

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geofizički odsjek

Kornelija Špoler Čanić

KAKVOĆA OBORINE U HRVATSKOJ (1981.-2006.)

Magistarski rad

Zagreb, 2008.

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geofizički odsjek

Kornelija Špoler Čanić

KAKVOĆA OBORINE U HRVATSKOJ (1981.-2006.)

Magistarski rad
Predložen Geofizičkom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog stupnja
magistra prirodnih znanosti fizike

Zagreb, 2008.

Ovaj je magistarski rad izrađen na Državnom hidrometeorološkom zavodu pod vodstvom prof. dr. sc. Zvjezdane Bencetić Klaić, u sklopu Sveučilišnoga poslijuediplomskog studija pri Geofizičkom odsjeku "Andrija Mohorovičić" Prirodoslovno-matematičkoga fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Materijali i metode	3
2.1. Postaje i mjerena	3
2.2. Kontrola podataka	5
2.3. Određivanje dnevnih sektora vjetra	6
2.4. Računanje volumno otežanih koncentracija	8
2.5. Proračun trendova	8
3. Emisije	9
4. Rezultati i diskusija	11
4.1. Klimatologija zračnih masa	11
4.2. Trendovi i vremenski nizovi	15
5. Zaključci	26
6. Literatura	27
7. Sažetak	33
8. Summary	34
9. Životopis	35
10. Popis radova	37

1. Uvod

Water and air, the two essential fluids on which all life depends, have become global garbage cans. (Jacques Cousteau, 1910. – 1997.)

Voda je preduvjet za život. Neizostavni dio kruženja vode na Zemlji je oborina, stoga je njezina kakvoća jednako važna za život kao i oborina. Kisele kiše i eutrofikacija samo su neke posljedice loše kakvoće oborine.

Određivanje kemijskog sastava oborine omogućava razumijevanje izvora koji doprinose kakvoći oborine, te pomaže u razumijevanju lokalne i regionalne disperzije onečišćujućih tvari i utjecaja njihove depozicije na ekosustav. Kakvoća oborine se najčešće određuje koncentracijom glavnih aniona (sulfata, SO_4^{2-} ; nitrata, NO_3^- i klorida, Cl^-), kationa (amonij ion, NH_4^+ ; kalcijev ion, Ca^{2+} ; ion magnezija, Mg^{2+} ; natrijev, Na^+ i kalijev ion, K^+), vrijednošću pH i električnom vodljivošću. Koncentracija glavnih iona u oborini, odnosno njezina kiselost (ili lužnatost) ovise i o količini oborine i o emisiji iona. Emisije iona mogu biti iz prirodnih i antropogenih izvora. Glavni prirodni izvori iona su: mora i oceani, biljke, životinje, tla, požari i vulkani. Glavni antropogeni izvori su: industrija, poljoprivreda, stočarstvo, graditeljstvo, promet i turizam. Iako su negativne posljedice emisija iz antropogenih izvora rano prepoznate (Boyle, 1692.; Smith, 1872., prema Seinfeld i Pandis, 1998.), njihovo sustavno smanjivanje u Europi počelo je tek 1980-ih tj. nakon donošenja Konvencije o daljinskom prekograničnom onečišćenju zraka 1979. (engl. *Convention on Long-range Transboundary Air Pollution*, akronim CLRTAP) (UNECE, 1979.).

U Hrvatskoj su već 1936. godine započela mjerena koncentracije sulfatnog iona u oborini (Crnković i sur., 1994.), a sustavno praćenje kakvoće oborine počelo je tek 80-ih godina prošlog stoljeća. Dosadašnja istraživanja kakvoće oborine u Hrvatskoj mogu se podijeliti u četiri skupine, koje se odnose na:

1. kiselost oborine (npr. Lisac, 1989.; Ivanek i sur. 1991.; Vidič i sur., 1994.),
2. kakvoću oborine (npr. Bolanča i sur., 1977.; Šoljić i sur., 1989.; Šojat i sur., 1993.; Bajić i Đuričić, 1995.; Alebić-Juretić, 1994.; Vidič, 1995.; Alebić-Juretić i Šojat, 1998.),

3. utjecaj prekograničnog onečišćenja na kakvoću oborine (npr. Klaić, 1988.; Klaić i Lisac, 1988.; Bajić, 2000./01.; Đuričić i sur., 2001.),
4. utjecaj kakvoće oborine na okoliš – i prirodni (npr. Tikvić i sur., 2003.) i materijalni (npr. Crnković i sur., 1994.).

Kakvoća blatne kiše također je proučavana (Lisac, 1971.).

U navedenim radovima kakvoća oborine analizirana je uglavnom lokalno (npr. šume, industrijska i gradska područja) i/ili na ograničenom broju postaja. Za identifikaciju izvora zračnih masa, te izvora onečišćenja zraka i oborine u Hrvatskoj (npr. Klaić, 1991., Klaić i Beširević, 1998.), korištene su trajektorije (npr. Klaić i Lisac, 1988.; Vidič, 2004.) i modeli (npr. Klaić, 1990.; Klaić, 1996.; Klaić, 2003.; Špoler Čanić i Jeričević, 2005.).

U ovom radu analizirana je kakvoća oborine u Hrvatskoj u razdoblju 1981. – 2006. To je razdoblje bilo obilježeno velikim političkim, ekonomskim i socijalnim promjenama u Europi (npr. Treier i sur., 2004.), Domovinskim ratom u Hrvatskoj (1991. – 1995.), ratom u susjednoj Bosni i Hercegovini (1992. – 1995.) te poslijeratnom obnovom. Sve te promjene značajno su utjecale i na kakvoću oborine u Hrvatskoj što će biti pokazano u ovom radu. Osim toga bit će pokazano kako su ratna razaranja i poslijeratna obnova utjecali na povećanje koncentracije nekih glavnih iona u oborini.

U usporedbi s dosadašnjim istraživanjima kakvoće oborine u Hrvatskoj, u ovom radu je analizirano cijelo razdoblje mjerena i sve postaje koje su imale dovoljno podataka. Stoga je u ovom radu prikazano stanje kakvoće oborine nad cijelim teritorijem Hrvatske. Dan je pregled emisija SO_2 , NO_2 i NH_3 i njihovih promjena u Hrvatskoj i Europi. Osim prikaza stanja kakvoće oborine identificirani su glavni (lokalni i udaljeni) izvori onečišćenja oborine u Hrvatskoj. Analizirani su trendovi koncentracije glavnih iona u oborini. Prikazano je kako se prostorno i vremenski mijenjala kakvoća oborine u razdoblju od 1981. do 2006. na području Hrvatske ovisno o: vremenskim, antropogenim i drugim uvjetima, te u kakvom su odnosu dobiveni rezultati s pripadnim rezultatima istraživanja u drugim Europskim zemljama i svijetu.

Rezultati ovog znanstvenog rada mogu se koristiti pri operativnom praćenju kakvoće oborine, kao i pri praćenju niza uzročno-posljedičnih događaja vezanih za kakvoću oborine i vodnih resursa u Hrvatskoj.

2. Materijali i metode

2.1. Postaje i mjerena

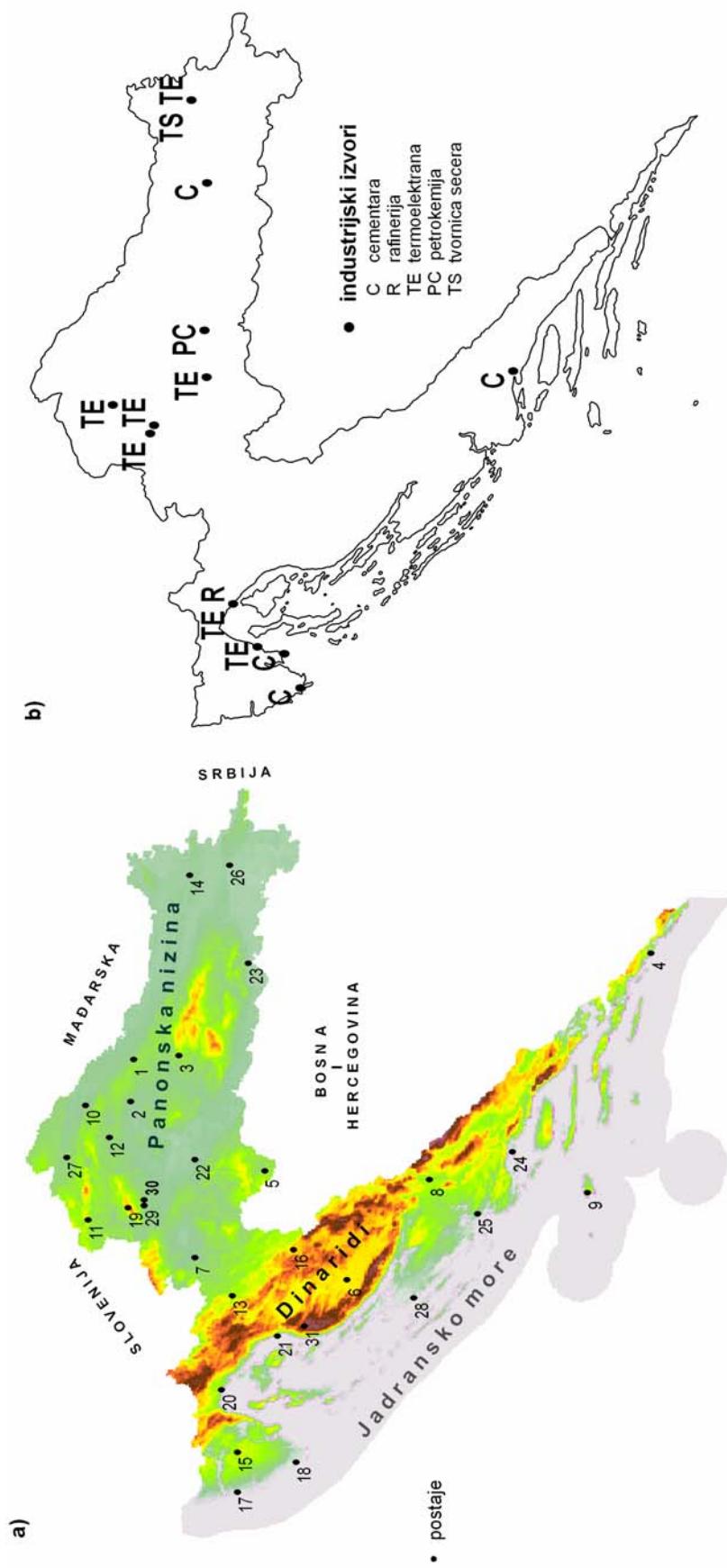
Hrvatska je zemlja velike geografske (slika 1.) i klimatske raznolikosti. Klimatska raznolikost je najvećim dijelom posljedica geografske raznolikosti, pa tako na klimu u Hrvatskoj najviše utječe: Jadransko more, Dinaridi i Panonska nizina (npr. Gajić-Čapka i Zaninović, 2008.). Sve postaje Državnog hidrometeorološkog zavoda (DHMZ) za kakvoću oborine odabrane su uvažavajući glavne geografske i klimatske karakteristike, a smještene su na meteorološkim postajama DHMZ-a.

Na slici 1. su prikazane lokacije 31 postaje koja su radile u razdoblju 1981. – 2006. Samo ih je pet (Gospic, Puntijarka, Rijeka, Zadar i Zavižan) radilo neprekidno u cijelom analiziranom razdoblju (tablica 1.). Postaje Gospic, Rijeka i Zadar su prigradske (engl. *suburban*), a Puntijarka i Zavižan su planinske, pozadinske (engl. *background*) postaje. Puntijarka i Zavižan su jedine hrvatske postaje uključene u Program praćenja prijenosa i taloženja onečišćenja na području Europe (engl. *Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe*, akronim EMEP) (UNECE, 1979.).

Postaja Puntijarka je smještena u Parku prirode Medvednica na 988 m nadmorske visine, i udaljena je oko 10 km od centra Zagreba. Medvednica se nalazi u kontinentalnom, sjeverozapadnom dijelu Hrvatske i ima umjerenu kontinentalnu klimu. Puntijarka dobiva više oborine u toplom dijelu godine, odnosno ima kontinentalni oborinski režim.

Postaja Zavižan je smještena u Nacionalnom parku Sjeverni Velebit na 1594 m nadmorske visine i udaljena je oko 60 km od Rijeke. Planina Velebit predstavlja granicu između maritimne klime na Jadranu i kontinentalne klime u unutrašnjosti. Zbog svog specifičnog položaja, šire područje Zavižana, zajedno s Gorskim kotarom i Konavlima ubraja se u područje s najviše oborine u Hrvatskoj (Gajić-Čapka i sur., 2008.). Zavižan ima maritimni oborinski režim, odnosno dobiva više oborine u hladnom dijelu godine.

Dnevni uzorci oborine prikupljani su otvorenim polietilenskim lijevcima s polietilenskim rezervoarom, engl. *bulk sampler* (slika 2.), u skladu s protokolom mjerena oborine: od 7 h prethodnog do 7 h tekućeg dana po srednjoeuropskom vremenu (SEV). Uzorci se na postajama



Slika 1. (a) Meteorološke postaje na kojima su se prikupljali uzorci kakvoće oborine u Hrvatskoj u razdoblju 1981. – 2006. (b) glavni pojedinačni izvori SO_2 , NO_2 i CO u Hrvatskoj.

Tablica 1. Identifikacijski brojevi (ID), imena i vrijeme rada svih postaja prikazanih na slici 1a.
(Godine u kojima postaja nije radila cijelu godinu nisu prikazane.)

ID	Postaja	Vrijeme rada	ID	Postaja	Vrijeme rada
1	Bilogora	1997. – 2006.	17	Poreč ^a	1994. – 1996.
2	Bjelovar	1990. – 1996.	18	Pula	1982. – 1996.
3	Daruvar	1999. – 2006.	19	Puntjarka	1981. – 2006.
4	Dubrovnik	1982. – 1990., 1998. – 2006.	20	Rijeka	1981. – 2006.
5	Dvor na Uni ^a	1988. – 1990.	21	Senj	1984. – 1996., 1999. – 2001.
6	Gospic	1982. – 2006.	22	Sisak ^a	1994. – 1996.
7	Karlovac	1981. – 1996., 2003. – 2006.	23	Slavonski Brod	1982. – 1984., 2001. – 2006.
8	Knin	1997. – 2002.	24	Split	1982. – 1996., 1999. – 2006.
9	Komiža	1998. – 2006.	25	Šibenik	1982. – 2001.
10	Koprivnica	1982. – 1995.	26	Vinkovci	1982. – 1989.
11	Krapina	1994. – 2006.	27	Varaždin	1982. – 1996.
12	Križevci ^a	1995. – 1996., 1999. – 2002.	28	Zadar	1982. – 2006.
13	Ogulin	1988. – 2006.	29	Zagreb Grič	1982. – 2002.
14	Osijek	1982. – 1984., 1987. – 1990., 2003. – 2006.	30	Zagreb Maksimir	1982. – 1990., 1993. – 2002. 2005. – 2006.
15	Pazin	1994. – 2006.	31	Zavižan	1981. – 2006.
16	Plitvička j.	1981. – 1982., 1984. – 1990., 1997.			

^apodaci s tih postaja nisu analizirani u ovom radu zbog prekratkog vremena rada



Slika 2. *Bulk sampler*, oprema za prikupljanje mokrog i suhog taloga, na postaji Zagreb Grič (Foto: O. Perčinić, 2008.)

pohranjuju u hladnjaku na 4°C. Uzorci se dostavljaju u kemijski laboratorij DHMZ-a dva puta mjesечно. Sve uzorke analizira laboratorij DHMZ-a, prema EMEP priručniku (EMEP, 1996.). Analizom se određuju: pH-vrijednost, električna vodljivost otopine te koncentracije iona: sulfata, nitrata, klorida, amonija, kalcija, magnezija, natrija i kalija. Do 2000. godine korištene su sljedeće analitičke metode: za SO_4^{2-} : titracijska metoda s BaCl_2 , a od 1984. Thorin metoda; za NO_3^- : UV/VIS spektrofotometrijska metoda (Perkin Elmer, Lamda 1), za NH_4^+ : spektrofotometrijska indofenolna metoda, a od 1984. ion selektivna elektroda (Orion, 901); za Cl^- spektrofotometrijska metoda s $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, a od 1984. ion selektivna elektroda (Orion, modeli 94-17B i 901); za Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ i K^+ : atomska apsorpcijska spektrometrija (Perkin Elmer, modeli 603 i 1100B). Za određivanje pH-vrijednosti uzorka korišten je pH-metar (Iskra, MA-5739) sa staklenim elektrodama, a vodljivost uzorka mjerena je konduktometrom (Iskra, PHYWE 65967.00). U 2000. godini u laboratoriju se počinje koristiti nova oprema: ionski kromatograf (DIONEX 500) za određivanje koncentracije glavnih iona, te Radiometerov pH-metar (PHM93) i konduktometar (CDM 210) za određivanje pH i vodljivosti.

2.2. Kontrola podataka

Kemijski laboratorij DHMZ-a je od 1994. uključen u tri međunarodne međusobno nezavisne kontrole (Borovečki i sur. 2003.) koje osiguravaju analitičke rezultate adekvatne točnosti: EMEP kontrola, Globalnom atmosfersko bdijenje (GAW) i Međunarodna škola ionske kromatografije (ISIC).

Konzistentnost uzorka provjerava se ionskom ravnotežom, te usporedbom izmjerene i izračunate električne vodljivosti. Ionska ravnoteža se računa za svaki dnevni uzorak. Na osnovi ekvivalenata, suma svih glavnih kationa treba biti jednaka sumi svih glavnih aniona. Stoga se ionska razlika kationa i aniona računa prema:

$$\text{Ionska_razlika} = 100 \times \frac{SC - SA}{0.5 \times (SC + SA)} \quad [\%]$$

gdje je SC je suma kationa, SA suma aniona u $\mu\text{eq/l}$. Kriterij za ionsku ravnotežu dan je u tablici 2. Koncentracije sulfata korigirane su (EMEP, 1996.) na svim maritimnim postajama zbog morskog aerosola.

Table 2. Kriterij za ionsku ravnotežu (WMO, 1992).

X = anioni + kationi ($\mu\text{eq/l}$)	Prihvatljiva ionska razlika (%)
$X \leq 50$	$\leq \pm 60$
$50 < X \leq 100$	$\leq \pm 30$
$100 < X \leq 500$	$\leq \pm 15$
$500 < X$	$\leq \pm 10$

Bulk sampleri nemaju mogućnost isključivanja suhog taloga, pa je to najčešći uzrok nekonzistentnosti u mjerenim podacima. Suhu taloženje plinova i krutih čestica može utjecati na kemijski sastav oborine koji prolazi kroz kontaminirani lijevak (npr. Slanina i sur., 1982., prema Erisman i sur., 1994.). Zbog toga su Erisman i sur. (1994.) preporučili korištenje instrumenata koji prikupljaju samo mokri talog (engl. *wet-only sampler*), kao i što kraće razdoblje uzorkovanja u slučajevima kad se očekuje propadanje uzoraka zbog bakterijske ili kemijske kontaminacije. Stoga se pri korištenju *bulk samplera* preporuča dnevno uzorkovanje, a takva je praksa primjenjena i na postajama DHMZ-a. U kemijskom laboratoriju DHMZ-a napravljene su usporedbe između ove dvije vrste instrumenata (Šojat i sur., 2005.). Oborina prikupljena sa *wet-only samplerima* je kiselija, odnosno ona prikupljena s *bulk samplerima* se neutralizira uslijed suhog taloženja.

Đuričić i sur. (2001.) su ukazali na neke nedosljednosti pri uzimanju uzoraka (npr. skladištenje uzoraka na neadekvatnoj temperaturi, kašnjenje dostave uzoraka) na nekim postajama i sugerirali da te nedosljednosti mogu utjecati na povišenu, nerealnu pH-vrijednost uzoraka.

2.3. Određivanje dnevnih sektora vjetra

Izvođena područja česti zraka koje dolaze nad Hrvatsku određena su dnevnim sektorima vjetra (OECD, 1979.; Lemhaus i sur., 1985.) za razdoblje 1985. – 2006. Dnevni sektori vjetra preuzeti su s EMEP-ovih internetskih stranica: http://www.emep.int/Traj_data/traj2D.html.

Određivanje dnevnih sektora vjetra temelji se na dvodimenzionalnim (2D) trajektorijama unatrag s receptorima na Puntijarki i Zavižanu (slika 1.). Trajektorije se računaju do 96 sati unatrag, uz vremenski korak dva sata (ukupno 49 točaka) i to četiri puta dnevno (00, 06, 12 i 18 h UTC). Trajektorije se računaju na σ plohi, $\sigma = 0,901$, što približno odgovara izobarnoj plohi od 925 hPa. Područje oko točaka receptora podijeljeno je u osam jednakih sektora (kružnih

isječaka). Sjeverni sektor (N) se proteže od $-22,55^{\circ}$ do $22,5^{\circ}$. Ostali sektori slijede u smjeru kazaljke na satu. Područje oko receptora čini kružni vijenac s unutarnjim radijusom od 150 km i vanjskim radijusom od 1500 km. Ako su u nekom danu sve četiri trajektorije provele barem 50% vremena u nekom sektoru tada taj dan dobiva broj tog sektora (1 = N, 2 = NE,..., 8 = NW). Kada to nije slučaj, taj dan ostaje neklasificiran i obilježava se brojem 9. Unatoč tom nedostatku (pojavi neklasificiranih dana) ova metoda daje zadovoljavajuće rezultate (Simmonds i sur., 1997.) i često se koristi (npr. Klaić i Lisac, 1988.; Derwent i sur., 1998.; Ruoho-Airola i sur., 2004.; Carslaw, 2005.; Sopauskiene i Jasineviciene, 2006.). U analiziranom razdoblju 25,33% dana na Puntijarki i 29,14% dana na Zavižanu bilo je neklasificirano (tablica 3.).

U analiziranom razdoblju (1985. – 2006.) promijenili su se i numerički prognostički model (NPM) i rezolucija. Od 1985. do 1996. godine proračuni trajektorija su temeljeni na izlazu iz modela LAM150 (Nordeng, 1986.; Grønås i Midtbø, 1987. prema Saltbones i sur., 2000.) s rezolucijom $150 \times 150 \text{ km}^2$ (tzv. stara EMEP mreža), a od 1997. korišten je model PARLAM-PS s rezolucijom $50 \times 50 \text{ km}^2$. Oba NPM su razvijena u Norveškoj meteorološkoj službi (http://www.emep.int/Traj_data/traj2D.html).

Prostorna i vremenska rezolucija polja vjetra moraju biti u ravnoteži kako bi se ograničile pogreške trajektorija (Stohl, 1998.). Kako bi se istražilo jesu li promjene modela i horizontalne rezolucije u analiziranom razdoblju utjecale na analizu sektora i ostale rezultate u ovom radu, podaci su grupirani u dvije skupine od 10 godina (tablica 3.).

Tablica 3. Usporedba čestina sektora na Puntijarki i Zavižanu za tri razdoblja: 1985. – 1994. (P_{150}), 1997. – 2006. (P_{50}) i 1985. – 2006. ($P_{150}+P_{50}$).

Sektor	Puntijarka			Zavižan		
	1985. – 1994.	1997. – 2006.	1985. – 2006.	1985. – 1994.	1997. – 2006.	1985. – 2006.
N	9,75	12,92	11,38	9,50	12,71	11,10
NE	6,08	8,24	7,17	7,69	8,65	8,25
E	5,81	6,90	6,19	6,13	7,15	6,48
SE	1,81	1,53	1,79	2,96	2,41	3,04
S	4,33	4,05	4,63	5,04	4,82	5,13
SW	12,05	10,30	11,14	9,83	7,64	8,75
W	16,81	13,28	14,61	16,54	15,44	15,58
NW	18,65	17,39	17,77	13,23	12,32	12,53
9^a	24,73	25,38	25,33	29,08	28,86	29,14

^a oznaka neklasificiranog sektora

Prva skupina pokriva razdoblje 1985. – 1994. (nadalje P₁₅₀), a druga razdoblje od 1997. – 2006. (nadalje P₅₀). P₅₀ pokazuju nešto češće N, NE i E sektore, dok su sektori SE, S, SW, W i NW rjeđi na oba receptora. Ipak, razlike između P₁₅₀ i P₅₀, su dovoljno male te nisu značajno utjecale na konačne rezultate.

2.4. Računanje volumno otežanih koncentracija

Godišnje volumno otežane koncentracije za svaki ion (C) su računate korištenjem sljedeće relacije:

$$C = \frac{\sum_{i=1}^n C_i P_i}{\sum_{i=1}^n P_i}$$

gdje je n broj dnevnih vrijednosti u jednoj godini, C_i je dnevna koncentracija pojedinog iona u oborini, a P_i je dnevna količina oborine mjerena standardnim kišomjerom.

Volumno otežane koncentracije svakog iona, kao i srednja količina oborine računate su i posebno za svaki sektor. Za proračun volumno otežanih koncentracija po sektoru korištena je ista metodologija kao i za godišnje volumno otežane koncentracije.

2.5. Proračun trendova

Važan dio analize podataka u nekom vremenskom razdoblju je određivanje trenda. Postojanje monotonog rastućeg ili padajućeg trenda u podacima godišnjih volumno otežanih koncentracija iona u oborini testirano je korištenjem neparametarskog Mann-Kendall testa (Gillbert, 1987.). Nagib trenda je određen Senovom neparametarskom metodom (Gilbert, 1987.), kod koje se pretpostavlja da je trend linearan. Prednosti ovih metoda su što dozvoljavaju nedostajuće vrijednosti, a podaci ne trebaju zadovoljavati nikakvu razdiobu, stoga se često koriste u analizi kakvoće oborine (npr. Holland i sur., 1995.; Treier i sur., 2004.; Sopauskiene i Jasineviciene, 2006.).

Trendovi su testirani na četiri razine signifikantnosti: $\alpha = 0,001; 0,01; 0,05$ i $0,1$. Koeficijent nagiba dobiven Senovom metodom je računat za vremenske nizove s trendom signifikantnosti najmanje $\alpha = 0,05$ i za nizove s deset podataka i više.

Rezultati su dobiveni korištenjem programa MAKESENS (Salmi i sur., 2002.) koji je dosupan na: www.fmi.fi/organization/contacts_25.html.

3. Emisije

Daljinski prijenos onečišćenja je važno ekološko pitanje. Hrvatska je relativno mala zemlja i većina onečišćenja (preko 70%) je rezultat atmosferskih procesa i taloženja na velikoj skali (npr. Klaić i Beširević, 1998., Vidič, 2004.).

Koncentracije sumpora i dušika u Hrvatskoj stoga nisu samo posljedica nacionalnih emisija već i posljedica emisija, i njihovih promjena, u Europi. Zemlje koje daju najveći doprinos taloženju oksidiranog sumpora, oksidiranog dušika i reduciranog dušika u Hrvatskoj u razdoblju od 1980. do 2004. određene su modelom EMEP/MSC-W-a (Tarrasón i sur., 2007.). To su: Albanija, Austrija, Bjelorusija, Bosna i Hercegovina, Bugarska, Republika Češka, Estonija (samo za NH₃), Finska, Francuska, Njemačka, Grčka, Mađarska, Italija, Latvija, Litva, Makedonija, Crna Gora, Poljska, Rumunjska, Ruska Federacija, Srbija, Slovačka, Slovenija, Španjolska, Švedska, Švicarska (samo za SO₂ i NH₃), Turska i Ukrajina.

U tablici 4. su prikazane hrvatske i ukupne emisije ostalih europskih zemalja. Obje su dobivene iz Vestreng (2003.) i Vestreng i sur. (2006.). U razdoblju 1980. – 1990. nacionalne emisije SO₂ nisu slijedile opći europski trend smanjenja emisija. Sličan je slučaj s Grčkom i Turskom čije emisije su također rasle u cijelom razdoblju (1980. – 2004.), a posljedica su njihovog ekonomskog rasta i uz to povećanih potreba za energijom (Vestreng i sur., 2007.).

Hrvatske emisije SO₂ počele su opadati nakon 1990. godine i to preko 50%. Dva su glavna razloga njihovog smanjenja: smanjenje industrije i potrošnje energije uslijed ratnih razaranja, te ekonomski tranzicijski proces koji je počeo nakon 90-ih godina prošlog stoljeća. Ekonomski tranzicijski proces se vremenski podudara s velikim smanjenjem emisija SO₂ u cijeloj Centralnoj i Istočnoj Europi u razdoblju 1990. – 1999. (Vestreng i sur., 2007.). I nacionalne i europske emisije NO₂ počele su opadati nakon 1990. Međutim emisije NH₃ nisu se značajno promijenile u razdoblju 1990. – 2004. (tablica 4.).

Tablica 4. Godišnje emisije i smanjenje emisija SO₂, NO₂ i NH₃ u Hrvatskoj i drugim europskim zemljama.

Područje emisije	Emisije (Gg)		Smanjenje emisija (%)		
	1990.	2004.	1980. – 1990.	1990. – 2004.	1980. – 2004.
SO₂					
Hrvatska	178	85	18,7	- 52,2	- 43,3
druge Europske zemlje	35783	12954	- 21,6	- 63,8	- 71,6
NO₂					
Hrvatska	88	70	46,7	- 20,5	16,7
druge Europske zemlje	19739	14080	13,2	- 28,7	- 19,3
NH₃					
Hrvatska	53	53	43,2	0,0	43,2
druge Europske zemlje	6666	5207	- 2,2	- 21,9	- 23,6

4. Rezultati i diskusija

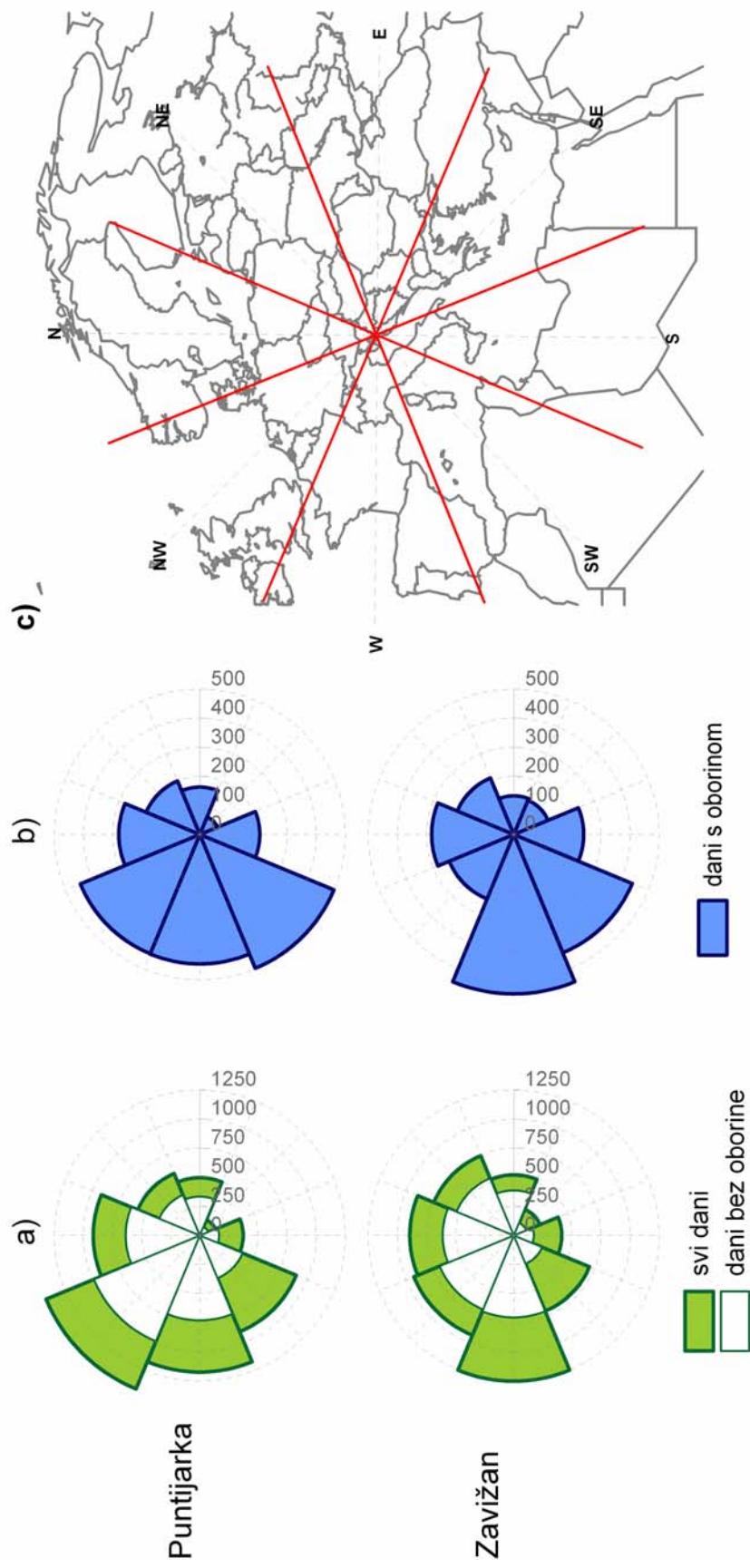
4.1. Sektori

Kako bi se odredila izvorišna područja česti zraka koje dolaze nad Hrvatsku analizirane su 2D trajektorije unatrag (vidi poglavlje 2.3.) s receptorima na Puntijarki i Zavižanu.

Na slici 3. su prikazane čestine trajektorija na Puntijarki i Zavižanu i to za: sve dane, dane bez oborine i dane s oborinom. Tri su dominantna sektora iz kojih su nad Hrvatsku pristizale česti zraka: NW, W i N (slika 3a.). Sektor SE bio je najrjeđi na oba receptora. Na Puntijarku su pristizale česti zraka iz NW sektora (17,8%), a na Zavižan iz W sektora (15,15%). Slično je vrijedilo i za dane bez oborine. Prevladavanje zapadnih sektora na oba receptora je u skladu s dobro poznatim (npr. Palmén i Newton, 1969.) prevladavajućim zapadnim vjetrovima (engl. *westerlies*) u umjerenim širinama.

U dane s oborinom (slika 3b.) većina česti zraka koje su dolazile na dvije postaje bila je također iz zapadnih sektora (SW, W i NW na Puntijarki, a W i SW na Zavižanu). Dok je većina česti zraka u dane bez oborine bila iz NW sektora, velika većina česti zraka u dane s oborinom bila je iz SW sektora. Ova klimatologija je u skladu s velikom ciklonalnom aktivnosti nad Jadranom, gdje se godišnje pojavljuju 34 ciklone (Horvath i sur., 2008.). Te su ciklone forsirane uobičajenom zapadnom rutom prolaza frontalnih sistema nad Hrvatskom (npr. Bajić, 2001.). Jedan od bitnih lokalnih čimbenika koji utječu na oborinu je specifična orografija Dinarida. Ona je prepreka maritimnim zračnim masama sa Sredozemnog mora ili Jadranskog mora koje se gibaju prema kopnu, kao i kontinetalnim na putu prema Mediteranu (npr. Gajić-Čapka i sur., 2008.). Sektori s najrjeđom oborinom bili su istočni (SE za Puntijarku, a E i SE za Zavižan) (slika 3.).

Srednja godišnja količina oborine po sektoru na obje postaje prikazana je na slici 4. Obje postaje su imale sličan hod oborine s maksimumom u SW i minimumom u N sektoru. Dakle SW sektor bio je sektor i s najčešćom (slika 3b.) i s najvećom količinom oborine. Prema očekivanju, srednja količina oborine bila je veća na Zavižanu. Osim SW sektora, sektori S i W su imali velike srednje količine oborine. Sektor S zajedno sa sektorom SW pokriva zapadni dio Sredozemnog mora (slika 3c.), koji je izvor topnih i vlažnih zračnih masa. Na sjeverozapadnom

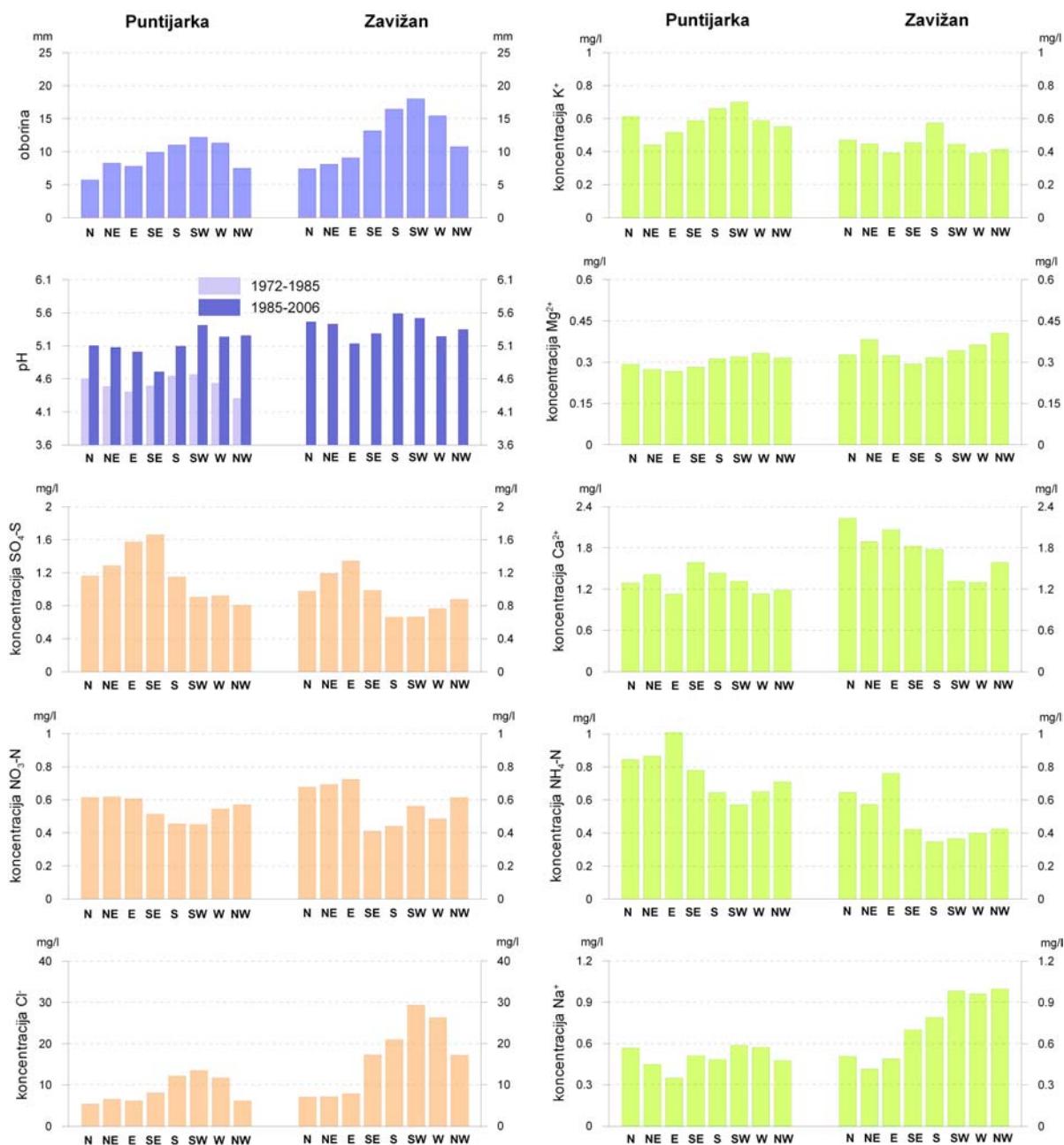


Slika 3. Čestine trajektorija zračnih masa u razdoblju 1985.- – 2006. po sektorima na Puntijarki i Zavižanu za: (a) sve dane i dane bez oborine, te dane s oborinom (b). (c) Sektori za postaju Zavižan.

dijelu Sredozemnog mora smješten je i Đenovski zaljev, kojeg karakterizira velika čestina ciklona (npr. Brzović i Jurčec, 1997.; Trigo i sur., 1999). Bitno je napomenuti da duboke, često oborinske ciklone formirane u Đenovskom zaljevu i drugim centrima ciklogeneze u Sredozemlju ulaze u Jadran više od 20 puta godišnje (Horvath i sur., 2008.) i potiču oborinu nad hrvatskim planinama, a posebno Dinaridima. Na slici 4. su prikazane i volumno otežane koncentracije svih iona po sektorima na postajama Puntijarka i Zavižan.

Vrijednosti pH su bile uglavnom u fazi s količinom oborine (slika 4.), osobito na Puntijarki. Puntijarka se nalazi bliže lokalnim (industrijska zona grada Zagreba) i regionalnim izvorima onečišćenja. Na Zavižanu je pH bio očekivano viši obzirom na veću količinu oborine i više koncentracije pojedinih kationa, dok su istovremeno bile niže koncentracije glavnih acidifikacijskih iona (tj. $\text{SO}_4\text{-S}$ i $\text{NO}_3\text{-N}$). Najvišu kiselost (tj. najniži pH) imao je SE sektor na Puntijarki i E sektor na Zavižanu, a najnižu (tj. najviši pH) SW sektor na Puntijarki i S sektor na Zavižanu. I srednje koncentracije $\text{SO}_4\text{-S}$ u oborini bile su najviše na obje postaje upravo u sektorima s najvišom kiselosti (najnižim pH). Nasuprot tome, Klaić i Lisac (1988.) su za razdoblje od 1972. do 1985. na Puntijarki, doble drugačiju razdiobu kiselosti oborine po sektorima, gdje je najvišu kiselost imao NW sektor, a najnižu SW sektor (slika 4.). Osim toga, u razdoblju 1972. – 1985. oborina je općenito imala niži pH, odnosno bila je kiselija. Zanimljivo je da se najveća promjena kiselosti dogodila upravo u NW sektoru (0,95), a najmanja u SE sektoru (0,22). NW sektor je u razdoblju 1972. – 1985. imao $\text{pH} = 4,3$ a u razdoblju 1985. - 2006. kiselost se smanjila na $\text{pH} = 5,25$. Izraženo u koncentraciji H^+ iona u oborini, kiselost se smanjila 10 puta. Razlike u sektorima s najvišom kiselosti oborine (SE sektor 1985. – 2006. i NW sektor 1972. – 1985.), dobivenom u ova dva rada, mogu se objasniti promjenama emisija sumpora (tj. SO_2) u Europi u razmatranim razdobljima.

Tako su npr. u razdoblju 1980. do 1985. emisije SO_2 u zemljama smještenim u SE sektoru porasle (Vestreng i sur., 2007.) i to u: Grčkoj ($\approx 20\%$), Bugarskoj ($\approx 13\%$), Srbiji i Crnoj Gori ($\approx 18\%$), Turskoj ($\approx 31\%$) i Makedoniji ($\approx 2\%$). Istovremeno su emisije u zemljama smještenim u NW sektoru pale: Francuska ($\approx -53\%$), Velika Britanija ($\approx -23\%$), Švicarska ($\approx -35\%$), Austrija ($\approx -48\%$), Njemačka ($\approx -3\%$), Belgija ($\approx -52\%$), Nizozemska ($\approx -47\%$) i Italija ($\approx -40\%$). Također mogući uzrok visokih koncentracija $\text{SO}_4\text{-S}$ u istočnim sektorima je daljinski prijenos onečišćenja tj. emisije SO_2 iz zemalja smještenih istočno od



Slika 4. Srednja količina oborine i volumno otežane koncentracije glavnih iona u oborini po sektorima na Zavižanu i Puntijarki u razdoblju 1985. – 2006., te pH na Puntijarki u razdoblju 1972. – 1985. (Klaić i Lisac, 1988.). Na svakom grafu podaci s Puntijarke su na lijevoj, a sa Zavižana na desnoj strani.

Hrvatske. Prema Vestrengu i sur. (2006., 2007.) emisije iz Grčke i Turske su stalno u porastu. Nisu nužno samo emisije iz tih dviju zemalja doprinijele visokim koncentracijama u istočnim sektorima. Emisije iz drugih zemalja istočno od Hrvatske mogле su doprinijeti visokim koncentracijama, npr. teška industrija Bosne i Hercegovine (BIH), osobito prije 1990. godine. Doprinos BIH ukupnom onečišćenju zraka u bivšoj Jugoslaviji je prema izvještaju organizacije ENRIN iznosio 32% (<http://enrin.grida.no/htmls/bosnia/bosnia2002/acrobat/AirQuality.pdf>).

U gornjoj diskusiji uvažene su sljedeće dvije prepostavke:

1. Klimatološki osrednjena horizontalna brzina transporta unutar atmosferskog graničnog sloja je oko 4,63 m/s tj. 400 km/dan (Seinfeld i Pandis, 1998.), a vrijeme života SO₂, NO_x i njihovih oksida je od jedan do tri dana. Iz toga slijedi da je njihov srednji horizontalni transport od 400 do 1200 km.
2. Glavna prepostavka u metodi sektora vjetra je da je izvor smješten u tom sektoru.

Koncentracije NO₃-N su u suprotnoj fazi sa srednjom količinom oborine na obje postaje (slika 4.). Sektori s najvišim koncentracijama su N, NE i E.

Klor (slika 4.) je u fazi s oborinom na obje postaje. Najveći izvor klora je more, pa je na Zavižanu, koji je puno bliže Jadranskom moru od Puntijarke, koncentracija klora bila veća. Slično vrijedi i za sljedeće glavne anione: magnezij (slika 4.), kalcij (slika 4.) i natrij (slika 4.).

Prema Lee i sur. (1999.), osim mora, ostali važni prirodni izvori kalcija su: suha tla, šumski požari i vulkanske erupcije. Važni antropogeni izvori kalcija su: promet po neasfaltiranim (makadamskim) cestama, otvoreni izvori poput npr. kamenoloma, te lokalni izvori kao npr. izgradnja cesta i građevinarstvo koji jako utječu na udio kalcija u oborini, a osobito u gradovima. Glavni industrijski izvori kalcija su cementare, industrija čelika i željeza, te proizvodnja energije (Lee i Pacyna, 1999.). U Hrvatskoj su dominantni prirodni izvori kalcija: more, šumski požari i povremeno saharska prašina (Lisac, 1971.; Alebić-Juretić, 1994.). Unatoč činjenici da Hrvatska ima nekoliko cementara i termoelektrana (neke od njih su prikazane na slici 1.), naša je prepostavka (Špoler Čanić i sur., 2008.) da je glavni antropogeni izvor izgradnja i obnova, što će detaljnije biti pokazano u poglavljju 4.2.

Koncentracija amonijaka (slika 4.) bila je u suprotnoj fazi od oborine i viša na Puntijarki. Amonijak je reaktivna onečišćujuća tvar koja se primarno emitira s poljoprivrednih zemljišta odnosno ruralnih područja i ima glavni utjecaj na lokalnoj skali (Sutton i sur., 1998.). Na obje postaje najviše koncentracije amonijaka imao je istočni sektor, najvjerojatnije zbog velikih

poljoprivrednih površina u tom sektoru: Podravina, Slavonija i Baranja, Vojvodina, te južna Mađarska.

4.2. Trendovi i vremenski nizovi

Srednja količina oborine, volumno otežani srednjaci i statistika trenda za oborinu, pH i koncentraciju glavnih iona u oborini prikazani su u tablici 5. Rezultate za postaje Osijek i Slavonski Brod treba pažljivo tumačiti obzirom na dugačka razdoblja bez podataka (tablica 1.). Podaci za Knin, Plitvička jezera i Vinkovce nisu imali signifikantan trend.

Prema očekivanju, najveću količinu oborine imala je postaja Zavižan (tablica 5.). Osim slabe signifikantnosti dobivene za postaje Karlovac, Krapinu i Ogulin, srednja količina oborine nije imala signifikantan trend.

U literaturi se mogu naći dva kriterija za kiselu oborinu: $\text{pH} < 5,6$ (npr. Jickells i dr., 1982.) i $\text{pH} < 5,0$ (npr. Charlson i Rodhe, 1982.). U ovom radu uzet je kriterij $\text{pH} < 5,0$. Kiselu oborinu imale su postaje (tablica 5.): Plitvička jezera (4,70) i Rijeka (4,83). Postaja Plitvička jezera je radila do 1990. godine (tablica 1.). Bajić i Đuričić (1995.) su u analizi kakvoće oborine u šumskim područjima za to razdoblje, ustanovile da je postaja Plitvička jezera bila pod utjecajem kiselih oborina uslijed regionalnog onečišćenja zraka. Nakon 1990., kada su emisije počele intenzivnije opadati (vidjeti 3. poglavlje), smanjila se i kiselost oborina što potvrđuje i podatak za 1997. kada je srednji pH na postaji Plitvička jezera iznosio 5,30. Postaja Rijeka smještena je u najonečišćenijem dijelu Hrvatske (Alebić-Juretić, 1994.; Jeričević i sur., 2004.) koje je pod utjecajem i lokalnih i regionalnih izvora onečišćenja (Đuričić i sur., 2001.).

Koncentracija sulfatnih iona signifikantno je opadala na 20 od ukupno 27 postaja. Za 11 postaja trend je bio visoko signifikantan: za četiri postaje razina signifikantnosti je bila 0,01, a na ostalih četiri 0,05. Za postaju Bilogora razina signifikantnosti je bila samo 0,1, a za postaje Bjelovar, Knin, Komiža, Koprivnica, Plitvička jezera, Vinkovci i Varaždin trend nije bio signifikantan.

Na slici 5. su prikazani vremenski nizovi koncentracije sulfatnog iona na postajama Puntijarka i Zavižan. Nakon 1990. godine može se uočiti glavno opadanje koncentracija. Trend je imao najvišu signifikantnost u razdoblju 1990. – 2006., dok u prethodnom razdoblju (1981. – 1990.)

Tablica 5. Srednja količina oborine, pH i srednje volumno otežane koncentracije (Sred..) na 27 postaja u razdoblju (1981. – 2006.). Signifikantnost trenda (***, $\alpha = 0,001$; **, $\alpha = 0,01$; *, $\alpha = 0,05$; +, $\alpha = 0,1$), nagib trend (Q), njegova donja (Q_{\min}) i gornja granica (Q_{\max}) pri $\alpha = 0,05$.

ID	Postaja	Sred.	Trend	Q	Q_{\min}	Q_{\max}	ID	Postaja	Sred.	Trend	Q	Q_{\min}	Q_{\max}
<i>Oborina, mm</i>													
1	Bilogora	796,9	n.s.				1	Bilogora	5,57	n.s.			
2	Bjelovar	813,0	n.s.				2	Bjelovar	5,91	n.s.			
3	Daruvar	880,6	n.s.				3	Daruvar	5,67	n.s.			
4	Dubrovnik	1057,2	n.s.				4	Dubrovnik	5,53	+	0,020	-0,004	0,040
6	Gospic	1337,2	n.s.				6	Gospic	5,73	n.s.			
7	Karlovac	1006,7	+	8,130	-0,767	22,073	7	Karlovac	5,45	*	-0,037	-0,069	-0,007
8	Knin	973,9	n.s.				8	Knin	5,77	n.s.			
9	Komiža	734,5	n.s.				9	Komiža	5,63	n.s.			
10	Koprivnica	840,5	n.s.				10	Koprivnica	5,52	n.s.			
11	Krapina	911,6	+	-20,981	-46,574	6,052	11	Krapina	5,37	n.s.			
13	Ogulin	1483,8	*	16,431	0,569	27,375	13	Ogulin	5,18	n.s.			
14	Osijek	643,6	n.s.				14	Osijek	5,43	n.s.			
15	Pazin	1031,6	n.s.				15	Pazin	5,68	*	-0,026	-0,056	0,000
16	Plitvicka j.	1478,7	n.s.				16	Plitvicka j.	4,70	n.s.			
18	Pula	764,0	n.s.				18	Pula	5,92	*	0,063	0,021	0,126
19	Puntijarka	1234,9	n.s.				19	Puntijarka	5,18	n.s.			
20	Rijeka	1523,4	n.s.				20	Rijeka	4,83	*	0,012	0,001	0,028
21	Senj	1205,4	n.s.				21	Senj	5,50	n.s.			
23	Sl. Brod	756,4	n.s.				23	Sl. Brod	5,47	n.s.			
24	Split	735,5	n.s.				24	Split	6,01	n.s.			
25	Šibenik	722,0	n.s.				25	Šibenik	5,64	n.s.			
26	Vinkovci	570,1	n.s.				26	Vinkovci	5,64	n.s.			
27	Varaždin	853,7	n.s.				27	Varaždin	5,76	n.s.			
28	Zadar	780,2	n.s.				28	Zadar	5,60	n.s.			
29	Zagreb G.	859,3	n.s.				29	Zagreb G.	5,11	n.s.			
30	Zagreb M.	849,6	n.s.				30	Zagreb M.	5,67	n.s.			
31	Zavižan	1960,8	n.s.				31	Zavižan	5,34	n.s.			

Tablica 5. nastavak

ID	Postaja	Sred.	Trend	Q	Q _{min}	Q _{max}	ID	Postaja	Sred.	Trend	Q	Q _{min}	Q _{max}
<i>SO₄-S, mg/l</i>													
1	Bilogora	1,00	+	-0,062	-0,146	0,016	1	Bilogora	0,60	+	-0,025	-0,051	0,003
2	Bjelovar	1,66	n.s.				2	Bjelovar	0,84	n.s.			
3	Daruvar	0,89	*	-0,094			3	Daruvar	0,55	n.s.			
4	Dubrovnik	2,74	***	-0,115	-0,160	-0,066	4	Dubrovnik	0,72	**	-0,025	-0,047	-0,006
6	Gospic	1,50	***	-0,094	-0,127	-0,067	6	Gospic	0,74	***	-0,026	-0,040	-0,020
7	Karlovac	2,60	***	-0,161	-0,242	-0,106	7	Karlovac	0,96	***	-0,038	-0,050	-0,026
8	Knin	0,97	n.s.				8	Knin	0,56	n.s.			
9	Komiža	1,16	n.s.				9	Komiža	0,54	*	-0,028		
10	Koprivnica	2,03	n.s.				10	Koprivnica	1,10	***	-0,053	-0,093	-0,025
11	Krapina	0,75	**	-0,042	-0,081	-0,019	11	Krapina	0,50	*	-0,020	-0,031	-0,007
13	Ogulin	1,25	***	-0,057	-0,090	-0,038	13	Ogulin	0,72	***	-0,030	-0,041	-0,019
14	Osijek	2,24	*	-0,103	-0,178	-0,052	14	Osijek	1,05	**	-0,051	-0,079	-0,023
15	Pazin	1,05	*	-0,052	-0,104	-0,014	15	Pazin	0,53	*	-0,018	-0,030	-0,001
16	Plitvička j.	2,05	n.s.				16	Plitvička j.	0,88	n.s.			
18	Pula	3,03	*	-0,181	-0,324	-0,013	18	Pula	1,29	*	-0,071	-0,137	-0,016
19	Puntijarka	1,25	***	-0,047	-0,059	-0,033	19	Puntijarka	0,50	n.s.			
20	Rijeka	1,65	***	-0,050	-0,076	-0,028	20	Rijeka	0,84	***	-0,027	-0,037	-0,016
21	Senj	1,58	***	-0,108	-0,159	-0,053	21	Senj	1,12	***	-0,073	-0,113	-0,038
23	Sl. Brod	1,38	**	-0,057			23	Sl. Brod	0,72	n.s.			
24	Split	2,21	***	-0,112	-0,154	-0,057	24	Split	1,12	***	-0,069	-0,100	-0,045
25	Šibenik	2,24	**	-0,142	-0,243	-0,060	25	Šibenik	0,82	**	-0,022	-0,045	-0,007
26	Vinkovci	4,19	n.s.				26	Vinkovci	1,61	n.s.			
27	Varaždin	3,78	n.s.				27	Varaždin	1,15	**	-0,041	-0,085	-0,010
28	Zadar	2,21	***	-0,064	-0,122	-0,028	28	Zadar	0,92	***	-0,042	-0,064	-0,018
29	Zagreb G.	1,68	***	-0,093	-0,121	-0,065	29	Zagreb G.	0,91	***	-0,036	-0,063	-0,024
30	Zagreb M.	1,91	**	-0,081	-0,123	-0,041	30	Zagreb M.	1,14	**	-0,034	-0,057	-0,019
31	Zavižan	0,99	***	-0,047	-0,059	-0,033	31	Zavižan	0,44	n.s.			

Tablica 5. nastavak

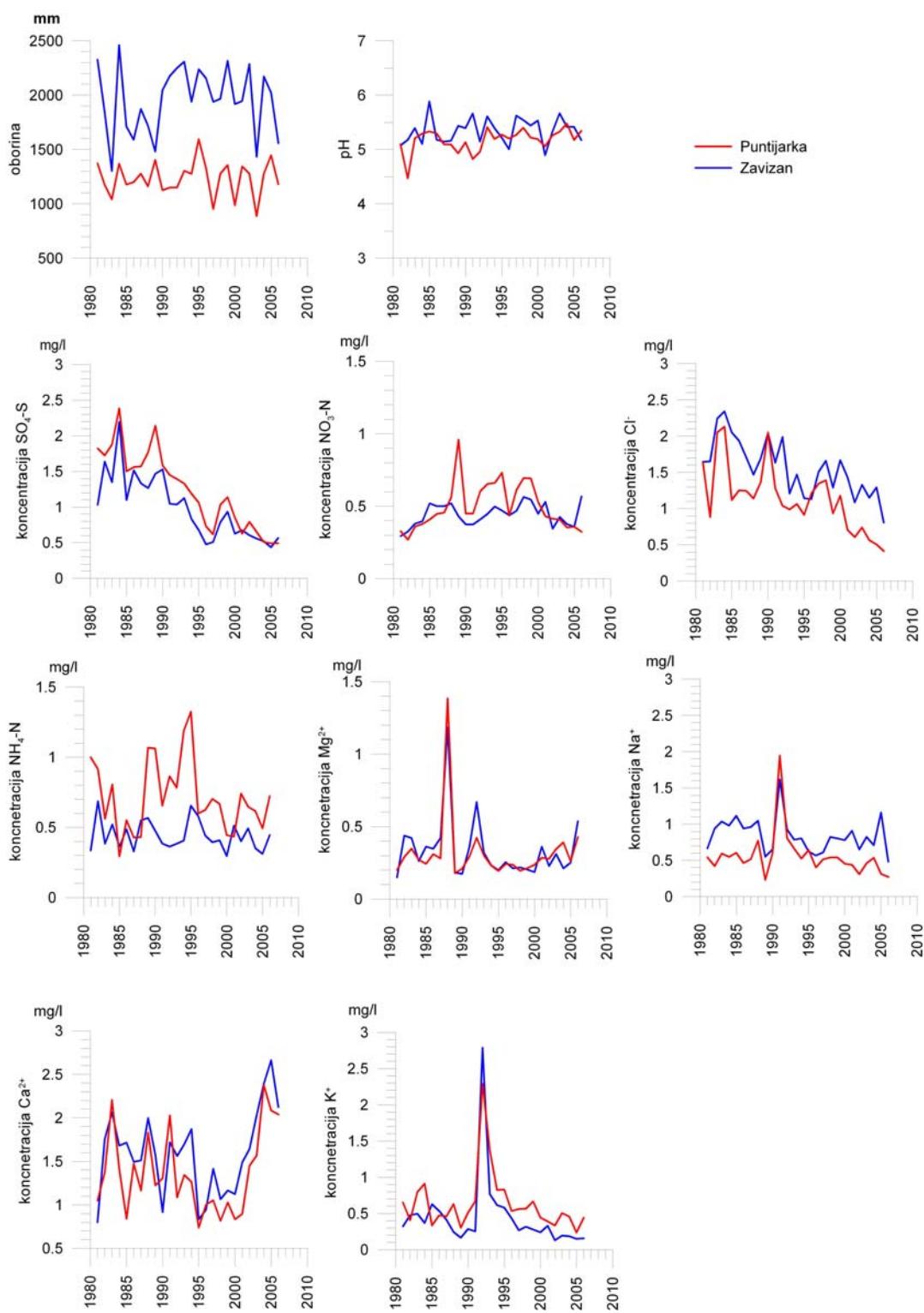
ID	Postaja	Sred.	Trend	Q	Q _{min}	Q _{max}	ID	Postaja	Sred.	Trend	Q	Q _{min}	Q _{max}
<i>Cl, mg/l</i>													
<i>NH₄-N, mg/l</i>													
1	Bilogora	0,90	**	-0,062	-0,105	-0,021	1	Bilogora	1,21	n.s.			
2	Bjelovar	1,34	n.s.				2	Bjelovar	1,33	n.s.			
3	Daruvar	0,69	n.s.				3	Daruvar	0,86	n.s.			
4	Dubrovnik	31,81	***	-1,328	-2,384	-0,763	4	Dubrovnik	0,74	*	-0,020	-0,040	0,000
6	Gospic	2,03	**	-0,037	-0,088	-0,021	6	Gospic	0,94	***	-0,061	-0,076	-0,045
7	Karlovac	1,63	***	-0,080	-0,123	-0,050	7	Karlovac	1,17	+	-0,019	-0,045	0,003
8	Knin	1,71	n.s.				8	Knin	0,66	n.s.			
9	Komiža	9,64	n.s.				9	Komiža	0,29	*	-0,021		
10	Koprivnica	1,49	n.s.				10	Koprivnica	1,19	n.s.			
11	Krapina	0,80	n.s.				11	Krapina	0,54	*	-0,033	-0,051	-0,010
13	Ogulin	1,12	**	-0,043	-0,059	-0,020	13	Ogulin	0,76	**	-0,027	-0,046	-0,007
14	Osijek	1,61	*	-0,087	-0,185	-0,016	14	Osijek	1,49	n.s.			
15	Pazin	1,65	**	-0,084	-0,126	-0,019	15	Pazin	0,41	n.s.			
16	Plitvička j.	1,31	n.s.				16	Plitvička j.	1,01	n.s.			
18	Pula	7,71	*	-0,338	-0,574	-0,030	18	Pula	0,87	n.s.			
19	Puntijarka	1,14	***	-0,036	-0,053	-0,021	19	Puntijarka	0,73	n.s.			
20	Rijeka	3,73	**	-0,096	-0,176	-0,041	20	Rijeka	0,90	***	-0,039	-0,059	-0,019
21	Senj	3,08	n.s.				21	Senj	0,53	n.s.			
23	Sl. Brod	1,44	***	-0,117			23	Sl. Brod	0,97	*	-0,028		
24	Split	5,57	**	-0,162	-0,293	-0,058	24	Split	0,98	*	-0,030	-0,057	-0,002
25	Šibenik	3,83	**	-0,160	-0,311	-0,048	25	Šibenik	0,51	n.s.			
26	Vinkovci	2,49	n.s.				26	Vinkovci	2,22	n.s.			
27	Varaždin	1,76	*	-0,075	-0,226	-0,016	27	Varaždin	1,41	n.s.			
28	Zadar	14,91	n.s.				28	Zadar	0,80	*	-0,022	-0,039	-0,007
29	Zagreb G.	1,10	*	-0,028	-0,056	-0,002	29	Zagreb G.	0,72	**	-0,024	-0,035	-0,012
30	Zagreb M.	1,64	n.s.				30	Zagreb M.	1,27	n.s.			
31	Zavižan	1,55	***	-0,036	-0,053	-0,021	31	Zavižan	0,44	n.s.			

Tablica 5. nastavak

ID	Postaja	Sred.	Trend	Q	Q _{min}	Q _{max}	ID	Postaja	Sred.	Trend	Q	Q _{min}	Q _{max}
<i>Mg²⁺, mg/l</i>													
1	Bilogora	0,30	*	0,018	0,001	0,033	1	Bilogora	0,50	+	-0,024	-0,063	0,003
2	Bjelovar	0,61	*	-0,072			2	Bjelovar	0,83	n.s.			
3	Daruvar	0,37	**	0,059			3	Daruvar	0,41	n.s.			
4	Dubrovnik	2,78	**	-0,095	-0,256	-0,030	4	Dubrovnik	10,61	n.s.			
6	Gospic	0,47	n.s.				6	Gospic	1,31	***	-0,053	-0,082	-0,029
7	Karlovac	0,73	**	-0,030	-0,071	-0,014	7	Karlovac	1,26	***	-0,063	-0,111	-0,031
8	Knin	0,35	n.s.				8	Knin	1,01	n.s.			
9	Komiža	0,90	n.s.				9	Komiža	5,65	n.s.			
10	Koprivnica	0,66	n.s.				10	Koprivnica	0,87	n.s.			
11	Krapina	0,37	n.s.				11	Krapina	0,44	n.s.			
13	Ogulin	0,38	**	-0,016	-0,026	-0,010	13	Ogulin	0,87	***	-0,065	-0,090	-0,039
14	Osijek	0,71	+	-0,019	-0,061	0,004	14	Osijek	1,59	*	-0,076	-0,171	-0,024
15	Pazin	0,30	+	0,012	-0,005	0,027	15	Pazin	0,86	n.s.			
16	Plitvička j.	0,48	n.s.				16	Plitvička j.	1,32	n.s.			
18	Pula	0,81	*	-0,042	-0,061	-0,003	18	Pula	5,95	*	-0,280	-0,706	-0,038
19	Puntijarka	0,31	n.s.				19	Puntijarka	0,56	+	-0,011	-0,021	0,002
20	Rijeka	0,57	***	-0,016	-0,030	-0,009	20	Rijeka	2,43	***	-0,104	-0,135	-0,066
21	Senj	0,55	+	-0,015	-0,038	0,002	21	Senj	2,30	*	-0,070	-0,221	-0,013
23	Sl. Brod	0,51	n.s.				23	Sl. Brod	0,63	**	-0,039		
24	Split	0,67	**	-0,026	-0,040	-0,007	24	Split	2,77	**	-0,090	-0,152	-0,029
25	Šibenik	0,52	*	-0,017	-0,030	-0,002	25	Šibenik	2,43	***	-0,157	-0,220	-0,071
26	Vinkovci	0,59	n.s.				26	Vinkovci	0,88	n.s.			
27	Varaždin	0,63	n.s.				27	Varaždin	1,50	***	-0,176	-0,256	-0,105
28	Zadar	1,51	n.s.				28	Zadar	9,28	n.s.			
29	Zagreb G.	0,46	**	-0,021	-0,038	-0,010	29	Zagreb G.	0,76	**	-0,030	-0,045	-0,012
30	Zagreb M.	0,76	*	-0,020	-0,053	0,000	30	Zagreb M.	0,94	**	-0,037	-0,060	-0,013
31	Zavižan	0,33	n.s.				31	Zavižan	0,84	+	-0,011	-0,021	0,002

Tablica 5. nastavak

ID	Postaja	Sred.	Trend	Q	Q _{min}	Q _{max}	ID	Postaja	Sred.	Trend	Q	Q _{min}	Q _{max}
<i>Ca²⁺, mg/l</i>													
1	Bilogora	2,01	**	0,236	0,113	0,348	1	Bilogora	0,54	n.s.			
2	Bjelovar	2,10	*	-0,338			2	Bjelovar	1,26	n.s.			
3	Daruvar	2,15	**	0,411			3	Daruvar	0,32	n.s.			
4	Dubrovnik	3,47	n.s.				4	Dubrovnik	1,50	**	-0,085	-0,131	-0,024
6	Gospic	2,69	n.s.				6	Gospic	0,92	***	-0,044	-0,060	-0,016
7	Karlovac	3,99	***	-0,245	-0,504	-0,087	7	Karlovac	1,03	n.s.			
8	Knin	2,14	n.s.				8	Knin	0,55	n.s.			
9	Komiža	3,62	***	0,470			9	Komiža	0,39	n.s.			
10	Koprivnica	2,41	n.s.				10	Koprivnica	1,11	n.s.			
11	Krapina	1,51	n.s.				11	Krapina	0,35	***	-0,042	-0,067	-0,024
13	Ogulin	2,16	n.s.				13	Ogulin	0,74	***	-0,055	-0,079	-0,032
14	Osijek	3,72	n.s.				14	Osijek	0,77	+	-0,027	-0,066	0,048
15	Pazin	2,87	+	0,090	-0,022	0,249	15	Pazin	0,37	***	-0,038	-0,071	-0,020
16	Plitvicka j.	1,99	n.s.				16	Plitvicka j.	0,67	n.s.			
18	Pula	3,89	*	-0,206	-0,486	-0,025	18	Pula	1,10	n.s.			
19	Puntijarka	1,35	n.s.				19	Puntijarka	0,64	**	-0,013	-0,021	-0,005
20	Rijeka	2,19	n.s.				20	Rijeka	0,83	**	-0,024	-0,058	-0,008
21	Senj	2,49	+	-0,067	-0,174	0,026	21	Senj	1,00	n.s.			
23	Sl. Brod	3,59	n.s.				23	Sl. Brod	0,57	**	-0,054		
24	Split	4,81	n.s.				24	Split	1,28	*	-0,029	-0,062	-0,004
25	Šibenik	3,46	*	-0,101	-0,213	-0,017	25	Šibenik	0,77	n.s.			
26	Vinkovci	4,44	n.s.				26	Vinkovci	0,99	n.s.			
27	Varaždin	2,62	*	-0,187	-0,366	-0,051	27	Varaždin	1,16	n.s.			
28	Zadar	4,03	n.s.				28	Zadar	1,28	***	-0,068	-0,110	-0,037
29	Zagreb G.	1,95	*	-0,054	-0,105	-0,007	29	Zagreb G.	0,82	n.s.			
30	Zagreb M.	3,29	n.s.				30	Zagreb M.	0,94	n.s.			
31	Zavižan	1,56	n.s.				31	Zavižan	0,46	**	-0,013	-0,021	-0,005



Slika 5. Vremenski nizovi oborine, pH i volumno otežanih koncentracija glavnih iona u oborini u razdoblju 1981. – 2006. za dvije planinske, pozadinske postaje: Puntijarku i Zavižan.

trend nije bio signifikantan. Sličan rezultat je dobiven i za ostale postaje s dovoljno podataka. Izuzetak je postaja Gospić, za koju su koncentracije sulfatnih iona signifikantno padale u cijelom analiziranom razdoblju (1981. – 2006.). Značajan opadajući signifikantan trend koncentracije sulfatnih iona poslije 1990. odgovara opadanju emisija SO₂ opisanih u 3. poglavlju, a referencirane su i ranije (npr. Vidič, 2004.)

Europske emisije SO₂ su u razdoblju 1990. – 2004. bile tri puta niže u odnosu na prethodno razdoblje. I drugdje u Europi su uočene razlike u signifikantnosti koncentracije sulfatnih iona prije i poslije 1990. (npr. Sopauskiene i Jasineviciene, 2006.).

Koncentracije nitratnog iona signifikantno su pale na 19 postaja (tablica 5.). Trend signifikantnosti bio je općenito visok. Zanimljivo je da je na obje planinske, pozadinske postaje (Puntijarka i Zavižan) trend bio rastući, ali ne i signifikantan. Na postaji Puntijarka (slika 5.) mogu se razlučiti dva razdoblja: 1981. – 1995. i 1996. – 2006. Prvo je imalo rastući ($\alpha = 0,001$), a drugo padajući trend ($\alpha = 0,05$). Na postaji Zavižan mogu se uočiti ista razdoblja s istim trendom, ali bez signifikantnosti. Navedena razdoblja sa suprotnim trendovima nisu opažena na ostalim postajama. Koncentracije nitratnog iona, slično kao i koncentracije sulfatnog iona, počele su opadati nakon 1990. na većini postaja.

Zanimljiv je visoko signifikantan trend koncentracije nitratnog iona na postaji Koprivnica. Nitratni ion je jedini ion na toj postaji čija je koncentracija imala signifikantan trend. Poznata je činjenica da Koprivnica ima jaku prehrambenu industriju ("Podravka") i poljoprivrednu proizvodnju, stoga je dodatna analiza neophodna za utvrđivanje uzročno-posljetičnih veza.

Koncentracija kloridnog iona signifikantno je opadala na 16 postaja (tablica 5.) s visokom signifikantnosti. Najveći izvor klorida je more, pa su, zbog ispiranja morskog aerosola kišom, koncentracije kloridnog iona na maritimnim postajama (Dubrovnik, Komiža, Pula, Rijeka, Senj, Split, Šibenik, Zadar) bile više nego na kontinentalnim. Na postaji Komiža koncentracija kloridnog ion je imala izrazito visoku korelaciju s nekim drugim ionima prisutnim u morskoj vodi tj. Na⁺ ($r = 1,00$) i Mg²⁺ ($r = 0,92$), vjerojatno zbog specifičnog položaja postaje. Komiža je jedina postaja smještena na otoku (slika 1.).

Opadanje koncentracija kloridnog iona opaženo je i drugdje. Radovi o kakvoći oborine u bivšoj Istočnoj Njemačkoj (npr. Marquardt i sur., 2001.), Austriji (npr. Tsakovski i sur., 2000.) i Sjedinjenim Američkim Državama isto su pokazali padajući trend koncentracije kloridnog iona. Marquardt i sur. (2001.) su opadanje koncentracija kloridnog iona povezali s promjenama u

antropogenim izvorima, npr. korištenje ugljena s manjim udjelom soli i promjene u proizvodnji kalijevih soli. Osim mogućih promjena u antropogenim emisijama, a zbog blizine Jadranskog mora, opadajući trend koncentracija kloridnog iona u ovom radu mogao bi se pripisati i promjeni u prirodnim emisijama i/ili promjeni klime. Kako bi se dokazale (ili opovrgle) navedene hipoteze neophodna su daljnja istraživanja.

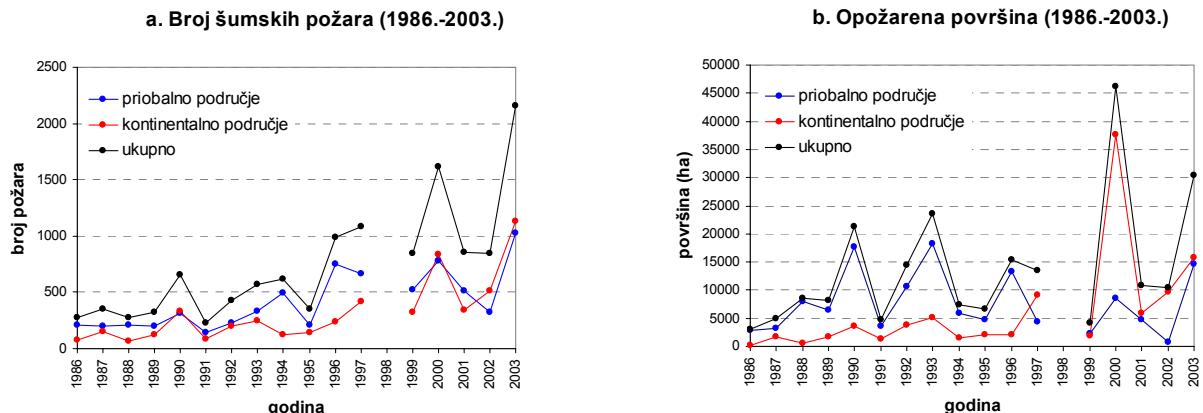
Koncentracija amonij iona signifikantno je pala na 11 postaja (tablica 5.). Signifikantnost trenda bila je niska. Rezultat je uglavnom očekivan obzirom da se emisije NH_3 nisu značajno mijenjale u analiziranom razdoblju (tablica 4. i 3. poglavlje).

Koncentracija iona magnezija signifikantno je opadala na 12 postaja (tablica 5.), dok je na tri postaje (Bilogora, Daruvar i Pazin) signifikantno rasla. Na obje planinske, pozadinske postaje se mogu uočiti dva maksimuma magnezija: prvi 1988. i drugi 1992. Ta dva maksimuma nisu zabilježena na ostalim postajama (nije prikazno), pa im je uzrok bio vjerojatno daljinski transport.

Koncentracija natrijevog iona signifikantno je opadala na 16 postaja (tablica 5.). Ponovo je na obje planinske, pozadinske postaje koncentracija imala izražen maksimum (slika 5.) za istu godinu (1991.) koji nije bio prisutan na ostalim postajama, pa se i ovdje ponovo pretpostavlja da je uzrok daljinski transport. Koncentracija natrijevog iona bila je, kao i kod kloridnog iona, veća na maritimnim postajama zbog morskog aerosola. Koncentracije i natrijevog i kloridnog iona pale su na 14 istih postaja. Iako većina natrija u atmosferi potječe iz prirodnih izvora poput mora i tla, i antropogeni izvori mogu doprinijeti koncentracijama natrija npr. izgaranje ugljena i nafte. Detaljna analiza je neophodna kako bi se odredilo iz kojeg su se izvora smanjile emisije i utjecale na smanjenje koncentracija natrija. Dodatna analiza je također potrebna kako bi se objasnila veza između smanjenja koncentracija iona natrija i klora.

Trend koncentracija kalcijevog iona (tablica 5.) bio je signifikantan na 11 postaja, a na četiri postaje (Bilogora, Daruvar, Komiža i Pazin) trend je bio rastući. Ove četiri postaje bile su aktivne samo poslije rata (tablica 1.) tj. u razdoblju intenzivne obnove kuća i infrastrukture, te izgradnje infrastrukture, a osobito cesta. Porast koncentracija kalcijevog iona nakon 1995. godine ilustrira slika 5. Rastući trend kalcijevog iona zabilježen je na svim postajama s podacima u tom razdoblju (tablica 1.).

U poglavlju 4.1. šumski požari su također spomenuti kao jedan od mogućih izvora kalcija. Nažalost, u Hrvatskoj, kao mediteranskoj zemlji, šumski požari su česti. Na slici 6a. prikazan je



Slika 6. (a) Broj šumskih požara na teritoriju Hrvatske u razdoblju 1986. – 2003. Posebno je prikazan broj šumskih požara na kontinentalnom, priobalnom i na ukupnom području Hrvatske. (b) Opožarene površine na teritoriju Hrvatske u razdoblju 1986. – 2003.

broj šumskih požara na teritoriju Hrvatske po godinama za razdoblje 1986. – 2003. prema podacima Ministarstva unutarnjih poslova Republike Hrvatske (MUP, 1991., 1996., 1998. i 2004.). Prikazan je broj šumskih požara na kontinentalnom, priobalnom i na ukupnom području Hrvatske. Na priobalnom području bilo je više šumskih požara nego na kontinentalnom. Nakon 1995. godine broj požara je porastao. Međutim posljednji zaključak treba uzeti s rezervom jer nisu uneseni i obrađeni podaci za tada (1991. – 1995. godina) okupirana područja, dok su djelomično obrađena područja koja su oslobođena 1995. u operacijama 'Bljesak' i 'Oluja' (MUP, 1996.). Godine 2000. bio je najveći broj požara u cijelom promatranom razdoblju.

Iako ovi rezultati upućuju na šumske požare kao jedan od mogućih uzroka porasta koncentracije kalcija nakon 1995. godine, slika 6b. to osporava. Na slici 6b. su prikazane opožarene površine za razdoblje 1986. – 2003. na priobalnom, kontinentalnom i ukupnom području Hrvatske. Osim maksimuma 2000. godine, veličina opožarene površine nije se značajno mijenjala u razdoblju prije i nakon 1995. godine. Iz toga slijedi da su šumski požari u Hrvatskoj uglavnom konstantan izvor kalcija, a ne uzrok porastu koncentracije kalcija u oborini u Hrvatskoj nakon 1995. Nakon završetka rata 1995. uslijedila je intenzivna poslijeratna obnova i izgradnja infrastrukture, osobito cesta, na cijelom teritoriju Hrvatske. Građevinski radovi, kao i kamenolomi koji su česti uz gradilišta cesta, značajan su izvor kalcija i vjerovatno uzrok porasta koncentracije kalcija u oborini nakon 1995.

Koncentracija kalijevog iona imala je signifikantan padajući trend na 12 postaja (tablica 5.). Maksimum koncentracije kalijevog iona opažen je 1992. godine na 11 od ukupno 13 postaja koje su bile tada aktivne, a na slici 5. se može vidjeti taj maksimum za postaje Puntijarka i Zavižan. Obzirom da se neki kalijevi spojevi koriste u eksplozivima, kao npr. kalijev nitrat (KNO_3) koji je sastavni dio baruta, a kalijev perklorat (KClO_4) se koristi u eksplozivima, ratne aktivnosti u Hrvatskoj i susjednoj BIH su vjerojatan uzrok tog maksimuma.

Koncentracije svih glavnih iona u oborini uglavnom su prikazale signifikantan padajući trend. Prijašnji radovi (npr. Hedin i sur., 1994.; Lee i sur., 1998.; Marquardt i sur., 2001.; Ruoho-Airola i sur., 2003.) su povezali pad glavnih kationa (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+}) s opadanjem sulfatnih iona i opadanjem emisija SO_2 . Moguće je da emisije SO_2 i glavnih kationa potječu iz istog izvora.

Kalcij je dominantan kation u oborini, a slijedi ga kalij (Semb i sur., 1995.). Koncentracija kalcijevog iona u oborini nije općenito rasla zbog porasta nacionalnih emisija kalcija koje su prije objašnjene. Opadajući trend koncentracije kalija bio je signifikantan na 12 postaja, a na tim postajama bio je i signifikantan opadajući trend sulfatnog iona. Kao i kod sulfatnog iona, između 1991. i 2006. opadajući trend kalijevog iona bio je signifikantan, a nije bio signifikantan između 1981. i 1990. Slični rezultati su dobiveni i na ostalim postajama s dovoljno podataka. Osim smanjenja emisija SO_2 , što je prikazano u 3. poglavlju, bitno je uočiti da se nakon 1990. promijenila vrsta goriva (npr. kvalitetniji ugljen) u energetici i industriji, te su uvedene učinkovitije metode filtriranja ispušnih plinova. Osim navedenog, važni antropogeni izvor kalija su umjetna gnojiva i gorenje biomase (Draijers i sur., 1997.), pa su i promjene u tim izvorima mogle doprinijeti opadanju kalija. Depozicija glavnih kationa može imati važnu ulogu u smanjenju posljedica kiselih kiša na ekosustav, stoga je potrebno daljnje istraživanje uzroka smanjenja koncentracija glavnih kationa u oborini.

5. Zaključci

U ovom radu analizirana je kakvoća oborine u Hrvatskoj u razdoblju od 1981. do 2006. godine. Analizirani su sektori trajektorija česti zraka koje dolaze nad Hrvatsku, osnovna statistika i trend, te vremenski nizovi oborine i koncentracije glavnih iona u oborini. Neki od glavnih zaključaka su:

1. Prostorne promjene u kakvoći oborine u Hrvatskoj uvjetovane su geografskim (topografija i položaj u odnosu na Jadransko more) i klimatološkim razlikama. Te promjene su najbolje očituju u koncentracijama kloridnog i natrijevog iona, koje su bile više na morskim postajama.
2. Smanjenje emisija (i nacionalnih i europskih) oksidiranog sumpora i oksidiranog dušika rezultiralo je različitim trendovima kakvoće oborine u Hrvatskoj prije i poslije 1990. godine. Na te promjene također je utjecao ratom uvjetovan pad industrijske proizvodnje i potrošnje energije.
3. Ratna razaranja su i najvjerojatniji uzrok maksimuma koncentracije kalijevog iona u oborini 1992. godine. Osim toga poslijeratna obnova i izgradnja, te izgradnja cesta povezane su s porastom koncentracije kalcija od 1995. godine. Kako bi se još više utemeljile ove spoznaje, potrebna je daljnja analiza na finijoj vremenskoj skali (sezonska, mjesečna).
4. Osim onog što je navedeno u zaključku 2., smanjenje emisija također je promijenilo i prostornu razdiobu glavnih izvora onečišćujućih tvari u Europi. Odnosno, promijenila se uloga pojedinih sektora u daljinskom transportu kao i pripadna kakvoća oborine, pa je tako npr. 70-ih i ranih 80-ih godina 20. stoljeća NW sektor bio sektor s najvišom kiselošću oborina, dok rezultati ovog rada ukazuju da se to promijenilo i da su zadnjih desetljeća SE i E sektor sektori s najvišom kiselošću oborine.
5. U dalnjem radu trebalo bi istražiti uzrok pojavljivanja istovremenih maksimuma natrijevog iona (1991. godine) i magnezijevog iona (1988. i 1992. godine) na dvije pozadinske, planinske postaje Puntijarka i Zavižan.

6. Literatura

- Alebić-Juretić, A, 1994. Precipitation chemistry within Kvarner Bay area, northern Adriatic (Croatia), 1984-1991, Water Air Soil Poll., 78, 343-357.
- Alebić-Juretić, A. i Šojat, V., 1998. Chemical composition of rainwater in Rijeka, Arh. Hig. Rada Toksikol., 49(3), 245–250.
Dostupno na: <http://hrcak.srce.hr/aiht>.
- Bajić, A. i Đuričić, V., 1995. Precipitation Chemistry and Atmospheric Processes in the Forested Part of Croatia, Water Air Soil Poll., 85, 1955-1960.
- Bajić, A., 2000./01. Atmospheric transport to the GAW regional station at Zavižan and related precipitation chemistry, Hrv. meteor. časopis, 35/36, 1-10.
- Bolanča, Z., 1977. Istraživanje sastava oborina na području Zagreba od 1973. do 1976. godine, disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 97 str.
- Borovečki, D., Gliha, Z. i Šojat, V., 2003. Quality control in precipitation analysis, u: Proceedings of The International Conference on Air quality assessment and policy at local, regional and global scales, Dubrovnik, Hrvatska, 06. – 10. 10. 2003., 347-350.
- Boyle, R., 1692. A general history of the air, Churchill, London (prema Seinfeld i Pandis, 1998.).
- Brzović, N. i Jurčec, V, 1997. Numerical simulation of the Adriatic cyclone development, Geofizika, 14, 29-46.
Dostupno na: <http://geofizika-journal.gfz.hr/past-issues.htm>.
- Carslaw, D. C., 2005. On the changing seasonal cycles and trends of ozone at Mace Head, Ireland, Atmos. Chem. Phys., 5, 3441-3450.
- Charlson, R.J. i Rodhe, H., 1982. Factors controlling the acidity of natural rainwater, Nature, 295, 683-685.
- Crnković, B., Tadej, N. i Pollak, D., 1994. The influence of acid rains on the lithothamnian limestone on the gallery of the Mary's Ascension cathedral, Zagreb, Croatia, Rudarsko-geološko-naftni zbornik, 6, 1-9.

Dostupno na: <http://hrcak.srce.hr/rgn-zbornik>.

- Derwent, R. G., Simmonds, P. G., O'Doherty, S. i Ryall, D. B., 1998. The impact of the Montreal Protocol on halocarbon concentrations in northern hemisphere baseline and European air masses at Mace Head, Ireland over a ten year period from 1987-1996, *Atmos. Environ.*, 32, 3689-3702.
- Derwent, R. G, Ryall, D. B., Jennings, S. G., Spain, T. G. i Simmonds, P. G., 2001. Black carbon aerosol and carbon monoxide in European regionally polluted air masses at Mace Head, Ireland during 1995-1998, *Atmos. Environ.*, 35, 6371-6378.
- Derwent, R. G., Ryall, D. B., Manning, A. J., Simmonds, P. G., O'Doherty, S., Biraud, S., Ciais, P., Ramonet, M. and Jennings, S. G., 2002. Continuous observations of carbon dioxide at Mace Head, Ireland from 1995 and 1999 and its net European ecosystem exchange, *Atmos. Environ.*, 36, 2799-2807.
- Draaijers, G. P. J., van Leeuwen, E. P., De Jong, P. G. H. i Erisman, J. W., 1997. Base-cation deposition in Europe-Part II. Acid neutralization capacity and contribution to forest nutrition, *Atmos. Environ.*, 24, 4159-4168.
- Đuričić, V., Šojat, V., Vidič, S. i Guerzoni, S., 2001. Atmospheric Input of Inorganic Nitrogen to the Adriatic Sea, MAP Technical Reports Series, No.133, UNEP/MAP, Atena, 86–112.
<http://195.97.36.231/Acrobatfiles/MTSAcrobatfiles/MTS133.pdf#page=92>
- EMEP, 1996. EMEP manual for sampling and chemical analysis, EMEP/CCC, Norwegian Institute for Air Research, Norway, Report 1/95, 303 str.
Dostupno na: <http://www.nilu.no/projects/CCC/manual/index.html>.
- Erisman, J.W., Beier, C., Draaijers, G. i Lindberg, S., 1994. Review of deposition monitoring methods, *Tellus B*, 46, 79-93.
- Gajić-Čapka, M., Cindrić, K. i Mihajlović, D., 2008. Oborina, Klimatološki atlas Hrvatske, karte: M. Perčec Tadić, urednik: Zaninović, K., Državni hidrometeorološki zavod, Zagreb, u tisku.
- Gajić-Čapka, M. i Zaninović, K., 2008. Klima, Klimatološki atlas Hrvatske, karte: M. Perčec Tadić, urednik: Zaninović, K., Državni hidrometeorološki zavod, Zagreb, u tisku.

- Gilbert, R.O., 1987. Statistical Methods for Environmental Pollution Monitoring, John Wiley & Sons, New York, 320 str.
- Grønås, S. i Midtbø, K.H., 1987. Operational multivariate analysis by successive corrections, *J. Meteorol. Soc. Japan*, 65, 61–74 (prema: Saltbones i sur., 2000.).
- Hedin, L. O., Granat, L., Likens, G. E., Buishi, T. A. , Galloway, J. N., Butler, T. J. i Rodhe, H., 1994. Steep declines in atmospheric base cations in regions of Europe and North America, *Nature*, 367, 351-354.
- Holland, D., Simmons, C., Smith, L., Cohn, T., Baier, G., Lynch, J., Grimm, J., Oehlert, G., i Lindberg, S., 1995. Long-term trends in NADP/NTN precipitation chemistry data: Results of different statistical analyses, *Water Air Soil Poll.*, 85, 595-601.
- Horvath, K., Lin, Y. i Ivančan-Picek, B., 2008. Classification of Cyclone Tracks over Apennines i the Adriatic Sea, *Mon. Weather Rev.*, 136 (6), 2210–2227.
- Ivanek, V., Ivanek-Martinčić, M., Šojat, V. i Živičnjak, Z., 1991. Reakcija (pH) oborina u korelaciji s količinom oborina i srednjom dnevnom temperaturom zraka na području Križevaca, Koprivnice i Varaždina u 1988. godini, Šumarski list, 115, 173-191.
- Jeričević, A., Špoler Čanić, K. i Vidič, S., 2004. Prediction of stability and mixing height in the complex orography, *Hrv. meteor. časopis*, 39, 3-14.
- Jickells, T., Knap, A., Church, T., Galloway, J. i Miller J., 1982. Acid rain on Bermuda, *Nature*, 297, 55-57.
- Klaić, Z., 1988. Utjecaj dalekih izvora na zagadenje zraka i oborine procijenjen metodom analize sektora, *Zaštita atmosfere*, 16(3), 114-117.
- Klaić, Z. i Lisac, I., 1988. On the long-term acidification of precipitation collected in the NW Croatia, *Időjárás*, 92, 313-323.
- Klaić, Z., 1990. A Lagrangian one-layer model of long-range transport of SO₂, *Atmos. Environ. A gen.*, 24(7), 1861-1867.
- Klaić, Z., 1991. Some characteristics of the long-range transport of sulphur dioxide in Croatia and Slovenia, *Geofizika*, 8, 13-24.
- Dostupno na: <http://geofizika-journal.gfz.hr/past-issues.htm>

- Klaić, Z., 1996. A Lagrangian model of long-range transport of sulphur with the diurnal variations of some model parameters, *J. Appl. Meteorol.*, 35, 574-585.
- Klaić, Z. B. i Beširević, S., 1998. Modelled sulphur depositions over Croatia. *Meteorol. Atmos. Phys.*, 65, 133-138.
- Klaić, Z. B., 2003. Assessment of wintertime atmospheric input of European sulfur to the Eastern Adriatic, *Nuovo Cimento C*, 26, 1-6.
- Lee, D. S., Espenahn, S. E. i Baker, S., 1998. Evidence for long-term changes in base cations in the atmospheric aerosol, *J. Geophys. Res.*, 103, D17, 21955-21966.
- Lee, D. S., Kingdon, R. D., Pacyna, J. M., Bouwman, A. F., i Tegen, I., 1999. Modelling base cations in Europe-sources, transport and deposition of calcium, *Atmos. Environ.*, 33, 2241-2256.
- Lee, D.S. i Pacyna, J.M., 1999. An industrial emissions inventory of calcium for Europe, *Atmos. Environ.*, 33, 1687-1697.
- Lemhaus, J., Saltbones, J. i Eliassen, A., 1985. Deposition pattern and transport sector analysis for a four year period, EMEP/MSC-W, Norwegian Meteorological Institute, Oslo, Report 1/87.
- Dostupno na: http://www.emep.int/mscw/mscw_publications.html#1985
- Lisac, I., 1971. Prilog poznavanju blatne kiše kod nas, *Hidrografski godišnjak*, 113-128.
- Lisac, I., 1989. O kiselosti oborina i mokrom kiselom taloženju u širem području Zagreba, *Kem. Ind.*, 38(6), 249-256.
- Marquardt, W., Brüggemann, E., Auel, R., Herrmann, H. i Möller, D., 2001. Trends of pollution in rain over East Germany caused by changing emissions, *Tellus*, 53B, 529-545.
- MUP, 1991. Bilten o požarima 1990., Ministarstvo unutarnjih poslova, Zagreb, 129 str.
- MUP, 1996. Bilten o požarima 1995., Ministarstvo unutarnjih poslova, Zagreb, 65 str.
- MUP, 1998. Bilten o požarima 1997., Ministarstvo unutarnjih poslova, Zagreb, 63 str.

MUP, 2004. Bilten o požarima 2003., Ministarstvo unutarnjih poslova, Zagreb, 66 str.

Nordeng, T.E., 1986. Parameterization of physical processes in a three dimensional numerical weather prediction model, Technical Report No. 65, Norwegian Meteorological Institute, 61 str. (prema: Saltbones i sur., 2000.).

OECD, 1979. The OECD Programme on Long-range Transport of Air Pollutants: Measurements and Findings, 2nd edition, OECD, Pariz.

Ooki, A., Uematsu, M., Miura, K. i Nakae, S., 2002. Sources of sodium in atmospheric fine particles, *Atmos. Environ.*, 36, 4367-4374.

Palmén, E. i Newton, C. W, 1969. Atmospheric Circulation Systems, International Geophysics Series, Vol. 13, Academic Press, 603 str.

Ruoho-Airola, T., Alaviippola, B., Salminen, K. i Varjoranta, R., 2003. An investigation of base cation deposition in Finland, *Boreal. Environ. Res.*, 8, 83-95.

Ruoho-Airola, T., Anttila, P. i Salmi, T., 2004. Airborne sulfur and nitrogen in Finland-trends and exposure in relation to air transport sector, *J. Environ. Monit.*, 6, 1-11.

Salmi, T., Määttä, A., i Anttila, P., 2002. Detecting trends of annual values of atmospheric pollutants by the Mann-Kendall test and Sen's slope estimates –the Excel template application MAKESENS, Publications on Air Quality No. 31, Finnish Meteorological Institute, Helsinki, 35 str.

Dostupno na: http://www.fmi.fi/organization/contacts_25.html

Saltbones, J., Foss, A. i Bartnicki, J., 2000. Threat to Norway from potential accidents at the Kola nuclear power plant. Climatological trajectory analysis and episode studies, *Atmos. Environ.*, 34, 407-418.

Seinfeld, J. H. i Pandis, S. N., 1998. Atmospheric Chemistry and Physics, From Air Pollution to Climate Change, John Wiley & Sons, New York, 1326 str.

Semb, A., Hanssen, J. E., Francois, F., Maenhaut, W. i Pacyna, J. M., 1995. Long range transport and deposition of mineral matter as a source for base cations, *Water Air Soil Poll.*, 85, 1993-1940.

- Simmonds, P. G., Seuring, S., Nickless, G. i Derwent, R.G., 1997. Segregation and Interpretation of Ozone and Carbon Monoxide Measurements by Air Mass Origin at the TOR Station Mace Head, Ireland from 1987 to 1995, *J. Atmos. Chem.*, 28, 45–59.
- Simmonds, P. G., Derwent, R. G., Manning, A. L. and Spain, G., 2004. Significant growth in surface ozone at Mace Head, Ireland, 1987-2003, *Atmos. Environ.*, 38, 4769-4778.
- Slanina, J., Römer, F. G. i Asman, W. A. H., 1982. Investigation of the source regions for acid deposition in the Netherlands, Proceedings of CEC Workshop on Physic-Chemical behaviour of atmospheric pollutants, Berlin, Njemačka, 09. 09. 1982., 141-148 (prema: Erisman i sur., 1994.).
- Smith, R. A. 1872. Air and Rain: The Beginnings of Chemical Climatology, Longmans Green & Co., London (prema: Seinfeld i Pandis, 1998.).
- Sopauskiene D. i Jasineviciene D., 2006. Changes in precipitation chemistry in Lithuania for 1981-2004, *J. Environ. Monit.*, 8, 347-352.
- Stohl, A., 1998. Computation, accuracy and applications of trajectories-a review and bibliography, *Atmos. Environ.*, 32(6), 947-966.
- Sutton, M. A., Milford, C., Dragosits, U., Place, C. J., Singles, R. J., Smith R. I., Pitcairn, C. E. R., Fowler, D., Hill, J., ApSimon, H. M., Ross, C., Hill, R., Jarvis, S. C., Pain, B. F., Phillips, V. C., Harrison, R., Moss, D., Webb, J., Espenhahn, S.E., Lee, D. S., Hornung, M., Ullyett, J., Bull, K. R., Emmett, B. A., Lowe, J. i Wyers, G. P., 1998. Dispersion, deposition and impacts of atmospheric ammonia: quantifying local budgets and spatial variability, *Environ. Pollut.*, 102, 349-361.
- Šojat, V., Eškinja, I., Borovečki, D. i Vrhovac, A., 1993. Usporedba kemijskog sastava oborina na meteorološkim stanicama Grič u Zagrebu i Zavižan na Velebitu, *Eko usmjer. Razvoj*, 2, 45-56.
- Šojat, V., Hrabak-Tumpa, G., Borovečki, D., i Gliha, Z., 2005. Lebdeće čestice i oborinsko taloženje, *Zbornik radova Četvrtog hrvatskog znanstveno-stručnog skupa Zaštita zraka '05*, Zadar, Hrvatska, 12. – 16. 09. 2005., 227-234.

- Šoljić Z., Eškinja, I., Šojat, V. i Vrhovac, A., 1989. Usporedba kemijskog sastava oborina na meteorološkim stanicama Grič u Zagrebu i Zavižan na Velebitu, *Ekologija*, 24(2), 107-119.
- Špoler Čanić, K. i Jeričević, A., 2005. Modelled concentrations of air pollutant depending on input data, u: Proceedings of the 10th International Conference on Harmonisation within Atmospheric Dispersion Modelling for Regulatory Purposes, Sissi (Malia), Kreta, Grčka, 17. – 20. 10. 2005., 255-259. http://harmo.org/conferences/proceedings/_Crete/publishedSections/p255.pdf.
- Špoler Čanić, K., Vidič, S. i Klaić, Z. B., 2008. Precipitation chemistry in Croatia during the period 1981-2006, uvjetno prihvaćeno u *J. Environ. Monit.*
- Tarrasón, L., Fagerli, H., Jonson, J. E., Simpson, D., Benedictow, A., Klein, H., Vestreng, V., Aas, W. i Hjelbrekke, A., 2007. Transboundary Acidification, Eutrophication and Ground Level Ozone in Europe in 2005, EMEP Report 1/2007.
Dostupno na: http://www.emep.int/publ/common_publications.html
- Tikvić, I., Seletković, Z., Šojat, V. i Žnidarić, G., 2003. Deposition from precipitation in the forest ecosystem of pedunculate oak and their possible impacts on the stability of the lowland forests in Croatia, *Ekologia* 22, 351-356.
- Treier, K., Pajuste, K. i Frey, J., 2004. Recent trends in chemical composition of bulk precipitation at Estonian monitoring stations 1994-2001, *Atmos. Environ.*, 38, 7009-7019.
- Trigo, I. F., Trevor, D., Davies, H. C. i Bigg, G. R., 1999. Objective Climatology of Cyclones in the Mediterranean Region, *J. Climate*, 12, 1685–1696.
- Tsakovski, S., Puxbaum, H., Simeonov, V. , Kalina, M., Löffler, H., Heimburger, G., Biebl, P., Weber, A. i Damm, A., 2000. Trend, seasonal and multivariate modelling study of wet precipitation data from the Austrian Monitoring Network (1990-1997), *J. Environ. Monit.*, 2, 424-431.
- UNECE, 1979. Convention on Long-range Transboundary Air Pollution, Geneva, 7 str. Dostupno na: http://www.unece.org/env/lrtap/lrtap_h1.htm
- Vestreng, V., 2003. Review and Revision. Emission data reported to CLRTAP. MSC-W Status Report 2003. EMEP/MSC-W Note 1/2003.

- Dostupno na: http://www.emep.int/mscw/mscw_publications.html
- Vestreng, V., Rigler, E., Adams, M., Kindbom, K., Pacyna, J. M., van der Gon, H. D., Reis, S. i Travnikov, O., 2006. Inventory Review 2006 Emission Data reported to LRTAP Convention and NEC Directive. Stage 1, 2 and 3 review. Evaluation of inventories of HMs and POPs, Technical report MSC-W 1/2006.
- Dostupno na: http://www.emep.int/mscw/mscw_publications.html
- Vestreng, V., Myhre, G., Fagerli, H., Reis, S. i Tarrasón, L., 2007. Twenty-five years of continuous sulphur dioxide emission reduction in Europe, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 3663-3681.
- Vidič, S., Đuričić, V. i A. Bajić, A., 1994. Acid rain events at the Lošinj Island, *Hrv. meteor. časopis* 29, 11-20.
- Vidič, S., 1995. Deposition of sulphur and nitrogen compounds in Croatia, *Water Air Soil Poll.*, 85, 2179-2184.
- Vidič, S., 2004. Transboundary Air Pollution in Croatia, EMEP Assessment Part II National contributions, urednici: Bartnicki, J. i Lövblad, G., Norwegian Meteorological Institute, Oslo, 21-38.
- Dostupno na: <http://www.emep.int/assessment/final.html>
- WMO, 1992. Chemical analysis of precipitation for GAW: laboratory analytical methods and sample collections standards. WMO, GAW, WMO/TD-NO 550.

7. Sažetak

U ovom radu je analizirana kakvoća oborine u Hrvatskoj na 27 postaja u razdoblju od 1981. do 2006. godine. Analizirane su njezine prostorne i vremenske promjene, te promjene trenda godišnjih volumno otežanih koncentracija glavnih iona, pH i oborine. Izvorišna područja česti zraka koje dolaze nad Hrvatsku određena su dnevnim sektorima vjetra. Određivanje dnevnih sektora vjetra temelji se na dvodimenzionalnim trajektorijama unatrag.. Analizirana je razdioba po sektorima volumno otežanih koncentracija glavnih iona, pH i oborine. Trend godišnjih volumno otežanih koncentracija glavnih iona, pH i oborine su testirani korištenjem neparametarskog Mann-Kendall testa i Senove metode. Uočen je signifikantan pad koncentracija sulfatnog i nitratnog iona na većini postaja. Glavno opadanje koncentracije sulfatnog iona bilo je nakon 1990. u skladu sa smanjenjem emisija oksidiranog sumpora. Promjene antropogenih emisija sumpora u Europi, posljednja dva desetljeća, utjecale su na promjene kiselosti i koncentracije sulfatnog iona u pojedinom sektoru. Kakvoća oborine u Hrvatskoj bila je pod utjecajem geografske i klimatološke različitosti. Rat i poslijeratna obnova i izgradnja identificirani su kao mogući antropogeni izvori nekih glavnih kationa – kalcija i kalija.

8. Summary

The spatial, temporal changes and trends changes in precipitation chemistry in Croatia during the period 1981-2006 were analysed using data from 27 sampling sites. The origins of air masses that arrived over Croatia were evaluated by the sector analysis of two-dimensional back trajectories. The distribution per sector of the volume weighted concentrations of the main ions (sulphate, nitrate, chloride, ammonium, calcium, magnesium, sodium, and potassium) and the pH were also inspected. The trend in the annual volume weighted concentrations of the major ions in precipitation and pH was tested using the nonparametric Mann Kendall test and Sen's slope estimator. The sulphate and nitrate ion concentrations significantly decreased for the majority of sites. The main decline of the sulphate ion concentration occurred after 1990. Changes in the anthropogenic sulphur emission patterns over Europe in the last two decades resulted in different acidity and sulphate ion concentrations related to a particular sector compared to earlier times. In addition, precipitation chemistry in Croatia was also influenced by geographical and climatological diversity. Finally, the war and post-war activities were identified as possible anthropogenic sources of some base cations, i.e., potassium and calcium.

9. Životopis

Ime i prezime: Kornelija Špoler Čanić

Osobni podaci:

Datum rođenja:	18. 05. 1971.
Mjesto rođenja:	Zagreb
Ime oca:	Ivan
Ime majke:	Marija, rođena Bukal
Bračno stanje:	udana, jedno dijete
Adresa:	Svetog Mateja 5, Zagreb

Obrazovanje:

2001. završen dodiplomski studij na Sveučilištu u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Geofizički odsjek, smjer: Fizika atmosfere i mora
2003. upisan poslijediplomski studij na Sveučilištu u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Geofizički odsjek, smjer: Fizika atmosfere i mora
2006. – 2007. pauza zbog komplikacija u trudnoći i porodiljnog dopusta

Strani jezici:

engleski (aktivno)
talijanski (aktivno)
njemački (pasivno)

Adresa poslodavca:

Državni hidrometeorološki zavod

Služba za meteorološka istraživanja i razvoj, Odjel za istraživanja i modeliranje

atmosferskih procesa, Odsjek za kakvoću zraka

Grič 3

10000 Zagreb,

Telefon: 01 4565 736

Fax. 01 4565 630

E-mail: spoler@cirus.dhz.hr

Radno iskustvo:

2002. stručni suradnik u području prirodnih znanosti, za polje fizika na Veleučilištu u Splitu (01. 02. 2002. – 31. 07. .2002.)
2002. znanstveni novak na projektima financiranim od Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa:
- Uzrok porasta incidencije raka štitne žlijezde u RH (01. 08. 2002. – 31. 12. 2006.)
voditelj: dr. sc. Miljenko Radetić
 - Oluje i prirodne katastrofe (od 01.01.2007.)
voditelj: dr. sc. Branka Ivančan-Picek
od 06. 2006. suradnik na bilateralnom istraživačkom projektu financiranom od Norveške vlade: EMEP4HR - The Environmental Modelling and Evaluation Programme for Croatia

Nagrade

10. 2008. Third prize in the competition of Poster presentations at 12th International Conference on harmonisation within atmospheric dispersion modeling for regulatory purposes, 06. – 09. 10. 2008. Cavtat, Hrvatska, koautor
10. 2005. Award of best poster at 10th International Conference on harmonisation within atmospheric dispersion modeling for regulatory purposes, 17. – 20. 10. 2005., Kreta, Grčka, prvi autor
05. 2005. First prize in the competition of Poster presentations by a young scientist at the 28th International Conference on Alpine Meteorology and the Annual Scientific Meeting of the Mesoscale Alpine Programme, 23. – 27. 05. 2005. Zadar, Hrvatska, prvi autor

Konferencije/ Radionice/ Ljetne škole

2008. "Bridging the modelling scales for a better assessment of air pollution", EMEP Task Force on Measurements and Modelling Workshop, 10th Meeting, 14 – 15. 10. 2008., Oslo, Norveška

1st EMEP Open Source Training Course, 13.10.2008., Oslo, Norveška

1st Plenary Meeting of FAIRMODE, (the Forum for AIR quality MODelling in Europe), 10.10.2008., Cavtat, Hrvatska

12th International Conference on Harmonisation within Atmospheric Dispersion Modelling for Regulatory Purposes (HARMO 12), 06. – 09. 10. 2008., Cavtat, Hrvatska

2007. "Transport and chemistry in air pollution modeling", Summer School, 17. – 21. 9. 2007., Castro Marina (LE), Italija

2005. 10th International Conference on Harmonisation within Atmospheric Dispersion Modelling for Regulatory Purposes (HARMO 10), 17. – 20. 10. 2005., Sissi, Kreta, Grčka

"From micro to mesoscale", Summer School, 25. – 30. 09. 2005., Castro Marina (LE), Italija

5th ALADIN Workshop "Quo Vadis, ALADIN?", 06. – 10. 06. 2005., Bratislava, Slovačka

28th International Conference on Alpine Meteorology (ICAM) and the Annual Scientific Meeting of the Mesoscale Alpine Programme, 23. – 27. 05. 2005., Zadar, Hrvatska

EMEP Task Force on Measurements and Modelling 6th Meeting, 04. – 07. 04. 2005., Zagreb, Hrvatska

2004. "Atmospheric Data Assimilation", International summer school, 29. 08. – 03. 09. 2004., L'Aquila, Italija

ALADIN training course on nonhydrostatic version of the model, 15. – 19. 03. 2004., Toulouse, Francuska

Advanced course on atmospheric modelling, physical and numerical concepts, design and application, siječanj – veljača 2004., Zagreb, Hrvatska

2003. Tečaj programskog jezika C, 15. – 19. 12. 2003. Zagreb, Hrvatska

Short Course on Air Pollution Issues and Simulation Modelling, 15. – 16. 09.
2003., Sicilija, Italija

10. Popis radova

Radovi s međunarodnom recenzijom:

Belušić, D., Špoler Čanić, K., Kraljević, L., Benedictow, A. C. i Tarrasón, L., 2008.

EMEP4HR: Towards urban scale modelling using WRF and EMEP models, Hrv. meteor. časopis, 43, 685.

Kraljević, L., Belušić, D., Klaić, Z.B., Bennedictow, A. C., Fagerli, H., Grisogono, B., Jeričević, A., Mihajlović, D., Špoler Čanić, K. i Tarrason, L., Valiyaveetil, S., Vešligaj, D. i Vidič, S., 2008. Application of EMEP Unified model on regional scale – EMEP4HR, Hrv. meteor. časopis, 43, 151.

Špoler Čanić, K. i Kraljević, L., 2005. The impact of model resolution on simulated distribution of bura. Hrv. meteor. časopis, 40, 296-299.

Kraljević, L. i Špoler Čanić, K., 2005. High resolution simulation of a severe bura event using nonhydrostatic numerical model. Hrv. meteor. časopis, 40, 292-295.

Jeričević, A., Špoler Čanić, K., Tomšić, D., Žibrat, Z., i Grisogono, B., 2005. Sodar and radiosounding measurements at Zadar, Croatia, Hrv. meteor. časopis, 40, 312-315.

Rasol, D. i Špoler Čanić, K., 2005. Meteorological characteristics of a snow pit in Gorski kotar region (Croatia), Hrv. meteor. časopis, 40, 638-642.

Jeričević, A., Špoler Čanić, K. i Vidič, S., 2004. Prediction of stability and mixing height in the complex orography, Hrv. meteor. časopis, 39, 3-14.

Radovi u CC časopisu:

Špoler Čanić, K., Vidič, S. i Klaić, Z. B., 2008. Precipitation chemistry in Croatia during the period 1981-2006, J. Environ. Monit., uvjetno prihvaćen.

Konferencijska priopćenja:

- Mihajlović, D. i Špoler Čanić, K., 2007. The influence of the North Atlantic Oscillation on the precipitation and temperature in Europe during winter months in the 20th century, 7th EMS Annual Meeting, 8th European Conference on Applications of Meteorology, EMS7/ECAM8 Abstracts, Vol. 4, EMS2007-A-00020, San Lorenzo de El Escorial, Španjolska, 01. – 05. 10. 2007.
- Jeričević, A. i Špoler Čanić, K., 2006. Pollution episodes prediction based on stability parameters in the Rijeka area, 2nd Scientific Symposium with international participation: Natural history researches of the Rijeka region (Book of abstracts), Rijeka, 14. – 17. 06. 2006., 41.
- Rasol, D. i Špoler Čanić, K., 2006. Meteorological measurements in a snow pit in the Gorski kotar region, 2nd Scientific Symposium with interneational participation: Natural history researches of the Rijeka region (Book of abstracts), Rijeka, 14. – 17. 06. 2006., 40-41.
- Špoler Čanić, K. i Jeričević, A., 2005. Modeled concentrations of air pollutant depending on input data, Proceedings of 10th International Conference on Harmonisation within Atmospheric Dispersion Modelling for Regulatory Purposes, Sissi (Malia), Kreta, Grčka, 17. – 20. 10. 2005., 255-259.