

PAGRINDINIŲ CHEMINIŲ PRIEMAIŠŲ FONINIŲ KONCENTRACIJŲ BEI FIZINIŲ PARAMETRŲ ĮVERTINIMAS ATMOSFEROS IŠKRITOSE PAGAL EMEP IR ICP IM PROGRAMAS

Darbo vadovė: dr. D. Šopauskienė

IVADAS

Atmosferos kritulių monitoringas Lietuvoje per 2005 metus vykdytas dviejose integruoto monitoringo stotyse: Aukštaitijoje (stotis LT01), Žemaitijoje (stotis LT03) ir Preiloje (EMEP stotis – LT15). Surinktuose atmosferos kritulių bandiniuose tirtos tokių pagrindinių cheminių priemaišų koncentracijos: sulfatų (SO_4^{2-}), nitratų (NO_3^-), chloridų (Cl^-), amonio (NH_4^+), natrio (Na^+), kalio (K^+) ir kalcio (Ca^{2+}). Matuotas kritulių elektrolaidumas ir pH. Vandensilio (H^+) jonų koncentracija skaičiuota iš matuotų pH verčių. Dviejose IM stotyse per 2005 m. buvo surinkta po 51 atmosferos kritulių savaitinį bandinį ir Preiloje - 102 atmosferos kritulių paros bandiniai.

TYRIMŲ REZULTATAI

Pagrindinių cheminių priemaišų atmosferos iškritose tyrimų rezultatai.

Aukštaitijos IM stotis (LT01).

Teršalų koncentracijos krituliuose daugiausiai veikia jų kiekiai atmosferoje ir kritulių kiekis bei jų pobūdis. Stotyje LT01, esančioje rytinėje Lietuvos dalyje, iškrito daugiausiai kritulių (159 mm/mėn.) per gegužės mėn., o mažiausiai (17.8 mm/mėn.) – rugsėjo mėn. Tačiau, bendra 2005 m. kritulių kiekio pasiskirstymo tendencija yra tokia: nuo gegužės mėn. iki rugsėjo mėn. iškrito 395 mm, t.y. 62 % metinio kritulių kiekio (632 mm). Rūgštūs krituliai ($\text{pH} < 5.0$) Aukštaitijoje buvo per sausio – kovo ir rugsėjo – gruodžio mėnesius, o taip pat ir rugpjūčio –gruodžio mėn. Likusiais metų mėnesiais kritulių pH kito nuo 5.36 iki 6.09 (2 paveikslas). Nagrinėjant H^+ srauto dinamiką matyti, kad labiausiai rūgščios iškritos buvo per tuos mėnesius, kai kritulių pH vertė buvo mažesnė nei 5.0 ir per gegužę bei rugpjūtį, esant gan dideliame kritulių kiekiui. Mėnesio vidutinės-tūrinės teršalų koncentracijos, vertinant jų koncentracijas ir kritulių kiekį kiekviename savaitės bandinyje, o taip pat ir teršalų srautų metinė dinamika pateikiamos 3 – 9 paveiksluose.

Sulfatų koncentracija LT01 kito nuo 0.09 mgS/l (kovo mėn.) iki 0.96 mgS/l (balandžio mėn.). Balandžio ir rugsėjo mėnesiais sulfatų aukštas koncentracijas daugiausiai nulėmė nedidelis kritulių kiekis per šiuos mėnesius. Remiantis tyrimų duomenimis, gaunama neigiama koreliacija tarp kritulių kiekio ir teršalų koncentracijų krituliuose.

Nitratinio azoto koncentracijų sezoninėje kaitoje mažesnės koncentracijos nei metų vidutinė (0.27 mgN/l) matuotos nuo gegužės iki rugsėjo mėn., esant nemažam kritulių kiekiui. Kritulių kiekis per šiuos mėnesius lėmė ir didesnius nitratinio azoto srautus.

Amoniakinio azoto vidutinė mėnesio koncentracija Aukštaitijos stotyje kito nuo 0.08 iki 1.36 mgN/l. Šios komponentės vidutinių mėnesio koncentracijų ir srautų dinamiką taip pat lėmė kritulių kiekis per mėn.. Mažesnės NH_4^+ koncentracijos nei metų vidutinė (0.34 mgN/l) matuotos dažniausiai per šaltąjį metų laikotarpį, esant mažesnei NH_3 emisijai. Didžiausias NH_4^+ -N srautas buvo balandžio mėn., kurį lėmė didelė NH_4^+ koncentracija krituliuose, o srautus gegužės, birželio ir rugpjūčio mėn. – kritulių kiekis.

Kelis kartus mažesnės nei 2005 m. vidutinė (0.21 mg/l) chloridų koncentracijos buvo matuotos per gegužės – rugpjūčio mėnesius dėl gan didelio (>100 mm/mėn.) kritulių kiekio per šiuos mėnesius. Nagrinėjant Cl^- srautų dinamiką, matyti, kad didžiausias Cl^- srautas, apie 25 % metinio srauto, buvo sausio mėn. esant didžiausiai per metus Cl^- koncentracijai.

Natrio jonų vidutinės mėnesio koncentracijų ir srautų dinamika rodo, kad jų kaitos eiga yra panaši į chloridų. Stiprus teigiamas koreliacinis ryšis (0.91) tarp Na ir Cl jonų patvirtina NaCl kaip pagrindinio cheminio junginio krituliuose buvimą.

Kalio jonų vidutinių mėnesio koncentracijų krituliuose eigoje stebimas mažesnis kaitos intervalas nei kitoms komponentėms, esant vidutinei 2005 m. koncentracijai 0.10 mg/l. Didesnių kalio jonų koncentracijų priežastimi gali būti didesni kritulių kiekiai per mėn. Didelė Ca^{2+} krituliuose koncentracija balandžio mėn. turėjo įtakos kritulių pH vertei, kuri buvo didžiausia (6.09) per 2005 m., ir šlapiojo srauto rūgštingumui.

Žemaitijos IM stotis (LT03).

Stotyje LT03 daugiausiai kritulių (257 mm/mėn.) iškrito per rugpjūčio mėn., o mažiausiai (16 mm/mėn.) – balandžio mėn. Tačiau, bendra 2005 m. kritulių kiekio pasiskirstymo šioje vietoje tendencija yra tokia: per du vasaros mėn. (liepą ir rugpjūtį) iškrito 42 % metinio kritulių kiekio, o per keturis (sausis, liepa, rugpjūtis ir lapkritis) – 68 % metinio kritulių kiekio, t.y. 846 mm. Rūgštūs krituliai (pH < 5.0) Žemaitijoje buvo per sausio – kovo, birželio ir spalio – gruodžio mėnesius, o taip pat ir rugpjūčio –gruodžio mėn. Likusiais metų mėnesiais kritulių pH kito nuo 5.11 iki 5.69, esant vidutinei 2005 m. pH vertei 4.88. Nagrinėjant H^+ srauto dinamiką matyti, kad labiausiai rūgščios iškritos buvo per tuos mėnesius, kai kritulių pH vertė buvo mažesnė nei 5.0 ir per rugpjūtį, esant ypatingai dideliame kritulių kiekiui.

Sulfatų koncentracija LT03 kito nuo 0.21 mgS/l (rugpjūčio mėn.) iki 1.10 mgS/l (balandžio mėn.), esant 2005 m vidutinei SO_4^{2-} koncentracijai 0.34 mgS/l. Balandžio mėn. sulfatų aukštą koncentraciją daugiausiai nulėmė nedidelis kritulių kiekis (16 mm) per šį mėnesį, o žemiausią koncentraciją rugpjūtį – gausūs krituliai (257 mm/mėn.). Žemaitijoje įvertinta Baltijos jūros įtaka SO_4^{2-} koncentracijai krituliuose. Nustatyta, kad jūrinės kilmės sulfatų įnašas į vidutinę metų koncentraciją ir metinį S srautą yra 11 %. Tačiau, šis įnašo dydis kito nuo 20 % (sausio, vasario ir lapkričio mėn.) iki <5 % per likusius metų mėnesius.

Nitratinio azoto koncentracijų sezoninėje kaitoje mažesnės koncentracijos nei metų vidutinė (0.35 mgN/l) matuotos liepos iki rugpjūčio mėnesiais, esant nemažam kritulių kiekiui. Didžiausia nitratų koncentracija 0.95 mgN/l matuota balandžio mėn., kai kritulių iškrito mažiausias (16 mm/mėn.) per metus kiekis. Didžiausią nitratinio azoto srautą per lapkričio mėnesį (59.9 mgN/l) lėmė ir didesnė nei vidutinė 2005 metų koncentracija, ir nemažas kritulių kiekis (108 mm/mėn.).

Amoniakinio azoto vidutinė mėnesio koncentracija Žemaitijos stotyje kito nuo 0.14 iki 1.64 mgN/l. Šios komponentės vidutinių mėnesio koncentracijų ir srautų dinamiką taip pat lėmė kritulių kiekis per mėn.. Mažesnės NH_4^+ koncentracijos nei metų vidutinė (0.29 mgN/l) arba lygios jai matuotos per šaltąjį metų laikotarpį, esant mažesnei NH_3 emisijai, ir liepos bei rugpjūčio mėn., esant gausiems krituliams. Didžiausias NH_4^+ -N srautas buvo lapkričio mėn., kurį nulėmė kritulių kiekis.

Kelis kartus mažesnės nei 2005 m. vidutinė (0.81 mg/l) chloridų koncentracijos buvo matuotos nuo kovo iki rugsėjo mėn. Nagrinėjant Cl^- srautų dinamiką, matyti, kad didžiausias Cl^- srautas, apie 37 % metinio srauto, buvo sausio mėn. esant ir didžiausiai per metus Cl^- koncentracijai. Didelis chloridų srautas suskaičiuotas lapkričio mėn. Duomenys rodo, kad 58 % metinio chloridų kiekio iškrito per du metų mėnesius, t.y. per sausį ir lapkritį. Natrio koncentracijų ir srautų kaitos eiga yra panaši į chloridų. Teigiamas koreliacijos koeficientas 0.96 tarp Na^+ ir Cl^- nurodo esant jų bendrą emisijos šaltinį Baltijos jūrą.

Kalio jonų vidutinių mėnesio koncentracijų krituliuose kaitos intervalas gautas nuo 0.07 iki 0.21 mg/l., esant vidutinei 2005 m. koncentracijai 0.10 mg/l. Didesnių (> 0.17 mg/l) kalio jonų koncentracijų priežastimi gali būti mažesni kritulių kiekiai per mėn. (balandis, gegužė, birželis). Didžiausias K^+ mėnesio srautas dėl didelio kritulių kiekio (256 mm/mėn.) gautas rugpjūtį. Duomenys rodo gan nedidelį Ca^{2+} koncentracijų kaitos intervalą nuo birželio iki gruodžio mėn. Vidutinė 2005 m.

Ca²⁺ koncentracija krituliuose gauta 0.18 mg/l. Didžiausias Ca²⁺ mėnesio srautas, kaip ir kitiems tirtiems teršalams, matuotas rugpjūčio mėn.

Preilos stotis (LT15).

Iš pateiktų duomenų 19 paveiksle matyti, kad Preiloje didžiausias kritulių kiekis (257 mm/mėn.) iškrito per rugpjūčio mėn., o mažiausiai (7 mm/mėn.) – per vasario ir rugsėjo mėnesius. Bendra 2005 m. kritulių kiekio pasiskirstymo šioje vietoje tendencija yra tokia: per du vasaros mėn. (liepą ir rugpjūtį) iškrito 47 % metinio kritulių kiekio, o per antrąjį metų pusmetį (liepa-gruodis) – 72 % metinio kritulių kiekio.

Išskyrus tris mėnesius (balandį, liepą ir rugpjūtį) metinėje kritulių pH dinamikoje vyrauja reikšmės mažesnės nei 5.0. Rūgščiausi krituliai buvo per žiemos mėn. Tai ir lėmė, kad šaltųjų metų mėnesių šlapiosios iškritos buvo 6 kartus rūgštesnės nei vasaros mėn., išskyrus rugpjūtį. Didelis kritulių kiekis per rugpjūčio mėn. lėmė tai, kad visų, išskyrus Na⁺ ir Cl⁻, tiriamų teršalų koncentracijos buvo mažiausias 2005 m. eigose.

Baltijos jūros įtaka sulfatų koncentracijai krituliuose ir jų šlapiam srautui labiausiai akivaizdi sausio mėn., o taip pat ir rugpjūčio mėn. Visumoje, jūrinės kilmės sulfatai Preiloje per 2005 m. sudarė apie 37 % tiek metinio srauto, tiek vidutinės metinės koncentracijos.

Preiloje, kaip ir IM stotyse, iškritusių kritulių kiekis darė įtaką teršalų koncentracijoms. Nors sulfatų ir nitratų koncentracijų metinėje kaitoje, dėl mažesnių šių teršalų antropogeninių emisijų per šiltuosius mėnesius, turėtų būti stebima koncentracijų mažėjimo tendencija, tačiau, didžiausios sieros ir azoto junginių koncentracijos gautos balandžio mėn., kai kritulių kiekis buvo 14 mm/mėn. Per sekančius mėnesius teršalų koncentracijos mažėjo, tačiau dėl mažo kritulių kiekio (7 mm/mėn) rugsėjo mėn., stebimas jų padidėjimas.

Natrio ir chloridų koncentracijoms krituliuose, kurių šaltinis yra Baltijos jūra, didžiausią įtaką daro jūros banguotumas, vėjo greitis ir kt. Tyrimų duomenys rodo, kad didžiausios šių teršalų koncentracijos matuotos sausio mėn. Jos apie 5 kartus buvo didesnės nei 2005 m. vidutinės: Na⁺ – 2.31 mg/l ir Cl⁻ - 3.21 mg/l. Tačiau per likusius mėnesius, išskyrus lapkričio mėn., jos buvo mažesnės nei metų vidutinės. Dideles šių teršalų šlapiojo srauto vertes rugpjūčio mėn. nulėmė kritulių kiekis, o sausio mėn. – jų koncentracijos.

Dėl nedidelio kritulių kiekio, gautos 2-3 kartus didesnės Ca²⁺ koncentracijos per balandžio ir rugsėjo mėnesius nei 2005 m vidutinė (0.17 mg/l). Tai galėjo turėti įtakos šių mėnesių kritulių pH vertėms, kurios buvo didesnės nei 5.80. Kalio mėnesio koncentracijų ir srautų kaita per 2005 m. priklausė nuo kritulių kiekio, o taip pat nuo jūros įtakos.

Visų teršalų metinės vidutinės koncentracijos krituliuose IM stotyse ir Preiloje 2005 m. suskaičiuotos įvertinant matuotas jų koncentracijas kiekviename bandinyje ir kritulių kiekį.

Apibendrinant tyrimų duomenis matyti, kad visų, išskyrus NH₄⁺, cheminių komponentų koncentracijos Aukštaitijoje rinktuose atmosferos krituliuose yra mažesnės nei Žemaitijoje ar Preiloje. Metinės vidutinės pagal kritulių kiekį H⁺ koncentracijos (μekv/l) buvo tokios: 7.78 (LT01), 13.04 (LT03) ir 14.95 (Preila) ir atitinkamai pH vertės yra 5.11, 4.88 ir 4.83. Duomenys rodo, kad rūgščiausi krituliai buvo Preiloje. Natrio ir chlorido koncentracijos Preiloje dėl Baltijos jūros įtakos yra daugiau nei 10 kart didesnės nei Aukštaitijoje ir apie 4 kartus nei Žemaitijoje. Didesnės nei Aukštaitijoje kalcio koncentracijos Preiloje, o taip pat ir Žemaitijoje, gali būti siejamos su jo išnešimu iš Baltijos jūros.

Įvertinus jūrinės kilmės teršalų kiekius, kurie pateko į atmosferą iš Baltijos jūros, 28 pav. pateikiamos jų vidutinės koncentracijos rodo, kad vidutiniškai 37 % sulfatų, Ca²⁺ ir K⁺ krituliuose Preiloje buvo patekę iš Baltijos jūros. Šis kiekis sudarė apie 11 % ir <2 % atitinkamai LT03 ir LT01.

Šlapiji teršalų srautai Aukštaitijoje, Žemaitijoje ir Preiloje per 2005 m., suskaičiuoti naudojant matuotas teršalų koncentracijas ir kritulių kiekius, pateikiame 29 pav. Duomenys rodo, kad metiniai pagrindinių cheminių komponentų srautai Žemaitijos IM stotyje yra didesni nei Aukštaitijos IM stotyje, o taip pat ir Preiloje.

Pagrindinių cheminių priemaišų šlapiųjų srautų dinamika per pastaruosius 12 metų Aukštaitijoje ir Preiloje, o Žemaitijoje per 11 metų, pateikiama 1 lentelėje. Vertinant pateiktą lentelėje duomenų visumą, galime teigti, kad sulfatų ir amonio srautai mažėja. Taikant linijinės regresijos metodą, per tyrimo laikotarpį gautų duomenų vertinimui, gauti tokie pokyčių dydžiai: sulfatui - -33 ir -37 mgS/m² per metus, amoniui - -28 ir -32 mgN/m² per metus, atitinkamai LT01 ir LT03. Nitratinio azoto metinių srautų eigoje nėra vienareikšmės kaitos tendencijos. LT01 šio teršalo srautas mažėja 3 mgN/m² per metus, o LT03 – 2.6 mgN/m² per metus, tačiau šie dydžiai yra statistiškai mažai patikimi ($\alpha > 0.1$). Remiantis tyrimų duomenimis, nuo 1998 m., t.y. per paskutiniuosius 8 metus, teršalų metinių srautų kaitą (padidėjimą ar sumažėjimą) daugiausiai veikia kritulių kiekis, esant gan mažai kintančioms vidutinėms metinėms sulfatų ir azoto junginių koncentracijoms atmosferos krituliuose. 2 lentelėje pateikiama pagrindinių cheminių komponentų atmosferos krituliuose koncentracijų kaita nuo 1994 m. iki 2005 m.

Sunkiųjų metalų atmosferos iškritose IM stotyse tyrimų rezultatai.

Darbo vadovas: dr.K.Kvietkus. **Vykdytojai:** dr. J. Šakalys, dr. D. Valiulis, inž. J. Didžbalis, inž. M. Maskoliūnas.

Anksčiau atlikti stebėjimai ir skaičiavimai parodė, kad antropogeninės kilmės metalų emisija Lietuvos teritorijoje yra nedidelė. Lietuvoje vyrauja vakarų-šiaurės vakarų oro masių pernašos [3]. Šios oro masės, praėjusios virš vandenyno ir jūrų plotų, prisisotina drėgmės ir yra pagrindiniai kritulių šaltiniai. Lietuvos teritoriją, iš esmės, teršia iš tolimų šaltinių atnešti teršalai. Maždaug 70 - 90 % teršalų yra atnešama tolimųjų oro masių pernašų būdu iš Vakarų bei Centrinės Europos. Matavimų bei jų rezultatų analizė parodė, kad apie 10-30 % teršalų yra išplaunama Lietuvos teritorijoje [4,5,6].

Sunkiųjų metalų koncentracija krituliuose didesnė Žemaitijos IM stotyje. Tai iš dalies galima paaiškinti tuo, kad žymią dalį teršalų Lietuva su oro masėmis gauna iš pramoninių vakarų ir centrinės Europos rajonų – dalis sunkiųjų metalų iš oro yra išplaunama vakarinėje Lietuvos dalyje, o į rytinę šalies dalį patenka jau švaresnės, iš dalies išplautos oro masės. Iš kitos pusės, oro masių pasiskirstymas pagal kryptis nors ir nedaug, bet skiriasi – toliau nuo jūros patenka mažesnė dalis drėgnesnių, lietu nešančių oro masių.

Sunkiųjų metalų įtaką žemės ekosistemai svarbiau yra vertinti pagal iškritusių su krituliais sunkiųjų metalų kiekį. Kritulių kiekiai buvo įvertinti iš surinkto kritulių tūrio piltuve dalinant jį iš piltuvo ploto.

Vakarinėje Lietuvos dalyje, kuri arčiau jūros, iškrito dvigubai daugiau kritulių negu rytinėje Lietuvos dalyje. Kad oro masės vakarinėje Lietuvos dalyje labiau užterštos netiesiogiai rodo ir duomenys. Šios dvi priežastys ir lemia, kad žemės paviršiaus apkrova sunkiaisiais metalais vakarų Lietuvoje žymiai didesnė nei rytų Lietuvoje.

IŠVADOS

Vertinant cheminių priemaišų atmosferos iškritose foninių koncentracijų tyrimo duomenis IM stotyse ir Preiloje 2005 m., daromos tokios išvados:

- Daugumai tirtų cheminių priemaišų yra būdingas didelis koncentracijų kaitos intervalas savaitės (IM stotyse) ir paros kritulių (Preiloje) bandiniuose.
- Žiemos ir rudens mėnesiais IM stotyse ir Preiloje vyravo rūgštūs krituliai, t.y. pH<5.0 ir kito nuo 4.38 iki 4.96.
- Stebima pagrindinių teršalų vidutinių metinių koncentracijų atmosferos krituliuose, rinktuose Aukštaitijoje, Žemaitijoje ir Preiloje erdvinė kaita: cheminių komponentų koncentracijos mažesnės, išskyrus NH₄⁺, Aukštaitijoje palyginti su Žemaitija ir Preila
- Vertinant pagrindinių cheminių priemaišų vidutinių metinių koncentracijų dinamiką per pastaruosius 12 metų, stebima jų mažėjimo tendencija, kuri ypatingai ryški nuo 1994 iki 1998

m., o per paskutiniuosius 8 metus koncentracijos kinta nedideliame intervale ir be aiškios kaitos tendencijos.

- Metinis sulfatų ir nitratų srautas Žemaitijoje yra beveik 1.6-1.7 kartus didesni nei Aukštaitijoje. Tai siejama su didesniu kritulių kiekiu (1.3 karto), o kartu ir su didesnėmis šių teršalų koncentracijomis krituliuose Žemaitijoje, palyginti su Aukštaitija. Nedidelis skirtumas rastas tarp amonio metinių srautų (1.16 karto).
- Preiloje, palyginti su Aukštaitija, chlorido ir natrio jonų metiniai srautai yra apie 16 kartų didesni. Baltijos jūros įtaka stebima ir Žemaitijoje rinktiems atmosferos krituliams. Čia chlorido ir natrio jonų metiniai srautai yra apie 5 kartus didesni nei Aukštaitijoje.
- Didesnę žemės paviršiaus apkrovą vakarų Lietuvoje sunkiaisiais metalais lemia šios priežastys: 1) oro masės, iš kurių krituliais išplaunami sunkieji metalai, vakarų Lietuvoje yra labiau užterštos nei rytų Lietuvoje ir 2) vakarų Lietuvoje iškrenta daugiau kritulių, o kartu su jais ir daugiau sunkiųjų metalų.

Literatūra

1. W. Salomons, U. Förster. (1984) Metals in the hydrocycle. Springer-Verlag. 352 p.
2. D. Čeburnis. (1997) Qualitative and quantitative estimation of atmospheric trace metal deposition. PhD thesis, Institute of Physics, Vilnius, Lithuania.
3. D.Šopauskienė and D.Jasinevičienė. (2004) Time series and trends in atmospheric concentrations of sulphur and nitrogen dioxides in Lithuania in 1981-2001. Environmental and Chemical Physics, (Vilnius), **26** (3), 100-107.
4. D.Čeburnis. (1999) Atmospheric trace metal deposition in Lithuania: methods and estimation // Ed. D. A. Lovejoy. Heavy Metals in the Environment: an Integrated Approach, Vilnius, Lithuania, 5-15.
5. D.Čeburnis, D.Valiulis, J.Šakalys. (1999) The influence of local processes on trace metal concentrations in long-range transported air masses. Environmental and Chemical Physics, (Vilnius), **21** (1), 31-36.
6. J.Šakalys, K.Kvietkus, D.Valiulis. (2004) Variation tendencies of heavy metal concentrations in the air and precipitation. Environmental and Chemical Physics, (Vilnius), **26** (2), 61-67.