

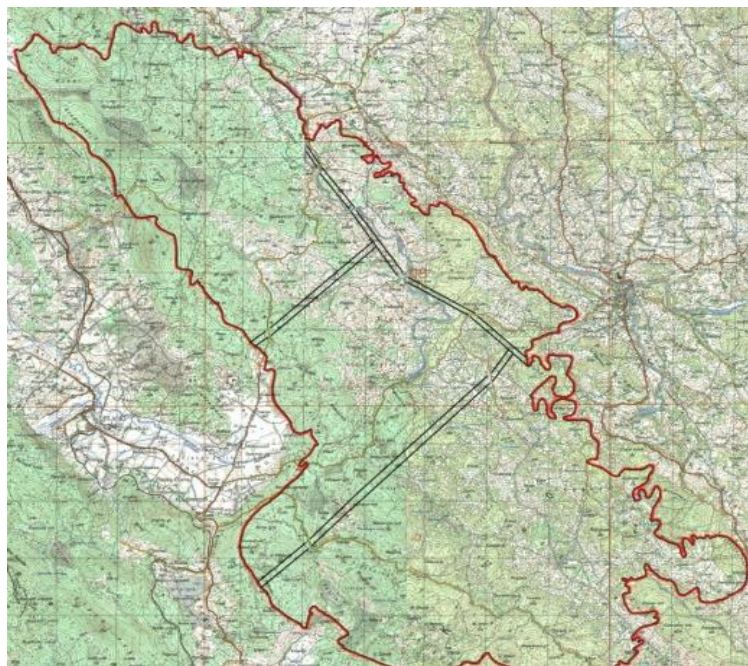


DRŽAVNI HIDROMETEOROLOŠKI ZAVOD
SEKTOR ZA KVALITETU ZRAKA
Služba kemijski laboratorij

ANALIZA REZULTATA PRAĆENJA KVALITETE ZRAKA

NA VV "EUGEN KVATERNIK" U SLUNJU

U 2021. GODINI



Zagreb, ožujak 2022.



DRŽAVNI HIDROMETEOROLOŠKI ZAVOD
Sektor za kvaliteto 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, Ravnice 48, 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 2021. GODINI**

Referentni dokumenti: Ugovor br. SUG-203-21-0093

Autorica izvještaja: dr.sc. Glenda Herjavić, dipl. ing. kem.

Suradnici: Ante Koštić, mag. ing. cheming.
Vesna Loborčec, kem. tehn.
Vinka Sekulić, kem. tehn.
Ana Maleš, kem. tehn.
Dragica Anić, kem. tehn.

Pregledala: Jadranka Škevin Sović, dipl.ing
Ksenija Kuna, dipl.ing.kem.

GLAVNA RAVNATELJICA

dr. sc. Branka Ivančan-Picek



DRŽAVNI HIDROMETEOROLOŠKI ZAVOD
Sektor za kvaliteto 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.–2021.	14
4. Zaključci	17
5. Literatura	18

1. Uvod

U ovom izvještaju dani su rezultati analiza uzoraka iz 2021. godine s vojnog vježbališta "Eugen Kvaternik" u Slunju. Provedene su analize kemijskog sastava oborine, mjesečne količine ukupne taložne tvari (UTT) te sadržaj olova i kadmija u UTT, sakupljenih tijekom 2021. godine.

Koncentracije onečišćujućih tvari u navedenim uzorcima indiciraju onečišćenje zraka na lokalnoj i regionalnoj razini. Količine taloženja onečišćivača iz zraka prvenstveno ovise o količini oborine. Sva onečišćenja mogu potjecati iz prirodnih i antropogenih izvora. Glavni prirodni izvori onečišćenja su razgradnja tla, isparavanje s površine mora i oceana, biljke, životinje, izgaranje biomase (samonikli požari), atmosferska električna izbijanja. Antropogeni izvori onečišćenja su gotovo sve ljudske djelatnosti, uključujući industriju, prijevoz, poljoprivredu, upravljanje otpadom i domaćinstva, 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 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^+), pH vrijednost (mjera kiselosti oborine) i električna vodljivost. Ovi ioni 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 i 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 življenja i okoliš u cjelini, određuje se udio metala u UTT; u ovom slučaju određuje se udio olova (Pb) i kadmija (Cd). Olovo je otrovan metal, naročito opasan zbog svog kumulativnog efekta i utjecaja na živčani sustav, a kadmij i otopine njegovih spojeva su toksični i kancerogeni te najviše utjecaja imaju na djelovanje pluća, srca, jetre i tkiva kostiju.

2. Podaci i metode

Postaja za praćenje kvalitete zraka zajedno s automatskom meteorološkom postajom, smještena je nizbrdo na čistini uz cestu ($\varphi = 45^\circ 8'$, $\lambda = 15^\circ 30'$, $h_{NM} = 390$ m). To je ruralna postaja reprezentativna za vojno vježbalište, a u odnosu na izvore emisije, postaja je pozadinska (Slika 1).

Procjena kvalitete zraka u 2021. godini na vojnom vježbalištu "Eugen Kvaternik" napravljena je na temelju analize 42 uzorka oborine za analizu glavnih iona prikupljenih "wet-only" uzorkivačem i 12 uzoraka oborine sakupljenih prema Bergerhoffovoj metodi za analizu olova i kadmija u ukupnoj taložnoj tvari, prikupljenih na postaji za praćenje kvalitete zraka koja se nalazi unutar vojnog vježbališta.



Slika 1. Postaja za praćenje kvalitete zraka i automatska meteorološka postaja 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. Taj se uzorkivač (Slika 2) 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 (tjedno uzorkovanje). Ovaj princip uzorkovanja postao je 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 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 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 se desilo da je ombrograf na postaji VV "Eugen Kvaternik" u Slunju imao prekid u radu, 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 nalaze 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 njoj 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 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 (obrazloženje u tč 3.1). Kiselost oborine je veća što ima više disociranih 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^+ , 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, otopljen 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 sakupljao 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 2021. godine analizu ukupne taložne tvari za uzorke siječanj - lipanj provela je Jedinica za higijenu okoline Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada, a za uzorke srpanj-prosinac Služba kemijski laboratorij DHMZ-a.

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 77/20), Zakonu o zaštiti zraka (NN 127/2019) i Pravilniku o praćenju kvalitete zraka (NN 72/20).

Razina opterećenosti zraka određuje se u odnosu na graničnu vrijednost (GV). 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.

U tablici 1 prikazane su granične vrijednosti razina UTT i sadržaja metala u njoj.

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

Onečišćujuća tvar	Vrijeme usrednjavanja	GV
UTT	1 godina	350 (mg m ⁻² d ⁻¹)
Pb u UTT	1 godina	100 (µg m ⁻² d ⁻¹)
Cd u UTT	1 godina	2 (µg m ⁻² d ⁻¹)

Prema razinama onečišćenosti, s obzirom na propisane GV, 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)
- **druga kategorija kvalitete zraka** – onečišćen zrak: prekoračene su granične vrijednosti (GV)

3. Rezultati

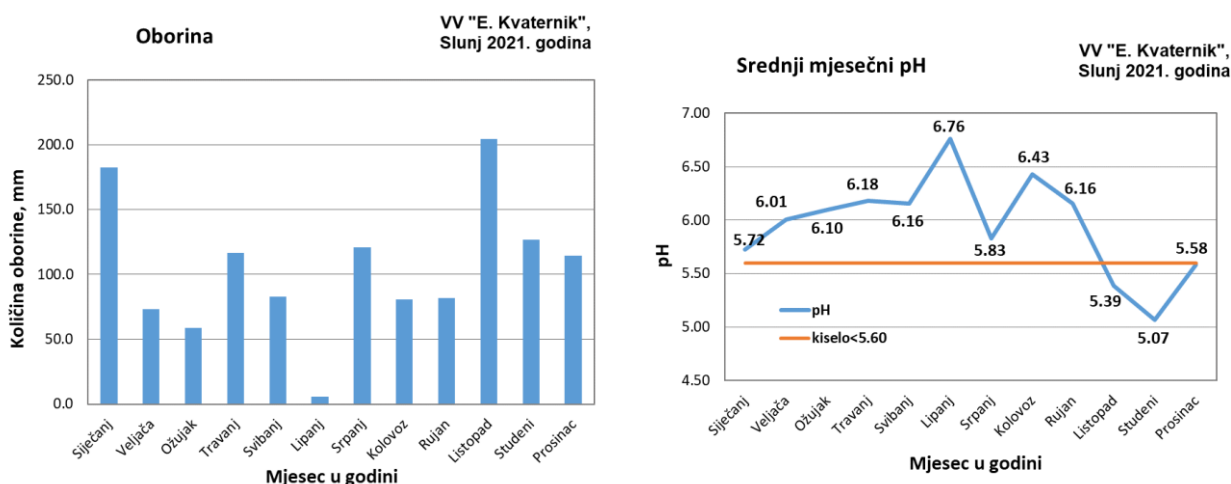
3.1. Oborina

Za sakupljanje uzoraka oborine zaduženo je osoblje vojnog vježbališta. Tijekom 2021. godine, prikupljeni su, prema dogovoru, kompozitni uzorci.

Tijekom 2021. godine bilo je ukupno 151 oborinskih epizoda od kojih je prikupljeno 42 uzoraka oborine. 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 jedan trotjedni uzorak koji je sakupljen u lipnju i dva dvotjedna uzorka koji su sakupljeni u ožujku i prosincu ne daju pravu sliku o kvaliteti oborine pa je njihova interpretacija nepouzdana.

Zbog načina sakupljanja uzoraka oborine tijekom 2021. godine, težište u izvještaju treba dati srednjim godišnjim vrijednostima (Slika 6.).



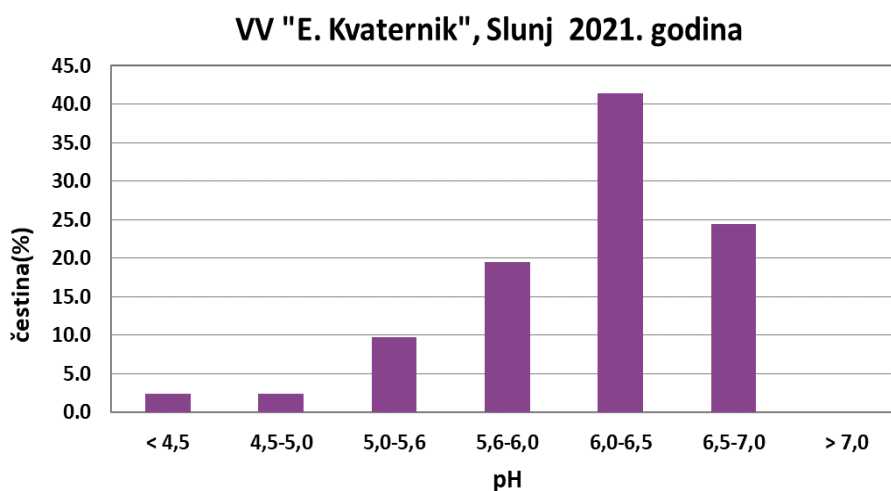
Slika 4. Godišnji hod ukupne mjesečne količine oborine (lijevo) i srednje mjesečne pH vrijednosti (desno) tijekom 2021. godine na postaji vojnog vježbališta.

Na slici 4. prikazan je godišnji hod ukupne mjesečne količine oborine i srednje mjesečne pH vrijednosti oborine za 2021. 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 2021. godine na postaji vojnog vježbališta iznosila je 1247,9 mm, što je nešto više od klimatološkog prosjeka. Najviše oborine bilo je u listopadu (304,7 mm), a najmanje u lipnju (5,4 mm) koji je bio gotovo bez oborina.

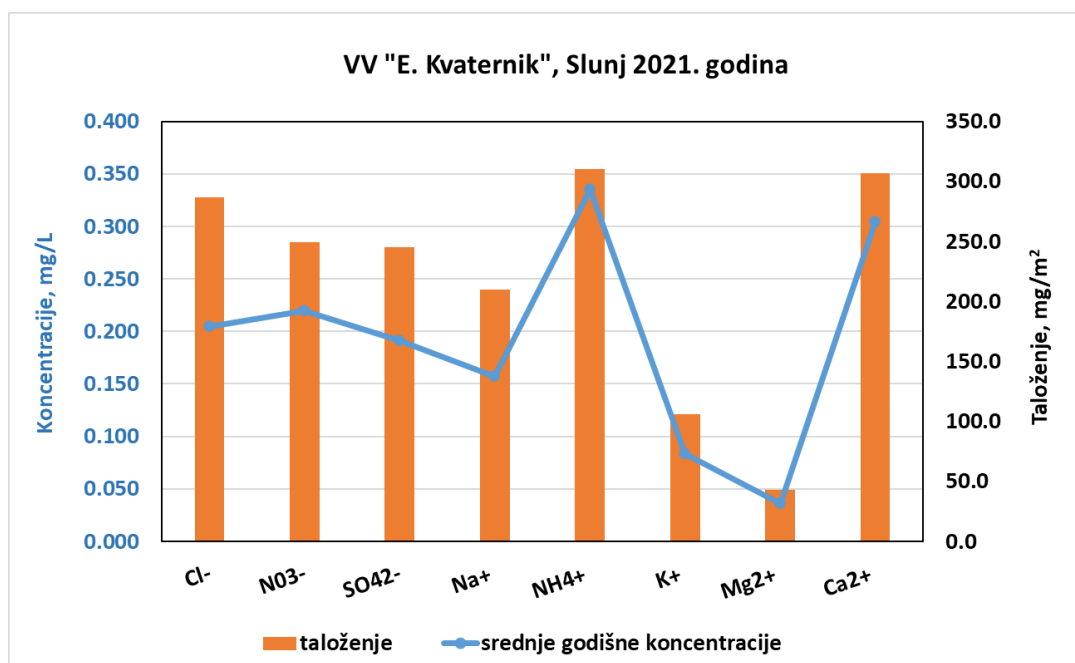
Kako je prethodno spomenuto, u uzorcima se određuje i pH vrijednost kao pokazatelj kiselosti oborine. U literaturi se mogu naći dva kriterija za ocjenu kiselosti oborine: pH < 5,6 (npr. Jickells i dr., 1982.) i pH < 5,0 (npr. Charlson i Rodhe, 1982.). U ovom izvještaju uzet je kriterij pH < 5,6.

Maksimalna srednja mjesečna vrijednost pH oborine zabilježena je u lipnju i iznosila je 6,76, dok je najniža mjesečna pH vrijednost bila u studenom i iznosila je 5,07.

Razdioba čestina (učestalosti pojave) pH vrijednosti uzoraka oborine (Slika 5) pokazuje da je pH vrijednost najčešće bila između 6,0 i 6,5 (41,5 % slučajeva). Oborine s pH vrijednosti manjom od 4,5, što spada u kategoriju izrazito kisele oborine, bilo je u svega 2,4 % slučajeva (odnosno 1 uzorak). Tijekom 2021. godine 14,6 % ukupne analizirane oborine je bilo kiselo (pH < 5,6). Srednja godišnja pH vrijednost oborine bila je 5,72. Za izračun srednje godišnje pH vrijednosti uzeta je srednja godišnja volumno otežana koncentracija H⁺ iona. Može se zaključiti da rezultati analize pH vrijednosti oborine za 2021. godinu na području vojnog vježbališta, gledajući srednju godišnju vrijednost, ukazuju na blagi pad kiselosti oborine u usporedbi s proteklim godinama.



Slika 5. Razdioba čestina pH vrijednosti uzoraka oborine tijekom 2021. na vojnom vježbalištu.

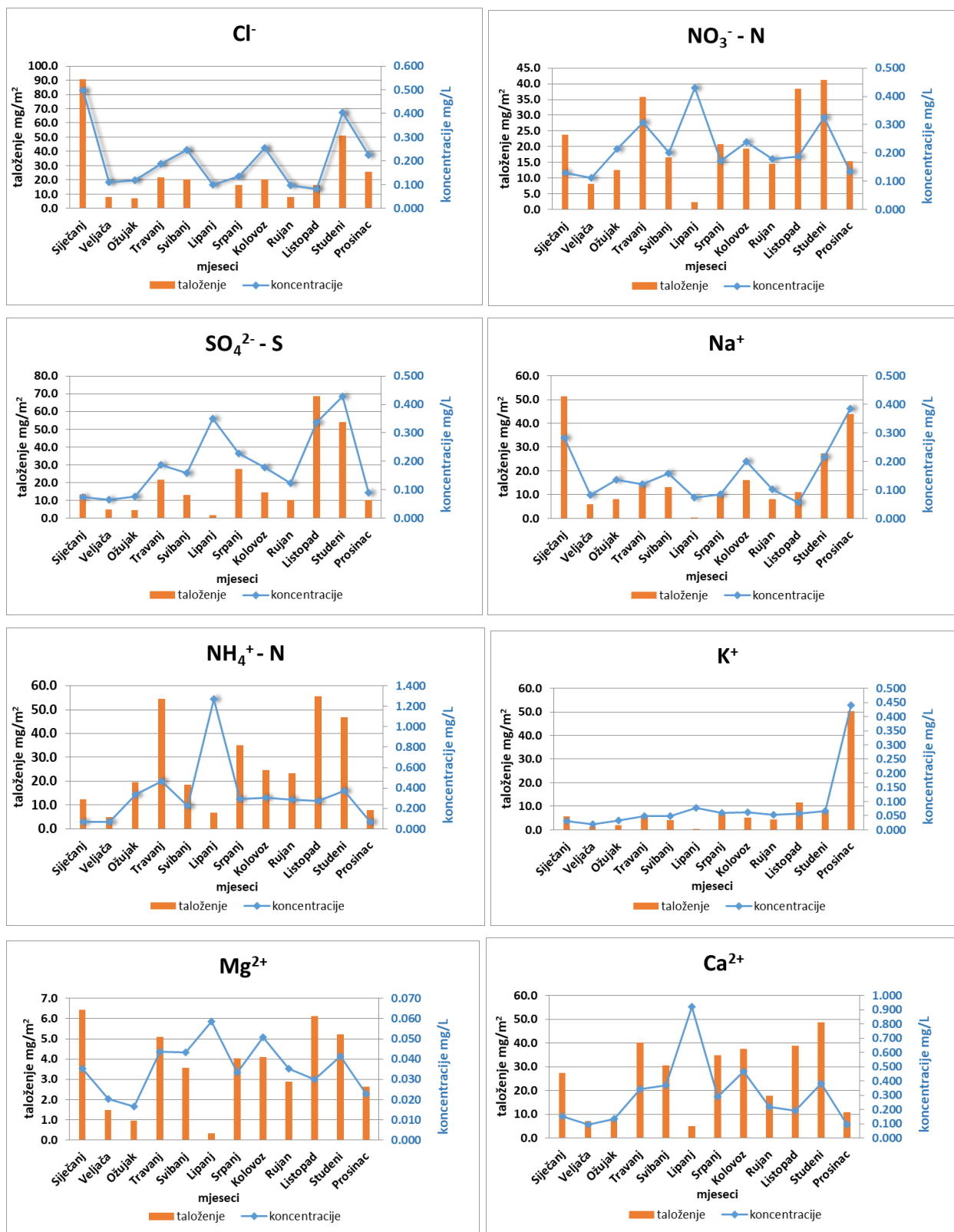


Slika 6. Godišnje volumno otežane srednje koncentracije i ukupno godišnje taloženje glavnih iona u oborini za 2021. godinu na postaji vojnog vježbališta.

Vrijednosti srednjih godišnjih volumno otežanih koncentracija glavnih iona u oborini za 2021. godinu na vojnom vježbalištu (Slika 6) imale su sljedeći redoslijed: $\text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$.

Na slici 7 prikazan je godišnji hod srednjih mjesečnih vrijednosti koncentracija i taloženja. Značajnije taloženje kiselih komponenti (SO_4^{2-} i NO_3^-) primijećeno je tijekom travnja, listopada i studenog. Značajnije taloženje za listopad i studeni može se objasniti većom količinom oborine. U navedenim mjesecima, uz značajno taloženje kiselih komponenti, značajno je bilo i taloženje amonija.

Iz grafičkih prikaza je vidljivo da komponente nemaju ustaljen obrazac rasta, što se može objasniti njihovim podrijetlom. No, treba naglasiti da sam broj uzoraka nije dostatan za ozbiljniju statističku obradu. Mjesečne koncentracije nisu pouzdane ukoliko uzorci nisu sakupljeni početkom i krajem mjeseca (u 2021. godini uzorci su prikupljeni početkom i krajem mjeseca samo u svibnju, kolovozu i studenom). U slučaju kada uzorci stoje u uzorkivaču duže vremena postoji vjerojatnost da je stajanjem uzoraka došlo do promijene u njihovom kemijskom sastavu; ovo se prvenstveno odnosi na koncentracije amonija i magnezija koji imaju tendenciju degradacije stajanjem.



Slika 7. Godišnji hod srednjih mjesečnih volumno otežanih koncentracija glavnih iona u oborini i ukupnog mjesečnog taloženja tijekom 2021. 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 je i interpretacija manje pouzdana.

Tablica 2. Tablica korelacije između dnevnih koncentracija glavnih iona u oborini na postaji vojnog vježbališta za 2021. godinu.

	Cl-	SO42-	NO3-	NH4+	Na+	K+	Mg2+	Ca2+
Cl-	1	0.00368	-0.05946	-0.30804	0.689263	0.037531	0.182002	-0.08868
SO42-		1	0.705998	0.5716	-0.29995	-0.14629	0.545249	0.607602
NO3-			1	0.898748	-0.26899	-0.17902	0.740882	0.878275
NH4+				1	-0.41812	-0.16241	0.672182	0.91197
Na+					1	0.702235	-0.13549	-0.28963
K+						1	-0.21867	-0.17613
Mg2+							1	0.882561
Ca2+								1

U 2021. godini vidljiva je značajna korelacija među pojedinim ionima. Najjača korelacijska veza je između iona amonija i nitrata te natrija i kalija. Ova korelacija indicira da postoji lokalni utjecaj uglavnom prirodnog podrijetla. Prirodno podrijetlo amonija i nitrata ukazuje na biološku razgranju organskog materijala 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 kalija, pretpostavka je da se ovdje radi o antropogenom podrijetlu odnosno kontaminaciji uzorka, no prirodni izvori također nisu isključeni (osobito jer su oba iona također zastupljena u procesu razgradnje prirodnog materijala i eroziji tla). Ovako jednostavna korelacija navedenih iona može pokazivati i antropogeni utjecaj odnosno aktivnosti samog vojnog vježbališta.

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 245 mg/m² nije prekoračilo granicu štetnog utjecaja (200–500 mg/m²; Acid Magazine, No. 1;1987). Taloženje ukupnog dušika iz nitrata i amonija od 559 mg/m² također je znatno ispod granica štetnog utjecaja na okoliš (1000–2000 mg/m²).

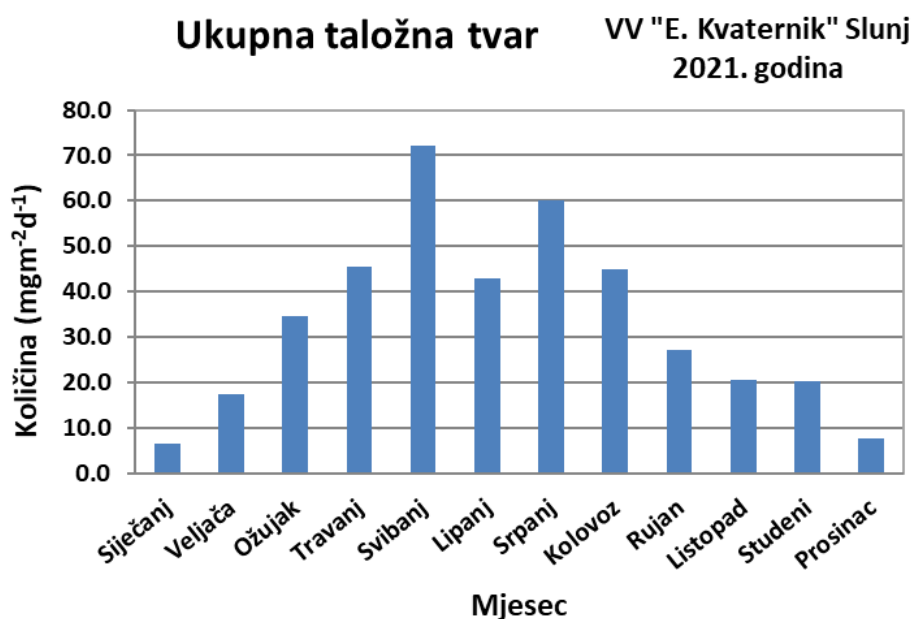
3.2. Ukupna taložna tvar

U tablici 3. prikazani su sumarni podaci količine ukupne taložne tvari (UTT), te olova (Pb) i kadmija (Cd) u UTT izmjereni tijekom 2021. godine na mjernoj postaji vojnog vježbališta. Analizirano je 12 mjesečnih uzoraka za 2021. godinu, obuhvat podataka bio je 100%.

Tablica 3. Količina ukupne taložne tvari (UTT), te olova (Pb) i kadmija (Cd) u ukupnoj taložnoj tvari tijekom 2021. 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 ($mg\ m^{-2}\ d^{-1}$)	12	33,3	72,2
Pb u UTT ($\mu g\ m^{-2}\ d^{-1}$)	12	1,236	2,313
Cd u UTT ($\mu g\ m^{-2}\ d^{-1}$)	12	0,130	0,861

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 2021. godine.

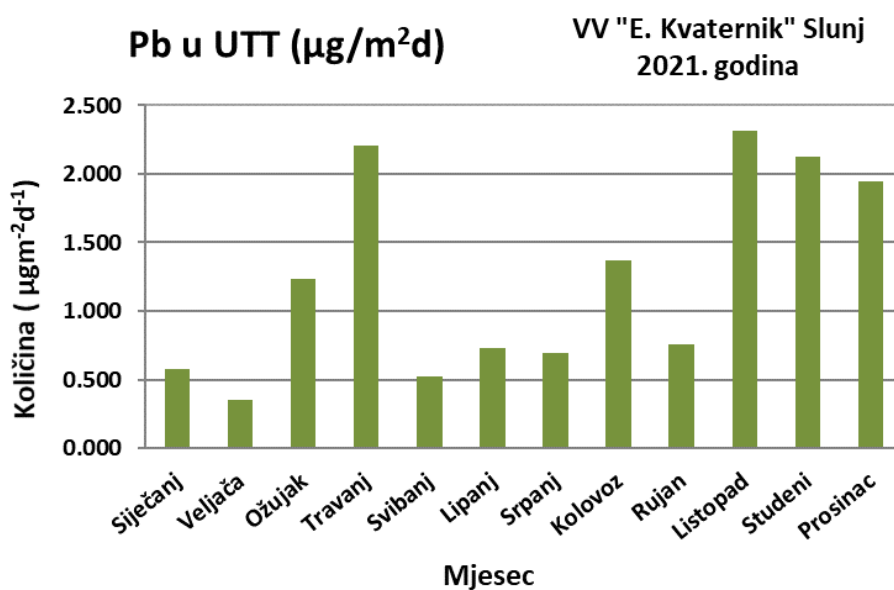


Slika 8. Mjesečne količine ukupne taložne tvari na mjernoj postaji vojnog vježbališta tijekom 2021. godine.

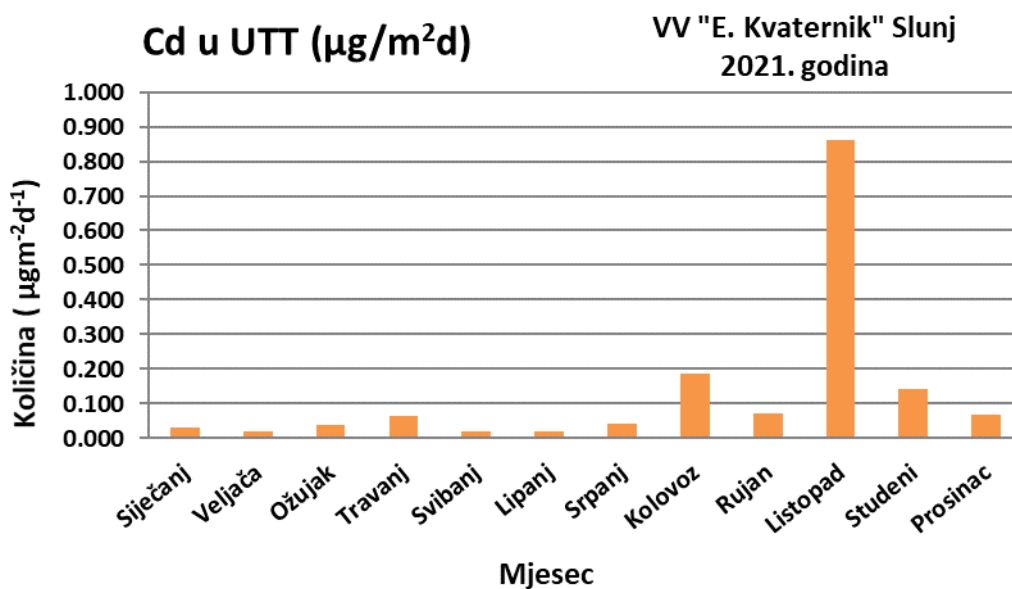
Najveća količina UTT bila je u svibnju i iznosila je $72,2\ mg\ m^{-2}\ d^{-1}$. Mjesečna količina UTT za svibanj bila je manja od zakonom dozvoljene srednje godišnje vrijednosti. Ujedno maksimalna mjesečna UTT bila je upola niža u odnosu na prethodnu godinu.

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 i listopadu ($2,2$ i $2,3 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$), ovi rezultati dobro opisuju antropogeni utjecaj s obzirom na taloženje glavnih iona koje je također bilo povišeno u travnju i listopadu.



Slika 9. Mjesečne količine olova u ukupnoj taložnoj tvari na mjernoj postaji vojnog vježbališta tijekom 2021. godine.



Slika 10. Srednje mjesečne količine kadmija u ukupnoj taložnoj tvari na mjernoj postaji vojnog vježbališta tijekom 2021. godine.

Najviša koncentracija kadmija od $0,86 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ također je zabilježena u listopadu što je značajno više nego prethodnih godina.

Iz rezultata se vidi da je tijekom travnja, svibnja i listopada vjerojatno došlo do pojačane ljudske aktivnosti, obzirom na UTT (ali i prethodno spomenute koncentracije glavnih iona). U 2021. godini prikupljeno je 12 valjanih uzorka ukupne taložne tvari, što čini obuhvat podataka 100%. Izmjerene razine olova i kadmija tijekom 2021. godine su bile niske i nisu prelazile granične vrijednosti.

3.3. Usporeda za razdoblje 2008. – 2021. godina

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

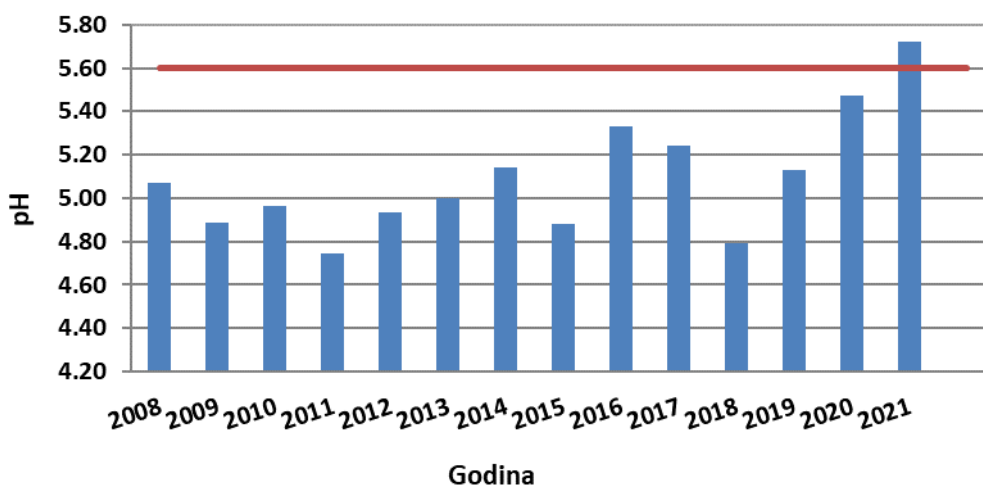
1. Tijekom 2008. godine sakupljeno je 100% količine oborine, tijekom 2009. godine 90,6% (za srpanj i kolovoz nije poslan niti jedan uzorak), u 2010. godini 99,8%, u 2011. godini 82,6% količine oborine, odnosno samo 47% uzoraka, a u 2012. godini 22,8%. U 2013. godini 17. lipnja prekinut je dnevni režim 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 neznajčajno 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. Od ukupno 45 uzoraka prikupljenih u 2020. godini njih 39 prikupljeno je po dogovorenom tjednom režimu uzorkovanja, dok su u travnju, kolovozu i rujnu prikupljeni uzorci stajali 2-3 tjedna u uzorkivaču. U 2021. godini dostavljeno je 42 uzorka od kojih su 32 uzorka na tjednoj bazi sakupljanja, ostali su uzorci stajali u uzorkivači po 2-3 tjedna (u ožujku, lipnju, kolovozu i prosincu). Kompozitni uzorci i tjedni režim uzorkovanja može dati reprezentativnu sliku o kvaliteti zraka ukoliko je frekvencija uzorkovanja konstantna.

Ponovno se predlaže, uz već dogovoren način uzorkovanja, da se u svakom slučaju, nevezano na oborinsku epizodu, uzorak obavezno skine iz uzorkivača prvog dana u tjednu, odnosno mjesecu, što do sada nije redovito rađeno. Dakle, u 2021. godini samo 6

puta je uzorak skinut prvog u mjesecu ili početkom mjeseca. Od izuzetne važnosti je skidanje uzorka prvog u mjesecu, kako bi se mogao odrediti barem mjesečni hod koncentracija i taloženja. Još jednom, potrebno je naglasiti da uzorci koji dugo stoje u uzorkivaču nisu reprezentativni i ne mogu se kao takvi koristiti za statističku obradu. U 2021. godini ovakvih uzoraka bilo je 10, što čini obzirom na oborinu koju sadrže ti uzorci, 17% ukupne oborine. Koncentracije tih uzoraka nisu reprezentativne stoga su rezultati statističke obrade upitni. Problem kod ovakvog prikupljanja oborine predstavlja reprezentativnost pojedinih uzoraka, jer osim što im se stajanjem mijenja kemijski sastav nisu pogodni za mjesečnu obradu podataka. Tjednim režimom uzorkovanja kao i skidanjem uzorka za ukupnu taložnu tvar 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, što u 2021. godini, za UTT, nije bio slučaj.

2. Proteklih godina, pH vrijednost oborine na vojnom vježbalištu ukazuje na blagu kiselost, odnosno prema kriteriju, $\text{pH} < 5,6$, oborina je kisela, osim u 2021. kada je pH vrijednost bila veća od 5,6 te se može primijetiti opadanje kiselosti oborine.

Srednja godišnja pH vrijednost



Slika 11. Srednje godišnje pH vrijednosti za vojno vježbalište za razdoblje od 2008. - 2021.

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 uzorkivač. U 2020. i 2021. godini može se primijetiti blago opadanje kiselosti oborine.

3. U usporedbi s proteklim godinama (razdoblje 2008. – 2021. godine) vidljivo je da su koncentracije glavnih iona ujednačene iako se kroz navedeno razdoblje mogu uočiti povremeni skokovi pojedinih iona u određenim mjesecima. Za 2021. godinu koncentracije pojedinih iona ne odskakuju značajno od trenda. Ujedno treba napomenuti da se kroz navedeno razdoblje vidi da je količina UTT povećana tijekom proljetnih i ljetnih mjeseci. Ova povećanja najuočljivija su proteklih godina u ožujku, travnju i svibnju. Za 2021. godinu povećanja su vidljiva u svibnju i srpnju. Ukupna taložna tvar i koncentracije olova u navedenom razdoblju pokazuju trend snižavanja dok za kadmij pokazuje trend povećanja.

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 ukazuje se samo na moguće porijeklo neke tvari u sakupljenim uzorcima jer nisu poznate točne aktivnosti na vojnom vježbalištu.

Uzorci oborine tijekom 2021. godine s postaje vojnog vježbališta "Eugen Kvaternik" u Slunju bili su neznatno kiseli što se vidi i po srednjoj godišnjoj pH vrijednosti.

Koncentracije glavnih iona u 2021. godini bile su bez prevelikih odstupanja, slične onima na okolnim postajama iz mreže postaja Državnog hidrometeorološkog zavoda.

Iskustveno se može reći da postoji zajednički utjecaj antropogenih i prirodnih izvora onečišćenja na vojnom vježbalištu, jer tjedno prikupljanje uzoraka ne daje dovoljnu količinu podataka za pouzdaniju statističku obradu.

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, 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 77/2020, Uredba o razinama onečišćujućih tvari u zraku.

NN 72/2020, Pravilnik o praćenju kvalitete zraka.

NN 3/2016, Pravilnik o uzajamnoj razmjeni informacija i izvješćivanju o kvaliteti zraka i obvezama za provedbu Odluka Komisije 2011/850/EU.

NN 127/2019, Zakon o zaštiti zraka.