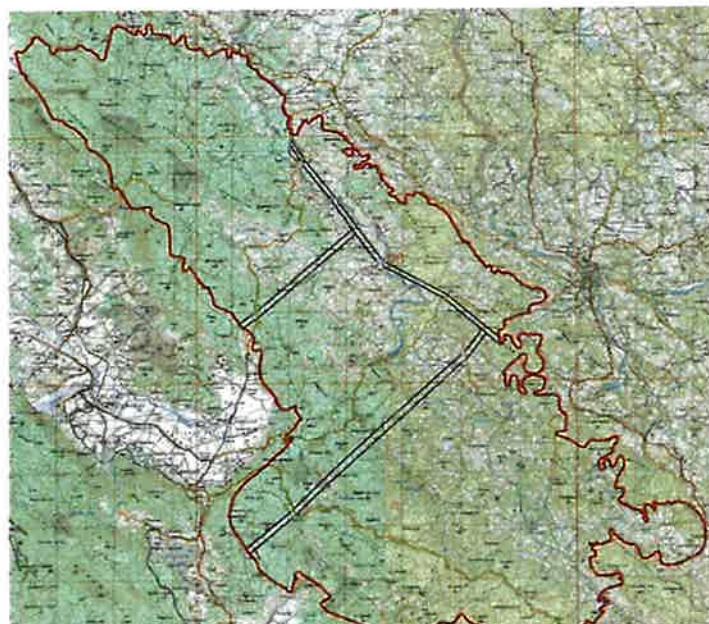




DRŽAVNI HIDROMETEOROLOŠKI ZAVOD
SEKTOR ZA KVALITETU ZRAKA
Služba kemijski laboratorij

DHMZ

**ANALIZA REZULTATA PRAĆENJA KVALITETE ZRAKA
NA VV "EUGEN KVATERNIK" U SLUNJU
U 2022. GODINI**



Zagreb, ožujak 2023.



DRŽAVNI HIDROMETEOROLOŠKI ZAVOD

Sektor za kvalitetu zraka

Služba kemijski laboratorij

Naručitelj: Ministerstvo obrane Republike Hrvatske,
Služba za vojne nekretnine 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 2022. GODINI**

Referentni dokumenti: Ugovor SUG-301-22-0067

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

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

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



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.–2022.	14
4.	Zaključci	17
5.	Literatura	18

1. Uvod

U ovom izvještaju dani su rezultati analiza uzorka sakupljenih tijekom 2022. godine na vojnom vježbalištu "Eugen Kvaternik" u Slunju. Provedene su analize kemijskog sastava oborine, mjesecne količine ukupne taložne tvari (dalje u tekstu: UTT) te sadržaj olova i kadmija u UTT. Uzorkovanja i mjerena su se provodila na jednoj lokaciji za ciljana mjerena kvalitete zraka u zoni mogućeg utjecaja.

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 uzorka oborine, u Državnom hidrometeorološkom zavodu (dalje u tekstu: DHMZ), određuju se 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), električna vodljivost, UTT te sadržaj teških metala u UTT.

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 se talože gravitacijom i ispiranjem atmosfere oborinom. UTT 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 rad pluća, srca i jetre te tkiva kostiju.

2. Podaci i metode

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

Procjena kvalitete zraka u 2022. godini na vojnem vježbalištu "Eugen Kvaternik" napravljena je na temelju analize 41 uzorka oborine za analizu glavnih iona prikupljenih *wet-only* uzorkivačem i 11 uzoraka oborine sakupljenih uzorkivačem prema Bergerhoffu, za analizu olova i kadmija u UTT. U mjesecnom uzorku koji se uzorkovao tokom rujna i koji je dostavljen u laboratorij bila je uginula ptica te taj uzorak nije bio prikladan za analizu.



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 *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 grijaća. Lijevak i boca su zatvoreni poklopcem za suhog vremena. Poklopac se otvara kad počne padati oborina, a zatvara se čim oborina prestane. Na ovaj se način u boci 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 dostavljani su u kemijski laboratorij DHMZ-a.

Ioskom kromatografijom se određuju koncentracije glavnih iona u uzorcima oborine (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ i K^+). Osim navedenih 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. *Wet-only* sakupljač oborine: kućište s lijevkom, bocom, poklopcom i osjetnikom oborine.



Slika 3. Instrumenti za praćenje kvalitete zraka na postaji vojnog vježbališta Slunj: sakupljač UTT po Bergerhoffu (lijevo), *wet-only* sakupljač oborine (sredina), ombrograf (desno).

U ovom izvještaju obrađene su mjesecne i godišnje volumno otežane koncentracije svakog iona izračunate prema sljedećoj relaciji:

$$K = \frac{\sum_{i=1}^n K_i O_i}{\sum_{i=1}^n O_i}$$

gdje je K volumno otežana koncentracija (mjeseca 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. Općenito gledano, **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 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 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 CO₂ 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 t. 3.1). Kislost oborine je veća što ima više disociranih H⁺ iona. Oni, pak, osim otapanjem CO₂, u oborinu dolaze disocijacijom kiselina, prvenstveno sumporne i dušične, koje nastaju spajanjem oksida sumpora i dušika s vodenom parom u atmosferi. Dakle pojednostavljeni – 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, 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 utjecaja lokalnih izvora, do izražaja dolazi mehaničko ispiranje stupca zraka ispod baze oblaka za vrijeme padanja oborine.

2.2. Ukupna taložna tvar

Za sakupljanje UTT koristio se sakupljač UTT po Bergerhoffu. Sakupljač (Slika 3) se sastoji od velike polietilenske boce smještene na stalku, na visini od 2 m iznad tla. Obruc 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).

Podaci o UTT, sadržaja olova i kadmija u UTT kao i kategorizacija kvalitete zraka prema stupnju onečišćenosti, obrađeni su prema Uredbi o razinama onečišćujućih tvari u zraku (NN 77/20), Zakonu o zaštiti zraka (NN 127/2019, NN 57/22) i Pravilniku o praćenju kvalitete zraka (NN 72/20).

Razina onečišćenosti 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 ($\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$)
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, utvrđuju se sljedeće kategorije kvalitete zraka (Zakon o zaštiti zraka NN 127/19, NN 57/22):

- **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)

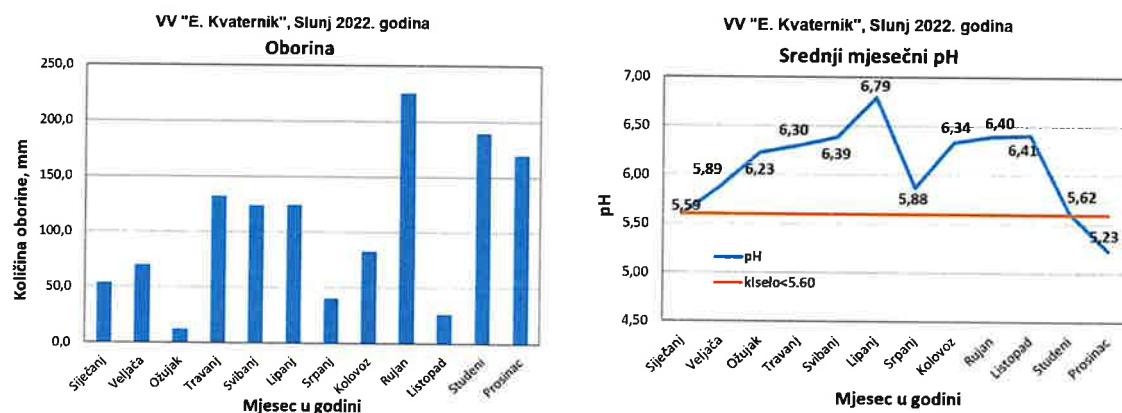
3. Rezultati

3.1. Oborina

Za sakupljanje uzorka oborine zaduženo je osoblje vojnog vježbališta. Tijekom 2022. godine, prikupljeni su, prema dogovoru, kompozitni uzorci.

Tijekom 2022. godine bile su ukupno 163 oborinske epizode od kojih je prikupljen 41 uzorak oborine (od toga 2 uzorka iz listopada nisu imala dovoljnu količinu oborine za analizu). 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.

Zbog načina sakupljanja uzorka oborine tijekom 2022. godine, težište u izvještaju treba dati srednjim godišnjim vrijednostima (Slika 6.).



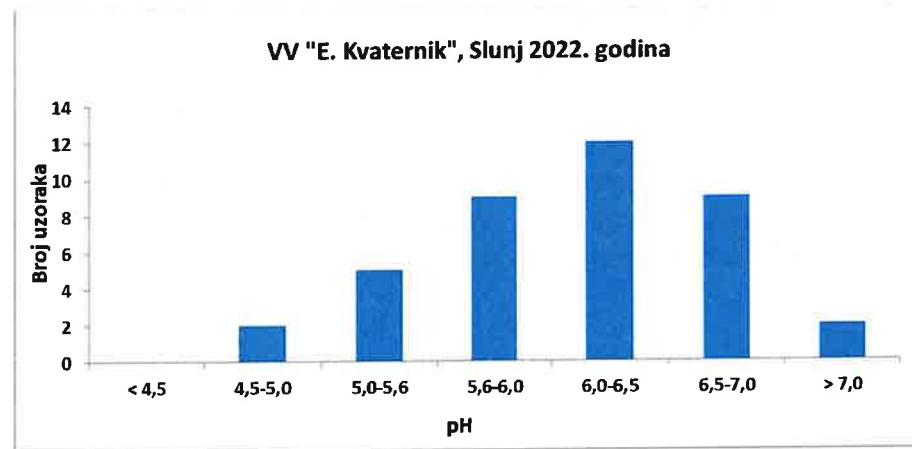
Slika 4. Godišnji hod ukupne mjesecne količine oborine (lijevo) i srednje mjesecne pH vrijednosti (desno) tijekom 2022. godine na postaji vojnog vježbališta.

Na slici 4. prikazan je godišnji hod ukupne mjesecne količine oborine i srednje mjesecne pH vrijednosti oborine za 2022. 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 2022. godine na postaji vojnog vježbališta iznosila je 1251,1 mm, što je nešto više od klimatološkog prosjeka. Najviše oborine bilo je u studenom (189,6 mm), a najmanje u ožujku (3 kišna dana s ukupno 12,1 mm oborine).

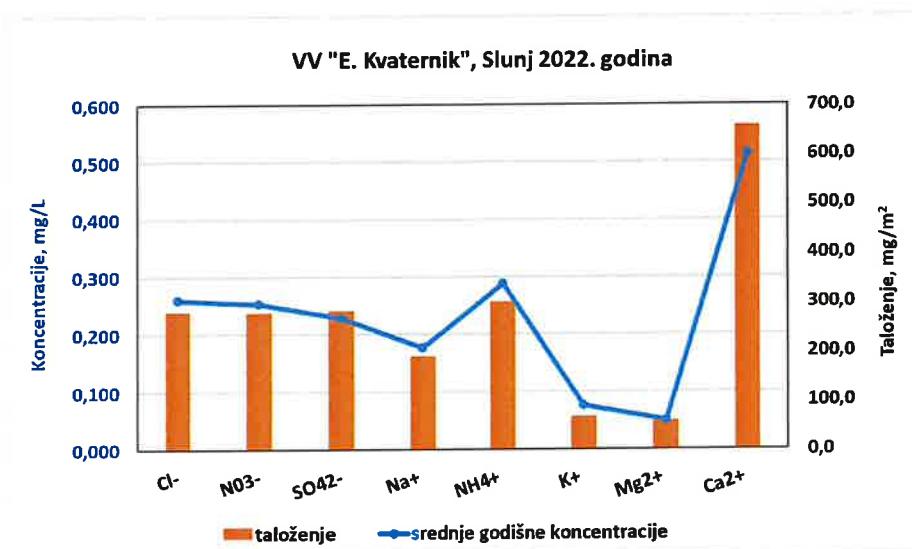
Kako je prethodno spomenuto, u uzorcima se određuje i pH vrijednost kao pokazatelj kiselosti oborine. U literaturi se mogu naći dva kriterija za ocjenu kiselosti oborine: pH < 5,6 (npr. Jickells i dr., 1982.) i pH < 5,0 (npr. Charlson i Rodhe, 1982.). U ovom izvještaju uzet je kriterij pH < 5,6.

Maksimalna srednja mjesecna vrijednost pH oborine zabilježena je u lipnju i iznosila je 6,79, dok je najniža mjesecna pH vrijednost bila u prosincu i iznosila je 5,23.

Razdioba učestalosti pojave određenog raspona pH vrijednosti uzorka oborine (Slika 5) pokazuje da je pH vrijednost najčešće bila između 6,0 i 6,5 (30,8 % slučajeva). Oborine s pH vrijednosti manjom od 4,5, što spada u kategoriju izrazito kisele oborine, nije bilo u 2022. godini. Tijekom 2022. godine 17,9 % ukupno analizirane oborine je bilo kiselo ($\text{pH} < 5,6$). Srednja godišnja pH vrijednost oborine bila je 5,86. 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 2022. godinu na području vojnog vježbališta, gledajući srednju godišnju vrijednost, ukazuju na nastavak pada kiselosti oborine u usporedbi s proteklim godinama.



Slika 5. Razdioba pH vrijednosti uzorka oborine tijekom 2022. na vojnom vježbalištu.

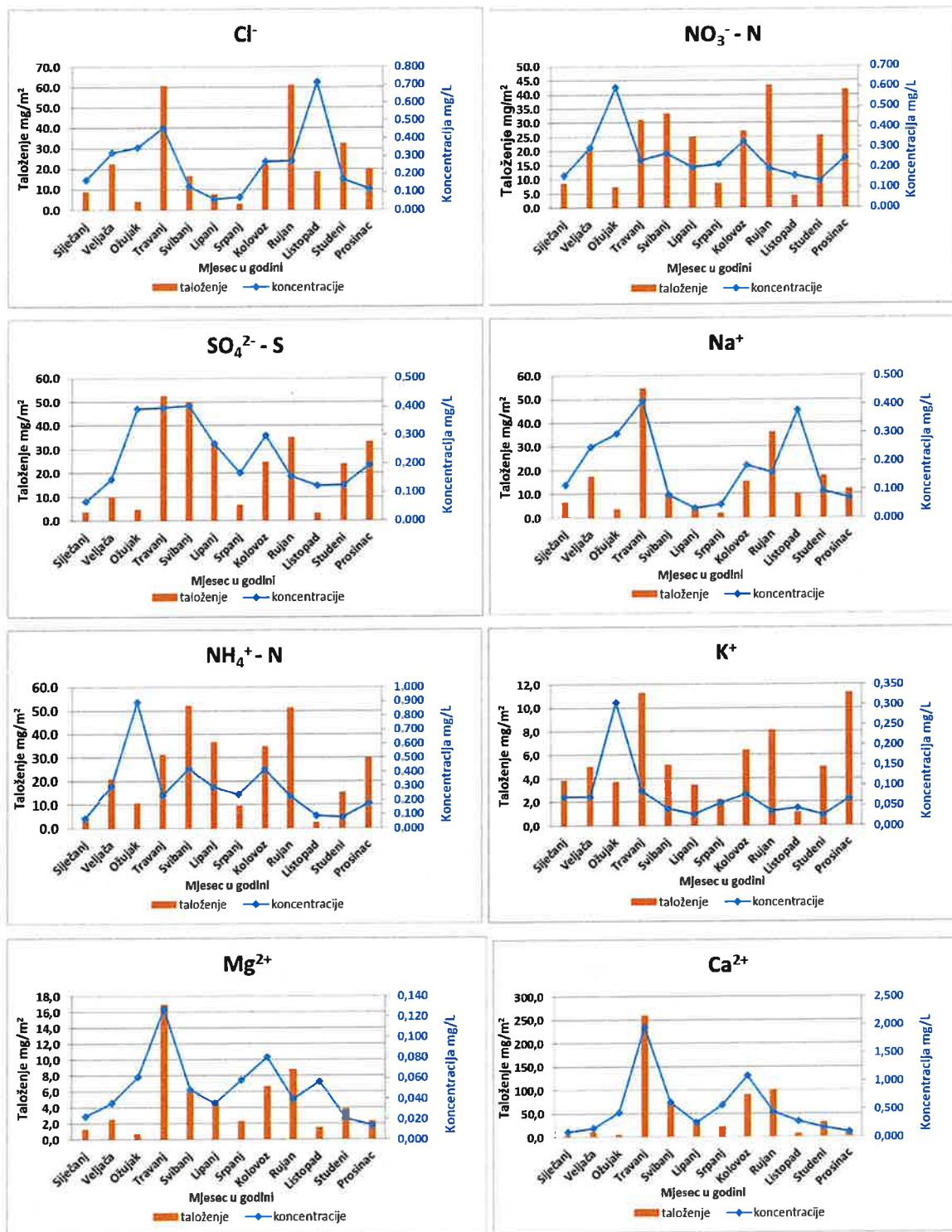


Slika 6. Godišnje volumno otežane srednje koncentracije i ukupno godišnje taloženje glavnih iona u oborini za 2022. godinu na postaji vojnog vježbališta.

Vrijednosti godišnjih volumno otežanih koncentracija glavnih iona u oborini za 2022. godinu na vojnem vježbalištu (Slika 6) imale su sljedeći redoslijed: $\text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$.

Na slici 7 prikazan je godišnji hod srednjih mjesecnih vrijednosti koncentracija i taloženja. Značajnije taloženje kiselih komponenti (SO_4^{2-} i NO_3^-) primijećeno je tijekom travnja, svibnja, rujna i prosinca. Značajnije taloženje za travanj i rujan može se objasniti, uslijed veće količine oborine. U svibnju i rujnu, 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. Mjesecne koncentracije nisu pouzdane ukoliko uzorci nisu sakupljeni od početka do kraja mjeseca (u 2022. godini uzorci su prikupljeni na taj način samo u svibnju, kolovozu i listopadu), a i neki su uzorci stajali u uzorkivaču i po petnaestak dana pa postoji vjerojatnost da je stajanjem uzoraka u uzorkivaču došlo do njegove bakterijski ili kemijski uzrokovane degradacije.



Slika 7. Godišnji hod srednjih mjesečnih volumno otežanih koncentracija glavnih iona u oborini i ukupnog mjesečnog taloženja tijekom 2022. 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 i interpretacija manje pouzdana.

Tablica 2. Tablica korelacije između dnevnih koncentracija glavnih iona u oborini na postaji vojnog vježbališta za 2022. godinu.

	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ³⁻	NH ⁴⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Cl ⁻	1	0,019796	0,089209	0,001942	0,92471	0,201196	0,479701	0,287163
SO ₄ ²⁻		1	0,615619	0,714068	0,239298	0,45903	0,626358	0,638421
NO ³⁻			1	0,961254	0,285256	0,919284	0,258759	0,131963
NH ⁴⁺				1	0,182803	0,843213	0,278415	0,164139
Na ⁺					1	0,393209	0,6666	0,501794
K ⁺						1	0,239484	0,085779
Mg ²⁺							1	0,948807
Ca ²⁺								1

U 2022. godini vidljiva je značajna korelacija među pojednim ionima. Najjača korelacijska veza je između iona amonija i nitrata, natrija i klorida, nitrata i iona kalija te kalcijevih i magnezijevih iona. Ove korelacije indiciraju da postoji lokalni utjecaj, uglavnom mješanog, prirodnog i antropogenog podrijetla. Prirodno podrijetlo amonija i nitrata ukazuje na biošku 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 korelacija između iona kalija i nitrata također može upućivati na podrijetlo tih iona iz streljiva. Amonijev nitrat (NH_4NO_3) i amonijev sulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) se koriste kao umjetna gnojiva. Moguće je da ta korelacija upućuje i na antropogeni utjecaja lokalnih izvora od poljoprivrednih aktivnosti u neposrednoj okolini vojnog vježbališta. Značajna je i korelacija iona natrija i klorida te magnezija i kalcija koja upućuje na daljinski prijenos morskog aerosola čiji su sastavni dio upravo ovi ioni. U svim mjesecima je srednja mjesecna volumno otežana koncentracija za kloride veća od one za ione natrija što je uobičajeno za morski aerosol. Na tu korelaciju može utjecati i kontaminacija samog uzorka zbog nestručnog rukovanja. Dobra korelacija između iona kalcija i magnezija upućuju također i na eroziju tla.

Opterećenje okoliša kiselim komponentama u granicama je dozvoljenog te ne utječe značajno na okoliš i zdravlje. Ukupno godišnje taloženje sulfata oborinom od $281,5 \text{ mg/m}^2$ nije prekoračilo granicu štetnog utjecaja ($200\text{--}500 \text{ mg/m}^2$; Acid Magazine, No. 1;1987). I taloženje ukupnog dušika iz nitrata i amonija u 2022. u iznosu od 576 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 UTT, te olova (Pb) i kadmija (Cd) u UTT izmjereni tijekom 2022. godine na mjernej postaji vojnog vježbališta. Analizirano je 11 mjesecnih uzoraka za 2022. godinu, obuhvat podataka bio je 91,7 %.

Tablica 3. Količina UTT, te olova (Pb) i kadmija (Cd) u UTT tijekom 2022. godine. (N – broj mjesecnih uzoraka, C_{sred} – srednja vrijednost za promatrano razdoblje, C_M – najveća vrijednost u promatranom razdoblju).

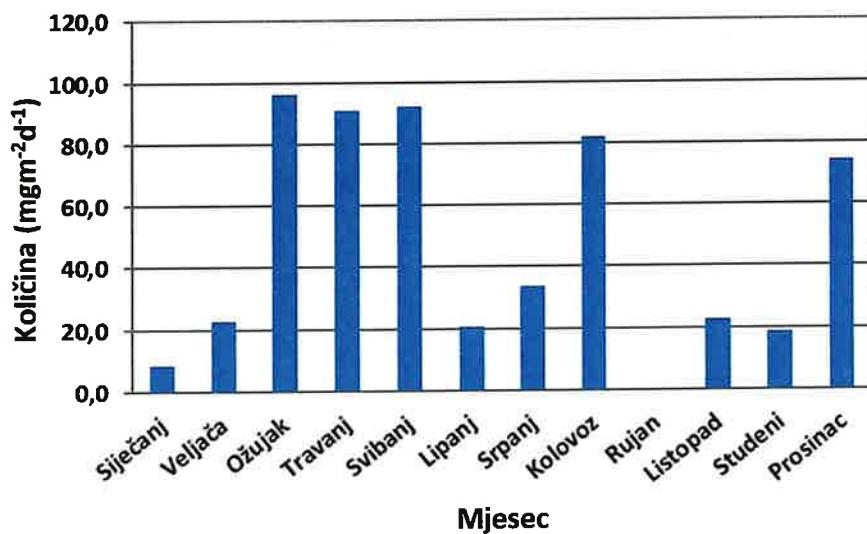
	N	C_{sred}	C_M
UTT ($\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	11	51,0	96,1
Pb u UTT ($\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	11	1,848	3,210
Cd u UTT ($\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	11	0,104	0,282

Kako bi se bolje video godišnji hod količine UTT, te olova (Pb) i kadmija (Cd) grafički su prikazane i mjesечne vrijednosti UTT po metru kvadratnom na dan (Slika 8) te mjesечne količine olova (Slika 9) i kadmija (Slika 10) u UTT tijekom 2022. godine.

Slika 8. Mjesечne količine UTT na mjernej postaji vojnog vježbališta tijekom 2022.

VV "E. Kvaternik" Slunj 2022. godina

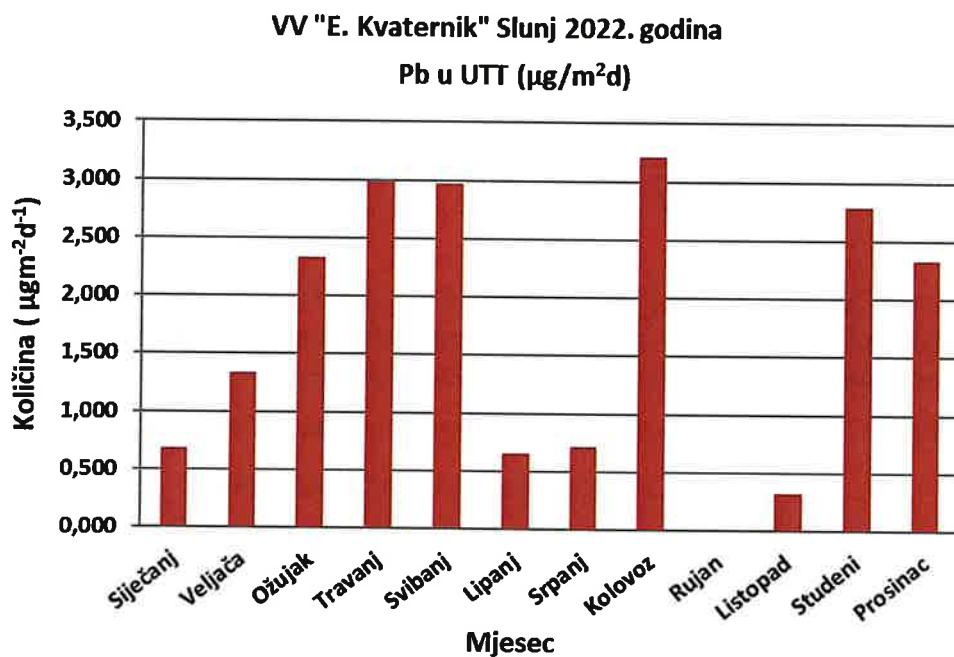
Ukupna taložna tvar



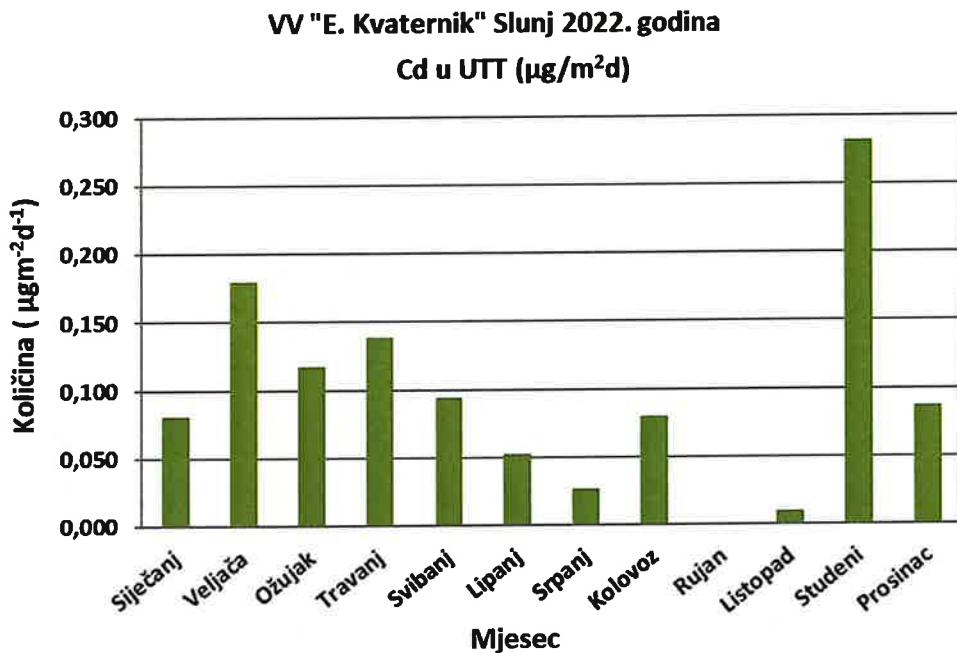
godine.

Najveće količine UTT bile su u ožujku, travnju i svibnju te u kolovozu i prosincu. U ožujku je bila najveća i iznosila je $96,1 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Mjesečna količina UTT za sve mjesecе bila je manja od zakonom dozvoljene srednje godišnje vrijednosti. Srednja vrijednost UTT je veća u odnosu na prethodnu godinu. UTT općenito pokazuje pretežan utjecaj lokalnih izvora.

Na slici 9 je prikazana količina olova (Pb) u mjesečnim uzorcima UTT. Najviše olova bilo je u travnju, svibnju i kolovozu ($3,0, 3,0$ i $3,2 \mu\text{g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). Ovi rezultati dobro opisuju antropogeni utjecaj s obzirom na također povišene količine UTT u tim mjesecima.



Slika 9. Mjesečne količine olova u UTT na mjernoj postaji vojnog vježbališta tijekom 2022. godine.



Slika 10. Mjesečne količine kadmija u UTT na mjerenoj postaji vojnog vježbališta tijekom 2022. godine.

Najviša koncentracija kadmija od $0,28 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ zabilježena je u studenom. Srednja godišnja vrijednost za Cd je u 2022. godini bila nešto niža od prethodne godine ($0,104 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ naspram $0,130 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$).

Iz rezultata određivanja količine UTT se može zaključiti da je tijekom ožujka, travnja, svibnja, kolovoza i prosinca vjerojatno došlo do pojačane ljudske aktivnosti. Obzirom da su izmjerene razine olova i kadmija tijekom 2022. godine bile niske i nisu prelazile granične vrijednosti, kvaliteta zraka na vojnem poligonu bila je prve kategorije, odnosno zrak je bio čist ili neznatno onečišćen.

3.3. Usporedba u razdoblju 2008. – 2022. godina

1. Proteklih godina, pH vrijednost oborine na vojnem vježbalištu ukazuje na blagu kiselost, odnosno prema kriteriju, $\text{pH} < 5,6$, oborina je kisela, osim u 2021. i 2022. kada je pH vrijednost bila veća od 5,6 te se može primjetiti opadanje kiselosti oborine.



Slika 11. Srednje godišnje pH vrijednosti za vojno vježbalište za razdoblje od 2008. - 2022.

U usporedbi s okolnim postajama u mreži Državnog hidrometeorološkog zavoda na kojima se sakupljanje oborine vrši *bulk* uzorkivačem, kiselost oborine na vojnom vježbalištu je nešto veća, ali opet očekivana obzirom na *wet-only* uzorkivač. U razdoblju 2020.-2022. godini može se primijetiti blago opadanje kiselosti oborine.

2. U usporedbi s proteklim godinama (razdoblje 2008. – 2022. godine) vidljivo je da su koncentracije glavnih iona ujednačene iako se kroz navedeno razdoblje mogu uočiti povremeni skokovi srednjih mjesecnih koncentracija pojedinih iona u određenim mjesecima. Za 2022. godinu koncentracije pojedinih iona ne odskaču 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 protekle 2 godine u ožujku, travnju i svibnju. Za 2022. godinu povećanja su vidljiva i u kolovozu i prosincu. UTT i koncentracije olova u navedenom razdoblju pokazuju trend snižavanja dok je za kadmij maksimalna količina u 2022. godini niža u odnosu na 2021.

4. Zaključak

Monitoring kvalitete zraka na vojnom vježbalištu uspostavljen je na zahtjev MORH-a te su instrumenti i podaci vlasništvo MORH-a. Državni hidrometeorološki zavod (DHMZ) je predložio program mjerena, način odvijanja mjerena, dao upute o postupcima sakupljanja, čuvanja i prijenosa uzoraka i održao obuku osoblja. DHMZ nije odgovoran za sam proces uzorkovanja, već samo za kemijsku analizu te prikaz i diskusiju rezultata. Posebno se naglašava da je potrebno izbjegavati višetjedno uzorkovanje.

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

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.

Uzorci oborine tijekom 2022. 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 2022. godini bile su bez prevelikih odstupanja, slične onima na okolnim postajama iz mreže Državnog hidrometeorološkog zavoda.

Srednje godišnje vrijednosti UTT i koncentracije olova i kadmija bile su ispod graničnih vrijednosti. Kategorizacija kvalitete zraka, obzirom na granične vrijednosti koje nisu prekoračene, karakterizira okolni zrak na vojnom vježbalištu „Eugen Kvaternik“ kao zrak prve kategorije.

5. Literatura

Acid Magazine, No. 1;1987

Bordeleau, G., R. Martel, G. Ampeman i S. Thiboutot, 2008: Environmental Impacts of Training Activites at an Air Weapons Range. *Journal of Environmental Quality*, **37**, 308–317.

Charlson, R.J. i H. Rodhe, 1982: Factors controlling the acidity of natural rainwater. *Nature*, **295**, 683–685.

EMEP, 2001: EMEP manual for sampling and chemical analysis. *EMEP/CCC*, Norwegian Institute for Air Research, Norway, Report **1/95**, 303 str. Dostupno na: <http://www.nilu.no/projects/CCC/manual/index.html>.

Gajić-Čapka, M., K. Cindrić, i D. Mihajlović, 2008: Oborina, Klimatološki atlas Hrvatske. karte: M. Perčec Tadić, urednica: Zaninović, K., Državni hidrometeorološki zavod, Zagreb, 46–60.

Jickells, T., A. Knap, T. Church, J. Galloway i J. Miller, 1982: Acid rain on Bermuda. *Nature*, **297**, 55–57.

S. Wallace: Chemical Analysis of Firearms, Ammunition, and Gunshot Residue, CRC Press, 2008; ISBN: 978-1-4200-6966-2.

NN 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, NN 57/22, Zakon o zaštiti zraka.