

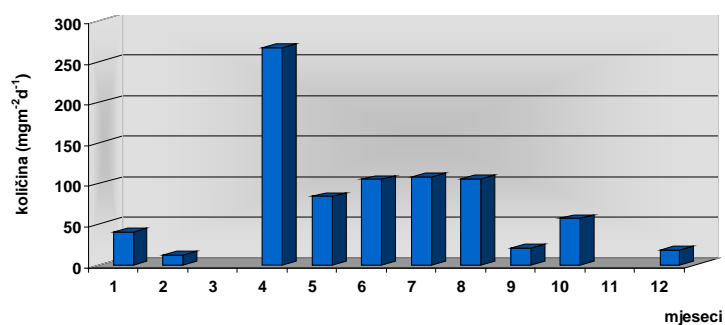
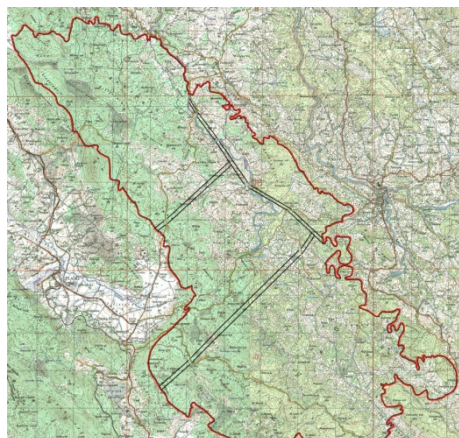


DRŽAVNI HIDROMETEOROLOŠKI ZAVOD
SEKTOR ZA KVALITETU ZRAKA
Služba kemijski laboratorij

ANALIZA REZULTATA PRAĆENJA KVALITETE ZRAKA

NA VV "EUGEN KVATERNIK" U SLUNJU

U 2016. GODINI



Zagreb, ožujak 2017.



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 2016. GODINI**

Referentni dokumenti: Ugovor br. UG-203-16-0283

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

Suradnici: Vesna Lobarčec, kem. tehn., DHMZ
dr. sc. Gordana Pehnac, dipl. ing. kem., IMI
dr. sc. Silva Žužul, dipl. ing. kem., IMI
Jasmina Rinkovec, dipl. ing. kem., IMI
Ivica Balagović, 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. Nataša Strelec Mahović



DRŽAVNI HIDROMETEOROLOŠKI ZAVOD
Sektor za kvalitetu zraka
Služba kemijski laboratorij

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	12
3.3. Usporedna analiza za razdoblje 2008.–2016.	14
4. Zaključak	16
5. Literatura	17

1. Uvod

U ovom je izvještaju analiziran kemijski sastav uzoraka oborine, mjesečne količine ukupne taložne tvari (UTT) i sadržaj olova i kadmija u UTT, sakupljenih tijekom 2016. godine na vojnom vježbalištu "Eugen Kvaternik" u Slunju.

Koncentracija glavnih iona u oborini ovisi i 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. I vojna vježbališta su, i na svom području i izvan njega, izvori onečišćujućih tvari, te mogu imati negativan utjecaj na prirodu i čovjeka.

Kemijskom analizom uzoraka 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.

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. Olovo (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 2016. 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 su procesom mokrog taloženja došle do tla.

Na postaji unutar vojnog vježbališta skupljani su uglavnom kompozitni uzorci oborine (tjedni) što je postala praksa u većini laboratorija 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: 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 (Thermo Scientific - DIONEX ICS-1100 i ICS-2100) određene su koncentracije glavnih iona u skladu s EMEP protokolom (EMEP, 1996) 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 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 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, termoelektre, 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 budući da većina streljiva 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 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 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 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 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 H^+ iona u oborini. Oni, pak, osim otapanjem 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 (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , 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. 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 sakupljao 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 2016. 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 obređeni su prema Uredbi o razinama onečišćujućih tvari u zraku (NN 117/12), Zakonu o zaštiti zraka (NN 130/11, NN 47/14), Pravilniku o praćenju kvalitete zraka (NN 003/13).

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). 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, 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,

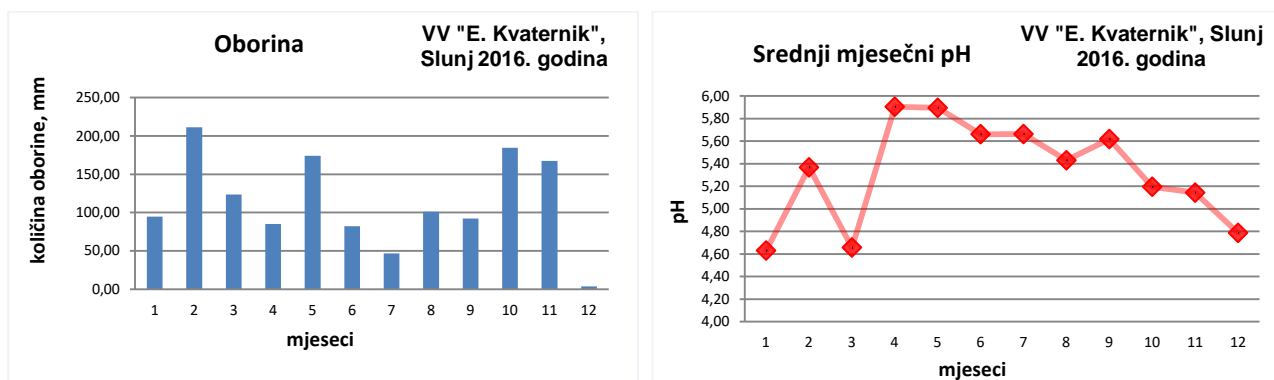
– **druga kategorija kvalitete zraka** – onečišćen zrak: prekoračene su granične vrijednosti (GV), ciljne vrijednosti i dugoročni ciljevi za prizemni ozon.

3. Rezultati

3.1. Oborina

Za sakupljanje uzoraka oborine zaduženo je osoblje vojnog vježbališta. Tijekom 2016. godine, prikupljeni su, prema dogovoru, kompozitni uzorci te povremeno dnevni. Tijekom 2016. godine od ukupno 186 dana s oborinom prikupljeno je 78 uzoraka, od toga su glavni ioni u oborini određeni u 76 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 određeni zaključci o kvaliteti zraka na vježbalištu.

Zbog načina opisanog sakupljanja uzoraka oborine tijekom 2016. godine, težište u ovom izvještaju treba dati srednjim godišnjim vrijednostima (Slika 6).



Slika 4. Godišnji hod ukupne mjesečne količine oborine (lijevo) i srednje mjesečne pH vrijednosti (desno) tijekom 2016. godine na postaji vojnog vježbališta.

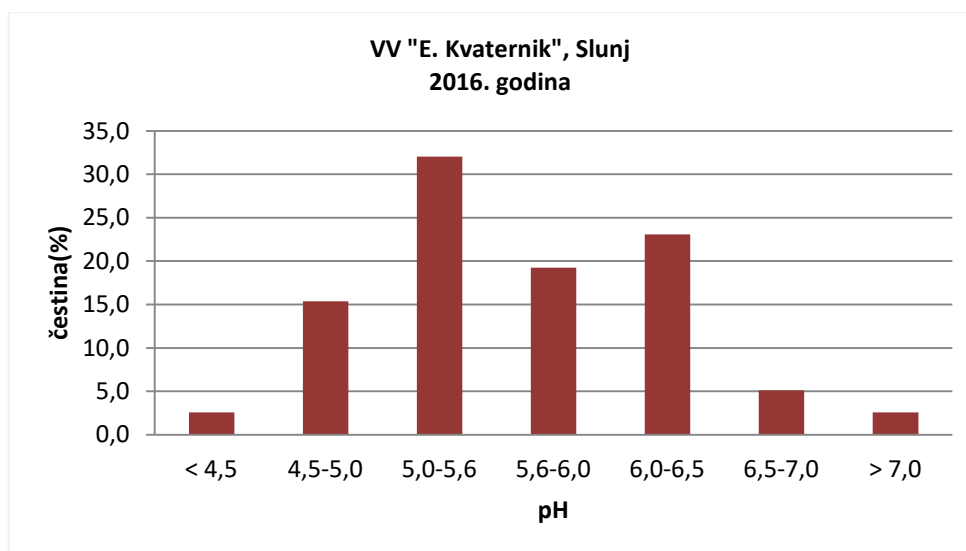
Na slici 4 prikazan je godišnji hod ukupne mjesečne količine oborine i srednje mjesečne pH vrijednosti oborine za 2016. godinu na postaji vojnog vježbališta. Srednja godišnja količina oborine područja na kojem se nalazi vojno vježbalište kreće se u rasponu od 1100 do 1200 mm (Gajić-Čapka i sur., 2008.). Ukupna godišnja količina oborine 2016. godine na postaji vojnog vježbališta iznosila je 1367,4 mm, što je više od klimatološkog prosjeka. Najviše oborine bilo je u veljači (211,0 mm), a najmanje u prosincu (3,7 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: 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.

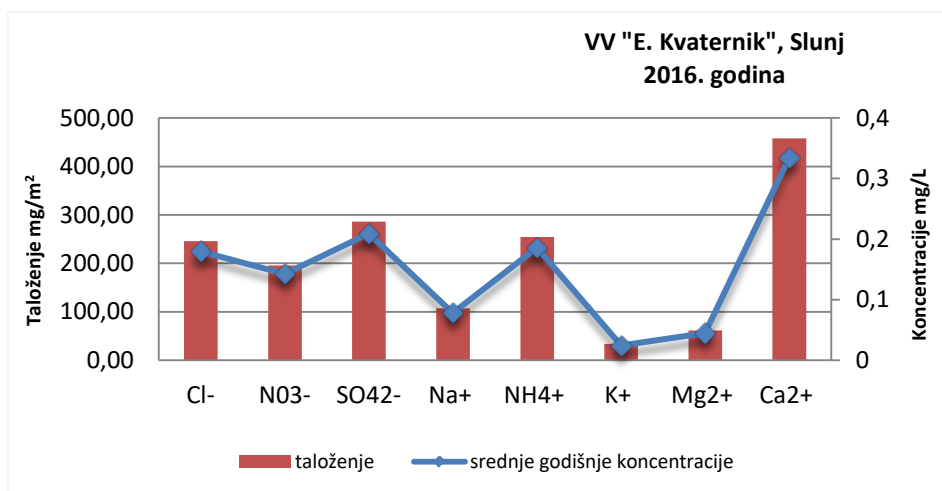
Maksimalna srednja mjesečna vrijednost pH oborine zabilježena je u travnju i svibnju i iznosila je 5,90.

Najniža mjesečna pH vrijednost bila je u siječnju i iznosila je 4,63. Ova pH vrijednost određena je na temelju 1 kompozitnog uzorka koji je prikupljen 21. siječnja, treba naglasiti da je to bio jedini uzorak za siječanj.

Razdioba čestina (učestalost pojave) pH vrijednosti uzoraka oborine (Slika 5) pokazuje da je pH vrijednost najčešće bila između 5,0 i 5,6 (32,1 % slučajeva). Oborine s pH vrijednosti manjom od 4,5, što spada u kategoriju izrazito kisele oborine, bilo je u svega 2,6 % slučajeva (odnosno 2 uzoraka). Tijekom 2016. godine 50 % analizirane oborine je bilo kiselo (pH < 5,6), od čega čak 32 % 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 5,3. Za izračun srednje godišnje pH vrijednosti uzete su srednje mjesečne volumno otežane koncentracije H⁺ iona. Može se zaključiti da rezultati analize pH vrijednosti oborine na području vojnog vježbališta ukazuju na neznatnu kiselost oborine (gledajući srednju godišnju vrijednost). No treba naglasiti da tla na području Hrvatske imaju dobra puferska svojstva, pa im blago kisela oborina ne šteti u tako velikoj mjeri.



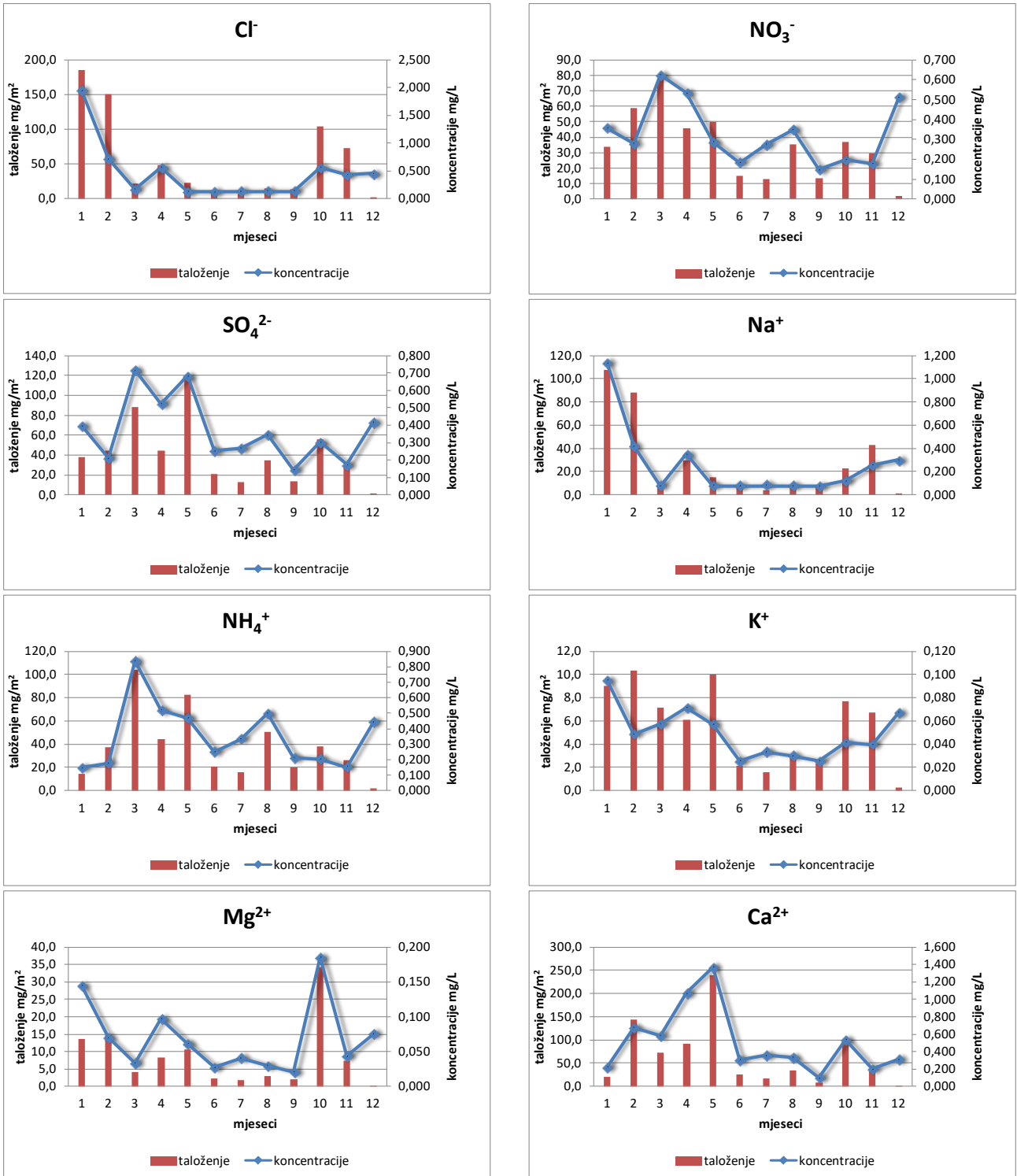
Slika 5. Razdioba čestina pH vrijednosti uzoraka oborine tijekom 2016. na vojnom vježbalištu.



Slika 6. Godišnje volumno otežane srednje koncentracije i ukupno godišnje taloženje glavnih iona u oborini za 2016. godinu na postaji vojnog vježbališta.

Vrijednosti godišnjih volumno otežanih koncentracija glavnih iona u oborini za 2016. godinu na vojnom vježbalištu (Slika 6), imale su sljedeći redoslijed: $Ca^{2+} > SO_4^{2-} > NH_4^+ > Cl^- > NO_3^- > Na^+ > Mg^{2+} > K^+$.

Na slici 7 prikazan je godišnji hod srednjih mjesečnih vrijednosti koncentracija i taloženja. Značajnije koncentracije i taloženje kiselih komponenti (SO_4^{2-} i NO_3^-) primijećene su tijekom ožujka. Povišene koncentracije i taloženje većine relevantnih komponenti zabilježeno je i u svibnju. Taloženje u prosincu izuzetno je nisko jer je za navedeni mjesec bila mala količina oborine. Obzirom na najveću količinu oborine za veljaču taloženje nije bilo posebno izraženo jer su i koncentracije većine komponenti bile niske. Iz grafičkih prikaza je vidljivo da komponente nemaju ustaljenu tendencije rasta, što se može objasniti njihovim podrijetlom. Ujedno valja naglasiti da je sam broj uzoraka nedostatan za ozbiljniju statističku obradu. 51% ukupno prikupljenih uzoraka su kompozitni uzorci pa postoji velika vjerojatnost da je stajanjem uzoraka u uzorkivaču izmijenjena njihova kemija.



Slika 7. Godišnji hod srednjih mjesečnih volumno otežanih koncentracija glavnih iona u oborini i ukupnog mjesečnog taloženja tijekom 2016. 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 mjesečnih 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 2016. godinu.

	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Cl ⁻	1	0,098989	-0,03511	0,978328	-0,41242	0,762951	0,668043	-0,14783
SO ₄ ²⁻		1	0,748005	0,15507	0,808477	0,604898	0,037967	0,309688
NO ₃ ⁻			1	-0,01386	0,814399	0,53579	0,080919	0,681968
NH ₄ ⁺				1	-0,36938	0,789476	0,526919	-0,14243
Na ⁺					1	0,147968	-0,30088	0,413206
K ⁺						1	0,552939	0,296452
Mg ²⁺							1	0,161702
Ca ²⁺								1

Najjača korelacijska veza je između iona amonijevog i kloridnog iona. Naša je procjena da se ovdje radi uglavnom o antropogenom podrijetlu, premda prirodni izvori nisu isključeni.

Amonijev klorid je spoj koji je najčešće antropogenog podrijetla, značajno je zastupljen u pirotehničkim napravama. Izuzetno visoka korelacija između iona natrija i sulfata, te natrija i nitrata, ukazuje na prisutnost navedenih spojeva, natrij sulfata odnosno natrij nitrata. 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.

Značajna korelacija vidi se još između iona amonija i kalija, kalija i klorida. Amonij i kalij uglavnom su antropogenog podrijetla, a u kombinaciji s kloridnim ionima mogu upućivati na aktivnosti vojnog vježbališta.

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 286 mg/m² nije prekoračilo granicu štetnog utjecaja (200–500 mg/m²; Acid Magazine, No. 1;1987).

Taloženje dušika iz nitrata i amonija od 450 mg/m^2 znatno je ispod granica štetnog utjecaja na okoliš ($1000\text{--}2000 \text{ mg/m}^2$).

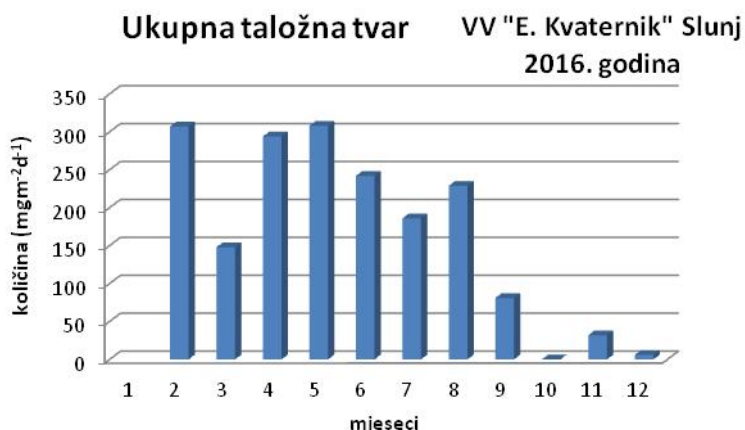
3.2. Ukupna taložna tvar

U tablici 3. prikazani su sumarni podaci količine ukupne taložne tvari (UTT), te olova (Pb) i kadmija (Cd) u UTT izmjereni tijekom 2016. godine na mjernoj postaji vojnog vježbališta. Analizirano je svih 12 mjesečnih uzoraka za 2016. godinu, ali je uzorak za siječanj neupotrebljiv jer je uzorkovanje trajalo od 21. siječnja do 01. valjače. Taj uzorak nije uzet u obzir prilikom ocjene kvalitete zraka.

Tablica 3. Količina ukupne taložne tvari (UTT), te olova (Pb) i kadmija (Cd) u ukupnoj taložnoj tvari tijekom 2016. godine. (N – broj mjesečnih uzoraka, C_{sred} – srednja vrijednost za promatrano razdoblje, C_M – najveća vrijednost u promatranom razdoblju).

	N	C_{sred}	C_M
UTT ($\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	11	183	308
Pb u UTT ($\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	11	5,84	16,22
Cd u UTT ($\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	11	0,32	0,91

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 2016. godine.

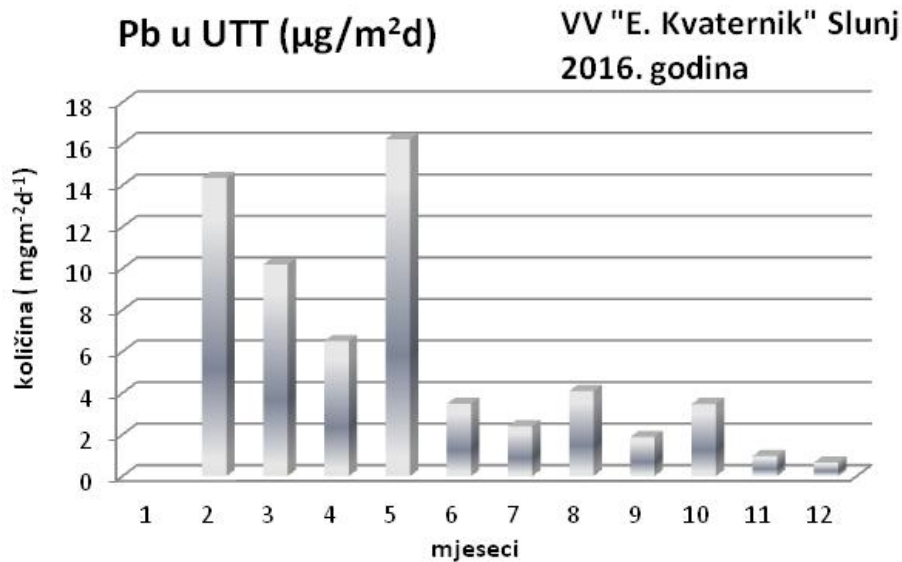


Slika 8. Mjesečne količine ukupne taložne tvari na mjernoj postaji vojnog vježbališta tijekom 2016. godine.

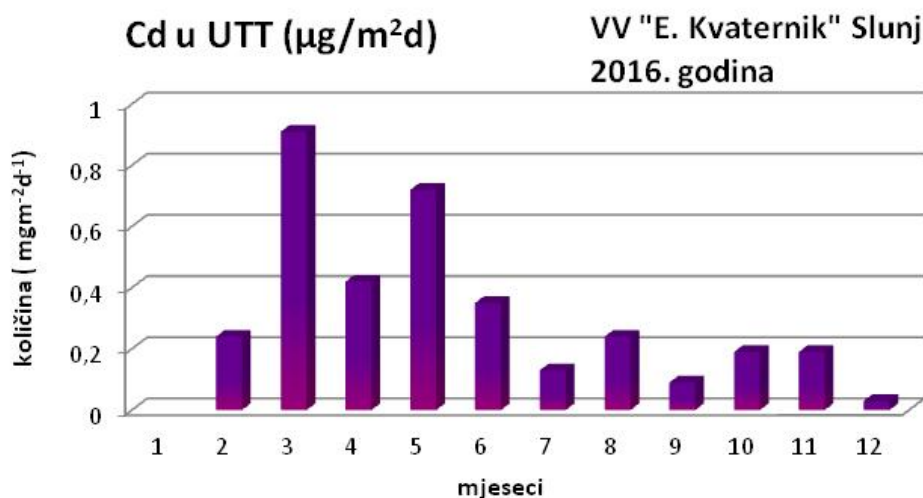
Najveća količina UTT bila je u svibnju i iznosila je $308 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, no i maksimalna količina UTT bila je manja od zakonom dozvoljene srednje godišnje vrijednosti, no znatno veća od prošlih godina.

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 mjesečnim uzorcima ukupne taložne tvari. Najviše olova bilo je također u svibnju ($16,22 \text{ } \mu\text{g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$).



Slika 9. Mjesečne količine olova u ukupnoj taložnoj tvari na mjernoj postaji vojnog vježbališta tijekom 2016. godine.



Slika 10. Srednje mjesečne količine kadmija u ukupnoj taložnoj tvari na mjernoj postaji vojnog vježbališta tijekom 2016. godine.

Najviša koncentracija kadmija zabilježena u ožujku ($0,91 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$).

Iz rezultata se vidi da je tijekom svibnja 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 (NN 117/12).

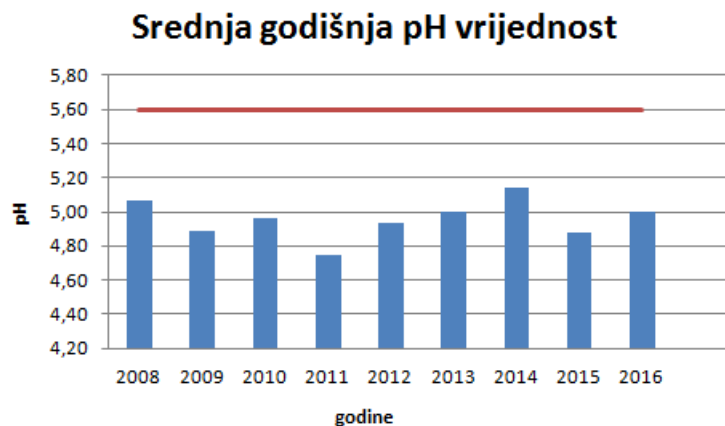
3.3. Usporedna analiza za razdoblje 2008. – 2016. godina

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.

Kompozitni uzorci mogu dati reprezentativnu sliku o kvaliteti zraka ukoliko je frekvencija uzorkovanja konstantna.

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. Ovakvo će se dobiti 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.

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 - 2016.

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. – 2016. 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 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 2016. godine s postaje vojnog vježbališta "Eugen Kvaternik" u Slunju bili su kiseli što se vidi i po srednjoj godišnjoj pH vrijednosti koja je iznosila 5,0.

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). Korelacijska analiza podataka pokazala je, kako je već spomenuto, zajednički utjecaj antropogenih i prirodnih izvora onečišćenja.

Srednje godišnje vrijednosti 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 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 117/12, Uredba o razinama onečišćujućih tvari u zraku.

NN 003/13, Pravilnik o praćenju kvalitete zraka.

NN 057/13, Pravilnik o uzajamnoj razmjeni informacija i izvješćivanju o kvaliteti zraka.

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