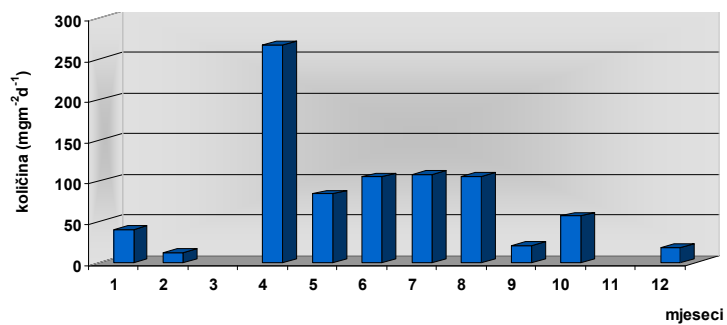
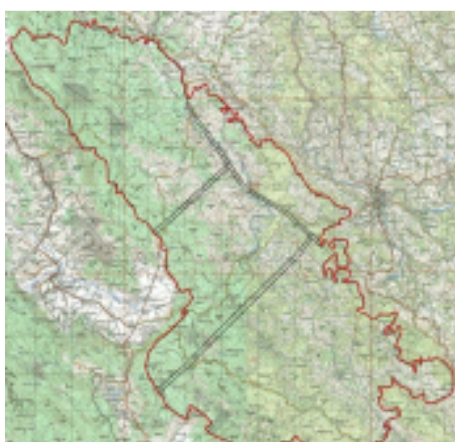


# ANALIZA REZULTATA PRAĆENJA KVALITETE ZRAKA NA VV "EUGEN KVATERNIK" U SLUNJU U 2013. GODINI



Zagreb, ožujak 2014.





Naručitelj: Ministarstvo obrane Republike Hrvatske,  
Služba za nekretnine, graditeljstvo i zaštitu okoliša  
Sarajevska bb, 10000 Zagreb

Izvođač: Državni hidrometeorološki zavod, Grič 3, 10000 Zagreb  
Služba kemijski laboratorij, Av. V. Holjevca 20, 10000 Zagreb

Naziv dokumenta: **ANALIZA REZULTATA PRAĆENJA KVALITETE ZRAKA NA VV  
"EUGEN KVATERNIK" U SLUNJU U 2013. GODINI**

Referentni dokumenti: Ugovor br. UG-203-13-0107  
Okvirni sporazum br. M3-0603-09-031 OS

Autorica izvještaja: Ivona Igrec, dipl. ing. kem.

Suradnici: Vesna Lobarčec, kem. tehn., DHMZ  
dr. sc. Vladimira Vađić, dipl. ing. kem. teh., IMI  
Ana Filipec, viši tehn. stat., IMI

Pregledala: dr. sc. Cleo Kosanović, dipl. ing. kem.

Ravnatelj  
Državnog hidrometeorološkog zavoda  
mr. sc. Ivan Čačić

Kemijska analiza uzoraka oborine provedena je u kemijskom laboratoriju Državnog hidrometeorološkog zavoda. Zahvaljujemo se referentici za postaju Slunj Vesni Lobarčec na koordinaciji poslova i obavljenim analizama uzoraka. Kemijska analiza uzoraka ukupne taložne tvari provedena je u Jedinici za higijenu okoline Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada. Zahvaljujemo se dr. sc. Vladimiri Vađić, Ani Filipec, Dunji Lipovac, Silvi Žužul i Ivici Balagoviću na kemijskoj analizi uzoraka, statističkoj obradi podataka i godišnjem izvještaju o stanju ukupne taložne tvari na VV "E. Kvaternik" u Slunju.





## Sadržaj

<b>1. Uvod</b>	<b>1</b>
<b>2. Podaci i metode</b>	<b>2</b>
2.1. Oborina	2
2.2. Ukupna taložna tvar	5
<b>3. Rezultati</b>	<b>7</b>
3.1. Oborina	7
3.2. Ukupna taložna tvar	13
3.3. Usporedna analiza za razdoblje 2008.–2013.	15
<b>4. Zaključci</b>	<b>16</b>
<b>5. Literatura</b>	<b>17</b>



## 1. Uvod

U ovom će izvještaju biti analiziran kemijski sastav uzoraka oborine, mjesečne količine ukupne taložne tvari (UTT) i sadržaj olova i kadmija u UTT sakupljenih tijekom 2013. godine na vojnom vježbalištu "Eugen Kvaternik" u Slunju.

Kemijskom analizom uzoraka oborine u Državnom hidrometeorološkom zavodu (DHMZ) standardno se određuju koncentracije glavnih iona (sulfata,  $\text{SO}_4^{2-}$ ; nitrata,  $\text{NO}_3^-$ , klorida,  $\text{Cl}^-$ , te amonijevi ioni,  $\text{NH}_4^+$ , kalcija,  $\text{Ca}^{2+}$ ; magnezija,  $\text{Mg}^{2+}$ ; natrija,  $\text{Na}^+$  i kalija,  $\text{K}^+$ ), kao i pH (mjera kiselosti oborine) i električna vodljivost.

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 su i vojna vježbališta, zbog svoje namjene, izvori onečišćujućih tvari u sklopu i izvan svog teritorija te mogu 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 vremensko razdoblje. Obzirom na negativan utjecaj na ljudsko zdravlje, kvalitetu življenja i kvalitetu okoliša u cjelini, određuje se i udio metala u UTT u ovom slučaju određuje se udio olova i kadmija. 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 2013. godini na vojnom vježbalištu "Eugen Kvaternik" napravljena je na temelju analize uzoraka oborine prikupljenih na postaji za praćenje kvalitete zraka koja se nalazi unutar vojnog vježbališta ( $\varphi = 45^{\circ} 8'$ ,  $\lambda = 15^{\circ} 30'$ ,  $h_{NM} = 390$  m). Postaja za praćenje kvalitete 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.

U skladu s ciljevima praćenja kvalitete zraka, pa i oborine, na postaji unutar vojnog vježbališta trebaju se sakupljati dnevni uzorci oborine, što znači od 7 h prethodnog dana do 7 h tekućeg dana po srednjoeuropskom vremenu (SEV). Ova procedura bila je važeća do 17. lipnja 2013. godine kada se prešlo na kompozitne tjedne uzorke, što je ujedno postala praksa u većini laboratorija za praćenje kvalitete oborine. Dnevna količina oborine mjeri se ombrografom smještenim uz automatski sakupljač oborine (slika 3). Uzorci oborine dostavljaju se u kemijski laboratorij DHMZ-a.



Kemijskom analizom se određuju: pH-vrijednost i električna vodljivost uzoraka te koncentracije glavnih iona u oborini:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$ . pH vrijednost uzorka i električna vodljivost se određuju kombiniranim uređajem pH-metar/konduktometar MultiSeven, Mettler Toledo. Na ionskim kromatografima (DIONEX ICS-1100 i ICS-2100) određuju se koncentracije glavnih iona u skladu s EMEP protokolom (EMEP, 1996) metodama:

- određivanje koncentracija klorida, nitrata i sulfata u oborini metodom ionske kromatografije prema normi: Kakvoća vode – Određivanje otopljenih aniona ionskom tekućinskom kromatografijom – 1. dio: Određivanje bromida, klorida, fluorida, nitrata, fosfata i sulfida (HRN EN ISO 10304-1:2009)
- određivanje iona natrija, amonija, kalija, magnezija i kalcija u oborini metodom ionske kromatografije, prema normi: Kakvoća vode – Određivanje otopljenih  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  i  $\text{Ba}^{2+}$  ionskom kromatografijom – Metoda za vode i otpadne vode (HRN EN ISO 14911:2001).



Slika 2. Sakupljač oborine Eigenbrodt: kućište s lijevkom, bocom i poklopcem (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 ovom izvještaju obrađene su mjesečne 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 (mjesečna 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. Ukoliko ombrograf na postaji VV "Eugen Kvaternik" u Slunju 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). U ovim okolnostima koncentracija nitrata i sulfata ovisno o vrsti upotrijebljenog streljiva može biti povećana i kod aktivnosti na vojnom vježbalištu. Valja naglasiti da većina streljiva za komercijalnu upotrebu sadrži razne spojeve dušika i sumpora. 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. Dodatno, amonijev nitrat je oksidacijsko sredstvo koje se koristi za katalizu eksplozije. Ioni **natrija** i **klora** pokazuju utjecaj mora (kapljica morske prašine), ali i kontaminacije samog uzorka zbog nestručnog rukovanja. Klor, koji je sastojak raznih spojeva ima i u streljivu. Kalij se nalazi u raznim spojevima koji se koriste u streljivu kao vezivo ili u procesu oksidacije; sličan slučaj je i s magnezijem, ali u znatno manjim količinama. Kalija i **magnezija** u uzorku oborine također može biti i od organskih tvari koje su u uzorku prisutne kao onečišćenje, 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 0 do 14; 7 je neutralna vrijednost pH – sve ispod toga je u manjoj ili većoj mjeri kiselo, dok je iznad 7 lužnato. Čista voda ima pH vrijednost oko 7,0 dakle on je neutralna, a pH vrijednost "čiste" oborine kreće se oko 5,6 što je u stvari slabo kiselo. Ovaj efekt nastaje uglavnom zbog otapanja CO<sub>2</sub> u vodenoj pari u atmosferi dajući slabu, karbonatnu, kiselinu. Stoga oborinu s pH manjim od 5,6 proglašavamo kiselom. Po definiciji, pH vrijednost je negativan logaritam koncentracije H<sup>+</sup> iona u otopini. Znači da je pH vrijednost to manja, odnosno kiselost to veća, što ima više H<sup>+</sup> iona u oborini. Oni pak u oborinu dolaze disocijacijom 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 u oborini stvaraju spojeve koji neutraliziraju oborinu, odnosno povećavaju njenu pH vrijednost. Zbog toga možemo dobiti lažnu sliku 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 blago lužnato svojstvo oborine, pa bismo mogli donijeti krive zaključke o njevoj kvaliteti, jer je u njoj, ipak 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. Mokra 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. Mokra taloženje u sebi sadrži dvije komponente. Jedna predstavlja 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 predstavlja 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 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 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 2013. 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 razinama onečišćujućih tvari u zraku (NN 117/2012), Zakonu o zaštiti zraka (NN 130/11), Pravilniku o praćenju kvalitete zraka (NN 003/2013).

Razina opterećenosti zraka određuje se u odnosu na graničnu odnosno 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 117/2012). 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.

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

Onečišćujuća tvar	Vrijeme usrednjavanja	GV
UTT	1 godina	350 (mg m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )
Pb u UTT	1 godina	100 (µg m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )
Cd u UTT	1 godina	2 (µg m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )

Prema razinama onečišćenosti, s obzirom na propisane GV i TV, utvrđuju se sljedeće kategorije kvalitete zraka (NN 130/11):

– **prva kategorija kvalitete zraka** – čist ili neznatno onečišćen zrak: nisu prekoračene granične vrijednosti (GV), ciljne vrijednosti i dugoročni ciljevi za prizemni ozon,

– **druga kategorija kvalitete zraka** – onečišćen zrak: prekoračene su granične vrijednosti (GV), ciljne vrijednosti i dugoročni ciljevi za prizemni ozon.

### **3. Rezultati**

#### **3.1. Oborina**

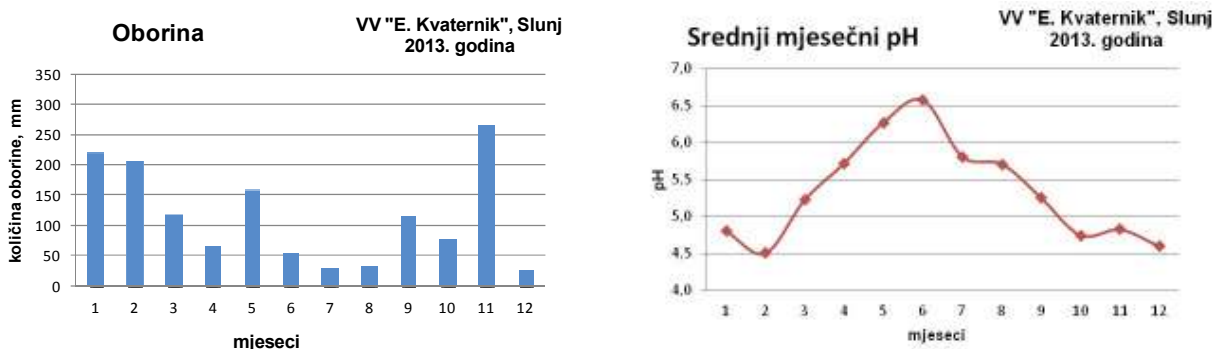
Za sakupljanje uzoraka oborine zaduženo je osoblje vojnog vježbališta. Tijekom 2013. godine, zbog tehničkih problema i zauzetosti osoblja redovitim aktivnostima na vojnom vježbalištu, uzorci su se sakupljali vrlo neredovito. Prema uputama djelatnika Državnog hidrometeorološkog zavoda, a u skladu s protokolom sakupljanja oborine, 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 početka i kraja uzorkovanja. Dnevno prikupljanje oborine prekinuto je 17. lipnja 2013. kada se prema dogovoru prešlo na kompozitno tjedno uzorkovanje. Ovakvi uzorci skupljaju se svakih sedam dana (npr. uzorak se postavi u ponedjeljak ujutro i skida se slijedeći ponedjeljak ujutro u isto vrijeme kada je i stavljen). Protokol prikupljanja oborine nije se slijedio. Uglavnom je na bocama pisalo vrijeme početka i kraja uzorkovanja, ali vremenski period uzorkovanja definiran propisom, bilo to dnevno ili, nakon 17. lipnja, tjedno uzorkovanje, nije ispoštovan. Zbog nepristupačnosti terena u zimskim mjesecima to je razumljivo.

Zbog neredovitog uzorkovanja od ukupno 177 dana s oborinom sakupljena su samo 23 uzorka. Od toga je samo 1 prikupljen prema protokolu. Svim ostalim uzorcima pridružena je količina oborine koja je pala od prethodne promjene boce na sakupljaču. Dakle, svega jedan uzorak oborine je stvarno reprezentativan i analizirana količina oborine je jednaka količini oborine koja je stvarno pala, dok su ostali uzorci kompozitni i sadrže oborinu od barem 7-13 oborinskih epizoda. Ovakav način sakupljanja uzoraka ne ispunjava svrhu monitoringa – kontinuiranog praćenja ispiranja atmosfere oborinom. Dodatno, uzorke oborine potrebno je što prije analizirati jer se duljim stajanjem u neadekvatnim uvjetima, zbog različitih reakcija, mijenja njihov kemijski sastav. Zbog toga rezultati kemijske analize ne pokazuju stvarni sastav oborine koja je pala na tlo u momentu kišne epizode.

Ukratko, izvještaj za 2013. godinu ne pokazuje u cijelosti realno stanje, jer način prikupljanja nije bio odgovarajući, ali se iz dobivenih podataka ipak može nešto zaključiti o kvaliteti zraka na vježbalištu.

Uzorci su prikupljeni neredovito pa se desilo da mjesečne vrijednosti pojedinih parametara ne pokazuju uvijek stvarnu situaciju baš za dotični mjesec (jer se jedan uzorak odnosi na razdoblje od sredine prethodnog mjeseca do sredine promatranog mjeseca).

Zbog opisanih nedostataka u sakupljanju uzoraka oborine tijekom 2013. godine, težište u ovom izvještaju treba dati srednjim godišnjim vrijednostima.



Slika 4. Godišnji hod ukupne mjesečne količine oborine (lijevo) i srednje mjesečne pH vrijednosti (desno) tijekom 2013. godine na postaji vojnog vježbališta.

Na slici 4 prikazan je godišnji hod ukupne mjesečne količine oborine i srednje mjesečne pH vrijednosti oborine za 2013. 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.). Ukupna godišnja količina oborine 2013. godine na postaji vojnog vježbališta iznosila je 1367,6 mm, što je nešto više od klimatološkog prosjeka.

Najviše oborine bilo je u studenom (263,5 mm), a najmanje u prosincu (27,5 mm). U prosincu su bila četiri kišna dana ali je uzorak stigao s datumom 02.01.2014., no početkom siječnja 2014. godine nije bilo oborine, stoga je ovaj uzorak uzet kao mjesečni uzorak za prosinac. Sličan slučaj bio s uzorkom iz lipnja (uzorkovanje je počelo 20. svibnja) koji je sadržavao većinu oborine iz svibnja pa je taj uzorak uzet za izračun za mjesečne srednje vrijednost koncentracija iona za svibanj, a ne lipanj.

Iz godišnjeg hoda mjesečnih količina oborine vidi se da je najviše oborine bilo prikupljeno početkom godine i to 56% do lipnja kada je još bio dnevni režim prikupljanja oborine. U tim mjesecima bila su 84 oborinska dana a svega 9 uzoraka. Ovakav broj uzoraka nije pogodan za statističku obradu podataka jer ne omogućuje stvaranje stvarne slike mjesečnog zagađenja okoliša.

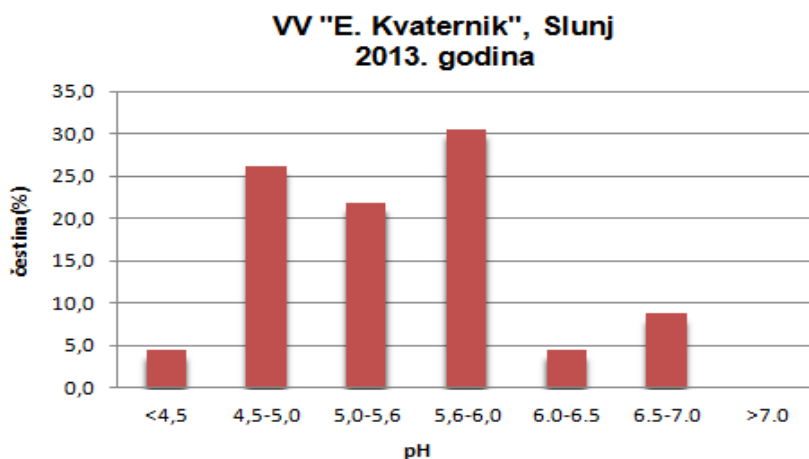
Kako je prethodno spomenuto u uzorcima se određuje i pH vrijednost kao pokazatelj kiselosti oborine. U literaturi se mogu naći dva kriterija za ocjenu kiselosti oborine: pH < 5,6 (npr. Jickells i dr., 1982.) i pH < 5,0 (npr. Charlson i Rodhe, 1982.). U ovom izvještaju uzet je kriterij pH < 5,6.

Srednja mjesečna vrijednost pH oborine na postaji vojnog vježbališta bila je iznad 5,6 u travnju (5,7), svibnju (6,3), lipnju (6,6), srpnju (5,8) i kolovozu (5,7). Maksimalna pH vrijednost bila je u lipnju, ali je određena na samo jednom, kompozitnom, uzorku koji se sastojao od 11 oborinskih dana.

Najniža mjesečna pH vrijednost bila je u veljači i iznosila je 4,5. Ova pH vrijednost određena je u kompozitnom mjesečnom uzorku. S obzirom da je dostavljen samo jedan uzorak (od 14 kišnih

dana koliko ih je bilo tokom cijelog mjeseca) ovakva vrijednost može se pripisati izuzetno niskim koncentracijama kationa, i relativno višim koncentracijama kiselih komponenti (sulfata i nitrata).

Razdioba čestina pH vrijednosti originalnih uzoraka oborine (slika 5) pokazuje da je najčešća pH vrijednost bila između 5,6 i 6,0 (30,4 % slučajeva), te 4,5 i 5,0 (26,1 %). Oborina s pH vrijednosti manjom od 4,5 bilo je u 4,3 % (odnosno samo jedan uzorak pH vrijednosti 4,46) dakle može se zaključiti da izrazito kisele oborine nije bilo tokom 2013. godine na vojnom vježbalištu. Isti postotak oborine bio je i onaj s vrijednošću od 6,0 do 6,5. Oborine s pH većim od 6,5 bilo u 8,7 % (odnosno svega 2 uzorka). Dakle, tijekom 2013. godine 52 % analizirane oborine je bilo blago kiselo ( $\text{pH} < 5,6$ ). Srednja godišnja pH vrijednost oborine bila je 5,0. Dakle na godišnjoj razini oborina na području vojnog vježbališta je blago kisela. Za izračun srednje godišnje pH vrijednosti uzete su srednje mjesečne volumno otežane koncentracije  $\text{H}^+$  iona.



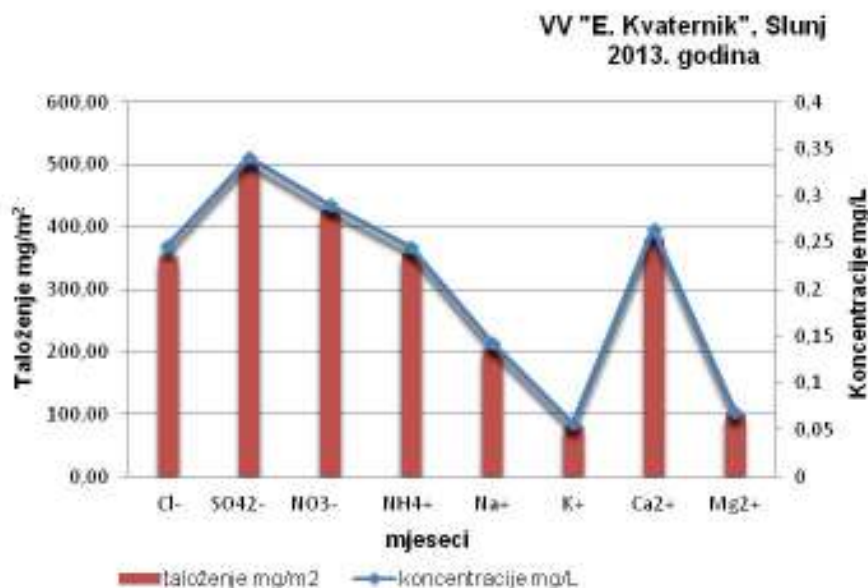
Slika 5. Razdioba čestina (učestalost pojave) pH vrijednosti dnevnih uzoraka oborine tijekom 2013. na vojnom vježbalištu.

Iz analize rezultata pH oborine može se vidjeti koliko je važno, kod promatranja utjecaja kvalitete oborine na okoliš, istovremeno promatrati više parametara, odnosno povezati parametre kvalitete oborine (kao što su pH vrijednost i koncentracija glavnih iona u oborini) s meteorološkim parametrom (kao što je količina oborine).

pH vrijednost pojedinačnih uzoraka u 30,4 % slučajeva bila veća od 5,6, ali volumno otežana srednja godišnja pH vrijednost iznosila je 5,0, i to zbog toga što je količina kisele oborine bila veća pa je i znatnije doprinosila godišnjem volumno otežanom srednjaku. Ipak, treba uzeti u obzir da su se tijekom 2013. godine uzorci oborine sakupljali neredovito, da je uzorak često dugo stajao u uzorkivaču, tijekom čega je moglo doći do različitih kemijskih reakcija.

U svakom slučaju, rezultati analize pH vrijednosti oborine na području vojnog vježbališta, ukazuju na blagu kiselost oborine. No, tla na području Hrvatske imaju dobra puferska svojstva, pa im blago kisela oborina ne šteti u tako velikoj mjeri.





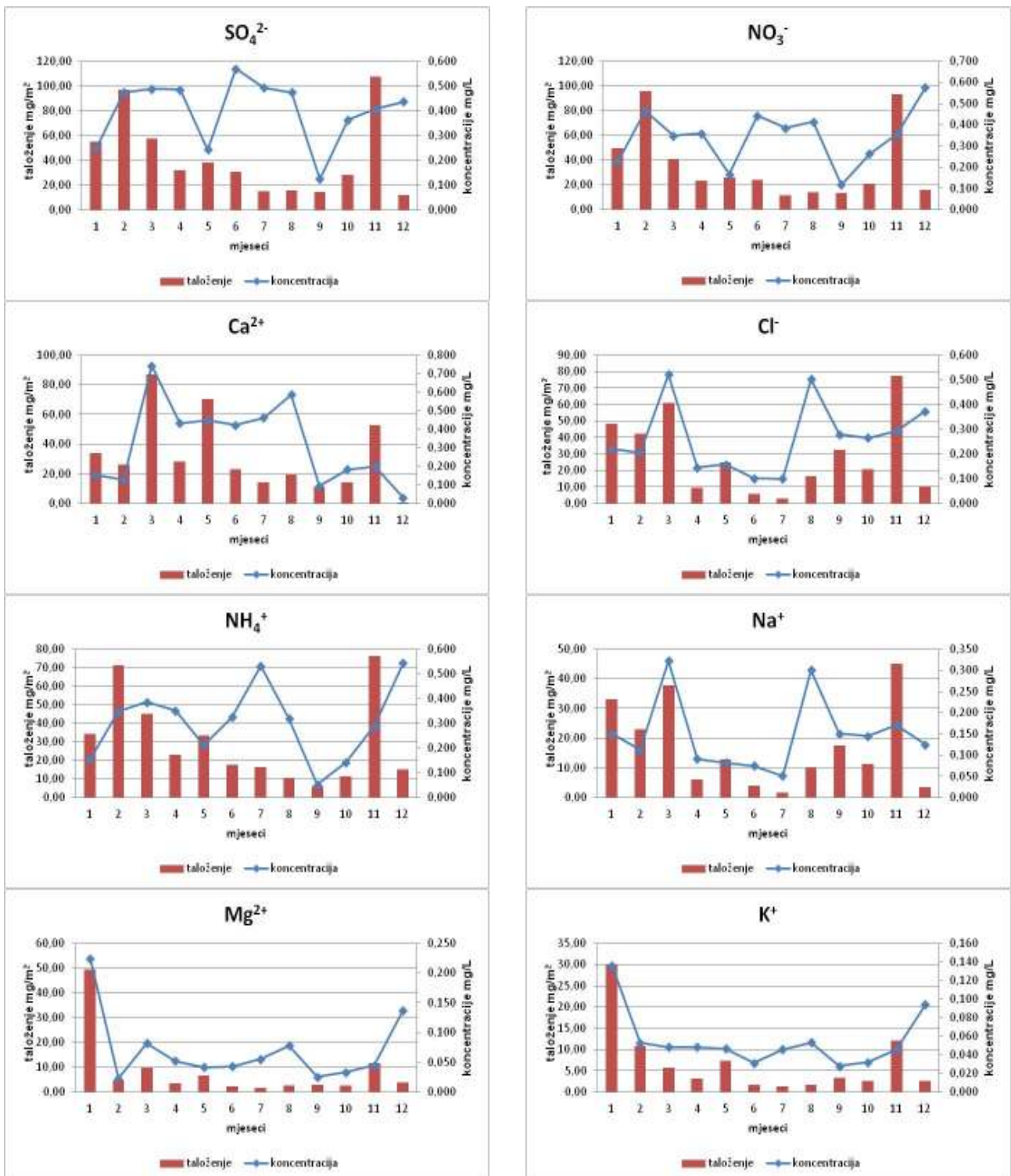
Slika 6. Godišnje volumno otežane srednje koncentracije i ukupno godišnje taloženje glavnih iona u oborini za 2013. godinu na postaji vojnog vježbališta.

Vrijednosti godišnjih volumno otežanih koncentracija glavnih iona u oborini za 2013. godinu na vojnom vježbalištu (slika 6), imale su sljedeći redoslijed:  $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Cl}^- > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ . Koncentracije aniona u oborini bile su prilično ujednačene s nešto izražajnijom koncentracijom sulfata i nitrata, dok su dominantni kationi bili su kalcij i amonij. Koncentracije navedenih iona su bile bez nekih značajnih iskanja i nisu bile značajno visoke.

Na slici 7 prikazan je godišnji hod srednjih mjesečnih vrijednosti koncentracija i taloženja. S obzirom na nereditost prikupljanja uzoraka i pridruživanje količine oborine jednog uzorka drugom (kako je opisano u poglavlju 3.1) nećemo komentirati sliku 7 na uobičajen način, jer ne prikazuje stvaran godišnji hod. Značajnije koncentracije pojedinih iona vidljive su tokom srpnja i kolovoza, no taloženje tih iona nije, jer je količina oborine bila niska.

Značajnije taloženje vidljivo je u studenome jer je i količina oborine bila visoka. Iz grafičkih prikaza je vidljivo da svi ioni nemaju istu tendenciju rasta, što se može objasniti njihovim podrijetlom. Ujedno valja naglasiti da i sam broj uzoraka nije dostatan za neka jasnija statistička pojašnjenja. Kako je spomenuto, pojedini uzorci imaju i do 15 oborinskih epizoda. Mjeseci u kojima je uzorkovan samo jedan uzorak su veljača, ožujak i lipanj, a tada je još bio dnevni režim uzorkovanja. U ostali mjeseci su dostavljena po 2 uzorka, dok su u svibnju i rujnu dostavljena po 3 uzorka. Ovakvo stajanja uzoraka u uzorkivaču i nereditost prikupljanje vjerojatno su značajno utjecali na samu kemiju uzoraka.





Slika 7. Godišnji hod srednjih mjesečnih volumno otežanih koncentracija glavnih iona u oborini i ukupnog mjesečnog taloženja tijekom 2013. godine na postaji vojnog vježbališta.

Korelacijska analiza je korisna tehnika za određivanje odnosa između iona prisutnih u oborini. Dakle, kako bi se odredile veze između iona u oborini, kao i njihovo moguće porijeklo, izračunata je njihova međusobna korelacija (tablica 2). Korelacijska analiza rađena je iz koncentracija dobivenih analizom svakog pojedinačnog dostavljenog uzorka, no valja naglasiti da ovaj tip analize zahtjeva znatno veći broj podataka, stoga će interpretacija biti manje pouzdana.

Tablica 2. Tablica korelacije između dnevnih koncentracija glavnih iona u oborini na postaji vojnog vježbališta za 2013. godinu.

	Cl	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
Cl <sup>-</sup>	1	-0,195	0,082	-0,092	<b>0,961</b>	-0,036	-0,051	0,165
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		1	0,403	<b>0,817</b>	-0,167	-0,145	<b>0,608</b>	0,096
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			1	0,389	-0,095	-0,137	0,161	0,172
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>				1	-0,097	-0,134	<b>0,540</b>	0,198
Na <sup>+</sup>					1	0,026	-0,017	0,131
K <sup>+</sup>						1	-0,222	-0,007
Ca <sup>2+</sup>							1	0,116
Mg <sup>2+</sup>								1

Najjača korelacijska veza je, kao i do sad, između iona natrija i klora. Ovakva korelacija je uobičajena jer je njihov izvor najčešće prirodnog podrijetla. Ova dva iona potječu iz morskog aerosola koji daljinskim prijenosom može doći i do Slunja. Antropogeni izvor ta dva iona je također sol koja se koristi za posipavanje cesta zimi. Naša je procjena da se ovdje radi i o prirodnom i o antropogenom izvoru.

Značajna korelacija je još između sulfata i amonija, kalcija i sulfata, amonija i kalcija. Ovako visoka korelacija pokazuje međuovisnost ovih iona bilo u zajedničkom spoju kao u slučaju natrija i klora (NaCl) ili pak u zasebnim spojevima kao u slučaju amonija i kalcija. Amonij sulfat je spoj koji je najčešće antropogenog podrijetla. Njegova široka upotreba u umjetnim gnojivima je opće poznata. Moguće je da je izmjerena koncentracija ta dva iona rezultat utjecaja lokalnih izvora (poljoprivredne aktivnosti u neposrednoj blizini vojnog vježbališta). Međutim amonija i sulfata ima i u streljivu, bilo u složenijim spojevima ili pojedinačno.

Kalcij sulfat sastavni je dio tla, (prirodni gips i selenit) pa njegova prisutnost u oborini oko vojnog vježbališta nije začuđujuća.

Amonij nitrat koristi se u proizvodnji streljiva, pa je logično da će korelacija ta dva iona na ovom području biti značajna. Osim toga nitrati su sastavni dio goriva, a amonija ima, kako je prethodno spomenuto, i u gnojivima tako da visoka korelacija ovih iona pokazuje isključivo antropogeni utjecaj na kvalitetu oborine.

Sulfati i nitrati u oborini, svaki zasebno, a naročito zajedno, pokazuju utjecaj ljudskih aktivnosti, prvenstveno sagorijevanja fosilnih goriva (i industrijske aktivnosti, što za ovo područje nije izražen slučaj).

Interesantno je uočiti da ne postoji značajna negativna korelacije među ionima, dakle porast koncentracije pojedinog iona ne utječe na smanjenje koncentracije drugih komponenata u oborini.

Na kraju ove analize treba naglasiti da je opterećenje okoliša u granicama dozvoljenog te da ne utječe značajno na okoliš i zdravlje. Ukupno godišnje taloženje sulfata oborinom od 503 mg/m<sup>2</sup> neznatno je prekoračilo granicu štetnog utjecaja (200–500 mg/m<sup>2</sup>; Acid Magazine, No. 1;1987). Taloženje dušika iz nitrata i amonija od 788 mg/m<sup>2</sup> znatno je ispod granica štetnog utjecaja na okoliš (1000–2000 mg/m<sup>2</sup>).

### 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 2013. godine na mjernoj postaji vojnog vježbališta. Analizirano je 11 mjesečnih uzoraka (92%) za 2013. godinu. Uzorak za veljaču je uništen prilikom transporta. U tablici su dani rezultati analize ukupne taložne tvari.

Tablica 3. Količina ukupne taložne tvari (UTT), te olova (Pb) i kadmija (Cd) u ukupnoj taložnoj tvari tijekom 2013. godine. (N – broj mjesečnih uzoraka, C<sub>sred</sub> – srednja vrijednost za promatrano razdoblje, C<sub>M</sub> – najveća vrijednost u promatranom razdoblju).

	N	C <sub>sred</sub>	C <sub>M</sub>
UTT (mg m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	11	65,55	114
Pb u UTT (µg m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	11	2,69	7,58
Cd u UTT (µg m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	11	0,08	0,22

Kako bi se bolje vidio godišnji hod količine ukupne taložne tvari (UTT), te olova (Pb) i kadmija (Cd) grafički su prikazane i mjesečne vrijednosti ukupne taložne tvari po metru kvadratnom na dan (slika 8); te mjesečne količine olova (slika 9) i kadmija (slika 10 u ukupnoj taložnoj tvari tijekom 2013. godine).

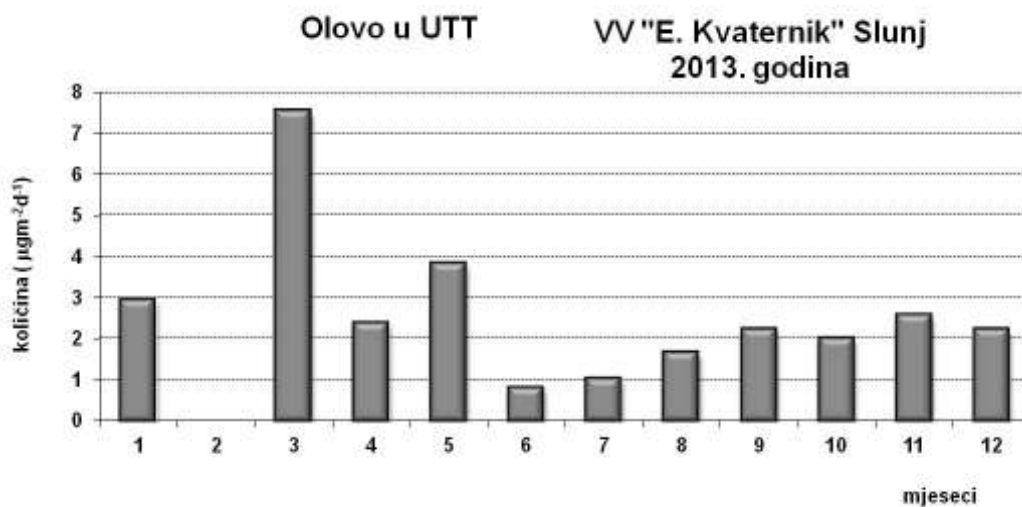


Slika 8. Mjesečne količine ukupne taložne tvari na mjernoj postaji vojnog vježbališta tijekom 2013. godine.

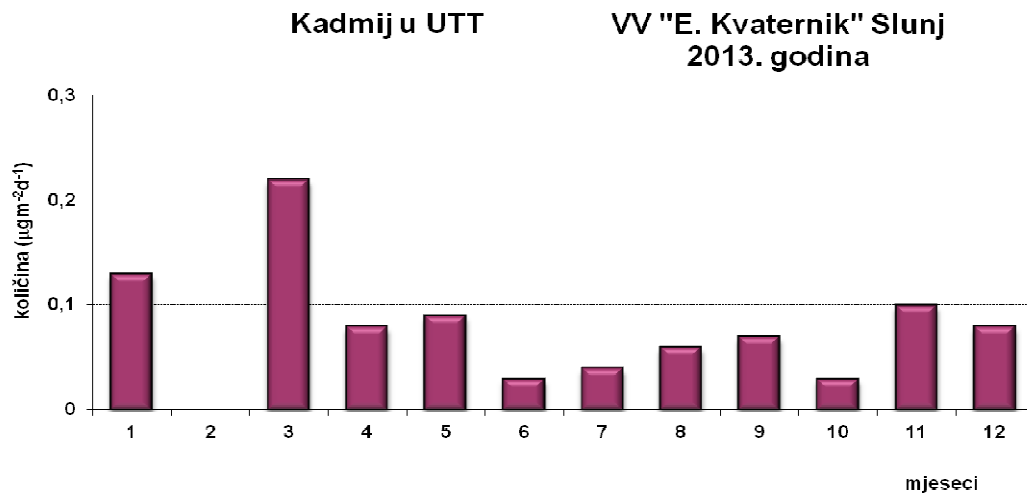
Najveća količina UTT bila je u travnju i iznosila je  $114 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , no i maksimalna količina UTT bila je manja od zakonom dozvoljene srednje godišnje vrijednosti.

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 mjesečnim uzorcima ukupne taložne tvari. Najviše olova bilo je u ožujku ( $7,58 \text{ } \mu\text{g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ).



Slika 9. Mjesečne količine olova u ukupnoj taložnoj tvari na mjernoj postaji vojnog vježbališta tijekom 2013. godine.



Slika 10. Srednje mjesečne količine kadmija u ukupnoj taložnoj tvari na mjernoj postaji vojnog vježbališta tijekom 2013. godine.

Najviša koncentracija kadmija zabilježena u ožujku ( $0,22 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ), isto kao i olova.

Iz rezultata se vidi da je tokom ožujka vjerojatno došlo do pojačane ljudske aktivnosti. Srednje godišnje vrijednost sve tri komponente su 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.

### 3.3. Usporedna analiza za razdoblje 2008.–2013. godina

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

Efikasnost monitoringa, odnosno sakupljanja uzoraka 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 %, u 2011. godini 82.6 % količine oborine, odnosno samo 47 % uzoraka, a u 2012. godini 22,8. U 2013. godini 17. lipnja prekinut je dnevni režim uzorkovanja i počeo se sakupljati kompozitni tjedni uzorak oborine. Za period do 17. lipnja bilo je 95 dana s oborinom od kojih je bilo svega 10 uzoraka, dakle efikasnost uzorkovanja bila je 10,5%; a u periodu nakon što se uspostavilo tjedno uzorkovanje trebalo je biti 28 uzoraka, a prikupljeno je svega 13 uzoraka, dakle 46%. Zbog dugog stajanja, bilo u samom uzorkivaču, bilo na postaji, kvaliteta uzoraka tijekom 2013. godine je upitna.

Prikupljanje uzoraka oborine sporedna je aktivnost bilo koje osobe na vojnom vježbalištu i redovne vojne aktivnosti imaju prednost, stoga se frekvencija prikupljanja uzoraka promijenila s dnevnih na tjedne uzorke.

Proteklih godina, pokazalo se da je pH vrijednost na vojnom vježbalištu blago kisela, odnosno da je prema strožem kriteriju  $\text{pH} < 5,6$  oborina je kisela, dok je prema kriteriju  $\text{pH} < 5,0$  kiselost oborine granična.

Slika 11. Srednje godišnje pH vrijednosti za vojno vježbalište za razdoblje od 2008-2013.



U usporedbi s okolnim postajama u mreži Državnog hidrometeorološkog zavoda, kiselost oborine na vojnom vježbalištu je nešto veća. To evidentno ukazuje na jači utjecaj lokalnih izvora onečišćenja.

U usporedbi s proteklim godinama (razdoblje 2008. – 2012. godine) vidljivo je da su koncentracije glavnih iona vrlo ujednačene. Količina ukupne taložne tvari bila je također ujednačena, dok su koncentracije olova i kadmija bile niže nego proteklih godina.

#### 4. Zaključak

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 mjerenja, način odvijanja mjerenja, dao upute o postupcima sakupljanja, čuvanja i prijenosa uzoraka i održao obuku osoblja. DHMZ nije odgovoran za sam proces uzorkovanja, već samo za kemijsku analizu te prikaz i diskusiju rezultata.

U diskusiji rezultata ukazujemo samo na moguće porijeklo neke tvari u sakupljenim uzorcima jer nam nisu poznate točne aktivnosti na vojnom vježbalištu.

Uzorci oborine tijekom 2013. godine s postaje vojnog vježbališta "Eugen Kvaternik" u Slunju bili su blago kiseli što se vidi i po srednjoj godišnjoj pH vrijednosti koja je iznosila 5,00.

Koncentracije glavnih iona bile su bez prevelikih odstupanja od prosjeka u odnosu na ostale okolne postaje iz mreže Državnog hidrometeorološkog zavoda. Korelacijska analiza podataka pokazala je, kako je već spomenuto, kombinirani utjecaj antropogenih i prirodnih izvora onečišćenja.



Srednje godišnje vrijednost ukupne taložne tvari i koncentracije olova i kadmija bile su ispod graničnih vrijednosti.

Posebno bismo se osvrnuli na način prikupljanja oborine, koji je u 2013. godini promijenjen na tjedno prikupljanje. Striktna pravila prikupljanja uzoraka postoje kako bi se proveo što kvalitetniji monitoring onečišćenja. Svjesni smo obveza osoblja vojnog vježbališta, ali ipak inzistiramo na redovitom prikupljanju uzoraka oborine kako bismo imali dovoljno podataka, što bi nam omogućilo bolju evaluaciju, a time i kvalitetniji monitoring kvalitete zraka na VV „Eugen Kvaternik“ u Slunju.

## 5. Literatura

Acid Magazine, No. 1;1987

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.

S. Wallace: Chemical Analysis of Firearms, Ammunition, and Gunshot Residue, CRC Press, 2008; ISBN: 978-1-4200-6966-2.

NN 117/2012, Uredba o razinama onečišćujućih tvari u zraku.

NN 003/2013, Pravilnik o praćenju kvalitete zraka.

NN 057/2013, Pravilnik o uzajamnoj razmjeni informacija i izvješćivanju o kvaliteti zraka.

NN 130/2011, Zakon o zaštiti zraka.