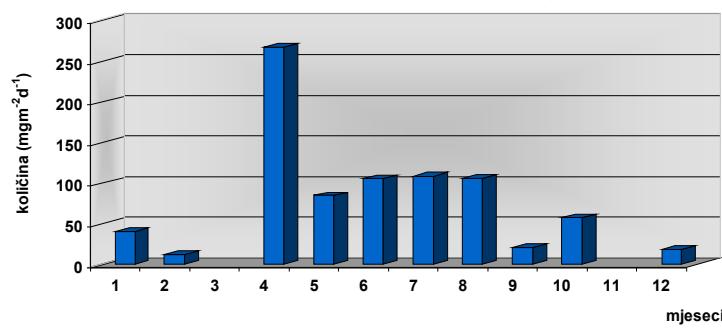


ANALIZA REZULTATA PRAĆENJA KVALITETE ZRAKA NA VV "EUGEN KVATERNIK" U SLUNJU U 2014. GODINI



Zagreb, ožujak 2015.



DRŽAVNI HIDROMETEOROLOŠKI ZAVOD
Sektor za kvalitetu zraka
Služba kemijski laboratorij

Naručitelj: Ministarstvo obrane Republike Hrvatske,
Služba za nekretnine, graditeljstvo i zaštitu okoliša
Trg kralja Petra Krešimira IV br.1, 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 2014. GODINI**

Referentni dokumenti: Ugovor br. UG-203-14-0231

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

Suradnici: Vesna Loborčec, kem. tehn., DHMZ
dr. sc. Gordana Pehnec, dipl. ing. kem., IMI
dr. sc. Silva Žužul, dipl. ing. kem., IMI
Jasmina Rinkovec, dipl. ing. kem., IMI
Ivica Balagović, IMI
Ana Filipek, viši tehn. stat., IMI

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

Ravnatelj
Državnog hidrometeorološkog zavoda

mr. sc. Ivan Čačić

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Podaci i metode	2
2.1. Oborina	2
2.2. Ukupna taložna tvar	5
3. Rezultati	7
3.1. Oborina	7
3.2. Ukupna taložna tvar	13
3.3. Usporedna analiza za razdoblje 2008.–2014.	16
4. Zaključci	18
5. Literatura	18

1. Uvod

U ovom će izvještaju biti analiziran kemijski sastav uzorka oborine, mjesecne količine ukupne taložne tvari (UTT) i sadržaj olova i kadmija u UTT sakupljenih tijekom 2014. godine na vojnom vježbalištu "Eugen Kvaternik" u Slunju.

Kemijskom analizom uzorka oborine u Državnom hidrometeorološkom zavodu (DHMZ) standardno se određuju koncentracije glavnih iona (sulfata, SO_4^{2-} ; nitrata, NO_3^- , klorida, Cl^- te amonijevih iona, NH_4^+ , iona kalcija, Ca^{2+} , magnezija, Mg^{2+} , natrija, Na^+ i kalija, K^+), kao i pH (mjera kiselosti oborine) i električna vodljivost.

Koncentracija glavnih iona u oborini ovisi i o količini oborine i o količini onečišćenja u atmosferi. Onečišćenje može potjecati 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, a 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 2014. 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 grijacha. 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.

Na postaji unutar vojnog vježbališta skupljani su tjedni uzorci oborine (kompozitni uzorci) što je postala praksa u većini laboratorijskih postaja za praćenje kvalitete oborine. Dnevna količina oborine mjerena je ombrografom smještenim uz automatski sakupljač oborine (slika 3). Uzorci oborine dostavljeni su u kemijski laboratorij DHMZ-a.

Kemijskom analizom određeni su: pH-vrijednost i električna vodljivost uzorka te koncentracije glavnih iona u oborini: SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ i K^+ . pH vrijednost uzorka i električna vodljivost određeni su uređajem pH-metrom/konduktometrom MultiSeven, Mettler

Toledo. Na ionskim kromatografima (DIONEX ICS-1100 i ICS-2100) određene su 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 Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} i 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 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 ovom izvještaju 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 (mjesecna 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 zbog 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 zbog 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 kontaminaciju samog uzorka zbog nestručnog rukovanja. Klora, koji je sastojak raznih spojeva, ima i u streljivu. **Kalij** se nalazi u raznim spojevima koji se koriste u streljivu kao vezivo ili kao oksidans; 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 (sto je, u stvari, slabo kiselo). Ovaj efekt nastaje uglavnom zbog otapanja CO_2 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^+ 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 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. Na taj način bismo mogli donijeti krive zaključke o njenoj 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. 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. Mokro 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) koristio 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 zatvorila i dostavljala na analizu.

Iz uzorka je određena količina UTT, te količina olova (Pb) i kadmija (Cd) u UTT. Količina UTT određena je gravimetrijski, dok je količina Pb i Cd u UTT određena metodom masene spektrometrije s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS).

Tijekom 2014. 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, NN 47/14), 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 ($\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$)
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 onečišćenosti, s obzirom na propisane GV i TV, utvrđuju se sljedeće kategorije kvalitete zraka (NN 130/11, NN 47/14):

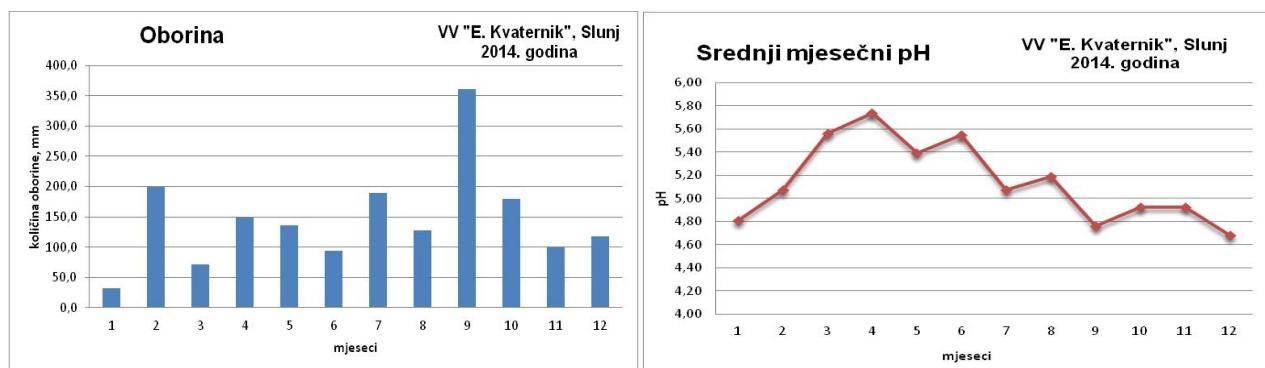
- **prva kategorija kvalitete zraka** – čist ili neznatno onečišćen zrak: nisu prekoračene granične vrijednosti (GV), ciljne vrijednosti i dugoročni ciljevi za prizemni ozon,
- **druga kategorija kvalitete zraka** – onečišćen zrak: prekoračene su granične vrijednosti (GV), ciljne vrijednosti i dugoročni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

3. Rezultati

3.1. Oborina

Za sakupljanje uzoraka oborine zaduženo je osoblje vojnog vježbališta. Tijekom 2014. godine, prikupljeni su, prema dogovoru, kompozitni tjedni uzorci te povremeno dnevni uzorci, najviše u jesenskim mjesecima. Tijekom 2014. godine od ukupno 210 dana s oborinom prikupljeno je 70 uzoraka. Kompozitni uzorci koji sadrže nekoliko oborinskih epizoda ne mogu se koristiti za kontinuirano praćenje ispiranja atmosfere oborinom, ali se iz tih podataka mogu donijeti neki zaključci o kvaliteti zraka na vježbalištu.

Zbog opisanog sakupljanja uzoraka oborine tijekom 2014. godine, težište u ovom izvještaju treba dati srednjim godišnjim vrijednostima.



Slika 4. Godišnji hod ukupne mjeseca količine oborine (lijevo) i srednje mjeseca pH vrijednosti (desno) tijekom 2014. godine na postaji vojnog vježbališta.

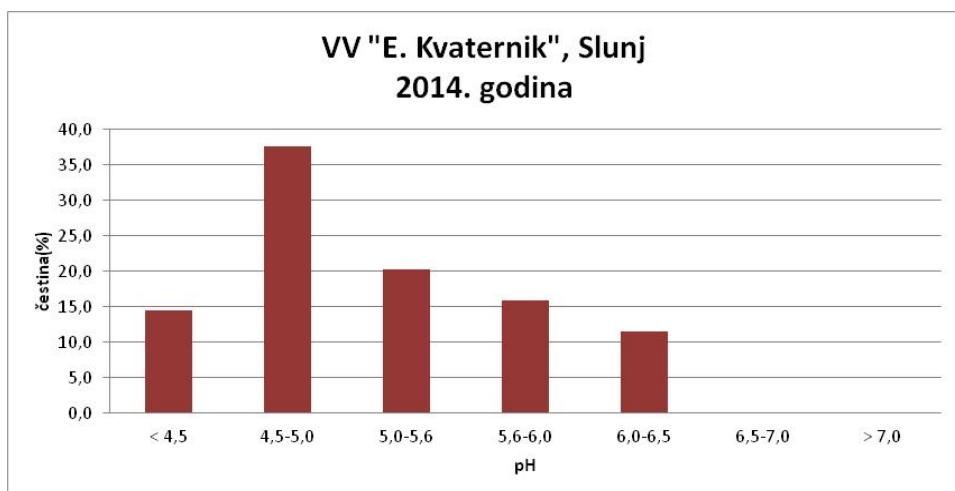
Na slici 4 prikazan je godišnji hod ukupne mjeseca količine oborine i srednje mjeseca pH vrijednosti oborine za 2014. godinu na postaji vojnog vježbališta. Srednja godišnja količina oborine područja na kojem se nalazi vojno vježbalište kreće se u rasponu od 1100 do 1200 mm (Gajić-Čapka i sur., 2008.). Ukupna godišnja količina oborine 2014. godine na postaji vojnog vježbališta iznosila je 1774,5 mm, što je više od klimatološkog prosjeka. Najviše oborine bilo je u rujnu (361,5 mm), a najmanje u siječnju (32,2 mm).

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: $\text{pH} < 5,6$ (npr. Jickells i dr., 1982.) i $\text{pH} < 5,0$ (npr. Charlson i Rodhe, 1982.). U ovom izvještaju uzet je kriterij $\text{pH} < 5,6$.

Maksimalna srednja mjeseca vrijednost pH oborine zabilježena je u travnju i iznosila je 5,74. To je ujedno i jedini mjesec u kojem je zabilježena srednja mjeseca vrijednost pH iznad 5,6.

Najniža mjesečna pH vrijednost bila je u prosincu i iznosila je 4,68. Ova pH vrijednost određena je na temelju 5 dnevnih i 4 kompozitna uzorka prikupljena u prosincu.

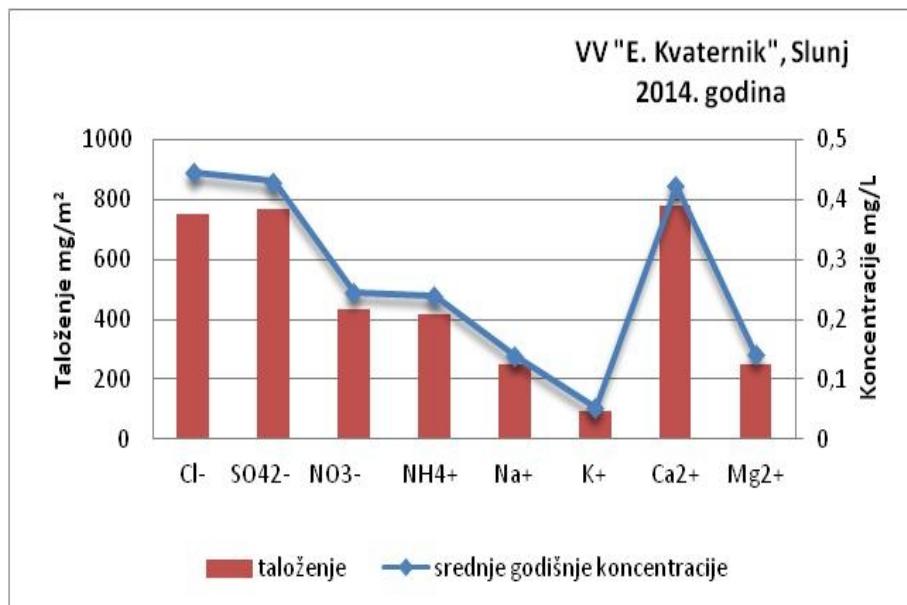
Razdioba čestina pH vrijednosti uzorka oborine (slika 5) pokazuje da je najčešća pH vrijednost bila između 4,5 i 5,0 (37,7 % slučajeva), te 5,0 i 5,6 (20,3 %). Oborina s pH vrijednosti manjom 4,5 bilo je u 14,5 % (odnosno čak 10 uzorka) što spada u kategoriju izrazito kisele oborine. Skoro isti postotak oborine, odnosno 11 uzorka, bilo je s vrijednošću od 5,6 do 6,0. Oborine s pH većim od 6,5 uopće nije bilo u 2014. godini. Dakle, tijekom 2014. godine 72,5 % analizirane oborine je bilo kiselo (pH < 5,6), od čega čak 14,5 % izrazito kiselo (pH < 4,5). Srednja godišnja pH vrijednost oborine bila je 5,1. 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 H⁺ iona.



Slika 5. Razdioba čestina (učestalost pojave) pH vrijednosti uzorka oborine tijekom 2014. 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).

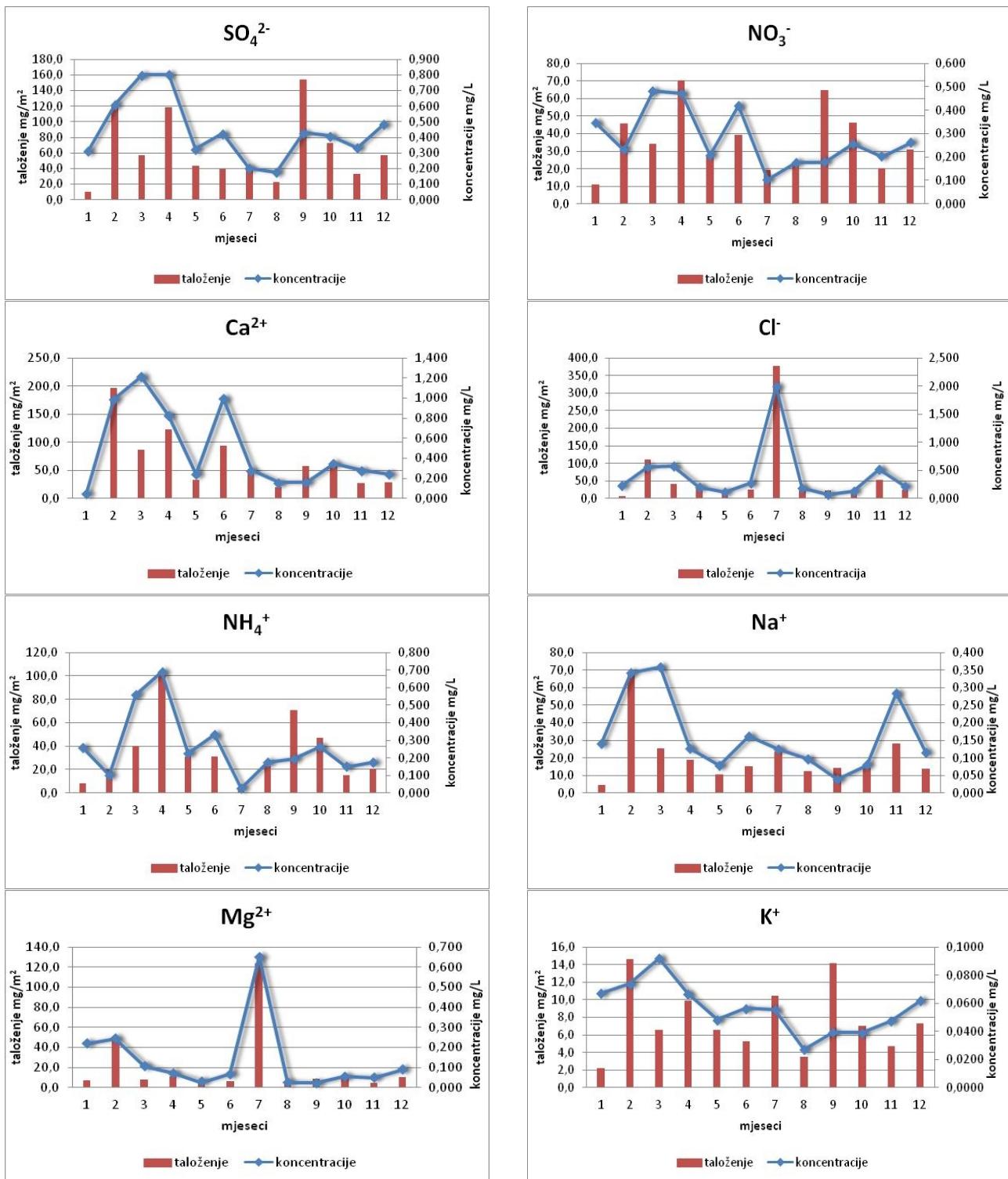
pH vrijednost pojedinačnih uzorka u 71 % slučajeva bila manja od 5,6, a volumno otežana srednja godišnja pH vrijednost iznosila je 5,1. Zaključno, rezultati analize pH vrijednosti oborine na području vojnog vježbališta, ukazuju na blagu kiselost oborine. No, tla na području Hrvatske imaju dobra puferska 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 2014. godinu na postaji vojnog vježbališta.

Vrijednosti godišnjih volumno otežanih koncentracija glavnih iona u oborini za 2014. godinu na vojnem vježbalištu (slika 6), imale su sljedeći redoslijed: $\text{Ca}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$. Koncentracije sulfata i klorida u oborini bile su izraženije od koncentracije nitrata, dok su dominantni kationi bili kalcij i amonij pri čemu je srednja koncentracija kalcija bila skoro dvostruko veća od srednje koncentracije amonija.

Na slici 7 prikazan je godišnji hod srednjih mjesечnih vrijednosti koncentracija i taloženja. Značajnije koncentracije pojedinih iona primjećene su tijekom ožujka, no taloženje tih iona nije značajno jer je količina oborine taj mjesec bila niska (71,1 mm). U rujnu, mjesecu s najviše oborine (361,5 mm), zabilježeno je značajnije taloženje pojedinih iona ponajprije SO₄²⁻, NO₃⁻, K⁺ i NH₄⁺. 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. 60% prikupljenih uzoraka su kompozitni uzorci pa je vrlo vjerojatno da je stajanjem uzoraka u uzorkivaču izmijenjena kemija uzorka.



Slika 7. Godišnji hod srednjih mješevnih volumno otežanih koncentracija glavnih iona u oborini i ukupnog mješevnog taloženja tijekom 2014. 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 2014. godinu.

	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
Cl^-	1	-0,212	-0,343	-0,354	0,230	0,208	0,056	0,928
SO_4^{2-}		1	0,755	0,766	0,489	0,730	0,777	-0,238
NO_3^-			1	0,896	0,329	0,645	0,681	-0,330
NH_4^+				1	0,137	0,459	0,564	-0,394
Na^+					1	0,698	0,671	0,113
K^+						1	0,686	0,250
Ca^{2+}							1	-0,037
Mg^{2+}								1

Najjača korelacijska veza je između iona magnezija i klora. Naša je procjena da se ovdje radi i o prirodnom i o antropogenom izvoru.

Značajna korelacija je još između iona sulfata i amonija, kalija i kalcija te nitrata i amonija, kalcija i sulfata, nitrata i sulfata. Amonijev 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.

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

Amonijev 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 korelacija 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 768 mg/m^2 prekoračilo je granicu štetnog utjecaja ($200\text{--}500 \text{ mg/m}^2$; Acid Magazine, No. 1;1987). Taloženje dušika iz nitrata i amonija od 847 mg/m^2 znatno je ispod granica štetnog utjecaja na okoliš ($1000\text{--}2000 \text{ mg/m}^2$).

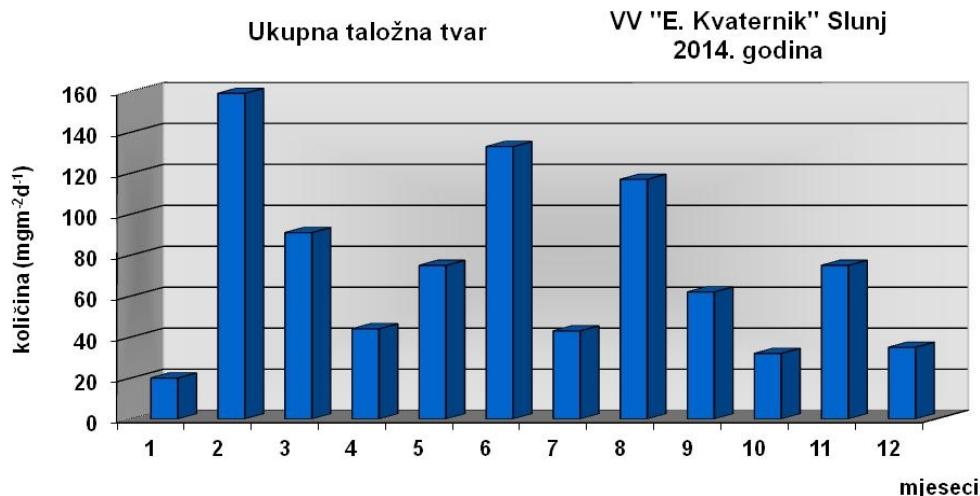
3.2. Ukupna taložna tvar

U tablici 3. prikazani su sumarni podaci količine ukupne taložne tvari (UTT), te olova (Pb) i kadmija (Cd) u UTT izmjereni tijekom 2014. godine na mjernoj postaji vojnog vježbališta. Analizirano je svih 12 mjesecnih uzoraka za 2014. godinu.

Tablica 3. Količina ukupne taložne tvari (UTT), te olova (Pb) i kadmija (Cd) u ukupnoj taložnoj tvari tijekom 2014. godine. (N – broj mjesecnih uzoraka, C_{sred} – srednja vrijednost za promatrano razdoblje, C_M – najveća vrijednost u promatranom razdoblju).

	N	C_{sred}	C_M
UTT ($\text{mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$)	12	73,83	159
Pb u UTT ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$)	12	3,86	13,03
Cd u UTT ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$)	12	0,14	0,23

Kako bi se bolje video godišnji hod količine ukupne taložne tvari (UTT), te olova (Pb) i kadmija (Cd) grafički su prikazane i mjesecne vrijednosti ukupne taložne tvari po metru kvadratnom na dan (slika 8); te mjesecne količine olova (slika 9) i kadmija (slika 10 u ukupnoj taložnoj tvari tijekom 2014. godine).

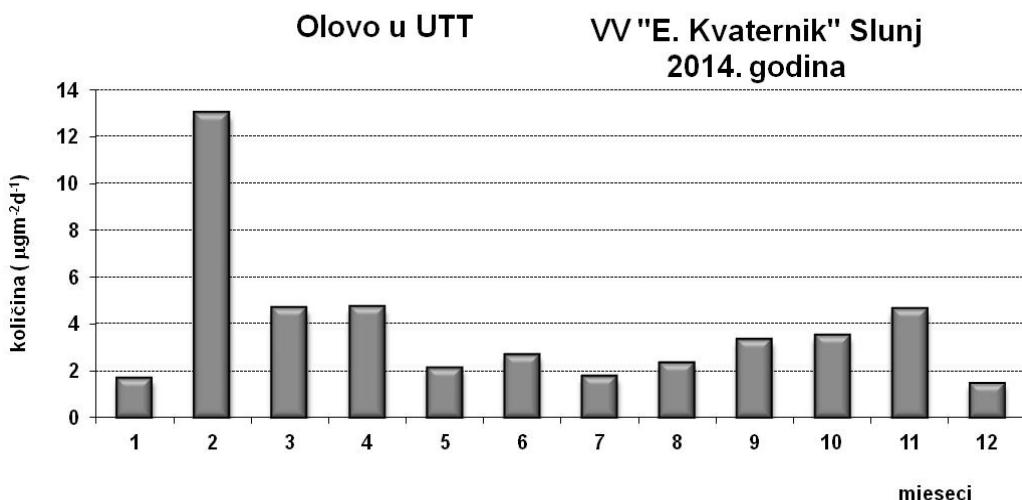


Slika 8. Mjesečne količine ukupne taložne tvari na mjernoj postaji vojnog vježbališta tijekom 2014. godine.

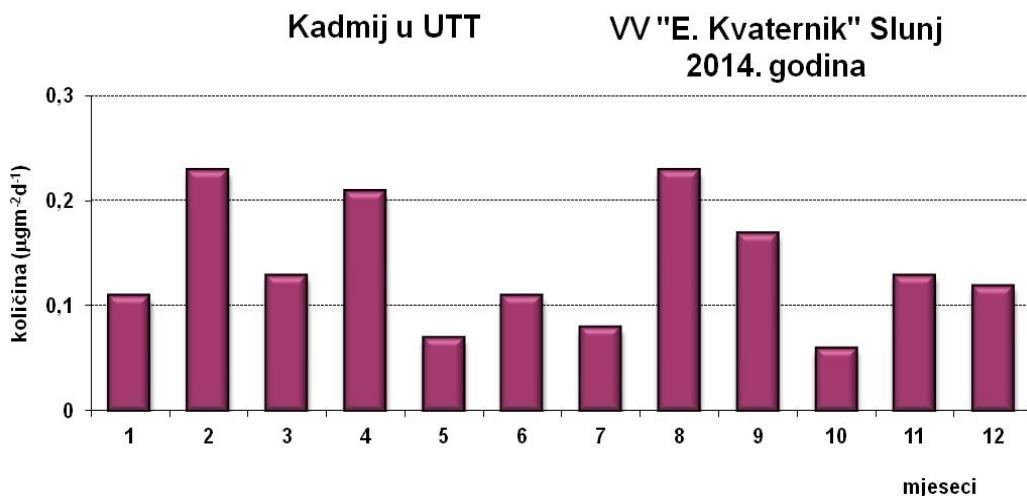
Najveća količina UTT bila je u veljači i iznosila je $159 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, no i maksimalna količina UTT bila je manja od zakonom dozvoljene srednje godišnje vrijednosti.

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 također u veljači ($13,03 \mu\text{g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$).



Slika 9. Mjesečne količine olova u ukupnoj taložnoj tvari na mjernoj postaji vojnog vježbališta tijekom 2014. godine.



Slika 10. Srednje mjesečne količine kadmija u ukupnoj taložnoj tvari na mjernoj postaji vojnog vježbališta tijekom 2014. godine.

Najviša koncentracija kadmija zabilježena u veljači ($0,23 \mu\text{g m}^{-2}\text{d}^{-1}$), isto kao i olova.

Iz rezultata se vidi da je tijekom veljače 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.–2014. godina

Analizirajući rezultate monitoringa posljednjih šest 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%. Što se tiče 2014. godine od 210 dana s oborinom prikupljeno je 70 uzoraka odnosno 33,3%, od čega 60% kompozitnih uzoraka, a 40% dnevnih. Zbog dugog stajanja, bilo u samom uzorkivaču, bilo na postaji, kvaliteta uzoraka tijekom 2013. i 2014. godine je upitna.

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 - 2014.

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. – 2013. godine) vidljivo je da su koncentracije glavnih iona vrlo ujednačene. Količina ukupne taložne tvari bila je isto tako ujednačena, dok su koncentracije olova i kadmija bile nešto više nego prethodne dvije godine. Također treba naglasiti i da je 2014. godina ujedno i prva godina u kojoj je prikupljeno i analizirano svih 12 mjesечni uzorak.

4. Zaključak

Monitoring na vojnom vježbalištu uspostavljen na zahtjev MORH-a te 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 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 2014. 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 5,14.

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, zajednički utjecaj antropogenih i prirodnih izvora onečišćenja.

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

5. Literatura

Acid Magazine, No. 1;1987

Bordeleau, G., R. Martel, G. Ampeman i S. Thiboutot, 2008: Environmental Impacts of Training Activites 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, NN 47/14, Zakon o zaštiti zraka.