



# ZAŠTITA ZRAKA 2011

13. – 17. rujna 2011, Šibenik, Solaris

## KRUŽENJE SUMPORA IZMEĐU TERESTIČKOG AGROEKOSUSTAVA I ATMOSFERE

Ž. Zgorelec, G. Pehnc, F. Bašić, I. Kisić, M. Mesić, S. Žužul,  
A. Jurišić, I. Vuković, V. Vađić i M. Čačković

Agronomski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, HRVATSKA

Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb, HRVATSKA



# U sklopu Projekta



## TRAJNO MOTRENJE EKOSUSTAVA OKOLIŠA CPS MOLVE



# Interdisciplinarni tim istraživača

## TLO I BILJKA



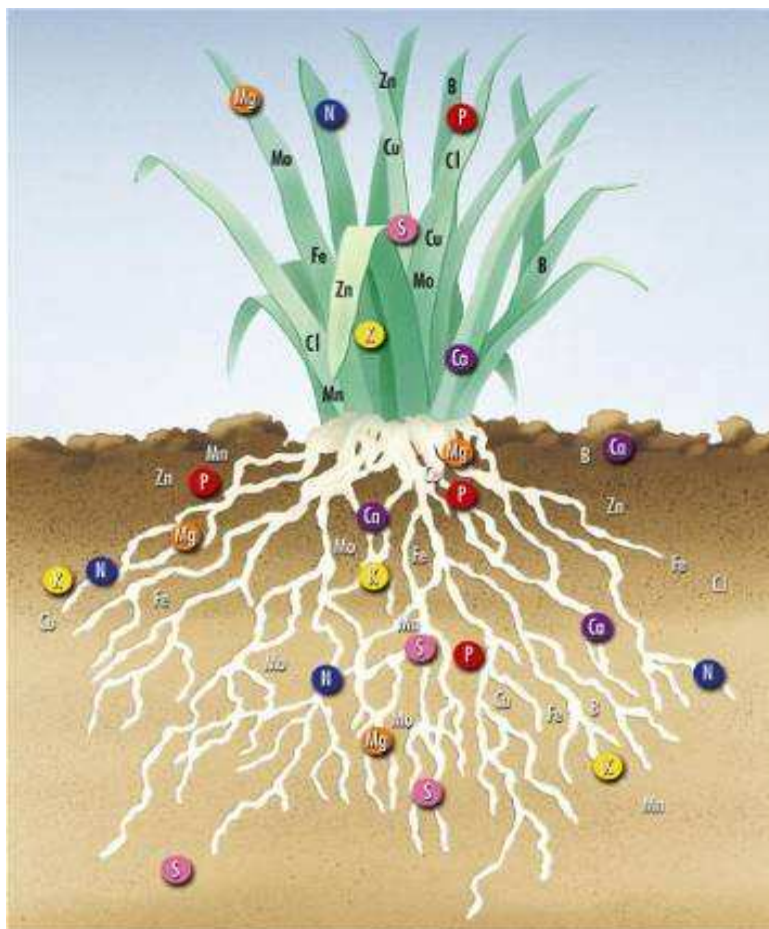
AF-SuZ, Zagreb

## ZRAK

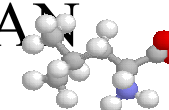


IMI, Zagreb

## Sumpor u agroekosustavu - makronutrient



-Biogeni element - NEOPHODAN



-Sastavni dio bjelančevina (proteina) tj. aminokiselina: metionina (21 % S), cisteina (26 % S) i cistina (27 % S)

-dio vitamina, enzima, ulja

-S deficit – biljke imaju manjak šećera, a višak nitrata u biljnom soku, kloroza listova, manji prinos, loša kvaliteta

## u visokim koncentracijama može biti TOKSIČAN

### za čovjeka

-sumporni spojevi djeluju štetno na sluznice organa dišnog sustava, srce i krvne žile

### za životinje

-suvišak  $H_2S$  – smanjuje motoriku pred-želuca, izaziva nervozu i respiratorna oboljenja ( $> 0,40\%$  ili  $4\ 000\ mg/kg$  u stočnoj hrani)

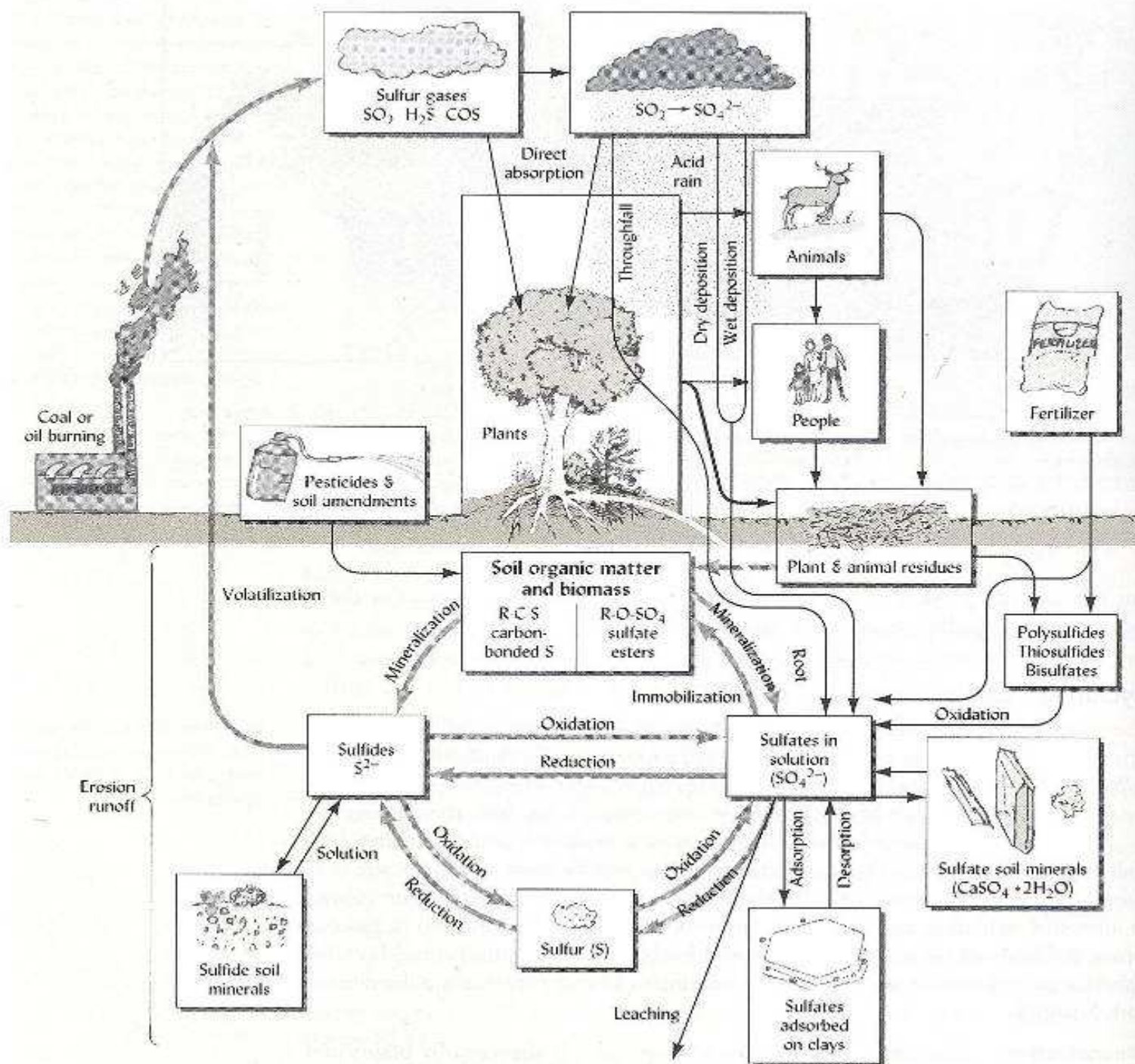
-suvišak  $SO_2$  – neplodnost stoke

### Za biljke

-čestice (onečišćenja) istaložene na lišću usporavaju fotosintezu i sprečavaju izmjenu plinova kroz puči, uništavaju površinski sloj, prodiru u biljku, djeluju na klorofil, pojavljuje se žutilo

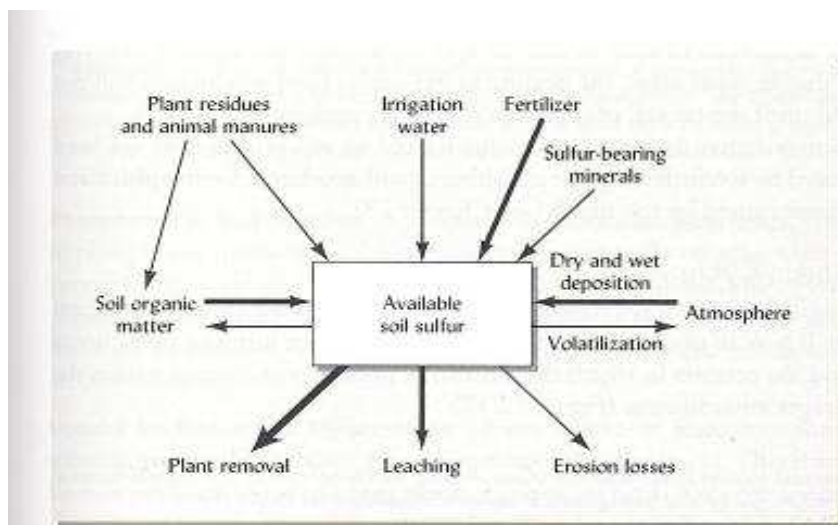


# kruženje sumpora



Izvor: Brady NC & Weil RR, 2010

# Sumpor u tlu – održavanje plodnosti tla



**Figure 12.16**

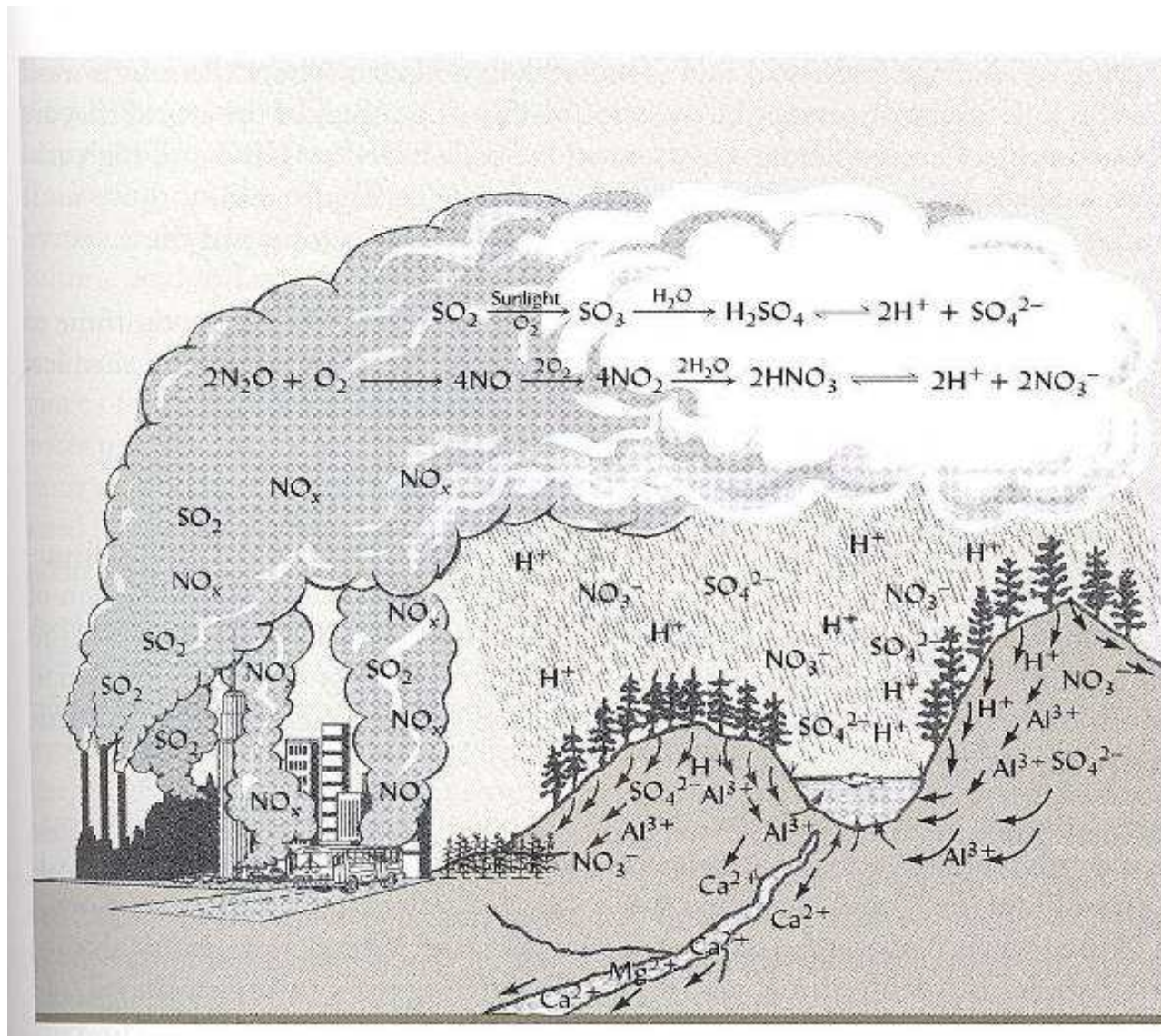
Major gains and losses of available soil sulfur. The thickness of the arrows indicates the relative amounts of sulfur involved in each process under average conditions. Considerable variation occurs in the field.

Izvor: Brady NC & Weil RR, 2010

Tri su glavna prirodna izvora sumpora koji može biti biljci pristupačan ( $\text{SO}_4^{2-}$ ):

- Organska tvar tla
  - mikroorganizmi
- Minerali tla
  - trošenje + glina-AK
- Plinovi sumpora u atmosferi
  - ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  i COS-karbonilsulfid)
  - korijenom ili folijarno – preko lista ( $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{SO}_2$ )
  - folijarno iz atmosfere biljka uzme ~ 25 % - 35 % u slučaju kada biljci pristupačnog sumpora ima dovoljno, a kada nema (deficit u tlu) i do 50 %

S-spojevi u atmosferi -> oksidacija->sulfati->depozicija  
-> kisele kiše



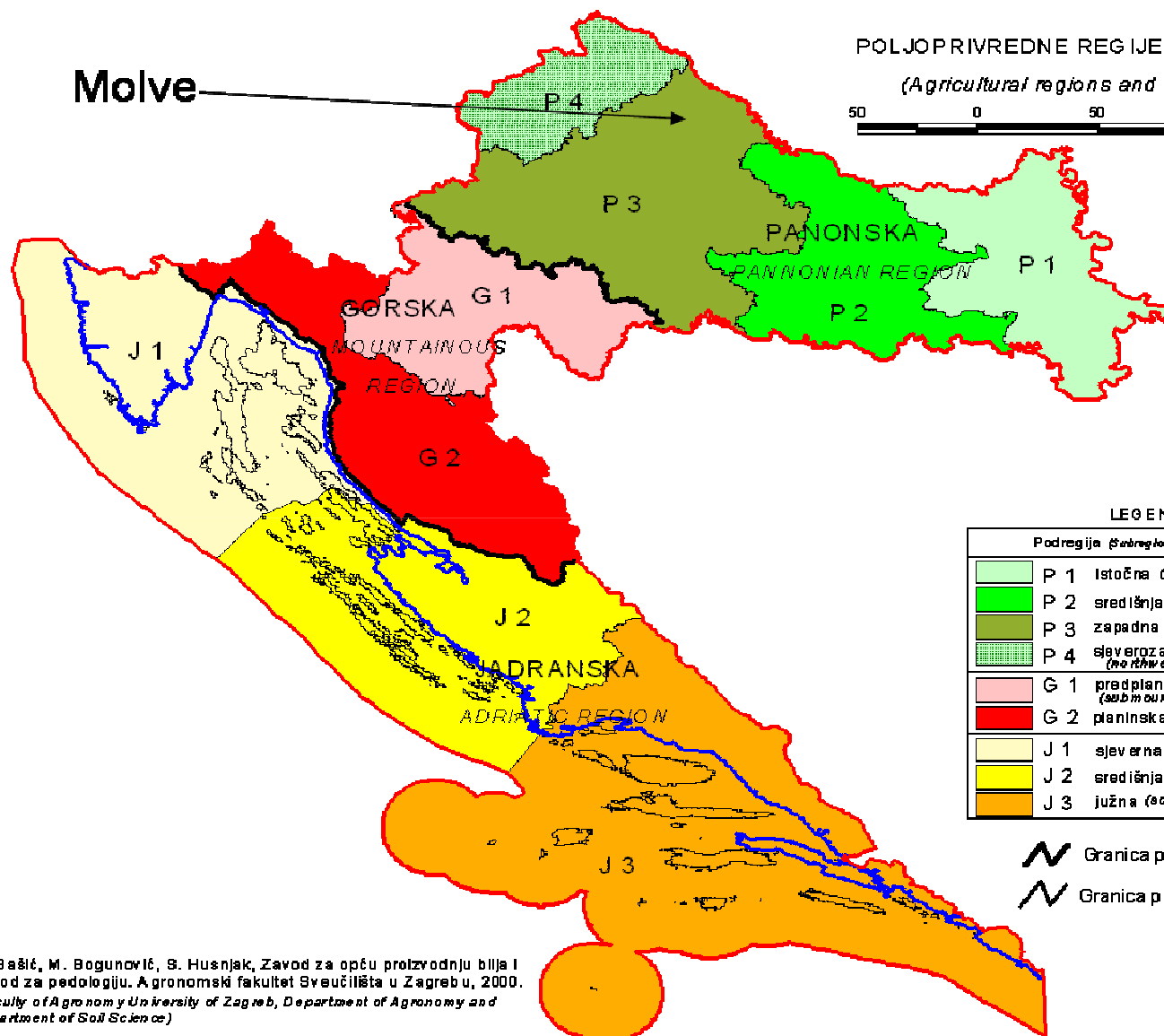
Izvor: Brady NC & Weil  
RR, 2010

POLJOPRIVREDNE REGIJE I PODREGIJE HRVATSKE

(Agricultural regions and subregions of Croatia)

50 0 50 100 150 200 Km

Molve

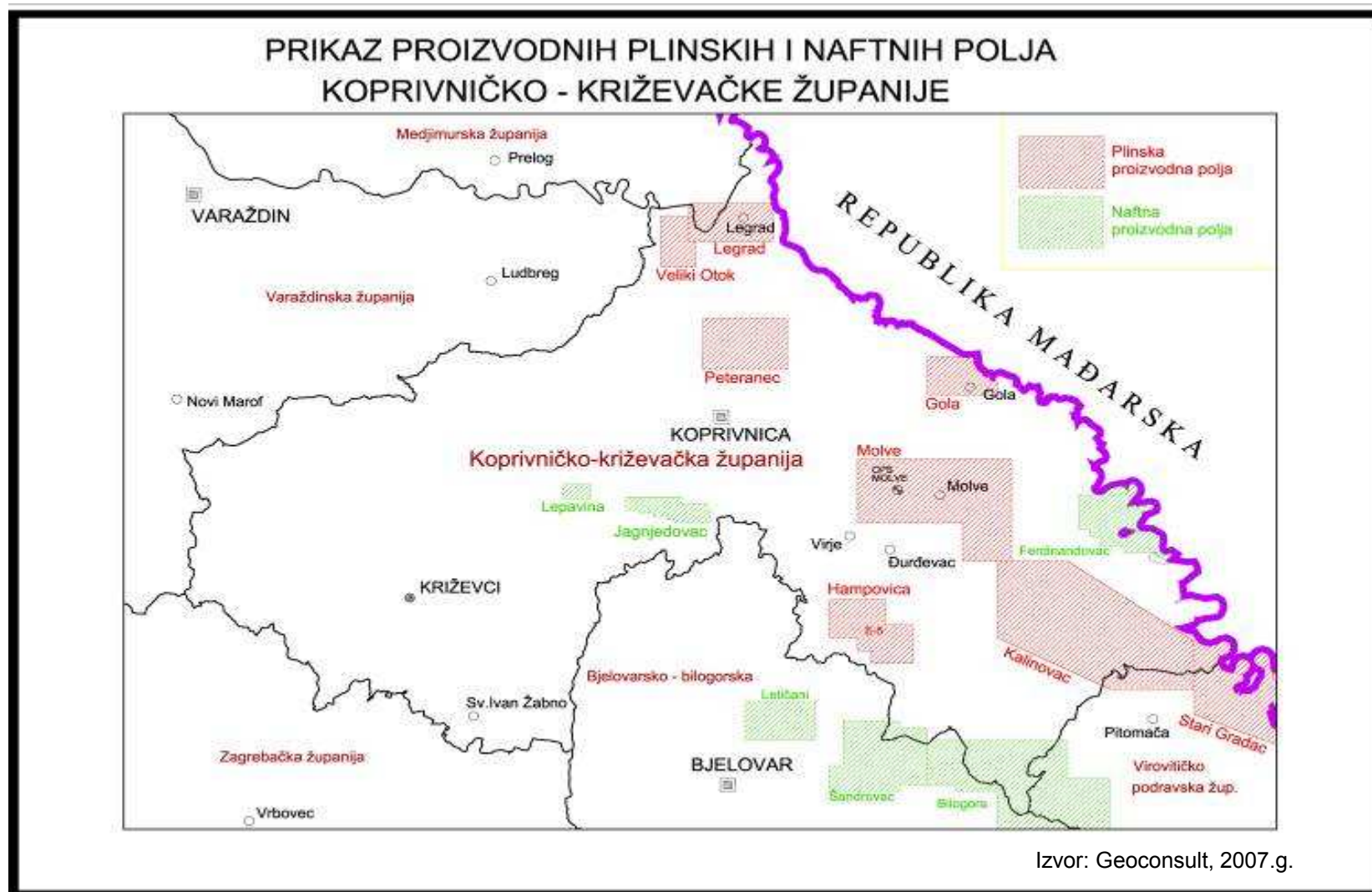


LEGENDA (Legend)

Podregija (Subregion)	Regija (Region)
P 1 istočna (eastern)	PANONSKA (PANNONIAN)
P 2 središnja (central)	
P 3 zapadna (western)	
P 4 sjeverozapadna (northwestern)	
G 1 predplaninska (submountainous)	GORSKA (MOUNTAINOUS)
G 2 planinska (mountainous)	
J 1 sjeverna (northern)	JADRANSKA (ADRIATIC)
J 2 središnja (central)	
J 3 južna (southern)	

Granica poljoprivrednih regija (regions)

Granica poljoprivrednih podregija (subregions)



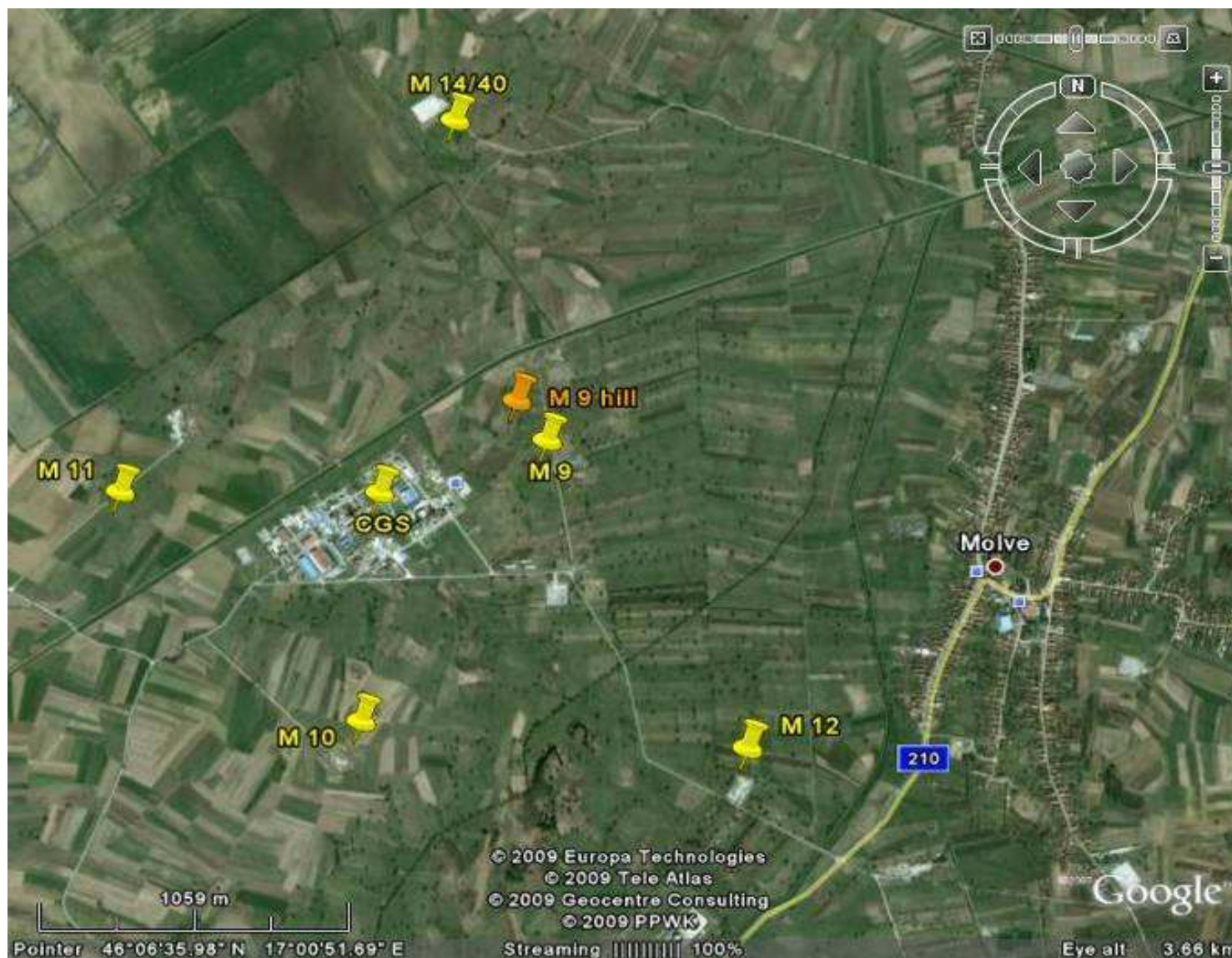
INA → Plinsko energetska sustav “Podravina” → Plinska polja  
Molve, Kalinovac, Stari Gradac i Gola

**INA –**

**tijekom godina poduzimala mjere zaštite okoliša**

- izgradila je i instalirala postrojenje za tzv. LO-CAT postupak, kojim se iz  $H_2S$ -a odvaja elementarni sumpor
- RTO jedinicu (Regenerative Thermal Oxidiser Unit) koja  $H_2S$  i druge reducirane spojeve sumpora (kao što su merkaptani, RSH) oksidira do  $SO_2$
- posebni adsorber za uklanjanje Hg pomoću aktivnog ugljena impregniranog sumporom

# Lokacije uzorkovanja



## u ovom radu prikazane su vrijednosti:

- Maseni udjeli **ukupnog S u tlu**
  - u periodu od jeseni 2006. – proljeća 2010
- Maseni udjeli **ukupnog S biljci**
  - u periodu od proljeća 2000. – proljeća 2010
- te koncentracije plinovitih **sumporovih spojeva u zraku**
- koncentracije **sumporovodika (H<sub>2</sub>S) i merkaptana (RSH)**
  - mjerene u razdoblju ljeto 2002. – jesen 2010
- koncentracije **sumporovog dioksida (SO<sub>2</sub>)**
  - u razdoblju proljeće 2008. - jesen 2010
- godišnje vrijednosti **atmosferske depozicije sumpora (S-SO<sub>4</sub>)**
  - izmjerene na mjernoj stanici Bilogora (za period od 2001– 2008)

# Metodologija - zrak

## → Uzorkovanje

- koncentracije  $H_2S$ ,  $RSH$  i  $SO_2$  u zraku određivane su na četiri lokacije (M9, M10, M11 i M12) u okolici CPS Molve
- mjerenja su provedena svake godine u razdobljima od po trideset dana tijekom ljeta te trideset dana tijekom hladnijeg (zime, kasne jeseni ili proljeća) doba godine, a uzorci su sakupljeni tijekom 24 sata.

## → Analize

- Uzorci  $H_2S$  sakupljeni su prosisavanjem zraka na filter papir impregniran živa (II) kloridom uz dodatak uree kao antioksidansa. Analiza  $H_2S$  provedena je spektrofotometrijskom metodom molibdenskog plavila.
- **Merkaptani** su uzorkovani na filter papir impregniran živa(II) acetatom uz dodatak octene kiseline. Koncentracija ukupnih merkaptana određivana je spektrofotometrijski.
- Uzorci  $SO_2$  sakupljeni su prosisavanjem zraka kroz apsorpcijsku otopinu vodikovog peroksida, a koncentracija nastalog sulfatnog iona određena je ionskom kromatografijom

# Metodologija - tlo i biljka



## → Uzorkovanje

- dva puta godišnje proljeće/jesen na sedam lokacija, a koje uključuju 5 tipova tala (dominantna: s obzirom na teksturu, i režim vlaženja-hidromorfizma)
- površinski (0 cm do 3 cm) i podpovršinski (3 cm do 8 cm) uzorci tla
- uzorkovanje tla provedeno je u skladu s protokolima ISO 10381:2002 od 1-8
- uzorkovanje biljnog materijala (trputac- *Plantago Lanceolata* L.)

## → Analize

- Zrakosuhno osušeni uzorci tla i biljnog materijala, samljeveni, prosijani (< 2mm) i homogenizirani (HRN ISO 11464:2004) metodom suhog spaljivanja





M9 i M12: glejno, amfiglejno, vertično tlo

M9 and M12:  
Glaysol vertic distric  
and Glaysol vertic,  
FAO, WRB, 2006

M9 hill and M14/40:  
Regosol acric, FAO,  
WRB, 2006

uzvisina uz M9 i M14/40: regosol silikatni distrični

TIPOVI  
TALA





unutar CPS-a: deposol

CGS yard:  
Technosol urbic,  
FAO, WRB, 2006



M10: semiglejno, pseudoglejno tlo



M10:  
Stagnosol luvic,  
FAO, WRB, 2006

M11:  
Glaysols clayic,  
FAO, WRB, 2006

M11: glejno, hipoglejno, mineralno tlo

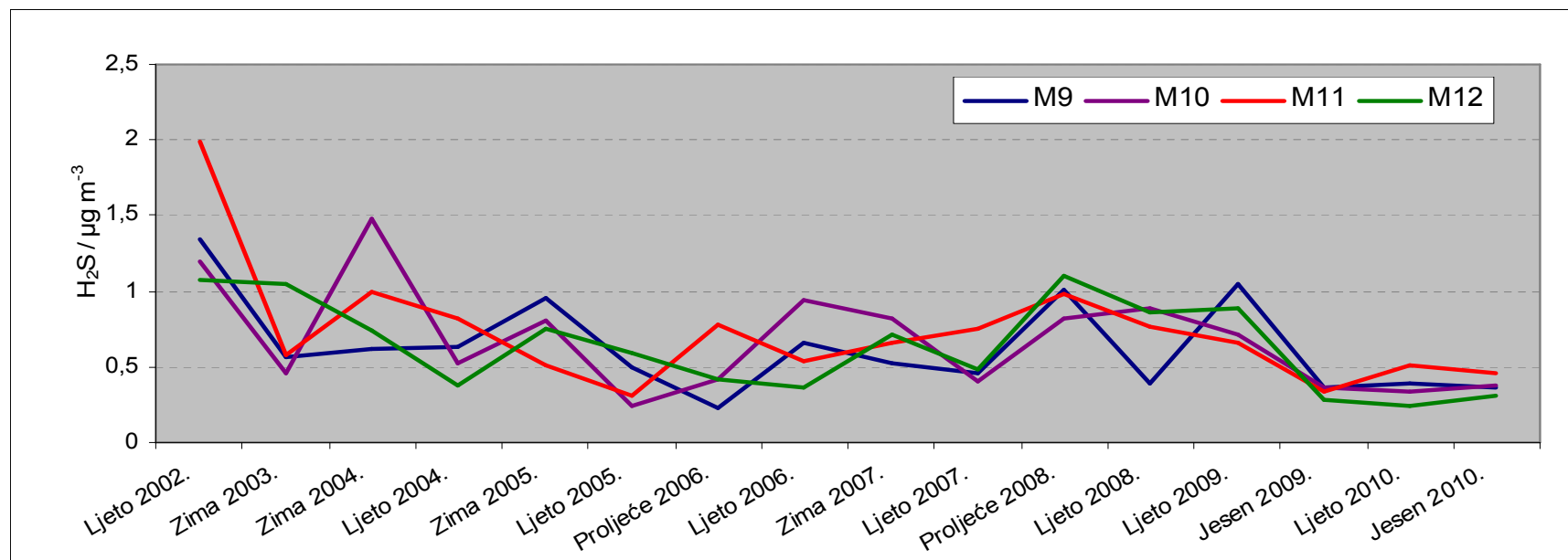
# Rezultati

Uredba o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku (NN 133/2005)

GV - granične vrijednosti

$2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (za vrij. usrednjavanja od 1 god.) i  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (24h; ne više od 7 puta za 1 kal. god.)

Prosječne mjesečne koncentracije  $\text{H}_2\text{S}$  na sve četiri lokacije kretale su se između  $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (proljeće 2006.) i  $2,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (ljetno 2002.), a najviša dnevna vrijednost ( $6,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) izmjerena je tijekom ljeta 2009. godine



Rezultati se ne mogu uspoređivati sa GV(1 god.) jer se mjerilo samo 60 dana (17 % podataka)

GV >  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  → prekoračena tri puta 2002.; te po jedanput 2004., 2009. i 2010.

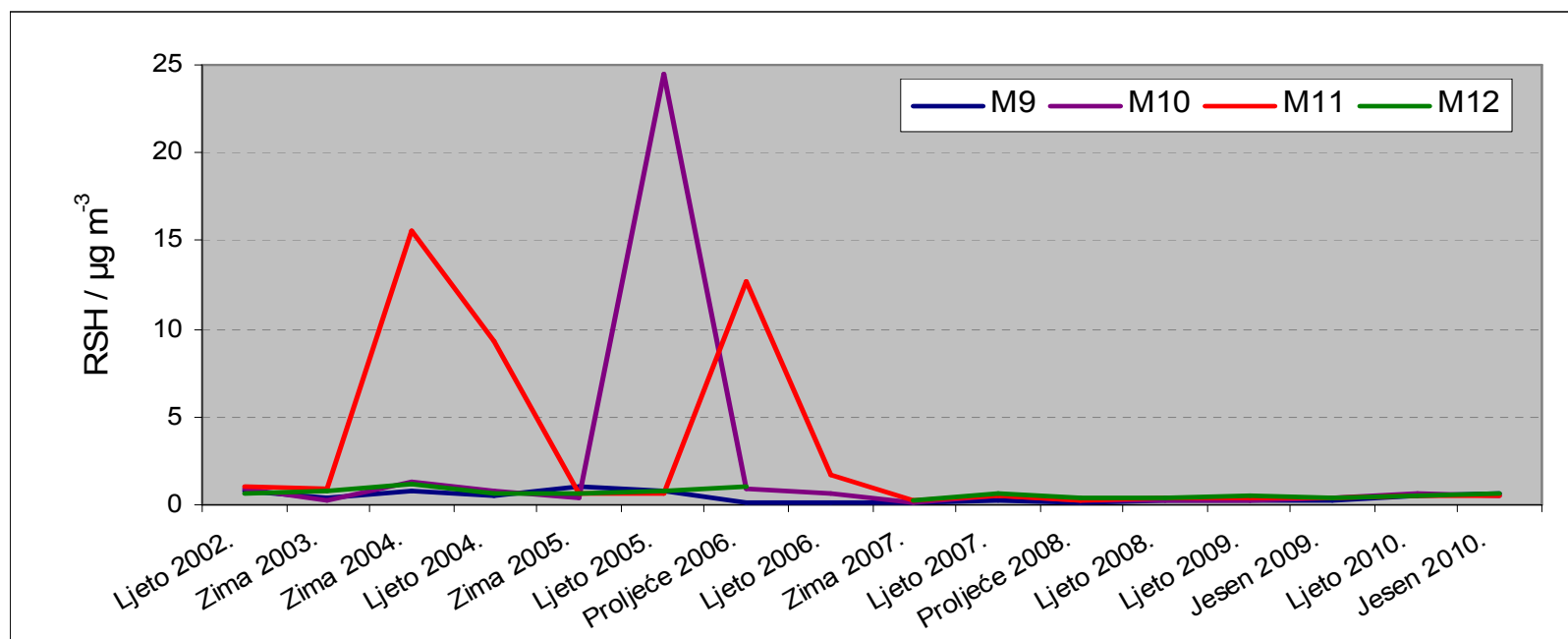
Uredba o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku (NN 133/2005)

GV - granične vrijednosti

1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (za vrij. usrednjavanja od 1 god.) i 3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (24h; ne više od 7 puta za 1 kal. god.)



Razine **merkaptana** bile su u prosjeku najniže tijekom zime 2006. ( $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) a najviše tijekom ljeta 2005. ( $24,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), kada je izmjerena i najviša dnevna koncentracija ( $89,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )



U razdoblju od 2002. do 2006. koncentracije RSH učestalo  $> 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$

U razdoblju od 2007. do 2010. GV nije bila prekoračena niti jednom

## Broj dana sa dnevnim koncentracijama RSH većim od 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (razdoblje 2002.-2006.)



Razdoblje mjerjenja	Mjerno mjesto			
	M9	M10	M11	M12
Ljeto 2002.	1	1		1
Ljeto 2004.		2	30	2
Zima 2005.	3			
Ljeto 2005.		30	2	1
Proljeće 2006.			28	
Ljeto 2006.			6	

2007. godine na CPS Molve izgrađen je sustav za spaljivanje otpadnih plinova

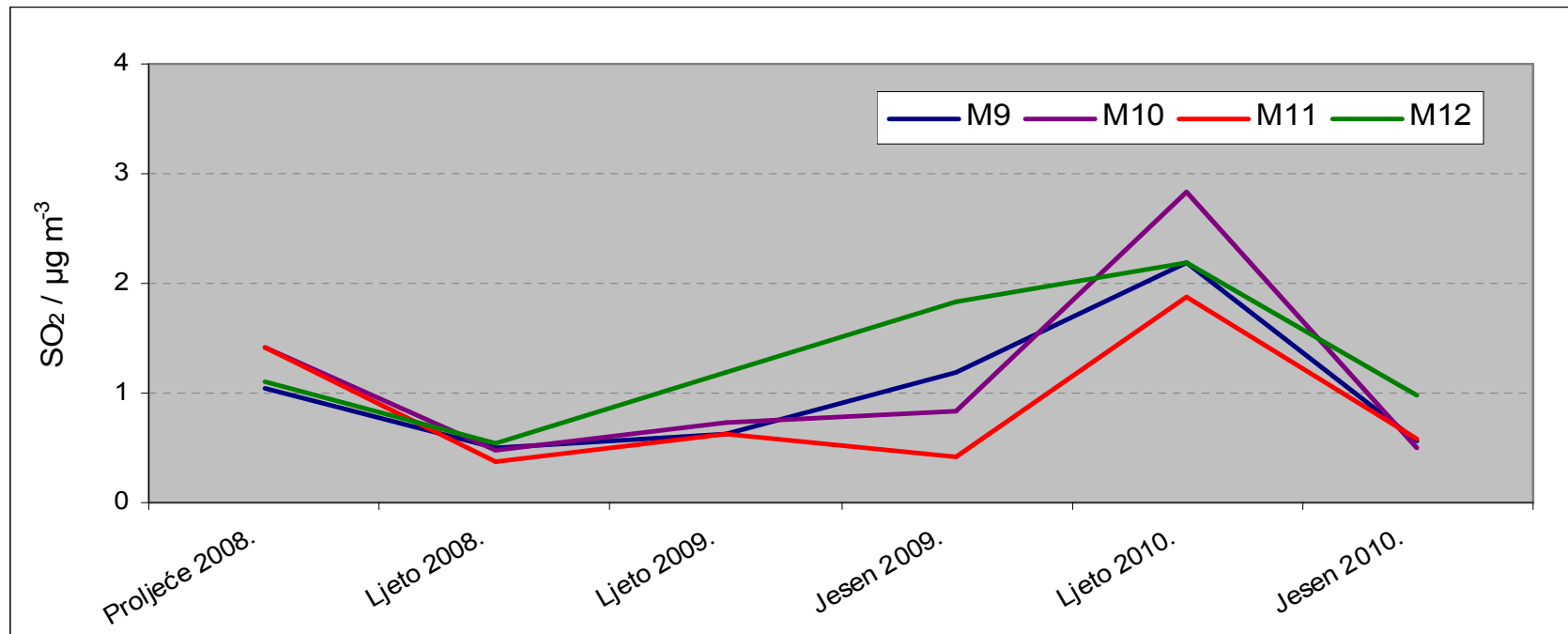
Uredba o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku (NN 133/2005)

GV - granične vrijednosti

50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (za vrij. usrednjavanja od 1 god.) i 125  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (24h; ne više od 3 puta za 1 kal. god.)



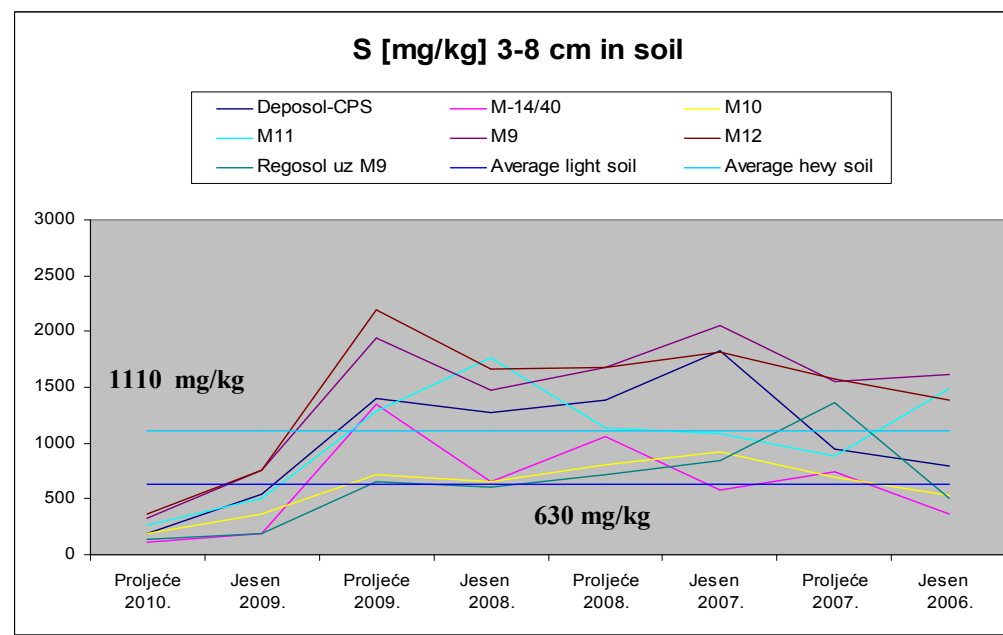
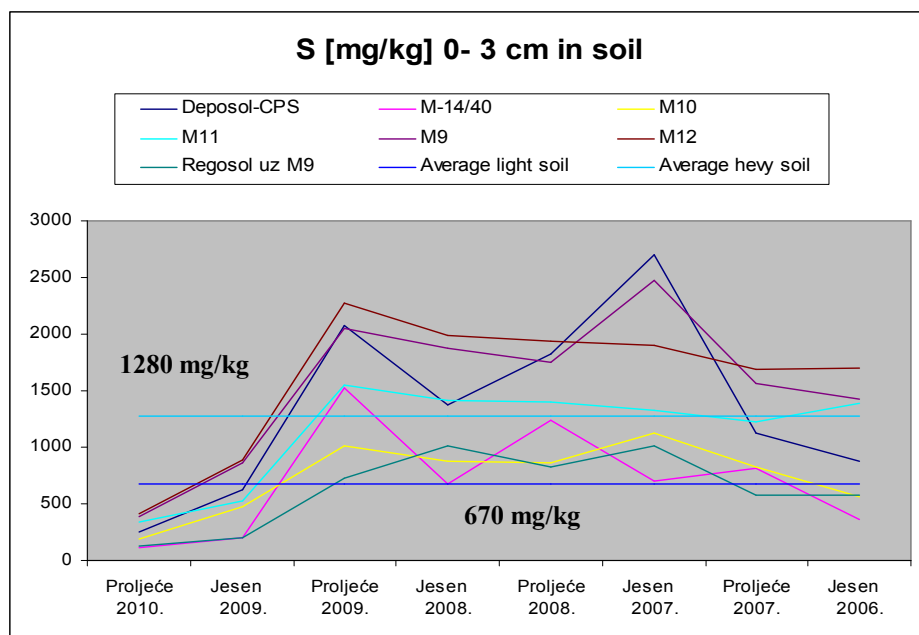
Koncentracije  $\text{SO}_2$  bile su niske te su se prosječne mjesečne vrijednosti kretale između 0,4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  i 2,8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , a maksimalna dnevna vrijednost (9,3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) izmjerena je u jesen 2009



U promatranom razdoblju GV nije bila prekoračena niti jednom

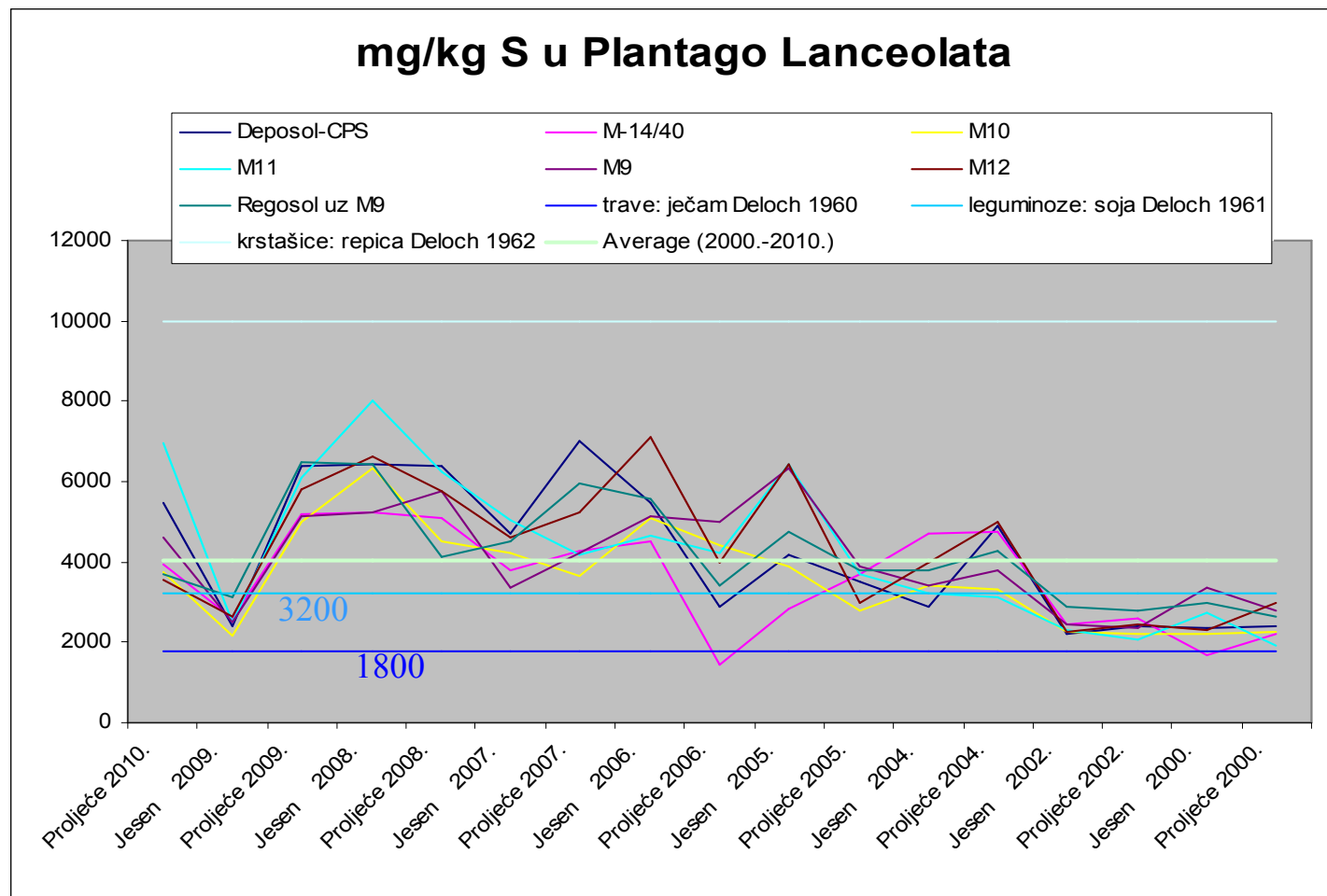
## Vrijednosti ukupnog sumpora u tlu

Prema Iassac and Kerber,  
normalni koncentracijski  
raspon ukupnog sumpora u  
tlima 500 – 4000 mg/kg (0.05  
– 0.4 %)



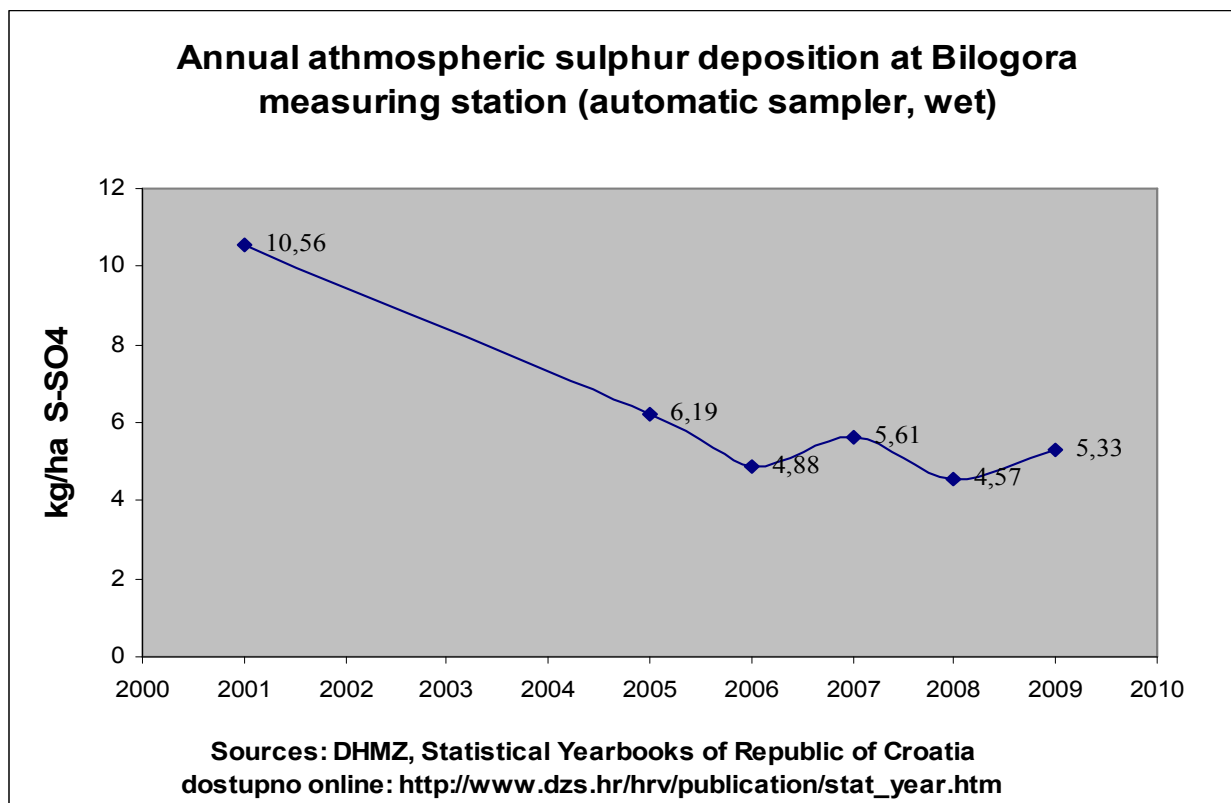
Srednje vrijednosti (n=8) ukupnog sumpora u tlu kretale su se od 610 mg/kg do 1599 mg/kg ovisno o tipu tla, lokaciji i dubini uzorkovanja, dok srednja vrijednost svih mjerenja na dubini 0-3 cm i 3-8 cm iznosi redom **1181 mg/kg** i **974 mg/kg**

# Vrijednosti ukupnog sumpora u trputcu



Srednje vrijednosti (n=17) ukupnog sumpora u trputcu kretale su se od 3585 mg/kg do 4342 mg/kg ovisno o tipu tla i lokaciji uzorkovanja, dok srednja vrijednost svih mjerenja iznosi **4051 mg/kg**

## Godišnje vrijednosti atmosfereke depozicije sumpora (S-SO<sub>4</sub>) izmjerene na mjernoj stanici Bilogora (za period od 2001. – 2009.)



Potrebe biljaka od **5 kg/ha S** za  
blackgram (**grah**) *Vigna mungo*  
do **46 kg/ha S** za alfalfa (**lucerna**)  
*Medicago sativa* prema Tandon  
HLS, 2011

**Kupus, cvjetača i luk** do **45 kg S**  
**/ha** – V Vukadinović

Usvajanje u zrnu **pšenice** (2006)  
od **6 – 17 kg S /ha** ovisno o  
sadržaju N – Jurišić A i sur., 2008

Danas, u Sj. Americi godišnja depozicija 8-10 kg S/ha, u industrijskim Kini i Indiji 50-75 kg S/ha, a u područjima bez industrije od 1-5 kg S/ha (Brady NC & Weil RR, 2010)

# Zaključci

- Nisu uočene povišene vrijednosti spojeva S niti međusobna moguća povezanost s industrijskom djelatnosti
  - ukupnog sumpora u tlu
  - ukupnog sumpora u istraživanom biljnom materijalu (*Plantagu Lanceolati L.*)
- Koncentracije SO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>S uglavnom su bile niske
- Koncentracije RSH bile su visoke (često prelazile GV za dnevni uzorak) do 2006. g., a nakon toga niske (niti jednom nije prekoračena GV za dnevni uzorak), a najvjerojatnije zbog ugradnje uređaja za spaljivanje otpadnih plinova (RTO jedinica)
- Daljnji monitoring svakako preporučamo



**Hvala na pažnji!**

