

Leszek Rogalski, Leszek Lenart

ZMIANY STĘŻENIA DWUTLENKU SIARKI W POWIETRZU ATMOSFERYCZNYM W ZALEŻNOŚCI OD TEMPERATURY

Streszczenie. W pracy podjęto problem wykazania zmienności stężenia dwutlenku siarki w zależności od temperatury powietrza występujące w latach 2007-2009. Wyniki analizowano w uśrednieniach rocznych, sezonowych i pór roku. W opracowaniu uwzględniono wyniki z pomiarów ciągłych ze *Stacji monitoringu emisji zanieczyszczenia powietrza*. Analizowane dane dokumentowano równaniami regresji i zachodzącymi związkami korelacyjnymi. Średnie z lat badań stężenie SO_2 w powietrzu wyniosło $2,13 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (dopuszczalna norma 20,0). W sezonie grzewczym było o $1,42 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ większe niż w letnim. Istotna ujemna zależność korelacyjna wystąpiła z średnich z miesiąca lutego z siłą związku $R_s = -0,46$ co oznacza, że wraz ze spadkiem temperatury wzrastało stężenie SO_2 . Istotne związki korelacyjne wystąpiły również w miesiącach: kwietniu $R_s = 0,43$ i czerwcu $R_s = 0,39$.

Słowa kluczowe: dwutlenek siarki, stężenie, temperatura, powietrze.

WSTĘP

Dwutlenek siarki jest powszechnie występującym zanieczyszczeniem powietrza. Jego stężenie (emisja) jest wynikiem emisji z różnych źródeł. W procesach spalania im większa jest zawartość siarki w paliwie, tym więcej dwutlenku siarki z gazami spalinowymi uchodzi do atmosfery [9]. Wielkość i zmienność stężenia w dużym stopniu zależy od występujących czynników meteorologicznych oraz od przemian zachodzących w powietrzu [3, 4, 14]. Autorzy również dowodzą, że wpływ czynników meteorologicznych, powszechnie określanych, na stężenie SO_2 nie jest jednoznaczny ze względu na złożoność zachodzących zależności.

Określenie zmienności stężenia SO_2 w powietrzu atmosferycznym w uwarunkowaniach występującej temperatury jest pewnym segmentem problemu. Gradienty pionowe temperatury wpływają na rozkład stężeń związków siarki w atmosferze. Mogą powodować wynoszenie na duże wysokości bądź skupiać w dolnej troposferze. I inne uwarunkowania wpływają na zmiany stężenia dwutlenku siarki. Jest to mianowicie cykliczna zmienność od maksimum w zimie do minimum w lecie na określonym obszarze [15]. Ponadto zima w mniejszym stopniu sprzyja rozprzestrzenianiu się i przechodzeniu SO_2 w inne związki, niż w lecie [1]. W lecie SO_2 w większym stopniu łączy się cząsteczkami pyłu o charakterze zasadowym i łatwiej utlenia się w wyniku czynników fizykochemicznych. Także

w lecie występuje większa koncentracja jonu siarczanowego SO_4^{-2} w powietrzu niż zimą [2]. Stężenia SO_2 przybierają wysokie wartości gdy duża emisja ze źródeł zachodzi w warunkach niskiej temperatury i wysokiej wilgotności [7].

Mechanizm rozprzestrzeniania się SO_2 w powietrzu jest bardzo złożony. Emisja ze źródeł punktowych warunkowana jest wieloma czynnikami klimatycznymi, topografią terenu, wysokością i konstrukcją kominów, zabudową osiedli itp. Wymaga zatem ciągłości i skrupulatności prowadzonych badań i obserwacji [10].

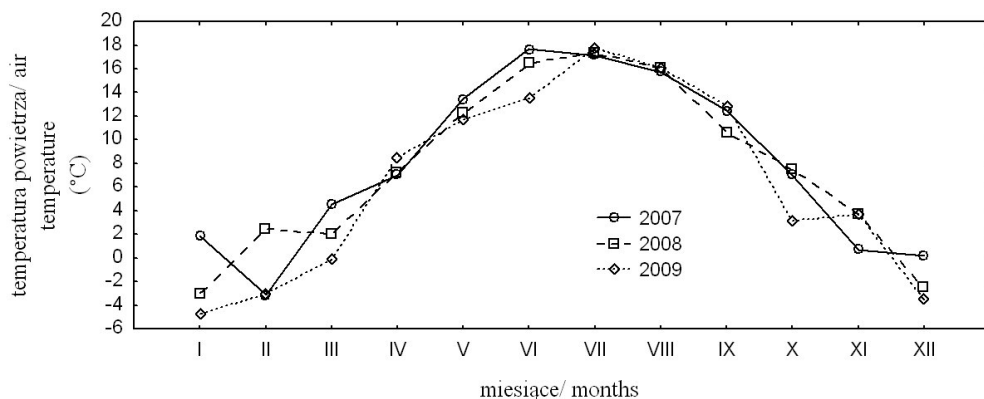
W pracy podjęto problem stężenia dwutlenku siarki i jego zmian w zależności od temperatury w okresach rocznych i sezonowych w mieście Olsztynie, z wykazaniem wartości korelacyjnych zachodzących pomiędzy imisją SO_2 a temperaturą powietrza.

MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Badania przeprowadzono w latach 2007-2009 pobierając wyniki pomiarów ze *Stacji monitoringu imisji zanieczyszczenia powietrza*, która jest na wyposażeniu katedry Ochrony Powietrza i Toksykologii Środowiska. Stacja wyposażona jest również w aparaturę do ciągłego zapisu danych meteorologicznych. Położona jest na południowym przedmieściu Olsztyna w bliskim sąsiedztwie jeziora kortowskiego, na 104 m nad poziomem morza. Lokalizacja stacji i metody pobierania wyników są zgodne z wymaganiami określonymi w Rozporządzeniu Ministra Środowiska [11]. Zasyrane powietrze z wysokości 4 m nad poziomem gruntu kierowane jest do wnętrza klimatyzowanego kontenera z analizatorami imisji. Pomiar stężenia SO_2 wykonano analizatorem fluorescencyjnym MLU 100E. Dane są przetwarzane przez mikroprocesor, który wylicza średnie wyniki pomiarów. Te z kolei gromadzone w stacji, co godzinę przekazywane są do komputera centralnego zapisywane i poddawane obróbce w systemie CS 5. Otrzymane wyniki pomiarów poddano analizie statystycznej z wykorzystaniem programów komputerowych Exeel 2003 i STATISTICA 8.0 PL. Zmiany stężenia dwutlenku siarki w zależności od występującej temperatury oceniano analizą regresji prostej Pearsona na poziomie istotności $p = 0,01$. W analizie zaś zależności korelacyjnych uwzględniono współczynnik korelacji rang Sparmana (R_s) w odniesieniu do średnich 3- letnich w ujęciu miesięcznym oraz w odniesieniu do pór roku.

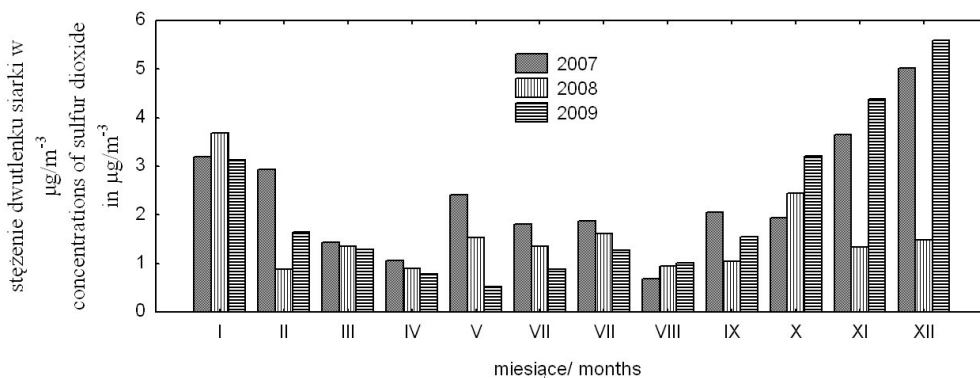
WYNIKI I DYSKUSJA

Średnie miesięczne temperatury z okresu trzech lat przedstawia rysunek 1, zaś średnie miesięczne stężenia dwutlenku siarki – rysunek 2.



Rys. 1. Średnie miesięczne temperatury powietrza według stacji w Olsztynie – Kortowie w latach badań

Fig. 1. The average monthly air temperature in Olsztyn – Kortowo station in the years of research



Rys. 2. Średnie stężenie dwutlenku siarki w poszczególnych miesiącach według stacji w Olsztynie – Kortowie w latach badań

Fig. 2. The average concentration of sulfur dioxide in each month according to Olsztyn - Kortowo station in the years of research

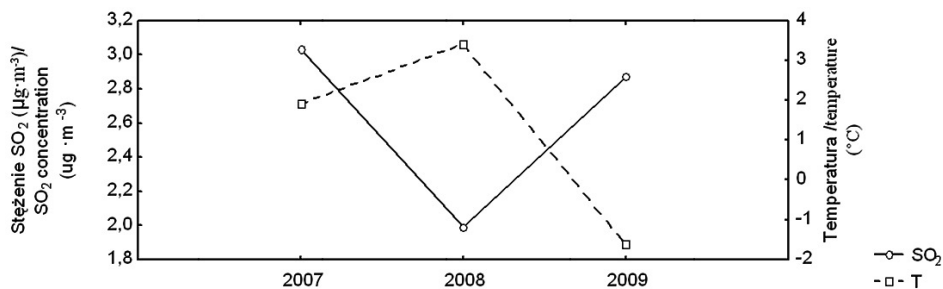
Z graficznego przedstawienia danych wynika, że zarówno temperatura jak i stężenie dwutlenku siarki wykazywały zbliżone wartości w miesiącach od kwietnia do października. Większe natomiast zróżnicowanie powodowały dni mroźne i bardzo mroźne, których najwięcej było w 2009 roku. Średnia temperatura powietrza kształtowała się na poziomie 8,5°C w 2007 r., 7,08°C w 2008 r. i 4,5°C w 2009 r. Średnie zaś roczne stężenia dwutlenku siarki wynosiły odpowiednio: 2,45; 1,61 i 2,32 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (tab. 1). W latach wcześniejszych było większe, średnio dla Olsztyna i okolic i wynosiło 7 w 1998 r. i 3 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ w 2000 roku [9].

Tabela 1. Średnie stężenia dwutlenku siarki w latach badań

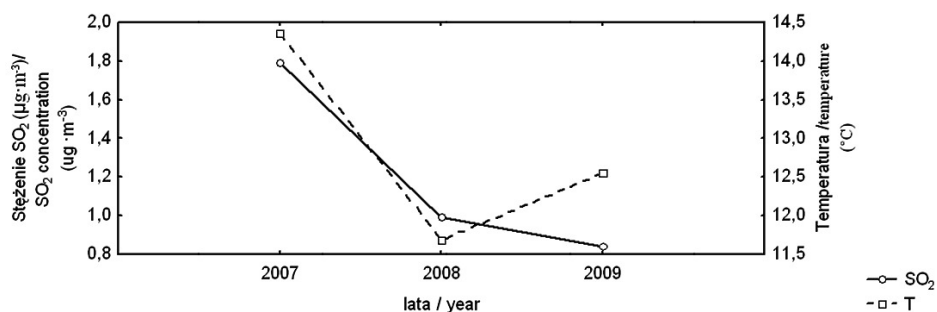
Table 1. The average concentration of sulfur dioxide during the study

Okres badawczy/ research period	SO ₂ [μg·m ⁻³]		
	2007	2008	2009
Rok/ year	2,45	1,61	2,32
Sezon letni (IV –IX)/ Summer season (IV- IX)	1,79	0,99	0,84
Sezon grzewczy (X – III)/ Heating season (X - III)	3,03	1,99	2,87
Zima/ winter	2,76	4,26	2,06
Wiosna/ spring	1,72	1,26	0,74
Lato/ summer	1,78	0,96	1,28
Jesień/ autumn	2,81	1,86	4,38

a)



b)



Rys. 3. Zależność stężenia dwutlenku siarki od temperatury w latach 2007-2009

a – sezon grzewczy, b – sezon ciepły

Fig. 3 The dependence of sulfur dioxide concentrations on the temperature in the years 2007-2009

a – heating season, b – warm season

W sezonie grzewczym średnie stężenie SO_2 w powietrzu było większe o $1,42 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ w porównaniu z sezonem letnim. Rozpatrując zaś pory roku, ze zróżnicowaniem w latach, średnie stężenie SO_2 w jesieni i zimie wykazało zbliżoną wartość wynoszącą $3,03 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ i było większe o około 2,3-krotnie w odniesieniu do średniej wartości wiosny i lata. Wzrost zawartości SO_2 w powietrzu w okresie jesienno – zimowym wynika z wielu powodów, mianowicie niskiej temperatury i tym samym wzrostu emisji ze zwiększonej ilości spalonego paliwa, głównie węgla kamiennego, zmniejszają się procesy fotochemiczne w atmosferze [8]. Ponadto siarka w formie dwutlenku siarki lub siarkowodoru w okresie poza wegetacyjnym nie jest pobierana przez rośliny do zaopatrzenia pokarmowego [5, 12]. Według Klekiewskiej [6] wzrost temperatury powietrza może przyczynić się do spadku reakcji utleniania SO_2 i tym samym do pogorszenia czystości atmosfery. Graficzny układ zależności stężenia dwutlenku siarki od temperatury w latach 2007-2009, z podziałem na sezony, przedstawia rysunek 3. Dłuższy okres grzewczy i duży udział dni mroźnych i bardzo mroźnych w 2009 roku wpłynęły na zwiększony udział dwutlenku siarki w powietrzu atmosferycznym. Wartość maksymalna stężenia SO_2 wynosząca $15,95 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ wystąpiła 24 grudnia tego roku.

Ocenę zależności zachodzących pomiędzy stężeniem dwutlenku siarki a temperaturą powietrza określonej współczynnikiem korelacji i równaniem regresji przedstawiono w tab. 2.

Tabela 2. Zależność stężenia SO_2 od temperatury powietrza z lat badań 2007-2009 w ujęciu miesięcznym

Table 2. The relationship between SO_2 concentration and the temperature of the air in the years of research from 2007 to 2009 on a monthly basis

Miesiące okresu badawczego/ Month study period	Analiza korelacji rang Spearmana/ Spearman's rank correlation analysis		Równanie regresji/ The regression equation
	R_s	p	
Styczeń/ January	0,088043	0,455712	$\text{SO}_2 = 3,2979 + 0,0264 \times \text{temp}$
Luty/ February	-0,460600	0,000100	$\text{SO}_2 = 1,6811 - 0,198 \times \text{temp}$
Marzec/ March	-0,033226	0,801024	$\text{SO}_2 = 1,3805 - 0,0046 \times \text{temp}$
Kwiecień/ April	0,427448	0,000818	$\text{SO}_2 = -0,3633 + 0,1672 \times \text{temp}$
Maj/ May	0,244599	0,020881	$\text{SO}_2 = -0,1863 + 0,1374 \times \text{temp}$
Czerwiec/ June	0,386961	0,000165	$\text{SO}_2 = 0,2091 + 0,0726 \times \text{temp}$
Lipiec/ July	0,008703	0,940120	$\text{SO}_2 = 0,8255 + 0,0461 \times \text{temp}$
Sierpień/ August	-0,154089	0,224101	$\text{SO}_2 = 1,699 - 0,0333 \times \text{temp}$
Wrzesień/ September	0,083215	0,435531	$\text{SO}_2 = 0,7911 + 0,0637 \times \text{temp}$
Październik/ October	0,023047	0,838176	$\text{SO}_2 = 2,1365 + 0,0447 \times \text{temp}$
Listopad/ November	-0,032521	0,771784	$\text{SO}_2 = 3,3473 - 0,0221 \times \text{temp}$
Grudzień/ December	-0,042991	0,701346	$\text{SO}_2 = 4,3771 + 0,0242 \times \text{temp}$

Istotne zależności wystąpiły w miesiącach: lutym ($R_s = -0,46$), kwietniu ($R_s = 0,43$) i w czerwcu ($R_s = 0,39$). W ocenie siły związków zachodzących pomiędzy cechami, istotne zależności mieszczą się, podając za Staniszem [2001], w przedziale korelacji przeciętnej ($0,3 \leq r < 0,5$), zaś w miesiącach maj i sierpień – korelacji słabej ($0,1 \leq r < 0,3$). W pozostałych przypadkach jest to skorelowanie nisko bądź zupełny jego brak. Uśrednione wartości roczne lub z okresu 3 lat powodują określone wypośrodkowanie wyników, dają obraz dłuższego przedziału czasowego. W celu przybliżenia wykazania zależności do pór roku, wykonano dodatkową analizę korelacji i regresji (tab. 3).

Tabela 3. Zależność stężenia SO_2 od temperatury w poszczególnych porach roku

Table 3. The relationship between SO_2 concentration and the temperature of the air at each season of the year

Pory roku/ seasons	Analiza korelacji rang Spearmana Spearman's rank correlation analysis		Równanie regresji/ The regression equation
	R_s	p	
zima/ winter	- 0,325029	0,000001	$SO_2 = 6,5391 - 1,2553 \times \text{temp}$
wiosna/ spring	0,314539	0,000000	$SO_2 = 0,7131 + 0,0496 \times \text{temp}$
lato/ summer	0,007781	0,907602	$SO_2 = 1,605 - 0,0138 \times \text{temp}$
jesień/ autumn	- 0,062006	0,335787	$SO_2 = 3,0372 - 0,0151 \times \text{temp}$

Istotne współczynniki korelacji dotyczą zimy i wiosny i też mieszczą się w przedziale korelacji przeciętnej. W lecie i jesieni nie stwierdzono skorelowania stężenia SO_2 z temperaturą. Zbliżone wyniki uzyskali Kalbarczyk i Kalbarczyk [3] mówiące o tym, że temperatura powietrza może niekorzystnie wpływać na wartość stężenia SO_2 w okresie czerwiec – lipiec.

WNIOSKI

W oparciu o wyniki pomiarów stężenia dwutlenku siarki i temperatury powietrza, jako średnich z lat z lat 2007-2009, sformułowano następujące wnioski:

1. Koncentracja dwutlenku siarki w atmosferze zależy w znacznym stopniu od temperatury powietrza i jest również determinowana innymi czynnikami meteorologicznymi oraz elementami środowiska.
2. Najwyższe stężenie dwutlenku siarki występuje w grudniu i styczniu a średnia wartość jesieni i zimy wynosi około $3,03 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.
3. Stężenie dwutlenku siarki w powietrzu atmosferycznym w sezonie grzewczym było o około 54% większe, w stosunku do sezonu letniego.
4. Istotna wartość współczynnika korelacji w odniesieniu do pór roku dotyczy zimy i wiosny i mieści się w przedziale korelacji przeciętnej.

PIŚMIENNICTWO

1. Avila A., Alarcon M. 1999. Relationship between precipitation chemistry and meteorological situations at a rural site in Ne Spain. *Atmos. Environ.*, 33: 1663-1677.
2. Bardouki H., Liakakoa H., Economou C., Sciare J., Smolik J. 2003. Cemical composition of size – resolved atmospheric aerosols in the ekstern Mediterrougen during summer and winter. *Atmos. Environ.*, 37: 195-208.
3. Czarnecka M., Kalbarczyk R., Kalbarczyk E. 2007. Variability in particulate matter concentrations versus precipitation in Pomerania region. *Pol. J. Natur. Sc.*, 22(4): 645-659.
4. Drzeniecka A., Peryma J., Pyka J., Szczurek A. 2000. Wpływ warunków meteorologicznych na stężenie zanieczyszczeń powietrza w Śródmieściu Wrocławia. *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, 7, 8/9: 865-882.
5. Dubuis P.H., Marazzi C., Städler E. i Mauch F. 2005. Sulphur deficiency causes a reduction in antimicrobial potential and leads to increased disease susceptibility of oilseed rape. *J. Phytopathol.*, 153: 27-36.
6. Kleniewska M. 2004. Związek między stężeniem dwutlenku siarki w powietrzu atmosferycznym a rodzajem napływających mas powietrza w półroczu chłodnym w Ursynowie SGGW. *Przegl. Nauk. IKŚ*, 2, 29: 161-167.
7. Kupich I., Hoffman S. 2002. Zmiany stężeń zanieczyszczeń powietrza w kanionie ulicznym. *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, 10 (9): 1257-1266.
8. Owega, S., B.U. Zaman, G.J. Evans, R.E. Jervis, Fila M. 2006. Identification of longrange aerosol transport patterns to Toronto via classification of back trajectories of bluster analysis and neutral network techniques. *Chemometrics and Intel. Lab. Sys.*, 83: 26-33.
9. Rogalski L. 2003. Zanieczyszczenia powietrza w regionie Warmii i Mazur odniesione do wymagań krajowych i Unii Europejskiej. *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, 10, S 1: 27-37.
10. Rogalski L., Lenart L. 2004. Dispersion and behavior of sulfur compounds in the aerosphere depending on water conditions. *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, 11, 10: 1090-1095.
11. Rozporządzenie Ministra Środowiska, 2002 r. (Dz. U. Nr 87 poz. 798).
12. Scherer H.W. 2001. Sulphur in crop production - invited paper. *Eur. J. Agron.*, 14: 81-111.
13. Turahoğlu F.S., Nuhoğlu A., Bayraktar H. 2005. Impacts of some meteorological parameters on SO₂ and TSP concentrations in Erzurum, Turkey. *Chemosphere*, 59: 1633-1642.
14. Yang K.L. 2002. Spatial and seasonal variation of PM10 mass concentrations in Taiwan. *Atmospheric Environment*, 36: 3403-3411.
15. Young-Min H., Bo-Kyoung L., Ki-Jun P., Mi-Hee K., Young-Rim J., Dong-Soo L., Man-Goo K. 2002. Atmospheric nitrogen and sulfur containing compounds for three sites of South Korea. *Atmos. Environ.*, 36: 3485-3494.

TEMPERATURE-RELATED CHANGES IN AMBIENT AIR SULFUR DIOXIDE CONCENTRATIONS

Abstract: The paper discusses temperature-related changes in ambient air sulfur dioxide concentrations in 2007 – 2009. Mean annual and seasonal values were analyzed in the study. Continuous records were taken at the *Ambient Air Pollutant Concentration Monitoring Station*. Based on the datasets, regression equations were developed and correlation coefficients were calculated. Annual mean sulfur dioxide concentrations reached $2.13 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (maximum permissible level – 20.0), and they were by $1.42 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ higher in the heating season than in the summer. A significant negative correlation ($R_s = - 0.46$) was observed for the mean values reported for February, indicating that sulfur dioxide concentrations increased with a temperature drop. Significant correlations were also noted in April ($R_s = 0.43$) and June ($R_s = 0.39$).

Key words: sulfur dioxide, concentrations, temperature, air.