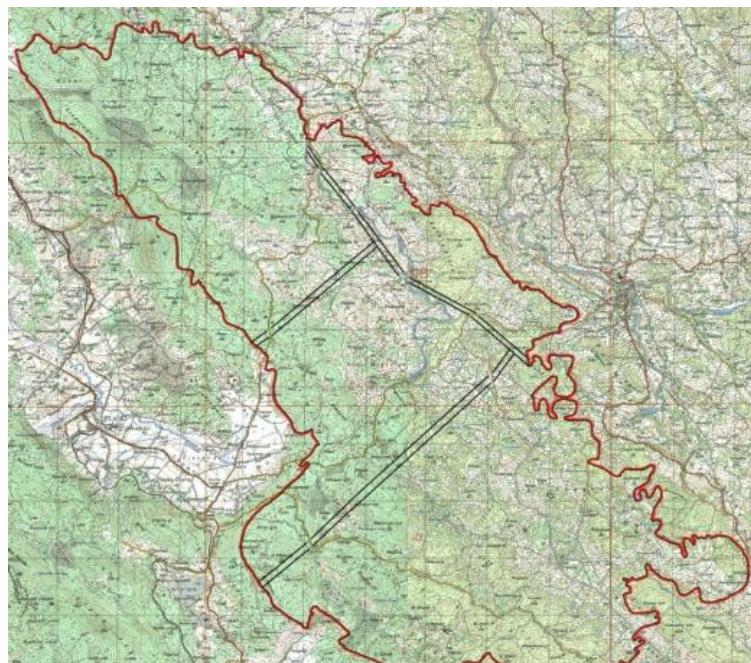




DRŽAVNI HIDROMETEOROLOŠKI ZAVOD
SEKTOR ZA KVALitetu ZRAKA
Služba kemijski laboratorij

DHMZ

**ANALIZA REZULTATA PRAĆENJA KVALITETE ZRAKA
NA VV "EUGEN KVATERNIK" U SLUNJU
U 2019. GODINI**



Zagreb, ožujak 2020.



DRŽAVNI HIDROMETEOROLOŠKI ZAVOD

Sektor za kvalitetu zraka

Služba kemijski laboratorij



DRŽAVNI HIDROMETEOROLOŠKI ZAVOD

Sektor za kvalitetu zraka

Služba kemijski laboratorij

Naručitelj: Ministerstvo 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 2019. GODINI**

Referentni dokumenti: Ugovor br. SUG-203-18-0032
Aneks ugovora: SUG-203-18-0032/1

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.

Glavna ravnateljica
Državnog hidrometeorološkog zavoda

dr. sc. Branka Ivančan-Picek



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	11
3.3. Usporedba za razdoblje 2008.–2019.	13
4. Zaključci	16
5. Literatura	17

1. Uvod

U ovom je izvještaju dani su rezultati analiza uzorka s vojnog vježbališta "Eugen Kvaternik" u Slunju. Provedene su analize kemijskog sastava oborine, mjesecne količine ukupne taložne tvari (UTT) te sadržaj olova i kadmija u UTT, sakupljenih tijekom 2019. godine.

Koncentracije onečišćujućih tvari u navedenim uzorcima indiciraju onečišćenje zraka na lokalnoj i regionalnoj razini. Koncentracije svih onečišćivača zraka ovise o količini oborine. Sva onečišćenja mogu potjecati iz prirodnih i antropogenih (izazvanih ljudskim djelovanjem) izvora. Glavni prirodni izvori onečišćenja su razgradnja tla, isparavanje s površine mora i oceani, biljke, životinje, izgaranje biomase (požari), atmosferska električna izbijanja ... 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, 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. Ovi spojevi svojom korelacijom mogu uputiti na izvore onečišćenja.

Ukupna taložna tvar (UTT) je ukupna masa onečišćujućih tvari koja se prenosi iz zraka na tlo, vegetaciju, vode, građevine i drugo. Ona uključuje sve tvari u čvrstom tekućem ili plinovitom stanju koje nisu sastavni dio zraka, a talože se gravitacijom ili ispiranjem atmosfere oborinom. Ukupna taložna tvar iskazuje se masom tvari koja se nataložila po jedinici površine kroz određeno vremensko razdoblje. Obzirom na negativan utjecaj na ljudsko zdravlje, kvalitetu življjenja 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, a kadmij (Cd) i otopine njegovih spojeva su toksični i kancerogeni.

2. Podaci i metode

Procjena kvalitete zraka u 2019. godini na vojnom vježbalištu "Eugen Kvaternik" napravljena je na temelju analize uzorka oborine prikupljenih na postaji za praćenje kvalitete zraka koja se nalazi unutar vojnog vježbališta ($\phi = 45^{\circ} 8'$, $\lambda = 15^{\circ} 30'$, $h_{NM} = 390$ 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 prilikom pojave oborinske epizode. Ova vrsta uzorkivača sakuplja 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 sakupljaju isključivo onečišćujuće tvari koje su oborinom isprane iz atmosfere te su procesom mokrog taloženja došle do tla.

Na postaji unutar vojnog vježbališta, po dogovoru i propisanoj proceduri, trebali bi se skupljati 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 dostavljeni su u kemijski laboratorij DHMZ-a.

Kemijskom analizom određuju se koncentracije glavnih iona u uzorcima oborine (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ i K^+). Osim navedenih kemijskih analiza u uzorcima se određuje i pH vrijednost te električna vodljivost. pH vrijednost uzorka i električna vodljivost određuju se

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)
- 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, poklopcem i osjetnikom oborine.



Slika 3. Instrumenti za praćenje kvalitete zraka na postaji vojnog vježbališta Slunj: sakupljač ukupne taložne tvari po Bergerhoffu (lijevo), sakupljač oborine Eigenbrodt (sredina), ombrograf (desno).

U ovom izvještaju obrađene su mjesечne 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 (mjesечna 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, obzirom na lokaciju vježbališta, i raznih bioloških procesa. Postoje, također, i prirodni izvori nitrata (odnosno dušikovih oksida od kojih nastaju nitrati) kao što su čađa od šumskih požara – sagorjevanje biomase, ili raspad organskih tvari. **Amonijevi ioni**, također pretežno antropogenog porijekla, su češći u blizini poljoprivrednih površina. Dodatno, amonijev nitrat je oksidacijsko sredstvo za koje je poznato da se koristi za katalizu eksplozije. Ioni **natrija i klora** pokazuju utjecaj mora (morski aerosol), ali i kontaminaciju samog uzorka zbog nestručnog rukovanja, no klor je i element koji je čest u raznim spojevima pa tako i u streljivu. Ioni **kalija** 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** najčešće ukazuje na prisutnost prašine sa površine tla. Valja naglasiti da oborina nije nužno indikator lokalnog onečišćenja već daljinskog, osim u slučaju oborinske epizode koja je direktno isprala stupac zraka iznad lokalnog izvora onečišćenja.

pH vrijednost oborine daje informaciju o njenoj kiselosti. Po definiciji pH vrijednosti otopina kreću 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 najčešće je u rasponu od 5 do 6 (što je, u stvari, slabo kiselo). Blaga kiselost oborine posljedica je otapanja CO_2 i spojeva sumpora u vodenoj pari koja se nalazi u atmosferi pri čemu nastaje karbonatna kiselina ili pak sulfatna kiselina. Stoga oborinu s pH manjim od 5,6 proglašavamo kiselom. Kiselost oborine je veća što ima više disociiranih H^+ iona. 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 (SO_4^{2-} , NO_3^- i Cl^-), 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 oblaka pa do padanja oborine. 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 iznad tla. Obruč na vrhu služi za zaštitu od ptica. Tijekom mjesec dana u bocu se sakuplja mokri i suhi talog. Na kraju perioda uzorkovanja boca se zatvori i dostavlja na analizu.

Iz uzorka 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 2018. godine analizu ukupne taložne tvari provodila je Jedinica za higijenu okoline Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada.

Podaci o UTT, sadržaja olova i kadmija u UTT kao i kategorizacija područja prema stupnju onečišćenosti obrađeni su prema Uredbi o razinama onečišćujućih tvari u zraku (NN 117/12, 84/17), Zakonu o zaštiti zraka (NN 127/19) i Pravilniku o praćenju kvalitete zraka (NN 79/17).

Razina opterećenosti zraka određuje se u odnosu na graničnu vrijednost i granicu tolerancije (GT).

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).

Granica tolerancije (GT) je postotak granične vrijednosti 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 GT, utvrđuju se sljedeće kategorije kvalitete zraka (Zakon o zaštiti zraka NN 127/19):

- **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

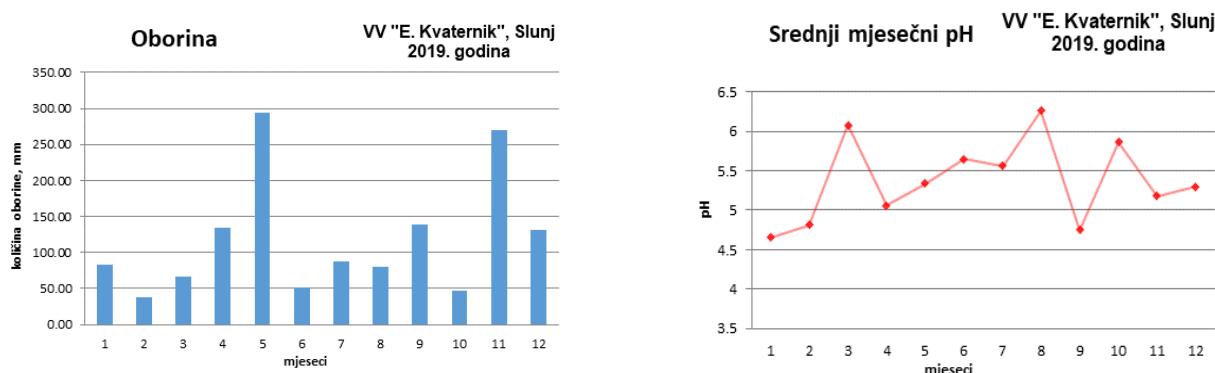
3.1. Oborina

Za sakupljanje uzorka oborine zaduženo je osoblje vojnog vježbališta. Tijekom 2019. godine, prikupljeni su uglavnom, prema dogovoru, kompozitni uzorci te povremeno dnevni.

Tijekom 2019. godine od ukupno 149 dana s oborinom prikupljeno je 44 uzorka. Kompozitni uzorci (tjedni) 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.

Potrebno je naglasiti da su povremeno skupljni dvotjedni uzorci (srpanj, kolovoz i rujan), a frekvencija uzorkovanja s veljače na ožujak i listopada na studeni je bila trotjedna. Ovakvi uzorci ne daju nikakvu sliku o kvaliteti oborine i njihova je interpretacija krajnje nepouzdana.

Zbog načina opisanog sakupljanja uzorka oborine tijekom 2019. godine, težište u ovom izvještaju treba dati srednjim godišnjim vrijednostima (Slika 6.).



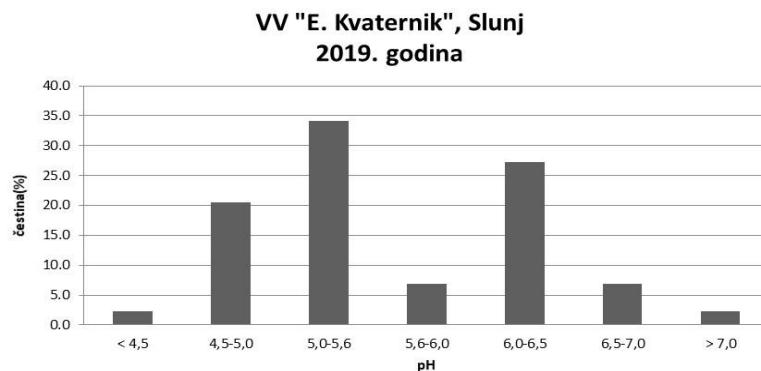
Slika 4. Godišnji hod ukupne mjesecne količine oborine (lijevo) i srednje mjesecne pH vrijednosti (desno) tijekom 2019. godine na postaji vojnog vježbališta.

Na slici 4. prikazan je godišnji hod ukupne mjesecne količine oborine i srednje mjesecne pH vrijednosti oborine za 2019. 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 2019. godine na postaji vojnog vježbališta iznosila je 1424,4 mm, što je nešto više od klimatološkog prosjeka. Najviše oborine bilo je u svibnju (294,7 mm), a najmanje u veljači (37,3 mm).

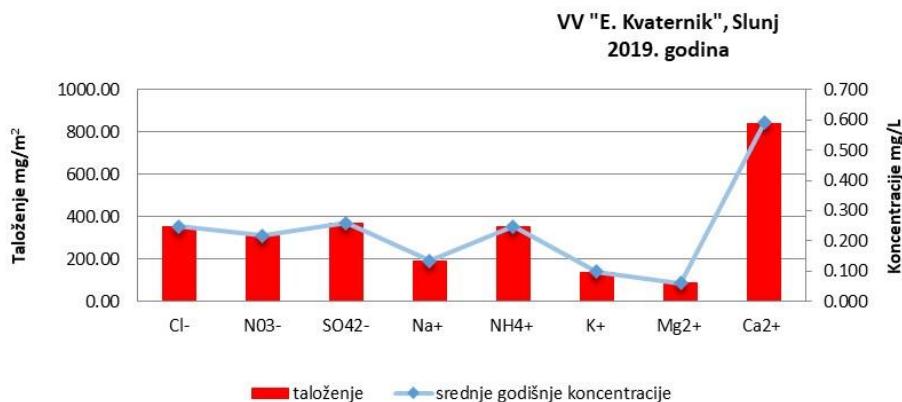
Kako je prethodno spomenuto, u uzorcima se određuje i pH vrijednost kao pokazatelj kiselosti oborine. U literaturi se mogu naći dva kriterija za ocjenu kiselosti oborine: $pH < 5,6$ (npr. Jickells i dr., 1982.) i $pH < 5,0$ (npr. Charlson i Rodhe, 1982.). U ovom izvještaju uzet je kriterij $pH < 5,6$.

Maksimalna srednja mjesecna vrijednost pH oborine zabilježena je u kolovozu i iznosila je 6,26, dok je najniža mjesecna pH vrijednost bila u siječnju i iznosila je 4,65.

Razdioba čestina (učestalost pojave) pH vrijednosti uzorka oborine (Slika 5) pokazuje da je pH vrijednost najčešće bila između 5,0 i 5,6 (34,1 % slučajeva) neznatno kisela oborine. Oborine s pH vrijednosti manjom od 4,5, što spada u kategoriju izrazito kisele oborine, bilo je u svega 2,3 % slučajeva (odnosno 1 uzorak). Tijekom 2019. godine 56,8 % analizirane oborine je bilo kiselo (pH < 5,6). Srednja godišnja pH vrijednost oborine bila je 5,13. Za izračun srednje godišnje pH vrijednosti uzeta je srednja godišnja volumno otežana koncentracija H⁺ iona. Može se zaključiti da rezultati analize pH vrijednosti oborine na području vojnog vježbališta ukazuju na neznatnu kiselost oborine (gleđajući srednju godišnju vrijednost), kao i proteklih godina. 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 2019. na vojnom vježbalištu.

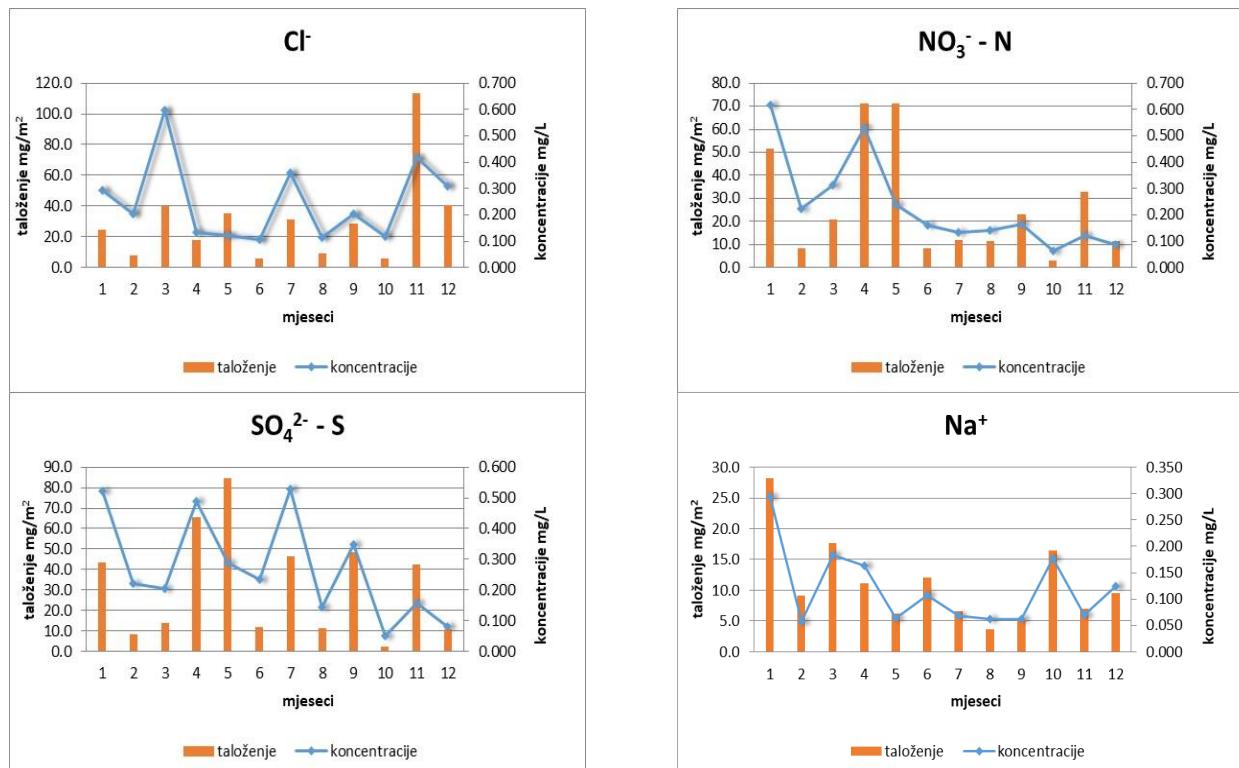


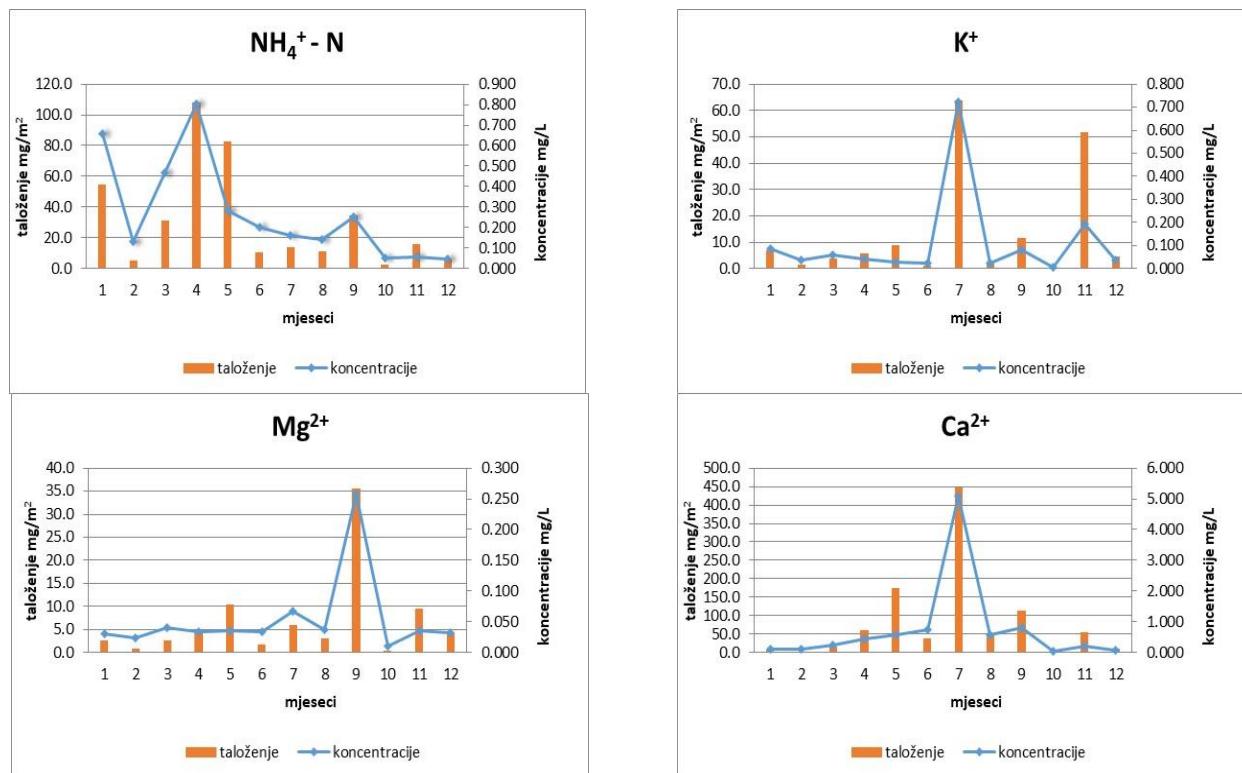
Slika 6. Godišnje volumno otežane srednje koncentracije i ukupno godišnje taloženje glavnih iona u oborini za 2019. godinu na postaji vojnog vježbališta.

Vrijednosti godišnjih volumno otežanih koncentracija glavnih iona u oborini za 2019. godinu na vojnom vježbalištu (Slika 6) imale su sljedeći redoslijed: $\text{Ca}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ = \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$.

Na slici 7 prikazan je godišnji hod srednjih mjesecnih vrijednosti koncentracija i taloženja. Značajnije taloženje kiselih komponenti (SO_4^{2-} i NO_3^-) primijećeno je tijekom svibnja, uslijed veće količine oborine, ali je značajno taloženje navedenih komponenata bilo i u travnju, uz sulfate i nitrate u istim mjesecima zančajno je i taloženje amonija. Unatoč velikoj količini oborine u studenom povećano taloženje nije zabilježeno za kisele komponente nego samo za kloride. U srpnju izraženo je taloženje kalcija i kalija vjerojatno uslijed nanosa s površine tla.

Iz grafičkih prikaza je vidljivo da komponente nemaju ustaljenu tendenciju rasta, što se može objasniti njihovim podrijetlom. No treba naglasiti da sam broj uzoraka nije dostatan za ozbiljniju statističku obradu. Uzoraci nisu prikupljeni pravovremeno, isto tako mjesecne koncentracije nisu pouzdane obzirom da uzorci nisu opkuljeni početkom i krajem mjeseca, a i neki su neki uzorci stajali u uzorkivaču i nešto duže od predviđenog perioda pa postoji vjerojatnost da je tim stajanjem uzorka u uzorkivaču izmijenjena njihova kemijska sastavnina.





Slika 7. Godišnji hod srednjih mjesecnih volumno otežanih koncentracija glavnih iona u oborini i ukupnog mjesecnog taloženja tijekom 2019. 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 mjesecnih 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 2019. godinu.

	Cl-	SO ₄ 2-	NO ₃ -	NH ₄ +	Na+	K+	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Cl-	1	0.0330	0.06552	0.0613	0.8627	0.3511	-0.0074	0.1433
SO ₄ 2-		1	0.6826	0.6893	-0.2725	0.5033	0.2483	0.5227
NO ₃ -			1	0.9470	0.1276	-0.1564	-0.1246	-0.1905
NH ₄ +				1	0.0929	-0.1378	-0.0121	-0.1186
Na+					1	-0.1226	-0.2341	-0.3423
K+						1	0.1213	0.9456
Mg ²⁺							1	0.1814
Ca ²⁺								1

U 2019. godini vidljiva je značajna korelacija među pojednim ionima. Najjača korelacijska veza je između iona amonija i nitrata. Ova korelacija indicira da postoji lokalni utjecaj uglavnom prirodnog podrijetla. Prirodno podrijetlo amonija i nitrata ukazuje na biološku razgranju organskog matrijala u blizini postaje, no ne može se isključiti ni antropogeni utjecaj obzirom da su oba iona zastupljena u eksplozivnim napravama odnosno streljivu. Značajna je i korelacija natrija i klora, pretpostavka je da se ovdje radi o antropogenom podrijetlu odnosno kontaminaciji uzorka, premda prirodni izvori nisu isključeni (morski aerosol). Osim navedenih korelacija vidljiva je i značajna korelacija kalija i kalcija, koja je indikator utjecaja vjetra na koroziju tla. Iz svega navedenog ne možemo točno odrediti podrijetlo navedenih iona. Prirodno podrijetlo ukazuje na biološku razgradnju prirodnog materijala, eroziju tla i utjecaj morskog aerosola, dok antropogeno podrijetlo ukazuje na pogrešno rukovanje uzorcima i bakteriološku aktivnost, ali i na aktivnosti samog vojnog vježbališta, jer su spojevi svi navedeni spojevi zastupljeni u eksplozivnim sredstvima.

Na kraju provedenih analiza treba naglasiti da je opterećenje okoliša kiselim komponentama u granicama dozvoljenog te da ne utječe značajno na okoliš i zdravlje. Ukupno godišnje taloženje sulfata oborinom od 370 mg/m^2 nije prekoračilo granicu štetnog utjecaja ($200\text{--}500 \text{ mg/m}^2$; Acid Magazine, No. 1;1987). Taloženje ukupnog dušika iz nitrata i amonija od 663 mg/m^2 također je znatno 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 2019. godine na mjernoj postaji vojnog vježbališta. Analizirano je 12 mjesečnih uzoraka za 2019. godinu, obuhvat podataka 100%.

Tablica 3. Količina ukupne taložne tvari (UTT), te olova (Pb) i kadmija (Cd) u ukupnoj taložnoj tvari tijekom 2019. 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 ($\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	12	41,70	91,15
Pb u UTT ($\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	12	1,36	3,97
Cd u UTT ($\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	12	0,05	0,17

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 2019. godine.

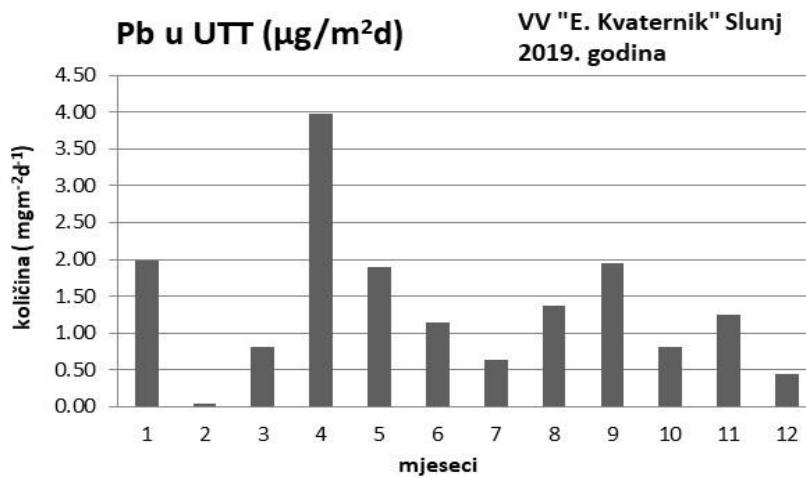


Slika 8. Mjesečne količine ukupne taložne tvari na mjernoj postaji vojnog vježbališta tijekom 2019. godine.

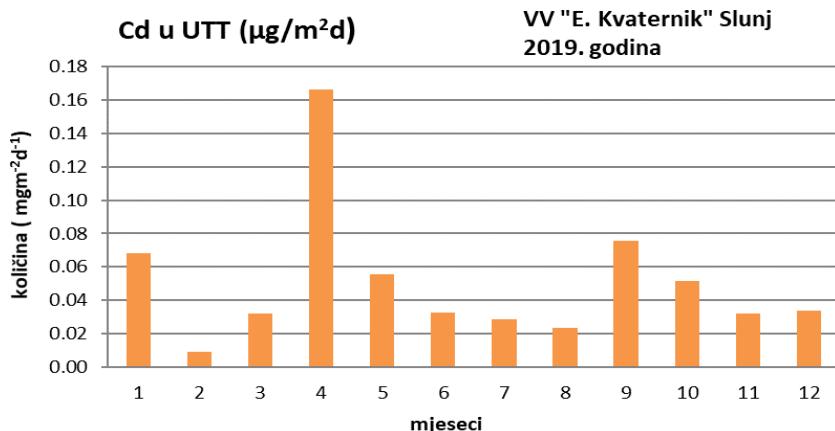
Najveća količina UTT bila je u travnju i iznosila je $91,15 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Mjesečna količina UTT za travanj bila je manja od zakonom dozvoljene srednje godišnje vrijednosti. Ujedno maksimalna mjesečna UTT značajno je niža u odnosu na prethodne godine.

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 travnju ($3,97 \mu\text{g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$), što je i za očekivati obzirom da je i UTT bila najviša u travnju.



Slika 9. Mjesečne količine olova u ukupnoj taložnoj tvari na mjernoj postaji vojnog vježbališta tijekom 2019. godine.



Slika 10. Srednje mjesečne količine kadmija u ukupnoj taložnoj tvari na mjernoj postaji vojnog vježbališta tijekom 2019. godine.

Najviša koncentracija kadmija također je zabilježena u travnju ($0,170 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$).

Iz rezultata se vidi da je tijekom travnja vjerojatno došlo do pojačane ljudske aktivnosti, obzirom na UTT (ali i prethodno spomenute koncentracije glavnih iona). U 2019. godini prikupljeno 12 valjanih uzorka ukupne taložne tvari, što čini obuhvat podataka 100%. Obzirom da su izmjerene razine olova i kadmija tijekom 2019. godine bile niske i nisu prelazile granične vrijednosti okolni zrak na vojnom poligonu bio je I. kategorije kvalitete.

3.3. Usporeda za razdoblje 2008. – 2019. godina

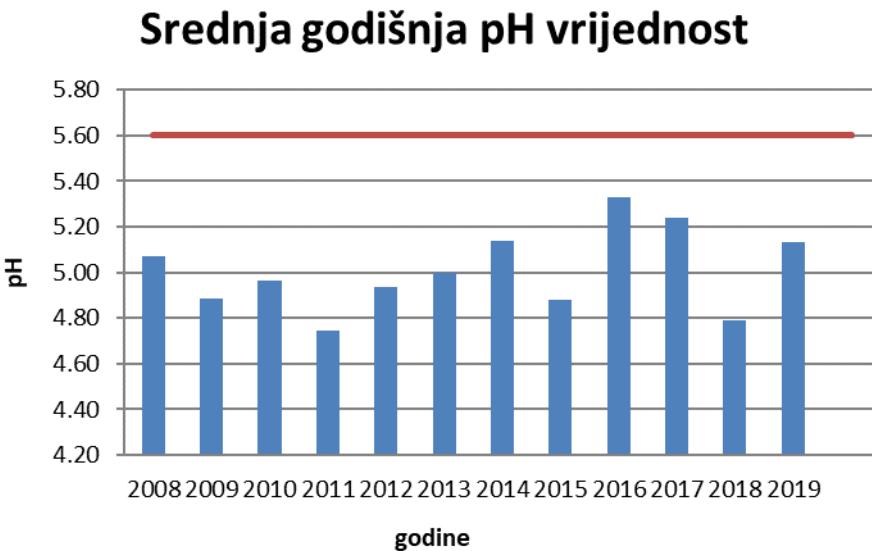
Analizirajući rezultate monitoringa posljednjih devet godina (postaja je puštena u rad u rujnu 2007., pa je 2008. prva godina u cjelini), došlo se do nekoliko zaključaka:

1. Efikasnost monitoringa, odnosno sakupljanja uzoraka za kemijsku analizu je pala. Tijekom 2008. godine sakupljeno 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 no 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 uzoraka bilo kompozitno. U 2017. godini prikupljen je 41 uzorak od kojih je 30 uzoraka bilo kompozitno. 2018. godine efikasnost uzorkovanja neznačajno se poboljšala. Od 39 ukupno prikupljenih uzoraka 29 uzoraka bili su tjedni uzorci, ostatak prikupljenih uzoraka nije imao ujednačen period uzorkovanja. Neki od uzoraka stajali su i više od 20 dana u uzorkivaču (travanj i svibanj). Slična situacija s uzorkovanjem bila je i u 2019. godini. Ukupno je prikupljeno 44 uzorka od kojih je 29 prikupljano po dogovorenom tjednom režimu, a neki uzorci su i ovaj puta stajali u uzorkivaču preko 2-3 tjedna. Kompozitni uzorci i tjedni režim uzorkovanja može 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, što do sada nije rađeno osim u iznimnim situacijama. Dakle, u 2019. godini samo 3 puta je uzorak skinut prvog u mjesecu. Od izuzetne važnosti je skidanje uzorka prvog u mjesecu, kako bi se mogao odrediti barem mjesечni hod koncentracija i taloženja. Ujedno potrabno je naglasiti da uzorci koji dugo stoje u uzorkivaču nisu reprezentativni i ne mogu se kao takvi koristiti za statističku obradu. U 2019. godini ovakvih uzoraka bilo je 15, što je obzirom na oborinu koju sadrže ti uzorci 10% ukupne oborine. Koncentracije tih uzoraka nisu reprezentativne stoga je sva statistička obrada upitne kvalitete. Problem kod ovakvog prikupljanja oborine predstavlja reprezentativnost pojedinih uzoraka, jer osim što im se stajanjem mijenja kemijska sastavina, nisu pogodni za mjesечnu obradu podataka. Tjednim režimom uzorkovanja i 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.

2. Proteklih godina, pH vrijednost oborine na vojnom vježbalištu ukazuje na blagu kiselost, odnosno prema kriteriju, $\text{pH} < 5,6$, oborina je kisela, dok je prema kriteriju $\text{pH} < 5,0$, kiselost oborine je granična.



Slika 11. Srednje godišnje pH vrijednosti za vojno vježbalište za razdoblje od 2008 - 2019.

U usporedbi s okolnim postajama u mreži Državnog hidrometeorološkog zavoda, kiselost oborine na vojnom vježbalištu je nešto veća, ali opet očekivana obzirom na *wet-only* uzrkivač. Ova kiselost može ukazati na jači utjecaj lokalnih izvora onečišćenja. Pretpostavlja se da bi oborina bila i nešto kiselija kada bi se poštovao dogovoren režim prikupljanja uzorka.

3. U usporedbi s proteklim godinama (razdoblje 2008. – 2019. godine) vidljivo je da su koncentracije glavnih iona ujednačene iako se kroz navedeno razdoblje mogu uočiti povremeni skokovi koncentracija pojedinih iona u određenim mjesecima. Ujedno treba napomenuti da se kroz navedeno razdoblje vidi da je količina UTT povećana tijekom određenih mjeseci, čak je u proteklim godinama bila i veća od dozvoljenog godišnjeg prosjeka. Ova povećanja najuočljivija su u ožujku, travanju i svibnju (što je bio i slučaj u 2019. godini). Ukupna taložna tvar i koncentracije olova i kadmija u navedenom razdoblju pokazuju trend snižavanja.

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 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 2019. godine s postaje vojnog vježbališta "Eugen Kvaternik" u Slunju bili su kiseli što se vidi i po srednjoj godišnjoj pH.

Koncentracije glavnih iona su u 2019. godini bile su bez prevelikih odstupanja u odnosu na one na okolnim postajama iz mreže Državnog hidrometeorološkog zavoda. Iskustveno se može reći da postoji zajednički utjecaj antropogenih i prirodnih izvora onečišćenja, jer ovakav neadekvatan način uzorkovanja nije pogodan za statističku obradu.

Srednje godišnje vrijednosti ukupne taložne tvari i koncentracije olova i kadmija bile su ispod graničnih vrijednosti. Kategorizacija zraka obzirom na granične vrijednosti koje nisu prekoračene karakterizira okolni zrak na vojnom poligonu „Eugen Kvaternik“ kao zrak I. kategorije kvalitete.

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

NN 79/17, Pravilnik o praćenju kvalitete zraka.

NN 3/16, Pravilnik o uzajamnoj razmjjeni informacija i izvješćivanju o kvaliteti zraka.

NN 127/2019 Zakon o zaštiti zraka