

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

IVADAS

Ekosistemose destrukcijų mastus lemia patenkantis į jas teršalų kiekis ir pačių ekosistemų buferinė geba. Krituliai, koncentruodami iš atmosferos vandenyje tirpias chemines priemaišas, gražina esančius atmosferoje teršalus žemės ekosistemoms. Teršalų atmosferinius srautus į ekosistemas galima įvertinti tiriant cheminių priemaišų koncentracijas atmosferos krituliuose. Teršalų srautų dydžiai priklauso nuo faktorių, kurie įtakoja teršalų koncentracijas ore ir krituliuose, o taip pat ir nuo kritulių kiekio. Atmosferos iškritų cheminė sudėtis atspindi atmosferos užterštumą. Atmosferos kritulių žemas pH vertes daugiausiai lemia oksiduoti sieros ir azoto junginiai.

Pagrindiniai atmosferos kritulių cheminės sudėties tyrimo tikslai Lietuvoje yra tokie: gauti informaciją apie teršalų koncentracijas krituliuose, erdvinius ir laikinius teršalų koncentracijų pokyčius, teršalų atmosferinius šlapiuosius srautus į žemės ekosistemas. Atmosferos kritulių tyrimai Lietuvoje 2006 metais vykdyti dviejose integruoto monitoringo stotyse (IMS): Aukštaitijoje (LT01), Žemaitijoje (LT03) ir atmosferos užterštumų tyrimo stotyje Preiloje (kodas EMEP tinkle - LT15).

Atmosferos krituliuose 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. Vandenilio (H^+) jonų koncentracija skaičiuota iš matuotų pH verčių.

DARBO METODIKA

Siekiant sumažinti atmosferos teršalų sausųjų iškritų patekimą į atmosferos kritulių rinktuvą, IM stotyje LT03 nuo balandžio mėn. 1 d. iki lapkričio mėn. 1 d. atmosferos krituliai renkami į rinktuvus su dangčiais, kurie automatiškai atsidaro lietu prasidedant ir užsidaro lietu pasibaigus. Per likusius 5 mėn., dėl techninių rinktuvo savybių (nešildomas dangtis), krituliai šioje stotyje renkami į nuolat atvirus rinktuvus. Stotyse LT01 ir Preila per visus metų mėnesius atmosferos kritulių rinkimui naudojami automatiniai rinktuvai, kurių dangčiai atsidaro prasidėjus lietu ar sniegui ir užsidaro, krituliams pasibaigus. Atmosferos krituliai renkami į rinktuvuose esančius polietileninius indus, kurie paruošiami cheminėje laboratorijoje prieš juos pastatant. Iškritęs per savaitę, o Preiloje per dieną kritulių kiekis (mm) skaičiuojamas išmatavus kritulių tūrį rinktuve ar juos pasvėrus.

Vykdamat atmosferos iškritų tyrimus dviejose IM stotyse per 2006 m. surinkta po 48 atmosferos kritulių savaitinius bandinius ir Preiloje - 105 atmosferos kritulių paros bandiniai.

Jonų mainų chromatografas "DIONEX 2010I" (kolonėlės AG4A-SC ir AS4A-SC) naudotas anijonų (sulfatų, nitratų ir chloridų) koncentracijų matavimui. Amonio koncentracijų tyrimui indofenoliniu metodu naudota spektrofotometrinė analitinė nenutrūkstamo srauto sistema (CONTIFLO). Laboratorinis skaitmeninis pH-metras OP-211/1 su kombinuotu sidabro elektrodu "CORNING", jį kalibruojant su "Merck" standartais pH = 4.0 ir pH = 7.0, naudotas pH matavimams. Natrio, kalio ir kalcio koncentracijų tyrimui naudotas liepsnos fotometras PAŽ 2.

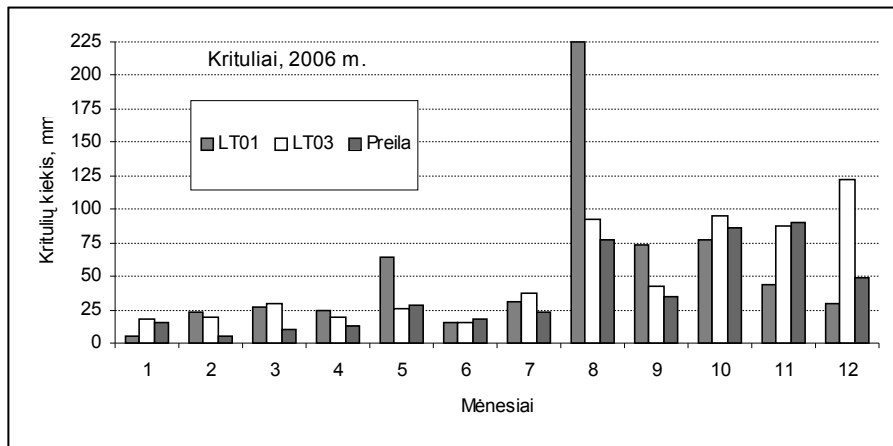
Teršalų radimo ribos atmosferos krituliuose yra tokios: SO_4^{2-} – 0.02 mgS/l, NO_3^- – 0.013 mgN/l, Cl^- – 0.01 mg/l, NH_4^+ – 0.04 mgN/l, Na^+ – 0.02 mg/l, K^+ – 0.02 mg/l, Ca^{2+} – 0.02 mg/l.

Atmosferos kritulių bandiniai rinkti ir pagrindinių cheminių teršalų koncentracijos juose tirtos pagal EMEP bei WMO/GAW rekomendacijas. Analizuojant sintetinį lietų (EMEP ir WMO tinklo standartai) su žinomomis cheminių komponentių koncentracijomis, buvo įvertintas kiekvienos tiriamos krituliuose komponentės koncentracijos matavimo patikimumas ir tikslumas. Analizuojamų komponentių koncentracijų nuokrypis nuo tikrosios jų vertės neviršijo 10%. Kiekvieno bandinio cheminės analizės kokybė įvertinta pagal teigiamų ir neigiamų jonų koncentracijų (μ ekv/l) balansą. Nagrinėjant SO_4^{2-} , K^+ ir Ca^{2+} koncentracijas Preiloje ir Žemaitijoje, įvertinama Baltijos jūros įtaka šių teršalų koncentracijoms atmosferos krituliuose. Jūrinės kilmės teršalų kiekiai krituliuose įvertinami pagal Na^+ arba Cl^- koncentracijas kritulių bandinyje, kiekvienam teršalui naudojant atitinkamus perskaičiavimui koeficientus. Atėmus jūrinės kilmės SO_4^{2-} -S_{sea}, K^+ _sea ir Ca^{2+} _sea kiekį iš nustatyto jų kiekio kritulių bandinyje, gauname neįūrinės kilmės teršalų koncentracijas, kurias pažymime SO_4^{2-} -S_{ex}, K^+ _ex ir Ca^{2+} _ex. Šioje ataskaitoje pateikiamos mėnesių ir 2006 m. vidutinės tūrinės teršalų koncentracijos, kurios suskaičiuotos pagal kiekvienos savaitės ar dienos teršalo koncentraciją ir kritulių kiekį.

Rugsėjo – gruodžio mėnesių kritulių bandiniai, kurie buvo renkami IM stotyse LT01 ir LT03, analizuoti Aplinkos apsaugos agentūros aplinkos tyrimų departamento laboratorijoje. Tyrimų rezultatai perduoti Fizikos institutui.

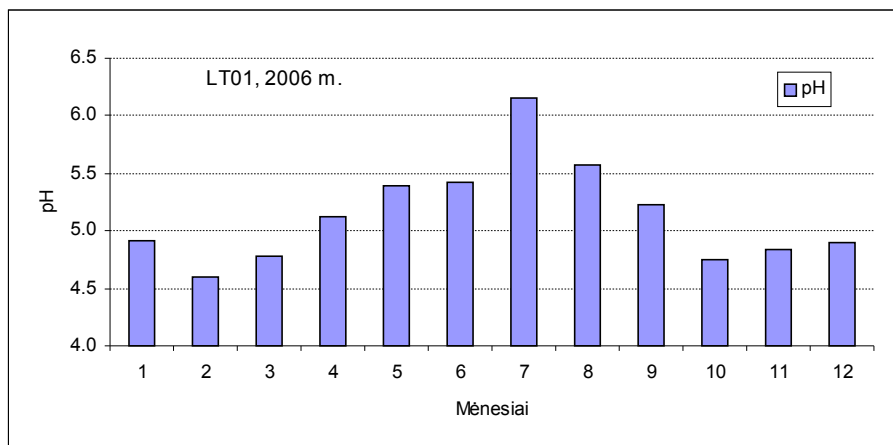
TYRIMŲ REZULTATAI

Priemaišų koncentracijos krituliuose yra daugiausiai sąlygojamos teršalų kiekiais atmosferoje, kritulių kiekiu bei jų pobūdžiu, o taip pat atmosferoje vykstančiais fizikiniais procesais ir cheminėmis reakcijomis, keičiančiomis teršalų fiziko-chemines savybes.



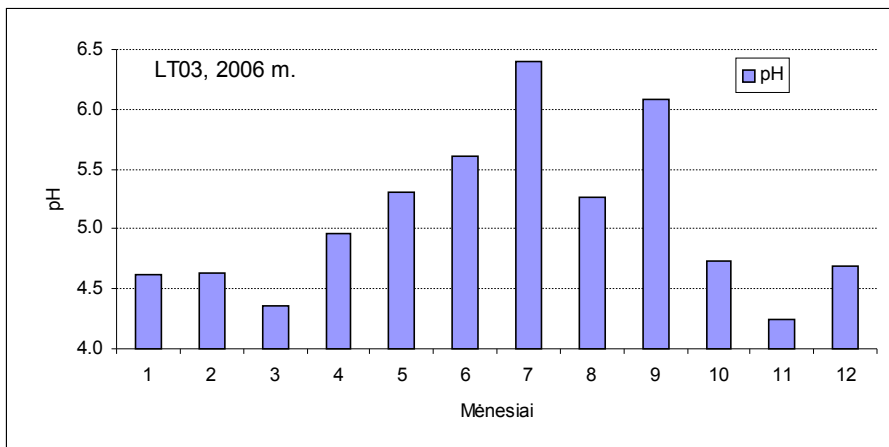
1 pav. Atmosferos kritulių kiekio dinamika 2006 m. IMS ir Preiloje

Iš 1 pav. pateiktų duomenų matyti, kad nuo sausio iki rugpjūčio mėn. kritulių kiekiai per mėn. daugumoje neviršioj25 mm/mėn. ir žymiai didesni kritulių kiekiai per mėn. iškrito nuo rugpjūčio mėn. iki metų pabaigos. Per paskutinius penkis metų mėnesius iškrito 70 %, 73 % ir 75 % viso 2006 m. kritulių kiekio atitinkamai LT01, LT03 ir Preiloje. Metinis kritulių kiekis buvo LT01-639 mm, LT03 – 604 mm ir Preiloje – 449 mm. Ypatingai daug kritulių buvo Aukštaitijoje per paskutiniąsias rugpjūčio mėn. savaites.



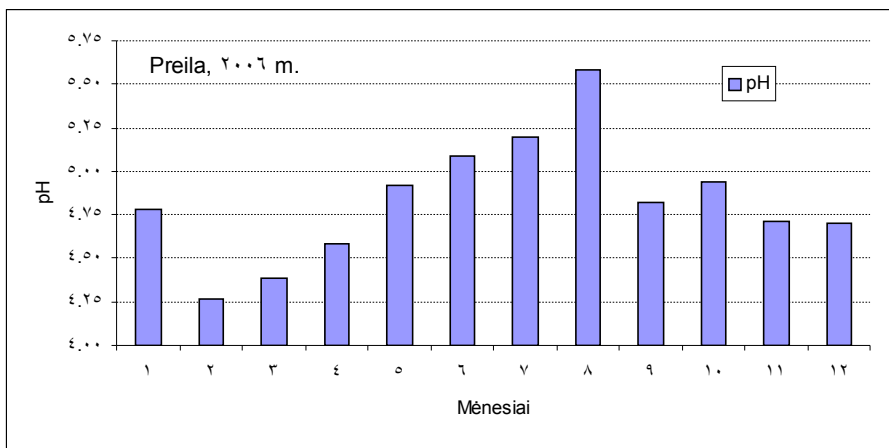
2 pav. Atmosferos kritulių pH dinamika 2006 m. Aukštaitijos IMS

pH kritulių vertės mažesnės nei 5.0 (2 pav.), t.y. rūgštūs krituliai, IMS LT01 buvo sausio-kovo ir spalio –gruodžio mėn. Liepos mėn. kritulių pH pakilo iki 6.16, o 2006 m.vidutinė, įvertinant kiekvieno mėnesio kritulių kiekį ir pH, yra pH vertė – 5.13



3 pav. Atmosferos kritulių pH dinamika 2006 m. Žemaitijos IMS

Rūgštūs krituliai (3 pav.), $pH < 5.0$, Žemaitijos kritulių tyrimo vietoje vyraavo per sausio - balandžio ir spalio – gruodžio mėnesius. Kitais metų mėn. kritulių pH kito nuo 5.27 (rugpjūčio mėn.) iki 6.39 (liepos mėn.). 2006 m. vidutinė kritulių pH vertė Žemaitijoje - 4.69.

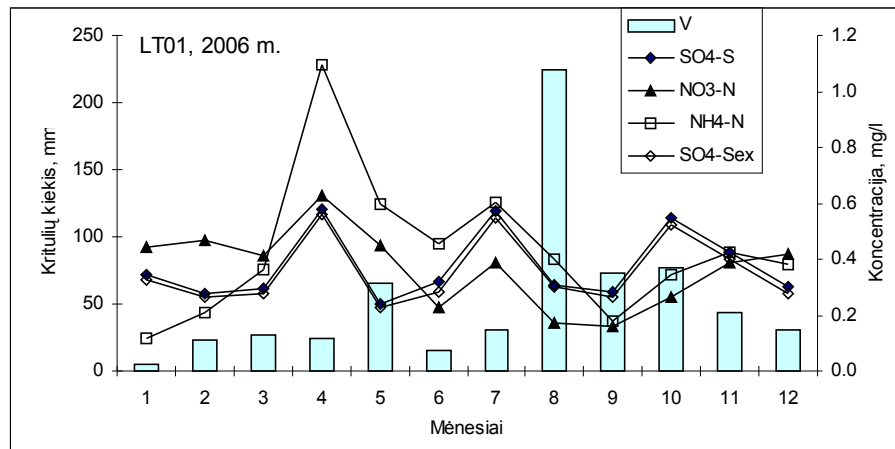


4 pav. Atmosferos kritulių pH dinamika 2006 m. Preiloje

Preiloje kritulių pH mėnesio vidutinės vertės didesnės nei 5.0, kaip ir LT01, o taip pat ir LT03, gautos per vasaros mėnesius. Rūgščiausi krituliai, kurių vidutinė mėnesio pH vertė buvo mažesnė nei 4.4, vyraavo per žiemos mėn., t.y. vasario ir kovo mėn. Vidutinė 2006 m. Preiloje kritulių pH =4.85.

Didelis koncentracijų kaitos intervalas rastas visoms matuojamoms krituliuose pagrindinių cheminių komponentų jonams (5 ir 6 pav.): sulfatams: nuo 0.28 iki 0.57 mgS/l, nitratams – nuo

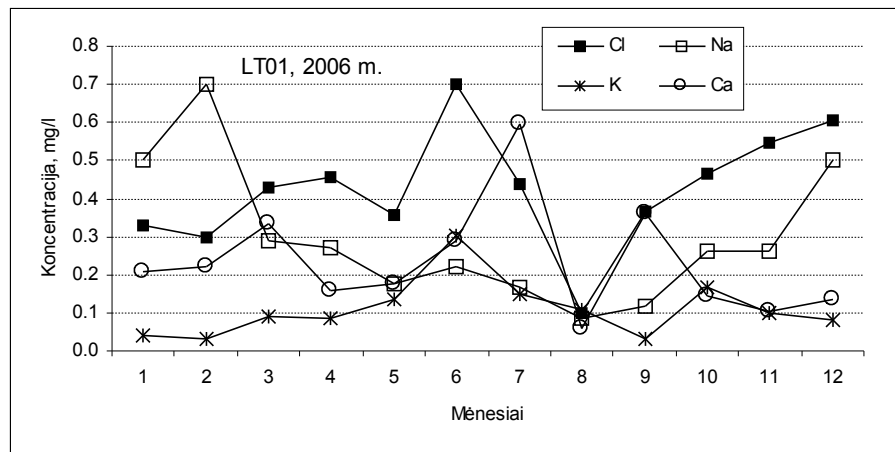
0.16 iki 0.62 mgN/l, amoniui – nuo 0.12 iki 1.09 mgN/l, chloridui – nuo 0.10 iki 0.70 mg/l, natriui – nuo 0.17 iki 0.50 mg/l, kaliui – nuo 0.03 iki 0.30 mg/l ir kalciui – nuo 0.06 iki 0.6 mg/l.



5 pav. SO_4^{2-} , NO_3^- ir NH_4^+ koncentracijų ir kritulių kiekio dinamika 2006 m.

Aukštaitijos IMS

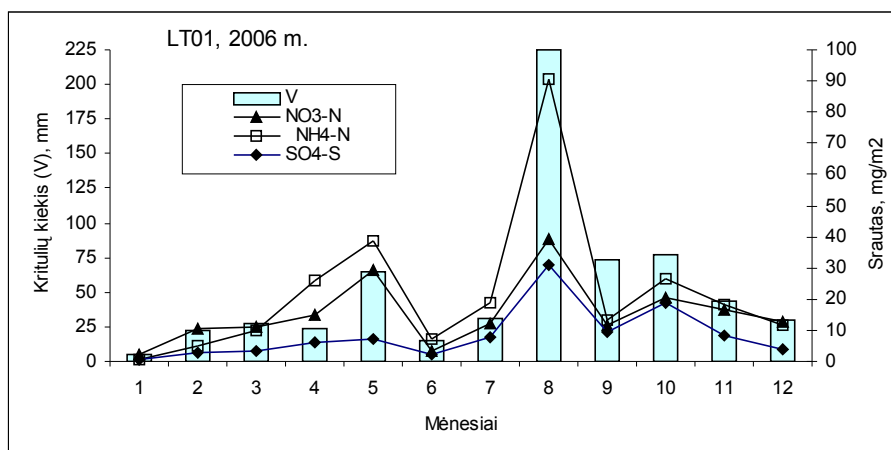
Sulfatų ir nitratų didesnės koncentracijos matuotos per keturis pirmuosius ir du paskutiniuosius metų mėnesius, esant nedideliam kritulių kiekiui. Maksimali amonio koncentracija siekė 1.09 mgN/l (balandžio mėn.), esant palyginti nedideliam kritulių kiekiui, o mažiausia 0.12 mgN/l sausio mėn., esant dar mažesniai kritulių kiekiui. Tai rodo šios komponentės galimą emisiją (NH_3) per vasaros mėn. iš vietinių šaltinių.



6 pav. Cl^- , Na^+ , K^+ ir Ca^{2+} koncentracijų dinamika 2006 m. Aukštaitijos IMS

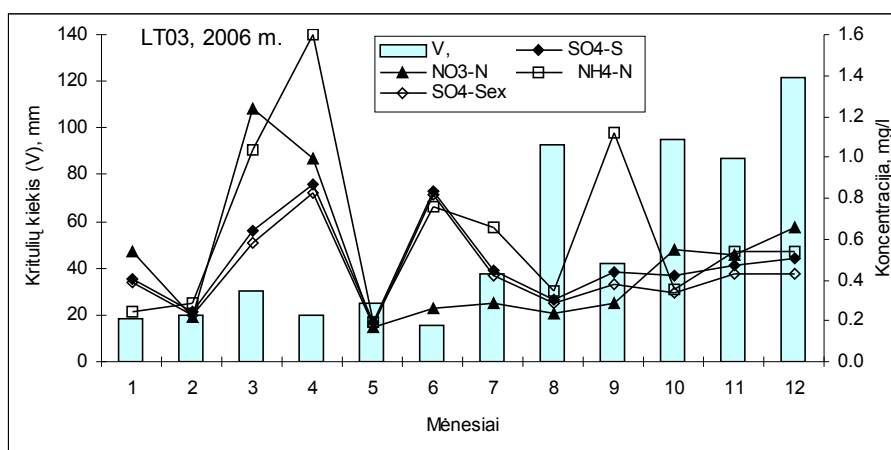
Šių teršalų (6 pav.) koncentracijos, panašiai kaip ir sulfatų, nitratų, daugiausiai priklausė nuo kritulių kiekio. Visų komponentių koncentracijų sumažėjimas ypač gerai matomas rugpjūčio mėn., esant kritulių kiekiui 225 mm/mėn.

Šlapieji teršalų srautai suskaičiuoti įvertinant matuotas teršalų koncentracijas ir kritulių kiekius. Todėl, srautų kaitą lemia teršalų koncentracijos ore ir krituliuose, o taip pat kritulių kiekis. Sieros ir azoto junginių srautų metinę dinamiką Aukštaitijos IMS pateikiama 7 pav.



7 pav. SO_4^{2-} , NO_3^- ir NH_4^+ srautų ir kritulių kiekio dinamika 2006 m. Aukštaitijos IMS.

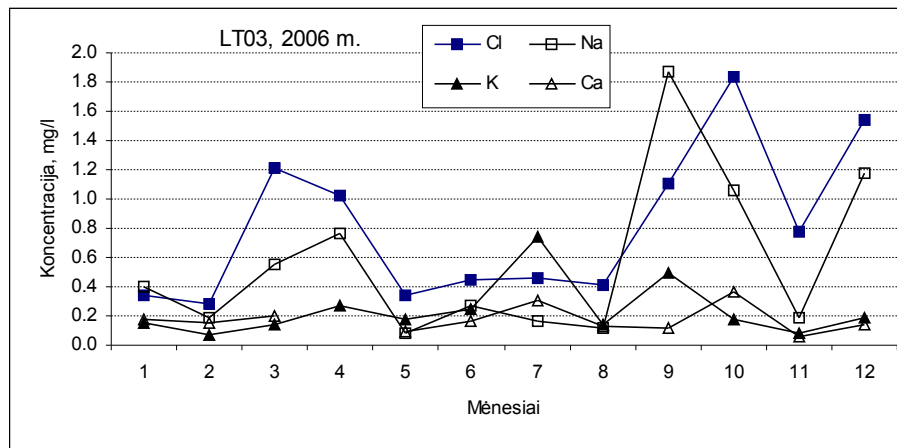
Didžiausias kiekis sieros ir azoto su krituliais į ekosistemas Aukštaitijoje pateko per rugpjūčio mėn.: 69 mgS/m², 39 mgN/m² (nitratinio) ir 90.4 mgN/m² (amonio). Per visus 2006 metus Aukštaitijoje į ekosistemas pateko 223.5 mgS/m², 178.1 mgN/m² (nitratinio) ir 262.8 mgN/m² (amonio).



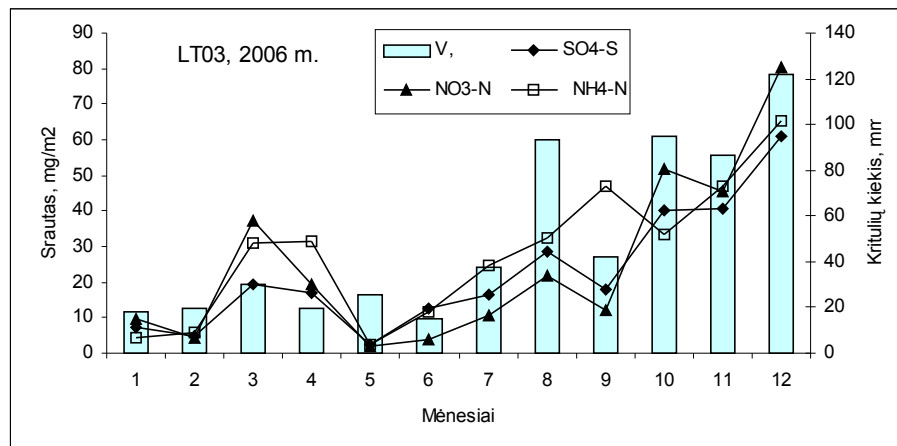
8 pav. SO_4^{2-} , NO_3^- ir NH_4^+ koncentracijų ir kritulių kiekio dinamika 2006 m. Žemaitijos IMS

Didesnės nei 2006 m. vidutinės tirtų cheminių komponentų koncentracijos (8 pav.) gautos kovo, balandžio, birželio mėn., esant kritulių kiekiui mažesniam nei 30 mm/mėn. Vasario ir gegužės mėn., esant nedideliame kritulių (<25 mm/mėn.), teršalų nedidelėms koncentracijoms krituliuose,

matyt, didesnę įtaką darė šių teršalų koncentracijos ore. Didesnes nei metų vidutinė amonio koncentracijas krituliuose vasaros mėn., kaip ir Aukštaitijoje, lėmė NH₃ emisija iš lokalių šaltinių. Baltijos jūros įnašas į sulfatų koncentraciją krituliuose Žemaitijoje gautas didžiausias nuo rugsėjo, spalio ir gruodžio mėn. (nuo 12 iki 20 %), esant vidutinei jo metinei reikšmei 11 %. Tai patvirtina (9 pav.) natrio ir chlorido koncentracijos atmosferos krituliuose. Ca²⁺ koncentracija krituliuose kito nuo 0.06 iki 0.37 mg/l, K⁺ - nuo 0.07 iki 0.74 mg/l.



9 pav. Cl⁻, Na⁺, K⁺ ir Ca²⁺ koncentracijų dinamika 2006 m. Žemaitijos IMS

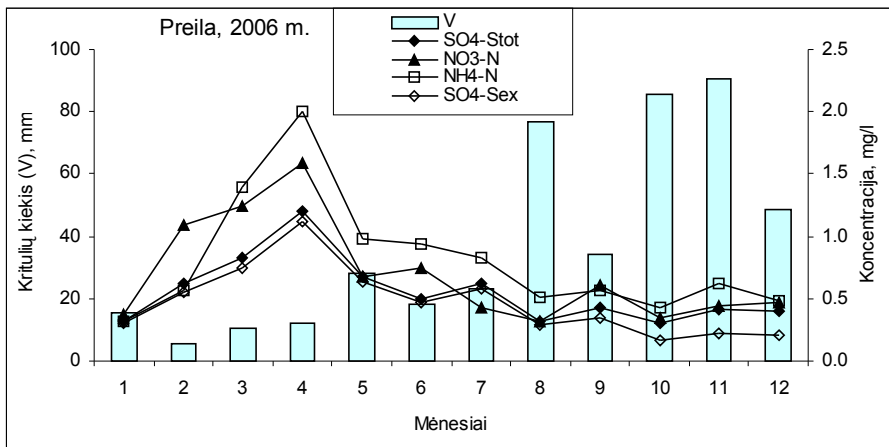


10 pav. SO₄²⁻, NO₃⁻ ir NH₄⁺ srautų ir kritulių kiekio dinamika 2006 m. Žemaitijos IMS.

Žemaitijoje didžiausias kiekis sieros ir azoto su krituliais į ekosistemas pateko per gruodžio mėn.: 61 mgS/m², 80 mgN/m² (nitratinio) ir 65.4 mgN/m² (amonio). Per visus 2006 metus Žemaitijoje į ekosistemas pateko 269 mgS/m², 299 mgN/m² (nitratinio) ir 337 mgN/m² (amonio).

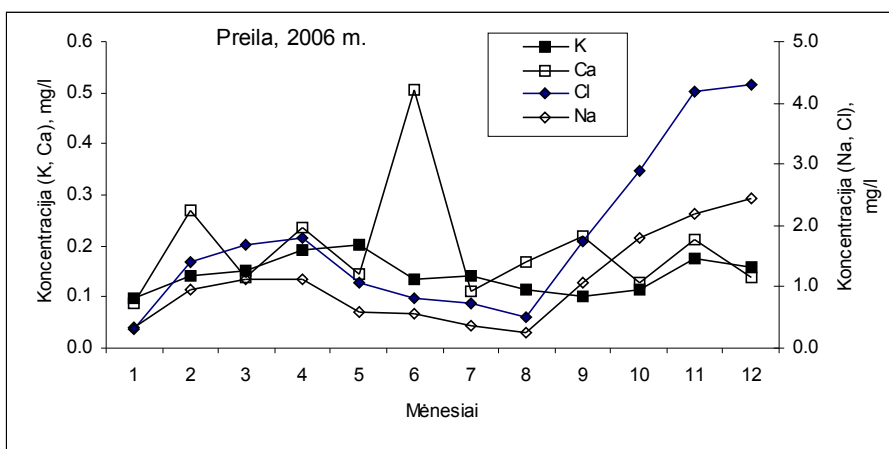
Pagrindinių teršalų kiekvieno mėnesio vidutinės-tūrinės koncentracijos Preiloje, kurios suskaičiuotos vertinant matuotas teršalų koncentracijas ir kritulių kiekį kiekviename paros kritulių

bandinyje, pateikiamos 11 ir 12 paveiksluose. Vidutinė mėnesio sulfatų koncentracija Preiloje (11 pav.) kito nuo mažiausios 0.30 (spalio mėn.) iki didžiausios 1.20 mgS/l (balandžio mėn.).



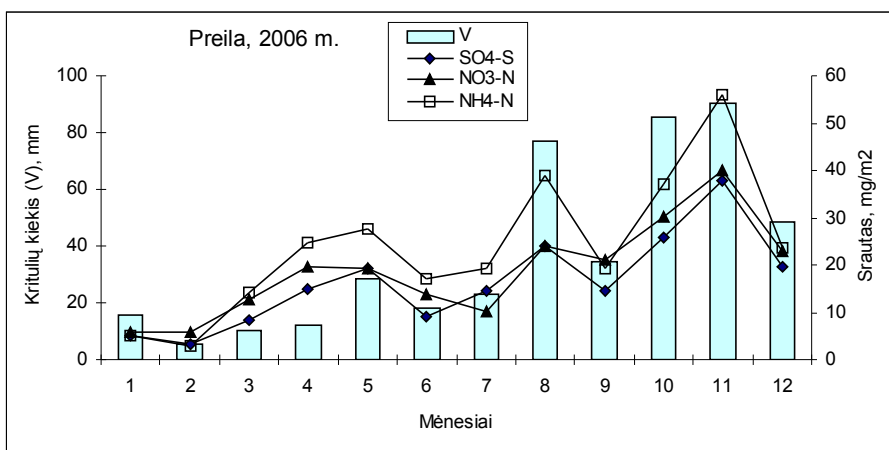
11 pav. SO₄²⁻, NO₃⁻ ir NH₄⁺ koncentracijų ir kritulių kiekio dinamika 2006 m. Preiloje

Mažesnes nei 2006 m. vidutines SO₄²⁻, NO₃⁻ ir NH₄⁺ koncentracijas, gautas rugpjūčio – gruodžio mėn., galima sieti su didesniu kritulių kiekiu per šį metų laikotarpį. Ir atvirkščiai, didesnės šių cheminių komponentų koncentracijos matuotos per sausio - balandžio mėnesius, kai kritulių kiekis neviršijo 20 mm/mėn. Nagrinėjant sulfatų koncentracijas Preiloje matyti, kad didžiausias sulfatų indėlis iš Baltijos jūros buvo per paskutiniuosius tris 2006 metų mėnesius. Spalio, lapkričio ir gruodžio mėn. jūrinės kilmės sulfatų kiekiai siekė 45-50 %. Per kitus 2006 m. metų mėnesius jūros sulfatų įnašas kito nuo 4iki19 % ir šių metų vidutinė vertė yra 25 %.



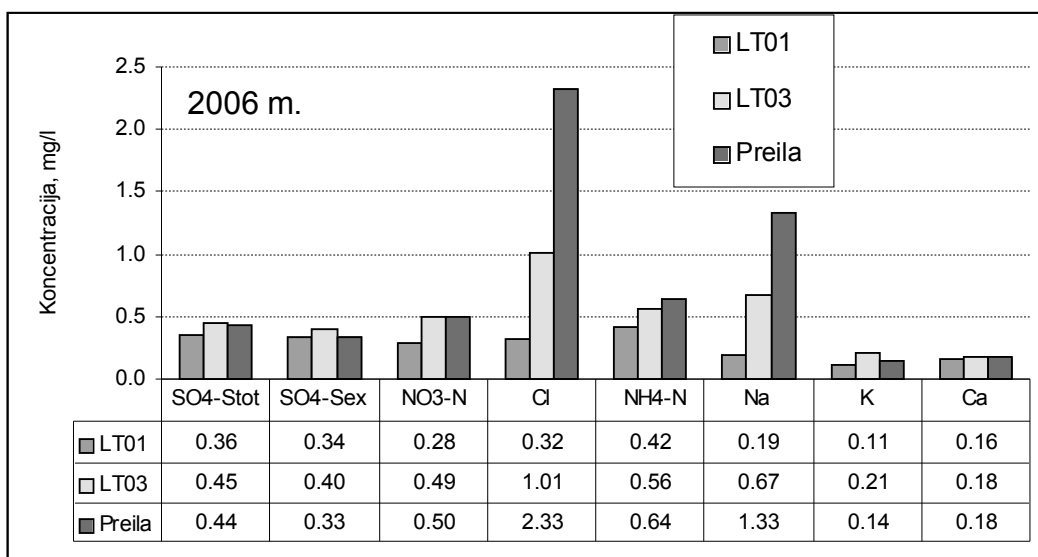
12 pav. Cl⁻, Na⁺, K⁺ ir Ca²⁺ koncentracijų dinamika 2006 m. Preiloje

Ca²⁺ vidutinė mėnesio koncentracija Preiloje kito gan nedideliame intervale (12 pav.): nuo 0.09 iki 0.24 mg/l, išskyrus didžiausią (0.50 mg/l) koncentraciją birželio mėn. K⁺ koncentracija kito nuo 0.10 iki 0.20 mg/l, esant metų vidutinei 0.14 mg/l. Na⁺ ir Cl⁻ vidutinių mėnesio koncentracijų kaitoje matomas didėjimas nuo rugsėjo mėn. ir didžiausios jos buvo per lapkričio ir gruodžio mėn., kai jos buvo du kartus didesnės nei 2006 metų vidutinės atitinkamai 1.33 ir 2.33 mg/l. Šių dviejų komponentų padidėjimą krituliuose lėmė jų išnešimas iš Baltijos jūros, vyraujant per šiuos mėnesius vėjo greičiui >15 m/s.



13 pav. SO₄²⁻, NO₃⁻ ir NH₄⁺ srautų ir kritulių kiekio dinamika 2006 m. Preiloje.

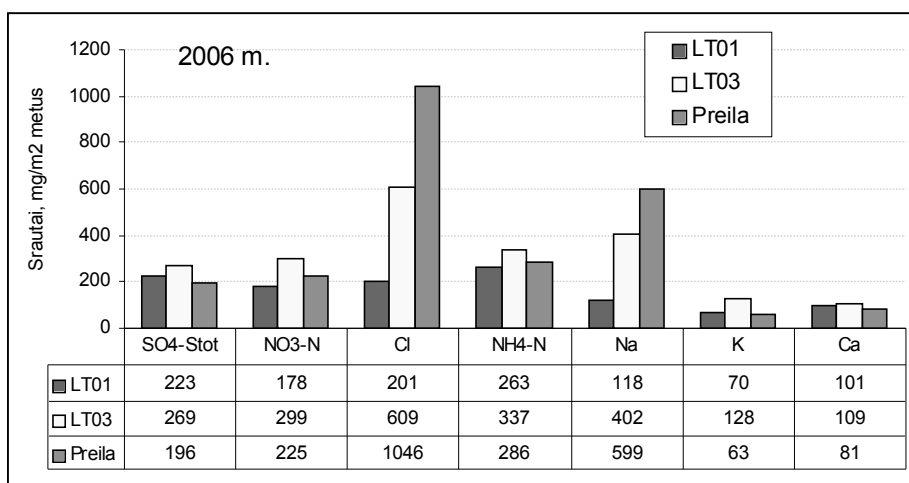
SO₄²⁻, NO₃⁻ ir NH₄⁺ srautų per mėnesį padidėjimą (13 pav.) lemia daugiausiai kritulių kiekis. Per penkis paskutiniuosius 2006 metų mėnesius (rugpjūtis - gruodis) iškrito 75 % viso metinio kritulių kiekio ir per tą patį laikotarpį sulfatinės sieros –62 % , nitratinio azoto – 61 %, ir amonio azoto - 61 % metinio kiekio.



14 pav. Pagrindinių teršalų 2006 m. vidutinių koncentracijų krituliuose erdvinė kaita

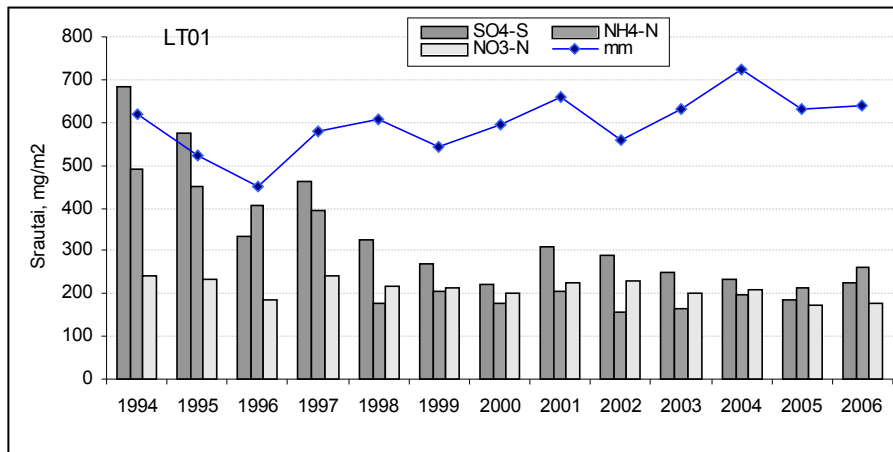
Pateikti 14 paveiksle duomenys rodo pagrindinių teršalų vidutinių metinių koncentracijų atmosferos krituliuose, rinktuose Aukštaitijoje, Žemaitijoje ir Preiloje, mažėjimo tendencija rytų kryptimi. Natrio ir chlorido koncentracijos Preiloje, o taip pat ir LT03, dėl Baltijos jūros įtakos yra apie 3-7 kartus didesnės nei Aukštaitijoje. Mažiausia erdvinė kaita gauta kalio ir kalcio koncentracijoms atmosferos krituliuose. Palyginus neįurinės kilmės ($\text{SO}_4\text{-S}_{\text{ex}}$) koncentracijas nustatyta, kad Žemaitijoje jos apie 15 % didesnės nei Aukštaitijoje ir Preiloje. Nitratų koncentracija Aukštaitijoje gauta apie 40 % mažesnė nei Preiloje ir Žemaitijoje. 2006 m vidutinė pagal kritulių kiekį H^+ koncentracija (μ ekv/l) yra tokia: 7.45 (LT01), 20.34 (LT03) ir 14.14 (Preila).

Šlapieji teršalų srautai suskaičiuoti naudojant teršalų koncentracijas krituliuose ir kritulių kiekius. Pagrindinių teršalų šlapiųjų metinių srautų erdvinė kaita parodyta 15 paveiksle. Akivaizdu, kad jie yra skirtingi kiekvienoje tyrimo vietoje.

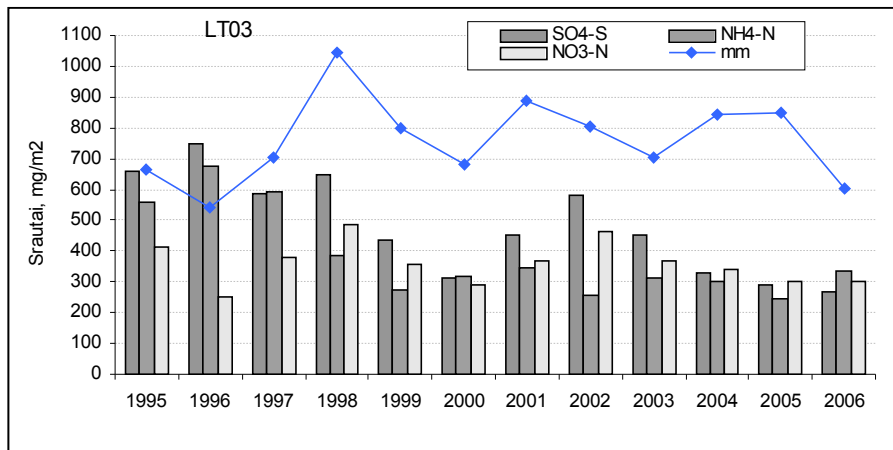


15 pav. Pagrindinių teršalų šlapiųjų srautų erdvinė kaita 2006 m.

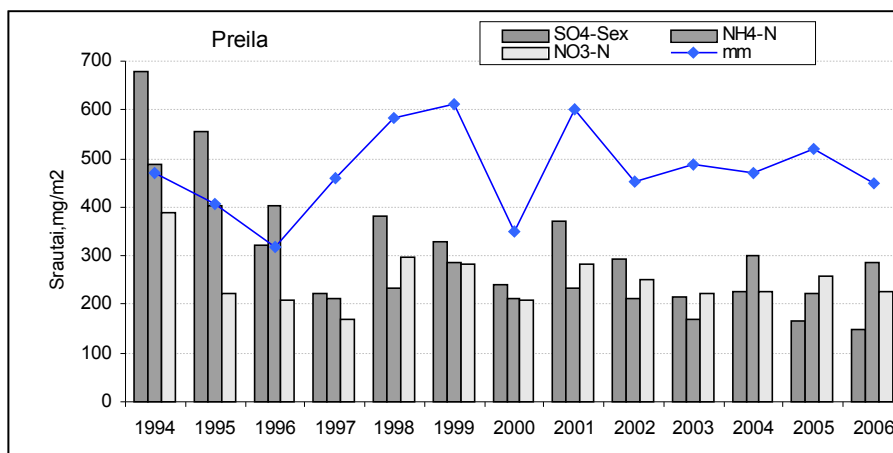
Sieros ir azoto junginių srautų ir kritulių kiekio dinamika nuo 1994m. iki 2006 m. Aukštaitijoje, Žemaitijoje ir Preiloje pateikiama 16,17 ir 18 paveiksluose. Vertinant pateiktų duomenų visumą, galima teigti, kad stebima sulfatų ir amonio srautų mažėjimo tendencija, kuri ypatingai ryški buvo nuo 1994 iki 1998 m.



16 pav. Sieros ir azoto junginių srautų ir kritulių kiekio dinamika LT01



17 pav. Sieros ir azoto junginių srautų ir kritulių kiekio dinamika LT03



18 pav. Sieros ir azoto junginių srautų ir kritulių kiekio dinamika Preiloje

Taikant linijinės regresijos metodą teršalų metinių šlapiųjų srautų kaitos per 13 metų vertinimui, gauti tokie polinkių dydžiai: sulfatui - -32, -37 ir -31 mgS/m² per metus, amoniui - -22.6, -30.3 ir -15.01 mgN/m² per metus, atitinkamai LT01, LT03 ir Preila. Tai rodo, kad sieros šlapiasis srautas į ekosistemas sumažėjo Aukštaitijoje 74 % ir Žemaitijoje 62 %. Amoniakinio azoto šlapiasis srautas sumažėjo 69 % Aukštaitijoje ir 63 % Žemaitijoje. Nitratinio azoto metinių srautų eigoje nėra vienareikšmės kaitos tendencijos. LT01 šio teršalo šlapiasis srautas mažėja 3 mgN/m² per metus, o LT03 mažėja 4.6 mgN/m² per metus, tačiau šie dydžiai yra statistiškai mažai patikimi ($\alpha > 0.1$). Per visą 13 metų laikotarpį nitratinio azoto šlapiasis srautas į ekosistemas sumažėjo 20 % Aukštaitijoje ir 14 % Žemaitijoje. Pateikti 16-18 paveiksluose duomenimis rodo, kad teršalų metinių srautų kaitą (padidėjimą ar sumažėjimą) veikia kritulių kiekis, esant gan mažai kintančioms vidutinėms metinėms sulfatų ir azoto junginių koncentracijoms atmosferos krituliuose. Stebimas kritulių kiekio didėjimas ir Aukštaitijoje, ir Žemaitijoje ir Preiloje, atitinkamai 26 %, 9 % ir 13.5 %.

IŠVADOS

Vertinant cheminių priemaišų foninių koncentracijų atmosferos iškritose tyrimo duomenis foninio monitoringo stotyse per 2006 m., daromos tokios išvados:

- Daugumai tirtų cheminių priemaišų yra būdingas didelis koncentracijų kaitos intervalas savaitės kritulių bandiniuose.
- Nustatyta neigiama koreliacija tarp kritulių kiekio ir cheminių priemaišų koncentracijų krituliuose.
- Gauta pagrindinių teršalų vidutinių metinių koncentracijų atmosferos krituliuose mažėjimo rytų kryptimi tendencija.
- Rūgštūs ir silpnai rūgštus krituliai, kurių pH < 5.0, buvo per sausio – kovo ir per spalio – gruodžio mėnesius. Rūgščiausi krituliai buvo Preiloje ir Žemaitijoje.
- Natrio ir chlorido koncentracijos Preiloje, o taip pat ir LT03, dėl Baltijos jūros įtakos yra apie 3-7 kartus didesnės nei Aukštaitijoje.
- Mažiausia erdvinė kaita gauta kalio ir kalcio koncentracijoms atmosferos krituliuose.
- Nitratų koncentracija Aukštaitijoje apie 42 % mažesnė nei Žemaitijoje ir Preiloje.
- Įvertinta pagrindinių cheminių priemaišų šlapiųjų srautų dinamika per pastaruosius 13 metų Aukštaitijoje ir Žemaitijoje: sieros šlapiasis srautas į ekosistemas sumažėjo Aukštaitijoje 74 % ir Žemaitijoje 62 %, amoniakinio azoto - sumažėjo 69 % Aukštaitijoje ir 63 % Žemaitijoje, nitratinio azoto sumažėjo -20 % Aukštaitijoje ir 14 % Žemaitijoje.

