DEPOZICIJA (SUVA) ZAGAĐUJUĆIH MATERIJA U PODRUČJU SEMBERIJE

Bosiljka Stojanović[1], Jovan Đuković[2], Miladin Drobnjak[3]

[1]*RiTE Ugljevik,R.Srpska e-mail : bosiljkate@yahoo.com*

[2]*Tehnološki fakultet Zvornik,Univerzitet Istocno Sarajevo, R.Srpska e-mail: gor.djukovic@ikom.rs*
[3]*Pateting, Beograd, Srbija*

REZIME

Zagađujuće materije emitovane u atmosferi se ponovo deponuju na zemljinu površinu kao suva ili mokra depozicija. Suve depozicije se procjenjuju modeliranjem.U ovom radu je procjenjena suva depozcija gasova SO_2, NO_x i jona NH_4^+, NO_3^-, SO_4^{-2}, Na^+, Mg^{+2} i Ca^{+2} u januaru i julu 2013. u Bijeljini i izračunat potencijal zakiseljavanja preko suve depozicije kiselih gasova i jona ($PAI_{(suva)}$).

Ključne riječi : suva depozicija, zagađujeće materije, imisije,zakiseljavanje

DEPOSITION (DRY) OF POLLUTANTS IN THE AREA SEMBERIJA

SUMMARY

Pollutants emitted into the atmosphere is again deposited on the ground as wet or dry deposition.Dry depositions are astimated by modeling.
In this paper is estimated dry depositions of gases NO_x and ions NH_4^+, NO_3^-, SO_4^{-2}, Na^+, Mg^{+2} i Ca^{+2} in January and i July 2013th Iin Bijeljina, and then is calculated potential of acidification by dry deposition of acid gases and ions ($PAI_{(dry)}$).

Key words : dry deposition, pollutants, imission, acidification

UVOD

Već nekoliko decenija je jasna spoznaja da je čovječanstvo, pored izvanrednih uspjeha u mnogim oblastima nauke i tehnologije, suočeno sa ugroženošću životne sredine. Posebno zabrinjavaju antropogene emisije polutanata u atmosferu u kojoj se odvijaju složene hemijske reakcije i dinamički procesi. Materije emitovane u atmosferu vremenom podliježu pojedinim transformacionim procesima, uz nastanak novih jedinjenja koja se zajedno sa originalno emitivanim materijama deponuju na zemljinu površinu. Ta depozicij se odvija bez učešća molekula vode (suva depozicija) ili sa učešćem molekula vode (mokra depozicija). To dovodi, pored fenomena čišćenja atmosphere, do pojedinih problema u životnoj sredini kao što je zakiseljavanje zemljišta, vodenih sistema, oštećenja bioloških materijala i ugrožavanja zdravlja ljudi.

SUVA DEPOZICIJA

Suva depozicija se odnosi na gasove i čestice, nezavisna je od atmosferskih padavina, a regulisana je koncentracijom zagađujuće materije u vazduhu i transportom kroz granični sloj, hemijskom i fizičkom prirodom depozicionih vrsta i efikasnošću površine koja prihvata ili apsorbuje deponovani materijal [1].

Ona predstavlja dio ukupne razmjene materija između atmosfere i površine Zemlje tim prije jer se deponovani gasovi ponekad reverzibilno apsorbuju tako da se, u određenim uslovima, mogu ponovo reemitovati u atmosferu.

Direktno mjerenje suve depozicije je složeno i vrlo se rijetko u svijetu izvodi te se procjenjuje matematičkim modeliranjem. Iako je modeliranje suve depozicije već dugo dio hemijskih transportnih modela još uvijek ima dosta nepoznanica u ovom polju i razlike u modelovanim depozicijama su 2-3 puta u zavisnosti od korištenog modela[2].

Mada je razvijeno više modela, „multi layer“ modeli uključuju inerakciju između hemijskih procesa u atmosferi, meteoroloških uslova i bioloških pojava (kao fotosinteza). Složenost ovih interakcija je šematski pokazana na slici 1 [3].

Slika 1. Moguće interakcije pri suvoj depoziciji
Figure1. The possible interactions by the dry deposition

Uobičajen i najprihvatljivi metod procjene suve depozicije je tzv “zaključak metod”, kombinacija mjerenja i modeliranja koji uključuje indirektnu procjenu suve depozicije na osnovu rutinski mjerene ambijentalne koncentracije zagađujućih materija i meteoroloških parametara. Suva depozicija (fluks) se procjenjuje kao umnožak ambijentalne koncentracije i brzine depozicije za svaku zagađujuću materiju posebno:

$$F=VdxC \quad (1)$$

gdje je Vd (m/s) brzina depozicije, a C (μg/m³) koncentracija zagađujućih materija u vazduhu.

Brzina depozicije je funkcija otpora i definiše se kao inverzija zbira aerodinamičkog otpora (Ra), kvazi-laminarnog otpora(Rb) i otpora površine (Rc):

$$Vd=(Ra+Rb+Rc)^{-1} \quad (2)$$

Ra je zajednički za sve polutante i predstavlja otpor atmosfere između najnižeg PGS-a (planetarni granični sloj) na kome se modeluje koncentracija u modelu i hrapavosti površine na koju se polutant deponuje. Rb je otpor difuzije supstance kroz kvazi laminarni sloj, a Rc predstavlja otpor pri taloženju polutanta na

krošnjama vegetacije uključujući otpor stoma, mezofilnih i kutikularnih procesa,otpor prema vrsti zemljišta ,vodi ili urbanoj sredini [4,5].

Prema izračunatoj suvoj depoziciji pojedinih polutana na određenoj površini određuje se procjena potencijala zakiseljavanja suvom depozicijom ($PAI_{(suva)}$) te površine. PAI predstavlja zbir ekvivalentnih masa suvih depozicija svih zakiseljavajućih zagađujućih materija umanjenih za zbir ekvivalentnih masa suvih depozicija svih zagađujućih materija koje neutrališu kiselosti u atmosferi. Potencijal zakiseljavanja (PAI) za suvu depoziciju se računa po jednačini [6] :

$$PAI_{suva} = \frac{[SO_2]}{64} + \frac{[NO_2]}{46} + \frac{[HNO_2]}{47} + \frac{[HNO_3]}{63} + 2\frac{[SO_4^{-2}]}{96} + \frac{[NO_3^-]}{62} + \frac{[NH_4^+]}{18} - \left\{\frac{[K^+]}{39} + \frac{[Na^+]}{23} + 2\frac{[C_a^{+2}]}{40} + 2\frac{[M_g^{+2}]}{24}\right\} \quad (3)$$

METODOLOGIJA I METODE ISTRAŽIVANJA

U užem gradskom jezgru Bijeljine na kontinualnoj imisijskoj stanici praćene su jednosatne vrijednosti meteoroloških parametara (temperatura, sunčevo zračenje, relativna vlažnost, smjer i brzina vjetra) i jednosatne koncentracije SO_2 i NO_x. Imisijska stanica je opremljena Horiba opremom,a parametri su praćeni sljedećim mjernim metodama: SO_2 UV apsorpcijom, NO, NO_2 i NOx hemiluminiscencionom apsorpcijom (CLD), PM10 beta apsorpcijom, smjer i brzina vjetra ultra zvučnom metodom, vlažnost vazduha Hygro klipom, temperatura Pt- senzorom, atmosferski pritisak elektronskim barometrom i globalno zračenje po principu mjerenja razlike u temperaturi između bijelog i crnog sektora indikatora. Mjerne metode imisije su po standardima ISO 7006:1985 za azotne okside i ISO 10498 za SO2. Koncentracije jednosatnih imisija su izražene u µg/m³ [7]. Koncentracije jona NH_4^+, NO_3^-, SO_4^{-2}, Na^+, Mg^{+2} i Ca^{+2} su određene ekstrakciom mrlje na filter traci PM10 , jonskohromatografskom analizom ekstrata, a zatim je prema prečniku mrlje, protoka vazduha i dužini ekspozicije preračunata koncentracija jona i izražena u µg/m³. Kako su ekstrakcije urađene nekoliko puta s pravom se govori o procjeni koncentracija jona.

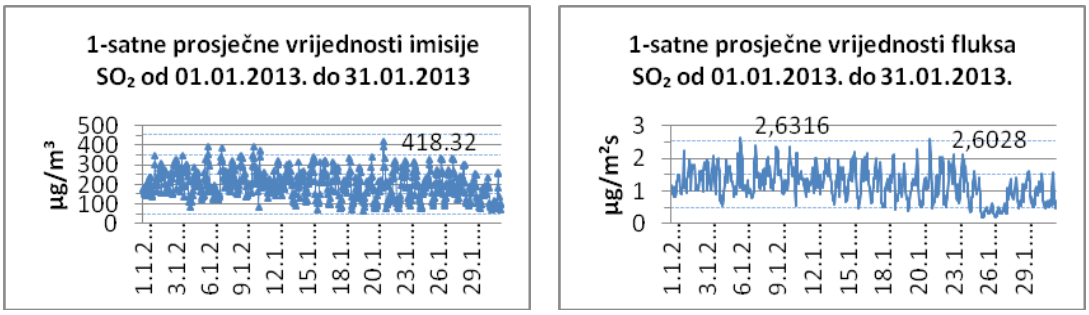
Meteorološki podaci sa imisijske stanice su korišteni za izračunavanje aerodinamičkog otpora, a elementi za određivanje Rc su pripremljeni: prema Lokalnom akcionom planu Bijeljine[8] procjenjena je struktura površine u opštini Bijeljina (tip zemljišta, pokrivenost šumama, vegetacijom, urbano područje), prema topografskim kartama 1:25000 određena je veličina vodenog ogledala, a indeks lisne površine za vegetaciju u području opštine Bijeljine je 5 literarno [9]. Period istraživanja je januar 2013. i juli 2013.

Koristeći modele AENV (Alberta Environnment) i EDACS (Europen Deposition maps of Acidifying Componenets on a Small scale) [6,10,11] su izračunate, u MATLAB R2009b, brzine suve depozicije gasova SO_2 i NOx i jona NH_4^+, NO_3^-, SO_4^{-2}, Na^+, Mg^{+2} i Ca^{+2}. Na osnovu rezultata brzina depozicija, mjernih imisijskih koncentracija SO_2 i NOx i procjenjenih koncentracija metalnih jona izračunat je jednosatni fluks za svaki parametar po jednačini 1. Saglasno jednačini 3. je izračunat PAI_{suva} za površinu koju pokriva opština Bijeljina.

REZULTATI ISTRAŽIVANJA

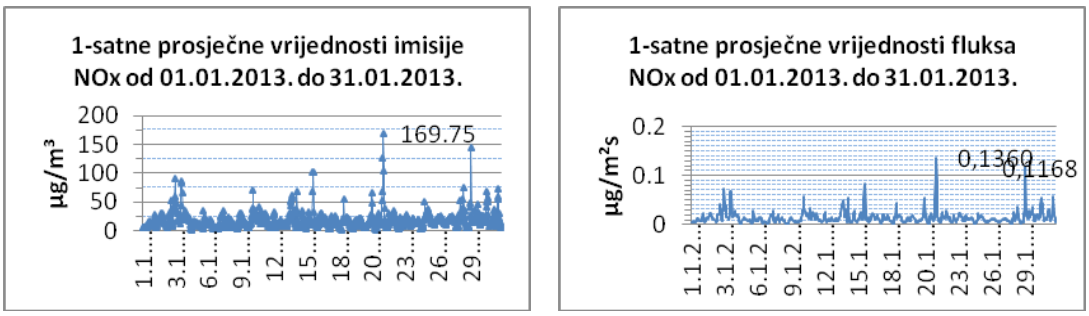
Imisione koncentracije polutanata, prvenstveno SO_2, u Bijeljini najviše potiču od emisija iz velikih ložišta u regionu kao što su termoelektrane najbliža u Ugljeviku, zatim Tuzli, Obrenovcu i Kaknju, ali i od emisija iz malih ložišta na području Bijeljine u period grejne sezone. Na slikama 2,3,4 i 5 su dati grafički prikazi 1-satnih imisijskih vrijednosti i 1-satnih vrijednosti fluksa za SO_2 i NOx i jona

NH_4^+, NO_3^-, SO_4^{-2}, Na^+, Mg^{+2} i Ca^{+2} tokom mjeseca januara 2013., a na slikama 6,7,8 i 9 su dati grafički prikazi 1-satnih imisijskih vrijednosti i 1-satnih vrijednosti za iste parametre tokom jula 2013.



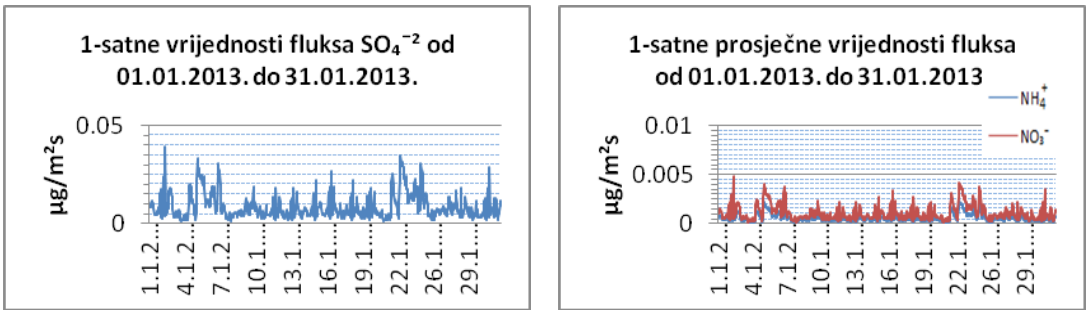
(a) *(b)*

Slika 2. Imisije i suve depozicije SO_2 tokom januara 2013.
Figure 2. Imissions and dry depositions SO_2 in January 2013.



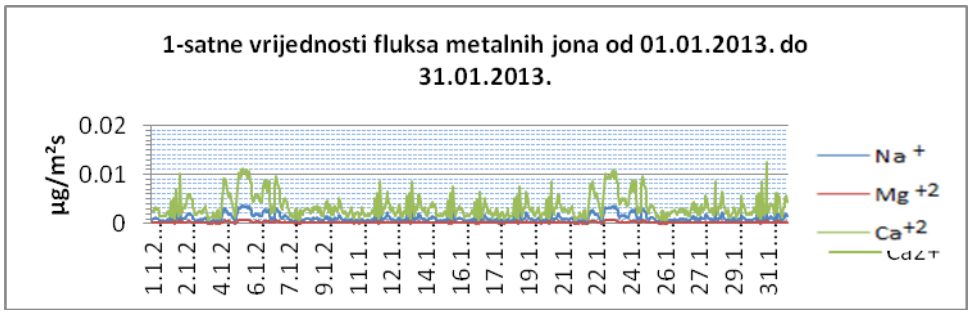
(a) *(b)*

Slika 3. Imisije i suve depozicije NOx tokom januara 2013.
Figure3. Imissions and dry depositions NOx in January 2013

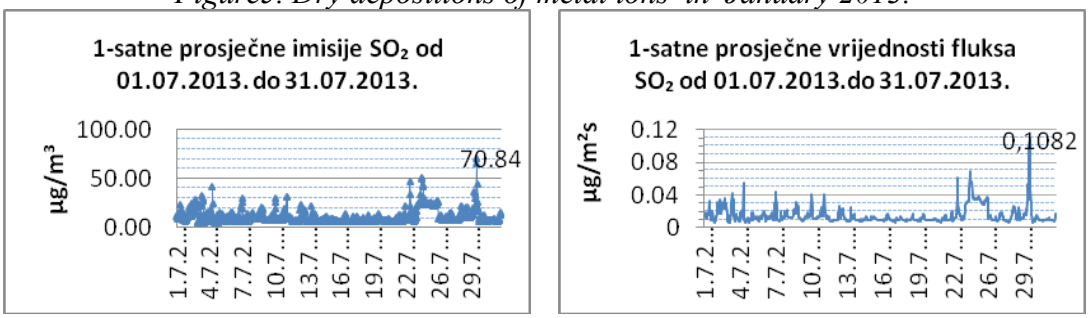


(a) *(b)*

Slika 4. Suve depozicije SO_4^{-2}, NH_4^+ i NO_3^- tokom januara 2013.
Figure4. Dry depositions SO_4^{-2}, NH_4^+ i NO_3^- in January 2013

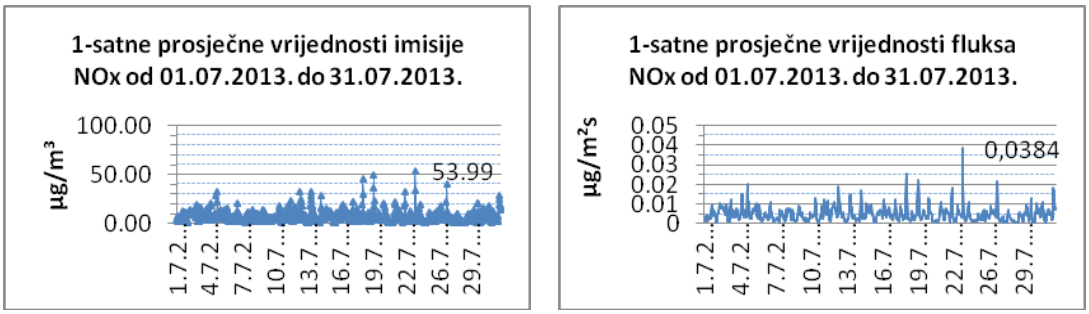


Slika 5. Suve depozicije metalnih jona tokom januara 2013.
Figure5. Dry depositions of metal ions in January 2013.



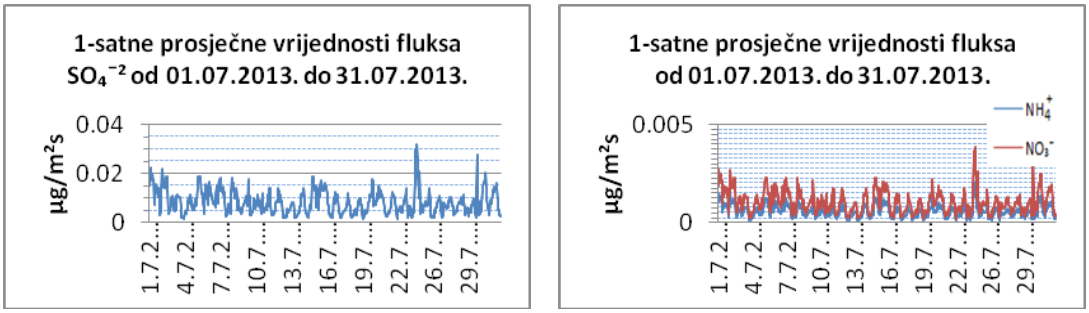
(a) *(b)*

Slika 6. Imisije i suve depozicije SO_2 tokom jula 2013.
Figure 6. Imissions and dry depositions SO_2 in July 2013.



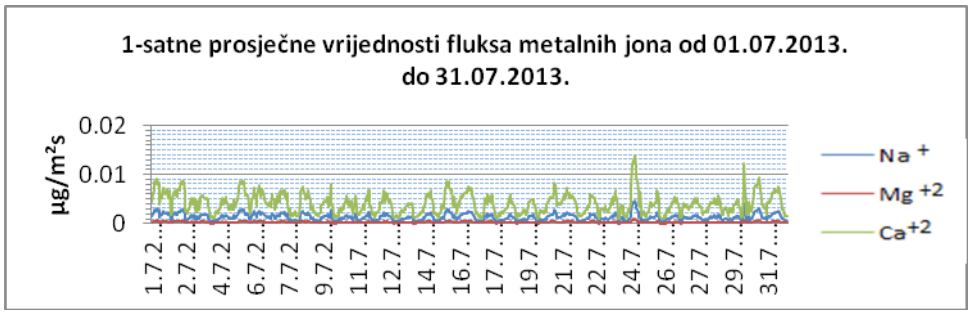
(a) *(b)*

Slika 7. Imisije i suve depozicije NOx tokom jula 2013.
Figure 7. Imissions and dry depositions NOx in July 2013.



(a) *(b)*

Slika 8. Suve depozicije SO_4^{-2}, NH_4^+ i NO_3^- tokom jula 2013.
Figure 8. Dry depositions SO_4^{-2}, NH_4^+ i NO_3^- in July 2013.



Slika 9. Suve depozicije metalnih jona tokom jula 2013.
Figure 9. Dry depositions of metal ions in July 2013.

DISKUSIJA DOBIJENIH REZULTATA

U januaru 2013. je samo 4,29% imisija SO_2 <90 µg/m^3 gdje pripada i minimalna imisija je 61,87 µg/m^3, dok 95,71% imisija je >90 µg/m^3 sa maksimumom od 418,32 µg/m^3. Većina jednosatnih suvih depozicija SO_2 je >1 µg/m²s sa maksimalnom vrijednošću od 2,6316 µg/m²s, a prosječna depozicija SO_2 u ovom mjesecu je 2,0355 µg/m²s.
U julu 2013. su samo dvije imisije SO_2 veće od 60 µg/m^3, a suva depozicija SO_2 prati tok imisije. Maksimalna jednosatna suva depozicija je 0,1081 µg/m²s, a prosječna tokom ovog mjeseca je 0,0150 µg/m²s. Poređenjem jednosatnih suvih depozicija se saznaje da je prosječna suva depozicija SO_2 u januaru 135,7 puta veća nego u julu. Visoke suve depozicije SO_2 u januaru su posljedica emisija SO_2 nastalih sagorijevanjem ugljevičkog uglja, sa sadržajem sumpora 4,5%, u domaćinstvima, brojnim individualnim kotlovnicama i gradskoj toplani čiji su dimnjaci niski zbog čega sve emitovane materije se zadržavaju najvećim dijelom na lokalitetu emisija.

Minimalna imisija NOx u januaru 2013. je 1,81 µg/m^3, a maksimalna 169,75 µg/m^3. Maksimalna jednosatna suva depozicija NOx u januaru 2013. je 0,1360 µg/m²s, a prosječna je 0,0145 µg/m²s.

U julu mjesecu su samo četiri imisije NOx veće od 40 µg/m^3. Najveća jednosatna suva depozicija NOx u julu je 0,0384 µg/m²s, a prosječna 0,0049 µg/m²s.

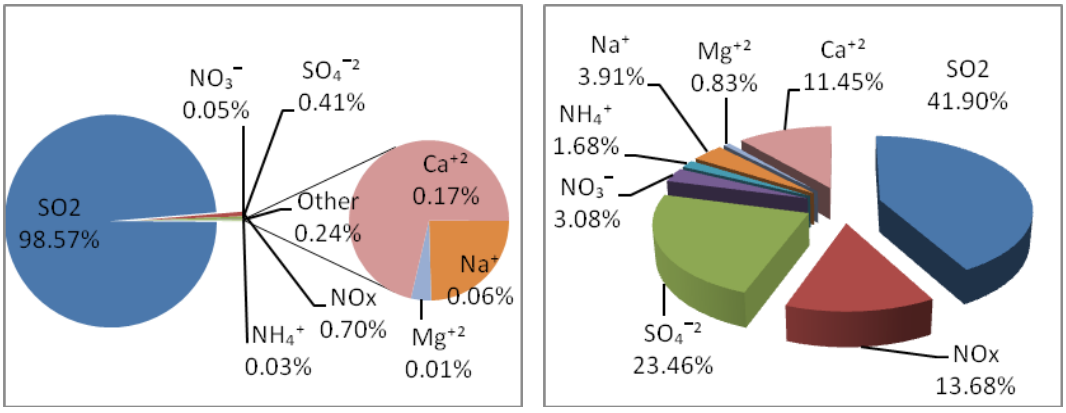
Poređenjem jednosatnih suvih depozicija NOx u posmatranom periodu se zapaža da je prosječna depozicija NOx u januaru veća za 66,21% od depozicije u julu. Povoljan proces sagorijevanja zahtjeva višak vazduha sa kojim u ložište se unosi azot koji se u procesu sagorijevanja goriva oksiduje do oksida,a upravo se ovim objašnjava povećana koncentracija NOx u januaru odnosno povećana depozicija NOx u ovom mjesecu.

Prosječne jednosatne suve depozicije jona u januaru su: SO_4^{-2} 0,0085 µg/m²s, NH_4^+ 0,0006 µg/m²s, NO_3^-0,0011 µg/m²s, Na^+ 0,0012 µg/m²s, Mg^{+2} 0,0002 µg/m²s i Ca^{+2} 0,0035 µg/m²s, a u julu su: SO_4^{-2} 0,0084µg/m²s, NH_4^+ 0,0006 µg/m²s, NO_3^- 0,0011 µg/m²s, Na^+ 0,0014 µg/m²s, Mg^{+2} 0,0003 µg/m²s i Ca^{+2} je 0,0041 µg/m²s. Depozicije jona u oba mjeseca su ujednačene.

Izračunate su suve depozicije svih polutanata tokom mjeseca po površini jednog hektaru, što je prikazano u tabeli 1., a na slici 10. su prikazani kvantitativni sastavi suvih depozicija u januaru i julu.

Tabela 1. Suve depozicije polutanata u posmatranom period
Table 1. Dry deposition of pollutants in the observed period

Mjesec	kg/ha mjesec							
	SO_2	NOx	SO_4^{-2}	NO_3^-	NH_4^+	Na^+	Mg^{+2}	Ca^{+2}
I	54,5183	0,3884	0,2277	0,0295	0,0161	0,0321	0,0054	0,0937
VII	0,4018	0,1312	0,2250	0,0295	0,0161	0,0375	0,0080	0,1098



(a) *(b)*

Slika 10. Procentni sastav suve depozicije u januaru (a) i julu (b)
Figure10.Percentage composition of dry deposition in January (a) and in July(b)

Na području Bijeljine su visoke suve depozicije SO_2 0,4018-54,5183 kg/ha mjesec, depozicije NOx su od 0,1312-0,3884kg/ha mjesec, depozicije SO_4^{-2} skoro jednake 0,2250-0,2277 kg/ha mjesec, a depozicije ostalih polutanata su manje.U januaru mjesecu u najvećem procentu 98,57% su depozicije SO_2, 0,70% pripada depoziciji NOx, a 0,73% se odnosi na preostalih šest polutanata. Ovakav kvantitativni sastav suvih depozicija je u saglasnosti sa gore navedenom kvalitetu goriva (visok sadržaj sumpora) i procesu sagorijevanja u malim ložištima. U julu mjesecu kvantitativni sastav suve depozicije je : 41,90% SO_2 i 23,46% SO_4^{-2} što se

objašnjava povoljnijim meteorološkim uslovima za oksidaciju SO_2 u SO_4^{-2}. Udio NOx je 13,68 %. Udio jona Ca^{+2} 11,45% i jona Na^{+}3,91% je povećan ,a objašnjava se povećanom prisusutvom prašine u ljetnjem periodu.

Analizom depozicija određen je odnos depozicije SO_2 prema depoziciji ukupnog sumpora i depozicije NOx prema depoziciji ukupnog azota, a rezultati prikazani u tabeli 2. U januaru mjesecu 99% depozicija sumpora potiču od depozicija SO_2, a u julu 64% , dok 90% depozicija azota u januaru potiču od NOx, a u julu 75%.

Tabela 2. Odnos depozicije SO_2/NOx prema ukupnoj depoziciji sumpora/azota
Table 2. The ratio of deposition SO2/NOx the total deposition of sulfur / nitrogen

Mjesec	kg/ha mjesec						
	SO_2	SO_4^{-2}	$SO_2/S_{u.}$	NOx	NO_3^-	NH_4^+	$NOx/N_{u.}$
I	54,5183	0,2277	0,99	0,3884	0,0295	0,0161	0,91
VII	0,4018	0,2250	0,64	0,1312	0,0295	0,0161	0,74

$$\frac{SO^2}{S} = \frac{SO^2}{SO^2 + SO^{4-2}} \quad i \quad \frac{NOx}{N} = \frac{NOx}{NOx + NO^{3-} + NH^{4+}}$$

Izračunati $PAI_{(suva)}$ je :

- u januaru 0,8597 kgH^+/ha mjesec
- u julu -0,0878 kgH^+/ha mjesec

Za procjenu oštećenja ekosistema depozicijama obično se depozicije porede sa kritičnim opterećenjem, koje se definiše kao količina zagađujuće materije koju može jedan ekosistem da toleriše bez da izaziva štete u njemu. Najčešće se kritično opterećenje određuje po regionima, a kako za naš region nisu poznate referentni podaci kritičnog opterećenja za poređenje je uzeta referentna vrijednost za Evropu 3kgS/ha/godini i 5kg N /ha/godini [12]. U januaru mjesecu je depozicija sumpora vrlo visoka i iznosi 27,3349 kgS/ha mjesec što govori da je ovo područje u ovom periodu izloženo enormnom štetnom uticaju što može imati dalekosežne nepovoljne posljedice.

ZAKLJU ČCI

Zagađujuće materije emitovane u atmosferu nakon složenih međusobnih interakcija, u odsustvu atmosferskih padavina, se talože na zemljinu površinu kao suva depozicija.

U svijetu se suva depozicija uglavnom procjenjuje modeliranjem.

Suve depozicije SO_2 za opšitnu Bijeljina, procjenjene primjenom poznatih modela, su 0,4018 kg/ha/ mjesecu u julu i visoke u januaru 54,5183kg/ha/ mjesecu.

Suve depozicije NOx za opštinu Bijeljina iznose u januaru 0,3884 kg/ha/ mjesecu i 0,1312 kg/ha/ mjesecu u julu.
Visoke depozicije su posljedica visokih emisija tačkastih izvora emisija prvenstveno termoelektrana u bliskom okruženju i regionu, a velike razlike u depozicijama oba gasa u zimskom i ljetnom periodu su posljedice sagorijevanja uglja sa visokim sadržajem sumpora (4,5%) u gradskoj toplani, brojnim malim kotlovnicama i ostalim individualnim malim ložištima.

U januaru mjesecu 99% depozicija sumpora potiču od depozicija SO_2, a u julu 64% , dok 91% depozicija azota u januaru potiču od NOx, a u julu 74%.

Procjenjeni potencijal zakiseljavanja ($PAI_{(suva)}$) je 0,8597 kgH+/ha/ mjesecu u januaru,dok u julu ima negativnu vrijednost -0,0878 kgH^+/ha mjesec .

Poređenje referentnih vrijednosti za kritična opterećenja koja važe u Evropi (3kgS/ha godina i 5kg N /ha godinu) govori da je područje opštine Bijeljina izloženo enormnom uticaju zagađujućih sumpornih materija u januaru što može imati dalekosežne nepovoljne posljedice.

LITERATURA

1. Khan, I.F., Abbasi A.S. : Cushioningthe impact of toxic release from runway industrial accidents with greenbelts, Journal of Loss Prevention in the Process Indistries 13, 2000.
2. Flechard C.R., Nemitz E., Smith R.I., Fowler D., Vermeulen A.T., Bleeker A., Erisman J.W., Simpson D., Zhang L., Tang Y.S. and Sutton, M.A., Dry deposition of reactive nitrogen to European ecosystems: a comparison of inferential models across the NitroEurope network, Atmos. Chem. Phys., **11**, (2011) 2703 2728
3. Smith, R.I., Fowler, D., Sutton, M.A., Flechard, C. and Coyle, M. : "Regional estimation of pollutant gas dry deposition in the UK: model description, sensitivity analyses and outputs" *Atmos. Environ.,* 34(22), 2000.,3757-3777.
4. Wang, Y., Jacob,D.J. and Logan, J.A., Global simulation of tropospheric O3-NOx-hydrocarbon chemistry 1. Model formulation, J. Geophys. Res., 103 (D9), 10713-10725, doi: (1998), 10.1029/98JD00158.
5. Wesely, M. Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical-models, Atmos. Environ., 23 (6), (1989), 1293-1304.
6. Alberta Environment Edmonton, Review and Assessment of Methods for Monitoring and Estimating Dry Deposition in Alberta, October ,2005., 3-19,47-53
7. Ilić :P.,Kontrola kvaliteta i istraživanje uticaja zagađenja vazduha u funkciji zaštite i unapređivanja životne sredine u Banja Luci,doktorska disetacija, Univerzitet u Novom Sadu 2010., 27-33
8. Lokalni akcioni Plan, Bijeljina,2008.
9. Smith,S.J., Pitcher, H.,and Wigley, T.M.L. : Global and regional anthropogenic sulfur dioxide emissions, *Global Planet. Change*, *29*,, 2001.
10. Alberta Environment Edmonton,AB, Refinement Study of Dry Deposition Inference, Methods Used in Alberta,June 2007., 5-16,86-98.
11. Pul,W.A.J, Potma, C.J.M. at al.: Report nr. 722401005, EDACS: European Deposition maps of Acifying Components on a Small scale , National Institute of Public Health and Environmental Protection Bilthoven, the Netherlands, 1995. 38-42

12. Cerón, R.M., Cerón, J.G., Carballo, C.G., Aguilar, C.A., Montalvo, C., Benítez, J.A., Villareal, Y.J., Gómez, M.M., Chemical Composition, Fluxes and Seasonal Variation of Acid Deposition in Carmen Island, Campeche, Mexico,*Journal of Environmental Protection*, 2013., pp.4, 50-56

primljeno 12.02.2014.