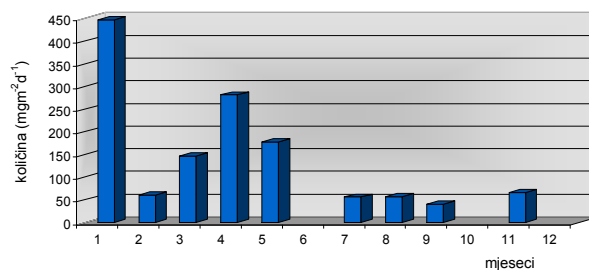
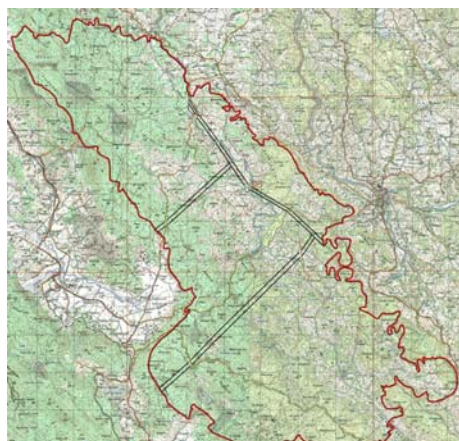




DRŽAVNI HIDROMETEOROLOŠKI ZAVOD  
SLUŽBA ZA KAKVOĆU ZRAKA  
Odjel Kemijski laboratorij

# ANALIZA REZULTATA PRAĆENJA KVALITETE ZRAKA NA VV "EUGEN KVATERNIK" U SLUNJU U 2009. GODINI



Zagreb, srpanj 2010.



DRŽAVNI HIDROMETEOROLOŠKI ZAVOD  
Služba za kakvoću zraka  
Odjel Kemijski laboratorij

---



"Analiza rezultata praćenja kvalitete zraka na VV "Eugen Kvaternik" u Slunju" je izvještaj o rezultatima praćenja kvalitete zraka u 2009. godini izrađen u Odjelu kemijski laboratorij Službe za kakvoću zraka Državnog hidrometeorološkog zavoda, Grič 3, 10000 Zagreb, na temelju Ugovora br. M3-0603-09-187 od 20. srpnja 2009. Klasa: 351-01/09-01/5, Ur.br: 512M3-0603-09-6 i točke 6 Troškovnika potrebnih usluga za provedbu praćenja stanja zraka na VV "E. Kvaternik" Slunj od 21. siječnja 2009. potpisanih od strane Državnog hidrometeorološkog zavoda i Ministarstva obrane Republike Hrvatske.

Kemijska analiza uzoraka oborine provedena je u Odjelu Kemijski laboratorij Državnog hidrometeorološkog zavoda. Zahvaljujem se referentici za postaju Slunj Vesni Lobarčec na koordinaciji poslova, kao i osoblju kemijskog laboratorija na analizi uzoraka.

Kemijska analiza uzoraka ukupne taložne tvari provedena je u Jedinici za higijenu okoline Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada. Zahvaljujem se dr. sc. Vladimiri Vađić, Ani Filipec, Dunji Lipovac, Silvi Žužul i Ivici Balagoviću na kemijskoj analizi uzoraka, statističkoj obradi podataka i godišnjem izvještaju o stanju ukupne taložne tvari na VV "E. Kvaternik" u Slunju.

**Izvještaj je izradila:**

**Vesna Đuričić, dipl. ing.**

Načelnica Odjela  
Kemijski laboratorij

Ravnatelj  
Državnog hidrometeorološkog zavoda

Vesna Đuričić, dipl. ing.

mr. sc. Ivan Čačić



DRŽAVNI HIDROMETEOROLOŠKI ZAVOD  
Služba za kakvoću zraka  
Odjel Kemijski laboratorij

---

## Sadržaj

<b>1. Uvod</b>	<b>1</b>
<b>2. Podaci i metode</b>	<b>2</b>
<b>2.1. Oborina</b>	<b>2</b>
<b>2.2. Ukupna taložna tvar</b>	<b>5</b>
<b>3. Rezultati</b>	<b>7</b>
<b>3.1. Oborina</b>	<b>7</b>
<b>3.2. Ukupna taložna tvar</b>	<b>12</b>
<b>4. Zaključci</b>	<b>14</b>
<b>5. Literatura</b>	<b>15</b>



DRŽAVNI HIDROMETEOROLOŠKI ZAVOD  
Služba za kakvoću zraka  
Odjel Kemijski laboratorij

---

## 1. Uvod

U ovom će izvještaju biti analiziran kemijski sastav dnevnih uzoraka oborine, mjesečne količine ukupne taložne tvari (UTT) i sadržaj olova i kadmija u UTT tijekom 2009. godine na vojnom vježbalištu "Eugen Kvaternik" u Slunju.

Kemijskom analizom uzoraka oborine u Državnom hidrometeorološkom zavodu (DHMZ) standardno se određuju:

- koncentracije glavnih aniona (sulfati,  $\text{SO}_4^{2-}$ ; nitrati,  $\text{NO}_3^-$  i kloridi,  $\text{Cl}^-$ ),
- koncentracije glavnih kationa (amonij ioni,  $\text{NH}_4^+$ ; kalcijevi ioni,  $\text{Ca}^{2+}$ ; ioni magnezija,  $\text{Mg}^{2+}$ ; natrijevi,  $\text{Na}^+$  i kalijevi ioni,  $\text{K}^+$ ),
- pH (mjera kiselosti odnosno lužnatosti oborine),
- električna provodljivost.

Koncentracija glavnih iona u oborini ovisi i o količini oborine i o emisiji onečišćenja u atmosferu. Emisija onečišćenja može biti iz prirodnih i antropogenih izvora (izazvanih ljudskim djelovanjem). Glavni prirodni izvori onečišćenja su: mora i oceani, biljke, životinje, tlo, požari i vulkani. Gotovo sve ljudske djelatnosti rezultiraju ispuštanjem određene vrste onečišćenja u atmosferu, a nekontrolirana i/ili prekomjerna emisija može dovesti do ozbiljnog narušavanja prirodne ravnoteže. Tako i vojna vježbališta, zbog svoje namjene, potencijalno mogu biti izvor onečišćujućih tvari i izvan svog teritorija te tako imati negativan utjecaj na prirodu i čovjeka.

Ukupna taložna tvar (UTT) je ukupna masa onečišćujućih tvari koja se prenosi iz zraka na tlo, vegetaciju, vode, građevine i drugo, a iskazuje se masom tvari koja se nataložila po površini kroz određeno razdoblje. Obzirom na negativan utjecaj na ljudsko zdravlje, kakvoću življenja i/ili kakvoću okoliša u cjelini određuje se i udio teških metala u UTT npr. olova, kadmija, arsena, nikla, žive i talija. Olovo (Pb) je vrlo otrovan metal, naročito opasan zbog svog kumulativnog efekta. Kadmij (Cd) i otopine njegovih spojeva su toksični i kancerogeni.

## 2. Podaci i metode

Procjena kakvoće zraka u 2009. godini na vojnom vježbalištu "Eugen Kvaternik" napravljena je na temelju analize uzoraka oborine prikupljenih na postaji za kakvoću zraka koja se nalazi unutar vojnog vježbališta ( $\varphi = 45^\circ 8'$ ,  $\lambda = 15^\circ 30'$ ,  $h_{NM} = 390$  m). Postaja za kakvoću zraka, zajedno s automatskom meteorološkom postajom, smještena je na čistini uz cestu. To je ruralna postaja, reprezentativna za vojno vježbalište, a u odnosu na izvor emisije postaja je pozadinska (slika 1).



Slika 1. Automatska meteorološka postaja s instrumentima za praćenje kakvoće zraka na VV "Eugen Kvaternik" u Slunju.

### 2.1. Oborina

Uzorci oborine sakupljaju se automatskim sakupljačem oborine Eigenbrodt, UNS 130/E, takozvanim "wet-only" uzorkivačem, koji sakuplja isključivo oborinu, odnosno mokro taloženje atmosferskog onečišćenja, a isključuje suho taloženje. Uzorkivač (slika 2) se sastoji od kućišta u kojem se nalaze: lijevak i polietilenska boca za sakupljanje oborine, poklopca, osjetnika za oborinu i grijača. Lijevak i boca su zatvoreni poklopcem za suhog vremena. Poklopac se otvara kad počne padati oborina, a zatvara se čim oborina prestane. Na ovaj se način u boci sakuplja isključivo oborina i onečišćujuće tvari koje su oborinom isprane iz atmosfere te procesom mokrog taloženja došle do tla.

Uzorci oborine su dnevni i sakupljaju se u skladu s protokolom mjerenja oborine: od 7 h prethodnog dana do 7 h tekućeg dana po srednjoeuropskom vremenu (SEV). Dnevna količina oborine mjeri se ombrografom smještenim uz automatski sakupljač oborine (slika 3). Dnevni uzorci oborine dostavljaju se u kemijski laboratorij DHMZ-a jedan do dva puta mjesečno, gdje se analiziraju u skladu s EMEP priručnikom (EMEP, 1996.).

Kemijskom analizom se određuju: pH-vrijednost i električna provodljivost uzoraka te koncentracije glavnih iona u oborini:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$ . pH uzorka



se određuje pH-metrom (Radiometer, PHM93) sa kombiniranom staklenom elektrodom, a električna provodljivosti konduktometrom (Radiometer, CDM 210). Ionskim kromatografima (DIONEX DX500 i ICS-1000) određuju se koncentracije glavnih iona.



Slika 2. Sakupljač oborine Eigenbrodt: kućište s lijevkom, bocom i poklopcem (lijevo) i osjetnik oborine (desno).



Slika 3. Instrumenti za praćenje kakvoće zraka na postaji vojnog vježbališta Slunj: sakupljač ukupne taložne tvari po Bergerhoffu (lijevo) i sakupljač oborine Eigenbrodt (sredina). Desno se nalazi ombrograf.

U ovoj studiji obrađene su mjesečne i godišnje volumno otežane koncentracije svakog iona prema sljedećoj relaciji:

$$K = \frac{\sum_{i=1}^n K_i O_i}{\sum_{i=1}^n O_i}$$

gdje je  $K$  volumno otežana koncentracija (mjesečna ili godišnja),  $n$  je broj dana s oborinom u jednom mjesecu ili godini,  $K_i$  je dnevna koncentracija pojedinog iona u oborini, a  $O_i$  je dnevna količina oborine mjerena ombrografom. Za dane kad ombrograf nije radio korišteni su podaci dnevne količine oborine s klimatološke postaje Slunj.

Svaka komponenta/ion u oborini ukazuje na određeno porijeklo onečišćenja. **Sulfati i nitrati** su najčešće antropogenog porijekla, dakle od ljudske aktivnosti. Najveći izvori su industrijski pogoni, termoelektrane, toplane, kućna ložišta i promet (osobito nitrati). Iako zastupljeni u znatno manjoj mjeri, izvori sulfata mogu biti i prirodni zbog utjecaja mora, vulkanskih erupcija i bioloških procesa. Postoje također i prirodni izvori nitrata, odnosno dušikovih oksida od kojih nastaju nitrati, kao što su čađa od šumskih požara, ili raspad organskih tvari. **Amonijevi ioni**, također pretežno antropogenog porijekla, su češći u blizini poljoprivrednih površina i aktivnosti. Ioni **natrija** i **klora** pokazuju utjecaj mora (kapljica morske prašine), ali i onečišćenja samog uzorka ako je došao u dodir s ljudskim znojem zbog nestručnog rukovanja, npr. diranja bočice iznutra. Klorida ima i u municiji. Međutim, prisustvo **kalija** u oborini će vjerojatno biti jedan od glavnih pokazatelja aktivnosti na vojnom poligonu. Kalija i **magnezija** u uzorku oborine može biti i ako je on bio onečišćen organskim tvarima (lišće, bube), što je s ovom metodom sakupljanja svedeno na najmanju moguću mjeru. **Kalcij** je najčešći pokazatelj utjecaja prašine. **pH vrijednost** oborine daje informaciju o njoj kiselosti. Kreće se od 1 do 14; 7 je neutralna vrijednost – sve ispod toga je u manjoj ili većoj mjeri kiselo, dok je iznad 7 lužnato. S obzirom na količinu ugljičnog dioksida i vodene pare u atmosferi, pH vrijednost "čiste" oborine jest 5.6. Stoga oborinu s pH manjim od 5.6 proglašavamo kiselom. Prema pojednostavljenoj definiciji, pH vrijednost je negativan logaritam koncentracije  $H^+$  iona u otopini. Znači da je pH vrijednost to manja, odnosno kiselost to veća, što ima više  $H^+$  iona u oborini. Oni pak u oborinu dolaze raspadom jakih kiselina, prvenstveno sumporne i dušične koje nastaju spajanjem oksida sumpora i dušika s vodenom parom u atmosferi. Dakle pojednostavljeno – više sumpornih i dušikovih oksida u atmosferi – veća kiselost oborine. No, pozitivni ioni kao što su kalijevi, kalcijevi, natrijevi, magnezijevi i amonij ioni u oborini stvaraju vodene otopine soli koje neutraliziraju oborinu, odnosno povećavaju njenu pH vrijednost. Zbog toga možemo dobiti lažnu sliku stanja ako gledamo samo pH vrijednost oborine kao pokazatelja onečišćenja. Naime, ukoliko u oborini ima puno sulfata, nitrata i klorida, ali i pozitivnih iona, pH vrijednost može pokazivati neutralno ili čak lužnato svojstvo oborine, pa bismo mogli zaključiti da joj je kvaliteta dobra, iako je u njoj otopljen velika količina štetnih tvari. Zato uz pH vrijednost uvijek treba promatrati i koncentraciju glavnih iona, kao što se to, prema pravilima Svjetske meteorološke

organizacije, radi u mreži postaja za praćenje kvalitete zraka u Državnom hidrometeorološkom zavodu, pa tako i na postaji na vojnom vježbalištu u Slunju.

Opterećenje tla onečišćujućim tvarima ispranim oborinom iz atmosfere procjenjuje se mokrim taloženjem. Mokro taloženje je definirano produktom koncentracije iona i količine oborine. Koncentracija glavnih iona u oborini može biti jako velika, ali ako je količina takve oborine mala produkt je mali, što znači i malo opterećenje tla. S druge strane, niža koncentracija onečišćenja u velikoj količini oborine može predstavljati daleko veće opterećenje, što pokazuje veći produkt koncentracije i količine oborine.

## 2.2. Ukupna taložna tvar

Za sakupljanje ukupne taložne tvari (UTT) koristi se sakupljač ukupne taložne tvari po Bergerhoffu. Sakupljač (slika 3) se sastoji od velike polietilenske boce smještene na stalku, na visini od 2 m nad tlom. Obruč na vrhu služi za zaštitu od ptica. Tijekom mjesec dana u bocu se sakuplja mokri i suhi talog. Na kraju perioda uzorkovanja boca se zatvori i dostavlja na analizu.

Iz uzorka se određuje količina UTT, te količina teških metala olova (Pb) i kadmija (Cd) u UTT. Količina UTT određuje se gravimetrijski, dok se količina Pb i Cd u UTT određuje atomskom apsorpcijskom spektrometrijom.

Tijekom 2009. godine analizu ukupne taložne tvari je provodila Jedinica za higijenu okoline Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada.

Podaci UTT i sadržaja olova i kadmija u UTT obrađeni su prema Uredbi o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku (NN 133/2005), Zakonu o zaštiti zraka (NN 178/2004), Pravilniku o praćenju kakvoće zraka (NN 155/2005), Pravilniku o razmjeni informacija o podacima iz mreža za trajno praćenje kakvoće zraka (NN 135/2006) i Zakonu o izmjenama i dopunama zakona o zaštiti zraka (NN 60/2008).

Razina opterećenosti zraka određuje se u odnosu na graničnu vrijednost i tolerantnu vrijednost. Granična vrijednost (GV) je razina onečišćenosti ispod koje, na temelju znanstvenih spoznaja, ne postoji ili je najmanji mogući rizik štetnih učinaka na ljudsko zdravlje i/ili okoliš u cjelini. Jednom kad je postignuta, granična vrijednost se ne smije prekoračiti (NN 178/04, 133/05). Tolerantna vrijednost (TV) je granična vrijednost uvećana za granicu tolerancije, a granica tolerancije je postotak GV za koji ona može biti prekoračena pod za to propisanim uvjetima. U tablici 1 prikazane su granične vrijednosti razina UTT i sadržaja metala u njoj (NN 133/05).

Tablica 1. Granične vrijednosti (GV) razina UTT i sadržaja metala u njoj.

Onečišćujuća tvar	Vrijeme usrednjavanja	GV
UTT	1 godina	350 ( $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ )
Pb u UTT	1 godina	100 ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ )
Cd u UTT	1 godina	2 ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ )

Prema razinama opterećenosti, s obzirom na propisane GV i TV, utvrđuju se sljedeće kategorije kakvoće zraka (NN 178/04):

- **prva kategorija kakvoće zraka** – čist ili neznatno onečišćen zrak: nisu prekoračene GV niti za jednu onečišćujuću tvar,
- **druga kategorija kakvoće zraka** – umjereno onečišćen zrak: prekoračene su GV za jednu ili više onečišćujućih tvari, a nisu prekoračene TV niti za jednu onečišćujuću tvar,
- **treća kategorija kakvoće zraka** – prekomjerno onečišćen zrak: prekoračene su TV za jednu ili više onečišćujućih tvari.

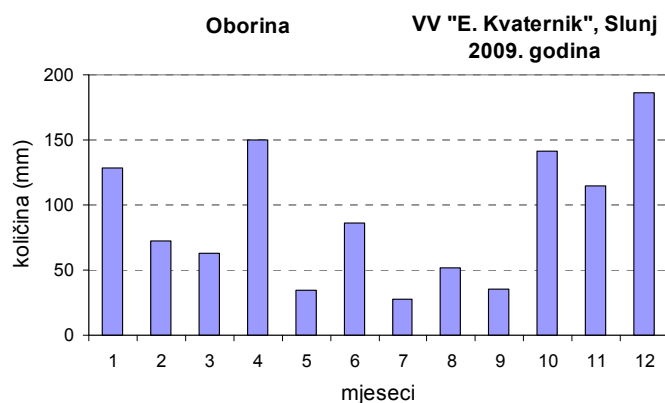
### 3. Rezultati

#### 3.1. Oborina

Tijekom 2009. godine bilo je prekida u radu postaje. Za srpanj i kolovoz nije dostavljen niti jedan uzorak oborine. Zbog toga i ponekih kraćih prekida u ostalim mjesecima, analizirano je 90.6% ukupne godišnje količine oborine.

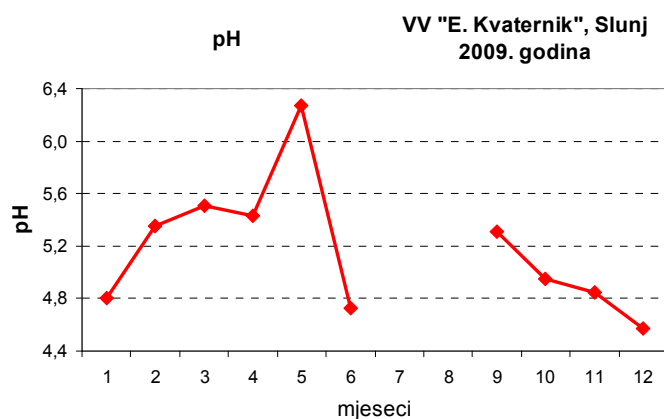
Na slici 4 prikazan je godišnji hod ukupne mjesečne količine oborine u 2009. godini na postaji vojnog vježbališta.

Srednja godišnja količina oborine područja na kojem se nalazi vojno vježbalište kreće se u rasponu od 1100 do 1200 mm (Gajić-Čapka i sur., 2008.). Godišnja količina oborine 2009. godine na postaji vojnog vježbališta iznosila je 1091,5 mm. Na osnovu toga zaključujemo da je 2009. godina po ukupnoj godišnjoj količini oborine bila malo ispod klimatološkog prosjeka. Najviše oborine bilo je u prosincu (186,6 mm), a najmanje u srpnju (27.2 mm).



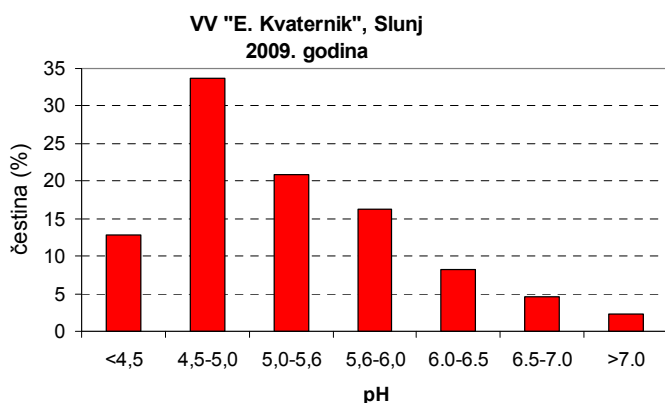
Slika 4. Godišnji hod ukupne mjesečne količine oborine tijekom 2009. godine na postaji vojnog vježbališta.

U literaturi se mogu naći dva kriterija za ocjenu kiselosti oborine:  $\text{pH} < 5,6$  (npr. Jickells i dr., 1982.) i  $\text{pH} < 5,0$  (npr. Charlson i Rodhe, 1982.). U ovom izvještaju uzet je kriterij  $\text{pH} < 5,6$ . Srednja mjesečna vrijednost  $\text{pH}$  oborine na postaji vojnog vježbališta bila je ispod te vrijednosti tijekom cijele godine osim u svibnju, odnosno oborina je u prosjeku bila kisela. Čak i ako se uzme blaži kriterij za ocjenu kiselosti oborine,  $\text{pH} < 5,0$ , oborina u siječnju, lipnju, listopadu, studenom i prosincu bila je kisela. Najniži srednji mjesečni  $\text{pH}$  oborine od 4,57 bio je u prosincu 2009 godine, mjesecu u kojem je pala najveća količina oborine. Najviši srednji mjesečni  $\text{pH}$  od 6,27 zabilježena je u svibnju. Najniža pojedinačna  $\text{pH}$  vrijednost od 4,23 bila je određena u dva uzastopna uzorka 13. i 14. prosinca u 8,0, odnosno 2,0 mm oborine, a najviša od 7,13 u 2,4 mm oborine pale 31. siječnja.



Slika 4. Godišnji hod srednje mjesečne pH vrijednosti oborine tijekom 2009. godine na postaji vojnog vježbališta.

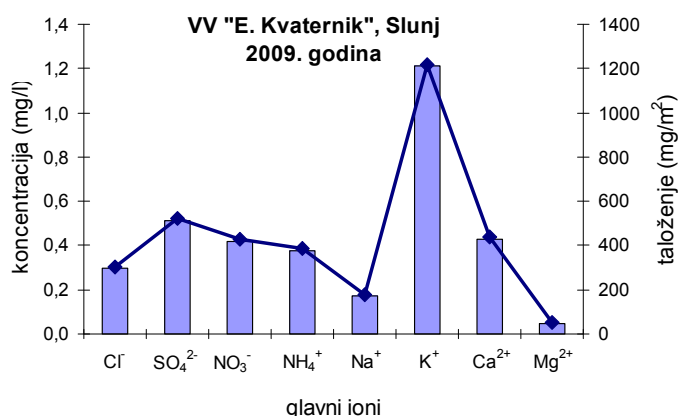
Razdioba čestina pH vrijednosti originalnih dnevnih uzoraka oborine (slika 6) pokazuje da je najčešća pH vrijednost bila između 4,5 i 5,0 (33,7% slučajeva). Izrazito kisela oborina bila je prilično rijetka (12,8% slučajeva), dok je oborine s pH većim od 6 bilo u 15,1% slučajeva. Oborina je bila kisela (pH < 5,6) u 67,4% slučajeva, a srednja godišnja pH vrijednost iznosila je 4,89 (volumno otežani srednjak). Iz ove se analize vidi da je osim same pH vrijednosti vrlo važna i količina oborine u kojoj je ona izmjerena. Naime, premda je pH vrijednost pojedinačnih uzoraka u 32,6% slučajeva bila veća od 5,6, volumno otežana srednja godišnja vrijednost iznosila je svega 4,89 upravo zbog toga što je količina kiselije oborine bila veća pa je i više doprinosila godišnjem srednjaku.



Slika 6. Razdioba čestina pH vrijednosti dnevnih uzoraka oborine tijekom 2009. na vojnom vježbalištu.

Rezultati analize pH vrijednosti oborine na području vojnog vježbališta, koji ukazuju na kiselost oborine tijekom gotovo cijele godine, zahtijevaju pažnju, jer je poznata štetnost kisele oborine na vegetaciju, tlo, vode i kulturna dobra. Olakšavajuća okolnost je ta što tla na području Hrvatske imaju dobra pufera svojsva, pa im kisela oborina ne šteti u velikoj mjeri. Ipak, ostaje štetnost za vegetaciju i kulturna dobra.

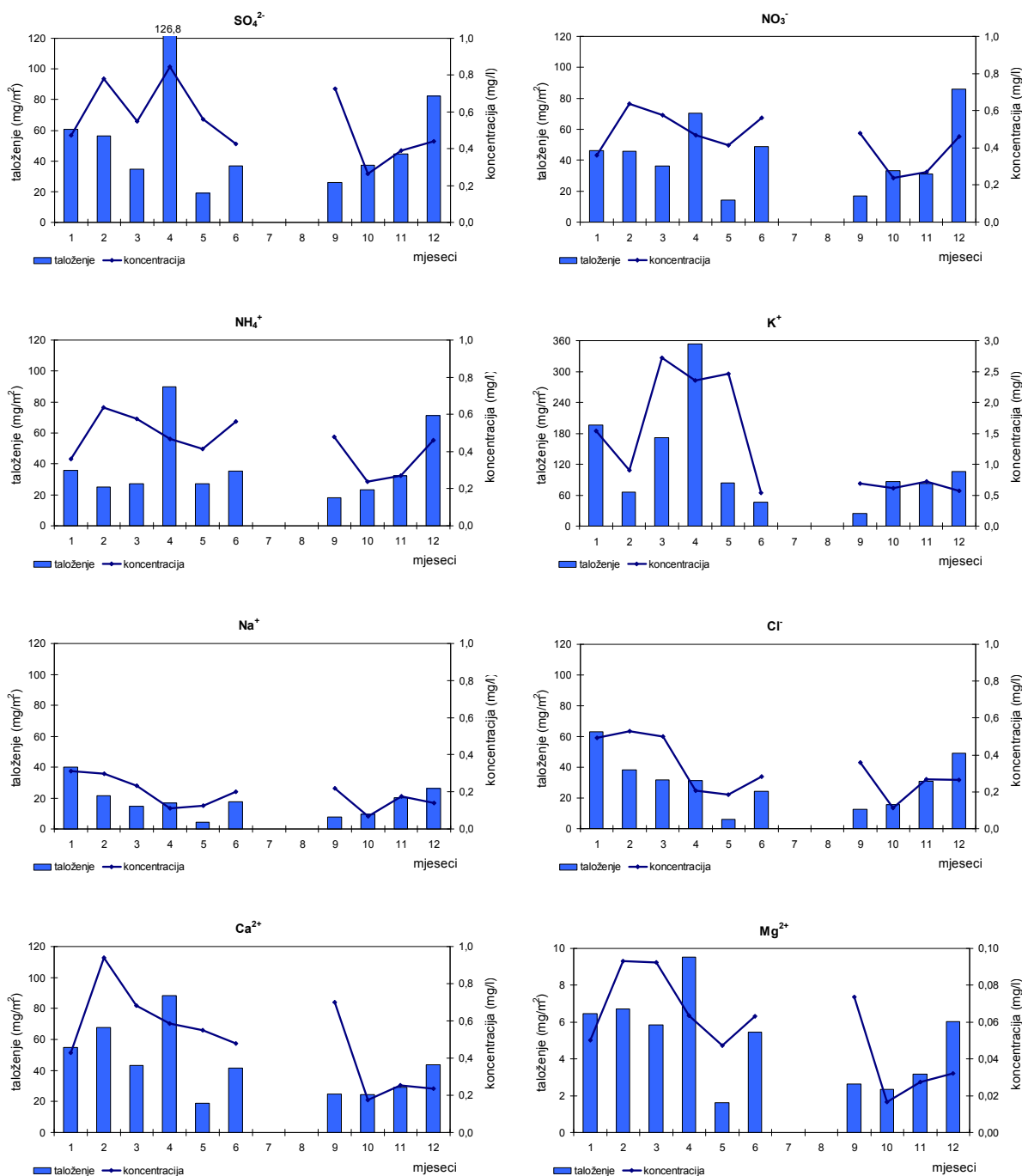
Vrijednosti godišnjih volumno otežanih koncentracija glavnih iona u oborini za 2009. godinu na vojnom vježbalištu (slika 7), imale su sljedeći redoslijed:  $Mg^{2+} < Na^{+} < Cl^{-} < NH_4^{+} < NO_3^{-} < Ca^{2+} < SO_4^{2-} < K^{+}$ . Srednja godišnja koncentracija kalijevih iona u oborini vidljivo odskaače od svih ostalih. Više je nego dvostruko veća od one u 2008. godini, a veća je i od uobičajenih koncentracija na okolnim postajama za praćenje kakvoće zraka i oborine Državnog hidrometeorološkog zavoda. Tako visokoj godišnjoj koncentraciji najviše doprinose ožujak, ali i svibanj, travanj te siječanj, kada su srednje mjesečne koncentracije bile jedan i pol do dva puta veće od uobičajenih (slika 8). S obzirom da je kalij jedan od sastojaka eksplozivnih sredstava, izmjerene povišene koncentracije mogu biti rezultat pojačanih aktivnosti na vojnom vježbalištu, o čemu autori studije nemaju saznanja.



Slika 7. Godišnje volumno otežane srednje koncentracije (stupići) i ukupno godišnje taloženje (linija) glavnih iona u oborini za 2009. godinu na postaji vojnog vježbališta.

Godišnji hod srednjih mjesečnih koncentracija glavnih iona u oborini (slika 8., linije) pokazuje maksimum polovine komponenata u veljači (kloridi, nitrati, kalcij i magnezij). Maksimalna koncentracija sulfata je bila u travnju, amonij iona u svibnju, natrija u siječnju, i već prije spomenutog kalija u ožujku. Dakle, u prosjeku su koncentracije svih iona u oborini bile najveće u hladnom dijelu godine (krajem zime i u proljeće).

S druge strane, godišnji hod ukupnog mjesečnog taloženja glavnih iona u oborini (slika 8., stupići) pokazuje maksimum taloženja većine iona u travnju, čemu doprinosi prvenstveno velika količina oborine. Podudaranje maksimuma taloženja s maksimumom koncentracija vrijedi samo za sulfate i natrij, i to u travnju, odnosno siječnju.



Slika 8. Godišnji hod srednjih mjesečnih volumno otežanih koncentracija glavnih iona u oborini i ukupnog mjesečnog taloženja tijekom 2009. godine na postaji vojnog vježbališta (obratite pažnju na drugačiju skalu za magnezijeve i kalijeve ione).



Korelacijska analiza je korisna tehnika za određivanje odnosa između glavnih iona prisutnih u oborini. Dakle, kako bi se odredile veze između iona u oborini, kao i njihove moguće porijeklo, izračunata je njihova međusobna korelacija (tablica 2).

Tablica 2. Tablica korelacije između dnevnih koncentracija glavnih iona u oborini na postaji vojnog vježbališta za 2009. godinu.

	Cl	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
Cl <sup>-</sup>	1	0,19	0,27	0,20	<b>0,98</b>	0,37	0,43	0,59
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		1	0,58	0,69	0,22	0,30	0,54	0,49
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			1	0,70	0,30	0,21	0,30	0,51
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>				1	0,22	0,18	0,32	0,34
Na <sup>+</sup>					1	0,35	0,45	0,61
K <sup>+</sup>						1	0,27	0,32
Ca <sup>2+</sup>							1	<b>0,88</b>
Mg <sup>2+</sup>								1

Za razliku od 2008. godine kad je tablica međusobnih odnosa pojedinih iona pokazala puno veću međusobnu vezu pojedinih komponenti u oborini, u 2009. godini pokazala se značajna korelacija jedino između iona natrija i klora, te magnezija i kalcija. Sva ta četiri iona pokazuju pretežan utjecaj prirodnih izvora. Prva pretpostavka uzroka visoke korelacije između natrija i klora je daljinski prijenos morskog aerosola čiji su oni sastavni dio. Natrij i klor imaju i sličan godišnji hod (slika 8.). Koncentracija klora bila je viša od koncentracije natrija tijekom cijele godine, što je uobičajeno za morsku sol. Međutim, ioni natrija i klora pokazuju također i onečišćenje uzorka ako je došao u dodir s ljudskim znojem zbog nestručnog rukovanja, npr. diranja bočice iznutra. Obzirom na to da se osoblje vojnog vježbališta promijenilo u odnosu na ono na početku monitoringa, a i mi smo stekli dojam da se novo osoblje zaduženo za uzimanje, čuvanje i prijenos uzoraka oborine ne pridržava uputa, postoji vjerojatnost onečišćenja uzoraka. Ovim putem predlažemo da se osoblje koje dolazi u dodir s uzorcima oborine ponovno pismeno upozna s uputama za rukovanje, a može se ponoviti i kratka obuka osoblja od strane naših djelatnika.

Magnezij u oborini pokazuje moguće onečišćenje organskim tvarima (lišće, bube), dok kalcij najčešće potječe od prašine. Budući da se uzorci oborine prikupljaju wet-only metodom, odnosno uzorkivačem koji je otvoren samo kad pada kiša, pretpostavka je da su spomenuti uzroci onečišćenja svedeni na najmanju moguću mjeru. Obzirom na to, ne možemo objasniti visoku korelaciju između te dvije komponente.

### 3.2. Ukupna taložna tvar

U tablici 3. prikazani su sumarni podaci količine ukupne taložne tvari (UTT), te metala olova (Pb) i kadmija (Cd) u UTT izmjereni tijekom 2009. godine na mjernoj postaji vojnog vježbališta. Analizirano je 9 mjesečnih uzoraka (75%) za 2009. godinu jer uzorci za lipanj, listopad i prosinac nisu dostavljeni.

Srednja godišnja vrijednost sve tri komponente je ispod graničnih vrijednosti, što područje vojnog vježbališta u Slunju svrstava u prvu kategoriju kakvoće zraka (čist ili neznatno onečišćen zrak).

Tablica 3. Količina ukupne taložne tvari (UTT), te olova (Pb) i kadmija (Cd) u ukupnoj taložnoj tvari tijekom 2009. godine. (N – broj mjesečnih uzoraka, C – srednja vrijednost za promatrano razdoblje,  $C_M$  – najveća vrijednost u promatranom razdoblju).

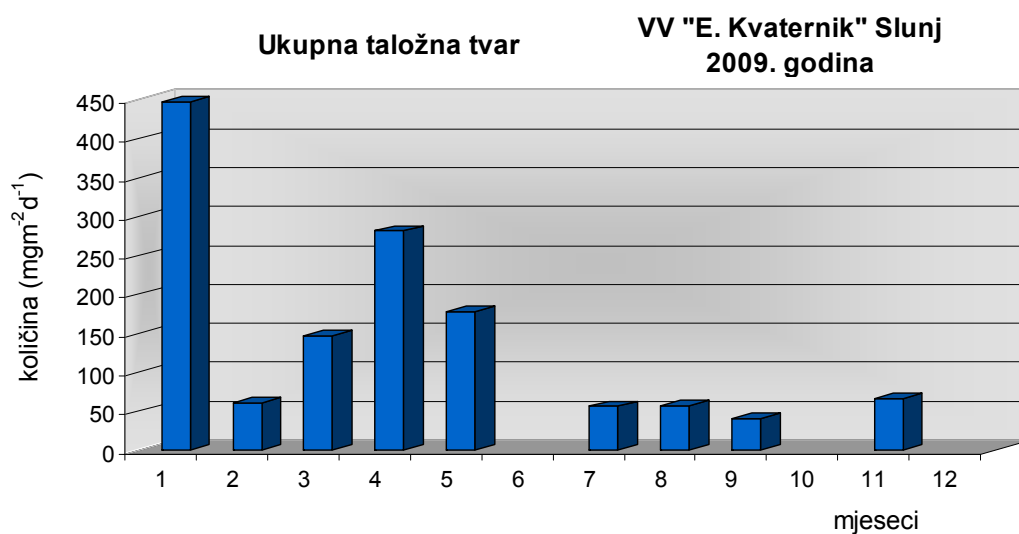
Onečišćujuća tvar	N	C	$C_M$
UTT ( $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ )	9	147.6	447
Pb u UTT ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ )	9	4,28	8,24
Cd u UTT ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ )	9	0,21	0,80

Na slici 9 prikazane su mjesečne vrijednosti ukupne taložne tvari po metru kvadratnom na dan, dobivene analizom mjesečnih uzoraka taloženja tijekom 2009. godine na mjernoj postaji vojnog vježbališta.

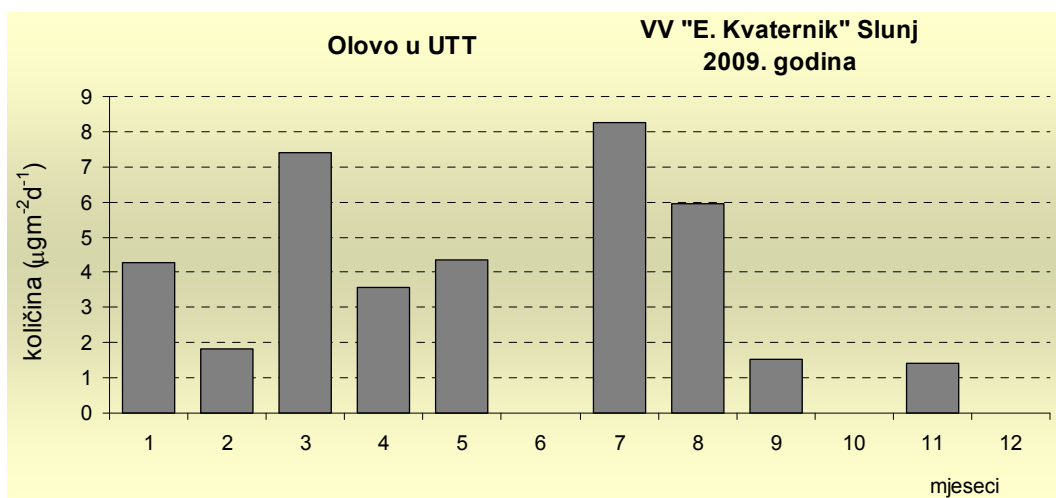
Najveća količina UTT bila je u siječnju ( $447 \text{ mgm}^{-2}\text{d}^{-1}$ ). Godišnji hod s većim vrijednostima krajem zime i u proljeće poklapa se s godišnjim hodom taloženja većine komponenti u oborini (slika 8). Djelomično je to rezultat količine oborine i ispiranja atmosfere procesom mokrog taloženja. Međutim, s obzirom da je najveća količina oborine bila krajem godine, a količina UTT je u studenom bila niska (nažalost nema uzoraka za listopad i prosinac), izmjerene vrijednosti upućuju na povećanu emisiju koja može biti rezultat pojačane aktivnosti na vojnom vježbalištu tijekom prvih pet mjeseci 2009. godine.

Na slici 10 prikazane su mjesečne količine olova (Pb) u UTT. Najviše olova nataložilo se u srpnju ( $8,24 \mu\text{gm}^{-2}\text{d}^{-1}$ ), te u ožujku ( $7,39 \mu\text{gm}^{-2}\text{d}^{-1}$ ) i kolovozu ( $5,94 \mu\text{gm}^{-2}\text{d}^{-1}$ ).

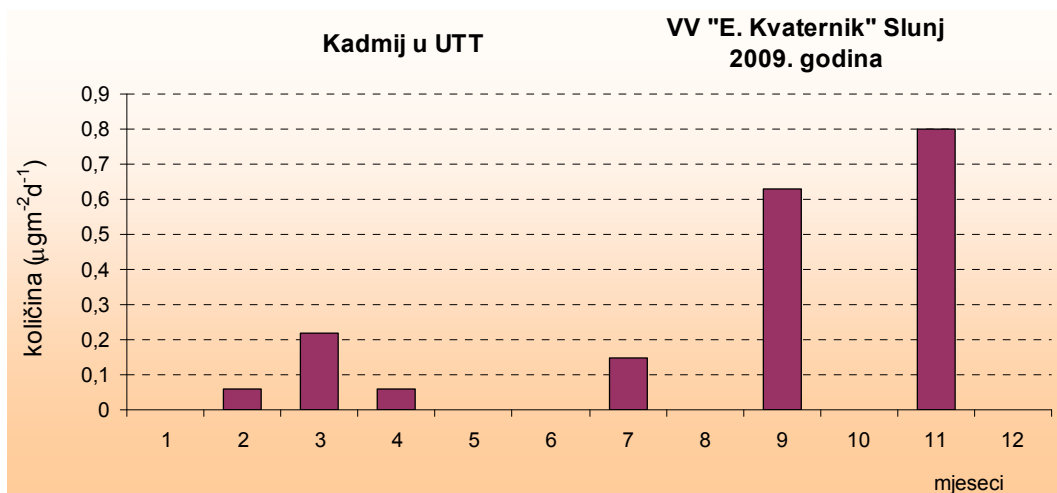
Na slici 11 prikazane su mjesečne količine kadmija u UTT. Za razliku od olova, kadmija je u UTT bilo najviše u studenom i rujnu ( $0.80$ , odnosno  $0.63 \mu\text{gm}^{-2}\text{d}^{-1}$ ). Količina kadmija u UTT u siječnju, svibnju i kolovozu bila je ispod granice detekcije.



Slika 9. Mjesečne količine ukupne taložne tvari na mjernoj postaji vojnog vježbališta tijekom 2009. godine.



Slika 10. Mjesečne količine olova u ukupnoj taložnoj tvari na mjernoj postaji vojnog vježbališta tijekom 2009. godine



Slika 11. Srednje mjesečne količine kadmija u ukupnoj taložnoj tvari na mjestnoj postaji vojnog vježbališta tijekom 2009. godine.

#### 4. Zaključci

Uzorci oborine tijekom 2009. godine s postaje vojnog vježbališta "Eugen Kvaternik" u Slunju bili su uglavnom kiseli: 67.4% dnevnih uzoraka oborine je bilo kiselo, a i srednja godišnja pH vrijednost iznosila je 4.89. Dominantna komponenta u uzorcima oborine bila je kalij, gotovo dvostruko veće srednje godišnje koncentracije od prosjeka. Uz kalij, od kationa je još bilo dosta kalcija, dok su dominantni anioni bili sulfati i nitrati. Taloženje navedenih iona je također bilo najveće.

Godišnje volumno otežane koncentracije svih iona u oborini na postaji vojnog vježbališta bile su najveće u prvih pet mjeseci.

Korelacijska analiza pokazala je značajnu korelaciju jedino između natrija i klorida, te magnezija i kalcija. Sva četiri elementa pokazuju pretežan utjecaj prirodnih izvora; natrij i klorid morskog aerosola, magnezij organskih tvari (lišća i buba), a kalcij prašine. Međutim, natrij i klorid mogu ukazivati i na onečišćenje uzorka ljudskim znojem zbog nepažljivog rukovanja uzorcima.

Srednja godišnja vrijednost ukupne taložne tvari i količine olova i kadmija u njoj bila je ispod graničnih vrijednosti, što područje vojnog vježbališta u Slunju svrstava u prvu kategoriju kakvoće zraka (čist ili neznatno onečišćen zrak).

## 5. Literatura

- Bordeleau, G., R. Martel, G. Ampeman i S. Thiboutot, 2008: Environmental Impacts of Training Activities at an Air Weapons Range. *Journal of Environmental Quality*, **37**, 308–317.
- Charlson, R.J. i H. Rodhe, 1982: Factors controlling the acidity of natural rainwater. *Nature*, **295**, 683–685.
- EMEP, 1996: EMEP manual for sampling and chemical analysis. *EMEP/CCC*, Norwegian Institute for Air Research, Norway, Report **1/95**, 303 str. Dostupno na: <http://www.nilu.no/projects/CCC/manual/index.html>.
- Gajić-Čapka, M., K. Cindrić, i D. Mihajlović, 2008: Oborina, Klimatološki atlas Hrvatske. karte: M. Perčec Tadić, urednica: Zaninović, K., Državni hidrometeorološki zavod, Zagreb, 46–60.
- Jickells, T., A. Knap, T. Church, J. Galloway i J. Miller, 1982: Acid rain on Bermuda. *Nature*, **297**, 55–57.
- NN 178/2004: Zakon o zaštiti zraka, 3082–3105.
- NN 133/2005: Uredba o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku, 2467–2476.
- NN 135/2006: Pravilnik o razmjeni informacija o podacima iz mreža za trajno praćenje kakvoće zraka, 3065–3072.
- NN 155/2005: Pravilnik o praćenju kakvoće zraka, 3008–3029.
- NN 60/2008: Zakon o izmjenama i dopunama zakona o zaštiti zraka
- Vadić, V., S. Žužul, I. Balagović, A. Filipec i D. Lipovac, 2010: Izvještaj o praćenju kakvoće zraka na mjernoj postaji vojnog vježbališta «Eugen Kvaternik» u Slunju tijekom 2009. godine., 10 str.