

## Изследване приноса на SO<sub>2</sub> и NO<sub>2</sub> върху образуването на киселинни валежи в град София

**Лора Вълчева, Елена Христова**

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

**Abstract.** In this work a connection between concentrations of SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> in the air and precipitation acidity (pH) in Sofia was investigated. Comparison between monthly mean concentrations of sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>) and nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>), measured in automatic measuring stations (AMS) Drujba, Orlov most and Pavlovo of the Executive Environment Agency (EEA) for the period 2011 to 2013 was done. The variation of precipitation pH values measured in Central Meteorological Observatory (CMO) at NIMH was discussed. There is a pronounced seasonal pattern in the concentration of SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, unlike the monthly average precipitation pH values.

### 1 Въведение

Замърсяването на въздуха е местен, общеевропейски и междуконтинентален проблем и влияе негативно върху човешкото здраве и околната среда. През последните десетилетия в Европа концентрациите на много замърсители във въздуха намаляват значително. Въпреки това в някои страни все още се регистрират концентрации (ФПЧ<sub>10</sub>, ФПЧ<sub>2.5</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> и др.) по-високи от пределно допустимите норми.

В българските градове един от основните проблеми със замърсяване на атмосферния въздух е превишаването на пределно допустимите концентрации на фините прахови частици, серният диоксид и азотните окиси. Попадайки в атмосферата, тези замърсители реагират с водните пари и се преобразуват в сярна и азотна киселина. Киселинните съединения падат на земята като дъжд, сняг, мъгла, или като сухо отлагане. Киселинните дъждове са сериозен екологичен проблем. Те са особено вредни за реки, езера, гори, почви и всички организми живеещи в тези екосистеми [1-3]. Дъждовната вода често е по-кисела поради естествени емисии от SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> и органични киселини. В контакт с въглероден диоксид във въздуха при отсъствие на

замърсители има стойност на  $pH = 5.6$ , докато неутралната вода е с  $pH = 7.0$  [2]. Стойностите на  $pH$  на киселинните валежи, повлияни от антропогенни емисии, са в диапазон  $3.5-5.0$  [4].

Целта на това изследване е да се потърси връзка между концентрациите на  $SO_2$ ,  $NO_2$  във въздуха и киселинността на валежите в град София.

## 2 Методи

### 2.1 Киселинност на валежите

Използвани са данни от мрежата по киселинност на валежа към НИМХ-БАН. Тя се състои от 34 станции, в които се измерва киселинност на валежа ( $pH$ ). Пробите се набират на 6 часа, в главните синоптични срокове (00, 06, 12, 18 GMT), за да може да се търси връзка на химическия състав на валежите с метеорологичните параметри, измервани в тези срокове. Така качеството на валежа се анализира от гледна точка на динамиката на въздушните маси в атмосферата. Пробите се събират в пасивни (неавтоматични) устройства (Фиг. 1), а самите измервания се правят с преносим  $pH$ -метър Hanna. В това изследване са използвани данните за киселинност на валежите в град София за периода 2011–2013 г.



Фиг. 1: Карта на София с АИС-ИАОС (дясно) и ЦМО-НИМХ (ляво).

### 2.2 Концентрации на $NO_2$ и $SO_2$

Използвани са данни за концентрациите на атмосферните замърсители  $NO_2$  и  $SO_2$  от АИС Павлово, Орлов мост и Дружба към Изпълнителната агенция по околна среда (ИАОС) – София. На територията на град София са разположени 7 автоматични измервателни станции ДОАС (диференциална оптична абсорбционна спектроскопия,

## Изследване приноса на $SO_2$ и $NO_2$ върху образуването на ...

работеща на оптичен принцип). Всички автоматични станции работят в непрекъснат режим на работа (24 часа). Ежедневно се контролират концентрациите на основните показатели съгласно закона за чистотата на атмосферния въздух: общ прах, фини прахови частици ( $ФПЧ_{10}$ ,  $ФПЧ_{2.5}$ ), серен диоксид, азотен диоксид/азотни оксиди.

### 2.3 Статистическа обработка на данни

За моделиране на експерименталните данни е използвана програмата *Maple*. Тя представлява ефективна компютърна програма за изпълнение на алгебрични или символни математически изчисления като метод на най-малките квадрати (МНК) и линейна регресия [4].

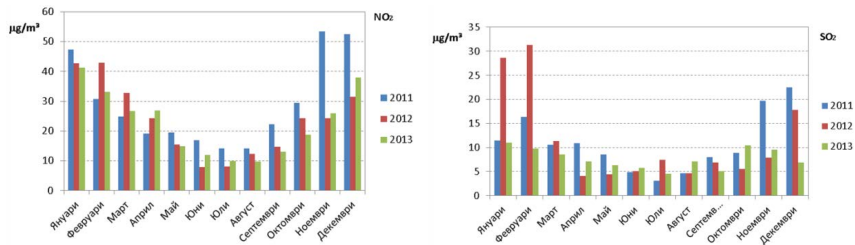
## 3 Резултати

### 3.1 Средномесечни концентрации на азотен диоксид и серен диоксид

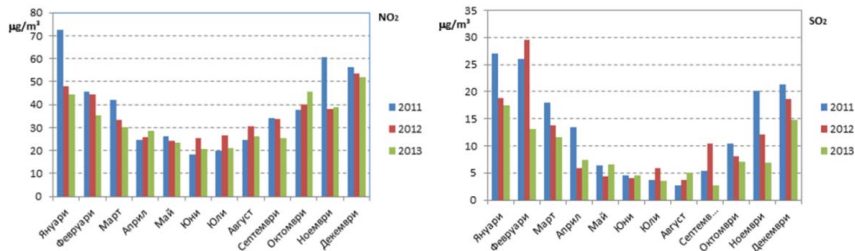
Сравнението на средномесечните концентрации на азотен диоксид и серен диоксид за период от три години (2011–2013 г.) за станции Дружба, Павлово и Орлов мост е представено на фигури 2, 3 и 4. От тях се вижда, че концентрациите на  $NO_2$  в станцията Дружба са по-високи през месеци януари, ноември и декември на 2011 г. в сравнение с 2012 и 2013 г. с изключение на месеци януари, февруари и март. Наблюдават се превишения на ПДК и за двата замърсителя, като се запазва тенденцията за по-високи концентрации през студентите месеци и по-ниски през топлите. Пределно допустимите концентрации за  $NO_2$  е  $40 \mu g/m^3$ , а за  $SO_2$  –  $20 \mu g/m^3$  (Наредба №12 на МОСВ и МЗ към ЗЧАВ, ДВ, бр. 58/2010 г.).

В станцията Орлов мост за този период концентрацията на  $NO_2$  е по-висока през 2011 г. в сравнение с останалите години. През февруари и октомври концентрациите на трите години са близки, като тук се наблюдава слабо изразен сезонен ход в сравнение с останалите станции. От тях се вижда, че има превишения на ПДК за  $NO_2$  през трите години. Превишения на ПДК за  $SO_2$  са отчетени през месец февруари на 2012 г. През 2011 и 2013 г. не се наблюдават превишения на ПДК за  $SO_2$ . По-високите концентрации могат да се обяснят с факта, че станцията е разположена на едно от най-натоварените кръстовища в София. Подобно сравнение е направено и за станцията Павлово (Фиг. 3). От нея се вижда, че през месеци януари, февруари, ноември и декември концентрацията на  $NO_2$  е най-висока за 2011 г. През юни, юли и август концентрациите на  $NO_2$  за 2011 г. са по-ниски в сравнение с тези на 2012 и 2013 г. За останалите месеци средномесечните концентрации на  $NO_2$  са близки и за трите годи-

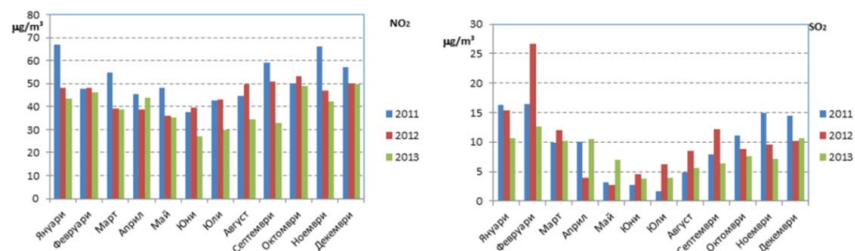
ни. Проследявайки изменението на концентрациите на замърсяващите вещества, можем да кажем, че тук се запазва тенденцията за по-високи концентрации през студените месеци на годината и по-ниски през топлите.



Фиг. 2: Средномесечни концентрации на NO<sub>2</sub> и SO<sub>2</sub> за 2011, 2012 и 2013 г., станция Дружба.



Фиг. 3: Средномесечни концентрации на NO<sub>2</sub> и SO<sub>2</sub> за 2011, 2012 и 2013 г., станция Павлово.



Фиг. 4: Средномесечни концентрации на NO<sub>2</sub> и SO<sub>2</sub> за 2011, 2012 и 2013 г., станция Орлов мост.

### 3.2 Моделиране на експериментални данни

Постановка на задачата за моделиране: Разглеждаме киселинността pH на дъждовната вода в град София, в атмосферата на който се

*Изследване приноса на SO<sub>2</sub> и NO<sub>2</sub> върху образуването на ...*

наблюдават замърсители (SO<sub>2</sub> и NO<sub>2</sub>) с определена концентрация.

Търси се зависимост:

$$pH \leftrightarrow (C_{NO_2}, C_{SO_2}) \quad (1)$$

Също така се търси и влиянието на всеки от двата замърсителя по-отделно, т.е.

$$pH \leftrightarrow (C_{NO_2}) \quad \text{и} \quad pH \leftrightarrow (C_{SO_2}). \quad (2)$$

За определянето явния вид на горните зависимости са използвани осреднени месечни данни, получени на база на измерените на всеки час стойности на концентрациите на SO<sub>2</sub> и NO<sub>2</sub> от станция Дружба, и киселинността на валежа, измерен в ЦМС-София. Данните са за периода 01.2011 – 12.2013 г. Влиянието на концентрациите на SO<sub>2</sub> и NO<sub>2</sub> е изследвано за всяка от годините в посочения период.

В Табл. 1 са представени получените регресионни зависимости за период 2011-2013 г.

Табл. 1: Регресионни зависимости

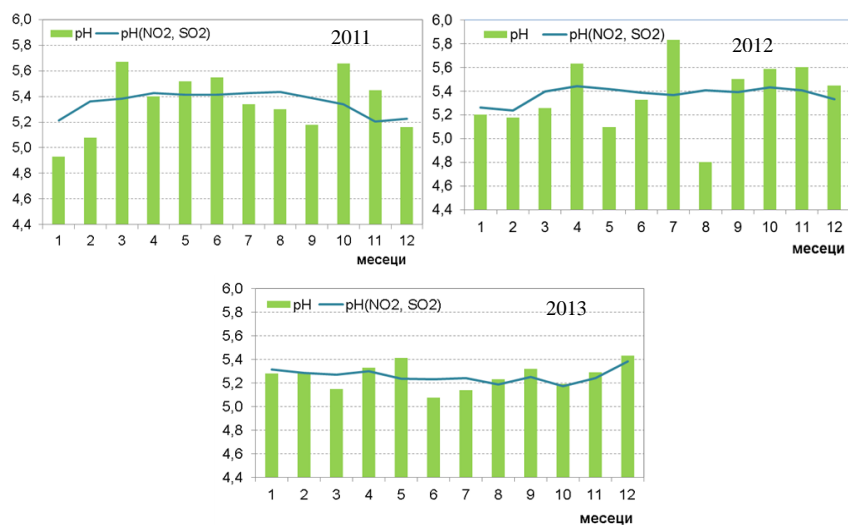
Год.	pH(C <sub>NO<sub>2</sub></sub> , C <sub>SO<sub>2</sub></sub> )	pH(C <sub>NO<sub>2</sub></sub> )	pH(C <sub>SO<sub>2</sub></sub> )
2011	$5.5217 - 0.0076C_{NO_2} + 0.0046C_{SO_2}$	$5.5241 - 0.0059C_{NO_2}$	$5.4752 - 0.0113C_{SO_2}$
2012	$5.4151 - 0.0028C_{NO_2} - 0.0096C_{SO_2}$	$5.4553 - 0.0035C_{NO_2}$	$5.4469 - 0.0066C_{SO_2}$
2013	$5.2727 + 0.0068C_{NO_2} - 0.0217C_{SO_2}$	$5.1686 - 0.0041C_{NO_2}$	$5.1217 + 0.0174C_{SO_2}$

Графичното представяне на резултатите е под формата на сравнителни графики на стойностите на pH и pH(C<sub>NO<sub>2</sub></sub>, C<sub>SO<sub>2</sub></sub>) на Фиг. 5, pH и pH(C<sub>NO<sub>2</sub></sub>) на Фиг. 6, pH и pH(C<sub>SO<sub>2</sub></sub>) на Фиг. 7.

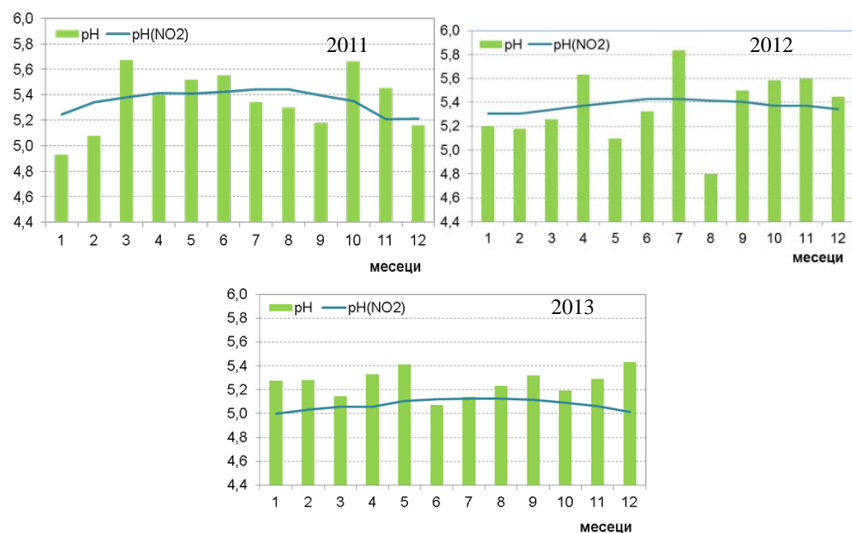
На Фиг. 5 са показани получените резултати за трите години. Вижда се, че най-добро описание на експерименталните стойности на pH са получени за 2013 г. за разлика от 2011 и 2012 г. При тях се вижда, че за някои от месеците изчислените са по-високи от измерените, а за други са по-ниски. Например, по-високи стойности на изчислените pH спрямо измерените за 2011 са получени за месеците януари, февруари, юли и август, а по-ниски за месеците март, май, юни, октомври и ноември. Най-близки стойности на изчислените pH до измерените са получени за април и декември на 2011 г.

Сравнението на измерените стойности на pH с изчислените pH(C<sub>NO<sub>2</sub></sub>) за трите години е представено във Фиг. 6. Получените резултати за 2013 показват, че през повечето месеци изчислените стойности на pH(C<sub>NO<sub>2</sub></sub>) са по-ниски от измерените с изключение на резултатите за месеците юли и юни. Резултатите за 2011 и 2012 са близки до тези, представени на Фиг. 5.

Лора Вълчева, Елена Христова



Фиг. 5: Сравнение на средномесечните стойности на рН с изчислените рН(C<sub>NO<sub>2</sub></sub>, C<sub>SO<sub>2</sub></sub>).

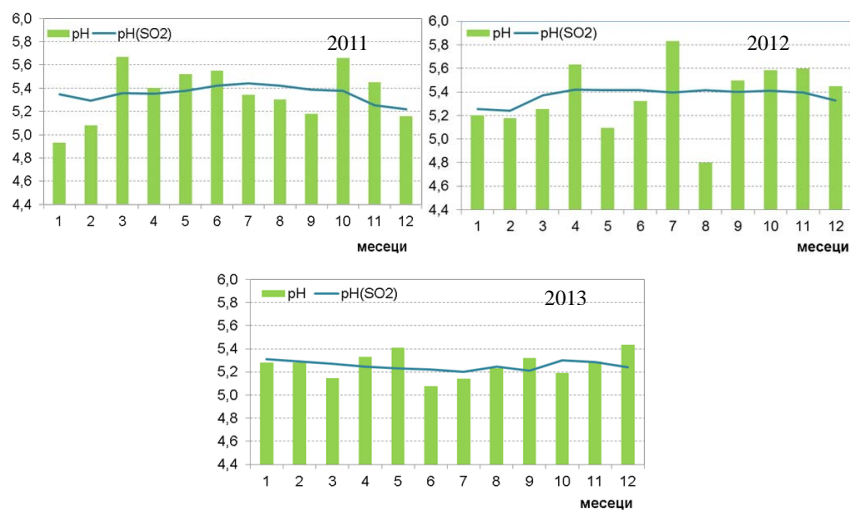


Фиг. 6: Сравнение на средномесечните стойности на рН с изчислените рН(C<sub>NO<sub>2</sub></sub>).

Направено е сравнение и на изчислените стойности на рН(C<sub>SO<sub>2</sub></sub>) с измерените рН за трите години (Фиг. 7).

Това сравнение показва, че най-близки са получените резултати за

### Изследване приноса на $SO_2$ и $NO_2$ върху образуването на ...



Фиг. 7: Сравнение на средномесечните стойности на pH с изчислените  $pH(C_{SO_2})$ .

2013 г., за разлика от 2011 и 2012 г., където за някои от месеците изчислените стойности на pH са по-високи от измерените, а за други месеци те са по-ниски. От направеното сравнение можем да кажем, че за 2011 г. получените регресионни зависимости описват задоволително данните за месеците април и декември. В останалите месеци те или подценяват измерените или ги надценяват. Получените резултати за 2012 г. са подобни на тези за 2011 г. Най-близки са стойностите получени за месеците януари и февруари.

#### 4 Изводи

Потърсена е връзка между концентрациите на  $SO_2$ ,  $NO_2$  във въздуха и киселинността на валежите в град София.

При сравнение на средномесечни концентрации на  $NO_2$  и  $SO_2$  за 2011, 2012 и 2013 г, станция Дружба наблюдаваме добре изразен сезонен ход, запазвайки тенденцията за по-високи концентрации през студените месеци на годината и по-ниски през топлите.

Резултатите от моделирането на пакета от данни със средномесечните стойности на  $SO_2$ ,  $NO_2$  и pH показва, че изчислените и измерените стойности на pH следват един ход за 2011 и 2012.

Получените регресионни зависимости  $pH(C_{NO_2}, C_{SO_2})$  за 2013 г. описват най-добре измерените стойности на pH, за разлика от зависимостта за  $pH(C_{NO_2})$ . В този случай изчислените стойности на pH са

Лора Вълчева, Елена Христова

по-ниски от измерените. Изчислените стойности на рН със зависимостта  $\text{pH}(\text{C}_{\text{SO}_2})$  са най-близки за месеците януари, февруари, август и ноември на 2013 г. За месеците март, юни, юли и октомври те са по-високи, а за април, май, септември и декември са по-ниски.

### Литература

- [1] Lajtha K., Jones J., (2013) Trends in cation, nitrogen, sulfate and hydrogen ion concentration in precipitation in the United States and Europe from 1978 to 2010: a new look at an old problem, *Biochemistry*, DOI 10.1007/s10533-013-9860-2.
- [2] Seinfeld J. H., S. N. Pandis, (2006): *Atmospher Chemistry and Physics – From air pollution to climate change*, Second edition, John Wiley & Sons, Inc.
- [3] Игнатова Н., Велизарова Е., Броцилова М., (2010), Сравнителни хидрохимични мониторингови проучвания върху отлаганията на вкисляващи замърсители, алкализиращи катиони и тежки метали с валежите в горски екосистеми, *НАУЧНИ ТРУДОВЕ НА РУСЕНСКИЯ УНИВЕРСИТЕТ* - 2010, том 49, серия 1.2- 86.
- [4] Menz F. C., Seip H. M., (2004), Acid rain in Europe and the United States: an update, *Environm. Sci. Policy*, 7, 253-265.
- [5] [http://www.fmi-lovdiv.org/evlm/DBbg/database/studentbook/Maple1\\_BG.pdf](http://www.fmi-lovdiv.org/evlm/DBbg/database/studentbook/Maple1_BG.pdf)