prirodi se ugljični monoksid pojavljuje zajedno s metanom u močvarom i ostalim raspadnim plinovima. Nastaje i prilikom šumskih i stepskih požara, erupcije

vulkana te pri kemijskim reakcijama u višoj atmosferi. Kako se ugljični monoksid proizveden ljudskim djelatnostima otpušta u područjima gdje ljudi žive, u gradovima 95...98% CO potječe iz takvih izvora, a njegova koncentracija višestruko premašuje prosječne koncentracije u ostaloj prirodi.

**Ugljični dioksid.** To je bezbojan plin slaba mirisa; u udjelu od 0,03% prirodni je sastojak atmosfere, te ima bitnu ulogu u kruženju ugljika u prirodi. Nije reaktivan, ali je odgovoran za tzv. efekt staklenika. Otopljen u vodi ima svojstva slabe kiseline.

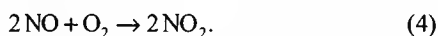
**Sumporni oksidi.** Premda su svi sumporni oksidi štetni za okoliš, u prvom se redu pritom misli na sumporni dioksid, SO<sub>2</sub>, a u manjoj mjeri na sumporni trioksid, SO<sub>3</sub>. U reakciji s ozonom, peroksidima, vodenom parom i nekim drugim spojevima u zraku sumporni dioksid prelazi u sumpornu kiselinu, jednoga od glavnih uzročnika kiselih kiša. Osim kisele depozicije, uključujući kisele kiše, sumporni dioksid smanjuje vidljivost stvaranjem sulfata. Premda se posljednjih godina zagađenje sumpornim oksidima smanjuje, s obzirom na količine koje se otpuštaju u zrak sumporni dioksid najopasnije je zagađivalo u većini zemalja svijeta. Još i danas ima područja gdje njegova koncentracija doseže razine u kojima on može biti akutna opasnost za zdravlje.

**Sumporovodik.** Bezbojni plin sumporovodik pojavljuje se u velikim koncentracijama u kanalizaciji i sličnim okruženjima.

**Dušični oksidi.** Pri procesima izgaranja u zraku, posebno kad je temperatura viša od 1000 °C, dio se dušika iz zraka oksidira u dušični monoksid:



Premda sam monoksid nije štetan jer se slabo topi u vodi i tkivima, važan je u zagađenju zraka jer lako prelazi oksidacijom u štetan dušični dioksid:



**Halogeni spojevi.** Neki halogeni spojevi kao fluorovodik i klorovodik, HF i HCl, nastaju pri metalurškim i drugim procesima. Za ljude, životinje i biljke posebno su štetni fluoridni spojevi, iako su prisutni u vrlo malim koncentracijama.

**Ugljikovodici.** Ti organski spojevi čine raznoliku skupinu zagađivala. Među njima su važni policiklički aromatski ugljikovodici zbog svoje kancerogenosti te općenito kao dio tzv. hlapljivih organskih spojeva. Oni ulaze u kemijske reakcije sa sumpornim i dušičnim oksidima i radikalima, posebno u reakcije vezane uz stvaranje ozona, dajući sekundarna zagađivala (sulfinske i sulfonske kiseline, organski nitriti i nitrati, epoksidi, alkoholi, peroksidi).

**Lebdeće čestice.** Lebdećom se česticom smatra čestica bilo koje tvari, osim čiste vode, koja u tekućem ili čvrstom stanju postoji u atmosferi pod normalnim uvjetima i koja je mikroskopske ili submikroskopske veličine, no veća od molekularnih izmjera. Takve čvrste čestice tvore prašinu (najčešće nakon lomljenja i rušenja stijena, te mljevenja, bušenja i brušenja materijala) i dim (npr. kao posljedica nepotpunog izgaranja). Čestice kapljevina koje sadrže štetne tvari ili služe kao njihovi nosači nalaze se u sumaglici ili magli (npr. kapljice vode obložene slojem ulja ili obratno), a nastaju kao popratne pojave tehnoloških operacija u procesa (v. *Pjene i aerosoli*, TE 10, str. 289).

**Radioaktivne tvari.** Prilikom pokusnih eksplozija nuklearnog oružja i nezgoda u nuklearnim postrojenjima u atmosferu se ispuštaju velike količine radioaktivnih tvari, koje se smatraju vrlo opasnim i štetnim zagađivalima (v. *Nuklearna energetska postrojenja*, TE 9, str. 426; v. *Nuklearna energija*, TE 9, str. 442). U zatvorenim se prostorima može zbog emisije plina radona iz nekih građevnih materijala ili iz tla povećati radioaktivnost; ako se takvi prostori ne prozračuju, može se znatno prekoračiti dopuštena koncentracija radioaktivnih tvari.

**Sekundarna zagađivala.** Sekundarnim se zagađivalima nazivaju štetne tvari koje nastaju kemijskim reakcijama u atmosferi. To mogu biti termičke ili fotokemijske reakcije u plinovitoj fazi te termičke reakcije u malim kapljicama tekućine.

Najvažnije je sekundarno zagađivalo ozon. Pravog izvora ozona zapravo i nema, jer je za nastanak ozona potrebno proizvesti kisikove atome. U stratosferi kisikovi atomi nastaju fotolizom kisika:



a u troposferi fotolizom dušičnog dioksida:



Ipak, udio ozona u nekim zagađenim područjima dostiže katkad i 0,5 ppm.

U urbanim se sredinama jasno razlikuju dva tipa zagađenja zraka. Prvi, stariji oblik zagađenja zraka tipičan je na niskim temperaturama i uz visoku koncentraciju sumpornih spojeva (SO<sub>2</sub> i sulfata), vlage i lebdećih čestica. Sumporni dioksid i lebdeće čestice potječu od ugljena i loživog ulja s velikim udjelom sumpora.

Kapljice sumporne kiseline kao sekundarnog zagađivala nadražuju pluća, a čestice čađe od izgaranja ugljena stvaraju nepropusni sloj na izloženim površinama. Takav tip zagađenja zraka naziva se *smog* (od engl. *smoke* i *fog*, dim i magla). Gradovi s tim karakterističnim tipom zagađenja obično su u području hladne klime, gdje su najveći izvori zagađenja proizvodnja električne energije i kućno grijanje (npr. London ranih 1950-ih godina).

Drugi se tip zagađenja zraka pojavio tek s raširenom upotrebom benzina kao motornoga goriva. Mada su automobilski ispušni plinovi bili shvaćeni kao potencijalna zagađivala zraka već 1915, njima se nije obraćalo mnogo pozornosti sve do 1945, kada se takvo zagađenje zraka u Los Angelesu prvi put pojavilo kao problem u urbanim područjima. Danas je taj problem prisutan širom svijeta u metropolama s velikim automobilskim prometom (izraziti su primjeri Tokio, Meksiko i Atena). Taj je tip zagađenja nazvan *fotomog* ili fotokemijski smog, iako zagađivala nisu ni dim ni magla, već reaktanti i proizvodi složenijeg niza reakcija koje se događaju pod utjecajem Sunčeva zračenja u atmosferi koja sadrži hlapljive organske spojeve i dušične okside. Ta primarna zagađivala brzo prelaze u sekundarna: ozon, organske nitrate, oksidirane ugljikovodike i tzv. fotokemijski aerosol. Fotokemijski je smog obično praćen visokim temperaturama, jakom insolacijom, niskom vlažnošću i sumaglicom, nadražuje oči i dišne putove te štetno djeluje na raslinstvo.

**Atmosferski aspekti zagađenja zraka.** Kad se zagađivala jednom nađu u zraku, ona se raspršuju u atmosferi, a istodobno uz transport vjetrovom i turbulentno miješanje zbivaju se i kemijske reakcije koje pretvaraju primarna zagađivala u sekundarna i traju od nekoliko sekundi do nekoliko tjedana. Glavna je zadaća meteorologije zagađenog zraka da predvidi raspršivanje zagađivala, što ovisi o fizikalnoj prirodi zagađivala (plin, čestice), brzini i smjeru vjetra, atmosferskoj stabilnosti, razini turbulencije, uvjetima emisije (brzina izlaska iz izvora, temperatura itd.), visini i konfiguraciji izvora (dimnjaci, autoceste, naftno polje i sl.).

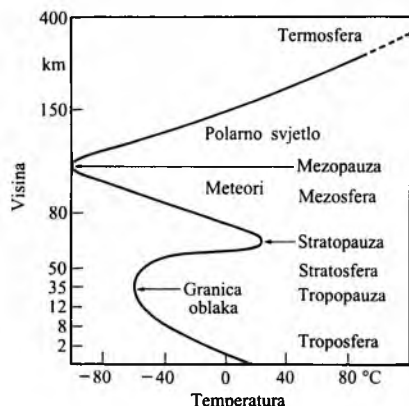
Meteorološke se pojave događaju na različito velikim područjima (tzv. meteorološke ljestvice gibanja), pa se stoga razlikuje makroljestvica, mezoljestvica i mikroljestvica.

Makroljestvica obuhvaća pojave koje se događaju na području od više tisuća kilometara kao što su polustalna područja visokog i niskog tlaka iznad oceana i kontinenta. Mezoljestvica obuhvaća pojave koje se događaju na području od stotinjak kilometara kao što su vjetrovi između kopna i mora ili planina i dolina te migracijske fronte visokog i niskog tlaka. Mikroljestvica obuhvaća pojave koje se događaju na području manjem od 10 km kao što su krivudanje i raspršivanje dima iz dimnjaka te složeni režim toka u zračnim vrtlozima oko velikih zgrada.

Opisane su pojave različitog trajanja. Mikrometeorološke pojave traju od nekoliko minuta do nekoliko sati, mezometeorološke pojave utječu na transport i raspršivanje zagađivala nekoliko sati do nekoliko dana, dok makrometeorološke pojave traju nekoliko dana do nekoliko tjedana.

Predviđanje transporta i raspršenja zagađivala zahtijeva poznavanje djelovanja vjetra i turbulencije na gibanje čestica u atmosferi. S obzirom na zagađenost zraka u urbanim sredinama, transport i raspršenje čestica događaju se u tzv. *planetarnom prizemnom sloju*, što je, grubo uzevši, najnižih 1000 m atmosfere. U tom sloju Zemljina površina utječe na strukturu vjetrova u atmosferi, jer se tu svladavaju tokovi visoke razine i nastaje trenje zraka o površinu. Pritom je važno predvidjeti promjenu brzine i smjera vjetra s promjenom visine kao funkciju neravnosti površine i temperaturnog profila.

Atmosferski temperaturni profil, tj. promjena temperature s promjenom visine (sl. 3) bitno utječe na strukturu vjetera i turbulenciju u najnižih 1000 m. U troposferi se temperatura smanjuje s povećanjem visine zbog smanjivanja tlaka. Idealni temperaturni profil prema kojem se ocjenjuju svi drugi profili jest onaj koji se opaža za dio suhog zraka koji se kreće uvis u hidrostatski stabilnoj atmosferi i polagano se širi prema nižem tlaku, bez dobitka ili gubitka topline. Ako takav profil postoji u atmosferi, dio je zraka na bilo kojoj visini u neutralnoj ravnoteži, što znači da nema tendenciju niti podizanja niti spuštavanja. Atmosfera je, međutim, rijetko kada u tako finoj ravnoteži; zagrijavanje površine i pojave na makroskali obično rezultiraju temperaturnim profilom različitim od opisanoga.



Sl. 3. Ovisnost temperature atmosfere o visini

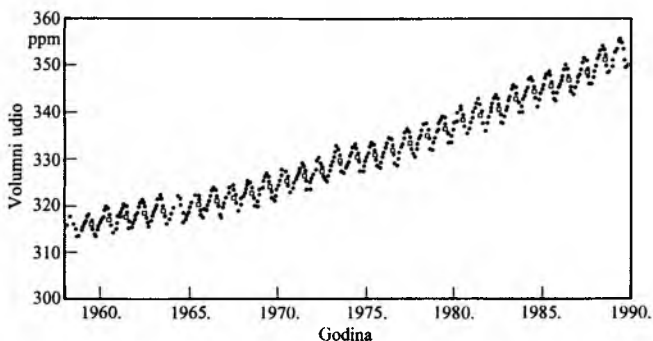
Ako se temperatura smanjuje s povećanjem visine brže nego što je u skladu s referentnim profilom, čestice su zraka na bilo kojoj visini nestabilne. To znači da će one, ako se premjeste uvis ili prema nižim visinama, nastaviti svoje gibanje u smjeru prema kojem su bile pomaknute. S druge strane, ako se temperatura smanjuje s povećanjem visine sporije nego što odgovara referentnom profilu (ili se čak povećava), dijelovi su zraka spriječeni u svom gibanju uvis ili prema površini i takva se situacija označuje kao stabilna. Uvjet stabilnosti atmosfere važan je pri određivanju brzine raspršivanja zagađivala.

Pojava od izravne važnosti u predviđanju raspršivanja zračnih zagađivala jest *turbulentna difuzija*. Tako se naziva opaženo raspršenje oblaka promatranih čestica u turbulentnom fluidu s brzinom nekoliko redova veličine većom od brzine molekularne difuzije. Raspršenje nije rezultat samo difuzijskih pojava na temelju molekularnih sudara već i brzih nepravilnih gibanja makroskopskih nakupina zraka (zvanih vrtlog) u turbulenciji. Stoga su ljestvice duljine u turbulentnim difuzijama mnogo veće u molekularnim difuzijama i neznatno, gotovo zanemarivo, pridonose raspršivanju zagađivala. Razina turbulencije u planetarnom prizemnom sloju raste s porastom brzine vjetera, neravnom površine i nestabilnošću atmosfere. Turbulencija stoga nastaje i djelovanjem mehaničkih sila (vezanjem i trenjem o površinu) i termičkih kretanja (tlak uvis). S obzirom na smjer rasprostiranja zagađivala razlikuje se konvekcija (vertikalno miješanje i širenje gibanjem uvis) i advekcija (horizontalno miješanje i širenje).

Suvremena atmosferska kemija poznaje pet gorućih problema u vezi s onečišćenjem zraka. To su: promjena klime zbog efekta staklenika, smanjenje ozonskog sloja, propadanje šuma, zakiseljivanje tla i vode te prisutnost otrovnih kemikalija. Dok su otrovne kemikalije (osim olova, što će se vjerojatno riješiti uklanjanjem tetraetilolova iz benzina) problem pretežno lokalnog i akutnog karaktera (Seveso, Bhopal, Černobil), propadanje šuma i zakiseljivanje tla i voda dugotrajni su problemi vezani uglavnom uz otpuštanje golemih količina sumpornih i dušičnih oksida u procesima izgaranja. Ipak, za njih sve postoji tehnički ostvarivo i relativno kratkoročno (10-50 godina) moguće rješenje (smanjenje emisije i povećanje sigurnosti postrojenja). Poseban su problem, međutim, promjena klime i ozonskog sloja, jer njihovi mehanizmi nisu potpuno poznati, a prema svim su znacima te promjene u velikom zamahu i njihove moguće posljedice naj-

ozbiljnije. Stoga je ublažavanje i zaustavljanje tih procesa zadaća cijelog svijeta, posebno znanosti i tehnologije.

*Efekt staklenika.* Već je dulje vrijeme poznato da se Zemljina površina postupno zagrijava i da takvo globalno zatopljanje prijeti nepredvidivim posljedicama zbog promjene klime i podizanja razine oceana. Zatopljanje nastaje zbog tzv. efekta staklenika. Jednako kao i staklo na stakleniku, koje propušta kratkovalne Sunčeve zrake, ali apsorbira infracrveno, toplinsko zračenje odbijeno od tla, pa toplina ostaje u stakleniku, ponaša se i Zemljina atmosfera. I ona propušta Sunčeve zrake, a apsorbira dio topline koja se reflektira od tla i usmjeruje ju natrag na Zemlju. Ulogu stakla ima u atmosferi ugljični dioksid i takav je efekt staklenika prirodni proces sve dok je koncentracija ugljičnog dioksida stalna i održava se njegovim kružnim tokom. Međutim, povećanjem koncentracije ugljičnog dioksida, koje je u prvom redu posljedica izgaranja goriva, a i masovnog uništavanja šuma (koje troše CO<sub>2</sub>), pojačava se efekt staklenika, pa nastaje zatopljanje. Gotovo polovicu ukupnog efekta staklenika treba pripisati porastu udjela ugljičnog dioksida, koji godišnje iznosi 0,3% (sl. 4). To ne začuđuje kad se zna da se svake godine u svijetu spali oko pet milijardi tona ugljika. Ako se udio ugljičnog dioksida udvostruči, predviđa se porast prosječne temperature Zemljine površine za 1,5-4,5 °C. Izgaranje ugljika vjerojatno ima za posljedicu i porast udjela metana, jer ugljični monoksid, koji također pritom nastaje, razara reaktivne hidroksilne radikale u atmosferi koji bi inače uklanjali metan, koji je za efekt staklenika najdjelotvorniji plin.

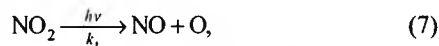


Sl. 4. Porast udjela ugljičnog dioksida u troposferi

Osim ugljičnog dioksida, takvo djelovanje pokazuju i neki drugi plinovi, kojima se koncentracija u troposferi, osim od izgaranja goriva, povećava i zbog poljoprivredne i industrijske djelatnosti. Ti su plinovi metan, dušični(I) oksid, klorfluoralkani i ozon, kojima se udio u troposferi godišnje redom povećava za 1%, 0,2%, ~8%, odnosno 1%.

Metan u troposferi potječe od djelovanja anaerobnih bakterija na biljnu tvar, od nepotpunog izgaranja, oslobađa se pri dobivanju ugljena i nafte i pri transportu prirodnog plina. Dušični(I) oksid nastaje izgaranjem biomase i kao posljedica gnojenja tla umjetnim dušičnim gnojivima. Klorfluoralkani (klorfluorugljici) poznati su pod trgovačkim nazivom freoni (v. *Fluor*, TE 5, str. 502), a upotrebljavaju se kao potisni plinovi za raspršivanje i kao rashladni medij u hladionicima.

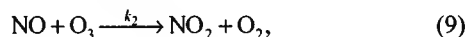
Preduvjet za nastajanje ozona u troposferi jest prisutnost dušičnog dioksida, NO<sub>2</sub>, na koji djeluje vidljivo Sunčevo zračenje i uzrokuje fotoraspad:



gdje je  $k_1$  konstanta brzine reakcije i funkcija insolacije. Nastali atom kisika reagira dalje s molekulom kisika uz posredovanje neke čestice (M) koja odnosi višak energije:



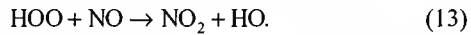
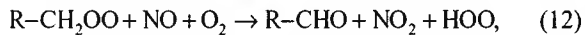
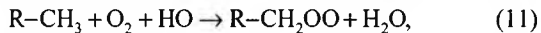
Kako se istodobno zbiva i reakcija



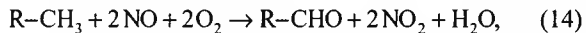
to su gornje reakcije međusobno povezane i rezultiraju stacionarnim stanjem karakterističnim za čistu atmosferu:

$$[O_3] = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{[NO_2]}{[NO]} \quad (10)$$

Međutim, ako su uz dušične okside prisutni i ugljikovodici, zbiva se niz reakcija uz posredovanje peroksidnih radikala:



Ukupna je reakcija



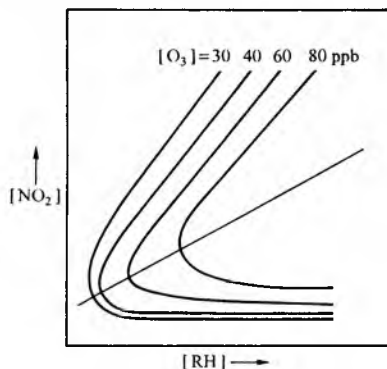
kojom se povećava količina dušičnog dioksida, a to povećava koncentraciju ozona. Potrebni hidroksilni radikali nastaju fotolizom ozona i reakcijom s vodom:



odnosno fotolizom aldehida i reakcijom s dušičnim monoksidom:



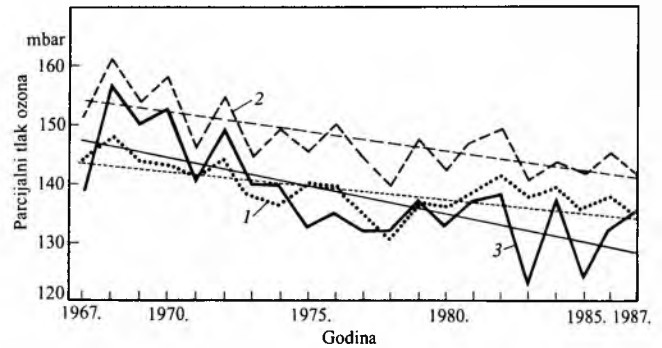
Na temelju navedenih reakcija može se zaključiti da se na koncentraciju ozona može djelovati promjenom koncentracije ugljikovodika ili dušičnog dioksida (sl. 5).



Sl. 5. Ovisnost koncentracije ozona ( $O_3$ ) o koncentracijama dušičnog dioksida ( $NO_2$ ) i ugljikovodika ( $RH$ )

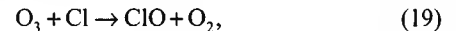
Koncentracije ozona veće od 100 ppb karakteristične su za fotosmog. Osim što smanjuju vidljivost, ozon i prateći spojevi (fotooksidansi, među kojima su posebno važni peroksiacetyl-nitrati, PAN) nadražuju sluznicu i svojim oksidacijskim djelovanjem izravno štete površinama prirodnih i tehničkih materijala. Posebno su na fotosmog osjetljive neke biljke pa se godišnje štete od smanjenog uroda usjeva u SAD računaju na milijardu dolara. Uvjeta za nastanak fotosmoga ima i u nas; mjerenja u Zagrebu, Rijeci, Splitu i drugdje pokazuju da se granica propisana normama Svjetske zdravstvene organizacije uvelike prekoračuje. Kako se fotosmog pojavljuje u ljetnim mjesecima (jaka insolacija) i uz visoko lokalno zagađenje (automobili i nečista industrija), on može postati zaprekom turizmu, kao što je to, npr., u Ateni, gradu sa 4 milijuna stanovnika i 50% grčke industrije.

**Smanjenje ozonskog sloja.** Ukupna se količina ozona u Zemljinoj atmosferi već dulje vrijeme smanjuje brzinom od ~1% godišnje (sl. 6). Zabrinjavajuće je što se taj gubitak zbiva u stratosferi, gdje je prisutnost ozona presudna za život na Zemlji, jer ozon apsorbira velik dio štetnog ultraljubičastog Sunčeva zračenja. Alarmanтно je što je posljednjih godina taj pad osobito



Sl. 6. Smanjivanje udjela ozona u atmosferi, na visini od 24 km (1), 22 km (2) i 20 km (3)

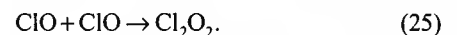
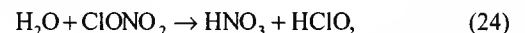
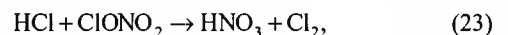
drastičan (>50%), i to u atmosferi nad Antarktikom, gdje se početkom ljeta velikom brzinom stvara tzv. *ozonska rupa*. Premda su mogući utjecaj na ozonski sloj predvidjeli F. S. Rowland i M. Molina još 1974, taj je drastični efekt iznenadio stručnjake, a osnovni mu je uzrok rastuća emisija u troposferi nerazgradivih klorfluorugljika, koji su izvor klornih radikala pogubnih za ozon u stratosferi. Naime, prema Rowlandovu i Molininu modelu tako veliki gubitak nije moguć, jer se lančana reakcija u kojoj svaki klorni radikal i oksiklorni radikal može razoriti ~ $10^5$  molekula ozona u stratosferi



prekida njihovim vezanjem za  $NO_2$  ili vodikov radikal (iz fotolize vodene pare ili metana):



Međutim, u atmosferi nad Antarktikom procesima na površinama ledenih kristalica stratosferskih oblaka pri temperaturi nižoj od  $-80^\circ C$  stvaraju se ponovno fotosjetljivi klorni spojevi i čvrsto se veže  $NO_2$  u obliku dušične kiseline:



Nakon prestanka antarktičke zime, Sunčevo zračenje oslobađa iz  $Cl_2$ ,  $HClO$  i  $Cl_2O_2$  na površini kristalica slobodne atome klor, a dušični oksidi koji ostaju vezani u dušičnoj kiselini ne mogu više zaustaviti lančano uništavanje ozona. Stoga se ozonski sloj u to doba razara velikom brzinom, ali srećom ipak najviše nad Antarktikom, gdje se postiže potrebna niska temperatura oblaka i zrak ostaje relativno izoliran od onog na drugoj geografskoj širini. Pritom je moguće da to neuobičajeno hlađenje stratosferskih oblaka nastaje zadržavanjem Zemljine topline u troposferi zbog efekta staklenika. Također se smatra da će povećani udio metana u zraku uzrokovati i veće stvaranje stratosferskih oblaka (reakcija s  $OH$ -radikalima), što je nova opasnost za ozonski sloj, jednako kao i katastrofične vulkanske erupcije u posljednje doba (Mt. St. Helens, Pinatubo). Sva ta nagađanja pokazuju da je poznavanje kemijskih procesa u atmosferi još vrlo manjkavo te se posljednjih godina ulažu goleme svote u koordinirana istraživanja na tom području.

**Posljedice zagađivanja.** Danas je očito da zagađeni zrak utječe na zdravlje ljudi i životinja, uništava raslinstvo i tlo, kvari materijale, djeluje na klimu, smanjuje vidljivost i Sunčevo zračenje, smanjuje proizvodnju, pridonosi sigurnosnim rizicima i općenito smanjuje kvalitetu života. Iako su neke od tih posljedica specifične i mjerljive, kao štete na raslinstvu i materijalima ili smanjena vidljivost, većina ih je teško mjerljiva, posebno utjecaj na zdravlje ljudi i životinja i smetnje u kvaliteti življenja.

**Učinci zagađivanja zraka na materijale.** Zagađivala zraka mogu utjecati na materijale prljanjem ili kemijskim razaranjem. Velika koncentracija lebdećih čestica, posebno kad sadrže sumpor i druge korozivne tvari, djeluje na boju, zidne konstrukcije, plastiku, električne kontakte i tekstil. Ozon je posebno djelotvoran u uništavanju gume.

**Učinci zagađivanja zraka na raslinstvo.** Zagađivala poznata kao fitooksidansi jesu sumporni dioksid, fluorovodik, ozon, peroksiacetil-nitrat (PAN, oksidacijski proizvod u fotokemijskom smogu) i etilen. Nešto su manje žestoki klor, klorovodik, amonijak i živina para. Plinovita zagađivala ulaze u biljku uz zrak tijekom njezina normalnog disanja. Našavši se u listu, zagađivala uništavaju klorofil i ometaju fotosintezu, a šteta se može očitovati od zastoja u rastu do uginuća. Simptomi štetnosti često su karakteristični za pojedino zagađivalo (tabl. 4).

Tablica 4  
DJELOVANJE ZAGAĐIVALA ZRAKA NA RASLINSTVO

Zagađivalo	Udio u zraku ppm	Neprekidna izloženost	Simptom
Ozon	0,03	4 sata	mrlje, izbjeljivanje, blijede točkice, ugušenje rasta, vršci iglica crnogorice postaju smeđi i uginu
Sumporni dioksid	0,03	8 sati	blijede mrlje, izbjeljivanje površine između žila listova, kloroza, ugušenje rasta, smanjenje prirodne
Peroksiacetil-nitrat (PAN)	0,01	6 sati	srebrnkasto ili brončano opakljenje na donjoj površini lista
Fluorovodik	0,0001	5 tjedana	spaljeni vrhovi i rubovi, kloroza, kržljanje listova i naglo otpadanje, niži prirod
Klor	0,10	2 sata	izbjeljivanje između žila, naglo otpadanje vršaka i listova
Etilen	0,05	6 sati	uvenuće, nepravilnost listova, opadanje cvjetova, nemogućnost otvaranja cvijeta

**Učinci zagađivanja zraka na čovjeka.** Pojedina zagađivala ulaze u tijelo kroz dišni sustav, ali sva ne prodiru do iste dubine, pa se zaustavljaju na različitim mjestima. O dubini prodora i o njihovoj koncentraciji ovise i tegobe koje ona u ljudi uzrokuju (tabl. 5). Čestice promjera manjeg od nekoliko mikrometara prolaze kroz gornji dišni sustav. One veće (~1 µm) talože se na bronhijalne stijenke neposredno iza grananja bronhijalnog stabla. Vrlo male čestice (manje od 0,1 µm) podliježu snažnom Brownovu

gibanju, pa će s velikom vjerojatnošću udariti u bronhijalne stijenke. Međutim, čestice veličine 0,1...1 µm prevelike su za Brownovo gibanje, a premale da se uhvate u gornjem dijelu pluća, pa stoga mogu prodrijeti duboko u pluća.

O topljivosti plinovitih zagađivala ovisi koji se njihov dio otapa u gornjem dišnom sustavu, a koji ulazi dublje, pa i do krajnjih zračnih plućnih vrećica. Sumporni dioksid je vrlo topljiv i rano se apsorbira; s vodom stvara sumporastu kiselinu koja uzrokuje otekline i stoga otpor protoku zraka te potiče izlučivanje sluzi. Jednako djeluje i formaldehid, klorovodik, fluorovodik i amonijak. S druge strane, ugljični monoksid, dušični dioksid i ozon slabije su topljivi i mogu prodrijeti duboko u pluća, sve do zračnih vrećica. Tako dušični dioksid i ozon uzrokuju plućni edem, koji koči prijenos plinova u krv. Ugljični monoksid je otrovan jer se s hemoglobinom spaja 200 puta bolje od kisika te blokira prijenos kisika u organizam. Ugljični dioksid nema izravno djelovanje na ljudsko zdravlje, osim u prekomjernim koncentracijama, kada zbog pomanjkanja kisika nastaje gušenje. Sumporovodik djeluje na živčana vlakna tako što smanjuje njihovu sposobnost vođenja podražaja, a otrovan je jer uzrokuje paralizu centra za disanje u mozgu. Obično je istodobno prisutno nekoliko zagađivala, a opažene su posljedice rezultat njihova kombiniranog djelovanja, koje tada može biti i mnogo štetnije. Tako se, npr., sumporni dioksid može adsorbirati na površinu vrlo malih lebdećih čestica i unijeti duboko u pluća.

**Mjere za sprečavanje zagađivanja zraka.** Postoji niz preporuka, uputa i tehničkih rješenja kojima se nastoji spriječiti ili smanjiti zagađivanje zraka. Neke su od njih sljedeće: a) promjena načina života u smislu manjeg trošenja energije ili uporabe alternativnih izvora energije koji manje zagađuju zrak; b) smanjenje opsega proizvodnje, ograničavanje prostora koji je potrebno grijati ili hladiti; c) čišćenje goriva, tj. uklanjanje tvari (npr. sumpora) koje bi izgaranjem stvarale zagađivala; d) hvatanje zagađivala, uključujući sprečavanje izlaska plinova iz spremnika, taloženje i vezanje (pomoću ciklona, filtera, precipitatora i ispiralica) te katalitičku pretvorbu plinova u automobilima; e) izravno uklanjanje zagađivala iz zraka, što je praktički moguće samo u zatvorenim prostorima.

**Zagađenje zraka u zatvorenim prostorijama.** Posljednjih se godina sve više pozornosti poklanja kvaliteti zraka u zatvorenim prostorijama u kojima ljudi žive, borave i rade. Zagađivala u zatvorenim prostorijama potječu iz različitih izvora (tabl. 6), a mogu biti kemijske, fizikalne i biološke prirode (sastojci duhanskog dima, formaldehid, azbest, radioaktivni plin radon, bakterije, smjese organskih para i plinova, te lebdećih čestica). Njihove su koncentracije redovito veće nego na otvorenom prostoru. Kao simptomi štetnog djelovanja navode se nadraživanje, smanjenje dišne funkcije, neurološki simptomi, imunološke reakcije,

Tablica 5  
DJELOVANJE ZAGAĐENOG ZRAKA NA ZDRAVLJE

Ocjena zraka	Koncentracija zagađivala					Opće djelovanje na zdravlje	Mjere opreza
	Ugljični dioksid mg/m <sup>3</sup> , 8 h	Sumporni dioksid µg/m <sup>3</sup> , 24 h	Dušični dioksid µg/m <sup>3</sup> , 1 h	Ozon µg/m <sup>3</sup> , 1 h	Lebdeće čestice µg/m <sup>3</sup> , 24 h		
Opasan	57,5	2 620	3 750	1 200	1 000	akutno oboljenje	
Vrlo štetan	46,0	2 100	3 000	1 000	875	ranija smrt bolesnika i starijih osoba; smanjena normalna aktivnost zdravih osoba	sve osobe trebaju ostati u prostorijama sa zatvorenim prozorima i vratima, a tjelesnu aktivnost smanjiti na minimum
Štetan	34,0	1 600	2 260	800	625	raniji početak određenih bolesti uz izraženije simptome; smanjena sposobnost tjelesne aktivnosti u zdravih osoba	starije i bolesne osobe trebaju ostati u prostorijama i izbjegavati tjelesne napore; ostalo pučanstvo treba izbjegavati vanjske aktivnosti
Vrlo nezdrav	17,0	800	1 130	400	375	izraženiji simptomi i smanjena sposobnost tjelesne aktivnosti osoba sa srčanim i plućnim bolestima; rašireni simptomi tih bolesti u zdravom pučanstvu	starije osobe i osobe sa srčanim i plućnim bolestima trebaju ostati u prostorijama i smanjiti tjelesne aktivnosti
Nezdrav	10,0	365	-	160	260		osobe sa srčanim ili dišnim smetnjama trebaju smanjiti tjelesne napore i vanjske aktivnosti
Osrednji	5,0	80	-	80	75		
Dobar	koncentracija reda veličine atmosferske pozadine						



dišne infekcije i porast osjetljivosti na infekcije zbog djelovanja kemikalija.

Tablica 6

## IZVORI ZAGAĐIVANJA ZRAKA U ZATVORENIM PROSTORIJAMA

Zagađivalo	Izvori zagađivanja
Dušični oksid	izgaranje, pušenje
Kiseli plinovi i aerosoli koji sadrže dušik i sumpor	izgaranje, pušenje
Ugljični monoksid	izgaranje, pušenje
Formaldehid i viši aldehidi	lakovi, boje, pušenje, izolacijski materijali
Hlapljivi organski spojevi	građevinski materijali, tepisi, adhezivi, sredstva za pranje i čišćenje, lakovi, boje, pesticidi
Radon	tlo, građevinski materijali
Slabo hlapljivi organski spojevi	pesticidi, ftalati
Lebdeće čestice	ftalati, masne kiseline, silikoni, pušenje

**Mjerenje koncentracije glavnih zagađivala.** Kvantitativno određivanje zagađivala u zraku nije jednostavno zbog malog udjela tvari koja se nalazi u uzorku (zraku) i zbog složene kalibracije, jer je katkad praktički nemoguće pripremiti stabilan uzorak zraka s određenom i vrlo malom koncentracijom zagađivala kakva se susreće u prirodi. Zbog toga se zagađivala kao mikrokonstituenti prvo prikupljaju (koncentriraju), a zatim se intermitentno ili izravno analiziraju primjenom različitih instrumentalnih tehnika.

Zagađivala se prikupljaju izleđivanjem (pomoću ukapljenog zraka ili suhog leda), adsorpcijom u koloni, filtriranjem ili otapanjem u otopinama reagensa (ispiralice, mokri postupci). Ti postupci zahtijevaju točno određivanje obujma zraka iz kojeg je zagađivalo prikupljeno, stabilnost prikupljenog uzorka i pouzdanu metodu za njegovu analizu, tj. takvu koja se može dobro kalibrirati i reproducirati.

Intermitentne instrumentalne tehnike naizmjenice mjere neki parametar zagađenog zraka i uspoređuju ga s vrijednošću za čisti zrak, a izravne tehnike određuju odgovor stupca, volumena ili

struje zraka na određenu pobudu (apsorpcija, emisija, reakcija). Osim instrumentalnih tehnika za određivanje apsorpcije (kolorimetrija, spektrofotometrija, atomna apsorpcijska spektrometrija), mnogo se rabe i tehnike za mjerenje emisije uz prikladnu pobudu kao što su fluorescencija, plazmena emisijska spektroskopija (ICP), neutronska aktivacija i kemiluminescencija. Važne su i kromatografske tehnike, zatim polarografija, voltometrija, potencimetrija, konduktometrija, difrakcija rendgenskih zraka, mjerenje raspršenja (npr. Ramanova nefelometrija), spektrometrija masa (posebno pri određivanju stabilnih izotopa i složenih organskih spojeva) i fotoelektronska spektroskopija (ESCA, za analizu površine čestica). Veliku su primjenu u nizu tehnika našli laseri kao izvori snažnog pulsirajućeg i koherentnog zračenja, dok se za analizu radioaktivnih zagađivala primjenjuju prikladni detektori i brojači.

Za kalibraciju je važno da prikupljanje tvari koja se određuje iz velikih količina zraka bude kvantitativno. Ako se tvar određuje mjerenjem kojeg fizikalnog parametra velikog sloja zraka, parametar se mora mijenjati linearno s razrjeđenjem. Osim pripreve relativno stabilne smjese čistog zraka (ili dušika) i zagađivala u čeličnim bocama, koja se može razrjeđivati u poželjnom omjeru, za kalibraciju se primjenjuju i propusne cjevčice s određenim tvarima. Cjevčice se zagrijavaju i preko njih se vodi čisti zrak. Otpuštanje tvari iz cjevčice funkcija je temperature, a količina otpuštena kroz dulje vrijeme određuje se vaganjem.

Među metodama za analizu zagađivala najviše ih je razrađeno za sumporne spojeve, anorganske spojeve dušika i fotooksidanse. U posljednje se doba velika pozornost posvećuje halogenim spojevima zbog njihova djelovanja na ozonski sloj.

LIT.: B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts, Jr., Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques. John Wiley – Interscience Publication, New York 1986. – I. M. Campbell, Energy and the Atmosphere. A Physical-Chemical Approach. John Wiley and Sons, New York 1986. – C. E. Kupehella, M. C. Hyland, Environmental Science. Allyn and Bacon, Boston 1986. – J. P. Lodge, Jr. (Ed.), Methods of Air Sampling and Analysis. Lewis Publishers, Chelsea 1989. – D. Tuhatar, Zagađenje zraka i vode. Svjetlost, Sarajevo 1990. – W. Tucker, B. P. Leaderer, L. Molhave, W. S. Cain (Eds.), Sources of Air Contaminants. The New York Academy of Science, New York 1992.

T. Cvitaš J. Jeftić L. Klasinc