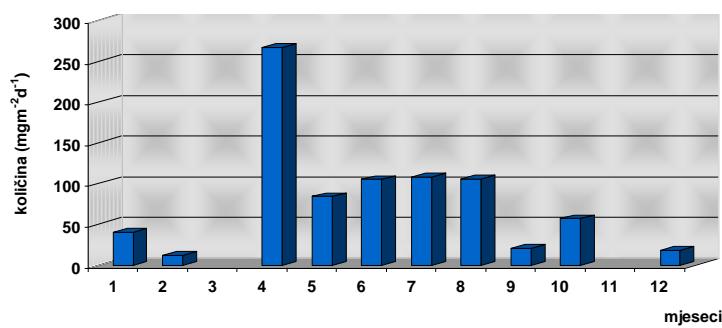
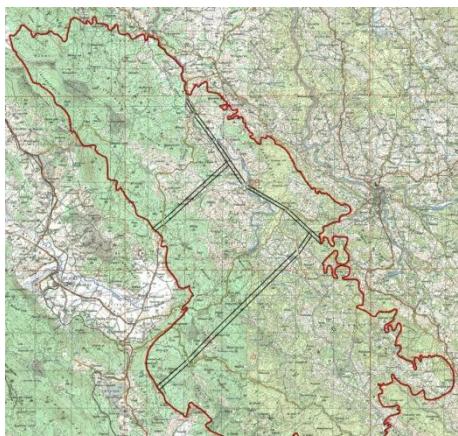


# ANALIZA REZULTATA PRAĆENJA KVALITETE ZRAKA NA VV "EUGEN KVATERNIK" U SLUNJU U 2017. GODINI



Zagreb, ožujak 2018.



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 2017. GODINI**

Referentni dokumenti: Ugovor br. UG-203-17-0233

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  
Martina Šilović Hujić, IMI  
Ana Mihaljević, IMI  
Ana Filipec, viši tehn. stat., IMI

Pregledala: Jadranka Škevin Sović, dipl.ing.kem.  
dr. sc. Cleo Kosanović, dipl. ing. kem.

Ravnateljica  
Državnog hidrometeorološkog zavoda

dr. sc. Branka Ivančan-Picek



DRŽAVNI HIDROMETEOROLOŠKI ZAVOD  
Sektor za kvalitetu zraka  
Služba kemijski laboratorij

---

## Sadržaj

<b>1. Uvod</b>	<b>1</b>
<b>2. Podaci i metode</b>	<b>2</b>
<b>2.1. Oborina</b>	<b>2</b>
<b>2.2. Ukupna taložna tvar</b>	<b>5</b>
<b>3. Rezultati</b>	<b>7</b>
<b>3.1. Oborina</b>	<b>7</b>
<b>3.2. Ukupna taložna tvar</b>	<b>11</b>
<b>3.3. Usporedna analiza za razdoblje 2008.–2017.</b>	<b>13</b>
<b>4. Zaključci</b>	<b>15</b>
<b>5. Literatura</b>	<b>16</b>

## 1. Uvod

U ovom je izvještaju analiziran kemijski sastav uzorka oborine, mjesecne količine ukupne taložne tvari (UTT) i sadržaj olova i kadmija u UTT, sakupljenih tijekom 2017. godine na vojnom vježbalištu "Eugen Kvaternik" u Slunju.

Koncentracija glavnih iona u oborini ovisi o količini oborine i o količini onečišćenja u atmosferi. Onečišćenje može potjecati iz prirodnih i antropogenih (izazvanih ljudskim djelovanjem) izvora. Glavni prirodni izvori onečišćenja su mora i oceani, biljke, životinje, tlo, požari, vulkani... Antropogeni izvori onečišćenja su gotovo sve ljudske djelatnosti, pri čemu nekontrolirana i/ili prekomjerna emisija može dovesti do ozbiljnog narušavanja prirodne ravnoteže. Vojna vježbališta su, i na svom području i izvan njega, izvori onečišćujućih tvari, te mogu imati negativan utjecaj na prirodu i čovjeka.

Kemijskom analizom uzorka 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 amonijevih iona,  $\text{NH}_4^+$ , iona kalcija,  $\text{Ca}^{2+}$ , magnezija,  $\text{Mg}^{2+}$ , natrija,  $\text{Na}^+$  i kalija,  $\text{K}^+$ ), kao i pH (mjera kiselosti oborine) i električna vodljivost.

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 jedinici površine kroz određeno vremensko razdoblje. Obzirom na negativan utjecaj na ljudsko zdravlje, kvalitetu življenja i okoliš u cjelini, određuje se i udio metala u UTT; u ovom slučaju određuje se udio olova i kadmija. Oovo (Pb) je 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 2017. 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 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 grijaća. 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 su procesom mokrog taloženja došle do tla.

Na postaji unutar vojnog vježbališta trebali bi se sakupljati kompozitni uzorci oborine (tjedni). Ovaj princip uzorkovanja postao je praksa u većini laboratorijskih postaja za praćenje kvalitete oborine. Dnevna količina oborine mjerena je ombrografom smještenim uz automatski sakupljač oborine (Slika 3.). Uzorci oborine dostavljani su u kemijski laboratorij DHMZ-a.

Kemijskom analizom određeni su: 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 određeni su uređajem pH-metrom/konduktometrom MultiSeven, Mettler

Toledo. Na ionskim kromatografima (Thermo Scientific ICS-1100 i ICS-2100) određene su koncentracije glavnih iona u skladu s EMEP protokolom (EMEP, 2001) i hrvatskim normama:

- 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 / AC:2012)
- 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 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). Koncentracija nitrata i sulfata može biti povećana i zbog aktivnosti na vojnom vježbalištu budući da većina streljiva sadrži razne spojeve dušika i sumpora. Izvori **sulfata** mogu biti i prirodnog podrijetla. Povećane koncentracije uglavnom su utjecaj mora, nešto rjeđe vulkanskih erupcija i raznih 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. Dodatno, amonijev nitrat je oksidacijsko sredstvo koje se koristi za katalizu eksplozije. Ioni **natrija i klorja** pokazuju utjecaj mora (morski aerosol), ali i kontaminaciju 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 kao oksidans; sličan slučaj je i s **magnezijem**, ali u manjim količinama. Kalija i magnezija u uzorku oborine također može biti i od organskih tvari koje su u uzorku prisutne kao onečišćenje, no to je ovom metodom sakupljanja svedeno na najmanju moguću mjeru. **Kalcij** je najčešće pokazuje prisutnost prašine sa površine tla. **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 dakle ona je neutralna, a pH vrijednost "čiste" oborine kreće se oko 5,6 (što je, u stvari, slabo kiselo). Ovaj efekt nastaje uglavnom zbog otapanja  $\text{CO}_2$  u vodenoj pari u atmosferi dajući slabu, karbonatnu kiselinu. Stoga oborinu s pH manjim od 5,6 proglašavamo kiselom. pH vrijednost je to manja, odnosno kiselost to veća, što ima više  $\text{H}^+$  iona u oborini. Oni, pak, osim otapanjem  $\text{CO}_2$ , 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 aniona (sulfata, nitrata i klorida), ali i kationa

( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), 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. Na mokro taloženje utječu udaljeni i lokalni izvori. Kod utjecaja udaljenih izvora, oborina sadrži onečišćenje koje je sakupljeno tijekom cijelog puta zračne mase, od nastanka oborine do padanja. Kod drugog tipa utjecaja, lokalnih izvora, do izražaja dolazi mehaničko ispiranje 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 (Slika 3.). Sakupljač 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 2017. 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 određuju se prema Uredbi o razinama onečišćujućih tvari u zraku (NN 117/12, 84/17), Zakonu o zaštiti zraka (NN 130/11, 47/14, 61/17), Pravilniku o praćenju kvalitete zraka (NN 79/17).

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 (Uredba o razinama onečišćujućih tvari u zraku NN 117/12, 84/17). 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 (Zakon o zaštiti zraka NN 130/11, 47/14, 61/17):

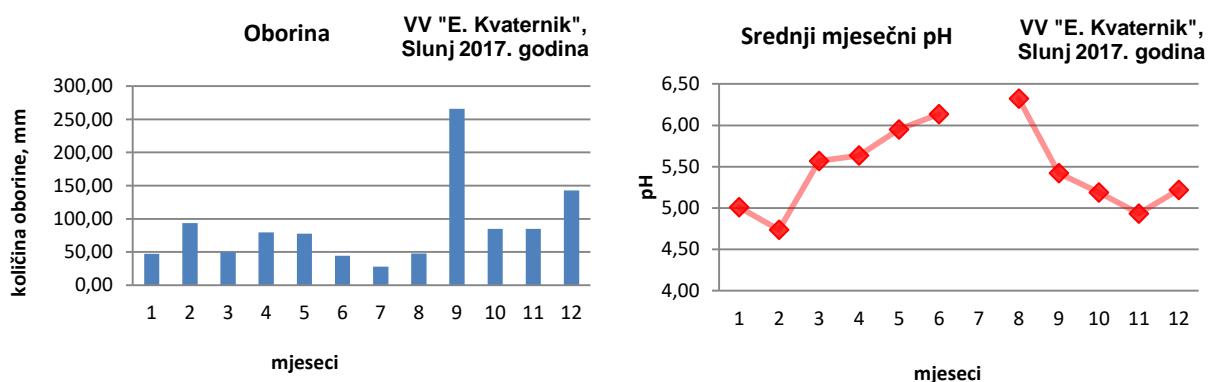
- **prva kategorija kvalitete zraka** – čist ili neznatno onečišćen zrak: nisu prekoračene granične vrijednosti (GV), ciljne vrijednosti i dugoročni ciljevi za prizemni ozon,
- **druga kategorija kvalitete zraka** – onečišćen zrak: prekoračene su granične vrijednosti (GV), ciljne vrijednosti i dugoročni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

### 3. Rezultati

#### 3.1. Oborina

Za sakupljanje uzorka oborine zaduženo je osoblje vojnog vježbališta. Tijekom 2017. godine, prikupljani su, uglavnom kompozitni uzorci te povremeno dnevni. No, treba naglasiti da frekvencija prikupljanja uzorka nije bila prema dogovoru, dakle tjedno prikupljanje uzorka, već je 55% ukupne oborine prikupljeno na neadekvatan način tj. uzorci su stajali i preko tri tjedna u uzorkivaču. Tijekom 2017. godine od ukupno 140 dana s oborinom prikupljeno je 41 uzorak, od toga su glavni ioni u oborini određeni u 40 uzorka. Kompozitni uzorci koji sadrže nekoliko oborinskih epizoda ne mogu se koristiti za kontinuirano praćenje ispiranja atmosfere oborinom, ali se iz tih podataka mogu donijeti određeni zaključci o kvaliteti zraka na vježbalištu.

Zbog načina opisanog sakupljanja uzorka oborine tijekom 2017. godine, težište u ovom izvještaju treba dati srednjim godišnjim vrijednostima (Slika 6.).



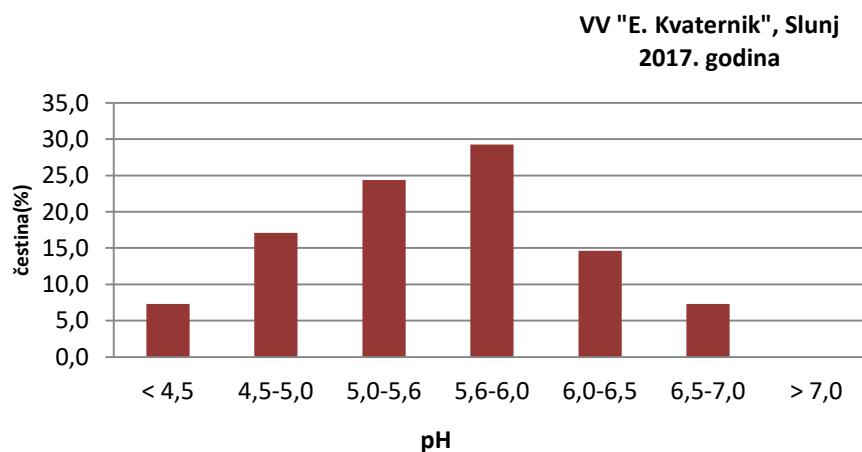
Slika 4. Godišnji hod ukupne mjesecne količine oborine (lijevo) i srednje mjesecne pH vrijednosti (desno) tijekom 2017. godine na postaji vojnog vježbališta.

Na slici 4. prikazan je godišnji hod ukupne mjesecne količine oborine i srednje mjesecne pH vrijednosti oborine za 2017. 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 2017. godine na postaji vojnog vježbališta iznosila je 1045,8 mm, što je manje od klimatološkog prosjeka. Najviše oborine bilo je u rujnu (265,8 mm), a najmanje u srpnju (28,1 mm) u kojem nije prikupljen niti jedan uzorak.

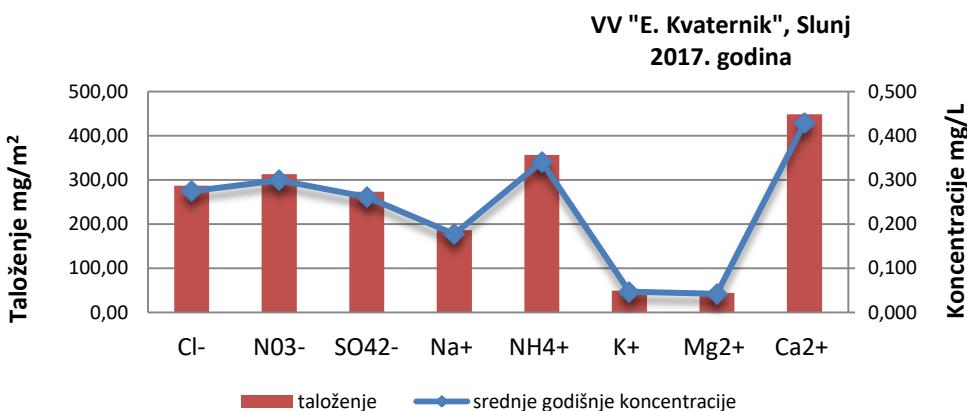
Kako je prethodno spomenuto, u uzorcima se određuje i pH vrijednost kao pokazatelj kiselosti oborine. U literaturi se mogu naći dva kriterija za ocjenu kiselosti oborine:  $pH < 5,6$  (npr. Jickells i dr., 1982.) i  $pH < 5,0$  (npr. Charlson i Rodhe, 1982.). U ovom izvještaju uzet je kriterij  $pH 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

Maksimalna srednja mjesecna vrijednost pH oborine zabilježena je u kolovozu i iznosila je 6,32, dok je najniža mjesecna pH vrijednost bila u veljači i iznosila je 4,74.

Razdioba čestina (učestalost pojave) pH vrijednosti uzorka oborine (Slika 5.) pokazuje da je pH vrijednost najčešće bila između 5,6 i 6,0 (29,3% slučajeva). Oborine s pH vrijednosti manjom od 4,5, što spada u kategoriju izrazito kisele oborine, bilo je u svega 7,3% slučajeva (odnosno 3 uzorka). Tijekom 2017. godine 48,8% analizirane oborine je bilo kiselo ( $\text{pH} < 5,6$ ), od čega je 24,4% bilo u području gdje je pH od 5,0 do 5,6 dakle, neznatno kiselo (ovisno o prethodno spomenutim kriterijima). Srednja godišnja pH vrijednost oborine bila je 5,24. Za izračun srednje godišnje pH vrijednosti uzeta je srednja godišnja volumno otežana koncentracija  $\text{H}^+$  iona. Može se zaključiti da rezultati analize pH vrijednosti oborine na području vojnog vježbališta ukazuju na neznatnu kiselost oborine (gleđajući srednju godišnju vrijednost). No, treba naglasiti da tla na području Hrvatske imaju dobra puferska svojstva, pa im blago kisela oborina ne šteti u velikoj mjeri.



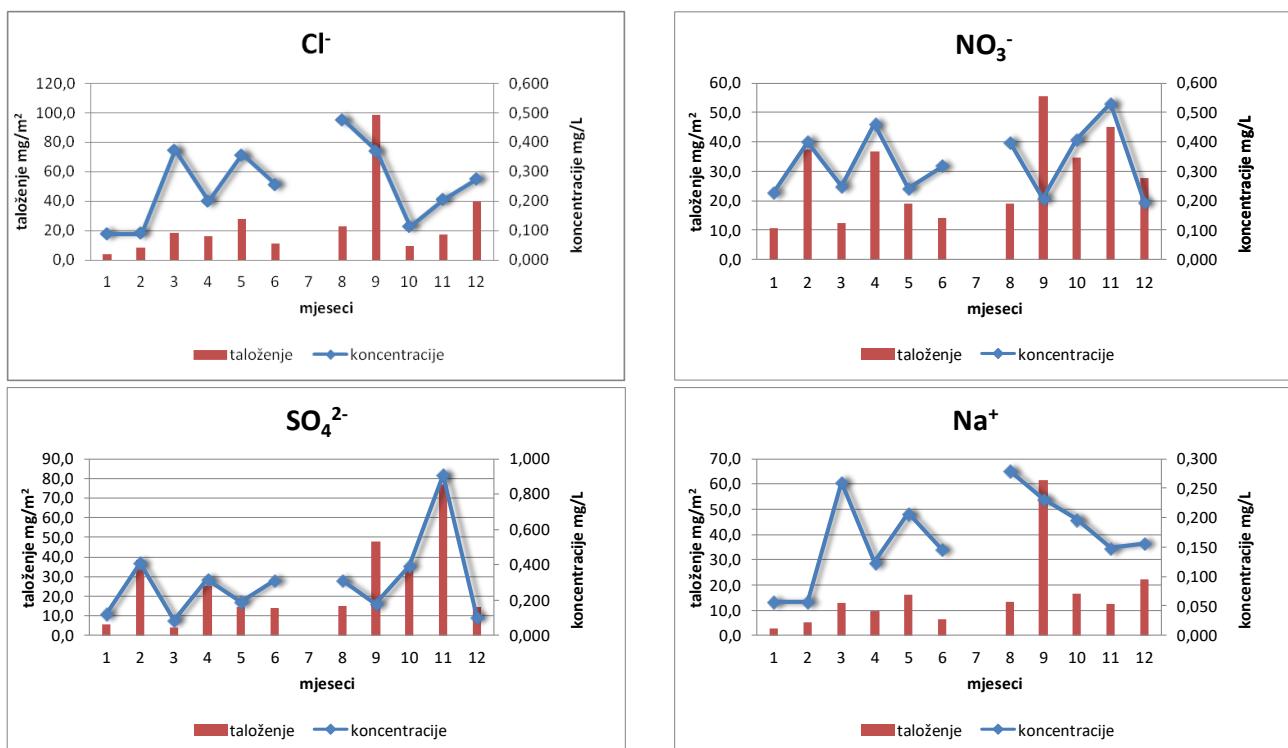
Slika 5. Razdioba čestina pH vrijednosti uzorka oborine tijekom 2017. na vojnom vježbalištu.

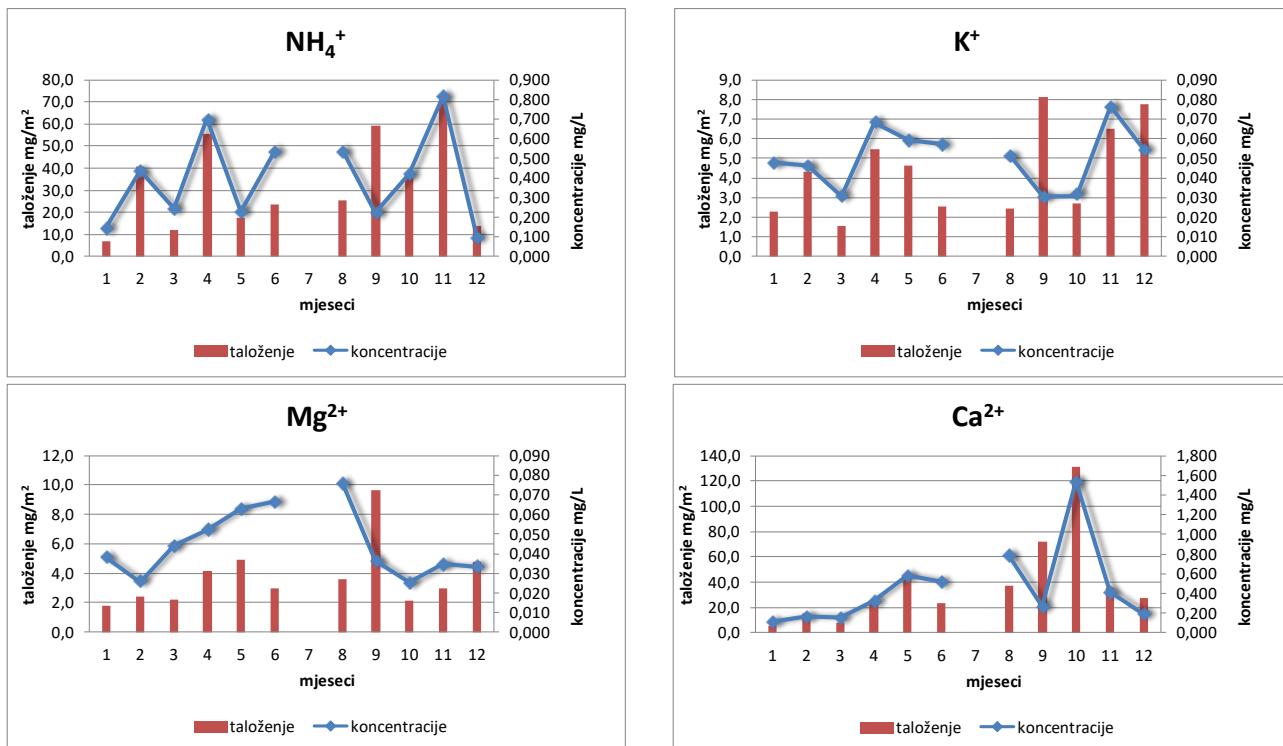


Slika 6. Godišnje volumno otežane srednje koncentracije i ukupno godišnje taloženje glavnih iona u oborini za 2017. godinu na postaji vojnog vježbališta.

Vrijednosti godišnjih volumno otežanih koncentracija glavnih iona u oborini za 2017. godinu na vojnom vježbalištu (Slika 6.), imale su sljedeći redoslijed:  $\text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ .

Na slici 7. prikazan je godišnji hod srednjih mjesecnih vrijednosti koncentracija i taloženja. Značajnije koncentracije i taloženje kiselih komponenti ( $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{NO}_3^-$ ) primjećene su tijekom studenog. Koncentracije i taloženje za srpanj i kolovoz nije moguće kvalitetno procjeniti, jer u srpnju nije bilo ni jednog uzorka, a u kolovozu su bila svega dva od kojih jedan sadrži cijelokupnu oborinu iz srpnja (uzorak od 01.07.-21.08.2017.). U rujnu je taloženje većine komponenti bilo izražajnije s obzirom na količinu oborine. Iz grafičkih prikaza je vidljivo da komponente nemaju ustaljenu tendenciju rasta, što se može objasniti njihovim podrijetlom. Ujedno, valja naglasiti da je sam broj uzoraka nedostatan za ozbiljniju statističku obradu. Uzorci nisu prikupljeni pravovremeno, odnosno po dogovoru (svakih tjedan dana), već su neki od njih u uzorkivaču stajali po dvadesetak dana i duže pa postoji velika vjerojatnost da je stajanjem uzorka u uzorkivaču izmijenjen njihov kemijski sastav.





Slika 7. Godišnji hod srednjih mješevnih volumno otežanih koncentracija glavnih iona u oborini i ukupnog mješevnog taloženja tijekom 2017. 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 srednjih mješevnih koncentracija dobivenih analizom svakog pojedinačnog dostavljenog uzorka, no valja naglasiti da ovaj tip analize zahtjeva znatno veći broj podataka, stoga je interpretacija manje pouzdana.

Tablica 2. Tablica korelacije između dnevnih koncentracija glavnih iona u oborini na postaji vojnog vježbališta za 2017. godinu.

	Cl <sup>-</sup>	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>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
Cl <sup>-</sup>	1	0,152958	-0,03398	<b>0,901165</b>	0,14674	0,307609	<b>0,760953</b>	0,141402
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		1	<b>0,841975</b>	0,278823	<b>0,929598</b>	<b>0,73663</b>	0,402415	0,461364
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			1	0,071163	<b>0,853872</b>	0,625418	0,108792	0,331432
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>				1	0,204769	0,204452	0,627348	0,466056
Na <sup>+</sup>					1	0,605526	0,423747	0,350524
K <sup>+</sup>						1	0,616422	0,110011
Mg <sup>2+</sup>							1	0,25028
Ca <sup>2+</sup>								1

Najjača koreacijska veza je između iona natrija i sulfata. Pretpostavka je da se ovdje radi uglavnom o antropogeno podrijetlu, premda prirodni izvori nisu isključeni. Natrijev sulfat je spoj koji je jako zastavljen u morskom aerosolu, međutim zbog visoke korelacije iona natrija i nitrata, navedeni spojevi natrijev sulfat i natrijev nitrat također ukazuju na veliku vjerojatnost antropogenog podrijetla. 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), ali opće je poznato da su oba sastavni dio eksplozivnih naprava / streljiva. Ovo je potvrđeno i visokom korelacijom iona kalija i sulfata, odnosno spoja kalijev sulfata koji je također sastavni dio spomenutih naprava.

Visoku korelaciju imaju još i ioni klora i amonija, a amonijev klorid je spoj koji je najčešće antropogenog podrijetla, značajno je zastavljen u pirotehničkim napravama pa može upućivati na aktivnosti vojnog vježbališta.

Značajna korelacija vidi se još između iona magnezij i klorida. Magnezijev klorid uglavnom su antropogenog podrijetla. 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  $273 \text{ mg/m}^2$  nije prekoračilo granicu štetnog utjecaja ( $200\text{--}500 \text{ mg/m}^2$ ; Acid Magazine, No. 1;1987). Taloženje dušika iz nitrata i amonija od  $670 \text{ mg/m}^2$  znatno je ispod granica štetnog utjecaja na okoliš ( $1000\text{--}2000 \text{ mg/m}^2$ ).

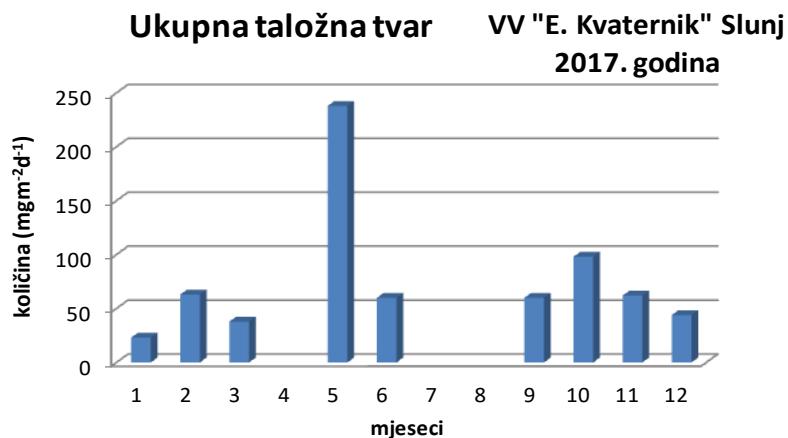
### 3.2. Ukupna taložna tvar

U tablici 3. prikazani su sumarni podaci količine ukupne taložne tvari (UTT), te olova (Pb) i kadmija (Cd) u UTT izmjereni tijekom 2017. godine na mjerenoj postaji vojnog vježbališta. Analizirano je 9 mjesечnih uzoraka za 2017. godinu. Uzorak za travanj nije dostavljen, dok uzorak za srpanj nije reprezentativan jer je uzorkovanje trajalo od 03.07.-22.08.2017. Uzorak za kolovoz (22.08-30.08.2017.) također nije dostavljen.

Tablica 3. Količina ukupne taložne tvari (UTT), te olova (Pb) i kadmija (Cd) u ukupnoj taložnoj tvari tijekom 2017. godine. (N – broj mjesечnih uzoraka,  $C_{\text{sred}}$  – srednja vrijednost za promatrano razdoblje,  $C_M$  – najveća vrijednost u promatranom razdoblju).

	N	$C_{\text{sred}}$	$C_M$
UTT ( $\text{mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ )	9	76,22	238
Pb u UTT ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ )	9	2,84	5,79
Cd u UTT ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ )	9	0,10	0,21

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 2017. godine.

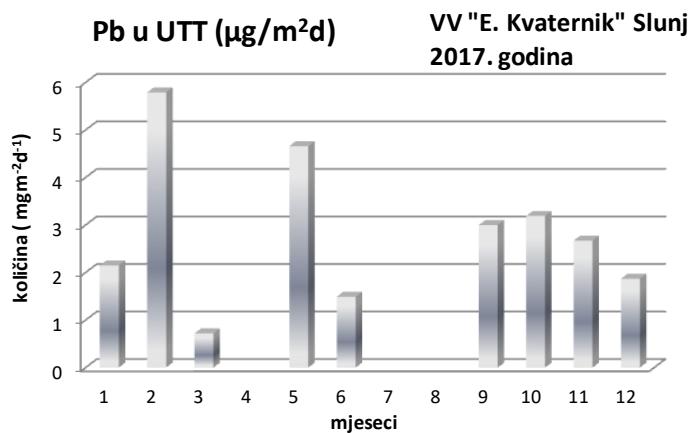


Slika 8. Mjesecne količine ukupne taložne tvari na mjernoj postaji vojnog vježbališta tijekom 2017. godine.

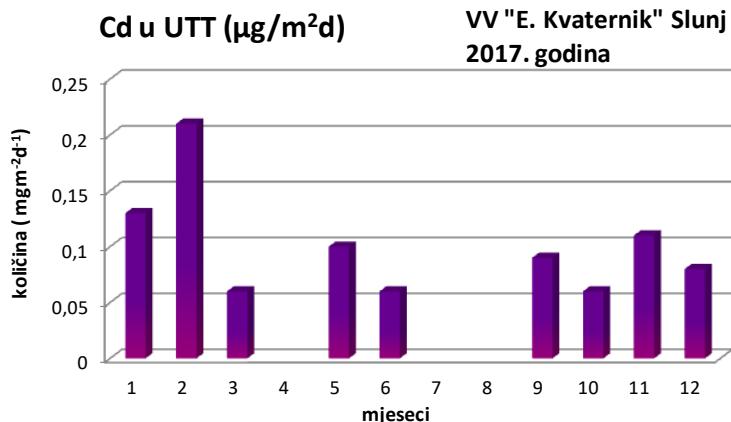
Najveća količina UTT bila je u svibnju i iznosila je  $283 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . Maksimalna količina UTT bila je manja od zakonom dozvoljene srednje godišnje vrijednosti.

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

Na slici 9. prikazana je količina olova (Pb) u mjesecnim uzorcima ukupne taložne tvari. Najviše olova bilo je veljači ( $5,79 \mu\text{g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ).



Slika 9. Mjesecne količine olova u ukupnoj taložnoj tvari na mjernoj postaji vojnog vježbališta tijekom 2017. godine.



Slika 10. Srednje mjesecne količine kadmija u ukupnoj taložnoj tvari na mjernoj postaji vojnog vježbališta tijekom 2017. godine.

Najviša koncentracija kadmija također je zabilježena u veljači ( $0,21 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ).

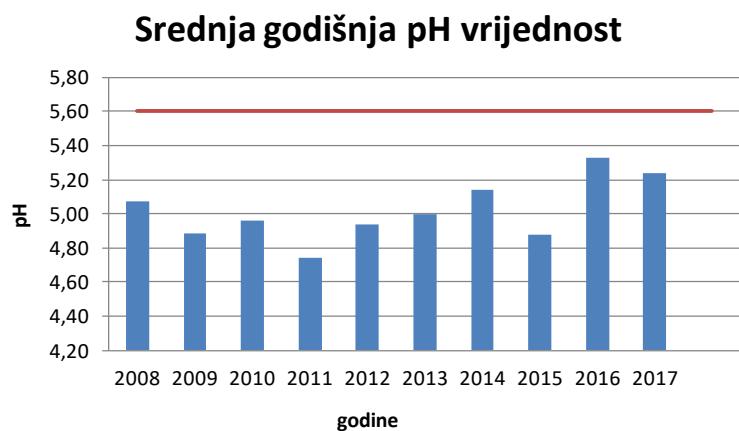
Iz rezultata se vidi da je tijekom svibnja vjerojatno došlo do pojačane ljudske aktivnosti, obzirom na UTT. Obzirom da je u 2017. godini prikupljeno samo 9 valjanih uzorka ukupne taložne tvari, što čini obuhvat podataka 75%, a minimalni obuhvat propisan Pravilnikom o praćenju kvalitete zraka (NN 97/17) iznosi 90%, nije moguće prvesti kategorizaciju kvalitete zraka oko mjerne postaje.

### 3.3. Usporedna analiza za razdoblje 2008. – 2017. godina

Analizirajući rezultate monitoringa posljednjih devet godina (postaja je puštena u rad u rujnu 2007., pa je 2008. prva godina u cjelini), došlo se 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. U 2015. godini od 153 dana s oborinom prikupljeno je 57 uzoraka, od kojih je 72% bilo kompozitno. Za 2016. godinu prikupljeno je 78 uzoraka od kojih je 40 bilo kompozitno. U 2017. godini prikupljeno je 41 uzoraka od kojih je 30 uzoraka bilo kompozitno. Kompozitni uzorci mogu dati reprezentativnu sliku o kvaliteti zraka ukoliko je frekvencija uzorkovanja konstantna, što u 2017. godini nije bi slučaj.

Predlaže se, uz već dogovoren način uzorkovanja, da se u svakom slučaju, nevezano na oborinsku epizodu, uzorak obavezno skine iz uzorkivača prvog dana u mjesecu, te da se osigura tjedni režim uzorkovanja. Ujedno, potrebno je naglasiti da uzorci koji dugo stoje u uzorkivaču nisu reprezentativni i ne mogu se kao takvi koristiti za statističku obradu. U 2017. godini ovakvih uzoraka bilo je 8, što je, obzirom na oborinu koju sadrže ti uzorci, 55 % ukupne oborine. Koncentracije tih uzoraka nisu reprezentativne stoga je sva statistička obrada upitne kvalitete. Tjednim režimom uzorkovanja, skidanjem uzorka prvoga dana u mjesecu dobiti će se uzorci koji će uistinu biti reprezentativni za pojedini mjesec, bilo za oborinu ili za ukupnu taložnu tvar. Ukupna taložna tvar daje informacije o lokalnim onečišćenjima zraka, a nepravilno sakupljanje može dovesti do pogrešnih zaključaka o onečišćenju zraka ili ne dati nikakvu informaciju. U 2017. godini upravo zbog lošeg prikupljanja uzoraka nije dana kategorizacija zraka na vojnom vježbalištu.

Proteklih godina, pH vrijednost oborine na vojnom vježbalištu ukazuje na blagu kiselost, odnosno 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 - 2017.

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. Pretpostavlja se da bi oborina bila i nešto kiselija kada bi se poštovao dogovoren režim prikupljanja uzoraka.

U usporedbi s proteklim godinama (razdoblje 2008. – 2017. godine) vidljivo je da su koncentracije glavnih iona, kao i ukupne taložne tvari, te kadmija i olova ujednačene.

#### 4. Zaključak

Monitoring na vojnom vježbalištu uspostavljen je na zahtjev MORH-a te su instrumenti i podaci vlasništvo MORH-a. Državni hidrometeorološki zavod (DHMZ) je predložio program mjerena, način odvijanja mjerena, 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 2017. godine s postaje vojnog vježbališta "Eugen Kvaternik" u Slunju bili su kiseli što se vidi i po srednjoj godišnjoj pH vrijednosti koja je iznosila 5,24.

Koncentracije glavnih iona bile su bez prevelikih odstupanja od prosjeka u odnosu na ostale okolne postaje iz mreže Državnog hidrometeorološkog zavoda (izuzev koncentracije magnezija, koja je značajno viša nego na ostalim postajama). Iskustveno se može reći da postoji zajednički utjecaj antropogenih i prirodnih izvora onečišćenja, jer ovakav neadekvatan način uzorkovanja nije pogodan za statističku obradu. Uzorci kao takvi nisu reprezentativni pa nije moguće donjeti zaključak o podrijetlu onečišćenja.

Srednje godišnje vrijednosti ukupne taložne tvari i koncentracije olova i kadmija bile su ispod graničnih vrijednosti. No, zbog premalog obuhvata podataka nije moguće dati kategorizaciju zraka.

## 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, 2001: 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 117/12, 84/17, Uredba o razinama onečišćujućih tvari u zraku.

NN 79/17, Pravilnik o praćenju kvalitete zraka.

NN 57/13, Pravilnik o uzajamnoj razmjeni informacija i izvješćivanju o kvaliteti zraka.

NN 130/11, 47/14, 61/17, Zakon o zaštiti zraka.