

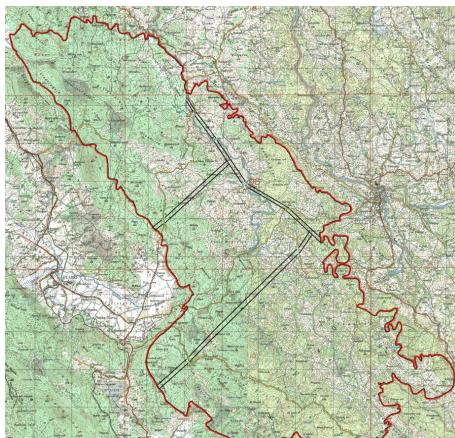


DRŽAVNI HIDROMETEOROLOŠKI ZAVOD  
SLUŽBA ZA KAKVOĆU ZRAKA

Odjel Kemijski laboratorij

DHMZ

# **ANALIZA REZULTATA PRAĆENJA KVALITETE ZRAKA NA VV "EUGEN KVATERNIK" U SLUNJU U 2010. GODINI**



Zagreb, ožujak 2011.



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 2010. godini izrađen u Odjelu kemijski laboratorij Službe za kakvoću zraka Državnog hidrometeorološkog zavoda, Grič 3, 10000 Zagreb, na temelju Ugovora br. UG-M3-0603-10-401, temeljem Okvirnog sporazuma br. M3-0603-09-031 OS od 02. srpnja 2010. Klasa: 351-01/10-01/2, Ur.br: 512M3-0603-10-17 i točke 6 Troškovnika potrebnih usluga za provedbu praćenja stanja zraka na VV "E. Kvaternik" Slunj potpisanih od strane Državnog hidrometeorološkog zavoda i Ministarstva obrane Republike Hrvatske.

Kemijska analiza uzorka oborine provedena je u kemijskom laboratoriju Državnog hidrometeorološkog zavoda. Zahvaljujemo se referentici za postaju Slunj Vesni Loborčec na koordinaciji poslova, kao i osoblju kemijskog laboratorijskog na analizi uzorka.

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

**Izvještaj su izradile:**

**Ivana Igrec, dipl. ing.**

**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>13</b>
<b>4. Zaključci</b>	<b>15</b>
<b>5. Literatura</b>	<b>16</b>



DRŽAVNI HIDROMETEOROLOŠKI ZAVOD  
Služba za kakvoću zraka  
Odjel Kemijski laboratorij

---

## 1. Uvod

U ovom će izvještaju biti analiziran kemijski sastav dnevnih uzoraka oborine, mjesечne količine ukupne taložne tvari (UTT) i sadržaj olova i kadmija u UTT tijekom 2010. 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 kvalitete zraka u 2010. godini na vojnom vježbalištu "Eugen Kvaternik" napravljena je na temelju analize uzoraka oborine prikupljenih na postaji za kvalitetu zraka koja se nalazi unutar vojnog vježbališta ( $\phi = 45^{\circ} 8'$ ,  $\lambda = 15^{\circ} 30'$ ,  $h_{NM} = 390$  m). Postaja za kvalitetu zraka, zajedno s automatskom meteorološkom postajom, smještena je na čistini uz cestu. To je ruralna postaja, reprezentativna za vojno vježbalište, a u odnosu na izvore emisije postaja je pozadinska (slika 1).



Slika 1. Automatska meteorološka postaja s instrumentima za praćenje kvalitete 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.

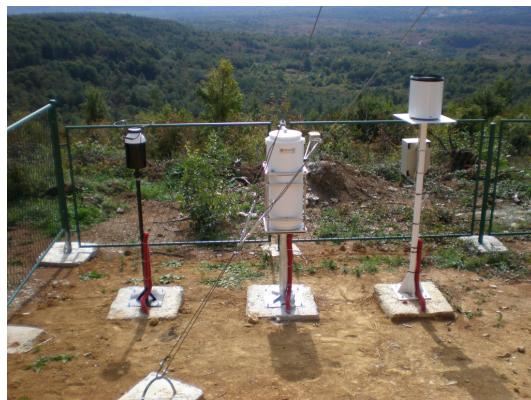
Uzorci oborine su dnevni i sakupljaju se u skladu s protokolom mjerenja oborine: od 7 h prethodnog dana do 7 h tekućeg dana po srednjoeuropskom vremenu (SEV). Dnevna količina oborine mjeri se ombrografom smještenim uz automatski sakupljač oborine (slika 3). Dnevni uzorci oborine dostavljaju se u kemijski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

Kemijskom analizom se određuju: pH-vrijednost i električna provodljivost uzorka 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 kombiniranim 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 poklopcom (lijevo) i osjetnik oborine (desno).



Slika 3. Instrumenti za praćenje kvalitete 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 mjesecne i godišnje volumno otežane koncentracije svakog iona izračunate 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 (mjesечna 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 nitrata). Koncentracija nitrata može biti povećana i kod aktivnosti vojnog poligona zbog visokog sadržaja kalijevog nitrata u barutu. 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 boćice iznutra. Klora 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 njenoj kiselosti. Kreće se od 1 do 14; 7 je neutralna vrijednost pH – 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 otopljena 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 u 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 oborine mala produkt je mali, što znači i malo opterećenje tla. S druge strane, niža koncentracija glavnih iona 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 boci 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 2010. godine analizu ukupne taložne tvari provodila je 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 178/04, 110/0), 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.

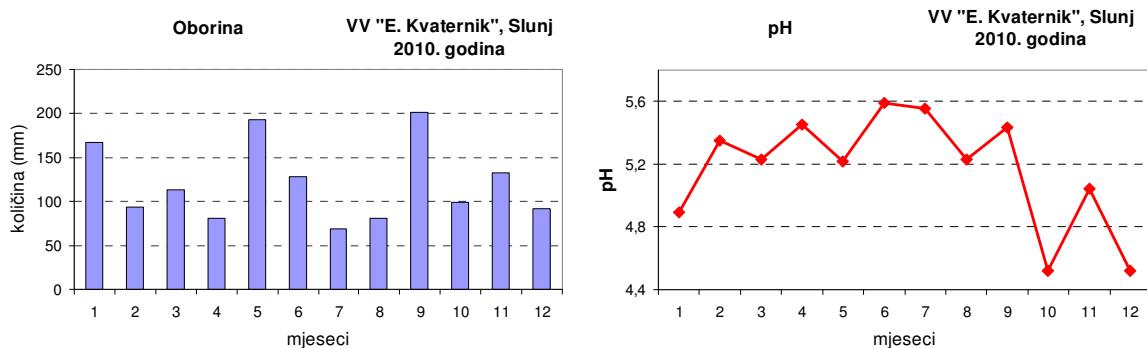
### 3. Rezultati

#### 3.1. Oborina

Tijekom 2010. analizirano je 99,8% ukupne godišnje količine oborine. Ovdje treba napomenuti da je za sakupljanje uzoraka oborine zaduženo osoblje vojnog vježbališta. Tijekom 2010. godine uzorci su se sakupljali vrlo neredovito i nisu se slijedile upute dane od strane Hidrometeorološkog zavoda. Prema uputama, svako jutro, ako je bilo oborine prethodni dan ili noć, treba uzeti uzorak, te na bočicu u kojoj se on šalje u DHMZ napisati točan dan i sat početka i kraja uzorkovanja. Vrlo često djelatnici zaduženi za prikupljanje uzoraka nisu mijenjali boce (uzimali uzorke) po nekoliko kišnih dana. Također, na bočici koja se šalje u DHMZ nije pisalo točno vrijeme početka i kraja uzorkovanja. Zbog metode uzorkovanja (*wet-only* uzorkivač), autori studije su zbrajali količinu oborine od prethodnog "dobrog" uzorka do slijedećeg. To bi bilo u redu kad bi se poklapalo s informacijama o početku i kraju uzorkovanja. Ali, nažalost, nije. Osim toga, kemijski sastav uzorka od nekoliko kišnih dana ne daje pravu sliku stanja u atmosferi i ne ispunjava svrhu monitoringa – kontinuiranog praćenja ispiranja atmosfere oborinom – zbog koje je postaja postavljena.

Zbog uočenog neredovitog i lošeg rada djelatnika vojnog vježbališta, organiziran je sastanak odgovornih osoba vojnog vježbališta i Državnog hidrometeorološkog zavoda u rujnu 2010., tijekom kojeg su se raspravili uočeni nedostaci, važnost ispravnog rada, a ponovo je održana i obuka sakupljanja i postupanja s uzorcima oborine. Nakon tog sastanka, stanje se popravilo.

Zbog opisanih nedostataka u redovitom sakupljanju uzorka oborine, autori studije se djelomično ograju od prikazanih rezultata.



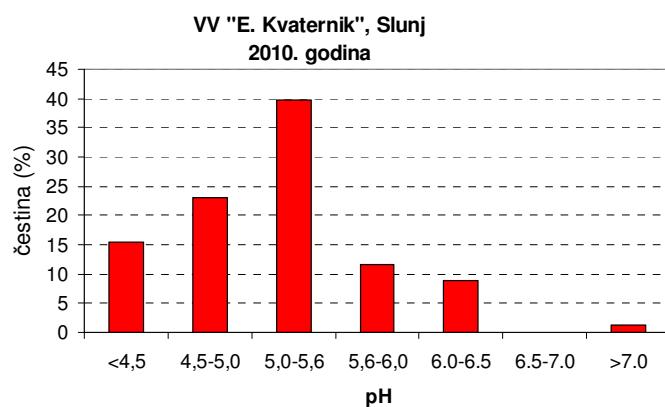
Slika 4. Godišnji hod ukupne mjesecne količine oborine (lijevo) i srednje mjesecne pH vrijednosti (desno) tijekom 2010. godine na postaji vojnog vježbališta.

Na slici 4 prikazan je godišnji hod ukupne mjesecne količine oborine i srednje mjesecne pH vrijednosti oborine za 2010. godinu 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 2010. godine na postaji vojnog vježbališta iznosila je 1450,3 mm. To pokazuje da je 2010. godina po ukupnoj godišnjoj količini oborine bila iznad klimatološkog prosjeka. Najviše oborine bilo je u rujnu (201,6 mm), a najmanje u srpnju (69,5 mm).

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 mjesечna vrijednost pH oborine na postaji vojnog vježbališta bila je ispod te vrijednosti tijekom cijele godine, jedino je u lipnju bila na samoj granici (5,59). Oborina je, dakle, tijekom cijele godine bila kisela. Ako se uzme blaži kriterij za ocjenu kiselosti oborine,  $\text{pH} < 5,0$ , oborina je bila kisela u siječnju, listopadu i prosincu. Najniži srednji mjesечni pH oborine od 4,52 zabilježen je čak dva puta i to u listopadu i prosincu 2010. godine, a najviši od 5,59 u lipnju. Najniža pojedinačna pH vrijednost od 3,75 bila je zabilježena 15.–16. listopada u 2,1 mm oborine, a najviša od 7,21 u 3,0 mm oborine pale 5.–6. svibnja. Treba naglasiti da je u uzorku oborine od 6. svibnja bila znatno povišena koncentracija kalcija što je ujedno i razlog za tako visoku pH vrijednost. Također treba reći da su oba ova uzorka s ekstremnim vrijednostima pH združeni uzorci od dva, odnosno tri dana. Da su ispravno uzeti svi dnevni uzorci, možda bi situacija bila drugačija.

Razdioba čestina pH vrijednosti originalnih dnevnih uzoraka oborine (slika 5) pokazuje da je najčešća pH vrijednost bila između 5,0 i 5,6 (39,7% slučajeva). Izrazito kisela oborina ( $\text{pH} < 4,5$ ) bila je u 15,4% slučajeva, dok je oborine s pH većim od 5,6 bilo u 21,8% slučajeva. U 78,2% slučajeva oborina je bila kisela ( $\text{pH} < 5,6$ ). Srednja godišnja pH vrijednost za 2010. godinu iznosila je 4,96.



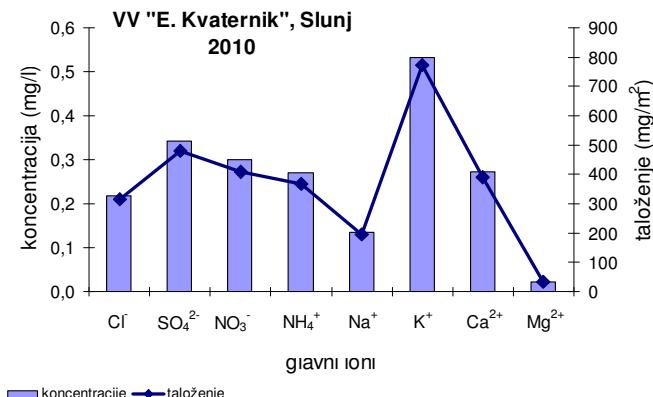
Slika 5. Razdioba čestina pH vrijednosti dnevnih uzoraka oborine tijekom 2010. na vojnom vježbalištu.

Iz ove analize rezultata pH oborine može se vidjeti koliko je važno kod promatranja utjecaja kakvoće oborine na okoliš, istovremeno promatrati više parametara, odnosno

povezati parametar kakvoće oborine (kao što je pH vrijednost) s meteorološkim parametrom (kao što je količina oborine).

Naime, ovdje se vidi da je, premda je pH vrijednost pojedinačnih uzoraka u 21,8% slučajeva bila veća od 5,6, volumno otežana srednja godišnja pH vrijednost iznosila svega 4,96, i to zbog toga što je količina kisele oborine bila veća pa je i znatnije doprinosila godišnjem srednjaku.

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



Slika 6. Godišnje volumno otežane srednje koncentracije (stupići) i ukupno godišnje taloženje (linija) glavnih iona u oborini za 2010. godinu na postaji vojnog vježbališta.

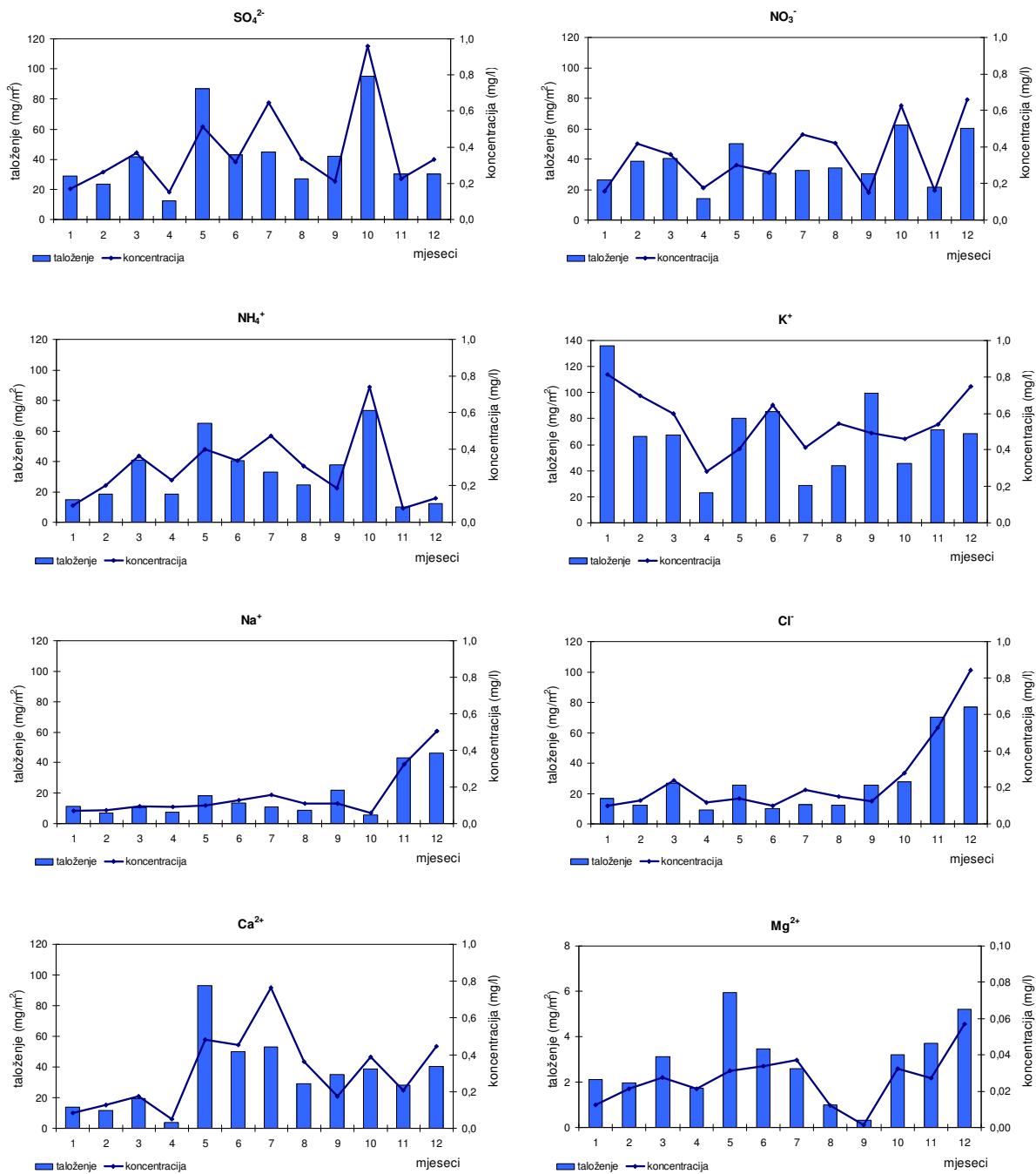
Vrijednosti godišnjih volumno otežanih koncentracija glavnih iona u oborini za 2010. godinu na vojnom vježbalištu (slika 6), imale su sljedeći redoslijed: Mg<sup>2+</sup> < Na<sup>+</sup> < Cl<sup>-</sup> < NH<sub>4</sub><sup>+</sup> < Ca<sup>2+</sup> < NO<sub>3</sub><sup>-</sup> < SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> < K<sup>+</sup>. Koncentracije aniona u oborini su bile ujednačene s nešto izražajnijom koncentracijom sulfata, dok su dominantni kationi bili kalij i kalcij. Potrebno je naglasiti da su koncentracije magnezijevih iona u oborini nekoliko puta bile ispod granice detekcije stoga ti podatci nisu uzeti u obzir prilikom računanja srednjih mjesecnih i godišnjih koncentracija. Srednja godišnja koncentracija kalijevih iona u oborini vidljivo odskače od koncentracija ostalih iona. Visokoj godišnjoj koncentraciji kalijevih iona doprinose srednje mjesecne koncentracije tijekom cijele godine s nešto manjim utjecajem travnja i srpnja (slika 7). S obzirom da je kalij jedan od sastojaka eksplozivnih sredstava, izmjerene koncentracije su vjerojatno rezultat aktivnosti na vojnom vježbalištu. Ekstremno visoka koncentracija i taloženje kalija u siječnju 2010. dobivene su od samo dva uzorka, pri čemu je drugi

---

dostavljen s datumom kad zapravo nije bilo oborine, 18.–19. siječnja, ali je zbrojena oborina od 7 oborinskih dana između 2. i 10. siječnja. Pojedinačne pokazatelje za spomenutih 7 oborinskih dana nemamo, jer je boca stajala u sakupljaču oborine od 2. do 19. siječnja. S obzirom da se radilo o snijegu, postoji mogućnost da je u uzorkivač sa snijegom i vjetrom ušao i kakav list ili borova iglica, što je onečišćenje koje znatno doprinosi koncentraciji kalijevih iona u oborini. Ovo spominjemo zato da naglasimo koliko je važno da se uzorci sakupljaju prema uputstvima, jer analiza ovakvih rezultata može dovesti do sasvim krivih zaključaka. Jedino ako se sakupljanje uzorka i kemijska analiza rade točno po propisanoj proceduri, mogu se izvoditi ispravni zaključci iz rezultata kemijskog sastava oborine. Ako se ne radi po pravilima, sve se svodi na spekulacije i nagađanja.

Analiza godišnjeg hoda mjesecnih koncentracija glavnih iona u oborini pokazala je maksimum nekih komponenti u prosincu (nitrata, natrija, klorida i magnezija). Maksimalna koncentracija kalija bila je u siječnju, kalcija u srpnju, a sulfata i amonija u listopadu. U prosjeku su koncentracije većine iona u oborini bile više u hladnom dijelu godine, osim kalcija koji je prvenstveni pokazatelj utjecaja prašine, pa je i razumljivo da je najviša koncentracija ljeti.

S druge strane, godišnji hod ukupnog mjesecnog taloženja glavnih iona u oborini (slika 7., stupići) pokazuje maksimum taloženja kalija u siječnju, kalcija i magnezija u svibnju, sulfata, nitrata i amonija u listopadu te natrija i klorova u prosincu. Podudaranje maksimuma taloženja s maksimumom koncentracija vrijedi za kalij u siječnju, sulfate u listopadu, te natrij i kloride u prosincu.



Slika 7. Godišnji hod srednjih mješecnih volumno otežanih koncentracija glavnih iona u oborini (linije) i ukupnog mješecnog taloženja (stupići) tijekom 2010. godine na postaji vojnog vježbališta (obratite pažnju na drugaćiju skalu za magnezijeve i kalijeve ione).

Koreacijska 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 2010. godinu.

	<b>Cl</b>	<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	<b>Na<sup>+</sup></b>	<b>K<sup>+</sup></b>	<b>Ca<sup>2+</sup></b>	<b>Mg<sup>2+</sup></b>
<b>Cl<sup>-</sup></b>	1	0,332905	0,325362	0,09264	<b>0,948432</b>	0,308246	0,53966	0,671681
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>		1	0,759489	0,77428	0,331353	0,116571	0,63459	0,692641
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>			1	0,781341	0,307781	0,142773	0,333783	0,469767
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>				1	0,068396	0,058522	0,210491	0,281738
<b>Na<sup>+</sup></b>					1	0,334044	0,581508	0,713676
<b>K<sup>+</sup></b>						1	0,086672	0,188452
<b>Ca<sup>2+</sup></b>							1	<b>0,929304</b>
<b>Mg<sup>2+</sup></b>								1

U tablici 2 dani su međusobni odnosi pojedinih iona u 2010. godini. Koreacijskom analizom dobivena je značajna korelacija jedino između iona natrija i klora, te magnezija i kalcija. Sva ta četiri iona pretežno pokazuju 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 7.). Koncentracija klora bila je viša od koncentracije natrija tijekom cijele godine, osim za lipanj, što je uobičajeno za morsku sol. Međutim, ioni natrija i klora pokazuju također i onečišćenje uzorka, ako je uzorak došao u dodir s ljudskim znojem zbog nestručnog rukovanja, npr. diranja boćice iznutra. Tijekom 2010. godine bilo je očito da se osobljje zaduženo za uzorkovanje, čuvanje i prijenos uzorka nije pridržavalo uputa, stoga postoji i mogućnost onečišćenja uzorka.

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 olova (Pb) i kadmija (Cd) u UTT izmjereni tijekom 2010. godine na mjernoj postaji vojnog vježbališta. Analizirano je 11 mjesečnih uzoraka (92%) za 2010. godinu, jer je uzorak za ožujak razliven u transportu.

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 2010. godine. (N – broj mjesečnih uzoraka, C – srednja vrijednost za promatrano razdoblje,  $C_M$  – najveća vrijednost u promatranom razdoblju).

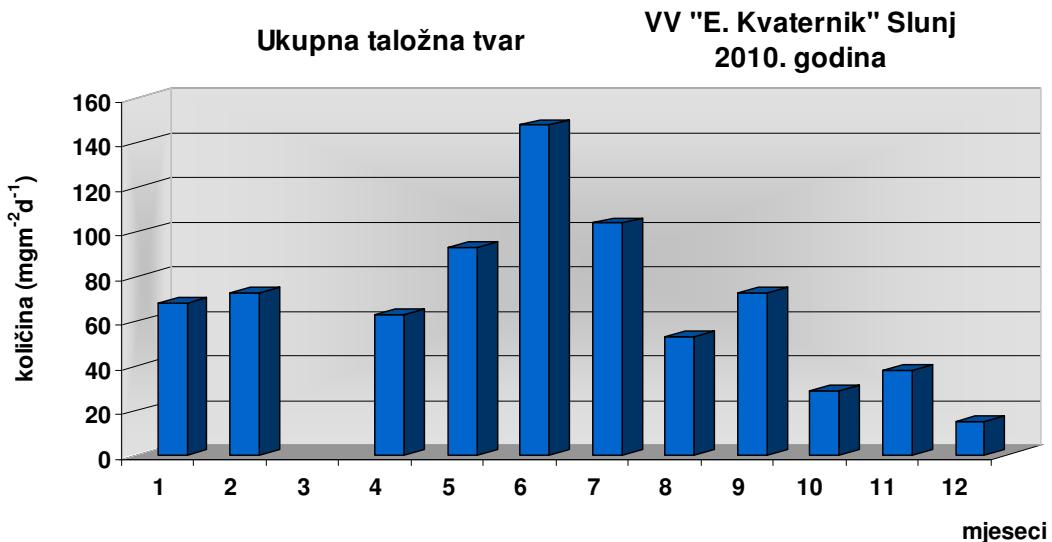
Onečišćujuća tvar	N	C	$C_M$
UTT ( $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ )	11	68,82	148
Pb u UTT ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ )	11	5,23	14,52
Cd u UTT ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ )	11	0,88	2,31

Na slici 8. prikazane su mjesecne vrijednosti ukupne taložne tvari po metru kvadratnom na dan, dobivene analizom mjesečnih uzoraka taloženja tijekom 2010. godine na mjernoj postaji vojnog vježbališta.

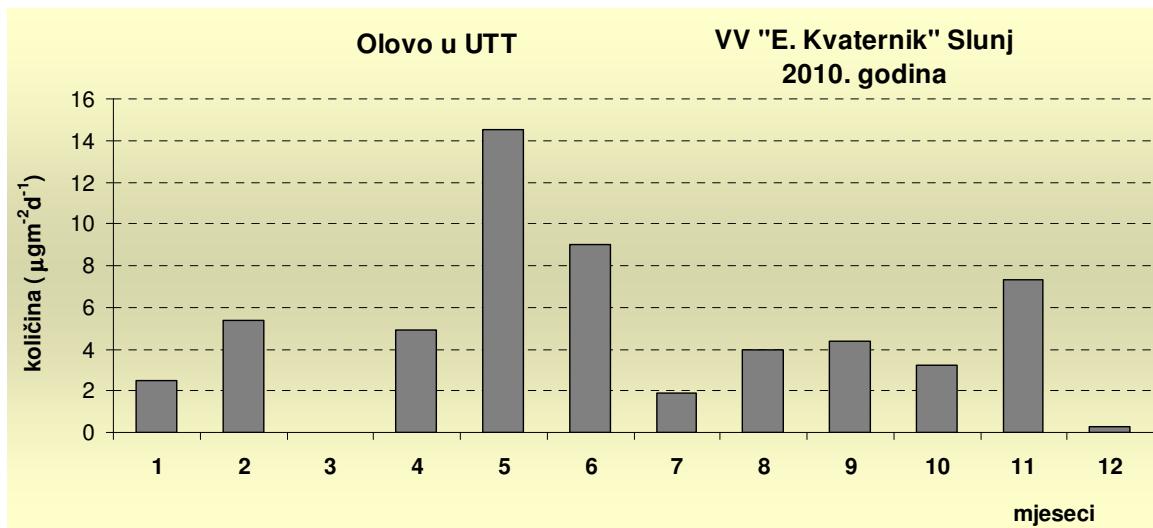
Najveća količina UTT bila je u lipnju ( $148 \text{ mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ). Godišnji hod pokazuje najveće vrijednosti tijekom lipnja, srpnja i svibnja, dakle u toplom dijelu godine. Gravitacijsko taloženje tvari iz atmosfere je veće u toplom dijelu godine, kad traje dulje sušno razdoblje. U srpnju je bila najmanja količina oborine, a premda je količina oborine u lipnju i svibnju bila veća (slika 4), radilo se o svega par dana s kišom, pa je dakle, sušni period bio dulji. Ukupna taložna tvar općenito pokazuje pretežan utjecaj lokalnih izvora. U kojoj mjeri su oni prirodnog porijekla, a koliko od ljudskih aktivnosti može se indirektno zaključiti iz kemijskog sastava UTT.

Na slici 9 prikazana je količina olova (Pb) u mjesecnim uzorcima ukupne taložne tvari. Najviše olova bilo je u svibnju ( $14,52 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) a koncentracije u lipnju i studenom bile su također nešto veće od koncentracija u ostalom dijelu godine ( $9,03 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  odnosno  $7,36 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ).

Na slici 10 prikazana je količina kadmija u mjesecnim uzorcima UTT. Kao i kod olova koncentracija kadmija je u UTT bila najviša u svibnju ( $2,31 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ), a veća od ostalog dijela



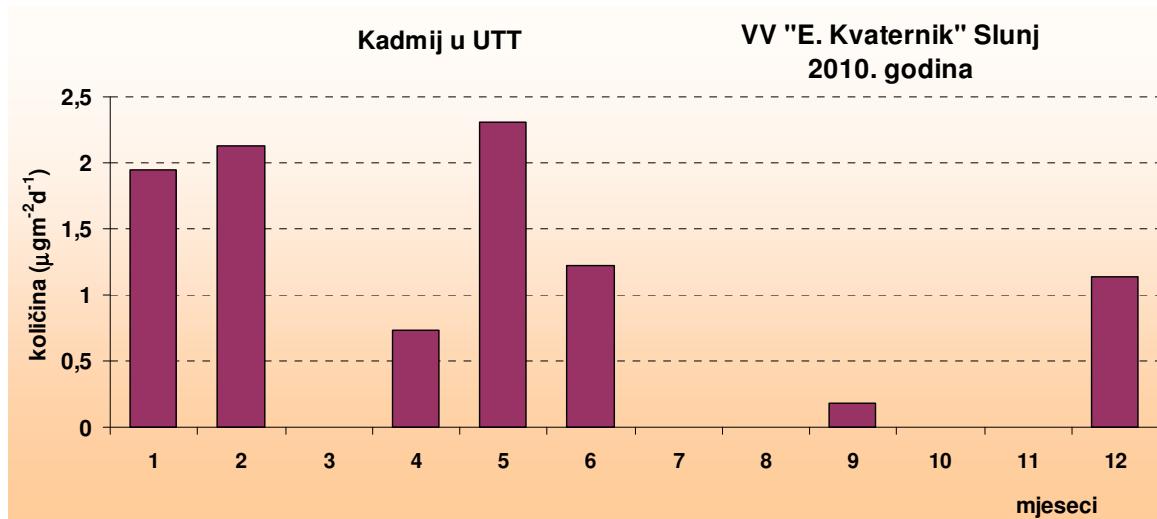
Slika 8. Mjesečne količine ukupne taložne tvari na mjernoj postaji vojnog vježbališta tijekom 2010. godine.



Slika 9. Mjesečne količine olova u ukupnoj taložnoj tvari na mjernoj postaji vojnog vježbališta tijekom 2010. godine

godine još u siječnju i veljači (1,95 odnosno 2,13  $\mu\text{gm}^{-2}\text{d}^{-1}$ ). Količina kadmija u UTT u srpnju, kolovozu, listopadu i studenom bila je ispod granice detekcije.

Iz navedenih rezultata vidi se da je tijekom svibnja količina ukupne taložne tvari, kao i količina olova i kadmija u UTT bila povećana, kao rezultat pojačane ljudske aktivnosti. Radi li



Slika 10. Srednje mjesecne količine kadmija u ukupnoj taložnoj tvari na mjernoj postaji vojnog vježbališta tijekom 2010. godine.

se o vojnim vježbama ili nekim drugim aktivnostima na vojnom vježbalištu, autorima studije nije poznato. Ovdje treba naglasiti da su, bez obzira na njihov relativan odnos, sve navedene koncentracije daleko **ispod** graničnih vrijednosti, pa se ne očekuju štetni utjecaji na okoliš. Treba naglasiti još jednu činjenicu, a to je da su i neki mjesecni uzorci taložne tvari bili sumnjive kvalitete (npr. vrlo mala količina uzorka kad je količina oborine bila velika), što može dosvesti do krivih zaključaka.

#### 4. Zaključci

Uzorci oborine tijekom 2010. godine s postaje vojnog vježbališta "Eugen Kvaternik" u Slunju bili su uglavnom kiseli: 78,2% dnevnih uzoraka oborine je bilo kiselo, a i srednja godišnja pH vrijednost iznosila je 4,96. Dominantna komponenta u uzorcima oborine bila je kalij, čijoj visokoj godišnjoj koncentraciji doprinose srednje mjesecne koncentracije tijekom cijele godine. Osim kalija od kationa bilo je i dosta kalcija. Obje komponente pokazuju lokalni utjecaj aktivnosti unutar vojnog vježbališta (kalij je sastojak municije, a kalcij dolazi prvenstveno od prašine, kao rezultat aktivnosti na vježbalištu). Koncentracije aniona bile su ujednačene s nešto izražajnijom koncentracijom sulfata u listopadu, srpnju i svibnju.

Godišnji hod mjesecnih koncentracija glavnih iona u oborini pokazao je maksimum nekih komponenata u prosincu (nitrata, natrija, klorida i magnezija), sulfata i amonija u listopadu, kalija u siječnju (i nešto malo manje u prosincu), te kalcija u srpnju. U prosjeku su koncentracije većine iona u oborini bile više u hladnom dijelu godine.

Korelacijska analiza pokazala je značajnu korelaciju jedino između natrija i klora, te magnezija i kalcija. Sva četiri elementa uglavnom pokazuju utjecaj prirodnih izvora; natrij i klor morskog aerosola, magnezij organskih tvari (lišća i buba), a kalcij praštine. Međutim, natrij i klor 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, 110/07, 60/08: Zakon o zaštiti zraka. 7,8, 1-28.
- NN 133/2005: Uredba o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku. 2467–2476.
- NN 155/2005: Pravilnik o praćenju kakvoće zraka. 3008–3029.
- NN 135/2006: Pravilnik o razmjeni informacija o podacima iz mreža za trajno praćenje kakvoće zraka, 3065–3072.
- Vađić, 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 2010. godine., 10 str.