

# Procjena utjecaja onečišćenja zraka na kulturnu baštinu

---

Jurlina, Karla

Master's thesis / Diplomski rad

2021

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:497507>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-21**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**PROCJENA UTJECAJA ONEČIŠĆENJA ZRAKA NA**  
**KULTURNU BAŠTINU**

**DIPLOMSKI RAD**

**KARLA JURLINA**

**Matični broj: 300**

**Split, prosinac 2021.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJSKA TEHNOLOGIJA**  
**MATERIJALI**

**PROCJENA UTJECAJA ONEČIŠĆENJA ZRAKA NA**  
**KULTURNU BAŠTINU**

**DIPLOMSKI RAD**

**KARLA JURLINA**

**Matični broj: 300**

**Split, prosinac 2021.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**GRADUATE UNIVERSITY STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**  
**MATERIALS**

**EVALUATION OF THE EFFECTS OF AIR POLLUTION**  
**ON CULTURAL HERITAGE**

**DIPLOMA THESIS**

**KARLA JURLINA**

**Parent number: 300**

**Split, December 2021**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Studij: Diplomski sveučilišni studij Kemijska tehnologija, smjer: Materijali

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada prihvaćena je na VI. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, održanoj 15. i 16. 12. 2020.

Mentor: izv. prof. dr. sc. Ivana Smoljko

### PROCJENA UTJECAJA ONEČIŠĆENJA ZRAKA NA KULTURNU BAŠTINU

Karla Jurlina, 300

#### Sažetak

U ovom radu analiziran je utjecaj onečišćujućih tvari ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , klorida, prizemnog ozona, krutih čestica i pH kiše), meteoroloških i hidroloških parametara na brzinu korozije materijala spomenika kulturne baštine (čelika, cinka, aluminijska, bakra i bronce) i na površinsko propadanje vapnenca i pješčenjaka za aglomeraciju Zagreb i aglomeraciju Rijeka. Na osnovi dobivenih rezultata uočena je međuovisnost poboljšanja kvalitete zraka, tj. smanjenje srednjih godišnjih koncentracija onečišćujućih tvari u zraku i brzine korozije promatranih metala i legura te površinskog propadanja vapnenca i pješčenjaka. Također, gubitak materijala ovisi i o geografskim, meteorološkim i hidrološkim parametrima kao što su temperatura zraka, relativna vlažnost zraka i količina oborina. Različiti materijali ponašaju se različito ovisno o tome jesu li osjetljivi na onečišćujuću tvar prisutnu u svom okolišu ili pak na smjesu onečišćujućih tvari koje mogu djelovati i sinergijski.

**Ključne riječi:** onečišćenje zraka, atmosferska korozija, površinsko propadanje kamena, kulturna baština.

**Rad sadrži:** 58 stranica, 22 slike, 10 tablica i 26 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

#### Sastav Povjerenstva za obranu:

- |                                     |             |
|-------------------------------------|-------------|
| 1. izv. prof. dr. sc. Marija Ćosić  | predsjednik |
| 2. doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek  | član        |
| 3. izv. prof. dr. sc. Ivana Smoljko | član-mentor |

**Datum obrane:** 22. prosinca 2021.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen** u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

**University of Split**  
**Faculty of Chemistry and Technology Split**  
**Study:** Graduate University Study of Chemical Technology, Materials

**Scientific area:** Technical Sciences

**Scientific field:** Chemical Engineering

**Thesis subject** was approved by Faculty of Chemistry and Technology in Split, session no. VI. (15 and 16 December 2020).

**Mentor:** Ph. D. Ivana Smoljko, Associate Professor

### EVALUATION OF THE EFFECTS OF AIR POLLUTION ON CULTURAL HERITAGE

Karla Jurlina, 300

#### Abstract

This thesis analyzes the impact of pollutants (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, chloride, ground-level ozone, solid particles and rain pH), meteorological and hydrological parameters on the corrosion rate of cultural heritage materials (steel, zinc, aluminum, copper and bronze) and on the surface recession of limestone and sandstone for the Zagreb agglomeration and the Rijeka agglomeration. Based on the obtained results, the interdependence of air quality improvement, i.e. reduction of average annual concentrations of air pollutants and corrosion rates of observed metals and alloys and surface recession of limestone and sandstone, was observed. Also, the material loss depends on geographical, meteorological and hydrological parameters such as air temperature, relative humidity and amount of precipitation. Different materials behave differently depending on whether they are sensitive to the pollutant present in their environment or to a mixture of pollutants that can also act synergistically.

**Keywords:** air pollution, atmospheric corrosion, surface recession, cultural heritage.

**Thesis contains:** 58 pages, 22 figures, 10 tables and 26 references

**Origin in:** Croatian

#### Defence committee:

- |   |              |
|---|--------------|
| 1. Ph. D. Marija Ćosić, Associate Professor       | chair person |
| 2. Ph. D. Mario Nikola Mužek, Assistant Professor | member       |
| 3. Ph. D. Ivana Smoljko, Associate Professor      | supervisor   |

**Defence date:** 22 December 2021

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in** Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

*Diplomski rad izrađen je u Zavodu za elektrokemiju i zaštitu materijala Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Ivane Smoljko, u razdoblju od lipnja do prosinca 2021. godine.*



*Zahvaljujem mentorici izv. prof. dr. sc. Ivani Smoljko na prihvaćanju mentorstva, pomoći i stručnim savjetima prilikom izrade diplomskog rada.*

*Zahvaljujem svojim prijateljima koji su period studiranja učinili ugodnijim.*

*Zahvaljujem svojoj obitelji na podršci.*

## ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

Analizirati utjecaj onečišćujućih tvari (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, klorida, prizemnog ozona, krutih čestica i pH kiše), meteoroloških i hidroloških parametara na brzinu korozije materijala spomenika kulturne baštine (čelika, cinka, aluminijska, bakra i bronce) i na površinsko propadanje vapnenca i pješčenjaka za aglomeraciju Zagreb i aglomeraciju Rijeka.

U radu koristiti dnevne validirane podatke o koncentracijama onečišćujućih tvari u zraku izmjerene za aglomeraciju Zagreb i aglomeraciju Rijeka od 2015. do 2020. godine koji su javno dostupni na mrežnoj stranici Ministarstva gospodarstva i održivog razvoja - Zavoda za zaštitu okoliša i prirode i na portalu Kvaliteta zraka u Republici Hrvatskoj. Nadalje, s navedenih mrežnih stranica i s mrežne stranice Državnog hidrometeorološkog zavoda preuzeti meteorološke i hidrološke podatke (srednje godišnje temperature, srednje godišnje relativne vlažnosti, srednje godišnje količine oborina) izmjerene za aglomeraciju Zagreb i aglomeraciju Rijeka od 2015. do 2020. Brzinu korozije materijala i površinsko propadanje kamena izračunati pomoću jednadžbi dobivenih istraživanjima u okviru programa *International Cooperative Programme on Effects of Air Pollution on Materials, including Historic and Cultural Monuments (ICP Materials)*.

## SAŽETAK

U ovom radu analiziran je utjecaj onečišćujućih tvari ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , klorida, prizemnog ozona, krutih čestica i pH kiše), meteoroloških i hidroloških parametara na brzinu korozije materijala spomenika kulturne baštine (čelika, cinka, aluminija, bakra i bronce) i na površinsko propadanje vapnenca i pješčenjaka za aglomeraciju Zagreb i aglomeraciju Rijeka. Na osnovi dobivenih rezultata uočena je međuovisnost poboljšanja kvalitete zraka, tj. smanjenje srednjih godišnjih koncentracija onečišćujućih tvari u zraku i brzine korozije promatranih metala i legura te površinskog propadanja vapnenca i pješčenjaka. Također, gubitak materijala ovisi i o geografskim, meteorološkim i hidrološkim parametrima kao što su temperatura zraka, relativna vlažnost zraka i količina oborina. Različiti materijali ponašaju se različito ovisno o tome jesu li osjetljivi na onečišćujuću tvar prisutnu u svom okolišu ili pak na smjesu onečišćujućih tvari koje mogu djelovati i sinergijski.

**Ključne riječi:** onečišćenje zraka, atmosferska korozija, površinsko propadanje kamena, kulturna baština.

## **ABSTRACT**

This thesis analyzes the impact of pollutants (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, chloride, ground-level ozone, solid particles and rain pH), meteorological and hydrological parameters on the corrosion rate of cultural heritage materials (steel, zinc, aluminum, copper and bronze) and on the surface recession of limestone and sandstone for the Zagreb agglomeration and the Rijeka agglomeration. Based on the obtained results, the interdependence of air quality improvement, i.e. reduction of average annual concentrations of air pollutants and corrosion rates of observed metals and alloys and surface recession of limestone and sandstone, was observed. Also, the loss of material depends on geographical, meteorological and hydrological parameters such as air temperature, relative humidity and amount of precipitation. Different materials behave differently depending on whether they are sensitive to the pollutant present in their environment or to a mixture of pollutants that can also act synergistically.

**Keywords:** air pollution, atmospheric corrosion, surface recession, cultural heritage.

**SADRŽAJ**

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO .....	5
1.1. ONEČIŠĆENJE ZRAKA.....	5
1.1.1. Učinci i posljedice onečišćenja zraka u okolišu .....	7
1.1.2. Kvaliteta zraka u Republici Hrvatskoj .....	9
1.2. ZNAČAJKE KLIME U REPUBLICI HRVATSKOJ.....	16
1.3. KULTURNA BAŠTINA REPUBLIKE HRVATSKE .....	19
1.4. KOROZIJA MATERIJALA .....	24
1.4.1. Korozija nemetala.....	26
1.4.2. Korozija metala .....	29
1.4.3. Atmosferska korozija.....	32
2. EKSPERIMENTALNI DIO .....	38
3. REZULTATI .....	44
4. RASPRAVA .....	50
5. ZAKLJUČAK.....	55
6. LITERATURA .....	56

## UVOD

Kulturna baština, materijalna i nematerijalna, bogatstvo je čovječanstva u svojoj raznolikosti i posebnosti, a njena zaštita jedan je od važnih čimbenika za prepoznavanje, definiranje i afirmaciju kulturnog identiteta.

Baštinski fundus u Republici Hrvatskoj nastajao je u tri različite geografske zone: primorskoj, planinskoj i nizinskoj, koje su uvjetovale različite povijesne okolnosti u gospodarskom, društvenom, a time i u kulturnom razvoju. Pojedine regije kao što su Istra, Slavonija, Lika, sjeverozapadna Hrvatska, Podunavlje s Vučedolom, dalmatinske komune te Dubrovnik imaju svoje prepoznatljive faze rasta ili degradacije, ovisno o povijesnim okolnostima njihova razvoja. Svaka faza ostavljala je nasljeđe izuzetne vrijednosti i unikatnosti zahvaljujući čemu je sedam kulturnih dobara uvršteno na Popis svjetske baštine UNESCO-a (povijesni kompleks Splita i Dioklecijanova palača, stari grad Dubrovnik, Nacionalni park Plitvička jezera, kompleks Eufrazijeve bazilike u povijesnom središtu Poreča, povijesni grad Trogir, katedrala Svetog Jakova u Šibeniku i Starogradsko polje na Hvaru). Također, Hrvatska se može pohvaliti da je dosad na UNESCO-vu Reprezentativnu listu nematerijalne baštine čovječanstva uvrstila petnaest nematerijalnih dobara.

Kulturnu baštinu čine pokretna i nepokretna kulturna dobra od umjetničkoga, povijesnoga, paleontološkoga, arheološkoga, antropološkog i znanstvenog značenja. Stoga, obveza je svakog društva da nacionalnu kulturnu baštinu čuva kako za sebe tako i za buduće generacije, što je zajamčeno Ustavom Republike Hrvatske kroz zaštitu dijelova prirode, nekretnina i stvari od osobitog povijesnog i kulturnog značenja (Članak 52. Ustava Republike Hrvatske). Očuvanje kulturnog dobra, sukladno članku 6. Zakona o zaštiti i očuvanju kulturnih dobara (NN 69/1999), predstavlja sustavno praćenje stanja kulturnoga dobra, provedbu mjera zaštite i očuvanja radi produženja trajanja spomeničkih svojstava kulturnog dobra.

Graditeljska kulturna baština izložena je trajnim utjecajima i pritiscima modernizacije te je zbog svoje materijalne strukture osobito osjetljiva i sklona propadanju. Ključni čimbenik uništavanja površine građevina i spomenika je onečišćenje zraka.<sup>1</sup>

Postoje brojni izvori onečišćenja zraka, antropogenog kao i prirodnog podrijetla. Izgaranje fosilnih goriva za proizvodnju električne energije, promet, industrija i kućanstva, industrijski procesi, poljoprivreda, obrada otpada samo su neki od antropogenih izvora onečišćenja. Onečišćenja iz prirodnih izvora su emisije onečišćujućih tvari koje nisu izravno ni neizravno uzrokovane ljudskim aktivnostima, uključujući prirodne pojave kao što su vulkanske erupcije, seizmičke aktivnosti, geotermalne aktivnosti, požari na nepristupačnim područjima, snažni vjetrovi, raspršena morska sol i dr. Utjecaj onečišćujućih tvari prisutnih u zraku (sumporov dioksid ( $\text{SO}_2$ ), dušikovi oksidi ( $\text{NO}_x$ ), dušikov dioksid ( $\text{NO}_2$ ), ugljikov monoksid ( $\text{CO}$ ), lebdeće čestice, teški metali, ukupna taložna tvar, sumporovodik ( $\text{H}_2\text{S}$ ), amonijak ( $\text{NH}_3$ ) i prizemni ozon ( $\text{O}_3$ )) na materijalnu kulturnu baštinu je velik i često nepovratan.<sup>2</sup> Osim onečišćenja zraka brojni su drugi parametri koji također uzrokuju propadanje materijala. Posebno valja istaknuti povezanost propadanja materijala s uvjetima u okolišu te s geografskim, meteorološkim i hidrološkim parametrima (temperaturom, relativnom vlažnošću, tlakom, sunčevom zračenju i vjetrom). Također, atmosferska korozija koja uključuje kemijske, fizikalne i biološke parametre uzrokuje propadanje materijala i njegovih uporabnih svojstava.

Različiti materijali ponašaju se različito ovisno o tome jesu li osjetljivi na onečišćujuću tvar prisutnu u svom okolišu ili pak na smjesu onečišćujućih tvari koje mogu djelovati sinergijski.<sup>3</sup> Na površini kamena pod utjecajem atmosferilija ( $\text{SO}_2$ , krute čestice, pH kiše i dr.) nastaje crna kora (eng. *black crust*). Crna kora je koherentna nakupina materijala na površini kamena vidljive debljine koja, kada je nejednolika, otežava čitljivost površinskog reljefa, tamne je boje, uključuje egzogeni materijal u kombinaciji s materijalom iz samog kamena i može slabije ili jače prijanjati uz podlogu. Crna kora je općenito uzrokovana urbanim ili industrijskim onečišćenjem, a nastaje na dijelovima građevina koje su zaštićene od izravnog udara kiše i njezina slijevanja. Kao primjer oštećenja kamena mogu se navesti kamene površine Peristila Dioklecijanove palače na kojima je prije konzervatorsko-restauratorskih radova 2007. godine evidentirano nekoliko tipova oštećenja i onečišćenja kao što su anorganska onečišćenja (crne kore, tamne naslage - debljine i do 1 cm), organska onečišćenja (biološki obraštaj), erozija površinskog sloja kamena, oštećenja uzrokovana prodorom oborinskih voda u

konstrukciju građevine, oštećenja uzrokovana topivim solima, oštećenja uzrokovana korozijom metala te strukturna oštećenja uzrokovana različitim vidovima čovjekova djelovanja.<sup>4</sup> Uzroci navedenih oštećenja su sljedeći: položaj građevine (blizina mora, blizina industrije), klimatski uvjeti, izloženost istaknutih dijelova građevine djelovanju oborinskih voda, biološka kolonizacija kamenih površina i prostora između gradbenih elemenata, korištenje neprikladnih materijala u prethodnim zahvatima (željezo, portlandski cement), onečišćena atmosfera te destruktivno djelovanje čovjeka.

Brojni monumentalni javni spomenici u Republici Hrvatskoj su od bronce; spomenik banu Jelačiću, spomenik Grgura Ninskog, Prizemljeno sunce, skulptura Augusta Šenoa, Zdenac života samo su neki od njih. Bronca u vlažnoj atmosferi, u vodi i u tlu podliježe korozivnom procesu kojim se na njenoj površini formira sloj produkata korozija, zaštitnog djelovanja, tzv. patina. Ovakav zeleni ili plavi sloj štiti broncu, ali je i ukrašava. Zbog povećanog zagađenja i kiselih kiša, patina na brončanim predmetima se otapa te je površina bronce izložena korozivnom djelovanju atmosfere.<sup>5</sup>

Kisele kiše postaju jedan od najvažnijih problema čovjekova okoliša, a rezultat su onečišćenosti atmosfere nastale zbog bržeg industrijskog razvoja. Uzroci su oslobađanje oksida sumpora i dušika, koji kemijskim reakcijama prelaze u sulfate i nitrata, te mokrim ili suhim taloženjem dolaze do tla. Djeluju na jezera, rijeke, cijeli životinjski i biljni pokrov, uključujući i sva dobra stvorena ljudskom rukom. Oksidi dušika su vrlo važni spojevi koji uzrokuju propadanje vapnenačkih struktura. Studija Talijanskog instituta za zaštitu i istraživanje okoliša (*Institute for Environmental Protection and Research (ISPRA)*) i Instituta za konzervaciju i restauraciju baštine (*Institute for Conservation and Restoration of Heritage (ISCR)*) pokazala je kako je u Rimu oko 3600 kulturnih dobara izrađenih od vapnenca i 60 objekata kulturne baštine od bronce u opasnosti od propadanja.<sup>6</sup> Kao odgovor na ovu prijetnju Italija već dugi niz godina razvija strategije i tehnologije zaštite kulturnih dobara. Nadalje, navedeno istraživanje pokazalo je i da se gubitak materijala kao rezultat onečišćenja zraka u Rimu procjenjuje na između 5,2 i 5,9 mikrometara godišnje za mramor i između 0,30 i 0,35 mikrometara godišnje za broncu. Procjene su napravljene korištenjem jednadžbi za brzinu korozije koji su razvijene u okviru Međunarodnog programa suradnje o učincima onečišćenja zraka na materijale, uključujući povijesne i kulturne spomenike (*International Cooperative Programme on*



*Effects of Air Pollution on Materials, including Historic and Cultural Monuments (ICP Materials)*) u skladu s Konvencijom o dalekosežnom prekograničnom onečišćenju zraka (LRTAP Konvencija).<sup>7</sup>

ICP *Materials* je program koji je odobren 1985. godine, a cilj programa je istraživanje učinka onečišćenja zraka na propadanje materijala kulturne baštine taloženjem onečišćenja i korozijom u različitim europskim gradovima. U Programu trenutno sudjeluje 16 država, među njima i Republika Hrvatska.<sup>8</sup>

Problem propadanja materijala kulturne baštine može se promatrati kroz različiti vremenski okvir i u različitom prostornom mjerilu, koji su usko povezani. Stoga je u ovom radu posebna pažnja posvećena propadanju kulturne baštine, važne komponente individualnog i kolektivnog identiteta, izazvano onečišćenjem zraka i korozijom, tj. kemijskom ili elektrokemijskom reakcijom između metalnoga materijala i njegova okoliša. Analiziran je utjecaj onečišćujućih tvari (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, klorida, prizemnog ozona, krutih čestica i pH kiše), meteoroloških i hidroloških parametara na brzinu korozije materijala spomenika kulturne baštine (čelika, cinka, aluminijska, bakra i bronce) i na površinsko propadanje vapnenca i pješčenjaka za aglomeraciju Zagreb i aglomeraciju Rijeka od 2015. do 2020. godine. Brzina korozije materijala i površinsko propadanje kamena izračunati su pomoću jednadžbi dobivenih istraživanjima u okviru programa ICP *Materials*.<sup>9</sup>

# 1. OPĆI DIO

## 1.1. ONEČIŠĆENJE ZRAKA

Prema Zakonu o zaštiti zraka<sup>10</sup> (NN 130/2011) onečišćeni zrak je zrak čija je kvaliteta takva da može narušiti zdravlje, kvalitetu življenja i/ili štetno utjecati na bilo koju sastavnicu okoliša.

Onečišćujuće tvari koje dopijevaju u zrak dijele se na primarne i sekundarne. U primarne onečišćujuće tvari ubrajaju se:

- lebdeće čestice (engl. *particulate matter*, PM) u čvrstom ili kapljevnom obliku koje se razvrstavaju prema aerodinamičkom promjeru u čestice manje od 100  $\mu\text{m}$ , čestice manje od 10  $\mu\text{m}$  (PM<sub>10</sub>) i čestice manje od 2,5  $\mu\text{m}$  (PM<sub>2,5</sub>)
- sumporovi spojevi (sumporov dioksid (SO<sub>2</sub>) i sumporovodik (H<sub>2</sub>S))
- dušikovi spojevi (dušikovi oksidi (NO<sub>x</sub>), dušikov dioksid (NO<sub>2</sub>) i amonijak (NH<sub>3</sub>))
- ugljikovi spojevi (ugljikov monoksid (CO), ugljikov dioksid (CO<sub>2</sub>), (metan CH<sub>4</sub>) i hlapljivi organski spojevi (engl. *volatile organic compounds*, VOC))
- organski spojevi s Cl, Br i F.<sup>11</sup>

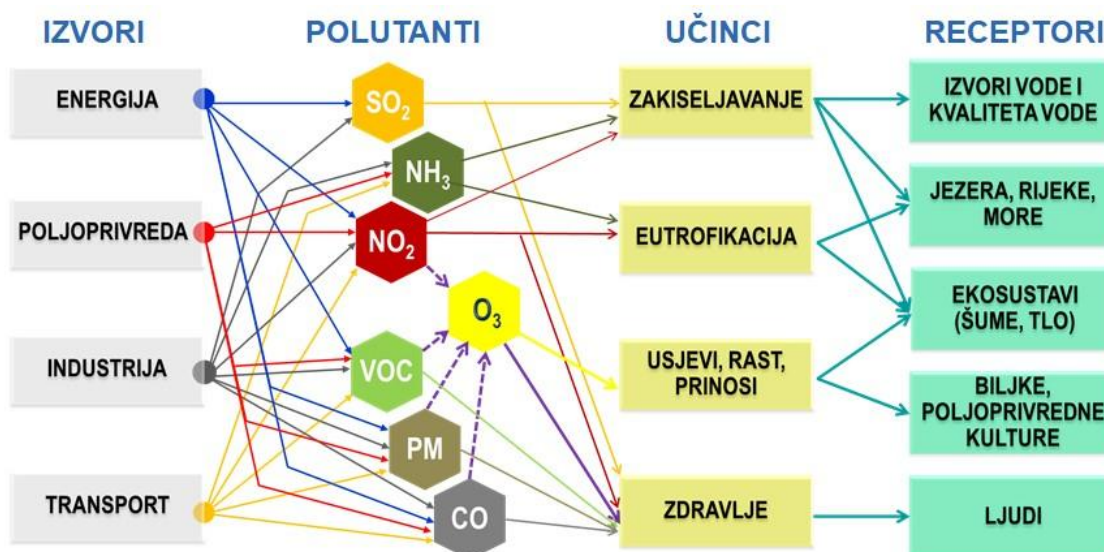
Sekundarne onečišćujuće tvari u zraku ne potječu izravno od nekog izvora nego od primarnih onečišćivača zraka koji utjecajem jedni na druge, sunčeve svjetlosti ili prirodnim plinom stvaraju nove štetne spojeve. U glavne sekundarne onečišćujuće tvari ubrajaju se:

- NO<sub>2</sub> i HNO<sub>3</sub> koji su nastali serijom reakcija NO s troposferskim ozonom (O<sub>3</sub>)
- O<sub>3</sub> nastao fotokemijskim reakcijama između NO<sub>x</sub> i hlapivih organskih spojeva
- kapljice H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i HNO<sub>3</sub> nastale od SO<sub>2</sub>, odnosno NO<sub>2</sub>
- aerosoli sulfata, nitrata
- organski aerosoli.<sup>11</sup>

Postoje brojni izvori onečišćenja zraka, antropogenog kao i prirodnog podrijetla. Izgaranje fosilnih goriva za proizvodnju električne energije, promet, industrija i kućanstva, industrijski procesi, poljoprivreda, obrada otpada samo su neki od

antropogenih izvora onečišćenja. Onečišćenja iz prirodnih izvora su emisije onečišćujućih tvari koje ni izravno ni neizravno nisu uzrokovane ljudskim aktivnostima, uključujući prirodne pojave kao što su vulkanske erupcije, seizmičke aktivnosti, geotermalne aktivnosti, požari na nepristupačnim područjima, snažni vjetrovi, raspršena morska sol i dr.

Kruženje i utjecaj onečišćujućih tvari u okolišu te povezanost emisija polutanata iz pojedinih sektora gospodarstva s učincima na okoliš i glavnim receptorima prikazani su na slici 1.



Slika 1. Povezanost emisija onečišćujućih tvari u atmosferu i utjecaja na lokalnoj, regionalnoj i skali daljinskog, prekograničnog prijenosa onečišćujućih tvari.<sup>12</sup>

### 1.1.1. Učinci i posljedice onečišćenja zraka u okolišu

Onečišćenje zraka je problem na lokalnoj, paneuropskoj i globalnoj razini. Onečišćujuće tvari u zraku ispuštene u jednoj zemlji mogu atmosferom dospjeti u druga mjesta, gdje mogu uzrokovati ili doprinijeti lošoj kvaliteti zraka. Zbog toga tvari koje ne čine sastav čistoga zraka, a u nju se ispuste, dožive mnogobrojne kemijske transformacije, prenose se na velike udaljenosti, talože u okolišu i nanose štetu prirodnim ekosustavima, poljoprivrednim kulturama i usjevima kao i materijalnim dobrima, kulturnim i povijesnim spomenicima i građevinama (slika 2).



Slika 2. Utjecaj onečišćenja zraka na kulturne spomenike i propadanje fasada zgrada u gradovima.

Na procese degradacije spomenika napravljenih od različitih materijala, tj. metala, legura i nemetala, primarno utječu koncentracije sumporovog dioksida i klorida u zraku i relativna vlažnost.

Sumporov dioksid je bezbojni plin koji je topljiv u vodi koji se može oksidirati unutar kapljica vode u zraku. Produkt je izgaranja fosilnih goriva koja sadrže sumpor te igra važnu ulogu u atmosferskoj koroziji u gradskim i industrijskim atmosferama. U reakciji s vodom daje sumpornu kiselinu koja je sastavni dio tzv. kiselih kiša. Sulfatni ioni nastaju u površinskom sloju vlage oksidacijom sumporovog dioksida.

Prisutnost kloridnih iona u atmosferi značajno povećava brzinu korozije u atmosferi zbog njihovog izravnog sudjelovanja u reakcijama elektrokemijske korozije. Prilično je izraženo nastajanje i širenje lokaliziranih korozijskih oštećenja pod utjecajem kloridnih

iona. Primjeri takvih oštećenja su korozija i pukotina u pasivnim legurama kao što su nehrđajući čelik, aluminijske legure ili titan.

Učinak ozona na koroziju materijala je složen i još uvijek postoje određene nejasnoće u razumijevanju istog. I ozon i dušikov dioksid imaju izravan učinak na koroziju i razgradnju osobito kod nekih organskih materijala. Posljednjih godina je laboratorijskim ispitivanjima potvrđeno kako sinergijski učinak sumporovog dioksida, ozona i dušikovog dioksida povećava koroziju nekoliko anorganskih materijala.<sup>1</sup>

Različiti okolišni uvjeti određuju i prostornu dimenziju rasprostiranja i taloženja onečišćenja. Tako se i tipični problemi okoliša povezuju s određenim skalama prijenosa i taloženja onečišćenja (tablica 1). Iz tablice 1 se vidi da je najveći broj identificiranih problema u okolišu povezan s regionalnim i kontinentalnim prijenosom onečišćenja, ali i s lokalnim te regionalnim prijenosom.

Tablica 1. Povezanost prostornih skala problema u okolišu i atmosferskog prijenosa onečišćujućih tvari<sup>13</sup>

Problem u okolišu	Skale problema prijenosa onečišćujućih tvari u okolišu			
	Globalni	Regionalni – kontinentalni	Lokalni – regionalni	Lokalni
Klimatske promjene	X			
Smanjivanje ozonskog sloja	X	X		
Troposferski ozon		X		
Promjene u troposferi		X		
Zakiseljavanje		X		
Nutrikacija		X		
Ljetni smog		X	X	
Zimski smog		X	X	
Toksični spojevi u zraku		X	X	X
Onečišćenje u gradovima			X	
Industrijsko onečišćenje			X	X
Nuklearni akcidenti		X	X	X
Kemijski akcidenti		X	X	X

### 1.1.2. Kvaliteta zraka u Republici Hrvatskoj

Kvaliteta zraka nekoga područja ovisi o mnogobrojnim čimbenicima: geografskom položaju, općim i lokalnim meteorološkim te klimatskim uvjetima, godišnjem dobu, orografiji, tipu područja (kontinent, obalno područje) blizini i gustoći izvora emisije onečišćujućih tvari, gustoći cestovnog, pomorskog ili zračnog prometa itd.

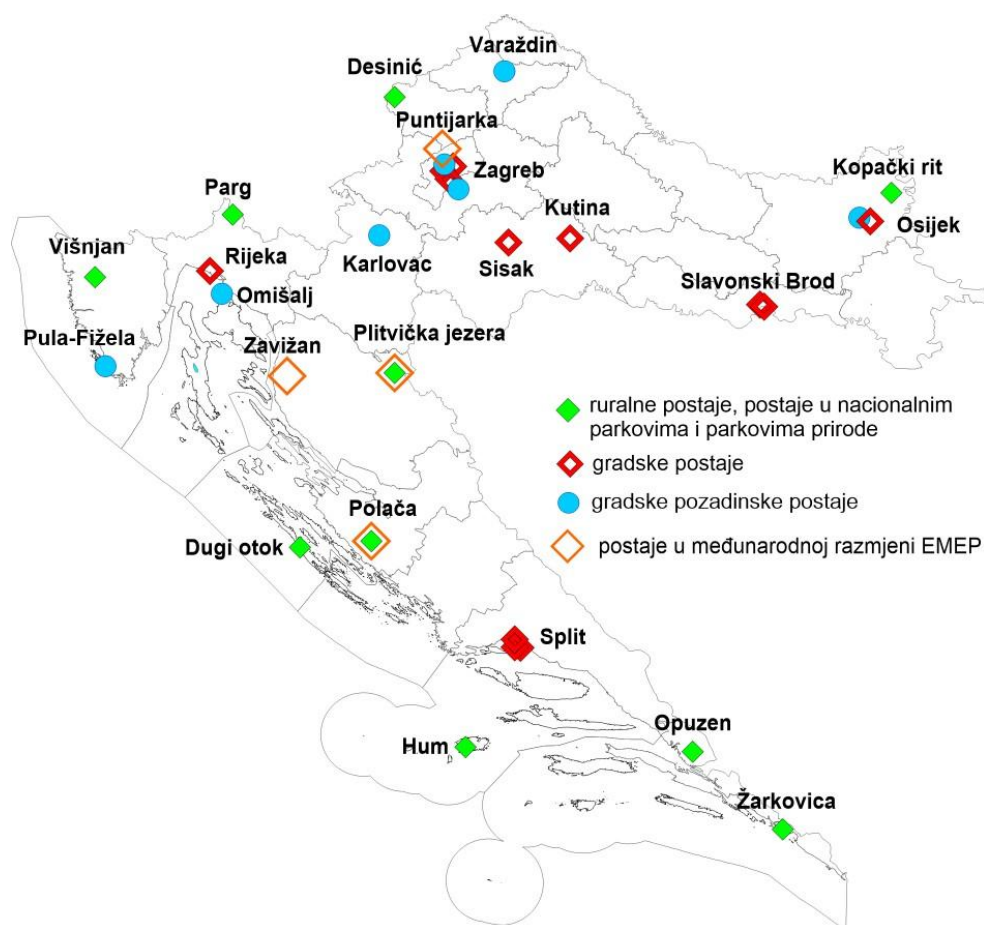
Zakonom o zaštiti zraka iz 2020. godine propisano je praćenje i procjenjivanje kvalitete zraka, mjere za sprječavanje i smanjivanje onečišćavanja zraka, izvještavanje o kvaliteti zraka te mjere koje se poduzimaju radi zaštite i poboljšanja kvalitete zraka. Nadalje, na temelju navedenog Zakona 2020. donesena je Uredba o razinama onečišćujućih tvari u zraku<sup>14</sup> (NN 77/20) i Pravilnik o praćenju kvalitete zraka<sup>15</sup> (NN 72/20). Uredbom o razinama onečišćujućih tvari u zraku propisane su granične vrijednosti (GV) i ciljne vrijednosti (CV) za pojedine onečišćujuće tvari u zraku, dugoročni ciljevi i ciljne vrijednosti za prizemni ozon u zraku, te ovisno o svojstvima onečišćujuće tvari, propisani su gornji i donji pragovi procjene, ciljne vrijednosti, pokazatelj prosječne izloženosti za lebdeće čestice PM<sub>2,5</sub>, ciljano smanjenje izloženosti na nacionalnoj razini, koncentracija izloženosti, kritične razine, prag upozorenja, prag obavješćivanja i posebne mjere zaštite zdravlja ljudi koje se pri njihovoj pojavi poduzimaju te rokovi za postupno smanjivanje granica tolerancije i za postizanje ciljnih vrijednosti za prizemni ozon. Propisuju se i granične vrijednosti za zaštitu zdravlja ljudi, kvalitetu življenja, zaštitu vegetacije i ekosustava, raspodjela i broj mjernih mjesta na kojima se temelji pokazatelj prosječne izloženosti za lebdeće čestice PM<sub>2,5</sub> i koji na odgovarajući način odražava opću izloženost stanovništva.

Propisane vrijednosti veličina iz navedene Uredbe odnose se na sljedeće onečišćujuće tvari: SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub>, CO, lebdeće čestice PM<sub>10</sub>, lebdeće čestice PM<sub>2,5</sub>, olovo (Pb), kadmij (Cd), arsen (As), nikal (Ni) i benzo(a)piren u PM<sub>10</sub>, ukupnu plinovitu živu (Hg), benzen, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, metanal (formaldehid), merkaptane, ukupnu taložnu tvar, sadržaj olova, kadmija, arsena, nikla, žive, talija i benzo(a)pirena u ukupnoj taložnoj tvari te prizemni ozon.

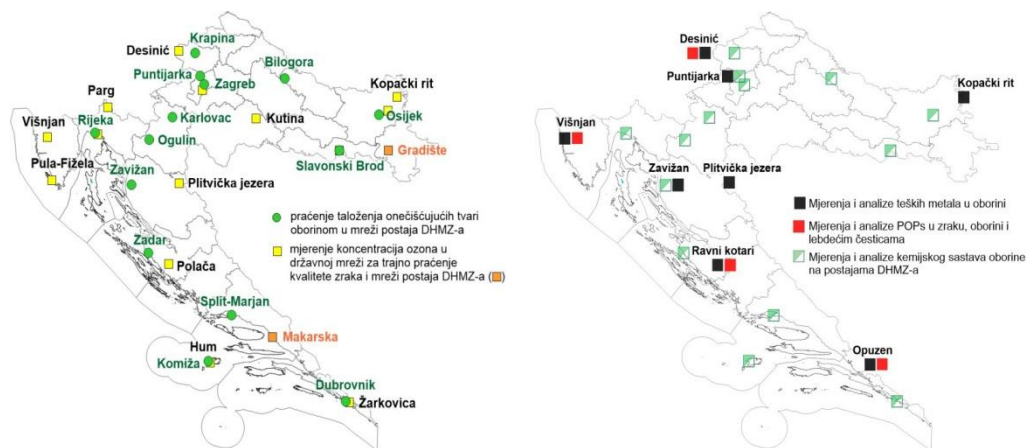
Kako bismo mogli pratiti u kojoj će mjeri razine onečišćujućih tvari utjecati na okoliš i ljudsko zdravlje u Republici Hrvatskoj, kao i u drugim zemljama Europe i svijeta,

provodi se sustavni monitoring kvalitete zraka. Glavni ciljevi monitoringa je praćenje razina onečišćenja u naseljenim područjima kao i u ruralnim sredinama kako bi se osigurali preduvjeti za ostvarivanje politike zaštite zraka od prekomjernog onečišćenja i donošenje odgovarajućih mjera zaštite, kako zdravlja ljudi tako i sastavnica okoliša.

Mjerna mreža za praćenje onečišćujućih tvari u zraku obuhvaća postaje u gradovima i naseljima kontinentalnog i priobalnog područja Hrvatske u ruralnim područjima i nacionalnim parkovima i parkovima prirode, a prostorni raspored postaja prikazan je na slici 3.



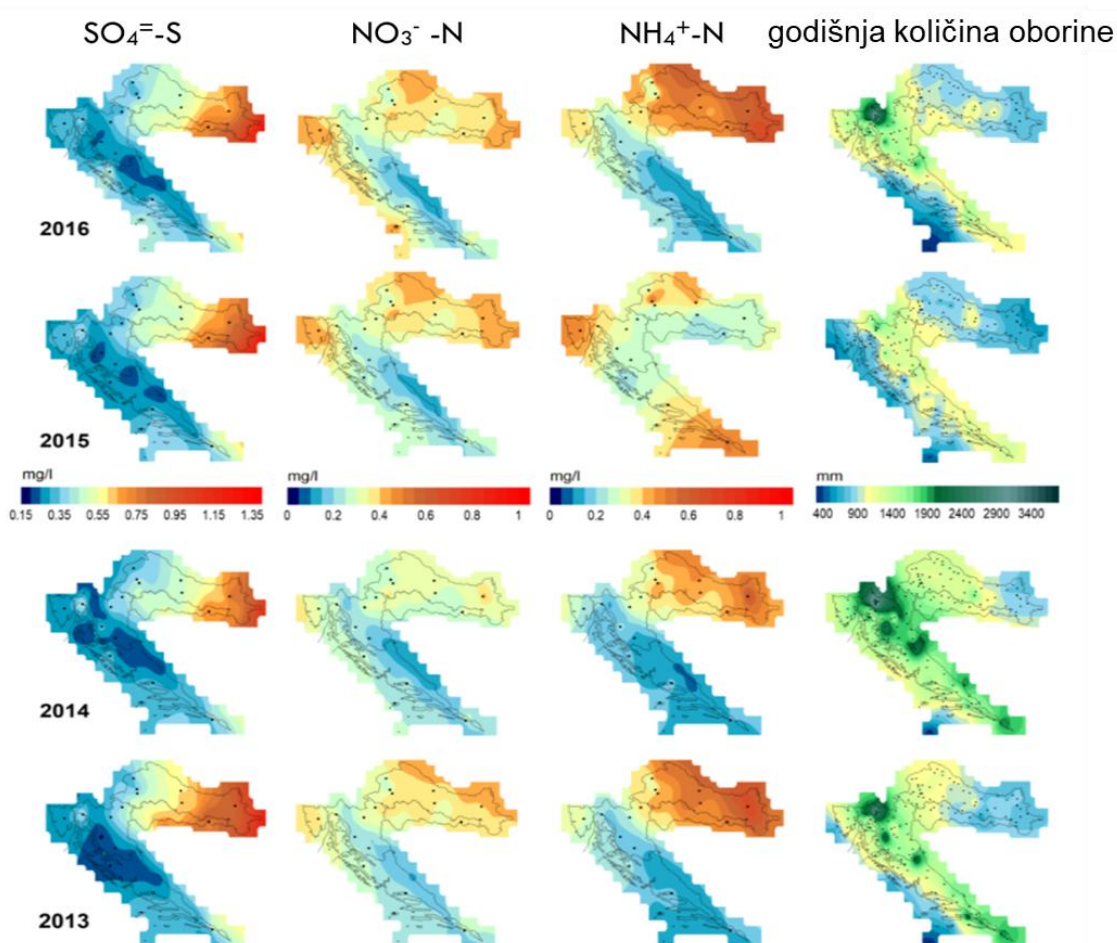
Slika 3. Postaje u državnoj mreži za trajno praćenje kvalitete zraka prema programu modernizacije AIRQ (Proširenje i modernizacija državne mreže za trajno praćenje kvalitete zraka).<sup>16</sup>



Slika 4. Praćenje taloženja onečišćujućih tvari na području Republike Hrvatske (mreža postaja DHMZ, lijevo), praćenje koncentracija prizemnog ozona na postajama Državne mreže i mreže postaja DHMZ-a (lijevo) te mjerenja i analize teških metala u oborini kao i postojanih organskih spojeva u zraku, oborini i lebdećim česticama prema programu mjerenja u Državnoj mreži za trajno praćenje kvalitete zraka (desno, NN 73/2016).<sup>16</sup>

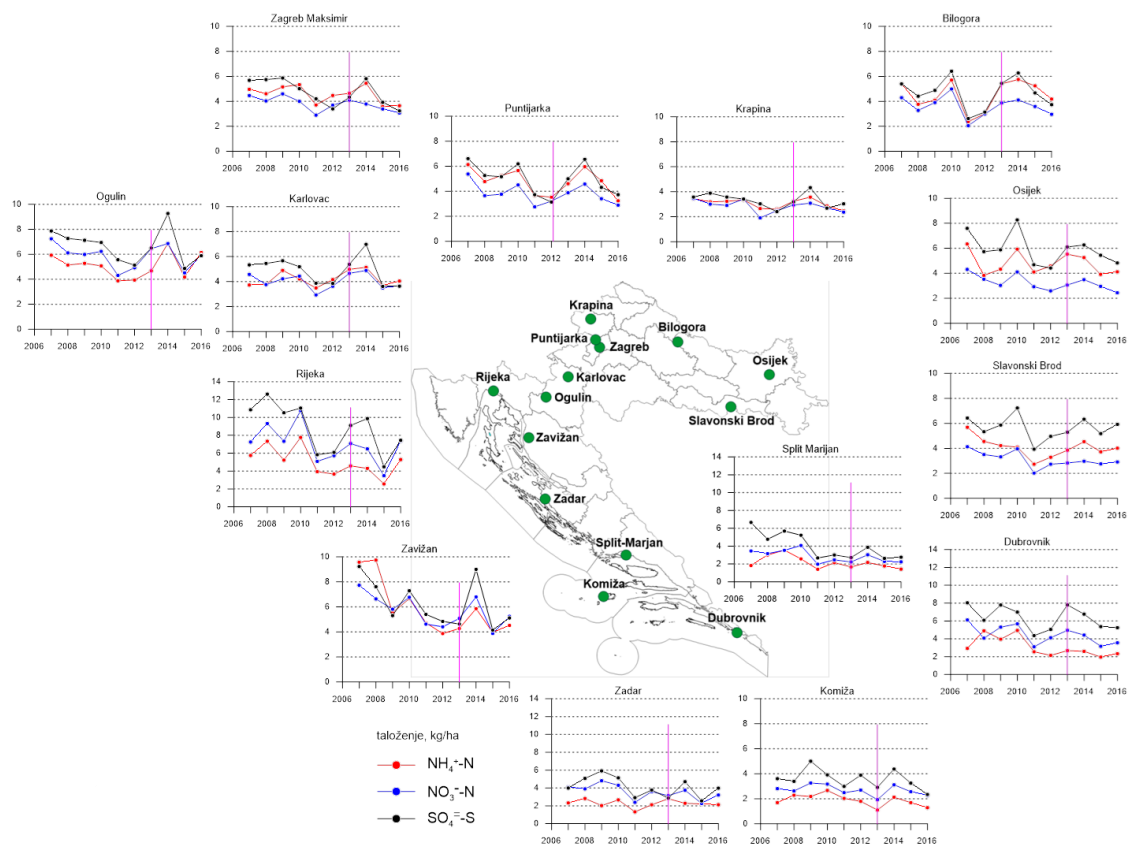
Osim praćenja plinovitih komponenti kvalitete zraka i lebdećih čestica u mreži postaja Državnog hidrometeorološkog zavoda prate se i parametri kvalitete oborine (kiselost oborine, ioni sulfata, nitrati i amonij u oborini) i taloženje tih spojeva koji doprinose zakiseljavanju i eutrofikaciji sastavnica okoliša. Na slici 5 prikazana je prostorna razdioba koncentracija onečišćujućih tvari u oborini u razdoblju od 2013. do 2016. godine iz koje se vidi da je atmosferskim prijenosom pod utjecajem spojeva koji doprinose zakiseljavanju okoliša (sulfati, nitrati) kao i eutrofikaciji (amonijak) znatno izložen središnji i istočni dio kontinentalne Hrvatske, ali i područje Istre. Koncentracije onečišćujućih tvari ovise prvenstveno o daljinskom prekograničnom prijenosu, a taloženje na tlo i ekosustave o količini oborina.





Slika 5. Srednje godišnje vrijednosti koncentracija iona sulfata, nitrata i amonija u oborinama na području Hrvatske.<sup>16</sup>

Trendovi taloženja sumporovih i dušikovih spojeva oborinom na postajama Državnog hidrometeorološkog zavoda prikazani su na slici 6. Iz grafikona se može vidjeti da je trend taloženja onečišćujućih tvari u posljednjih 10-ak godina većim dijelom slabo izražen, a u posljednjih godina se ustalio na vrijednostima od oko 4-6 kg [S, N]/ha. U područjima s velikom ukupnom godišnjom količinom oborine (Gorski kotar, Zavižan, Riječko područje, Dubrovačko područje) taloženje se kreće u rasponu od 8-12 kg [S, N]/ha.



Slika 6. Taloženje sumporovih i dušikovih spojeva oborinom na postajama Državnog hidrometeorološkog zavoda u razdoblju 2007.-2016. godine.<sup>16</sup>

### 1.1.2.1. Indeks kvalitete zraka

Indeks koji opisuje trenutno stanje kvalitete zraka na pojedinoj mjernoj postaji je određen izmjerenim koncentracijama pet ključnih onečišćujućih tvari u zraku: lebdeće čestice (PM<sub>10</sub> i PM<sub>2,5</sub>), O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>. Razina indeksa je određena najvišom izmjerenom koncentracijom jedne od pet onečišćujućih tvari u zraku, prema sljedećoj tablici 2.

Tablica 2. Indeks kvalitete zraka<sup>17</sup>

Onečišćujuća tvar	Razina indeksa (na osnovi koncentracija u µg/m <sup>3</sup> )					
	Dobro	Prihvatljivo	Umjereno	Loše	Vrlo loše	Izuzetno loše
Lebdeće čestice manje od 2.5 µm (PM <sub>2,5</sub> )	0-10	10-20	20-25	25-50	50-75	75-800
Lebdeće čestice manje od 10 µm (PM <sub>10</sub> )	0-20	20-40	40-50	50-100	100-150	150-1200
Dušikov dioksid (NO <sub>2</sub> )	0-40	40-90	90-120	120-230	230-340	340-10000
Prizemni ozon (O <sub>3</sub> )	0-50	50-100	100-130	130-240	240-380	380-800
Sumporov dioksid (SO <sub>2</sub> )	0-100	100-200	200-350	350-500	500-750	750-1250

Oznake indeksa dopunjene su porukama vezanim za zdravlje koje pružaju preporuke za opću populaciju i za osjetljive skupine građana te osobe slabijeg zdravlja što uključuje odrasle i djecu s respiratornim problemima te odrasle osobe sa srčanim bolestima (tablica 3).

Tablica 3. Zdravstvene preporuke s obzirom na razinu indeksa kvalitete zraka

<b>Razina indeksa</b>	<b>Opća populacija</b>	<b>Osjetljive skupine građana</b>
Dobro	Kvaliteta zraka je dobra. Uživajte u svojim svakodnevnim aktivnostima na otvorenom.	Kvaliteta zraka je dobra. Uživajte u svojim svakodnevnim aktivnostima na otvorenom.
Prihvatljivo	Uživajte u svojim svakodnevnim aktivnostima na otvorenom.	Uživajte u svojim svakodnevnim aktivnostima na otvorenom.
Umjereno	Uživajte u svojim svakodnevnim aktivnostima na otvorenom.	Razmislite o smanjenju intenzivnih aktivnosti na otvorenom, ukoliko osjetite simptome.
Loše	Razmislite o smanjenju intenzivnih aktivnosti na otvorenom ukoliko osjetite simptome poput nadražaja očiju, kašlja ili grlobolje.	Razmislite o smanjenju tjelesnih aktivnosti, osobito na otvorenom, posebno ukoliko osjetite simptome.
Vrlo loše	Razmislite o smanjenju intenzivnih aktivnosti na otvorenom ako osjetite simptome poput nadražaja očiju, kašlja ili grlobolje.	Smanjite fizičke aktivnosti, osobito na otvorenom, posebno ukoliko osjetite simptome.
Izuzetno loše	Smanjite fizičke aktivnosti na otvorenom.	Izbjegavajte fizičke aktivnosti na otvorenom.

## 1.2. ZNAČAJKE KLIME U REPUBLICI HRVATSKOJ

Klimu Hrvatske određuje njezin položaj u sjevernim umjerenim širinama i pripadni vremenski procesi velikih i srednjih razmjera. Najveću utjecaj na klimu na području Hrvatske imaju Jadransko i šire Sredozemno more, orografija Dinarida sa svojim oblikom, nadmorskom visinom i položajem prema prevladavajućem strujanju, otvorenost sjeveroistočnih krajeva prema Panonskoj ravnici, te raznolikost biljnog pokrova. Stoga u Hrvatskoj prevladavaju tri glavna klimatska područja: kontinentalna, planinska i primorska klima. Klasifikacije klime najčešće se provode prema Köppenovoj i Thornthwaiteovoj klasifikaciji.<sup>18</sup>

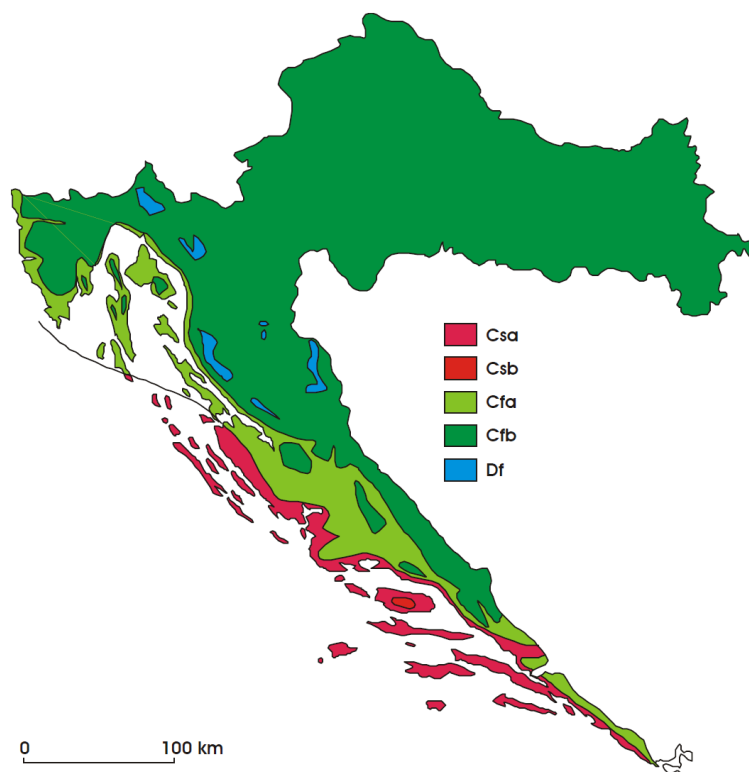
– Köppenova klasifikacija klime

Prema Köppenovoj klasifikaciji klime definiranoj prema srednjem godišnjem hodu temperature zraka i količine oborine, najveći dio Hrvatske ima umjereno toplu kišnu klimu sa srednjom mjesečnom temperaturom najhladnijeg mjeseca višom od  $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$  i nižom od  $18\text{ }^{\circ}\text{C}$  (oznaka C). Samo najviša planinska područja ( $>1200\text{ m nm}$ ) imaju snježnošumsku klimu sa srednjom temperaturom najhladnijeg mjeseca nižom od  $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$  (oznaka D). W. Köppen je za podtipove klima C kojih ima u Hrvatskoj uveo oznake:

- a - vruće ljeto, srednja temperatura zraka najtoplijeg mjeseca  $\geq 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- b - toplo ljeto, srednja temperatura zraka najtoplijeg mjeseca niža je od  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

U Hrvatskoj ima 5 klimatskih tipova (slika 7):

- Csa - sredozemna klima s vrućim ljetom,
- Csb - sredozemna klima s toplim ljetom,
- Cfa - umjereno topla vlažna klima s vrućim ljetom,
- Cfb - umjereno topla vlažna klima s toplim ljetom,
- Df - vlažna borealna klima.<sup>17</sup>



Slika 7. Geografska raspodjela klimatskih tipova po W. Köppenu u Hrvatskoj u standardnom razdoblju 1961.-1990.: Cfa, umjereno topla vlažna klima s vrućim ljetom; Cfb, umjerena topla vlažna klima s toplim ljetom; Csa, sredozemna klima s vrućim ljetom; Csb, sredozemna klima s toplim ljetom; Df, vlažna borealna klima.<sup>19</sup>

– Thornthwaiteova klasifikacija klime

Prema Thornthwaiteovoj klasifikaciji klime baziranoj na odnosu količine vode potrebne za potencijalnu evapotranspiraciju i oborinske vode postoji pet tipova, od vlažne perhumidne do suhe aridne klime. U Hrvatskoj se javljaju perhumidna, humidna i subhumidna klima. U najvećem dijelu nizinskog kontinentalnog dijela Hrvatske prevladava humidna klima, a samo u istočnoj Slavoniji subhumidna klima. U gorskom području prevladava perhumidna klima. U primorskoj Hrvatskoj pojavljuju se perhumidna, humidna i subhumidna klima. Na sjevernom i srednjem Jadranu prevladava humidna klima, pri čemu su unutrašnjost Istre, Kvarner i dalmatinsko zaleđe vlažniji nego istarska obala i srednji Jadran. U Kvarnerskom zaljevu, uz ciklogenetičko djelovanje poseban utjecaj na velike količine oborine ima planinsko zaleđe s orografskim efektom intenzifikacije oborine, što se posebno očituje u široj riječkoj

regiji. Stoga se riječka klima prema vrijednostima Thornthwaiteova indeksa svrstava u perhumidnu klimu kakva prevladava u gorskom dijelu Hrvatske. U dijelovima srednjeg i na južnom Jadranu prevladavaju subhumidni uvjeti, ali najjužniji dijelovi oko Dubrovnika zbog više oborine imaju humidnu klimu.

### 1.3. KULTURNA BAŠTINA REPUBLIKE HRVATSKE

Kulturna baština, materijalna i nematerijalna, bogatstvo je čovječanstva u svojoj raznolikosti i posebnosti, a njena zaštita jedan je od važnih čimbenika za prepoznavanje, definiranje i afirmaciju kulturnog identiteta. Materijalna kulturna baština obuhvaća sljedeće:

- spomenike: djela arhitekture, monumentalna kiparska i slikarska djela, elemente ili strukture arheološkog karaktera, natpise, većinu i grupe elemenata koji imaju iznimnu univerzalnu vrijednost s povijesnog, umjetničkog ili znanstvenog gledišta;
- grupna zdanja: grupe izoliranih ili povezanih građevina koje po svojoj arhitekturi, jedinstvu i uklopljenosti u krajolik predstavljaju iznimnu univerzalnu vrijednost s povijesnog, umjetničkog ili znanstvenog gledišta te
- znamenita mjesta: djela ljudskih ruku ili kombinirana djela ljudskih ruku i prirode kao i zone, uključujući arheološka nalazišta koja su od iznimnog univerzalnog značaja s povijesnog, estetskog i etnološkog ili antropološkog gledišta.<sup>20</sup>

Pored spomenutog, kulturna baština uključuje nematerijalnu kulturnu baštinu koja obuhvaća različite oblike pučkih i tradicionalnih kulturnih izričaja, kao što su jezik, usmena književnost, glazba, ples, igre, mitologija, obredi, običaji i tradicijski obrti, ali i kulturalni prostori, odnosno žive zajednice u kojima se ti oblici još uvijek njeguju.

Baštinski fundus u Republici Hrvatskoj nastajao je u tri različite geografske zone: primorskoj, planinskoj i nizinskoj, koje su uvjetovale različite povijesne okolnosti u gospodarskom, društvenom, a time i u kulturnom razvoju. Pojedine regije kao što su Istra, Slavonija, Lika, sjeverozapadna Hrvatska, Podunavlje s Vučedolom, dalmatinske komune te Dubrovnik imaju svoje prepoznatljive faze rasta ili degradacije, ovisno o povijesnim okolnostima njihova razvoja. Svaka faza ostavljala je nasljeđe izuzetne vrijednosti i unikatnosti zahvaljujući čemu je sedam kulturnih dobara uvršteno na Popis svjetske baštine UNESCO-a (povijesni kompleks Splita i Dioklecijanova palača, stari grad Dubrovnik, nacionalni park Plitvička jezera, kompleks Eufrazijeve bazilike u povijesnom središtu Poreča, povijesni grad Trogir, katedrala Svetog Jakova u Šibeniku i



Starogradsko polje na Hvaru) (slika 8). Također, Hrvatska se može pohvaliti da je dosad na UNESCO-vu Reprezentativnu listu nematerijalne baštine čovječanstva uvrstila petnaest nematerijalnih dobara (slika 9).



Slika 8. Nepokretna kulturna dobra upisana na UNESCO-ov Popis svjetske baštine.<sup>21</sup>



Slika 9. Nematerijalna kulturna baština upisana na UNESCO-ove popise.<sup>22</sup>

Kulturnu baštinu čine pokretna i nepokretna kulturna dobra od umjetničkoga, povijesnoga, paleontološkoga, arheološkoga, antropološkog i znanstvenog značenja. Stoga, obveza je svakog društva da nacionalnu kulturnu baštinu čuva kako za sebe tako i za buduće generacije, što je zajamčeno Ustavom Republike Hrvatske kroz zaštitu dijelova prirode, nekretnina i stvari od osobitog povijesnog i kulturnog značenja (Članak 52. Ustava Republike Hrvatske).

Zaštitom i očuvanjem kulturne baštine osigurava se postojanost kulturnih vrijednosti kao i potencijala za daljnji razvitak Republike Hrvatske, njenu afirmaciju, stimulaciju ekonomske konkurentnosti i kvalitetnijeg života u europskom okruženju.

Zakonom o zaštiti i očuvanju kulturnih dobara (NN 69/1999) uređuju se vrste kulturnih dobara, uspostavljanje zaštite nad kulturnim dobrom, obveze i prava vlasnika kulturnih dobara, mjere zaštite i očuvanja kulturnih dobara, obavljanje poslova na zaštiti i očuvanju kulturnih dobara, obavljanje upravnih i inspekcijskih poslova, rad i djelokrug Hrvatskog vijeća za kulturna dobra, financiranje zaštite i očuvanja kulturnih dobara, kao i druga pitanja u svezi sa zaštitom i očuvanjem kulturnih dobara.

Očuvanje kulturnog dobra, sukladno članku 6. navedenog Zakona, predstavlja sustavno praćenje stanja kulturnoga dobra, provedbu mjera zaštite i očuvanja radi produženja trajanja spomeničkih svojstava kulturnog dobra. Glavni nositelj suvremene prakse zaštite baštine na području Republike Hrvatske je Hrvatski restauratorski zavod čija osnovna djelatnost obuhvaća istraživanje, dokumentiranje, valoriziranje, interpretiranje, projektiranje, planiranje te nadzor i provođenje izravnih radova na materijalnoj strukturi konzerviranjem i/ili restauriranjem arheoloških, nepokretnih i pokretnih kulturnih dobara Republike Hrvatske.

Graditeljska kulturna baština izložena je trajnim utjecajima i pritiscima modernizacije te je zbog svoje materijalne strukture osobito osjetljiva i sklona propadanju. Ključni čimbenik uništavanja površine građevina i spomenika je onečišćenje zraka. Postoje brojni izvori onečišćenja zraka, antropogenog kao i prirodnog podrijetla. Izgaranje fosilnih goriva za proizvodnju električne energije, promet, industrija i kućanstva, industrijski procesi, poljoprivreda, obrada otpada samo su neki od antropogenih izvora onečišćenja. Onečišćenja iz prirodnih izvora su emisije onečišćujućih tvari koje nisu izravno ni neizravno uzrokovane ljudskim aktivnostima, uključujući prirodne pojave kao što su vulkanske erupcije, seizmičke aktivnosti, geotermalne aktivnosti, požari na nepristupačnim područjima, snažni vjetrovi, raspršena morska sol i dr. Utjecaj onečišćujućih tvari prisutnih u zraku (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub>, CO, lebdeće čestice, teški metali, ukupna taložna tvar, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> i prizemni ozon) na materijalnu kulturnu baštinu je velik i često nepovratan. Osim onečišćenja zraka brojni su drugi parametri koji također uzrokuju propadanje materijala. Posebno valja istaknuti povezanost propadanja

materijala s uvjetima u okolišu te s geografskim, meteorološkim i hidrološkim parametrima (temperaturom, relativnom vlažnošću, tlakom, sunčevom zračenju i vjetrom). Također, atmosferska korozija koja uključuje kemijske, fizikalne i biološke parametre uzrokuje propadanje materijala i njegovih uporabnih svojstava.

U ovom diplomskom radu istražena je graditeljska kulturna baština koja je izložena trajnim utjecajima i pritiscima modernizacije te je zbog svoje materijalne strukture osobito osjetljiva i sklona propadanju. Predmet istraživanja bili su najčešće korišteni materijali spomenika kulturne baštine (čelik, cink, aluminijski, bakar, bronca, vapnenac i pješčenjak).

## 1.4. KOROZIJA MATERIJALA

Korozija je fizikalno - kemijska interakcija između materijala i okoliša, čiji rezultat su promjene u svojstvima materijala koja mogu voditi k slabljenju nosivosti i funkcionalnosti konstrukcije.<sup>23</sup>

Procesi korozije klasificiraju se prema:

- mehanizmu procesa,
- mediju u kojem se nalazi konstrukcijski materijal,
- materijalu koji korodira,
- industrijskoj grani ili vrsti postrojenja,
- odnosu između korozije i drugih štetnih procesa te
- geometrijskom obliku korozijskog razaranja.<sup>24</sup>

Korozija se temeljno dijeli na koroziju metala i nemetala. Prema mehanizmu procesa, metalna korozija dijeli se na koroziju u neelektrolitima ili kemijsku koroziju i koroziju u elektrolitima ili elektrokemijsku koroziju.

Kemijsku koroziju karakterizira reakcija atoma iz metalne rešetke s molekulama nekog elementa ili spoja iz okoline, pri čemu izravno nastaju molekule elektrokemijskog produkta. Kemijska korozija metala odvija se u neelektrolitima, tj. u medijima koji ne provode električnu struju, pri čemu nastaju spojevi metala s nemetalnim elementima, najčešće sulfidi i oksidi. Kemijska korozija metala je u praksi najčešće izazvana vrućim plinovima i organskim tekućinama.

U vrućim plinovima, kemijska korozija (plinska korozija) teče samo uz uvjet da su ti plinovi suhi, tj. da zbog visoke temperature na metalu ne mogu nastati ni tekuća voda ni vodena otopina, bilo kondenzacijom bilo adsorpcijom jer, čim dođe do jedne od tih pojava, odvija se elektrokemijska korozija. Plinska korozija najčešće teče u vrućem zraku i u plinovima produktima izgaranja, i to pri vrućoj obradi metala (lijevanjem, kovanjem, kaljenjem, žarenjem itd.), u motorima s unutrašnjim izgaranjem, industrijskim ložištima i pećima i sl. Organske tekućine mogu izazvati kemijsku koroziju samo ako su bezvodne jer inače dolazi do elektrokemijske korozije. Najvažnije bezvodne organske tekućine koje izazivaju kemijsku koroziju su nafta i njeni derivati (tekuća goriva i maziva), otapala za odmašćivanje (npr. klorirani ugljikovodici) i otapala

za razrjeđivanje boja i lakova (smjese ugljikovodika, alkohola, estera itd.) te otopine neioniziranih tvari u takvim tekućinama.

Materijali prema korozivskom ponašanju mogu biti imuni (ukoliko ne korodiraju jer ne postoji afinitet za proces korozije), aktivni (ako korodiraju) te pasivni (ako sporo korodiraju zbog snažnog procesa kočenja korozije). Ponašanje pojedinog materijala u određenom slučaju ovisi o faktorima korozije. Najpovoljnijim se smatra upotreba materijala u uvjetima imunosti zbog nemogućnosti korodiranja, dok se uporaba materijala u pasivnom stanju smatra manje pouzdanom jer postoji afinitet za koroziju, pa u nekim slučajevima dolazi do lokalnog depasiviranja.

Prema geometrijskom obliku korozivskog razaranja, korozija se dijeli na opću, mjestimičnu (lokalnu), selektivnu i interkristalnu. Kod opće korozije zahvaćena je cijela površina materijala, dok lokalna napada samo dijelove materijala. Selektivna korozija nastaje na samo jednoj od faza ili u komponenti višefaznog materijala, a interkristalna nastaje prilikom obrade materijala odnosno kad se on nalazi u senzibiliziranom stanju. Prema izgledu korozivskog napada, korozija može biti jednolika, pjegasta, jamičasta, interkristalna i transkristalna. Jamičasta (engl. *pitting*) korozija smatra se najopasnijom vrstom lokalne korozije jer se najteže uočava budući da se širi unutar površine materijala i teško ju je dovoljno rano uočiti. Nastaje zbog razlike u svojstvima korozivskog okoliša ili samog materijala na mikroskopskoj razini. Kod pjegaste korozije zahvaćeni su veći dijelovi površine. Interkristalna korozija nastaje uz granicu zrna metala ili legure zbog prisutnih precipitata i segregata. Teško se primjećuje te uzrokuje promjenu fizikalnih svojstava metala, poput čvrstoće i žilavosti. Transkristalna korozija nastaje u visokolegiranim čelicima u prisutnosti kloridnih iona i sumporovodika.

### 1.4.1. Korozija nemetala

Korozija nemetala je samo dio općeg procesa njihove degradacije ili razgradnje koji se promatra u cjelini. Na nemetale štetno mogu utjecati i neki procesi korozije metala poput korozije čelične armature u poroznom betonu.<sup>25</sup>

#### – Prirodno kamenje

Dijelovi stijena velike čvrstoće koriste se u građevinarstvu kao građevni kamen. Sa stajališta korozije dijele se prema sastavu na silikatno i karbonatno kamenje.

Silikatni građevni kamen karakterizira velika korozijska postojanost u atmosferi i vodi, a povećanjem sadržaja slobodnog i vezivnog SiO<sub>2</sub> povećava se i njegova otpornost u kiselim sredinama, uz izuzetak otopine HF koja otapa SiO<sub>2</sub> u obliku heksafluorosulfatne kiseline, H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. Materijali poput granita, andezita, kvarcita, amfibolnog azbesta te taljenog diabaza i bazalta otporni su na djelovanje kiselina, dok su u lužinama poput NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nepostojani.<sup>25</sup>

Karbonatni građevni kamen (vapnenac, mramor, dolomit) nestabilan je u kiselim medijima, stoga kamenje te vrste brzo strada u industrijskoj atmosferi koja sadrži agresivni SO<sub>2</sub>. Karbonati se polagano otapaju i u prirodnim vodama u prisutnosti slobodnog CO<sub>2</sub>, pri čemu vapnenac prelazi u topljivi kalcijev hidrogenkarbonat prema reakciji (1):



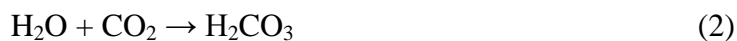
#### – Cement i beton

Cement je hidrauličko vezivo tj. praškasti materijal koji ima svojstvo otvrdnjavanja nakon reakcije s vodom. Beton nastaje otvrdnjavanjem smjese cementa, vode, agregata te ostalih dodataka po potrebi. Portlandski cement je najvažnija vrsta hidrauličkih veziva koji se proizvodi vrućim sinteriranjem lapora i naknadnim mljevenjem dobivenog klinkera, a sastoji se uglavnom od silikata i aluminata kalcija te otvrdnjava hidratacijom odnosno kemijskim vezanjem vode. Portlandski kamen, koji se pripravlja od portlandskog cementa, prilično je otporan na atmosferu, tvrdu vodu i lužnate otopine te neke vrste tla. U otopinama sulfata, sulfita, sulfida i klorida te u mekoj vodi koja sadrži slobodni CO<sub>2</sub> se polagano otapa uz ljuštenje i pojavu pukotina. Najprije dolazi do

reakcije s kalcijevim hidroksidom koji daje kalcijeve soli koje se u vodi lako otapaju ili suspendiraju. Nepostojan je i u jakim anorganskim kiselinama, a prilično ga brzo nagrizzaju i mliječna i octena kiselina. Strujanje vode i vodenih otopina ubrzavaju koroziju portlandskog cementnog kompozita. Kontakt s mastima i uljima biološkog podrijetla je također razoran, ali je vrlo spor. U tlu je portlandski cementni kompozit nepostojan samo ako ono sadrži sulfate i huminske kiseline, a pri visokim temperaturama se razara zbog gubitka vezane vode, tj. dehidracije. Kako bi se smanjila nepostojanost portlandskog cementnog kompozita prema vodi koja sadrži slobodni CO<sub>2</sub> odnosno nepostojanost prema otopinama sulfata i klorida, portland cementu se dodaje 25 do 35 % troske visoke peći (metalurški cement) ili prirodna hidraulička veziva (pucolanski cement).<sup>25</sup>

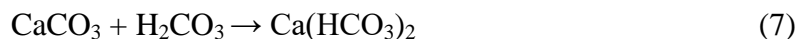
– Mehanizam razgradnje kamena

Voda je polarno otapalo, a njena molekula dipolna, što znači krajevi molekule na kojima se nalaze atomi vodika nose parcijalno pozitivan naboj, dok je atom kisika negativnog parcijalnog naboja. Kod kristalnih rešetki minerala također postoje pozitivno i negativno nabijeni dijelovi. Prilikom kontakta minerala i vode dolazi do elektrostatskog privlačenja: pozitivni dio molekule vode privlači negativni dio minerala i obrnuto, dok konačno molekule vode potpuno ne privuku molekule minerala iz kristalne rešetke. Prisutnost elektrolita otopljenih u vodi utječe na brzinu razgradnje kamena. Ugljikov (IV) oksid te oksidi sumpora i dušika koji se nalaze u atmosferi, znatno ubrzavaju razgradnju kamena. To su kiseli oksidi koji u atmosferi reagiraju s atmosferskom vodom dajući kiseline, primjerice:



Ugljična kiselina je najslabija od navedenih, ali kako je najzastupljenija, njeno djelovanje na kamen smatra se najznačajnijim. Reagira s kalcijevim karbonatom iz kamena, a produkt je kalcijev bikarbonat koji je dobro topljiv u vodi:



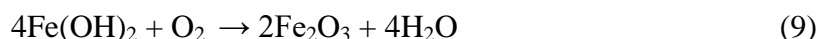


– Utjecaj vanjskih faktora na kamen

Čista voda pri temperaturi od 0 °C prelazi u čvrsto agregatno stanje, led. Kako atmosferska voda uvijek sadrži otopljene razne plinove i druga onečišćenja koja imaju krioskopsko djelovanje, snižena joj je točka zamrzavanja. Molekula vode zbog svojih malih dimenzija lako prodire u unutrašnjost kamena te pri sniženim temperaturama dolazi do kristalizacije leda koji zbog širenja mehanički trajno oštećuje kamen.<sup>25</sup>

Prodiranjem vode u kamen dolazi do otapanja minerala koji se isparavanjem vode nanovo kristaliziraju, ali na način koji ne ovisi o prvobitnoj kristalnoj strukturi, odnosno, dolazi do stvaranja nove vrste kristala što stvara izuzetno visoke pritiske i u konačnici dovodi do razaranja strukture kamena.

Budući da se željezo i legure željeza u kombinaciji s betonom uvelike koriste u građevini kao armaturni materijali, učestala je pojava da zbog prisutnosti vlage željezo korodira te gradi crne i narančasto-smeđe okside:



Željezo uslijed korozije povećava svoj volumen za oko šest puta. Željezni dijelovi armature koji korodiraju vrše ogroman pritisak na okolne kamene dijelove te tako dolazi do njegovog oštećenja.

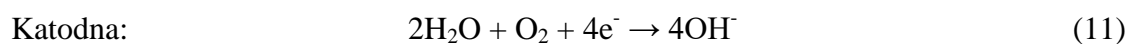
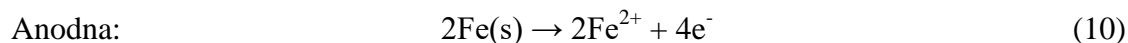
U kontaktu kamena s vodom dolazi i do otapanja minerala iz kamena na način da dio otopljenih minerala voda iznosi na površinu kamena, a nakon njenog isparavanja, minerali zaostaju na površini u obliku bijelih ili sivih praškastih mrlja ili naslaga. Ta pojava naziva se isoljavanjem materijala, odnosno kamena.

Budući da padaline skupljaju razne nečistoće, one se talože na površini kamena i bivaju unesene u njegovu površinu. Pojava je izražena u gradskim sredinama i industrijskim zonama gdje je zabilježeno veće opterećenje zraka različitim onečišćenjima. Lišajevi, alge, plijesni i mahovine koriste kamen kao stanište i ishranu. Najčešće su smješteni na sjevernim stranama kamena na kojima se vlaga najduže zadržava. Lišajevi se smatraju najopasnijima jer mogu opstati u uvjetima niskih temperatura i male količine vlage.<sup>25</sup>

### 1.4.2. Korozija metala

Najvažniji vanjski faktori o kojima ovisi korozijsko ponašanje materijala su sastav medija i temperatura.<sup>23</sup> Tipičan medij za kemijsku koroziju je vrući zrak. U tablici 4 navedeni su podaci o maksimalnoj temperaturi upotrebljivosti pojedinih metala u zraku s korozijskog stajališta te podaci o brzini prodiranja korozije. Iznad te temperature određeni se metal brzo spaja s kisikom iz zraka u oksid te postaje neupotrebljiv kao konstrukcijski materijal i kao prevlaka. Također, u tablici 4 navedeni su mediji koji izazivaju elektrokemijsku koroziju metala. Produkti korozije važnijih metala na zraku i u elektrolitima navedeni su u tablici 5. Morska voda predstavnik je aeriranih neutralnih otopina soli u kojima metali najčešće korodiraju uz kisikovu depolarizaciju. Sulfatna kiselina (w = 5 %) predstavlja neoksidacijsku otopinu u kojoj neplemeniti metali korodiraju uz vodikovu depolarizaciju. U 5 %-tnoj dušičnoj kiselini kao kiseloj oksidacijskoj otopini dolazi do pravog pasiviranja metala koji su tome skloni, dok je 5 %-tna NaOH lužnata oksidacijska otopina u kojoj će korodirati amfoterni metali uz vodikovu depolarizaciju. U gradskoj atmosferi tj. zagađenoj vlažnoj atmosferi događa se specifična elektrokemijska korozija mnogih metala.

U koncentriranim, jakim, oksidirajućim kiselinama (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>) željezo se pasivira stvaranjem zaštitnog sloja. Kemijski je vrlo reaktivno i kao neplemeniti metal otapa se u neoksidirajućim kiselinama. Na zraku je vrlo nestabilno i relativno brzo oksidira (hrđa). Osnovne reakcije korodiranja željeza su:



Hrđa je hidratizirani željezov (III) oksid (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*nH<sub>2</sub>O) i nema zaštitna (pasivirajuća) svojstva tako da se reagiranje željeza nastavlja.

Bakar ima dobru otpornost na koroziju, ali je termodinamički nestabilan pa s drugim elementima stvara stabilnije produkte, poput bakrovog oksida. Otporan je prema neoksidirajućim kiselinama, dok ga primjerice oksidirajuće kiseline i kisik mogu otopiti. Korodira u klorovodičnoj, sumpornoj i dušičnoj kiselini.

Aluminij je metal koji burno reagira s kisikom i vlažnim zrakom, a ta visoka reaktivnost temelj je njegove stabilnosti jer se zahvaljujući njoj na površini brzo počinje stvarati tanki zaštitni sloj oksida vrlo male elektronske vodljivosti. Ovaj sloj odvaja aluminij od agresivnog medija i koči elektrokemijske reakcije. Općenito vrijedi da je korozivna otpornost aluminija viša što je metal čišći. Osnovne su značajke korozivnog ponašanja aluminija u elektrolitima sklonost pasiviranju nastajanjem površinskog filma  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i nepostojanost u lužnatim sredinama zbog amfoternog karaktera. Aluminij je korozivski dovoljno otporan na hladnu sulfatnu kiselinu, na oksidirajuće kiseline te organske kiseline. Aluminij korodira u kloridnoj i fluoridnoj kiselini. Kako je čisti aluminij mekan, gotovo polovina proizvedenog metala se prerađuje u legure.

Tablica 4. Korozivsko ponašanje nekih metala i legura<sup>24</sup>

Metal ili legura (gustoća u $\text{g/cm}^3$ )	Maksimalna temperatura upotrebe u vrućem zraku / °C	Prosječna brzina prodiranja korozije / mm/g				
		u gradskoj atmosferi	u morskoj vodi	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (w = 5%)	$\text{HNO}_3$ (w = 5%)	NaOH (w = 5%)
ugljični čelik	570	0,03 - 0,2	0,003 - 0,3	0,4 - 10	velika	<0,0005
sivi lijev	570	0,01 - 0,1	0,2 - 2	>1,3	>3	0,05 - 0,5
Cr – čelik s 13% Cr	795	<0,01	<0,1	velika	0,08 - 0,9	<0,1
CrNi – čelik s 19 % Cr i 10 % Ni	865	<0,005	<0,05	0,1 - 3	<0,05	<0,05
aluminij	600	<0,013	0,03 - 1,3	0,2 - 2,5	0,4 - 2	velika
bakar	700	<0,05	0,05 - 0,5	0,08 - 1	velika	0,05 - 0,5
mjed (mesing) s 30 – 42 % Zn	750	<0,03	0,05 - 0,5	0,05 - 0,5	velika	0,005 - 0,5

Tablica 5. Sastojci produkata korozije važnijih metalnih elemenata<sup>24</sup>

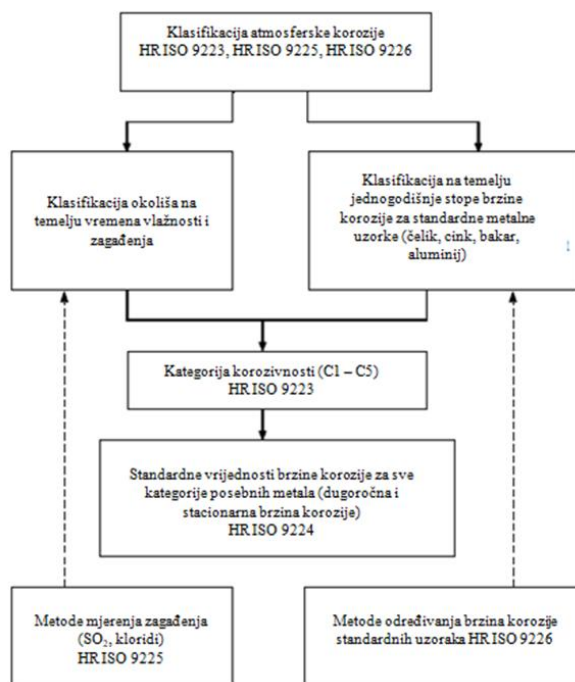
Element (valencija)	Sastojci produkata korozije		
	u vrućem zraku		u elektrolitima
	čvrste tvari	ioni	čvrste tvari
aluminij (3)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sup>3+</sup> Al(OH) <sup>4-</sup>	AlO(OH) Al(OH) <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Cu <sub>2</sub> O CuO	Cu <sup>2+</sup> Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup> Cu(CN) <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Cu(OH) <sub>2</sub> xCuCO <sub>3</sub> *yCu(OH) <sub>2</sub> *zH <sub>2</sub> O xCuSO <sub>4</sub> *yCu(OH) <sub>2</sub> *zH <sub>2</sub> O xCuCl <sub>2</sub> *yCu(OH) <sub>2</sub> *zH <sub>2</sub> O
željezo (2, 3)	FeO	Fe <sup>2+</sup>	Fe(OH) <sub>2</sub>
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sup>3+</sup>	FeO(OH)
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HFeO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Fe(OH) <sub>3</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> * x H <sub>2</sub> O
cink (2)	ZnO	Zn <sup>2+</sup> Zn(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup> Zn(CN) <sub>2</sub> <sup>4-</sup>	Zn(OH) <sub>2</sub> xZnCO <sub>3</sub> *yZn(OH) <sub>2</sub> *zH <sub>2</sub> O xZnSO <sub>4</sub> *yZn(OH) <sub>2</sub> *zH <sub>2</sub> O xZnCl <sub>2</sub> *yZn(OH) <sub>2</sub> *zH <sub>2</sub> O
	SnO <sub>2</sub>	Sn <sup>2+</sup>	Sn(OH) <sub>2</sub>
		Sn <sup>4+</sup>	SnO <sub>2</sub>
		Sn(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Sn(OH) <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	

### 1.4.3. Atmosferska korozija

Atmosferska korozija je korozija prouzročena korozivnim djelovanjem Zemljine atmosfere.<sup>26</sup> Rezultat je djelovanja kisika i vlage. Atmosferska se korozija zbiva uz oborine, odnosno, u vodenom kondenzatu ili adsorbatu koji zbog vlažnosti zraka nastaju na površini metala i poprime svojstva elektrolita. Parametri koji utječu na brzinu atmosferske korozije su:

- sastav metala, legure,
- temperatura,
- sastav elektrolita i fizikalna svojstva,
- produkti korozije, pasivni filmovi,
- debljina elektrolita.

Podjela atmosferske korozije prema normama HRN ISO 9223-9226 prikazana je na slici 10, a u tablici 6 je dan popis i naziv svih normi korozije metala i legura – korozivnost atmosfere.



Slika 10. Shematski prikaz normativnih dokumenata korozivnosti atmosfere HRN ISO 9223-9226.<sup>25</sup>

Tablica 6. Popis svih normi korozije metala i legura – korozivnost atmosfere<sup>27</sup>

ISO standard	Naziv
HR ISO 9223:2012	Korozije metala i legura – Korozivnost atmosfere – Razredba, određivanje i procjena
HR ISO 9224:1992	Korozije metala i legura – Korozivnost atmosfere – Vrijednosti za kategorizaciju korozivnosti
HR ISO 9225:2012	Korozije metala i legura – Korozivnost atmosfere – Mjerenje parametara okoliša koji utječu na korozivnost atmosfera
HR ISO 9226:2012	Korozije metala i legura – Korozivnost atmosfere – Određivanje brzine korozije normiranih uzoraka za vrednovanje korozivnosti

U prisutnosti tankog filma elektrolita, atmosferska korozija se odvija u ravnoteži anodnih i katodnih reakcija. Anodna reakcija ima za posljedicu otapanje metala, što se može pojednostavljeno prikazati jednadžbom:



U približno neutralnoj otopini elektrolita najvjerojatnije se odvija slijedeća katodna reakcija redukcije kisika:



Kondenzat nastaje kada parcijalni tlak vodene pare u zraku dostigne ili premaši tlak zasićenja vodenom parom koji odgovara kondenzatu. Ako je zrak čist, iz njega se pritom kondenzira čista voda, a tlak zasićenja jednak je ravnotežnom tlaku iznad tekuće vode pri danoj temperaturi. Uvjeti za kondenzaciju postižu se hlađenjem vlažnog zraka do temperature rošenja jer pri hlađenju parcijalni tlak vodene pare ostaje konstantan, kao i ukupni tlak vlažnog zraka, dok se ravnotežni tlak iznad vode smanjuje, sve dok se te dvije veličine ne izjednače pri temperaturi rosišta. Omjer parcijalnog tlaka prisutne vodene pare,  $p(\text{H}_2\text{O})$ , i parcijalnoga tlaka zasićene vodene pare pri određenoj temperaturi i tlaku zraka,  $p_r(\text{H}_2\text{O})$ , definiran je kao relativna vlažnost,  $\varphi$ . Relativna vlažnost se izražava u postocima, a računa se na sljedeći način:

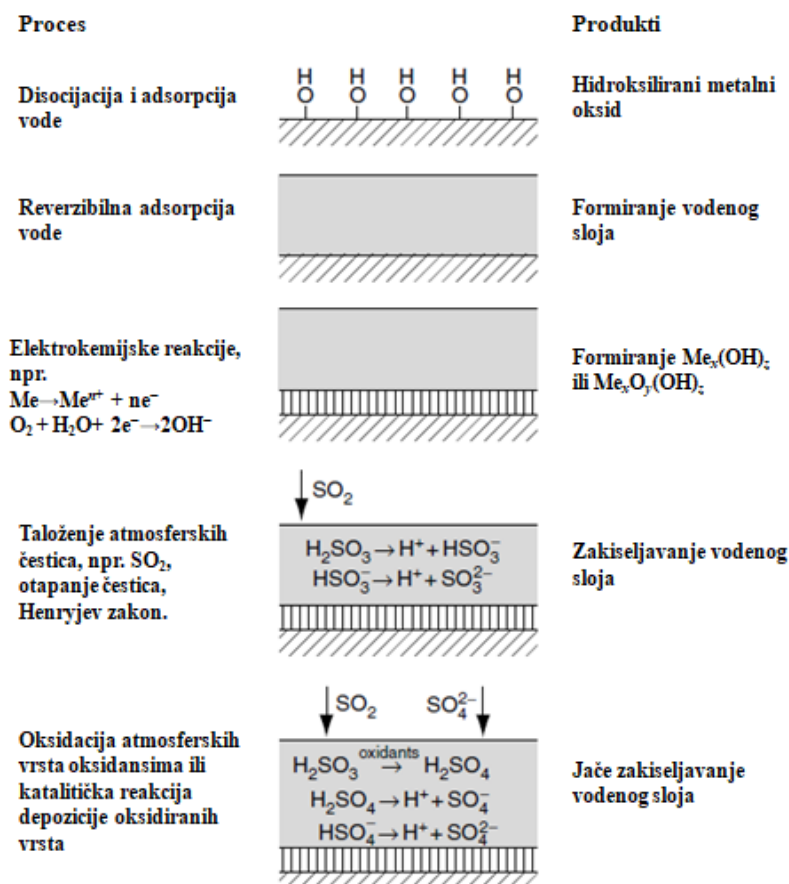
$$\varphi = \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p_r(\text{H}_2\text{O})} \quad (14)$$

Relativna vlažnost se može nalaziti u intervalu  $0 \leq \varphi \leq 1$ . Ako je  $\varphi = 0$ , zrak je suh, a ako je  $\varphi = 1$ , riječ je o zasićenom vlažnom zraku. U tablici 7 prikazana je podjela atmosfere na temelju podataka o vremenu izloženosti vlažnoj atmosferi.

Tablica 7. Podjela vlažnosti atmosfere s obzirom na period izloženosti vlažnoj atmosferi<sup>28</sup>

Kategorija vlažnosti	Vrijeme vlažnosti / %	Vrijeme vlažnosti / sat/godina	Karakteristike okoliša i klime
$\tau_1$	< 0,1	< 10	zatvoreni prostor s kontroliranom klimom
$\tau_2$	0,1 - 3	10 - 250	zatvoreni prostor bez kontrolirane klime
$\tau_3$	3 - 30	250 - 2500	vanjski prostor, hladna i suha klima
$\tau_4$	30 - 60	2500 - 5500	vanjski prostor, ostale klime
$\tau_5$	> 60	> 5500	vlažna klima

Na temperaturama iznad rosišta ne dolazi do kondenzacije iz čistog zraka, ali može doći do elektrokemijske korozije ukoliko se premaši tzv. adsorpcijska kritična relativna vlažnost koja varira ovisno o materijalu jer se na materijalu tada adsorbira višemolekulski sloj vode koji ima svojstva elektrolita. Adsorbat stvara tanki, nevidljivi film, a kondenzat se izlučuje u obliku kapljica ili vodenog filma, a u njima se otapaju kisik, dušik, ugljikov dioksid i ostali atmosferski plinovi (slika 11).



Slika 11. Shematski prikaz procesa koji se odvijaju u ili na vodenom sloju.

Agresivnost atmosfere raste ukoliko je onečišćena topljivim higroskopskim tvarima, a do kondenzacije dolazi iznad tzv. higroskopske kritične relativne vlažnosti koja je mjerodavna za proces korozije ako je niža od adsorpcijske kritične relativne vlažnosti. Takve tvari snižavaju ravnotežni tlak vodene pare iznad kondenzata do vrijednosti koje odgovaraju njihovoj zasićenoj vodenoj otopini jer ona nastaje primarnom kondenzacijom, a tada je higroskopska relativna vlažnost

$$\varphi_{higr} = \frac{p_{rk}(H_2O)}{p_r(H_2O)} * 100 \% , \quad (15)$$

gdje je  $p_{rk}$  ravnotežni tlak vodene pare nad primarnim kondenzatom. Morska sol sadrži  $MgCl_2$  i nalazi se u zraku u neposrednoj blizini mora, a higroskopska kritična relativna vlažnost iznosi približno 35 %. Iz tablice 8 vidljiva je kategorizacija atmosfere na temelju opterećenosti sumporovim (IV) oksidom i kloridima. Sulfatna kiselina se vrlo lako kondenzira te se u njoj prisutnosti pojavljuju još niže vrijednosti higroskopske



kritične relativne vlažnosti. Sulfatna kiselina nastaje u gradskoj i industrijskoj atmosferi iz sadržaja sumporovog dioksida koji nastaje kao produkt izgaranja goriva koje sadrži sumpor. U industrijskoj atmosferi, iznosi od 0,1 do 10 mg/m<sup>3</sup>, a mali se dio (do 1 %) SO<sub>2</sub> pod utjecajem ultraljubičastog svjetla i uz katalitičko djelovanje nekih oksida (npr. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) veže s kisikom u SO<sub>3</sub> koji s vlagom daje H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Tablica 8. Kategorizacija atmosferske korozije prema količini izloženosti sumporovom dioksidu i kloridima<sup>28</sup>

Kategorizacija SO <sub>2</sub>	Brzina taloženja SO <sub>2</sub> / mg/m <sup>2</sup> dan	Kategorizacija klorida	Brzina taloženja klorida / mg/m <sup>2</sup> dan
P0	≤ 10	S0	≤ 3
P1	11 -35	S1	4 – 60
P2	36 – 80	S2	61 – 300
P3	81 - 200	S3	301 - 1500

Neki produkti atmosferske korozije su vrlo higroskopni. Oni nastaju u prvoj fazi procesa uz relativnu vlažnost višu od adsorpcijske kritične vlažnosti. Nakon što oni nastanu, proces korozije može teći dalje i uz relativne vlažnosti manje od adsorpcijske, a veće od higroskopne kritične relativne vlažnosti karakteristične za taj produkt korozije. Primjer takvog produkta je ZnCl<sub>2</sub> koji nastaje korozijom cinka u atmosferi onečišćenoj kloridima. Prisutnost jakih adsorbensa, poput čađe, može biti mjerodavna za adsorpcijsku kritičnu relativnu vlažnost jer takve tvari adsorbiraju vlagu s otopljenim agresivnim plinovima iz atmosfere dajući na svojoj površini elektrolit te na metalu izazivaju kemijsku koroziju. Ukoliko adsorpcijska i higroskopna kritična relativna vlažnost nisu premašene, zrak se ponaša kao suhi plin koji može uzrokovati kemijsku koroziju, ali je pri normalnim temperaturama spora te se u tehnici zanemaruje. U tablici 9 navedeni su podaci o predviđenoj brzini korozije nakon godine izloženosti različitim kategorijama korozije.

S obzirom na ulogu koju onečišćenja zraka imaju u procesu atmosferske korozije, atmosferska korozija se odvojeno razmatra kao korozija u seoskoj (šumskoj), morskoj (primorskoj), gradskoj i industrijskoj atmosferi. Uzevši u obzir temperaturu, vlažnost i

oborine kao snažne utjecaje na vrstu korozije, najagresivnijom se smatra vlažna tropska (prašumska) klima zbog visokih temperatura, relativne vlažnosti i čestih oborina.

Tablica 9. Predviđena brzina korozije metala nakon godine izloženosti različitim kategorijama korozije<sup>28</sup>

<b>Kategorija korozije</b>	<b>Čelik / g/m<sup>2</sup>dan</b>	<b>Bakar / g/m<sup>2</sup>dan</b>	<b>Aluminij / g/m<sup>2</sup>dan</b>	<b>Cink / g/m<sup>2</sup>dan</b>
C1	≤ 10	≤ 0.9	neznatna	≤ 0.7
C2	11 – 200	0.9 - 5	≤ 0.6	0.7 - 5
C3	201 – 400	5 - 12	0.6 - 2	5 - 15
C4	401 – 650	12 - 25	2 - 5	15 – 30
C5	651 - 1500	25 - 50	5 - 10	30 - 60

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

U ovom diplomskom radu analiziran je utjecaj onečišćujućih tvari ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , klorida, prizemnog ozona, krutih čestica i pH kiše), meteoroloških i hidroloških parametara na brzinu korozije materijala spomenika kulturne baštine (čelika, cinka, aluminijska, bakra i bronce) i na površinsko propadanje vapnenca i pješčenjaka za aglomeraciju Zagreb i aglomeraciju Rijeka.

U radu su korišteni dnevni validirani podaci o koncentracijama onečišćujućih tvari u zraku izmjerene za aglomeraciju Zagreb i aglomeraciju Rijeka od 2015. do 2020. godine koji su javno dostupni na mrežnoj stranici Ministarstva gospodarstva i održivog razvoja - Zavoda za zaštitu okoliša i prirode i na portalu Kvaliteta zraka u Republici Hrvatskoj. Nadalje, s navedenih mrežnih stranica i s mrežne stranice Državnog hidrometeorološkog zavoda preuzeti su meteorološki i hidrološki podaci (srednje godišnje temperature, srednje godišnje relativne vlažnosti, srednje godišnje količine oborina) izmjerene za aglomeraciju Zagreb i aglomeraciju Rijeka od 2015. do 2020. godine (tablica 10).

Tablica 10. Srednje godišnje koncentracije onečišćujuće tvari i meteorološki podaci izmjereni za aglomeraciju Zagreb i aglomeraciju Rijeka od 2015. do 2020. godine

<b>Parametar</b>	<b>Mjerne postaje u Zagrebu</b>	<b>Mjerne postaje u Rijeci</b>
<b>Godina</b>	<b>2015.</b>	
$[\text{SO}_2] / \mu\text{g}/\text{m}^3$	3,0421	-
$[\text{Cl}] / \mu\text{g}/\text{m}^3$	0,0552	-
$[\text{O}_3] / \mu\text{g}/\text{m}^3$	51,3099	-
$[\text{NO}_x] / \mu\text{g}/\text{m}^3$	101,2179	-
$\text{PM}_{10} / \mu\text{g}/\text{m}^3$	38,1333	-
Srednja godišnja temperatura / °C	12,6	15,5
Srednja godišnja relativna vlažnost / %	71	63
Srednja količina oborina / mm/god	887,1	1039,5

nastavak Tablice 10.

<b>Godina</b>	<b>2016.</b>	
[SO <sub>2</sub> ] / µg/m <sup>3</sup>	3,9877	-
[Cl <sup>-</sup> ] / µg/m <sup>3</sup>	0,0533	-
[O <sub>3</sub> ] / µg/m <sup>3</sup>	53,4412	-
[NO <sub>x</sub> ] / µg/m <sup>3</sup>	100,1296	-
PM <sub>10</sub> / µg/m <sup>3</sup>	34,0133	-
Srednja godišnja temperatura / °C	12,2	15,1
Srednja godišnja relativna vlažnost / %	73	65,0
Srednja količina oborina / mm/god	858,6	2021,1
<b>Godina</b>	<b>2017.</b>	
[SO <sub>2</sub> ] / µg/m <sup>3</sup>	2,1540	4,3822
[Cl <sup>-</sup> ] / µg/m <sup>3</sup>	0,0392	0,0185
[O <sub>3</sub> ] / µg/m <sup>3</sup>	49,0291	84,0388
[NO <sub>x</sub> ] / µg/m <sup>3</sup>	101,6352	11,0546
PM <sub>10</sub> / µg/m <sup>3</sup>	33,1692	22,2208
Srednja godišnja temperatura / °C	12,6	15,0
Srednja godišnja relativna vlažnost / %	68	60
Srednja količina oborina / mm/god	897,0	1735,3
<b>Godina</b>	<b>2018.</b>	
[SO <sub>2</sub> ] / µg/m <sup>3</sup>	1,8283	4,3863
[Cl <sup>-</sup> ] / µg/m <sup>3</sup>	0,0379	0,0106
[O <sub>3</sub> ] / µg/m <sup>3</sup>	49,4607	76,1763
[NO <sub>x</sub> ] / µg/m <sup>3</sup>	51,3173	14,7149
PM <sub>10</sub> / µg/m <sup>3</sup>	30,3602	24,1196
Srednja godišnja temperatura / °C	13,0	15,7
Srednja godišnja relativna vlažnost / %	73,0	64
Srednja količina oborina / mm/god	853,6	1620,1

nastavak Tablice 10.

<b>Godina</b>	<b>2019.</b>	
[SO <sub>2</sub> ] / μg/m <sup>3</sup>	7,4261	4,4149
[Cl <sup>-</sup> ] / μg/m <sup>3</sup>	0,031	0,0144
[O <sub>3</sub> ] / μg/m <sup>3</sup>	45,7979	72,7551
[NO <sub>x</sub> ] / μg/m <sup>3</sup>	96,4172	17,4708
PM <sub>10</sub> / μg/m <sup>3</sup>	27,2141	-
Srednja godišnja temperatura / °C	14,0703	14,2
Srednja godišnja relativna vlažnost / %	67,5159	67,0
Srednja količina oborina / mm/god	977,2	1713,2
<b>Godina</b>	<b>2020.</b>	
[SO <sub>2</sub> ] / μg/m <sup>3</sup>	2,2633	2,0607
[Cl <sup>-</sup> ] / μg/m <sup>3</sup>	0,0498	0,0095
[O <sub>3</sub> ] / μg/m <sup>3</sup>	43,459	62,3933
[NO <sub>x</sub> ] / μg/m <sup>3</sup>	66,205	12,9941
PM <sub>10</sub> / μg/m <sup>3</sup>	26,7036	21,47
Srednja godišnja temperatura / °C	13,6301	14,2
Srednja godišnja relativna vlažnost / %	61,2918	62,7
Srednja količina oborina / mm/god	950,4	1427,4

Brzina korozije materijala izražena gubitkom mase i površinsko propadanje kamena izračunati su pomoću jednadžbi dobivenih istraživanjima u okviru ICP *Materials* programa.

- U zraku u kojem je dominantna onečišćujuća tvar SO<sub>2</sub> brzine korozije materijala i površinsko propadanje kamena izračunati su pomoću jednadžbi (15 – 21) dobivenih na osnovu osmogodišnjeg istraživanja (1987. – 1995.) u okviru ICP *Materials* programa, a koje su prikazane u nastavku:

Čelik

$$ML_{\text{čelik}} = 34[\text{SO}_2]^{0,13} \exp\{0,020Rh + f(T)\}t^{0,3} \quad (15)$$

$$f(T) = 0,059(T-10) \text{ kada } T \leq 10^\circ\text{C}, \text{ inače } f(T) = -0,036(T-10)$$

Aluminij

$$ML_{\text{aluminij}} = 0,0021[\text{SO}_2]^{0,23} Rh \cdot \exp\{f(T)\}t^{1,2} + 0,000023\text{Rain}[\text{Cl}^-]t \quad (16)$$

$$f(T) = 0,031(T-10) \text{ kada } T \leq 10^\circ\text{C}, \text{ inače } f(T) = -0,061(T-10)$$

Cink

$$ML_{\text{cink}} = 1,4[\text{SO}_2]^{0,22} \exp\{0,018Rh + f(T)\}t^{0,85} + 0,029\text{Rain}[\text{H}^+]t \quad (17)$$

$$f(T) = 0,062(T-10) \text{ kada } T \leq 10^\circ\text{C}, \text{ inače } f(T) = -0,021(T-10)$$

Bakar

$$ML_{\text{bakar}} = 0,0027[\text{SO}_2]^{0,32}[\text{O}_3]^{0,79} Rh \cdot \exp\{f(T)\}t^{0,78} + 0,050\text{Rain}[\text{H}^+]t^{0,89} \quad (18)$$

$$f(T) = 0,083(T-10) \text{ kada } T \leq 10^\circ\text{C}, \text{ inače } f(T) = -0,032(T-10)$$

Bronca

$$ML_{\text{bronca}} = 0,026[\text{SO}_2]^{0,44} Rh \cdot \exp\{f(T)\}t^{0,86} + 0,029\text{Rain}[\text{H}^+]t^{0,76} + 0,00043\text{Rain}[\text{Cl}^-]t^{0,76} \quad (19)$$

$$f(T) = 0,060(T-11) \text{ kada } T \leq 11^\circ\text{C}, \text{ inače } f(T) = -0,067(T-11)$$

Vapnenac

$$R_{\text{vapnenac}} = 2,7[\text{SO}_2]0,48\exp\{-0,018T\}t^{0,96} + 0,019\text{Rain}[\text{H}^+] t^{0,96} \quad (20)$$

Pješčenjak

$$R_{\text{pješčenjaka}} = 2[\text{SO}_2]^{0,52}\exp\{f(T)\}t^{0,91} + 0,028\text{Rain}[\text{H}^+] t^{0,91} \quad (21)$$

$$f(T) = 0 \text{ kada je } T \leq 10^\circ\text{C}, \text{ inače } f(T) = -0,036(T-10)$$

U kojima su:

$ML$  - gubitak mase,  $\text{g}/\text{m}^2$ ,

$R$  – površinsko propadanje,  $\mu\text{m}$ ,

$t$  - vrijeme, godina,

$Rh$  - srednja godišnja relativna vlažnost, %, ( $Rh_{60} = Rh - 60$  kada  $Rh > 60$ , inače 0)

$T$  - srednja godišnja temperatura,  $^\circ\text{C}$ ,

$[\text{SO}_2]$  – srednja godišnja koncentracija sumporova dioksida,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

$[\text{O}_3]$  – srednja godišnja koncentracija ozona,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

$[\text{NO}_x]$  – srednja godišnja koncentracija dušikovih oksida izraženih kao  $\text{NO}_2$ ,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

$[\text{H}^+]$  – srednja godišnja koncentracija vodikovih iona,  $\text{mg}/\text{L}$

$[\text{Cl}^-]$  – srednja godišnja koncentracija kloridnih iona,  $\text{mg}/\text{L}$

$[\text{HNO}_3]$  – srednja godišnja koncentracija dušične kiseline,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

$\text{PM}_{10}$  – lebdeće čestice ( $< 10 \mu\text{m}$ ), srednje godišnje koncentracije,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

$\text{Rain}$  - srednje količine oborina,  $\text{mm}/\text{god}$

- U zraku onečišćenom različitim tvarima brzine korozije materijala i površinsko propadanje kamena računati su pomoću jednadžbi (22 – 26) dobivenih na osnovu četverogodišnjih terenskih istraživanja (1997. – 2021.) u okviru ICP *Materials* programa i prikazane su u nastavku:

Čelik

$$ML_{\text{čelik}} = 6,5 + 0,178[\text{SO}_2]^{0,6} Rh_{60} e^{f(T)} + 0,166\text{Rain}[\text{H}^+] + 0,076\text{PM}_{10} \quad (22)$$

$$f(T) = 0,015(T-10) \text{ kada } T \leq 10^\circ\text{C}, \text{ inače } f(T) = -0,054(T-10)$$

Cink

$$ML_{\text{cink}} = 0,49 + 0,066[\text{SO}_2]^{0,22} e^{0,018Rh+f(T)} + 0,0057\text{Rain}[\text{H}^+] + 0,192[\text{HNO}_3] \quad (23)$$

$$f(T) = 0,062(T-10) \text{ kada } T \leq 10^\circ\text{C}, \text{ inače } f(T) = -0,021(T-10)$$

Bronca

$$ML_{\text{bronca}} = 0,15 + 0,000985[\text{SO}_2]Rh_{60} e^{f(T)} + 0,00465\text{Rain}[\text{H}^+] + 0,00432\text{PM}_{10} \quad (24)$$

$$f(T) = 0,060(T-10) \text{ kada } T \leq 11^\circ\text{C}, \text{ inače } f(T) = -0,067(T-11)$$

Vapnenac

$$R_{\text{vapnenac}} = 4,0 + 0,0059[\text{SO}_2]Rh_{60} + 0,054\text{Rain}[\text{H}^+] + 0,078[\text{HNO}_3]Rh_{60} + 0,0258\text{PM}_{10} \quad (25)$$

Koncentracija vodikovih iona izračunata je pomoću jednadžbe (26):

$$[\text{H}^+] = 1007,97 * 10^{-\text{pH}} \approx 10^{3-\text{pH}} \quad (26)$$

Navedena relacija vrijedi za područja koja se ne nalaze u neposrednoj blizini mora, odnosno, za područja gdje su koncentracije kloridnih iona niže od 5 mg/L.

Koncentracije vodikovih iona izračunate su za srednju vrijednost pH prirodne kiše, tj. za pH = 5,6 i za pH = 4,25 koliko iznosi srednja vrijednost pH kisele kiše.

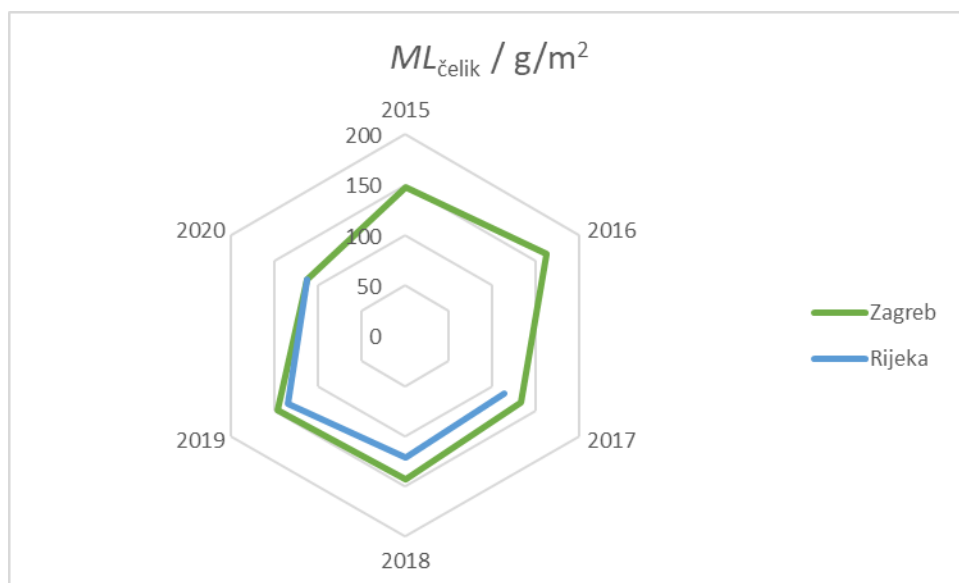
Koncentracija dušične kiseline izračunata je pomoću sljedeće jednadžbe (27):

$$[\text{HNO}_3] = 516 * e^{-3400/(T+273)} * ([\text{NO}_2][\text{O}_3]Rh)^{0,5} \quad (27)$$

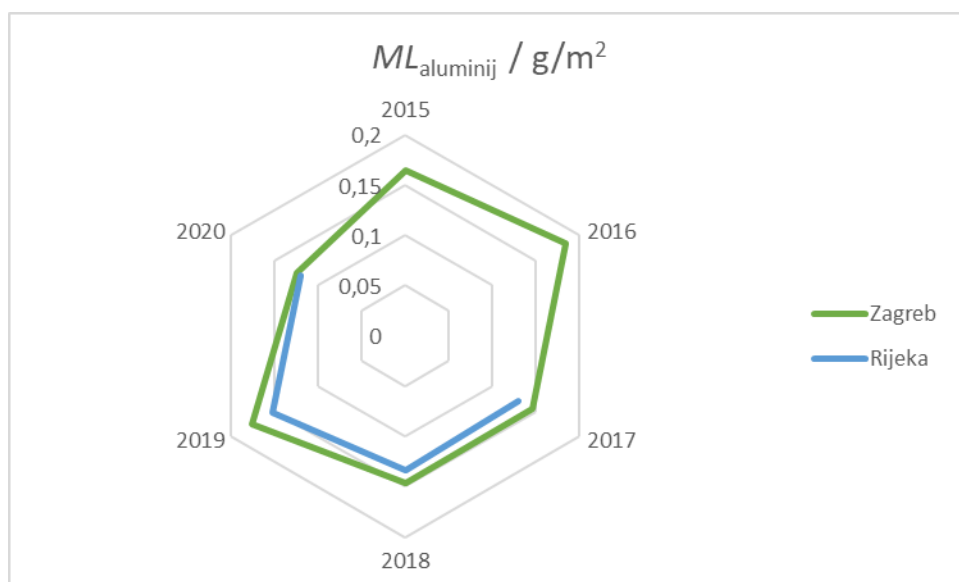


### 3. REZULTATI

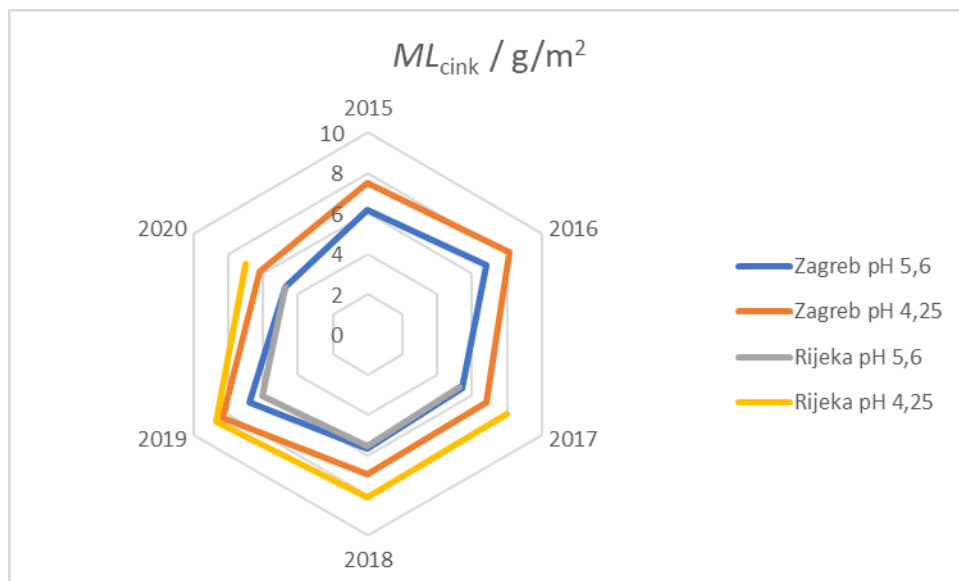
Rezultati izračunatih brzina korozije materijala izraženih gubitkom mase i površinsko propadanje vapnenca i pješčenjaka u zraku u kojem je dominantna onečišćujuća tvar  $\text{SO}_2$  za aglomeraciju Zagreb i aglomeraciju Rijeku od 2015. do 2020. godine grafički su prikazani na slikama od 12 do 18.



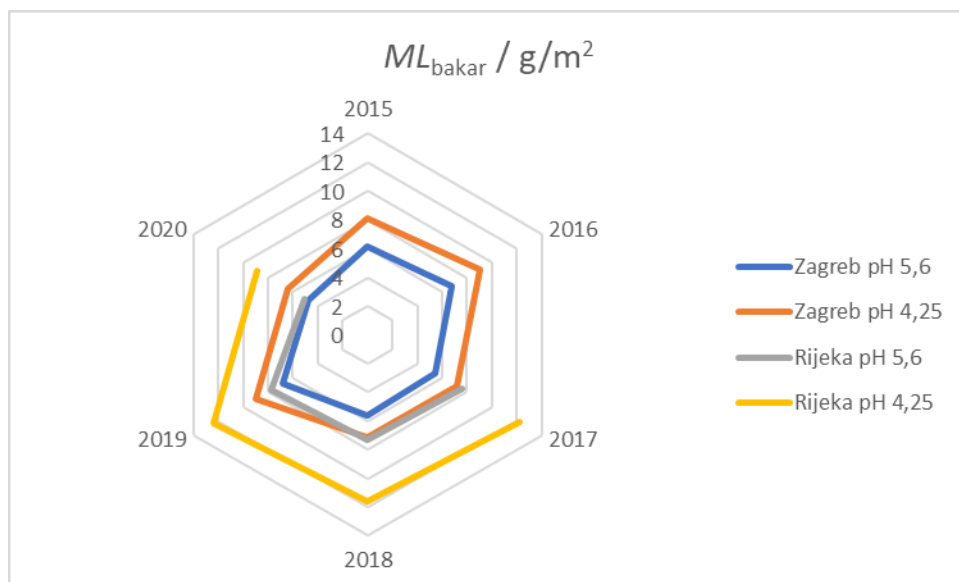
Slika 12. Gubitak mase čelika za aglomeraciju Zagreb (2015. – 2020.) i aglomeraciju Rijeka (2017. – 2020.).



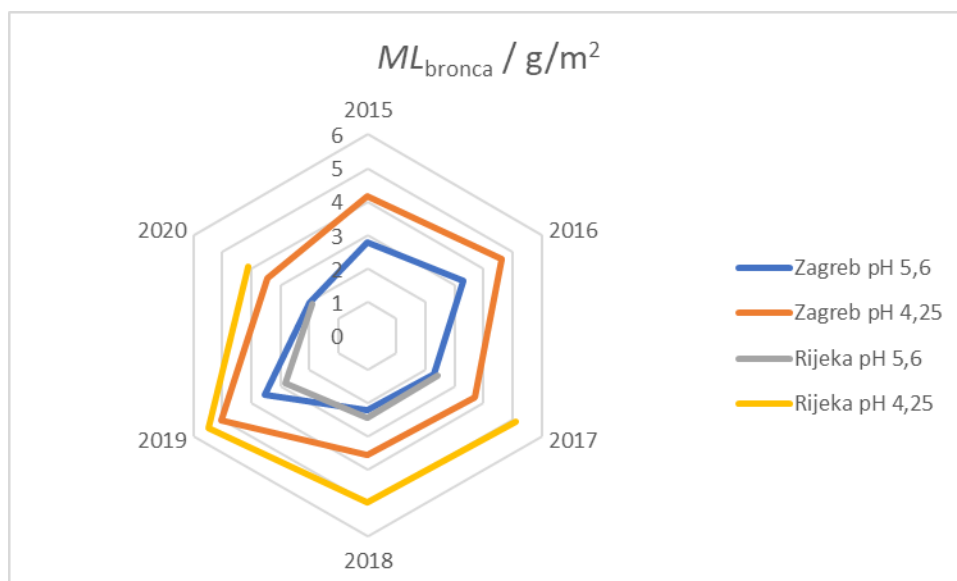
Slika 13. Gubitak mase aluminija za aglomeraciju Zagreb (2015. – 2020.) i aglomeraciju Rijeka (2017. – 2020.).



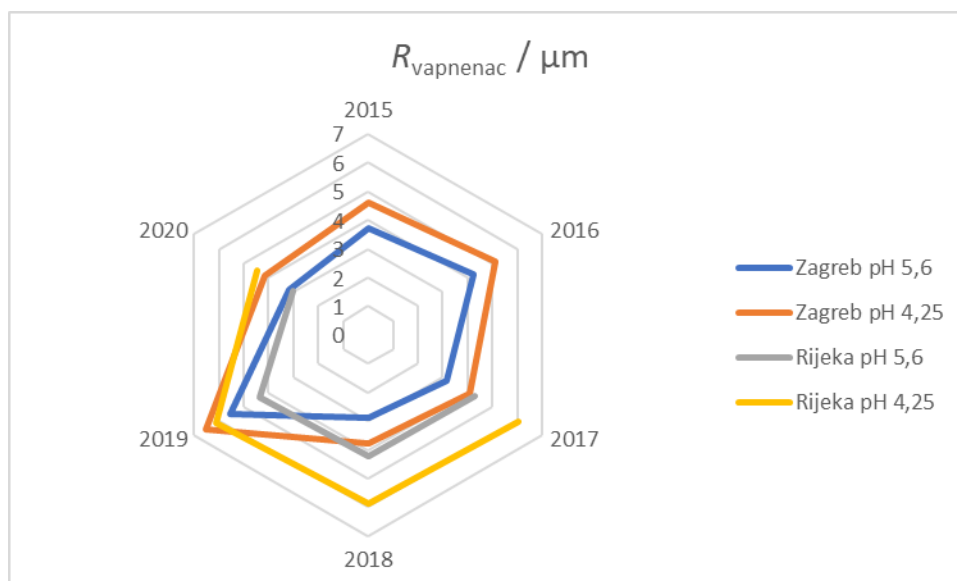
Slika 14. Gubitak mase cinka za aglomeraciju Zagreb (2015. – 2020.) i aglomeraciju Rijeka (2017. – 2020.) pri različitim pH vrijednostima kiše.



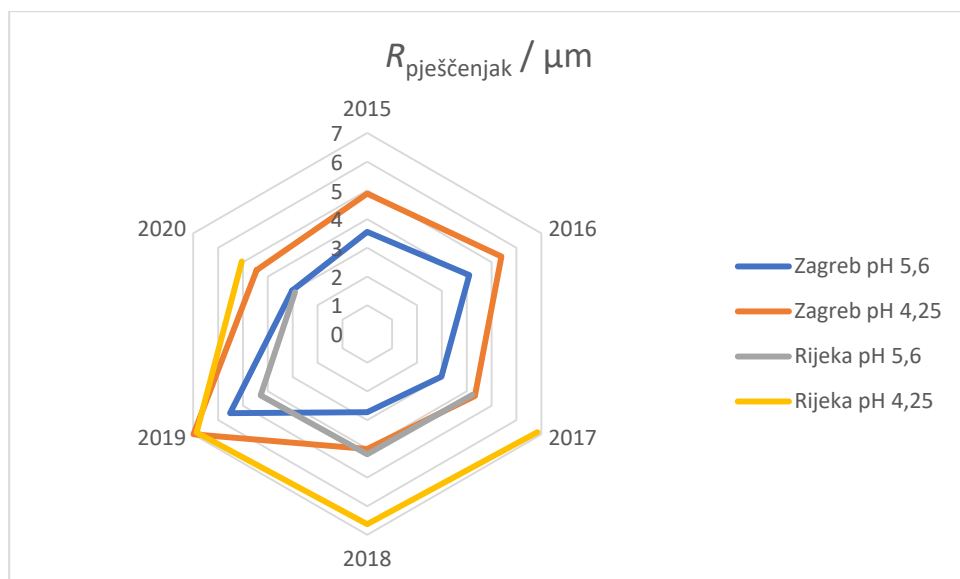
Slika 15. Gubitak mase bakra za aglomeraciju Zagreb (2015. – 2020.) i aglomeraciju Rijeka (2017. – 2020.) pri različitim pH vrijednostima kiše.



Slika 16. Gubitak mase bronce za aglomeraciju Zagreb (2015. – 2020.) i aglomeraciju Rijeka (2017. – 2020.) pri različitim pH vrijednostima kiše.

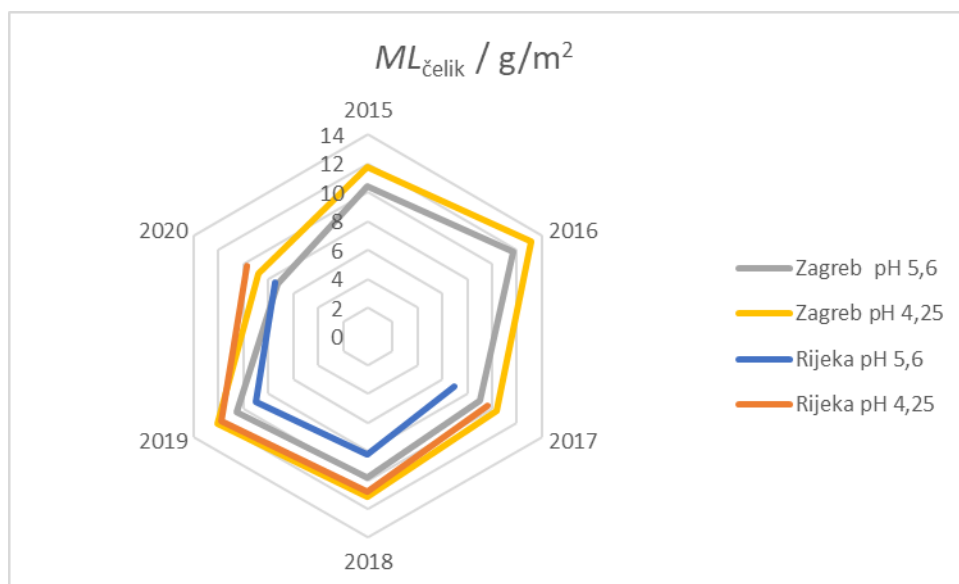


Slika 17. Površinsko propadanje vapnenca za aglomeraciju Zagreb (2015. – 2020.) i aglomeraciju Rijeka (2017. – 2020.) pri različitim pH vrijednostima kiše.

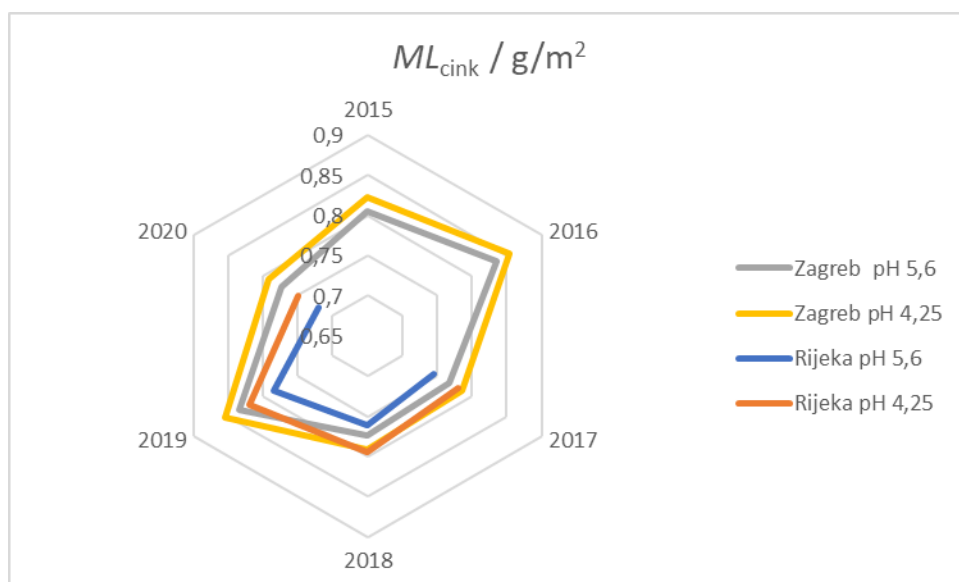


Slika 18. Površinsko propadanje pješčenjaka za aglomeraciju Zagreb (2015. – 2020.) i aglomeraciju Rijeka (2017. – 2020.) pri različitim pH vrijednostima kiše.

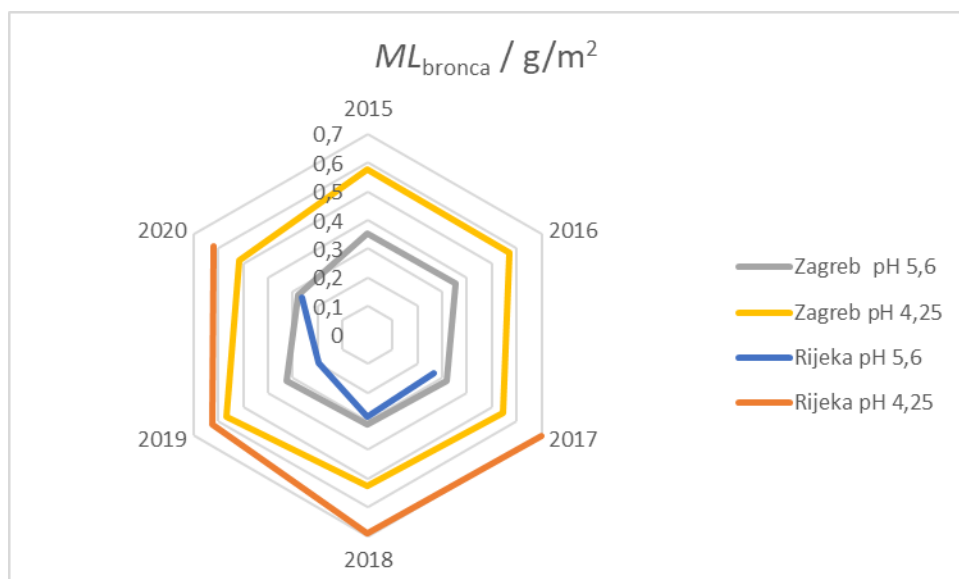
Rezultati izračunatih brzina korozije materijala izraženih gubitkom mase i površinsko propadanje vapnenca i pješčenjaka u zraku onečišćenom različitim tvarima za aglomeraciju Zagreb i aglomeraciju Rijeku od 2015. do 2020. godine grafički su prikazani na slikama od 19 do 22.



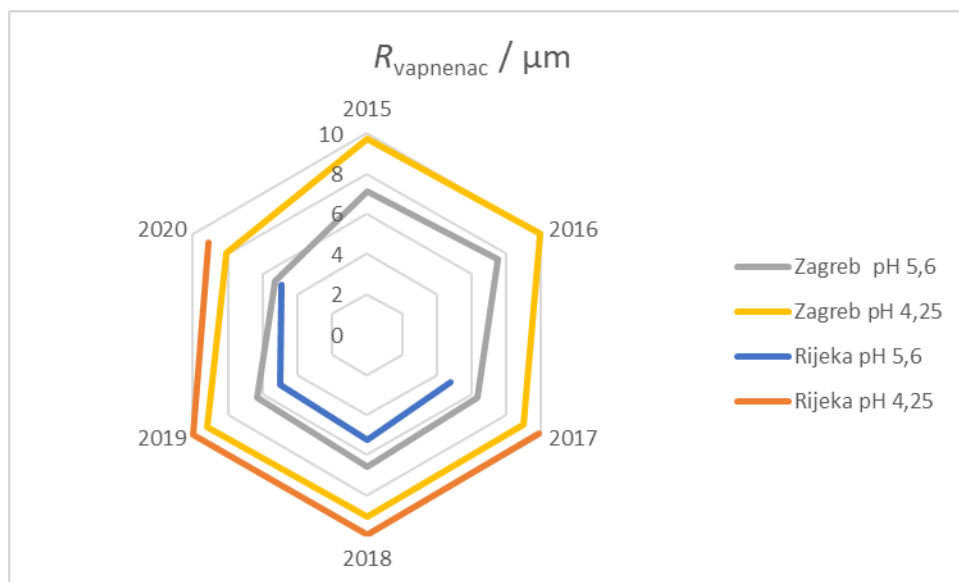
Slika 19. Gubitak mase čelika u zraku onečišćenom različitim tvarima za aglomeraciju Zagreb (2015. – 2020.) i aglomeraciju Rijeka (2017. – 2020.) pri različitim pH vrijednostima kiše.



Slika 20. Gubitak mase cinka u zraku onečišćenom različitim tvarima za aglomeraciju Zagreb (2015. – 2020.) i aglomeraciju Rijeka (2017. – 2020.) pri različitim pH vrijednostima kiše.



Slika 21. Gubitak mase bronce u zraku onečišćenom različitim tvarima za aglomeraciju Zagreb (2015. – 2020.) i aglomeraciju Rijeka (2017. – 2020.) pri različitim pH vrijednostima kiše.



Slika 22. Površinsko propadanje vapnenca u zraku onečišćenom različitim tvarima za aglomeraciju Zagreb (2015. – 2020.) i aglomeraciju Rijeka (2017. – 2020.) pri različitim pH vrijednostima kiše.

## 4. RASPRAVA

Graditeljska kulturna baština je izložena trajnim utjecajima i pritiscima modernizacije te je zbog svoje materijalne strukture osobito osjetljiva i sklona propadanju. Utjecaj onečišćujućih tvari ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ , klorida, prizemnog ozona, krutih čestica i pH kiše) na materijalnu kulturnu baštinu je velik i često nepovratan. Osim onečišćenja zraka brojni su drugi parametri koji također uzrokuju propadanje materijala. Posebno valja istaknuti povezanost propadanja materijala s uvjetima u okolišu te s geografskim, meteorološkim i hidrološkim parametrima (temperaturom, relativnom vlažnošću, tlakom, sunčevom zračenju i vjetrom). Također, atmosferska korozija koja uključuje kemijske, fizikalne i biološke parametre uzrokuje propadanje materijala i njegovih uporabnih svojstava.

Na osnovi analize srednjih godišnjih vrijednosti koncentracije  $\text{SO}_2$  za aglomeraciju Zagreb s obzirom na granične vrijednosti propisane Uredbom o razinama onečišćujućih tvari u zraku može se zaključiti da je u Zagrebu u periodu od 2015. do 2020. godine zrak bio I kategorije jer nije došlo do prekoračenja graničnih vrijednosti. Navedeno vrijedi i za aglomeraciju Rijeka od 2017. do 2020. godine (tablica 10).

$\text{SO}_2$  je bezbojan plin oštrog mirisa. Antropogeni izvori sumporovih spojeva su izgaranje fosilnih goriva koja sadrže sumpor (ložišta na ugljen u kućanstvima i termoelektranama) te ispušni plinovi motornih vozila.  $\text{SO}_2$  je jedan od glavnih sastojaka kiselih kiša. Poboljšanje kvalitete zraka s obzirom na  $\text{SO}_2$  u Europi pa tako i Hrvatskoj u posljednjih nekoliko desetljeća rezultat je provedbe nacionalnih i međunarodnih regulativa koji uključuju strože propise o koncentracijama onečišćujućih tvari u zraku i graničnim vrijednostima emisija, uporabu kvalitetnijega goriva s nižim sadržajem sumpora, plinifikaciju te priključivanje na toplifikacijsku mrežu, korištenje niskosumpornog ugljena, a u manjoj mjeri i razvoj javnog prijevoza i biciklističkih staza. Nadalje, uslijed smanjenja emisije sumpora, znatno je smanjeno i taloženje sumpora, odnosno zakiseljavanje. Na globalnoj razini koncentracije  $\text{SO}_2$  u zraku bitno se razlikuju ovisno o industrijskoj razvijenosti zemalja, najviše su u zemljama u razvoju, nešto manje u tranzicijskim, a najniže u visoko industrijaliziranim zemljama.

Prema podacima za srednje godišnje koncentracije dušikovog dioksida za 2015., 2016. i 2017. godinu aglomeracija Zagreb može se ocijeniti kao onečišćena te je nesukladna s

graničnom vrijednošću za srednju godišnju vrijednost s obzirom na zaštitu zdravlja ljudi. U 2017. i 2018. godini aglomeracija Zagreb i aglomeracija Rijeka su sukladne s kritičnom razinom za srednju godišnju vrijednost koncentracija NO<sub>x</sub> s obzirom na zaštitu vegetacije. 2019. godine urbana aglomeracija Zagreb je nesukladna s graničnom vrijednošću za srednju godišnju vrijednost obzirom na zaštitu zdravlja ljudi (II kategorija kvalitete zraka). Prekoračenje s obzirom na dušikov dioksid, čije emisije uglavnom potječu od ispušnih plinova iz motora s unutarnjim sagorijevanjem, nije zabilježeno u 2020. godini, što se može pripisati smanjenoj mobilnosti kao posljedica pandemije uzrokovane Covidom-19 (tablica 10).

NO<sub>2</sub> je plin crvenkasto smeđe boje s karakterističnim iritirajućim mirisom te ima izražena oksidacijska i korozivna svojstva. Ima ulogu u globalnoj promjeni klime na Zemlji, a zajedno s dušikovim oksidom (NO) glavni je regulator oksidirajućeg kapaciteta troposfere. Zbog fotolize u troposferi ima bitnu ulogu u fotokemijskom stvaranju prizemnog ozona. Najviše se dušikovog dioksida emitira s ispušnim plinovima iz automobilskih motora, pa se koncentracije tog plina u atmosferi direktno povezuju s gustoćom prometa. Kod NO<sub>2</sub> je izražen dnevni hod razina koncentracija, odnosno koncentracije su povišene u jutarnjim satima kada ljudi idu na posao te u popodnevним satima kada se vraćaju s posla što je i razumljivo s obzirom da je NO<sub>2</sub> indikator gustoće prometa. Osim što onečišćuju atmosferu, dušikovi spojevi uneseni u tlo umjetnim gnojivima u poljoprivredi onečišćuju tlo i kopnene vodotoke u koje se unose iz tla procesima ispiranja, pa tako dolazi do eutrofikacije voda stajaćica (jezera) koje s vremenom postaju bare.

Onečišćenje zraka lebdećim česticama u naseljenim područjima u kontinentalnom dijelu Republike Hrvatske i dalje je najrašireniji problem onečišćenja zraka. U razdoblju od 2015. do 2020. godine u aglomeraciji Zagreb zabilježene su prekoračene dnevne granične vrijednosti veće od dozvoljenih. Kod lebdećih čestica PM<sub>10</sub> nije postignut značajan pad koncentracija tijekom perioda provođenja mjera u odnosu na isti period proteklih godina (tablica 10). To je vjerojatno zbog činjenice što su glavni izvori lebdećih čestica različiti, uključujući grijanje (izgaranje u malim kućnim ložištima), industrijske aktivnosti, cestovni promet, poljoprivreda, a također u vrlo velikoj mjeri na koncentracije utječu i vremenski uvjeti. Razina onečišćenja lebdećim česticama u



urbanim područjima nije samo posljedica količine emisija iz cestovnog prometa i kućnih ložišta nego i otežane disperzije, tj. zadržavanja onečišćujućih tvari na mjestu nastanka zbog konfiguracije okolnih građevina što otežava provjetravanja i uklanjanje onečišćenja iz tog prostora. Nadalje, u zimskim mjesecima na porast koncentracija onečišćujućih tvari utječe i pojava poznata pod nazivom temperaturna inverzija, odnosno porast temperature s visinom. Naime pri noćnom hlađenju ili prodoru hladnog zraka, sloj hladnijeg zraka (koji je gušći) nađe se ispod sloja toplijeg zraka (koji je rjeđi) te je tada atmosfera statički stabilna što onemogućava dizanje zraka u vis, pa je svako zagađenje „uhvaćeno“ odnosno zadržano na razini zemlje.

Klor na Zemlji uglavnom dolazi u obliku kemijski stabilnog NaCl, koji je otopljen u morima i oceanima ili se nalazi u podzemnim depozitima soli nastalim isparavanjem drevnih oceana. Jedini prirodni oblik klorovog spoja koji se može prenijeti dovoljno visoko u atmosferu i izazvati oštećenje ozonskog sloja je metil klorid, koji u velikoj mjeri nastaje biološkim procesima u plitkim oceanima. Industrijski plinovi sadrže atome klora i broma u spojevima kao što su klorofluorouglijci (CFC), hidroklorofluorouglijci (HCFC) i bromoklorofluorouglijci (haloni). CFC su kemijski vrlo stabilni spojevi koji su se više od 50 godina primjenjivali kao rashladna sredstva, pogonska sredstva za aerosole, sredstva za čišćenje i sprječavanje požara i sl. Prisutnost klorida dovodi do nastajanja klorovodične kiseline (HCl) i/ili klora ( $\text{Cl}_2$ ) u ispušnim plinovima pri izgaranju otpada što povećava opasnost od korozije. Nadalje, važno je istaknuti korelacijsku vezu između kalcija i kloridnog iona. Podrijetlo kalcijeva klorida je uglavnom antropogeno. Navedena sol koristi se za održavanje cesta i pista aerodroma. Kloridi se mogu pronaći u frakcijama čestica  $\text{PM}_{10}$  i  $\text{PM}_{2,5}$  u zraku urbanih aglomeracija Zagreb i Rijeka.

Onečišćenje prizemnim ozonom pojavljuje se uglavnom na priobalju u toplijem dijelu godine, u Republici Hrvatskoj u zonama Istra i Dalmacija, dok je u zimskim mjesecima, izražen u naseljenim područjima kontinentalnog dijela Hrvatske, tj. u aglomeraciji Zagreb. Naime, prizemni ozon nastaje u prizemnom sloju atmosfere (troposferi) iz spojeva dušikovih oksida, aromatskih ugljikovodika i metana ( $\text{CH}_4$ ) i ugljikovog oksida (CO), koji nastaju tijekom vožnje, vađenja prirodnog plina, iz odlagališta otpada i kućnih kemikalija, uz djelovanje sunčeve svjetlosti. Koncentracije prizemnog ozona

izrazito ovise o meteorološkim prilikama stoga učestalost pojavljivanja većih koncentracija raste. Republika Hrvatska je u nepovoljnom geografskom položaju tako da veliki dio emisija onečišćujućih tvari, pa tako i prethodnika prizemnog ozona potječe od susjednih zemalja što dovodi do toga da je veliki dio Republike Hrvatske nesukladan s ciljevima zaštite okoliša, odnosno bilježi prekoračenja ciljnih vrijednosti za prizemni ozon i II kategoriju kvalitete zraka za prizemni ozon za promatrani period. Problem onečišćenja zraka lebdećim česticama i dalje je izražen u naseljenim područjima kontinentalnog dijela Hrvatske u zimskim mjesecima, tj. u aglomeraciji Zagreb, dok je onečišćenje prizemnim ozonom izraženije u priobalju Hrvatske i u ljetnim mjesecima. Prema Thornthwaiteovoj klasifikaciji klime, u najvećem dijelu nizinskog kontinentalnog dijela Hrvatske prevladava humidna klima. Köppenova klasifikacija klime aglomeraciju Zagreb svrstava pod umjereno toplu vlažnu klimu s toplim ljetom (Cfb). Na sjevernom i srednjem Jadranu prevladava humidna klima, pri čemu su unutrašnjost Istre, Kvarner i dalmatinsko zaleđe vlažniji nego istarska obala i srednji Jadran. U Kvarnerskom zaljevu, uz ciklogenetičko djelovanje poseban utjecaj na velike količine oborine ima planinsko zaleđe s orografskim efektom intenzifikacije oborine, što se posebno očituje u široj riječkoj regiji. Stoga se riječka klima prema vrijednostima Thornthwaiteova indeksa svrstava u perhumidnu klimu kakva prevladava u gorskom dijelu Hrvatske. Prema mjerenjima i motrenjima meteoroloških veličina na glavnoj meteorološkoj postaji Rijeke, na Kozali, u razdoblju od 1971. do 2000. i Köppenovoj klasifikaciji klime, Rijeka ima Cfsa klimu, tj. umjereno toplu kišnu klimu (C), bez suhog razdoblja, s minimumom u godišnjem hodu oborine u toplom dijelu godine (fs) i s vrućim ljetom (a).<sup>16</sup> Nadalje, u ljetnom periodu godine prijenos onečišćenja u Riječkom zaljevu odvija pod utjecajem obalne cirkulacije: u jutarnjim satima strujanje s kopna prema moru prenosi onečišćenje u dubinu Kvarnerskog zaljeva, dok u poslijepodnevnim satima sa zakretanjem strujanja prema kopnu – dolazi do prijenosa onečišćenja prema kopnu, naseljima uz obalu i Gorskom kotaru. Na taj način dolazi do kruženja onečišćujućih tvari unutar područja samoga Kvarnerskog zaljeva, kemijskih transformacija i stvaranja fotokemijskog smoga. Uz povišene koncentracije prizemnog ozona i gustog prometa stvaraju se nepovoljni uvjeti onečišćenja u cijelome području. Ovo kruženje onečišćenja

i/ili prijenos na velike udaljenosti u velikoj mjeri ovise o meteorološkim uvjetima i samoj aktivnosti izvora koji oslobađaju onečišćujuće tvari u atmosferu.

Koncentracije onečišćujućih tvari mijenjaju se tijekom godine ovisno o kemijskim i fizikalnim svojstvima tvari, zatim aktivnostima stanovništva, kao i o meteorološkim uvjetima.

U zraku u kojem je dominantna onečišćujuća tvar SO<sub>2</sub> najveća brzina korozije izračunata je za čelik i to za aglomeraciju Zagreb za sve promatrane godine (slika 12). Dok najmanju brzinu korozije ima aluminij za aglomeraciju Rijeka kao što se može vidjeti na slici 13. Utjecaj pH vrijednosti kiše na brzinu korozije vidljiv je na slikama 14 – 16 za cink, bakar i broncu te za površinsko propadanje vapnenca i pješčenjaka na slikama 17 i 18. Za navedene materijale najveći gubitak mase je izračunat za 2019. godinu i to za pH kisele kiše, a uočava se značajno smanjenje brzine korozije za 2020. godinu. Navedeno se može objasniti smanjenim emisijama onečišćivača zbog smanjenih gospodarskih aktivnosti uzrokovanih pandemijom.

Na slikama od 19 do 21 prikazane su brzine korozije čelika, cinka, bronce te na slici 22 površinsko propadanje vapnenca u zraku onečišćenom različitim tvarima pri različitim pH vrijednostima kiše. Može se vidjeti da je pri nižim vrijednostima pH kiše povećana brzina korozije navedenih metala i legura, kao i površinsko propadanje vapnenca što je osobito izraženo za aglomeraciju Rijeka.

## 5. ZAKLJUČAK

Na kraju su izdvojeni sljedeći zaključci:

- Pобољшanje kvalitete zraka, tj. smanjenje srednjih godišnjih koncentracija onečišćujućih tvari u zraku u korelaciji je s brzinom korozije čelika, aluminijskog, cinka, bakra i bronce te površinskog propadanja vapnenca i pješčenjaka za aglomeraciju Zagreb i aglomeraciju Rijeka u promatranom periodu.
- Različiti materijali ponašaju se različito ovisno o tome jesu li osjetljivi na onečišćujuću tvar prisutnu u svom okolišu ili pak na smjesu onečišćujućih tvari koje mogu djelovati i sinergijski.
- Brzina korozije ovisi i o geografskim, meteorološkim i hidrološkim parametrima kao što su temperatura zraka, relativna vlažnost zraka i količina oborina.

## 6. LITERATURA

1. V. Kucera, Chapter 4: Mapping of effects on materials. In: Kucera, V. (Ed.), Manual on methodologies and criteria for modelling and mapping critical loads and levels and air pollution effects, risks and trends. UNECE convention on long-range transboundary air pollution (CLRTAP), Geneva, 2004, pp. IV-1e IV-10.
2. V. Kucera, Assessment of air pollution effects on cultural heritage e management strategies. SSPI-CT-2004e501609. CULT-STRAT, final activity report, 2007.
3. F. Di Turo, C. Proietti, A. Screpanti, M. F. Fornasier, I. Cionni, G. Favero, A. De Marco, Impacts of air pollution on cultural heritage corrosion at european level: What has been achieved and what are the future scenarios, Environmental pollution 218, 2016, str. 586-594.
4. URL: <https://www.hrz.hr/index.php/djelatnosti/konzerviranje-restauriranje/kamena-plastika/335-obnova-peristila-dioklecijanove-palae-u-splitu> (17. 12. 2021.)
5. H. Cachier, R. Sarda-Esteve, K. Oikonomou, J. Sciare, A. Bonazza, C. Sabbioni, M. Greco, J. Reyes, B. Hermosin, C. Saiz-Jimenez, Aerosol characterization and sources in different European urban atmospheres: Paris, Seville, Florence and Milan. In: Balkema, Lisse (NDL) (Eds.), Air Pollution and Cultural Heritage, 2004, str. 3-14.
6. URL: <https://unece.org/environment/news/air-pollution-puts-cultural-2004-heritage-risk> (17. 12. 2021.)
7. CLRTAP, 2014. Mapping of Effects on Materials, Chapter IV of Manual on Methodologies and Criteria for Modelling and Mapping Critical Loads and Levels and Air Pollution Effects, Risks and Trends. UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution
8. URL: <https://www.ri.se/en/icp-materials> (17. 12. 2021.)
9. J. Tidblad, V. Kucera, M. Ferm, K. Kreislova, S. Brüggerhoff, S. Doytchinov, A. Screpanti, T. Grontoft, T. Yates, D. De la Fuente, O. Roots, T. Lombardo, S. Simon, M. Faller, L. Kwiatkowski, J. Kobus, C. Varotosos, C. Tzanis, L. Krage, M. Schreiner, Melcher, I. Grancharov, N. Karmanova, Effects of Air Pollution

- on Materials and Cultural Heritage: ICP Materials celebrates 25 years of research, *Int. J. Corros.* (2012) ,2012, str. 2-16.
10. Zakon o zaštiti zraka, NN 127/19
  11. *F. Briški*, Zaštita okoliša, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
  12. URL: <https://zrak.imi.hr/kvaliteta> (17. 12. 2021.)
  13. N. Herceg, Okoliš i održivi razvoj, Synopsis d.o.o., Zagreb, 2013.
  14. Uredba o graničnim razinama onečišćujućih tvari u zraku, NN 77/20, Prilog 1.
  15. Pravilnik o praćenju kvalitete zraka, NN 72/2020
  16. URL: [https://meteo.hr/kvaliteta\\_zraka.php?section=podaci\\_kz](https://meteo.hr/kvaliteta_zraka.php?section=podaci_kz) (17. 12. 2021.)
  17. URL: <http://iszz.azo.hr/iskzl/he lp.htm> (17. 12. 2021.)
  18. URL: [https://klima.hr/razno/publikacije/klimatski\\_atlas\\_hrvatske.pdf](https://klima.hr/razno/publikacije/klimatski_atlas_hrvatske.pdf) (17. 12. 2021.)
  19. *T. Šegota, A. Filipčić*, Köppenova podjela klima i hrvatsko nazivlje, *Geoadria* 8/1 (2003) 17-37.
  20. UNESCO, World Heritage Convention, Zoran Roca: Demografski slom: mit o demografskoj eksploziji i ekološkoj katastrofi. Zagreb: August Cesarec/Institut za zemlje u razvoju, 1987.
  21. URL: <https://min-kulture.gov.hr/izdvojeno/kulturna-bastina/nepokretna-kulturna-bastina/nepokretna-kulturna-dobra-upisana-na-unesco-ovu-listu-svjetske-bastine/7244> (17. 12. 2021.)
  22. URL: <https://min-kulture.gov.hr/izdvojeno/kulturna-bastina/kulturna-bastina-na-unesco-ovim-popisima/nematerijalna-kulturna-bastina-upisana-na-unesco-ove-popise-21192/21192> (17. 12. 2021.)
  23. HRN EN ISO 8044:2001 Korozija i zaštita metala i legura – Osnovni nazivi i definicije
  24. *I. Esih, Z. Dugi*, Tehnologija zaštite od korozije; Školska knjiga, Zagreb, 1990, str. 8-11, 154-159, 212-213
  25. *S. Hadži Jordanov, P. Paunović*, I. Korozija i korozivno ponašanje metala, str. 43-45; *S. Stefanović*, VII. Utjecaj atmosferilija na kamen i zaštita kamena; Korozija i zaštita materijala, 2012, str. 335-343.

26. <http://struna.ihjj.hr/naziv/atmosferska-korozija/5102/#naziv> (17.12.2021.)
27. *D. Knotkova, K. Kreislova*, Corrosivity of atmospheres – derivation and use of information, Chapter 3
28. *P.R. Roberge, R.D. Klassen, P.W. Haberecht*, Atmospheric corrosivity modeling - a review, *Materials and Design* 23, 2002, str. 321-330.

