

KVALITETA OBORINE U HRVATSKOJ U RAZDOBLJU 2017. – 2020.

Ukupno godišnje taloženje iona sulfata, nitrata i amonija

Sektor za kvalitetu zraka
Služba za modeliranje kvalitete zraka, istraživanje i primjenu
Državni hidrometeorološki zavod
Zagreb, veljača 2022.



Studija "Kvaliteta oborine u Hrvatskoj u razdoblju 2017.-2020. – Ukupno godišnje taloženje iona sulfata, nitrata i amonija" izrađena je prema zahtjevu Ministarstva gospodarstva i održivog razvoja (KLASA: 352-02/21-56/03) u Državnom hidrometeorološkom zavodu, Službi za modeliranje kvalitete zraka, istraživanje i primjenu i Službi kemijski laboratorij

Državni hidrometeorološki zavod
Sektor za kvalitetu zraka
Služba za modeliranje kvalitete zraka, istraživanje i primjenu
Služba kemijski laboratorij

Autori:

Dario Brzoja, dipl. ing., voditelj
Vesna Gugec, bacc. techn. inf.
Stipica Šarčević, mag. geogr.
Velimir Milić, mag. phys. – geophys.
Valentina Jagić, mag. geol.
Irena Katanec, mag. geol.
Ivana Igrec, dipl. ing.

Načelnica Sektora za
kvalitetu zraka

Jadranka Škevin-Sović, dipl. ing.



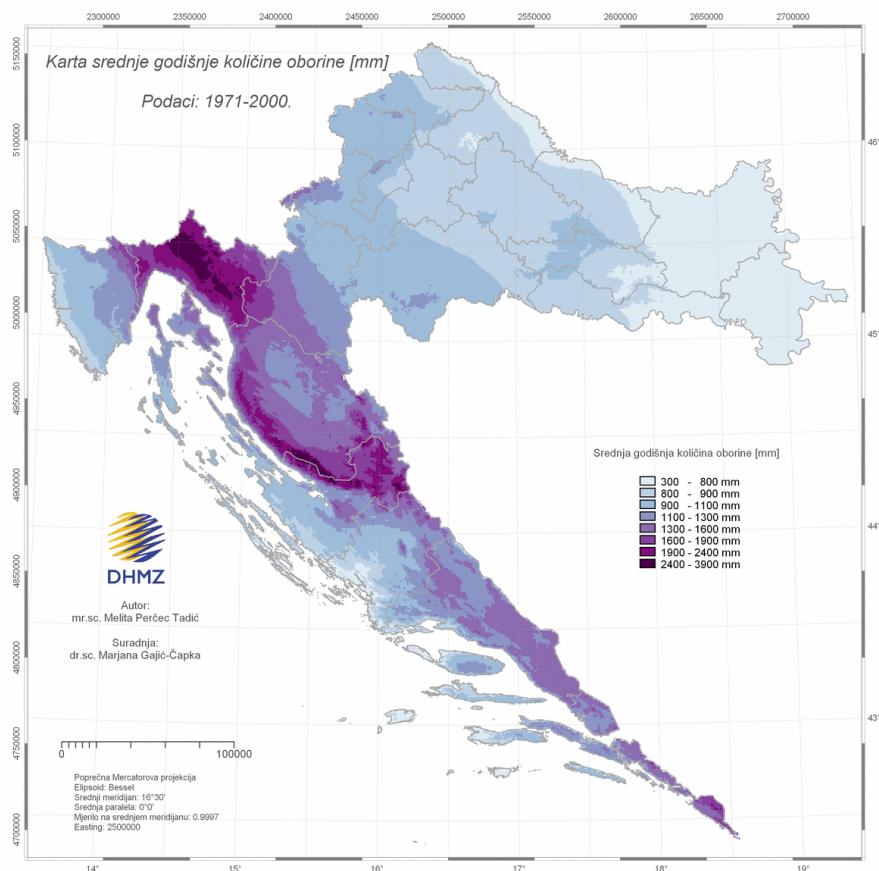
Glavna ravnateljica

dr. sc. Branka Ivančan-Picek

Zagreb, veljača 2022.

Kvaliteta oborine u Hrvatskoj u razdoblju 2017. – 2020. Ukupno godišnje taloženje iona sulfata, nitrata i amonija

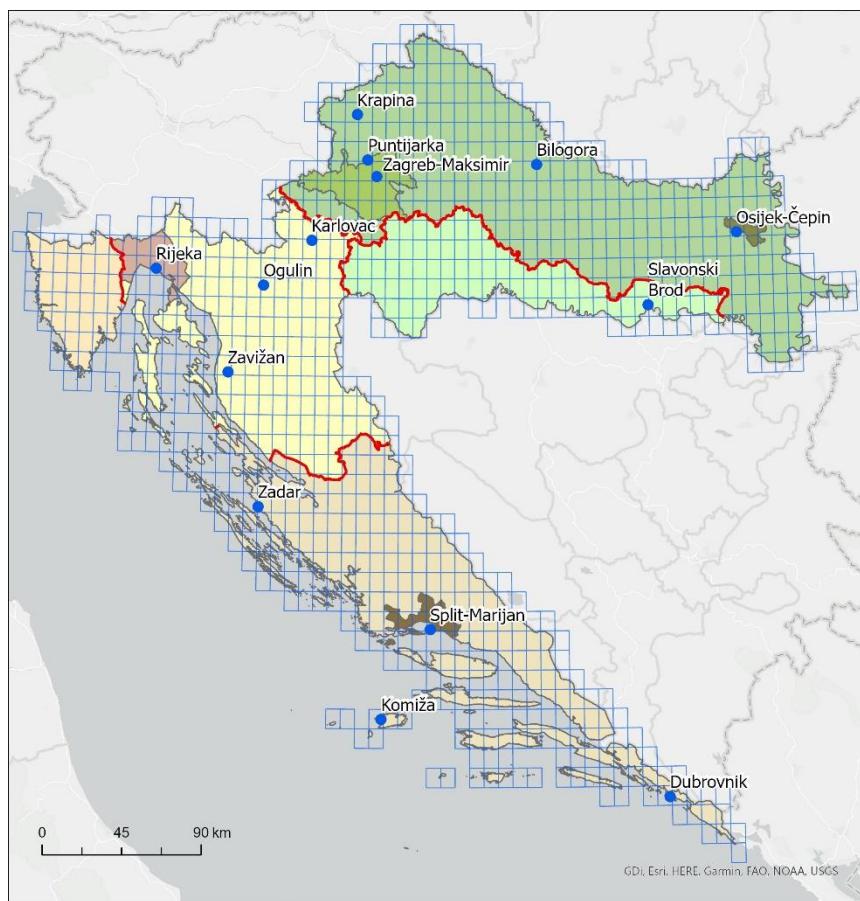
Oborina predstavlja jednu od najznačajnijih komponenti za život na Zemlji zbog svog direktnog i indirektnog utjecaja na čovjeka te biljni i životinjski svijet. Onečišćenje zraka i onečišćenje oborine može utjecati na vitalnost ekosustava kroz suho i mokro taloženje. Najvažniji izvor onečišćenja predstavljaju antropogene emisije polutanata u atmosferu, no uz njih, veliku ulogu u ukupnoj koncentraciji i razinama taloženja onečišćujućih tvari imaju zemljopisni položaj, zemljишni pokrov te klimatski uvjeti. Prekomjerno onečišćenje putem taloženja dovodi do zakiseljavanja, eutrofikacije i nitrifikacije okoliša koja se reflektira na bioraznolikost ekosustava, a u konačnici potencijalno i promjene u regionalnoj i globalnoj klimi.



Slika 1. Srednja godišnja količina oborine na području Republike Hrvatske za klimatsko razdoblje 1971.-2000. (www.meteo.hr)

Većina onečišćenja (preko 70 %) u Republici Hrvatskoj rezultat je dalekosežnih atmosferskih prijenosa i procesa taloženja. Koncentracije sumpora i dušika nisu samo posljedica nacionalnih emisija, već su pod utjecajem i emisija diljem Europe te njihovih promjena. To potvrđuje tezu kako je prijenos onečišćujućih tvari na velike udaljenosti važno međunarodno ekološko pitanje te da rješenja za očuvanje ekosustava treba tražiti u združenim naporima lokalne, regionalne i međunarodne zajednice.

Na temelju preporuka Svjetske meteorološke organizacije, DHMZ je uspostavio mrežu za praćenje kvalitete oborine kasnih 70-ih godina. Broj postaja varirao je sve do 2012. kad je nakon optimizacije mreže stabiliziran i do danas u obzir uzima 14 lokacija (Slika 2.). Hrvatska je geografski i klimatološki vrlo raznolika, pri čemu su najvažniji modifikatori klime Jadransko more, Dinarske Alpe i Panonska nizina. Lokacije za kemiju oborine Državnog hidrometeorološkog zavoda odabrane su upravo na način kako bi se obuhvatile glavne geografske i klimatološke raznolikosti. Ta mjesta dio su dugoročne mreže kontinuiranog praćenja taloženja. Dvije postaje, Puntijarka i Zavižan, uključene su u EMEP program praćenja i evaluacije LRTAP konvencije (Konvencija o dalekosežnom prekograničnom onečišćenju zraka iz 1979. godine).



Slika 2. Mreža meteoroloških postaja za praćenje kvalitete oborine u razdoblju od 2017.–2020. godine (uz naznačene zone i aglomeracije) i mreža EMEP kemijskog transportnog modela rezolucije $0.1^\circ \times 0.1^\circ$ za proračun pozadinskih vrijednosti koncentracija onečišćujućih tvari u zraku i oborini.

U svrhu izrade Izvješća o stanju okoliša u Republici Hrvatskoj, 2017. – 2020., analizirana je kvaliteta oborine u zadanom razdoblju s 14 mjernih postaja na kojima se kemijski sastav oborine kontinuirano prati s dnevnom frekvencijom uzorkovanja. Uzorci oborine prikupljaju se svakog jutra, pri čemu se kemijski sastav oborine, odnosno glavni ioni (sulfati: SO_4^{2-} , nitrati: NO_3^- , klorid: Cl^- , amonij: NH_4^+ , kalcij: Ca^{2+} , magnezij: Mg^{2+} , kalij: K^+ , natrij: Na^+) analiziraju metodom ionske kromatografije. Uz to, određuje se i kiselost (pH) te električna vodljivost oborine. Taloženje se izračunava kao umnožek godišnje količine oborine i srednje, volumno

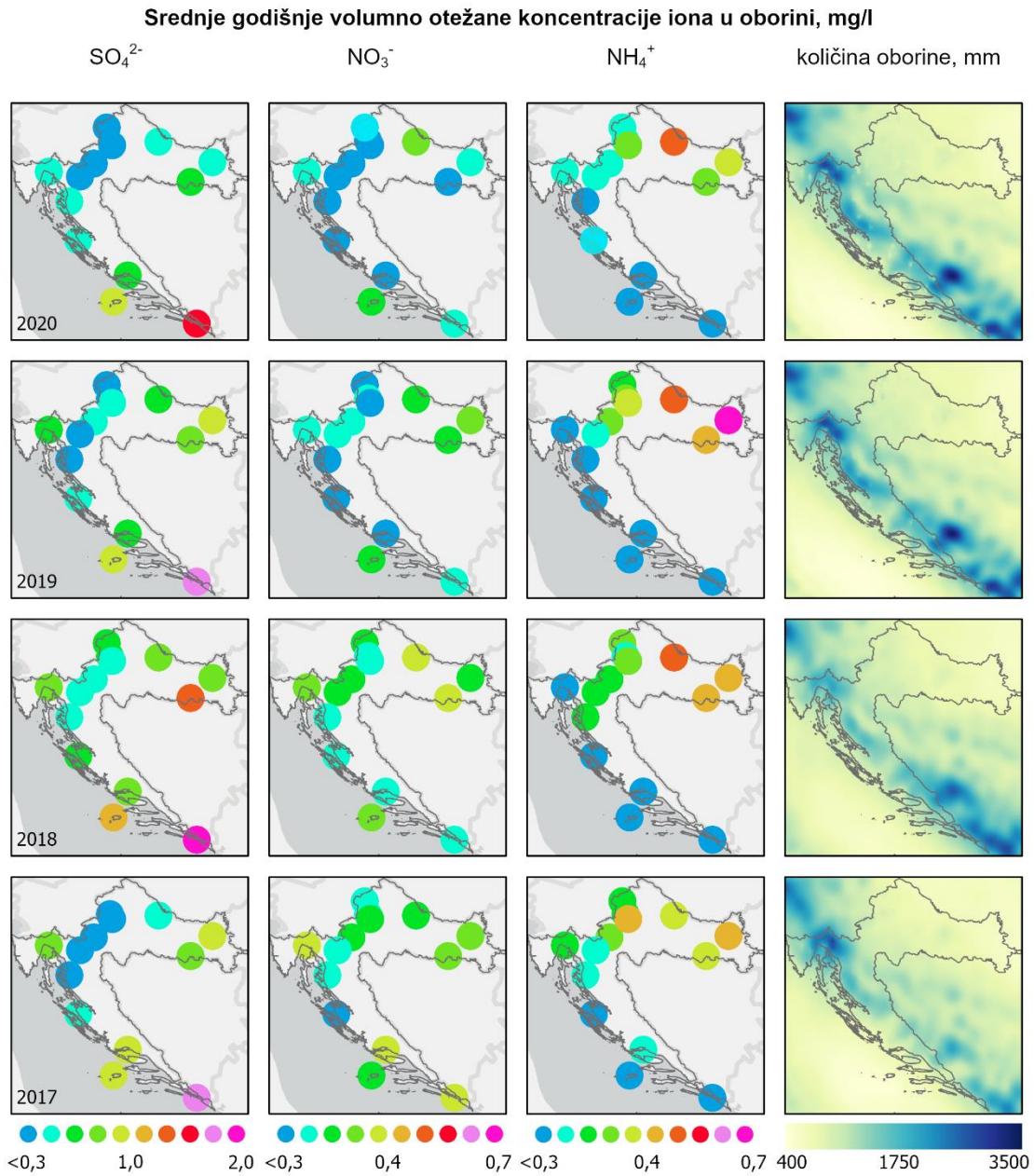
otežane koncentracije pojedine ionske komponente za tu godinu i izražava u miligramima po metru kvadratnom (mg/m^2) ili kilogramima na hektar (kg/ha).

Izmjerenim vrijednostima, u ovoj analizi, komplementiraju rezultati kemijskog transportnog modela EMEP prostorne rezolucije $0.1^\circ \times 0.1^\circ$ za područje Hrvatske u razdoblju 2017.-2019. Za 2020. godinu ti podaci nisu bili dostupni, no zbog malih međugodišnjih razlika u emisijama i proračunu modela, kao podloga za izmjerene vrijednosti u 2020. godini, upotrijebljen je proračun EMEP modela iz 2019. godine, a u svrhu boljeg pregleda prostorne razdiobe depozicija te određivanja prosječne opterećenosti okoliša u razdoblju 2017.-2020. Dodatno, za svaku pojedinu godinu priložena je i karta prostorne razdiobe količine oborine na području Hrvatske. Za prikaz prostorne raspodjele georeferenciranih podataka primijenjena je Krigging metoda interpolacije. Kombiniranim prostornim prikazom mjerenih i modeliranih vrijednosti izbjegнута je nerealna ekstrapolacija podataka na područja za koja podaci mjernog mjesta nisu reprezentativni. Usporedni prikaz modeliranih, mjerenih i kombiniranih rezultata pokazuje važnost primjene modela kako bi se dobila realnija slika prostorne raspodjele onečišćenja, a osobito u područjima gdje je prisutno značajnije lokalno onečišćenje.

Vrijednosti izmjerениh koncentracija iona sulfata, nitrata i amonija u oborini prikazani su na Slici 3. Broj dana s oborinom na razmatranim postajama kreće se u rasponu od 100-130 dana u kalendarskoj godini, tako da informacija o stupnju onečišćenja oborine obuhvaća oko 30 % vremena godišnje, raspoređenog tijekom godine u ovisnosti o karakteristikama oborinskog režima. Posljedično, informacija o kvaliteti oborine ima veću težinu tijekom jeseni, zime i proljeća nego ljeti kada je učestalost oborine manja. Zbog toga je informacija modela o suhom taloženju važan parametar za sagledavanje ukupnog opterećenja nekog područja onečišćenjem sumporovih i dušikovih spojeva. Vrijednosti suhog taloženja dobivene su primjenom EMEP modela (Slika 4.) i komplementarne su vrijednostima koncentracija iona u oborini. Karakterističan oborinski režim u Hrvatskoj pokazuje da će u područjima s velikom količinom oborine i niskim koncentracijama vrijednosti taloženja biti više (npr. riječko područje) kao i u slučaju područja s razmjerno malom količinom oborine (Posavina, istočna Hrvatska), gdje su pak koncentracije tih spojeva više (Slika 3.).

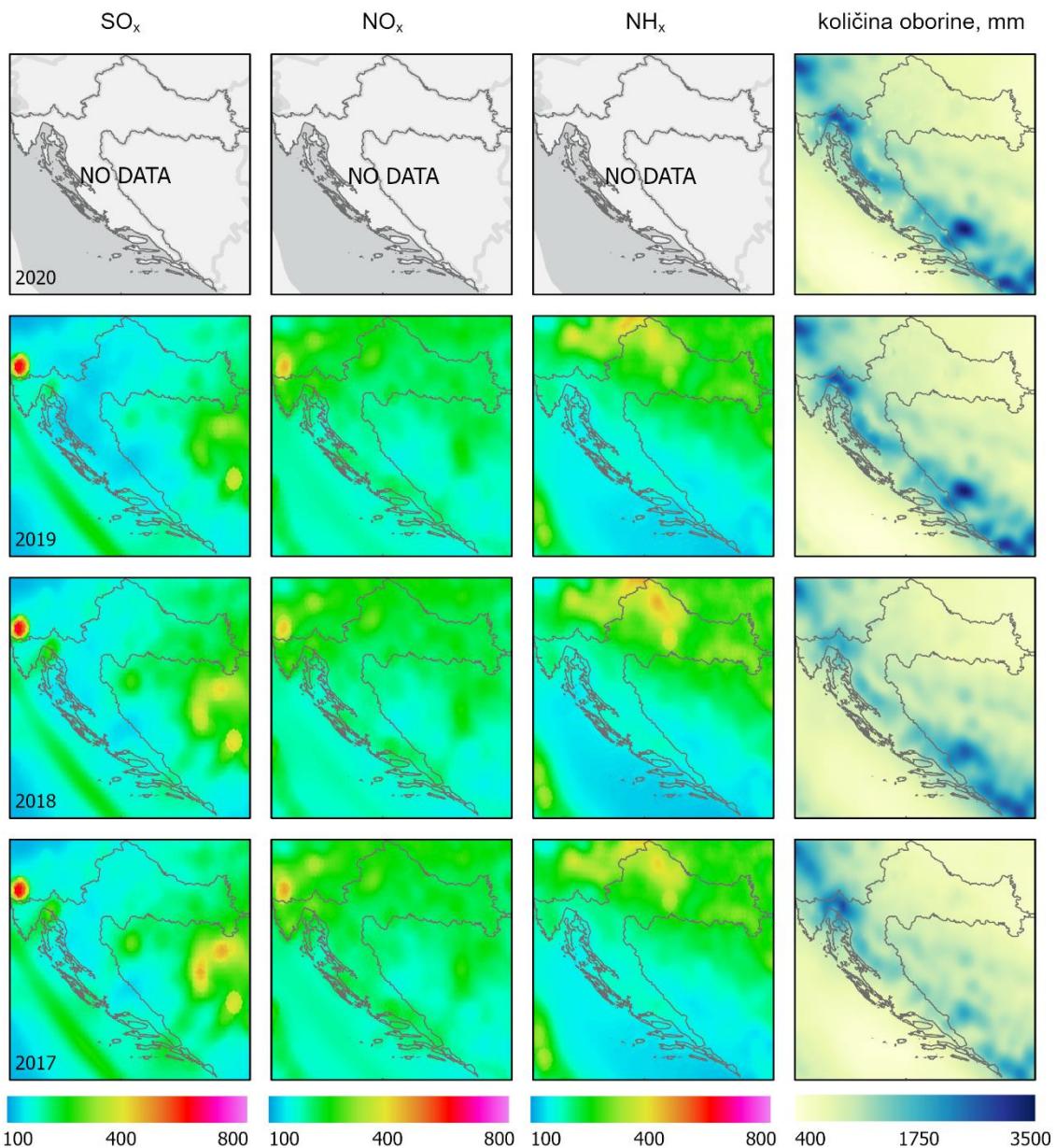
Komponenta suhog taloženja (Slika 4.) je važna jer se odnosi na cijelu godinu, a ne samo na dane s oborinom. Ona ukazuje na procese koji nisu dovoljno prepoznatljivi kroz analizu oborinskog taloženja pa je od posebne važnosti u područjima s manjom količinom oborine. Emisije sumporovih i dušikovih spojeva se tijekom posljednjih godina i u Europi i u Hrvatskoj nisu značajnije mijenjale, točnije, u blagom su padu, pa je i međugodišnja varijabilnost najvećim dijelom posljedica atmosferskih uvjeta i transporta. Prema proračunu EMEP modela, pod najvećim pritiskom suhog taloženja sumporovih spojeva u Hrvatskoj je istok zemlje (blizina izvora iz Bosne i Hercegovine i Srbije) te područje Jadrana, udaljenije od obale koje karakteriziraju vrlo prometni pomorski pravci. Povišene vrijednosti u odnosu na ostatak zemlje primjećuju se i na području grada Rijeke (luka), te mnogo više vrijednosti na području vrlo prometne talijanske luke, grada Trsta (Slika 4.). Oksidirani spojevi dušika, najviše se talože u blizini prometnih pravaca te gradova velike gustoće naseljenosti (Zagreb, Rijeka) dok se reducirani spojevi dušika u obliku suhog taloženja prema proračunu modela u najvišim koncentracijama nalaze na području kopnenog dijela zemlje (središnja i istočna Hrvatska) na

putanjama zračnih masa iz okolnih zemalja gdje postoji razvijena poljoprivreda, uz neizbjegjan utjecaj lokalnih izvora (npr. Petrokemija, Kutina) na tom području (Slika 4.).



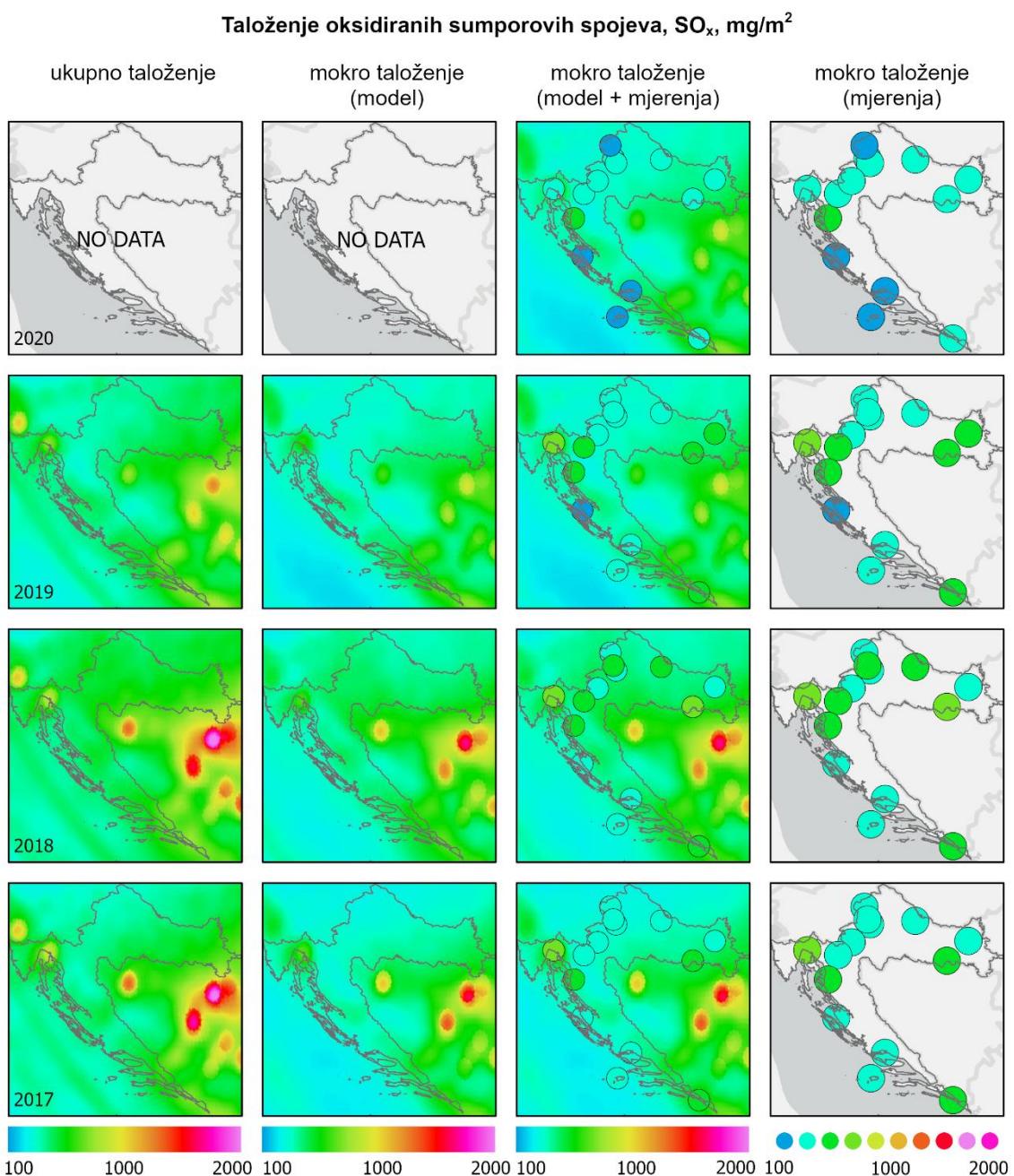
Slika 3. Prostorna razdioba srednjih godišnjih volumno otežanih koncentracija sulfatnih (SO_4^{2-}), nitratnih (NO_3^-) i amonij (NH_4^+) iona u oborini za razdoblje 2017.-2020., izraženih u mg/l i izračunatih na osnovi mjerena količine oborine i kemijskog sastava oborine na postajama DHMZ-a.

Srednje godišnje suho taloženje, modelirane vrijednosti (EMEP), mg/m²



Slika 4. Prostorna razdioba srednjeg godišnjeg suhog taloženja oksidiranih spojeva sumpora (SO_x), oksidiranih spojeva dušika (NO_x), i reduciranih spojeva dušika (NH_x) za razdoblje 2017.-2019. izraženih u mg/m^2 dobivena proračunom EMEP modela. Prostorna razdioba godišnje količine oborine dana je radi usporedbe.

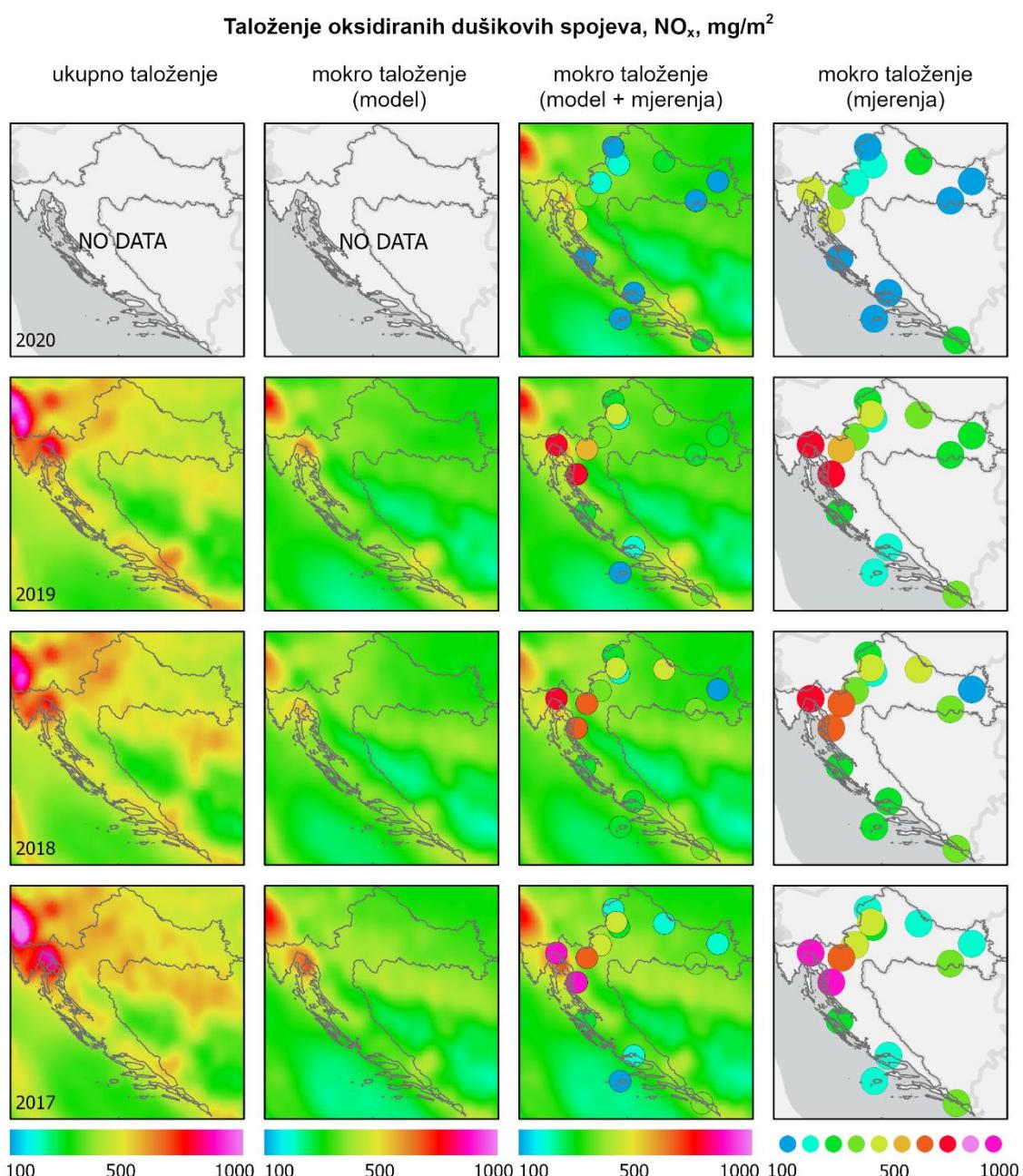
Rezultati mjerenja u Slavonskom brodu (SO_x , 218. godina, - Slika 3.) te rezultati EMEP modela (SO_x , Slika 4. i Slika 5.) pokazuju kako je područje Hrvatske uz sjevernu granicu s Bosnom i Hercegovinom (Posavina) pod utjecajem izvora sumporovih spojeva iz Bosne i Hercegovine. Najvidljivije na kartama ukupnog (suhog i mokrog) taloženja (Slika 5.). Rijeka, Zavižan i Dubrovnik pak više izmjerene vrijednosti mokrog taloženja u usporedbi s drugim postajama između ostalog bilježe i zbog velike godišnje količine oborine (Slika 3. i Slika 5.).



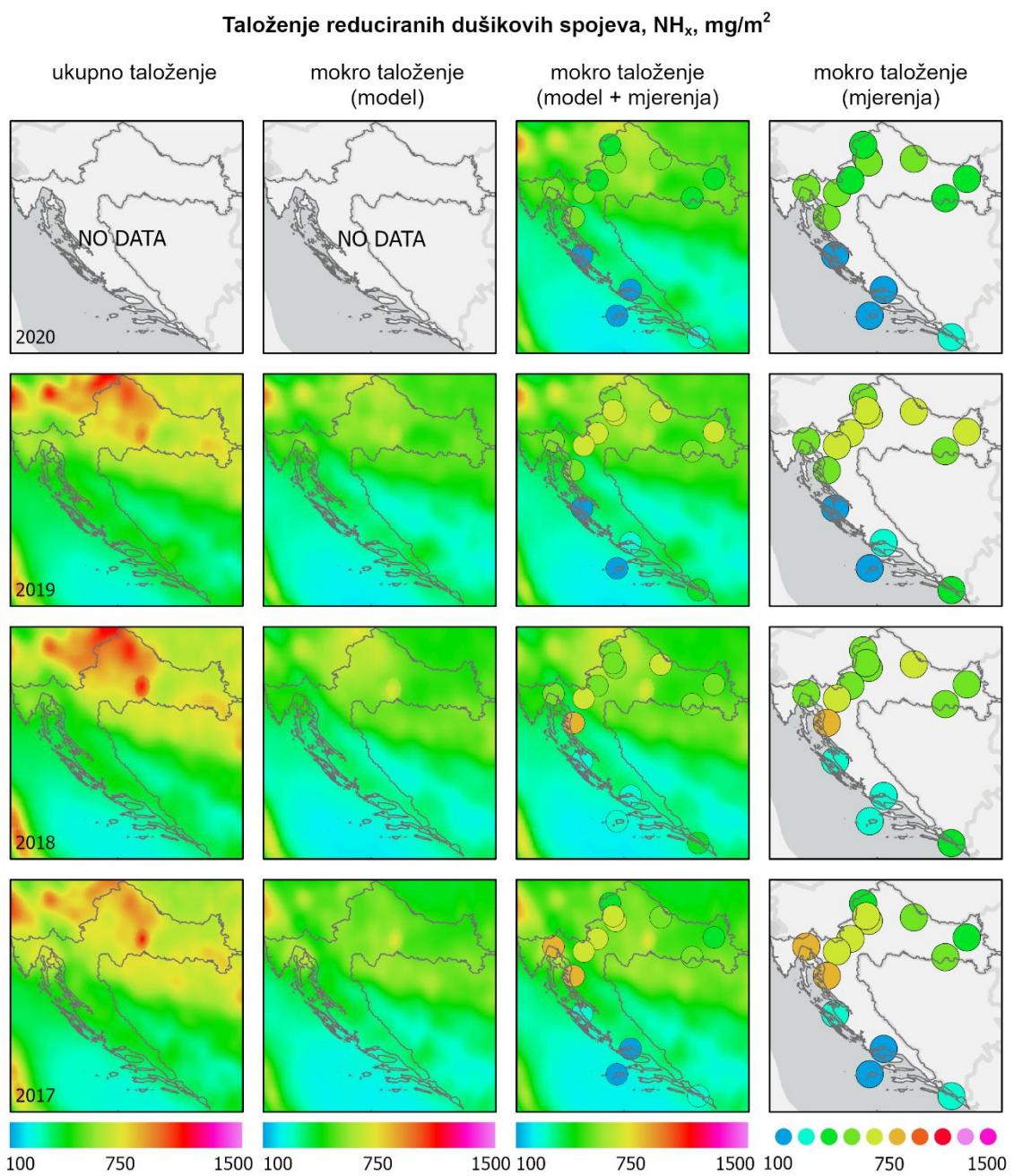
Slika 5. Prostorna razdioba srednjeg godišnjeg taloženja oksidiranih sumporovih spojeva (SO_x) za razdoblje 2017.-2020. izražena u mg/m^2 : ukupno (suho i mokro taloženje) prema proračunu EMEP modela; mokro taloženje prema proračunu EMEP modela; mokro taloženje (zajednički prikaz proračuna EMEP modela i mjerena na postajama DHMZ-a) i mokro taloženje prema rezultatima mjerena na postajama DHMZ-a.

Analiza taloženja oksidiranih dušikovih spojeva (NO_x , Slika 3., Slika 4. i Slika 6.), pokazuje prilično dobro podudaranje prostorne raspodjele mjerenih i modeliranih vrijednosti, iako se može uočiti i da model podcjenjuje najviše izmjerene vrijednosti (Rijeka, Zavižan, Ogulin). Mokro taloženje oksidiranih dušikovih spojeva nije se značajnije mijenjalo u razdoblju 2017.-2019. godine, na većini mjernih postaja iznosilo je od 200 do 400 mg/m^2 , pri čemu najviše odsakaču Zavižan i Ogulin s rasponom od 400 do 600 mg/m^2 te Rijeka čiji je maksimum bio u

2017. godini kad je izmjereno 800 mg/m^2 (Slika 8.). Najsnažniji utjecaj i ovdje je vezan prvenstveno uz veliku količinu oborine. Međugodišnja varijabilnost više se ističe kroz mjerene vrijednosti koncentracija u oborini i taloženje nego kroz modelirane vrijednosti. U 2020. godini primjetno je smanjenje količine mokrog taloženja (Slika 6.), čemu razlog može biti i smanjena antropogena aktivnost (promet, industrija) u razdoblju prvih mjeseci pandemije uzrokovane virusom COVID-19.



Slika 6. Prostorna razdioba srednjeg godišnjeg taloženja oksidiranih dušikovih spojeva (NO_x) za razdoblje 2017.-2020. izražena u mg/m^2 : ukupno (suho i mokro taloženje) prema proračunu EMEP modela; mokro taloženje prema proračunu EMEP modela; mokro taloženje (zajednički prikaz proračuna EMEP modela i mjerena na postajama DHMZ-a) i mokro taloženje prema rezultatima mjerena na postajama DHMZ-a.



Slika 7. Prostorna razdioba srednjeg godišnjeg taloženja reduciranih dušikovih spojeva (NH_x) za razdoblje 2017.-2020. izražena u mg/m^2 : ukupno (suho i mokro taloženje) prema proračunu EMEP modela; mokro taloženje prema proračunu EMEP modela; mokro taloženje (zajednički prikaz proračuna EMEP modela i mjerena na postajama DHMZ-a) i mokro taloženje prema rezultatima mjerena na postajama DHMZ-a.

Prostorna razdioba taloženja reduciranih dušikovih spojeva (NH_x , Slika 3., Slika 4. i Slika 7.), stavlja težište ukupnog taloženja na područje kopnenog dijela zemlje, gdje su dominantne emisije amonijaka (NH_3) što je posljedica poljoprivredne proizvodnje i stočarstva (primjena umjetnih i stajskih gnojiva) ne samo na području Hrvatske, nego i u Mađarskoj i Srbiji. To se vidi i u razdiobi mjerenih koncentracija amonij iona u oborini (NH_4^+ , Slika 3.). Karakteristična raspodjela koncentracija i taloženja amonij iona najizraženija je u sjevernoj i istočnoj Hrvatskoj, pri čemu važan doprinos daje i suho taloženje.



Slika 8. Godišnje taloženje iona sulfata, nitrata i amonija u razdoblju 2005.-2020. prema izmjerenim koncentracijama na postajama mreže za praćenje kvalitete oborine u Republici Hrvatskoj

Jedan od glavnih strateških ciljeva monitoringa kvalitete zraka i oborine je analiza i procjena trendova s obzirom na pojedine parametre onečišćenja. Da bi se trendovi mogli utvrditi potrebno je osigurati praćenje i mjerjenje parametara kvalitete zraka kroz dugo

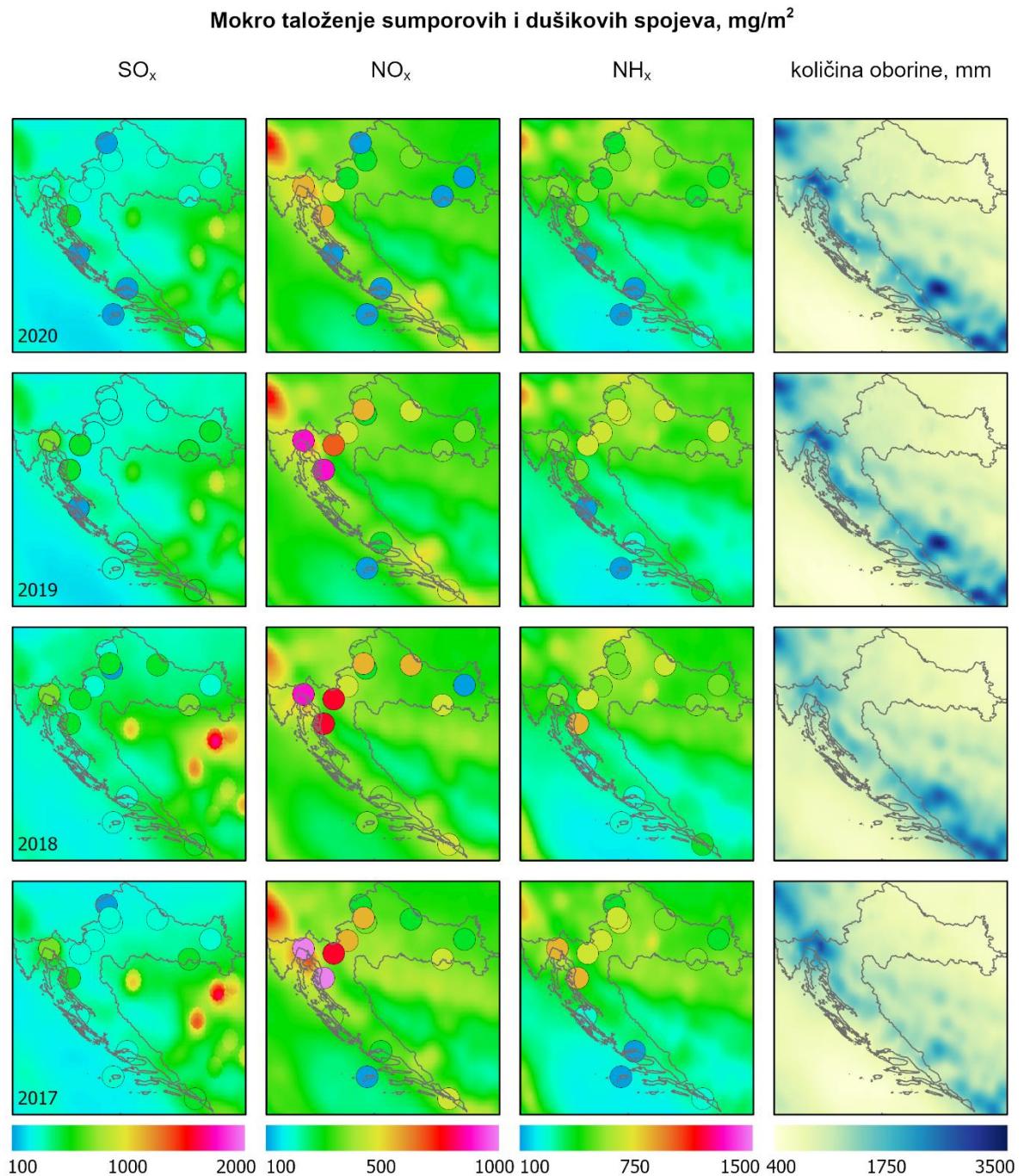
vremensko razdoblje. Opterećenje okoliša štetnim spojevima ovisi u najvećoj mjeri o količini oborine, a zatim o koncentracijama pojedinih iona. S obzirom da je oborina vrlo varijabilan meteorološki element, količina taloženja može značajno varirati iz godine u godinu pa je procjene o opterećenju okoliša potrebno analizirati ne samo u propisanom četverogodišnjem razdoblju, nego i u odnosu na dugogodišnji period mjerenja jer se u dugogodišnjem nizu te varijacije manje ističu i s ostalim podacima daju realniju sliku stanja. Međugodišnje varijacije u koncentracijama iona su također prisutne, ali u manjoj mjeri. Mokro taloženje iona sulfata, nitrata i amonija s 14 aktivnih mjernih postaja za kvalitetu oborine za razdoblje 2005. – 2020. godine prikazano je na Slici 8.

Promatranjem dugogodišnjeg niza, uočava se kako je na području Hrvatske prisutan opći trend smanjenja koncentracija iona sulfata, nitrata i amonija u oborini, te se i taloženje tih spojeva postupno smanjuje. Najznačajnije smanjenje bilježi se ranijih godina, dok za posljednjih 10ak godina možemo reći da je smanjenje slabije izraženo te da ovisi u prvoj mjeri o godišnjoj količini oborine. Tijekom 80-tih godina taloženje je iznosilo više od $2000 - 4000 \text{ mg/m}^2$ za sulfate, dok danas ne prelazi 700 mg/m^2 . Taloženje dušikovih spojeva se smanjilo s prijašnjih $1200 - 1400 \text{ mg/m}^2$ na maksimalno 800 mg/m^2 (Rijeka, 2017.), dok je na većini postaja ono i mnogo manje. Trend smanjenja koncentracija i taloženja iona nitrata i amonija je znatno sporiji.

U posljednjem četverogodišnjem razdoblju (2017.-2020.) ne primjećuju se znatna odstupanja u taloženju sulfata, nitrata i amonija, u usporedbi s prošlim (2013.-2016.) što je posljedica usporenog smanjenja emisija i u Europi i u Hrvatskoj u odnosu na prošla desetljeća, pa je i doprinos lokanih izvora i prekograničnog onečišćenja u najvećoj mjeri podložan atmosferskim uvjetima i meteorološkim karakteristikama svake pojedine godine. Na taj način da se zaključiti kako i na trend mogućeg smanjenja ili povećanja koncentracija i taloženja kroz kraća razdoblja posljednjih godina najviše utječe upravo međugodišnja varijabilnost meteoroloških prilika. Na gotovo svim postajama, izračunate vrijednosti mokrog taloženja prema izmjerenim koncentracijama u 2020. godini su niže nego u 2019. (izuzev Rijeke, SO_4^{2-} , Slika 8.) što se može pripisati i utjecaju smanjenja antropogenih emisija u regiji za vrijeme prvih mjeseci pandemije uzrkokovane virusom COVID-19.

Prilog 1:

Usporedni prikaz mokrog taloženja (modelirane i izmjerene vrijednosti) sumporovih i dušikovih spojeva uz godišnju količinu oborine na području Hrvatske u razdoblju 2017.-2020.



Literatura:

Špoler Čanić K., Vidić S., Bencetić Klaić Z. (2009.) Percipitation Chemistry in Croatia during the period 1981-2006. Journal of Environmental Monitoring, DOI: 10.1039/b816432k

DHMZ (2012) Ocjena kvalitete zraka na području Republike Hrvatske u razdoblju 2006.-2010. godine prema EU Direktivi 2008/50/EC

DHMZ (2017) Ocjena kvalitete zraka na području Republike Hrvatske 2011.-2015.

DHMZ (2022) Mjesečni meteorološki i hidrološki bilten. Državni hidrometeorološki zavod. <http://meteo.hr> (preuzeto 20. siječnja 2022.)

DHMZ (2022) Digitalne klimatske karte – razdoblje 1971.-2000. Državni hidrometeorološki zavod. <http://meteo.hr> (preuzeto 20. siječnja 2022.)