

SEZONSKI UTJECAJ NA ODNOS
MASENIH KONCENTRACIJA
SUMPOR-DIOKSIDA I SULFATA U ZRAKU

M. GENTILIZZA, V. VADIĆ, M. FUGAŠ, J. HRŠAK i J. KUKULJ

Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb

(Primitljeno 1. VII 1980)

Studiran je odnos masenih koncentracija (ρ) sumpor-dioksida i sulfata u prirodnim uvjetima, tj. u dvije gradske sredine s različitim razinama atmosferskog onečišćenja tijekom zimskog i ljetnog razdoblja. Na svakom mjernom mjestu tijekom sezone sakupljeno je i analizirano pedesetak uzoraka sumpor-dioksida, dima i lebdećih čestica. U uzorcima lebdećih čestica određivana je ukupna masena koncentracija lebdećih čestica, sulfata, kalcija, olova, željeza, mangana i bakra.

Studirana je korelacija po sezonama između masenih koncentracija sulfata i sumpor-dioksida, lebdećih čestica, dima, te pojedinih komponenata lebdećih čestica. Dobivena je dobra korelacija između masenih koncentracija sulfata i lebdećih čestica. Razine masenih koncentracija sumpor-dioksida, dima, sulfata i lebdećih čestica značajno su više tijekom zimskog razdoblja u obim sredinama. Na obim je mjestima dobiven gotovo jednak prosječni maseni udjel (w) sulfata (oko 10) u lebdećim česticama i tijekom zimskog i ljetnog razdoblja.

Izračunate jednadžbe regresije za odnos između sulfatnog S i ukupnog S (sulfati i sumpor-dioksid) za ljetno i zimsko razdoblje međusobno se razlikuju. Izgleda da se taj sezonski utjecaj na odnos masenih koncentracija sumpor-dioksida i sulfata može dovesti u vezu s različitim porijeklom i različitim razinama masenih koncentracija lebdećih čestica u zraku.

Iako je istraživanje mehanizma konverzije sumpor-dioksida u sulfate već niz godina tema mnogih istraživačkih projekata na svjetskom planu, iako su se nedavno održali znanstveni skupovi posvećeni isključivo sumporu (1, 2), još uvijek ostaju mnoga otvorena pitanja.

Budući da većina podataka u literaturi u vezi s konverzijom sumpor-dioksida u sulfate potječe iz kontroliranih laboratorijskih eksperimenata, u našim ranijim radovima (3, 4) željelo se utvrditi što se događa

u prirodnoj atmosferi. Pri tome smo se koristili komparativnim pristupom, tj. uspoređivala su se područja sličnih karakteristika, koja se razlikuju u jednom elementu, npr. u sadržaju mangana, olova, odnosno cementne prašine u zraku.

Cilj ovog rada bio je da se studira odnos masenih koncentracija sumpor-dioksida i sulfata u dvije gradske sredine istih geografskih i klimatskih karakteristika, ali različitih gustoća naseljenosti tijekom ljetnog i zimskog razdoblja.

UZORAK I METODA

Tijekom zimskog i ljetnog razdoblja sakupljani su i analizirani uzorci sumpor-dioksida, dima i lebdećih čestica u zraku na mjernoj stanici u gusto naseljenom području Zagreba i na mjernoj stanici u rijetko naseljenom području. Na svakoj mjernoj stanici sakupljeno je oko 55 uzoraka sumpor-dioksida, dima i lebdećih čestica tijekom zimskog razdoblja (prosinac-ožujak) i oko 40 uzoraka u ljetnom razdoblju (svibanj-kolovoz). Uzorci su sakupljani samo tijekom radnih dana, jer nije bilo moguće organizirati posluživanje aparata u dane tjednog odmora.

Uzorci sumpor-dioksida i dima sakupljani su tijekom 24 sata iz oko 2 m³ zraka pomoću volumetrijskog aparata (5). Uzorci sumpor-dioksida sakupljani su u 50 ml 1 vol. % -tne otopine vodik-peroksida i analizirani prema standardnoj britanskoj metodi (5).

Uzorci dima sakupljani su na filtrir-papiru Whatman No 1. Intenzitet refleksije uzoraka dima mjeren je pomoću EEL reflektometra, a masena koncentracija dima očitana je iz internacionalne baždarne krivulje (6).

Uzorci lebdećih čestica sakupljani su tijekom 24 sata na membranskim filtrima pomoću pumpe za prosisavanje velikih volumena zraka (oko 200 m³ zraka u 24 sata). Masena koncentracija lebdećih čestica određivana je gravimetrijski.

Masena koncentracija u vodi topljivih sulfata i kalcija u lebdećim česticama određivana je u alikvotnim dijelovima nakon ekstrakcije dijela uzorka u Soxhletovu aparatu. Alikvotni dio u kojem je određivana masena koncentracija sulfata podvrgnut je najprije separaciji kationa pomoću ionske izmjene (7), a zatim titraciji s barijevim perkloratom u prisutnosti thorin indikatora pomoću EEL titratora (6, 8).

Alikvotni dio za analizu kalcija najprije je isparen do suha, ostatak je otopljen u 1% -tnoj otopini EDTA i masena koncentracija kalcija izmjerena je na atomskom apsorpcijskom spektrofotometru.

Metali su ekstrahirani iz uzoraka lebdećih čestica pomoću redestilirane dušične kiseline. Daljnji je postupak analogan gore navedenom za određivanje kalcija.

REZULTATI

Aritmetičke sredine i raspon masenih koncentracija za sumpor-dioksid, komponente lebdećih čestica i dim tijekom zimskog i ljetnog razdoblja prikazane su za gusto naseljeno gradsko područje na tablici 1, a za rijetko naseljeno gradsko područje na tablici 2. Iz tih je tablica vidljivo da su razine masenih koncentracija sumpor-dioksida, dima i lebdećih čestica značajno više u zimskom negoli u ljetnom razdoblju i u gusto i u rijetko naseljenom gradskom području. Tako je primjerice prosječna masena koncentracija sumpor-dioksida u gusto naseljenom području oko 10 puta viša, a u rijetko naseljenom području oko 4 puta viša u zimskom negoli u ljetnom razdoblju. Prosječne masene

Tablica 1.

Aritmetičke sredine (\bar{x}) i raspon masenih koncentracija za SO₂, komponente lebdećih čestica i dim u gusto naseljenom gradskom području tijekom zimskog i ljetnog razdoblja

Komponente	Masena koncentracija/ $\mu\text{g m}^{-3}$			
	Zimsko razdoblje		Ljetno razdoblje	
	\bar{x}	Raspon	\bar{x}	Raspon
SO ₂	227	100 533	22,8	0 66,0
SO ₄ ⁻	18,5	5,8 41,6	9,9	5,3 16,3
Mn	0,1	0,03 0,3	0,04	0 0,1
Pb	1,3	0,4 6,3	0,5	0,2 1,1
Fe	3,2	0,8 14,8	2,1	0,5 3,5
Cu	0,1	0,02 0,2	0,04	0,01 0,1
Ca	2,5	0 16,6	2,1	0,7 4,9
Lebdeće čestice	222	56,0 893	109	30,5 212
w(SO ₄ ⁻) u lebdećim česticama	9,0	2,5 17,9	9,7	3,6 20,4
w vezanog SO ₂ u ukupnom SO ₂	5,5	2,3 10,0	29,7	8,5 100
Dim	145	37,0 396	29,2	9,0 46,0

w = maseni udjel

koncentracije sulfata i lebdećih čestica su na oba mjesta oko dva puta veće tijekom zime. Nešto su više tijekom zime i masene koncentracije metala.

Usporede li se razine masenih koncentracija onečišćenja zraka s ovih dvaju mjernih mjesta različite gustoće naseljenosti, onda se vidi da se srednje vrijednosti masenih koncentracija i raspon masenih koncentracija onečišćenja zraka u ljetnom razdoblju vrlo malo razlikuju, dok su u zimskom razdoblju izmjerene značajno više masene koncentracije sumpor-dioksida, lebdećih čestica i dima u gusto naseljenom gradskom području. Zanimljivo je da su vrijednosti masenih koncentracija sulfata gotovo jednake, a i masene koncentracije metala su približno sličnih vrijednosti (tablice 1, 2). Iako su masene koncentracije

Tablica 2.

Aritmetičke sredine (\bar{x}) i raspon masenih koncentracija za SO₂, komponente lebdećih čestica i dim u rijetko naseljenom gradskom području tijekom zimskog i ljetnog razdoblja

Komponente	Masena koncentracija/ $\mu\text{g m}^{-3}$			
	Zimsko razdoblje		Ljetno razdoblje	
	\bar{x}	Raspon	\bar{x}	Raspon
SO ₂	102	23,6 310	26,5	6,9 66,0
SO ₄ ²⁻	17,9	4,0 44,5	10,0	1,0 18,8
Mn	0,1	0,01 0,3	0,04	0,01 0,1
Pb	1,2	0,2 3,3	0,7	0,2 1,7
Fe	2,0	0,3 6,7	1,3	0,8 2,5
Cu	0,1	0,01 0,3	0,1	0,05 0,10
Ca	3,3	0,5 10,6	—	—
Lebdeće čestice	162	30,9 335	90,9	17,1 180
w(SO ₄ ²⁻) u lebdećim česticama	11,9	3,2 51,0	11,4	3,8 20,3
w vezanog SO ₂ u ukupnom SO ₂	12,3	3,7 36,1	22,4	2,5 49,9
Dim	109	21,0 404	36,4	16,0 89,0

w — maseni udjel

sulfata u zraku više tijekom zimskog razdoblja, one čine manji maseni udjel ukupnog sumpora. Odnos masenih koncentracija sulfata i lebdećih čestica dosta je stabilan, pa je i u ljetnom i u zimskom razdoblju na oba mjesta gotovo isti prosječni maseni udjel sulfata u lebdećim česticama. Njegova je vrijednost u gusto naseljenom gradskom području u zimskom razdoblju 9,0, u ljetnom 9,7, a u rijetko naseljenom području u zimskom 11,9, a u ljetnom 11,4. Ako se zanemari jedan ekstremni podatak od 51 w (SO_4^{2-}) u lebdećim česticama u rijetko naseljenom području tijekom zimskog razdoblja (tablica 2), onda je iz dobivenih rezultata (tablica 1, 2. i slike 1, 2) vidljivo da je za w (SO_4^{2-}) u lebdećim česticama gornja granična vrijednost 20.

Od svih koreliranih komponenata (tablice 3, 4) utvrđena je najbolja korelacija između sulfata i lebdećih čestica tijekom zimskog razdoblja za oba područja. Na oba mjesta za obje sezone moguća je korelacija sulfata i mangana.

Korelacija između sulfata i dima za obje sezone utvrđena je u gusto naseljenom području, dok to nije slučaj za rijetko naseljeno područje. Također je utvrđena moguća korelacija sulfata sa sumpor-dioksidom tijekom zimskog razdoblja za oba područja, dok u ljetnom razdoblju postoji korelacija, iako slabija samo u gusto naseljenom području.

Na tablici 5. prikazane su jednadžbe regresije za odnose između sulfatnog S i ukupnog S (sulfati i sumpor-dioksid) tijekom ljetnog i zimskog razdoblja za karakteristična područja (gusto i rijetko naseljeno gradsko područje).

Tablica 3.

Korelacija sulfata sa SO_2 , komponentama lebdećih čestica i dimom u gusto naseljenom gradskom području tijekom zimskog i ljetnog razdoblja

Korelirane komponente	Linearni korelacijski koeficijent			
	Zimsko razdoblje	P	Ljetno razdoblje	P
SO_4^{2-} i SO_2	0,55	< 0,01	0,39	< 0,05
SO_4^{2-} i Mn	0,49	< 0,01	0,62	< 0,01
SO_4^{2-} i Pb	0,42	< 0,01	0,23	> 0,05
SO_4^{2-} i Fe	0,21	> 0,05	0,48	< 0,01
SO_4^{2-} i Cu	0,46	< 0,01	0,31	> 0,05
SO_4^{2-} i Ca	0,13	> 0,05	0,47	< 0,01
SO_4^{2-} i lebdeće čestice	0,52	< 0,01	0,27	> 0,05
SO_4^{2-} i dim	0,56	< 0,01	0,54	< 0,01

P — razina značajnosti

Tablica 4.

Korelacija sulfata sa SO₂, komponentama lebdećih čestica i dimom u rijetko naseljenom gradskom području tijekom zimskog i ljetnog razdoblja

Korelirane komponente	Linearni korelacijski koeficijent			
	Zimsko razdoblje	P	Ljetno razdoblje	P
SO ₄ ²⁻ i SO ₂	0,42	< 0,01	— 0,06	> 0,05
SO ₄ ²⁻ i Mn	0,42	< 0,01	0,51	< 0,01
SO ₄ ²⁻ i Pb	0,41	< 0,01	0,34	< 0,05
SO ₄ ²⁻ i Fe	0,23	> 0,05	0,42	< 0,01
SO ₄ ²⁻ i Cu	0,44	< 0,01	0,03	> 0,05
SO ₄ ²⁻ i Ca	0,51	< 0,01	—	—
SO ₄ ²⁻ i lebdeće čestice	0,67	< 0,01	0,63	< 0,01
SO ₄ ²⁻ i dim	0,32	< 0,05	0,26	> 0,05

P — razina značajnosti

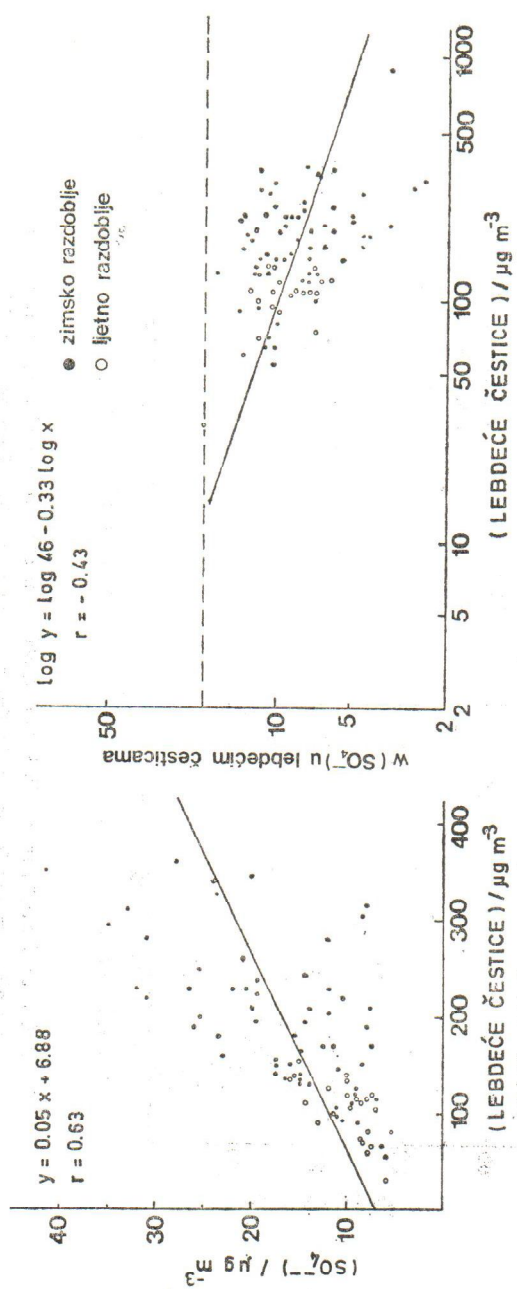
Tablica 5.

Odnos između ρ (SO₄) i ρ (ukupnog S)/μg m⁻³

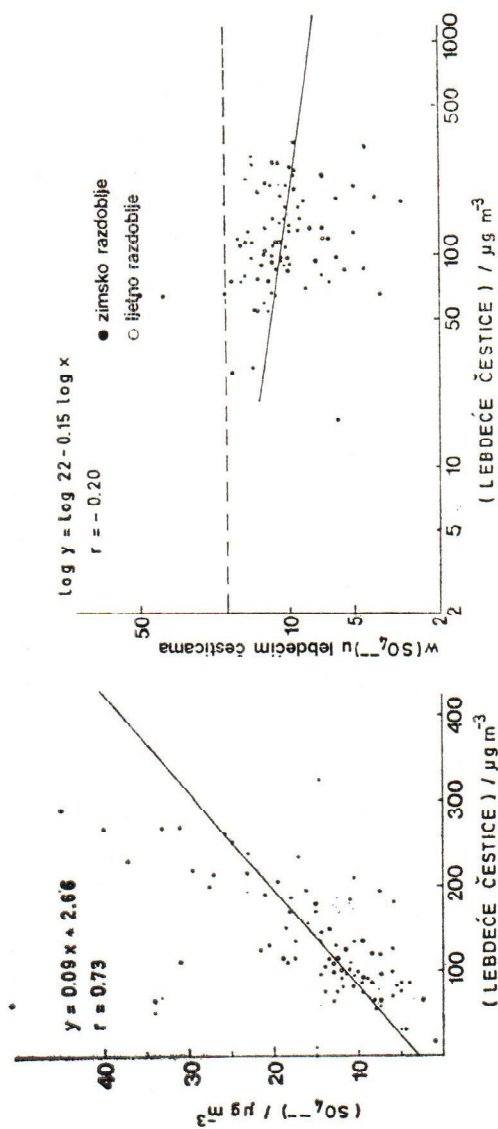
Mjesto	Odnos između ρ (SO ₄ ²⁻)(y ₁) i ukupnog S (x)		Odnos između w(SO ₄ ²⁻)(y ₂) i ukupnog S (x)
	r	y ₁ = bx + a	log y ₂ = log a — b log x
Rijetko naseljeno gradsko područje (ljetno)	0,11	y ₁ = 0,02x + 5,94	log y ₂ = log 350 — 0,84 log x
Rijetko naseljeno gradsko područje (zima)	0,55	y ₁ = 0,05 x 6,26	log y ₂ = log 64 — 0,39 log x
Gusto naseljeno gradsko područje (ljetno)	0,32	y ₁ = 0,04 x 5,61	log y ₂ = log 385 — 0,84 log x
Gusto naseljeno gradsko područje (zima)	0,69	y ₁ = 0,04 x 3,38	log y ₂ = log 14 — 0,18 log x

ρ — masena koncentracija
w — maseni udjel

Na slikama 1. i 2. prikazani su odnosi između masenih koncentracija (ρ) sulfata i lebdećih čestica za svako karakteristično područje za oba mjerna razdoblja (ljetno + zima). Odnos w(SO₄²⁻) i ρ (lebdećih čestica) prikazan je u obliku tzv. »power curve«, jer smo analogno za odnos



Sl. 1. Odnos između masenih koncentracija sulfata i lebdećih čestica u gusto naseljenoj gradskoj području tijekom zimskog i ljetnog razdoblja.



Sl. 2. Odnos između masenih koncentracija sulfata i lebdećih čestica u rijetko naseljenoj gradskoj području tijekom zimskog i ljetnog razdoblja

$w(\text{SO}_4^{2-})$ i ρ (ukupnog S) ranije (3) tim načinom dobili karakteristične jednadžbe pravca za pojedina karakteristična područja.

Nismo raspolagali podacima o sunčanom vremenu, međutim imali smo podatke o kišnim danima. Većina točaka u zimskom razdoblju i tijekom kišnih dana (odnosno dana s oborinama) nalazi se iznad pravca. U ljetnom razdoblju većina je točaka bez obzira na vrijeme ispod pravca.

DISKUSIJA I ZAKLJUČAK

Naša prva istraživanja u vezi s odnosom masenih koncentracija sumpor-dioksida i sulfata u različitim sredinama pokazala su različite razine masenih koncentracija sulfata u području onečišćenja prašinom s povišenim sadržajem mangana negoli u gradskom području (9). U nastavku istraživanja studirajući odnose između apsolutne i relativne koncentracije sulfatnog S i ukupnog S (sumpor-dioksid + sulfati) u različitim sredinama, došli smo do zaključka da za te odnose postoje karakteristične jednadžbe pravca u gradskim i industrijskim sredinama (3).

Studirajući odnose između sulfata i sumpor-dioksida *Altshuller* (10) je utvrdio da dolazi do stagnacije u konverziji sumpor-dioksida kada masena koncentracija sumpor-dioksida prelazi $80 \mu\text{g m}^{-3}$. Naši rezultati ne pokazuju takovu tendenciju. Međutim, treba naglasiti da je *Altshuller* uzeo u obzir prosječne 5-godišnje vrijednosti za sulfate i za sumpor-dioksid, a da su se u ovom radu posebno razmatrali ovi odnosi tijekom zimskog, odnosno ljetnog razdoblja. Razlog što ne dolazi do stagnacije konverzije sumpor-dioksida kod gore navedene masene koncentracije mogao bi biti različit sastav aerosola u zimskom razdoblju, kada se takve masene koncentracije kod nas pojavljuju. Za ljetno razdoblje, i za gusto i za rijetko naseljeno gradsko područje (tablica 5) dobivene su karakteristične jednadžbe pravca za odnos sulfatnog S i ukupnog S ($\text{SO}_2 + \text{SO}_4^{2-}$) kao i u ranijim istraživanjima u gradskim sredinama (3). Treba napomenuti da su se ta ranija ispitivanja u gradskim sredinama stjecajem okolnosti provodila u ljetnom razdoblju.

U zimskom razdoblju za spomenute su odnose (tablica 5) dobivene jednadžbe pravca, koje se razlikuju od prethodnih po vrijednostima koeficijenata a i b. Po ovim vrijednostima one su sličnije jednadžbama dobivenim za industrijska područja (3).

Naša ranija istraživanja u industrijskim sredinama upućuju na mogućnost intenzivnije konverzije sumpor-dioksida u sulfate u prisutnosti povišene koncentracije određenih katalitičkih tvari (primjerice mangana). Moglo bi se dakle pretpostaviti da su lebdeće čestice u naseljima u vrijeme loženja takvog sastava da isto pospješuju konverziju sumpor-dioksida. U literaturi pojedini autori ističu mogući utjecaj čađe na konverziju sumpor-dioksida u sulfate u prirodnim uvjetima (2). Također je utvrđen utjecaj čađe pri oksidaciji sumpor-dioksida na model

sistemima (11). Karakteristično je da čađa ima malene čestice, pa prema tome i ekstremno veliku aktivnu površinu, a može se pretpostaviti da je zbog sagorijevanja goriva ima više u zimskom negoli u ljetnom razdoblju.

Moguća korelacija između sulfat-iona i dima nađena u ovom radu može se tumačiti i zajedničkim porijeklom ovih čestica. Može se pretpostaviti da je i stabilnost masenog udjela sulfata u lebdećim česticama uzrokovana sastavom prašine iz dimnih plinova. Iz toga bi slijedilo da je možda najveći dio sulfat-iona nađenog u lebdećim česticama već formiran u dimnim plinovima, a ne tek naknadno konverzijom u zraku.

Relativni odnos masenih koncentracija sulfat-iona i dima nije međutim stabilan, već pokazuje izrazite sezonske razlike, što upućuje na veći relativni udio sulfata drugog porijekla ljeti, dakle čestica koje su uključene u sastav lebdećih čestica, ali se ne registriraju kao dim.

Ostaje dakle otvoreno pitanje što je limitirajući faktor za maseni udjel sulfat-iona u lebdećim česticama, pa bi daljnja istraživanja trebalo usmjeriti traženju zadovoljavajućeg odgovora na to pitanje.

Literatura

1. Proceedings of the International Symposium »Sulfur in the Atmosphere«, Dubrovnik 1977, *Atm. Environ.*, 12 (1978) No 1—3.
2. Wolff, G. T.: *J. Air Poll. Control Assoc.*, 29 (1979) 26.
3. Fugaš, M., Gentilizza, M.: *Atm. Environ.*, 12 (1978) 335.
4. Fugaš, M., Gentilizza, M.: Proceedings of the Fourth International Clean Air Congress, Tokyo 1977, Japanese Union of Air Pollution Prevention Associations (JUPPA), p. 625.
5. The Measurement of Atmospheric Pollution, Department of Scientific and Industrial Research, H. M. Stationary Office, London 1957.
6. Methods of Measuring Air Pollution, OECD, Paris, 1964.
7. Dubois, L., Baker, C. J., Teichman, T., Zdrojewski, A., Monkman, J. L.: *Mikrochimica Acta* (Wien), (1969) 269.
8. Fritz, J. S., Yamamura, S. S.: *Anal. Chem.*, 27 (1955) 461.
9. Gentilizza, M., Vadić, V., Fugaš, M.: *Zaštita atmosfere*, 13 (1978) 3.
10. Altshuller, A. P.: *Environ. Sci. Technol.*, 7 (1973) 709.
11. Novakov, T., Chang, S. G., Harker, A. B.: *Science*, 186 (1974) 259.

Summary

SEASON'S INFLUENCE ON THE RELATIONSHIP BETWEEN MASS CONCENTRATIONS OF SULPHUR DIOXIDE AND SULPHATE IN THE AIR

The relationship between sulphur dioxide and sulphate was studied in natural conditions, in two urban areas with different levels of air pollution during the winter and summer periods. About fifty samples of sulphur dioxide, smoke and suspended particulates were collected and analysed on each measuring site during the season. In the sample of suspended particu-

lates the total mass concentration of suspended particulates, sulphate, calcium, lead, iron, manganese and copper was determined.

The correlation between sulphate and sulphur dioxide, suspended particulates, smoke and some suspended particulate's components was studied by seasons. A good correlation was found between the concentration of sulphate and suspended particulates. The concentration levels of sulphur dioxide, smoke, sulphate and suspended particulates were significantly higher during the winter period in both areas. On both locations the average mass fraction of sulphate (about 10%) in suspended particulates was nearly the same during the winter and summer periods.

The calculated equation regressions for the relationship between sulphate S and total S (sulphate and sulphur dioxide) for the summer and winter period are reciprocally different. It seems that the season's influence on the relationship between sulphur dioxide and sulphate might be due to a different origin and different levels of suspended particulates in the air.

*Institute for Medical Research and
Occupational Health, Zagreb*

*Received for publication
July 1, 1980*