

Ааде ЛЕММИК, П. ЛУИГА

КИСЛОТНОСТЬ ОСАДКОВ В ЭСТОНСКОЙ ССР

1. О ХАРАКТЕРНЫХ ПОКАЗАТЕЛЯХ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ ОСАДКОВ

(Представил О. Куррет)

Нежелательное воздействие различных антропогенных атмосферных выбросов на окружающую среду, в том числе и на живые организмы, известно уже давно. В частности, загрязнители атмосферного воздуха оказывают влияние на состав дождевой воды и снега, что в свою очередь отрицательно сказывается на таких природных объектах, как водоемы и леса. Так, недавно появились сведения, что т. н. кислые осадки привели к изменению воды в озерах Швеции [1] и сильному повреждению лесов в Канаде и ФРГ [2]. В наши дни проблема кислых осадков выдвинулась в ряд основных проблем загрязнения окружающей среды вредными веществами. Состояние этого вопроса в Эстонской ССР изучается в настоящее время. В данной работе дается обзор основных характеристик кислых осадков.

pH дождевой воды. При оценке кислотности осадков основным показателем является концентрация водородных ионов — pH. Концентрация свободных H^+ -ионов в дождевой воде должна соответствовать pH 5,56, если: а) наступило межфазовое равновесие CO_2 , содержащегося в атмосферном воздухе (0,032%) и растворенного в воде; б) капли дождя не подверглись влиянию загрязнителей атмосферного воздуха, в частности кислотных газов, пыли и других примесей [3].

Над океанами, где на состав осадков влияют, кроме компонентов чистого природного воздуха, только аэрозоли морской воды, pH дождевой воды находится в пределах 5,56—5,60 [4]. Над континентами, где набор природных примесей в воздухе более сложный, pH относительно чистой дождевой воды колеблется в более широких пределах. Так, в Европе этот показатель составляет 5—6 [1]. В течение последних нескольких десятилетий в промышленных районах земного шара pH дождевой воды, как правило, понизилась на 1—2 ед. [5]. В Норвегии, например, из-за влияния природных примесей атмосферного воздуха pH дождевой воды иногда опускается ниже 5 [6]. Следовательно, pH 5 можно принять за предел: более низкие значения указывают на повышенную кислотность осадков, которая вызвана антропогенным загрязнением атмосферного воздуха.

Сильно кислотные или щелочные капли воды, оседая на листьях растений, иногда оставляют некротические пятна. Но такие явления обнаружены лишь при кислых туманах [7]. Очевидно, капли дождевой воды достаточно разбавлены, и прямых остротных повреждений растительности они, как правило, не причиняют. Но повышенная концентрация H^+ -ионов в дождевой воде в сочетании с другими загрязняющими компонентами изменяет состояние почв и водоемов и, таким

образом, ухудшает условия жизни живых организмов, нарушает равновесие экосистем.

При определении рН осадков важное значение имеют чистота отбора пробы и использование посуды из инертного материала (полиэтилена). Применять стеклянную посуду не рекомендуется. Анализ необходимо проводить сразу же после взятия проб, поскольку при их хранении значение рН может изменяться. Скорость изменения рН зависит от продолжительности хранения, состава примесей, температуры, материала посуды и от других факторов.

Титруемая кислотность. Значение рН отражает концентрацию диссоциированного водорода, т. е. количество свободных H^+ -ионов. В химических реакциях, протекающих в объектах окружающей среды (в почве, в водоемах, в растениях и т. д.), надо учитывать количество не только свободных H^+ , но и реакционноспособного недиссоциированного водорода, доля которого может достигать 50% [5].

Источниками H^+ -ионов в дождевой воде является растворенная в ней диссоциированная часть органических кислот, H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , H_2CO_3 и т. д. Недиссоциированная часть кислот, соединения NH_4 , Mn , Al , Fe и некоторые другие вещества, содержащиеся в загрязненной воде, попадая в почву или водоемы, вступают в химические реакции с разными веществами, при этом освобождаются дополнительные H^+ -ионы [5].

Полную концентрацию реакционноспособного водорода определяют путем титрования пробы воды щелочами. Титруемая кислотность наиболее полно отражает потенциальную опасность, угрожающую окружающей среде со стороны кислых осадков.

Титруемая кислотность чистой дождевой воды находится, как правило, в пределах $H^+ = 2,7—2,9$ г-экв/л [3]. При ее определении следует учитывать, что смесь может быть представлена и сильными (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl), и слабыми (H_2CO_3 , органическими) кислотами, которые имеют разные константы диссоциации.

Электропроводность характеризует суммарную загрязненность дождевой и снеговой воды растворенными в ней электролитами. Электропроводность обыкновенной лабораторной дистиллированной воды при комнатной температуре находится в пределах $\epsilon = 1—2$ мкОм $^{-1}$ ·см $^{-1}$ [8], а чистой дождевой воды, как правило, не превышает 10 мкОм $^{-1}$ ·см $^{-1}$. В районах с сильно загрязненным атмосферным воздухом электропроводность осадочных вод повышается до 30 мкОм $^{-1}$ ·см $^{-1}$, а в каплях тумана достигает даже 1200 мкОм $^{-1}$ ·см $^{-1}$ [9, 10].

Ионный состав. Проблема кислых осадков вызвана в первую очередь выбросом в атмосферу кислотных окислов, SO_2 , NO , NO_2 . Эти вещества загрязняют осадки своими продуктами окисления, H^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- . Атмосферное окисление SO_2 и NO_x ускоряют попадающие в воздух в виде пыли Fe , Mn , C и другие примеси, участвующие в атмосферных реакциях как катализаторы окисления. Известняковая, цементная и гипсовая пыль, а также летучая зола действуют как нейтрализующие примеси. От крупных сельскохозяйственных комплексов и химзаводов в воздух попадает значительное количество NH_3 , а также хлоридов. Например, в 1975 г. один из прошедших в Швеции дождей, который нанес значительный ущерб озерам и лесам, имел следующий ионный состав: H^+ — 52, SO_4^{2-} — 70, NO_3^- — 31, NH_4^+ — 31; Cl^- — 18, Na^+ — 15, Ca^{2+} — 14, Mg^{2+} — 8, K^+ — 3 мэкв/л. рН была около 4,5 [3].

В механизме действия осадков с пониженной рН на почву и водо-

емы определяющую роль играют характер и структура грунта. В общих чертах весь цикл воздействия можно разделить на 4 этапа:

1. В случае карбонатных почв кислотность осадков нейтрализуется. Сернистые и азотистые примеси в осадках оказывают стимулирующее влияние, так как вначале стимулируют ее рост.
2. Из-за продолжительного ионообмена содержание благородных катионов (Ca, Mg и др.) в почве уменьшается и ее буферная способность снижается.
3. Происходит дестабилизация среды. Освобождаются связанные с почвой тяжелые токсичные металлы (Al, Pb, Hg), которые причиняют ущерб растительности и живым организмам. В водоемах начинается анаэробное разложение.
4. Экосистемы выходят из равновесия, и природные объекты подвергаются необратимым изменениям.

Сведения об ионном составе осадков позволяют выяснить источники выброса в атмосферу вредных веществ, определить перемещения воздушных масс и дождевых облаков, а также предсказать влияние осадков на почву, водоемы и другие объекты.

В настоящее время для определения ионного состава примесей в дождевой воде широкое распространение получили методы атомно-абсорбционной спектроскопии и ионной хроматографии.

Заключение

Показатели различных видов осадков — тумана, дождя, снега и т. д. — трудно сравнимы между собой. Это понятно, поскольку физические основы улавливания примесей из воздуха снегом и дождем принципиально различаются. Если пробы снега взяты с поверхности земли, то они содержат и вещества, которые осели после выпадения снега. Кроме того, между слоем снега и воздухом происходит постоянная равновесная массопередача, которая может также изменять первоначальный состав снега. При дожде значительную роль играет дисперсность капель. По этим причинам данные, характеризующие пробы осадков, колеблются в больших пределах. Например, pH пробы из одного и того же места может существенно различаться в зависимости от года, сезона, месяца, времени суток и даже от того, когда отобрана проба — в начале или в конце дождя. Большая разница выявилась в пробах, взятых одновременно, но из мест, расположенных поблизости. На химический состав осадков влияют и метеорологические факторы — температура, ветер, гроза и т. д. Следовательно, дать общую оценку осадков какой-то местности или района — кислые они или нет — можно лишь на основе длительных и систематических наблюдений и исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Acidification Today and Tomorrow. Udevalla, 1982.
2. Tomlinson, G. H. Air pollutants and forest decline. — Environ. Sci. Technol., 1983, 17, N 6, 246—265.
3. Overton, J. H. Jr., Aneja, V. P., Durham, J. L. Production of sulfate in rain and raindrops in polluted atmosphere. — Atmos. Environ., 1979, 13, N 4, 355—367.
4. Sequeira, R. Acid rain: an assessment based on acid-base considerations. — J. Air Pollut. Contr. Assoc., 1982, 32, N 3, 241—245.
5. Likens, G. E. Acid precipitation. — Chem. Eng. News, 1976, 54, N 48, 29—44.

6. *Henriksen, A. A.* simple approach for identifying and measuring acidification of fresh-water. — *Nature*, 1979, 278, N 5704, 542—544.
7. *Middleton, J. T., Kendrick, J. B. Jr., Schwalm, H. W.* Damage to vegetation from polluted atmosphere. — *J. Air Pollut. Contr. Assoc.*, 1958, 8, N 1, 7—15.
8. Справочник по физико-химическим методам исследования объектов окружающей среды. Под ред. Г. И. Арановича. Л., 1979.
9. *Schrumpf, E.* Waldsterben infolge hoher Schadstoffkonzentrationen im Nebel? — *Staub-Reinhalt. Luft*, 1983, 43, N 6, 240.
10. *Forland, E. J., Gjessing, Y. T.* Snow contamination from washout / rainout and dry deposition. — *Atmos. Environ.*, 1975, 9, N 4, 339—352.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
13/XI 1984

Aade LEMMIK, P. LUIGA

SADEMETE HAPPESESEST EESTI NSV-s

1. Sademete saastatuse iseloomulikud näitajad

Atmosfääriheidete, SO₂, NO₂, NO ja teiste ühendite toimel tekkivat vihma- ja lumevee saastatust iseloomustavateks näitajateks on pH, tiitritav happesus, elektrijuhtivus ja lisandite iooniline koostis.

Tiitritav happesus, näidates vaba ja seotud H⁺ summaarset kontsentratsiooni, iseloomustab sademete keskkonnaohtlikkust täielikumalt kui pH. Sademetevee ioonilise koostise põhjal saab kindlaks teha saastumise allikaid ja hinnata sademete võimalikku toimet pinnasele, veekogudele ja teistele keskkonnaobjektidele. Sademete mõju keskkonnale on komplitseeritud nähtus, mille tagajärjed olenevad nii sademete koostisest kui objekti omadustest.

Aade LEMMIK, P. LUIGA

THE ACIDITY OF PRECIPITATION IN THE ESTONIAN SSR

1. Characteristics of the contaminated precipitation

Contamination of rain and snow by such air pollutants as SO₂, NO₂, NO et al. can be characterized by pH, titratable acidity, electrical conductivity and ion composition of precipitation water.

Titratable acidity, involving the sum of both dissociated and undissociated hydrogen ions, represents the total amount of hydrogen ions which take part in the reactions between components of precipitation and soil, lakes and rivers.

The ions in precipitation water, such as SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, Ca²⁺ et al. play a significant role in the reactions in soil and in water bodies. Data about the composition and concentration of ions in rain and snow water permit the elucidation of the sources of pollution and the estimation of possible effects of precipitation upon environmental objects.

The influence of acid precipitation upon the environment is a complicated process, the effective results of which depend on the characteristics of precipitation and target objects.