

ΟΞΙΝΗ ΒΡΟΧΗ, ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΚΑΙ ΟΙ ΠΡΩΤΕΣ ΕΚΤΙΜΗΣΕΙΣ ΑΥΤΗΣ ΣΤΟΝ ΕΛΛΑΔΙΚΟ ΧΩΡΟ*

Υπό

Ι.Γ. ΔΙΚΑΙΑΚΟΥ και Χ.Γ. ΤΣΙΤΟΥΡΗ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ατμοσφαιρική ρύπανση δεν έχει αποκλειστικά τοπικό χαρακτήρα. Οι ρύποι ακολουθώντας τις κινήσεις των αερίων μαζών μπορούν να μεταφερθούν σε μεγάλα ύψη και κυρίως σε μεγάλες αποστάσεις που πολλές φορές είναι της τάξης των πολλών εκατοντάδων ή και χιλιάδων χιλιομέτρων. Η επαναφορά των ρύπων στα χαμηλά στρώματα της ατμόσφαιρας και στη συνέχεια στο έδαφος με τη μορφή υγρής ή στερεής απόθεσης, μπορεί να προκαλέσει επεισόδια ρύπανσης ποικίλης μορφής και βαθμού σε σημαντικές αποστάσεις από την πρωτογενή πηγή.

Το φαινόμενο της όξινης βροχής άρχισε να απασχολεί έντονα από τη δεκαετία του 1950 τις Σκανδιναβικές κυρίως χώρες και τον Καναδά λόγω της νεκνιάσής τους με βιομηχανικά κράτη (Αγγλία, Κεντρική Ευρώπη, Η.Π.Α.).

Οι σοβαρές οικολογικές και οικονομικές επιπτώσεις της όξινης βροχής έφεραν σύντομα το θέμα αυτό στο τραπέζι των διαπραγματεύσεων μεταξύ των ενδιαφερομένων κυβερνήσεων. Παρά την κινητοποίηση γύρω από το θέμα καμιά ουσιαστική λύση δεν έχει βρεθεί μέχρι σήμερα και το φαινόμενο της όξινης βροχής μεγενθύνεται σε ένταση και έκταση ακολουθώντας το ρυθμό της βιομηχανικής ανάπτυξης και την εξασθένηση των μηχανισμών αντίστασης της φύσης.

2. ΟΡΙΣΜΟΙ - ΕΙΔΗ ΚΑΙ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΡΥΠΩΝ

2.1. ΟΞΙΝΗ ΒΡΟΧΗ

Οι σταγόνες νερού που σχηματίζονται λόγω συμπύκνωσης των ατμών στην ατμόσφαιρα θα έπρεπε να είχαν pH γύρω στο 7. Εν τούτοις η διάλυση του ατμοσφαιρικού CO_2 στο βρόχινο νερό σχηματίζει το ασθενές ανθρακικό οξύ από την ισορροπία του οποίου (αντίζωση 1) το pH της βροχής καθορίζεται περίπου στην τιμή των 5.65 μονάδων της πεχαμετρικής κλίμακας (1).

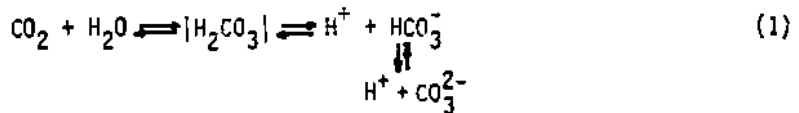
* Τα στοιχεία της δειγματοληψίας και χημικής ανάλυσης προέρχονται από την εργασία της ερευνητικής ομάδας των: Ι.Γ. Δικαϊάκου (επιστημονικού υπεύθυνου), Π.Α. Σύσκου, Χ.Γ. Τσιτούρη, Δ. Μελλάσου και Π. Νάστου (συνεργατών), του προγράμματος "Δειγματοληψία και Χημική Ανάλυση της Βροχής στην Αθήνα" που χρηματοδοτείται γενικά από το Υ.Π.Ε.Τ. και εκτελείται στο Γεωλογικό Γραμείο του Πανεπιστημίου Αθηνών.

ACID RAIN, IMPACTS AND ITS FIRST CHEMICAL ANALYSIS IN THE GREEK AREA.

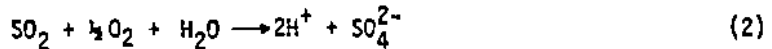
J.G. Dikaiakos, Assoc. Prof. of Climatology, Univers. of Athens, 130, Patission st., Athens 115 51, Greece.

Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ.

Ch.G. Tsitouris, chemist, 2 Thessalias st., 152 51 Chalanchri, Greece.



Ο μετασχηματισμός των πρωτογενών αερίων ρύπων SO_2, NO_x όπως και η αλληλεπίδρασή τους παρουσία αιωρούμενων υδροσταγονιδίων στην ατμόσφαιρα, οδηγεί στον σχηματισμό ισχυρών οξέων H_2SO_4 και HNO_3 (2, 3).



Στην περίπτωση αυτή το pH της βροχής γίνεται πιο όξινο. Τιμές pH μεταξύ 2 και 6 έχουν μετρηθεί σε διάφορα μέρη του κόσμου (2, 3, 4, 5). Αντί του όρου όξινη βροχή χρησιμοποιείται διεθνώς (EPA, WHO, EEC) ο γενικότερος όρος "όξινη κατακρήμνιση" (Acid precipitation) για να περιλάβει την όξινη απόθεση που σημειώνεται όχι μόνο κατά τη διάρκεια του φαινομένου της βροχής αλλά και κατά τη διάρκεια φαινομένων χιονιού, χαλαζιού, ομίχλης, πάχνης και δρόσου.

2.2. ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ

Το θείο εμφανίζεται στην ατμόσφαιρα με τη μορφή όχι μόνον αερίων ενώσεων, δηλαδή H_2S , SO_2 , θειούχων οργανικών ενώσεων, αλλά και υπό μορφή H_2SO_4 και σλάτων αυτού.

Ένα ποσό περίπου 550×10^6 ton από τις ενώσεις αυτές του θείου εισέρχονται κάθε χρόνο στην ατμόσφαιρα (6). Από το ποσό αυτό οι 400×10^6 ton δημιουργούνται από φυσικά αίτια δηλαδή από την ηφαιστιακή δράση, το θαλάσσιο κυματισμό, την αποσάθρωση των εδαφών και την αποσύνθεση της οργανικής ύλης. Τα υπόλοιπα 150×10^6 ton, δημιουργούνται από ανθρωπογενή αίτια και κυρίως από την καύση προϊόντων πετρελαίου και άνθρακα.

Η παγκόσμια ανθρωπογενής εκπομπή ενώσεων του θείου πλησιάζει τα 50% της φυσικής παραγωγής την οποία υπολογίζεται ότι θα φθάσει το έτος 2.000 περίπου (7). Σημειωτέον ότι το 93,5% της ανθρωπογενούς παραγωγής περιορίζεται στο βόρειο ημισφαίριο.

Όλες οι ενώσεις του θείου οξειδώνονται προς θειικά. Το ρόλο του οξειδωτικού παίζουν το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, το H_2O_2 και το O_3 . Στην ατμόσφαιρα όπου οι φωτοχημικές αντιδράσεις είναι πιο έντονες το ατομικό οξυγόνο και οι ρίζες OH , HO_2 συμμετέχουν άρστικά στο μετασχηματισμό του SO_2 (8).

Η οξείδωση είναι πιο γρήγορη σε υδατικό ατμοσφαιρικό περιβάλλον (βροχή - ομίχλη) και ιδιαίτερα παρουσία μεταλλικών ιχνοστοιχείων (9). Η μετατροπή του SO_2 σε H_2SO_4 γίνεται επίσης στην υγρή επιφάνεια των φυτών ή του εδάφους και στις υδατίνες μάζες των λιμνών και ποταμών.

2.3. ΟΞΕΙΔΙΑ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ (NO_x)

Τα οξείδια του αζώτου παράγονται κυρίως από το ατμοσφαιρικό άζωτο κατά τη διάρκεια των καύσεων και επίσης από συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών. Οι μηχανές εσωτερικής καύσης

σης είναι ο κύριος υπεύθυνος για την παραγωγή τους. Αυξημένες τιμές NO_x συνδυάζονται με πυκνή κυκλοφορία οχημάτων, έντονη δραστηριότητα αεροδρομίων, βιομηχανία και εγκαταστάσεις εσωτερικής θέρμανσης. Στη φύση τέτοια οξείδια παράγονται στην ατμόσφαιρα κατά τη διάρκεια έντονης δράσης ηλεκτρικών εκκενώσεων (καταιγίδες) και στο έδαφος κατά τη διεργασία της απονιτροποίησης με βακτηριδιακή δράση.

Τα πρωτογενώς παραγόμενα NO_x μετασχηματίζονται φωτοχημικά στην ατμόσφαιρα. Οι φωτοχημικοί μηχανισμοί μετατροπής είναι πολύπλοκοι και το είδος τους εξαρτάται από την περιοχή και τη χημική σύσταση της ατμόσφαιρας. Τα NO_x μετατρέπονται σε Νιτρικά υπερ-οξυ-ακετύλια (P.A.N.), σε οργανικές νιτρο-ενώσεις αλλά κυρίως σε νιτρικό οξύ. Στους μηχανισμούς μετατροπής συμμετέχουν το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, το όζο και οι ρίζες OH και HO_2 . Τα παραγόμενα νιτρικά μπορούν να προσροφηθούν από αιωρούμενα σωματίδια ή να σχηματίσουν καινούργια αντιδρώντας π.χ. με NH_3 ή ιόντα NH_4^+ και σχηματίζοντας NH_4NO_3 .

2.4. ΣΤΕΡΕΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

Τα στερεά σωματίδια που αιωρούνται στην ατμόσφαιρα αποτελούνται από θειικά, νιτρικά και χλωριούχα άλατα νατρίου, σοβεστίου, μαγνησίου και αμμωνίου, σωματίδια κονιοροτού και αιθάλης και ίχνη ενώσεων βαρέων μετάλλων.

Η προέλευσή τους είναι τόσο φυσική (δράση των ανέμων, κυματισμός, ηφαιστειακή δράση) όσο και ανθρωπογενής (εκπομπή σωματιδίων από βιομηχανίες, εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας, κυκλοφορία κ.λπ.).

2.5. ΞΗΡΗ - ΥΓΡΗ ΑΠΟΘΕΣΗ

Ένα μεγάλο ποσοστό από τα αιωρούμενα στην ατμόσφαιρα σωματίδια σε στερεή ή υγρή κατάσταση πέφτουν σχετικά σύντομα στην επιφάνεια της γης με την επίδραση της βαρύτητας (10). Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ξηρή απόθεση (Dry Deposition). Ένα ποσοστό εξ' άλλου από τα στερεά αυτά σωματίδια και τα άλλα χημικά συστατικά - ρύποι της ατμόσφαιρας αποτίθεται επίσης στο έδαφος με τις διαδικασίες της βροχής, του χιονιού, της χαλάζης, της πάχνης κ.λπ. Στην περίπτωση αυτή έχουμε το φαινόμενο της υγρής απόθεσης (Wet Deposition).

Στην περίπτωση ειδικότερα που τα σωματίδια και οι χημικές ενώσεις, δεσμεύονται στα υδροσταγονίδια ή πανοκρυστάλλους κατά τη διάρκεια των φαινομένων συμπυκνώσεως και σχηματισμού βροχής, χαλάζης κ.λπ., στα αρχικά τους στάδια έχουμε το φαινόμενο της έκπλυσης με νέφος (rain-out).

Όταν όμως η εν λόγω δέσμευση πραγματοποιείται κατά τη διάρκεια της πτώσης των ήδη σχηματισμένων υδροσταγονιδίων και πανοκρυστάλλων προς το έδαφος, τότε το εν λόγω φαινόμενο ονομάζεται έκπλυση με βροχή (wash-out).

3. ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΘΕΙΝΗΣ ΒΡΟΧΗΣ

3.1. ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΟ

Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ.

Οι επιπτώσεις της όξινης βροχής στον άνθρωπο είναι

μπαρούν να αναφερθούν εδώ οι περιπτώσεις εκείνες που συνδεύονται με συνθήκες πυκνής και εκτεταμένης ομίχλης της οποίας τα υδροσταγονίδια εμφανίζουν μεγάλες συγκεντρώσεις τοξικών ουσιών. Ιδιαίτερα ευαίσθητα σ' αυτές της συνθήκες είναι τα άτομα που πάσχουν από χρόνια βρογχίτιδα, εμφύσημα, καρδιακές ανωμαλίες, τα παιδιά και τα άτομα μεγάλης ηλικίας.

Οι έμμεσες επιπτώσεις είναι πολλές και ποικίλες και σφοδρά τη φθορά διαφόρων υλικών αγαθών την καταστροφή δασών και γενικότερα την αλλοίωση του περιβάλλοντος του ανθρώπου.

3.2. ΣΤΑ ΔΑΣΗ

Το 30% των δασών στη Γερμανία έχει πληγεί από την όξινη βροχή. Οι άμεσες ζημιές ανέρχονται σε 29 δισεκατομύρια μάρκα περίπου και οι οποίες αυξάνονται με ρυθμό 2-3 δις μάρκα το χρόνο (11). Η επίδραση των NO_x και SO_2 υπό αέρια, στερεά και υγρή μορφή πάνω στα φυλλάδια και το έδαφος έχει ως αποτέλεσμα να καταναλώνονται τα ιόντα Ca^{2+} και Mg^{2+} , να περιορίζεται η φωτοσύνθεση και να εξασθενίζουν έτσι οι οργανικές λειτουργίες της χλωρίδας (12). Μια απότομη φθινοπωρινή βροχόπτωση μετά από ένα ζεστό-ξηρό καλοκαίρι θα προσθέσει στο όξινο φορτίο της όλα τα SO_4^{2-} και NO_3^{-1} που αποτέθηκαν σε ξηρά μορφή τους προηγούμενους μήνες και θα ενισχύσει έτσι ακόμα περισσότερο τις δυσμενείς επιπτώσεις.

Προσβολή από μύκητες, έντομα, πάγο και άλλους ατμοσφαιρικούς ρύπους μπορεί να αποτελέσει το "τελικό κτύπημα" το οποίο βέβαια θα εξαρτηθεί και από άλλους ποράγοντες όπως το κλίμα, η φύση του εδάφους κ.λπ. Η προσβολή ενός είδους της χλωρίδας απειλά κάποια άλλα που σφείλουν την ύπαρξή τους στην ευεργετική παρουσία των πρώτων. Ο κίνδυνος πυρκαϊάς στα προσβεβλημένα από την όξινη βροχή δάση είναι πιο αυξημένος, λόγω του μεγάλου αριθμού ξηρών δένδρων. Οι οικονομικές απώλειες από την απώλεια ξυλείας και την ελάττωση των δασικών επαγγελμάτων είναι σημαντικές. Η αξιολόγηση της καταστροφής ενός δάσους δεν πρέπει να συσχετίζεται μόνο με τον αριθμό των κυβικών μέτρων ξυλείας που χάνεται. Και τούτο διότι η οικολογική καταστροφή, πολλές φορές είναι μη αντιστρεπτή και η υποβάθμιση του εν γένει περιβάλλοντος είναι ανεκτίμητη.

3.3. ΣΤΙΣ ΛΙΜΝΕΣ ΚΑΙ ΣΤΑ ΠΟΤΑΜΙΑ

Τα αποτελέσματα της όξινης βροχής στα υδάτινα οικοσυστήματα είναι πιο εμφανή απ' ότι σ' ένα δάσος (13). Η αναπαραγωγή των ψαριών είναι ετήσια και η ελάττωση του πληθυσμού μπορεί να παρατηρηθεί και εκτιμηθεί με σχετική ευκολία. Η αντοχή μιας λίμνης στην όξινη ρύπανση εξαρτάται από την έκταση της επιφάνειάς της, το βάθος, την ανάμιξη-ανανέωση της υδάτινης μάζας και από τη σύσταση των ιζημάτων του πυθμένα.

Οι ενώσεις των αλκαλικών γαλιών (Ca, Mg) στα ιζήματα αυτά εξουδετερώνουν μερικό την οξύτητα της βροχής. Επειδή όμως ο ρυθμός ανανέωσης των ενώσεων αυτών του σβαστίου και μαγνησίου δεν είναι πάντα μεγάλος γι αυτό και η "όξινη χωρητικότητα" μια λίμνης δεν είναι απεριορίητη. Εξαιτίας της όξινης βροχής οι ποταμοί και οι λίμνες που βρίσκονται στην περιοχή της Αλπίας υποφέρουν από την αυξημένη

παρουσία και τοξική δράση ορισμένων βαρέων μετάλλων (Αl, Cd, κ.λπ.) και ιδιαίτερα στις περιπτώσεις χαμηλών συγκεντρώσεων ενώσεων του σβαστίου. Η τροφοδοσία μια λίμνης π.χ. κατά την άνοιξη με νερά που προέρχονται από λυωμένα χιόνια προκαλεί συνήθως μια απότομη αύξηση της οξύτητας (χαμηλό pH) που συνδυάζεται με την ευαίσθητη εποχή αναπαραγωγής των ψαριών και έχει καταστρεπτικές συνέπειες παρ'ότι μερικά είδη ψαριών είναι ικανά να προσαρμοθούν μακροπρόθεσμα ακόμα και σε πολύ όξινες σχετικά συνθήκες εν'τούτοις ο ταχύς ρυθμός αύξησης της οξύτητας σ'αυτές τις περιπτώσεις δεν αφήνει πολλά περιθώρια για μια τέτοια προσαρμογή.

Η ελάττωση του αριθμού των ψαριών έχει ως συνέπεια την βαθμιαία εξαφάνιση διαφόρων ομφιβίων ειδών από τις προσβλημένες περιοχές. Η μέχρι σήμερα διαπραγματεύσεις μεταξύ κρατών αφορούν το θέμα οικονομικών εκτιμήσεων και αποζημιώσεων. Η καταστροφή αναπτύσσεται σε έκταση και ένταση χωρίς καμιά ουσιαστική αντίδραση - λύση.

3.4. ΥΛΙΚΑ - ΚΤΙΡΙΑ - ΜΝΗΜΕΙΑ

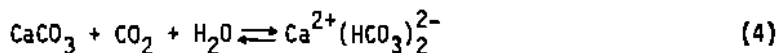
Η φθορά των υλικών (Zn, Al, Ca, Fe, πλαστικών, μπετόν, ασβεστόλιθος) επιταχύνεται από την ύπαρξη ρύπων (SO_2 , NO_x , HCl, αμμονίδια, CO_2 , H_2SO_4 , HNO_3 , O_3) στην ατμόσφαιρα. Η ανάγκη προστασίας και συντήρησης των υλικών που εκτίθενται σε ρύπανση είναι αυξημένη και το οικονομικό κόστος μεγάλο. Σε αυτό πρέπει να προστεθεί και το πολιτιστικό κόστος από τη φθορά μνημείων και έργων τέχνης, φθορά που πολλές φορές φθάνει στην ανεπαρόρθωτη καταστροφή τους. Προσβολές μνημείων από φαινόμενα όξινης βροχής έχουν αναφερθεί σε παγκόσμια κλίμακα (13), όπως και στην περίπτωση ειδικά των μνημείων της Ακρόπολης. Η φθορά των μαρμάρων από την ατμοσφαιρική προσβολή είναι πολύμορφη (14). Άμεση σχέση με το φαινόμενο της όξινης απόθεσης έχουν:

α. Η διάλυση του ασβεστόλιθου λόγω όξινης προσβολής

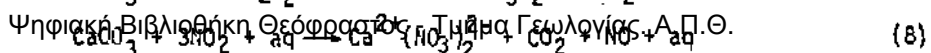
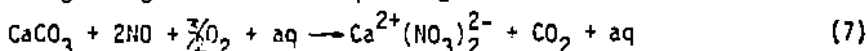
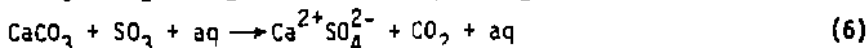
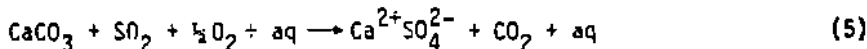
β. Η γυψοποίηση των μαρμάρων λόγω της επίδρασης του αερίου SO_2 απουσία βροχής.

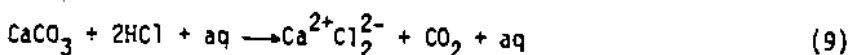
3.4.1. ΟΞΙΝΗ ΠΡΟΣΒΟΛΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΒΡΟΧΗΣ

Το αέριο CO_2 , φυσικό συστατικό της ατμόσφαιρας, προσβάλλει σε υδατικό περιβάλλον το $CaCO_3$ σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



η οποία, είναι πιο έντονη σε αυξημένες συγκεντρώσεις CO_2 και ρυπασμένη ατμόσφαιρα. Μετά το τέλος της βροχής και την εξάτμιση του H_2O το προϊόν (αραγωνίτης) κρυσταλλώνεται. Άλλοι ρύποι (SO_2 , NO_x , HCl) διαλύουν τον ασβεστόλιθο, προκαλώντας απώλεια βάθρους στα μάρμαρα και επιφανειακή αποσάθρωση των μνημείων σύμφωνα με τις αντιδράσεις:





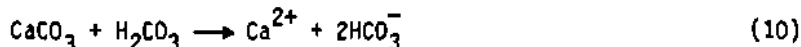
3.4.2. ΕΠΙΔΡΑΣΗ SO_2 ΑΠΟΥΣΙΑ ΒΡΟΧΗΣ

Η γυψοποίηση των μαρμάρων από την επίδραση του αερίου SO_2 πορσβάλλει τόσο τις εκτεθειμένες όσο και τις προστατευμένες από τη βροχή επιφάνειες. Στρώμα γύψου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) πάχους από 1 έως 15 mm έχει παρατηρηθεί στις επιφάνειες κτισμάτων και αγαλμάτων της Ακρόπολης. Ο μηχανισμός της προσβολής δεν είναι πλήρως τεκμηριωμένος. Ένας πρόσφατος μηχανισμός που προτείνεται (14) απαγορεύει ως μη αποτελεσματική τη χρήση παλυμένων προστατευτικών επικαλύψεων ειδικά για την Ακρόπολη.

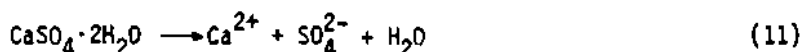
3.5. ΣΕ ΕΔΑΦΟΣ

Ένα μέρος του βρόχινου νερού περνάει κάτω από την επιφάνεια του εδάφους. Η χημική σύσταση του εισερχόμενου βρόχινου νερού, του εδάφους και των υπόγειων νερών μεταβάλλεται. Το φαινόμενο περιγράφεται από ένα πολύπλοκο σχήμα (πίνακας 1) αλληλεπιδράσεων στο οποίο συμμετέχουν διαδικασίες διάλυσης, διάβρωσης πετρωμάτων και ανταλλαγής (15). Η εισερχόμενη στο έδαφος οξύτητα εξουδετερώνεται μερικώς από την απελευθέρωση κατιόντων Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ και Al^{3+} τα οποία κατιόντα απελευθερώνονται από τις αντιδράσεις:

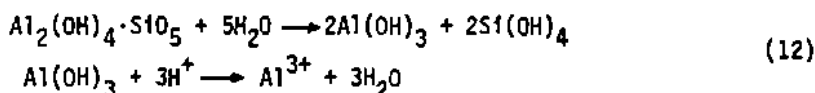
α) Η προσβολή του CaCO_3 από ασθενή και ισχυρά οξέα:



β) Η διάλυση του γύψου:

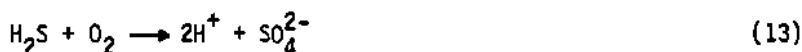


γ) Η διάβρωση πετρωμάτων όπως του καολίνη:

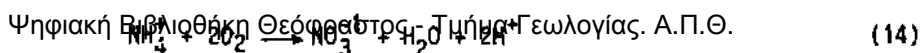


και δ) Η ανταλλαγή ιόντων με το χουμό.

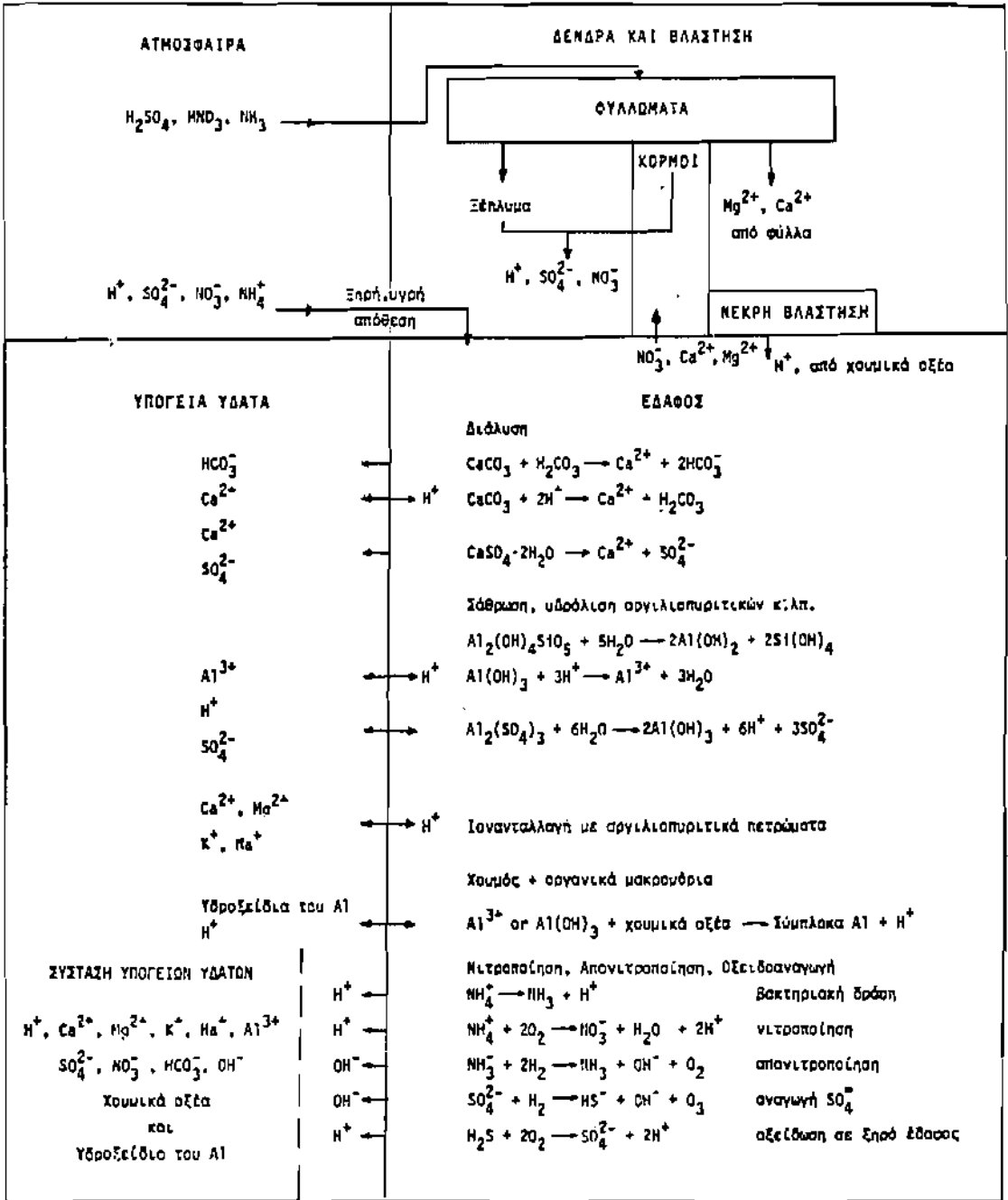
Εξάλλου τα δέντρα και γενικότερα η χλωρίδα απορροφούν ένα μέρος από τα πραναφερθέντα αλκαλικά ιόντα και συντελούν στην αύξηση της οξύτητας. Ακόμα η οξείδωση των θειούχων προς θειικά (αντιδρ. 13) δημιουργεί αποθέματα H^+ στο έδαφος, έτοιμα να ενεργοποιηθούν με την πρώτη βροχή:



Το NH_4^+ που προέρχεται από φυτά και λιπάσματα νιτροποιείται με τη δράση των βακτηρίων και προσφέρει επίσης H^+ .



Πίνακας 1. Ακείλωση των μηχανισμών που συμμετέχουν στη ρύθμιση της οξεοβασικής ισορροπίας στο έδαφος και τα υπόγεια νερά (15).



Παρά την ύπαρξη μηχανισμών που ελαττώνουν την οξύτητα (ανανωγή SO_4^{2-} σε S^{-2} , απονιτροποίηση) το γενικό σχήμα έχει ως εξής: Το έδαφος έχει την τάση να εξουδετερώνει την οξύτητα του νερού που εισέρχεται σε αυτό αλλά η δραστηριότητα των φυτών και δέντρων με τη βοήθεια των λιπασμάτων τείνουν να αυξήσουν την οξύτητα του εδάφους και των υπόγειων νερών. Τουτόχρονα το έδαφος γίνεται σαθρό λόγω της διάβρωσης. Το πρόβλημα της αύξησης της οξύτητας παρουσιάζεται εντονότερο σε εδάφη σκληρά ή αμμώδη και φτωχά σε αλκαλικά μέταλλα.

4. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης ενός δείγματος βροχής έστω και αν προέρχονται από την εφαρμογή τελειωμάτων μεθόδων και μέσω αναλύσεως δεν έχουν καμιά αξία εφ' όσον το δείγμα δεν είναι προϊόν δειγματοληψίας που να πληρεί πολύ αυστηρές και διεθνώς αποδεκτές προδιαγραφές (16).

Το φαινόμενο της βροχής χαρακτηρίζεται από μεγάλη μεταβλητότητα κατανομής στο χρόνο και στο χώρο, ιδίως σε περιοχές με χαμηλό ετήσιο ύψος βροχοπτώσης. Δείγματα μιας βροχής από διαφορετικούς δειγματολήπτες ακόμα και σε μικρή απόσταση μεταξύ τους παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές. Για το σαφή καθορισμό της σχέσης μεταξύ των χαρακτηριστικών παραμέτρων της βροχής και της χημικής σύστασης κάθε δείγματος είναι απαραίτητα τα δεδομένα τα σχετικά με το ποσό, την ένταση και τη διάρκεια της βροχής (17).

Στοιχεία σχετικά με την κατανομή του μεγέθους των σταγόνων, των χαλαζοκόκκων ή των υφάδων είναι επίσης απαραίτητα στην εκτίμηση ειδικά των μηχανισμών rain-out, wash-out. Άλλα μετεωρολογικά στοιχεία όπως η ένταση και η διεύθυνση του ανέμου, η θερμοκρασία και η υγρασία του αέρα καθώς και η φύση, η προέλευση και η διαδρομή των αερίων μαζών (18) είναι απαραίτητα συμπληρωματικά στοιχεία για κάθε δείγμα βροχής ώστε να μπορέσει επιπλέον να μελετηθεί και εκτιμηθεί η προέλευση των ρύπων της βροχής.

Το βροχόμετρο αν και είναι το παλαιότερο μετεωρολογικό όργανο είναι εντελώς ακατάλληλο για τη συλλογή δειγμάτων προς χημική ανάλυση. Η κατάλληλη για το σκοπό αυτό συσκευή πρέπει να εκπληρεί τουλάχιστον τις ακόλουθες προδιαγραφές:

α. Μεγάλο άνοιγμα δοχείου συλλογής για να εξασφαλίζει τον απαραίτητο για τη χημική ανάλυση όγκο δείγματος, ακόμα και στις περιπτώσεις μικρού ύψους βροχοπτώσεων.

β. Το δοχείο συλλογής πρέπει να είναι καλυμμένο κατά τέτοιο τρόπο ώστε όταν δεν βρέχει να εμποδίζεται η είσοδος ρύπων ή άλλων ουσιών που θα επηρεάσουν το δείγμα.

γ. Η απελευθέρωση του ανοίγματος του δοχείου συλλογής για να δεχθεί τη βροχή πρέπει να γίνεται αυτόματα και σε ελάχιστο χρόνο μετά την πτώση των πρώτων σταγονιδίων της βροχής, όπως και το κλείσιμο αμέσως μετά το τέλος της βροχής.

δ. Τα υλικά κατασκευής του δοχείου συλλογής πρέπει να είναι ανθεκτικά στο ανοικτό περιβάλλον και να μην έχουν καμιά χημική αλληλεπίδραση με το νερό και τα συστατικά της βροχής.

Εκτός αυτών των προδιαγραφών που αφορούν ειδικά τον συλλέκτη, πρέπει να τηρούνται

με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη σχολαστικότητα και άλλες που έχουν σχέση με την επιλογή της θέσεως όπου θα διεξαχθούν οι δειγματοληψίες. Τέτοιες προδιαγραφές που έχουν αποδεχτεί και συνιστούν διεθνείς οργανισμοί όπως ο ΝΜΟ και ο ASTM, περιγράφονται αναλυτικά σε ειδικούς οδηγούς βλέπε π.χ. (19).

5. ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Η προετοιμασία, η φύλαξη και ειδικά οι μέθοδοι χημικής ανάλυσης των δειγμάτων που είναι πολλές και ποικίλες αναπτύσσονται εκτενώς στη διεθνή βιβλιογραφία (20, 21, 22). Σχετικά με το θέμα αυτό μπισούν να διατυπωθούν συνοπτικά τα ακόλουθα:

5.1. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ - ΦΥΛΑΞΗ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Κάθε δείγμα βροχής περιέχει τη στερεά και υγρή φάση. Η στερεά φάση περιλαμβάνει τα αδιάλυτα μέσα στο βρόχινο νερό σωματίδια ενώ η υγρή αποτελεί ένα ιοντικό διάλυμα. Οι δύο φάσεις διαχωρίζονται αμέσως μετά τη δειγματοληψία με διήθηση υπό κενό πριν φαινόμενα διάλυσης ή υδρόλυσης αλλοιώσουν τη σύσταση του δείγματος. Τα επί του ηθμού στερεά ζυγίζονται και φυλάσσονται για ορυκτολογική - κρυσταλλογραφική ανάλυση ώστε να μελετηθεί η φύση και στη συνέχεια η προέλευσή τους.

Η υγρή φάση φυλάσσεται σε ψύξη (4°C). Η διατήρηση όμως του δείγματος σε ψύξη δεν το προφυλάσσει για μεγάλο χρονικό διάστημα από διάφορες αλλοιώσεις (21). Γι αυτό το λόγο η χημική ανάλυση πρέπει να γίνει στο συντομότερο χρονικό διάστημα και ιδιαίτερα οι προσδιορισμοί του pH, της αγωγιμότητας και της οξύτητας.

5.2. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ pH

Η τιμή του pH συσχετίζεται με τη συγκέντρωση ελεύθερων υδρογονοκατιόντων στο διάλυμα με τη σχέση $pH = -\log [H^+] \longleftrightarrow [H^+] = 10^{-pH}$. Ο προσδιορισμός γίνεται ποτενομετρικά με τη χρήση ηλεκτροδίων και μιλιβολτομέτρου βαθμονομημένου σε μονάδες κλίμακας pH. Ο προσδιορισμός pH πρέπει να είναι άμεσος. Η χαμηλή ιονική ισχύς των δειγμάτων βροχής δημιουργεί προβλήματα στον προσδιορισμό. Η μέτρηση του pH σε δείγματα βροχής έχει γίνει αντικείμενο διεργαστηριακών μελετών μεταξύ διεθνών οργανισμών. Μετρήσεις pH δεν μπορούν να αναφερθούν με ακρίβεια μεγαλύτερη του 0.1 πεχαμετρικής μονάδας (23).

5.3. ΟΞΥΤΗΤΑ

Οι μετρήσεις του pH παρέχουν πληροφορίες μόνο για τη συγκέντρωση των ελεύθερων H^+ . Η συνολική όμως οξύτητα τα συνολικά δηλαδή πρωτόνια είτε ελεύθερα είτε δεσμευμένα με τη μορφή ισχυρών και ασθενών οξέων είναι πιο αντιπροσωπευτική (24). Οι μετρήσεις οξύτητας δίνουν μια πιο σαφή εικόνα της σχέσης οξύ - βάση τόσο στα δείγματα της βροχής όσο και στους αποδέκτες της. Ο ογκομετρικός προσδιορισμός της οξύτητας με πρότυπο διάλυμα βάσης με το τελικό σημείο καθοριζόμενο από κάποια αλκαλική τιμή pH παρουσιάζει προβλήματα σχετικού σφάλματος, προσδιορισμού του τελικού σημείου, προσρόφησης CO_2 , και χειρισμού της μεθοδολογίας (25). Αντ'αυτής συνιστάται και χρησιμοποιείται διεθνώς, σαν πιο ακριβής ο υδρομετρικός προσδιορισμός οξύτητας σύμφωνα με την Ο τεχνική δια-

(28, 29).

5.4. ΙΟΝΤΑ

Εκτός από τα ιόντα H^+ οι συγκεντρώσεις άλλων 8 ιόντων (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^{1-} , Cl^{1-}) προσδιορίζονται στα δείγματα βροχής. Οι συγκεντρώσεις των ιόντων αυτών βρίσκονται στο επίπεδο του ppm. Φωτομετρία, Ατομική απορρόφηση, Ιονική χρωματογραφία και Φθορισμομετρία ακτίνων Χ, συνιστώνται διεθνώς σαν οι πιο αξιόπιστες μέθοδοι προσδιορισμού τους.

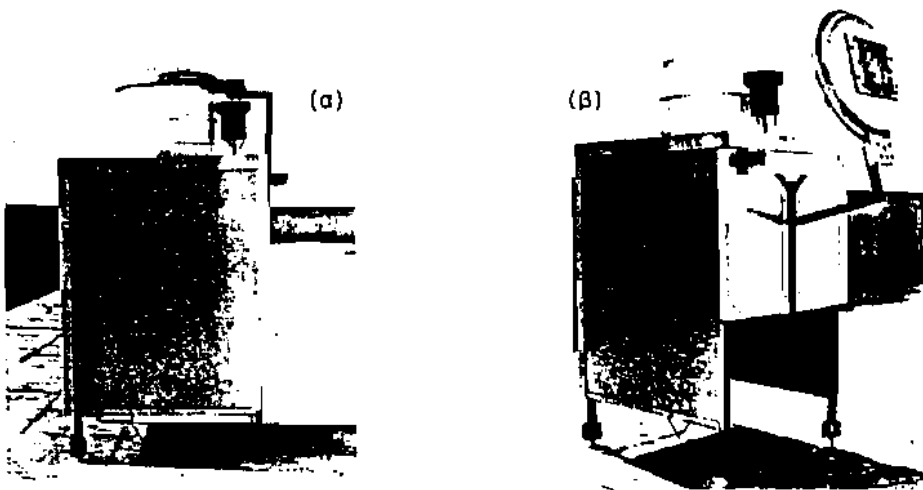
6. ΟΞΙΝΗ ΒΡΟΧΗ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ. ΤΑ ΠΡΩΤΑ ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Η διαπίστωση του αν η βροχή είναι ή δεν είναι όξινη σε ένα τόπο είναι απαραίτητη. Είναι προτιμότερο η γνώση μας για το φαινόμενο να προέρχεται από τη συστηματική του παρακολούθηση παρά από τις καταστροφικές του συνέπειες.

Ακόμα κι αν δεν παρατηρηθεί κάποιο οξύ πρόβλημα οι σημερινές συγκεντρώσεις των ρύπων μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν σημείο αναφοράς ώστε να είναι δυνατή η παρακολούθηση της εξέλιξης του φαινομένου της όξινης επικάλυψης. Στον Ελλαδικό χώρο δεν έχουν αναφερθεί ή τουλάχιστον δημοσιευθεί ανάλογες εργασίες χημικής ανάλυσης της βροχής. Το πρόγραμμα "Δειγματοληψία και χημική ανάλυση της βροχής στην Αθήνα" χρηματοδοτήθηκε από το ΥΒΕΤ για τη χρονική περίοδο Μάρτιος 1986 - Μάρτιος 1987.

6.1. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Οι δυο συλλέκτες βροχής που χρησιμοποιήθηκαν κατασκευάστηκαν εξ'ολοκλήρου στην Ελλάδα με σχέδια και επίβλεψη του Αναπληρωτή Καθηγητή Ι.Γ. Δικαϊάκου (Σχήμα 1). Για



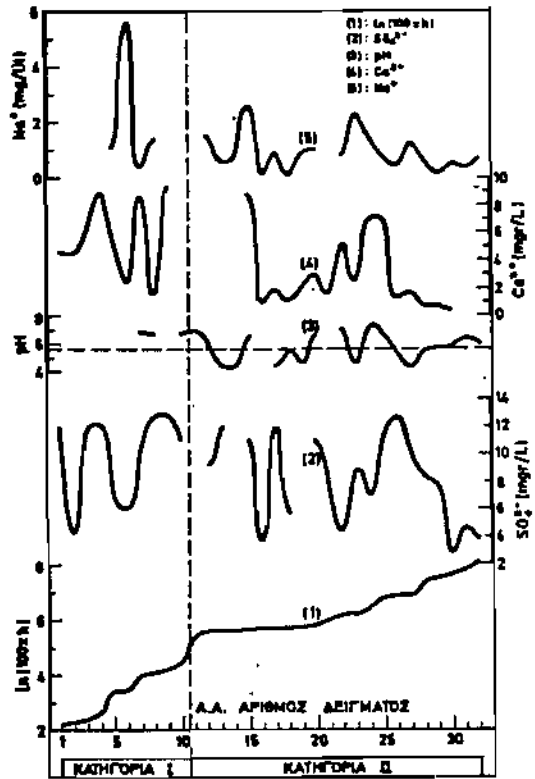
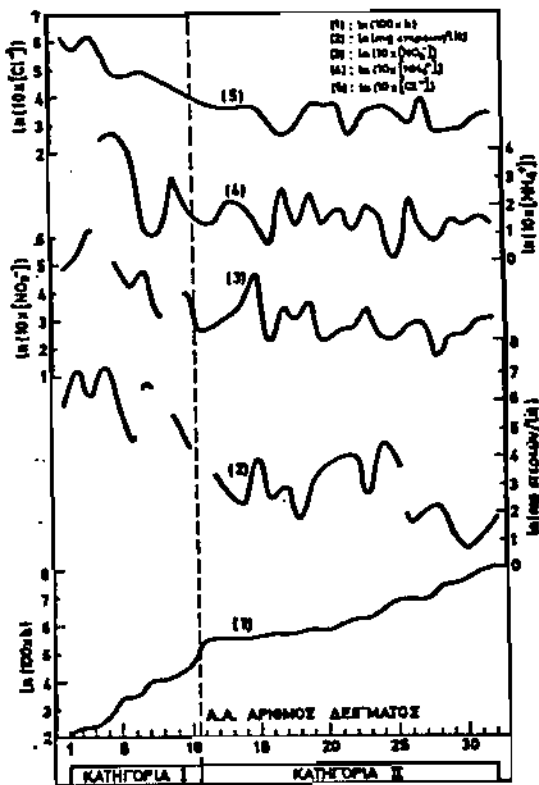
Σχήμα 1. Συλλέκτης βροχής κλειστός (α) και στη φάση απελευθέρωσης του αούγματος του δοχείου συλλογής (β).
 Γεωλογική Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ.

Πίνακας 3. Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης δειγμάτων βροχής για το λεκανοπέδιο της Αττικής και για τη χρονική περίοδο Μάρτιος-Ιούνιος 1986.

A/A	ΟΓΚΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (ml)	ΒΑΡΟΣ ΣΤΕΡΕΩΝ (mg/l)	ΥΨΟΣ ΒΡΟΧΗΣ (mm)	pH (25°C)	S (μscm ⁻¹) (25°C)	ΘΕΥΓΗΤΑ (μeq/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)
1	5	400	0.08	—	—	—	14.5
2	7	1342	0.11	—	—	—	19.3
3	7	571	0.11	—	—	—	53.3
4	8	1550	0.13	—	—	—	—
5	17	588	0.30	—	—	—	15.8
6	19	105	0.31	—	—	—	7.6
7	33	863	0.54	6.9	—	—	11.2
8	36	0.0	0.59	6.8	57.3	—	2.3
9	41	240	0.68	—	—	—	—
10	55	80	0.90	6.8	76.6	—	5.2
11	140	—	2.31	6.9	31.5	—	1.3
12	144	27	2.38	5.9	31.8	—	4.4
13	145	14	2.39	4.6	27.0	—	2.4
14	146	10	2.41	4.4	28.5	—	3.4
15	155	53	2.56	6.6	64.4	—	9.7
16	172	13	2.80	—	12.2	—	0.9
17	170	19	2.80	4.3	42.1	154.2	3.0
18	178	6	2.94	5.4	14.5	—	2.2
19	180	22	2.97	4.6	42.7	101.5	3.4
20	194	24	3.20	6.7	24.6	—	0.9
21	230	—	3.80	—	18.8	—	1.2
22	288	58	4.70	7.0	30.5	—	1.4
23	297	15	4.90	4.5	35.6	—	2.9
24	397	89	6.50	7.4	46.9	—	2.6
25	530	50	8.75	6.6	14.9	—	1.0
26	550	5	9.08	5.4	24.8	77.0	1.7
27	576	7.3	9.51	4.2	27.0	—	1.6
28	900	9	14.9	5.5	7.5	—	0.5
29	1010	4	16.7	5.6	14.2	67.4	1.1
30	1270	1.9	20.1	5.8	9.6	73.3	1.1
31	1480	3.2	24.5	6.4	11.5	58.9	1.8
32	1850	6.5	30.6	6.0	18.5	78.9	1.9

Πίνακας 3 (συνέχεια)

A/A	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	ΜΕΤΑΛΛΑ (mg/L)			
				Na	K	Mg	Ca
1	48.1	9.9	-	-	0.7	0.47	4.66
2	26.5	2.4	3.1	-	1.2	0.48	4.42
3	52.7	10.1	-	-	0.7	0.54	6.16
4	29.2	10.1	9.44	-	0.8	0.36	8.92
5	11.5	5.3	1.17	-	0.7	0.54	5.03
6	13.3	4.0	5.75	5.6	1.2	0.20	2.40
7	14.0	8.2	0.31	0.4	1.0	0.75	8.70
8	10.9	10.8	0.30	1.4	0.5	0.23	1.76
9	8.9	10.7	2.46	-	0.8	0.24	9.40
10	6.3	9.2	0.78	-	-	-	-
11	5.1	-	0.53	-	1.5	-	-
12	3.9	7.4	0.44	1.5	0.5	0.54	5.04
13	5.0	9.9	0.88	0.6	-	-	-
14	4.0	-	0.78	0.75	0.4	-	-
15	4.1	9.0	0.46	2.6	0.8	0.75	8.81
16	2.0	1.8	0.20	0.2	0.3	0.13	1.06
17	1.3	9.6	1.40	0.8	0.6	0.22	1.80
18	1.8	3.7	0.36	0.1	0.3	0.20	1.27
19	4.0	-	1.23	0.9	1.4	-	-
20	4.0	9.0	0.39	1.0	-	0.21	2.99
21	4.1	5.3	0.67	-	0.4	0.10	1.70
22	3.7	2.4	0.33	0.8	0.6	0.42	5.10
23	5.0	6.8	0.72	2.3	0.8	-	2.60
24	3.6	5.2	0.53	1.3	0.45	7.22	-
25	3.1	8.5	0.07	0.7	0.7	0.55	6.86
26	2.0	9.7	1.0	0.37	0.5	0.19	1.41
27	4.6	7.9	0.35	1.2	0.9	0.37	1.54
28	1.4	6.3	0.19	0.6	-	0.14	0.92
29	1.5	5.8	0.43	0.18	-	0.09	0.76
30	1.70	0.8	0.38	0.5	0.2	0.05	0.56
31	2.5	2.6	0.49	0.4	0.2	-	-
32	2.8	2.0	0.41	0.7	0.4	0.14	1.19



Σχήματα 2 και 3. Απεικόνιση της μεταβολής του pH και των συγκεντρώσεων ιόντων σε συνάρτηση με το ύψος βροχής.

Κατηγορία ΙΙ.

Στη δεύτερη κατηγορία υπάρχουν δείγματα που αντιστοιχούν σε ύψη βροχής από 1 έως 30 mm. Το pH κυμαίνεται μεταξύ μέγιστης 7.4 και ελαχίστης 4.2 με μέση τιμή 5.8 για 23 συνολικά δείγματα. Παρατηρούνται λοιπόν εδώ περιπτώσεις που σε αντίθεση με την πρώτη κατηγορία, το pH ορισμένων δειγμάτων είναι σημαντικά χαμηλό. Δείγματα που αντιστοιχούν σε αρκετά μεγάλα ύψη βροχής (20-30 mm) παρουσιάζουν τιμές pH που κυμαίνονται ελάχιστα γύρω από την τιμή 5.6.

Τά όξινα δείγματα (χαμηλό pH) παρουσιάζουν αυξημένες συγκεντρώσεις νιτρικών, χλωριούχων και κυρίως θειικών ιόντων. Υψηλές τιμές pH συνδυάζονται με αυξημένες τιμές μεταλλοίωντων. Οι τιμές συνολικής οξύτητας για δείγματα με υψηλό pH κυμαίνονται μεταξύ 80 και 60 meq H^+ /lit. Οι τιμές αυτές είναι αυξημένες έναντι της θεωρητικής τιμής των 18 meq που αντιστοιχούν σε pH 5.65. Εποληθεύεται λοιπόν για άλλη μια φορά το γεγονός ότι οι απόλυτες τιμές pH δεν δίνουν σαφή εικόνα για το όξινο περιεχόμενο της βροχής.

Αυξανόμενου του ύψους βροχής οι συγκεντρώσεις των ιόντων παρουσιάζουν την τάση

να ελαττώνονται. Οι διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων των ιόντων συσχετίζονται με το βάρος των περιεχομένων στερεών. Χλωριούχα, νιτρικά, ιόντα ασβεστίου και μαγνησίου όπως και αμμωνιακά ιόντα συσχετίζονται στενά με τα στερεά, ενώ η μικρότερη συσχέτιση παρατηρείται για τα θειικά ιόντα. Εάν τα νιτρικά ιόντα βρίσκονται στα δείγματα υπό μορφή νιτρικών αλάτων τότε κύριος υπεύθυνος για την ύπαρξη δειγμάτων με χαμηλό pH είναι τα θειικά ιόντα υπό μορφή θειικού οξέος.

Μεταξύ των διακυμάνσεων των συγκεντρώσεων ορισμένων ιόντων παρατηρούνται ομοιότητες οι οποίες αποδίδονται στην κοινή προέλευση των στοιχείων αυτών. Τέτοιες ομοιότητες παρατηρούνται μεταξύ των συγκεντρώσεων των ιόντων Ca^{2+} , Mg^{2+} των οποίων η παρουσία οφείλεται στα αιωρούμενα στην ατμόσφαιρα σωματίδια κανιλοτού. Παρόμοια παρατήρηση μπορεί να γίνει και για τα ιόντα Na^+ , K^+ και Cl^- των οποίων κοινή πηγή θεωρείται συνήθως η θάλασσα.

Η αγωγιμότητα των δειγμάτων μεταβάλλεται ανάλογα με το περιεχόμενα των τελευταίων σε ιόντα.

6.3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η ύπαρξη δειγμάτων βροχής με χαμηλό pH αποδεικνύει ότι το φαινόμενο της όξινης βροχής υπάρχει στο λεκανοπέδιο τουλάχιστον της Αττικής.

Οι υψηλές τιμές pH που παρατηρήθηκαν σε ορισμένες περιπτώσεις δικαιολογούνται από την παρουσία ιόντων Ca^{2+} σε μεγάλες συγκεντρώσεις στα δείγματα αυτά, λόγω της πιθανής ανταλλαγής ελευθέρων πρωτονίων ιαχυρών αξέων με ιόντα αλκαλιμετάλλων από τα αιωρούμενα στην ατμόσφαιρα σωματίδια. Επειδή μια τέτοια διαδικασία περιορίζει τον αριθμό των ελευθέρων πρωτονίων αλλά δεν οδηγεί στην πλήρη εξουδετέρωσή τους, μεταφορές συνολικής οξύτητας θεωρούνται πιο αντιπροσωπευτικές απ'ότι εκείνες του pH.

Αυξημένες τιμές στερεών συνοδεύονται από εντυπωσιακά μεγάλες συγκεντρώσεις ιόντων ιδίως για δείγματα με μικρό ύψος βροχόπτωσης. Τα SO_4^{2-} συσχετίζονται στενά με τα ελεύθερα πρωτόνια (pH), ενώ τα NO_3^- ιόντα ευρίσκονται στα δείγματα περισσότερο με τη μορφή αλάτων παρά σαν HNO_3 .

Η κοινή προέλευση ορισμένων στοιχείων δικαιολογεί τις παρατηρούμενες ομοιότητες στις διακυμάνσεις των συγκεντρώσεών τους.

SUMMARY

The acid rain is examined in this study from a theoretical point of view as well as its environmental impact. The standard methods of chemical analysis of rain are also examined together with the rules and methods of sampling.

The measurements and chemical determinations of pH, conductivity, total acidity and major ion concentrations (NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) which have been made on a number of thirty samples of rain collected in Athens during the period March - June 1986, lead to the following rain conclusions.

I. pH values of 4.4, 4.3, 4.2 indicate that the phenomenon of acid rain can be

considered to be present in the area of Athens.

II. A number of cases with high values of acidity are not associated with low pH values, but with high values of Ca^{2+} concentrations. This fact suggests that an ion exchange mechanism takes place between strong acids and suspended substances of calcium in the atmosphere.

III. Samples of small amount of rain, smaller than 1 mm are associated with high values of ion concentrations (NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , Ca^{2+}), high pH values and high values of solid material.

Samples of total amount of rain between 1 to 15 mm are associated either with high or low pH values. Finally the samples with total amount of rain greater than 15mm show pH values very close to 5.6.

IV. Levels of high SO_4^{2-} concentrations (around to 9.0 ppm) are strongly correlated with low pH values (around 4.5 pH units), while the same thing is not happening in case of NO_3^- concentrations.

V. The fact that high or low values of Ca^{2+} concentration are always associated with high or low values of Mg^{2+} concentration respectively, suggests that the origins of both substances are common.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. WARK, K. and WORNER, C.F., 1981: Air pollution its Origin and Control, 2nd ed. Harper and Row publishers, New York, p 28 - 30.
2. LILJESTRAD, H.M. and MORGAN, J.J., 1981: Spatial variations of Acid Precipitation in Southern California, Env. Sci. Tech. Vol 15, No 3, p. 332-339.
3. KASINA, St., 1980: On precipitation acidity in southeastern Poland, Atm. Environ. Vol 14, pp 1217-1221.
4. LEGRANO, M.R., ARISTARAIN, A.I. and DELMAS, R.J., 1982: Acid Titration of Polar Snow, Anal Chem 54, p 1336-1339.
5. HARTE, J., 1983: An investigation of acid precipitation in Qinghai province, China Atm. Environ. Vol 17 pp 403-408.
6. BA CUONG NGUYEN, 1976: Le cycle du soufre, Societe Hydrotechnique de France, XIves journees de l'hydraulique.
7. KELLOGG, W.W., et al., 1972: The sulfure cycle, Science 175, pp 587, 596.
8. SANDER P. and SEINFELD, H., 1976: Chemicals Kinetics of Homogeneous Atmospheric Oxidation of Sulfur dioxide Env. Sci. Techn., vol. 10, p 1114 - 1123.
9. BARBARAY, Br., CONTOUR, J.P. and MOUVIER, G., 1978: Effects of Nitrogen Dioxide and Water Vapor on Oxidation of Sulfur Dioxide over V_2O_5 Particles, Envir. Sci. and Technol., vol. 12, No 12, p 1294 - 1297.
10. CADLE, R.O., 1965: Particle size, Theory and Industrial Applications. Reinhold publishing corporation, New York.

11. Οικονομική και κοινωνική επιτροπή των ευρωπαϊκών κοινοτήτων, ανακοίνωση τύπου, Βρυξελλες 5 Ιουλίου 1984.
12. BORMAN, F.H., 1983: "Factors confounding evaluation of air pollution stress on forests: pollution input and ecosystem complexity" in Acid Deposition: A Challenge for Europe, Karlsruhe E.E.C., p 150.
13. ELSWORTH, St., 1984: Acid Rain - Pluto Press, p 150.
14. SKOULIKIOIS, TH.N., 1983: Effects of primary and secondary air pollutants and acid depositions on (ancient and modern) buildings and monuments. Proceedings of the E.E.C. symposium: "Acid deposition a challenge" for Europe: Karlsruhe.
15. MASON, B.J., 1984: The current status of research on acidification of surface waters. The Royal Society, 6 Carlton House Terrace London, SW1YSAG.
16. MASON, B.J., 1984: Ibid, p
17. LANDSBERG, E., 1983: Variability of the Precipitation Process in Time and Space. ASTM STP 823 SA Campbell, ed. pp 3-9.
18. RAYNOR, G.S., and HAYES, V., 1983: Applications of Within - Event Precipitation Chemistry Measurements, *ibid*, pp 50-60.
19. STILL, M.E., 1983: The updating Process in Precipitation Quality Net works, *ibid* pp 84-90.
20. NORWEGIAN INSTITUTE FOR AIR RESEARCH, 1977: Manual for sampling and chemical analysis. Lillestrøm Norway.
21. EPA - 600/4-79-D20, 1979: Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, Cincinnati OH.
22. APHA AWWA WPCF, 1981: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 15th ed. Washington DC.
23. KOCH, N.F. and MARINECO, G., 1981: Simulated Precipitation Reference Materials. Measurement of pH and Acidity. ASTM STP 823 A. Campbell, Ed. pp 10-17.
24. JAJICEK, O.T., 1985: Why Isn't my Rain as Acidic as Yours? Journal of Chemical Education, Vol. 62, p 158 - 159.
25. SHEPPARD, Y., TYREE Jr., 1983: Practical Quality Control of Rainwater Analysis. ASTM, STP 823, S.A. Campbell Ed. p 18 - 23.
26. CRAN G., 1952: Analyst, 77, p 661.
27. LEBERTI A., ROSSANZINI, M. and VICEDOMINI, M. 1972: The determination of Non - volatile Acidity of Rain Water by a Coulometric Procedure, Analyst, 97, p 352 - 356.