

ЗАВИСИМОСТЬ СТЕПЕНИ ПОДКИСЛЕНИЯ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ ОТ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ИХ ПРИМЕСЕЙ

О.Е. КЛИМЕНКО, кандидат сельскохозяйственных наук
Никитский ботанический сад – Национальный научный центр

Введение

Известно, что величина рН является результирующей химического состава атмосферных осадков. По ней прежде всего судят об их загрязнении. Однако при анализе больших массивов данных за ряд лет и усреднении величин корреляционный анализ не всегда показывает тесные зависимости концентрации иона водорода от концентрации других ионов [8]. Необходим более подробный анализ этих зависимостей в разных диапазонах рН, в разные периоды года (теплый, холодный), так как ранее было показано, что в эти периоды состав осадков различен [4, 7]. В связи с этим целью наших исследований было проанализировать зависимости подкисления осадков различными ионами, определить наиболее значимые из них, разработать подходы для дальнейшей оценки и прогнозирования подкисления атмосферных осадков.

Объекты и методы исследований

Объектом исследования был химический состав атмосферных осадков в Степном отделении НБС-ННЦ (25 км от г. Симферополя) за 2004 год, когда он определялся наиболее детально. Всего было отобрано 34 образца осадков, в которых определяли величину рН и ионы NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ и K^+ [5]; ион HCO_3^- – титрованием кислотой, Ca^{2+} и Mg^{2+} – трилонометрически. Концентрацию иона водорода рассчитывали по величине рН. Статистический анализ данных проводили по [2], а также на компьютере Pentium 200 с помощью программ Statistica 6 и Microsoft Excel. Достоверным принят 95 % уровень вероятности.

Результаты и обсуждение

В среднем за год величина рН осадков в 2004 году составила 5,13 и мало менялась по периодам года. Измеренные ее значения колебались от 4,3 до 6,1. Осадки с рН менее 5 составили 44,1 % случаев. В холодный период осадки с таким рН встречались реже (39 % случаев), в теплый – чаще (50 %). Следовательно, в теплое время года осадки чаще были кислыми, что показало противоположную тенденцию данным состава осадков в 1994–2001 годы [4]. В среднем за год среди анионов преобладали HCO_3^- и SO_4^{2-} , среди катионов – Ca^{2+} и Mg^{2+} . Осадки содержали почти равное количество ионов Mg^{2+} и SO_4^{2-} , а также натрия и хлора (табл. 1).

Таблица 1

**Состав химических примесей в атмосферных осадках.
Степное отделение НБС-НИЦ, 2004 г. (n=34)**

Период	рН	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻
		мк-экв/л								
Весь год	5,13	79,4	32,6	54,4	114,3	99,4	99,8	40,7	128,4	51,4
рН < 5	4,63	79,6	33,7	53,8	115,6	92,1	90,0	40,7	128,3	46,9
рН > 5	5,53	79,22	31,6	54,8	113,2	105,1	107,5	40,7	128,5	54,9
Хол. период	5,15	79,0	33,2	72,2	114,4	107,1	111,4	43,4	109,9	68,9
рН < 5	4,66	81,4	34,9	74,1	88,0	91,6	75,9	40,6	124,7	66,4
рН > 5	5,40	75,7	32,5	73,0	130,8	115,7	132,3	45,6	104,9	73,2
Теп. период	5,11	80,3	30,3	31,3	114,1	66,4	76,5	37,5	152,0	29,9
рН < 5	4,58	76,5	30,2	32,7	108,1	67,2	95,8	41,2	143,0	30,0
рН > 5	5,64	84,1	30,4	29,9	89,1	65,5	57,1 ¹	33,8	161,0	29,9

Примечание. Разница со значениями в диапазоне рН < 5 теплого периода года достоверна с вероятностью 95 %.

Достаточно высокой была и концентрация иона NH₄⁺, что характерно для сельскохозяйственного района. В меньших количествах в осадках присутствовали ионы NO₃⁻ и K⁺. В холодный период года в осадках преобладали ионы Ca²⁺ и SO₄²⁻, было больше Na⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻ и Cl⁻ и меньше HCO₃⁻, чем в целом за год. Накоплению ионов Na⁺, Mg²⁺ и Cl⁻ в нашем регионе в холодный период способствует относительная близость Черного моря [6]. В теплый период в осадках преобладали ионы Ca²⁺ и HCO₃⁻. Последнего было на 50 % больше, чем в холодный период. Эта разница связана с дополнительным поступлением этого иона в осадки с почвенной пылью в теплый период года. Концентрации ионов NH₄⁺, K⁺ и Ca²⁺ были почти одинаковыми в теплое и холодное время года (табл. 1).

Если рассмотреть содержание различных ионов в осадках при различной величине их рН, то минимальные концентрации большинства ионов обнаружены при рН около 5. Это значит, что наиболее чистыми от химических примесей осадки были при этом рН. С ростом рН от 5.0 до 6.1 резко увеличивалось содержание ионов Ca²⁺ и SO₄²⁻ до 406 мк-экв/л и HCO₃⁻ до 264 мк-экв/л. При снижении рН осадков от 5.0 до 4.3 концентрация иона HCO₃⁻ возрастала до 280 мк-экв/л. В целом зависимости концентрации свободных ионов водорода от содержания различных ионов в осадках были сложными параболическими. Для того чтобы упростить их и сделать более достоверными, мы подразделили полученные данные на несколько массивов. Это данные за холодный и теплый периоды и в каждом из них осадки с рН больше и меньше 5. Среднегодовые концентрации ионов в этих диапазонах рН мало различались между собой (табл. 1) и в дальнейшем не рассматривались.

В холодный и теплый периоды концентрации некоторых ионов в сходных диапазонах рН были различными. В холодный период года при

pH < 5 среди анионов преобладал ион HCO_3^- (124,7 мк-экв/л), среди катионов - Mg^{2+} , Ca^{2+} и NH_4^+ . При pH > 5 среди анионов больше всего было SO_4^{2-} (132,3 мк-экв/л), среди катионов преобладали те же ионы, но абсолютные величины Mg^{2+} , Ca^{2+} были значительно выше (табл. 1). В теплый период года при pH < 5 среди ионов преобладали Ca^{2+} и HCO_3^- , но их концентрации были значительно больше, чем в том же диапазоне холодного периода года. При pH > 5 больше накапливалось ионов HCO_3^- и NH_4^+ , чем при pH < 5. Концентрации ионов K^+ , Cl^- , Na^+ и NH_4^+ практически не различались в изученных диапазонах значений pH каждого из периодов года (табл. 1).

Прямолинейные корреляционные зависимости концентрации иона водорода от содержания большинства ионов в осадках за год были отрицательными слабыми и недостоверными (табл. 2). В целом в холодный период установлена более тесная связь концентрации иона H^+ с ионами SO_4^{2-} и HCO_3^- , причем с ионом SO_4^{2-} она была отрицательной, а с HCO_3^- – положительной. Связи также были слабыми и недостоверными. В различных диапазонах pH этого периода для большинства ионов зависимости с ионом H^+ были противоположными по знаку (табл. 2). Так, при pH < 5 увеличение концентрации всех ионов, кроме NH_4^+ , способствовало подкислению осадков. Достоверная зависимость установлена для ионов Na^+ и Cl^- .

Что касается иона HCO_3^- , то зависимость иона H^+ от его концентрации была криволинейной ($R^2 = 0.84$, $n=7$). При его максимальном содержании (280 мк-экв/л) концентрация иона H^+ также была максимальной (50,1 мк-экв/л или pH = 4.3), что может свидетельствовать о наибольшем подкислении осадков угольной кислотой в холодный период, так как растворимость CO_2 в воде при 0° С вдвое выше, чем при 20° С [1]. Обнаружена еще более тесная прямая достоверная зависимость кислотности осадков в холодный период при pH < 5 от суммы катионов K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и Na^+ ($r = 0.77$, $n = 7$) и анионов NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- и Cl^- ($r = 0.92$, $n = 7$). Корреляция между этими двумя группами ионов прямая тесная достоверная ($r = 0.82$, $n = 7$). Уравнение множественной регрессии имеет вид:

$$[\text{H}^+] = 0.109 [\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^- + \text{Cl}^-] - 0.007 [\text{K}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+] - 6.69, \quad (1)$$

$$R = 0.829.$$

Это может свидетельствовать о подкислении атмосферных осадков анионами гидролитически кислых солей, таких как CaSO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, MgSO_4 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и других.

В диапазоне pH > 5 в холодный период рост концентрации большинства ионов вызывал подщелачивание осадков, особенно

значительно этому способствовало увеличения содержания ионов HCO_3^- и Ca^{2+} , если судить по коэффициентам корреляции (табл. 2).

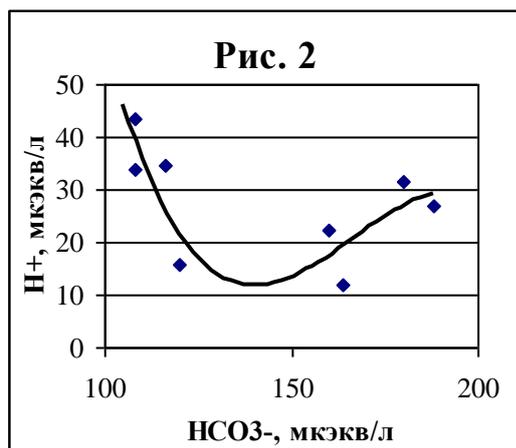
Таблица 2

Коэффициенты корреляции между концентрацией иона H^+ и содержанием ионов в атмосферных осадках.
Степное отделение НБС-НИЦ, 2004 г.

Ионы	За весь год H^+ (n=34)	За холодный период			За теплый период		
		H^+ (n=18)	Диапазон pH		H^+ (n=16)	Диапазон pH	
			pH<5 (n=7)	pH>5 (n=11)		pH<5 (n=8)	pH>5 (n=8)
NH_4^+	-0.04	0.10	-0.21	0.19	-0.29	0.50	0.77 ¹
K^+	0.07	0.17	0.34	0	-0.14	-0.46	0.13
Na^+	0.04	0.15	0.82 ¹	-0.25	-0.08	-0.41	-0.15
Ca^{2+}	-0.02	-0.16	0.73	-0.41	0.22	-0.57	-0.79 ¹
Mg^{2+}	-0.16	-0.08	0.46	-0.13	-0.21	-0.70 ¹	-0.63
SO_4^{2-}	-0.09	-0.27	0.50	-0.27	0.15	-0.80 ¹	-0.69
NO_3^-	-0.06	-0.15	0.53	-0.17	-0.09	-0.70 ¹	-0.72 ¹
HCO_3^-	0.04	0.32	0.73	-0.48	-0.36	-0.41	-0.82 ¹
СГ	-0.01	0.16	0.76 ¹	-0.33	-0.14	-0.58	0.62

Примечание. Коэффициент корреляции достоверен на 95 % уровне вероятности.

В целом за теплый период года связь концентрации иона H^+ осадков с другими ионами была в большинстве случаев отрицательной недостоверной (табл. 2). Следовательно, большинство ионов нейтрализовали кислотность осадков в этот период.



Зависимость концентрации ионов водорода и иона HCO_3^- в теплый период в диапазоне pH < 5 обратная средняя недостоверная (табл. 2). Криволинейная зависимость между этими величинами описывается уравнением параболы третьего порядка (рис.):

$$[\text{H}^+] = -0.0002 x^3 + 0.1214 x^2 - 19.722 x + 1059.9; R^2 = 0.81,$$

(2)

где x – концентрация иона HCO_3^-

Уравнение показывает, что рост концентрации иона HCO_3^- от 140 до 180 мк-экв/л сопровождался некоторым увеличением концентрации иона водорода от 12 до 28 мк-экв/л (рН 4.55-4.90). При дальнейшем снижении содержания иона HCO_3^- до 108 мк-экв/л, кислотность осадков резко увеличивалась. Это говорит о том, что подкисление осадков ниже рН = 4.5 связано с диссоциацией угольной кислоты по уравнению 3:

$$(3) \quad [\text{H}^+] = \frac{K \cdot \text{H}_2\text{CO}_3}{[\text{HCO}_3^-]}$$

При рН осадков больше 5 в теплый период наиболее тесная достоверная отрицательная связь иона H^+ обнаружена с ионами Ca^{2+} , NO_3^- и HCO_3^- (табл. 2). Подкислению осадков способствовали ионы NH_4^+ и Cl^- , возможно это соль NH_4Cl , которая является гидролитически кислой [9]. Уравнение множественной регрессии описывает зависимость концентрации ионов водорода в осадках от состава химических примесей в этот период:

$$(4) \quad [\text{H}^+] = 1.678 - 0.005[\text{HCO}_3^-] - 0.05 [\text{Ca}^{2+}] + 0.106[\text{NH}_4^+] - 0.08[\text{NO}_3^-] + 0.01[\text{SO}_4^{2-}],$$

$R = 0,999.$

Уравнение (4) показывает, что при рН > 5 ионы HCO_3^- , NO_3^- и Ca^{2+} способствовали подщелачиванию атмосферных осадков на 0.005; 0.05 и 0.08 мк-экв/л при увеличении их концентрации на 1 мк-экв/л в диапазоне концентраций 88-264; 15-48 и 32-128 мк-экв/л соответственно. Подкисление осадков при их рН от 4,36 до 5,00 в теплый период года вызвано ростом концентрации ионов NH_4^+ и SO_4^{2-} в пределах 73,2-80,8 и 60-150 мк-экв/л соответственно. Это может быть связано с присутствием в осадках кислой соли $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [3].

Выводы

1. Средняя величина рН осадков за 2004 г. составила 5.13 и колебалась от 4.3 до 6.1. Осадки с рН менее 5 чаще встречались в теплый период года. Меньше всего загрязняющих примесей содержали осадки с рН около 5. С увеличением и снижением рН осадков содержание загрязняющих ионов увеличивалось, особенно значительно при более высоком рН.

2. Предложено определять зависимости концентрации свободных ионов водорода с различными ионами химических примесей отдельно для теплого и холодного периодов года и в диапазонах рН более и менее 5, так как в целом за год и период года связи были в основном слабыми и недостоверными.

3. В холодный период года в диапазоне рН менее 5 подкисление осадков в основном было связано с ионом HCO_3^- , который входил в состав угольной кислоты, и ионами SO_4^{2-} , NO_3^- , Na^+ и Cl^- , а также гидролитически кислыми солями CaSO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, MgSO_4 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и др. В диапазоне рН более 5 этого периода года рост концентрации большинства ионов подщелачивал осадки, особенно значительно HCO_3^- и Ca^{2+} . В теплый период при рН менее 5 концентрация иона водорода была связана с ионом HCO_3^- достоверной параболической зависимостью. При рН более 5 подкисление осадков вызвано ионами хлора, а также солью $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Список литературы

1. Глинка Н.Л. Общая химия / Изд. 19-е, пер. – Л.: 1977. – 720 с.
2. Доспехов Б.А. Методика полевого опыта. – М.: Колос, 1979. – 416 с.
3. Загрязнение воздуха и жизнь растений / Под ред. М. Трешоу / Пер. с англ. В.И. Егорова и др. – Л.: Гидрометеиздат, 1988. – 536 с.
4. Клименко О.Е., Клименко Н.И. Слежение за составом химических примесей в атмосферных осадках вблизи больших массивов плодовых насаждений в степном Крыму // Оптимизация экологических условий в садоводстве: Сб. науч. тр. 3 междунар. научно–практич. конф. (г. Ялта, май 2004 г.) – Ялта, 2004. – С. 48-51.
5. Методические рекомендации по сбору и анализу атмосферных осадков для контроля состояния окружающей среды / Щербатюк Л.К. – Ялта, 1985. – 17 с.
6. Михаленок Д.К. Влияние моря на содержание сульфатного и других ионов в атмосферных осадках приморской полосы горного Крыма // Заповідна справа України. – 1996. – № 2. – С. 64-69.
7. Техногенное загрязнение атмосферы как экологический фактор в условиях южного берега Крыма / Молчанов Е.Ф., Щербатюк Л.К., Корженевская Л.Ю. и др. // Изучение природных комплексов ЮБК в связи с их охраной. Труды Никит. ботан. сада. – Ялта, 1980. – Т. 81. – С.45-53.
8. Chemical composition of precipitation in Beijing area, northern China / Feng Z., Huang Y., Feng Y. et al. // Water, Air and Soil pollution. – 2001. – V. 125. – P. 345-356.
9. Singh S.P., Satsangi G.S., Lakhani A., Maharaj Kumari K., Srivastava S.S. Rainwater composition at a regional representative site of a semi-arid region of India // Water, Air and Soil Pollution – 2001. – V. 127. – P. 93-108.

**Dependence of atmospheric precipitations acidity degree from
chemical composition of their admixture**

Klymenko O.E.

The dependences of free hydrogen ions concentration from various ions have been shown on large volume of data of ion composition of atmospheric precipitations in 2004. It is offered to establish such dependences in the warm and cold periods of year in ranges pH more and less than 5. It is established, that in the cold period acidification of deposits was connected with the expense of an ion HCO_3^- of H_2CO_3 and acidic salts CaSO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, MgSO_4 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. In warm period it is connected to ions Cl^- and also to salt $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. The equations of multiple regressions which allow predicting the processes of acidification or alkalinization of atmospheric precipitation have been culculated.