

## CURRENT STATE OF STUDYING PRECIPITATION ACIDIFICATION IN SERBIA

RADOMIR TALIJAN<sup>1\*</sup>, GORAN ANĐELKOVIĆ<sup>1</sup>

*<sup>1</sup>University of Belgrade – Faculty of Geography, Studentski trg 3/3, 11 000 Belgrade, Serbia*

**Abstract:** Basic relations between the state of air pollution and their effects on chemistry of precipitation were introduced in this paper. Changes in the composition of atmosphere were defined by numerous chemical elements and compounds different in character which also affect the phenomenon of acidification and alkaline processes. The interconnected sources of emission, relations between urban and rural, the regime of rainmeasuring system and climate elements combined as whole give us more complete image of the global phenomenon and its effects on cities as a contemporary social development first of all caused by industrialization , its dependance upon fossil sources of energy and demographic pressure. Characteristics of main pollutants were considered as well as their ability to modify atmospheric conditions, but also the influence of climate elements on those conditions, ph rainfall average value movement, seasonal and daily variations, the influence of industrial zones and agglomeration on the conditions in the area much wider than emitters.

**Key words:** emission, sulphur dioxide, nitrogen oxide, atmosphere, acidification

### Introduction

Precipitation is one of necessary conditions for the living world to exist. Water provided by precipitation enables the survival of the living world. By its nature rain is gently acid; however, acidity reaches alarming degree in the middle of XX century due to the emission of gases from factories, electrical and industrial facilities, houses, traffic. The problem goes back a hundred years into the past but its actualization was particularly emphasized in the last 30 or 40 years. Scientists agree that principal cause is air pollution and by that they also agree the combustion of fossil fuels causes acid rains, people mostly use coal and natural gas to heat their homes, electrical energy is irreplaceable in everyday life, production, use of various devices, while oil and gas are the basis of traffic. All gases and energy emitted from objects that use these sources accumulate harmful substances in the air, they cannot be held in the atmosphere forever because the dynamics of natural processes causes a reverse effect in terms of acid rains.

Circling through hydrological cycle precipitation tie to itself different air salts, particles of dust, gases, cosmic and solar radiation so that they are gently acid in character. Even air that is not polluted contains chemicals and particles which float in it, dust, pollen, natural gases reacting with rainfall and thus creating a weak solution of carbon acid. This gently acid rain has no harmful effects, to be precise it is necessary for normal function of the ecosystem. The values of ph ordinary rain that does not have harmful effects on Earth's

---

<sup>1</sup> E-mail: [rasatalijan@gmail.com](mailto:rasatalijan@gmail.com)

Article history: Received 15.05.2015 ; Accepted: 22.09.2015

surface range from 5.6 ph to 7 ph (distilled water). The border of acid depositions is below 5.6 ph.

Acid rain is a widely used term to describe different ways along which many acid compounds in the form of a drop come from the atmosphere. The most precise term of the phenomenon is deposition that appears in three forms:

1. Moist deposition- it is related to acid rain, fog and snow. All this acid precipitation from the outside, from the soil and through pedological layer affect plants and animals. The strength of the impact depends on a number of factors, from the degree of water acidity, chemical and receiving land capacity and types of trees, fish and other water organisms.

2. Dry deposition- it relates to acid gases and particles, about the half of atmospheric acidity falls to earth in the form of dry deposition, wind deposits particles and gases on buildings, houses, means of transportation, trees. Dry and deposited gases and particles can be also washed away by rain making water even more acid.

3. Covered deposition- or the deposition from clouds and fog that is partially both moist and dry is independent of chemical reactions, it is mostly present in coastal areas. (<https://www.ff.bg.ac.rs>)

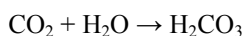
The presence of different impurities leads to air turbidity that is both optical and mechanical. Atmosphere, that is air is a mechanical mixture of several gases whose part in lower regions of the atmosphere is more or less constant. Except permanent ingredients, there are various impurities in the atmosphere. Among them the most present is steam (natural and anthropogenic), ash, different gases, salt particles, plant spores, bacteria etc. Together with anthropogenic emission of heat and altered type of soil they represent the main cause to the origin of „city rain“ (Anđelković G., 2005). The flux of these substances between surface and atmosphere is performed in more ways, first of all by lifting particles from the soil with the help of wind, storms, convections and other air movements..

### **The causes of acidification in Serbia**

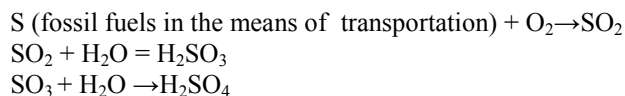
The acidification phenomenon gains its significance in the time of accelerated industrialization and urbanization midst XX century, and what is particularly characteristic of this problem is pollution over permitted values, great deal of chemical elements that react and wide spectre of negative effects. The process is speeding up the decay of constructing materials and colours, the dyingout of the ecosystem, the pollution of superficial waters and forests, it decreases visibility, it affects human health (<https://www.epa.gov>). Air pollution over permitted values is one of main questions which European Union deals with in its legislation that is causing air pollution in a country and its transport to neighbouring ones. However, the character of chemical compounds affects pollution properties while sulphur dioxide deposits and ties itself to near the emission, nitrogen compounds are more capable of scattering and they can appear at a place farther from emission. Geographically speaking, the time of stay and transport distance vary, it decreases going from central Europe towards outer parts of the continent, principally caused by meteorological conditions (the direction and speed of winds), aerodynamic resistance in border layer, the amount of pollution and vertical component of air movements (Group authors, 2003). Acidification mostly originates from sulfur and nitrogen oxide emissions that reached environment during the combustion of fossil fuels and melting of sulfide minerals, as the pollutants were transported hundreds kilometers into the atmosphere, oxides engage into a complex series of chemical reactions and form acids.

One of main processes that occur is the reaction of carbon dioxide with water which creates carbon acid. Carbon dioxide can exist in different forms related to water. It is

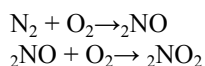
often and in the simplest fashion dissolved in water thus transiting from gas into liquid state. However, those quantities are very small (less than 1%) that transit from gas into liquid state forming acid (Pepper I., Gerba C., and Brusseau M., 2006). Of course, in case of greater concentration of carbon dioxide in the atmosphere there is also greater concentration of acid that could have negative effects. Increased CO<sub>2</sub> concentration activates certain elements specifically aluminium that negatively affects sea surfaces and the living world, primarily due to the lack of natural buffers (Schindler D., 1998). Rainfall on average contains 63.2% of nitrogen, 35% of oxygen and 1.8% of carbon dioxide. Chemical reaction of carbon acid origin:



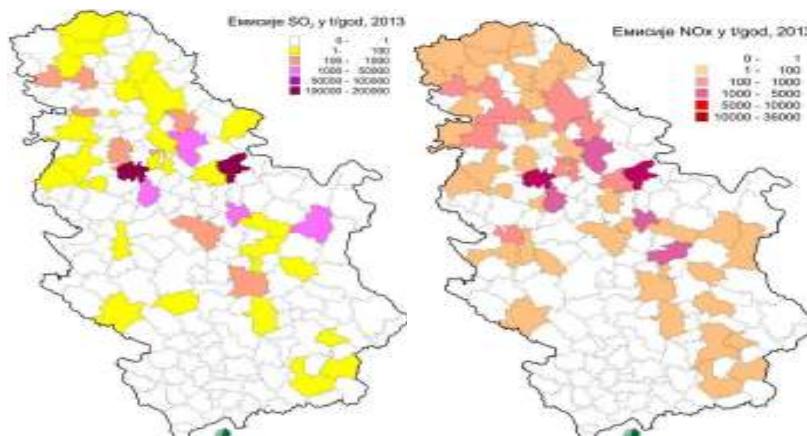
The largest part of acidification in rain with the reaction of hydrogen-peroxide that can be found in the clouds creating sulfur acid, this mechanism mostly occurs during summer months when there is much precipitation. Hydrogen-peroxide is formed during photochemical reactions caused by evaporation of organic compounds. During winter months there are less hydrogen-peroxide concentrations, so that there are fewer reactions. Smaller part of sulfur acid is made beyond these processes and it is connected to the reaction with ozone and other oxides in the air that are not in connection with clouds (Kulp J., and Herrick C., 1988). Hydrogen-peroxide is the most efficient oxidation element in the process of transfiguring broken sulfur dioxide into sulfur acid. This is the product of photochemical reactions. The lower ph, the faster is the reaction of broken sulfur dioxide up to the value of 5 (Deng Y., and Zuo Y., 1999). Almost 75% of acidified precipitation goes to sulfur compounds. Beside anthropogenic emission of sulfur dioxide that makes 80%, the remaining amount goes to natural processes first of all to volcanic activities. The transition of sulfur dioxide into sulfur acid is relatively slow process and it can last for couple of hours to couple of days while nitrogen oxide reacts within less than an hour. Also, the reaction with ozone is very important. The presence of different pollutants can play a role of a catalyst in the creation of acid, where iron ions, magnesium, vanadium and coal soot. The oxidation of sulfur dioxide with oxygen in the air is insignificant compared to oxidation with help of ozone and hydrogen-peroxide (<https://www.acs.org>).



The involvement of nitrogen oxide causes about a quarter of acid rains to come into being, beside natural processes that emit nitrogen oxides, large producers of nitrogen oxide are traffic and power plants. Nitrogen oxide that naturally and independently of human activity influence contributes to the acidity of rain is mostly formed during storms, that is by reaction of nitrogen and oxygen during electrical charges. In air nitrogen oxide reacts with water when nitrogen acid is made. Such acid dissolves in water in hydrogen and nitrate ions decreasing ph (Casiday R., and Frey R., 1998). In photochemical reactions between nitrogen oxides and ozone the concentration of the compounds directly depend upon sunlight, they react thanks to light energy and they create photochemical smog (<https://www.acs.org>).



Beside these two elements ozone plays an important role in contributing to acidification, reacting with sulfur acid it releases peroxide radicals, which reacting with other organic acids from 5-20% in total acidification (Singh A., and Agrawal M., 2008). What is characteristic of lower atmospheric layers is the creation of photochemical smog, ozone and its precursors have atmospheric time of being held for several days and during summer months they can cause numerous negative reactions and transport to distances of 400-500km per day causing trans-boundary pollution (<https://www.eea.europa.eu>). When pollutants have reached atmosphere, their faith largely depends on physical processes such as dispersion, transport and depositions as well as on very complex chemical processes which occur all the time from the moment of emission to the moment of surface precipitation. Factors that are critical to the destiny of pollutants are height at which emission takes place, the amount of solar radiation, precipitation as well as characteristics of land surface on which acid rains deposit. Regarding acidification itself it does not need to appear only in the form of precipitation, but it can also appear in the form of snow, fog and tiny particles of dry material that came to earth depending on weather conditions and geographical position (<https://environment.nationalgeographic.com>). The preview of sulfur- and nitrogen-oxide emissions on municipality level is given on picture 1.



**Fig. 1. Geographical distribution of sulfur dioxide and nitrogen oxide emission on municipality level (Source: Grupa autora., 2013)**

Drawing a parallel with emission it is possible to interpret this condition from the aspect of industrial and economic development, concentration of population and traffic frequency in some regions of republic, activities that are present, resource deposits...

Though the relationship between anthropogenic emission of sulfur dioxide and nitrogen oxide that comprises 1/10 of anthropogenic origin related to total emission looks small, an analogy can be drawn with the example of the relations between CO<sub>2</sub> involvement, its minimal percentage increase and its impact on global changes and Greenhouse effect. Similar comparison is acidification increase of 25% in the last 200 years that brought about the decrease of ocean base values of 0.1 ph. In global view, these indexes are not interpreted dramatically enough but such ph value fall is more evident in coastal areas of continents particularly of the northern hemisphere and countries in progress.

When talking about current study of acidification in Serbia, the problem occurs in organizing observation and creating database for examination of this phenomenon. Insufficient coverage that does not coincide with meteorological stations and the lack of data represents a serious problem to the real picture of acidification in different regions in Serbia.

The paper further explores general state of precipitation acidity in our country as well as possible solutions to improvement of existing and creation of a new, complex database concerning the phenomenon.

### The state of atmospheric pollution in Serbia

Agency for environmental protection under the aegis of Ministry of agriculture and environment is dealing with sampling and collecting data about air pollution. As it is shown on picture 1. emissions are associated with urban areas and agglomerations where on city levels and depending on the amount and location of measuring stations received data vary, so that on city level air condition can be differently categorized. Those oscillations can be observed from the aspect of meteorological conditions, altitude, traffic frequency, the quantity of heating plants, industry... Suspended particles, carbon monoxide, downstairs ozone, heavy metals, allergens are included in the patterns of air pollution. Thus Belgrade as an agglomeration crossed permitted air pollution limitations in 2013 in annual account. SO<sub>2</sub> border value of 50 µg/m<sup>3</sup> in the same year was measured in Belgrade at two measuring points, Belgrade-Zemun 4 times and Grabovica 4 times, while NO<sub>2</sub> with border value of 40 µg/m<sup>3</sup> at measuring points Belgrade- Despot Stefana (46 days), Belgrade-Slavija (24 days) and Belgrade-Mostar. To compare, in 2013 at measuring station Bor-Gradski Vrt SO<sub>2</sub> values of 225 µg/m<sup>3</sup> were measured, and in total there were annually 137 days with the excess of daily values. Of course, the parameters for interpreting these values are different particularly for Belgrade, where higher NO<sub>2</sub> values can be viewed from the aspect of traffic and frequency of certain city areas, while in Bor SO<sub>2</sub> should be interpreted from industrial aspect, physical and geographical conditions and the character of pollutants. One of indicators that can affect atmospheric conditions is particles of different substances present in large cities and less than 10 µg/m<sup>3</sup>. They are often invisible to the naked eye but they can manifest in the form of black or white smoke depending on the origin and fusion with other emissions. During 2013 the PM10 annual border value of 40 µg/m<sup>3</sup> was in excess of at most measuring points. The largest concentrations were recorded at measuring places: Valjevo 63, Užice 61 and Belgrade-Despot Stefan 55 µg/m<sup>3</sup> (Grupa autora., 2013). On picture 2 the graphical view of annual movements of main emissions that are acid in character was given which shows tender increase trend in the last years though 2001 was significant in terms of measures such as: the law about air protection, regulations to collect data for National inventory of emitting gases with Greenhouse effect, the law about ratifying the Convention of excessed limitations to air pollution at large distances, introducing annual emission quotas...

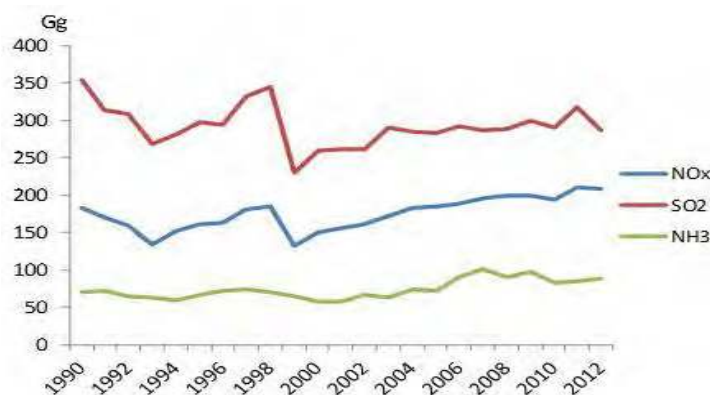


Fig. 2. The trend graph of emitting acidifying gases

According to automatic air monitoring, it can be concluded that air in Serbia went from clean to relatively polluted in Vojvodina, where first category air mostly prevailed. The worst situation was in agglomerations and cities that suffer huge degree of urbanization and the air is defined by the involvement of different industrial branches and traffic frequency. Thus when they talk about excess of polluting substances, PM10 most affected air conditions in Belgrade, Užice, Smederevo, Valjevo, Kosjerić. Categories of air quality can be a good parameter for the development of certain urban area and its value has reverse proportion. The trend of air improvement is recorded in Niš and Novi Sad, particularly due to the reduction of daily activities and due to turning heating plants towards the use of natural gas. During 2013 28% of Serbian population was potentially exposed to concentrations of polluting substances above referential level of which 78% lived in urban areas. Great problem of Belgrade is air pollution caused by exhaust gases from motor vehicles, for example daily concentrations of benzene when there is intense traffic reach values five times higher than permitted, the problem is carbon monoxide, sulfur dioxide and tiny particles that progressively grow per m<sup>3</sup> from morning and they culminate regarding concentration in early afternoon. In Serbia there is high level concentration of sulfur and lead in air due to bad fuel quality, i.e. petrol with lead and diesel fuel additives which represents great problem (Besermenji S., 2007). The influence of topographical characteristics and traffic intensity can be vividly displayed at different locations in Belgrade. Despot Stefan Avenue is located at the altitude of 108 meters and it is one of several busiest points of Belgrade that directly connects two also busy locations, Pančevo Bridge and Terazije Tunnel and it represents the most polluted area. Vračar is located at the altitude of 138 meters and it represents important traffic location that connects central city traffic line Slavija to highway M-75 exit road that suffers less air pollution and Košutnjak that is located at the altitude of 203m and it is not proximately burdened by traffic in the city.

Pančevo records air quality improvement, particularly owing to respecting border values of emissions but this example gives view of unfavorable influence of winds from industrial zone. Since petrochemical industry is developed and oil refineries mostly emit chlorine, benzene and toluene, due to lack of town planning south industrial zone is at the direction of two dominant winds, southeast and northwest, southeast winds carry polluting substances to the city of Pančevo.

**Table 1. Trend of air quality in zones and agglomerations**

ЗОНА	Број становника	КАТЕГОРИЈЕ КВАЛИТЕТА ВАЗДУХА				
		2010	2011	2012	2013	
ЗОНА	СРБИЈА	2,998,110	II	I	I	I
	Војводина	1,466,770	II	I	I	I
АГЛОМЕРАЦИЈА	Нови Сад	341,625	III	III	I	I
	Београд	1,659,440	III	III	III	III
	Панчево	123,414		III	III	I
	Смедерево	108,209		III	III	III
	Бор	48,615	III	III	III	III
	Град Ваљево*	90,312			III	III
	Косјерић	12,090			III	II
	Ужице	78,040		II	II	III
	Ниш	260,237	III	III	II	I

Source: Agency for environmental protection

Sporadic appearance of acid deposit were recorded in Pančevo and Bor and they were episodic in character, though the occurrence of high sulfur dioxide and nitrogen

dioxide values is mostly constant in these areas. Main changes occurred in soil podzol and pollution of surrounding vegetation. Minimal values of acid rains in these areas in Serbia moved around 3 pH and they did not affect larger territories. The sources of emission as well as their character coincide with the rest of the world, and principal emitters are thermal power plant "Nikola Tesla" A and B in Obrenovac, mining and smelting complex in Bor, thermal power plant "Morava" in Svilajnac, and thermal power plant in Kostolac as well as some local plants.

Basic principles of position change of measuring spots while planning stationary monitoring network for air pollution are based on: choice of tracking objects, defining the method of tracking, defining the work capacity of each stationary station. When the choice where stations will be moved is done, you should pay attention to town planning, the calculation of orientation values concerning concentration fields of harmful substances, meteorological properties of areas, and pollution data in previous period. The minimal number of measuring stations for cities with population over 2 million is 15-20 and each measuring station should cover the area of about 4km<sup>2</sup>. The stations in cities with low-level pollution should be at distances of 10-15 while the distance between stations in cities with high-level pollution must be reduced to 2, 3km. The replacement of stations in settlements with complex relief and with considerable number of sources of polluting substances covers the area of 5-10km<sup>2</sup> while the area for measuring stations in plains is estimated at 10-20km<sup>2</sup> (Tasić V., Milivojević R., i Milošević N., 2006). When it is spoken of border values of contaminating substances, they differ on the level of inhabited areas on one side, on the other in uninhabited and recreation areas, but also in daily border and average annual values. In terms of inhabited areas average annual value for sulfur dioxide and smoke particles is 50 µg/m<sup>3</sup>, speaking of uninhabited and recreation areas the value is 30 µg/m<sup>3</sup>, the value of nitrogen oxide in inhabited areas is 60 µg/m<sup>3</sup> while concerning uninhabited and recreation areas the value of nitrogen oxide is 50 µg/m<sup>3</sup>. The border value of sulfur dioxide in 24-hour period for inhabited areas is 150 µg/m<sup>3</sup>, for uninhabited and recreation areas is 100 µg/m<sup>3</sup>. The border value of nitrogen dioxide in 24-hour period for inhabited areas is 85 µg/m<sup>3</sup> and for uninhabited and recreation ones 70 µg/m<sup>3</sup>.

### **Observation and pollution state in Serbia and geographical distribution of acid precipitation**

By studying and following pollution of atmospheric precipitation, the degree of atmospheric pollution can be widely determined and followed. The problem of air quality is surely one of fastest growing problems related to human influence on environment. Polluting emissions circulate through downstairs layer of atmosphere around the emitters including various processes such as diffusion, dispersion, transformation and depositing (Živković N., Mišić N., and Jovanović M., 2014). Physical and chemical properties of precipitation depend on area where air mass is formed, the system's total amount of clouds and the level of pollution in layers below cloud level where precipitation occurs, so it could be said that the composition of precipitation mostly reflects atmospheric composition.

Metal processing and production should also be mentioned whose usage is broad and that affect precipitation, more accurately great number of these metals gives base reactions with water so that, in this case, the chemical reaction gives pH values over 7. Those are mostly metals from the first and second group in periodic system, and base reaction with rainfall is given by aluminium, magnesium, calcium, sodium, iron, lead, zinc...and the activity of alkaline metals grows with the increase of atomic number. What should not be forgotten are complex chemical compounds such as hydrogen sulfide that can be found in organic compounds and it is released by degradation of proteins in rotting period, thus increasing pH over 7. This gas cannot necessarily be found in natural surroundings but it

often exist in fertilizers and in industrial waste rich in proteins that has large local influence on pH value formation. Many of these elements are amphoteric, more precisely they can react and build both acids and bases. When we are talking about taking samples and pH values in Serbia, the problem occurs due to data lack for Vojvodina, but also the data scarcity of regional station network that delivers precipitation samples to Agency for environmental protection and that number has been reduced only to Kamenički Vis and Zeleno Brdo in the last years, the results are published in regular annual statistic reports. The precipitation height is determined by reading climatic daily reports, taking samples is manufactured (by using bulk method) in the same period when precipitation height is measured, so from 7 a.m. the previous day until 7 a.m. the next day. Sample delivery is performed once in 15 days from the station Kamenički Vis. All chemical analyses are done by using the method of ionic chromatography.

Taking samples of atmospheric precipitation is done by *bulk* (dry/wet) method. Applied method is based upon collecting precipitation in a bottle with a funnel which is placed at the height of 1.5 meters above the ground at a chosen measuring spot. PVC bottles were used, the 2-litre volume, and funnels that are 20 cm in diameter and were made of inert material. Twenty-four-hour samples were being collected, each morning at 8h local time and bottles and funnels were changed no matter if there was precipitation or not. From the collected daily samples that contain precipitation, one-week samples were made that were analyzed. To avoid absorption of metals from collected precipitation, 1 ml of concentrated nitrogen acid is added. The samples were analyzed the moment after the formation of integrated week sample, and if that it's not possible, they are preserved in the fridge at 4 °C until the analysis (Grupa autora., 2012).

No pH value taken from rainfall should be considered absolutely true but it should be considered to be the most approximate value. In the meantime, from taking samples up to the analysis, certain components can be changed at different degree and it is particularly related to the temperature and pH. Gases that were dissolved in water can evaporate or dissolve in water. Such and similar rain components should be determined at the place of taking samples or they should be fixed. The change in pH, the content of carbonates, free CO<sub>2</sub> and other parameters can cause the change of component characteristics from the samples (Kukučka M., i Kukučka N., 2013).

Depending on season and nature emissions differ, the most dominant one during winter months is the emission from stationary sources primarily from plants for heat and energy production, while the most dominant emission during summer months is the one from motional sources, series of different transportation means because it is the time of largest number of travels and transports. Besides that, the development of a region also affects the seasonal differences. Because of these reasons it is not easy to find simple correlation between emission and acidity of atmospheric deposit. Large number of variables as well as the origin of pollutants, their type and conversion, transport through the atmosphere and precipitation is a complex system that cannot provide a simple answer and requires complex modeling systems. When one goes deeper into the analysis, they should not disregard the compound and element properties and their properties defined by the ability to disperse, whether they are mobile or static, how far they can be transported, how they affect one another- like catalysts or inhibitors as in the case of CO<sub>2</sub> where its increase modifies natural reaction ways. When picture 3 is observed, it is necessary to pay attention to the amount of precipitation and seasons in terms of average monthly values. Besides the cause-and-effect relation between emission and pH, it is important to analyze the altitude of precipitation and more accurately the rain regime.



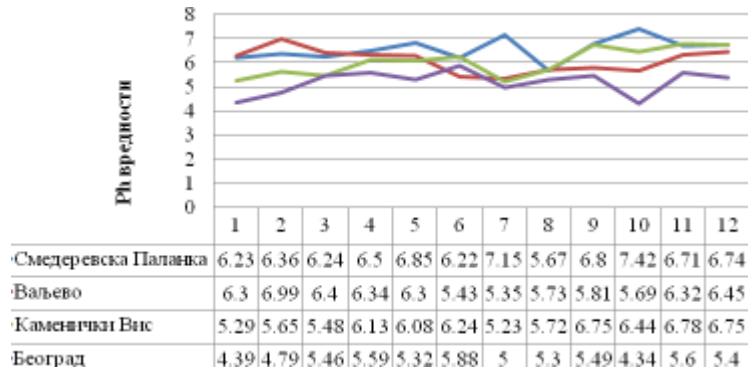


Fig. 3. Middle average ph values of precipitation expressed on monthly level in 2010

First of all an analogy can be drawn between values agglomeration areas and other settlements, in the case of Belgrade precipitation acid in character occurs almost during entire year, especially during winter months when they have properties of acid rains and annual variations have a range of one measuring value of ph scale. The lowest values are at the end and at the beginning of the year when the amount of precipitation is low and when emissions from stationary heating devices, transport, thermal power plants are large. The most convenient situation is during spring when enough amount of precipitation can constantly for several days in row purify atmosphere above urban areas and it actually shows the phenomenon when the altitude of precipitation is higher and when those days with precipitation come in sequence, the conditions of ph value are more convenient. The results in laboratory should not solely be regarded as absolutely relevant, they differ from periphery to center and in a general view the conditions are more convenient when you go towards periphery, however even this regularity is often violated by physical and geographical conditions and climatic elements especially wind and air currents as well as relief. The character of air current in a city is a very complex phenomenon. A city largely increases downstairs friction and in that way it decreases the speed of wind, so it could occur that if the wind in the surroundings is not strong, the city center is windless or its speed is very small. This friction can often be felt up to the altitude of 500 meters. Besides friction the city also influences the change of wind direction and as a result of it inconvenient atmospheric conditions can be retained above these areas, and thus more inconvenient chemistry of precipitation, what is also a common phenomenon is a higher pollution of those city parts where streets are of canyon-like type in which airing is weaker. The breakthrough of air masses from north and northwest brings better atmospheric conditions to our country. When zones are ranked according to air pollution criterion in urban areas, it is important to take into consideration numerous parameters: residential and industrial surfaces, topoclimatic zones and distinctive parameters, topoclimatic zones and middle annual wind roses, middle annual precipitation amount, important continual sources of emission in air and air quality in topoclimatic zones (Vidaković D., 2013). Relying on table 2, daily precipitation values and the interpretation of their influence were given. The proximity of urban areas and their influence can be seen by parameters for Kamenički Vis, though the situation is favorable, there are often days during the year when acid deposit below 5.6ph appears, the distance between Kamenički Vis and Niš is about 14km and it is at an altitude of 800m, at this location larger number of days with precipitation is recorded and often current directions that bring polluted atmospheric conditions from the surroundings. The example of Smederevska Palanka gives a view that there are no larger plants that by emitting would pollute the atmosphere and roads are not of higher importance to Republic

so that the transport frequency as a mobile source insignificantly contributes to pollution, households, small and middle companies contribute to pollution. As on other examples two periods with lower values can be distinguished here during a year, one is winter and the other is summer at the end of July and the beginning of August when precipitation is scarce and dry periods between them are longer where during this period large amount of polluting substances is being accumulated in the atmosphere, which are washed away by first rain giving low ph values.

Besides seasonal variations a parallel should be drawn with daily movements of ph, since the activities are variable on daily basis, so rain is the purest during morning, there is an increase of concentration of emissions that culminate in early afternoon when the ph value is the lowest and in the afternoon it moved again towards those values in the morning. The correlation between climatic parameters and polluting substances is different which affects precipitation characteristics. So the air temperature shows positive correlation with sulfur dioxide and nitrogen oxides, then comes humidity with about 30% of mutual correlation while wind and cloudiness have the effect of up to 20%. While the air temperature is considerable when we are talking about air polluted by nitrogen oxides, relative humidity it has a great power to predict the concentration of sulfur dioxide. Seasonal character of concentration of some elements should not be forgotten, so oxygen content in water is seasonally changed depending on temperature and as well as in the function of organic burdening. Oxygen content in water decreases during winter in the presence of ice layer that prevents oxygen from dissolving. As middle monthly temperatures increases and oxygen concentration in water increases up to late spring and summer period when oxygen concentration is decreased by processes of photosynthesis and aerobic biochemical ones so the two periods with lower ph values should be observed from this point of view. However, such seasonal movements are not only characteristic of oxygen but also of a series of different compounds and elements. The content of ammonia and ammonium ions is higher during colder months in a year and the highest in spring and summer, nitrate concentration also seasonally changes, the lowest in summer and the highest in winter.

Identically to precipitation, snow is also a good indicator both for measuring ph and other parameters significant to weather conditions: blurriness, dry leftover, the concentration of sulfate, nitrate and chloride compounds, ions of ammonium and heavy metals in thawed snow...Snow layer can absorb many things, so it is a good source of information not only of atmospheric deposit but also of atmospheric conditions. From many reasons that allow successful application of methods to monitor snow layer pollution the following can be selected: in comparison to air sampling, snow layer sampling is simpler, it allows quantitative determination of total parameters of pollution (dry and wet deposition), due to a process of dry and wet washing away the concentration of polluting substances is 2-3 times higher than in the atmosphere, only a sample of entire thickness of snow result gives representative data about pollution in the period since the formation of snow layer until the moment of sampling (Ilić S., i dr. 2011).

There is no law standard in Serbia for the quality of snow layer so that to measure the presence of harmful compounds, maximally permitted concentrations of harmful compounds related to drinking water are used. The largest concentration in snow layer is related to chlorides and ammonia so that these ions mostly affect ph values, values in our country range from 5 to 5.8 ph and its causes as well as daily variations and acidity degree coincide with the characteristics of acidified precipitation.

The appearance of acid fogs is not characteristic of our country, it is mostly related to coastal areas of larger water surfaces where there are harbor objects, refinery facilities, transport intersections etc. Acid fogs are rare in our country and they are mostly related to the Sava and the Danube in late autumn and spring and they rarely have acid fog attributes, due to decreased absorption power and to decreased frequency in longer period of time.

**Tab. 2. Daily ph values and precipitation altitude (mm) for Belgrade 2014**

Датум	Висина	Ph	Датум	Висина	Ph	Датум	Висина	Ph	Датум	Висина	Ph
20.01.2014.	2.5	6.62	06.04.2014.	7.9	6.51	01.07.2014.	3	6.61	16.10.2014.	26.1	6.72
21.01.2014.	3.4	6.27	12.04.2014.	7.3	6.27	03.07.2014.	13.3	6.81	17.10.2014.	7	6.35
22.01.2014.	2.8	6.36	15.04.2014.	6.0	6.54	04.07.2014.	4.1	6.26	23.10.2014.	18	6.44
25.01.2014.	19.5	5.67	17.04.2014.	24.7	6.04	11.07.2014.	/	6.46	24.10.2014.	7.5	5.99
26.01.2014.	4.5	4.57	18.04.2014.	12.0	3.37	12.07.2014.	3.1	6.43	19.11.2014.	1.1	5.44
09.02.2014.	1.7	4.92	19.04.2014.	6.1	6.8	14.07.2014.	1	6.21	30.11.2014.	15.6	5.1
10.02.2014.	4.1	5.01	20.04.2014.	2.5	7.05	17.07.2014.	16.6	6.65	02.12.2014.	9.0	5.29
23.02.2014.	6.9	6.26	24.04.2014.	14.8	6.82	18.07.2014.	2.5	6.33	06.12.2014.	7.2	5.86
24.02.2014.	3.4	5.65	01.05.2014.	1.5	6.73	19.07.2014.	31.9	6.62	07.12.2014.	6.1	6.21
25.03.2014.	14.9	6.92	04.05.2014.	24.0	6.43	22.07.2014.	2.8	6.51	08.12.2014.	2.9	6.48
28.03.2014.	5.6	6.38	05.05.2014.	39.6	6.37	23.07.2014.	10.2	6.73	09.12.2014.	3.5	6.45
03.03.2014.	7.6	5.35	12.05.2014.	3.4	6.63	24.07.2014.	1.5	6.47	10.12.2014.	21.0	6.07
06.03.2014.	8.0	5.54	14.04.2014.	24.4	6.02	27.07.2014.	36.6	5.92	17.12.2014.	1.9	5.93
07.03.2014.	9.2	4.94	15.05.2014.	107.0	6.55	28.07.2014.	31	5.86	26.12.2014.	5.0	6.74
11.03.2014.	2.1	5.08	16.05.2014.	57.1	6.44	29.07.2014.	11.0	6.75	29.12.2014.	12.2	6.92
20.03.2014.	2.3	7.26	17.05.2014.	18.0	6.73	31.07.2014.	22.5	5.93			
25.03.2014.	14.9	6.92	31.05.2014.	3.3	5.83	01.08.2014.	15.0	6.47			
28.03.2014.	5.6	6.38	02.06.2014.	1.0	7.27	04.08.2014.	5.4	6.24			
			25.06.2014.	18.0	7.2	06.08.2014.	14.6	6.73			
			26.06.2014.	19.5	6.67	08.08.2014.	1.1	5.84			
			17.06.2014.	4.2	7.42	15.08.2014.	5.5	5.95			
			18.06.2014.	5.4	5.14	22.08.2014.	1.0	6.93			
			20.06.2014.	1.6	6.49	24.08.2014.	30.0	6			
						28.08.2014.	4.7	6.37			
						03.09.2014.	7.4	5.84			
						04.09.2014.	17.1	6.28			
						05.09.2014.	6.9	6.44			
						09.09.2014.	1.7	6.72			
						12.09.2014.	2.0	5.57			
						15.09.2014.	15.3	6.11			
						16.09.2014.	10.7	6.64			
						21.09.2014.	15.6	6.33			
						22.09.2014.	6.1	6.45			
						27.09.2014.	7.0	6.15			

Source: Agency for environmental protection

From what has been said several solutions to improve situation impose. First of all, the number of measuring stations for ph values should be increased: the smallest ones should cover the entire meteorological station network and it would be desirable for them to be at some referent point or areas (traffic roads, industrial zones, national parks, reservations...). This postulate is very important because there is a possibility to make maps of critical burdens that are largely present in the world and they represent burdened areas caused by acid deposits. Stations ought to be automatic and measuring must be performed at the place of collecting precipitation due to dynamic changes of deposit values. It would be advisable to regularly follow daily, seasonal and annual intersections and to involve different occupation profiles so that the received data would not only be interpreted but also used in applicative purposes as a reflection of condition in particular areas. The time of sampling must be more frequent especially during winter and autumn months where each measuring station on republic network would electronically provide data available to broader scientific community.

### Conclusion

Large atmospheric pollution shows great effects on chemistry of precipitation and they are in direct connection. Numerous conditions define atmospheric state and thus the character of precipitation. With the development of industry and especially countries that are deficient in sophisticated technology, they are conditioned towards the orientation to the use of fossil fuels whose combustion and secondary activities emit numerous compounds and elements that lower precipitation values to the limits of acid rains having effects on ecosystem, people, structures. The problem mostly occurs during seasons, it is weather-conditioned, and conditioned by human activities and industry and it is of acute origin but the consequences of the frequency of such phenomenon can be chronic and both time and some measures of precaution are needed to remove the problem. There is a difference between the emission in rural and urban areas and precipitation value in these areas but the heritage of contemporary society overcomes these limitations with the pollution over permitted values and it is difficult to control it without awareness and without engaging all surrounding municipalities and countries because pollution can reach distances of several hundred kilometers from the source of emission. That the problem has not been solved yet is the fact that industry is still based upon fossil fuels and technological and organizational process though progressive cannot follow the requirements of contemporary rapid development of humanity towards the pace that is being dictated so that in near future present state is not going to change. As it was told, in the past the problem was identified with developed countries but today more and more countries that are making progress face the problem. The concept and mechanism of acid rains is today almost totally understood and first of all their broad activity spectrum but guided by researches and results the effects were limited and there are no proofs suggesting that today's state will worsen on global level in the next few decades.

### References

- Анђелковић, Г. (2005). *Београдско острво топлоте –одлике, узроци и последице-*. Београд: Географски факултет
- Бесермењи, С. (2007). *Загађење ваздуха у Србији*. Београд: Географски институт „Јован Цвијић“-САНУ. Посебна издања, књига 57
- Видаковић, В. (2013). *Вишекритеријумска анализа квалитета ваздуха у урбаним срединама у зависности од временских фактора*. Технички факултет: Бор

- Група аутора. (2012). *Олово у атмосферским падавинама-Анализа резултата праћења загађености атмосферских падавина на локацији Каменички вис*. Београд: Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Хем. Инд. 67 (3) 525–534
- Група аутора. (2013). *Квалитет ваздуха у Републици Србији 2013. године*. Министарство пољопривреде и заштите животне средине, Агенција за заштиту животне средине: Београд
- Group authors. (2003). *A modelling method for estimating transboundary air pollution in southeastern Europe*. Laboratory of Heat Transfer and Environmental Engineering, Aristotle University: Thessaloniki. Environmental Modelling & Software 19, 549–558
- Casiday R., and Frey R. (1998). *Acid rain inorganic reactions experiment*. Department of chemistry, Washington University
- Deng Y., and Zuo Y. (1999). *Factors affecting the levels of hydrogen peroxide in rainwater*. Department of chemistry, Florida international university, Atmospheric Environment: Miami, Florida, Vol. 33, p. 1469
- Živković, N., Mišić, N., and Jovanović, M. (2014). *Comparative analysis of the concentration of ambient air pollutants determined by measuring and modeling*. Niš: Faculty of occupational safety in Niš, University of Niš: Working and Living Environmental Protection Vol. 11, No 2, 2014, pp. pp. 97 - 108
- Илић С., и др. (2011). *Оцена загађености снежног покривача паркова града Шапца*. Крагујевац: Национална конференција о квалитету живота
- Кукучка М., и Кукучка Н. (2013). *Физичко-хемијски састав светских природних вода*. Београд: Технолошко-металуршки факултет
- Kulp J., and Heriick N. (1998). *The causes and effects of acid deposition*. Scientific American: Washington, D.C., Vol. 259, No.2, 41-50
- Nugent, O. (2007). *The Acid Rain Pollution Problem*. Pollution probe, Ministry of the Environment: Ontario
- Pepper I., Gerba C., and Brusseau M. (2006). *Environmental and pollution science*. The department of soil, water and environmental science, Elsevier Academic Press: Burlington, MA, 31-32
- Schindler, D. (1998). *Effects of acid rain on freshwater ecosystems*. Department of fisheries and oceans, University Crescent: Manitoba, Science Vol. 239, pgs. 149 – 157
- Singh A., and Agrawal M. (2008). *Acid rain and its ecological consequences*. Journal of environmental biology, Banaras hindu university: Varanasi, 29 (1), 15-24
- Тасић В., Миливојевић Р., и Милошевић Н. (2006). *Размештај мерних станица за контролу ваздуха*. Институт за бакар: Бор
- <https://www.acs.org>
- <https://www.eea.europa.eu>
- <https://environment.nationalgeographic.com>
- <https://www.epa.gov>
- <https://www.sepa.gov.rs>
- <https://www.ff.bg.ac.rs>

# АКТУЕЛНО СТАЊЕ ПРОУЧАВАЊА АЦИДИФИКАЦИЈЕ ПАДАВИНА У СРБИЈИ

ТАЛИЈАН РАДОМИР, ГОРАН АНЂЕЛКОВИЋ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Универзитет у Београду – Географски факултет, Студентски трг 3/3, 11 000 Београд, Србија

**Сажетак:** У раду су изнети основни односи између стања загађења ваздуха и њиховог утицаја на хемизам падавина. Промене у саставу атмосфере дефинисане су бројним хемијских елементима и једињењима који су различитог карактера и на различите начине утичу на појаву ацидификације и алкализације. Повезаност извора емисије, односа урбаног-руралног, плувиометријског режима и климатских елемената здружених у целину дају нам потпунију слику о овом глобалном феномену и његовим последицама као савременог развоја друштва узрокованог пре свега индустријализацијом и њеном зависношћу од фосилних извора енергије, као и демографским притиском на градове. Разматране су особине главних загађивача као и њихова способност модификације атмосферских прилика али и утицај климатских елемената на такве прилике, кретање просечних вредности рН кишнице, сезонске и дневне варијације као и утицаја индустријских зона и агломерација на прилике у ширем окружењу од емитера.

**Кључне речи:** емисија, сумпор-диоксид, азот-оксид, атмосфера, ацидификација, рН, Србија

## Увод

Падавине су један од неопходних услова за постојање живог света. Вода обезбеђена падавинама омогућава живом свету опстанак. По самој природи киша је благо кисела али емисијом гасова посебно средином 20. века пре свега из фабрика, електричних и индустријских постројења, кућа и саобраћаја њена киселост је забрињавајућег карактера. Проблем се јавља готово 100 година у прошлост али њена актуелизација је посебно истакнута последњих 30 до 40 година. Научници су сагласни да је главни узрок загађење ваздуха а самим тим и настанка киселих киша сагоревање фосилних горива, људи троше пре свега угаљ и природни гас за загревање својих домова, електрична енергија незаменљива је у свакодневном животу, производњи, коришћењу различитих апарата, док нафта и плин представљају основу саобраћаја. Сви гасови и енергија која се емитује из објеката а користе ове изворе узрокује акумулацију штетних материја у ваздуху, они не могу вечно бити задржане у атмосфери, јер динамика самих природних процеса узрокује повратни ефекат у виду киселих киша.

Кружећи кроз хидролошки циклус саме падавине за себе вежу различите аеросоли, честице прашине, гасове, космичка и Сунчева зрачења па су оне по свом карактеру благо киселе. Чак и загађени ваздух у себи садржи хемикалије и честице које лебде у ваздуху, прашина, полен, природни гасови који реагују са кишницом формирајући слаб раствор угљене киселине. Ова благо кисела киша нема никаква штетна дејства тачније она је неопходна за нормално функционисање екосистема (Nugent O., 2007). Вредност рН уобичајених киша које немају штетна дејства на Земљину површину крећу се од 5.6 рН до 7 рН (дестилована вода). Граница киселих депозиција је испод 5.6 рН.

Киселе кише су широко коришћен појам за описивање различитих путева којима кисела једињења у облику капи доспевају из атмосфере. Најпрецизнији термин овакве појаве јесте депозиција (таложње) која се јавља у три облика:

1. Влажна депозиција – односи се на киселу кишу, маглу и снег. Све ове киселе падавине споља, са подлоге и кроз педолошки покривач утичу на биљке и животиње. Јачина тог утицаја зависи од низа фактора, од степена киселости воде, хемијског и прихватног капацитета земљишта и типа дрвећа, риба и других организама у води

2. Сува депозиција - односи се на киселе гасове и честице, око половине киселости у атмосфери пада на земљу у виду суве депозиције, ветар наноси честице и гасове на зграде, куће, превозна средства, дрвеће. Суво депоновани гасови и честице могу такође бити спрани кишом чинећи воду још киселијом

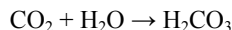
3. Заклоњена депозиција – или депозиција из облака и магле која је делом влажна а делом сува, независна је од хемијских реакција, углавном је присутна у приобалним појасевима (<https://www.ff.bg.ac.rs>)

Присуство различитих примеса у ваздуху доводи до његове замућености, како оптичке тако и механичке. Атмосфера, односно ваздух, је механичка смеша неколико гасова чији је удео у доњим деловима атмосфере мање или више константан. Осим перманентних састојака, у атмосфери су заступљене и различите примесе. Међу њима највише има водене паре (природна и антропогена), пепео, различити гасови, честице соли, споре биљака, бактерије итд. Они заједно са антропогеном емисијом топлоте и измењеном врстом подлоге представљају главни узорк настанка „градске кише“ (Анђелковић Г., 2005). Флукс ових материја између површине и атмосфере врши се на више начина пре свега подизањем честица са подлоге, уз помоћ ветра, олуја, конвекцијама и другим кретањима ваздуха.

### Узроци ацидификације у Србији

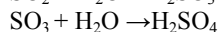
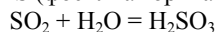
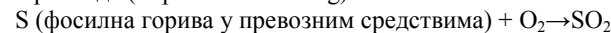
Сам феномен ацидификације добија на значају у доба убрзане индустријализације и урбанизације средином прошлог века, а оно што карактерише овај проблем јесте прекогранично загађење, велики број хемијских елемената који реагују и широк спектра негативног дејства. Процес убрзава пропадање грађевинског материјала и боја, одумирање екосистема, загађење површинских вода и шума, смањује видљивост, утиче на људско здравље (<https://www.epa.gov>). Преко гранично загађење ваздуха је једно од главних питања којима се Европска Унија бави у свом законодавству односно изазивању загађеног ваздуха у једној земљи и његовом транспортовању у суседним земљама. Међутим и сам карактер хемијских једињења утиче на особине загађења, док се сумпор-диоксид углавном талози и везује у близини емисије, једињења азота имају већу способност распршивања и могу се појавити на већем растојању од емисије. Време боравка и раздаљина транспорта географски посматрано варира, повећава се од централне Европе ка спољашњости континента, пре свега узроковано метеоролошким условима (правцем и брзином ветрова), аеродинамичким отпором у граничном слоју, количине загађења и вертикалне компоненте ваздушних кретања (Group authors, 2003). Ацидификација углавном потиче из емисија сумпора и азотних оксида доспелих у животну средину сагоревањем фосилних горива и топљење руда сулфида, како су загађивачи транспортовани на стотине километара у атмосферу оксиди улазе у сложени низ хемијских реакција и формирају киселине.

Један од главних процеса који се дешавају јесте реакција угљен-диоксида са водом, чиме се ствара угљена киселина. Угљен диоксид може постојати у различитим формама везаних за воду. Он се најчешће и најједноставније раствара у води прелазећи из гасовитог у течно стање. Међутим то су јако мале количине (мање од 1%) који прелазе из гаса у хидратисано стање формирајући киселину (Pepper I., Gerba C., and Brusseau M., 2006). Наравно у случају веће концентрације угљен диоксида у атмосфери долази и до веће концентрације киселине која може имати негативна дејства. Повећана концентрација CO<sub>2</sub> мобилише одређене елементе посебно алуминијум који има негативна дејства на акваторије и живи свет, пре свега због недостатка природних пуфера (Schindler D., 1998). Кишница просечно садржи 63,2% азота, 35% кисеоника и 1,8 % угљен-диоксида. Хемијска реакција настанка угљене киселине:

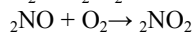
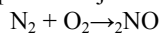


Највећи део ацидификације у киши долази реакцијом сумпор-диоксида са водоник-пероксидом који се налази у облацима, стварајући сумпорну киселину, овај механизам је углавном изражен лети, када има више падавина. Водоник пероксид се формира од фотохемијских реакција узрокованим испарењима органских једињења. Зими су концентрације водоник-пероксида мање па је мање и реакција. Мањи део сумпорне киселине настаје изван оваквих процеса и везан је за реакцију са озонем и другим

оксидима у ваздуху који нису везани за облаке (Kulp J., and Herrick C., 1988). Хидроген-пероксид је најефикаснији оксидант у преображају раскинутог сумпор-диоксида у сумпорну киселину. Ово је производ фотохемијских реакција. Што је нижа pH, реакција раскинутог сумпор-диоксида је бржа све до pH вредности од 5 (Deng Y., and Zuo Y., 1999). Готово 75% ацидификованих падавина отпада на једињења сумпора. Поред антропогеног емитавања сумпор-диоксида који чини 80% остала количина отпада на природне процесе пре свега на вулканске активности. Прелазак сумпор-диоксида у сумпорну киселину је релативно спор процес и траје од неколико сати до неколико дана, док оксид азота реагује за мање од сат времена. Такође је и реакција са озоном јако битна. Присуство различитих полутаната могу имати улогу катализатора у образовању киселине, а ту спадају пре свега јони гвожђа, магнезијум, ванадијум а такође и чађ угља. Оксидација сумпор-диоксида са кисеоником у ваздуху је занемарљива поредећи са оксидацијом уз помоћ озона или хидроген-пероксида (<https://www.acs.org>).



Око једне четвртине киселих киша настаје учешћем азотне киселине, поред природних процеса који емитују оксиде азота, велики произвођачи азот-оксида су саобраћај и електране. Азот-оксид који природним путем доприноси киселости кише независно од утицаја људских активности формира се углавном током олуја односно реакцијом азота и кисеоника приликом електричних пражњења. У ваздуху азот-оксид реагује са водом при чему се добија азотна киселина. Таква киселина дисосује у води на јоне водоника и нитратне јоне снижавајући pH (Casiday R., and Frey R., 1998). У фотохемијским реакцијама између оксида азота и озона концентracија ових једињења зависе директно од Сунчеве светлости, они реагују посредством светлосне енергије и стварају фотохемијски смог (<https://www.acs.org>).



Поред ова два елемента и озон има битну улогу у доприносу ацидификације, реагујући са сумпорастом киселином ослобађа пероксид радикале који реагујући са осталим органским киселинама од 5-20% у укупној ацидификацији (Singh A., and Agrawal M., 2008). Стварање фотохемијског смога је карактеристично за најниже слојеве атмосфере, озон и његови прекурсори имају атмосферско време задржавања неколико дана и током летњег периода могу изазвати бројне негативне реакције, и транспортовати на удаљености од 400-500 km у току дана изазивајући прекогранична загађења ([www.eea.europa.eu](http://www.eea.europa.eu)). Када се полутанти унесу у атмосферу њихова судбина у многоструци зависи од физичких процеса као што су дисперзија, транспорт и депозиције, као и од врло комплексних хемијских процеса који се одвијају све време од момента емисије до момента преципитације на површину. Фактори који су пресудни за судбину полутаната су висина на којој се емисија одвија, количина соларне радијације, преципитације као и особине површине земљишта на коју се таложе киселе кише. Што се тиче саме ацидификације она се не мора јављати искључиво у форми падавина већ и у облику снега, магле и ситних честица сувог материјала доспелих на Земљу зависно од временских услова и географског положаја (<https://environment.nationalgeographic.com>). На слици 1. дат је преглед емисија сумпор-диоксида и азот-оксида на нивоу општина.

**Слика 1. Географска дистрибуција емисије сумпор-диоксида и азот оксида на нивоу општина (Извор: Група аутора., 2014)**

Повлачећи паралелу са емисијом могуће је тумачити овакво стање са аспекта индустријске и економске развијености, концентracије становништва и фреквентности саобраћаја у појединим регионима републике, делатностима које су заступљене, лежишта ресурса...



Иако однос антропогене емисије сумпор-диоксида и оксида азота који чини 1/10 антропогеног порекла у односу на укупну емисију изгледа јако мало аналогија се може повући са примером односа минималног процентуалног повећања удела CO<sub>2</sub> и његовог утицаја на глобалне промене и ефекат стаклене баште. Слично поређење је и повећање ацидификације за 25% у последњих 200 година које је за последицу имало смањења базних вредности океана за 0.1 pH. Гледајући на глобалном нивоу ови показатељи се не тумаче на довољно драматичан начин али овакав пад pH вредности је израженији у приобалним деловима континента посебно северне хемисфере и земаља у развоју.

У актуелном истраживању ацидификације у Србији проблем се јавља у организацији осматрања и стварању базе података за испитивање овог феномена. Недовољна покривеност која није подударна са метеоролошким станицама и недостатак података представља озбиљан проблем у добијању праве слике ацидификације у различитим областима Србије. У наставку рада разматрано је опште стање киселости падавина у нашој земљи као и могућа решења за побољшање постојеће и стварање нове, комплексне, базе података о овој појави.

### Стање загађења атмосфере у Србији

Узорковање и прикупљање података загађење ваздуха бави се агенција за заштиту животне средине под окриљем министарства пољопривреде и животне средине. Као што је приказано на слици 1. емисије су пре свега везане за урбана подручја и агломерације, где се и на нивоу градова зависно од количине и локације мерних станица разликују добијени подаци, па се на нивоу града стање ваздуха може сврставати у различите категорије. Такве осцилације се могу посматрати са аспекта метеоролошких услова, надморске висине, фреквентности саобраћаја, количине топлана, индустрије... У обрасце загађења ваздуха улазе и суспендоване честице, угљен-моноксид, приземни озон, тешки метали, алергени. Тако је Београд у годишњем билансу као агломерација 2013. прелазео дозвољена ограничења загађења ваздуха. Гранична вредност од 50 µg/m<sup>3</sup> исте године за SO<sub>2</sub> у Београду су бележени на два мерна места Београд-Земун 4 пута и Грабовица 4 пута, док NO<sub>2</sub> са граничном вредношћу од 40 µg/m<sup>3</sup> на мерним местима Београд-Деспота Стефана (46 дана), Београд-Славија (24 дана) и Београд-Мостар. Поређења ради 2013. године на мерној станици Бор-Градски Врт измерене су вредности SO<sub>2</sub> од 225 µg/m<sup>3</sup> а укупно је у току године било 137 дана са прекорачењем дневних вредности. Наравно различити су параметри за тумачење ових показатеља пре свега за Београд повишене вредности NO<sub>2</sub> могу бити посматране са становишта саобраћаја и фреквентности одређених градских подручја, док у Бору SO<sub>2</sub> треба тумачити са индустријског аспекта и физичко-географских услова, као и карактера полутаната. Један од индикатора који посебно може утицати на стање атмосфере јесу честице различитих материја присутни посебно у великим градовима мање од 10µm (PM10-particulate matter). Најчешће су невидљиве голим оком али се могу манифестовати у облику црног или белог дима, зависно од порекла и сједињавања са другим емисијама. Током 2013. годишња гранична вредност PM<sub>10</sub> од 40 µg/m<sup>3</sup> прекорачена је на већини мерних места. Највеће концентрације су забележене на мерним местима: Ваљево 63 µg/m<sup>3</sup>, Ужице 61 µg/m<sup>3</sup>, и Београд-Деспота Стефана 55 µg/m<sup>3</sup> (Група аутора., 2014). На слици 2. дат је графички преглед годишњих кретања главних емисија киселог карактера, који показују благи тренд пораста у последњим годинама, иако је 2001. године била значајна по мерама као што су: закон о заштити ваздуха, уредбама о методологији за прикупљање података за Национални инвентар емисије гасова са ефектом стаклене баште, закон о ратификацији Конвенције о прекограничном ограничењу загађењу ваздуха на великим удаљеностима, увођење годишњих квота емисије...

Слика 2. График тренда емисије закисељавајућих гасова

На основу аутоматског мониторинга ваздуха може се закључити да се на територији Србије ваздух кретао од незагађеног до релативно загађеног на територији Војводине где је углавном преовладавао ваздух прве категорије. Најлошија ситуација је била у агломерацијама и градовима који пре свега трпе велики степен урбанизације и ваздух је дефинисан учешћем различитим гранама индустрије и фреквентности саобраћаја. Тако када се говори о прекорачењу загађујућим материја  $PM_{10}$  највише утицао на стање ваздуха у Београду, Ужицу, Смедереву, Ваљево, Косјерићу. Категорије квалитета ваздуха могу бити добар параметар за развијеност одређеног градског подручја и у обрнутој је пропорционалној вредности. Тренд побољшања ваздуха бележи Ниш и Нови Сад пре свега због смањења дневних активности и преорјентације топлана на природни гас. Током 2013. године 28% становника Србије било је потенцијално изложено концентracијама загађујућих материја изнад референтног нивоа, од тога 78% становништва живело је у урбаним подручјима. Велики проблем Београда је загађеност ваздуха издувним гасовима из моторних возила, примера ради дневне концентracије бензена данима када је саобраћај интензиван достижу и до 5 пута веће вредности од дозвољених, проблем су и угљен-моноксид, сумпор-диоксид али и микрочестице које по  $m^3$  прогресивно расту од раних јутарњих часова и кулминирају по својој концентracији у раним поподневним часовима. У Србији због лошег квалитета горива, односно бензина са додацима олова и дизел горива, са високим садржајем сумпора, постоји висока концентracија сумпора и олова у ваздуху, што представља велики проблем (Бесермењи С., 2007). Утицај топографских карактеристика и интензитета саобраћаја сликовито се може приказати на различитим локацијама у Београду. Булевар Деспота Стефана налази се на 108 m надморске висине и једна је од неколико најпрометнијих тачака Београда која директно повезује две такође прометне локација Панчевачки мост и Теразијски тунел и представља област са највећим загађењем. Врачар се налази на 132 m надморске висине и представља важну саобраћајну локацију која повезује централну градску саобраћајницу Славију и излаз ка ауто-путу М-75 који трпи мање оптерећење у загађењу ваздуха и Кошутњак који се налази на 203 m али ни приближно не трпи оптерећења градског саобраћаја.

Град Панчево бележи побољшање квалитета ваздуха, пре свега због поштовања граничних вредности емисија, али се на овом примеру виде неповољни утицаји ветрова из индустријске зоне. Пошто је развијена петрохемијска индустрија и рафинерија нафте углавном се емитује хлор, бензен и тоулен, услед недостатка просторног планирања јужна индустријска зона је на правцу утицаја два доминантна ветра југоисточног и северозападног, југоисточни ветрови носе загађујуће материје према граду Панчеву.

**Табела 1. Тренд квалитета ваздуха по зонама и агломерацијама**

Спорадичне појаве киселог талога јављале су се у Панчеву и Бору и имали су углавном епизодни карактер, мада је појава повишених вредности сумпор-диоксида и азот-оксида углавном константан у овим подручјима. Главне промене десиле су се у оподзољавању земљишта и загађењу околне вегетације. Минималне вредности киселих киша у овим деловима Србије кретале су се око 3 pH али нису имале последице већег територијалног значаја. Извори емисије као и њихов карактер подударују се са остатком света, а главни емитери су термоелектрана „Никола Тесла“ А и Б у Обреновцу, рударско-топионичарски басен у Бору, термоелектрана „Морава“ у Свилајнцу, и термоелектрана у Костолцу, као и нека локална постројења.

Елементарни принципи размештаја мерних места при планирању стационарне мониторинг мреже загађења атмосферског ваздуха заснива се на: избору објеката праћења, одређивање методе праћења, одређивање обима рада сваке стационарне станице. Када се врши избор размештања станица треба се водити рачуна о просторном плану, прорачуну оројентационих вредности поља концентracије штетних материја, метеоролошких особина области и података о загађењу у протеклом периоду. За градове преко 2 милиона становника минимални број мерних станица износи од 15-20 а свака мерна станица

требала би покривати око 4 km<sup>2</sup>. За градове са слабом загађеношћу растојање између мерних станица може бити од 10-15 km, док код градова са великом загађеношћу ваздуха растојање између мерних станица морају бити смањена на 2-3 km. Размештај станица у насељима са сложеним рељефом и знатним бројем извора загађујућих материја покривају површину од 5-10 km<sup>2</sup>, док се мерна станица у равницама предвиђа на 10-20 km<sup>2</sup> (Тасић В., Миливојевић Р., и Милошевић., 2006). Када се говори о граничним вредностима загађујућих материја оне се разликују на нивоу настањених са једне стране и ненастањених и рекреативних подручја на другој страни али и дневних граничних и средњих годишњих вредности. Средња годишња вредност за сумпор-диоксид и честице дима за настањена подручја је 50 µg/m<sup>3</sup>, а за ненастањена и рекреативна подручја 30 µg/m<sup>3</sup>, за азот-диоксид за настањена подручја је 60 µg/m<sup>3</sup>, а за ненастањена и рекреативна подручја је 50 µg/m<sup>3</sup>. Гранична вредност сумпор-диоксида за 24 сата за настањена подручја је 150 µg/m<sup>3</sup>, а за ненастањена и рекреативна подручја је 100 µg/m<sup>3</sup>, гранична вредност за азот-диоксида за 24 сата за настањена подручја је 85 µg/m<sup>3</sup>, а за ненастањена и рекреативна 70 µg/m<sup>3</sup>.

### Стање осматрања и загађења у Србији и географска расподела киселих падавина

Проучавањем и праћењем загађености атмосферских падавина у великој мери се може одредити и пратити степен загађености атмосфере. Проблем квалитета ваздуха је свакако један од најбрже растућих проблема везаних за људски утицај на околину. Загађујуће емисије циркулишу кроз приземни слој атмосфере око емитера, укључујући и различите процесе као што су дифузија, дисперзија, трансформација и таложеење (Živković N., Mišić N., and Jovanović M., 2014). Физичко-хемијске карактеристике падавина зависе од области у којој се формира ваздушна маса, облачност система у нивоу загађења у подоблачном слоју где се јављају падавине, па се може рећи да састав падавина у великој мери осликава састав атмосфере.

Треба поменути прераду и производњу метала који имају широку примену али и утицај на падавине, тачније велики број таквих метала дају базне реакције са водом тако да хемијска реакција у оваквом случају даје вредности рН изнад 7. То су углавном метали прве и друге групе периодног система, а базну реакцију са кишницом дају алуминијум, магнезијум, калцијум, натријум, гвожђе, олово, цинк... а активност алкалних метала расте са порастом атомског броја. Не треба заборавити ни комплексна хемијска једињења као што је водоник-сулфид који се налази у органским једињењима а ослобађа се деградацијом протеина у доба труљења, повећавајући рН преко 7. Овај гас се не мора налазити само у природном оружењу већ често постоји у гнојивима и протеинима богатих индустријских отпадака и смећа који имају велики локални утицај на образовање вредности рН. Многи од ових елемената су амфотерни тачни могу реаговати градећи и киселине и базе. Када говоримо о узорковању и рН вредностима у нашој земљи проблем се јавља због недостатка података за простор Војводине, али и оскудност података на нивоу регионалне мреже станица које узорке падавина достављају агенцији за заштиту животне средине а тај број је у последњим годинама сведен само на Каменички Вис и Зелено Брдо, резултати се објављују у редовним годишњим статистичким извештајима. Висина падавина одређује се из климатолошких дневних извештаја, узорковање се врши ручно (булк методом) у истом термину у коме се мери и висини падавина, дакле од 7h предходног дана до 7 сати текућег дана. Допремање узорака врши се једном у 15 дана са станице Каменички Вис. Све хемијске анализе врше се методом јонске хроматографије.

Узорковање атмосферских падавина обављено је „bulk“ (сувом/мокрим) методом. Примењена метода се заснива на сакупљању падавина у боцу са левком, која се поставља на 1,5 m од површине тла на изабраном мерном месту. Коришћене су боце од PVC-а, запремине 2 l, и левци пречника 20 cm израђени од инертног материјала. Сакупљани су двадесетчетворочасовни узорци, сваког јутра у 8h по локалном времену, а боце и левци су мењани без обзира да ли је било падавина или не. Од прикупљених дневних узорака који садрже падавине прављени су седмодневни узорци, који су

анализирани. Да би се избегла адсорпција метала из сакупљених падавина додаје се по 1 ml концентроване азотне киселине. Узорци су анализирани одмах по формирању збирног недељног узорка, а уколико то није могуће до анализе чувају се у фрижидеру на 4°C (Група аутора., 2012).

Ниједну вредност pH добијену из кишнице не треба узимати као апсолутно тачну али као најприближнију вредност да. У међувремену од узимања узорка до анализе одређене компоненте се могу изменити у различитом степену а то пре свега важи за температуру и pH. Гасови који су растворени у води (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S и Cl<sub>2</sub>) могу испарити или се пак, растворити у води. Такве и сличне компоненте кише треба одређивати на месту узорковања или их фиксирати. Промена pH, садржај карбоната, слободног CO<sub>2</sub> и других параметара може изазвати промену особина састојака из узорка (Кукучка М., и Кукучка Н., 2013).

У зависности од годишњег доба и природе, емисије се разликује, зими доминира емисија из стационарних извора пре свега постројења за производњу топлоте и енергије, док лети доминира емисија из покретних извора, низа различитих транспортних средстава јер је то време када се највише путује и транспортује. На ове сезонске разлике, поред тога утиче и развијеност неког региона. Из ових разлога није сасвим једноставно пронаћи просту корелацију између емисије и киселости атмосферског талога. Велики број променљивих као порекло полутаната, њихова врста и конверзија, њихов пренос кроз атмосферу и њихова преципитација комплексан је систем који не може да да једноставан одговор и захтева сложене системе за моделовање. Када се дубље уђе у анализу никако не треба занемарити и особине једињења и елемената и њихове особине дифинисане способношћу дисперзије, да ли су мобилни или статични колико се далеко транспортују како делују једни на друге да ли као катализатори или инхибитори као што је случај са CO<sub>2</sub> где његово повећање модификује природне реакционе путеве. Када се посматра слика 3. потребно је код просечних вредности по месецима обрати пажњу на количину падавина и годишња доба. Поред узрочно последичне везе емисија-pH потребно је анализирати висину падавина а још тачније плувиометријски режим.

### **Слика 3. Средње просечне вредности pH падавина дате по месецима у току 2010. године**

Најпре се може повући аналогија између вредности за области агломерација и осталих насеља, у случају Београда готово целе године јављају се падавине које имају кисели карактер а посебно у зимским месецима када оне имају особине киселих киша, а годишње варијације су у распону једне мерне вредности pH скале. Најниже вредности су крајем и почетком године када су мале количине падавина а велике емисије из стационираних грејних тела, саобраћаја, термоелектрана... Најповољнија ситуација је током пролећног периода када довољна количина падавина може константно у везаним данима да прочисти атмосферу изнад урбаних подручја, а то заправо указује на појаву да када је већа висина падавина и када су ти дани са падавинама везани једни за другим и прилике pH вредности су повољније. Резултате у лабораторији не треба искључиво посматрати као апсолутно релевантне, они се разликују на потезу центар-периферија, а прилике су повољније уопштено гледајући када се иде ка периферији, међутим и овакву правилност често нарушавају физичко-географски услови и климатски елементи посебно ветар и ваздушна струјања, као и рељеф. Карактер ваздушног струјања у граду је веома комплексна појава. Град умного повећава приземно трење и на тај начин смањује брзину ветра, тако се може десити да ако ветар у околини није јак, да у самом центру нема ветра или је његова брзина јако мала. Ово трење се често може осетити до 500 m висине. Поред трења град утиче и на промену смера ветра што често има за последицу задржавања неповољних атмосферских услова изнад ових подручја а самим тим неповољнији хемизам падавина, честа је појава и веће загађености делова града са улицама кањонског типа у којима је слабије проветравање. Продор ваздушних маса са севера и северозапада доносе нашој земљи боље атмосферске прилике. Када се рангирају зоне по загађености ваздуха у урбаним подручјима битно је узети у обзир бројне параметре: стамбене и индустријске површине, топоклиматске зоне и карактеристични параметри, топоклиматске зоне и средње годишње руже ветрова, средња годишња количина падавина, значајни континуирани извори емисије у ваздуху

и квалитет ваздуха у топоклиматским зонама (Видаковић Д., 2013). Позивано на табелу 2. дате су дневне вредности падавина и тумачење њихових утицаја. Близина градских подручја и њихов утицај види се на основу параметара за Каменички Вис, иако је ситуација повољна чести су дани у току године када имамо појаве киселог талога испод 5,6 pH, удаљеност Каменичког Виса од Ниша је око 14 km а надморска висина на око 800 m, на овој локацији бележи се већи број дана са падавинама али и чести правци струјања који са собом доносе загађене атмосферске прилике из околине. Што се тиче Смедеревске Паланке и Ваљева ситуација је много повољнија а падавине су углавном алкалних особина. На примеру Смедеревске Паланке може се видети да у општини нема већих погона који би загађивали емисијом атмосферу, а и саобраћајнице нису од већег ребуличког значаја тако да је фреквентност саобраћаја као мобилног извора загађена безначајна, загађењу највише доприносе домаћинства и мала и средња предузећа. Као и на другим примерима и овде у току године можемо издвојити два периода са нижим вредностима један је зимски а други летњи период крајем јула и почетком августа када су падавине ређе а дужи сушни периоди између њих где се током овог периода у атмосфери акумулира већа количина загађујућих материја, који се првом кишом сперу дајући ниске pH вредности.

Поред сезонских варијација треба се повући и паралела са дневним кретањима pH, пошто су активности променљиве у току дана тако је и киша најчистија у току раних јутарњих сати, током дана долази до повећања концентрације емисија које кулминирају у раним поподневним часовима када је и најнижа pH вредност да би се у поподневним часовима поновно кретала ка вредностима у јутарњим сатима. Различита је и корелација између климатолошких параметара и загађујућих материја што утиче на особине падавинама. Тако температура ваздуха показује позитивну корелацију са сумпор-диоксидом и азот-оксидима до 40%, затим следи влажност ваздуха са око 30% заједничке варијације док ветар и облачност утичу до 20%. Док је температура ваздуха значајна када је реч о загађености ваздуха азотовим оксидима, релативна влажност има велику моћ предикције концентрације сумпор-диоксида. Не треба заборавити не сезонски карактер концентрације појединих елемената, тако се садржај кисеоника у води мења сезонски, у зависности од температуре, као и у функцији органског оптерећења. Зими у присуству леденог покривача који не дозвољава кисеонику да се раствори, садржај кисеоника у води се смањује. Како се средње месечне температуре повећавају и концентрација кисеоника у води се повећава све до периода касног пролећа и летњег периода, када се концентрација кисеоника поново смањује узрокована процесима фотосинтезе и аеробним биохемијским процесима, па се два периода са сниженим вредностима pH треба посматрати и из овог угла. Међутим таква сезонска кретања нису само карактеристична за кисеоник већ за низ различитих једињења и елемената. Садржај амонијака и амонијум јона је виша у хладнијем периоду године а најнижа у пролеће и лето, концентрација нитрата се мења такође сезонски најмања је у летњем периоду а највећа зими...

Као и падавине и снег је добар индикатор како за мерење pH тако и за друге параметре значајне за стање временских прилика: мутноћа, суви остатак, концентрација сулфатних, нитратних, хлоридних једињења, јони амонијума и тешких метала у отопљеном снегу... Снежни покривач има велику апсорпциону способност, па је и добар извор информација не само атмосферског талога, већ и атмосферских прилика. Од многобројних разлога који омогућавају успешну примену метода мониторинга загађења снежног покривача могу се издвојити следећи: у поређењу са узорковањем ваздуха узорковање снежног покривача је једноставније, омогућава квантитативно одређивање укупних параметара загађења (сува и влажна депозиција), услед процеса сувог и влажног спирања концентрација загађујућих материја је 2-3 пута већа него у атмосферском ваздуху, само један узорак целе дебљине снежног резултата даје репрезентативне податке о загађености у периоду од формирања снежног покривача до момента узорковања ( Илић С., и др. 2011).

У Србији не постоје законске норме за квалитет снежног покривача тако да се за мерење присуства штетних једињења користи максимално дозвољене концентрације штетних материја које се односе на воду за пиће. Највећа концентрација у снежном покривачу је везана за хлориде и амонијак тако да ови јони највише утичу на вредности pH, вредности у нашој земљи крећу се од 5-5,8 pH а узроци под којима се јављају као и дневне варијације и степен киселости се поклапају са особинама закисељених падавина.

Појава киселих магли није карактеристична за нашу земљу, она је углавном везана за приобална подручја већих водених површина у којима су лучки објекти, рафинеријска постројења, транспортна чворишта итд. Киселе магле код нас су ретка појава и углавном је везана за Саву и Дунав у касном јесењем и раном пролећном периоду и ретко када имају својства киселих магли, како због смањене адсорпционе моћи, тако и због смањене учесталости у дужем временском периоду.

**Табела 2. Дневне Ph вредности и висина падавина (mm) за Београд 2014. године**

Из свега досада реченог за побољшање ситуације намећу се неколико решења. Најпре треба повећати број мерних станица ph вредности: оне најмање морају покривати целу метеоролошку мрежу станица, али би било пожељно да су оне заступљене и на неким референтним тачкама односно областима (саобраћајнице, индустријске зоне, национални паркови, резервати...). Оваква поставка је јако битна због могућности израде карата критичких оптерећења које су увелико заступљене у свету и представљају оптерећење области узроковане киселим талозима. Станице треба да буду аутоматске а узорковање се мора вршити на месту добијања падавина, због динамичких промена вредности самог талоба. Пожељно би било редовно правити дневне, сезонске и годишње пресеке, и укључивати различите профиле занимања како добијени подаци не би били само тумачени већ и коришћени у апликативне сврхе као одраз стања у одређеним областима. Време узорковања мора бити чешће а посебно у зимском и јесењем периоду, где би свака мерна станица на републичкој мрежи давала податке у електронском облику доступном за ширу научну јавност.

### **Закључак**

Велика загађеност атмосфере показује велику узрочност на хемизам падавина, и она се налази у директној вези. Бројни су услови који дефинишу стање атмосфере а самим тим и карактер падавина. Са развојем индустрије посебно земаља које имају софистицирани дефицит у технологији условљене су ка оријентацији на фосилна горива чијим сагоревањем и секундарним делатностима емитују бројна једињења и елементе који снижавају вредности падавина до границе киселих киша одражавајући се на дејства екосистем, људе, грађевине. Углавном се проблем јавља сезонски, условљен је временским приликама, активностима људи и индустрије и акутног је порекла, али последице учесталости овакве појаве може бити хроничан, и потребан је временски период и мере предострожности како би се проблем отклонио. Постоји разлика између емисије руралних и урбаних подручја и вредности падавина у овим регионима али ова тековина савременог друштва савладава овакве границе својим прекограничним загађењем и тешко ју је контролисати без свести и ангажовања свих околних општина и земаља у окружењу, јер загађења могу доспети неколико стотина километара од извора своје емисије. У прилог томе да проблем још увек није иза нас, је и то што се и даље индустрија заснива на фосилним горивима, а технолошки и организациони процес иако прогресиван још увек не може да прати захтеве савременог убрзаног развоја човечанства према темпу који се диктира, тако да се у скорој будућности садашње стање неће мењати. Као што је у раду изнето, раније се проблем идентификовао са развијеним земљама, али се данас све више земље у развоју суочавају са овим проблемом. Данас се готово у потпуности разуме појам и механизам киселих киша, а пре свега њихов широк дијапазон дејства, али руководећи се према истраживањима и резултатима, ефекти су лимитирани, и нема доказа који сугеришу да ће се данашње стање на глобалном нивоу погоршати у неколико наредних деценија.

Литературу видети на страни 42.