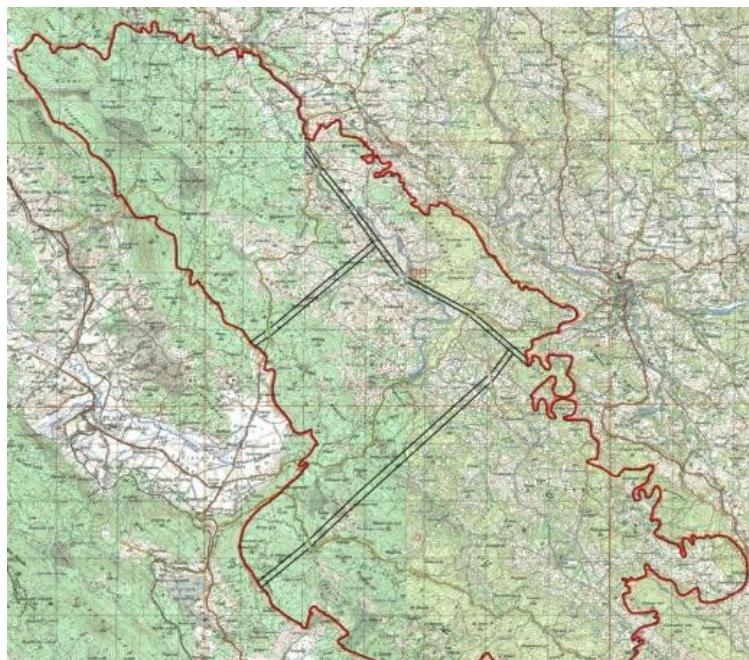




DRŽAVNI HIDROMETEOROLOŠKI ZAVOD
SEKTOR ZA KVALITETU ZRAKA
Služba kemijski laboratorij

DHMZ

**ANALIZA REZULTATA PRAĆENJA KVALITETE ZRAKA
NA VV "EUGEN KVATERNIK" U SLUNJU
U 2023. GODINI**



Zagreb, ožujak 2024.



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, 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 2023. GODINI**

Referentni dokumenti: Ugovor SUG-301-23-0057

Autorica izvještaja: dr.sc. Ivana Ćosić, dipl. kem. ing.

Suradnici: Ante Koštić, mag. ing. cheming.
Goran Purić, dipl. ing.
Vesna Loborčec, kem. tehn.
Vinka Sekulić, kem. tehn.

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

GLAVNI RAVNATELJ

dr.sc. Ivan Güttler

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Podaci i metode	2
2.1. Oborina	2
2.2. Ukupna taložna tvar	5
3. Rezultati	7
3.1. Oborina	7
3.2. Ukupna taložna tvar	12
3.3. Usporedba za razdoblje 2008.–2023.	14
4. Zaključak	16
5. Literatura	17

1. Uvod

U ovom izvještaju dani su rezultati analiza uzoraka sakupljenih tijekom 2023. 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. Količina onečišćujućih tvari nataložena iz zraka na određenu površinu prvenstveno ovisi 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 (požari) te atmosferska električna izbijanja. Antropogeni izvori onečišćenja su gotovo sve ljudske djelatnosti, uključujući industriju, prijevoz, poljoprivrednu, 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 (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 se iskazuje 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 udio metala u UTT. Konkretno, u ovom slučaju, proučava se prisutnost olova (Pb) i kadmija (Cd), te se određuje njihov udio. Oovo je otrovan metal, naročito opasan zbog svog kumulativnog efekta i utjecaja na živčani sustav, dok su kadmij i otopine njegovih spojeva genotoksični, neurotoksični i kancerogeni, a velikog utjecaja imaju i na rad pluća, srca, bubrega 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 (Slika 1).

Procjena kvalitete zraka u 2023. godini na vojnem vježbalištu "Eugen Kvaternik" napravljena je na temelju analize 45 uzorka oborine za analizu glavnih iona prikupljenih *wet-only* uzorkivačem i 11 uzoraka oborine sakupljenih Bergerhoffovom metodom za analizu olova i kadmija u UTT. Mjesečni uzorak koji se uzorkovao tijekom srpnja je proliven u transportu te analiza za isti nije provedena.



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 *wet-only* sakupljačem oborine, 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, sakupljaju se kompozitni (tjedni) uzorci oborine. 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.

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, poklopcem 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), omboograf (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. **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** mogu ukazivati na 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 i 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 općenito je posljedica otapanja CO_2 u vodenoj pari koja se nalazi u atmosferi, pri čemu nastaje karbonatna 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 se, pak, osim otapanjem CO_2 , u oborini nalaze zbog disocijacije kiselina, prvenstveno sulfatne i nitratne, 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 ukliko gledamo samo pH vrijednost oborine kao pokazatelja onečišćenja. Naime, ukoliko je u oborini, uz anione (SO_4^{2-} , NO_3^- i Cl^-) i veća koncentracija kationa (Na^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}), pH vrijednost može pokazivati neutralno ili blago lužnato svojstvo oborine te bismo na taj način mogli donijeti krive zaključke o njenoj kvaliteti. Zato uz pH vrijednost uvijek treba promatrati i koncentraciju glavnih iona, kao što se to, prema Pravilniku o praćenju kvalitete zraka (NN 72/20) 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 i 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 i 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. 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).

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, 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

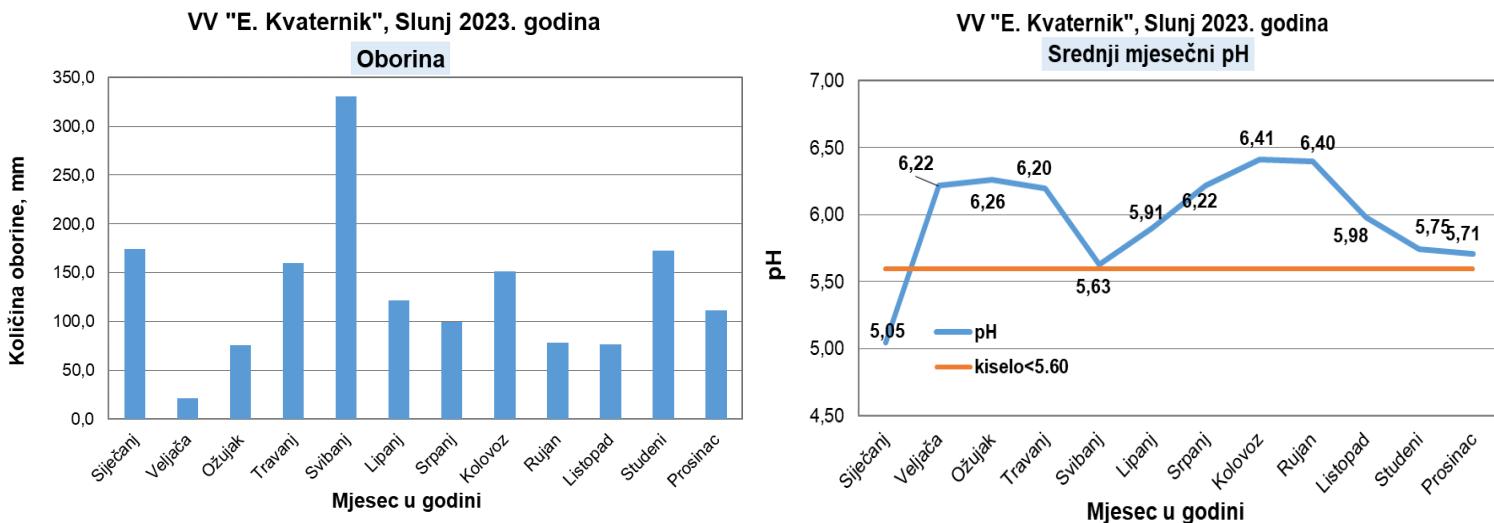
3.1. Oborina

Za sakupljanje uzorka oborine zaduženo je osoblje vojnog vježbališta. Tijekom 2023. godine, prikupljeni su, prema dogovoru, kompozitni, tj. tjedni uzorci.

Tijekom 2023. godine bilo je ukupno 195 oborinskih epizoda od kojih je prikupljeno 45 uzorka oborine pri čemu 1 uzorak iz lipnja nije imao dovoljnu količinu oborine za analizu.

Iako kompozitni uzorci s više oborinskih epizoda nisu u potpunosti primjenjivi za kontinuirano praćenje ispiranja atmosfere oborinom, dobiveni i prikazani podaci su relevantni i ključni za ocjenu kvalitete zraka na vježbalištu.

Na slici 4. prikazan je godišnji hod ukupne mjesecne količine oborine i srednje mjesecne pH vrijednosti oborine za 2023. godinu na postaji vojnog vježbališta.

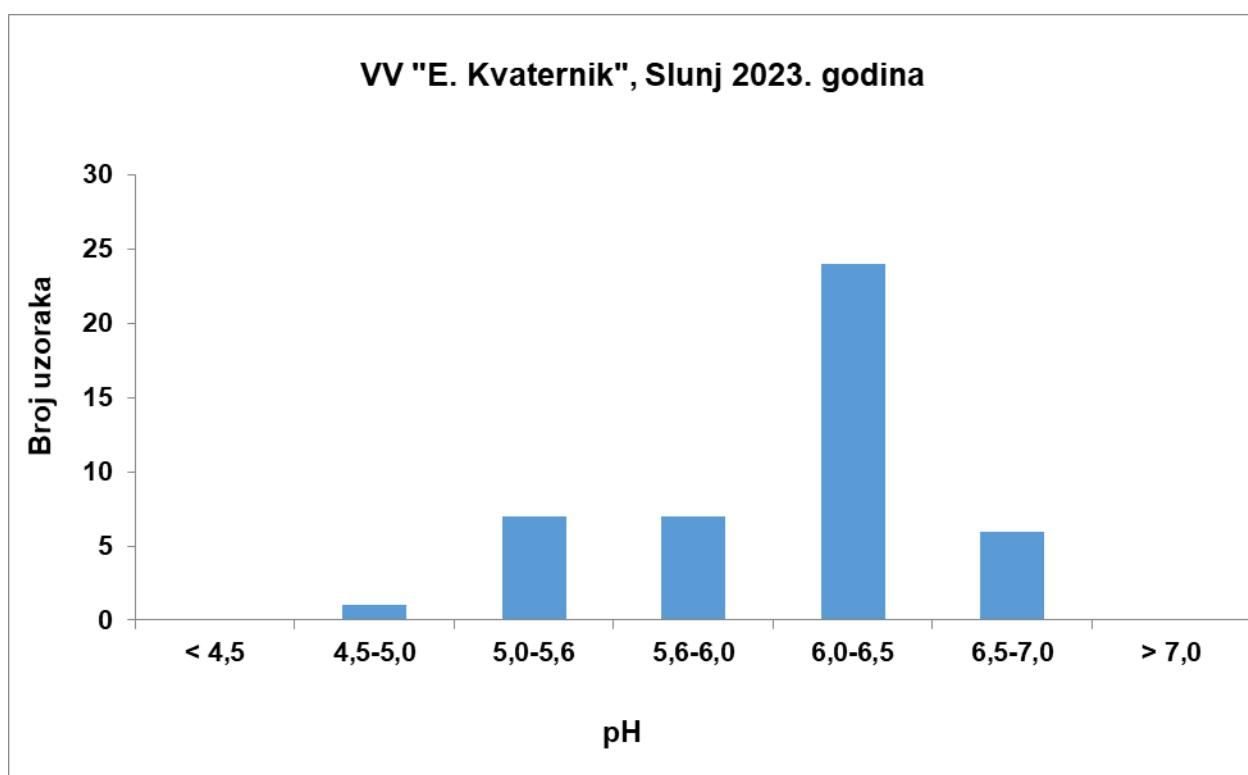


Slika 4. Godišnji hod ukupne mjesecne količine oborine (lijevo) i srednje mjesecne pH vrijednosti (desno) tijekom 2023. godine na postaji vojnog vježbališta.

Iz grafičkih prikaza na slici 4. vidljivo je kako je najveća količina oborine bila u svibnju te je iznosila 330,6 mm, dok je najmanja količina oborine bila prisutna u veljači i iznosila je 21,5 mm. Ukupna godišnja količina oborine 2023. godine na postaji vojnog vježbališta iznosila je 1573,7 mm. Prema literaturnim podacima, 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.), te je vodljivo kako je u 2023. godini količina oborine bila veća od klimatološkog prosjeka.

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 pH vrijednost oborine zabilježena je u kolovozu te je iznosila 6,41, dok je najniža mjesečna pH vrijednost bila u siječnju, a iznosila je 5,05.

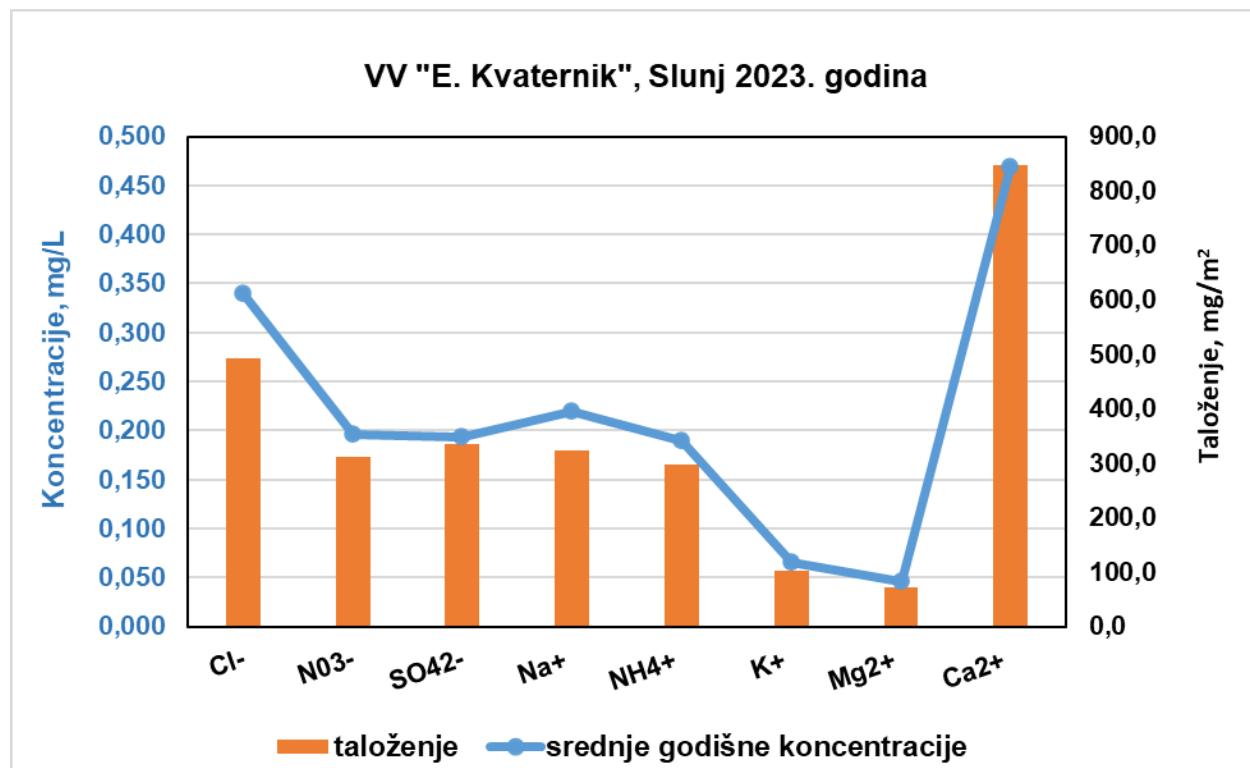
Razdioba učestalosti pojave određenog raspona pH vrijednosti uzorka oborine prikazana je na Slici 5.



Slika 5. Razdioba pH vrijednosti uzorka oborine tijekom 2023. na vojnom vježbalištu.

Slika 5. prikazuje kako je pH vrijednost najčešće bila između 6,0 i 6,5 (53,3 % slučajeva). Oborine s pH vrijednosti manjom od 4,5, što spada u kategoriju izrazito kisele oborine, nije bilo u 2023. godini. Tijekom 2023. godine 17,8 % ukupno analizirane oborine je bilo kiselo ($\text{pH} < 5,6$). Srednja godišnja pH vrijednost oborine bila je 5,77. Za izračun srednje godišnje pH vrijednosti uzeta je srednja godišnja volumno otežana koncentracija H^+ iona.

Na slici 6., prikazane su godišnje volumno otežane srednje koncentracije i ukupno godišnje taloženje glavnih iona u oborini za 2023. godinu na postaji vojnog vježbališta.



Slika 6. Godišnje volumno otežane srednje koncentracije i ukupno godišnje taloženje glavnih iona u oborini za 2023. godinu na postaji vojnog vježbališta.

Iz grafičkog prikaza na slici 6., vidljivo je kako su vrijednosti godišnjih volumno otežanih koncentracija glavnih iona u oborini za 2023. godinu na vojnom vježbalištu imale sljedeći redoslijed: Ca²⁺> Cl⁻> Na⁺> NO₃⁻> SO₄²⁻> NH₄⁺> K⁺> Mg²⁺.

Opterećenje okoliša kiselim komponentama u granicama je dozvoljenog te ne utječe značajno na okoliš i zdravlje. Ukupno godišnje taloženje sulfata oborinom iznosi 336,04 mg/m², dok taloženje ukupnog dušika iz nitrata i amonija u 2023. godini iznosi 608 mg/m². Obje vrijednosti su unutar granica kojima se definira štetni utjecaj na okoliš, a iznose 200–500 mg/m² za sumpor iz sulfata te 1000–2000 mg/m² za taloženje ukupne količine dušika. (Acid Magazine, No. 1;1987).

Na slici 7 prikazan je godišnji hod srednjih mjesečnih vrijednosti koncentracija i taloženja glavnih iona u oborini. Izrazitije taloženje kisele komponente NO₃⁻ - N primjećeno je tijekom siječnja, travnja i svibnja, dok je značajnije taloženje kisele komponente SO₄²⁻ - S primjećeno u svibnju uslijed veće količine oborine. U travnju i svibnju također je zabilježeno i značajnije taloženje amonija.



Slika 7. Godišnji hod srednjih mjesečnih volumno otežanih koncentracija glavnih iona u oborini i ukupnog mjesecnog taloženja tijekom 2023. godine na postaji vojnog vježbališta.

Korelacijska analiza pojedinih iona u oborini vrlo je važna i korisna tehnika za određivanje njihove međusobne interakcije kao i njihovog porijekla. U tablici 2. prikazana je međusobna korelacija glavnih iona u oborini dobivena iz srednjih vrijednosti mjesecnih koncentracija analiziranih uzoraka.

Tablica 2. Tablica korelacije između dnevних koncentracija glavnih iona u oborini na postaji vojnog vježbališta za 2023. godinu.

	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ³⁻	NH ⁴⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Cl ⁻	1	- 0,0842	-0,1848	-0,5176	0,99465	0,91134	0,75805	-0,1691
SO ₄ ²⁻		1	0,37143	0,45829	-0,1025	0,05434	0,34159	0,6117
NO ³⁻			1	0,8159	-0,2229	-0,1469	-0,0435	0,1479
NH ⁴⁺				1	-0,5304	-0,4358	-0,1589	0,39085
Na ⁺					1	0,91691	0,78043	-0,1133
K ⁺						1	0,77151	0,02678
Mg ²⁺							1	0,47169
Ca ²⁺								1

U 2023. godini vidljiva je značajna korelacija među pojednim ionima. Korelacijske veze izrazito su jake između iona amonija i nitrata, natrija i klorida, klorida i kalija te natrija i kalija. Ove korelacije indiciraju postojanje lokalnog utjecaja, uglavnom mješanog, prirodnog i antropogenog 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. Obzirom da se amonijev nitrat (NH_4NO_3) koristi kao umjetno gnojivo, moguće je da ta korelacija upućuje i na antropogeni utjecaj lokalnih izvora od poljoprivrednih aktivnosti u neposrednoj okolini vojnog vježbališta. Značajna korelacija iona natrija i klorida može biti povezana s onečišćenjem uzorka prilikom rukovanja, no ista je direktno povezana s daljinskim prijenosom morskog aerosola čiji su sastavni dio upravo ovi ioni. Također, u svim mjesecima zabilježena je srednja mjesecna volumno otežana koncentracija za kloride veća od one za ionu natrija što je uobičajeno za morski aerosol. Značajna korelacija ionu kalija i klorida uglavnom je antropogenog podrijetla te upućuje na aktivnosti vojnog vježbališta, dok naglašena korelacija između ionu natrija i kalija uz antropogeno podrijetlo povezana je i s prirodnim izvorima obzirom da su oba iona zastupljena u procesu razgradnje prirodnog materijala i eroziji tla. Interesantno je uočiti da ne postoji značajna negativna korelacija među ionima, dakle porast koncentracije pojedinog iona ne utječe na smanjenje koncentracije drugih komponenata u oborini.

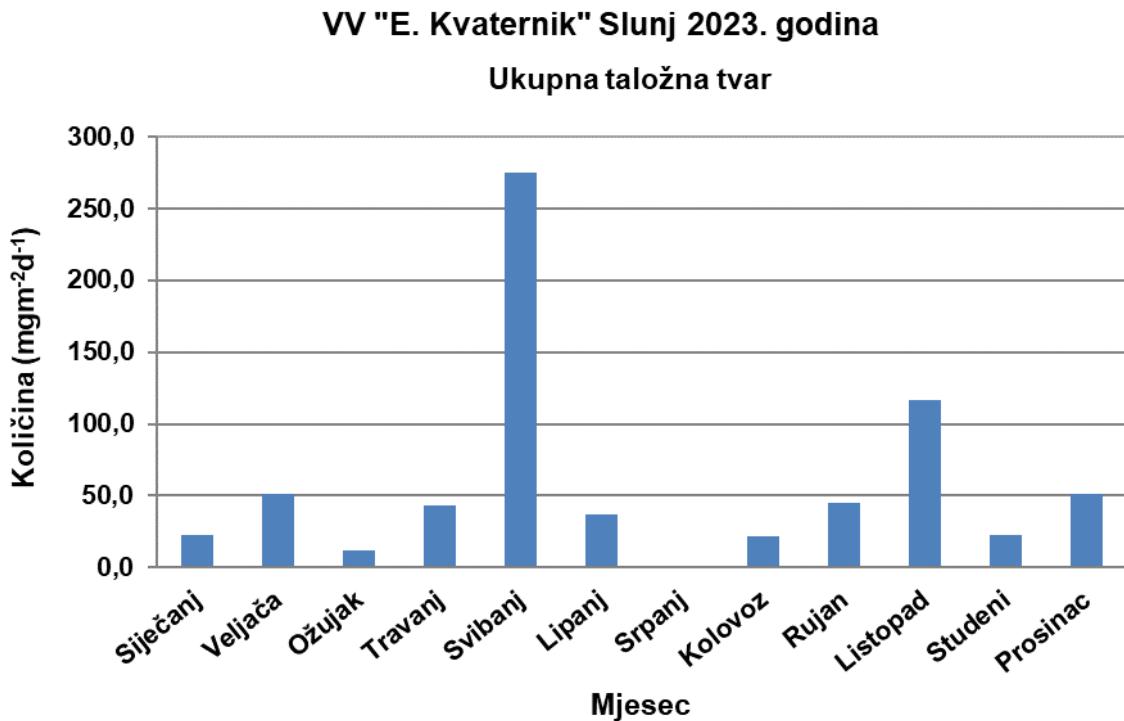
3.2. Ukupna taložna tvar

U tablici 3. prikazani su sumarni podaci količine UTT, te olova (Pb) i kadmija (Cd) u UTT izmjereni tijekom 2023. godine na mjernoj postaji vojnog vježbališta. Analizirano je 11 mjesечnih uzoraka za 2023. godinu, obuhvat podataka bio je 91,7 %.

	N	C_{sred}	C_M
UTT ($\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	11	63,5	275,1
Pb u UTT ($\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	11	1,641	4,844
Cd u UTT ($\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	11	0,074	0,198

Tablica 3. Količina UTT, te olova (Pb) i kadmija (Cd) u UTT tijekom 2023. godine. (N – broj mjesечnih uzoraka, C_{sred} – srednja vrijednost za promatrano razdoblje, C_M – najveća vrijednost u promatranom razdoblju).

S ciljem jasnijeg praćenja i interpretacije rezultata za godišnji tijek količine UTT, te olova (Pb) i kadmija (Cd) grafički su prikazane mjesечne vrijednosti UTT po metru kvadratnom na dan (Slika 8) te mjesечne količine olova (Slika 9) i kadmija (Slika 10) u UTT tijekom 2023. godine.



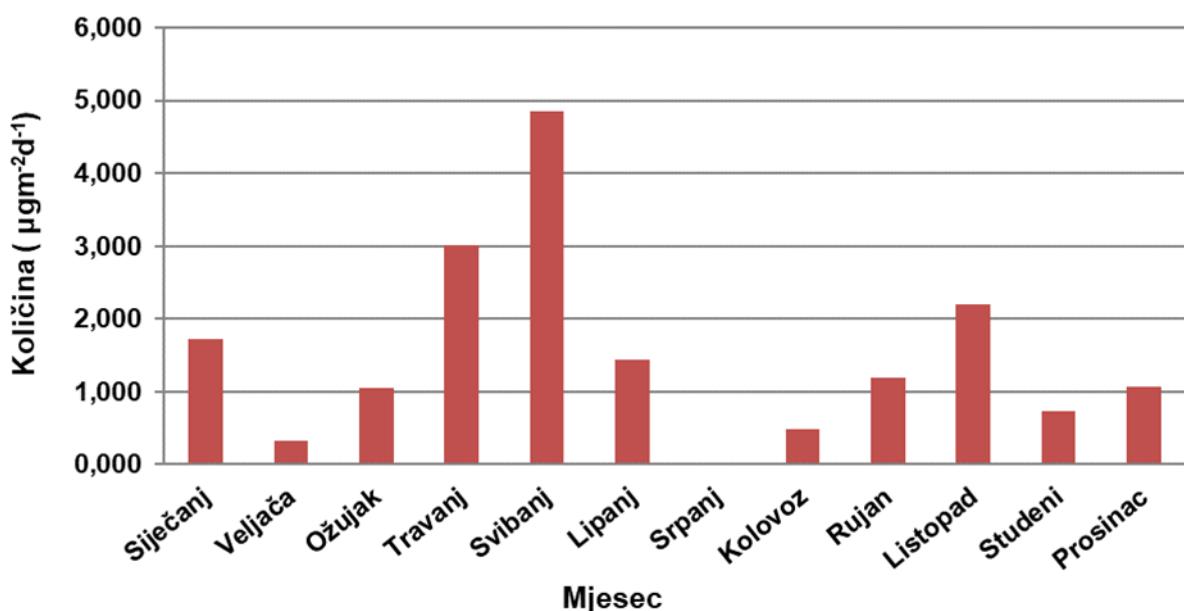
Slika 8. Mjesечne količine UTT na mjernoj postaji vojnog vježbališta tijekom 2023. godine.

Tijekom cijele 2023 godine, mjeseca količina UTT za sve mjesecce bila je manja od zakonom dozvoljene srednje godišnje vrijednosti, a najveće količine UTT zabilježene su u svibnju i listopadu te su iznosile 275,1, odnosno $116,5 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Srednja vrijednost UTT je veća u odnosu na prethodnu godinu. UTT općenito pokazuje pretežan utjecaj lokalnih izvora, a u prosjeku za 2023 godinu iznosi $63,5 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, dok je u 2022 godini iznosio $51,0 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$.

Na slici 9 prikazana je količina olova (Pb) u mjesечnim uzorcima UTT.

VV "E. Kvaternik" Slunj 2023. godina

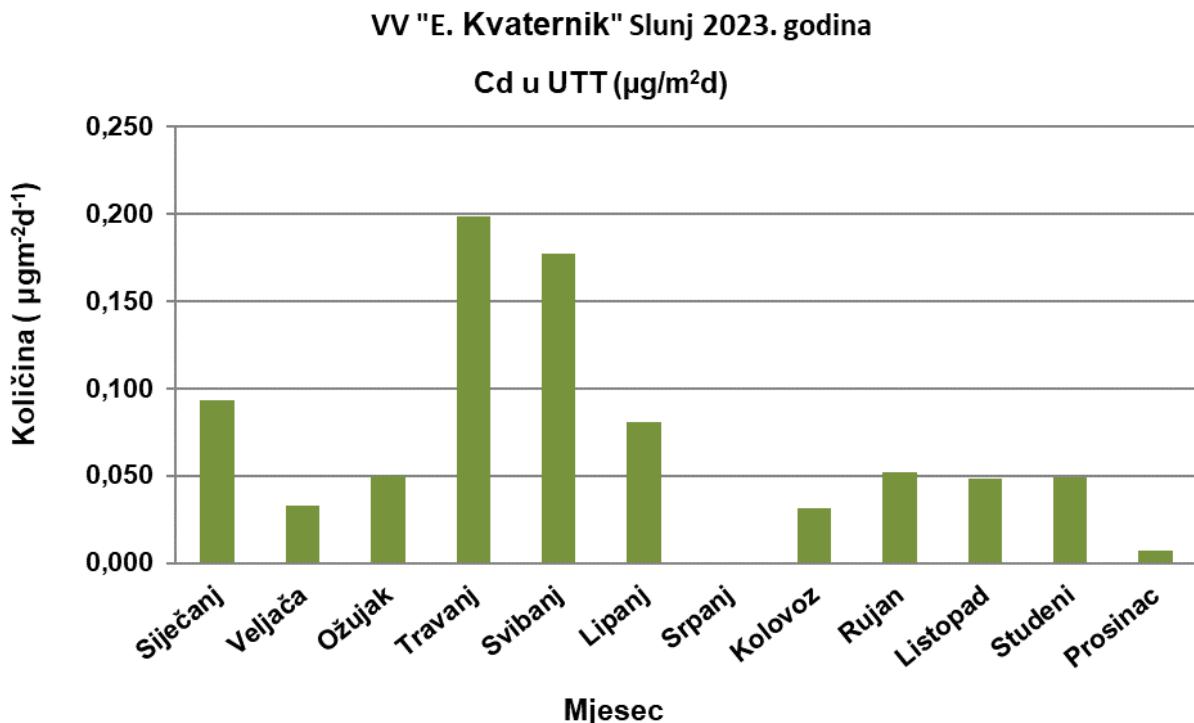
Pb u UTT ($\mu\text{g/m}^2\text{d}$)



Slika 9. Mjesечne količine olova u UTT na mjernoj postaji vojnog vježbališta tijekom 2023. godine.

Prosječna koncentracija Pb u UTT tijekom 2023 godine iznosila je $1,641 \text{ } \mu\text{g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, te je zabilježeno smanjenje u odnosu na 2022 godinu ($1,848 \text{ } \mu\text{g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). Najveća koncentracija Pb zabilježena je u svibnju ($4,844 \text{ } \mu\text{g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) kada je zabilježena i najveća koncentracija UTT.

Na slici 10 prikazana je količina kadmija (Cd) u mjesecnim uzorcima UTT.



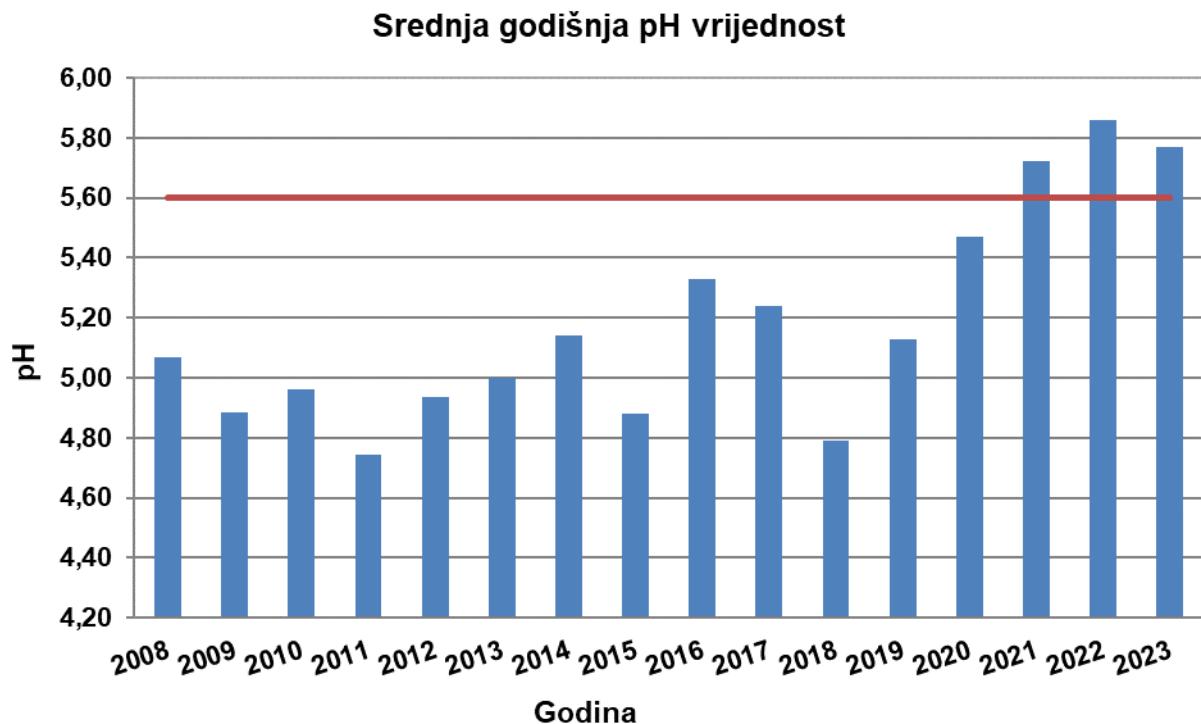
Slika 10. Mjesečne količine kadmija u UTT na mjernoj postaji vojnog vježbališta tijekom 2023. godine.

Prosječna koncentracija Cd u UTT tijekom 2023 godine iznosila je $0,074 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$, te je zabilježeno smanjenje u odnosu na 2022 godinu ($0,104 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$). Najviše koncentracije zabilježene su u travnju i svibnju ($0,198$ i $0,177 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$).

Analizom rezultata mjeranja količine UTT i koncentracije olova (Pb) i kadmija (Cd) u mjesecnim uzorcima UTT, može se zaključiti da su tijekom travnja, svibnja i listopada zabilježene povećane razine ljudske aktivnosti pri čemu do izražaja dolazi antropogeni utjecaj, jasno prikazujući utjecaj čovjeka na okoliš. Obzirom da su količina UTT te izmjerene razine olova i kadmija, kako na mjesecnoj razini tako i u godišnjem prosjeku za 2023. godinu, znatno niže od graničnih vrijednosti (GV) razine UTT i sadržaja metala u njoj definiranih Uredbom o razinama onečišćujućih tvari u zraku (NN 77/20), zaključuje se da je kvaliteta zraka na vojnom poligonu prve kategorije, što znači da je zrak čist ili neznatno onečišćen.

3.3. Usporedba u razdoblju 2008. – 2023. godine

Na slici 11. prikazane su srednje godišnje pH vrijednosti za vojno vježbalište u razdoblju od 2008. - 2023. godine.



Slika 11. Srednje godišnje pH vrijednosti za vojno vježbalište za razdoblje od 2008. - 2023.

Iz grafičkog prikaza je vidljivo da u razdoblju od 2008-2020 godine, pH vrijednost oborine na vojnom vježbalištu ukazuje na blagu kiselost, odnosno prema kriteriju $\text{pH} < 5,6$, oborina je kisela. U zadnje tri godine (2021-2023) pH vrijednost kretala se u rasponu od 5,72-5,77 te se može primjetiti smanjenje kiselosti oborine.

4. Zaključak

Monitoring 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 i način mjerena UTT, te olova (Pb) i kadmija (Cd) u UTT. S ciljem dobivanja pouzdanih rezultata te lakše interpretacije istih, DHMZ je definirao procedure o postupcima sakupljanja, čuvanja i prijenosa uzorka te održao obuku osoblja. DHMZ nije odgovoran za sam proces uzorkovanja, već samo za kemijsku analizu te prikaz i diskusiju rezultata.

Obzirom da precizne aktivnosti na vojnom vježbalištu nisu poznate, u diskusiji rezultata ukazuje se samo na moguće porijeklo neke tvari u sakupljenim uzorcima.

pH vrijednost uzorka oborine tijekom 2023. godine najčešće se kretala u rasponu 6,0 i 6,5 (53,3 % slučajeva), a srednja godišnja pH vrijednost oborine iznosi 5,77.

Vrijednosti godišnjih volumno otežanih koncentracija glavnih iona u oborini za 2023. godinu imale su sljedeći redoslijed: $\text{Ca}^{2+} > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$.

Na temelju analize prikupljenih uzorka i obrađenih podataka zaključuje se da postoji zajednički utjecaj antropogenih i prirodnih izvora onečišćenja posebice pri većoj koncentracijskoj vrijednosti UTT.

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 razmjjeni 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.