

## KISELE KIŠE — PROBLEM DANAŠNJICE

R. Čož-Rakovac, M. Hacmanjek, Z. Teskeredžić,  
M. Tomec, E. Teskeredžić, V. Šojat, D. Borovečki

### Sažetak

Kisele kiše postaju jedan od najvažnijih problema čovjekova okoliša, a rezultat su onečišćenosti atmosfere nastale zbog brzeg industrijskog razvoja. Uzroci su oslobađanje oksida sumpora i dušika, koji uz određene kemijske reakcije prelaze u sulfate i nitrate, te mokrim ili suhim taloženjem dolaze do tla. Djeluju na jezera, rijeke, cijeli životinjski i biljni pokrov, uključujući i sva dobra stvorena ljudskom rukom.

U dužem razdoblju kisele kiše mogu uništiti organizme koji žive u vodi nekih slatkovodnih ekosustava, ovisno o lokalnim geološkim značajkama (prisutnost prirodnih neutralizatora kiselina u tlu) koje neko područje čine više ili manje osjetljivim na kiselost. Istraživači su utvrdili da je djelovanje  $H^+$  na organizme koji žive u vodi različito ovisno o vrstama i koncentracijama kiselosti. Za mnoge vrste problemi započinju već kod  $pH \leq 6$ , a samo nekoliko otpornih vrsta preživljava kod  $pH \leq 4,7$ . Kiselost mijenja kemijski i biokemijski sastav tkiva, smanjuje osmoregulaciju, utječe na razinu hormona u krvi, djeluje na smolifikaciju riba, te prekida njihovu reprodukciju.

Zakiseljavanje osjetljivih vodenih ekosustava u sjevernim dijelovima Zemlje poklapa se s porastom kiselosti oborina. Da ovaj problem ne bi poprimio još šire razmjere, potrebno ga je što hitnije rješiti, bilo kontrolom otpuštanja onečišćivača u atmosferu, bilo sanacijom već nastalih posljedica.

*Ključne riječi: kisele kiše, slatke vode*

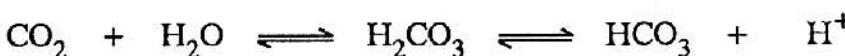
Mr. Rozelinda Čož-Rakovac, znan. asistent, mr. Mato Hacmanjek, znan. asistent, dr. Zlatica Teskeredžić, znan. savjetnik, dr. Marija Tomec, znan. asistent, dr. Emin Teskeredžić, znan. savjetnik, Institut »Ruder Bošković«, Centar za istraživanje mora Zagreb, Laboratorij za istraživanje i razvoj akvakulture, Bijenička 54, Zagreb, Hrvatska.  
Mr. Višnja Šojat, znan. asistent, Dunja Borovečki, dipl. inž., Državni hidrometeorološki zavod Zagreb, Grič 3.

## UVOD

Plinoviti ovoj koji obavlja Zemlju, atmosfera, u užemu smislu zrak, osnovna je i nužna potreba svih oblika života. Onečišćenje atmosfere različitim nusprodukta čovjekove djelatnosti jedna je od najopasnijih posljedica sve bržega industrijskog razvoja. Nagla je urbanizacija pridonijela tome da se u atmosferu iz dimnjaka tvornica, termoelektrana, kućnih ložišta i ispušnih cijevi motornih vozila svakodnevno izbacuju na tisuće tona štetnih plinova i čestica. Oksidi sumpora i dušika koji se tako emitiraju uzrokuju određene kemijske reakcije, te kao sulfati i nitrati mokrim (kisele kiše) ili suhim taloženjem dolaze do tla.

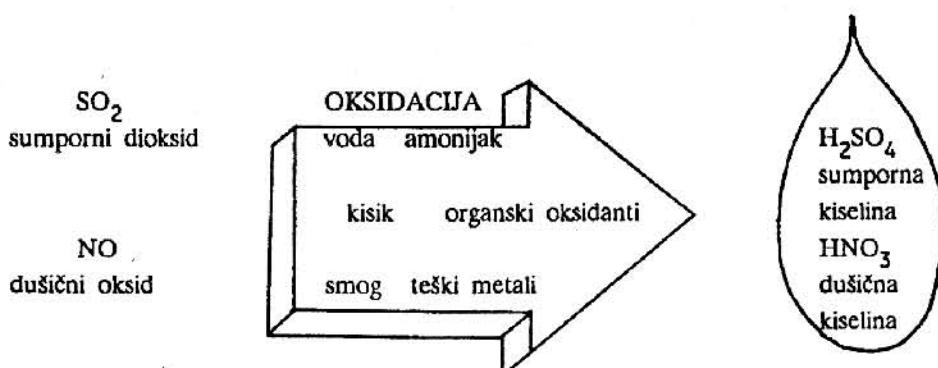
Kisele kiše postaju jedan od najvažnijih problema čovjekova okoliša, te tako i svih nas. Djeluju na jezera, rijeke, cijeli životinjski i biljni pokrov, uključujući i sva dobra stvorena ljudskim radom.

Premda sve kiše sadrže kiseline, pojam »kisele kiše« upotrebljava se za one koje sadrže mnogo više koncentracije nego što je normalno. Blaga kiselost »čistih kiša« potječe od prisutnosti ugljične kiseline koja nastaje u reakciji ugljičnog dioksida iz atmosfere i vode:



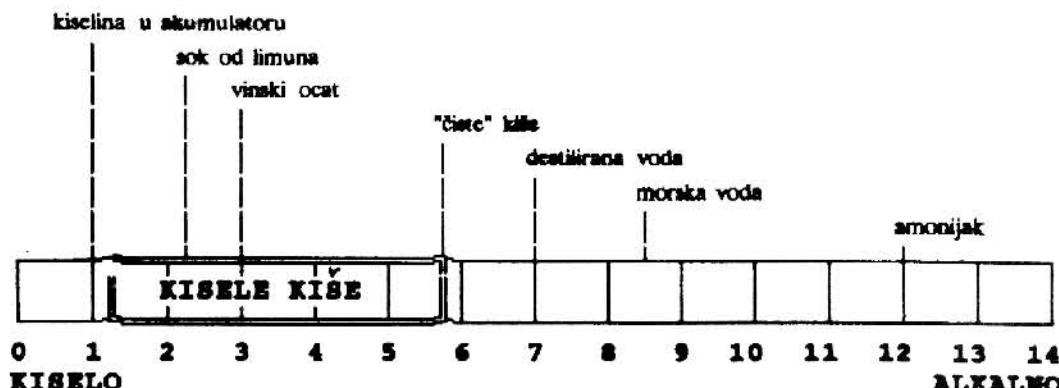
UGLJIČNI VODA                    UGLJIČNA BIKARBONAT VODIKOV  
DIOKSID                            KISELINA                            ION

Kisele su pak oborine rezultat čovjekova onečišćenja okoliša. Uzroci su primarno oslobođanje sumpora i dušika ( $\text{SO}_2$  i  $\text{NO}_2$ ) u atmosferu, iz izvora vezanih za ljudsku djelatnost. U atmosferi se ti plinovi kombiniraju s vodenom parom, te nastaje sumporna i dušična kiselina, što je prikazano na sljedećem prikazu:



Ovi onečišćivači nošeni stotinama, čak i tisućama kilometara, prolaze cijele pokrajine, države i vraćaju se na zemlju u obliku kiše, snijeg-a, magle ili kao sitne suhe čestice.

Kiselost oborina prikazana je nižim pH-vrijednostima. Vrijednosti pH oborina  $\geq 5,6$  označuju »čiste kiše«, dok se vrijednosti od 5,5 naniže odnose na kisele kiše (sl. 1.).



Slika 1. pH-vrijednost kiselih i čistih kiša  
Figure 1. pH values of acid and clean rain

Tako su, na primjer, kisele kiše pridonijele bržem uništenju spomenika širom svijeta, što najbolje pokazuje 2 500 godina star Partenon u Ateni. Na toj su građevini primijećeni znakovi brzeg propadanja tek u ovome stoljeću, što je, naravno, posljedica većeg onečišćenja u tom dijelu Europe.

## UTJECAJ KISELOSTI NA ŽIVOT U VODI

Zakiseljavanje vodene mase kao posljedica kiselih kiša, te njezin negativni utjecaj na organizme u vodi, sve je veći problem današnjice. Dok je u nekim dijelovima svijeta to samo opasna mogućnost, u drugima su promjene na organizmima u vodi uznapredovale toliko da su posljedice postale vidljive, bilo da su poslijedi organska i funkcionalna oštećenja ili u krajnjem slučaju uginuća.

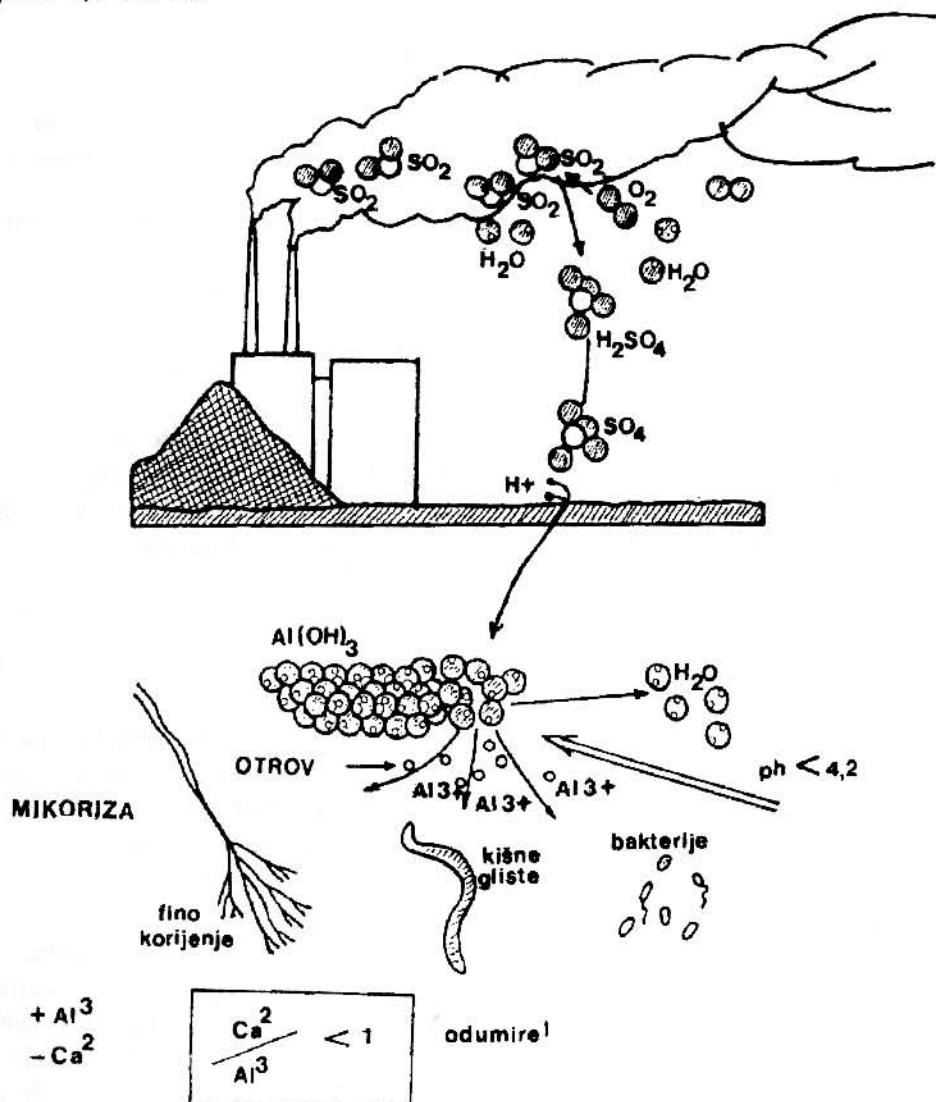
Hoće li kisele kiše biti neposredna prijetnja životu u vodi, ovisi prije svega o geološkim karakteristikama prostora. Tako jezera i rijeke smještene na terenima bogatim vapnencem i drugim prirodnim neutralizatorima kiselina neće značiti opasnost za organizme. Naravno, u dužem razdoblju kisele kiše mogu uzrokovati potrošnju prirodnih pufera. Brzina kojom se ovo događa raste količinom kiselina u kišama. U prostorima u kojima postoji nedostatak ove prirodne obrane, zakiseljavanje je vodene mase brže. Katkad može nastati nagli pad pH-vrijednosti voda, npr. u proljeće nakon otapanja snijega koji je zasićen kiselinama ili nakon obilnih kiša, kada velike količine zakiseljene vode ulaze u jezera i rijeke.

Otvoreni vodeni sustavi podložni zakiseljavanju jesu oni koji su smješteni:

- na terenima s nedostatkom prirodnih pufera
- u području koje je izloženo velikim količinama kiselih oborina.

Biozoji su utvrdili da u dužem razdoblju kisele kiše mogu uništiti život u vodi, te da je utjecaj zakiseljenih voda na organizme koji žive u vodi različit

u različitih vrsta i kod različitih koncentracija kiselosti. Za mnoge organizme problemi počinju na pH 6, a samo nekoliko otpornih vrsta preživljava na pH 4,7 (sl. 2.).

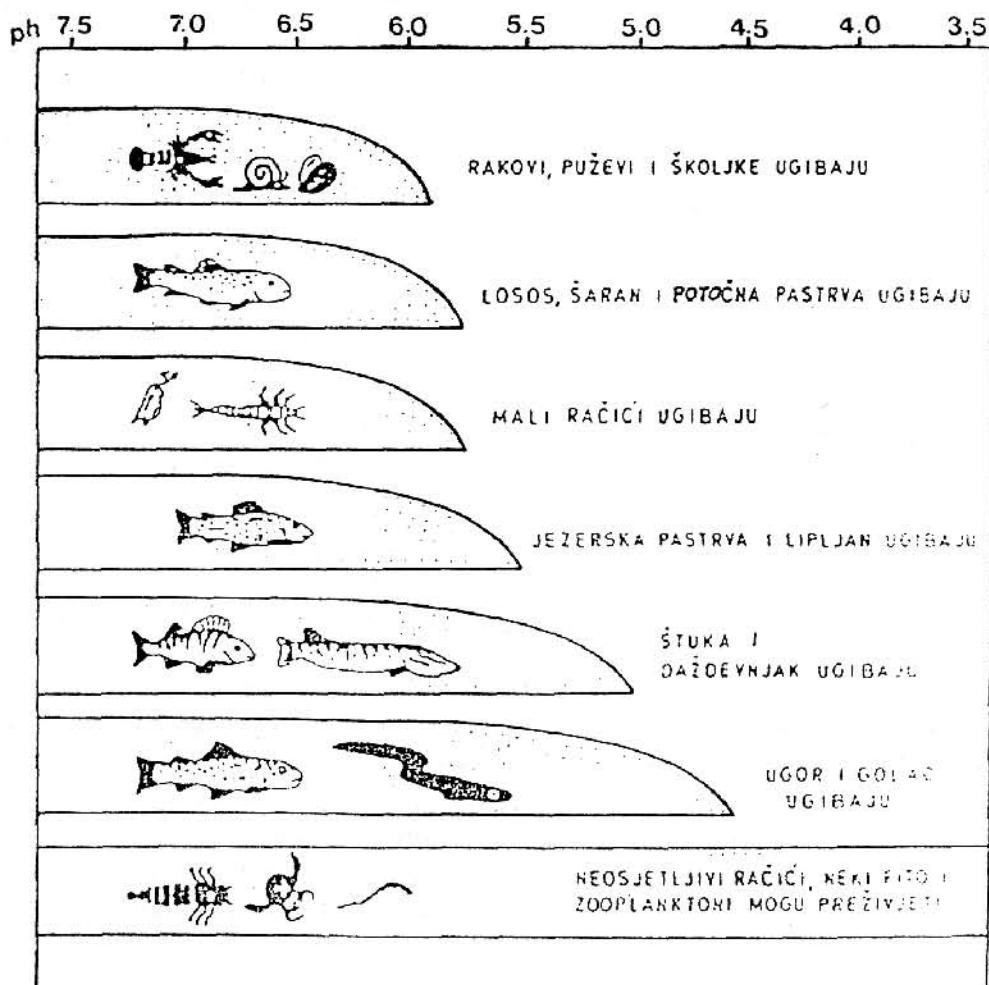


*Slika 2. Osjetljivost vodenih organizama na sniženje pH-vrijednosti u slatkoj vodi*  
*Figure 2. Sensitivity of water organisms on the decrease of pH values in fresh water*

Štetni utjecaj kiselih voda na organizme koji žive u vodi javlja se u ovim slučajevima:

1. U ranim životnim stadijima zakiseljavanje može zaustaviti rast pa čak uzrokovati smrt. To se može pojaviti prije nego razina dostigne točku opasnu za odrasle ribe. U manje ozbiljnim slučajevima unutar same grupe riba može biti pojedinačnih gubitaka.

2. Djelovanjem na hranidbeni lanac. Znanstvenici su utvrdili da proces može započeti na najnižem hranidbenom lancu uz uništenje sitnih živih organizama kojima se neke vrste slatkovodnih riba (zlatovčica, klen, bjelica) hrane. prije nego i same nastanu hrana većim ribama.



Slika 3. Zakiseljavanje tla  
Figure 3. Acidifying the ground

3. Otrovanja kovinama. Istraživači koji proučavaju rijeke i jezera izvrgnuta kiselim kišama našli su uginule ribe u vodama gdje se razina pH činila još sigurnom za ribe. Istraživanja su pokazala da je u zakiseljenoj vodi došlo do otapanja aluminija i/ili drugih kovina. Te kovine čak i u malim koncentracijama mogu uzrokovati poremećaje ili uginuće riba. Misli se da aluminij djeluje, slično kao vodikovi ioni, na ionsku regulaciju (sl. 3.).

Kiselost mijenja kemijski i biokemijski sastav tkiva, smanjuje osmoregulaciju, utječe na razinu hormona u krvi, djeluje na smoltifikaciju riba, te prekida njihovu reprodukciju (DFO, 1987.).

## LITERATURNI PODACI

O kiselosti vodâ odredenih područja Norveške počelo se govoriti još godine 1920. (Dahl, 1927.). Tek mnogo godina poslije počela se pretpostavljati veza između kiselih voda i pH oborina (Dannevig, 1959.). Pedesetih godina znanstvenici su započeli istraživanje posljedica kiselih kiša u skandinavskim lovištima riba. U istom razdoblju istim su se problemom počeli baviti kanadski znanstvenici u području Ontarija. Tako je skrenuta pozornost svijeta na ovu veliku opasnost. Intenzivnija istraživanja u Kanadi i SAD počela su sedamdesetih godina. Problem kiselih kiša u Sjevernoj Americi prvi je zabilježio godine 1969. dr. Richard Beamish (cit. DFO, 1987.). Ta rana istraživanja pokazuju da su kisele kiše bile uzrokom nestanka mnogih ribljih vrsta iz nekih malih jezera blizu Sudburyja, Ontario. Od tada su započela intenzivnija istraživanja vezana za kisele kiše, širom Kanade i Sjeverne Amerike. Istraživači su procijenili da je godine 1980. u Sjevernoj Americi u atmosferu bilo oslobođeno gotovo 51 milijun tona sumporne i dušične kiseline. Od toga 45 mil. tona otpada na SAD, a približno 6 mil. tona na Kanadu. SAD oslobađaju u atmosferu 24 mil. tona sumporne kiseline godišnje, a veći dio toga potječe iz električnih centrala u sjeveroistočnim državama i u gornjem dijelu Ohio Valley. U Kanadi glavnina sumporne kiseline potjeće iz talionica i iz električnih centrala. Prema procjeni, u 50% od 700.000 jezera u istočnoj Kanadi utvrđen je porast kiselosti. Samo je u istočnoj Kanadi približno 14.000 jezera kiselo ( $\text{pH}=4,7$ ). Praćenjem vrijednosti pH utvrđeno je da 148.000 jezera ima pH manji od 6, razina koja može imati negativne biološke učinke.

Aluminij kao toksični element u kombinaciji s kiselim vodama prepoznat je nešto kasnije (Schofield, 1977.; Dickson, 1979.). Danas se dva elementa,  $\text{H}^+$  (pH) i Al, još uvijek smatraju najvažnijim uzročnicima toksičnosti u slatkovodnih biota. U Engleskoj su kisele vode ograničene na područja koja su geološki siromašna puferima. Neki autori navode probleme s ribljim populacijama nastalima u kiselim vodama na prostoru jugozapadne Škotske (Harriman i Morrison, 1982.; Burns i sur., 1984.; Harriman i Wells, 1975.). Zakiseljavanje voda u području središnjega Walesa uzrokovano je atmosferskim onečišćenjima, što je uzrokovalo loše stanje ribljih populacija tog područja (Turner i sur., 1987.). U Škotskoj je sumporna kiselina glavni sastojak kiselih kiša, te je pH oborina mnogo niži od 5,6. Mjerenja srednjih godišnjih vrijednosti pH kiša u jugoistočnoj Škotskoj pokazuju da se te vrijednosti kreću od 4,0 do 4,3. Vrijednosti pak u jugozapadnom, srednjem i sjevernom dijelu, kreću se od 4,4 do 4,6, a u sjeverozapadnoj Škotskoj ta vrijednost iznosi 5,0 (Harriman i Morrison, 1980.). Naravno, i ovdje je nastalo zakiseljavanje rijeka i jezera, što je uzrokovalo smanjenje ili eventualno gubitak nekih ribljih populacija i drugih vodenih organizama (Likens i sur., 1979.) (tabl. 1).

Tablica 1. Pregled pH-vrijednosti otvorenih ekosustava u svijetu  
 Table 1. Review of pH values of open ecosystem in the world

PODRUČJA	GODINE	pH	REFERENCIJE
Z. Njemačka	1977-1985	6,2-4,5	Hauhs (1986.) Fott i sur. (1987.)
Poljska	1986	5,5-4,7	Fott i sur. (1987.)
Čehoslovačka	1980-1986	6,6-4,2	Foot i sur. (1987.) Stucklik i sur. (1985.)
Norveška	1973-1986	4,52-4,58	SFT (1887a)
Švedska	1984-1985	6,54	Jacks i Paces (1987.)
Škotska	1979	4,97	Wright i Henriksen (1980.)
SAD	1980, 1982, 1987	4,6-7,0	Driscoll i Newton (1985.) DFO, (1982., 1987.)
Kanada	1982, 1987	5,3-4,7	DFO, (1982., 1987.)

Grupa autora navodi da su kod niskih pH (4,2-4,7) i temperatura vode (4-8,5 °C) bilo smanjeno preživljenje, rast i smoltifikacija atlantskih lososa. Aktivnost Na/K-ATP-ase škrga i salinitetna tolerancija je bila smanjena u uvjetima niskog pH. Na i Cl plazme su bili niski, dok je Ca bio viši (Saunders i sur., 1983.).

Snižavanjem pH vrijednosti sa 6,8 na 5,0 u malim kanadskim jezerima nastale su promjene u vrstama fitoplanktona, prekinula se riblja reprodukcija, nestali su bentosni račići i pojavile se nitaste alge u litolarnoj zoni. Te su promjene uzrokovane vodikovim ionima i nisu posljedica sekundarne intoksi-kacije aluminijem (Schindler i sur., 1985.).

Istraživanja utjecaja različitih pH (4,5, 5,0, 5,5, 6,2 i 7,0) na razvoj i rast lososa (*O. tshawytscha*), pokazuju da je mlađ tolerantniji od ličinaka prema nižim pH vrijednostima, odnosno zabilježen je manji mortalitet (Geeen i sur., 1985.).

Istraživanja smrtnosti ikre i mlađa jezerske i potočne pastrve, uzrokovane vodikovim ionima i aluminijem pokazuju da je potočna pastrva tolerantnija prema nižim vrijednostima pH od jezerske. Povećani mortalitet ikre i mlađa jezerske pastrve započinje kod pH<4,8, dok kod potočne pastrve započinje kod pH 4,2-4,4 (Hutchinson i sur. 1989.).

Istraživanja štetnih utjecaja niskog pH na rane razvojne stadije potočne i jezerske pastrve bila su različita u prirodnim uvjetima, što je vjerojatno uzrokovano djelovanjem drugih čimbenika kao što su kisik, ugljični dioksid, različita koncentracija kovina, te nevapnenaste podloge. Iako se potočna pastrva smatra najotpornijom vrstom u kiseloj sredini, vode koje imaju pH oko 5,5, a koje se nalaze na šljunkovitoj podlozi, mogu biti letalne i za ikru i za ličinke. Za jezersku je pastrvu takvo stanje još nepovoljnije (Gunn i sur., 1981.).

Potočna pastrva izložena kiseloj sredini ( $\text{pH}=4,0$ ) s niskim (0,05 mM) ili visokim sadržajem kalcija (2, 8 mM) pokazuje porast plazmatskog kortizola, a isto se događalo s plazmatskim tiroksionom (T4). Glukoza u plazmi rasla je pak u kiseloj sredini s visokim sadržajem kalcija (Brown i sur., 1989.).

Prema Segneru (1987.), kod potočne pastrve koja se nalazi u kiselom okolišu riblje epidermalne stanice podliježu promjenama zbog niskog pH. Iz laboratorijskih smo pokusa doznali da promjene pH mogu potaknuti promjene u mukoznim stanicama kože u teleosta.

Uzroci nestajanja slatkovodnih beskralježnjaka u kiselim vodama jesu niski pH i toksičnost aluminija (Herrmann, 1987.).

Premda se visoke koncentracije Al u industrijski onečišćenim vodama smatraju toksičnim za beskralježnjake i ribe (Hunter i sur. 1980.; Lamb i Bailey, 1981.) tek je zakiseljavanje uzrokovano kiselim kišama svrstalo toksičnost Al u ekološki prepoznatljivu opasnost. Kao posljedica zakiseljavanja nastaje smanjenje broja planktona i bentičkih beskralježnjaka (Leivestad i sur., 1976.; Haines, 1981.; Okland Okland, 1986.). Hornstrom i sur. (1984.) upozoravaju na to da Al može štetno djelovati na zajednicu zooplanktona u zakiseljenome površinskom sloju vode. Mnogi su organizmi koji su obitavali u površinskoj vodenom filmu uginuli, što je vjerojatno uzrokovano smanjenjem površinske napetosti koja je uvjetovana izrazitim stvaranjem pjene (Hall i sur., 1985.; Ormerod i sur., 1987.). Appelberg (1985.) tvrdi da u kiseloj vodi bogatoj aluminijem dolazi do smanjenja sadržaja  $\text{Na}^+$  u hemolimfi u slatkovodnih rakova. Kod vrlo niskih vrijednosti pH, visoke koncentracije Al mogu imati pojačano djelovanje na planktonske račice (*Daphnia magna*), (Havas, 1985.; Havas i Linkens, 1985.). Koncentracija Al koju sadrže ti organizmi mnogo je viša nego što je utvrđeno u kiseloj vodi. Aluminij također djeluje na smanjenje reprodukcije u planktonskih račića (*Daphnia magna*). Prema autorima Ottou i Svenssonu (1983.), aluminij djeluje na poremećaj osmoregulacije, te isto tako ima svojstvo akumuliranja u tijelu beskralježnjaka koji žive u kiseolj vodi (Hall i Linkens, 1981.). U riba kombinirano djelovanje  $\text{H}^+$  i Al uzrokuje gubitak plazmatskih iona ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ), smanjenje osmoregulacije i povećanje vrijednosti hematokrita (Muniz i Leivestad, 1980.; Rosseland, 1980., Rosseland i Skogheim, 1982.; 1984.; 1987.; Rosseland i sur. 1986.; Fivelstat i Leivestad, 1984.; Neville, 1985.; Witters, 1986.; Leivestad i sur.; 1987.; Wood i McDonald, 1987.). U kiseloj vodi ( $\text{pH } 4,6\text{--}5,3$ ) s niskom razinom Ca (0,5–1,5 mg Ca/L) labilni Al u količini od 25 do 75 ug/l jest toksičan (Henriksen i sur., 1984.; Rosseland i sur., 1986a; Rosseland i Skogheim, 1987.; Skogheim i Rosseland, 1986.). Aluminij pojačava izlučivanje i smanjuje pritjecanje iona (Dalziel i sur., 1986.; 1987.; Wood i McDonald, 1987.). Smanjeno pritjecanje iona uzrokovano je smanjenom aktivnošću enzima N/K-ATP-aze, Mg-ATP-aze i ugljične anhidraze (Staurnes i sur., 1984.; Kjartansson, 1984.; Leivestad i sur., 1987.; Reite i Staurnes, 1987.). U riba izloženima kiseloj vodi bogatoj alumijem došlo

je do akumulacije aluminija na površini škrga (Schofield, 1977.; Schofield i Trojnar, 1980.; Muramoto, 1981.; Buergel i Soltero, 1983.; Pagenkopf, 1984.; Skogheim i sur., 1984.; Neville, 1985.; Karlsson-Noorgren i sur., 1986a, b; Harvey i McDonald, 1986.; Witters i sur., 1987.; Wood i McDonald, 1987.; Jagoe i sur., 1987.). Kod niskog pH i visokog Al, smanjenje pH krvi (acidosis) i povećanje CO<sub>2</sub> (hypercapnia) negativno će djelovati na tvorbu iz NH<sub>3</sub> u NH<sub>4</sub>, pa će tako doći do ekskrecije veće količine HH<sub>3</sub>. Na dodirnoj površini između sluznice i vode NH<sub>3</sub> bit će transformiran u NH<sub>4</sub> mijenjajući tako pH vrijednost i povećavajući položenje Al na površinu škrga (Wood i McDonald, 1987.). Položenjem alumijevih kompleksa može doći do iritacije škrga, pa kao posljedica toga nastaju upala, edem i oteklina sekundarnih lamela (Schofield, 1977.; Schofield i Trojnar, 1980.; Karlsson-Norrgren i sur., 1986a; b; Jagoe i sur., 1987.). Zapaženo je da je porast broja sluznih (Linnenbach i sur., 1987.) i kloridnih stanica (Jagoe i sur., 1987.) u vezi s akumulacijom aluminija na škrgama. Prema porast nivoa aluminija u plazmi krvi nije nadjen (Neville, 1985.; Wood i McDonald, 1987.), akumulacija se javljava u tjelesnim tkivima (Hunter i sur., 1980.; Muramoto, 1981.; Buergel i Soltero, 1983.; Haines i sur., 1987.). Histopatološke promjene i porast mukoznoga sloja povećanjem difuzijske udaljenosti otežavaju izmjenu kisika i ugljičnog dioksida između vode i krvi. To može uzrokovati napetosti kisika u arterijskoj krvi, smanjenje sposobnosti vezanja kisika za hemoglobin (oksigenacija), pad pH, te rast ugljičnog dioksida u krvi (Neville, 1985.; Malte, 1986.; Wood i McDonald, 1987.). Na metaboličku aktivnost (mjerenu podizanjem razine kisika), ne djeluju ioni H<sup>+</sup>, ali zato rast koncentracije aluminija u vodi djeluje na njezin rast (Rosseland, 1980.; Neville, 1985.; Malte, 1986.; Wood i McDonald, 1987.). Prolaktin i kortizol vrlo su važni hormoni u osmoregulaciji (Potts i Fleming, 1970.; Johnson, 1973.). Prolaktin smanjuje propustljivost iona i povećava tvorbu sluzi, a kortizol potiče početak stanične proliferacije i diferencijaciju primarnoga škržnog epitela, te porast specifične aktivnosti Na/K-ATP-ase. Na oba hormona djeluje niski pH (Wendelaar Bonga i Balm, 1987.). Plazmatski kortizol raste u riba izloženih niskom pH i visokoj koncentraciji aluminija (Kjartansson, 1984.). Stvaranje se prolaktina povećava kod niskog pH, a posljedica je pada elektrolita plazme (Wendelaar Bonga i sur., 1987.).

## RAŠIRENOST KISELIH KIŠA U HRVATSKOJ

Na području Hrvatske praćenja onečišćenosti zraka i oborina od Republičkog hidrometeorološkog zavoda datira od godine 1971. Praćenjem kemizma oborine, pa tako i kiselih kiša, analiziraju se dnevni i mjesecni uzorci. Tijekom godina mijenja se program rada na pojedinim postajama, a i povećava se njihov broj. Mjerne postaje kroz koje se prate promjene atmosfere smještene su na glavnim meteorološkim i klimatološkim postajama u prigradskim

dijelovima s obiteljskim kućama ili u rekreativskom području, a malokad u izrazito gradskom naselju. Njihov je zadatak praćenje pozadinskog onečišćenja atmosfere, proučavanje prirodnog onečišćenja i utjecaja daljinskog transporta štetnih tvari, kao i opterećenja pojedinih područja suhim i mokrim taloženjem tvari (Šojat, 1991.). Državni hidrometeorološki zavod nositelj je i dijela programa praćenja onečišćenja zraka u skladu s međunarodnim konvencijama. Sudjeluje u dijelu programa UN za čovjekov okoliš u okviru svjetske meteoroške organizacije za praćenje i kontrolu osnovnog onečišćenja zraka BAP-MON — »Background of Air Pollution for Monitoring Programme«, zatim u programu praćenja i proučavanja prijenosa štetnih tvari u atmosferi na velike udaljenosti u Europi kao program »EMEP« — Operative Programme of Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe« (EMEP/CHEM, 1977.).

Praćenje onečišćenja Mediterana prijenosom štetnih tvari atmosferom (živa, kadmij i druge teške kovine, klorirani aromatski ugljikovodici) provodi se »MED-POL-programom, Mediterranean Pollution Monitoring and Research Programme«. U mrežu SMO uključene su naše visinske postaje Puntijarka (Sljeme — 988 m n/V) i Zavižan (Velebit 1 594 m n/V).

*Tablica 2. Pregled i postotak kiselih oborina ( $pH \leq 5,6$ ) prema ukupnom broju oborina na 13 postaja u Republici Hrvatskoj*

*Table 2. Sensitivity and percentage of acid precipitation ( $pH \leq 5.6$ ) according to the total amount of precipitation on 13 locations in the Republic of Croatia*

MJERNA MJESTA	% dana s $pH \leq 5,60$				
	1981.	1982.	1983.	1984.	1985.
Zagreb-Grič	55	50	36	51	46
Karlovac	13	24	2	40	—
Bjelovar	52	38	21	41	22
Koprivnica	10	9	3	32	40
Slavonski Brod	17	10	9	57	100
Osijek	50	38	15	45	100
Plitvice — Kozjak	65	78	23	45	73
Pula	41	20	30	20	15
Rijeka	64	37	23	59	47
Zadar	21	16	29	25	19
Šibenik	30	14	14	23	13
Split	4	7	50	30	11
Dubrovnik	14	23	23	46	41

Permanentno praćenje fizikalnokemijskog sastava oborina preko dnevnih uzoraka provodi se od godine 1981. na dvadesetak postaja (tablica 2). U svakome dnevnom uzorku oborine određivani su ovi ioni: kloridi, hidrokarbo-

nati, sulfati izraženi kao sumpor, mitrati izraženi kao dušik, amonijak izraženi kao dušik, fluoridi, natrij, kalij, kalcij i magnezij. Za njihovo su određivanje primjenjene analitičke metoda koje su standardne ili uobičajene za sadržaj malih količina tvari u vodama i oborinama: spektrofotometrijske, metode ionskoselektivnih elektroda, a metalni su ioni određivani atomskom apsorpcijskom spektrofotometrijom. Kislost oborina i električna provodljivost mjerena je standardnim instrumentima — pH-metrom i konduktimetrom. Metode su opisane u WMO (1974., 1978.). Standard Methods (1975.). Obradom rezultata mjeranja mogu se dobiti uvid u odstupanja od standardne vrijednosti, kao i poguban učinak na biosferu, vodu i tlo, a posebno na populaciju živih organizama. Na zakiseljavanje okoliša djeluje dva važna čimbenika, a to su: intenzitet suhog i mokrog taloženja i prirodna osjetljivost tla i vode na zakiseljavanje. Na primjer, ako je tlo kiselo kao u crnogoričnim šumama, zbog suhog i mokrog taloženja tlo postaje kiselije i obrnuto, ako su tlo i vode bogate vapnencem, oborine se neutraliziraju pa se njihova štetnost smanjuje do trenutka dok se ne prekorači kapacitet neutralizacije vode i tla (Holman, 1993.). Važno je ovdje naglasiti da u tome slučaju nastaje ionska izmjena, a time se mijenja struktura tla, a u vodama dolazi do promjene strukture taloženja. Naše dosadašnje spoznaje upućuju na znatnu pojavu kiselih kiša na pojedinim područjima u Hrvatskoj, kao i na opterećenje suhim i mokrim taloženjem štetnih tvari — osobito sumporom (na Zavižanu, 1.594 m n/v — Velebit (Šoljić i sur., 1989.), Puntjarki 988 m n/v, Zagrebačka gora, na Plitvicama (Šojat, 1991.), Ogulinu, Rijeci i dr.). Jedna je od štetnih posljedica toga utjecaja već i utvrđeno propadanje šuma u Gorskem kotaru, na području Plitvica — Čorkova uvala (Šojat, 1986., 1987., 1988., 1989., 1990., 1991.), na Zagrebačkoj gori i na mnogim drugim područjima. Ta su područja opterećena štetnim sumporom znatno više od kritične granice za taloženje na šumsko tlo i površinske vode koja je 2 do 5 kg sumpora po hektaru na godinu (Acid magazine, 1987.) taloženje dušika određenoga u obliku nitrata uglavnom je u području kritičnih granica — 10 do 20 kg dušika po hektaru na godinu.

## KAKO SUZBITI KISELE KIŠE?

Zakiseljavanje osjetljivih vodenih ekosustava u zemljama Sjeverne polutke (Europa, Sjeverna Amerika, Kanada) poklapa se s porastom kiselosti oborina, a ima negativan utjecaj na ribe i na druge organizme koji žive u vodi. Na to upućuju stotine jezera i rijeka koje su ostale bez riba, ali će isto tako još tisuće njih biti u sličnoj situaciji, ako se nešto ne poduzme. Stoga se ovaj problem mora riješiti hitno, bez odgode. Za suzbijanje kiselosti ima nekoliko mogućnosti:

— *Proširiti znanje o kiselim kišama* kako bismo mogli spriječiti njihovo nastajanje odnosno kako bismo što lakše djelovali u njihovu suzbijanju.

— *Odrediti osjetljivost voda na zakiseljavanje.* Mjerodavni bi znanstvenici morali provesti kategorizaciju voda osjetljivih na kisele kiše. Hoće li kisele kiše

biti neposredna prijetnja ribama, ovisi prije svega o geološkim značajkama prostora. Jezera i rijeke smještene na zemlji bogatoj kamenim vapnencem i drugim neutralizatorima kiselina neće značiti opasnost za žive organizme. U predjelima koji nemaju takvu prirodnu obranu, zakiseljavanje je u porastu.

— *Zaustaviti tamo gdje je počelo* — sagorijevanje ugljena i ulja ne mora uvijek rezultirati stvaranjem kiselih kiša. U kratkom se vremenu postavljanjem sistema kontrolnih sustava može na svakom izvoru smanjiti otpuštanje kiseline u atmosferu. Taj je sistem skup, ali ne i preskup.

— *Monitoring* — trebalo bi organizirati sustavno mjerjenje i praćenje i kemijskog sastava oborina i voda, te broj i različitost organizama koji žive u vodi, kao i njihovu osjetljivost na kiseli medij.

— *Neutralizacija* <D197 slično kao kad bikarbonatima iz sode neutraliziramo želučanu kiselinu. Velike količine neutralizatora (gašenog vapna i dr.) mogu neutralizirati kiseline koje su ušle u rijeke i u jezera. Vapnjenjem se npr. pokušalo djelovati u Švedskoj, ali je uspjeh bio djelomičan. Isto su pokušali znanstvenici u Kanadi i u SAD. No spoznalo se da taj postupak ima mnogo nedostataka. Jedan je visoka cijena, a osim toga, vapnjenje ne može vratiti u prijašnje stanje već mrtva jezera. Ta mjera može samo biti preventiva od nadolazećeg zakiseljavanja, pa tako daje dovoljno vremena za zaštitu ribljih vrsta od kiselih kiša.

— *Istražiti međusobni utjecaj onečišćivača*. Mora se istražiti međusobno djelovanje kiseline i drugih onečišćivača (kadmij, cink i živa) koji se prenose zrakom. Sinergističkim djelovanjem mogu nastati mnogo opasniji spojevi no što su kiseline same po sebi.

— *Provoditi kontrolu emisije i dušikova oksida* — Praćenjem otpuštanja tih onečišćivača iz fosilnih goriva smanjilo bi se zakiseljavanje osjetljivih vodenih ekosustava.

## **Summary**

### **ACID RAIN —A PROBLEM OF THE PRESENT**

Acid rains is one of the most relevant problems of the human environment, the result being pollution of the atmosphere caused by ever growing industrial development. It is caused by the freeing of sulphuric oxides and oxygen, which along with certain chemical reactions transfer into sulphate and nitrate, and through wet or dry sediments reach the ground. This has an effect on lakes, rivers, the entire animal and plant kingdom, including all the good creations of mankind.

Over a longer time period acid destroy organisms which live in the water of some freshwater ecosystems, depending on local geological characteristics (presence of natural neutralizers of acid in the ground) which makes an area more or less sensitive to acidity. Investigators have determined that the

activity of  $H^+$  on organisms which live in the water depend differently on species and concentrations of acidity. For many species the problems begin already with  $pH > 6$ , and only a few resistant species survive at  $pH > 4.7$ . Acidity changes chemical and biochemical tissue composition, decreases the osmoregulation, influences the nivo of hormones in the blood, has an effect on fish smoltification, and interrupts its reproduction.

Acidifying sensitive water ecosystems in the Northern hemisphere corresponds with the increase of acid precipitation. To prevent this problem from spreading even more it is necessary to solve it as soon as possible, either by controlling the release of pollutants into the atmosphere, or improving of the already occurring consequences.

*Key words:* acid rain, fresh water

## LITERATURA

- Appelberg, M. (1985): Changes in haemolymph ion concentration of *Astacus astacus* L. and *Pacifastacus leniusculus* (DANA) after exposure to low pH and aluminium. *Hydrologia* 121, 19–25.
- Brown, J. A., Edwards, D., Whitehead, C. (1989): Cortisol and thyroid hormone responses to acid stress in the brown trout, *Salmo trutta* L. *J. Fish Biol.* 35, 73–84.
- Buergel, P. M., Soltero, R. A., (1983): The distribution and accumulation of aluminium in rainbow trout following whole-lake alum treatment. *J. Freshw. Ecol.* 2, 37–44.
- Burns, J. C., Coy, J. S., Tervet, D. J., Harriman, R., Morrison, B. R. S., Quine, C. P., (1984): The Loch Dee Project: a study of the ecological effects of acid precipitation and forest management on an upland catchment in south-west Scotland. Preliminary investigations. *Fish. Mgmt* 15 (4), 145–167.
- Dahl, K. (1927): The effect of acid water on trout fry. *Salmon and Trout Magazine* 46, 35–43.
- Dalziel, T. R. K., Morris, R., Brown, D. J. A., (1986): The effects of low pH, low calcium concentration and elevated aluminium concentrations on sodium fluxes in brown trout, *Salmo trutta* L., *Water, Air, Soil Pollut.*, 30, 569–578.
- Dalziel, T. R. K., Morris, R., Brown, D. J. A., (1987): Sodium uptake inhibition in brown trout, *Salmo trutta*, exposed to elevated aluminium concentrations at low pH. *Annls. Soc. R. Zool. Belg.* 117, Suppl. 1, 421–434.
- Danneveng, A. (1959): Influence of precipitation on river acidity and fish population, *Jeger og Fisker* 3, 116–118.
- Department of Fisheries and Oceans, Canada (1982): Acid rain. Publications and Information Branch. Catalogue Number. Fs 23–27 1982E.
- Department of Fisheries and Oceans, Canada (1987): Acid rain — time is running out. Publications and Information Branch. Catalogue Number. Fs 23–27 1987E.

- Dickson, W., (1979): Examples of metotoxicity related to acidification and liming. Aquannalen 1, 2–7.
- EMEP/CHEM, (1977): Cooperative programme for monitoring and evaluation of the long range transmission of air pollutants in Europe, Manual for sampling and chemical analysis, Lillestrom, Norway.
- Fivelstad, S., Leivestad, H., (1984): Aluminium toxicity to Atlantic salmon (*Salmo salar* L.) and brown trout (*Salmo trutta* L.): Mortality and physiological response. Rep. Inst. Freshw. Res. Drottningholm 61, 69–77.
- Geen, G. H., Neilson, J. D., Bradford, M. (1985): Effects of pH on the early development and growth and otolith microstructure of chinook salmon, *Oncorhynchus tshawytscha*. Can. J. Zool. 63, 22–27.
- Gunn, J. M., Keller, W. (1981): Emergence and survival of lake trout (*Salvelinus namaycush*) and brook trout (*S. fontinalis*) from artificial substrates in an acid lake. Ontario fisheries technical report series 1, 1–9.
- Haines, T. (1981): Acid precipitation and its consequences for aquatic ecosystems. Trans. Am. Fish. Soc. 110, 669–707.
- Heines, T., Pauwels, S. J., Jagoe, C. H., Norton, S. A., (1987): Effects of acidityrelated water and sediment chemistry variables on trace metal burdens in brook trout (*Salvelinus fontinalis*). Annls. Soc. R. Zool. Belg. 117, Suppl. 1, 45–55.
- Hall, R. J., Driscoll, C. T., Likens, G. E., Pratt, J. M. (1985): Physical, chemical and biological consequences of episodic aluminium additions to a stream. Limnol. Oceanogr. 30, 212–220.
- Hall, R. J., Likens, G. E. (1981): Chemical flux in an acid-stressed stream. Nature 292, 329–331.
- Harvey, H. H., McArdle, J. M. (1986): Physiological responses of rainbow trout *Salmo gairdneri* exposed to Plastic Lake inlet and outlet stream water. Water, Air, Soil Pollut. 30, 687–694.
- Harriman, R., Morrison, B. R. S. (1982): Ecology of streams draining forested and nonforested catchments in an area of central Scotland subject to acid precipitation. Hydrobiologia 88, 251–263.
- Harriman, R., Wells, (1975): Causes and effects of surface water acidification in Scotland. J. Wat. Pollut. Control Fed. 84, 215–224.
- Harriman, R., Morrison, B. R. S. (1980): Ecology of acid streams draining forested and non-forested catchments in Scotland, in Proc. Internat. Symp. Ecological impact of acid precipitation. Sandefjord, Norway.
- Havas, M., (1985): Aluminium bioaccumulation and toxicity to *Daphnia magna* in soft water at low pH. Can. J. Fisch. Aquat. sci. 42, 1741–1748.
- Havas, M., Likens, G. E. (1985): Changes in Na influx and outflux in *Daphnia magna* (Straus) as a function of elevated Al concentrations in soft water at low pH. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 82, 7345–7349.
- Henriksen, A., Skogheim, O. K., Rosseland, B. O. (1984): Episodic changes in pH and aluminium-speciation kill fish in a Norwegian salmon river. Vatten 40, 255–260.
- Herrmann, J. (1987): Aluminium impact on freshwater invertebrates at low pH: A review. In: Landner, L. (ed), Speciation of metals in water, sediment and soil systems. Lecture Notes in Earth Sciences 11, 157–175.

- Holman, C. (1993): Critical Loads, The Limits of Tolerance. Acid News, Goteberg, Sweden.
- Hornstrom, E., Ekstrom, C., Duraini, M. O. (1984): Effects of pH and different levels of aluminium on lake plankton in the Swedish west coast area. Rep. Inst. Freshw. Res. Drottningholm, 61, 115–127.
- Hunter, J. B., Ross, S. L., Tannahill, J. (1980): Aluminium pollution and fish toxicity. Water Pollut. Contr. 79, 413–420.
- Hutchinson, N. J., Holtze, K. E., Munro, J. R., Pawson, T. W. (1989): Modifying effects of life stage, ionic strength and post-exposure mortality on lethality of  $\text{H}^+$  and Al to lake trout and brook trout. Aquatic Toxicology 15, 1–26.
- Jagoe, C., Haines, T., Buckler, D. (1987): Abnormal gill development in Atlantic salmon (*Salmo salar*) fry exposed to aluminium of low pH. Annls. Soc. R. Zool. Belg. 117, Suppl. 1, 375–386.
- Johnson, D. W. (1973): Endocrine control of hydromineral balance in teleosts. Am. Zool. 13, 799–818.
- Karlsson-Noorgren, L., Dickson, W., Ljungberg, O., Runn, P. (1986a): Acid water and aluminium exposure: gill lesions and aluminium accumulation in farmed brown trout, *Salmo salar* L. J. Fish. Dis. 9, 1–9.
- Karlsson-Noorgren, L., Bjorklund, I., Ljungberg, O., Runn, P. (1986b): Acid water and aluminium exposure: experimentally induced gill lesions in brown trout, *Salmo trutta*. J. Fish. Disease 9, 11–25.
- Kjartansson, H. (1984): Na-K-ATPase and residual Mg-ATPase activity of gill, pseudobranch and kidney tissues from salmonids before and after exposure to aqueous aluminium at low pH. Cand. Scient. Thesis, University of Bergen, Norway.
- Lamb, D. S., Bailey, G. G., (1981): Acute and chronic effects of alum to midge larva (Diptera: Chironomidae). Bull. Envir. Contam. Toxicol. 27, 59–67.
- Leivestad, H., Hendrey, G., Muniz, I. P., Snekvik, E. (1976): Effect of acid precipitation on freshwater organisms. Braekke, F. H. (ed), Impact of acid precipitation on forest and freshwater ecosystems in Norway, SNSF-project, 87–111.
- Leivestad, H., Jensen, E., Kjartansson, H., Xingfu, L. (1987): Aqueous speciation of aluminium and toxic effects on Atlantic salmon. Annls. Soc. R. Zool. Belg., 117, Suppl. 1, 387–398.
- Likens, G. E., Wright, R. F., Galloway, J. N., Butler, T. J. (1979): Acid Rain. Scientific American, 241 (4), 39–47.
- Linnenbach, M., Marthaler, R., Gebhardt, H. (1987): Effects of acid water on gill and epidermis in brown trout (*Salmo trutta*) and in tadpoles of the common frog (*Rana temporaria* L.). Annls. Soc. R. Zool. Belg. 1, Suppl. 1, 365–374.
- Malte, H. (1986): Effects of aluminium in hard, acid water on metabolic rate, blood gas tensions and ionic status in rainbow trout. J. Fish. Biol. 29, 187–198.
- Muniz, I. P., Leivestad, H. (1980): Toxic effects of aluminium on the brown trout (*Salmo trutta* L.). Ecological impact of acid precipitation, SNSF-project, 320–321.

- Muramoto, S. (1981): Influence of complexants (NTA, EDTA) on the toxicity of aluminium chloride and sulfate to fish at high concentrations. Bull. Envir. Contam. Toxicol. 27, 221–225.
- Neville, C. M. (1985): Physiological response of juvenile rainbow trout, *Salmo gairdneri*, to acid and aluminium — prediction of field responses from laboratory data. Can. J. Fish. Aquat. Sci. 42, 2004–2019.
- Okland, J., Okland, K. A. (1986): The effects of acid deposition on benthic animals in lakes and streams. Experientia 42, 471–486.
- Ormerod, S., Weatherley, N., French, P., Blake, S., Jones, W. (1987): The physiological response of brown trout, *Salmo trutta*, to induced episodes of low pH and elevated aluminium in a Welsh hill stream. Annls. Soc. R. Zool. Belg., 117, Suppl. 1, 435–447.
- Otto C., Svensson B. S. (1983): Properties of acid brown water streams in south Sweden. Arch. Hidrobiol. 99, 15–36.
- Pagenkopf, G. K. (1983): Gill surface interaction model for trace-metal toxicity to fishes, role of complexation, pH and water hardness. Envir. Sci. Technol. 17, 342–347.
- Poots, W. T. W., Flemming, W. R. (1970): The effect of prolactin and divalent ions on the permeability to water of *Fundulus kanasae*. J. Expl. Biol. 53, 317–327.
- Reite, O. B., Staurnes, M. (1987): Acidified water: Effects on physiological mechanisms in the gills of salmonids. Surface Water Acidification Program, Medterm Review Conference, Bergen 22–26 June 1987, 298–304.
- Rosseland, B. O. (1980): Effects of acid water on metabolism and gill ventilation in brown trout, *Salmo trutta* L., and brook trout, *Salvelinus fontinalis* Mitchell. Ecological impacts of acid precipitation, SNSF-project, 348–349.
- Rosseland, B. O., Skogheim, O. K. (1982): Physiological stress and mortality of Atlantic salmon, *Salmo salar* L., in acid water with high levels of aluminium. Intern. Council for Exploration of the sea. C. M. 1982 M: 29, 1–15.
- Rosseland, B. O., Skogheim, O. K. (1984): A comparativ study on salmonid fish species in acid aluminium-rich water. II. Physiological stress and mortality of one and two year old fish. Rep. Inst. Freshw. Res. Drottningholm 61, 186–194.
- Rosseland, B. O., Skogheim, O. K. (1987): Differences in sensitivity to acid soft water among strains of brown trout (*Salmo trutta* L.). Annls Soc. R. Zool. Belg. 117, Suppl. 1, 258–265.
- Rosseland, B. O., Skogheim, O. K., Abrahamsen, H., Matzow, D. (1986): Limestones slurry reduces physiological stress and increases survival of Atlantic salmon (*Salmo salar*) in an acidic Norwegian river. Can. J. Fish. Aquat. Sci. 43, 1888–1893.
- Saunders, R. L., Henderson, E. B., Harmon, P. R. (1983): Effects of low environmental pH on smolting of Atlantic salmon (*Salmo salar*). Can. J. Fish. Aquat. Sci. 40, 1203–1211.
- Schindler, E. W., Mills, K. H., Maley, D. F., Findlay, D. L., Shearer, J. A., Davies I. J., Turner, M. A., Linsey G. A., Cruikshank, D. R. (1985): Long

- term ecosystems stress. The effects of years of experimental acidification on a small lake. Sience 228, 1395—1401.
- Schofield, D. L. (1977): Acid snow-melt effects on water quality and fish survival in the Adirondack Mountains of New York State. Res. Proj. Tech. com. rep. Project A-072-NY. Cornell University, Ithca, New York. 1-27.
- Schofield, C. L., Trojnar, R. J. (1980): Aluminium toxicity to brook trout (*Salvelinus fontinalis*) in acidified waters. Polluted Rain, Plenum Press, New York, 341—366.
- Segner, H., Linnenbach, M., Marthaler, R. (1987): Towards a use of epidermal mucous cell in the field assessment of acid stress in fish. J. Appl. Ichthyol. 3, 187—190.
- Skogheim, O. K., Rosseland, B. O., Sevaldrud, I. H. (1984): Deaths of spawners of Atlantic salmon in River Ogna, SW Norway, caused by acidified aluminium-rich water. Rep. Inst. Freshw. Res. Drottningholm 61, 195—202.
- Skogheim, O. K., Rosseland, B. O. (1986): Mortality of smolts of Atlantic salmon, *Salmo salar* L., at low levels of aluminium in acidic soft water. Bull. Envir. Contam. Toxicol. 37, 258—265.
- State Pollution Control Authority (SFT) (1987): Monitoring of Long Range Transported Air Pollutants and Acid precipitation, Annual Report 1986, Rapp. 296/87, Oslo.
- Staurnes, M., Sigholt, T., Reite, O. B. (1984): Reduced carbonic anhydrase and Na-K-ATPase activity in gills of salmonids exposed to aluminium containing acid water. Experientia 40, 226—227.
- Šojat, V. (1986—1991): Praćenje kemizma oborine na području Plitvičkih jezera. Izvještaji Republičkog hidrometeorološkog zavoda Hrvatske (RHMZ), Zagreb.
- Šojat, V. (1988): Analiza kiselosti oborina na Plitvičkim jezerima u 1987. godini. Publikacija RHMZ Hrvatske, Izvanredne meteorološke i hidrološke prilike u Hrvatskoj u 1987. godini, Zagreb.
- Šojat, V. (1991): Kisele kiše i atmosfersko taloženje na Plitvičkim jezerima u 1990. godini. Publikacija RHMZ, Izvanredne meteorološke i hidrološke prilike u Hrvatskoj u 1990. godini, Zagreb.
- Šojat, V. (1991): Onečišćenje zraka i oborine. Hidrometeorološko-ekološki bilten, broj 1 i 12. RHMZ Hrvatske, Zagreb.
- Šoljić, Z., Eškinja, I., Šjat, V., Vrhovac, A. (1989): Usporedba kemijskog sastava oborine na meteorološkim stanicama Grič u Zagrebu i Zavižan na Velebitu, Ekologija, vol. 24, No. 2, Beograd.
- Turnpenny, A. W. H., Sadler, K., Aston, R. J., Milner, A. G. P., Lynam, S. (1987): The fish populations of some streams in Wales and northern England in relation to acidity and associated factors. J. Fish. Biol. 31, 415—434.
- Wendelaar Bonga, S. E., Balm P. H. M. (1987): Endocrine responses to acid stress in fish. Mem. Soc. Exp. Biol.
- Wendelaar Bonga, S. E., Flik, G., Balm, P. H. M. (1987): Physiological adaptation to acid stress in fish. Annls. Soc. R. Zool. Belg. 117. Suppl. 1, 243—254.

- Witters, H. E. (1986): Acute acid exposure of rainbow trout, *Salmo gairdneri Richardson*; effects of aluminium and calcium on ion balance and haematology. *Aquat. Toxicol.* 8, 197–210.
- Witters, H., Vangenechten, J., Van Puymbroeck, S., Vanderborght, O. L. J., (1987): Ionoregulatory and haemotological responses of rainbow trout, *Salmo gairdneri* to chronic acid and aluminium stress. *Annls. Soc. R. Zool. Belg.*, 117, Sppl. 1, 411–420.
- Wood, B. M., McDonald, D. (1987): The phyusiology of acid /aluminium stress in trout. *Annls. Soc. R. Zool. Belg.* 117, suppl. 1, 399–410.
- World Meteorological Organization (WMO), (1974): Operations manual for sampling and analysis techniques for chemical constituents in air and precipitation, Geneva, Switzerland.
- World Meteorological Organization (WMO), (1978): International operations handbook for measurement of background atmospheric pollution, Geneva, Switzerland.

Primljeno 3. 2. 1995.