Kisele kiše

Rogić, Stjepan

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Forestry / Sveučilište u Zagrebu, Šumarski fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:108:518855

Rights / Prava: Attribution 4.0 International/Imenovanje 4.0 međunarodna

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

University of Zagreb Faculty of Forestry and Wood Technology

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
ŠUMARSKI FAKULTET
ŠUMARSKI ODSJEK

PREDDIPLOMSKI STUDIJ
ŠUMARSTVO

STJEPAN ROGIĆ

KISELE KIŠE

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2017.

PODACI O ZAVRŠNOM RADU

Zavod:	Zavod za ekologiju i uzgajanje šuma
Predmet:	Kemija s biokemijom
Mentor:	Doc.dr.sc. Vibor Roje
Student:	Stjepan Rogić
JMBAG:	0068214312
Akad. godina:	2017/2018.
Mjesto, datum obrane:	Zagreb, 21. rujan 2018.
Sadržaj rada:	Slika: 9 Tablica: 1 Navoda literature: 18
Sažetak:	U ovom radu dana je rasprava o kiselim kišama koje danas uvelike ovise o političkim stajalištima velikih i snažnih ekonomija koje bi se trebale odreći neprestanog rasta industrije koja uzrokuje ispuštanje opasnih plinova u atmosferu. Zabrinutost je prvenstveno oko povećanja kiselosti u okolišu za što su kisele kiše primarni uzrok. Najvažniji plinovi koji sudjeluju u stvaranju kiselih kiša su sumporov dioksid i dušikovi oksidi. Njihovim ispuštanjem u atmosferu i stvaranjem kemijskih reakcija za rezultat imaju nastajanje kiselih kiša. Centar rasprave treba biti oko utjecaja kiselosti nakon dolaska u tlo, vegetaciju i rijeke, zatim njihov utjecaj na okoliš i mogućnosti suzbijanja i osvješćivanja ljudi diljem svijeta na sve veći problem kiselih kiša za čovjeka i ekosustav u kojem živimo.

	IZJAVA **O IZVORNOSTI RADA**	**OB ŠF 05 07**
		Revizija: 1
		Datum: 28.6.2017.

„Izjavljujem da je moj *završni rad* izvorni rezultat mojega rada te da se u izradi istoga nisam *koristio* drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni“.



Stjepan Rogić

U Zagrebu 21. rujna 2018.

SADRŽAJ

1. UVOD 1
1.1. Štete od kiselih kiša 1
1.2. Problemi kiselih kiša 2
2. KEMIJA KISELIH KIŠA 3
2.1. Kiselost i pH ljestvica 3
2.2. Izvori dušikovih i sumporovih oksida 5
2.3. Sumpor 6
2.4. Dušik 7
2.5. Posljedica onečišćenja kiselim kišama 7
2.6. Rasprostiranje čestica u atmosferu 8
2.7. Nastajanje kiselih kiša 9
2.8. Reakcije u atmosferi i dolazak u tlo 10
2.9. Zagađenje okoliša 12
2.10. Promjene u okolišu 13
2.11. Taloženje u tlu 14
2.12. Utjecaj na šume 16
2.13. Oštećenje šuma u hrvatskoj 17
2.14. Utjecaj i oštećivanje vapnenca, mramora, metala i betona 18
2.16. Štetnost za čovjeka 21
3. MOGUĆNOSTI SUZBIJANJA 22
3.1. Utjecaj čovjeka 22
3.2. Posljedice utjecaja na čovjeka 23
4. ZAKLJUČAK 25
5. LITERATURA 27

1. UVOD

Razvoj civilizacije, industrije i čovjekov utjecaj na okolinu tijekom vremena doveo je do različitih promjena u prirodi. Razvoj industrije doveo je do povećanja koncentracije različitih plinova u atmosferi kao što su dušikovi i sumporovi oksidi. Ovi plinovi kemijski reagiraju s vodom iz atmosfere. U nekim područjima dolazi do stvaranja dušikovih oksida, u drugima sumpornih oksida, koji nastaju izgaranjem ugljena i naftnih derivata primjerice u termoelektranama, automobilskim motorima te u postrojenjima za dobivanje i pročišćavanje kovina, a s vodenom parom iz zraka stvaraju dušičnu, odnosno sumporastu i sumpornu kiselinu. U procesima sagorijevanja u industriji i sagorijevanju ispušnih plinova u prometu i dalje nastaju plinovi kao što su sumporov dioksid i dušikovi oksidi koji tim putem dospijevaju u okolinu. U prirodi dolazi do vezivanja tih spojeva dušika i sumpora s kapljicama kiše. Smatra se da na taj način nastaju kisele kiše. Normalna pH-vrijednost kiše je otprilike oko 5,5 dok pH-vrijednost kisele kiše iznosi u prosjeku 4 do 4,5. To otprilike odgovara 40 puta većoj koncentraciji kiseline u odnosu na neopterećenu kišnicu. Glavnu odgovornost za opterećenja uzrokovana kiselim kišama snose termoelektrane, dim iz kućanstva i ispušni plinovi u prometu.

1.1. Štete od kiselih kiša

Štete nastale djelovanjem kiselih kiša obično nastaju sasvim daleko od stvarnih štetnih izvora. Promjena kiselosti kiše utječe na promjenu pH-vrijednosti u tlu, a to zatim dovodi do promjene u živim organizmima, što može dovesti do izumiranja riba ili bilja u područjima koja nisu u industrijskim zonama, ali na ta područja pada kisela kiša. Kada kisela kiša dođe u tlo dolazi do kemijskih reakcija pri čemu se oslobađaju teški metali. Tako nastali teški metali mogu kroz tlo dospjeti u izvore pitke vode, što za posljedicu ima utjecaj na ljude i sve žive organizme koji će koristiti vodu sa tog izvora. Istraživanja pokazuju da sumporna i dušična kiselina snose najveću odgovornost za kiselost kiše. Pri procesima sagorijevanja nastaju sumporov dioksid, dušikovi oksidi i drugi plinovi koji uzrokuju nastajanje kiselina. Takvi slobodni oksidi nemetala u vlažnoj atmosferi (s vodenom parom) prelaze u sumpornu i dušičnu kiselinu. Ove tvari se otopljene nalaze u zraku tako da onda na zemlju padaju s padalinama. Budući da proizvodi sagorijevanja nastaju u povećanoj količini u gradovima i industrijskim zonama, i pH-vrijednost kiša je većinom tamo niža nego na selu.

1.2. Problemi kiselih kiša

Kisele kiše postaju jedan od najvažnijih problema u onečišćenju okoliša. O kiselim kišama govorilo se osamdesetih godina prošlog stoljeća kada su se u okolišu naglo počele primjećivati posljedice utjecaja kiselih kiša na biljni svijet. Velika područja šuma s mrtvim stablima bila su često prikazivana kako bi se javnost upozorila na problem. Rješenje ružnih slika okoliša koji je mrtav našlo se u raščišćavanju takvih područja, mrtva stabla su posječena tereni su očišćeni te su ponovno pošumljavani. Time se nije riješio uzrok problema koji je doveo do odumiranja stabala, biljaka pa i nekih životinja. Danas se smatra kako se u atmosferu ispušta trećina manje sumpornih oksida nego osamdesetih godina prošlog stoljeća, ali se u području Azije ta koncentracija povećala za više nego dvostruko. Općenito se zna da su još štetniji dušikovi oksidi koji u atmosferu dospijevaju putem ispušnih plinova iz motornih vozila. Kako se svjetski promet motornim vozilima povećava tako se povećava i koncentracija dušikovih oksida na svim kontinentima. Povećanje kiselosti u okolišu može biti u dva oblika: suhom i vlažnom. Suho taloženje čini gotovo polovinu taloženja na zemlji i odnosi se na kisele plinove i čestice u zraku koje vjetar raznosi na sav okoliš. Taj suhi talog najčešće ispire kiša i on završava u tlu ili vodi pri čemu dolazi do povećanja kiselosti u tim tlima i vodama. Može se reći da se termin „kisela kiša“ odnosi i na maglu, rosu i snijeg, pa bi bilo ispravnije koristiti naziv „kisela padalina“.

1.3. Rješavanje problema kiselih kiša

Rasprava o kiselim kišama danas uvelike ovisi o političkim stajalištima velikih i snažnih ekonomija koje bi se trebale odreći neprestanog rasta industrije koja uzrokuje ispuštanje opasnih plinova u atmosferu. Međutim, bit će izrazito teško nagovoriti političare i velike ekonomije da limitiraju širenje upotrebe elektrana, tvornica, motornih vozila zbog sveopćeg dobra. Nepoznavanje problema u potpunosti dovodi i do polarizacije društva pri čemu se stvaraju dva potpuno suprotna stajališta. Prvo je stajalište koje zagovara provedbu potpune znanstvene analize koja bi dovela do razumijevanja procesa koji su vezani za kisele kiše i zagađenje okoliša prije poduzimanja bilo kakvih akcija, dok je drugo stajalište da bez obzira što postoje adekvatni ali ne savršeni dokazi koji povezuju uzroke i posljedice kiselih kiša, emisija štetnih plinova (prvenstveno od elektrana i prijevoza) treba biti smanjena bez dodatnog odlaganja. Najveći problem je oko utjecaja kiselosti nakon dolaska u tlo, vegetaciju i rijeke, a zabrinutost je prvenstveno oko povećanja kiselosti u okolišu za što su kisele kiše primarni uzrok. Nastojanja vlada različitih zemalja svijeta o očuvanju okoliša iznesena kroz Pariški sporazum prvenstveno se odnose na ograničenje globalnog

zatopljenja na razini znatno manjoj od 2 °C. Kako bi se to postiglo potrebno je u svijetu smanjiti i emisiju stakleničkih plinova, upotrebe motornih vozila na fosilna goriva, ograničiti „prljavu“ industriju kao i ostalih onečišćivača okoliša koji između ostalog emitiraju i dušikove, sumporove i ugljikove okside. Samim time došlo bi i do smanjenja tih čestica u atmosferi pa bi rezultat bio i smanjenje kiselih kiša i njihovog utjecaja na okoliš. Trenutno se iz Pariškog sporazuma povukao SAD kao jedan od najvećih zagađivača okoliša, što ne ostavlja prostor za veliku nadu da će se stvarno okoliš staviti u prvi plan čovječanstva kako bi ga sačuvali za generacije koje tek dolaze. *Greenpeace* je ekološka organizacija koja se bori protiv zagađenja Zemlje i Zemljine atmosfere i djeluje u četrdeset i jednoj zemlji svijeta. U Sjevenoj Dakoti (*Mount Rushmore*) organizirali su prosvjed kako bi ukazali na manjak zakona u SAD-u koje se odnose na industriju i stvaranje kiselih kiša 1987. godine, kao i još davne 1916. godine u ruskom industrijskom gradu Norilsku, a njihova upozorenja o kiselim kišama traju i danas. Norilsk, koji je drugi najveći grad unutar arktičkog kruga u zoni vječnog leda, najzagađeniji je ruski grad s razvijenom metaloprerađivačkom industrijom (talionice rude bogate niklom) koje su odgovorne za onečišćenje cijelog područja prvenstveno smogom i kiselim kišama (Acid rain, 1983).

Čuvajmo Zemlju i prirodu na njoj, jer ih nismo naslijedili od svojih djedova i očeva, nego smo ih posudili od svojih potomaka. (Poglavica Bik Koji Sjedi)

2. KEMIJA KISELIH KIŠA

2.1. Kiselost i pH ljestvica

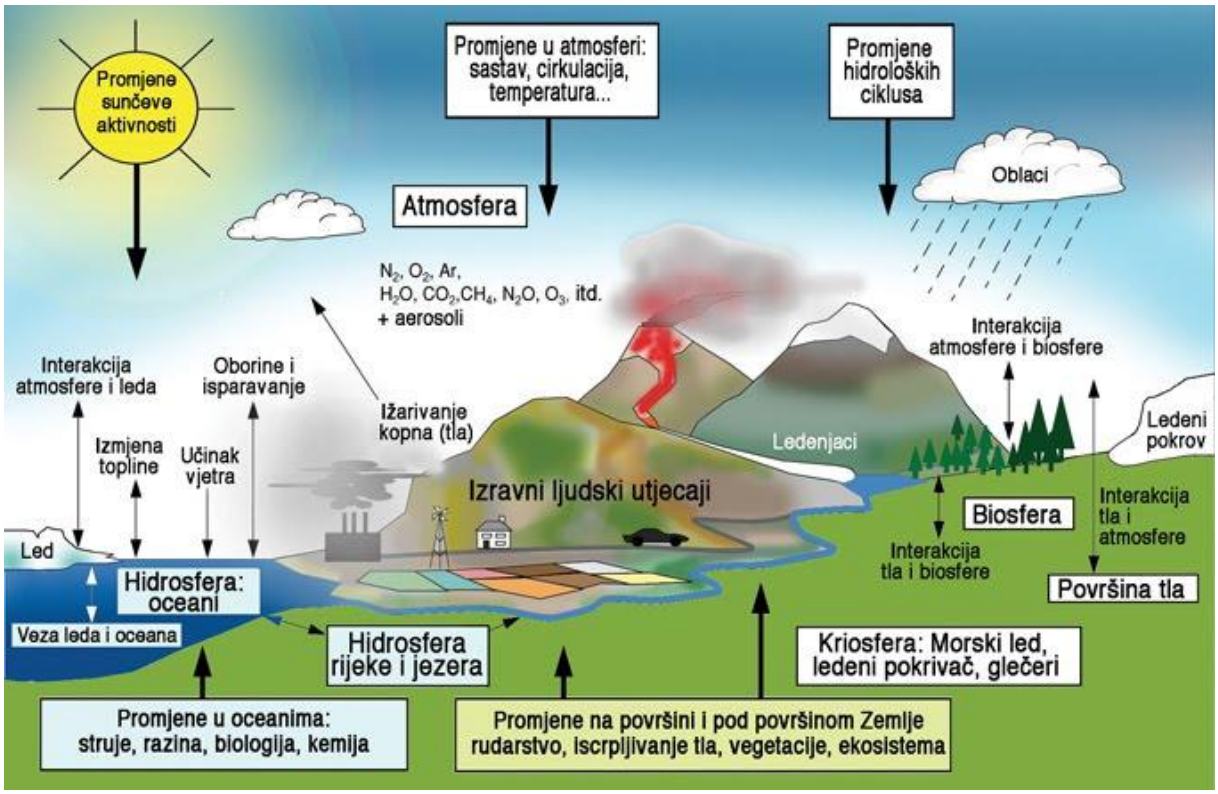
Kiselost se okvirno može definirati kao broj prisutnih oksonijevih (vodikovih) iona u otopini. Općenito mišljenje je kako su kiseline tekućine, no točnije je reći da su to smjese iona koji mogu biti prisutnih u otopini. Tako npr. otopina sumporne kiseline ili dušične kiseline sadržava oksonijeve ione i ione sulfata ili nitrata. Ljestvica pH ima raspon od 0 do 14,0 pri čemu je 7,0 neutralno, sve što je manje od 7,0 su kisele otopine a sve što je više od 7,0 su bazične vodene otopine (slika 1). Sve veći broj znanstvenika radije koristi određivanje koncentracije vodikovih iona u otopini pomoću logaritamskih pH-ljestvica, koje daju točnije podatke o jačini kiselosti neke otopine. Takav način mjerenja može

odrediti vrlo male razlike u koncentraciji vodikovih iona. Relativno mala razlika u pH vrijednosti predstavlja veliku razliku u kiselosti.



Slika 1. pH ljestvica
(Izvor: http://alternativa-za-vas.com/index.php/clanak/article/alkalna-prehrana)

Potpuno čista (deionizirana voda) ima pH 7,0. Voda u okolišu cirkulira i dolazi u doticaj s ostalim kemijskim elementima iz okoliša, od kojih su neki u okolišu prisutni uslijed prirodnih procesa biološkim ili geološkim, dok su drugi ondje dospjeli kao produkt ljudskog djelovanja. Kruženjem vode u prirodi dolazi ujedno i do njezinog onečišćenja pri čemu voda može postati kiselija ili bazičnija. Zbog takve međusobne reakcije kemijskih elemenata s vodom, u procesu kruženja vode u prirodi, kišnica nikad nije potpuno čista i nema pH vrijednost 7,0. Vrste onečišćenja različite su od mjesta do mjesta pri čemu amonijak, kalcij i magnezij u reakciji s vodom povećavaju bazičnost medija, dok sumporov dioksid i dušikovi oksidi daju kiselost. Smatra se kako najveći dio različitih kemijskih onečišćivača u sastavu kiselih kiša dolazi od različitih tvornica kao produkti u procesima proizvodnje u velikim gradovima, industrijskim kompleksima, elektranama, što je ujedno glavna tema na raspravama o kiselim kišama. Normalna kiselost u kišnici posve je prirodnog porijekla i nastaje kao posljedica blage otopine ugljične kiseline, koja nastaje iz ugljičnog dioksida normalno prisutnog u atmosferi, ili sumporne kiseline koja može nastati kao posljedica ispuštanja sumpornog dioksida iz aktivnih vulkana (Park, 1987a). Na slici 2 shematski je prikazano kruženje tvari u prirodi.



Slika2. Kruženje kemijskih elemenata u prirodi
(http://os-veliko-trojstvo.skole.hr/energija_i_okoli_/kisele_ki_e)

2.2. Izvori dušikovih i sumporovih oksida

Nedavna mjerenja pokazuju kako kiša i snijeg s pH-vrijednošću 4,3 ili niže, redovito padaju u područjima s visoko razvijenom industrijom sjeverne Zemljine polutke, prvenstveno u sjevernoj Americi, zapadnoj i sjevernoj Europi. Nije točno poznato kolika je količina sumporovih i dušikovih oksida u Zemljinoj atmosferi i koliki je udio u ukupnoj količini nastao kao posljedica ljudskog utjecaja, međutim procjene prikazuju okvirne podatke za odnose između prirodnih izvora sumporovih i dušikovih oksida i izvora koji su posljedica ljudskog utjecaja (tablica 1.).

Tablica 1. Procijenjena emisija sumpornih i dušikovih oksida (milijun tona po godini) (Izvor: Scriven, 1985)

IZVOR	SUMPOROV DIOKSID			DUŠIKOVI OKSIDI
	Sjeverna polutka	**Južna polutka**	**Ukupno**	
PRIRODNI				
Biološki	54	44	98	10
- oceani	(22)	(28)	(50)	
- zemlja	(32)	(16)	(48)	
Ne biološki	22	27	49	10
- vulkani	(3)	(2)	(5)	
- morski aerosol	(19)	(25)	(44)	
Ukupno - prirodni	76	71	147	20
ANTROPOGENI				
Fosilna goriva	98	6	104	20
Izgaranje biomase	-----	-----	-----	10
Ukupno – antrop.	98	6	104	30
UKUPNO	174	77	251	50

2.3. Sumpor

Sumpor je normalno prisutan u okolišu te postoje tri glavna prirodna izvora. Najveći dio dolazi iz mora i oceana, dok mali dio dolazi u atmosferu kao posljedica vulkanske aktivnosti i prirodnih procesa razgradnje organske materije u prirodi. Teško je točno izračunati koliko sumpora iz prirodnih izvora je prisutno u prirodi, jer su glavni izvori prirodnog sumpora vrlo rašireni (oceani, mora). Procjenjuje se kako se vrijednosti kreću između 78 i 284 milijuna tona na godinu. S druge strane, izvori nastali ljudskim djelovanjem također su globalno rasprostranjeni što otežava točno utvrđivanje emisije iz tih izvora. Procjene su oko 75 i 100 milijuna tona sumporovog dioksida na godinu. Iz navedenog možemo zaključiti kako na globalnoj razini količina sumporovog dioksida iz prirodnih izvora i onoga nastalog ljudskim djelovanjem su podjednaki. Postoje također i tri glavna izvora sumporovog dioksida kao posljedice ljudskog djelovanja. Ti izvori su izgaranje ugljena (tvornice i domaćinstva) i izgaranje naftnih derivata (industrija, domaćinstva, elektrane). Procjenjuje se da se oko tri četvrtine emisije sumpora u zemljama EU odnosi na izgaranje fosilnih goriva u industriji, motornim vozilima i elektranama. Treći izvor smatra se metaloprerađivačka industrija (talionice željeza, cinka, bakra i ostalih metala) i industrija nafte. Sumporov dioksid se smatra glavnim sastojkom kiselih kiša, iako se zna da dušikovi oksidi mogu izazvati znatno veće štete u okolišu. Kako je rečeno, glavni izvor sumporovog dioksida su fosilna goriva koja u sebi sadrže vodik, ugljik, sumpor i

dušik. Iako nastala prirodnim putem fosilna goriva svojim sagorijevanjem u okoliš ispuštaju čestice koje štetno djeluju na okoliš. Fosilna goriva sadrže sumpor, ali koncentracija i oblik se razlikuju ovisno o tipu goriva (Park, 1987b).

2.4. Dušik

Kvantitativno je emisija dušikovih oksida manje istražena. Smatra se da se emisija dušikovih oksida iz prirodnih izvora kreće u količini od 20 do 90 milijuna tona na godinu, a kao i kod sumporovih oksida i ovdje je vrlo teško razdvojiti prirodne izvore od onih nastalih ljudskim djelovanjem. Najveći prirodni izvori su vulkanska aktivnost, munje i biološki procesi (mikrobiološka aktivnost), dok su izvori nastali ljudskim djelovanjem prvenstveno u radu elektrana, ispušnih plinova motora sa unutarnjim izgaranjem i kemijske industrije. Sagorijevanjem dolazi do kemijskih reakcija sastavnica, pa tako kisik u reakciji sagorijevanja može priječi u vodenu paru i vodu, iz ugljika nastaje ugljični dioksid, iz sumpora sumporov dioksid a dušik prelazi u dušikove okside, te se svi ispuštaju u obliku plinova. Ispušni plinovi mogu biti rasprostranjeni u suhom obliku pomoću vjetra ili mogu biti kemijski promijenjeni prolaskom kroz atmosferu i otopljeni u vodi, koja se prirodno nalazi u atmosferi, u obliku oblaka ili kišnih kapi, te tako nastaju kisele kiše. Može se reći da tijekom procesa rasprostranjivanja čestica sumporovog dioksida i dušikovih oksida u atmosferi, nakon njihova ispuštanja kroz ispušne otvore vozila ili tvornica, dolazi do njihove kemijske reakcije koja ima za posljedicu stvaranje kiselih kiša. Ostali sudionici kemijske reakcije prirodno se nalaze u atmosferi (vlaga, ozon i Sunčeva svjetlost), ali tu se nalaze i ostale čestice koje dolaze u atmosferu kao posljedica zagađenja i koji su također sudionici u stvaranju kiselih kiša (Park, 1987b).

2.5. Posljedica onečišćenja kiselim kišama

Ukupna razina dušikovih oksida je manja od razine sumporovih oksida, ali njihov značaj u nastanku kiselih kiša je neproporcionalno visok. Proizvodnja SO_2 i NO_x nastalih ljudskim djelovanjem koncentrirana je u nekoliko prenapučenih i industrijski razvijenih zemalja kao što su SAD, EU i Japan. Može se reći kako 90% ukupne potrošnje fosilnih goriva je koncentrirano na sjevernoj Zemljinoj polutki, što se potkrepljuje i promjenama u podacima o ledenoj kori sjeverne polutke, gdje je otkriveno dva do tri puta veće taloženje sulfata i nitrata tijekom prošlog stoljeća, dok tih promjena nije bilo na uzorcima leda južnog pola.

Procijenjeno je kako je ukupna emisija SO_2 za zemlje Europe 1850. godine bila manja od jednog milijuna tona, da bi se 1930. godine ta emisija povećala na 10 milijuna tona, a zatim eksponencijalno rasla u periodu poslije Drugog svjetskog rata. Danas možemo reći kako se progresivno povećanje emisije SO_2 u razvijenim zemljama ne događa po predviđanjima, što je rezultat veće i bolje kontrole zagađivanja okoliša, zatim smanjenja potrošnje fosilnih goriva i prelaženje na čiste izvore energije i smanjenja progresivnog rasta ekonomije u razvijenim zemljama. Od svih Europskih zemalja zahtijevalo se smanjenje ispuštanja štetnih plinova u atmosferu, čemu je prigovorilo samo Ujedinjeno Kraljevstvo zbog činjenice da su oni već prije smanjili onečišćenje dok ostale zemlje to nisu učinile. Danas postoji zagonetka oko toga zašto se u području Engleske, većeg dijela Europe i Sjeverne Amerike kiselost u oborinama povećava dok je zabilježeno da se istodobno smanjuje razina onečišćenja ispuštanjem SO_2 i NO_x koju uzrokuje ljudski faktor. Druga zagonetka je zašto se kiselost u oborinama povećava u nekim područjima dok se u drugim sa istom emisijom zagađenja ne povećava. Na oba pitanja moguće je djelomično odgovoriti time što ne postoje dugoročna mjerenja koja su znanstveno utemeljena. Danas postoji dugoročni program praćenja koji bi trebao pratiti stanje nad cijelom Europom, dok na svjetskoj razini u sklopu Svjetske Meteorološke organizacije postoji BAPMON (*Background Air Pollution Monitoring Network*) sa više od sto postaja koje prikupljaju podatke i koje daju odgovor gdje dolazi do pojave kiselih kiša (oborina) i kolika je kiselost oborina (Park, 1987b).

2.6. Rasprostiranje čestica u atmosferu

Mogućnost kemijske preobrazbe koja postaje moguća u Zemljinoj atmosferi treba dodati i mogućnost rasprostranjenosti novonastalih čestica u struji zraka na šira geografska područja. Geografska rasprostranjenost kiselih kiša jednako je važna kao i kemijske reakcije kojima nastaju, prvenstveno zbog načina širenja čestica unutar struje zraka. Što se čestice dulje zadržavaju u struji zraka (vjetra) to je veća vjerojatnost da će doći do kemijske reakcije čiji će rezultat biti stvaranje sumporne i dušične kiseline. Suho i vlažno taloženje događa se na različitim mjestima, pri čemu suho taloženje se događa u blizini izvora onečišćenja dok se vlažno taloženje događa u područjima niz vjetar. Tako će čestice koje dospiju u struju zraka biti rasprostranjene nad samim izvorom zagađenja, ali i nad širim područjem prvenstveno u smjeru kretanja struje zraka odnosno vjetra. Sâmo onečišćenje i taloženje takvih čestica može biti: (i) suho taloženje u obliku plinova i čestica

koje dospiju na tlo i, (ii) vlažno taloženje u obliku kiše, snijega rose ili magle. Okside koji se talože u suhom obliku na površinu tla ili biljaka u obliku plina ili sitnih čestica moguće je pronaći pretežno u bližem okolišu samih izvora zagađenja, dok vlažnom taloženju prethodi oksidacija s atmosferskim kisikom čime nastaju sumporna i dušična kiselina. Sumporna kiselina nije plin, nego postoji samo kao otopina u ovom slučaju otopina u kišnim kapima, magli ili oblacima. Takve otopine u obliku kiše, magle ili snijega padaju na većim udaljenostima od samog izvora zagađenja i to niz smjer kretanja zraka odnosno niz vjetar. Može se reći da je suho taloženje primarno onečišćenje, a vlažno taloženje sekundarni oblik onečišćenja. Sama kemijska reakcija suhog i vlažnog taloženja vrlo je složena jer u njoj sudjeluje velik broj različitih faktora. Detaljna kvalitativna i kvantitativna karakterizacija kisele kiše razlikuje se od mjesta do mjesta ovisno o različitim oksidima iz atmosfere tijekom rasprostiranja, a koji sudjeluju u kemijskoj reakciji. Sumporna komponenta je dominantna u kemiji kiselih kiša, ali kisele kiše se razlikuju po svojoj kiselosti (pH) i kemijskom sastavu (Kapelj, 2017; Park, 1987a).

2.7. Nastajanje kiselih kiša

Jednostavni model nastajanja kisele kiše može se opisati u šest koraka:

1) U atmosferu dolaze SO_2 i NO_x iz prirodnih izvora i zagađivača uzrokovanih ljudskim djelovanjem.

2) Jedan dio oksida pada direktno nazad na tlo u obliku plinova, suho taloženje, bez daljnjeg raspršivanja

3) Sunčeva svjetlost potiče stvaranje foto-oksida ozona u atmosferi.

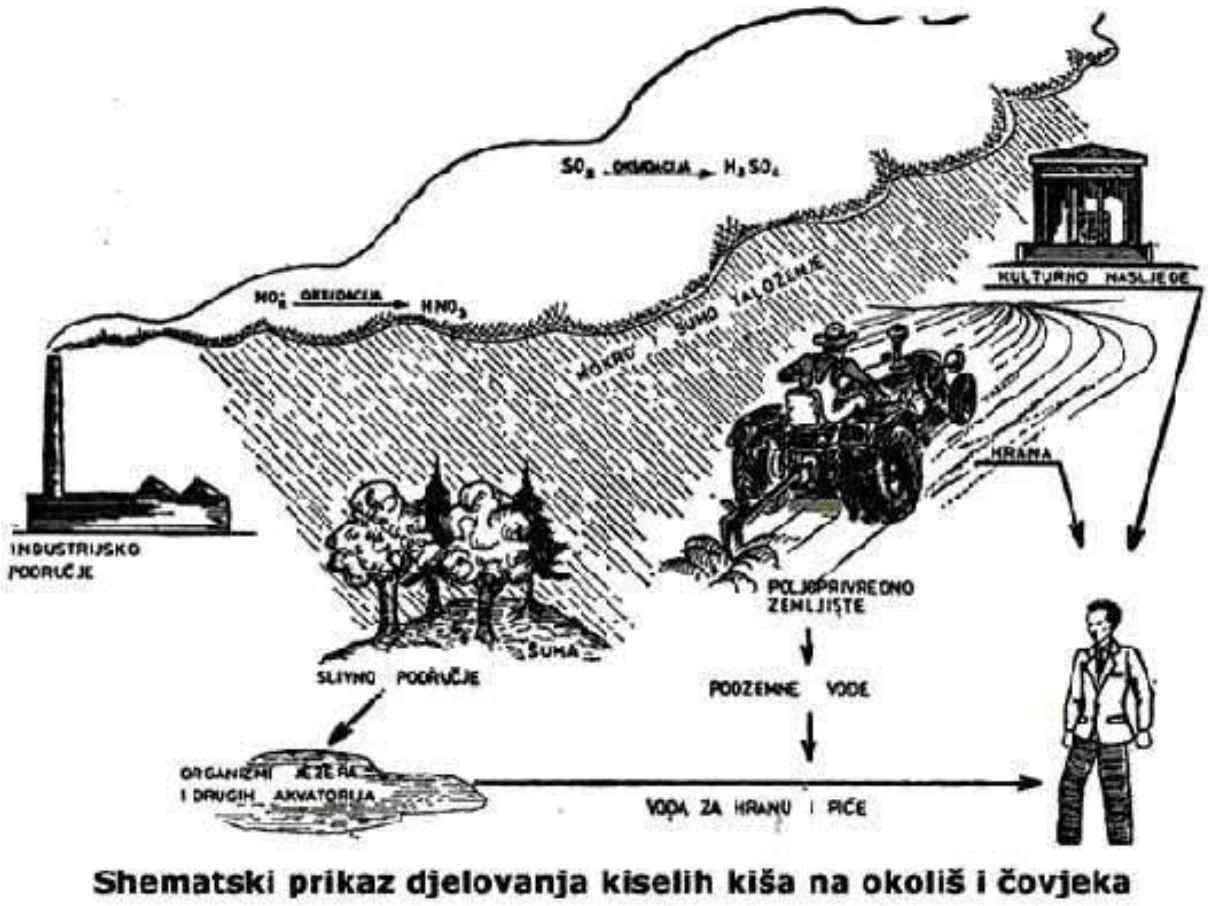
4) Foto-oksidi reagiraju sa SO_2 i NO_x i u procesu oksidacije nastaje sumporna kiselina H_2SO_4 i dušična HNO_3 kiselina

5) Sumporovi i dušikovi oksidi zajedno sa foto-oksidima i ostalim plinovima, uključujući amonijak NH_3 otope se u oblaku u kišnim kapima pa tako dolazi do stvaranja kiselina (H_3O^+; NH_4^+), sulfata (SO_4^{2-}) i nitrata (NO_3^-)

6) Kisela kiša sadrži ione sulfata (SO_4^{2-}), nitrata (NO_3^-), amonijaka (NH_4^+), i vodika (H_3O^+) i taloži se u obliku otopina - vlažno taloženje (Park, 1987b).

2.8. Reakcije u atmosferi i dolazak u tlo

Najznačajniji dio u toj lančanoj kemijskoj reakciji je oksidacija sumporovih i dušikovih oksida koja može trajati od nekoliko sati do nekoliko dana ovisno o vanjskim uvjetima (foto-oksidi, katalizatori i Sunčeva svjetlost) što ukazuje da se za sunčanog vremena ubrzava reakcija. Smatra se da posljedica ili posljedice reakcije između dvije ili više sastavnica daje veći utjecaj na okoliš od zbroja utjecaja svake sastavnice pojedinačno. Atmosfera je kompleksna kemijska smjesa u kojoj se odvija oko 200 osnovnih fotokemijskih reakcija koje uključuju i slobodne radikale koji se mogu naći u vrlo malim količinama. Znanstvenici su došli do zaključka da se fotokemijskom reakcijom oksidacije povećava kiselost atmosfere, i danas se zna da kiselost u jednom dijelu atmosfere se širi i cirkulira na velike udaljenosti (slika 3) (Park, 1987c).



Slika 3. Shematski prikaz djelovanja kiselih kiša na okoliš i čovjeka (http://ekokutak.pondi.hr/KiseleKise.htm)

Jedan od glavnih foto-oksida je ozon koji utječe i na kvalitetu zraka kao i na stvaranje kiselih kiša koje utječu na oštećenje drveća i biljaka. Mjerenja pokazuju povećanje koncentracije ozona u donjim slojevima atmosfere u Europi, što je pokazatelj povećanja kemijskih reakcija koje dovode do povećanja kiselosti. Ozon također utječe i na promjene u klimi, u vidu povećanja sunčanih perioda što objašnjava sezonske promjene u kiselosti kiša koje padaju u određenom području. Sve što dođe u struju zraka jednom mora ponovno biti istaloženo na tlo. Koncentracija čestica i plinova SO_2 na tlu najveća je na mjestu prvog taloženja iz struje zraka što ujedno i objašnjava zašto su najgori simptomi štetnog utjecaja SO_2 na vegetaciju u uskom krugu oko gradova i industrijskih središta. Ostatak čestica ostaje u struji zraka i stvara takozvano zagađenje u višim slojevima. Takva zagađenja mogu prekriti stotine ili čak tisuće kilometra. Ta onečišćenja i njihove posljedice ne poštuju administrativne i državne granice, pa se utjecaj onečišćenja okoliša može negativno odraziti i u područjima koja nemaju razvijenu industriju. Uklanjanje čestica onečišćenja iz atmosfere istjerivanjem plinova ovisi o tri faktora. Prvo ovisi o visini u koju se čestice izbacuju u atmosferu, meteorološkim uvjetima u trenutku izbacivanja kao i veličini (oštrini i glatkoći površine) čestica koje su izbačene. Što su čestice izbačene više to je njihovo zadržavanje u atmosferi duže, pri čemu što dulje ostaju u struji vjetra biti će rasprostranjene na veće područje i postoji veća vjerojatnost za kemijskom reakcijom u kojoj će kao produkt nastati kisela oborina. Danas se zna da visoka koncentracija sulfata i nitrata postoji u obliku finih čestica aerosola u oblacima, i da takvi oblaci donose oborine veće kiselosti. Kod taloženja na tlu neotopljenih sumporovih i dušikovih oksida važno je njihovo mjesto taloženja. Ukoliko dospiju u rijeke i jezera doći će do njihova otapanja i kiselost tih područja će porasti. Ako dospiju na tlo ostaju u suhom obliku privremeno neaktivni sve dok ne dođu povoljni uvjeti u obliku kiše koji će aktivirati njihov kemijski potencijal i pretvoriti ih u kisele kapi. Takva zagađenja nakon obilnijih padalina uzrokuju u inače stabilnom okolišu naglo povećanje kiselosti, koje se naziva „kiselinski šok“. Vrlo slična pojava može se dogoditi i u područjima nakon otapanja veće količine snijega i leda. Takve nagle i obično kratkotrajne pojave velikog povećanja kiselosti uzrokuju velike ekološke katastrofe u okolišu kao što su nagli pomor velike količine riba, ugibanje biljaka, kao i oštećenja cijelih šumskih područja i odumiranje stabala (slika 4) (Park, 1987c).



Slika 4. Oštećenje cijelih šumskih površina i odumiranje stabala
(https://www.slideshare.net/Eva983/kisele-kie-60726265)

2.9. Zagađenje okoliša

Pomor riba i oštećenja šuma direktno se povezuju s kiselim kišama i jedan su od najčešćih problema koji su zabilježeni gotovo u svim svjetskim medijima. Na propadanje šuma ukazalo se još 1970-tih kada su to popratili brojni svjetski mediji. Posljedice štetnog utjecaja kiselih kiša na šume i tlo su međusobno povezani, a potrebno je istaknuti i kako utjecaj kiselih kiša na šumski ekosustav i ekosustav tla se vidi nakon prolaska određenog vremena od samog onečišćenja. Naime potreban je protok vremena kako bi se na tim ekosustavima uočile prve promjene koje su uzrokovale kisele kiše. Godine 1972 na konferenciji Ujedinjenih Naroda u Stockholmu u Švedskoj ukazano je na masovan pomor ribe što su povezali sa kiselim kišama. U narednim godinama znakovi oštećenja okoliša u jezerima, šumama, biljnom svijetu i na građevinama povezuju se sa kiselim kišama u mnogim zemljama. Oštećenja su različita kao i kiselost u oborinama, a uvelike ovise i o prirodnim „puferima“ (alkalnim mineralima) koji neutraliziraju kiselost, zapravo o njihovom kapacitetu. Najveći problemi javljaju se u tri područja sjeverna Zemljine polutke, a to su sjeverna Skandinavija, industrijski dio centralne i sjeverne Europe i istočni dio Sjeverne Amerike (Kanada i SAD). To su područja u kojima dolazi do velikog taloženja

kiselosti, a prirodna sposobnost okoliša za neutralizaciju kiselosti je ograničena. Tako je problem koji je bio švedski i norveški postao rasprostranjen na gotovo cijelu sjevernu Zemljinu polutku, pri čemu širenje u ruži vjetrova igra vrlo veliku, ako ne i glavnu ulogu u širenju onečišćenja. Za primjer se uzima Japan koji ispušta velike količine zagađenja, ali još nije došlo do onečišćenja i utjecaja na okoliš kao u skandinavskim zemljama. Zagađenja u obliku povećanja kiselosti javljaju se u svim visokorazvijenim zemljama u kojima su zabilježeni i najveći štetni utjecaji, a taj štetni utjecaj širi se i na srednje i nisko razvijene zemlje trećeg svijeta te područja koja nisu industrijski razvijena i u kojim je ispuštanje štetnih plinova u niskim razinama. Svjetski znanstvenici suglasni su u tvrdnji da upravo traje razdoblje progresivnog povećanja područja zahvaćenog štetnim utjecajem onečišćenja, dok su ujedno to područja o kojima ovisi opskrba vodom, hranom i prirodnim resursima. Štetne promjene koje nastaju u ekosistemima jezera i rijeka prilikom povećanja kiselosti ustanovljene su još sredinom sedamdesetih godina prošlog stoljeća, a praćenjem tih promjena došlo se do jasno definiranih uzroka i pojava. Povećanje kiselosti uzrokuje pomor riba i promjene u staništima slatkovodnih ekosustava. Kod vodene flore i faune dolazi do smanjenja i gubitka riblje populacije posebno lososa i pastrvi, smanjenja i nestanka populacije vodozemaca, promjene u fito i zoo planktonu, promjene u cirkulaciji algi u jezerima, zamjena bakterija s gljivicama i zamjena pojedinih vrsta u jezerima vrstama koje su otpornije na kisele sredine. Površinske vode imaju manju sposobnost neutralizacije kiselosti od tla i biljaka, pa se štetni utjecaj povećanja kiselosti vidi u tim ekosustavima puno prije nego na tlu, biljkama ili drveću. Najdramatičniji simptom povećanja kiselosti u vodama je smanjenje populacije riba i ostalih živih bića u tim vodama. Pomor riba je samo „vrh ledenog brijega“ kiselosti jer štete nastale povećanjem kiselosti površinskih voda nisu uvijek vidljive i ne otkriva ih se lako. Povećanje kiselosti u vodi može dovesti do povećanja ispuštanja kationa iz tla što će dovesti do otapanja silikatnih minerala i ostalih teških metala iz tla. Direktan utjecaj povećanja kiselosti voda je promjena kemijskog sastava vode, dok se indirektni utjecaji očituju u promjenama pogodnosti vodenih staništa za normalan rast i razvoj biljnih i životinjskih vrsta (Park, 1987d).

2.10. Promjene u okolišu

Sve žive vrste posjeduju prirodnu mogućnost prilagodbe na životne uvijete. Ta sposobnost prilagodbe je različita i kreće se od optimalne sredine u kojoj živi organizam najbolje raste,

razmnožava se i najdulje živi do uvjeta u kojima je biološki raspon sveden na samo preživljavanje. Potrebno je istaknuti da nisu sve biljne i životinjske vrste nesposobne za život u kiseloj sredini. Svi živi organizmi koji ne podnose povećanje kiselosti nestat će iz površinskih voda u kojima dođe do povećanja kiselosti, ali će njihovo stanište nastaniti vrste koje za svoj rast i razvoj trebaju kiselu sredinu. Na taj način dolazi do promjene u biljnom i životinjskom svijetu vodenih staništa. Prag tolerancije pojedinih vrsta omogućuje tim vrstama i da se prilagode promjenama u staništu. Te promjene mogu biti različite (manji broj potomstva, uginuća starijih jedinki, smanjenje populacije), ali ako su promjene u staništu velike i prelaze kritičnu točku tolerancije doći će do uginuća i nestanka vrste iz tog staništa. Populacija biljaka i životinja u kiselim jezerima i rijekama je manja i ne toliko raznovrsna, od mikroskopski malih biljnih i životinjskih vrsta kojih ima više do velikih biljaka i životinja koje u pravilu prve stradavaju pri promjenama u staništu. Pojedine slatkovodne vrste vrlo su osjetljive na povećanje kiselosti, ali prvi razlog uginuća većine riba je trovanje metalima koji se otapaju iz tla pod utjecajem povećanja kiselosti vode (npr. aluminij, živa). U kiselim rijekama i jezerima propuštanje iona metala iz tla i stijena uzrokuje visoku koncentraciju tih metala u živim organizmima, prvenstveno se radi o aluminiju, kadmiju, živi, željezu i ponekad cinku. Na primjer kada kiselost vode dođe do 4,0 anorganski aluminij se oslobađa iz tla i ulazi u nadzemne i podzemne vode, te se stvaraju alumosilikati koji uzrokuju oštećenje ribljih škrga i posljedično ugibanje riba. Neki od tih metala su visokotoksični i na taj način ulaze u hranidbeni lanac vodenog staništa. Većina riba u svom organizmu kao posljedicu ima povećanu koncentraciju žive i aluminija što predstavlja velik rizik i za ljude koji konzumiraju takvu ribu. Ti metali se u ljudskom organizmu talože i njihov unos je akumulativan, što može dovesti do trovanja ljudi (Park, 1987d).

2.11. Taloženje u tlu

Tlo je općenito manje osjetljivo na povećanje kiselosti od površinskih voda. To je prvenstveno zbog sposobnosti tla za neutralizaciju kiselosti, za razliku od površinskih voda. Oštećenja u tlu ovise o vrsti tla, podzemnim naslagama (kamen) i ljudskom djelovanju na tlo u obliku poljoprivrednog iskorištavanja tla. Tla siromašna kalcijem imaju manju sposobnost neutralizacije utjecaja kiselosti. U mnogim područjima povećanje kiselosti tla uzrokuje oštećenja tla u obliku promjena mikrobiologije tla, kemije tla i faune. Može se reći da postoje dvije glavne posljedice povećanja kiselosti tla, prva je smanjenje

bakterija koje sudjeluju u razgradnji biološke tvari, a druga je smanjenje zone tla iz koje sustav korijena može crpiti hranjive tvari. Obje posljedice vode do promjena u strukturi tla i produktivnosti tla. Od složenih kemijskih reakcija koje se odvijaju u tlu nakon povećanja kiselosti smatra se da je najvažnija zamjena osnovnih kationa (K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+) vodikovim i aluminijevim ionima. Pri tome dolazi prvo do ispuštanja kationa iz tla, smanjenja hranjive vrijednosti tla, dok je druga posljedica otapanje i ispuštanje toksičnih teških metala koji se prirodno nalaze u tlu. Povećanje kiselosti dovodi do ispuštanja silikatnih minerala iz nekih tla što dovodi do promjene mineralne strukture tla i do smanjenja kvalitete tla u smislu hranjivih vrijednosti. Za rast i razvoj biljkama su potrebni makro mineralne hranjive tvari koje dobivaju otopljene iz tla preko korjenova sustava. Povećanje kiselosti smanjuje hranidbenu vrijednost tla i smanjuje plodnost tla te samim time smanjuje i rast i razvoj biljaka i drveća. Sustav unošenja hranjivih tvari folijarno (preko lista) također je pod utjecajem mokrog i suhog taloženja. Amonijak i dušik koji se talože prolaze polupropusnu membranu lista i budu uklopljeni u stanice lista, dok hranjive tvari budu izbačene iz stanica i isprane sa površine lista. Ne može se točno utvrditi u kojoj mjeri taj proces utječe na hranidbeni proces u stanicama lista drveća i biljaka, ali se smatra da je unos toksičnih supstanci putem korjenova sustava opasniji od folijarnog unosa. Prirodni neporemećeni ciklus kruženja hranidbenih tvari osigurava dostupnost esencijalnih hranjivih tvari u tlu. Prilikom raspadanja mrtvih stabla i biljaka uz pomoć bakterija i mikroorganizama iz tla hranjive tvari i esencijalne hranjive tvari vraćaju se u tlo i ponovno su dostupne biljkama koje ih pomoću resorpcije crpe iz tla. Utjecaj čišćenja prostora prilikom žetve kulture koja je bila na nekom prostoru, ili sječom i potpunim čišćenjem šume, te odvoženjem sveg biljnog materijala iz tog prostora dolazi do skraćenja kruženja hranjivih tvari i do njihovog nedostatka na tom području. Dugoročno takvo gospodarenje područjem prvenstveno šuma dovodi do uništavanja područja na kojima bi trebale rasti šume zbog nedostatka hranjivih tvari koje će zamijeniti štetne tvari dospjele u tlo suhim i vlažnim taloženjem. Kiselost u tlu utječe i na kruženje hranjivih tvari u kojem mrtva organska materija se ne razgrađuje do kraja i na taj način hranjive tvari ne dospijevaju u tlo. Te promjene u procesu razgradnje mogu uzrokovati nekoliko različitih promjena od kojih su najvažnije smanjenje oksidacije u tlu koje će utjecati na mikroorganizme tla, povećanje koncentracije amonijaka u tlu i smanjenje koncentracije nitrata u tlu. Povećanje kiselosti tla dovodi do povećanja koncentracije štetnih metala u tlu. Najčešće dolazi do povećanja koncentracije aluminija, kadmija, cinka, olova, žive, magnezija i željeza. Ti metali su prirodno prisutni u tlu, ali povećanje kiselosti utječe na njihovo otpuštanje i

širenje u tlu najčešće putem podzemnih voda. Iz tla se metali otpuštaju u rijeke i jezera i ulaze sa hranjivim tvarima u biljne organizme putem korjenova sustava. Metali tako ulaze u površinske i izvore pitke vode te na taj način mogu doći u ljudski organizam i uzrokovati trovanje ljudi. Neki minerali mogu biti u određenoj koncentraciji korisni, kao mangan i željezo, koji su potrebni za normalan rad mikroorganizama tla, i stimulativno utječu na rast biljaka i drveća. S druge strane visoke koncentracije istih metala vrlo su toksične i dovode do potpunog prestanka rasta biljaka, pa čak i do uginuća. Poznato je da su se neke vrste drveća prilagodile visokoj koncentraciji aluminija u kiselom tlu i one mogu podnositi prilično velike koncentracije metala u tlu. S druge strane pronalazak visoke koncentracije aluminija u tlu oštećenih šuma srednje Europe dokazuje direktni štetan utjecaj na biljke i šume (Park, 1987d).

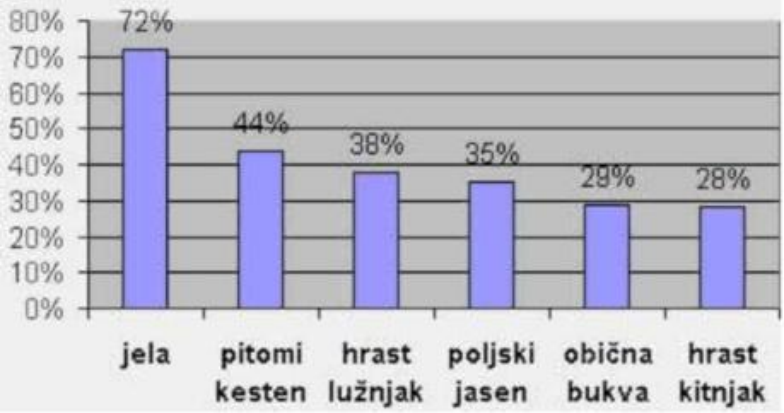
2.12. Utjecaj na šume

Odavno je poznato da visoka koncentracija sumporovog dioksida u zraku štetno utječe na vegetaciju. Biološki pokazatelj onečišćenja zraka i vode su pijavice. Pijavice upijaju hranjive tvari preko cijele površine svog tijela, a njihova sposobnost za neutralizaciju štetnih tvari je vrlo mala. Pijavice se vrlo osjetljive na povećanje SO_2 u zraku, pa što je koncentracija SO_2 u zraku veća pijavica je sve manje, te samo neke vrste mogu preživjeti. Smatra se da je upijanje hranjivih tvari u pijavica povezano sa promjenama pH vrijednosti. Utjecaj povećanja SO_2 i povećanje kiselosti vidljivo je i na drveću i visokim biljkama. Štetne tvari mogu biti unesene putem lista ili putem korijena u biljke. Vidljive promjene različite su ovisno o koncentraciji štetnih tvari koje su unesene u biljke i o njihovoj sposobnosti neutralizacije štetnih tvari. Te promjene mogu biti od djelomičnog gubitka lisne mase krošnje, smanjenog rasta, smanjenog cvjetanja do potpunog uginuća biljke. Simptomi su različiti kod različitih vrsta drveća i za opažanje takvih promjena potreban je protok vremena. Prirodna regeneracija biljaka je najvažnija u samooporavku jer omogućuje zamjenu oštećenih i uginulih stabala u nekom području. Širenje biljaka putem sjemena postaje sve teže u kiselim tlima, jer je u njima klijavost manja i potrebne su godine ili veći period vremena da biljka izraste u samostalnu reproduktivnu jedinku. Obično mlade biljke u kiselim tlima samo stagniraju, smanjena je raznolikost po broju vrsta flore i faune, oštećenja organizama u obliku nekroza. Tako biljke nakon nekog vremena izgube vitalnost te na kraju ugibaju. Na usjeve kiselo zagađenje ima dvojaku ulogu, prvo može dovesti do smanjenja produktivnosti i smanjenja klijavosti sjemena, a u drugim slučajevima može

dovesti do pojačanog rasta. Zbog toga je vrlo teško pošumljavati područja na kojima je došlo do ugibanja drveća zbog povećane kiselosti tla. Vidljiva oštećenja drveća razlikuju se od vrste do vrste, što je osim biološkog utjecaja sve više i ekonomski utjecaj zbog smanjenja kvalitete i količine drvne građe u pojedinim zemljama. Vidljive promjene prvo su uočene na starim i visokim stablima. Vrsta koja je naročito osjetljiva je obični bor (*Pinus sylvestris*). Promjene ovise o koncentraciji štetnih tvari u zraku pa se i oštećenja razlikuju od mjesta do mjesta. Najčešće se oštećenja vide u obliku promjena na iglicama koje poprimaju žutu boju, opadanje iglica kao i neravnomjeran rast grana ili njihovo oštećenje, oštećenja kore, stanjivanje vrhova bora i sušenje gornjeg dijela stabla pa sve do oštećenja finih korijenskih dlačica koje su neophodne za normalnu opskrbu hranjivim tvarima. Najveća pažnja posvetila se oštećenju šuma u zapadnoj Njemačkoj, gdje su te promjene bile vrlo drastične i brze, ali i dobro dokumentirane, pa je ustanovljeno širenje oštećenja u protoku vremena. Više ne postoji sumnja da je sve veći broj stabala pa i cijelih šuma koje odumiru u zapadnoj Europi. Uzrok toj pojavi je onečišćenje zraka koje dovodi posebno do taloženja kiselih tvari. Šume zahvaćene kiselim taloženjem ima za posljedicu slabljenje jedinki koje više nisu u stanju aktivirati svoj obrambeni mehanizam u borbi sa prirodnim pojavama (paraziti, kukci, bakterije, ekstremni klimatski faktori) koje ih napadaju. Neki znanstvenici smatraju da oštećenje drveća može biti uzrokovano ozonom, a ne kiselim kišama. Novija istraživanja ukazuju da povećanje koncentracije ozona uzrokuju veću osjetljivost drveća na kiselo taloženje. Može se reći da ozon nije jedini, ali je svakako dio uzroka propadanja šuma zbog povećanja kiselosti. Postoji međusobno simbiotsko djelovanje biljaka i zagađenja zraka. Zagađenje zraka djeluje na biljke direktno i indirektno, ali obično uzrokuje štetu, dok biljke (šume) djeluju na zagađenje u zraku na način da ga pročišćuju, uklanjaju čestice onečišćenja iz zraka i povećavaju kvalitetu zraka, odnosno djeluju kao filteri i ventilatori koji pokreću struju zraka na nekom području. (Park, 1987d).

2.13. Oštećenje šuma u hrvatskoj

Smatra se da je dosada oštećeno 60 % šuma u svijetu. U hrvatskoj je slabo oštećeno 18 % stabala, a srednje i jako oštećeno 8 % stabala (slika 5).



Slika 5. Oštećenje šumskih vrsta u Hrvatskoj
(http://www.maturski.org/ZastitaZivotneSredine/KiseleKise.html)

2.14. Utjecaj i oštećivanje vapnenca, mramora, metala i betona

Onečišćeni zrak utječe na kamen i metal. Građevine u zagađenom području pod utjecajem kiselog taloženja, vlažnog ili suhog se mijenjaju. Dolazi do kemijske reakcije koja dovodi do oštećenja vapnenca, mramora (slika 6) i betona kao i korozije metala (slika 7).

Oštećivanje vapnenca i mramora opisuje se sljedećom kemijskom jednadžbom:

$$CaCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + CO_2 + H_2O.$$

Oštećivanje betona uobičava se opisivati jednadžbom:

$$H_2SO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaSO_4 + 2H_2O.$$



Slika 6. Oštećenje betona pod utjecajem kiselih kiša (http://www.ekokutak.zivotinje.rs/single.php?alias=evropa-nam-cuva-prirodu&id=10943)

Željezo pod utjecajem kiselih kiša korodira tako što se isprva oksidira u željezo(II):

$2H_2SO_4 + 2Fe + O_2 \longrightarrow 2FeSO_4 + 2H_2O.$



Slika 7. Oštećenje željeza pod utjecajem kiselih kiša (https://www.moja-djelatnost.hr/zastita-metala-od-korozije-zagreb/colorplast-doo/MMx8d6L9)

Utjecaj kiselih kiša na građevine vidi se prvenstveno u velikim gradovima i industrijskim područjima, a promjene se pripisuju više suhom taloženju štetnih tvari nego vlažnom taloženju. Onečišćenje zraka utječe na kamen, metal, beton i ostale građevinske materijale i uzrokuje različite promijene na različitim materijalima, od toga je najštetnije taloženje kiselih tvari. Što je koncentracija SO_2 veća u atmosferi veće je i taloženje koje uzrokuje sve veća oštećenja i vidljive promjene na zgradama i materijalima izloženim atmosferskim prilikama. Primjer za to su antičke skulpture koje su od 1950. god. do danas u Rimu (*in situ)* znatno oštećene, dok se druge skulpture koje se nalaze u muzejima iste starosti gotovo neoštećene. Onečišćenje zraka ubrzava kemijske reakcije korozije izloženih materijala na različite načine. Tako su željezni materijali izloženi sumporovom dioksidu, željezo ubrzano hrđa, cink korodira u urbanim sredinama i dolazi do propadanja gornjih slojeva koji na taj način otkrivaju nove slojeve metala koje onda zahvaćaju iste promjene. Mnogi pokusi dokazuju da metali ubrzano korodiraju u urbanim sredinama s onečišćenim zrakom, od onih u ruralnim sredinama gdje zrak nije toliko zagađen (Park, 1987e).

2.15. Oštećenja u urbanim sredinama

Sulfati (SO_4^{2-}) i ozon (O_3) uzrokuju oštećenje na vanjskim oslikanim plohama kao i na bojama za fasadu. Važno je istaknuti kako ta onečišćenja uzrokuju oštećenja na mostovima, branama, industrijskoj opremi, cjevovodima, podzemnim spremištima vode i hidroelektričnim turbinama i mogu biti proširena na velika područja, te posljedično tome stvaraju velike ekonomske štete. Oštećenja na zgradama pogotovo kamenim (vapnenac, mramor) kao i oštećenja na većini gotičkih Europskih katedrala predstavlja znatan problem kako ekonomski tako i kulturni. Razni ukrasi na zgradama počinju gubiti svoj izgled, kamen prekriva sivo crna taložina, neke građevine gube boju fasada. Sve to dovodi do potrebe restauriranja spomeničke i kulturne baštine, čišćenja naslaga sa kamenih i betonskih površina zgrada kao i obnovu fasada, što u konačnici donosi velike troškove održavanja (kao primjer za to može biti spomenuta i Zagrebačka katedrala). Također, za primjer se može uzeti Partenon u Grčkoj za koji se smatra da je u zadnjih pedeset godina pretrpio tolika oštećenja od zagađenja zraka, da službeni izvještaji nagovješćuju kako bi moglo doći do urušavanja cijelog zdanja ukoliko se ne poduzmu opsežni i vrlo skupi radovi u njegovoj obnovi. Takva oštećenja vidljiva su na zgradama, kulturnim spomenicima i skulpturama diljem zapadne Europe, pogotovo u turističkim središtima. U nekim zemljama postoji stajalište kako će se štete nastale kiselim taloženjem iz

onečišćenog zraka smanjiti zbog smanjenja ispuštanja SO_2 u atmosferu kao posljedica *Clean Air Acts*, međutim dio znanstvenika upozorava kako bi se u stvari moglo raditi o „kiseloj vremenskoj bombi“ čiji učinak, koji će se pokazati nakon nekog vremena biti posljedica velikog kiselog taloženja. Teško je dati točan procijenjeni trošak koji nastaje prilikom oštećenja objekata, prvenstveno zbog nemogućnosti procjene vrijednosti pojedinih kulturnih dobara, ali može se reći da kada dođe do oštećenja koja su nepovratna i izgubi se neko povijesno kulturno nasljeđe, to je gubitak za cijelo čovječanstvo (Park, 1987e).

2.16. Štetnost za čovjeka

Štetni utjecaj taloženja kiselih komponenti iz zagađenja zraka ne može biti potpun bez osvrta na njihov utjecaj na čovjeka, zapravo na ljudsko zdravlje. Kisele kiše nije moguće osjetiti, namirisati ili vidjeti, ali zna se da su one kancerogene što znači da utječu na promjene u genima i uzrokuju pojave tumorskih promjena stanica kod ljudi. Do danas nije zabilježeno da je čovjek umro zbog kisele kiše, ali raspon simptoma kreće se od iritacije nosa, očiju, grla pa sve do povećanja mortaliteta. Kisele kiše i zdravlje ljudi povezani su u vremenu i prostoru, pa je tako u Poljskoj regiji Katowice 47% više respiratornih bolesti, 30% više tumorskih bolesti i 15% više bolesti organa za cirkulaciju nego u ostatku Poljske. U zapadnoj Njemačkoj povećan je broj iznenadne smrti novorođenčadi kao posljedica respiratornih bolesti, te smrti uzrokovanih dišnim bolestima u Velikoj Britaniji oko područja Londona. Sva ta područja imala su ili još uvijek imaju vrlo veliku koncentraciju onečišćenja zraka. Od dugotrajnih posljedica prvenstveno se u tim područjima javljaju kod ljudi kronični bronhitisi, plućni emfizem i rak pluća. Postoji vrlo malo dokaza koji povezuju mokro kiselo taloženje sa promjenama u ljudskom zdravlju. Danas su poznata barem dva takva utjecaja i oba su povezana s toksičnim teškim metalima. Teški metali koji dospijevaju u površinske vode, tlo i biljke ulaze u ljudski organizam direktno vodom, ili indirektno preko biljaka koje su resorbirale takve toksine iz tla, a čovjek ih konzumira. Takav indirektni unos može biti i preko životinja koje u svoj organizam unose teške metale vodom, biljkama i drugom biljnom hranom koja u svojem sastavu sadrži teške metale dospjele u biljku putem resorpcije iz tla ili vode. Ljudski organizam ima sposobnost taloženja teških metala u okviru sprečavanja štetnog utjecaja na sam organizam, međutim te male doze unesene u organizam koje se istalože kroz određeno vremensko razdoblje rastu svakim novim unosom hrana koja u sebi sadrži toksične elemente. Posljedica toga je

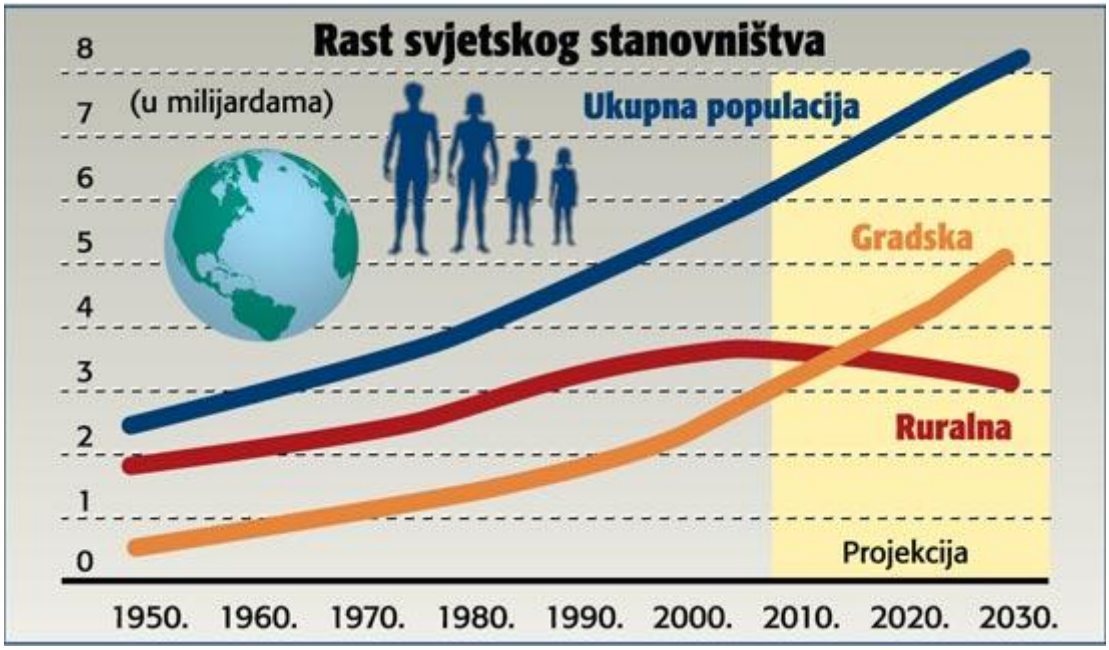
potencijalno vrlo opasna i visoka koncentracija teških metala akumulirana tokom nekog vremena iz malih doza. Najpoznatije trovanje teškim metalima unesenih hranom je trovanje živom, unesenom putem konzumacije ribe u Japanu i poznato pod imenom Minamata sindrom. Trovanje teškim metalima osim putem vode i unosom hrane životinjskog podrijetla, prvenstveno riba, može biti i putem unosa poljoprivrednih usjeva. Najpoznatije je ipak trovanje putem vode koja je zagađena sa teškim metalima koji otopljeni prolaze kroz tlo i ulaze u površinske i podzemne vode. Na taj način prirodno prisutni teški metali iz tla prelaze u vodene tokove putem kojih mogu utjecati na vrlo veliku populaciju ljudi koja se opskrbljuje iz tih izvora pitkom vodom. Trovanje nastaje na već opisan način taloženjem i dosezanja smrtonosne koncentracije kroz vremenski period, ali može dovesti i do vidljivih promjena kao u Švedskoj, gdje je zbog trovanja olovnim sulfatom iz cjevovoda došlo do obojenja kose ljudi u svjetlo zelenu boju (Park, 1987e).

3. MOGUĆNOSTI SUZBIJANJA

3.1. Utjecaj čovjeka

Čovjekov utjecaj na okoliš dovodi do promjena koje štetno utječu na čovječanstvo. Već prije 790 000 godina otkrićem vatre čovjek počinje značajnije utjecati na kvalitetu okoliša, polako dolazi do deforestacije. Može se reći da je u to doba počela promjena u iskorištavanju prirodnih resursa. Tako se smatra da je Sumerska civilizacija u Mezopotamiji, nastala 4000 godina prije Krista i nestala 2000 godina prije Krista, zbog intenzivnog utjecaja na okoliš u smislu navodnjavanja i povećanja salinizacije tla koje je dovelo do povećanja slanosti vode za piće i gubitka prirodnih resursa. Poznato je da je nestanak pojedinih civilizacija uzrokovan prekomjernim iskorištavanjem prirodnih resursa, kao, primjerice, intenzivna deforestacija zabilježena kod civilizacije Maja u Srednjoj Americi, što je dovelo do erozije tla. Povijesni razvoj zaštite okoliša može se promatrati kroz svjesno djelovanje neke civilizacije na onečišćenja koja su sami izazvali. Tako se zna da su stare civilizacije Indije, Grčke, Rima i Egipta imale odvojene prostore za odlaganje otpada kako bi zaštitile izvore pitke vode. U srednjem vijeku u Europi nije se marilo za okoliš kao ni za zagađenje prirodnih resursa, pa se to razdoblje naziva smrdljivim razdobljem Europe. U to doba kao posljedica nebrige pojavljivale su se bolesti vezane uz zagađenje prirodnih resursa prvenstveno vode kao kolera i kuga. Posljedica toga bila je drastično smanjenje broja stanovnika. Postoje zapisi da je 1348. godine Pariz imao sistem

sakupljanja i odvoza smeća, što se pozitivno odrazilo na čistoću grada i zdravlje stanovnika. Oko 1900. godine München, Berlin i Budimpešta započinju sa separacijom otpada, međutim već 1950. godine industrijskom revolucijom dolazi do opće nebrige za okoliš. Prva i druga industrijska revolucija unose u život ljudi i njihov okoliš promijene koje se polako ali konstantno počinju pokazivati, u većini slučajeva negativno za okoliš (Šiljeg, 2017). Dolazi do masovnog korištenja fosilnih goriva za energiju, masovne eksploatacije ruda aluminija, bakra i željeza, kao i preseljenja stanovništva iz ruralnih sredina u gadove. Sve to dovodi do povećanja izgradnje prometnica, rasta standarda življenja i povećanja proizvodnje roba, a krajnji utjecaj je povećanje broja stanovništva (slika 8).



Slika 8. Graf rasta svjetskog stanovništva
(http://www.poslovni.hr/komentari/opasan-rast-gradskog-stanovnistva-19535)

3.2. Posljedice utjecaja na čovjeka

Posljedice industrijske revolucije na okoliš očituju se u zagađenju zraka, onečišćenju voda, globalnom zatopljenju, pojavi kiselih kiša, deforestaciji šuma, uništavanju ekosustava, što sve utječe na čovjeka i njegov okoliš u vidu pojave respiratornih i zaraznih bolesti (kolera, tifus), ali utječe i na okoliš uništavanjem biljnih i životinjskih vrsta i korozijom građevina i spomenika (slika 9). Pismo indijanskog poglavice (Seattlea) na ponudu američkog predsjednika da kupi indijansku zemlju iz 1854. god. ubraja se medu najljepše i najdublje misli koje su ikada izrečene o čovjekovoj prirodi: *„Kako možete kupiti ili prodati nebo,*

toplinu zemlje? Ta ideja nam je strana. Ako mi ne posjedujemo svježinu zraka i bistrinu vode, kako vi to možete kupiti? To mi znamo: zemlja ne pripada čovjeku; čovjek pripada zemlji." Njemu je posvećen Svjetski dan zaštite okoliša 5. lipnja (Park, 1987e).



Slika 9. Posljedice utjecaja čovjeka na okoliš (https://www.prix-pinocchio.org/2015/08/01/changements-climatiques-lobbying-et-sables-bitumineux/)

4. ZAKLJUČAK

Od 1968. godine i „Rimskog kluba“ s motom: „misli globalno, djeluj lokalno“, određene su „Granice rasta“ - Izvještaj o ograničenosti sirovinskih i energetskih resursa kao posljedica brzog gospodarskog razvoja. Već 1970. godine američka agencija za zaštitu okoliša započinje s definiranjem propisa (US EPA), osnivaju se i mnogobrojne udruge za zaštitu okoliša (1969 god. *Friends of the Earth* i 1971. god. *Greenpeace*). Temeljni okolišni problem danas je prekomjeran rast stanovništva koji je povod za onečišćenje okoliša i prekomjerno iskorištavanje prirodnih resursa. Problem zagađenja okoliša i pojava kiselih kiša ili kiselog taloženja, suhog ili vlažnog, u okoliš je globalni problem i može se riješiti samo zajedničkim naporima cjelokupnog čovječanstva. Zagađenje ne poznaje granice i posljedice mogu biti raširene na velike udaljenosti, stoga je iznimno važno zajedničko djelovanje svih zemalja u borbi za očuvanje Zemlje. Konvencija o prekograničnom zagađenju zraka na velike udaljenosti *(The Convention on Long – range Transboundary of Air pollution (LRTAP))* potpisana je 1979 godine pod pokroviteljstvom *United Nations Economic Commission for Europe (UN-ECE).* To je bio prvi međunarodni ugovor koji je prepoznao problem kiselih kiša sa prekograničnim kretanjem zagađenog 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 federacija na istoku do Kanade i SAD-a na zapadu. U domeni Konvencije trenutno su dva ciljana protokola za smanjenje emisije sumpora:

1) Protokol iz Osla donesen 1994. godine o daljnjoj redukciji emisije sumpora (*The 1994 Oslo protocol on further reductionof sulphur emissions*)
2) Helsinški protokol o redukciji emisije sumpora ili njihovih prekograničnih flukseva za najmanje 30% (*The 1985 g. Helsinki protocol on the reduction of sulphur emissions or their transboundary fluxesby at least 30%)*

Cilj tog protokola je smanjivanje područja gdje kisele kiše prelaze kritičnu količinu, i tako nepovratno mijenjaju okoliš i staništa. Kao rezultat konvencije neke zemlje nisu uopće dodatno trebale smanjivati emisiju SO_2, dok su druge te emisije trebale smanjiti za 80 % (u odnosu na razinu emisije toga plina iz 1980. godine). Prva ciljna godina protokola bila je 2000. godina. Danas još postoji protokol o smanjenju acidifikacije, eutrofikacije i

površinskog (troposferskog) ozona (Gothenberški Protokol) *(The protocol to abate acidification, eutrophication and ground–level Ozone)*. Ovaj Protokol se bavi zagađenjima i efektima te postavlja emisijske redukcijske ciljeve za SO_2 i NO_x ali i druga zagađivala izvan zahtijeva ranijih protokola. (Acid rain, 1983).

5. LITERATURA

Chris, C. Park.,1987a: Acid Rain – Rhetoric and Reality, Poglavlje 2 'Sources, patterns, and processes', Methuen and Co. Ltd, London, str. 22-50.

Chris, C. Park.,1987b: Acid Rain – Rhetoric and Reality, Poglavlje 3 'Scientific complexities', Methuen and Co. Ltd, London, str. 53-58.

Chris, C. Park.,1987c: Acid Rain – Rhetoric and Reality, Poglavlje 4 'Effects on surface waters', Methuen and Co. Ltd, London, str. 69-89.

Chris, C. Park.,1987d: Acid Rain – Rhetoric and Reality, Poglavlje 5 'Effects soils and vegetation', Methuen and Co. Ltd, London, str. 91-100, 108-113.

Chris, C. Park.,1987e: Acid Rain – Rhetoric and Reality, Poglavlje 6 'Effects on buildings and humans', Methuen and Co. Ltd, London, str. 114-131.

***1983: „Acid Rain“ – a review of the phenomenon in the EEC and Europe, Graham & Trotman limited, London.

Kapelj, S., 2017: Atmosfera – sastav, ponašanje i transport tvari u obliku plinova i aerosola, kisele kiše (.ppt prezentacija za studente), Geotehnički fakultet, Zagreb

Šiljeg, M., 2017: Osnove zaštite okoliša (.ppt prezentacija za studente), Geotehnički fakultet, Zagreb

***Damnjanović, I, Kisele kiše sušenje šuma, (10. 4.2016.)
URL: https://www.slideshare.net/Eva983/kisele-kie-60726265 (Pristupljeno: 30.7.2017.)

***Graf rasta svjetskog stanovništva,
URL:http://www.poslovni.hr/komentari/opasan-rast-gradskog-stanovnistva-19535
(Pristupljeno: 2.8.2017.)

***Greenpeace,
URL:https://hr.wikipedia.org/wiki/Greenpeace (Pristupljeno: 3.8.2017.)

***Kažinić Kreho, L., Što je alkalna prehrana i zašto je vaše tijelo voli,
URL: http://alternativa-za-vas.com/index.php/clanak/article/alkalna-prehrana
(Pristupljeno: 7.6.2018.)

***Kisele kiše,
URL: https://hr.wikipedia.org/wiki/Kisele_ki%C5%A1e (Pristupljeno: 25.7.2017.)

***Kruženje kemijskih elemenata u prirodi,
URL: http://os-veliko-trojstvo.skole.hr/energija_i_okoli_/kisele_ki_e
(Pristupljeno: 2.8.2017.)

***Oštećenje betona pod utjecajem kiselih kiša,
URL:http://www.ekokutak.zivotinje.rs/single.php?alias=evropa-nam-cuva-prirodu&id=10943 (Pristupljeno: 28.7.2017.)

***Oštećenje šumskih vrsta u Hrvatskoj,
URL: http://www.maturski.org/ZastitaZivotneSredine/KiseleKise.html
(Pristupljeno: 1.8.2017.)

***Oštećenje željeza pod utjecajem kiselih kiša
URL:https://www.moja-djelatnost.hr/zastita-metala-od-korozije-zagreb/colorplast-doo/MMx8d6L9 (Pristupljeno: 30.7.2017.)

***Posljedice utjecaja čovjeka na okoliš,
URL:https://www.prix-pinocchio.org/2015/08/01/changements-climatiques-lobbying-et-sables-bitumineux/ (Pristupljeno: 28.7.2017.)

***Shematski prikaz djelovanja kiselih kiša na okoliš i čovjeka,
URL: http://ekokutak.pondi.hr/KiseleKise.htm (Pristupljeno: 2.8.2017.)