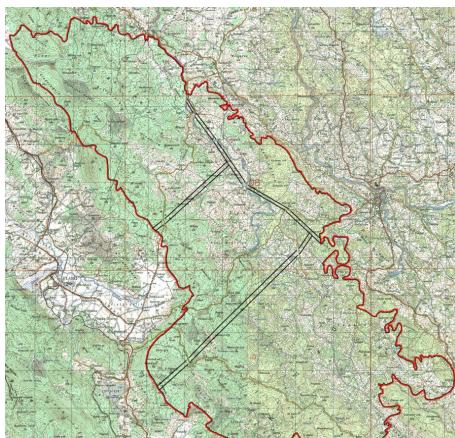




DRŽAVNI HIDROMETEOROLOŠKI ZAVOD  
SLUŽBA ZA KAKVOĆU ZRAKA  
Odjel Kemijski laboratorij

# ANALIZA REZULTATA PRAĆENJA KVALITETE ZRAKA NA VV "EUGEN KVATERNIK" U SLUNJU U 2011. GODINI



Zagreb, travanj 2012.



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 2011. godini izrađen u Odjelu kemijski laboratorij Službe za kakvoću zraka Državnog hidrometeorološkog zavoda, Grič 3, 10000 Zagreb, na temelju Ugovora br. UG-M3-0603-11-0069, temeljem Okvirnog sporazuma br. M3-0603-09-031 OS od 9. ožujka 2011. Klasa: 351-01/11-01/2, Ur.br: 512M3-0603-11-12 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 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>13</b>
<b>3.3. Usporedna analiza za razdoblje 2008.–2011.</b>	<b>15</b>
<b>4. Zaključci</b>	<b>17</b>
<b>5. Literatura</b>	<b>18</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 sakupljenih tijekom 2011. godine na vojnom vježbalištu "Eugen Kvaternik" u Slunju.

Kemijskom analizom uzoraka oborine u Državnom hidrometeorološkom zavodu (DHMZ) standardno se određuju koncentracije glavnih iona (sulfati,  $\text{SO}_4^{2-}$ ; nitrati,  $\text{NO}_3^-$ , kloridi,  $\text{Cl}^-$ , amonij ioni,  $\text{NH}_4^+$ ; kalcijevi ioni,  $\text{Ca}^{2+}$ ; ioni magnezija,  $\text{Mg}^{2+}$ ; natrijevi,  $\text{Na}^+$  i kalijevi ioni,  $\text{K}^+$ ), kao i pH (mjera kiselosti odnosno lužnatosti oborine) i 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, kvalitetu življenja i/ili kvalitetu okoliša u cjelini određuje se i udio teških metala u UTT npr. olova, kadmija, arsena, nikla, žive i talija. Oovo (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 2011. 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 vrijednost uzorka i električna provodljivost se određuju kombiniranim uređajem

pH-metar/konduktometar SevenMulti, Mettler Toledo. Ionskim kromatografima (DIONEX ICS1000 i ICS-1100) 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 uzoraka u jednom mjesecu ili godini,  $K_i$  je koncentracija pojedinog iona u uzorku, a  $O_i$  je količina oborine dotičnog uzorka 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 rezultat 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 na njima. 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 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 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 u vojnom vježbalištu u Slunju.

Opterećenje tla onečišćujućim tvarima ispranim oborinom iz atmosfere procjenjuje se mokrim taloženjem. Mokro taloženje je definirano umnoškom 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 slabo opterećenje tla. S druge strane, niža koncentracija glavnih iona u velikoj količini oborine može predstavljati daleko veće opterećenje, što pokazuje veći umnožak koncentracije i količine oborine. Mokro taloženje u sebi sadrži dvije komponente. Jedna pokazuje pretežan utjecaj udaljenih izvora, jer u sebi sadrži onečišćenje koje je sakupljeno u kapljicama oborine i oblacima tijekom cijelog puta zračne mase od početka nastanka oborine do padanja. Druga komponenta pokazuje pretežan utjecaj lokalnih izvora jer nastaje mehaničkim ispiranjem stupca zraka ispod baze oblaka za vrijeme padanja 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 2011. 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, 130/11), 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 kvalitete zraka (NN 178/04):

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

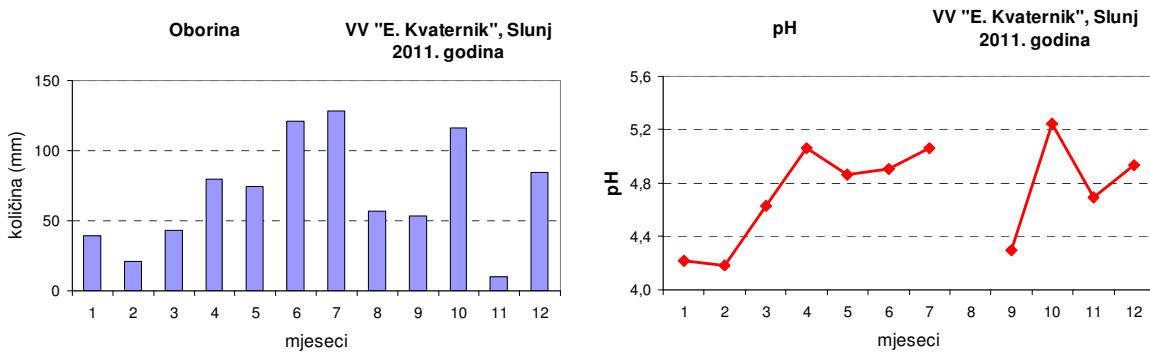
### 3. Rezultati

#### 3.1. Oborina

Tijekom 2011. godine analizirano je 82,6% ukupne godišnje količine oborine, odnosno sakupljeno je i dostavljeno u kemijski laboratorij 47% uzorka oborine. Treba napomenuti da je za sakupljanje uzorka oborine zaduženo osoblje vojnog vježbališta. Tijekom 2011. 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 uzorka 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), prilikom analize podataka se zbrajala količina 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. U kolovozu nije dostavljen niti jedan uzorak. Nakon posljednje "redovite" dostave uzorka u srpnju, dostavljeni su uzorci od rujna i listopada tek u listopadu, i to nakon nekoliko poziva djelatnika DHMZ-a odgovornim osobama za monitoring kvalitete zraka. Uzorci koji su tada dostavljeni u laboratorij nisu bili ispravno obilježeni i vizualno su izgledali sumnjive kvalitete. Nakon kemijske analize i pregleda rezultata, neki rezultati su morali biti poništeni jer nisu zadovoljavali kriterije validacije podataka. Treba naglasiti i činjenicu da uzorci oborine na vojnom vježbalištu nisu skladišteni u odgovarajućim uvjetima, te im se stajanjem duljim od predviđenog (do 15 dana) mijenja kemijski sastav. Zbog toga i rezultati kemijske analize ne pokazuju stvarni sastav oborine koja je pala na tlo u momentu kišne epizode.

Zbog uočenog neredovitog i lošeg rada djelatnika vojnog vježbališta još tijekom 2010. godine 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, ali se opet bitno pogoršalo nakon ljeta 2011. godine.

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



Slika 4. Godišnji hod ukupne mjesecne količine oborine (lijevo) i srednje mjesecne pH vrijednosti (desno) tijekom 2011. godine na postaji vojnog vježbališta.

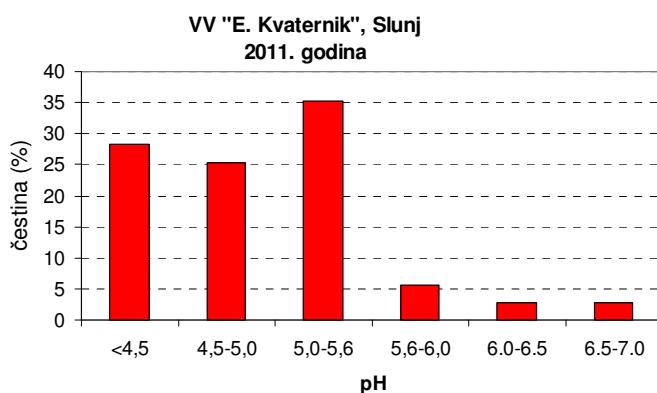
Na slici 4 prikazan je godišnji hod ukupne mjesecne količine oborine i srednje mjesecne pH vrijednosti oborine za 2011. godinu na postaji vojnog vježbališta.

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 2011. godine na postaji vojnog vježbališta iznosila je 827,8 mm, što je znatno ispod klimatološkog prosjeka. Godina 2011. bila je ekstremno sušna u većem dijelu Hrvatske, pa i na području Slunja. Najviše oborine bilo je u srpnju (128,2 mm), a najmanje u studenom (10,1 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 mjesecna vrijednost pH oborine na postaji vojnog vježbališta bila je ispod te vrijednosti tijekom cijele godine. Oborina je, dakle, u prosjeku tijekom cijele godine bila kisela. Ako se uzme blaži kriterij za ocjenu kiselosti oborine,  $\text{pH} < 5,0$ , oborina nije bila kisela jedino u travnju, srpnju i listopadu. Srednja godišnja pH vrijednost oborine bila je 4.74. Najniži srednji mjesecni pH oborine od 4,18 zabilježen je u veljači, a najviši od 5,24 u listopadu. Najniža pojedinačna pH vrijednost od 3,66 bila je zabilježena 1.–2. ožujka u 1,0 mm oborine. Osim te, bilo je još sedam pojedinačnih vrijednosti pH manjih od 4,0, što označava vrlo kiselu oborinu. Svi slučajevi su iz zimskih mjeseci (siječanj ili veljača) i u svim uzorcima je bila povišena koncentracija iona sulfata i nitrata. Sulfati i nitrati u oborini pokazuju prvenstveno utjecaj ljudske aktivnosti, prvenstveno industrije, a zatim prometa i loženja, odnosno izgaranja bilo koje vrste.

Najviša pojedinačna pH vrijednost od 6,74 u 1,6 mm oborine bila je 20.–21. srpnja. Međutim, za taj uzorak, kao i za još dva s visokim pH vrijednostima, nije bio zadovoljen kriterij ionske ravnoteže, zbog čega bi teoretski, rezultate analize trebalo odbaciti kao nevažeće. Nismo to napravili, jer je ionako dostavljeno manje uzoraka. Da smo ih odbacili, najviša pojedinačna pH vrijednost bila bi 6.07 u uzorku od 23.–24. svibnja u 2.0 mm oborine.

Razdioba čestina pH vrijednosti originalnih dnevnih uzoraka oborine (slika 5) pokazuje da je najčešća pH vrijednost bila između 5,0 i 5,6 (35,2% slučajeva). Izrazito kisela oborina ( $\text{pH} < 4,5$ ) bila je u 28,2% slučajeva, dok je oborine s pH većim od 5,6 bilo samo u 11,3% slučajeva. Dakle, tijekom 2011. godine 88,7% analizirane oborine je bilo kiselo ( $\text{pH} < 5,6$ ). Srednja godišnja pH vrijednost za 2011. godinu iznosila je 4,74.



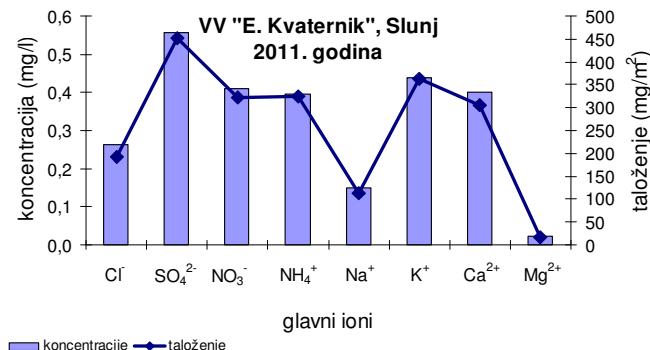
Slika 5. Razdioba čestina pH vrijednosti dnevnih uzoraka oborine tijekom 2011. na vojnom vježbalištu.

Iz ove analize rezultata pH oborine može se vidjeti koliko je važno kod promatranja utjecaja kvalitete oborine na okoliš, istovremeno promatrati više parametara, odnosno povezati parametar kvalitete 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 11,3% slučajeva bila veća od 5,6, volumno otežana srednja godišnja pH vrijednost iznosila svega 4,74, 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.

S druge strane, postotak kiselih kiša na području vojnog vježbališta od 88,7% u odnosu na 37,4% u Gospiću, 36,9% u Karlovcu i 30,7% u Ogulinu, pokazuje da je područje vojnog vježbališta pod jakim utjecajem lokalnih izvora. To je najvjerojatnije rezultat aktivnosti na vježbalištu, ali može biti djelomično i zbog neispravnog rukovanja s uzorcima.

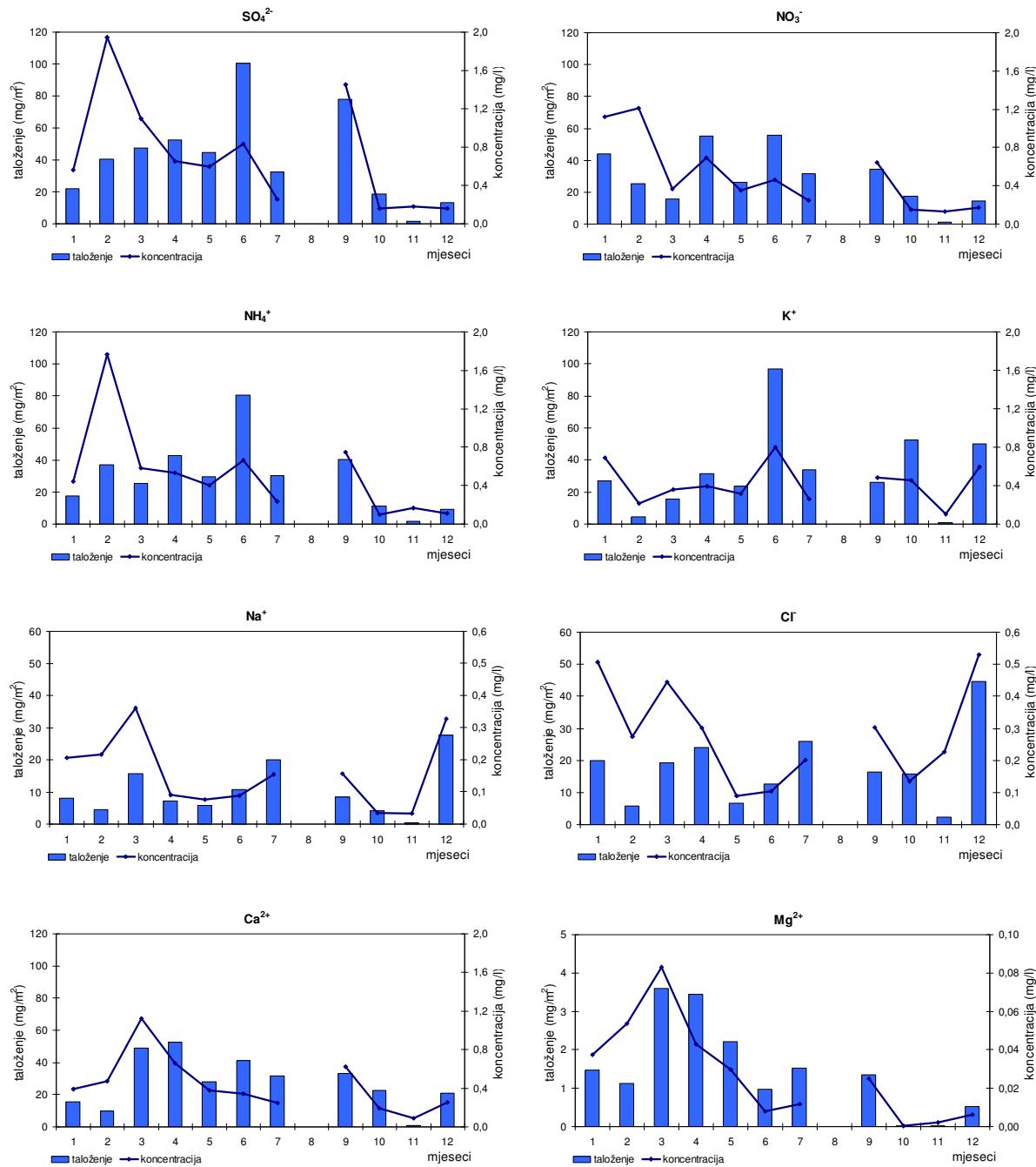


Slika 6. Godišnje volumno otežane srednje koncentracije (stupići) i ukupno godišnje taloženje (linija) glavnih iona u oborini za 2011. godinu na postaji vojnog vježbališta.

Vrijednosti godišnjih volumno otežanih koncentracija glavnih iona u oborini za 2011. godinu na vojnom vježbalištu (slika 6), imale su sljedeći redoslijed:  $Mg^{2+} < Na^+ < Cl^- < NH_4^+ < Ca^{2+} < NO_3^- < K^+ < SO_4^{2-}$ . Međusoban odnos prosječnih godišnjih koncentracija se promjenio samo za dvije najizraženije komponente. U 2011. godini bilo je najviše sulfata (0.56 mg/l, u odnosu na 0.34 mg/l u 2010.), dok je 2010. godine najviše bilo kalija (0.53 mg/l u odnosu na 0.44 mg/l u 2011.). Za razliku od prethodne godine, koncentracije aniona u oborini bile su manje ujednačene. Najviše je bilo sulfata, nešto manje nitrata i još manje klorida. Dominantni kationi bili su kalij i kalcij kao i 2010. godine, iako u drugačijem međusobnom odnosu. Potrebno je naglasiti da su koncentracije magnezijevih iona u oborini nekoliko puta bile ispod granice detekcije stoga ti podaci nisu uzeti u obzir prilikom računanja srednjih mjesecnih i godišnjih koncentracija.

Visokoj srednjoj godišnjoj koncentraciji sulfata i nitrata najviše doprinose veljača i rujan (slika 7., linije). Najvišu mjesecnu koncentraciju u veljači imali su i amonij ioni. Na slici 7 se može uočiti vrlo sličan godišnji hod srednjih mjesecnih koncentracija sulfatnih i amonijevih iona. Natrijevih, kalcijevih i magnezijevih iona bilo je najviše u ožujku, kalijevih u lipnju, a klorida u prosincu.

S druge strane, godišnji hod ukupnog mjesecnog taloženja glavnih iona u oborini (slika 7., stupići) pokazuje maksimum taloženja sulfata, nitrata, amonija i kalija u lipnju, natrija i klorida u prosincu, a kalcija i magnezija u proljetnim mjesecima. Podudaranje maksimuma taloženja s maksimumom koncentracija vrijedi za magnezij u ožujku, kalij u lipnju i kloride u prosincu.



Slika 7. Godišnji hod srednjih mjesecnih volumno otežanih koncentracija glavnih iona u oborini (linije) i ukupnog mjesecnog taloženja (stupići) tijekom 2011. godine na postaji vojnog vježbališta (obratite pažnju na drugačiju skalu za ione magnezija, natrija i klorata).

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 2011. 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	0,122	0,265	0,201	<b>0,847</b>	0,078	0,588	0,552
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>		1	0,634	<b>0,865</b>	0,326	0,340	0,376	0,285
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>			1	0,801	0,201	0,097	0,273	0,225
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>				1	0,307	0,201	0,216	0,139
<b>Na<sup>+</sup></b>					1	0,210	0,619	0,535
<b>K<sup>+</sup></b>						1	0,061	0,075
<b>Ca<sup>2+</sup></b>							1	<b>0,918</b>
<b>Mg<sup>2+</sup></b>								1

Dobivena je značajna korelacija između iona magnezija i kalcija, amonij iona i sulfata, te natrija i klorida. 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. Od antropogenih izvora pak, magnezij u oborini može biti porijekлом od magnezijevog klorida koji se, zbog svojstva da veže prašinu, koristi za smanjivanje prašine na neasfaltiranim cestama kako bi se postigla bolja preglednost ceste i osigurala trajnost vozila i mehanizacije, te za odleđivanje cesta zimi. S obzirom na dobru korelaciju magnezijevih iona s kalcijevim, koji također potječe najčešće od prašine, možemo nagađati da je to uzrok nađene visoke korelacije. Ili neispravno rukovanje uzorcima!!!

Sulfati u oborini najčešće opokazuju utjecaj ljudskih aktivnosti, prvenstveno su rezultat sagorijevanja. Amonij sulfat  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  je i sastojak umjetnih gnojiva. Moguće je da je izmjerena količina tih iona rezultat utjecaja lokalnih izvora od poljoprivrednih aktivnosti u neposrednoj blizini vojnog vježbališta. S druge strane, amonij nitrat je sastojak eksploziva. Korištenje eksplozivnih sredstava tijekom aktivnosti na vojnom vježbalištu može biti antropogeni izvor amonij iona u oborini.

Prva pretpostavka uzroka visoke korelacije između natrija i klora je daljinski prijenos morskog aerosola čiji su oni sastavni dio. 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.

S obzirom da je tijekom 2011. godine uzorkovanje, čuvanje i prijenos uzoraka bilo prilično loše, postoji mogućnost onečišćenja uzorka, pa i sve gore navedene analize mogu voditi prema krivim zaključcima.

### 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 2011. godine na mjernoj postaji vojnog vježbališta. Analizirano je 10 mjesečnih uzoraka (83%) za 2011. godinu, jer uzorci za kolovoz i rujan nisu dostavljeni.

Srednja godišnja vrijednost sve tri komponente je ispod graničnih vrijednosti, što područje vojnog vježbališta u Slunju svrstava u prvu kategoriju kvalitete zraka (čist ili neznatno onečišćen zrak) s obzirom na ukupnu taložnu tvar.

Tablica 3. Količina ukupne taložne tvari (UTT), te olova (Pb) i kadmija (Cd) u ukupnoj taložnoj tvari tijekom 2011. godine. (N – broj mjesečnih uzoraka,  $C_{sred}$  – srednja vrijednost za promatrano razdoblje,  $C_M$  – najveća vrijednost u promatranom razdoblju).

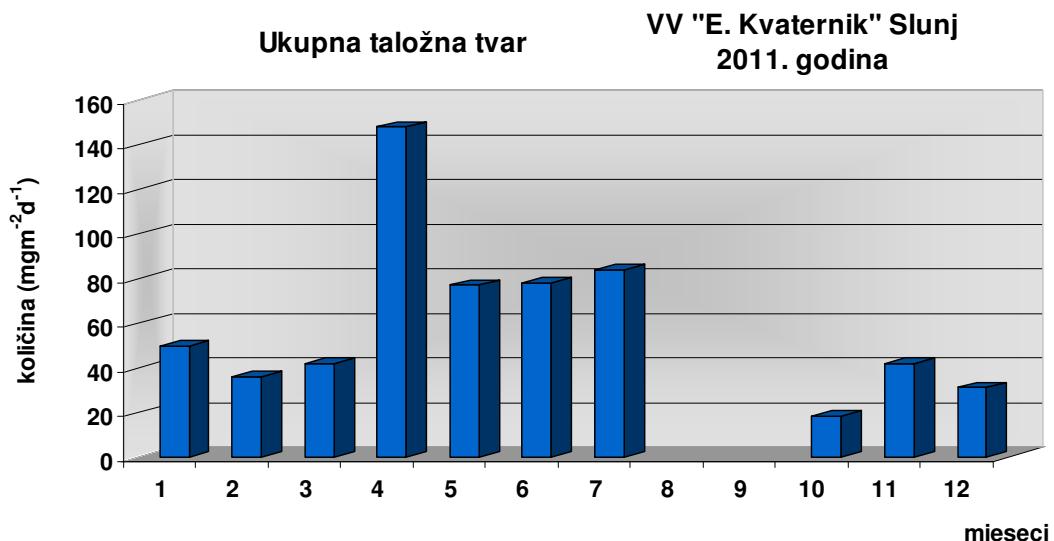
Onečišćujuća tvar	N	$C_{sred}$	$C_M$
UTT ( $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ )	10	60,60	148
Pb u UTT ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ )	10	4,19	8,53
Cd u UTT ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ )	10	0,30	0,58

Na slici 8. prikazane su mjesecne vrijednosti ukupne taložne tvari po metru kvadratnom na dan, dobivene analizom mjesečnih uzoraka taloženja tijekom 2011. godine na mjernoj postaji vojnog vježbališta.

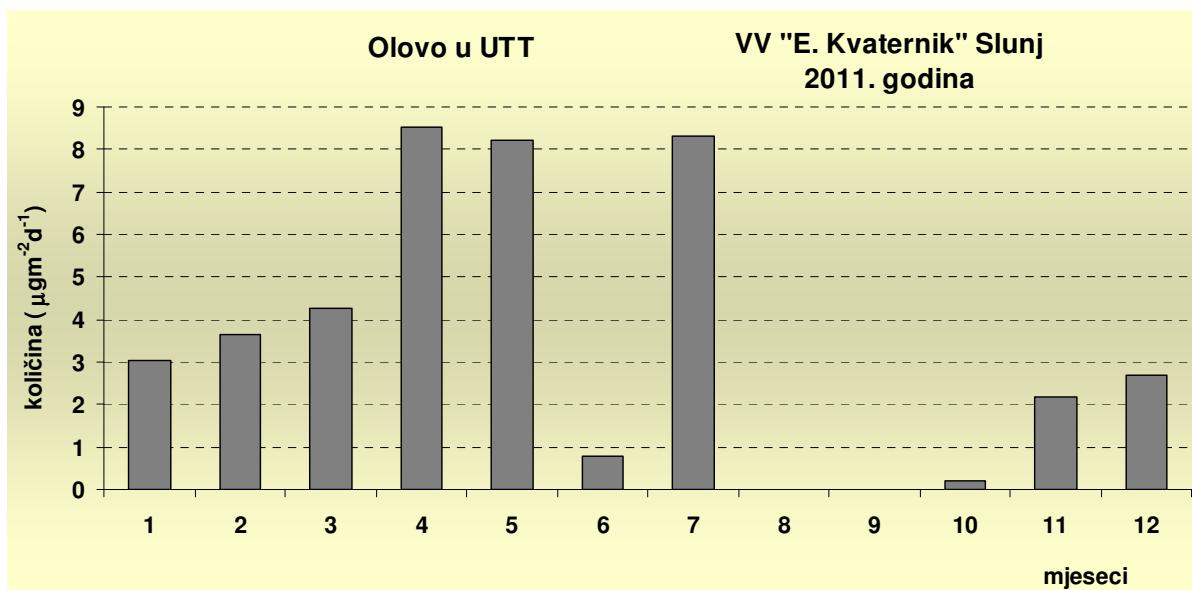
Najveća količina UTT bila je u travnju ( $148 \text{ mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ). Godišnji hod pokazuje najveće vrijednosti u toplom dijelu godine, od travnja do srpnja (za kolovoz i rujan nisu dostavljeni uzorci). Gravitacijsko taloženje tvari iz atmosfere je veće u toplom dijelu godine, kad traje dulje sušno razdoblje. K tome je 2011. godina bila sušna. Usprkos izrazitoj suši, količina ukupne taložne tvari nije bila povećana. Bila je na razini vrijednosti kao 2010. godine. Za razliku od toga početkom monitoringa u Slunju količina UTT je bila znatno viša, u nekim mjesecima dva do tri puta viša nego npr. u lipnju 2011.

Ukupna taložna tvar općenito pokazuje pretežan utjecaj lokalnih izvora. U kojoj mjeri su oni prirodnog porijekla, a u kojoj od ljudskih aktivnosti može se indirektno zaključiti iz kemijskog sastava UTT.

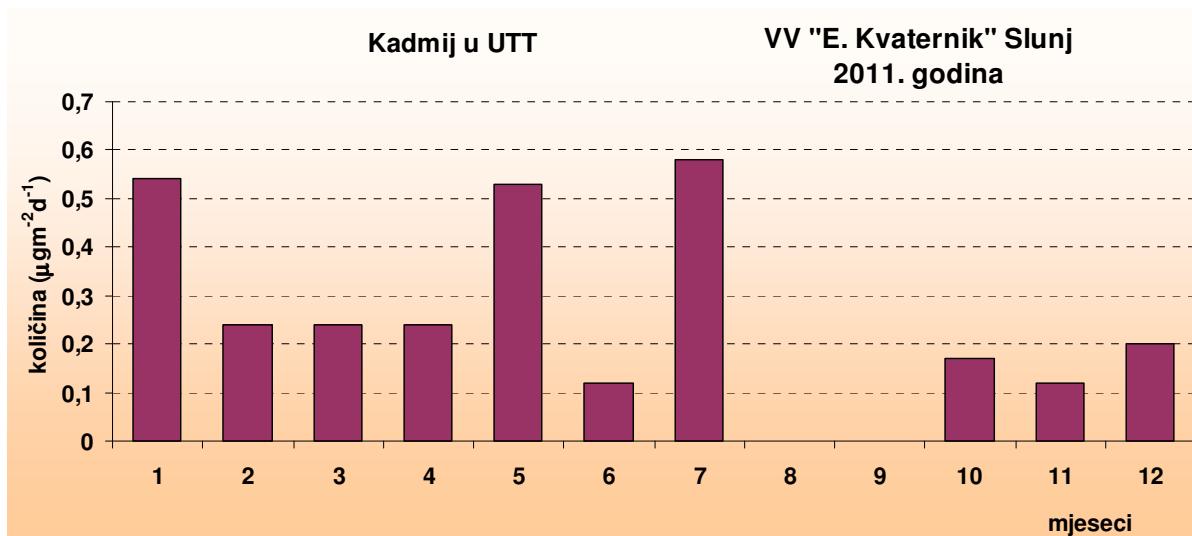
Na slici 9 prikazana je količina olova (Pb) u mjesecnim uzorcima ukupne taložne tvari. Najviše olova bilo je, kao i ukupne taložne tvari, u travnju ( $8,53 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ). Slične, malo povišene koncentracije olova bile su još u svibnju i srpnju.



Slika 8. Mjesečne količine ukupne taložne tvari na mjernoj postaji vojnog vježbališta tijekom 2011. godine.



Slika 9. Mjesečne količine olova u ukupnoj taložnoj tvari na mjernoj postaji vojnog vježbališta tijekom 2011. godine



Slika 10. Srednje mjesечne količine kadmija u ukupnoj taložnoj tvari na mjernoj postaji vojnog vježbališta tijekom 2011. godine.

Na slici 10 prikazana je količina kadmija u mjesecnim uzorcima UTT. Najviša koncentracija je zabilježena u srpnju ( $0,58 \mu\text{gm}^{-2}\text{d}^{-1}$ ), a slične razine su bile koncentracije i u siječnju i svibnju. I te najviše vrijednosti tijekom 2011. godine su četiri puta niže od najviših vrijednosti zabilježenih tijekom 2010. godine.

Iz navedenih rezultata vidi se da je u razdoblju od travnja do srpnja količina ukupne taložne tvari, kao i količina olova i kadmija u UTT bila povećana, kao rezultat pojačane ljudske aktivnosti. Radi li 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 mjesечni uzorci taložne tvari bili sumnjive kvalitete, što može dovesti do krivih zaključaka.

### 3.3. Usporedna analiza za razdoblje 2008.–2011. godina

Analizirajući rezultate monitoringa posljednje četiri godine (postaja je puštena u rad u rujnu 2007., pa je 2008. prva godina u cjelini), došli smo do nekoliko zaključaka.

Efikasnost monitoringa, odnosno sakupljanja uzorka za kemijsku analizu je pala. Tijekom 2008. godine sakupljena je 100% količine oborine, tijekom 2009. godine 90.6% (za srpanj i kolovoz nije poslan niti jedan uzorak), u 2010. godini 99.8%, dok je 2011. godine sakupljeno svega 82.6% količine oborine, odnosno samo 47% uzorka. Osim toga, kvaliteta uzorka tijekom 2011. godine, osobito nakon srpnja, bila je vrlo sumnjiva, tako da su neki uzorci nakon kemijske analize morali biti poništeni. Već pri samom prijemu uzorka u

kemijski laboratorij vidjeli smo da uzorci izgledaju "sumnjivo", kao da nisu pravi uzorci s terena nego da je nakon našeg višekratnog upita zašto uzorci nisu dostavljeni, dostavljeno u bočicama "nešto" što nije djelovalo kao pravi uzorci. K tome nisu bili niti ispravno označeni. Mi smo ipak obavili kemijsku analizu i kod validacije podataka neke rezultate smo morali poništiti. Čak niti za one koji nisu poništeni ne možemo sa sigurnošću tvrditi da pokazuju pravo stanje na terenu.

Želimo naglasiti da je monitoring na vojnom vježbalištu uspostavljen na zahtjev MORH-a, te da su instrumenti i podaci vlasništvo MORH-a. Državni hidrometeorološki zavod (DHMZ) je predložio program mjerjenja, način odvijanja mjerjenja, dao upute o postupcima sakupljanja, čuvanja i prijenosa uzorka i dva puta održao obuku osoblja. DHMZ nije odgovoran za sam proces uzorkovanja, već samo za kemijsku analizu, te prikaz i diskusiju rezultata. Ipak, smatramo svojom stručnom obavezom, da vas upozorimo da se proces uzorkovanja ne odvija po pravilima i datim uputama. Na ovaj način, uzorkovanje nema baš velikog smisla.

Diskusija rezultata također može odražavati posljedice nedovoljno kvalitetnog rukovanja s uzorcima. Autori studije znaju koja komponenta u oborini ukazuje na određeno porijeklo te komponente. Međutim, autori studije ne znaju kakve se aktivnosti odvijaju na vojnom vježbalištu, koje mogu emitirati u atmosferu određene kemijske tvari. Stoga u diskusiji rezultata ukazujemo samo na moguće porijeklo neke tvari u sakupljenim uzorcima. Ako pak uzorci nisu tretirani na ispravan način, svaki takav komentar nema prevelikog smisla i kosi se s našom stručnom etikom.

Pokazalo se da tijekom posljednje 4 godine na području vojnog vježbališta pada u prosjeku kisela kiša. Srednji godišnji pH oborine bio je 5.01, 4.89, 4.96 i 4.74, od 2008. do 2011. godine. Udio kiselih kiša (s pH <5,6) u istom razdoblju bio je 72.2%, 67.4%, 78.2% i 88.7%. U usporedbi s okolnim postajama u mreži Državnog hidrometeorološkog zavoda, koje pokazuju pretežan utjecaj udaljenih i regionalnih izvora onečišćenja zraka, ali djelomično i lokalnih, kiselost oborine na vojnom vježbalištu je znatno veća, kao i postotak kiselih kiša. To evidentno ukazuje na jak utjecaj lokalnih izvora onečišćenja. Ili na neispravno rukovanje uzorcima!!!!

Iz srednjih godišnjih koncentracija pojedinih iona u oborini vidi se da je 2008. godine bilo najviše kalcija (što je moglo uzrokovati relativno najviši pH, zbog neutralizacije negativnih iona). Kalcij u oborini potječe najčešće od prašine, dakle, lokalnog je karaktera i prirodnog porijekla. 2009. i 2010. godine je bilo najviše kalija, i to 2009. gotovo dvostruko više nego 2010. Porijeklo kalija je najvjerojatnije zbog upotrebe municije. U 2011. godini najviše je bilo sulfata u oborini, ali ne više nego prethodnih godina, nego samo u relativnom odnosu na ostale ione u oborini 2011. godine.

Interesantni su i podaci o korelacijama između pojedinih iona. 2008. godine najveća korelacija bila je između amonijevih i nitratnih iona. Kao što je detaljnije objašnjeno u studiji za 2008. godinu, spojevi amonij nitrat ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) i amonij sulfat ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) se koriste kao umjetna gnojiva. Moguće je da je izmjerena količina tih iona rezultat utjecaja lokalnih izvora

od poljoprivrednih aktivnosti u blizini vojnog vježbališta. Međutim amonij nitrat se osim u gnojivima često koristi i u eksplozivima. Osim amonija i nitrata, visoka korelacija je u 2008., ali i u 2009., te 2010. bila između iona natrija i klorida. Ti ioni u oborini dolaze od soli te pokazuju od prirodnih izvora utjecaj morskog aerosola, a od antropogenih odleđivanje cesta. Na području postaje u vojnom vježbalištu, moguće je i prirodno i antropogeno porijeklo iona soli u oborini. Međutim, tragova soli u uzorcima može biti i zbog nestručnog rukovanja uzorcima, ako se bočice i/ili lijevak diraju prstima s unutarnje strane!!!!

Interesanta je vrlo visoka korelacija između iona magnezija i kalcija, koja je bila najviša 2011. godine, ali vrlo visoka i 2009., te 2010. Porijeklo magnezija u oborini je iz prirodnih izvora najčešće zbog prisustva organske tvari (lišća ili buba), što je uz metodu uzorkovanja ("wet-only" uzorkivač koji je pokriven za vrijeme kad ne pada kiša) svedeno na najmanju moguću mjeru. Od antropogenih izvora pak, magnezij u oborini može biti porijekla od magnezijevog klorida koji se, zbog svojstva da veže prašinu, koristi za smanjivanje prašine na neASFaltiranim cestama kako bi se postigla bolja preglednost ceste i osigurala trajnost vozila i mehanizacije te za odleđivanje cesta zimi. S obzirom na dobru korelaciju magnezijevih iona s kalcijevim, koji također potječe najčešće od prašine, možemo nagađati da je to uzrok nađene visoke korelacije. Ili opet, neispravno rukovanje uzorcima!!!

#### 4. Zaključci

Uzorci oborine tijekom 2011. godine s postaje vojnog vježbališta "Eugen Kvaternik" u Slunju bili su uglavnom kiseli: 88,7% dnevnih uzoraka oborine je bilo kiselo, a srednja godišnja pH vrijednost iznosila je 4,74. Dominantna komponenta u uzorcima oborine bili su sulfati, čijoj visokoj godišnjoj koncentraciji doprinose najviše koncentracije u veljači i rujnu. Od kationa dominirali su kalij i kalcij. Obje komponente pokazuju lokalni utjecaj aktivnosti unutar vojnog vježbališta (kalij je sastojak municije, a kalcij dolazi prvenstveno od prašine, kao rezultat aktivnosti na vježbalištu).

Godišnji hod mjesечnih koncentracija glavnih iona u oborini pokazao je maksimum većine komponenata u veljači (sulfata, nitrata, amonija i hidrogen iona - najniži pH), natrija, kalcija i magnezija u ožujku, kalija u lipnju, a klorida u prosincu. U prosjeku su koncentracije većine iona u oborini bile više u hladnom dijelu godine.

Korelacijska analiza pokazala je značajnu korelaciju između magnezija i kalcija, amonija i sulfata, te natrija i klorida. To je vjerojatno pretežni utjecaj lokalnih izvora onečišćenja zraka i to kombinirani utjecaj prirodnih i antropogenih izvora.

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 kvalitete zraka (čist ili neznatno onečišćen zrak) obzirom na te komponente.

#### 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.

NN 130/2011; Zakon o zaštiti zraka.