

Определяне химическия състав на валежите в град София

**Елена Христова, Благородка Велева, Магдалена Корсачка,
Лора Вълчева**

Национален институт по метеорология и хидрология,
Българска академия на науките
бул. Цариградско шосе 66, 1784 София

Abstract. The Bulgarian network for monitoring of the precipitation chemical composition has been established and maintained by the National Institute of Meteorology and Hydrology (NIMH) since 1989. It consists of 34 stations working with the bulk sampling method measuring acidity of precipitation (pH). The so measured pH is transmitted with a special code in the synoptic telegram. Study the effects of acid rain on the environment is related to the determination of their chemical composition. The main driving force for studying the processes leading to acid rain is to better understand atmospheric transport and deposition of various pollutants and their impact on the environment. Limitation of research conducted to date in NIMH is using passive (bulk) sampler, where the contribution of dry atmospheric deposition to the composition of precipitation sample is not negligible. Therefore, the automatic sampling device WADOS was installed in 2015 in the Central Meteorological Observatory (CMO), Sofia. It enables to collect samples of wet only (precipitation) and dry atmospheric deposition. In this work the first results of the chemical analysis of precipitation samples collected by WADOS are presented. The period of the study was from 1.07.2015 to 30.11.2015. All collected samples were analyzed for acidity (pH), electrical conductivity (EC), basic cations and anions: fluoride (F^-), chloride (Cl^-), nitrites (NO_2^-), nitrates (NO_3^-), phosphate (PO_4^{2-}) and sulphates (SO_4^{2-}), ammonium ions (NH_4^+), aluminum (Al), calcium (Ca), potassium (K), magnesium (Mg), sodium (Na) and iron (Fe). The analysis of the precipitation acidity showed that 68% are in the acidic region, and 32% are weakly acidic. Monthly average concentrations of anions and cations in precipitation samples from July were higher compared to concentrations obtained in August, September, October and November. The concentration of basic anions and cations in precipitation samples followed the order: $SO_4^{2-} > NO_3^- > Ca > K > NH_4^+ > Cl^- > Na > Mg, NO_2 > Fe$.

1 Въведение

Валежите са основен естествен процес за самоочистване на атмосферата. Видът и количеството на замърсители във валежите зависи

от процесите на захват на замърсители от водните капки по време и на място на формиране на облаците (вътреоблачно активиране) и от подоблачно измиване на локалните замърсители в атмосферата в процеса на изваляване.

Химическият състав на валежите влияе върху състава на почвите, повърхностните води, крайбрежните зони, различните екосистеми, състоянието на растителността, върху създадените от човека сгради и инфраструктурата и върху културно-историческите паметници. Киселинните валежи са опасни за растенията дори когато концентрацията на примесите във въздуха, причиняващи киселинност, са под нивото на токсичност. Последни проучвания показват, че растителността се влияе повече от вида на отлагания азот (амоняк или нитрати), отколкото от общото количество отложен азот. Има тенденция растителността да е по-чувствителна към депозицията на амоняк в сравнение с тази на нитратите [1,2].

Проблемът с променената киселинност на валежите е идентифициран като основен екологичен проблем в Европа и Северна Америка още 60-те и 70-те години на миналия век, свързан със значителното замърсяване на атмосферата с реактивни газове като серен диоксид и трансформирането им в сулфати. Неблагоприятните последици от киселинните дъждове върху околната среда предизвикват широк кръг от мерки за редуциране на отлагането на замърсители с валежите. Женевската конвенцията от 1979 г. е първият международен правно-обвързващ инструмент за справяне с проблемите на трансгранично замърсяване на въздуха на далечни разстояния върху широка регионална основа. Европейската програма за мониторинг и оценка (European Monitoring and Evaluation Programm (EMEP)) е научно обоснована програма, създадена с цел международно сътрудничество за решаване на трансгранични проблеми със замърсяването на въздуха [3].

Българската система за мониторинг на химическия състав на валежите е създадена и се поддържа от Националния институт по метеорология и хидрология (НИМХ). Състои се от 34 станции на територията на цялата страна, в които в основните синоптични срокове се измерва киселинността (pH) на валежа, чиито стойности се изпращат и са достъпни в реално време. Анализ на данните от работата на тази система за София и България са докладвани в [4,5].

Това изследване е насочено към определяне на химическия състав на валежни проби, събрани с автоматичен уред WADOS за сухо и мокро отлагане в гр. София.

2 Методи

През 2015 г. в Централна метеорологична обсерватория (ЦМО) – град София беше монтирано автоматично пробовземащо устройство (сумарен денонощен валеж) WADOS на фирмата Kroneis GmbH (Фиг. 1). Приборът позволява разделяне на сухо и мокро отлагане. Електроника контролира натиска на капака, нагряването на фунията и сензора за валеж, който осигурява разделянето на мокра от суха проба. Сензорът премества капака незабавно при първите капки дъжд и го връща обратно 120 s след спиране на валежа.

Периодът на изследване е от 1.07.2015 г. до 30.11.2015 г. Честота на пробовземане на валежни проби за химически анализ е веднъж на денонощие (08:00–09:00 LST).



Фиг. 1: Автоматично пробовземащо устройство WADOS (Kroneis GmbH).

Автоматичното устройство се почиства ежедневно с дейонизирана вода с електропроводимост $< 1 \mu\text{S}/\text{cm}$ за осигуряване на чистота на пробите.

Валежните проби от минимум 50 ml са съхранявани при температура $4-6^\circ\text{C}$ до извършване на химически анализ в добре измити с дейонизирана вода ($\text{EC} < 1 \mu\text{S}/\text{cm}$) бутилки от високо-плътностен полиетилен (HDPE).

На всички проби от валеж, непосредствено след събирането им, се измерва киселинност и електропроводимост им в Лабораторията по химия на валежите към НИМХ-БАН, гр. София. Използват се лабораторен рН метър модел рН7110 с комбиниран електрод с вграден

температурен датчик модел SenTix81 и кондуктометър модел Cond 7110 в комплект с кондуктометрична клетка модел TetraCon 325 на фирмата WTW. Преди всяко измерване на киселинността, рН метъра се калибрира с буферни разтвори рН = 4 и рН = 7 (на WTW).

Химичен анализ на денонощни валежни проби по основни групи замърсители бе направен в акредитирана лаборатория по екология и технически изпитвания "АКВАТЕРАТЕСТ" при ИССЕ ООД, гр. София. За определяне концентрацията на анионите: флуориди (F^-), хлориди (Cl^-), нитрити (NO_2^-), нитрати (NO_3^-), фосфати (PO_4^{2-}) и сулфати (SO_4^{2-}) във валежа е направен йон-хроматографски анализ (IC) съгласно БДС EN ISO 10304-1, анализът на амониеви йони (NH_4^+) е по стандартизиран метод БДС 3587. Елементите: алуминий (Al), калций (Ca), калий (K), магнезий (Mg), натрий (Na) и желязо (Fe) са определени с Мас спектрометрия с индуктивно свързана плазма (ICP-MS) – БДС EN ISO 11885.

3 Резултати

3.1 Анализ на резултатите за киселинност и електропроводимост

Получените резултати за минималните, максималните и средните стойности на киселинността и електропроводимостта на валежните проби, разпределени по месеци, са представени в Табл. 1.

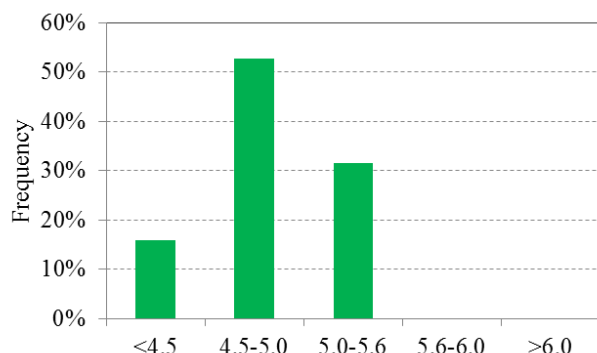
Средномесечните стойности на рН се изменят от 4,6 до 5,0. Най-ниски стойности са измерени през месец юли ($pH_{min} = 4,29$), а най-високи през месец август ($pH_{max} = 6,25$).

По отношение на електропроводимостта средномесечните стойности на ЕС варират от 13,43 до 26,3. Най-ниска стойност е измерена през месец октомври (4,7). Тези ниски стойности се дължат на голямото разреждане на пробите в следствие на голямото количество валеж през този месец.

Табл. 1: Минимални, максимални и средномесечни стойности за киселинност (рН), електропроводимост (ЕС) – $\mu S/cm$, месечна сума на валежа (Q) и броя анализирани валежи (N)

	рН min	рН max	рН average	ЕС min	ЕС max	ЕС average	Q, Qmm	N
Юли	4,29	4,75	4,60	26,00	42,30	31,98	16	4
Август	4,48	6,25	5,00	9,80	26,40	20,18	55,3	3
Септември	4,45	6,07	4,84	6,30	30,00	19,53	76,4	4
Октомври	4,54	5,48	4,96	4,70	18,90	13,27	125,7	5
Ноември	5,19	5,34	5,52	8,4	12,1	9,9	61,7	3

Определяне химическия състав на валежите в град София



Фиг. 2: Разпределение на честотата на рН (1.07–30.11.2015 г.).

Разпределението на честотата на рН в пробите валеж са представени на Фиг. 2.

Скалата, с която се оценява киселинно-алкалния състав на валежите, е както следва: рН < 5 – киселинни, 5 ÷ 5,6 слабо киселинни, рН = 5,6 – неутрални, рН > 5,6 – слабо алкални, рН > 6 – алкални. Разпределението на относителната честота на рН показва, че 68,4% от валежите събрани в ЦМС-София са киселинни, а 31,6% са в слабо киселата област от скалата за киселинност на валежите (Фиг. 2) за изследвания период.

3.2 Химически състав на валежите

Средните, минималните, максималните стойности на изследваните елементи във валежните проби, както и стандартното отклонение и границата на откриваемост на метода са представени в Табл. 2.

Усреднените стойности на концентрациите на основните аниони и катиони във валежните проби за периода на изследване се изменят както следва: $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Ca} > \text{K} > \text{NH}_4^+ > \text{Cl}^- > \text{Na} > \text{Mg}, \text{NO}_2 > \text{Fe}$.

По-високите концентрации на SO_4^{2-} и NO_3^- (max 5,66 и 2,53 mg/l) в сравнение с концентрациите на останалите елементи обяснява киселинния характер на валежните проби.

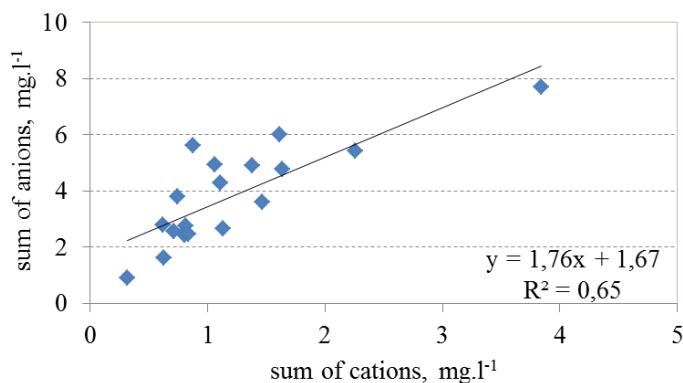
Максимални концентрации на аниони (SO_4^{2-} , NO_3^-) и катиони (Ca, NH_4^+ , Mg, K) са измерени във валежните проби от месец юли, месец с най-малко количество валеж (Табл. 1) и продължителни безвалежни периоди. Както е известно процесите на почистване на атмосферата чрез суха депозиция са много по-неефективни в сравнение с мократа депозиция от валежа, което води до задържане на примеси в атмосферата и по-високи концентрации в последващия валеж.

Табл. 2: Средни, минимални, максимални стойности, стандартно отклонение (STDEV) и граница откриваемост (DL) на анализирани елементи в mg/l, за периода 1.07–30.11.2015 г.

	Cl	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	Ca	K	Mg	Na	Fe
average	0,16	0,07	1,20	2,45	0,35	0,57	0,42	0,07	0,14	0,01
Min	0,06	0,05	0,42	0,49	0,18	0,076	0,1	0,007	0,1	0,008
Max	0,36	0,09	2,53	5,66	0,71	2,00	1,90	0,25	0,20	0,02
STDEV	0,08	0,01	0,60	1,20	0,14	0,48	0,53	0,06	0,05	0,005
DL	0,1	0,05	0,1	0,1	0,05	0,002	0,1	0,002	0,1	0,005

Концентрацията на амониевия йон корелира умерено с концентрациите на нитрати и сулфати ($R^2 = 0,53 \div 0,55$, съответно).

Неутрализацията на вкиселяващите компоненти се осъществява от присъстващите във валежната проба на съединения като MgCO₃, CaCO₃ и NH₃. На Фиг. 3 е представена корелационната зависимост между сумата на основните вкиселяващи йони (SO₄²⁻, NO₃⁻) и сумата на неутрализиращите елементи (Ca, NH₄⁺, Mg, Fe, K, Na). Стойността на корелационния коефициент ($R^2 = 0,65$) показва, че алкалните елементи не успяват напълно да неутрализират киселинните йони.



Фиг. 3: Връзка между продуктите на окисление и неутрализация.

Факторът на неутрализация за основните неутрализиращите елементи е изчислен по формула (1), използван например в [6].

$$(NF_x) = [X] / ([SO_4^{2-}] + [NO_3^-]), \quad (1)$$

където X е концентрацията на интересувания ни елемент, в mg/l.

Получените стойности за фактора на неутрализация за основните (алкални) йони показват, че с най-голямо влияние в процеса на не-

Определяне химическия състав на валежите в град София

утрализация на киселинните йони в изследваните валежни проби е NH_4^+ .

$$\text{NF}_{\text{NH}_4}(0, 111) > \text{NF}_{\text{Ca}}(0, 109) > \text{NF}_{\text{Fe}}(0, 03) > \text{NF}_{\text{Mg}}(0, 025)$$

За сравнение, други автори [6] са получили стойности на фактора на неутрализация за Ca^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} съответно 2,12, 0,97 и 0,77 при много алкална средната стойност на валежите с $\text{pH} = 6, 5$.

3.3 Сравнителен анализ на средните стойности на основни катиони и аниони във валежа от София

Получените резултати в това изследване са сравнени с публикувани от други автори. В Табл. 3 са показани средните концентрации на избрани катиони и аниони за София и за страни от Южна Европа, Азия и САЩ. От таблицата се вижда, че нашите резултати са сравними и по-ниски от стойностите за други региони.

Сравнението с резултатите за състава на валеж в град София (валеж от 18.10.2008 г.), публикувани в [5] показва, че концентрациите на NO_3^- , SO_4^{2-} и Ca през 2015 са по-ниски от докладваните за 2008, до-

Табл. 3: Сравнителен анализ на средните стойности на катиони и аниони във валежни проби (mg/l)

Източник	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Ca	Mg	K	Na
София – валеж от 18.10. 2008г., [5]	< 2,5	3,98	4,10	0,98	0,08	0,10	0,04
Potenza, Italy, (2011–2012), [6]	2,5	3,6	2,0	4,9	0,8	0,7	1,7
New Jersey, USA (Sep. 2006 to Oct. 2007), [7]	1,08	1,38	2,64	0,21	0,05	0,06	0,6
Shenzhen, China, (1986–2006), [8]	1,34	1,37	7,14	3,11	0,24	0,28	0,93
Jordan, (Dec. 1998 to April 2000) [9]	1,31	4,68	5,97	4,33	0,75	0,43	1,15
Ankara, Turkey, (Sep. 1994 to Dec. 1996), [10]	0,72	1,81	4,61	2,86	0,23	0,38	0,36
Central Mediterian, Herceg Novi (Jan. 1995 to Dec.2000), [11]	4,9	2,9	12,75	5,91	1,42	0,82	5,42
София, 2014 [12]	0,5	1,4	2,8	1,2	0,2	1,5	0,3
Това изследване, София (2015)	0,16	1,0	2,2	0,4	0,14	1,24	0,14

като концентрациите на Mg, K и Na са по-високи. Наши резултати за концентрациите на изследваните елементи във валежа от 2014 г. [12] са по-високи в сравнение с тези, получени в това изследване. Това може да се обясни с метода на пробонабиране, когато денонощния валеж се събира в постоянно отворен съд, което допуска принос на сухата атмосферна депозиция. Част от данните, представени в Табл. 3 [5,6,12] са за проби, събирани с пасивни устройства (bulk deposition), което включва отлагане с валежа и сухата депозиция през безвалежния период.

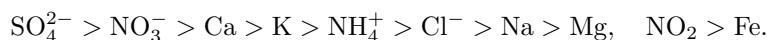
По-големи концентрации на Cl и Na в сравнение с получените в София са измерени в крайбрежни райони, където влиянието на морския аерозол е значително [6,9,10]. По високи стойности за сулфати са представени в работи от преди десет и повече години, което вероятно отразява тренда в намаляване на емисиите на серен диоксид в Европа и Северна Америка [13]. Забелязва се също нарастване на относителния дял на нитратите спрямо сулфатите [7,11].

4 Изводи

Представени са първите резултати за физико-химичния състав на валежни проби в София, събрани с автоматично устройство WADOS (разделящо мократа от сухата депозиция) от лятото и есента на 2015 г.

Разпределението на честотата на измереното рН показва, че валежите са с по-ниска стойност на рН от нормалното (5,6): 68,4% от валежите са киселинни, а 31,6%, са в слабо киселата област от скалата за киселинност на валежите.

Усреднените стойности на концентрациите на основните аниони и катиони във валежните проби за периода на изследване намалява в следната градация:



Получените стойности за фактора на неутрализация за основните (алкални) елементи и йони показват, че NH_4^+ има най-голямо влияние за неутрализация на анионите в изследваните валежи.

Средните концентрации на катиони и аниони във валежите от София през 2015 г. показват сравними и по-ниски стойности от докладваните за други региони и периоди.

Литература

- [1] Hjellbrekke, A.-G. and Fjæraa, A. M.: Data Report (2009), Acidifying and eutrophying compounds and particulate matter, Norwegian Institute for Air

Определяне химическия състав на валежите в град София

- Research, Kjeller, EMEP/CCC-Report 1/2011, 2011.
- [2] Harmens H, G. Mills, F. Hayes, D. Norris et al. (2012), ICP Vegetation Annual Report 2011/2012. ICP Vegetation Programme Coordination Centre, Centre for Ecology and Hydrology, Environment Centre Wales, September 2012.
 - [3] EMEP Status Report (2014); August 29, 2014, Transboundary particulate matter, photo-oxidants, acidifying and eutrophying components.
 - [4] Iordanova L. (2006) Precipitation quality—rapid information system. *BAL-WOIS*, conference on water observation and information systems for decision support, CD-ROM of proceedings, p 6
 - [5] Iordanova L. (2010), Local and advective characteristics of the precipitations' chemical composition in Sofia, Bulgaria, *Compt. rend. Acad. Bulg. Sci.*, 63, no 2, 295-302.
 - [6] Paternoster M., Sinisi R., Mancusi C., Pilat K., Sabia A., Mongelli G., (2014), Natural versus anthropogenic influences on the chemical composition of bulk precipitation in the southern Apennines, Italy: A case study of the town of Potenza, *Journal of Geochemical Exploration*, 145, 242–249
 - [7] Song F., Gao Y. (2009), Chemical characteristics of precipitation at metropolitan Newark in the US East Coast, *Atmospheric Environment*, 43, 4903–4913.
 - [8] Huang Y., Wang Y., Zhang L., (2008), Long-term trend of chemical composition of wet atmospheric precipitation during 1986–2006 at Shenzhen City, China, *Atmospheric Environment* 42, 3740–3750.
 - [9] Al-Momani I.F., (2003), Trace elements in atmospheric precipitation at Northern Jordan measured by ICP-MS: acidity and possible sources, *Atmospheric Environment* 37, 4507–4515.
 - [10] Topc S., Incecik S., Atimtay A. T., (2002), Chemical composition of rainwater at EMEP station in Ankara, Turkey, *Atmospheric Research*, 65, 77–92.
 - [11] Mihajlidi-Zelić A., Deršek-Timotić I., Relić D., Popović A., Đorđević D., (2006), Contribution of marine and continental aerosols to the content of major ions in the precipitation of the central Mediterranean, *Science of the Total Environment*, 370, 441–451.
 - [12] Елена Христова, Благородка Велева, (2015), Експериментално изследване на химическия състав на валежите и ФПЧ10 в град София през 2014, *Bulgarian Journal of Meteorology and Hydrology*, 20, 5, 23–32.
 - [13] Air Base - The European air quality database (2016), <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/airbase-the-european-air-quality-database-6> (Accessed 20.08.2016).