



ŠESTI HRVATSKI
ZNAJSTVENO-STRUČNI SKUP
ZAŠTITA ZRAKA '09

Zadar, 14.-19. rujan 2009.



Špirić, Z.¹, Šojat, V.², Đuričić, V.², Jungwirth, E.³, Frontasyeva, M.⁴,
Stafilov, T.⁵, Borovečki, D.² i Gliha, Z.²

REZULTATI ANALIZA DNEVNIH UZORAKA OBORINA I MAHOVINA SAKUPLJENIH NA VP "EUGEN KVATERNIK" U SLUNJU

Sažetak: Rezultati kemijskih analiza dnevnih uzoraka oborine kao i rezultati biomonitoringa pogodnim bioindikacijskim vrstama (mahovina, lišaj, gljiva), osiguravaju pouzdane podatke o kakvoći zraka na istraživanom prostoru ali su istovremeno i pokazatelj atmosferskog onečišćenja iz udaljenih izvora emisija tj. dalekosežnog prekograničnog prijenosa onečišćujućih tvari zrakom. Rezultati istraživanja koja su provedena na vojnom poligonu "Eugen Kvaternik" u Slunju tijekom 2007. potvrđuju da sustavno praćenje kakvoće zraka omogućuje bolje razumijevanje utjecaja prekograničnog prijenosa onečišćujućih tvari i pouzdaniju procjenu utjecaja promjena razine koncentracija štetnih tvari u zraku na ekosustave istraživanog prostora.

Gljučne riječi: kakvoća zraka, oborine, biomonitoring mahovinama, vojni poligon "Eugen Kvaternik" u Slunju

THE RESULTS OF ANALYSIS OF DAILY RAINFALL PATTERNS AND MOSS COLLECTED ON THE VP "EUGEN KVATERNIK IN SLUNJ

Abstract: The results of chemical analysis of samples of daily precipitation as well as the results of biomonitoring by using suitable bioindication species (moss, lichen, fungi), provide reliable data on air quality in the study area but are also an indicator of environmental pollutants from distant sources of long-term emissions and cross-border transfer of air pollutants. Results of the research on the military base, "Eugen Kvaternik" in Slunj during 2007. confirm that the systematic monitoring of the air quality allows better understanding of cross-border transfer of pollutants - Long-Range Transboundary Air

¹ Oikon - Institut za primijenjenu ekologiju, Zagreb

² DHMZ- Odsjek za praćenje kakvoće zraka

³ Ministarstvo obrane Republike Hrvatske - Institut za istraživanje i razvoj obrambenih sustava

⁴ Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Russia

⁵ Institute of Chemistry - St. Cyril and Methodius Univ., Skopje, Republic of Macedonia

Pollution, and assessing the impact of long-term change of the level of concentration of pollutants on the research area ecosystems. The researches are conducted with a special focus on environmental aspects of military activities in purpose of collecting and studying data, which are necessary and important for the evaluation of the status and trends of the air quality in the military base.

Keywords: *air quality, precipitation, biomonitoring of moss, military polygon "Eugen Kvaternik" Slunj*

ZNAČAJKE VP "EUGEN KVATERNIK" U SLUNJU

Vojno vježbalište (poligon) „Eugen Kvaternik“ u neposrednoj blizini Slunja predstavlja ekološki vrlo osjetljivu sredinu, kojoj moramo prilaziti s velikom pažnjom, posebice iz razloga jer je dio sebi svojstvenog krškoga zemljišta (terena).

U geološkom smislu područje vojnog vježbališta je rubni dio regionalne strukturne jedinice poznate kao „Dinarik“ (1). U hidrološkom smislu nalazi se unutar sliva Promišljanske Mrežnice. Izgrađeno je od mezozojskih (jurskih i krednih), vapnenaca, dolomita i dolomitnih breča. Međusobna izmjena pojedinih litoloških članova (vapnenaca i dolomita), uz „fossilne“ i recentne rasjedne zone, omogućila je i dozvoljava razvoj na opće poznatih krških fenomena. Teren je morfološki raščlanjen s neznatnim visinskim odstupanjima osim pojedinih topografski izraženijih točaka po rubovima vježbališta, koje u biti predstavlja plitku kršku zavalu. Od ostalih površinskih krških oblika ističu se vrtače, ponikve i škrape, te korito rijeke Mrežnice. Kemijskim i mehaničkim trošenjem vapnenaca (manje) i dolomita (više) nastaje tlo obogaćeno humusnim tvarima. Dakle, tlo na poligonu mahom ovisi o utjecaju atmosferilija površini izloženih stijena. (2). Kako je područje tektonski razlomljeno i oblikovano u propusnim i oštećenim stijenama (vapnenci), to ne postoje stalni nadzemni tokovi (vlaga se duže zadržava samo u vrtačama ispunjenim crvenicom) do izražaja dolazi toliko osebujna krška podzemna cirkulacija vode.

Samonikle šume pokrivaju veći dio poligona ovisno o nagibu terena i debljini tla (srednje duboka i plitka tla), tako da možemo govoriti o prekrivenom ili tzv. „zelenom kršu“. Tlo regulira šumsku vegetacijsku raznolikost, a kako ono nije veće debljine lako nastaje njezina degradacija. Ogoljele stijene i u njihovom podnožju humusno tlo predstavljaju ugodno stanište za razvoj nižih biljnih vrsta (gljive, lišajevi, mahovine, paprati).

Konačno, uzevši u obzir geomorfološke odlike zemljišta, njegovu propusnost, podzemnu cirkulaciju vode i izvore, vegetacijski pokrov, skromni pedološki pokrov i atmosfersku nestabilnost može se lako doći do zaključka da svaka antropogena aktivnost donosi rizik, koji se može u lančanom nizu negativno odraziti na ovakav složeni ekološki sustav. U cilju otklanjanja mogućnosti njegove ugroze i ciljane kontrole aktivnosti na vojnom vježbalištu izrađeno je niz studija utjecaja na okoliš, te napisano nekoliko radova (npr. 3.), a i ovaj je rad jedan od doprinosa utvrđivanja stvarnoga stanja (4).

REZULTATI ANALIZA DNEVNIH UZORAKA OBORINA I MAHOVINA

Oborine su, uz druge meteorološke čimbenike, jedan od najvažnijih pokazatelja atmosferskog onečišćenja iz udaljenih izvora emisija. Rezultati kemijskih analiza dnevnih uzoraka

oborine kao i rezultati biomonitoringa pogodnim bioindikacijskim vrstama (mahovina, lišaj, gljiva) koji se vrlo često koristi i za **praćenje dalekosežnog prekograničnog prijenosa onečišćujućih tvari zrakom**, osiguravaju pouzdane podatke o kakvoći zraka na istraživanom prostoru.

U svezi praćenja kakvoće zraka na području RH i na ovom području je uspostavljena mjer-na postaja koja uz meteorološke čimbenike prati i atmosfersko onečišćenje, putem mokrog – oborinskog taloženja kao i suhog-gravitacijskog. Od 1981.god. na području Republike Hrvatske se kakvoća oborine prati na 20 postaja, metodom otvorenog uzorkovača tzv., bulk metoda, a na dvije postaje-Gospić i Slavonski Brod i automatskim uređajem, podatci se nalaze u bazi ekoloških podataka DHMZ-a. Za praćenje donosa onečišćujućih tvari putem oborinskog taloženja prikupljaju se dnevni uzorci oborine automatskim uzorkovačem EIGENBRODT (wet-only sampler). Uzorci oborine se prikupljaju u meteorološkom terminu tj., od 07 sati jednog dana do 07 sati slijedećeg dana. Dnevni uzorci oborine analiziraju se na glavne ione i to standardnim elektrokemijskim metodama. Analiza kiselosti tj. određivanje pH-vrijednosti i električne vodljivosti provodi se standardnim elektrokemijskim metodama (pH-metar i konduktometar tvrtke Radiometer) a za određivanje ostalih glavnih iona, aniona (sulfati, kloridi i nitrati) i kationa (amonijak kao NH_4^+ -N, natrij, kalij, kalcij i magnezij), koristi se ionska kromatografija - ion kromatograf tvrtke DIONEX, DX500.

O količini oborine i koncentracijama pojedinih glavnih iona, te brojnim meteorološkim čimbenicima, ovisi i štetno taloženje na razne ekosustave, osobito vode-podzemne, kopnene i morske, šume, tlo i ostala materijalna dobra.

Kakvoća okoliša je značajna za razne grane gospodarskog održivog razvitka, te kod planiranja i provođenja politike zaštite okoliša na nacionalnoj i međunarodnoj razini, stoga je sustavno praćenje kakvoće zraka potrebno prilagoditi Europskim normama i propisima. Republika Hrvatska je, preko Državnog hidrometeorološkog zavoda, članica Svjetske meteorološke organizacije (od 8. studenog 1992. godine), koja koordinira međunarodne programe EMEP, GAW i MED-POL, u svezi sustavnog praćenje pozadinskog onečišćenja, daljinskog i prekograničnog onečišćenja. Za provjeru kakvoće rada tj. osiguranja odgovarajuće točnosti rezultata analitičkih laboratorija koji sudjeluju u međunarodnim programima, provode se međulaboratorijska poredbena ispitivanja, koju koordinira Svjetska meteorološka organizacija (WMO) preko svojih referentnih laboratorija (NILU-CCC EMEP, Norway i ASRC - University at Albany, USA, GAW).

Globalno onečišćenje okoliša brojnim štetnim i otrovnim tvarima manje je ili više pogubno za razne ekosustave, osobito vode - podzemne, kopnene ili morske, šume, tla (naročito u „zelenom kršu“) kao i za ostala materijalna dobra. Znatan udio onečišćenja odnosi se na unos atmosferskog onečišćenja putem suhog - gravitacijskog taloženja (ponekad i više od 50%) i mokrog - oborinskog taloženja – kisele kiše. Kakvoća oborine, uz ostale stalno prisutne štetne tvari iz atmosfere – lebdeće čestice (PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$), teški metali, dušikovi oksidi izraženi kao NO_2 , prizemni ozon - O_3 , sumpor dioksid - SO_2 , nemetanski hlapivi organski spojevi i dr., daje uvid u ukupno onečišćenje istraživanog područja, što je značajno za razne grane gospodarstva te kod planiranja i provođenja politike zaštite okoliša na nacionalnoj i međunarodnoj razini. Ovo ukazuje na nužnost očuvanja i praćenja okoliša zbog zdravstvene, ekološke, ekonomske i društvene važnosti što je od posebne važnosti na objektima poput vojnih vježbališta.

Uzorkovanja i analize dnevnih uzoraka oborine (kiša, snijeg) na ovoj mjernoj postaji datiraju od listopada 2007. Rezultati analiza pH vrijednosti tj. kiselosti upućuju na kontinu-

irano zakiseljavanje ovog područja. (i desetgodišnja mjerenja, od 1981-1991. na Plitvičkim jezerima također su ukazala na stalno prisutan veliki udio kiselih kiša).

Naime, analiza uzoraka oborine s mjerne postaje na vojnom poligonu "Eugen Kvaternik" u Slunju u listopadu 2007. godine pokazuje veliku kiselost oborine. Od 15 uzoraka, njih 13 je imalo pH vrijednost manju od 5.6 što je granica za kiselost oborine, odnosno gotovo 87% ukupne mjesečne količine oborine u listopadu je bilo kiselo. Srednja mjesečna pH vrijednost bila je 4.87, a najniža čak 3.65.

U studenom je cjelokupna oborina na području Slunja bila kisela, sa srednjom pH vrijednošću od 4.87 kao i u listopadu, a najniža pojedinačna vrijednost iznosila je 4.21 u uzorku zanemarive količine. Svi uzorci sakupljeni tijekom prosinca 2007. okarakterizirani su kao kiseli, jer im je pH vrijednost bila manja od 5.6. Srednja mjesečna pH vrijednost iznosila je u prosincu 4.89, a najniža je bila 4.53.

Koncentracije glavnih iona u oborini bila je niska. U svim je uzorcima najviša bila koncentracija kalija, premda niti ona nije bila osobito visoka. Ipak, zbog najviše koncentracije kalijevih iona u oborini, u prosincu je prevladavalo i najveće taloženje kalija.

U okviru znanstveno-istraživačkog projekta «**Bioindikacija onečišćenja zraka u terestričkim ekosustavima**» u Hrvatskoj, prema karti izrađenoj temeljem EMEP mreže, kvadranti 23x23 km², određena su mjesta sakupljanja/uzorkovanja mahovina radi laboratorijskih istraživanja i analize prisutnih onečišćenja (5-6). Od ukupno 92 planirane lokacije, jedna od točaka za uzorkovanje mahovina nalazi se unutar vojnog vježbališta „Eugen Kvaternik“ u Slunju.

Laboratorijskim analizama u okviru ovih istraživanja, tj. kombinacijom korištenja Instrumental neutron-aktivacijske analize (INAA) i atomske adsorpcijske spektrofotometrije (AAS) dobiveni su rezultati koncentracija 40 kemijskih elemenata u mahovinama (Al, As, Au, Ba, Br, Ca, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Eu, Fe, Hf, Hg, I, In, La, Lu, Mg, Mn, Na, Nd, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Ta, Tb, Th, V, W, Yb, Zn) među kojima su i oni koje je moguće povezati i sa specifičnim sredstvima, streljivom, naoružanjem i opremom koja se koristi kao i aktivnostima koje se provode na vojnom vježbalištu. (3.).

Tablica 1. Rezultati istraživanja u uzorcima mahovina sa vojnog poligona „Eugen Kvaternik“ u Slunju (koncentracija u ppm)

Uzorak	Na	K	Ca	As	Se	Br	Rb	Sb	Cs	La	Ce	Sm	Au	Th
Cro – 065 ppm	149	0,98	0,53	0,15	<0,1	1,3	11	0,08	0,1	0,61	0,8	0,08	0,003	0,099

ZAKLJUČAK

Rezultati praćenja kvalitete zraka na području vojnog poligona "Eugen Kvaternik" u Slunju u istraživanom razdoblju pokazuju da je oborina na tom području bila uglavnom kisela, sa srednjom pH vrijednošću manjom od 5.0. Koncentracije glavnih iona u oborini su u prosjeku bile niske, uglavnom ispod 1 mgdm⁻³, sa iznimkom kada je bilo nekoliko situacija sa povećanom koncentracijom iona sulfata, nitrata i amonija, koji ukazuju na antropogeno porijeklo, najvjerojatnije zbog početka sezone loženja. U istim je danima zabilježeno povećanje koncentracija tih tvari na širem području (na postajama Ogulin, Karlovac i Gospić, pa

čak i Zavižan i Puntijarka) iz čega se može zaključiti da se radi o regionalnom onečišćenju atmosfere. Količina ukupne taložne tvari, kao i količina teških metala olova i kadmija u ukupnoj taložnoj tvari bili su u promatranom razdoblju daleko ispod preporučenih vrijednosti. Također, rezultati laboratorijskih istraživanja mahovina sakupljenih na lokaciji vojnog vježbališta „Eugen Kvaternik“ u Slunju, pokazuju da u njima tijekom istraživanog razdoblja nije utvrđena prisutnost povećanih koncentracija štetnih / toksičnih tvari.

Na temelju rezultata analiza dnevnih uzoraka oborina i mahovina sakupljenih na VP “Eugen Kvaternik” u Slunju može se zaključiti da nije bilo značajnijeg negativnog ili štetnog utjecaja vojnog poligona na okolno područje. Međutim, treba naglasiti da su u ovome radu prikazani rezultati vremenski i prostorno ograničenih istraživanja. Za donošenje konačne pouzdane ocjene kakvoće zraka korištenjem bimonitoringa, primjerice, bilo bi potrebno prikupiti uzorke tijekom četiri vegetacijske sezone sa većeg broja lokacija uzorkovanja i to posebice sa najugroženijih točaka prije, tijekom kao i nakon većih vojnih aktivnosti koje se odvijaju na prostorima vojnog vježbališta “Eugen Kvaternik” u Slunju.

Proučavanjem i analizom rezultata ovih istraživanja, želi se upozoriti na važnost sustavnog ekološkog monitoringa i pronalazjenja i primjene rješenja kojima je cilj pravovremeno utvrditi pojavu štetnih tvari u okolišu pri provedbi mirnodopskih vojnih aktivnosti te izbjeći i/ili smanjiti mogući rizik za ljudsko zdravlje, prirodu i okoliš.

LITERATURA

- Herak, M. (1986): Anew Concept of Geotectonics of the Dinarides. *Acta Geologica*, 16/1, 1 - 42, Zagreb.
- Korolija, B., Živaljević, T. & Šimunić, An. (1981): Onovna geološka karta SFRJ: 1:100.000. Tumač za List Slunj L33-103. Inst. geol. istraž. Zagreb (1972). Geol. zavod Sarajevo (1968) - Sav. geol. zavod, 1-47.
- Špirić, Z. & Jungwirth, E. (2007): Istraživanje kakvoće zraka na vojnom vježbalištu „Eugen Kvaternik“ u Slunju. Peti hrvatski znanstveno-stručni skup s međunarodnim sudjelovanjem „Zaštita zraka 2007.“, (09.-13. 10. 2007.), *Zbornik*, 137-142, Zadar.
- Studije - Fond stručne dokumentacije MORH – IROS
- Frontasyeva M.V., Steinnes E.: Epithermal neutron activation analysis for studying the environment. Harmonization of Health Related Environmental Measurements Using Nuclear and Isotopic Techniques, IAEA, 1997, p. 301–311.
- Spiric Z., Frontasyeva M.V., Stafilov T., Enimiteva V., Bukovec D., Mesic Z.: Environmental and health consequences of mercury air pollution, *Cell Biol Toxicol* (2008) 24 (Supple 1): S104-S105.

ZAHVALA

Zahvaljujemo osoblju vojnog vježbališta „Eugen Kvaternik“ u Slunju, kao i Zrinki Mesić na suradnji i pomoći pri sakupljanju uzoraka.

Rad je priređen na temelju “Analiza rezultata praćenja kvalitete zraka na VP “Eugen Kvaternik” u Slunju” - izvještaj o rezultatima praćenja kvalitete zraka za prva četiri mjeseca rada izrađen u Odsjeku istraživanja kakvoće zraka Odjela istraživanja i modeliranja

atmosferskih procesa Službe meteoroloških istraživanja i razvoja Državnog hidrometeorološkog zavoda, Grič 3, 10000 Zagreb, na temelju Ugovora br. M3-0603-06-234 od 8. studenog 2006. Klasa: 351-01/06-01/6, Ur.br: 512M3-0603-06-234 i točke B9 "Dinamičkog plana izvršenja usluga" od 23. studenog 2006. potpisanih od strane Državnog hidrometeorološkog zavoda i Ministarstva obrane Republike Hrvatske.

Rad je također rezultat istraživanja u okviru znanstveno-istraživačkog projekta „**Bioindikacija onečišćenja zraka u terestričkim ekosustavima**“ koji financira **Ministarstvo znanosti**, obrazovanja i športa Republike Hrvatske; ugovor 273 – 0222 882 – 2698. kao i Ugovora o znanstvenim istraživanjima u okviru bilateralnog sporazuma o suradnji između OIKON - Instituta za primijenjenu ekologiju, Zagreb i Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia (FLNP) Dubna, Rusija.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors express their gratitude to Z. Mesic and personal from the military base "Eugen Kvaternik" in Slunj for their help in collecting of moss and daily rainfall samples.

"Analysis of the results of monitoring air quality at the VP Eugen Kvaternik in Slunj" is a report on the results of monitoring air quality for the first four months of work completed at the Department of Air Quality Research Department of research and modeling of atmospheric processes Services meteorological research and development of the State Hydro meteorological Institute, Gric 3, 10000 Zagreb, on the basis of the Contract no. M3-0603-06-234 8 November 2006. Class: 351-01/06-01/6, Ur.br: 512M3-0603-06-234 and points B9 "dynamic plan execution services" of 23 November 2006. signed by the State Hydro meteorological Institute and the Ministry of Defense of the Republic of Croatia.

Also, this paper is the result of research within the scientific-research project "Bioindication of air pollution in terrestrial Ecosystems" – Partnership Program "Pollution and radioactivity in the environment", funded by the Ministry of Science, Education and Sports of the Republic of Croatia through contract No. 273-0222 882-2698. The survey was conducted within the bilateral agreement on scientific cooperation between Joint Institute for Nuclear Research (JINR) from Frank Laboratory of Neutron Physics (FLNP) Dubna, Russia and Oikon Ltd. - Institute for Applied Ecology, Zagreb, Croatia.