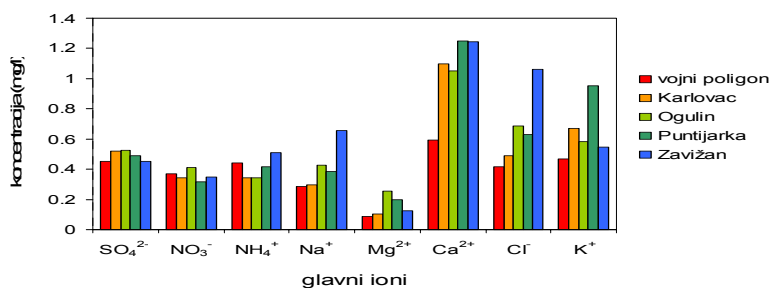
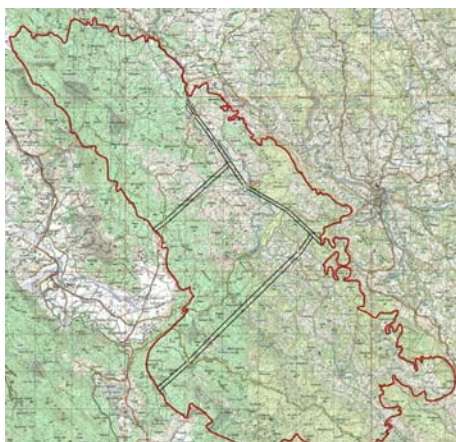




DRŽAVNI HIDROMETEOROLOŠKI ZAVOD
SLUŽBA METEOROLOŠKIH ISTRAŽIVANJA I RAZVOJA
Odsjek istraživanja kakvoće zraka
SLUŽBA INFORMATIKE I TEHNIKE
Odsjek Kemijski laboratorij za praćenje kakvoće zraka

ANALIZA REZULTATA PRAĆENJA KVALITETE ZRAKA NA VV "EUGEN KVATERNIK" U SLUNJU U 2008. GODINI



Zagreb, rujan 2009.



"Analiza rezultata praćenja kvalitete zraka na VV "Eugen Kvaternik" u Slunju" je izvještaj o rezultatima praćenja kvalitete zraka u 2008. godini izrađen u Odsjeku istraživanja kakvoće zraka Odjela istraživanja i modeliranja atmosferskih procesa Službe meteoroloških istraživanja i razvoja Državnog hidrometeorološkog zavoda, Grič 3, 10000 Zagreb, na temelju Ugovora br. M3-0603-06-234 od 8. studenog 2006. Klasa: 351-01/06-01/6, Ur.br: 512M3-0603-06-234 i točke B9 "Dinamičkog plana izvršenja usluga" od 23. studenog 2006. potpisanih od strane Državnog hidrometeorološkog zavoda i Ministarstva obrane Republike Hrvatske.

Kemijska analiza uzoraka oborine provedena je u Odsjeku Kemijski laboratorij Odjela tehnike Službe informatike i tehnike Državnog hidrometeorološkog zavoda.

Kemijska analiza uzoraka ukupne taložne tvari provedena je u Jedinici za higijenu okoline Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada.

Izvještaj su izradile:

Mr.sc. Kornelija Špoler Čanić

Vesna Đuričić, dipl. ing.

Načelnica Odjela istraživanja
i modeliranja atmosferskih procesa
zavoda

Ravnatelj
Državnog hidrometeorološkog

mr. sc. Alica Bajić

mr. sc. Ivan Čačić

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Podaci i metode	2
2.1. Oborina	2
2.2. Ukupna taložna tvar	4
3. Rezultati	6
3.1. Oborina	6
3.2. Ukupna taložna tvar	11
4. Zaključci	14
5. Literatura	15

1. Uvod

U ovom će izvještaju biti analiziran kemijski sastav dnevnih uzoraka oborine, mjesečne količine ukupne taložne tvari (UTT), te sadržaj olova i kadmija u UTT tijekom 2008. godine na vojnom vježbalištu "Eugen Kvaternik" u Slunju.

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

- koncentracije glavnih aniona (sulfati, SO_4^{2-} ; nitrati, NO_3^- i kloridi, Cl^-),
- koncentracije glavnih kationa (amonij ioni, NH_4^+ ; kalcijevi ioni, Ca^{2+} ; ioni magnezija, Mg^{2+} ; natrijevi, Na^+ i kalijevi ioni, K^+),
- pH (mjera za kiselost odnosno lužnatost 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 i 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 2008. godini na vojnom vježbalištu "Eugen Kvaternik" napravljena je na temelju analize uzoraka oborine i zraka 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 VP "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.

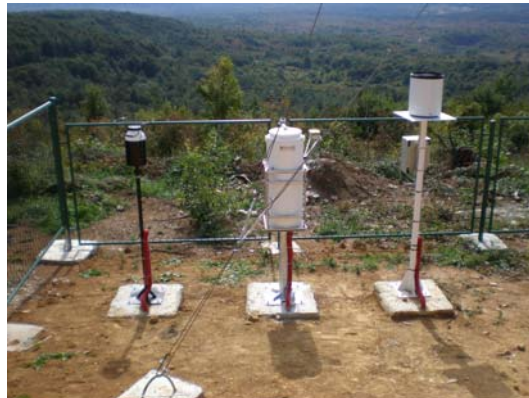
Uzorci oborine su dnevni i sakupljaju se u skladu s protokolom mjerenja oborine: od 7 h prethodnog dana do 7 h tekućeg dana po srednjoeuropskom vremenu (SEV). Dnevna količina oborine mjeri se ombrografom smještenim uz automatski sakupljač oborine (slika 3). Dnevni uzorci oborine dostavljaju se u kemijski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

Kemijskom analizom se određuje: pH-vrijednost i električna provodljivost uzoraka te koncentracije glavnih iona u oborini: SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ i K^+ . pH uzorka

se određuje pH-metrom sa staklenom elektrodom (Radiometer, PHM93), a električna provodljivosti konduktometrom (Radiometer, CDM 210). Ionskim kromatografom (DIONEX 500 i 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.

Opterećenje tla onečišćujućim tvarima ispranim oborinom iz atmosfere procjenjuje se mokrim taloženjem. Mokrilo 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 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 2008. godine analizu ukupne taložne tvari je provodila Jedinica za higijenu okoline Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada.

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	6,52 ($\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$)
Cd u UTT	1 godina	0,14 ($\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$)

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

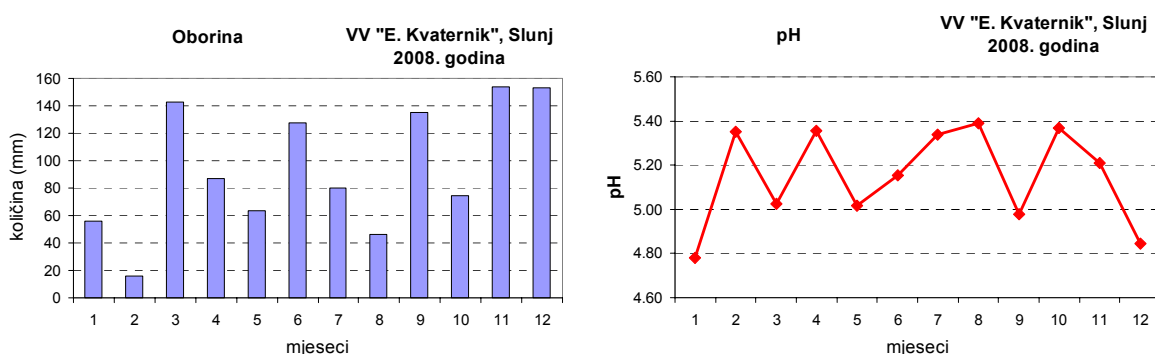
- **prva kategorija kakvoće zraka** – čist ili neznatno onečišćen zrak: nisu prekoračene GV niti za jednu onečišćujuću tvar,
- **druga kategorija kakvoće zraka** – umjereno onečišćen zrak: prekoračene su GV za jednu ili više onečišćujućih tvari, a nisu prekoračene TV niti za jednu onečišćujuću tvar,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

3. Rezultati

3.1. Oborina

Na slici 4 prikazan je godišnji hod ukupne mjesečne količine oborine i srednje mjesečne pH vrijednosti oborine za 2008. 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 u 2008. na postaji vojnog vježbališta iznosila je 1136,8 mm. Na osnovu toga zaključujemo da 2008. godina po ukupnoj godišnjoj količini oborine nije odstupala od klimatološkog prosjeka. Najviše oborine bilo je u studenom (153,6 mm), a najmanje u veljači (15,6 mm).



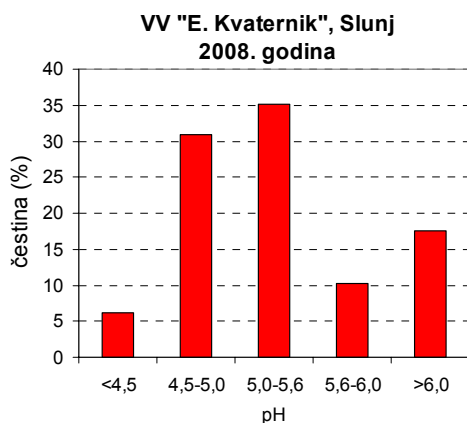
Slika 4. Godišnji hod ukupne mjesečne količine oborine (lijevo) i srednje mjesečne pH vrijednosti (desno) tijekom 2008. godine na postaji vojnog vježbališta.

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 pH oborine na postaji vojnog vježbališta bila je ispod te vrijednosti tijekom cijele godine, 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, rujnu i prosincu bila je kisela. Najniži srednji mjesečni pH oborine od 4,78 bio je u siječnju 2008 godine, a najviši od 5,39 u kolovozu. Najniža pojedinačna pH vrijednost od 4,12 bila je u 1,4 mm oborine pale 2. siječnja, a najviša od 7,13 u 3,0 mm oborine pale 5. srpnja.

Razdioba čestina pH vrijednosti originalnih dnevnih uzoraka oborine (slika 5) pokazuje da je najčešća pH vrijednost bila između 5,0 i 5,6 (35,1% slučajeva). Izrazito kisela oborina bila je prilično rijetka (6,2% slučajeva), dok je oborine s pH većim od 6 bilo u 17,5% slučajeva. U 72,2% slučajeva oborina je bila kisela ($\text{pH} < 5,6$). Srednja godišnja pH vrijednost za 2008. godinu iznosila je 5,01 (volumno otežani srednjak).

Iz ove se analize rezultata pH oborine može vidjeti da je kod promatranja utjecaja kakvoće oborine na okoliš podjednako važan parametar kakvoće kao i količina oborine.

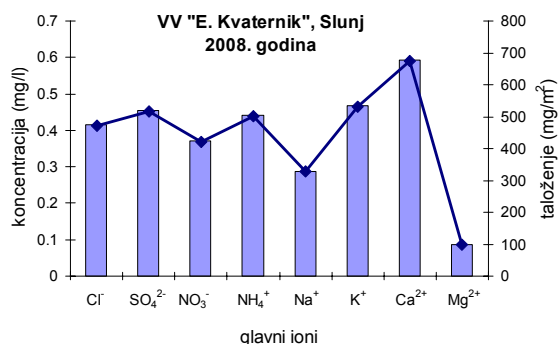
Naime, ovdje se vidi da, premda je pH vrijednost pojedinačnih uzoraka u 28% slučajeva bila veća od 5,6, ipak je volumno otežana srednja godišnja vrijednost iznosila svega 5.01, što znači da je količina slabije kisele oborine bila manja pa je i manje doprinosila godišnjem srednjaku.



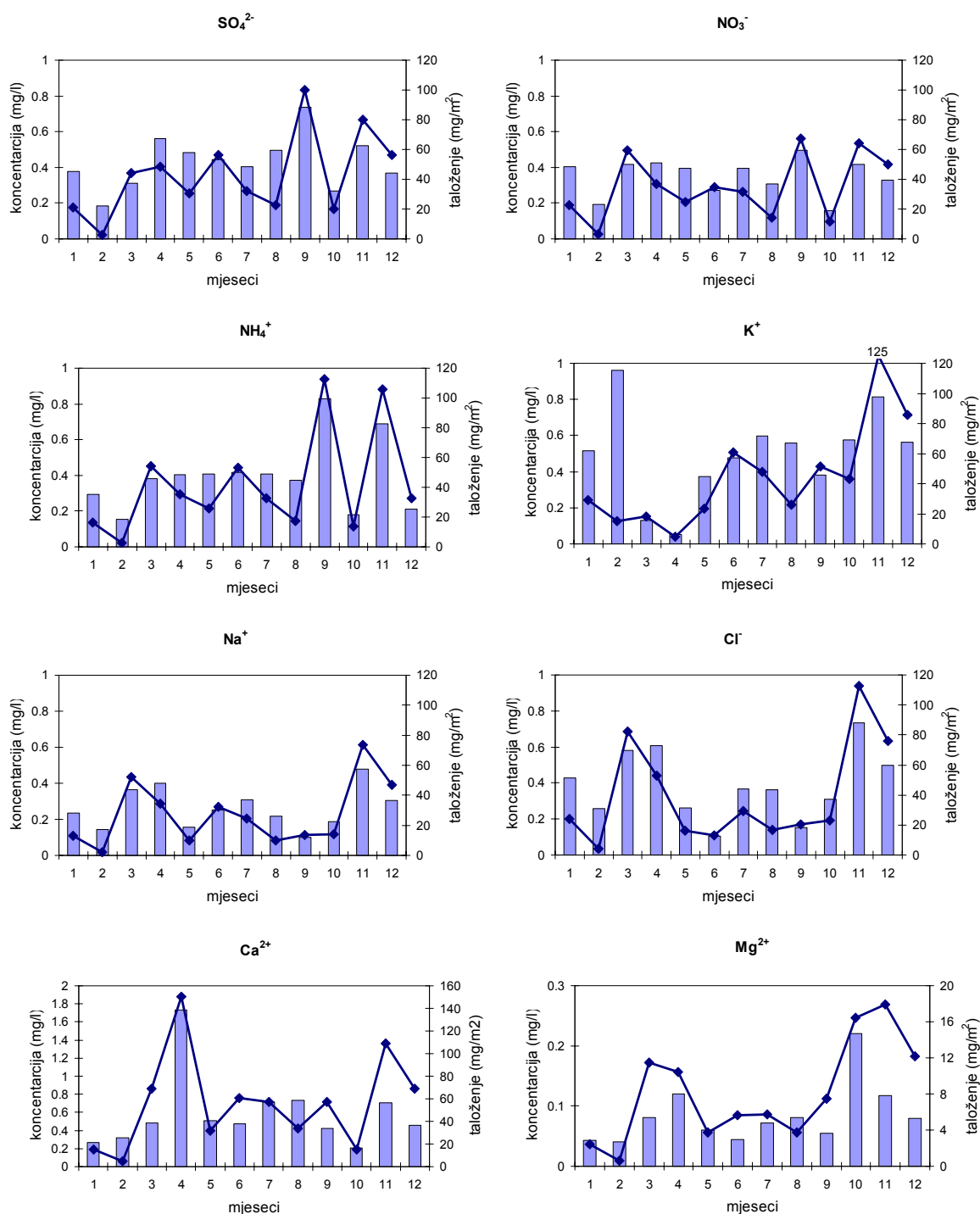
Slika 5. Razdioba čestina pH vrijednosti dnevnih uzoraka oborine tijekom 2008. na vojnom vježbalištu.

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. Olakotna okolnost je da tla na području Hrvatske imaju dobra puferska svojstva, 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 2008. godinu na vojnom vježbalištu (slika 6), imale su sljedeći redoslijed: $Mg^{2+} < Na^+ < NO_3^- < Cl^- < NH_4^+ < SO_4^{2-} < K^+ < Ca^{2+}$. Dominantni anioni u oborini bili su sulfati i kloridi, a dominantni kationi kalcija i kalija. Slično je bilo i u slučaju mjesečnih volumno otežanih koncentracija (slika 7), te godišnjih (slika 6) i mjesečnih vrijednosti taloženja (slika 7).



Slika 6. Godišnje volumno otežane srednje koncentracije (stupići) i ukupno godišnje taloženje (linija) glavnih iona u oborini za 2008. godinu na postaji vojnog vježbališta.

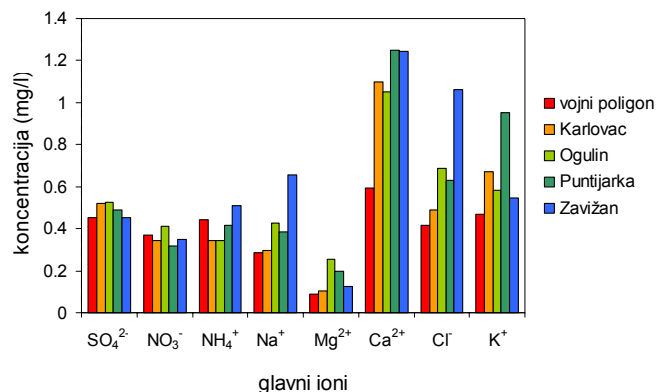


Slika 7. Godišnji hod srednjih mjesečnih volumno otežanih koncentracija glavnih iona u oborini (stupići) i ukupnog mjesečnog taloženja (linije) tijekom 2008. godine na postaji vojnog vježbališta (obratite pažnju na drugačiju skalu za magnezijeve i kalcijeve ione).

Analiza godišnjeg hoda srednjih mjesečnih koncentracija glavnih iona u oborini (slika 7., stupići) pokazala je maksimum kalija u veljači, kalcija u travnju, te sulfata, nitrata i amonij iona u rujnu. Magnezij je maksimalnu koncentraciju imao u listopadu, a natrij i klor u studenom. Sulfati, amonij ion i magnezij imali su najmanje koncentracije u veljači, kalij u travnju, klor u lipnju, natrij u rujnu, a nitrati i kalcij u listopadu.

Analiza godišnjeg hoda ukupnog mjesečnog taloženja glavnih iona u oborini (slika 7., linija) pokazuje da se maksimum taloženja kalcija u travnju podudara s maksimumom koncentracija. Podudaranje maksimuma taloženja s maksimumom koncentracija vrijedi za sulfate, nitrata i amonij ione u rujnu. Klor, natrij, kalij i magnezij imali su maksimum taloženja u studenom kad je, kao što je već prije navedeno, palo najviše oborine. Najmanje taloženje svih glavnih iona osim kalija bilo je u veljači kad je palo i najmanje oborine. Izuzetak je kalij koji je u veljači imao najveću koncentraciju, pa je taloženje unatoč minimumu količine oborine bilo značajnije. Najmanje taloženje kalija bilo je u travnju.

Usporedba kemijskog sastava oborine na vojnom vježbalištu u Slunju s najbližim postajama za kakvoću oborine Ogulin i Karlovac (slika 8), pokazuje dominaciju istih aniona i kationa, kao i usporedba s pozadinskom postajom Puntijarka.



Slika 8. Usporedba godišnjih volumno otežanih koncentracija glavnih iona u oborini s postaje vojnog vježbališta sa susjednim (Karlovac i Ogulin) i pozadinskim (Zavižan i Puntijarka) postajama kakvoće oborine u 2008. godini.

Na pozadinskoj postaji Zavižan dominantni ioni, uz kalcij bili su kloridi i natrij što je očekivano obzirom na blizinu Jadranskog mora. Pri navedenoj usporedbi treba imati na umu da je oborina na susjednim i pozadinskim postajama sakupljana tzv. *bulk* uzorkivačima. *Bulk* uzorkivači nemaju mogućnost isključivanja suhog taloga iz uzorka kao *mokri* (wet-only) uzorkivač koji se koristi na vojnom vježbalištu. Sve postaje s *bulk* uzorkivačem imale su manje kiselu oborinu (veći pH) od postaje na vojnom vježbalištu. To je u skladu s rezultatima Šojat i sur. (2005.). Oni su usporedili uzorke oborine prikupljene *bulk* i *mokrim* uzorkivačem, smještenim na istoj lokaciji, i pokazali da je oborina prikupljena *mokrim* uzorkivačem kiseliija,

tj. da se ona prikupljena *bulk* uzorkivačem neutralizira uslijed suhog taloženja. To je vidljivo i na slici 8, naročito za kalcij koji pokazuje utjecaj lokalnih izvora (npr. prašine). Navedene razlike u načinu prikupljanja uzoraka oborine utječu i na vrijednosti volumno otežanih koncentracija. Tu činjenicu treba uzeti u obzir prilikom analize rezultata. Općenito, i susjedne i pozadinske postaje imaju veće ili jednake vrijednosti godišnjih koncentracija glavnih iona u odnosu na vrijednosti postaje vojnog vježbališta. Izuzetak su amonij ioni i nitrati. Koncentracije amonij iona bile su veće na vojnom vježbalištu nego na postajama Ogulin, Karlovac i Puntijarka, a nitrata veće nego na postajama Karlovac, Zavižan i Puntijarka.

Amonijak (NH_3) u kombinaciji s halogenim elementima tvori toksične i/ili eksplozivne spojeve. Jedan od njih je i amonij perklorat (NH_4ClO_4) koji se često koristi u raketama i česta je onečišćujuća tvar u vojnim bazama (Bordeleau i sur., 2008.). Amonij perklorat ima izrazito negativan utjecaj na zdravlje čovjeka (štitnjača kod odraslih, mozak kod male djece). Bordeleau i sur. (2008.) su nitrata pronađene u podzemnim vodama ispod vojnog vježbališta povezali sa sastavom bomba i raketa, jer je nitrata kiselina neophodna za proizvodnju jakih eksploziva kao što su TNT, RDX i HMX.

Korelacijska analiza je korisna tehnika za određivanje odnosa između glavnih iona prisutnih u oborini. 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 2008. godinu.

	Cl	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
Cl	1	0,111311	0,025849	-0,01364	0,909654	0,326973	0,221411	0,787647
SO_4^{2-}		1	0,889447	0,88929	0,048143	0,118564	0,401992	0,332149
NO_3^-			1	0,962426	-0,02785	0,048836	0,234922	0,211638
NH_4^+				1	-0,06578	0,018595	0,167151	0,154342
Na^+					1	0,344616	0,220808	0,72811
K^+						1	0,135975	0,39596
Ca^{2+}							1	0,475571
Mg^{2+}								1

U tablici 2. se mogu uočiti dvije skupine signifikantno povezanih iona. Prvu čine natrij, klor i magnezij, a drugu sulfati, nitrati i amonij ion. Natrij, klor i magnezij pokazuju pretežan utjecaj prirodnih izvora, dok sulfati, nitrati i amonij ioni osim od prirodnih izvora potječu i od ljudskih aktivnosti. Prva pretpostavka uzroka visoke korelacije između natrija, klora i magnezija je daljinski prijenos morskog aerosola čiji su sastavni dio upravo ova tri iona. U morskoj soli su, osim natrija i klora, od glavnih iona koji se standardno određuju u oborini prisutni: sulfati, kalij i kalcij. Korelacija je naročito visoka između natrija i klora. Natrij i klor imaju i sličan godišnji hod (slika 6.). Osim u ožujku u svim ostalim mjesecima koncentracija klora bila je viša od koncentracije natrija (što je uobičajeno za morsku sol).

Vrlo je visoka korelacija između amonij iona i nitrata, te nešto niža, ali još uvijek vrlo visoka između amonij iona i sulfata te sulfata i nitrata. Ova tri iona imaju sličan godišnji hod koncentracija s maksimum u rujnu i minimumom u veljači. Osim toga spojevi amonij nitrat (NH_4NO_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 neposrednoj okolini vojnog vježbališta.

Međutim amonij nitrat se osim u gnojivima često koristi i u eksplozivima. Uzrok visoke korelacije sulfata i nitrata mogao bi biti barut, obzirom da su njegovi glavni sastojci: sumpor, drveni ugljen i kalij nitrat (KNO_3).

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 2008. godine na mjernoj postaji vojnog vježbališta. Analizirano je 10 mjesečnih uzoraka (83,3%) za 2008. godinu jer je uzorak za travanj uništen, a uzorak za lipanj nije dostavljen.

Srednja godišnja vrijednost za UTT i količinu olova u UTT je ispod graničnih vrijednosti, a kadmija u UTT je jednaka graničnoj 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 2008. godine. (N – broj mjesečnih uzoraka, C – srednja vrijednost za promatrano razdoblje, C_M – najveća vrijednost u promatranom razdoblju).

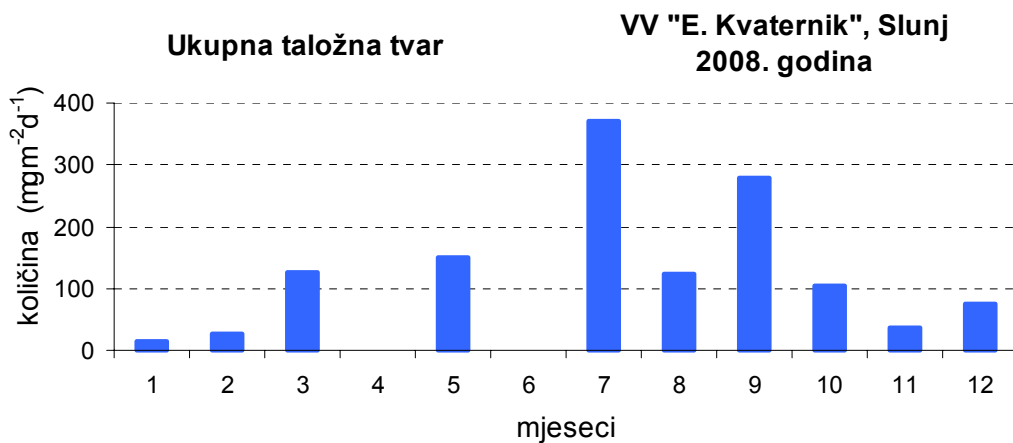
Onečišćujuća tvar	N	C	C_M
UTT ($\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	10	131	372
Pb u UTT ($\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	10	5,93	9,44
Cd u UTT ($\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	10	0,14	1,36

Na slici 9. prikazane su mjesečne vrijednosti UTT izražene kao količina UTT po metru kvadratnom na dan, izračunate iz mjesečnih uzoraka taloženja tijekom 2008. godine na mjernoj postaji vojnog vježbališta.

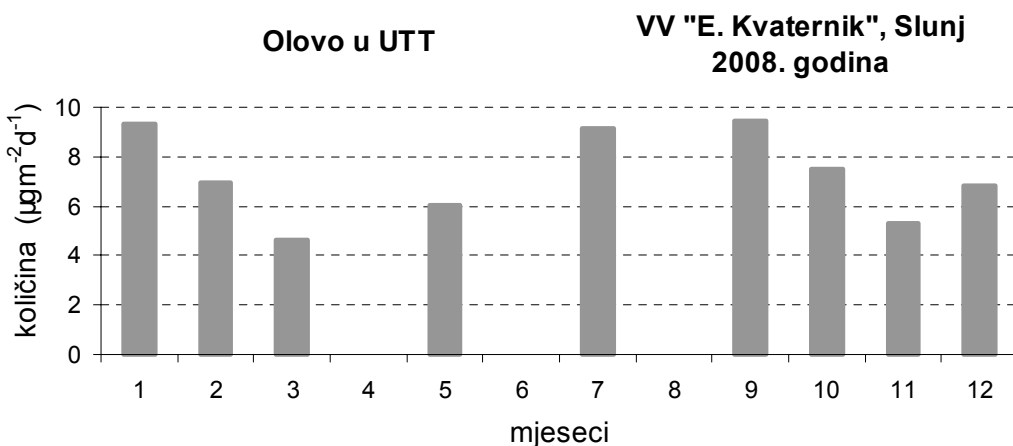
Najveća količina UTT bila je u srpnju ($372,0 \text{ mgm}^{-2}\text{d}^{-1}$), a najmanja u siječnju ($15,5 \text{ mgm}^{-2}\text{d}^{-1}$). Reprerentativnost podatka za siječanj je upitna jer je dio uzorka za siječanj razliven u transportu. Sekundarni minimum bio je u veljači ($27,7 \text{ mgm}^{-2}\text{d}^{-1}$). Godišnji hod s

maksimalnim vrijednostima ljeti i u ranu jesen a minimalnim tijekom zime može biti odraz utjecaja lokalnih izvora npr. prašine, ali i aktivnosti na vojnom vježbalištu.

Na slici 10. prikazane su mjesečne količine Pb u UTT izmjerene tijekom 2008. godine na mjernoj postaji vojnog vježbališta, izražene u mikrogramima po metru kvadratnom na dan. Najviše olova nataložilo se u rujnu ($9,44 \mu\text{g m}^{-2}\text{d}^{-1}$), a veoma slične vrijednosti bile su u siječnju ($9,34 \mu\text{g m}^{-2}\text{d}^{-1}$) i srpnju ($9,16 \mu\text{g m}^{-2}\text{d}^{-1}$).



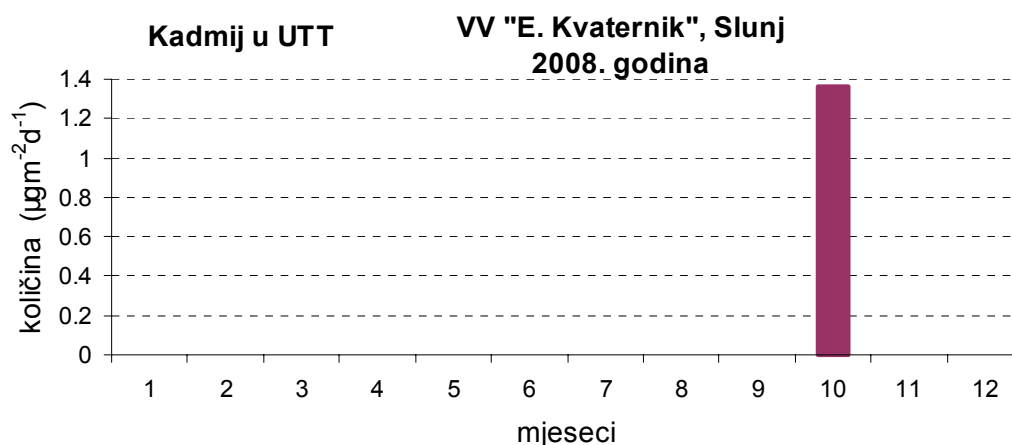
Slika 9. Srednje mjesečne količine ukupne taložne tvari na mjernoj postaji vojnog vježbališta tijekom 2008. godine.



Slika 10. Srednje mjesečne količine olova u ukupnoj taložnoj tvari na mjernoj postaji vojnog vježbališta tijekom 2008. godine

Najmanje olova u UTT bilo je u u kolovozu (ispod granice detekcije), te u ožujku ($4,66 \mu\text{g m}^{-2}\text{d}^{-1}$).

Na slici 11. prikazane su mjesečne količine kadmija u UTT izmjerene tijekom 2008. godine na mjernoj postaji vojnog vježbališta. Osim u listopadu, kad je bilo $1,36 \mu\text{g m}^{-2}\text{d}^{-1}$ kadmija u ukupnoj taložnoj tvari, u svim ostalim mjesecima kadmija je bilo ispod granice detekcije.



Slika 11. Srednje mjesečne količine kadmija u ukupnoj taložnoj tvari na mjernoj postaji vojnog vježbališta tijekom 2008. godine.

4. Zaključci

Uzorci oborine tijekom 2008. godine s postaje vojnog vježbališta "Eugen Kvaternik" u Slunju bili su uglavnom kiseli: 72% dnevnih uzoraka oborine je bilo kiselo, a i srednja godišnja pH vrijednost iznosila je 5.01. Dominantni anioni u uzorcima oborine bili su sulfati i kloridi, a kationi kalcij i kalij. Taloženje navedenih iona je također bilo najveće.

Godišnje volumno otežane koncentracije na postaji vojnog vježbališta su u odnosu na susjedne i pozadinske postaje bile manje ili podjednake osim za amonij ione i nitratre.

Korelacijska analiza pokazala je dvije skupine značajno povezanih iona. Prvu čine natrij, klor i magnezij, a drugu sulfati, nitrati i amonij ion. Natrij, klor i magnezij pokazuju pretežan utjecaj prirodnih izvora (daljinski prijenos morskog aerosola), dok sulfati, nitrati i amonij ioni osim od prirodnih izvora potječu i od ljudskih aktivnosti. Uzrok visoke korelacije između sulfata i nitrata mogao bi biti barut čiji su glavni sastojci sumpor, drveni ugljen i kalijev nitrat.

Srednja godišnja vrijednost ukupne taložne tvari i količine olova u njoj bila je ispod graničnih vrijednosti, a kadmija jednaka graničnoj 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 135/2005: 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.

Šojat, V., G. Hrabak-Tumpa, D. Borovečki i Z. Gliha, 2005: Lebdeće čestice i oborinsko taloženje. *Zbornik radova Četvrtog hrvatskog znanstveno-stručnog skupa Zaštita zraka '05*, Zadar, Hrvatska, 12.– 6. 9. 2005., 227–234.

Vadić, V., S. Žužul, I. Balagović, A. Filipec i D. Lipovac, 2009: Izvještaj o praćenju kakvoće zraka na mjernoj postaji vojnog vježbališta «Eugen Kvaternik» u Slunju tijekom 2008. godine., 10 str.