

## UŽSAKOMOJO DARBO

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

2007 m. birželio 15 d. Sutartis: Nr. 4F 07–56

## ATASKAITA

### **Fizikos institutas**

Savanorių pr.231, LT-02300, Vilnius  
Aplinkos fizikos ir Chemijos  
laboratorija, tel. 266 16 52

## ***Ivadas***

Destrukcijų mastus sąlygiškai natūraliose ekosistemose lemia patenkantis į jas teršalų kiekis ir pačių ekosistemų buferinė geba. Krituliai, koncentruodami atmosferoje esančias vandenyje tirpias chemines priemaišas, grąžina jas žemės ekosistemoms. Tiriant cheminių priemaišų koncentracijas atmosferos krituliuose, galima įvertinti teršalų atmosferinius srautus į ekosistemas. Šių srautų dydžiai priklauso nuo faktorių, kurie daro įtaką teršalų koncentracijoms ore ir krituliuose, o taip pat ir nuo kritulių kiekio. Be to, 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 srautus į sąlygiškai natūralias ekosistemas ir miško paklotę. Atmosferos kritulių tyrimai Lietuvoje 2007 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 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), nitratų ( $\text{NO}_3^-$ ), chloridų ( $\text{Cl}^-$ ), amonio ( $\text{NH}_4^+$ ), natrio ( $\text{Na}^+$ ), kalio ( $\text{K}^+$ ), magnio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) ir kalcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ). Matuotas kritulių elektrolaidumas ir pH. Vandensilio ( $\text{H}^+$ ) 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 rinkti į rinktuvą su dangčiu, kuris automatiškai atsidaro lietui prasidedant ir užsidaro lietui pasibaigus. Per sausio – kovo mėn. krituliai šioje stotyje rinkti į nuolat atvirus rinktuvus dėl techninių rinktuvo savybių (nešildomas rinktuvo dangtis). Nuo 2007 m. spalio mėn. 22 d., pastačius naują automatinį kritulių rinktuvą, stotyje LT03, kaip ir LT01, per visus metų mėnesius atmosferos krituliai buvo renkami į rinktuvą, kurio dangtis atsidaro prasidėjus lietui ar sniegui ir užsidaro, krituliams pasibaigus. Stotyse LT01 ir Preila per visus metų mėnesius atmosferos kritulių rinkimui naudojami automatiniai rinktuvai, kurių dangčiai atsidaro prasidėjus lietui ar sniegui ir užsidaro, krituliams pasibaigus.

IM stotyse (LT01 ir LT03) rinkti per savaitę iškritę krituliai, o Preiloje (LT15) – per parą. Vykiant atmosferos iškritų tyrimus dviejose IM stotyse per 2007 m. surinkta po 52 atmosferos kritulių savaitinius bandinius ir Preiloje - 117 atmosferos kritulių paros bandiniai.

Atmosferos iškritų bandiniai rinkti 2007 m. IM stotyse LT01 ir LT03, buvo pristatomi į Aplinkos apsaugos agentūros aplinkos tyrimų departamentą, kuris, atlikus cheminę kritulių bandinių analizę, tyrimų rezultatus kas mėnesį persiurdavo Fizikos institutui.

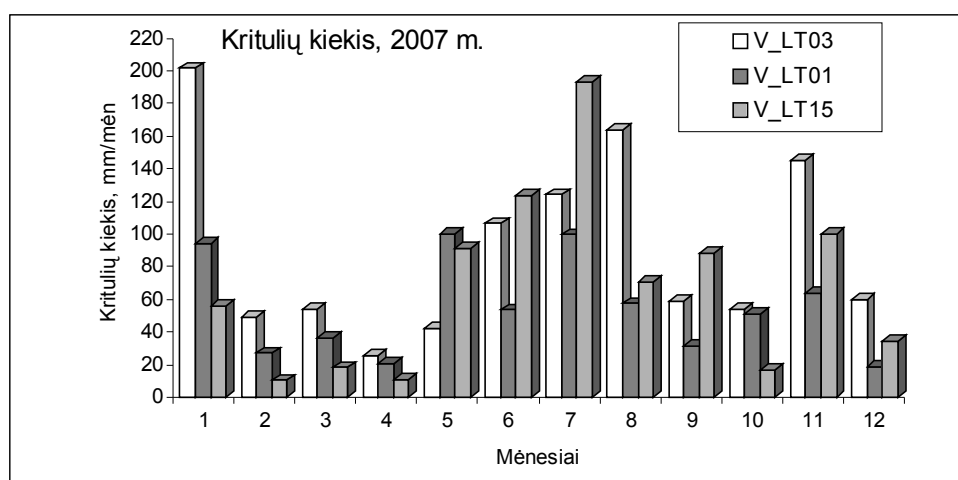
*Krituliai, kurie buvo renkami Preiloje (LT15), analizuoti Fizikos institute.* Jonų mainų chromatografas “DIONEX 2010I” (kolonėlės AG4A-SC ir AS4A-SC) naudotas anijonų (sulfatų, nitratų ir chloridų) koncentracijų matavimui. Amonio koncentracijų tyrimui indofenoliniu metodu naudota spektrofotometrinė 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:  $\text{SO}_4^{2-}$  – 0.02 mgS/l,  $\text{NO}_3^-$  – 0.013 mgN/l,  $\text{Cl}^-$  – 0.01 mg/l,  $\text{NH}_4^+$  – 0.04 mgN/l,  $\text{Na}^+$  – 0.02 mg/l,  $\text{K}^+$  – 0.02 mg/l,  $\text{Ca}^{2+}$  – 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 ( $\mu\text{ekv/l}$ ) balansą.

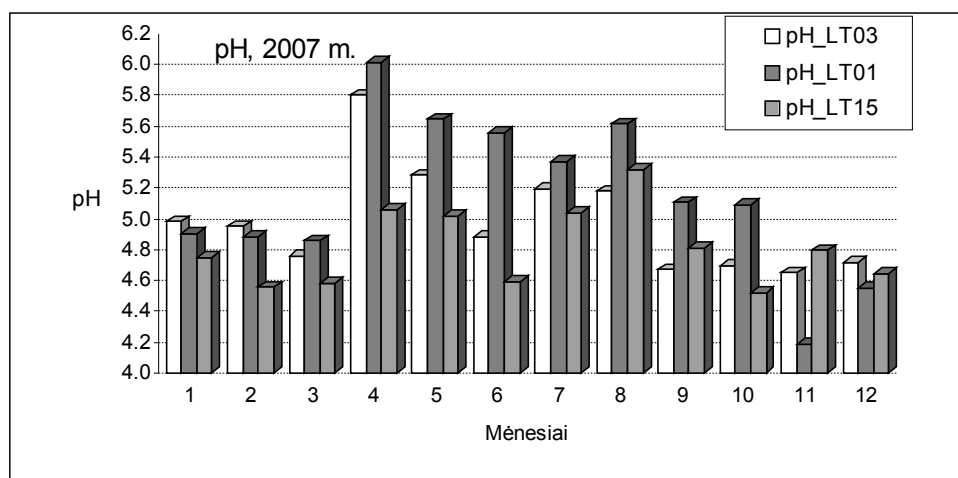
Nagrinėjant  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{K}^+$  ir  $\text{Ca}^{2+}$  koncentracijas Preiloje ir Žemaitijoje, buvo įvertinama Baltijos jūros įtaka šių teršalų koncentracijoms atmosferos krituliuose. Jūrinės kilmės teršalų kiekiai krituliuose įvertinami pagal  $\text{Na}^+$  arba  $\text{Cl}^-$  koncentracijas kritulių bandinyje, kiekvienam teršalui naudojant atitinkamus perskaičiavimui koeficientus. Atėmus jūrinės kilmės  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ssea kiekį iš nustatyto jų kiekio kritulių bandinyje, gauname neįūrinės kilmės teršalų koncentracijas, kurias pažymime  $\text{SO}_4^{2-}\text{-Sex}$ . Šioje ataskaitoje pateikiamos teršalų mėnesių vidutinės tūrinės koncentracijos, kurios suskaičiuotos pagal kiekvienos savaitės (IM stotyse) ir dienos (Preiloje) teršalo koncentraciją krituliuose ir kritulių kiekį, o taip pat ir vidutinės tūrinės 2007 m. metinės koncentracijos.

## Pagrindinių cheminių priemaišų foninių koncentracijų bei fizinių parametrų atmosferos iškritose tyrimai pagal EMEP ir ICP IM programas

Didžiausią įtaką priemaišų koncentracijoms krituliuose daro teršalų kiekiai atmosferoje ir kritulių kiekis bei jų pobūdis. Pateikti 1 pav. duomenys rodo, didžiausias kritulių kiekis (202 mm) per sausio mėn. iškrito Žemaitijos IM stotyje ir tai sudarė 18.6 % metinio 2007 m. kritulių kiekio. Aukštaitijoje per sausio mėn. iškrito 95 mm, t.y. 14.4 % metinio 2007 m. kritulių kiekio šioje vietoje, ir šis jų kiekis, taip pat kaip ir Žemaitijoje, viršijo vidutinį daugiamečių. Mažiausiai kritulių IM stotyse ir Preiloje iškrito per vasario – balandžio, bei spalio ir gruodžio mėnesius. Vasario, kovo, balandžio ir spalio mėn. kritulių kiekiai buvo 10–54 mm per mėnesį. Kritulių kiekio dinamikoje ypač išsiskyrė vasaros mėnesiai: per juos iškrito 39-51 % metinio 2007 m. kritulių kiekio. Metinis kritulių kiekis 2007 m. buvo LT01-655 mm, LT03 – 1086 mm ir Preiloje – 814 mm.



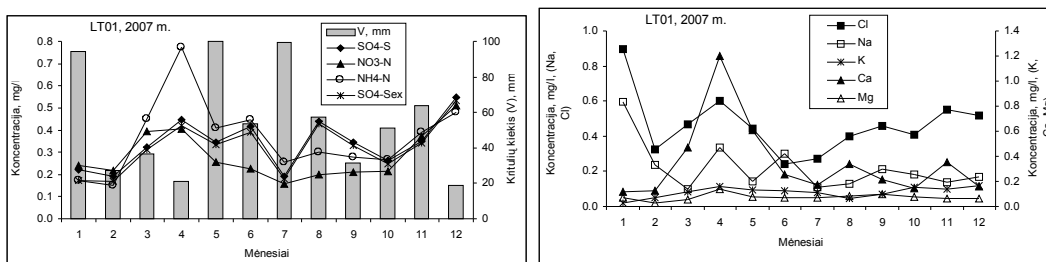
1 pav. Atmosferos kritulių kiekio kaita 2007 m. IM stotyse ir Preiloje



## 2 pav. Atmosferos kritulių pH kaita 2007m. IM stotyse ir Preiloje (LT15)

Rūgštūs krituliai (2 pav.),  $\text{pH} < 5.0$ , visose stotyse vyravo per sausio – kovo ir lapkričio – gruodžio mėnesius. Aukštaitijoje nuo balandžio iki lapkričio mėn. kritulių pH kito nuo 5.09 (spalio mėn.) iki 6.02 (balandžio mėn.). Žemaitijoje tik balandžio mėn. krituliai buvo beveik neutralūs:  $\text{pH} = 5.80$ , o per likusius mėnesius kito nuo 4.65 iki 5.28. Preiloje vidutinės mėnesių kritulių pH vertės didesnės nei 5.0, gautos per balandžio – gegužės ir liepos – rugpjūčio mėn. 2007 m. metinės pH vertės, įvertinant kiekvieno mėnesio kritulių kiekį ir matuotas krituliuose pH vertes, yra – 4.90 (LT01), 4.85 (LT03) ir 4.82 (LT15).

Pagrindinių cheminių komponentų mėnesio koncentracijos krituliuose Aukštaitijoje (3 pav.) kito tokiam intervale: sulfatai nuo 0.19 iki 0.55 mgS/l, nitratai nuo 0.16 iki 0.51 mgN/l, amonis nuo 0.15 iki 0.77 mgN/l, chloridas nuo 0.12 iki 1.20 mg/l, natris nuo 0.10 iki 0.60 mg/l, kalis nuo 0.03 iki 0.16 mg/l, kalcis nuo 0.12 iki 1.20 mg/l ir magnis nuo 0.02 iki 0.14 mg/l. Didesnės cheminių priemaišų koncentracijos matuotos per balandžio ir gruodžio mėn., esant mažiausiems (21 ir 19 mm/mėn.) kritulių kiekiams per 2007 m.



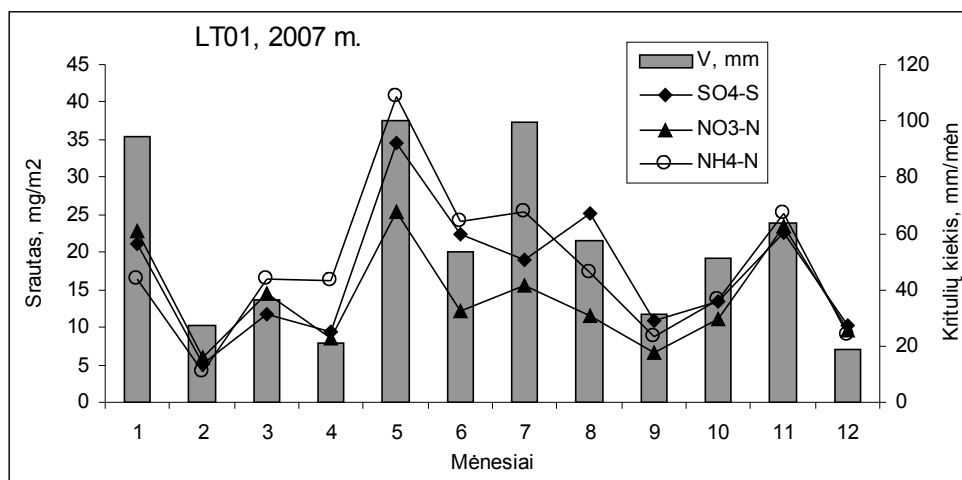
3 pav. Pagrindinių cheminių komponentų mėnesio koncentracijų ir kritulių kiekio kaita 2007 m. Aukštaitijos IMS (LT01)

Teršalų koncentracijos daugiausiai priklausė nuo kritulių kiekio. Visų komponentų koncentracijų sumažėjimas ypač gerai matomas liepos mėn., esant kritulių kiekiui 100 mm/mėn. Nebūdingas Aukštaitijoje gan dideles  $\text{Na}^+$  ir  $\text{Cl}^-$  koncentracijas krituliuose sausio mėn., matyt, lėmė stiprūs, per šį mėnesį vyraujantys šiaurės vakarų – šiaurės krypties vėjai. Šių jūros druskos komponentų koncentracijų padidėjimas sausio mėn. krituliuose gautas Žemaitijoje ir, be abejonės, Preiloje.

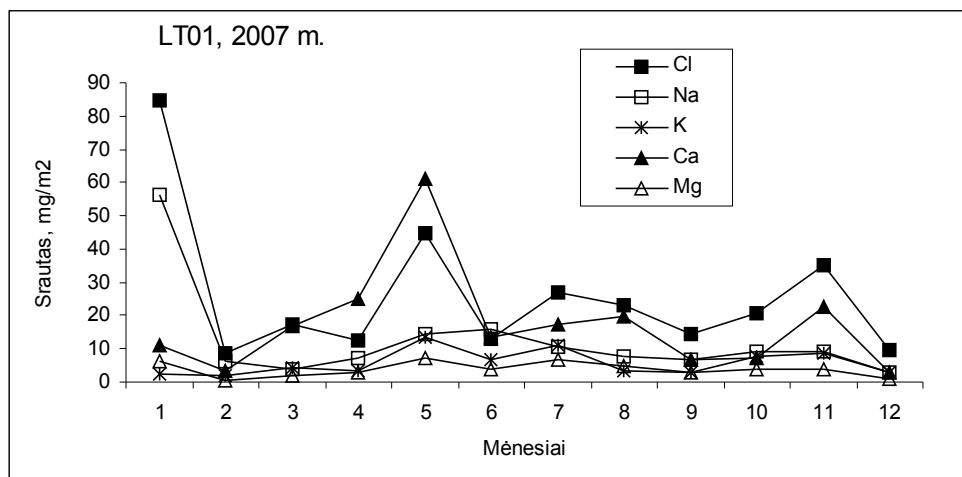
Cheminių priemaišų šlapieji srautai suskaičiuoti įvertinant matuotas jų koncentracijas krituliuose ir kritulių kiekius.

Todėl, šių srautų kaitą lemia ir cheminių priemaišų koncentracijos krituliuose, ir kritulių kiekis. Cheminių priemaišų šlapųjų srautų metinė kaita Aukštaitijoje (LT01) pateikiama 4 ir 5 paveiksluose.

Didžiausias kiekis sieros ir azoto su krituliais į ekosistemas Aukštaitijoje pateko per gegužės mėn.: 34.5 mgS/m<sup>2</sup>, 25.4 mgN/m<sup>2</sup> (nitratinio) ir 40.8 mgN/m<sup>2</sup> (amonio). Per visus 2007 metus Aukštaitijoje á ekosistemas pateko 205.65 mgS/m<sup>2</sup>, 166.82 mgN/m<sup>2</sup> (nitratinio) ir 217.2 mgN/m<sup>2</sup> (amonio). Labiausiai rūgðëios buvo lapkriëio mėn. ðlapiosios iðkritos: esant krituliø pH =4.19 ir jø kiekiui 64 mm, á ekosistemas iðkrito 4.14 mekv/m<sup>2</sup> H<sup>+</sup> ir tai sudarë 49.7 % 2007 m. metinio kiekio. Maþiausi sieros ir azoto, o taip pat ir likusiojø cheminiø priemaidø ðlapiëji srautai gauti vasario, balandþio ir gruodþio mėn. Jø indëliai á metinius 2007 m. srautus daugumoje nevirðijo 6 %. Maþiausiai rūgðëios (0.2 mekv/m<sup>2</sup> H<sup>+</sup>) ðlapios iðkritos buvo balandþio mėn., esant krituliø pH =6.02.



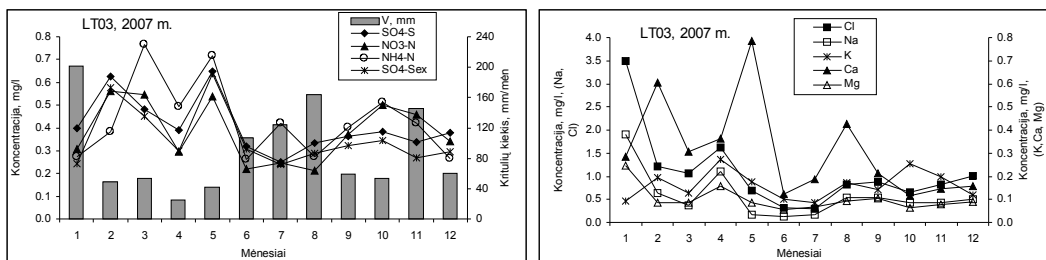
4 pav. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ir NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ðlapiujø srautø ir krituliø kiekio kaita 2007 m. Aukštaitijos IMS (LT01).



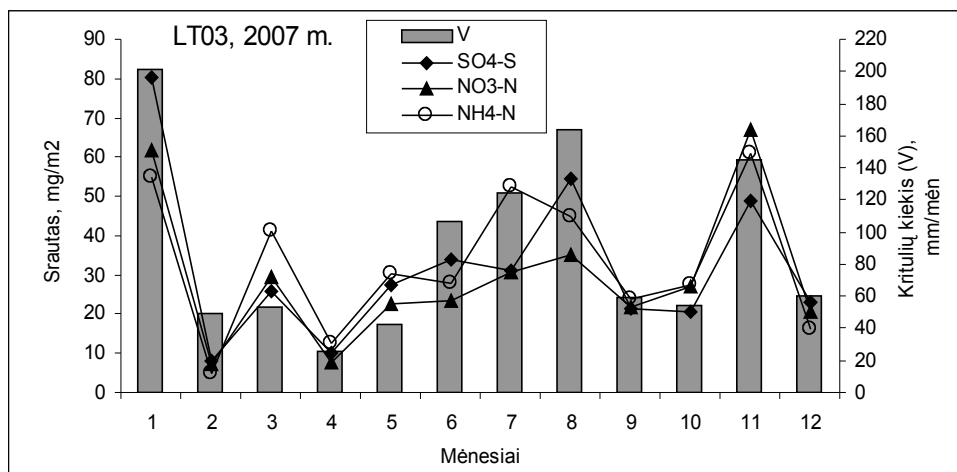
5 pav. Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> ir Ca<sup>2+</sup> ðlapiujo srauto kaita 2007 m. Aukštaitijos IMS (LT01).

Pagrindiniø cheminiø komponentø mënësio vidutiniø koncentracijø krituliuose kaitos intervalas Ŗemaitijoje (6 pav.) gautas toks: sulfatams nuo 0.25 iki 0.65 mgS/l, nitratams nuo 0.21 iki 0.56 mgN/l, amoniui nuo 0.26 iki 0.76 mgN/l, chloridui nuo 0.30 iki 3.49 mg/l, natriui nuo 0.13

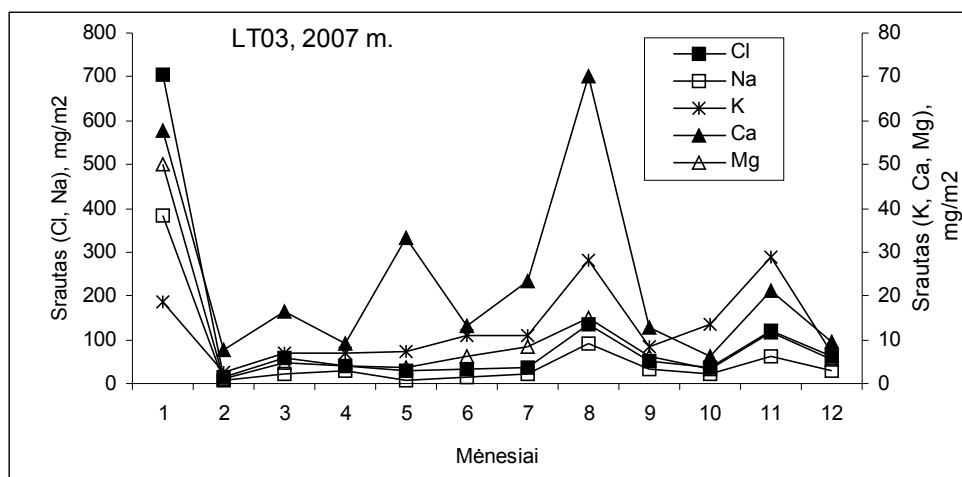
iki 1.91 mg/l, kaliui nuo 0.09 iki 0.27 mg/l, kalciui nuo 0.12 iki 0,61 mg/l ir magniui nuo 0.06 iki 0.25 mg/l. Didesnes cheminių komponentų koncentracijas vasario-gegužės mėn., o taip pat ir rugsėjo-spalio mėn., lėmė nedideli kritulių kiekiai per šiuos mėnesius. Baltijos jūros įnašas į sulfatų koncentraciją krituliuose Žemaitijoje gautas didžiausias sausio mėn., esant didžiausioms jūros druskos cheminių komponentų koncentracijoms. Tai rodo natrio ir chlorido koncentracijos atmosferos krituliuose.



6 pav. Pagrindinių cheminių komponentų mėnesio koncentracijų ir kritulių kiekio kaita 2007 m. Žemaitijos IMS (LT03)



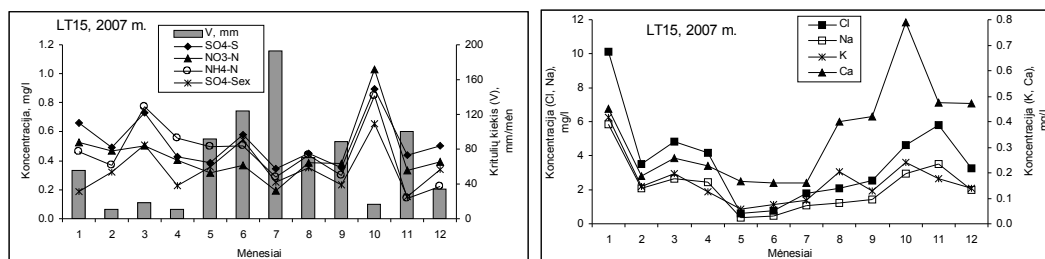
7 pav. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ir NH<sub>4</sub><sup>+</sup> šlapiųjų srautų ir kritulių kiekio 2007 m. kaita Žemaitijos IMS (LT03).



8 pav. Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> ir Ca<sup>2+</sup> šlapiųjų srautų kaita 2007 m. Žemaitijos IMS (LT03).

Didžiausi kiekiai sieros ir azoto su krituliais į ekosistemas Žemaitijoje (7 pav.) pateko per sausio ir lapkričio mėn.: 80.2 ir 49.0 mgS/m<sup>2</sup>, 61.6 ir 67.0 mgN/m<sup>2</sup> (nitratinio) ir 55.1 ir 61.1 mgN/m<sup>2</sup> (amonio). Per visus 2007 metus Žemaitijoje į ekosistemas pateko 385 mgS/m<sup>2</sup>, 354 mgN/m<sup>2</sup> (nitratinio) ir 397 mgN/m<sup>2</sup> (amonio). Labiausiai rūgščios buvo lapkričio ir birželio mėn. šlapiosios iškritos. Birželio mėn., esant kritulių pH =4.88 ir jų kiekiui 106.5 mm, į ekosistemas iškrito 3.22 mekv/m<sup>2</sup> H<sup>+</sup> ir tai sudarė 21.1 % 2007 m. metinio kiekio. Lapkričio mėn., esant kritulių pH =4.65 ir jų kiekiui 145 mm, į ekosistemas iškrito 3.24 mekv/m<sup>2</sup> H<sup>+</sup> ir tai sudarė 21.2 % 2007 m. metinio kiekio.

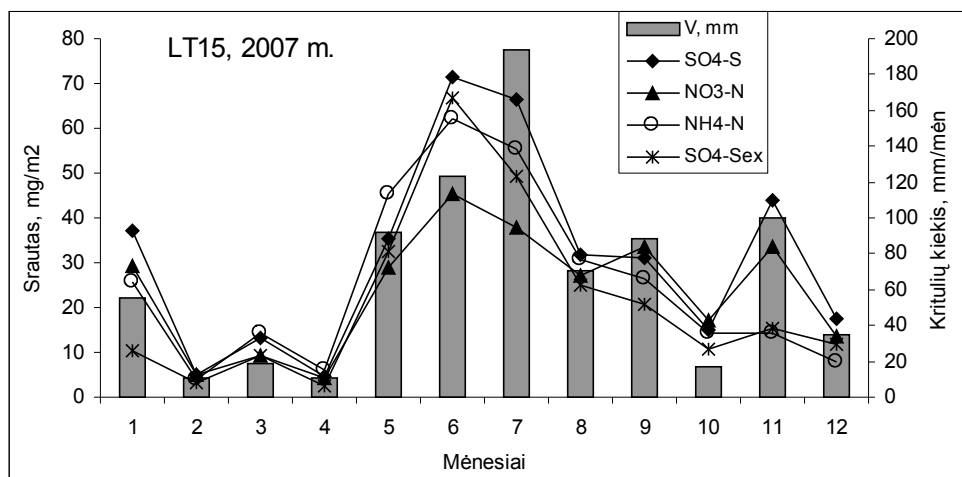
Pagrindinių cheminių komponentų kiekvieno mėnesio vidutinės-tūrinės koncentracijos Preiloje, suskaičiuotos vertinant matuotas teršalų koncentracijas ir kritulių kiekį kiekviename paros kritulių bandinyje, pateikiamos 9 paveiksle. Vidutinė mėnesio sulfatų koncentracija Preiloje kito nuo mažiausios 0.34 (liepos mėn.) iki didžiausios 0.73 mgS/l (spalio mėn.). Gauta panaši ir nitratų mėnesio koncentracijų kaitos tendencija. Amonio koncentracija buvo mažiausia (0.14 mgN/l) lapkričio mėn., o didžiausia – 0.77 mgN/l kovo ir spalio mėn. Didžiausios jūros druskų koncentracijos gautos sausio ir lapkričio mėn.



9 pav. Pagrindinių cheminių komponentų mėnesio koncentracijų ir kritulių kiekio kaita 2007 m. Preiloje (LT15)

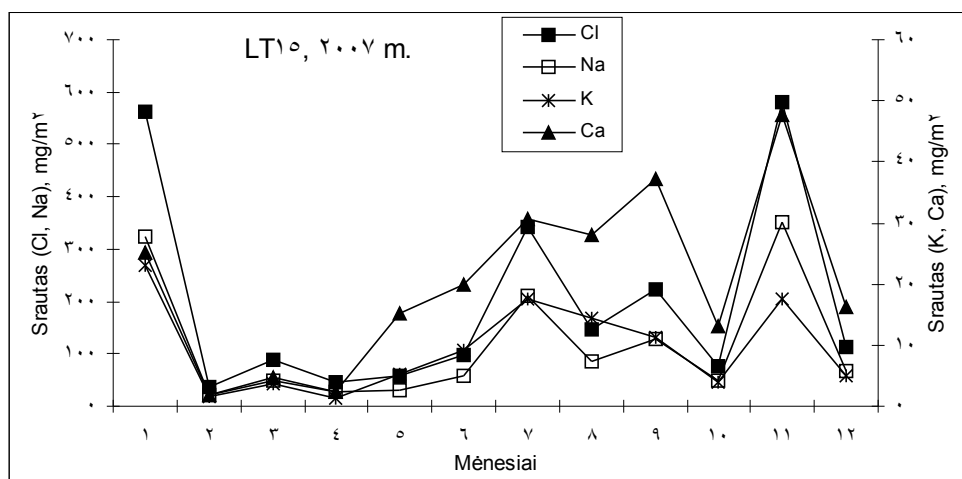


Mažesnes  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  ir  $\text{NH}_4^+$  koncentracijas galima sieti su didesniu kritulių kiekiu, ir atvirkščiai, didesnės šių cheminių komponentų koncentracijos matuotos, kai kritulių kiekis neviršijo 20 mm/mėn. Nagrinėjant sulfatų koncentracijas Preiloje matyti, kad didžiausias sulfatų indėlis iš Baltijos jūros buvo sausio ir lapkričio mėn. Šių mėn. jūrinės kilmės sulfatų kiekiai iškritose siekė 50 %. Per kitus 2007 m. metų mėnesius sulfatų įnašas iš jūros kito nuo 1.6 iki 10 %.



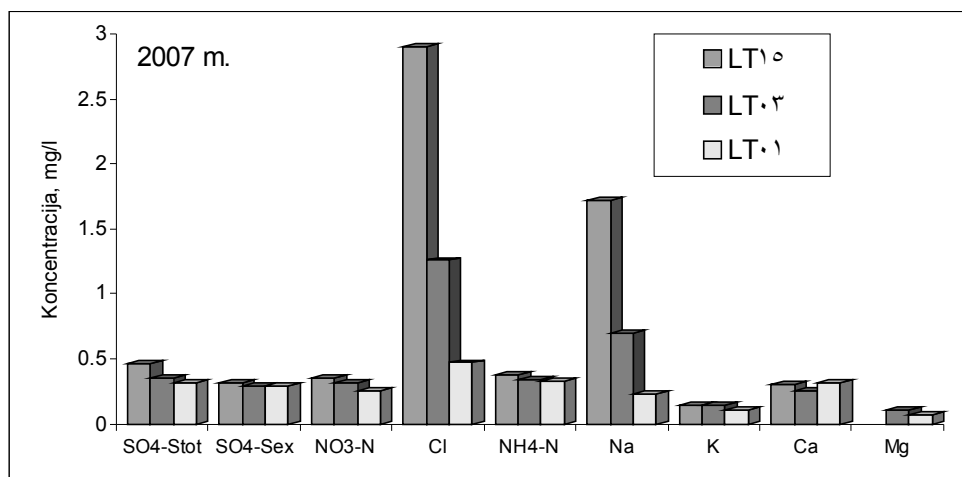
10 pav.  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  ir  $\text{NH}_4^+$  šlapiųjų srautų ir kritulių kiekio kaita 2007 m. Preiloje.

$\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  ir  $\text{NH}_4^+$  šlapiųjų srautų per mėnesį didėjimą gegužės – liepos bei lapkričio mėn. (10 pav.) daugiausiai lėmė kritulių kiekis. Per šiuos 4 mėnesius iškrito 63 % viso metinio kritulių kiekio (814 mm) ir per šį laikotarpį sulfatinės sieros –58 %, nitratinio azoto – 51 % ir amonio azoto - 58 % metinio kiekio.



11 pav.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  ir  $\text{Ca}^{2+}$  šlapiųjų srautų kaita 2007 m. Preiloje (LT15)

Šių cheminių komponentų (11 pav.) sausio mėn. dideli šlapieji srautai buvo dėl Na<sup>+</sup> ir Cl<sup>-</sup> padidėjusių koncentracijų krituliuose, o lapkričio mėn. – dėl didelio kritulių kiekio (100 mm/mėn.). Per sausio, lapkričio ir liepos mėnesius Na<sup>+</sup> ir Cl<sup>-</sup> kiekiai šlapiuose iškritose siekė 63 % metinio jų kiekio. Rūgščiausios šlapiosios iškritos Preiloje buvo birželio, liepos ir lapkričio mėn. Per šiuos mėnesius H<sup>+</sup> kiekis iškritose buvo 6.59 meq/m<sup>2</sup> (54 % metinio jų kiekio). Per visus 2007 m. jų kiekis buvo 12.32 meq/m<sup>2</sup>.

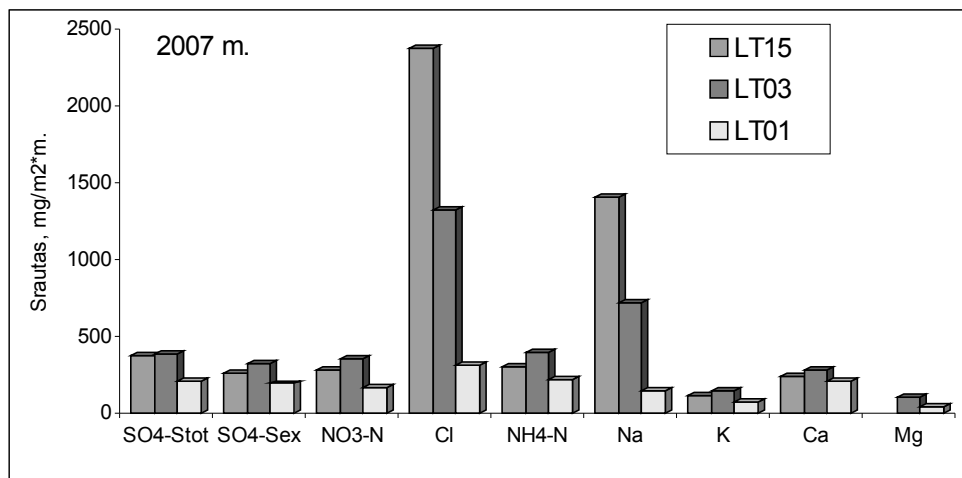


12 pav. Pagrindinių cheminių komponentų vidutinių metinių koncentracijų krituliuose erdvinė kaita

Palyginus pagrindinių cheminių komponentų metines koncentracijas (12 pav.) nustatyta, kad Na<sup>+</sup> ir Cl<sup>-</sup> metinės koncentracijos 2007 m. didžiausios buvo Preiloje: atitinkamai 1.72 ir 2.91 mg/l. Žemaitijos IM stotyje jos nustatytos du kartus mažesnės: 0.7mg/l (Na<sup>+</sup>) ir 1.26 mg/l (Cl<sup>-</sup>), o Aukštaitijos IM stotyje - 0.23 mg/l (Na<sup>+</sup>) ir 0.47 mg/l (Cl<sup>-</sup>). Neįurinės kilmės sulfatų koncentracija (SO<sub>4</sub>-S<sub>ex</sub>) ir Aukštaitijoje, ir Žemaitijoje yra vienoda: 0.29 mgS/l, o Preiloje – 0.32 mgS/l. Nitratų ir amonio koncentracijų erdvinėje kaitoje matoma mažėjimo tendencija rytų kryptimi, t.y. NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - 0.35 mgN/l (Preiloje), 0.32 mgN/l (LT03) ir 0.25 mgN/l (LT01) ir NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 0.38, 0.34 ir 0.33 mgN/l atitinkamai Preiloje, LT03 ir LT01. Tačiau, Ca<sup>2+</sup> metinė koncentracija Aukštaitijos IMS gauta didesnė nei Preiloje ir Žemaitijos IMS: atitinkamai 0.32, 0.30 ir 0.25 mg/l. Rūgščiausi krituliai 2007 m. buvo Preiloje. Tai rodo metinės pH kritulių vertės: Preiloje – 4.82, LT03 – 4.85 ir LT01 – 4.90.

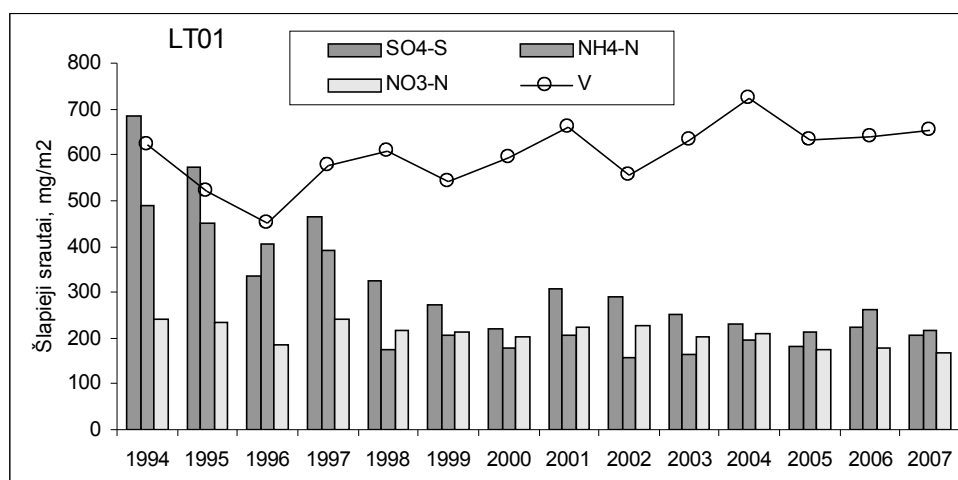
13 paveiksle pateikiami pagrindinių teršalų šlapiųjų metinių srautų, kurie skaičiuoti naudojant teršalų koncentracijas krituliuose ir kritulių kiekius, erdvinė kaita. Akivaizdu, kad daugumai tirtų elementų srautai yra didesni Žemaitijos IM stotyje (LT03) dėl didesnio kritulių

kiekio 2007 m. šioje tyrimo vietoje, nes skirtumai metinių koncentracijų erdvinėje kaitoje yra nedideli, išskyrus  $\text{Na}^+$  ir  $\text{Cl}^-$  (12 pav.).

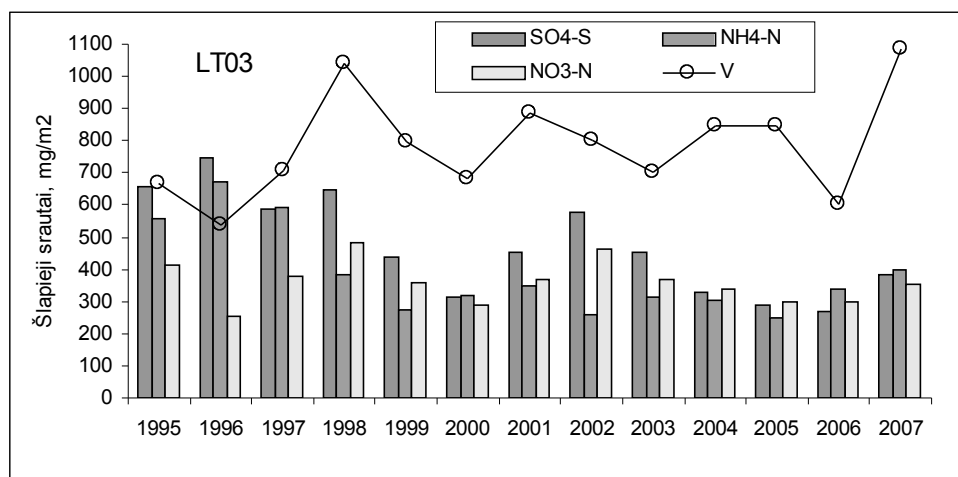


13 pav. Pagrindinių cheminių komponentų šlapiųjų srautų erdvinė kaita 2007 m.

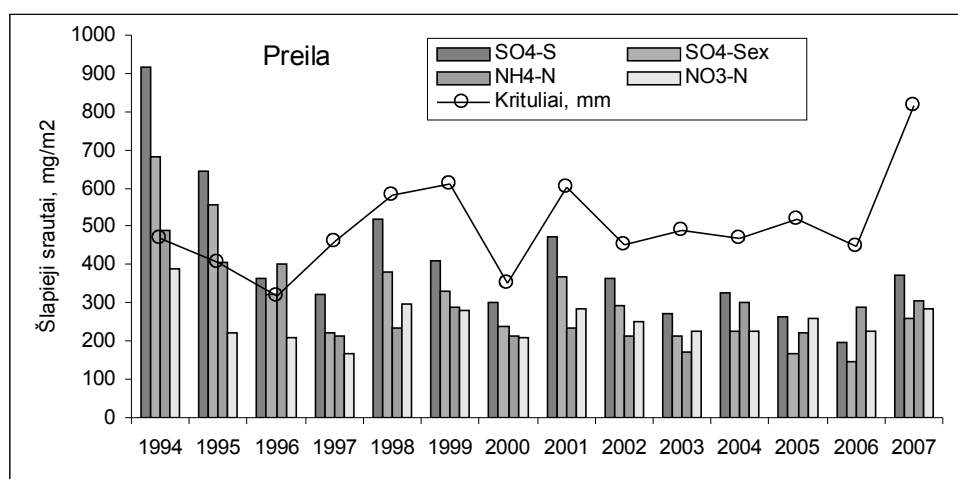
Sieros ir azoto junginių srautų ir kritulių kiekio kaita nuo 1994 m. iki 2007 m. Aukštaitijoje, Žemaitijoje ir Preiloje pateikiama 14, 15 ir 16 paveiksluose. Vertinant pateiktų duomenų visumą, galima teigti, kad stebima sulfatų ir amonio srautų mažėjimo tendencija, kuri ypatingai ryški buvo nuo 1994 iki 1998 m. Tačiau, sunku išvelgti vienareikšmę kaitos tendenciją nitratinio azoto sraute per visą tiriamąjį laikotarpį visose stotyse.



14 pav. Sieros ir azoto junginių srautų ir kritulių kiekio (V, mm/m.) kaita LT01



15 pav. Sieros ir azoto junginių srautų ir kritulių kiekio (V, mm/m.) kaita LT03



16 pav. Sieros ir azoto junginių srautų ir kritulių kiekio (V, mm/m.) kaita LT15

Teršalų šlapiųjų srautų ilgalaikės kaitos tendencijų ir pokyčių vertinimui pasirinkome neparametrinį Mann-Kendalio statistinį metodą [1], kuris naudojamas atmosferos chemijos srityje vertinant ilgalaikius (> 10 metų) teršalų pokyčius ore ir krituliuose. Jis skaičiuoja statistinį kriterijų (Z), kurio absoliutus dydis nurodo koncentracijų kitimo tendenciją pasirinktame reikšmingumo lygmenyje ( $\alpha$ ): 0.1, 0.05, 0.01 ir 0.001. Teigiamas arba neigiamas Z dydžio ženklas rodo koncentracijų didėjimo arba mažėjimo tendenciją, o kriterijus tuo geresnis, kuo mažesnis reikšmingumo lygmuo  $\alpha$ .

Teršalų srautų kaitos polinkio skaičiavimams parinktas Sen's metodas [2]. Šis neparametrinis statistinis metodas skaičiuoja vidutinį polinkį, t.y. teršalo koncentracijos arba srauto pokytį per metus, bei mažiausią (Min) ir didžiausią (Max) polinkius, esant 95 % pasikliautiniam intervalui.

1 lentelė  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ir  $\text{H}^+$  šlapiųjų srautų ir kritulių kiekio kaitos 1994-2007 m. statistiniai duomenys.

Cheminė komponentė	Vieta	Kriterijus Z	Reikšmingumo lygmuo $\alpha$	Sen's kaitos polinkis, $\text{mg/m}^2$ per metus			Pokytis % per 14 m.
				Vid.	Min.95	Max.95	
				$\text{SO}_4^{2-}$ -S	LT01	-3.832	
	LT03	-2.867	0.01	-34.76	-50.78	-16.40	-69
	LT15	-2.847	0.01	-25.93	-44.31	-8.33	-54
$\text{NO}_3^-$ -N	LT01	-2.847	0.01	-5.17	-6.61	-1.64	-30
	LT03	-0.915	>0.1	-4.88	-17.03	6.55	-15
	LT15	0.328	>0.1	0.31	-11.51	6.70	2
<b>LT15</b>							
$\text{NH}_4^+$ -N	LT01	-1.423	>0.1	-17.24	-35.88	2.16	-49
	LT03	-1.769	0.1	-17.37	-43.16	3.03	-40
	LT15	-1.204	>0.1	-8.74	-27.81	4.13	-25
$\text{Ca}^{2+}$	LT01	-1.314	>0.1	-9.42	-29.78	6.97	-36
	LT03	-1.403	>0.1	-21.06	-60.11	16.01	-59
	LT15	-1.861	0.1	-18.62	-49.69	2.94	-63
$\text{H}^+$	LT01	-0.328	>0.1	-0.13	-1.32	0.51	-7
	LT03	1.589	>0.1	0.73	-0.20	1.44	69
	LT15	0.438	>0.1	0.20	-1.02	0.71	13
Kritulių kiekis, mm	LT01	2.518	0.05	9.00	2.65	19.76	20
	LT03	1.403	>0.1	18.70	-11.32	38.39	37
	LT15	1.204	>0.1	9.50	-6.66	28.98	28

Gauti rezultatai, pateikti 1 lentelėje, rodo  $\text{SO}_4^{2-}$  šlapiųjų srautų aiškia tendenciją mažėti, esant gan aukštam reikšmingumo lygmeniui. Viso laikotarpio (per 14 m.) sulfatų srautų pokyčiai suskaičiuoti -53 % Aukštaitijoje, -69 % Žemaitijoje ir -54 % Preiloje. Nitratinio azoto srauto Z kriterijus Preiloje gautas teigiamas ir tai rodo srauto tendenciją didėti, nors esant ir nedideliame kaitos polinkiu (0.31 mgN/m<sup>2</sup> per metus). Vertinant šios komponentės šlapiųjų srautų kaitos tendencijas per laiką nuo 1994 iki 2007 m. Žemaitijos ir Aukštaitijos IM stotyse, gautos Z kriterijaus neigiamos reikšmės, tačiau su žemu reikšmingumo lygmeniu. Iš pateiktų duomenų matyti, kad amonio ir kalcio šlapiieji srautai mažėja. Teigiami Z dydžiai kritulių kiekiui visose tyrimų vietose rodo jų didėjimo tendenciją, tačiau su gan žemu reikšmingumo lygmeniu.

## Išvados

Vertinant cheminių priemaišų foninių koncentracijų atmosferos iškritose 2007 m tyrimų duomenis, daromos tokios išvados:

- Didelis koncentracijų kaitos intervalas savaitės kritulių bandiniuose yra būdingas daugumai tirtų cheminių priemaišų.
- Gauta pagrindinių teršalų vidutinių metinių koncentracijų atmosferos krituliuose mažėjimo rytų kryptimi tendencija.
- Krituliai, kurių pH < 5.0, buvo per sausio –kovo ir per rugsėjo –gruodžio mėnesius. Rūgščiausi krituliai buvo Preiloje ir Žemaitijoje.
- Įvertinta pagrindinių cheminių priemaišų šlapiųjų srautų dinamika per pastaruosius 14 metų: sieros šlapiasis srautas į ekosistemas sumažėjo Aukštaitijoje 53 % ir Žemaitijoje 69 %, amoniakinio azoto - sumažėjo 49 % Aukštaitijoje ir 40 % Žemaitijoje, nitratinio azoto sumažėjo - 30 % Aukštaitijoje ir 15 % Žemaitijoje.

### **Literatūra**

1. R. O. Gilbert, (1987). Statistical methods for environmental pollution monitoring. Van Nostrand Reinhold, New York.
2. T. Salmi, A. Maatta, P. Anttila, T. Ruoho-Airola. and T. Amnell, Detecting trends of annual values of atmospheric pollutants by the Mann-Kendall test and Sen's slope estimates - the excel template application MAKESENS, Finnish Meteorological Institute, Helsinki, 2002,