

УДК 543.311

Ааде ЛЕММИК, П. ЛУИГА

КИСЛОТНОСТЬ ОСАДКОВ В ЭСТОНСКОЙ ССР

2. О ХАРАКТЕРИСТИКЕ ДОЖДЕВЫХ ОСАДКОВ В МИКРОРАЙОНЕ МУСТАМЯЭ ТАЛЛИНА

(Представил О. Киррет)

Основными показателями, характеризующими загрязненность метеорологических осадков, являются следующие: pH, титруемая кислотность, электропроводность и ионный состав [1]. В данной статье приводятся результаты исследования дождевых осадков, выпавших в микрорайоне Мустамяэ Таллина в 1982—1985 гг.

Методика сбора проб

Приспособление для сбора проб (рис. 1) закрепляли на высоте 4 м от поверхности земли и на расстоянии 3 м от стенки здания. Дождевые капли поступали через пластмассовые воронки диаметром 142 мм в две полиэтиленовые бутылки по 250 мл. Посуду для улавливания капель старались выставлять непосредственно перед дождем. В случае продолжительных осадков брали несколько проб, заменяя бутылки после набора необходимого для анализа количества (50 мл) воды. Полученный материал подвергали анализу сразу же по прекращении осадков.

Таблица 1

Период	Количество осадков		
	выпало, мм	собрано, мм	проанализировано, %
1982			
Ноябрь	56,0	35,3	63,0
Декабрь	99,5	4,0	4,0
1983			
Апрель	26,1	0,5	2,0
Май	29,7	3,8	12,8
Июнь	70,0	6,5	9,3
Июль	36,0	9,5	24,6
Сентябрь	127,6	91,6	71,8
Октябрь	148,5	7,9	5,3
Ноябрь	86,5	1,5	1,7
1984			
Июнь	59,0	7,6	12,9
Июль	85,0	9,5	11,2
Сентябрь	69,8	32,6	46,7
Октябрь	104,0	89,6	86,2
Ноябрь	29,0	26,9	92,8
Декабрь	56,9	43,2	75,9
1985			
Апрель	54,3	21,5	39,6
Май	42,7	31,4	73,5
Июнь	66,9	47,3	70,7
Июль	57,3	51,5	89,9
Август	76,0	70,9	93,3
Сентябрь	144,8	90,5	62,5

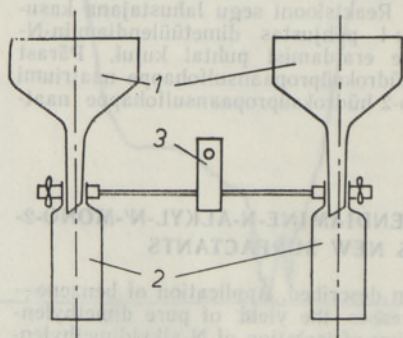


Рис. 1. Приспособление для сбора дождевых осадков: 1 — воронка, 2 — бутылка, 3 — крепление.

Характеристика дождевых осадков, выпавших
в Мустаяэ в 1984—1985 гг.

Дата отбора проб	Кол-во осадков, мм	рН	Титруемая кислотность, мг · экв/л	Электропровод- ность, мкОм-1 · см-1	Анионы				Суммарно, мг · экв/л
					SO ₄ ²⁻ ,	NO ₃ ⁻ ,	Cl-	F-	
					мг/л				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1984									
22 июня	7,6	5,0		22					
24 июля	9,5	5,4		12					
18 сентября	6,3	5,4		37	6,7	1,3	0,0	0,0	0,161
19 "	3,2	5,8		21	1,5	0,0	0,0	0,0	0,031
20 "	5,1	4,6		35	5,0	2,0	0,0	0,0	0,136
21—23 "	9,5	5,7		26	2,3	0,8	0,2	0,0	0,066
24 "	3,4	5,7		20	1,8	0,0	0,3	0,0	0,046
29 "	5,1	6,6		46	5,8	4,2	0,5	0,0	0,203
7 октября	2,5	7,1		68	8,7	4,4	5,4	0,0	0,404
8—9 "	15,2	6,2		7	0,7	0,3	0,0	0,0	0,019
9 "	2,5	7,6		38	1,7	0,1	0,6	0,0	0,054
11 "	3,2	5,6		24	0,1	1,2	2,6	0,4	0,116
14 "	2,4	7,3		29	5,0	1,1	0,6	0,0	0,139
15 "	1,9	5,5		19	4,2	1,0	1,0	0,0	0,132
18 "	1,9	7,6		86	18,0	14,0	3,2	0,0	0,691
19 "	1,3	6,1		23	3,3	1,8	3,6	0,0	0,199
20 "	12,6	5,2		18	4,2	1,8	5,4	0,0	0,269
23 "	15,8	4,1		112	2,5	1,3	6,0	0,0	0,242
25 "	7,6	4,4		39	3,8	4,0	0,5	0,0	0,158
27 "	15,8	7,2		50	3,2	3,8	3,0	0,0	0,212
30 "	6,9	7,1		54	10,0	4,0	0,5	0,5	0,313
1—13 ноября	12,6	5,4		60	12,5	7,8	2,0	0,0	0,443
13—26 "	9,5	6,4		42	10,0	4,1	1,5	0,2	0,327
26 ноября—									
—3 декабря	9,6	4,5		50	9,4	8,1	4,5	0,5	0,480
3 декабря	6,3	3,4		165	20,0	18,0	3,0	0,8	0,834
5 "	4,3	4,5		38	7,4	4,5	2,4	0,0	0,294
7 "	15,8	4,6		17	2,9	2,0	1,5	0,0	0,135
10 "	4,4	7,1		23	2,1	0,3	0,7	0,0	0,068
20—24 "	7,6	6,8		60					
1985									
20 апреля	3,2	6,4	10,0	66	10,8	18,7	1,3	0,1	0,568
23—25 "	2,5	7,0		85	7,8	3,0	0,9	0,4	0,257
29 "	12,6	6,9	1,7	46	9,7	2,7	0,7	0,1	0,271
30 апреля—									
—4 мая	15,8	4,8	24,2	22	5,7	3,4	0,0	0,1	0,179
4—11 мая	13,9	6,2	12,5	37	7,6	3,0	0,4	1,0	0,271
25 "	2,5	7,3		165	20,9	4,8	1,3	0,5	0,576
30 "	2,4	6,8	16,0	80	14,9	3,4	2,2	0,2	0,438
1 июня	0,6	7,2			52,0	18,0	6,2	1,3	1,617
8 "	1,9	7,1		126	18,4	3,1	1,4	1,6	1,041
11 "	7,6	6,4	16,7	36	5,1	1,6	3,0	0,0	0,217
12 "	2,5	5,9	11,7	16	2,2	0,4	1,7	0,0	0,100
14 "	18,9	6,3	16,7	21	3,6	6,7	0,2	0,0	0,092
29 "	15,8	7,3		33	3,5	0,2	0,5	0,1	0,095
1 июля	2,2	6,1	10,8	25	3,1	0,7	0,1	0,0	0,079
9 "	5,1	6,5	50,0	28	5,2	0,8	0,1	0,1	0,129
9—10 "	10,1	4,7	21,7	16	1,7	0,4	0,1	0,1	0,050
15 июля	6,3	6,8	21,7	40	5,6	2,1	0,1	0,0	0,151
18 "	3,2	6,3	35,0	48	15,7	2,3	0,4	0,0	0,375
20 "	8,2	6,5	20,1	31	5,3	1,3	0,1	0,0	0,134
21—29 "	4,2	7,1		70	14,1	1,9	1,3	0,0	0,361

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
30	8,8	6,8	5,0	19	1,7	0,4	0,1	0,0	0,045
31	3,4	5,1	26,7	14	2,0	1,4	0,3	0,0	0,073
1 августа	5,1	5,2	20,0	11	0,9	0,5	0,5	0,0	0,041
2	4,4	5,5	63,3	41	5,7	2,4	0,8	0,4	0,201
5	13,3	4,7	60,0	36	5,8	2,0	0,7	0,0	0,173
9—12	15,2	6,5	14,6	21	2,4	0,6	0,7	0,0	0,079
12—21	9,5	7,1		45	6,9	1,7	1,9	0,0	0,225
21	4,7	6,3	6,7	26	3,2	1,4	1,9	0,0	0,143
23—25	7,6	6,2	9,1	13	1,9	0,8	0,0	0,5	0,079
25—27	3,2	5,6	10,0	35	6,1	2,0	0,0	0,1	0,165
29	7,9	6,6	2,1	21	1,9	1,3	0,0	0,0	0,061
2 сентября	3,4	5,5	32,5	30	4,4	1,9	0,3	0,0	0,131
4	8,2	6,2	8,4	19	2,8	0,9	0,0	0,0	0,073
7—9	15,8	6,2	13,3	9	1,9	0,4	0,3	0,0	0,054
9	15,7	5,2	15,0	12	1,0	0,2	1,0	0,0	0,052
14—15	4,1	6,8	3,3	46	7,6	2,2	1,2	0,0	0,228
17	15,8	6,2	10,0	11	1,0	0,4	0,6	0,0	0,044
17—18	1,4	6,0	9,5	20	2,1	0,5	1,3	0,1	0,094
20	3,8	6,9	3,4	54	4,9	1,7	0,8	0,0	0,152
21	4,4	5,8	20,0	51	5,2	2,3	2,4	0,0	0,213
23—25	3,2	8,1		142	6,3	0,5	2,7	0,0	0,215
27	12,6	7,1		59	4,9	1,5	0,5	0,0	0,140
28—29	1,6	7,4		157	10,7	1,2	6,8	0,0	0,434

Данные о количестве выпавших осадков в Мустамяэ по месяцам за четыре года (информацию получали с Харкуской метеостанции Эстонского республиканского управления по гидрометеорологии и контролю природной среды), а также данные о собранных и проанализированных пробах приведены в табл. 1.

Методики определения показателей

pH определяли дигитальным pH-метром типа OP-211/1 фирмы «Radelkis» (Венгрия) с помощью комбинированного стеклянного электрода OP-08083. Калибровку pH-метра осуществляли стандартными буферными растворами с pH 7,03 и 2,26 при температуре 25°C. Для анализа брали 40 мл пробы.

Титруемую кислотность определяли вышеуказанным pH-метром и электродом путем нейтрализации пробы 0,01 н. раствором NaOH. Титровальный раствор дозировали микрошприцем и перемешивали магнитной мешалкой по методике [2]. Пробы титровали до pH 7.

Электропроводность определяли кондуктометром ММ 34-04. Использовали платиновые электроды из комплекта измерительного моста Р 38. Константу проводимости посуды из малорастворимого стекла периодически подвергали контролю. Для измерения брали 50 мл пробы.

Содержание анионов SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^- определяли на ионном хроматографе конструкции СКБ АН ЭССР [3, 4] непосредственно из проб без их предварительного обогащения или другой обработки. Элюентом служил буферный раствор из равных количеств 0,0024 М Na_2CO_3 и 0,0030 М NaHCO_3 , pH 9,6. Брали примерно 2 мл пробы.

Поскольку электропроводность, pH и титруемую кислотность можно поочередно определять на одной и той же пробе, количество воды должно быть не менее 50 мл.

Результаты

В ноябре—декабре 1982 г. определяли только pH, которая оказалась в пределах 4—7. В 1983 г. самое низкое значение pH (3,9) пришлось на

28 июня, самое высокое (8,6) — на 4 июля. В 1983 г. приступили и к измерению электропроводности осадков. Ее величина колебалась в пределах 10—108 мкОм⁻¹·см⁻¹. Начиная с сентября 1984 г. наряду с указанными показателями определяли количество основных анионов, а с 1985 г. — и титруемую кислотность дождевых осадков (табл. 2).

Обсуждение

Экстремальные значения pH были 3,4 (3 декабря 1984) и 8,6 (4 июля 1983). Взвешенные средние pH по годам: 1982 г. — 5,2; 1983 г. — 5,7; 1984 г. — 5,6; 1985 г. — 6,1. Наименьшие взвешенные средние значения pH приходились на холодные периоды: ноябрь—декабрь 1982 г. — 5,2; апрель—май 1983 г. — 4,5; ноябрь—декабрь 1984 г. — 5,3. В летние месяцы значения pH поднимались: 1983 г. — 7,0; 1985 г. — 6,2. Это объясняется тем, что в холодный период с дымовыми газами отопительных устройств в атмосферу больше выбрасывается окислов, главным

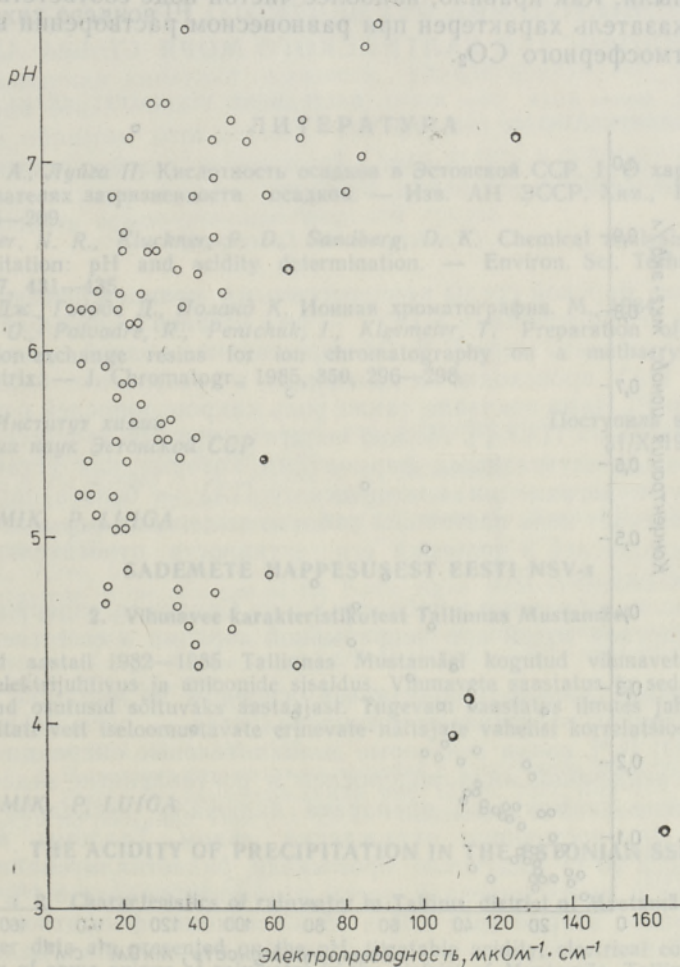


Рис. 2. Зависимость между pH и электропроводностью дождевых осадков.

образом серы и азота. Приведем, к примеру, взвешенные средние содержания анионов в дождевых осадках зимой и летом, мг · экв/л:

	SO_4^{2-}	NO_3^-	$\text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-, \text{F}^-$ (суммарно)
ноябрь—декабрь 1984 г.	0,185	0,098	0,356
июнь—июль—август 1985 г.	0,094	0,030	0,141

Кроме того, летом запыленность воздуха нейтрализующими веществами, в частности известняковой пылью, значительно выше, чем весной и осенью, когда осадков выпадает больше.

В электропроводности дождевых осадков явной сезонной разницы не наблюдается. Электропроводность, которая отражает общую загрязненность воды, обусловлена как кислотными ингредиентами, которые преобладают в холодное время года, так и нейтрализующими примесями, попадающими в атмосферу главным образом в летнее время. Это и является причиной того, что между рН и электропроводностью дождевых осадков четкой корреляции не найдено (см. рис. 2). Наименьшая электропроводность имеет место при рН от 5 до 6. При $\text{pH} < 5$ доминируют кислотные ингредиенты, а при $\text{pH} > 6$ — основные растворимые частицы пыли. Как правило, наиболее чистой воде соответствует рН 5,6. Такой показатель характерен при равновесном растворении в дождевых каплях атмосферного CO_2 .

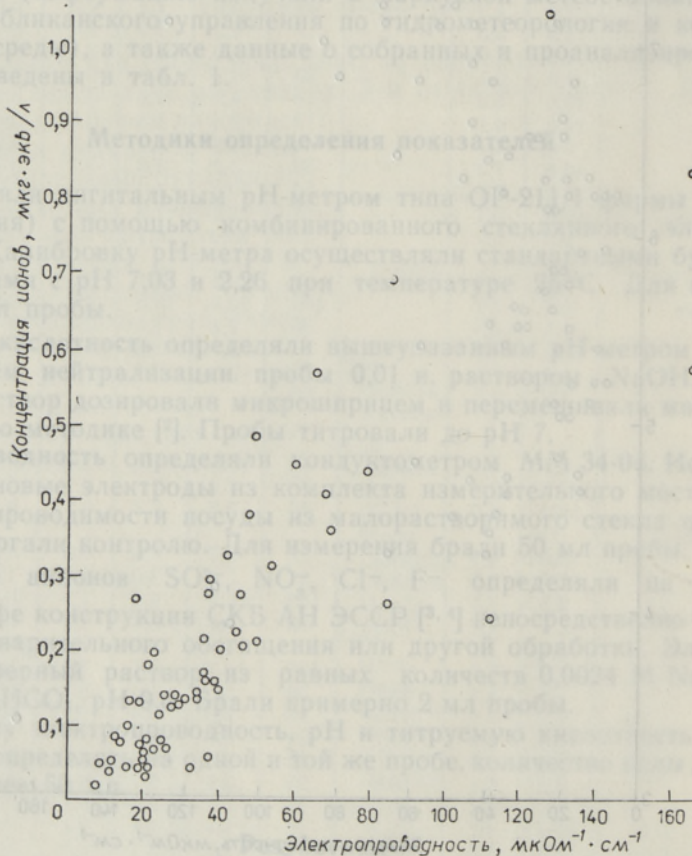


Рис. 3. Зависимость между концентрацией SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^- и электропроводностью дождевых осадков.

Между показателями электропроводности дождей осадков и содержанием в них основных анионов-загрязнителей (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^-) наблюдается явная взаимосвязь (рис. 3), несмотря на то, что в электропроводности существенную роль играют и те ионы (CO_3^{2-} , OH^- и др.), которые загрязняющими не считаются.

Наивысшая нагрузка на почву загрязняющими ее сульфатом и нитратом падает на более холодные и дождливые месяцы, хотя и летом порой выпадают сильно загрязненные осадки. Данные табл. 3 подтверждают ранее высказанную точку зрения, что только показатели pH недостаточно для оценки загрязненности метеорологических осадков [1].

Средние месячные значения pH и количество осаждаемых сульфатов и нитратов

Год, месяц	pH	Сульфаты	Нитраты
		г/м ²	
1984			
Сентябрь	5,6	0,278	0,101
Октябрь	5,9	0,390	0,249
Ноябрь	5,4	0,321	0,190
Декабрь	5,0	0,412	0,327
1985			
Апрель	6,5	0,358	0,207
Май	5,8	0,361	0,245
Июнь	6,7	0,330	0,226
Июль	6,2	0,290	0,064
Август	6,0	0,292	0,101
Сентябрь	6,2	0,444	0,127

ЛИТЕРАТУРА

1. Леммик А., Луйга П. Кислотность осадков в Эстонской ССР. 1. О характерных показателях загрязненности осадков. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1985, 34, № 3, 206—209.
2. McQuaker, N. R., Kluckner, P. D., Sandberg, D. K. Chemical analysis of acid precipitation: pH and acidity determination. — Environ. Sci. Technol., 1983, 17, N 7, 431—435.
3. Фритц Дж., Гьерде Д., Поланд К. Ионная хроматография. М., 1984.
4. Haldna, Ü., Palvadre, R., Pentchuk, J., Kleemeier, T. Preparation of low-capacity anion-exchange resins for ion chromatography on a methacrylic copolymer matrix. — J. Chromatogr., 1985, 350, 296—298.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
31/X 1985

Aade LEMMIK, P. LUIGA

SADEMETE HAPPESUSEST EESTI NSV-s

2. Vihmavee karakteristikutest Tallinnas Mustamäel

On esitatud aastail 1982—1985 Tallinnas Mustamäel kogutud vihmavete pH, tiitritav happesus, elektrijuhtivus ja anioonide sisaldus. Vihmavete saastatus ja seda iseloomustavad näitajad osutusid sõltuvaks aastaajast. Tugevam saastatus ilmnes jahedatel perioodidel. Selgitati vett iseloomustavate erinevate näitajate vahelisi korrelatsioone.

Aade LEMMIK, P. LUIGA

THE ACIDITY OF PRECIPITATION IN THE ESTONIAN SSR

2. Characteristics of rainwater in Tallinn, district of Mustamäe

In the paper data are presented on the pH, titratable acidity, electrical conductivity and composition of some anions of rainwater in the district of Mustamäe, Tallinn in 1982—85. The characteristics of the contamination of rainwater depend upon the season. Pollution is higher during the cooler periods of the year. The relationship between different characteristics of contamination has been investigated.