

## Pagrindinių cheminių priemaišų foninių koncentracijų bei fizinių parametrų įvertinimas polajiniuose krituliuose IM stotyse

Darbo vadovas: v.m.b. Dalia Šopauskienė

Vilnius 1999

### ĮVADAS

Ataskaitoje pateikiami apibendrinti atmosferinių kritulių, rinktų per 1999 metus Aukštaitijos, Dzūkijos ir Žemaitijos Integruoto Monitoringo stotyse atviroje vietoje ir po laja, tyrimų rezultatai.

Tešiant polajinių kritulių monitoringą per 1999 m. buvo surinkti 72 bandiniai, t.y. 60 po laja ir 12 atviroje vietoje, stotyje LT 01 ir tiek pat stotyje LT 03. Stotyje LT 02 per sausio – gegužės mėnesius surinkta 30 bandinių (25 po laja + 5 atviroje vietoje). Dėl lėšų stokos stoties LT 02 eksploatacijai nuo birželio mėn. bandiniai joje nerenkami. Atliktos 1392 cheminės analizės.

### TYRIMŲ REZULTATAI

**Metinės teršalų koncentracijos ir srautai.** Daugumos teršalų metinės vidutinės (t.y. svorinės pagal kritulių kiekį) koncentracijos krituliuose po laja yra didesnės nei krituliuose, rinktuose atviroje vietoje. Tačiau, šis koncentracijų padidėjimas yra skirtingas įvairiems teršalams. Didžiausias koncentracijų pokytis rastas  $K^+$  ir jo koncentracijų santykis (po laja/atvira vieta) 33.4 gautas LT 03, o LT 01 ir LT 02 šis santykis atitinkamai yra 8.3 ir 6.9.

Kitiems teršalams (sulfatui ( $SO_4^{2-}$ ), nitratui ( $NO_3^-$ ), chloridui ( $Cl^-$ ), natriui ( $Na^+$ ) bei vandeniliui ( $H^+$ ) koncentracijų santykis (po laja/atvira vieta) neviršija 3. Tik stotyse LT 01 ir LT 03 amonio jonų metinės vidutinės koncentracijos yra nežymiai mažesnės krituliuose po laja nei krituliuose, kurie buvo rinkti atviroje vietoje. pH vidutinės metinės vertės yra mažesnės krituliuose po laja, t.y. vandenilio jonų vidutinės koncentracijos buvo 1.4–3.6 karto didesnės krituliuose po laja nei atviroje vietoje. Gretinant koncentracijų santykius (po laja/atvira vieta) stotyse LT 01 ir LT 03 matyti, kad jie yra didesni LT 03 nei LT 01. Tai, matyt, yra dėl nevienodų fizinių, cheminių ir biologinių procesų, lemiančių lajos įtaką atmosferos kritulių cheminei sudėčiai.

Pakitęs teršalų koncentracijoms atmosferos krituliuose po jų sąveikos su miško laja, pakinta ir teršalų srautai į miško paklotę. Gauti duomenys rodo, kad, lajai sulaikant dalį kritulių ir esant mažesniam jų kiekiui po laja (apie 10% LT 01 ir apie 20% LT 03), kai kurių teršalų srautai į miško paklotę yra didesni nei atviroje vietoje. Labiausiai į miško paklotę padidėja  $K^+$  metinis srautas, t.y. LT 01 srautų (po laja/atvira vieta) santykis siekia 7.9, o LT 03 – net 25.7. Apie 2 kartus stotyse LT 01 ir LT 03 sulfatų ir chloridų jonų metiniai srautai į miško paklotę yra didesni nei atviroje vietoje. Maži skirtumai tarp metinių srautų atviroje vietoje ir po laja stebimi nitratams, natriui ir kalciui. Tačiau, metinis amonio jonų srautas į miško paklotę rastas 20% mažesnis nei atviroje vietoje stotyje LT 01 ir net 40% mažesnis stotyje LT 03. Į medžių polajį, palyginti su atvira vieta, visose stotyse patenka daugiau (apie 20%) rūgščių iškritų. Lajos ir atmosferiniuose krituliuose esančių teršalų sąveika ir pasekmės ypač ryškiai matomos metinėje dinamikoje.

**Kritulių kiekis.** Atviroje vietoje metinis kritulių kiekis buvo beveik 32% didesnis stotyje LT 03 palyginti su LT 01. Tačiau, į polajį stotyje LT 03 pateko tik apie 10% kritulių daugiau nei stotyje LT 01. To priežastimi, matyt, yra tankesnė laja Žemaitijoje, nes ten vyrauja eglės, o Aukštaitijoje – daugiausia pušys su eglė priemaiša. Šie kritulių kiekių skirtumai ypač ryškiai stebimi metinėje dinamikoje. Kaip buvo minėta, didesnis santykis tarp kritulių kiekio po laja ir atviroje vietoje gautas LT 01. Šis santykis Žemaitijoje yra ypač mažas tais mėnesiais kai kritulių kiekis yra nedidelis ir ypač tai ryškėja per vasaros mėnesius. Aukštaitijoje, esant retesnei lajai, šis santykis visumoje yra 0.93, nors yra atvejų, kai jis yra mažesnis nei 0.8. Žemaitijoje šis metinis santykis yra 0.77.

**Sieros junginiai.** Sulfatų jonų koncentracijų atmosferos krituliuose laikinė kaita IM stotyse parodyta 4 paveiksle. Taikant linijinės regresijos metodą, gauta neigiama koreliacija tarp kritulių kiekio ir sulfatų koncentracijų krituliuose: LT 01 atviroje vietoje – 0.75 ir po laja – 0.54; LT 03 atviroje vietoje – 0.80 ir po laja – 0.56. Akivaizdu, kad sulfatų koncentracijų kaitą krituliuose atviroje vietoje daugiausiai lemia kritulių kiekis. Lyginant  $\text{SO}_4^{2-}$  koncentracijas krituliuose po laja ir atviroje vietoje, pastebima, kad polajiniuose krituliuose jos yra didesnės, o jų santykį (po laja/atvira vieta) įtakoja ir kritulių kiekis, ir metų sezonas. Tai rodo, kad polajiniai krituliai yra praturtinami sulfatais, kurie, sukaupti ant lajos dėl dujinio  $\text{SO}_2$  ir aerolinio  $\text{SO}_4^{2-}$  sauso nuotėkio iš atmosferos, yra nuo jos nuplaunami. Tai, kad šis santykis yra didžiausias abiejose stotyse per žiemos – pavasario mėnesius, aiškiname didesnėmis sieros dioksido koncentracijomis atmosferoje per šaltąjį metų laikotarpį ir tuo pačiu  $\text{SO}_2$  didesniu sausu nuotėkiu iš atmosferos. Tokį aiškinimą paremia ir suskaičiuotas mažesnis koreliacijos koeficientas tarp sulfatų jonų koncentracijų ir kritulių kiekio polajiniams krituliams. Be to, santykis (po laja/atvira vieta) yra didesnis LT 03, palyginti su LT 01. Tai irgi parodo, kad sieros junginių atmosferinis sausas nuotėkis yra didesnis ant tankesnės lajos LT 03.

Sulfatų srautai į polajį yra kelis kartus didesni per žiemos mėn. nei per vasaros mėn. ir šiuo laikotarpiu jie yra ženkliai didesni nei atviroje vietoje. Tačiau,  $\text{SO}_4^{2-}$  srautų santykis (po laja/atvira vieta) turi tendenciją mažėti per vasaros mėn., išskyrus tuos mėnesius, kai dėl nedidelio kritulių kiekio padidėja sieros junginių kiekis ant lajos dėl atmosferinio sauso nuotėkio (LT 01 – gegužės mėn., LT 03 – gegužės, lapkričio mėn.).

**Azoto junginiai.** Tyrimai rodo nitratų jonų koncentracijos padidėjimą polajiniuose krituliuose ir koncentracijų neigiamą koreliaciją su kritulių kiekiu visose tyrimo stotyse. Stotyje LT 01 nitratų jonų koncentracijų (po laja/atvira vieta) santykis per žiemos mėnesius yra 1.1, tačiau jis ženkliai (iki 2.8) padidėja per pavasario – vasaros mėnesius. Tai gali būti siejama su nuplovimu nitratų nuo lajos esant per mėnesį mažam kritulių kiekiui (tai balandžio, gegužės ir liepos mėnesiai), ir tuo pačiu didesniau aerolinių nitratų bei dujinės azoto rūgšties sausam atmosferiniam nuotėkiui. Tačiau neatmetama galimybė nitratų jonų išplovimo iš lajos. Per rugsėjo ir spalio mėnesius nitratų koncentracija polajiniuose krituliuose išmatuota mažesnė nei krituliuose atviroje vietoje. Tai gali būti siejama su nitratų absorbcija lajoje. Panaši nitratų jonų koncentracijų kaitos tendencija stebima ir stotyje LT 03. Čia koncentracijų santykis (po laja/atvira vieta) yra didesnis palyginti su LT 01 ir to priežastimi visais apykaitos tarp lajos ir nitratų jonų atvejais gali būti tankesnė laja LT 03 nei LT 01.

Remiantis gautais duomenimis, LT 01 į polajį per penkis šaltuosius mėnesius, t.y. per sausį, vasarį, kovą, lapkritį ir gruodį, iškrenta 62 % metinio nitratinio azoto kiekio. Lyginant nitratinio azoto srautus per mėnesį atviroje vietoje ir po laja, pastebima, kad, išskyrus kelis atvejus, LT 01 jie yra gan vienodi (santykis laja/atvira artimas vienetui). LT 03 į polajį ir per penkis šaltuosius mėnesius, ir per likusius septynis šiltus mėnesius patenka toks pat nitratinio azoto kiekis. Kintantis nuo 0.3 iki 2.6 srautų santykis (laja/atvira vieta) rodo, esant nuplovimo nuo lajos, išplovimo iš lajos ir absorbcijos laja procesus.

Duomenys rodo, kad amonio jonų koncentracijų ir srautų kaitai nebūdingas aiškus sezoninis dėsningumas, nors stebima tendencija didesnio amoniakinio azoto srauto per šiltuosius metų mėnesius. Kritulių kiekis mažai įtakoja amonio jonų koncentracijas krituliuose: suskaičiuoti koreliacijos koeficientai yra – 0.66 (atvira vieta) ir – 0.50 (po laja) LT 01 ir atitinkamai – 0.42 ir – 0.39 LT 03. Dažniau pasikartojantys koncentracijų ir srautų santykiai (po laja/atvira vieta) mažesni nei vienetas rodo, kad į polajį amoniakinio azoto iškrenta mažiau nei atviroje vietoje: LT 01 apie 30 proc. ir LT 03 – apie 40 proc. Todėl galime teigti, kad laja dažniau absorbuoja amoniakinį azotą iš atmosferos ir kritulių nei krituliai išplauna iš lajos arba nuo jos nuplauna.

**Kalis.** LT 01 ir LT 03 didesnės kalio jonų koncentracijos polajiniuose krituliuose matuotos per šiltuosius metų mėnesius. Toks ryškus kalio jonų koncentracijų santykio (po laja/atvira vieta) padidėjimas augimo laikotarpiu patvirtina šio elemento išplovimą iš lajos, nes nuplovimas nuo lajos dėl mažų kalio koncentracijų atmosferos ore turėtų būti labai nežymus. Beveik 4 ir daugiau kartų didesnes kalio jonų koncentracijas polajiniuose krituliuose LT 03 nei LT 01 galime pagrįsti

tankesne laja LT 03. Kalio jonų srautas į polajį per šiltuosius mėnesius palyginti su srautu per šaltuosius mėnesius yra apie du kartus didesnis.

**Rūgštingumas.** Tyrimų duomenis rodo vandenilio jonų koncentracijų ryškia sezoninę kaita. Tai reiškia, kad koncentracijos yra 10 ir daugiau kartų didesnės per žiemos mėnesius nei per vasaros mėnesius. Lyginant vandenilio jonų koncentracijas krituliuose atviroje vietoje ir po laja, pastebima, kad jos yra ženkliai didesnės po laja ir, kaip rodo koncentracijų santykis (laja/atvira vieta), šis koncentracijų pokytis vidutiniškai yra didesnis LT 03. Tai įtakoja didesnės sulfatų jonų koncentracijos polajiniuose krituliuose LT 03 dėl didesnio kiekio sausai nusėdusių iš atmosferos sieros junginių ant tankesnės lajos nuplovimo ir mažesnės amonio jonų koncentracijos. Be to, gautas nors ir nežymus neigiamas koreliacijos tarp vandenilio ir amonio jonų koeficientas (-0.38 LT 01 ir -0.46 LT 03). Atmosferinių iškritų rūgštingumo, t.y. vandenilio jonų srautų per mėnesį, kaita pateikta 13 paveiksle. Žiemos mėnesių srautai yra 10 ir daugiau kartų didesni nei vasaros. Tyrimų duomenys rodo, kad per penkis šaltuosius mėnesius į miško paklotę patenka apie 5 kartus daugiau rūgštinių iškritų nei per likusius septynis mėnesius.

**Teršalų metinių srautų dinamika.** Jeigu 1999 metų duomenis palyginame su 1995 m., tai pastebime, jog sulfatų srautas į polajį sumažėjo taip: 26 proc. – LT 01, 28 proc. – LT 03 ir 20 proc. – LT 02 (1995–1998 m.). Lyginant amoniakinio azoto metinius srautus, ženklus jų mažėjimas (apie 50 proc.) pastebimas LT 01 ir LT 03. Pateiktais tyrimų duomenimis, pastarųjų metų iškritų rūgštingumas sumažėjo 5–6 kartus LT 01 ir LT 02, ir beveik 10 kartų LT 03. Pagrindinė priežastis – sieros dioksido emisijų Europoje mažėjimas. Duomenų analizė rodo, kad nitratinio azoto metiniai srautai per stebimą laikotarpį beveik nekinta.

## IŠVADOS

- Daugumos teršalų koncentracijos krituliuose po laja yra didesnės nei krituliuose, rinktuose atviroje vietoje. Didžiausias koncentracijų pokytis rastas Kalio jonams. Tai patvirtina šio elemento išplovimą iš lajos ypač per medžių augimo laikotarpį.
- Polajiniai krituliai yra praturtinami sulfatais. Tai siejame su sieros junginių (sulfatų ir sieros dvideginio) nuplovimu nuo lajos krentant per ją atmosferiniams krituliams.
- Didžiausi sieros junginių srautai į polajį stebimi per žiemos mėnesius.
- Azoto junginių koncentracijų pokyčiai polajiniuose krituliuose gali būti tiek dėl jų nuplovimo nuo lajos, tiek dėl išplovimo iš lajos. Neatmetama galimybė azoto junginių, ypač amonio jonų, absorbcija lajoje.
- Stebima ryški vandenilio jonų koncentracijų sezoninė eiga. Vandenilio jonų koncentracijos krituliuose po laja yra ženkliai didesnės nei atmosferiniuose krituliuose atviroje vietoje.
- Žiemos mėnesių iškritos į miško paklotę yra 10 ir daugiau kartų rūgštesnės nei vasaros mėnesių.
- Stebima sulfatų, amonio ir vandenilio jonų koncentracijų mažėjimo tendencija per pastaruosius metus tiek polajiniuose krituliuose, tiek krituliuose atviroje vietoje.

## LITERATŪRA

1. Johnson A.H. and Siccamo T.G. (1983) Acid deposition and forest decline. Environ. Sci. Technol., 17, 294A-305A.
2. Freiesleben N.E.V., Ridder C. and Rasmussen L. (1986) Patterns of acid precipitation to Danish spruce forest. Water, Air and Soil Pollut., 30, 135-141.
3. Kim Y.S. and Lee J.K. (1990) Chemical and structural characteristics of conifer needles exposed to ambient air pollution. Eur. J. Forest Pathol., 20, No 4, 193-200.
4. Schulze E.D. (1989) Air pollution and forest decline in a spruce (*Picea abies*) forest. Science, 244, p.p. 776-783.
5. Lindberg S.E., Bredemeier M., Schaefer D.A. and Q.L. (1990) Atmospheric concentrations and depositions of N compounds and major ions during the growing season in conifer forests in the United States and West Germany. Atmospheric Environment, 24 A, p.p. 2207-2220.

6. Parker G.G. (1983) Throughfall and stemflow in the forest nutrient cycle. *Adv. Ecol. Res.*, 13, 57-133.
7. Mitchell M.J. and Lindberg S.E. (1992). Sulfur chemistry, deposition and cycling in forests. Overview. In *Atmospheric Deposition and Forest Nutrient Cycling* (edited by Johnson D. and Lindberg S.), pp 72-74, Springer, New York.
8. Draaijers G.P.J., Ivens W.P.M.F. and Bleuten W. (1988) Atmospheric deposition in forest edges measured by monitoring canopy throughfall. *Water, Air and Soil Pollution*, 42,129-136.
9. Lindberg S.E., Bredemeier M., Schaefer D.A. and Qi L. (1990) Atmospheric concentrations and deposition of nitrogen and major ions in conifer forests in the United States and Federal Republic of Germany. *Atmospheric Environment*, vol. 24A, No8, 2207-2220.
10. Butler T.J. and Likens G.F. (1995) A direct comparison of throughfall plus stemflow to estimates of dry and total deposition for sulfur and nitrogen. *Atmospheric Environment*, vol. 29, No11, 1253-1265.
11. Šopauskienė D. and Būdvytytė D. (1996) Atmospheric precipitation and throughfall chemistry in coniferous forests of Lithuania. *Atmospheric Physics*, vol.18, No 1, 5-8.
12. EMEP/CCC-Report 1/95. EMEP manual for sampling and chemical analysis.
13. WMO/GAW, No. 85. Chemical analysis of precipitation for GAW: Laboratory analytical methods and sample collection.