

Tvirtinu:
Fizikos Instituto direktorius

dr. Vidmantas Remeikis

2008 m. mėn. d.

UŽSAKOMOJO DARBO
DUJINIŲ IR AEROZOLINIŲ PRIEMAIŠŲ ORE TYRIMAI
PAGAL EMEP IR ICP IM PROGRAMAS

ATASKAITA

2007 m. rugpjūčio 3 d. Sutartis: Nr. 4F 07–101

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

Temos vadovas dr. D. Šopauskienė
Vykdytojai: dr. D. Jasinevičienė
inž. S. Žukienė

DUJINIŲ IR AEROZOLINIŲ PRIEMAIŠŲ ORE TYRIMAI PAGAL EMEP IR ICP IM PROGRAMAS

Įvadas

Dujinių ir aerozolinių priemaišų koncentracijas atmosferoje kinta dėl atmosferos dinamiškumo ir nuolat vykstančių atmosferos valymosi nuo teršalų procesų (šlapiojo ir sausojo). Atmosferos užterštumo lygį sieros ir azoto junginiais virš Lietuvos lemia šių teršalų emisijos iš vietinių taršos šaltinių ir daugiausiai iš Vakarų ir Pietų Europos valstybių. Be to, esant dujinių ir aerozolinių teršalų buvimo atmosferoje nevienodai trukmei, kurią daugiausiai lemia fizinės bei cheminės teršalų savybės, jų koncentracijos atmosferoje kinta ir laike, ir erdvėje.

Atmosferos teršalų koncentracijų tyrimams skiriamas ypatingas dėmesys, nes jų koncentracijos atspindi ne tik oro užterštumą regione, bet naudojamos teršalų sausųjų srautų iš atmosferos į žemės ekosistemas įvertinimui. Rūgštėjimo ir eutrofikacijos procesai gamtinėse ekosistemose daugiausiai siejami su sieros ir azoto junginiais, todėl ir šių junginių koncentracijų tyrimai atmosferoje yra būtini vykdant kompleksinius ekosistemų tyrimus.

Atmosferos teršalų koncentracijų tyrimai integruoto monitoringo (IM) stotyse (LT01 ir LT03) ir Preiloje buvo tęsiami per 2007 m.

Darbo metodika

Remiantis darbo užduotimi, IM stotyse (LT01 ir LT03) rinkti savaitės atmosferos bandiniai, o Preiloje (EMEP tinkle kodas – LT15) – paros bandiniai tokių atmosferos teršalų: sieros dioksidas (SO_2 , dujos), azoto dioksidas (NO_2 , dujos), sulfatai (SO_4^{2-} , aerozolinės dalelės), suma nitratų (HNO_3 , dujinė azoto rūgštis ir NO_3^- , aerozolinės nitratų dalelės) ir suma amonio (NH_3 , dujinis amoniakas ir NH_4^+ , aerozolinės amonio dalelės).

Teršalų koncentravimui iš atmosferos oro naudoti celiulioziniai filtrai “Whatman 40” ir rinktuvai su specialiai gaminamais stiklo filtrais. Filtrų paruošimas ekspozicijai ir surinktų ant jų teršalų cheminė analizė atlikta vadovaujantis EMEP paruoštomis rekomendacijomis. Naudojant dviejų pakopų NILU sistemos filtrų laikiklius, aerozolinis

sulfatas (aer.SO_4) renkamas ant pirmoje pakopoje esančio “Whatman 40” filtro, kuris yra atviras atmosferai, o antroje filtro laikiklio pakopoje yra šarmu impregnuotas “Whatman 40” filtras sieros dioksido koncentravimui. Sumos nitratų (sum.NO_3) ir sumos amonio (sumNH_4) junginių koncentravimui iš atmosferos “Whatman 40” filtrai prieš juos eksponuojant impregnuojami rūgštimi amonio junginiams ir šarmu - nitratams. Atitinkamai kiekvienam teršalui impregnuoti filtrai dedami į vienos pakopos NILU sistemos filtrų laikiklius. Azoto dioksido koncentravimui stiklo filtrai paruošiami juos impregnuojant šarminiu natrio jodido tirpalu. Visi filtrų impregnavimo darbai atliekami cheminėje laboratorijoje specialioje išvalyto atmosferos oro kameroje.

Dujinių ir aerosolinių teršalų bandiniai iš stočių LT01 ir LT03 gražinti į Aplinkos apsaugos agentūros aplinkos tyrimų departamentą ir, atlikus cheminę oro bandinių analizę, tyrimų rezultatai kas mėnesį persiunčiami Fizikos institutui.

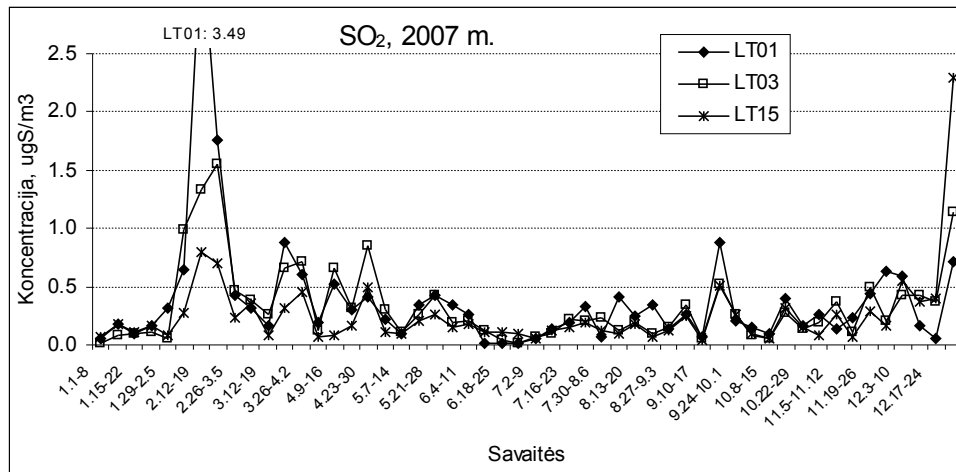
Oro bandiniai iš Preilos buvo analizuojami Fizikos institute, ekstrahuojant 24 valandas 20-30 ml dejonizuotu vandeniu, kurio varža $>10\text{M}\Omega/\text{cm}$. Jonų mainų chromatografas “DIONEX 2010I” (kolonėlės AG4A-SC ir AS4A-SC) naudojamas sulfatų ir nitratų jonų koncentracijų tyrimams vandeniniuose eliuatuose iš tokių atmosferos oro bandinių: SO_2 , SO_4^{2-} ir sum.NO_3^- . Analitinė nenutrūkstamo srauto sistema “CONTIFLO” naudojama spektrofotometriniams amonio jonų koncentracijų tyrimui indofenoliniu metodu vandeniniuose atmosferos sum.NH_4^+ bandinių eliuatuose. Azoto dioksido koncentracijų trietanolamino vandeniniame eliuate tyrimui naudojamas spektrofotometrinis metodas su Griess reagentu. Siekiant įvertinti naudojamų teršalų koncentravimui iš atmosferos filtrų ir impregnavimui bei analizei naudojamų reagentų užterštumą tiriamaisiais komponentais, kiekvieną mėnesį visoms IM stotims, o taip pat ir Preilai, ruošiami ir analizuojami “tušti” filtrai. Teršalų atmosferoje radimo ribos yra tokios: $\text{SO}_2 - 0.02 \mu \text{gS/m}^3$, $\text{NO}_2 - 0.08 \mu \text{gN/m}^3$, $\text{SO}_4^{2-} - 0.02 \mu \text{gS/m}^3$, $\text{sum.NO}_3^- - 0.014 \mu \text{gN/m}^3$ ir $\text{sum.NH}_4^+ - 0.027 \mu \text{gN/m}^3$. Visų tiriamų teršalų cheminės analizės paklaidos yra mažesnės nei 10 %.

Tyrimų rezultatai

Pateikti 1 lentelėje tyrimų duomenys rodo visų tirtų teršalų savaitės vidutinių koncentracijų kaitos intervalą: IM stotyse ir Preiloje: SO₂ nuo 0.01 iki 3.49 μ gS/m³ (LT 01), nuo 0.02 iki 1.55 μ gS/m³ (LT 03) ir nuo 0.04 iki 2.59 μ gS/m³ (Preiloje); NO₂ nuo 0.05 iki 3.05 μ gN/m³ (LT 01), nuo 0.07 iki 3.90 μ gN/m³ (LT 03) ir nuo 0.44 iki 4.243 μ gN/m³ (Preiloje); sulfatai nuo 0.02 iki 2.98 μ gS/m³ (LT 01), nuo 0.03 iki 1.57 μ gS/m³ (LT 03) ir nuo 0.15 iki 3.35 μ gS/m³ (Preiloje); sum.NO₃ nuo 0.06 iki 1.39 μ gN/m³ (LT 01), nuo 0.09 iki 2.33 μ gN/m³ (LT 03) ir nuo 0.16 iki 1.95 μ gN/m³ (Preiloje); sum.NH₄ nuo 0.02 iki 3.37 μ gN/m³ (LT 01), nuo 0.04 iki 2.44 μ gN/m³ (LT 03) ir nuo 0.52 iki 6.17 μ gN/m³ (Preiloje).

1 lentelė. Teršalų koncentracijų ore statistinės vertės IM stotyse ir Preiloje 2007 m.

Komponentė, matavimo vienetas	Vertė	Vieta		
		LT01	LT03	PREILA
SO ₂ μ gS/m ³	min.	0.01	0.02	0.04
	max	3.49	1.55	2.29
	vidut. met.	0.38	0.34	0.25
NO ₂ μ gN/m ³	min	0.05	0.07	0.44
	max	3.05	3.90	4.24
	vidut. met.	0.61	0.83	1.18
aer.SO ₄ ²⁻ μ gS/m ³	min	0.02	0.03	0.15
	max	2.98	1.57	3.35
	vidut. met.	0.63	0.58	0.51
sum.NO ₃ μ gN/m ³	min	0.06	0.09	0.16
	max	1.39	2.33	1.95
	vidut. met.	0.42	0.52	0.59
sum.NH ₄ μ gN/m ³	min	0.02	0.04	0.52
	max	3.37	2.44	6.17
	vidut. met.	0.95	0.90	1.66

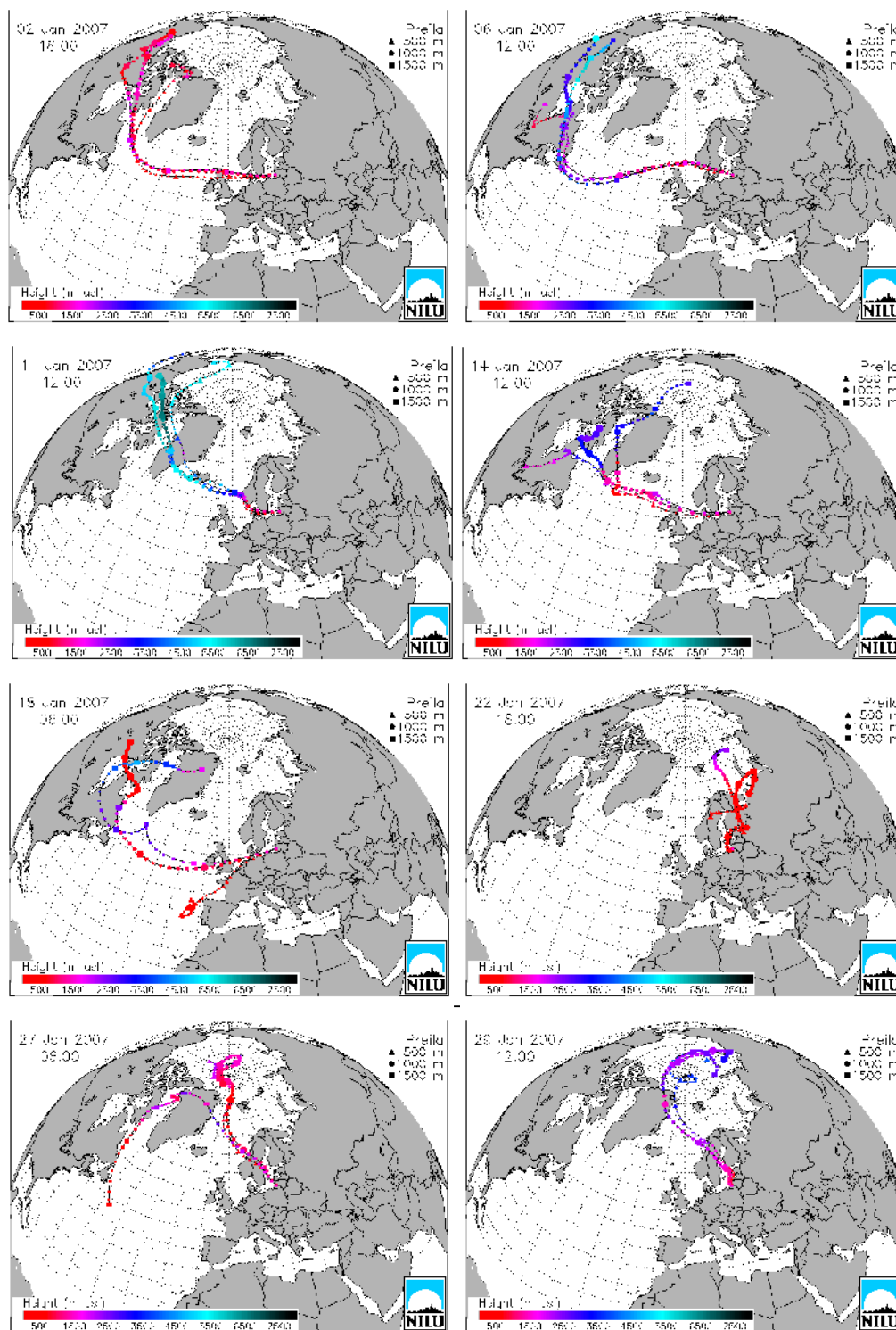


1 pav. Sieros dioksido koncentracijų kaita IM ir LT15 (Preila) stotyse, 2007 m.

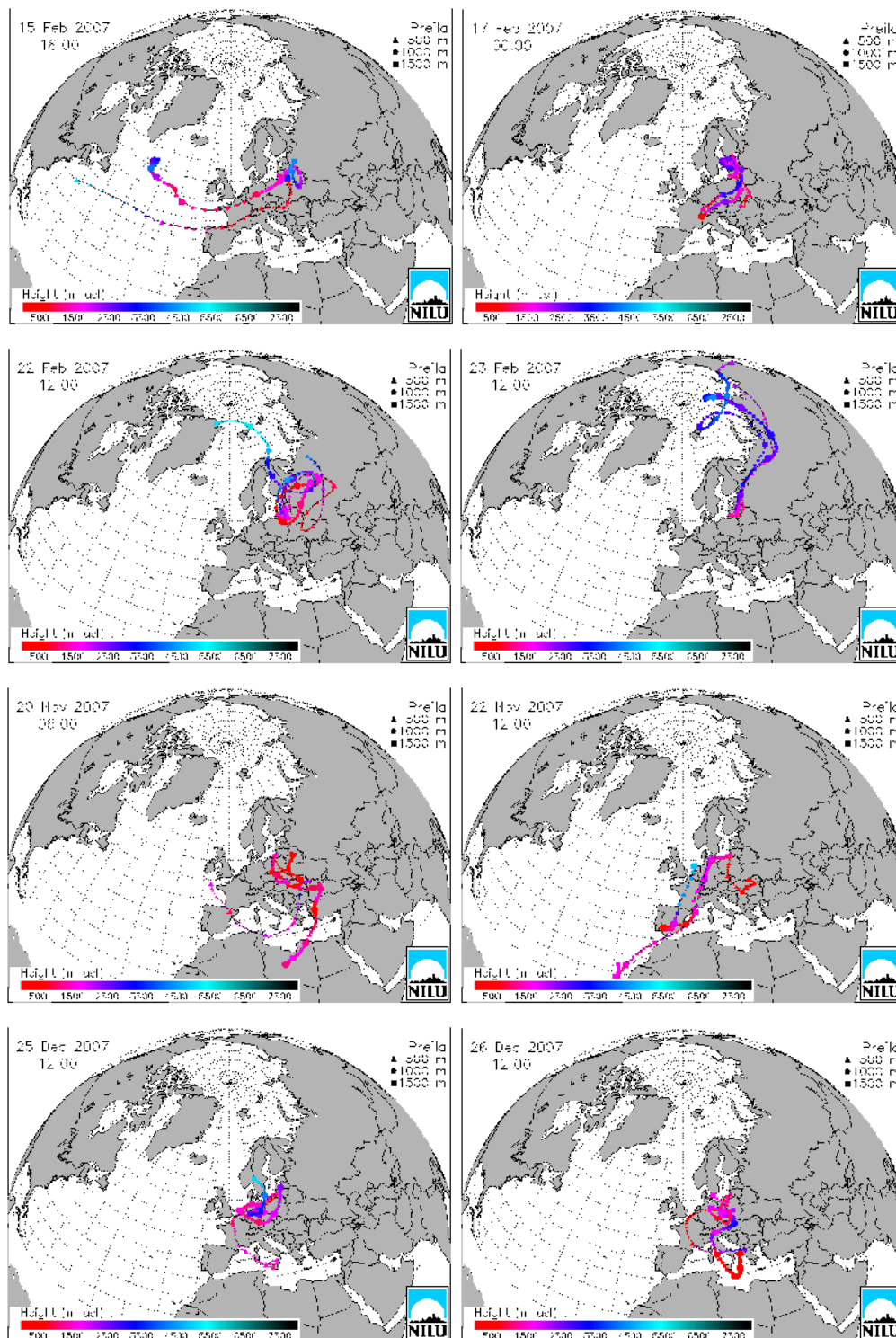
Nebūdingos sausio mėnesiui ypač mažos SO₂ koncentracijos (1 pav.) buvo dėl ypatingų klimatinių sąlygų Europoje ir taip pat Lietuvoje, t.y. didelio kritulių kiekio per šį mėnesį (95, 202 ir 56 mm atitinkamai LT01, LT03 ir LT15), aukštesnės nei daugiamečių oro temperatūros ir dažnai nešamų oro masių iš šiaurinių-šiaurės vakarinių Europos regionų (2 pav.), kuriuose nėra didelių emisijos šaltinių (4 pav.).

Kelias kartus didesnės nei vidutinės 2007 m. metinės vertės tyrimų vietose (LT01, LT03 ir LT15) SO₂ koncentracijos buvo matuotos per vasario mėn., o taip pat ir per kai kurias lapkričio ir gruodžio mėn. savaites. Tai nulėmė nedideli kritulių kiekiai (30- 50 mm/mėn.) per šiuos mėnesius, t.y. mažesni nei norma arba daugiamečių jų kiekis, o taip pat nešami teršalai iš Europos rajonų (3 ir 4 pav.), kuriuose yra dideli teršalų emisijos šaltiniai.

Dideli kritulių kiekiai per birželio ir liepos mėnesius, o taip pat ir mažesnė nei per žiemos mėn. SO₂ emisija lėmė nedideles (< 0.25 ugS/m³) SO₂ atmosferoje koncentracijas per vasaros mėnesius visose tyrimo vietose, nors oro masės į Lietuvą buvo nešamos tiek iš pietvakarinių, vakarinių ir šiaurinių regionų (5 pav.).



2 pav. Oro masių judėjimo į Lietuvą trajektorijų 2007 m. sausio mėn. atvejai



3 pav. Oro masių judėjimo į Lietuvą trajektorijų 2007 m. vasario, lapkričio ir gruodžio mėn. atvejai

Figure 4. 200 largest SO₂ emitters in Europe

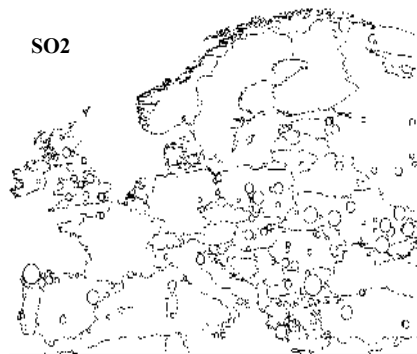
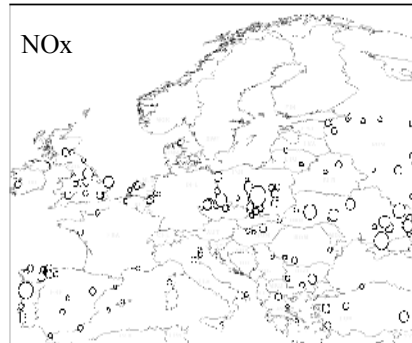
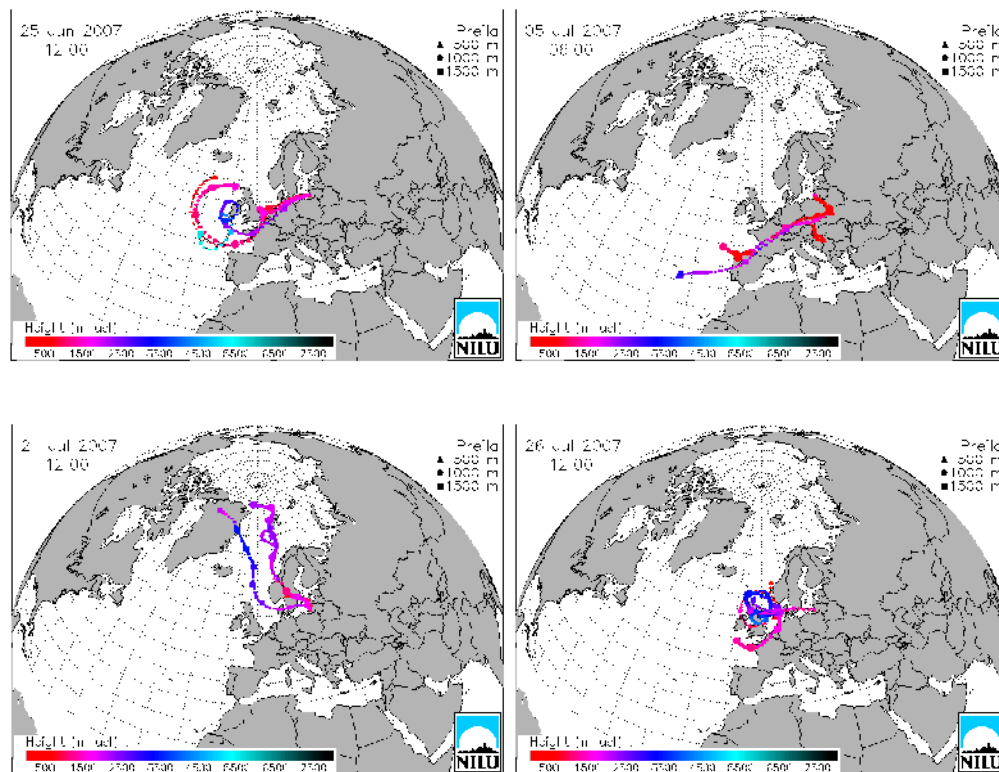


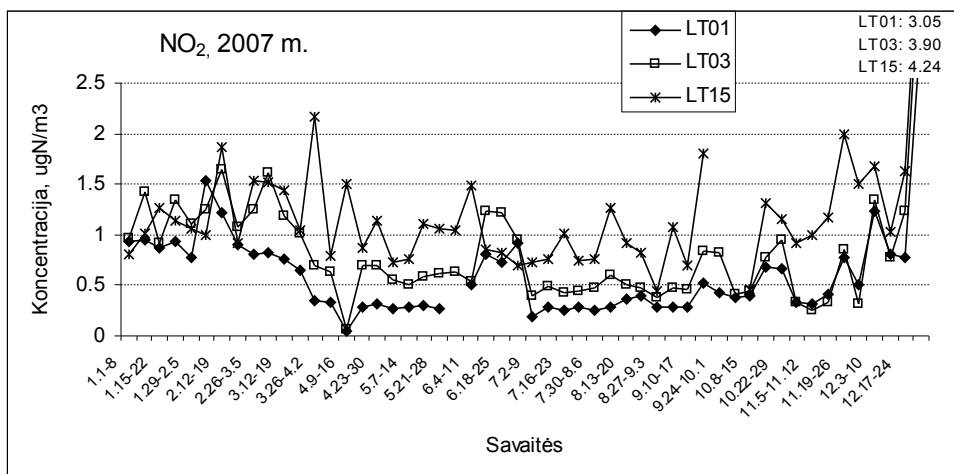
Figure 5. 200 largest NOx emitters in Europe



4 pav. 200 didžiausių SO₂ ir NO_x emisijos šaltinių Europoje geografinė sklaida
(Mark Barrett. *The worst and the best. Acid News, No3, 2006.*)



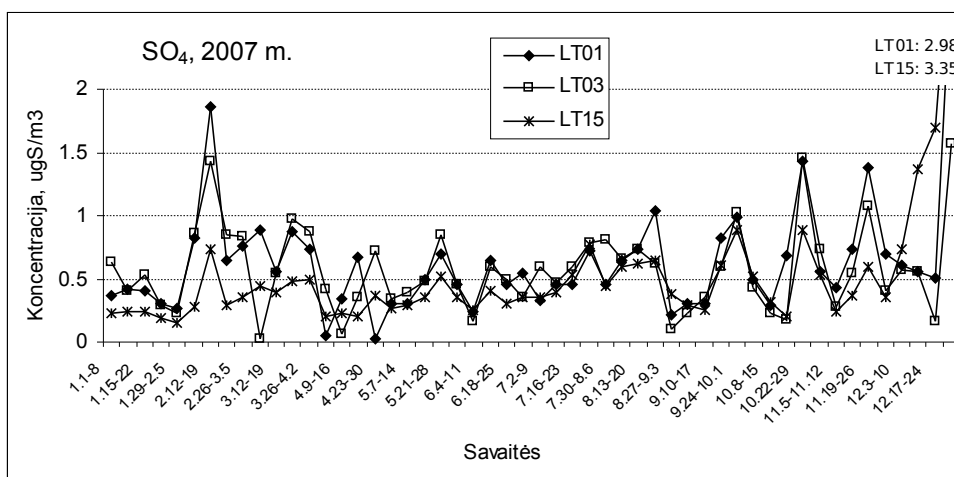
5 pav. Oro masių judėjimo į Lietuvą trajektorijų 2007 m. birželio ir liepos mėn. atvejai.



6 pav. Azoto dioksido koncentracijų kaita IM ir LT15 (Preila) stotyse, 2007 m.

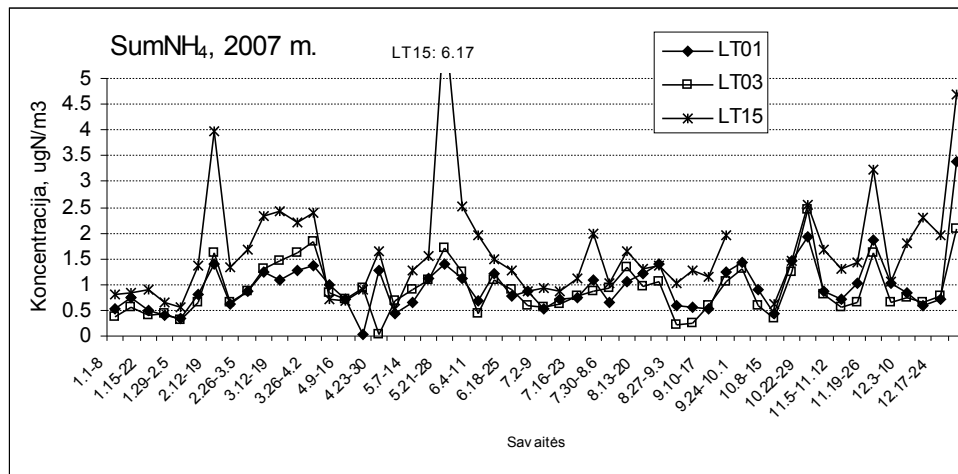
Didelės NO₂ koncentracijos (iki 3.05 iki 4.24 $\mu\text{gN/m}^3$) stotyse LT01, LT03 ir LT15 (6 pav.) buvo matuotos gruodžio mėn. 24-31 d., kai oro masės į Lietuvą per šią savaitę dažniausiai buvo nešamos iš centrinės Europos dalies (3 pav.), kuriame yra didžiausi NO_x emisijos šaltiniai (4 pav.). Tačiau, balandžio - spalio mėn. NO₂ koncentracijos buvo mažesnės nei 2007 metų vidutinės LT01, LT03 ir LT15.

Tyrimų duomenys rodo, kad SO₂ ir NO₂ koncentracijų pokyčius labiausiai lėmė oro masių, nešamų į Lietuvą, kilmės kaita ir, be abejo, šių teršalų emisijos regionuose, iš kurių jie buvo nešami, o taip pat ir klimatiniai veiksniai.



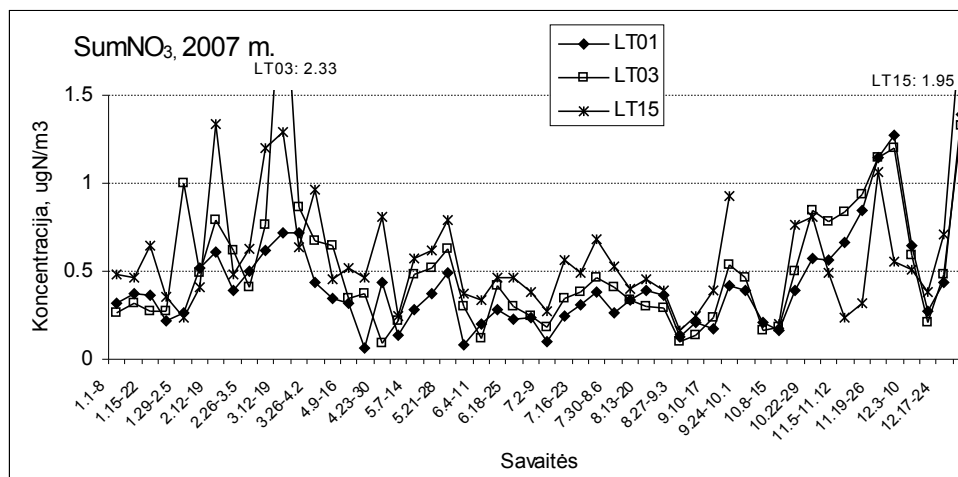
7 pav. Aeroz.SO₄ koncentracijų kaita IM ir LT15 (Preila) stotyse, 2007 m.

Aerozolinio sulfato koncentracijų (7 pav.) kaitoje visose atmosferos teršalų tyrimo vietose matyti, kad didžiausių koncentracijų epizodai, matuoti per žiemos mėnesių savaites ir jų laikas sutampa su SO₂ didelių koncentracijų epizodais.



8 pav. SumNH₄ junginių koncentracijų kaita IM ir LT15 (Preila) stotyse, 2007 m.

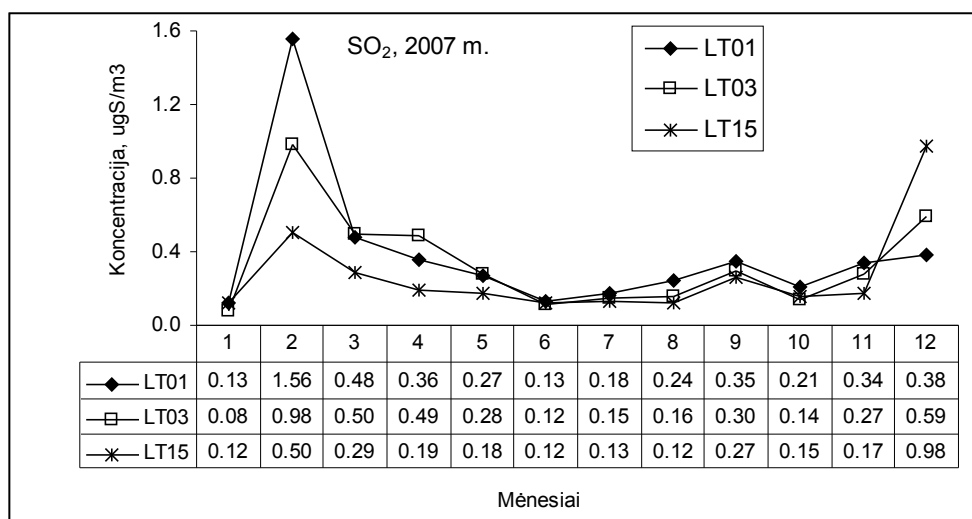
Sumos amonio junginių koncentracijų kaitoje (8 pav.) didesnis pasikartojimas mažesnių nei 2007 metų vidutinės koncentracijos matomos vasaros mėnesiais, palyginti su žiemos mėnesiais. Didelių, o taip pat ir mažesnių sumNH₄ koncentracijų epizodai laike sutampa su aer.SO₄ didelių ir mažų koncentracijų epizodais. Tai rodo esantį amonio sulfato junginių aerozolinėse dalelėse.



9 pav. Sum.NO₃ junginių koncentracijų kaita IM ir LT15 (Preila) stotyse, 2007 m.

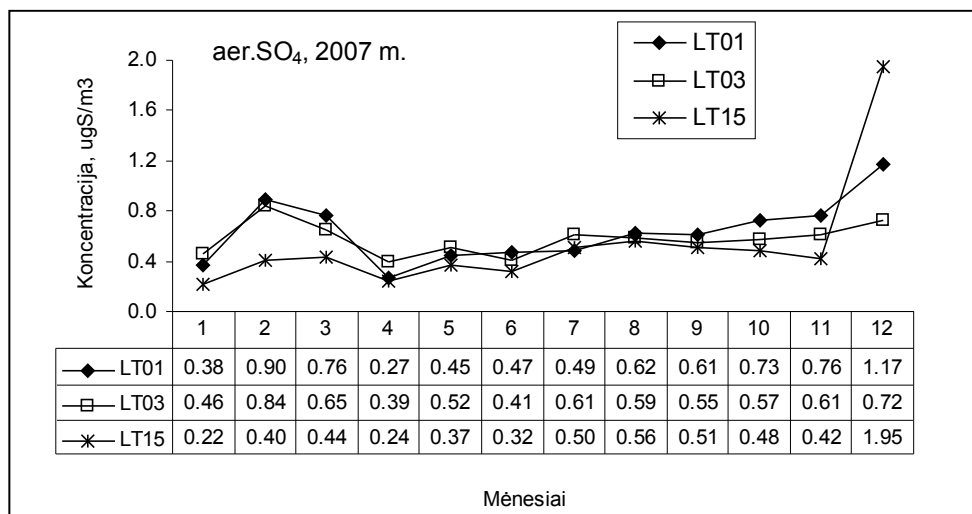
Abiejose IM stotyse ir Preiloje didesnių nei vidutinė metinė 2007 m. sumNO_3 koncentracijų dažnesnis pasikartojimas gautas vasario-kovo ir lapkričio – gruodžio mėn. (9 pav.). Tai yra dėl tų pačių priežasčių, kurios buvo ir kitiems matuotiems teršalams. Mažesnės nei $0.5 \mu\text{gN}/\text{m}^3$ sumNO_3 koncentracijos dažniausiai kartojosi nuo gegužės iki spalio mėn.

Tiriamų teršalų koncentracijų (savaitės) apibendrinti duomenys, kurie pateikiami 10-14 paveiksluose, rodo koncentracijų metinę kaitą per 2007 metus. Analizuojant SO_2 mėnesio vidutinių koncentracijų kaitą (10 pav.) stebima jų sezoninė eiga. Žiemos laikotarpio (sausis, vasaris ir gruodis) mėnesių vidutinė koncentracija yra 3.8-4.4 kartus didesnė nei vasaros mėnesių (birželis, liepa ir rugpjūtis), nors šių metų sausio mėn. SO_2 koncentracija yra nebūdinga šiam metų laikui dėl anksčiau nurodytų klimatinių ypatumų. Mažesnes šių teršalų koncentracijas atmosferoje per vasaros mėn., lemia mažesnė SO_2 emisija, spartesnis atmosferos vertikalusis maišymasis, bei didesnis kritulių kiekis. Didžiausios SO_2 koncentracijos gautos vasario mėn., išskyrus LT15. Tačiau, SO_2 koncentracija Preiloje visais mėnesiais yra mažesnė, išskyrus gruodžio mėn. koncentraciją.

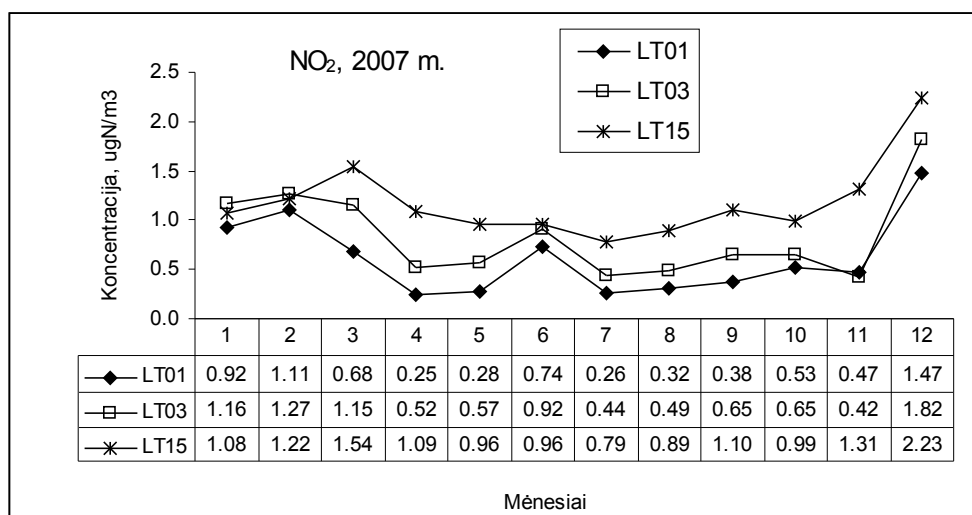


10 pav. SO_2 koncentracijų metinė kaita IM ir LT15 (Preila) stotyse, 2007 m.

Skirtumas tarp žiemos ir vasaros mėn. sulfatų aerozolio dalelėse (11 pav.) koncentracijų yra mažesnis nei SO₂ atveju: žiemos mėn. vidutinė koncentracija yra 1.3 – 1.5 karto didesnė nei vasaros mėn.



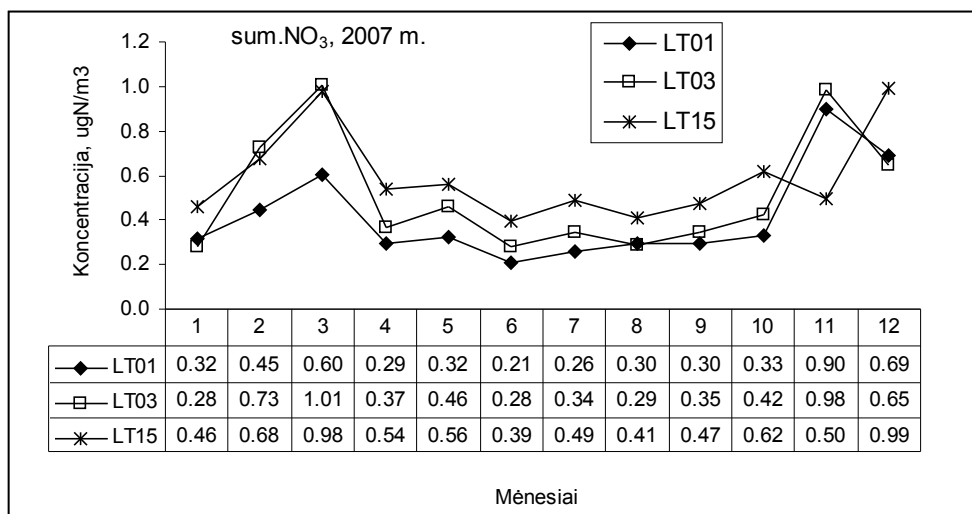
11 pav. aer.SO₄ koncentracijų metinė kaita IM ir LT15 (Preila) stotyse, 2007 m.



12 pav. NO₂ koncentracijų metinė kaita IM ir LT15 (Preila) stotyse, 2007 m.

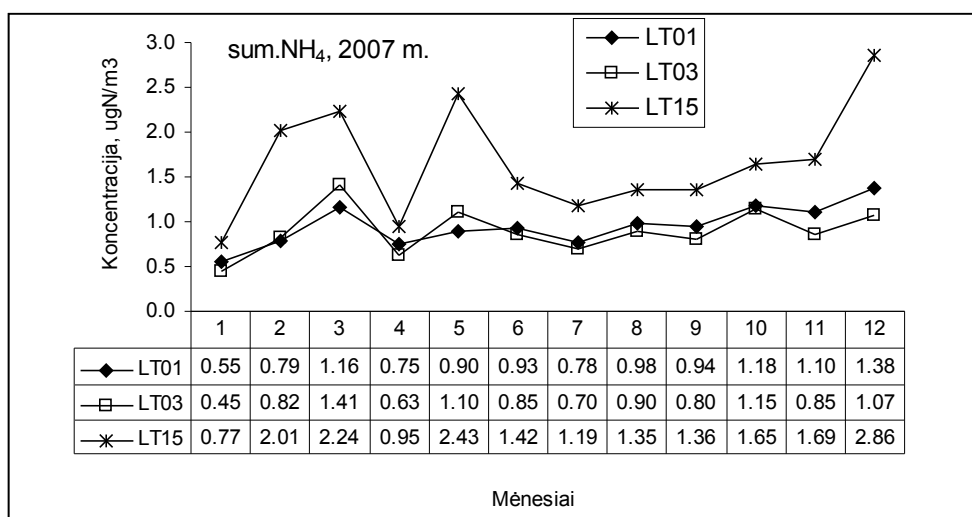
Analizuojant NO₂ mėnesių koncentracijų kaitą matoma jų didėjimo tendencija per žiemos mėnesius. (12 pav.) ir IM stotyse jos 2.3-2.7 karto didesnės nei vidutinė vasaros mėnesių. Preiloje šis koncentracijų skirtumas stebimas mažesnis (1.7 karto) ir didesnes NO₂ koncentracijos Preiloje nei IM stotyse, matyt, reikia sieti su didesniu autotransporto

srautu Neringoje nei IM stočių rajonuose, o taip pat ir NO_x emisija iš laivų, esančių Baltijos jūroje.



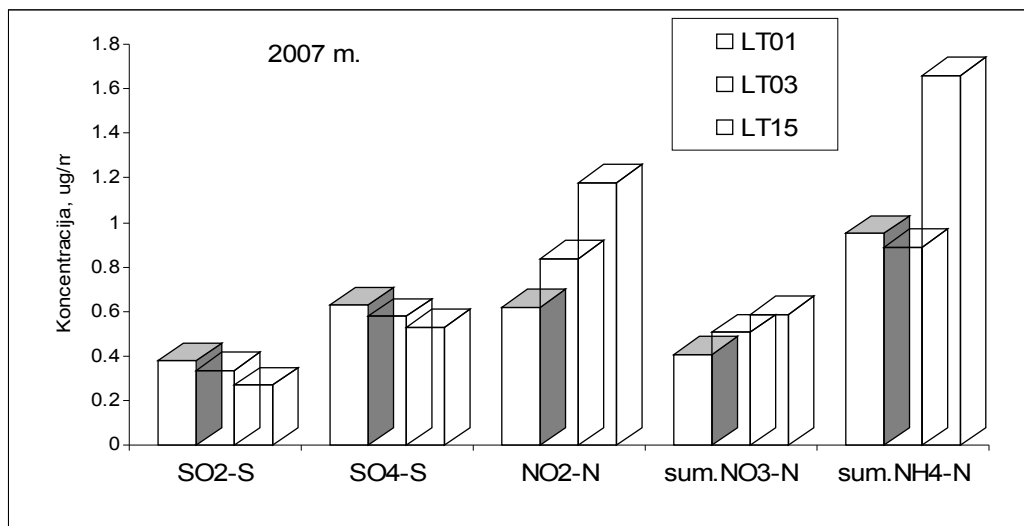
13 pav. Sum.NO₃ koncentracijų metinė kaita IM ir LT15 (Preila) stotyse, 2007 m.

Sum.NO₃ junginių koncentracijų metinėje kaitoje (13 pav.) matomas sezoniškumas: žiemos mėn. vidutinė koncentracija yra beveik 2 kartus didesnė už vasaros mėn. Reikia pažymėti, kad, kaip ir kitų teršalų atveju, sum.NO₃ junginių koncentracijos 2007 m. matuotos nebūdingos sausio mėn.



14 pav. Sum.NH₄ koncentracijų metinė kaita IM ir LT15 (Preila) stotyse, 2007 m.

Sum.NH₄ mėnesio vidutinių koncentracijų kaitoje (14 pav.) nėra ryškios metinės kaitos tendencijos. Nors mėn. vidutinių koncentracijų kaitos tendencija yra gan vienoda visose tyrimų stotyse, tačiau, reikia pažymėti, kad Preiloje, kaip ir kitų azoto junginių, sum.NH₄ koncentracijos matuotos didesnės.



15 pav. Atmosferos teršalų 2007 m. vidutinės koncentracijos IM ir LT15 stotyse.

Palyginus atmosferos teršalų metines 2007 m. vidutines koncentracijas trijose vietose (15 pav.) matyti, kad SO₂ ir aer.SO₄ koncentracijos Preiloje yra beveik du kartus mažesnės nei IM stotyse. Tačiau, azoto dioksido vidutinė metinė koncentracija Preiloje yra beveik du kartus didesnė nei LT01 ir apie 30 % didesnė nei LT03. Aukštaitijoje (LT01) sieros junginių ir sum.NH₄ vidutinės 2007 m koncentracijos nustatytos didesnės nei Žemaitijoje (LT03). Tačiau, NO₂ ir sum.NO₃ metinės koncentracijos Žemaitijoje yra atitinkamai 1.4 ir 1.2 karto didesnės nei Aukštaitijoje.

Išvados

Vertinant atmosferos oro taršos tyrimų duomenis IM stotyse ir Preiloje 2007 m., daromos tokios išvados:

- Visiems tirtiems atmosferos ore sieros ir azoto junginiams yra būdingas didelis koncentracijų kaitos intervalas.
- Vertinant vidutines kiekvieno mėnesio matuotų atmosferos teršalų koncentracijas matyti, kad sezoniškumas yra ryškiausias SO_2 , NO_2 ir sum.NO_3 ir didesnės jų koncentracijos atmosferos ore matuotos per šaltąjį metų laikotarpį, (vasario – kovo ir lapkričio – gruodžio mėn.).
- Mažesnių nei būdingos sausio mėnesiui sieros (SO_2 ir aer. SO_4) ir azoto (NO_2 , sum.NO_3 ir sum.NH_4) junginių koncentracijų priežastimi, matyt, galėtų būti aukštesnė nei daugiametė šio mėnesio oro temperatūra centrinėje Europoje ir Lietuvoje, o tuo pačiu mažesnė SO_2 emisija bei spartesnis atmosferos vertikalusis maišymasis, didelis kritulių kiekis per šį mėnesį ir dažniausiai pasikartojančios oro masių pernašos į Lietuvą iš šiaurinių-šiaurės vakarinių regionų.
- Teršalų koncentracijoms atmosferos ore IM stotyse ir Preiloje didžiausią poveikį daro SO_2 ir NO_2 emisijos šaltiniai, kurie yra centrinėje ir pietinėje Europoje.