

JANUSZ CHMURA, BARBARA GODZIK

## Analiza jonowa pojedynczego opadu

### WSTĘP

W badaniach opadów atmosferycznych stosowane są z reguły dwie metody.

Pierwsza pozwala na określenie stężenia jonów w próbie wody zbieranej w długim okresie czasu. W dotychczasowych badaniach metoda ta jest powszechnie stosowana (J. Fiszer, E. Płaza 1986; Zając 1986; K.P. Turzański 1991; Godzik 1994, 1995; Godzik, K. Grodzińska, G. Szarek w druku). Nie uwzględnia ona procesów, które w trakcie poboru mogły wpłynąć na zmianę składu próby, np. procesu nityfikacji. Otrzymane wartości są wynikami uśrednionymi.

Druga metoda polega na ciągłym analizowaniu pojedynczego opadu. Pozwala ona na uzyskanie informacji na temat dynamiki opadu (J. Chmura 1993). Przy uwzględnieniu kierunku i prędkości wiatru umożliwia określenie, z jakich emitorów pochodzą zanieczyszczenia, co jest istotnym elementem poznawczym z punktu widzenia ochrony środowiska.

### METODY BADAŃ

Opad zbierano w Krakowie w punkcie pomiarowym zlokalizowanym przy ul. Podchorążych 2 (budynek Wyższej Szkoły Pedagogicznej). Pobór próby wykonywano za pomocą prototypowego (automatycznego) urządzenia pozwalającego na oddzielenie kolejnych milimetrów opadu. Równocześnie ze zbieraniem prób

wody rejestrowano wysokość opadu w czasie:  $h = F(t)$ . W zależności od natężenia opadu różny był czas zebrania kolejnego jego milimetra. Urządzenie do poboru prób opadu zostało zaprojektowane przez autora i wykonane w Pracowni Biofizyki WSP.

Analizy chemiczne przeprowadzono w laboratorium Zakładu Ekologii Instytutu Botaniki PAN w Krakowie. Odczyn opadów określono przy użyciu pH-metru CP-211 (Elmetron), a przewodnictwo elektrolityczne przy pomocy konduktometru CC-311 (Elmetron). Stężenie podstawowych anionów ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ) oznaczono chromatograficznie (chromatograf jonowy DIONEX-100), a podstawowych kationów ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) spektrofotometrycznie (spektrofotometr absorpcji atomowej Varian 20 BQ). Otrzymane wartości analiz chemicznych były wartościami średnimi dla krótkich okresów opadu (tj. dla każdego milimetra opadu).

## ODCZYN, PRZEWODNICTWO I STĘŻENIE PIERWIASTKÓW W OPADZIE

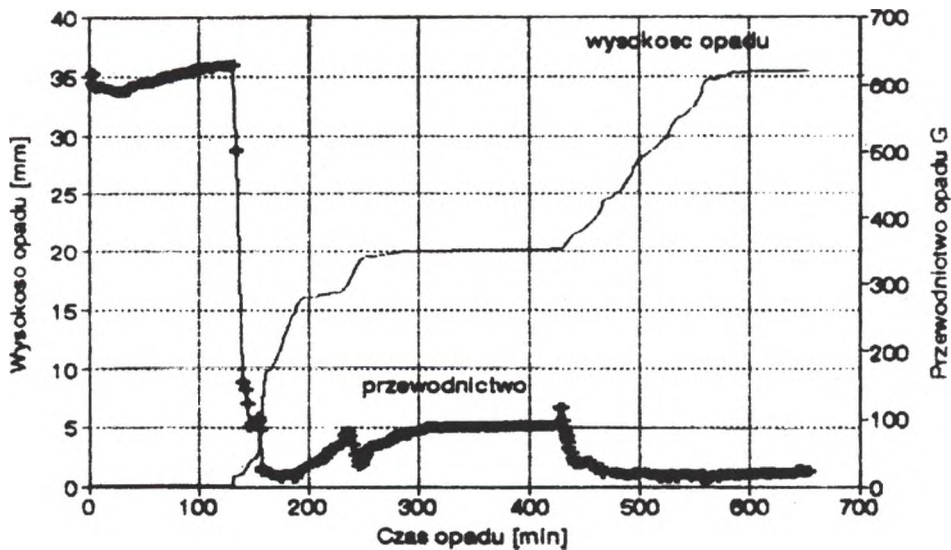
Do analizy wybrano opad z dnia 15.09.1995 r. ze względu na jego długotrwałość – 650 minut i wysokość – 36 mm. Wystąpił tu efekt „washout” – wymywania zanieczyszczeń z warstwy podchmurowej, oraz „rainout” – wymywania zanieczyszczeń z chmur, które dotarły wraz z przesuwanymi się masami powietrza.

W czasie trwania opadu (w kolejnych jego milimetrach) obserwowano znaczne zmiany odczynu, przewodnictwa elektrolitycznego oraz stężeń podstawowych anionów ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ) i kationów ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) (tab. 1).

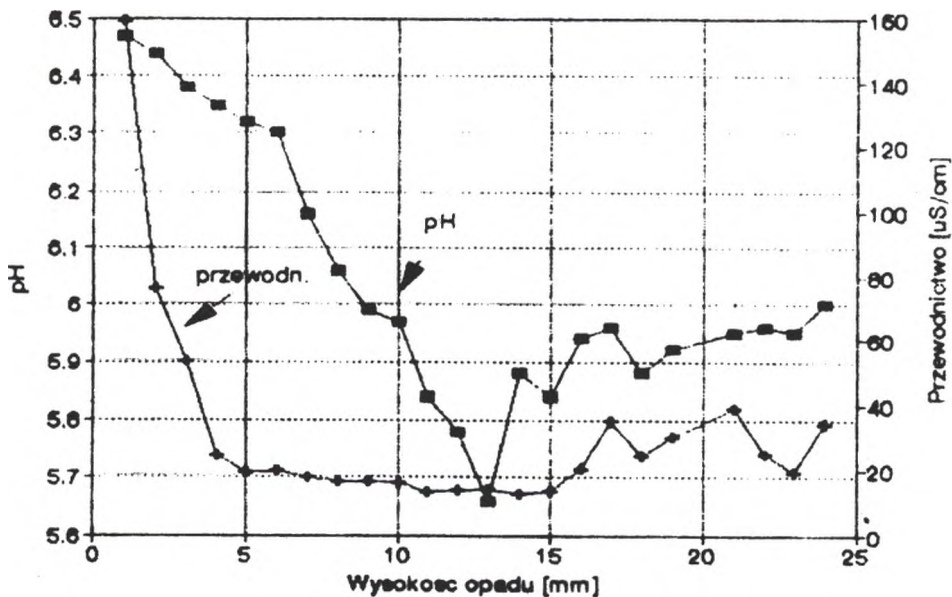
Zależność zmian wysokości opadu od czasu trwania opadu oraz przebieg zmian przewodnictwa właściwego (G) mierzonego bezpośrednio podczas opadu przedstawiono na ryc. 1. W czasie 650 minut spadło 36 milimetrów opadu, co odpowiada połowie średniej miesięcznej wartości charakterystycznej w terenach podgórskich. W początkowej fazie opadu (mżawka) obserwowano bardzo wysoką wartość przewodnictwa właściwego – 600  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . W następnej fazie (po pięciu milimetrach opadu) nastąpił gwałtowny spadek przewodnictwa – do 30  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . W trakcie kolejnego okresu opadu (między 200. a 300. minutą) obserwowano ponowny wzrost wartości przewodnictwa, które do 450. min utrzymywało się na poziomie około 100  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Wzrost wartości przewodnictwa właściwego w 21. mm opadu (między 300. a 400. minutą) opowiadał zjawisku „rainout”. W końcowej fazie opadu (450-650 min) wahania wartości przewodnictwa były małe, średnio wynosiło ono około 20  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

Tabela 1. Odczyn, przewodnictwo elektrolityczne ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) oraz stężenie jonów ( $\text{mg}/\text{l}$ ) w opadzie atmosferycznym w Krakowie w dniu 15.09.1995 roku

Kolejny mm opadu	pH	Przewodnictwo $\mu\text{S}/\text{cm}$										mg/l				
		$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{F}^-$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{K}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{F}^-$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{K}^+$	$\text{Na}^+$
1	6.47	159.4	48.01	13.03	4.70	0.38	11.80	1.08	0.99	0.58						
2	6.44	76.1	18.59	2.73	0.52	0.17	1.70	0.27	0.31	0.15						
3	6.38	53.4	14.47	1.55	0.58	0.12	0.71	0.10	0.29	0.11						
4	6.35	24.7	5.70	0.84	0.45	0.16	1.18	0.53	0.13	0.07						
5	6.32	19.4	5.04	0.84	0.31	0.13	1.26	0.10	0.11	0.06						
6	6.30	20.2	4.96	0.92	0.45	0.16	1.17	0.12	0.32	0.13						
7	6.16	17.8	4.72	0.11	0.65	0.17	0.44	0.04	0.44	0.05						
8	6.06	16.4	4.45	0.98	0.59	0.07	0.21	0.03	0.43	0.04						
9	5.99	16.3	4.37	0.44	0.62	0.06	0.27	0.02	0.85	0.04						
10	5.97	16.1	4.17	0.45	0.58	0.00	0.37	0.05	0.72	0.06						
11	5.84	13.2	3.68	0.41	0.59	0.00	0.22	0.02	0.88	0.05						
12	5.78	13.8	3.77	0.27	0.15	0.00	0.25	0.02	0.58	0.03						
13	5.66	14.1	3.85	0.25	0.12	0.00	0.27	0.02	0.36	0.02						
14	5.88	12.8	4.10	0.25	0.16	0.00	0.17	0.02	1.88	0.07						
15	5.84	13.5	3.58	0.31	0.16	0.00	0.27	0.02	0.31	0.02						
16	5.94	20.5	4.94	0.34	0.17	0.00	0.39	0.04	0.48	0.05						
17	5.96	35.2	8.90	0.75	0.27	0.00	0.48	0.06	0.90	0.08						
18	5.88	24.5	6.41	0.68	0.11	0.14	0.36	0.04	0.33	0.04						
19	5.92	30.1	7.68	0.63	0.15	0.00	0.44	0.04	0.19	0.04						
21	5.95	39.2	9.53	1.33	0.33	0.00	0.92	0.09	0.39	0.05						
22	5.96	25.1	6.01	0.34	0.15	0.00	0.44	0.05	0.59	0.04						
23	5.95	19.5	4.64	0.16	0.10	0.00	0.32	0.03	0.35	0.02						
24	6.00	34.4	6.90	0.49	0.44	0.00	0.74	0.08	0.15	0.06						



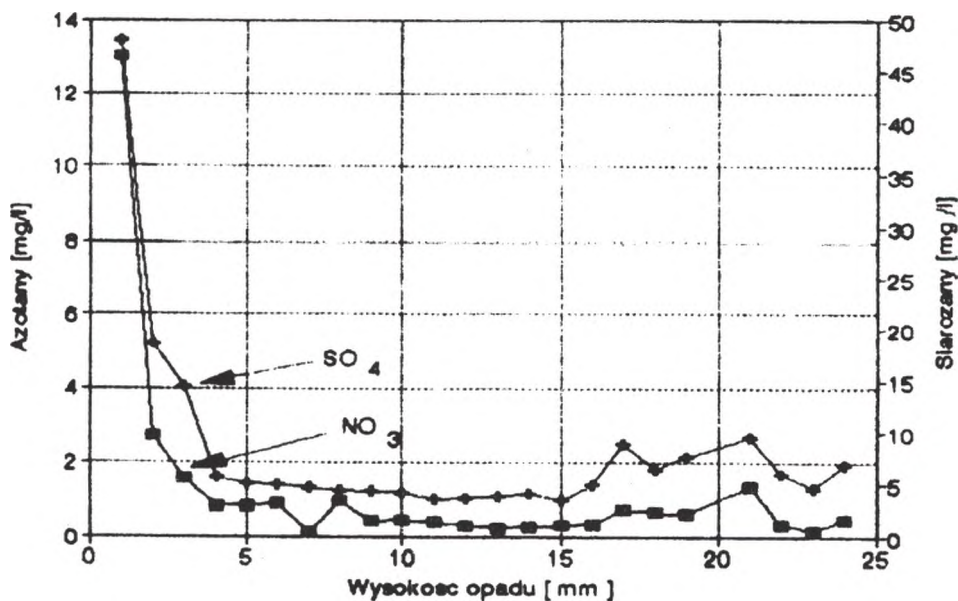
Ryc. 1. Zmiany wysokości opadu (mm) i jego przewodnictwa ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) w zależności od czasu (min.) trwania opadu w dniu 15.09.1995 roku w Krakowie



Ryc. 2. Zmienność odczynu i przewodnictwa elektrolitycznego opadu w dniu 15.09.1995 roku w Krakowie

Średnie wartości odczynu dla każdego kolejnego milimetra opadu przedstawiono na ryc. 2. Wartość pH dla pierwszego milimetra opadu była znacznie wyższa od odczynu opadu o naturalnym składzie chemicznym (= 5.63 pH) i wynosiła 6.47 pH. Do 13. mm odczyn opadu obniżał się osiągając najniższą wartość 5.66 pH. W kolejnych fazach pH opadu wahało się w granicach 5.8-6.0.

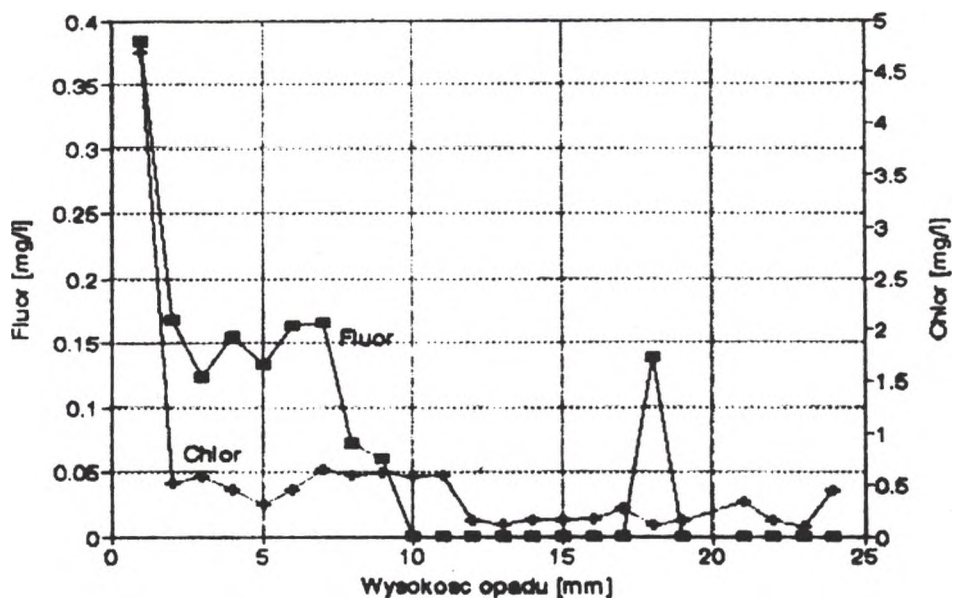
Zmienność stężeń jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{NO}_3^-$  w zależności od wysokości opadu przedstawiono na ryc. 3. Pierwszy milimetr opadu zawierał wysokie stężenia siarczanów i azotanów (odpowiednio 48 i 13 mg/l). Do piątego mm opadu stężenia spadły do ok. 5 mg/l  $\text{SO}_4^{2-}$  i 0.84 mg/l  $\text{NO}_3^-$  utrzymując się na tym poziomie do 15. mm opadu. Najniższe wartości stężeń zanotowano w 13. mm opadu dla  $\text{NO}_3^-$  (0.244 mg/l), a dla  $\text{SO}_4^{2-}$  między 11. a 13. mm (3.68-3.85 mg/l). W przypadku obu jonów dla 17. i 21. mm opadu rejestrowano niewielki wzrost stężeń.



Ryc. 3. Zmienność stężeń jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{NO}_3^-$  (mg/l) w zależności od wysokości opadu (mm) w dniu 15.09.1995 roku w Krakowie

Zmienność stężeń jonów chloru i fluoru w zależności od wysokości opadu przedstawiono na ryc. 4. Stężenie jonów fluoru już po pierwszym milimetrze opadu zmniejszyło się dwukrotnie. Od drugiego do siódmego milimetra utrzymywało się na tym samym poziomie i jego wartości zawierały się między 0.168 i 0.123 mg/l. Stężenie jonów chloru po pierwszym milimetrze opadu zmniejszyło się 9-krotnie osiągając wartość 0.517 mg/l i utrzymując się na tym poziomie do 11. milimetra opadu. Spośród czterech omówionych jonów ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ )

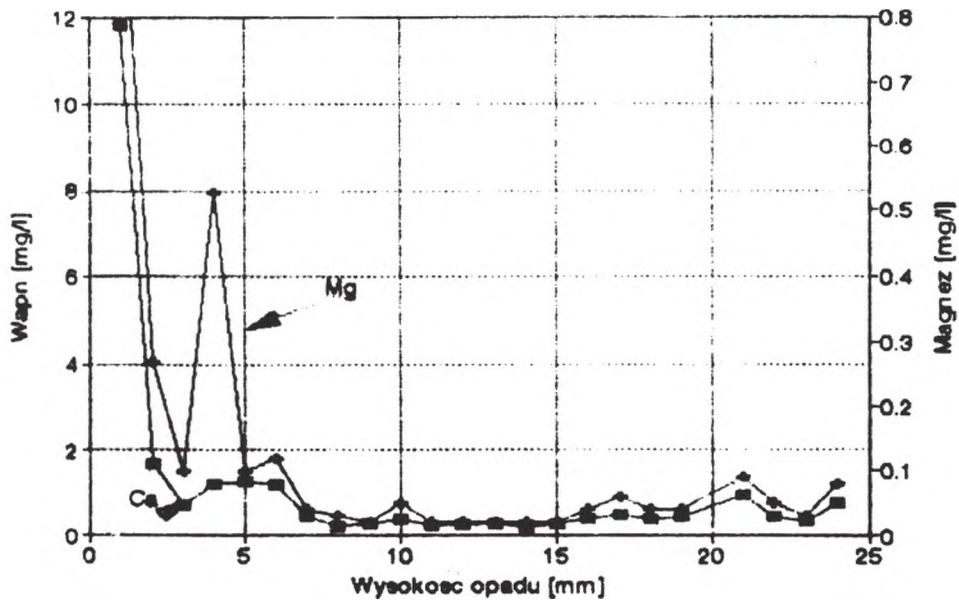
jony chloru, a w następnej kolejności jony fluoru, utrzymywały się najdłużej w atmosferze. Jony te decydowały o wartości odczynu od 5. do 9. milimetra opadu, gdyż jony  $\text{SO}_4$  i  $\text{NO}_3$  zostały wcześniej wyflukane. Ponowny wzrost stężenia jonów chloru występował w 18. milimetrze opadu, w którym obserwowano również spadek wartości pH w stosunku do 17. milimetra opadu (ryc. 2) i przesunięcie wartości odczynu w kierunku bardziej „kwaśnego”.



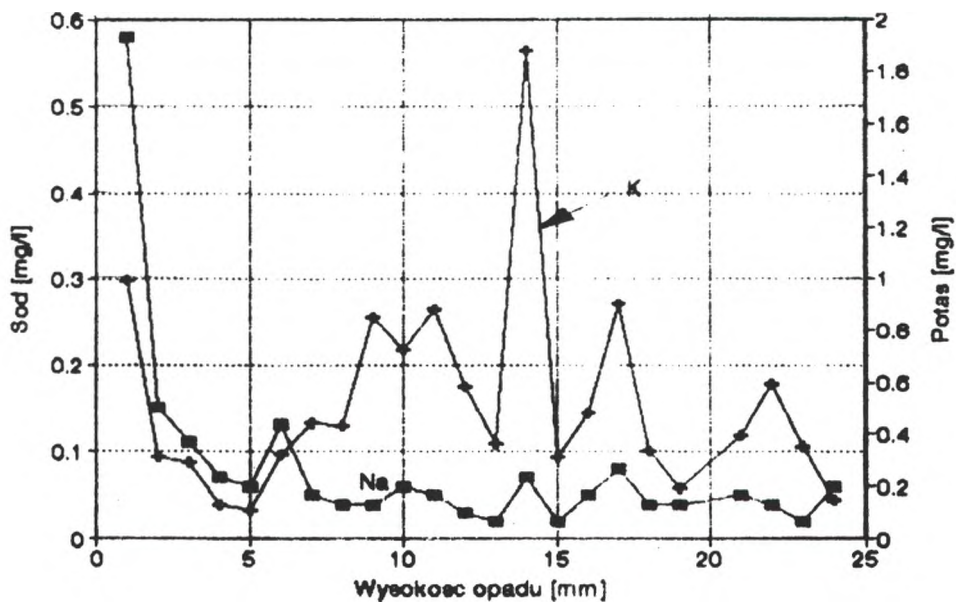
Ryc. 4. Zmienność stężeń jonów  $\text{F}^-$  i  $\text{Cl}^-$  (mg/l) w zależności od wysokości opadu (mm) w dniu 15.09.1995 roku w Krakowie

Przebieg zmian stężenia jonów wapnia i magnezu w ciągu opadu w dniu 15.09.1995 roku był (z wyjątkiem czwartego milimetra) zbliżony (ryc. 5). Jony wapnia już przez pierwsze dwa milimetry opadu zostały wyflukane z atmosfery. Stężenie jonów magnezu w ciągu pierwszych trzech mm opadu spadło dziesięciokrotnie (z 1.08 do 0.1 mg/l), jednak w czwartym milimetrze ponownie obserwowano wzrost ich stężenia do 0.53 mg/l. Od 6. milimetra opadu stężenia obu jonów obniżyły się. Nieznaczne podwyższenie stężeń  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  obserwowano dla 10., 17., 21. i 24. mm opadu. Na powolny spadek odczynu w 4., 5. i 6. mm opadu miały wpływ podwyższone w stosunku do stężenia anionów stężenia jonów  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Ca}^{2+}$  dla tych milimetrów opadu.





Ryc. 5. Zmienność stężeń jonów  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  (mg/l) w zależności od wysokości opadu (mm) w dniu 15.09.1995 roku w Krakowie



Ryc. 6. Zmienność stężeń jonów  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$  (mg/l) w zależności od wysokości opadu (mm) w dniu 15.09.1995 roku w Krakowie

Stężenia jonów  $K^+$  i  $Na^+$  znacznie się zmieniły w ciągu całego opadu w dniu 15.09.1995 roku (ryc. 6). Podobnie jak w przypadku innych jonów, w ciągu pierwszych kilku milimetrów opadu stężenie potasu i sodu spadło w porównaniu do ich koncentracji w pierwszym milimetrze. W następnych milimetrach opadu stężenie obu jonów podlegało znacznym fluktuacjom. Obniżenie wartości odczynu opadu w 13. milimetrze wiązać należy z ubytkiem jonów  $K^+$  i  $Na^+$ , gdyż stężenie pozostałych jonów zmieniło się w tym czasie nieznacznie. Wzrost stężenia jonów  $K^+$  i  $Na^+$  spowodował natomiast w 14. milimetrze opadu wzrost wartości pH.

## PROCENTOWY SKŁAD JONÓW W OPADZIE

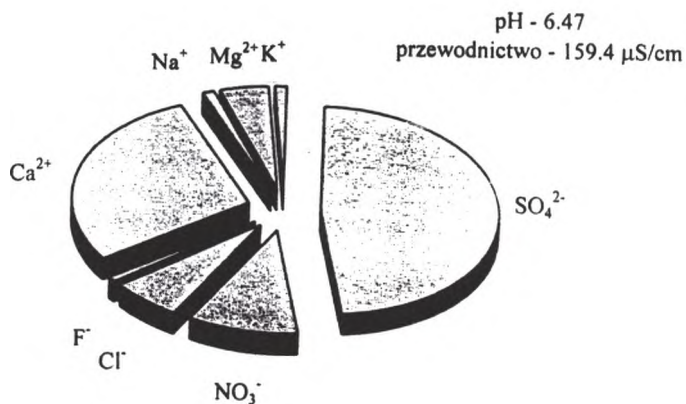
Procentowy skład jonów zmieniał się znacznie w kolejnych milimetrach opadu (tab. 2). Na rycinach 7-12 przedstawiono procentowy skład jonów dla tych milimetrów opadu, w których wystąpiły istotne zmiany w odczynie i stężeniach poszczególnych pierwiastków (tj. dla 1., 13., 14., 17., 18. i 21. mm opadu).

W każdym milimetrze opadu suma anionów przewyższała sumę kationów. Łączny udział kationów wahał się od 13.83 do 39.74%, gdy tymczasem suma anionów zawierała się w granicach od 60.26 do 86.17%. Największy udział w opadzie miały jony siarczanowe i wapniowe. Odsetek jonów siarczanowych wynosił od 46.4 do 74.05%, a wapniowych od 5.77 do 29.17%. W początkowej, dwugodzinnej fazie opadu (mżawka, pierwszy milimetr opadu) udział jonów siarczanowych był niski. W tym czasie odsetek jonów azotanowych i chlorkowych, a także wapniowych i magnezowych był wysoki, co powodowało, że odczyn pierwszego milimetra opadu był wysoki i wynosił 6.47 pH, a więc był znacznie wyższy niż pH deszczu nie zanieczyszczonego ( $\approx 5.63$  pH). W kolejnych fazach opadu udział jonów siarczanowych wzrastał, z wyjątkiem kilku okresów, w których wyższy dopływ jednego z kationów (np. w 14. mm jonów potasowych, czy w 24. mm jonów wapniowych) powodował zmniejszenie udziału siarczanów. Udział jonów azotanowych, przeciwnie do siarczanowych, malał w czasie trwania opadu. Odsetek jonów chlorkowych zwiększał się między 7. a 11. milimetrem opadu, a jonów potasowych był przesunięty w stosunku do nich w fazie i był wyższy od 9. do 14. milimetra opadu. Udział jonów wapniowych i (mniej wyraźnie) jonów magnezowych był wyższy na początku opadu i w jego fazie końcowej. W składzie procentowym opadu jony fluorowe i sodowe miały małe znaczenie: od zera do kilku procent. Udział jonów  $F^-$  był wyższy w początkowej fazie, a także w 18. mm opadu, natomiast obecność jonów sodowych nie wykazywała określonego trendu w czasie.

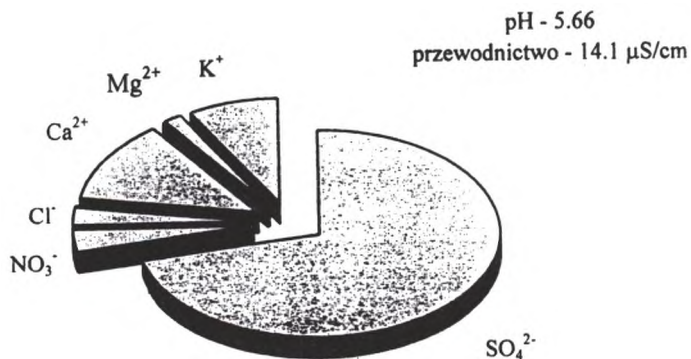


Tabela 2. Procentowy udział jonów w opadzie w Krakowie w dniu 15.09.1995 roku (ze stężeń przeliczonych w ekwiwalentach)

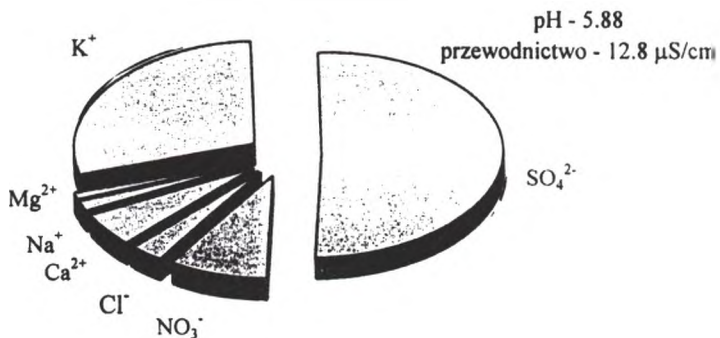
Kolejny mm opadu	%										Suma anionów	Suma kationów
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>				
1	47.80	10.04	6.31	0.96	28.20	4.30	1.20	1.20			65.11	34.90
2	67.01	7.60	2.59	1.55	14.68	3.97	1.38	1.21			78.76	21.24
3	74.57	6.17	3.95	1.49	8.89	1.98	1.73	1.24			86.17	13.83
4	47.60	7.20	5.20	3.20	23.60	10.80	1.20	1.20			63.20	36.80
5	48.61	8.33	4.17	3.20	29.17	3.70	1.39	1.39			64.35	35.65
6	46.40	6.76	5.86	3.60	26.58	4.51	3.60	2.70			62.61	37.39
7	59.76	1.22	10.98	4.88	13.42	1.83	6.71	1.22			76.83	23.17
8	59.24	10.19	10.83	2.55	7.01	1.91	7.01	1.27			82.80	17.20
9	56.88	4.38	11.25	2.50	8.75	1.25	13.75	1.25			75.00	25.00
10	56.13	4.52	10.32	0.00	12.26	2.58	12.26	1.94			70.97	29.03
11	55.80	5.08	11.59	0.00	7.97	1.45	16.68	1.45			72.46	27.54
12	66.95	3.40	3.40	0.00	11.02	1.70	12.71	0.85			73.73	26.27
13	71.43	3.57	2.68	0.00	12.50	1.79	8.04	0.00			77.68	22.32
14	54.49	9.56	3.21	0.00	5.77	1.28	30.77	1.92			60.26	39.74
15	68.81	4.59	4.59	0.00	12.84	1.84	7.34	0.00			77.98	22.02
16	68.21	3.97	3.31	0.00	13.25	1.99	7.95	1.33			75.50	24.50
17	70.88	4.60	3.06	0.00	9.20	1.92	8.81	1.53			78.54	21.46
18	71.66	5.88	1.60	3.74	9.63	1.60	4.81	1.07			82.89	17.11
19	77.67	4.85	1.94	0.00	10.68	1.46	2.43	0.97			84.47	15.53
21	67.23	7.43	3.04	0.00	15.54	2.70	3.38	0.68			77.70	22.30
22	70.23	3.37	2.25	0.00	12.36	2.25	8.43	1.12			75.84	24.16
23	74.05	2.29	2.29	0.00	12.21	2.29	6.87	0.00			78.63	21.37
24	66.98	3.72	5.58	0.00	17.21	3.26	1.86	1.40			76.28	23.72



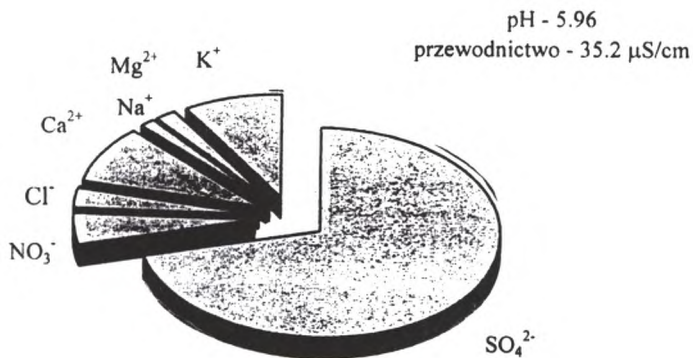
Ryc. 7. Procentowy udział jonów w pierwszym milimetrze opadu w dniu 15.09.1995 roku w Krakowie



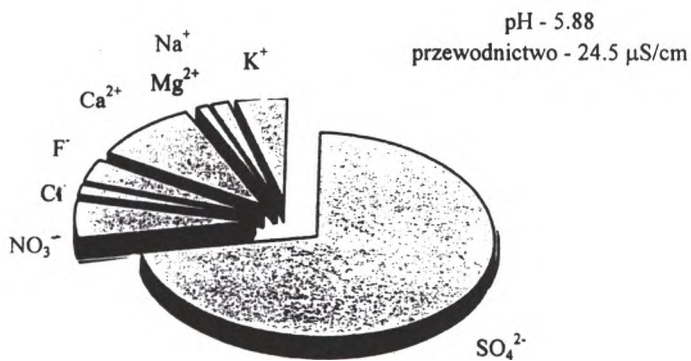
Ryc. 8. Procentowy udział jonów w 13. milimetrze opadu w dniu 15.09.1995 roku w Krakowie



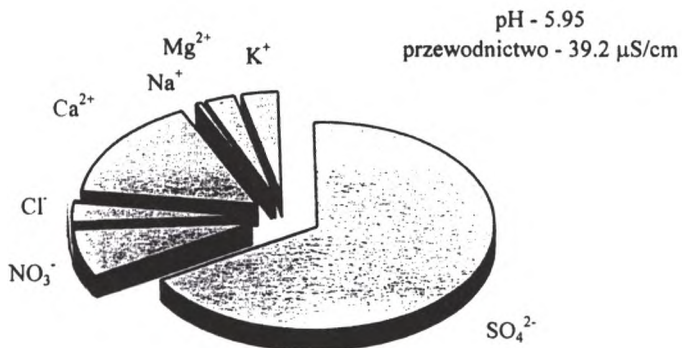
Ryc. 9. Procentowy udział jonów w 14. milimetrze opadu w dniu 15.09.1995 roku w Krakowie



Ryc. 10. Procentowy udział jonów w 17. milimetrze opadu w dniu 15.09.1995 roku w Krakowie



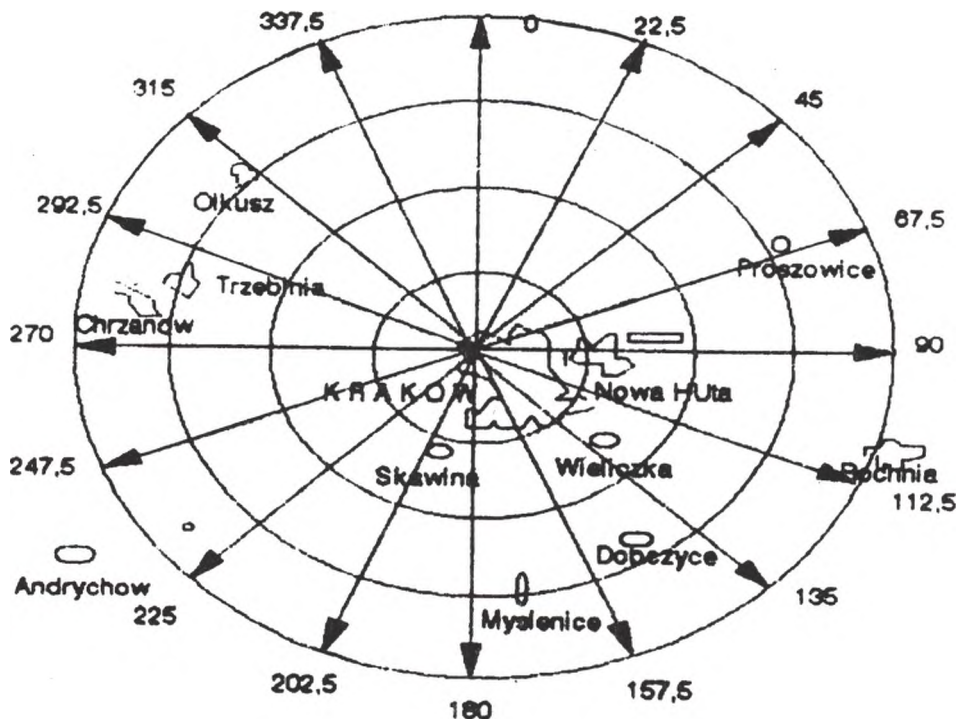
Ryc. 11. Procentowy udział jonów w 18. milimetrze opadu w dniu 15.09.1995 roku w Krakowie



Ryc. 12. Procentowy udział jonów w 21. milimetrze opadu w dniu 15.09.1995 roku w Krakowie

## PODSUMOWANIE

W obszarach o znacznych emisjach pyłów odczyn opadów jest często znacznie wyższy, niż pH opadu nie zanieczyszczonego. Początkowe fazy opadu zawierają z reguły znaczny ładunek zanieczyszczeń (K.P. Turzański 1991). W czasie trwania opadu obniża się przewodnictwo właściwe (zmniejszają się stężenia jonów) i odczyn, choć w niektórych fazach może nastąpić czasowe podwyższenie tych parametrów, gdy napływają masy powietrza zawierające zanieczyszczenia pochodzące z odległych terenów. W czasie trwania analizowanego opadu kierunek wiatrów kilka razy zmienił się. Masy powietrza niosące zanieczyszczenia napływały z reguły z obszaru Andrychowa i Skawiny (ryc. 13). Wysokie stężenia jonów w początkowej fazie analizowanego opadu z Krakowa zostały przyniesione z masy powietrza z kierunku SW, a następnie z kierunku WSW, SW i w końcowej fazie powtórnie z kierunku WSW.



Ryc. 13. Rozkład kierunków wiatrów w dniu 15.09.1995 roku w rejonie Krakowa

Według klasyfikacji Jansena, Blocka i Knaacka (1988) analizowany opad ze względu na odczyn należał do grupy o lekko podwyższonym pH, natomiast biorąc pod uwagę kryterium przewodnictwa właściwego poszczególne fazy zawierały się w klasie od bardzo silnego do nieznacznego przewodnictwa. Koncentracja wszystkich jonów w pierwszych milimetrach była mocno i bardzo wysoko podwyższona. W pozostałych fazach opadu tylko stężenie jonów siarczanowych klasyfikowało się w grupie podwyższonej i mocno podwyższonej (W. Jansen, A. Block, J. Knaack 1988). Chmura (1991) proponuje wprowadzenie dodatkowej klasyfikacji deszczu określającej opad o pH poniżej 5.6 i przewodnictwie właściwym powyżej 30  $\mu\text{S}/\text{cm}$  jako „deszcz kwaśny”, a opad o pH powyżej 5.6 i przewodnictwie powyżej 30  $\mu\text{S}/\text{cm}$  jako „słony deszcz”. Według tej oceny opad z Krakowa byłby uznany za słony.

Badania niniejsze potwierdzają pogląd, iż dla pełnego określenia chemicznego charakteru deszczu konieczny jest równoczesny pomiar odczynu i przewodnictwa właściwego opadu, a także jego składu jonowego, gdyż przy tym samych wartościach pH stężenia jonów mogą być bardzo zróżnicowane (K.P. Turzański 1991; J. Chmura 1993). Pobieranie prób wody opadowej do analiz chemicznych powinno być zdeterminowane zmianą przewodnictwa elektrolitycznego podczas trwania opadu (J. Chmura 1993).

## LITERATURA

- Chmura J., 1993. *Badania dynamiki i własności kwaśnych deszczy metodami (bio)fizycznymi*. Zesz. Nauk. AGH, Sozologia i sozotechnika 38.
- Fiszer J., Plaza E., 1986. *Jakość wód opadowych w rejonie strefy ochronnej Huty im. Lenina*. Zesz. Nauk. AGH. Sozologia i sozotechnika 21.
- Godzik B., 1994. *Skład chemiczny opadów w Krakowie i okolicy*. Aura 10.
- Godzik B., 1995. *Opady atmosferyczne w województwie krakowskim*. Aura 11.
- Godzik B., Grodzińska K., Szarek G. (w druku). *Czasowa i przestrzenna zmienność odczynu i składu chemicznego opadów atmosferycznych w rejonie Krakowa (Polska południowa)*. Folia geographica.
- Jansen W., Block A., Knaack J., 1988. *Kwaśne deszcze. Historia, powstawanie, skutki*. Aura 4.
- Turzański K.P., 1991. *Zanieczyszczenie wód opadowych południowej Polski. Kwaśne deszcze i ich monitoring*. Zesz. Nauk. AGH. Sozologia i sozotechnika 34.
- Zajac K.P., 1986. *Zawartość metali ciężkich w wodach opadowych rejonu strefy ochronnej Huty im. Lenina*. Zesz. Nauk. AGH. Sozologia i sozotechnika 21.

## ION ANALYSIS OF SINGLE ATMOSPHERIC PRECIPITATION

The ion composition of subsequent millimeters of atmospheric precipitation of September 15, 1995 in a single locality at Podchorążych Street (Table 1) was determined. During 650 minutes 36 mm of atmospheric precipitation was deposited. Particular fractions of precipitation were markedly differentiated in their reaction, electrolytic conductivity and concentration of basic anions ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ) and cations ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) (Fig. 1-6). The ion composition of atmospheric precipitation was effected by local and distant air-pollution sources. The reaction of the analyzed atmospheric precipitation was always higher than pH of natural rainfall from which pollution was absent. The first millimeter of atmospheric precipitation contained high concentration of all analyzed ions (Table 1). In subsequent millimeters of atmospheric precipitation ion concentration decreased markedly, which resulted in decreased electrolytic conductivity and decreased reaction of atmospheric precipitation. During the deposition of atmospheric precipitation the concentration of selected ions – which were washed away from the clouds brought with new masses of air arriving from different directions-increased. The percentage proportion of ions differed in particular fractions of the atmospheric precipitation (Table 2, Figs. 7-12). The proportion of anions was higher than the proportion of cations. The highest percentage proportions had  $\text{SO}_4^{2-}$  ions (from 46.4% to 74.05%) and  $\text{Ca}^{2+}$  ions (from 5.77% to 29.17%).