



TVIRTINU

Fizinių ir technologijos mokslų centro Direktorius

Gintaras Valušis

2019 m. 03 mėn. d.

UŽSAKOMOJO DARBO

TOLIMŲJŲ ORO TERŠALŲ PERNAŠŲ IŠ KITŲ VALSTYBIŲ POVEIKIO BENDRAM LIETUVOS ORO BASEINO UŽTERŠTUMO LYGIUI LIETUVOJE ĮVERTINIMAS

2016 m. gruodžio mėn. 30 d. Sutartis Nr. 28TP-2016-99

ATASKAITA
(III dalis)

Vilnius 2019

VYKDYTOJŲ SĄRAŠAS

m. d. Dalia Jasinevičienė, darbų vadovė

vyr. m. d. Steigvilė Byčėnienė

vyriaus. m. d. Kęstutis Kvietkus

m.d. Inga Garbarienė

m. d. Darius Valiulis

m. d. Jelena Andriejauskienė

m.d. Nina Prokopčiuk

vyr. laborantas Arūnas Andriejauskas

TURINYS

1. DUJINIŲ IR AEROZOLINIŲ PRIEMAIŠŲ ORE TYRIMAI PAGAL EMEP IR ICP IM PROGRAMAS	4
<i>SANTRAUKA</i>	4
<i>ĮVADAS</i>	5
<i>DARBO METODIKA</i>	6
<i>TYRIMŲ REZULTATAI</i>	7
<i>IŠVADOS</i>	26
<i>LITERATŪRA</i>	27
2. PAGRINDINIŲ CHEMINIŲ PRIEMAIŠŲ FONINIŲ KONCENTRACIJŲ BEI FIZINIŲ PARAMETRŲ ATMOSFEROS IŠKRITOSE IR POLAJINIUOSE KRITULIUOSE TYRIMAI PAGAL EMEP IR ICP IM PROGRAMAS	28
<i>SANTRAUKA</i>	28
<i>ĮVADAS</i>	30
<i>DARBO METODIKA</i>	30
2.1 PAGRINDINIŲ CHEMINIŲ PRIEMAIŠŲ FONINIŲ KONCENTRACIJŲ BEI FIZINIŲ PARAMETRŲ ATMOSFEROS IŠKRITOSE TYRIMAI	33
<i>TYRIMŲ REZULTATAI</i>	33
<i>IŠVADOS</i>	47
2.2 PAGRINDINIŲ CHEMINIŲ PRIEMAIŠŲ BEI FIZINIŲ PARAMETRŲ POLAJINIUOSE KRITULIUOSE TYRIMAI PAGAL ICP IM PROGRAMĄ	50
<i>TYRIMŲ REZULTATAI</i>	50
<i>IŠVADOS</i>	64
3. PAŽEMINIO OZONO TYRIMAI PAGAL EMEP PROGRAMĄ	66
<i>SANTRAUKA</i>	66
<i>ĮVADAS</i>	67
<i>METODIKA</i>	70
<i>REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS</i>	72
<i>IŠVADOS</i>	78
<i>LITERATŪRA</i>	79
4. SUNKIŲJŲ METALŲ IR POLICIKLINIŲ AROMATINIŲ ANGLIAVANDENILIŲ ATMOSFEROS IŠKRITOSE TYRIMAI	80
<i>SANTRAUKA</i>	80
<i>ĮVADAS</i>	81
<i>DARBO METODIKA</i>	82
<i>TYRIMŲ REZULTATAI</i>	84
<i>IŠVADOS</i>	92
<i>LITERATŪRA</i>	93

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

SANTRAUKA

Atmosferos užterštumo lygį sieros ir azoto junginiais virš Lietuvos lemia šių teršalų emisijos iš vietinių taršos šaltinių ir, dėl tolimų oro teršalų pernašų, iš taršos šaltinių Vakarų bei Pietų Europos valstybėse. Dujinių ir aerozolinių priemaišų koncentracijos atmosferoje kinta dėl atmosferos dinamiškumo ir nuolat vykstančių atmosferos valymosi nuo teršalų procesų. Be to, teršalų koncentracijos atmosferoje kinta laike ir erdvėje dėl dujinių ir aerozolinių teršalų nevienodos atmosferoje buvimo trukmės, kurią nulemia fizinės bei cheminės teršalų savybės. 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.

2018 metais Aukštaitijos IMS (LT01), Žemaitijos IMS (LT03) ir Atmosferos tyrimų stotyje Preiloje (LT15) buvo tęsiami sieros dioksido (SO_2 , dujos), azoto dioksido (NO_2 , dujos), sulfatų (SO_4^{2-} aerozolinės dalelės), sumos nitratų (HNO_3 , dujinė azoto rūgštis ir NO_3^- , aerozolinės dalelės) ir sumos amonio (NH_3 , dujinis amoniakas ir NH_4^+ , aerozolinės dalelės) koncentracijų tyrimai. Tenkinant Europos monitoringo paruoštos strategijos 2010 – 2019 m. reikalavimus, Preilos atmosferos užterštumo tyrimų stotyje dar papildomai buvo atliekami NO_3^- , NH_4^+ , Cl^- , Na^+ , K^+ ir Ca^{2+} koncentracijų tyrimai aerozolio dalelėse.

Dideli koncentracijų kaitos intervalai yra būdingi visiems tirtiems atmosferos ore sieros ir azoto junginiams. Koncentracijų kaitos sezoniškumas ryškus azoto junginiams: NO_2 , sumNO_3^- ir sieros junginiams: SO_2 ir SO_4^{2-} . Didesnės jų koncentracijos atmosferos ore matuotos per šaltąjį metų laikotarpį (sausio, vasario, kovo, lapkričio ir gruodžio mėn.), mažesnės – per šiltąjį (birželio – spalio mėn.). Tyrimų duomenys parodė, kad mažiausias skirtumas tarp šaltojo ir šiltojo metų laikotarpio vidutinių koncentracijų yra amonio junginiams. Preiloje vidutinės 2018 m. visų teršalų metinės koncentracijos yra ženkliai didesnės nei Aukštaitijos stotyje, taip pat ir Žemaitijos stotyje, išskyrus SO_2 . Sieros dioksido vidutinė metinė koncentracija Preiloje yra nežymiai (apie 10 %) mažesnė nei Žemaitijos IMS. Azoto dioksido vidutinė metinė koncentracija Preiloje yra didesnė 1,7 karto nei Aukštaitijos IMS ir 1,3 karto didesnė nei Žemaitijos IMS. Vidutiniškai 16%

sulfatų koncentraciją Preiloje lėmė jų įnašas iš Baltijos jūros. Įvertinus šį įnašą, aerSO₄ metinė koncentracija yra 0,51 μgS/m³. Tyrimų duomenys rodo, kad teršalų koncentracijoms atmosferos ore IM stotyse ir Preiloje didžiausią poveikį 2018 metais darė SO₂ ir NO₂ emisijos šaltiniai, kurie yra centrinėje, vakarinėje ir pietiniuose Europos regionuose. Nepertraukiami nuo 1994 metų atmosferos taršos tyrimų duomenys Preiloje, Aukštaitijos ir Žemaitijos integruoto monitoringo stotyse rodo didelę pagrindinių sieros ir azoto junginių koncentracijų atmosferoje laikinę kaitą. Visose tyrimų stotyse stebima sieros ir azoto junginių metinių koncentracijų mažėjimo tendencija per 1994 – 2018 metus. Pastarųjų trylikos metų (2005–2018 m.) duomenys rodo teršalų koncentracijų mažėjimą visose tyrimų vietose. NO₂ koncentracijos sumažėjo visose tyrimų vietose apie 2% per metus, SO₂ koncentracija mažėja vidutiniškai apie 6 procentus per metus Aukštaitijoje ir Žemaitijoje ir apie 5 procentus Preiloje. Toks mažėjimas gali būti labiausiai siejamas su SO₂ emisijos mažėjimu V.Europoje. Aerozolinio sulfato koncentracijos sumažėjo: 4, 4 ir 2 % per metus, sumos amonio – 4, 4 ir 5 ir % per metus, sumos nitratų – 3, 3 ir 1 % per metus, atitinkamai Aukštaitijos IMS, Žemaitijos IMS ir Preiloje.

IVADAS

Vystantis pramonei ir žemės ūkiui nuolat didėja energijos sąnaudos. Tam tikslui deginama daugiau kuro, o kartu didėja į atmosferą išlekiančių teršalų kiekis. SO₂ ir NO_x emisijų vertinimai rodo [1, 2], kad apie 1940 m. jų antropogeninės emisijos apie kelis kartus viršijo gamtines. Neigiamos pasekmės Europos gamtinėse sistemose pradėjo ypatingai ryškėti 1960 – 1970 metais. Masinius pažeidimus miškų bei ežerų ekosistemose didelėse Vakarų ir Šiaurinės Europos teritorijose, kurios buvo nutolusios per 1000 km ir daugiau nuo intensyvios taršos šaltinių [3], sukėlė “rūgštūs lietūs”, kurių pH vertė dėl didelių sieros ir azoto junginių kiekių juose tapo mažesnė nei 4.0. Vykdydamos 1979 m. Ženevoje pasirašytos konvencijos “Dėl tolimų atmosferos teršalų pernašų” (“Convention on Long-range Transboundary Air Pollution” – CLRTAP) reikalavimus, valstybės pastebimai mažina sieros ir azoto junginių antropogeninę emisiją į atmosferą. Europoje vis dar didžiausi SO₂ ir NO_x emisijos šaltiniai yra Lenkijoje, Ispanijoje, Bulgarijoje, Vokietijoje, D. Britanijoje, Graikijoje, Italijoje, Turkijoje ir Ukrainoje [4].

Labiausiai teršalų koncentracijų kaitą atmosferoje veikia teršalų emisijos dydis,

meteorologiniai bei klimatiniai faktoriai ir teršalų cheminės-fizinės savybės. Sieros ir azoto junginiais atmosferos užterštumo lygį virš Lietuvos lemia šių teršalų emisijos iš lokalių taršos šaltinių ir daugiausia iš Vakarų bei Pietų Europos valstybių. Esant dujinių ir aerozolinių teršalų buvimo atmosferoje nevienodai trukmei, kurią nulemia fizinės bei cheminės teršalų savybės ir dėl atmosferos dinamiškumo, nuolat vykstančių atmosferos valymosi nuo teršalų procesų (šlapiojo – su atmosferos krituliais ir sausojo – nesant kritulių), teršalų koncentracijos atmosferoje kinta ir laike, ir erdvėje.

Teršalų atmosferoje tyrimams skiriamas ypatingas dėmesys, nes jų koncentracijos atspindi ne tik oro užterštumą regione, bet naudojamos įvertinimui teršalų sausųjų iškritų iš atmosferos į žemės ekosistemas. Sieros ir azoto junginių koncentracijų tyrimai atmosferoje yra būtini vykdant sąlygiškai natūralių ekosistemų kompleksinius tyrimus, nes rūgštėjimo ir eutrofikacijos procesai žemės ekosistemose daugiausiai siejami su šiais junginiais.

Teršalų koncentracijų tyrimai ore Aukštaitijos IMS (LT01), Žemaitijos IMS (LT03) ir atmosferos užterštumo tyrimo stotyje Preiloje (kodas Europos monitoringo tinkle – LT15) buvo tęsiami 2018 m.

DARBO METODIKA

Remiantis darbo užduotimi, sieros dioksido (SO_2 , dujos), azoto dioksido (NO_2 , dujos), sulfatų (aerSO_4^{2-} , t.y. aerozolinėse dalelėse), suma nitratų (Sum NO_3 , t.y. dujinė azoto rūgštis ir nitratai aerozolinėse dalelėse) ir suma amonio (Sum NH_4 , t.y. dujinis amoniakas ir amonis aerozolinėse dalelėse), rinkti kiekvienos savaitės mėginiai IM stotyse (LT01 ir LT03), o Preiloje (LT15) – kiekvienos paros mėginiai. Aerozolinių SO_4 , NO_3^- , NH_4^+ , Cl^- , Na^+ , K^+ ir Ca^{2+} , SO_2 , Sum NO_3 , Sum NH_4 mėginių paėmimui naudojamas EK mėginių paėmimo įrenginys (Sequential Air Sampler, type EK NILU, Norway), NO_2 mėginių paėmimui naudojama dujinių priemaišų mėginių paėmimo įranga SS2000 (Sequential Air Sampler, Type SS2000 NILU, Norway). Teršalų koncentravimui iš atmosferos oro naudoti tefloniniai, celiulioziniai filtrai “Whatman 40” ir rinktuvai su specialiai gaminamais stiklo filtrais. Vadovaujantis EMEP paruoštomis rekomendacijomis [5], ruošiami ekspozicijai filtrai ir atliekama ant filtrų surinktų teršalų cheminė analizė. Naudojant trijų pakopų NILU sistemos filtrų laikiklius, aerozoliniai teršalai, t.y. SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Cl^- , Na^+ , K^+ ir Ca^{2+} koncentruojami ant pirmoje pakopoje esančio tefloninio

filtru, kuris yra atviras atmosferai, sieros dioksido ir sumos nitratų (sumNO_3) koncentravimui naudojamas antroje filtro laikiklio pakopoje šarmu impregnuotas "Whatman 40" filtras. Sumos amonio (sumNH_4) junginių koncentravimui iš atmosferos naudojamas trečioje filtro laikiklio pakopoje rūgštimi impregnuotas "Whatman 40" filtras. Azoto dioksido koncentravimui stiklo filtrai paruošiami laboratorijoje juos impregnuojant šarminiu natrio jodido tirpalu. Visi filtrų impregnavimo darbai atliekami cheminėje laboratorijoje specialioje išvalyto atmosferos oro kameroje.

Dujinių ir aerosolinių teršalų mėginiai iš Aukštaitijos ir Žemaitijos IM stočių atvežami į Aplinkos apsaugos agentūros aplinkos tyrimų departamentą ir, atlikus cheminę oro mėginių analizę, tyrimų rezultatai perduodami Fizinių ir technologijos mokslų centro Fizikos institutui. Kiekvienos paros oro mėginiai, surinkti Preilos atmosferos užterštumo tyrimo stotyje, analizuojami Fizinių ir technologijos mokslų centro Fizikos institute, ekstrahuojant 24 valandas 20 – 30 ml dejonizuotu vandeniu, kurio varža $>15 \text{ M}\Omega/\text{cm}$. Jonų mainų chromatografas "DIONEX 2011i" (kolonėlės AG4A-SC ir AS4A-SC) naudojamas sulfatų, nitratų ir chloridų jonų koncentracijų tyrimams vandeniniuose tirpaluose iš tokių atmosferos oro bandinių: SO_2 ir aerosolinių SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- ir sumNO_3^- . Spektrofotometras "SPECORD 210 PLUS" naudojamas spektrofotometriniams amonio jonų koncentracijų tyrimui indofenoliniu metodu ir azoto dioksido koncentracijų trietanolamino vandeniniame tirpale tyrimui. Siekiant įvertinti naudojamų teršalų koncentravimui iš atmosferos filtrų ir impregnavimui bei analizei naudojamų reagentų užterštumą tiriamaisiais komponentais, kiekvieną mėnesį visoms stotims ruošiami ir analizuojami "tušti", t.y. eksponavimui paruošti bet neeksponuoti filtrai. Atmosferoje teršalų radimo ribos yra tokios: SO_2 – $0,02 \mu\text{gS}/\text{m}^3$, NO_2 – $0,08 \mu\text{gN}/\text{m}^3$, SO_4^{2-} – $0,02 \mu\text{gS}/\text{m}^3$, NO_3^- ir sumNO_3^- – $0,014 \mu\text{gN}/\text{m}^3$, NH_4^+ ir sumNH_4^+ – $0,027 \mu\text{gN}/\text{m}^3$, Cl^- – $0,07 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Na^+ – $0,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$, K^+ – $0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Ca^{2+} – $0,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Tiriamųjų dujinių ir aerosolinių teršalų cheminės analizės paklaidos yra mažesnės nei 10%.

TYRIMŲ REZULTATAI

1 lentelėje pateikti tyrimų duomenys rodo visų tirtų teršalų koncentracijų didelius kaitos intervalus IM stotyse ir Preiloje: SO_2 nuo 0,04 iki $0,97 \mu\text{gS}/\text{m}^3$ (Aukštaitijos IMS), nuo 0,03 iki $1,50 \mu\text{gS}/\text{m}^3$ (Žemaitijos IMS) ir Preiloje nuo 0,05 iki $0,78 \mu\text{gS}/\text{m}^3$ (savaitės vidutinės), nuo 0,02 iki $1,84 \mu\text{gS}/\text{m}^3$ (paros); NO_2 nuo 0,15 iki $2,20 \mu\text{gN}/\text{m}^3$ (Aukštaitijos

IMS), nuo 0,10 iki 2,50 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$ (Žemaitijos IMS) ir Preiloje nuo 0,35 iki 2,27 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$ (savaitės vidutinės), nuo 0,07 iki 4,12 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$ (paros); sulfatai nuo 0,10 iki 1,40 $\mu\text{gS}/\text{m}^3$ (Aukštaitijos IMS), nuo 0,09 iki 1,90 $\mu\text{gS}/\text{m}^3$ (Žemaitijos IMS) ir Preiloje nuo 0,22 iki 1,59 $\mu\text{gS}/\text{m}^3$ (savaitės vidutinės), nuo 0,08 iki 3,66 $\mu\text{gS}/\text{m}^3$ (paros); sumNO_3 nuo 0,07 iki 0,77 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$ (Aukštaitijos IMS), nuo 0,07 iki 1,10 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$ (Žemaitijos IMS) ir Preiloje nuo 0,17 iki 1,96 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$ (savaitės vidutinės), nuo 0,05 iki 3,70 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$ (paros); sumNH_4 nuo 0,14 iki 1,60 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$ (Aukštaitijos IMS), nuo 0,10 iki 2,60 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$ (Žemaitijos IMS) ir Preiloje nuo 0,15 iki 2,76 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$ (savaitės vidutinės), nuo 0,04 iki 4,90 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$ (paros).

1 lentelė. Dujinių ir aerosolinių teršalų koncentracijų 2018 m. ore statistinės vertės Aukštaitijos IMS ir Žemaitijos IMS, atmosferos tyrimų stotyje Preila; **a** - skliaustuose aerSO_4^{2-} be jūros įtakos.

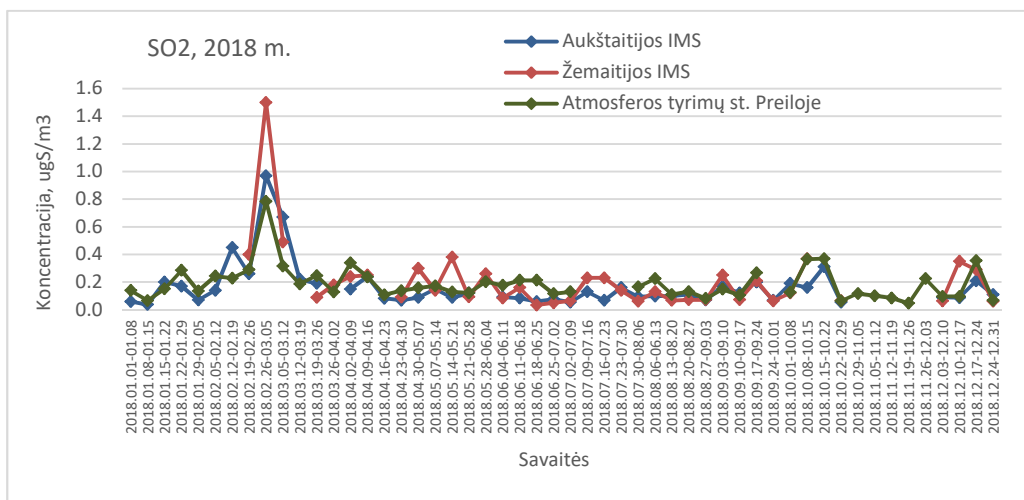
Komponentė, matavimo vienetas	Vertė	Vieta			
		Aukštaitijos IMS	Žemaitijos IMS	Preila	
		savaitės		savaitės	paros
1	2	3	4	5	6
SO₂ $\mu\text{gS}/\text{m}^3$	min	0,04	0,03	0,05	0,02
	max	0,97	1,50	0,78	1,84
	vidutinė	0,15	0,21	0,12	0,19
	standart. nuokrypis	0,17	0,25	0,12	0,20
NO₂ $\mu\text{gN}/\text{m}^3$	min	0,15	0,10	0,35	0,07
	max	2,20	2,50	2,27	4,12
	vidutinė	0,52	0,68	0,90	0,89
	standart. nuokrypis	0,45	0,53	0,33	0,59
aerSO₄²⁻ $\mu\text{gS}/\text{m}^3$	min	0,10	0,09	0,22 (0,10) ^a	0,08 (0,01) ^a
	max	1,40	1,90	1,59 (1,55) ^a	3,66 (3,62) ^a
	vidutinė	0,39	0,41	0,60 (0,51)^a	0,60 (0,50)^a
	standart. nuokrypis	0,27	0,35	0,32 (0,35) ^a	0,47 (0,50) ^a
sumNO₃⁻ $\mu\text{gN}/\text{m}^3$	min	0,07	0,07	0,17	0,05
	max	0,77	1,10	1,96	3,70
	vidutinė	0,27	0,35	0,63	0,61
	standart. nuokrypis	0,17	0,28	0,35	0,49

sumNH₄⁺ μgN/m ³	min	0,14	0,10	0,15	0,04
	max	1,60	2,60	2,78	4,90
	vidutinė	0,50	0,66	1,00	0,98
	standart. nuokrypis	0,36	0,53	0,58	0,82
aerNO₃⁻ μgN/m ³	min				0,02
	max				3,69
	vidutinė	–	–	–	0,56
	standart. nuokrypis				0,48
1	2	3	4	5	6
aerNH₄⁺ μgN/m ³	min				0,03
	max				4,77
	vidutinė	–	–	–	0,73
	standart. nuokrypis				0,77
Na⁺ μg/m ³	min				0,02
	max				9,79
	vidutinė	–	–	–	1,15
	standart. nuokrypis				1,43
K⁺ μg/m ³	min				0,02
	max				0,94
	vidutinė	–	–	–	0,21
	standart. nuokrypis				0,15
Ca²⁺ μg/m ³	min				0,02
	max				1,31
	vidutinė	–	–	–	0,21
	standart. nuokrypis				0,21

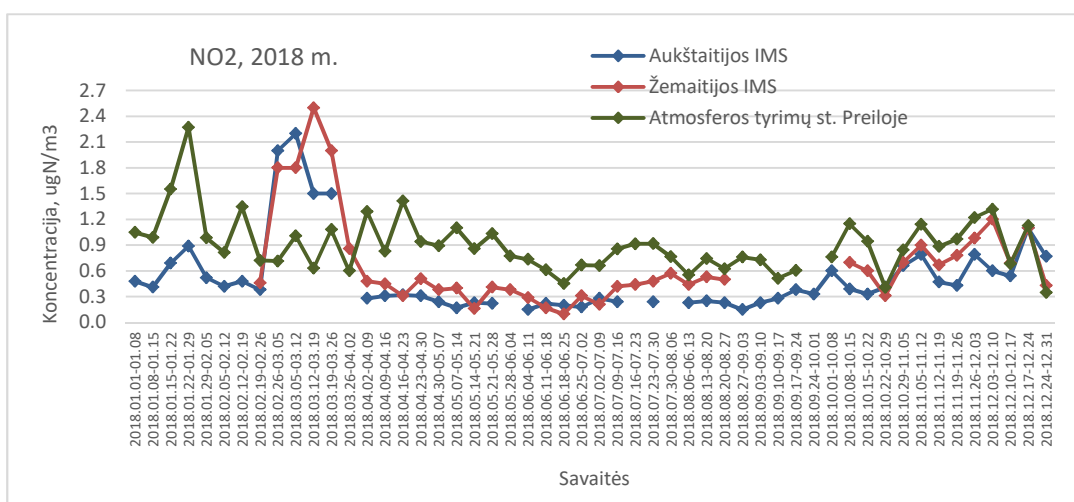
Sieros ir azoto dioksidų koncentracijų kaitoje IM stotyse ir Preiloje (1–3 pav.) matomas sezoniškumas. SO₂ koncentracijos didesnės nei vidutinės 2018 metų IM stotyse matuotos per sausio – balandžio mėnesius. Dažniausiai mažesnės už metų vidutinę sieros dioksido koncentraciją matuota nuo birželio mėn. iki lapkričio mėnesio. Mažesnes šio laikotarpio SO₂ koncentracijas galima aiškinti emisijos sezoniškumu, bei didesne oksidacijos į sulfatus (SO₄²⁻) sparta. Azoto dioksido koncentracijos didesnės nei vidutinės 2018 metų matuotos taip pat per šaltąjį laikotarpį, t.y. sausio – kovo, spalio – gruodžio mėnesius. Dažniausiai mažesnės nei vidutinė 2018 metų šio teršalo koncentracijos nustatytos birželio – spalio mėnesiais. Tokius SO₂ ir NO₂ koncentracijų pokyčius labiausiai lėmė šių teršalų emisijos dydžiai regionuose, iš kurių atkeliavo oro masės į Lietuvą.

Duomenys, pateikti 4 – 6 pav., rodo, kad ir aerosolinių sulfatų, sumos nitratų, ir sumos amonio koncentracijų metinei dinamikai būdingas aiškus sezoniškumas. Per

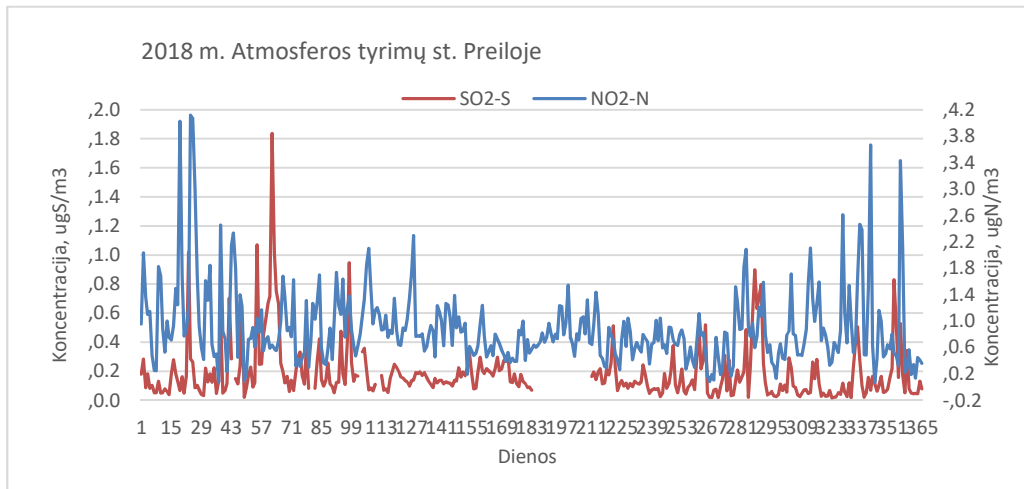
vasaros mėnesius vyravo mažesnės už metų vidutines arba artimos joms koncentracijos. Daugumoje atvejų nitratų ir sulfatų koncentracijų kaita kartoja amonio koncentracijų kaitą. Tai patvirtina amonio sulfato ir amonio nitrato buvimą atmosferos aerozolyje.



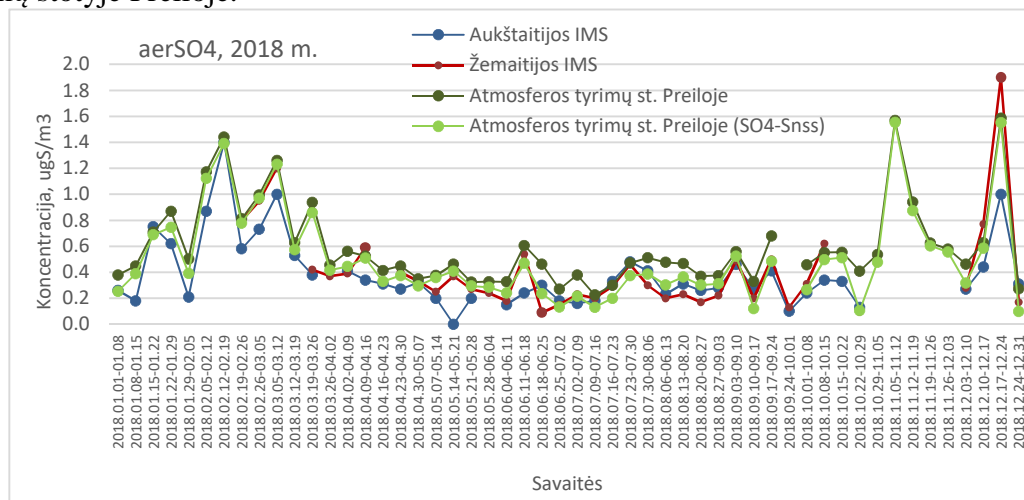
1 pav. Sieros dioksido savaitės vidutinių koncentracijų dinamika Aukštaitijos IMS, Žemaitijos IMS ir atmosferos tyrimų stotyje Preiloje.



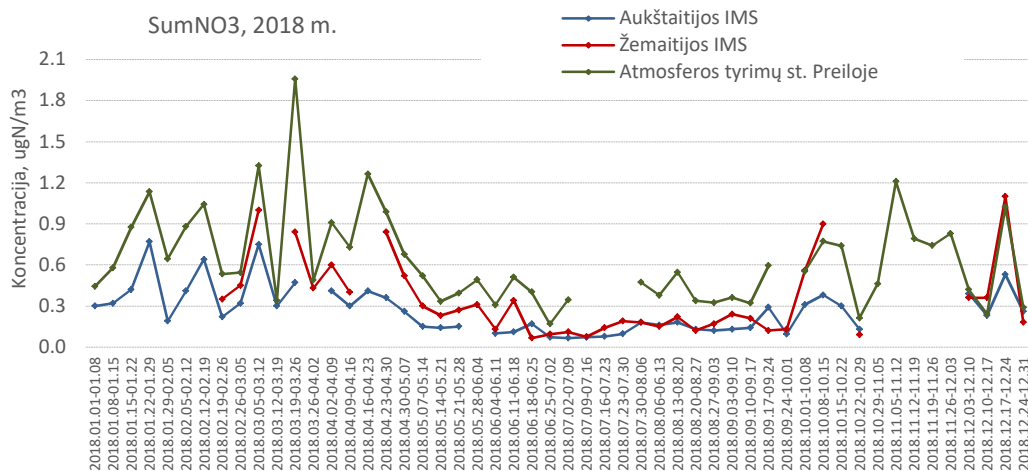
2 pav. Azoto dioksido savaitės vidutinių koncentracijų dinamika Aukštaitijos IMS, Žemaitijos IMS ir atmosferos tyrimų stotyje Preiloje.



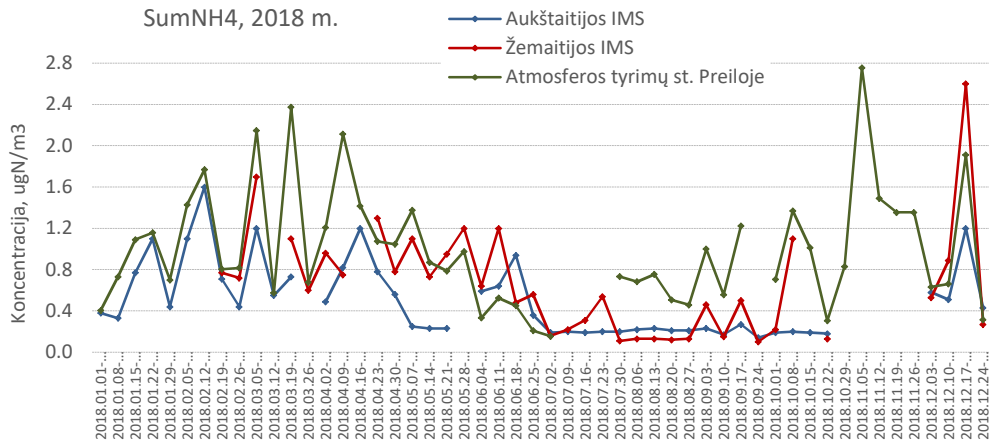
3 pav. Sieros dioksido ir azoto dioksido vienos paros koncentracijų dinamika atmosferos tyrimų stotyje Preiloje.



4 pav. Sulfatų aerozolio dalelėse savaitės vidutinių koncentracijų dinamika Aukštaitijos IMS, Žemaitijos IMS ir Atmosferos tyrimų stotyje Preiloje (*SO₄-Snss* – neįūrinės kilmės sulfatai).



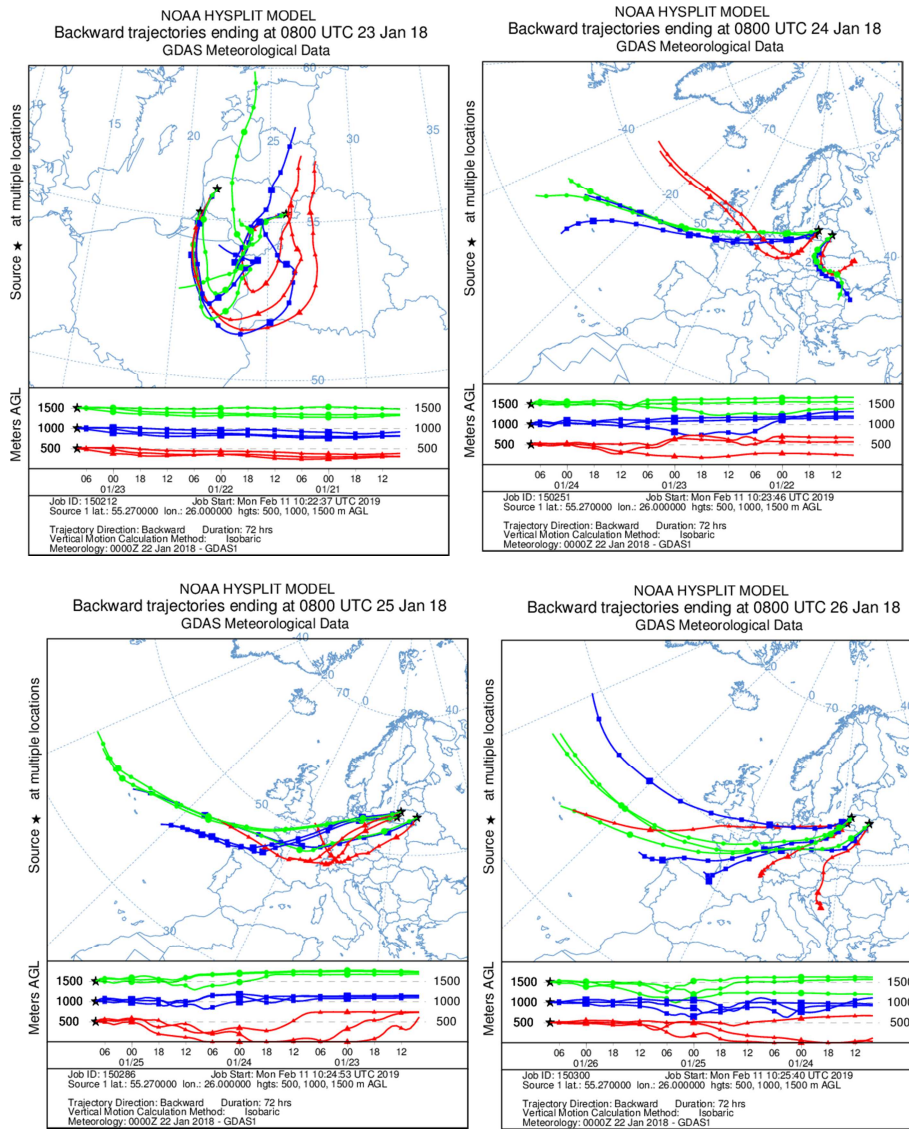
5 pav. Sumos nitratų junginių savaitės vidutinių koncentracijų dinamika Aukštaitijos IMS, Žemaitijos IMS ir Atmosferos tyrimų stotyje Preiloje.



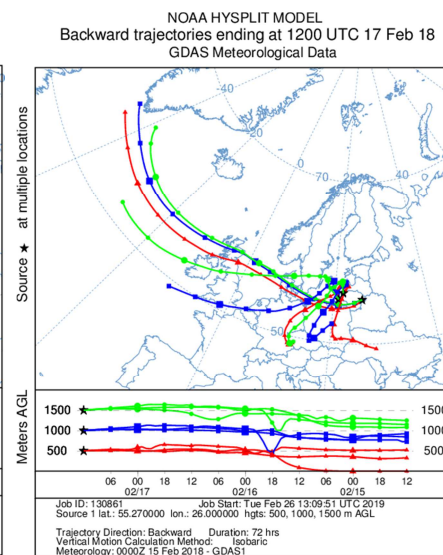
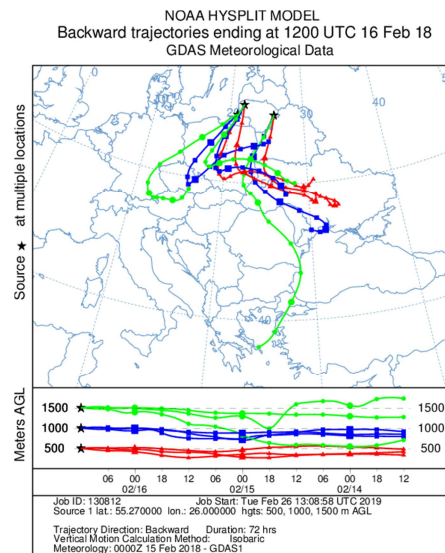
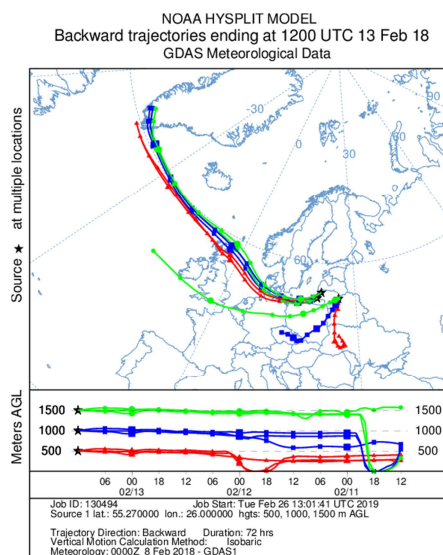
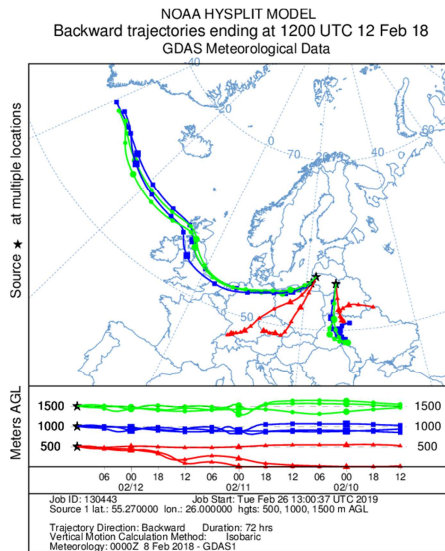
6 pav. Sumos amonio junginių savaitės vidutinių koncentracijų dinamika Aukštaitijos IMS, Žemaitijos IMS ir Atmosferos tyrimų stotyje Preiloje.

Koncentracijų kaitos dinamikoje stebimi kelis kartus didesni nei 2018 metų vidutinės SO₂, SO₄, NO₂, SumNO₃ ir SumNH₄ koncentracijų epizodai. Oro masių judėjimo trajektorijų analizė rodo, kad oro masės kilmė yra viena iš priežasčių, veikiančių teršalų koncentracijas.

Vyrausios oro masių pernašos į Lietuvą iš pietinių, vakarinių ir centrinės Europos rajonų lėmė teršalų didelių koncentracijų epizodus sausio, vasario, kovo, lapkričio ir gruodžio mėnesiais. 7 – 11 pav. paveiksluose pateiktos oro masių judėjimo atgalinės 72 val. trajektorijos, kurioms, judant link Lietuvos virš pietinių, vakarinių ir centrinės Europos valstybėse esančių emisijos šaltinių, kaupėsi teršalai ir tai lėmė matuojamų SO₂, NO₂, SO₄, sumNO₃ ir sumNH₄ koncentracijų tyrimų stotyse padidėjimą.

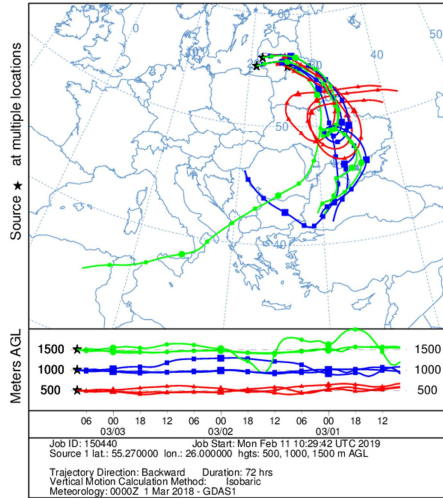


7 pav. Oro masių judėjimo 72 val. atgalinės trajektorijos 2018 m. sausio mėn. 23 – 26 d. į IM stotis ir Preilą. Šaltinis: http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php

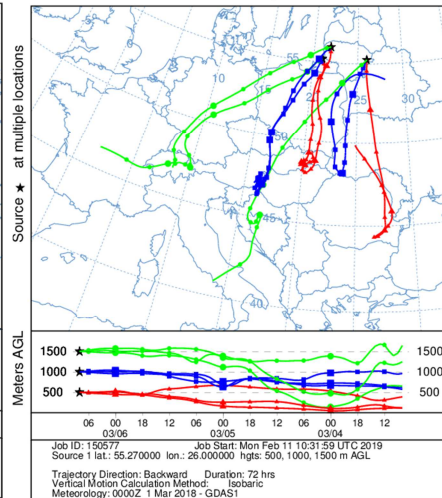


8 pav. Oro masių judėjimo 72 val. atgalinės trajektorijos 2018 m. vasario mėn. 12 – 17 d. į IM stotis ir Preilą. Šaltinis: http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php

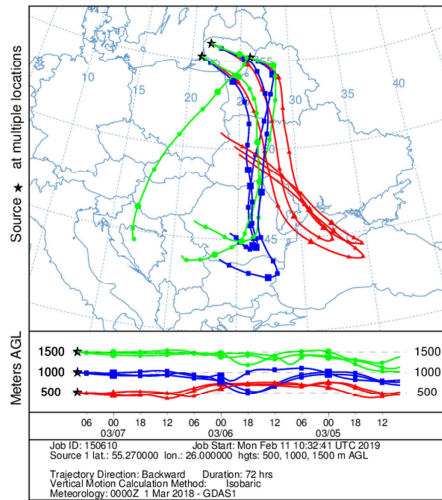
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 0800 UTC 03 Mar 18
GDAS Meteorological Data



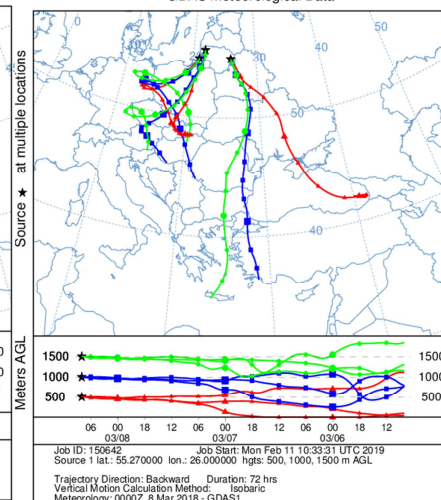
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 0800 UTC 06 Mar 18
GDAS Meteorological Data



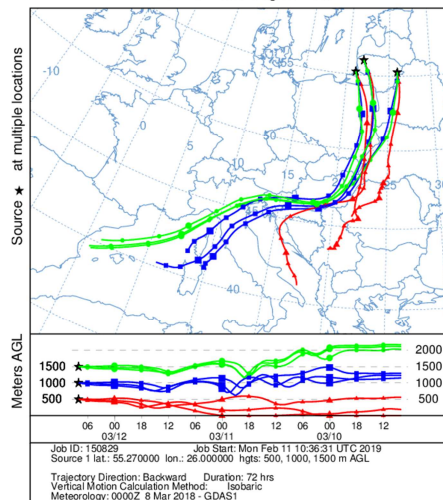
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 0800 UTC 07 Mar 18
GDAS Meteorological Data



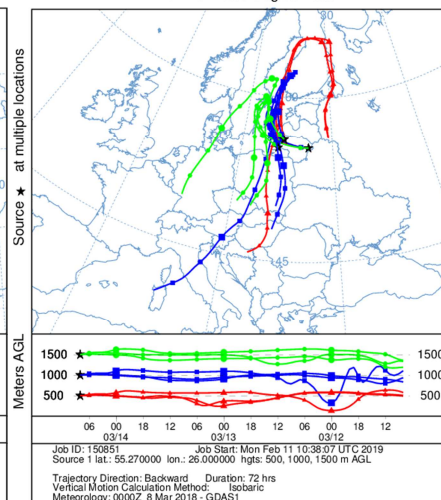
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 0800 UTC 08 Mar 18
GDAS Meteorological Data



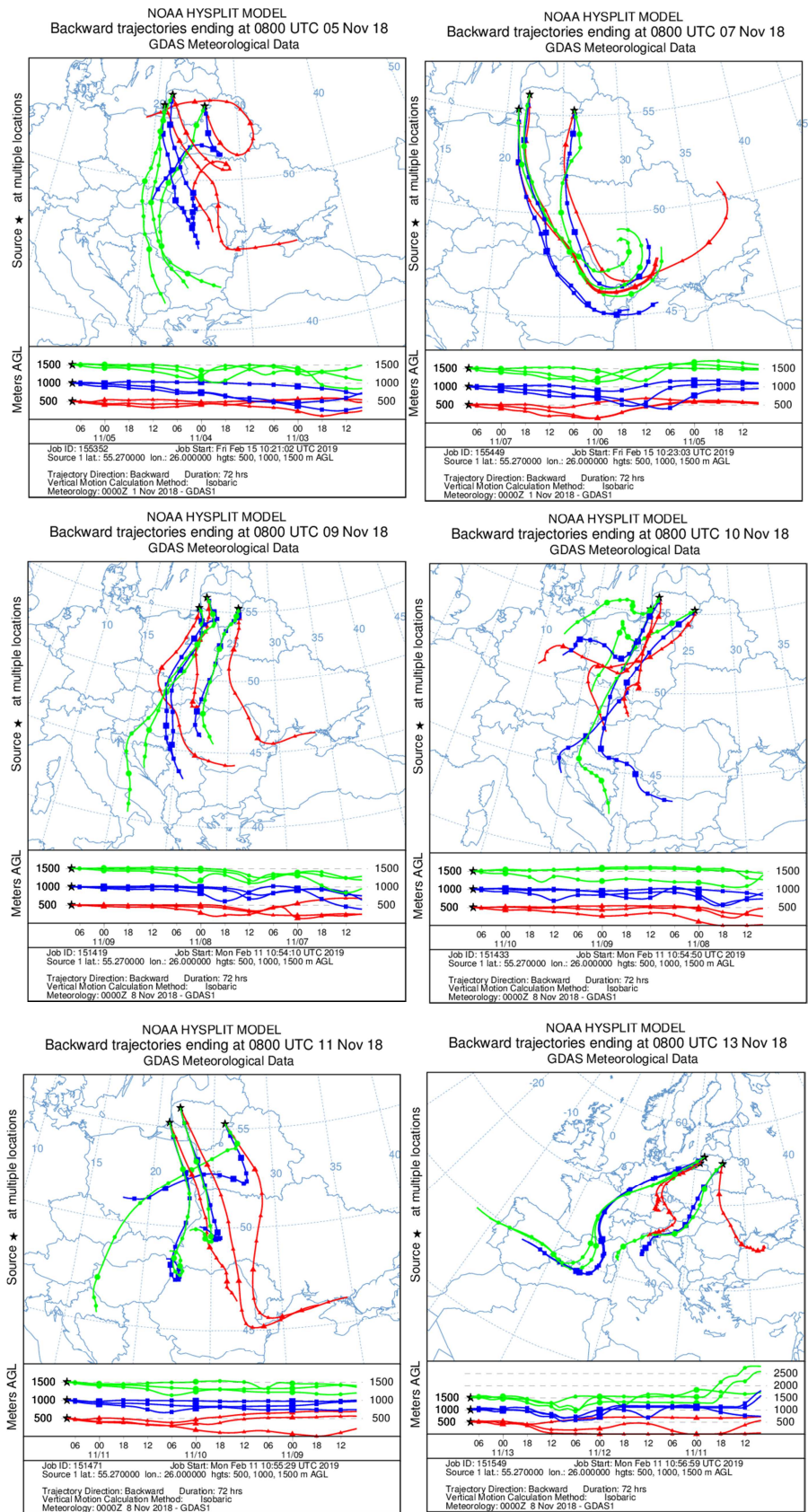
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 0800 UTC 12 Mar 18
GDAS Meteorological Data



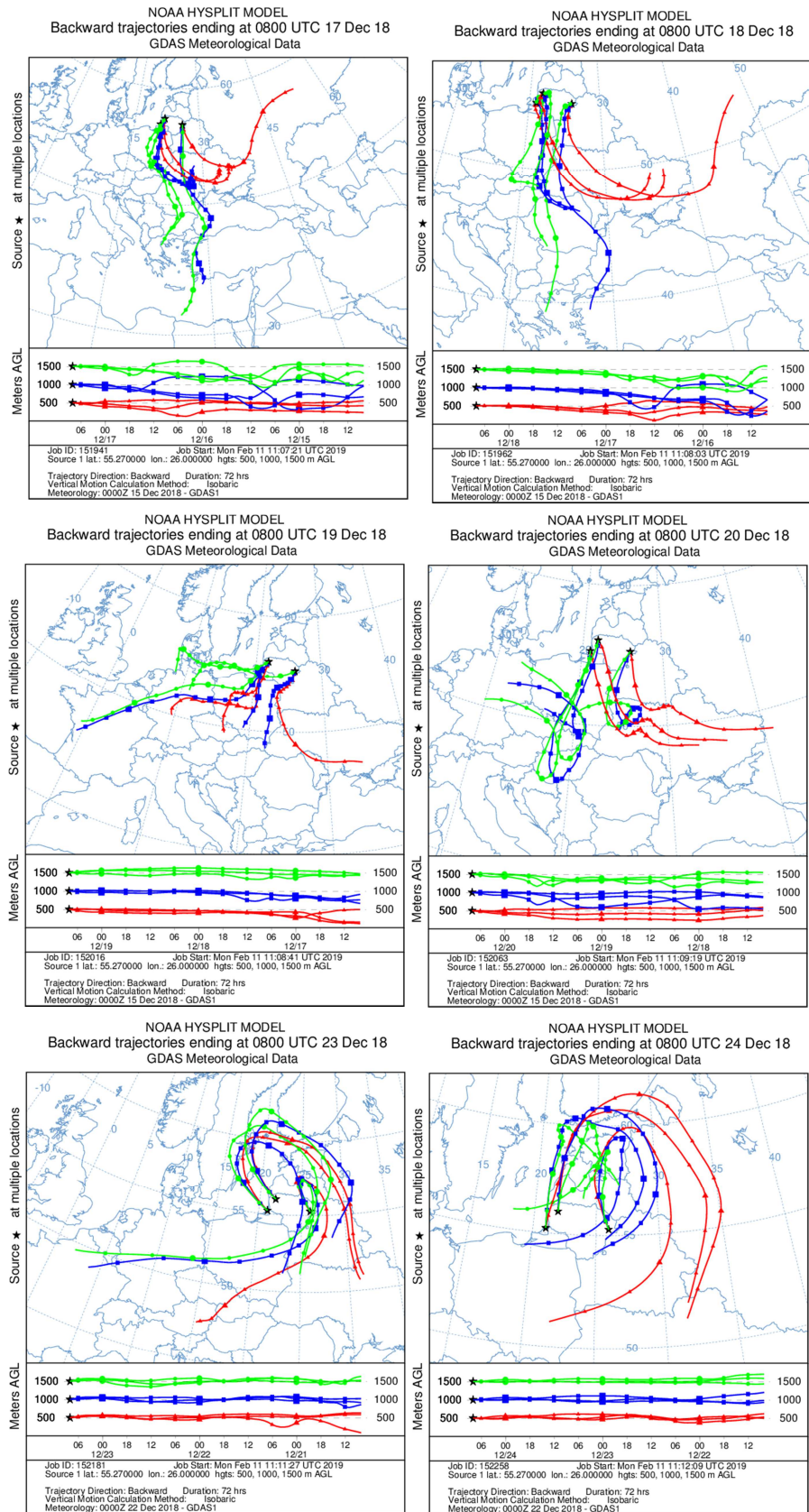
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 0800 UTC 14 Mar 18
GDAS Meteorological Data



9 pav. Oro masių judėjimo 72 val. atgalinės trajektorijos 2018 m. kovo mėn. 3–14 d. į IM stotis ir Preilą. Šaltinis: http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php



10 pav. Oro masių judėjimo 72 val. atgalinės trajektorijos 2018 m. lapkričio mėn. 5 – 13 d. į IM stotis ir Preilą. Šaltinis: http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php



11 pav. Oro masių judėjimo 72 val. atgalinės trajektorijos 2018 m. gruodžio mėn. 17 – 24 d. į IM stotis ir Preilą. Šaltinis: http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php

Teršalų koncentracijų metinė dinamika, vertinant teršalų vidutines kiekvieno mėnesio koncentracijas, pateikiama 2–4 lentelėse ir 12 paveiksle. Analizuojant SO₂ mėnesio vidutinių koncentracijų kaitą stebima jų sezoninė eiga: sieros dioksido vidutinės koncentracijos apie 2 kartus Aukštaitijos ir Žemaitijos IMS ir 1,3 karto Preiloje buvo didesnės už šiltojo metų periodo vidutines koncentracijas. Mažesnes šių teršalų koncentracijas atmosferoje per vasaros mėn., lemia mažesnė SO₂ emisija, spartesnis atmosferos vertikalusis maišymasis. Panaši sezoninė koncentracijų kaita stebima sulfatams. Per šaltąjį metų laikotarpį vyravo didesnės koncentracijos ir jų santykis su šiltojo metų laikotarpio koncentracijomis visose tyrimo vietose buvo apie 2. Vidutiniškai 16% sulfatų koncentraciją Preiloje lėmė jų įnašas iš Baltijos jūros. Įvertinus šį įnašą, aerSO₄ metinė koncentracija yra 0,51 µgS/m³. Analizuojant NO₂ mėnesių vidutinių koncentracijų kaitą matoma jų didėjimo tendencija per žiemos mėnesius ir IM stotyse jos 3,2–2,3 karto didesnės nei vidutinė vasaros mėnesių. Preiloje šis koncentracijų skirtumas stebimas mažesnis (1,2 karto). Didesnes koncentracijų nei vidutinės 2018 m. vertės per žiemos mėnesius ir mažesnes per birželio – spalio gali lemti spartesnė NO₂ fotocheminė oksidacija per pavasario ir vasaros mėnesius. Preiloje didesnes NO₂ koncentracijas nei IM stotyse, galima sieti su emisija NO_x iš laivų Baltijos jūroje ir didesniu autotransporto srautu Neringoje nei IM stočių aplinkoje. Sum.NO₃ junginių koncentracijų metinėje kaitoje matomas sezoniškumas: žiemos mėn. vidutinė koncentracija yra apie 2 kartus didesnė už vasaros mėn. Tyrimų duomenys parodė, kad mažiausias skirtumas tarp šaltojo ir šiltojo metų laikotarpio vidutinių koncentracijų yra amonio junginiams.

2 lentelė. Teršalų vidutinės mėnesio koncentracijos ore Aukštaitijos IMS.

Metai, mėnuo	SO ₂	aerSO ₄	NO ₂	SumNO ₃	SumNH ₄
	µgS/m ³		µgN/m ³		
2018.01	0,12	0,45	0,62	0,45	0,65
2018.02	0,23	0,77	0,45	0,37	0,96
2018.03	0,51	0,66	1,80	0,46	0,73
2018.04	0,14	0,33	0,31	0,37	0,82
2018.05	0,11	0,24	0,22	0,18	0,32
2018.06	0,08	0,22	0,19	0,11	0,63
2018.07	0,10	0,29	0,25	0,08	0,20
2018.08	0,09	0,30	0,22	0,15	0,21
2018.09	0,14	0,31	0,31	0,16	0,20
2018.10	0,18	0,26	0,43	0,28	0,19
2018.11	*	*	0,63	*	*
2018.12	0,12	0,51	0,75	0,35	0,68

* – nėra duomenų

3 lentelė. Teršalų vidutinės mėnesio koncentracijos ore Žemaitijos IMS.

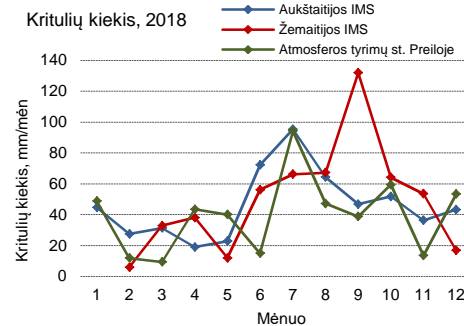
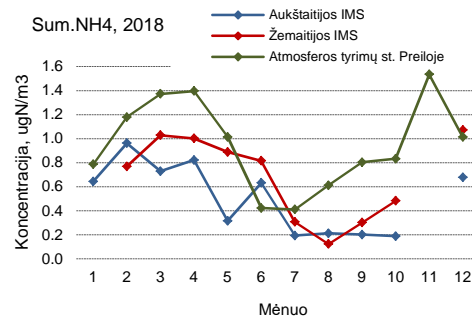
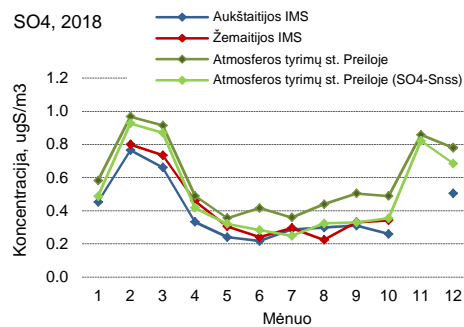
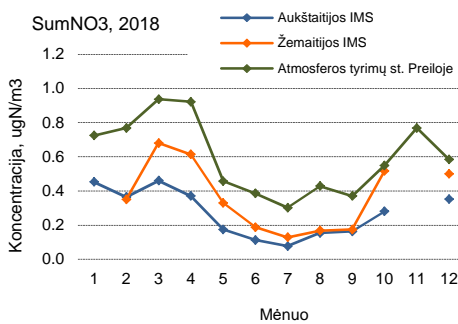
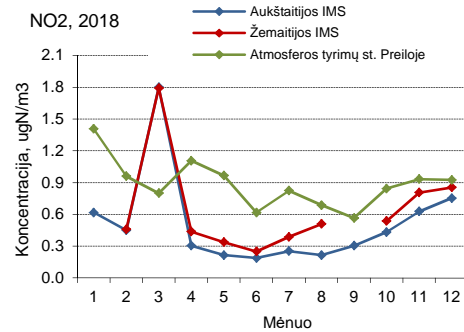
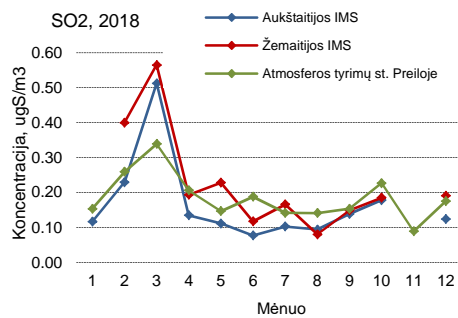
Metai, mėnuo	SO ₂	aerSO ₄	NO ₂	SumNO ₃	SumNH ₄
	μgS/m ³		μgN/m ³		
2018.01	*	*	*	*	*
2018.02	0,40	0,80	0,46	0,35	0,77
2018.03	0,56	0,74	1,79	0,68	1,03
2018.04	0,19	0,46	0,44	0,61	1,00
2018.05	0,23	0,31	0,34	0,33	0,89
2018.06	0,12	0,24	0,25	0,19	0,82
2018.07	0,17	0,30	0,39	0,13	0,31
2018.08	0,08	0,22	0,51	0,17	0,12
2018.09	0,15	0,33	*	0,18	0,30
2018.10	0,19	0,34	0,54	0,52	0,48
2018.11	*	*	0,81	*	*
2018.12	0,19	0,78	0,86	0,50	1,07

* – nėra duomenų

4 lentelė. Teršalų vidutinės mėnesio koncentracijos ore atmosferos tyrimų stotyje Preiloje

Metai, mėnuo	SO ₂	aerSO ₄	NO ₂	SumNO ₃	SumNH ₄	Na	K	Ca
	μgS/m ³		μgN/m ³			μgN/m ³		
2018.01	0,15	0,58	1,41	0,72	0,79	1,22	0,16	0,13
2018.02	0,26	0,97	0,96	0,77	1,18	0,49	0,20	0,08
2018.03	0,34	0,91	0,80	0,94	1,37	0,54	0,23	0,08
2018.04	0,21	0,49	1,11	0,92	1,40	0,89	0,20	0,14
2018.05	0,15	0,36	0,97	0,46	1,02	0,43	0,13	0,41
2018.06	0,19	0,42	0,62	0,38	0,42	1,83	0,20	0,32
2018.07	0,14	0,36	0,82	0,30	0,41	1,41	0,20	0,42
2018.08	0,14	0,44	0,69	0,43	0,61	1,42	0,15	0,25
2018.09	0,15	0,50	0,57	0,37	0,81	2,28	0,24	0,31
2018.10	0,23	0,49	0,84	0,55	0,83	1,62	0,29	0,18
2018.11	0,09	0,86	0,93	0,77	1,54	0,45	0,28	0,07
2018.12	0,18	0,78	0,93	0,58	1,01	1,15	0,23	0,08

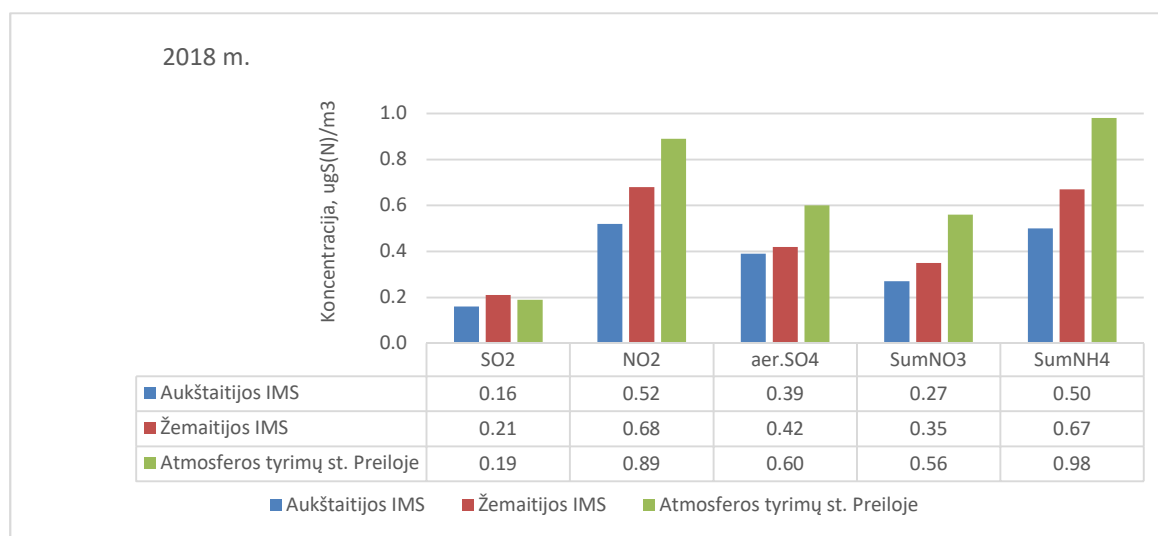
* – nėra duomenų



12 pav. Dujinių ir aerosolinių teršalų mėnesio vidutinių koncentracijų ore dinamika 2018 m. Aukštaitijos IMS, Žemaitijos IMS ir Atmosferos tyrimų stotyje Preiloje.

Palyginus atmosferos teršalų metines vidutines 2018 m. koncentracijas trijose vietose (13 pav.) matyti, kad Preiloje visų teršalų metinės koncentracijos yra ženkliai didesnės nei Aukštaitijos stotyje, taip pat ir Žemaitijos stotyje, išskyrus SO_2 . Sieros dioksido vidutinė metinė koncentracija Preiloje yra 16 % didesnė nei Aukštaitijos IMS ir nežymiai (apie 10 %) mažesnė nei Žemaitijos IMS. Azoto dioksido vidutinė metinė koncentracija Preiloje yra didesnė 1,7 karto nei Aukštaitijos IMS ir 1,3 karto didesnė nei Žemaitijos IMS. Aerosolinių sulfatų metinė koncentracija Žemaitijos ir Aukštaitijos IMS skiriasi 7% ir yra 35% ir 30%, atitinkamai Aukštaitijoje ir Žemaitijoje, mažesnės nei

Preiloje. Preiloje sumNO_3 ir sumNH_4 metinės koncentracijos yra didesnės nei Aukštaitijos IMS, atitinkamai 52 ir 49 procentais, ir Žemaitijos IMS – 38 – 32 procentų.

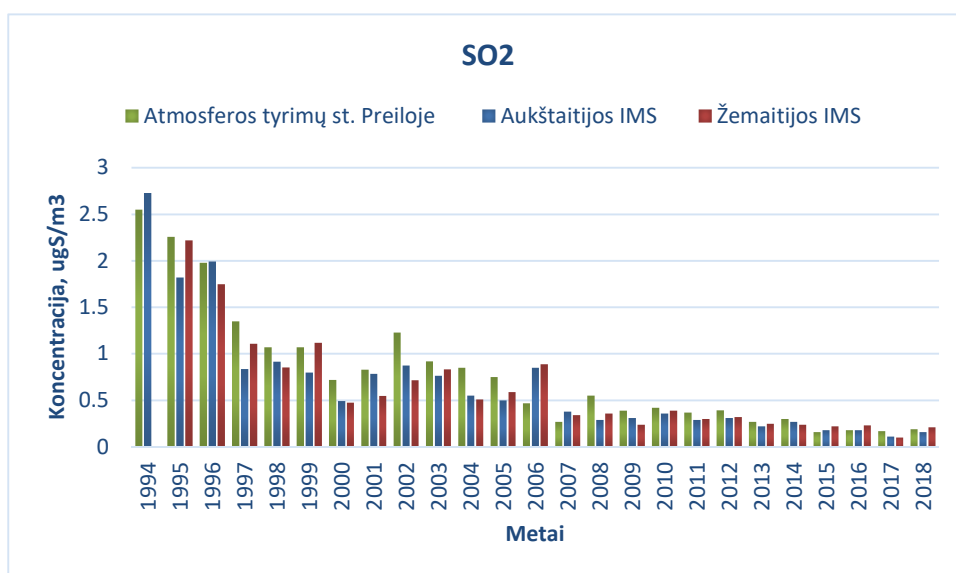


12 pav. Dujinių ir aerosolinių teršalų 2018 metų vidutinės koncentracijos Aukštaitijos IMS, Žemaitijos IMS ir Atmosferos tyrimų stotyje Preiloje

Analizuojant 2005 – 2018 metų tyrimų duomenis stebimas visų tirtų teršalų koncentracijų atmosferoje mažėjimas. Panaudojus tiesinės regresijos lygtį ir trylikos metų tyrimo duomenis Aukštaitijos, Žemaitijos IM stotyse ir Preiloje suskaičiuota, kad sieros dioksido koncentracija mažėja vidutiniškai ir apie 6 procentus per metus Aukštaitijoje ir Žemaitijoje ir apie 5 procentus Preiloje. Toks mažėjimas, be abejonės, gali būti labiausiai siejamas su SO_2 emisijos mažėjimu V.Europoje. Aerosolinio sulfato koncentracijos taip pat mažėja: Aukštaitijos ir Žemaitijos IMS – po 4 procentus per metus, ir Preiloje – 2 procentus per metus. Koncentracijų mažėjimo tendencija stebima ir amoniui: Aukštaitijos ir Žemaitijos IMS – 4 procentus per metus ir Preiloje – 5 procentus per metus. Vertinant nitratų duomenis, gauta, kad šio teršalo koncentracijos taip pat nežymiai mažėja: 3, 3 ir 1 procentas per metus, atitinkamai Aukštaitijos IMS, Žemaitijos IMS ir Preiloje. Pastarųjų trylikos metų (2005 – 2018 m.) duomenys rodo NO_2 koncentracijų mažėjimą apie 2 % per metus visose tyrimų vietose.

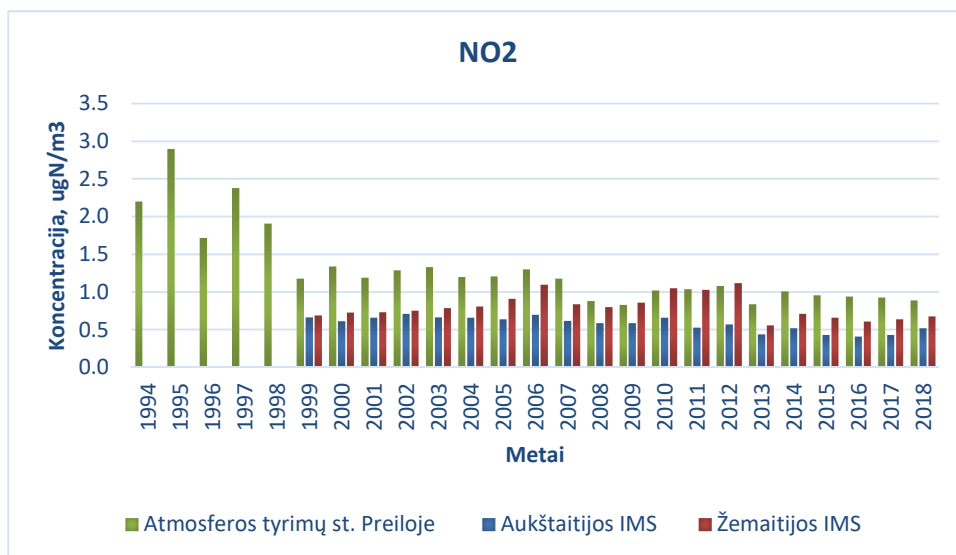
Vertinant dujinių ir aerosolinių teršalų koncentracijų atmosferoje ilgalaikę dinamiką, naudotos vidutinės (aritmetinės) metų koncentracijos. Nepertraukiami nuo 1994 metų atmosferos taršos tyrimų duomenys Preiloje, Aukštaitijos ir Žemaitijos integruoto monitoringo stotyse rodo didelę pagrindinių sieros ir azoto junginių koncentracijų atmosferoje laikinę kaitą. Sieros dioksido, azoto dioksido, sulfatų, sumos nitratų ir sumos amonio metinių koncentracijų ore kaita nuo 1994 m. iki 2018 m. IM

stotyse ir Preiloje pateikiama 14 – 18 paveiksluose. Teršalų koncentracijų atmosferoje ilgalaikės kaitos tendencijų ir pokyčių vertinimui naudotas neparametrinis Mann-Kendalio statistinis metodas [6]. Analizuojant sieros dioksido vidutinių metinių koncentracijų kaitą per 25 metų laikotarpį (14 pav.), stebime jų ryškų mažėjimą visose tyrimo vietose: Preiloje sumažėjo nuo 2,55 (1994 m.) iki 0,19 $\mu\text{gS}\cdot\text{m}^{-3}$ (2018 m.), Aukštaitijoje – nuo 2,73 (1994 m.) iki 0,16 $\mu\text{gS}\cdot\text{m}^{-3}$ (2018 m.) ir Žemaitijoje – nuo 2,22 (1995 m.) iki 0,21 $\mu\text{gS}\cdot\text{m}^{-3}$ (2018 m.). Nuo 1994 m. iki 2018 m. SO_2 metinės koncentracijos sumažėjo 93, 94 ir 81 procentais, atitinkamai Aukštaitijos IMS, Žemaitijos IMS ir Atmosferos tyrimų stotyje Preiloje. Visose trijose tyrimo stotyse ypatingai ryškus sieros dioksido metinių koncentracijų mažėjimas buvo nuo 1994 m. iki 2000 m. ir ženkliai lėtesnis per pastarąjį dešimtmetį. To priežastimi gali būti SO_2 emisijos mažinimo tempai [4]: nuo 1990 m. iki 2016 m. –91 % ir –92 % , o nuo 2015 m. iki 2016 m. –15,1 % ir –3,6 % , atitinkamai EU-

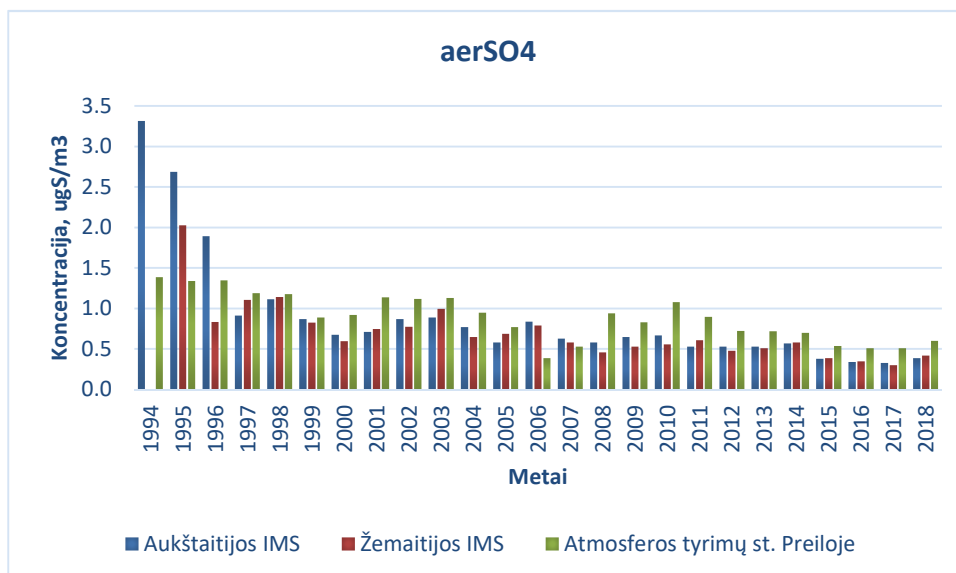


28 ir Lietuvoje.

14 pav. SO_2 metinių koncentracijų atmosferos ore kaita IM stotyse ir Preiloje



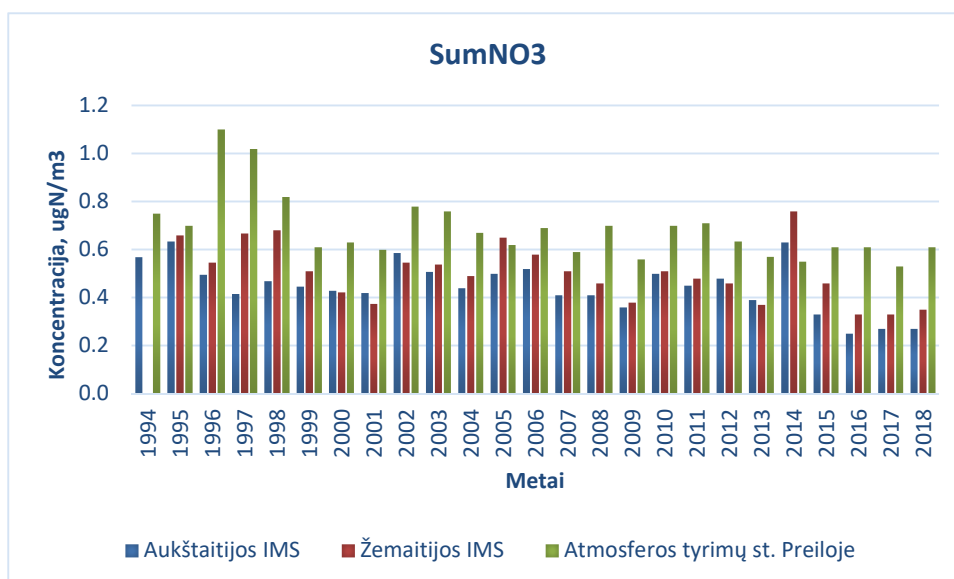
15 pav. NO₂ metinių koncentracijų atmosferos ore kaita IM stotyse ir Preiloje



16 pav. aerSO₄²⁻ metinių koncentracijų atmosferos ore kaita IM stotyse ir Preiloje

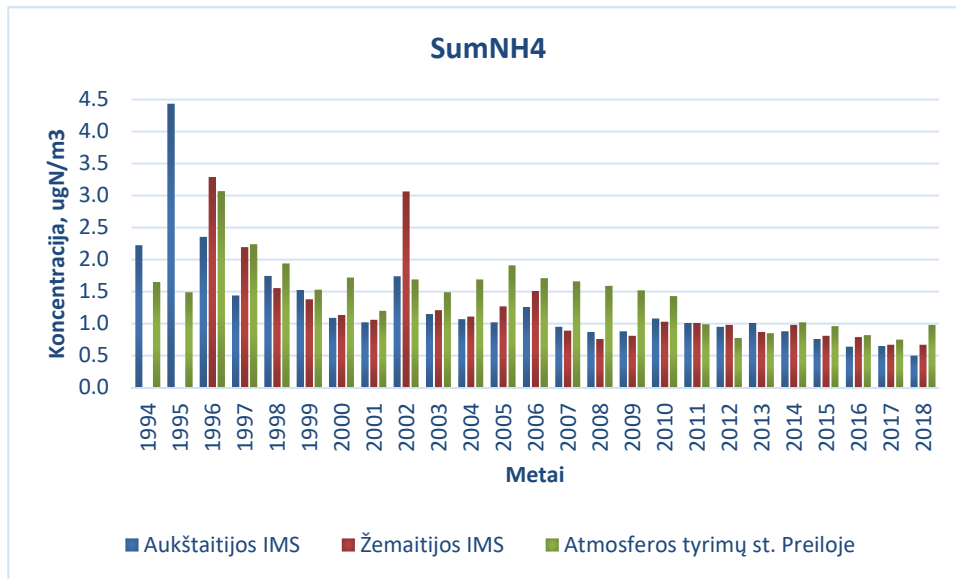
Azoto dioksido vidutinės metinės koncentracijos 1999 – 2018 m. (15 pav.) Aukštaitijos IMS kito nuo 0,66 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$ (1999 m.) iki 0,52 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$ (2018 m.). Nors ir nėra aiškios kryptingos tendencijos NO₂ koncentracijų kaitoje Aukštaitijos IMS, Mann-Kendalio statistinis metodas skaičiuoja jų 34 % mažėjimą per 19 metų. Žemaitijos IMS NO₂ koncentracijų kaitoje statistinio metodo rezultatai rodo tik 6% mažėjimą per 1999 – 2018 metų laikotarpį. Preiloje azoto dioksido vidutinių metinių koncentracijų kaitos intervalas yra nuo 2,20 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$ (1999 m.) iki 0,89 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$ (2018 m.). Statistinis metodas skaičiuoja jų 55 % mažėjimą per 25 metus. Šioje tyrimų vietoje ryškus azoto dioksido koncentracijų mažėjimas buvo nuo 1994 m. iki 1999 m., o per pastaruosius 18 metų, kaip

ir IM stotyse, metinės NO₂ koncentracijos kinta be vienapusės tendencijos. Tokia NO₂ koncentracijų ore kaitos tendencija gali būti dėl pokyčių NO₂ emisijoje: nuo 1990 m. iki 2016 m. –58 % ir –58 %, o nuo 2015 m. iki 2016 m. –37 % ir –0,4 % , atitinkamai EU-28 ir Lietuvoje. Aerosolinių sulfatų metinių koncentracijų kaita rodo (16 pav.) jų mažėjimą nuo 3,32 iki 0,39 μgS·m⁻³ (–78%) Aukštaitijos IMS, nuo 2,03 iki 0,42 μgS·m⁻³ (–69 %) Žemaitijos IMS ir Atmosferos tyrimų stotyje Preiloje nuo 1,39 iki 0,60 μgS·m⁻³ (–63 %). 17 paveiksle pateikti duomenys rodo sumos nitratų metinių koncentracijų nevienareikšmę kaitos tendenciją Aukštaitijos bei Žemaitijos stotyse ir Preiloje. Per 25 metų laikotarpį vidutinės metų sumNO₃ koncentracijos Aukštaitijoje kito nuo 0,57 iki 0,27 μgN·m⁻³ (–42 %), Žemaitijoje nuo 0,66 iki 0,35 μgN·m⁻³ (–39 %) ir Preiloje



kito nuo 1,10 iki 0,61 μgN·m⁻³ (–28 %).

17 pav. SumNO₃ metinių koncentracijų atmosferos ore kaita IM stotyse ir Preiloje



18 pav. SumNH₄ metinių koncentracijų atmosferos ore kaita IM stotyse ir Preiloje

Vidutinė metinė sumNH₄ koncentracija ore Aukštaitijoje kito nuo 2,23 iki 0,50 μgN/m³, Žemaitijoje nuo 3,29 iki 0,67 μgN/m³, Preiloje – nuo 1,65 iki 0,98 μgN/m³ (18 pav.). Visose stotyse stebima sumNH₄ metinių koncentracijų mažėjimo tendencija per 1994 – 2018 m.: –76, –58 ir –66 procentų, atitinkamai Aukštaitijos ir Žemaitijos IM stotyse ir Atmosferos tyrimų stotyje Preiloje.

IŠVADOS

Vertinant atmosferos oro taršos tyrimų duomenis Aukštaitijos IMS, Žemaitijos IMS ir Atmosferos tyrimų stotyje Preiloje 2018 m., daromos tokios išvados:

- Visiems tirtiems atmosferos ore sieros ir azoto junginiams būdingas didelis koncentracijų kaitos intervalas.
- Vertinant vidutines kiekvieno mėnesio matuotų atmosferos teršalų koncentracijas ryškiausia sezoninė koncentracijų kaita gauta azoto junginiams (NO_2 , sumNO_3) ir sieros junginiams (SO_2 ir SO_4^{2-}). Didesnės šių teršalų koncentracijos atmosferos ore matuotos per šaltąjį metų laikotarpį.
- Teršalų koncentracijoms atmosferos ore IM stotyse ir Preiloje didžiausią poveikį daro SO_2 ir NO_2 emisijos šaltiniai, kurie yra centrinėje, vakarinėje ir pietiniuose Europos regionuose.
- Visų tirtų teršalų, išskyrus SO_2 , 2018 m. vidutinės metinės koncentracijos Preiloje yra didesnės nei Aukštaitijos ir Žemaitijos IMS. Sieros dioksido vidutinė metinė koncentracija Preiloje yra 16 % didesnė nei Aukštaitijos IMS ir nežymiai (apie 10 %) mažesnė nei Žemaitijos IMS. Aerosolinių sulfatų metinė koncentracija Preiloje yra didesnė 35 ir 30 procentų, atitinkamai Aukštaitijos IMS ir Žemaitijos IMS. Azoto dioksido vidutinė metinė koncentracija Preiloje yra 1,7 karto didesnė nei Aukštaitijos IMS ir 1,3 karto didesnė nei Žemaitijos IMS.
- SO_2 ir aerSO_4 koncentracijų atmosferos ore mažėjimas Lietuvoje labiausiai yra siejamas su ženkliai 91% SO_2 emisijos mažėjimu per 1990–2016 metų laikotarpį daugumoje centrinės Europos valstybių ir Skandinavijoje.
- Visose stotyse stebima sieros ir azoto junginių (SO_2 , aerSO_4 , NO_2 , sumNO_3 ir sumNH_4) metinių koncentracijų mažėjimo tendencija per 1994 – 2018 metų laikotarpį.
- Dujinių ir aerosolinių sieros ir azoto junginių koncentracijų tyrimų apimtys (tiriami parametrai ir stebėjimo dažnis) IM stotyse (Aukštaitijos IMS ir Žemaitijos IMS) ir EMEP stotyje (Preilos atmosferos užterštumo tyrimo stotyje) atitinka keliamus programų reikalavimus. Tolimų oro teršalų pernešimo į Lietuvą vertinimui, IM stotyse teršalų koncentracijų stebėjimo dažnis turėtų būti nedidesnis nei 24 valandos. Vertinant ir prognozuojant sąlygiškai natūralių ekosistemų būklę bei ilgalaikius pokyčius jose, yra būtinas oro baseino užterštumo tyrimų tęstinumas.

LITERATŪRA

1. Mylona S. (1996) Sulphur dioxide emissions in Europe 1880-1991 and their effect on sulphur concentrations and depositions. *Tellus*, 48B, 662-689.
2. Rodhe H., Langner J., Gallardo L. and Kjellstrom E. (1995) Global scale transport of acidifying pollutants. *Water, Air, and Soil Pollution*, **85**, 37-50.
3. EEA Technical report No 6/2018. European Union emission inventory report 1990–2016 under the UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP) ISSN 1977-8449
4. EMEP Manual for Sampling and Chemical Analysis, EMEP/CCC-Report 1/95, Norwegian Institute for Air Research; Kjeller.
5. Draxler, R.R. and Rolph, G.D., 2003. HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver (Spring, MD).
6. 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, 31.

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

SANTRAUKA

Krituliams tenka svarbus vaidmuo pernešant chemines priemaišas iš atmosferos į žemės paviršių ir todėl jie yra potencialūs neigiamų efektų sukėlėjai žemės ir vandens ekosistemose. Sąlygiškai natūraliose ekosistemose destrukcijų mastus lemia patenkantis į jas cheminių priemaišų kiekis ir pačių ekosistemų buferinė geba. Tiriant cheminių priemaišų koncentracijas atmosferos krituliuose, įvertinami cheminių priemaišų srautų dydžiai, kurie priklauso nuo priemaišų koncentracijų ore ir krituliuose, o taip pat ir nuo kritulių kiekio. Krituliams krentant per medžių lają, dėl abipusės sąveikos tarp kritulių ir lajos, kinta jų cheminė sudėtis ir tuo pačiu cheminių priemaišų kiekiai iškritose į miško paklotę.

Atmosferos kritulių tyrimai 2018 m. vykdyti Aukštaitijos integruoto monitoringo stotyje (LT01), Žemaitijos integruoto monitoringo stotyje (LT03) ir Atmosferos užterštumo tyrimo stotyje Preiloje, kurios kodas Europos foninio monitoringo tinkle yra LT15. Atmosferos krituliuose, o taip pat ir po miško laja rinktuose krituliuose, tirtos tokių pagrindinių cheminių priemaišų koncentracijos: sulfatų (SO_4^{2-}), nitratų (NO_3^-), chloridų (Cl^-), amonio (NH_4^+), natrio (Na^+), kalio (K^+), magnio (Mg^{2+}), kalcio (Ca^{2+}), pH ir kritulių savitasis laidis.

Visoms pagrindinėms cheminėms priemaišoms nustatytas didelis koncentracijų krituliuose kaitos intervalas. pH kritulių metinės vertės tokios: Aukštaitijos IMS – 4,72, Žemaitijos IMS – 5,05, Preiloje – 5,10 ir tai rodo, kad 2018 m. rūgščiausi krituliai buvo Aukštaitijos IMS. Nedideli skirtumai matomi tarp cheminių komponentų koncentracijų (išskyrus Mg^{2+} , Na^+ ir Cl^-) Aukštaitijos ir Žemaitijos IMS rinktuose krituliuose. Preiloje, sulfatų, chloridų, natrio ir magnio koncentracijos yra ženkliai didesnės nei Aukštaitijoje ir Žemaitijoje. Natrio ir chlorido koncentracijos Preiloje dėl Baltijos jūros įtakos yra atitinkamai 16 ir 14 kartus didesnės nei Aukštaitijoje ir apie 6 kartus nei Žemaitijoje. Didesnės magnio koncentracijos Preiloje nei Aukštaitijoje ir Žemaitijoje taip pat gali būti siejamos su jų išnešimu iš Baltijos jūros. Stebima ryški koncentracijų didėjimo tendencija vakarų kryptimi sulfatų, chloridų, natrio ir magnio teršalų metinių koncentracijų erdvinėje kaitoje. Nagrinėjant pagrindinių cheminių priemaišų šlapiose iškritose 2018 m. erdvinę

kaitą skirtumai tarp Aukštaitijos ir Žemaitijos IMS yra nedideli, išskyrus Na^+ ir Cl^- . Preiloje sulfatų, chloridų ir natrio šlapiieji srautai yra kelis kartus didesni nei Aukštaitijoje ir Žemaitijoje daugiausia dėl įnašo iš Baltijos jūros. Neįūrinės kilmės sulfatams Preiloje teko 66 %.

Sulfatų ir nitratų šlapiųjų srautų dinamika per pastaruosius 9 metus (2010 – 2018 m.) Aukštaitijos, Žemaitijos IMS ir Preilos atmosferos tyrimo stotyse rodo mažėjimo tendenciją, atitinkamai sulfatui – 5, 7 ir 5 % per metus, nitratui – 3, 5 ir 4 % per metus. Amonio srautas Aukštaitijoje, Žemaitijoje ir Preiloje 2010 – 2018 metais sumažėjo atitinkamai 4, 3 ir 0,3% per metus.

Taikant neparimetrinį Mann-Kendalio statistinį metodą teršalų metinių koncentracijų ir šlapiųjų srautų kaitos per 25 metus (1994 – 2018 m.) vertinimui gauta, kad sulfatų koncentracijos krituliuose sumažėjo Aukštaitijoje 85%, Žemaitijoje 86% ir Preiloje 64%. Sulfatų šlapiasis srautas sumažėjo 72%, 84% ir 61%, atitinkamai Aukštaitijos, Žemaitijos IM stotyse ir Preiloje. Nitratinio azoto metinių koncentracijų ir šlapiųjų srautų eigoje nėra vienareikšmės kaitos tendencijos. Aukštaitijos IMS ir Žemaitijos IMS nitratų koncentracijos krituliuose sumažėjo atitinkamai 60% ir 62%, Preiloje – tik 36%. Aukštaitijoje ir Žemaitijoje šio teršalo srautas sumažėjo 42 ir 56%, o Preiloje – 7%. Analizuojant amonio azoto koncentracijų ir šlapiųjų srautų kaitos tendencijas per 1994 – 2018 m. IM stotyse ir Preiloje stebimas amonio koncentracijos mažėjimas: Aukštaitijos IMS – 30%, Žemaitijos IMS – 28% ir Preiloje – 38%. Amonio azoto šlapiieji metiniai srautai sumažėjo Aukštaitijos IMS –23%, Žemaitijos IMS – 33% ir Preiloje – 32%.

Nustatyta, kad krentant atmosferos krituliams per medžių lają, cheminių priemaišų, išskyrus azoto junginius, kiekiai iškritose į polajį yra iki 41 karto didesni nei atviroje vietoje. Abiejose IMS didelis padidėjimas iškritose kalio (K^+) rodo šio elemento išplovimą krituliais iš lajos. Azoto junginių absorbcija lajoje gali būti priežastimi mažesnių azoto junginių kiekių iškritose į miško paklotę nei atviroje vietoje. Pagrindinių cheminių priemaišų srautai į miško paklotę abiejose IM stotyse 2018 m. yra netolygūs kritulių kiekiui; esant 1,3 karto didesniai polajinių kritulių metiniam kiekiui Aukštaitijoje nei Žemaitijoje, į polajį Žemaitijoje šiais metais pateko apie 22 % daugiau sieros, 25% kalcio, 8 % magnio, apie 2 kartus daugiau chloridų ir kalio, 2,7 karto natrio. Palyginus iškritų rūgštingumą gauta, kad H^+ metinis srautas į polajį buvo 2 kartus didesnis Aukštaitijoje nei Žemaitijoje. 2018 metais azoto junginių (NO_3 ir NH_4) srautas į miško paklotę taip pat buvo beveik 2 kartus didesnis Aukštaitijoje nei Žemaitijoje. Šie stebimi

pokyčių skirtumai tarp integruoto monitoringo stočių gali būti dėl lajos skirtingos struktūros: Aukštaitijos IMS vyrauja pušys su ažūrinėmis lajomis ir mažu lapijos ploto indeksu, o Žemaitijos IMS – eglės su tankiomis lajomis ir dideliu lapijos ploto indeksu.

Pagrindinių cheminių priemaišų srautų į miško paklotę dinamika per pastaruosius 9 metus (2010–2018 m.) Aukštaitijos ir Žemaitijos IMS rodo mažėjimo tendenciją, atitinkamai sulfatui – 6 ir 9 %, nitratui – 6 ir 13 % bei amoniui – 5 ir 12 % per metus.

IVADAS

Sąlygiškai natūraliose ekosistemose destruktijų mastus lemia patenkantis į jas cheminių priemaišų kiekis ir pačių ekosistemų buferinė geba. Koncentruodami atmosferoje esančias vandenyje tirpias chemines priemaišas, krituliai gražina jas sausumos ir vandens ekosistemoms. Tiriant cheminių priemaišų koncentracijas atmosferos krituliuose, įvertinami teršalų srautų dydžiai iš atmosferos į ekosistemas, kurie priklauso nuo priemaišų koncentracijų ore ir krituliuose, o taip pat ir nuo kritulių kiekio. Atmosferos kritulių žemas pH vertes daugiausiai lemia oksiduoti sieros ir azoto junginiai.

Atmosferos kritulių tyrimai 2018 m. vykdyti Aukštaitijos integruoto monitoringo stotyje (LT01), Žemaitijos integruoto monitoringo stotyje (LT03) ir atmosferos užterštumo tyrimo stotyje Preiloje, kurios kodas Europos monitoringo tinkle yra LT15. Kritulių cheminės sudėties tyrimo tikslai tokie: gauti informaciją apie teršalų koncentracijas krituliuose, nustatyti erdvinius ir laikinius teršalų koncentracijų pokyčius, teršalų atmosferinius srautus į sąlygiškai natūralias ekosistemas ir miško paklotę. Krituliuose atviroje vietoje ir krituliuose po miško laja, tirtos tokių pagrindinių cheminių priemaišų koncentracijos: sulfatų (SO_4^{2-}), nitratų (NO_3^-), chloridų (Cl^-), amonio (NH_4^+), natrio (Na^+), kalio (K^+), magnio (Mg^{2+}) ir kalcio (Ca^{2+}). Matuotas kritulių savitasis laidumas ir pH. Vandenilio (H^+) jonų koncentracija skaičiuota iš matuotų pH verčių.

DARBO METODIKA

Siekiant sumažinti teršalų sausųjų iškritų iš atmosferos patekimą į kritulių rinktuvą, Integruoto Monitoringo stotyse (IMS) ir Preiloje krituliai buvo renkami į rinktuvus su dangčiais, kurie automatiškai atsidaro prasidėjus lietui ar sniegui ir užsidaro,

pasibaigus krituliams. Preiloje kritulių rinkimui naudojamas automatinis rinktuvas ARS 1500 (MTX Italija).

IM stotyse krituliai rinkti iškritę per savaitę, o Preiloje – per parą. Vykdamat atmosferos iškritų tyrimus Aukštaitijos IM stotyje surinkta 44 ir Žemaitijos IM stotyje – 35 atmosferos kritulių savaitiniai bandiniai per 2018 m. ir Preiloje – 94 atmosferos kritulių paros bandiniai. Polajinių kritulių monitoringas Lietuvoje vykdytas dviejose IM stotyse: Aukštaitijos IMS ir Žemaitijos IMS. Atmosferos krituliai rinkti kiekvieną mėnesį į penkis rinktuvus pastatytus vienoje linijoje kas 10 m po miško laja ir į vieną rinktuvą atviroje vietoje. Apjungiant tyrimų duomenis iš penkių po laja esančių rinktuvų mažinama kurio nors vieno medžio lajos įtaka rezultatų tikslumui ir gaunami rezultatai atspindi tiriamojo miško lajos poveikį atmosferos kritulių cheminei sudėčiai ir teršalų srautams į miško paklotę. Tęsiant polajinių kritulių tyrimus per 2018 m. Aukštaitijos IMS surinkta 71 (59 bandiniai po laja ir 12 – atviroje vietoje) ir Žemaitijos IM stotyje – 67 kritulių bandiniai (55 bandiniai po laja ir po 12 – atviroje vietoje).

Atmosferos ir polajinių kritulių bandiniai, surinkti Aukštaitijos ir Žemaitijos IM stotyse, buvo tiriami Aplinkos apsaugos agentūros aplinkos tyrimų departamente. Krituliai, kurie buvo renkami Preiloje, analizuoti Fizinių ir technologijos mokslų centro Fizikos institute. Anijonų (sulfatų, nitratų ir chloridų) koncentracijos krituliuose nustatomos jonų chromatografijos metodu, naudojant jonų mainų chromatografą “DIONEX 2011i” su kolonėlėmis AG4A-SC ir AS4A-SC, konduktometrinių detektorių. Amonio koncentracijų nustatymui indofenoliniu metodu naudotas spektrofotometras “SPECORD 210 PLUS”, pH matavimams naudotas laboratorinis skaitmeninis pH-metras 320 PerpHecT su kombinuotu PerpHecT Ross elektrodu, kalibruojant jį su standartais pH = 4,0 ir pH = 7,0. Natrio ir kalio koncentracijų tyrimui naudotas liepsnos fotometras PAŽ 2, magnio ir kalcio koncentracijos nustatytos Perkin-Elmer firmos atominiu absorbciniu spektrofotometru Zeeman/3030.

Cheminių priemaišų 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+} – 0,002 mg/l, Mg^{2+} – 0,001 mg/l. Atmosferos kritulių bandiniai rinkti ir pagrindinių cheminių teršalų koncentracijos juose tirtos pagal EMEP bei WMO/GAW rekomendacijas. Įvertintas kiekvienos tiriamos krituliuose cheminės komponentės koncentracijos matavimo patikimumas ir tikslumas, analizuojant sintetinių lietu (EMEP ir WMO tinklo standartai) su žinomomis komponentių koncentracijomis. Analizuojamų komponentių koncentracijų nuokrypis nuo tikrosios jų vertės neviršijo 10 %. Kiekvieno

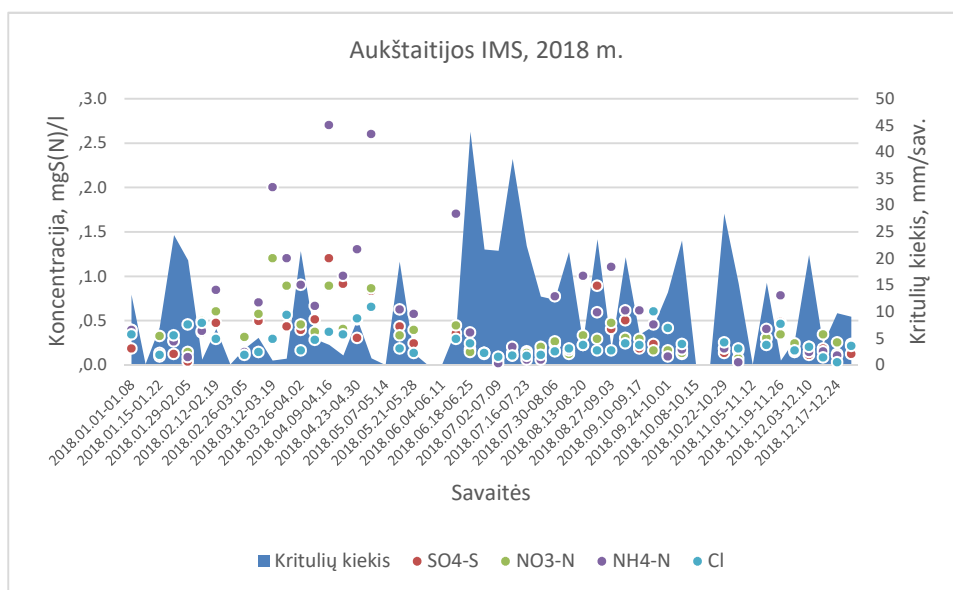
bandinio cheminės analizės kokybę įvertinta pagal teigiamų ir neigiamų jonų koncentracijų ($\mu\text{ekv/l}$) balansą.

Nagrinėjant SO_4^{2-} koncentracijas Preiloje buvo įvertinamas šio teršalo įnašas iš Baltijos jūros. Jūrinės kilmės sulfatų kiekis krituliuose skaičiuojamas naudojant atitinkamus koeficientus pagal Na^+ arba Cl^- koncentracijas kritulių bandinyje. Atėmus jūrinės kilmės $\text{SO}_4^{2-}-\text{S}_{\text{sea}}$ kiekį iš matuoto $\text{SO}_4^{2-}-\text{S}_{\text{tot}}$ kiekio kritulių bandinyje, gauname nejūrinės kilmės sulfatų koncentracijas, kurias žymime $\text{SO}_4^{2-}-\text{S}_{\text{nss}}$. Šioje ataskaitoje pateikiamos teršalų savaitės ir mėnesių vidutinės tūrinės koncentracijos, kurios skaičiuotos pagal kiekvienos savaitės (IM stotyse) ir dienos (Preiloje) teršalo koncentraciją krituliuose ir kritulių kiekį, o taip pat ir vidutinės 2018 m. metinės koncentracijos, įvertinant metinį kritulių kiekį.

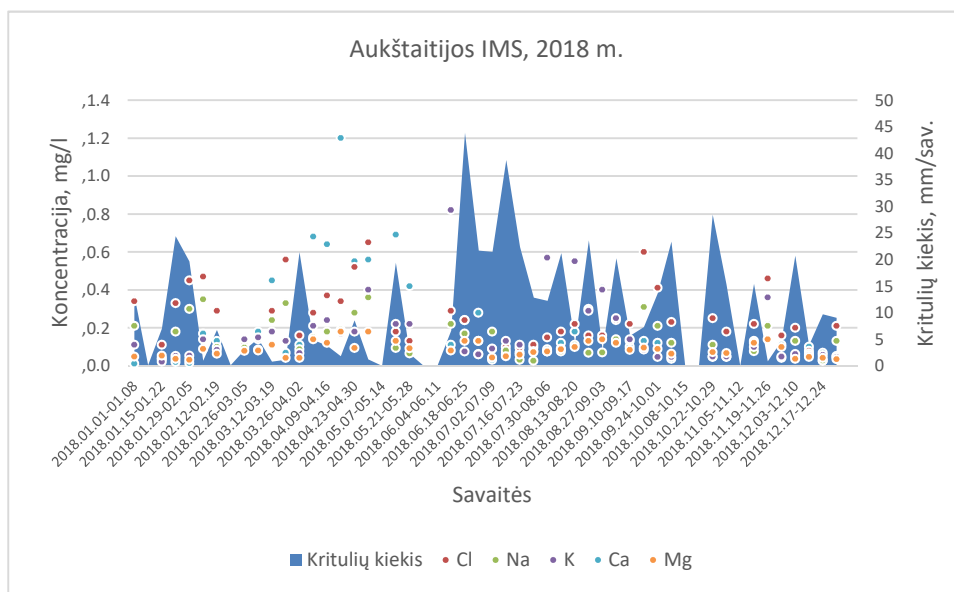
2.1 PAGRINDINIŲ CHEMINIŲ PRIEMAIŠŲ FONINIŲ KONCENTRACIJŲ BEI FIZINIŲ PARAMETRŲ ATMOSFEROS IŠKRITOSE TYRIMAI

TYRIMŲ REZULTATAI

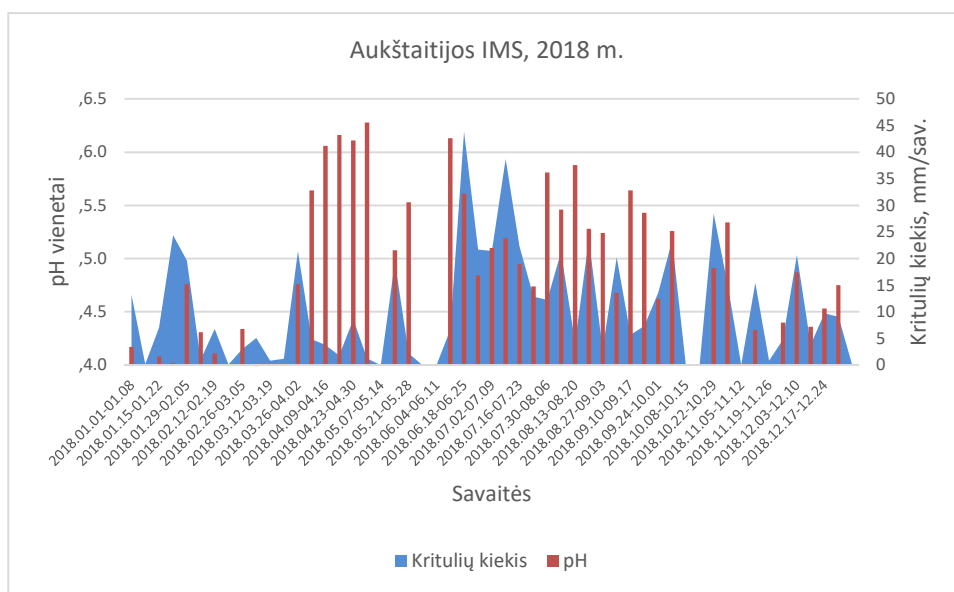
Pagrindinių cheminių priemaišų koncentracijų savaitės kritulių mėginiuose Aukštaitijos IM stotyje kaita pateikta 1 ir 2 pav. Cheminių komponentų koncentracijos kito tokiuose intervaluose: sulfatai nuo 0,03 iki 1,20 mgS/l, nitratai nuo 0,07 iki 1,20 mgN/l, amonis nuo 0,01 iki 2,70 mgN/l, chloridas nuo 0,03 iki 0,65 mg/l, natriis nuo 0,03 iki 0,36 mg/l, kalis nuo 0,02 iki 0,82 mg/l, kalcis nuo 0,01 iki 1,20 mg/l ir magnis nuo 0,03 iki 0,18 mg/l. Šią gan ryškia pagrindinių cheminių priemaišų koncentracijų kaitą per 2018 m. daugiausia lėmė kritulių kiekis. Pateiktų pagrindinių cheminių priemaišų koncentracijų kaitoje ženkliai didesnės sulfatų, nitratų ir amonio koncentracijos nei 2018 m. vidutinės koncentracijos (atitinkamai 0,23 mgS/l, 0,24 mgN/l ir 0,37 mgN/l) matuotos kovo 12 – 19 d., kovo 19 – 26 d., balandžio 2 – 9 d., balandžio 9 – 16 d., balandžio 30– gegužės 7d. esant mažam kritulių kiekiui, atitinkamai 0,81 mm/sav., 1,16 mm/sav., 4,87 mm/sav., 3,79 mm/sav ir 1,23 mm/sav. Mažiausios sulfatų, nitratų ir amonio koncentracijos nustatytos sausio 29 – vasario 5 d., liepos 2 – 9 d., liepos 9 – 16 d., esant kritulių kiekiui atitinkamai 19,6, 21,4 ir 38,7mm/sav. Kitų pagrindinių cheminių priemaišų (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^-) koncentracijų kaita savaitės mėginiuose analogiška SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ .



1 pav. SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ koncentracijų ir kritulių kiekio kaita savaitės mėginiuose Aukštaitijos IMS.



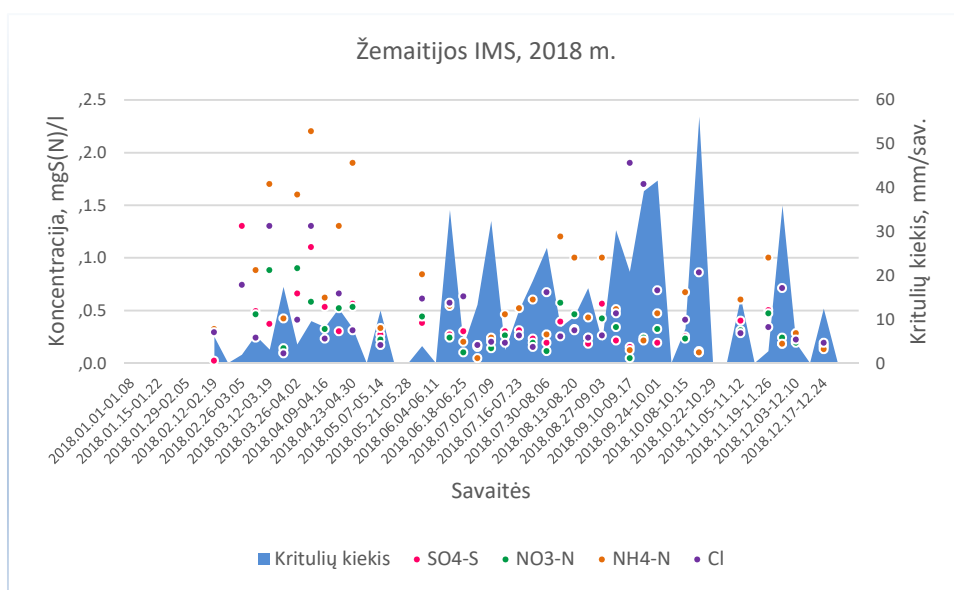
2 pav. Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- koncentracijų ir kritulių kiekio kaita savaitės mėginiuose Aukštaitijos IMS.



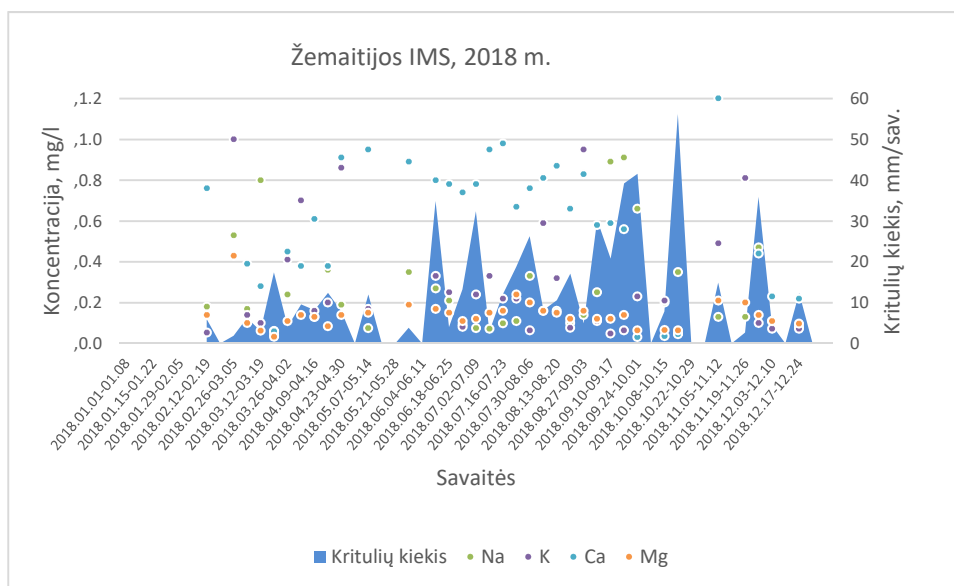
3 pav. pH ir kritulių kiekio kaita savaitės mėginiuose Aukštaitijos IMS.

Aukštaitijos IM stotyje kritulių pH vertės savaitės mėginiuose kito nuo 3,99 iki 6,28 (3 pav.). Rūgštūs krituliai, kurių pH vertės buvo mažesnės nei 5,0, vyravo sausio – kovo, rugsėjo, spalio – gruodžio mėn. Per kitus metų mėnesius kritulių pH kito nuo 5,08 iki 6,28. Pagrindinių cheminių priemaišų koncentracijų krituliuose kaita savaitės mėginiuose Žemaitijoje (4 ir 5 pav.) gauta tokia: sulfatams nuo 0,02 iki 1,30 mgS/l,

nitratams nuo 0,04 iki 6,70 mgN/l, amoniui nuo 0,05 iki 7,20 mgN/l, chloridui nuo 0,09 iki 1,90 mg/l, natriui nuo 0,06 iki 1,80 mg/l, kaliui nuo 0,04 iki 1,0 mg/l, kalciumui nuo 0,03 iki 2,0 mg/l ir magniui nuo 0,03 iki 0,43 mg/l. Didelių koncentracijų epizodai, SO_4^{2-} , NO_3^- ir NH_4^+ koncentracijos buvo kelis kartus didesnės nei 2018 m. vidutinės, atitinkamai 0,25 mgS/l, 0,28 mgN/ ir 0,49 mgN/l, ypač vasario mėn. 26 – kovo 5 d., kovo mėn. 12 d. – 19 ir balandžio mėn. 2 – 9 d., balandžio mėn. 23 – 30 d. kritulių per šias savaites buvo atitinkamai 1,9, 3,1, 9,6 ir 7,9 mm. Mažiausios sulfatų, nitratų ir amonio koncentracijos nustatytos birželio mėn. 25 – liepos 2 ir liepos 2 – 9 d., spalio 15 – 22 dienomis, esant kritulių kiekiui atitinkamai 13,3, 32,4 ir 56,2 mm/sav.

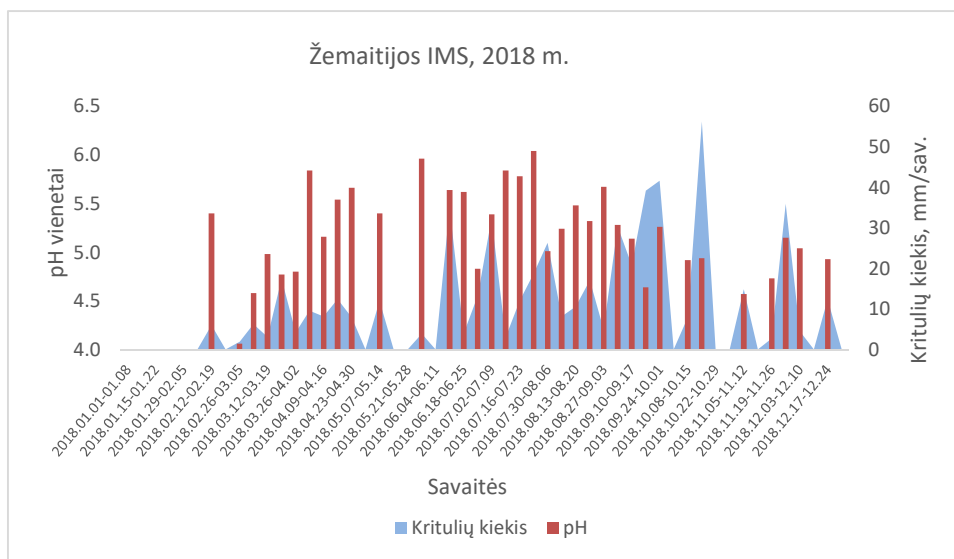


4 pav. SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Cl^- koncentracijų ir kritulių kiekio kaita savaitės mėginiuose Žemaitijos IMS.



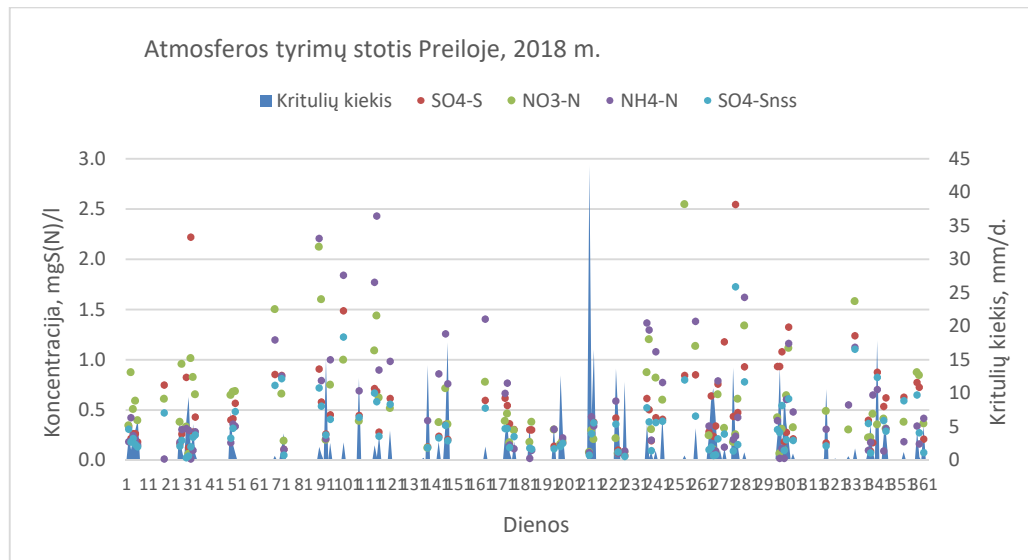
5 pav. Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, koncentracijų ir kritulių kiekio kaita savaitės mėginiuose Žemaitijos IMS.

Žemaitijos IMS stotyje kritulių pH vertės savaitės mėginiuose kito nuo 4,06 iki 6,04 (6 pav.) Krituliai, kurių pH vertės buvo mažesnės nei 5,0, vyravo vasario – kovo, spalio – gruodžio mėn. Per kitus metų mėnesius iškritusių kritulių pH vertė kito nuo 5,01 iki 6,04.

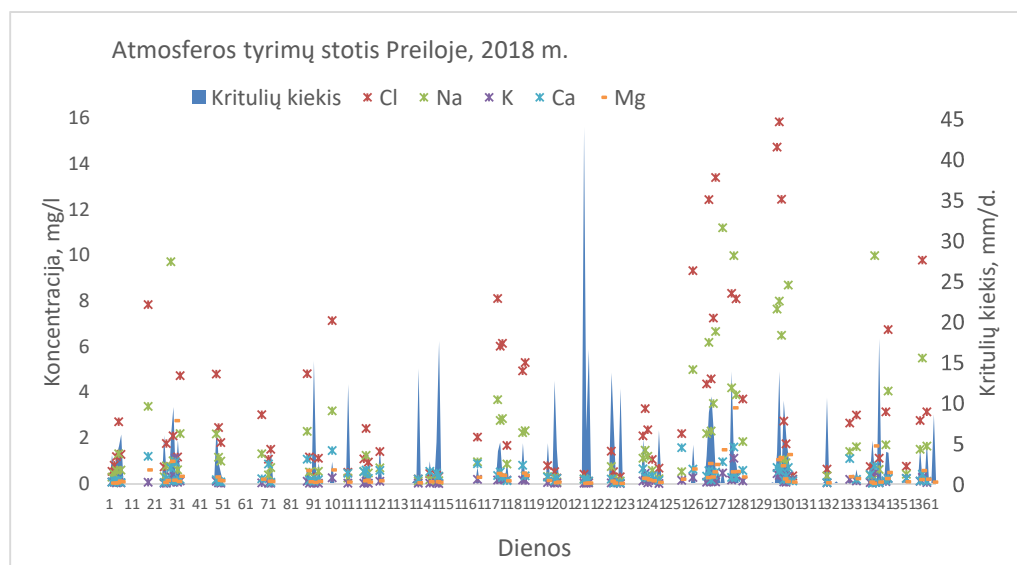


6 pav. pH ir kritulių kiekio kaita savaitės mėginiuose Žemaitijos IMS.

Preiloje (7 ir 8 pav.) cheminių priemaišų koncentracijos krituliuose kito gan dideliame intervale: sulfatai nuo 0,05 iki 3,24 mgS/l, nitratai nuo 0,06 iki 2,54 mgN/l, amonis nuo 0,02 iki 3,42 mgN/l, chloridas nuo 0,11 iki 64,74 mg/l, natris nuo 0,06 iki 25,41 mg/l, kalis nuo 0,01 iki 1,13 mg/l, kalcis nuo 0,03 iki 1,62 mg/l ir magnis nuo 0,01 iki 3,32 mg/l. Gretindami kritulių kiekį ir teršalų koncentracijas galime matyti, kad kelis kartus didesnės nei 2018 m. vidutinės tiriamų komponenčių koncentracijos matuotos kovo mėn. 9 – 10, 29 – 30 d., balandžio mėn. 9 – 10 d., rugsėjo mėn. 10 – 11 d., spalio mėn. 7 – 8 d. lapkričio mėn. 23 – 24, 26 – 27 dienomis, esant kritulių kiekiui mažesniau nei 5 mm per dieną.

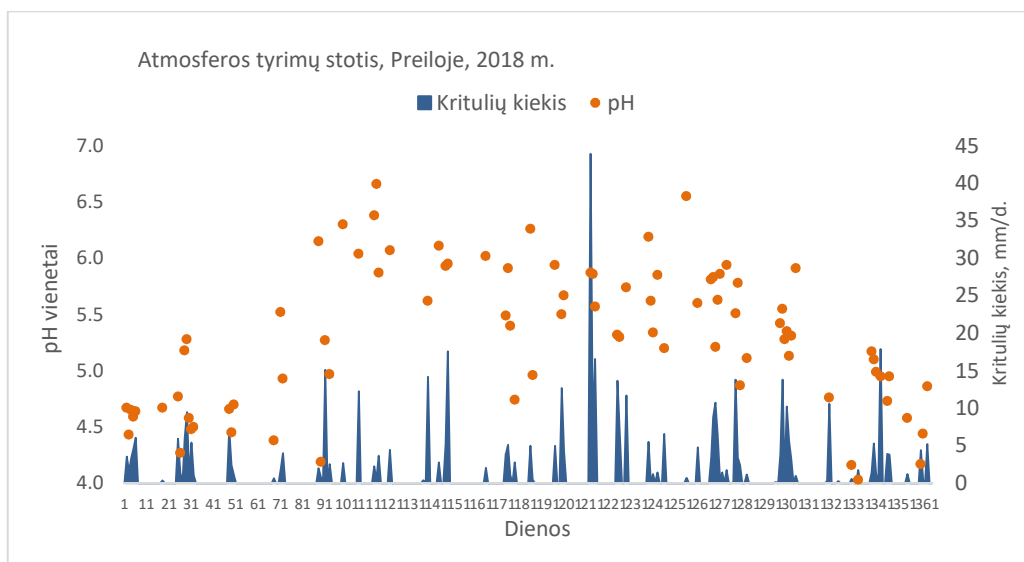


7 pav. SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ koncentracijų ir kritulių kiekio kaita vienos paros mėginiuose atmosferos tyrimų stotyje Preiloje.

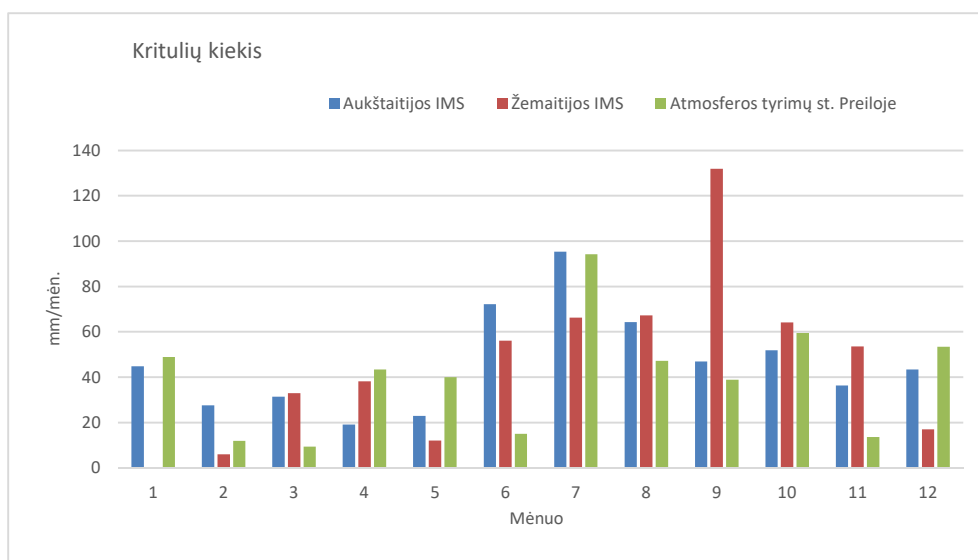


8 pav. Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , Mg^{2+} koncentracijų ir kritulių kiekio kaita vienos paros mėginiuose atmosferos tyrimų stotyje Preiloje.

Preiloje kritulių pH vertės paros mėginiuose kito nuo 4,10 iki 7,28 (9 pav.). Rūgštūs krituliai ($\text{pH} < 5,0$) vyravo sausio – vasario ir lapkričio – gruodžio mėn. Per kitus metų mėnesius iškritusių kritulių pH vertės daugeliu lietaus atvejų kinto 5,10 iki 6,66.



9 pav. pH ir kritulių kiekio kaita vienos paros mėginiuose atmosferos tyrimų stotyje Preiloje.

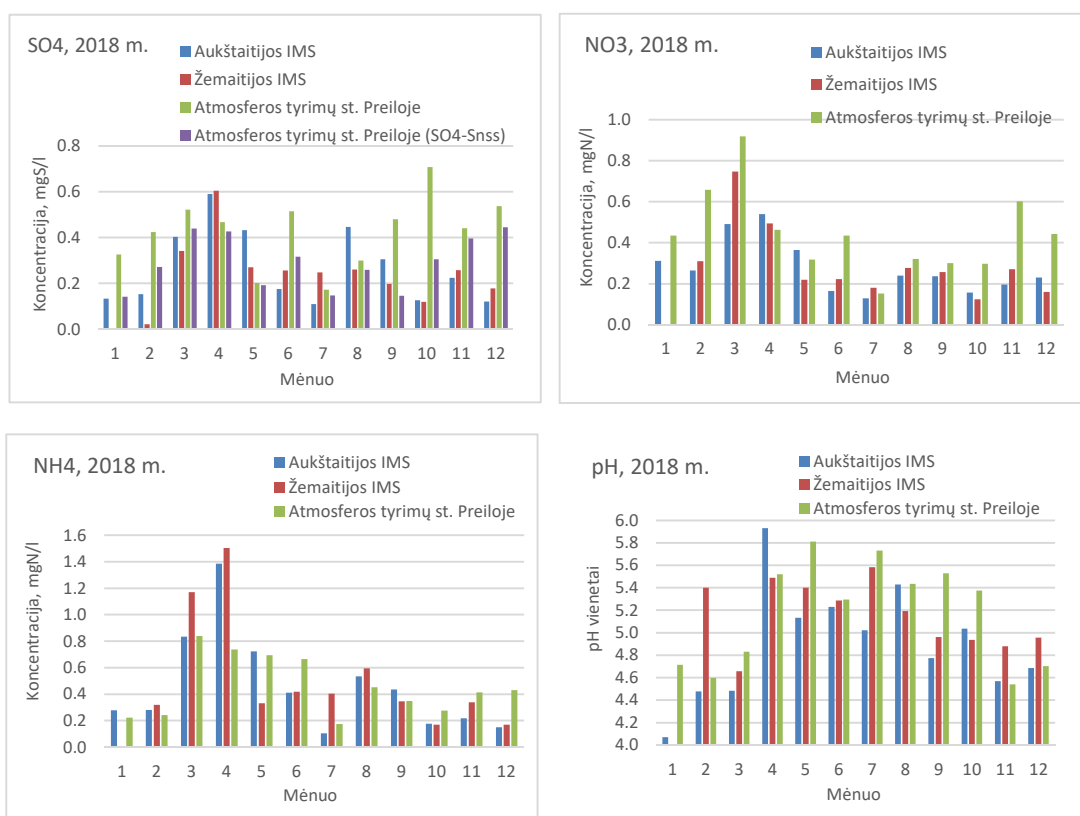


10 pav. Kritulių kiekio sezoninė kaita Aukštaitijos IMS, Žemaitijos IMS ir atmosferos tyrimų stotyje Preiloje.

Didelį įtaką cheminių priemaišų koncentracijoms krituliuose ir jų kiekiams šlapiosiose iškritose daugiausiai daro jų koncentracijos ore ir kritulių kiekis bei jų pobūdis. Pateikti 10 pav. duomenys rodo, kad didžiausias kritulių kiekis 2018 m. Žemaitijoje iškrito per rugsėjo mėnesį – 132 mm. Aukštaitijoje ir Preiloje lietingiausias buvo liepos mėnuo, kritulių iškrito, atitinkamai 95 ir 94 mm/mėn. Mažiausias kritulių kiekis Žemaitijoje buvo vasario mėn. – 6 mm/mėn., Aukštaitijoje – balandžio mėn. – 19 mm/mėn. Preiloje mažiausiai lijo vasario – kovo mėnesiais, atitinkamai 12 ir 9 mm/mėn.

Metinis kritulių kiekis 2018 m. buvo Aukštaitijos IMS –557 mm, Žemaitijos IMS – 545 mm ir Preiloje – 475 mm.

Pagrindinių priemaišų koncentracijų ir jų atmosferinių iškritų į sąlygiškai natūralias ekosistemas erdvinių ir laikinių pokyčių vertinimui, skaičiavome svertines pagal kritulių kiekį kiekvieno mėnesio vidutines koncentracijas. Tyrimų duomenys rodo, kad (11 ir 12 pav.) sulfatų koncentracijos didesnės nei 2018 m. vidutinė 0,23 mgS/l Aukštaitijos IMS matuotos per kovo – gegužės ir rugpjūčio – rugsėjo mėnesius. Per kitus mėnesius jos buvo mažesnės už vidutinę metinę sulfatų koncentraciją. Žemaitijos IMS sulfatų koncentracijos didesnės nei 2018 m. vidutinė 0,25 mgS/l nustatytos kovo – balandžio mėnesiais, sekančiais mėnesiais jos mažai skyrėsi nuo metų vidutinių koncentracijų. Preiloje šios komponentės koncentracijos didesnės nei 2018 m. vidutinė 0,40 mgS/l nustatytos kovo – gegužės ir rugsėjo – spalio mėnesiais. Įvertinus Baltijos jūros įnašą, kuris kito nuo 2 iki 96%, SO_4 -S_{ns} metinė koncentracija yra 0,26 mgS/l.

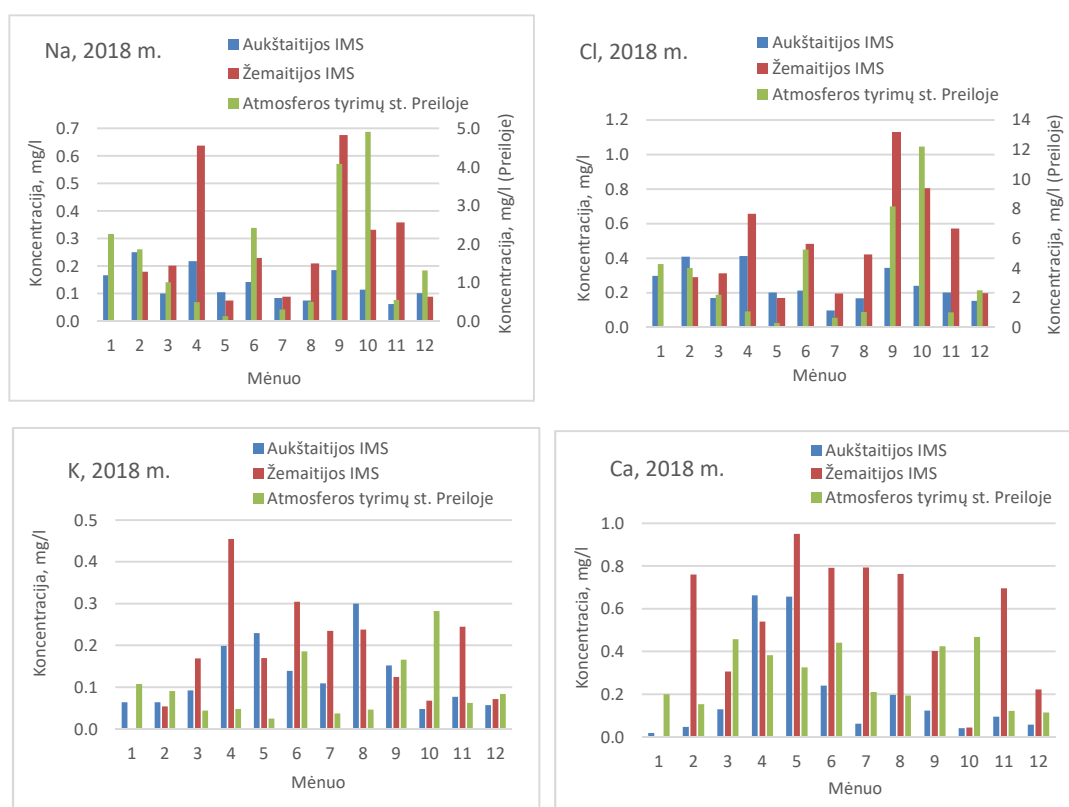


11 pav. SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ koncentracijų ir pH sezoninė kaita Aukštaitijos IMS, Žemaitijos IMS ir atmosferos tyrimų stotyje Preiloje.

Nitratinio azoto koncentracijų sezoninėje kaitoje (11 pav.) didesnės nei 2018 m. vidutinės koncentracijos gautos per kovo – balandžio mėnesius Aukštaitijoje ir Žemaitijoje. Per sekančius mėnesius NO_3^- koncentracijos kito nuo 0,12 iki 0,28 mgN/l,

esant metų vidutinei koncentracijai šiose tyrimų vietose, atitinkamai 0,24 mgN/l ir 0,28 mgN/l. 2018 m. vidutinė nitratų koncentracija Preiloje yra 0,35 mgN/l ir sezoninėje kaitoje didesnės už vidutinę koncentraciją gautos sausio – balandžio, birželio ir lapkričio – gruodžio mėnesiais.

Didžiausios per 2018 m. amonio azoto koncentracijos Aukštaitijos IMS buvo kovo (0,83 mgN/l), balandžio (1,39 mgN/l), gegužės (0,72 mgN/l) mėnesiais, Žemaitijos IMS – kovo (1,17 mgN/l), balandžio (1,50 mgN/l) mėnesiais, Preiloje – kovo (0,84 mgN/l), balandžio (0,74 mgN/l), gegužės (0,69 mgN/l) ir birželio (0,66 mgN/l) mėnesiais, esant metų vidutinei koncentracijai Aukštaitijos IMS – 0,37 mgN/l, Žemaitijos IMS – 0,49 mgN/l ir Preiloje – 0,40 mgN/l. Krituliai, kurių pH vertės mažesnės nei 5,0, Aukštaitijoje ir Preiloje buvo sausio – kovo, lapkričio – gruodžio mėnesiais, o Žemaitijoje kovo ir

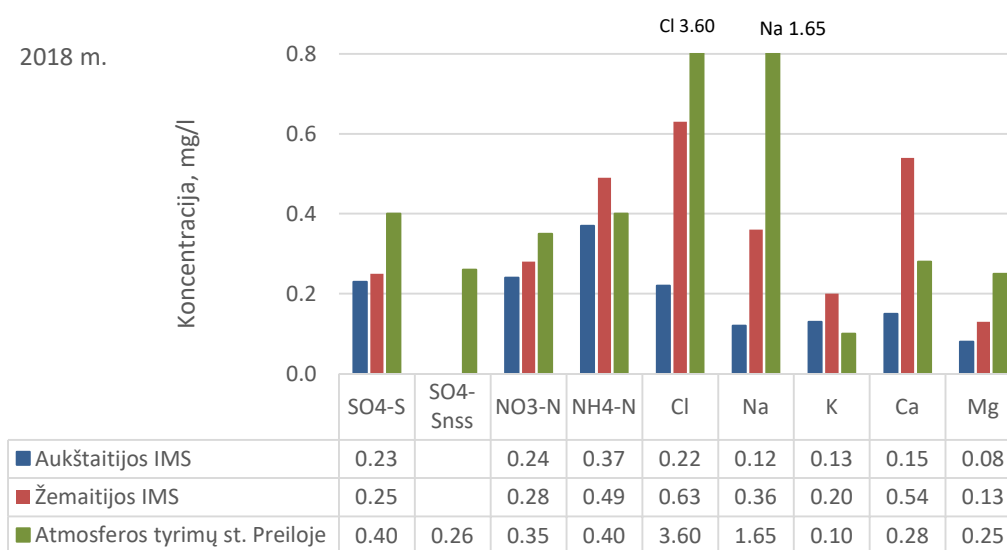


rugėjo – gruodžio mėnesiais.

12 pav. Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} ir K^+ koncentracijų sezoninė kaita Aukštaitijos IMS, Žemaitijos IMS ir atmosferos tyrimų stotyje Preiloje.

12 pav. pateikti duomenys rodo, kad Na^+ ir Cl^- vidutinės mėnesio koncentracijos Preiloje yra ženkliai didesnės nei Aukštaitijos ir Žemaitijos IMS. Stiprus teigiamas koreliacinis ryšys tarp Na ir Cl jonų Preiloje (0,99) ir Žemaitijos IMS (0,95), ir šiek tiek silpnesnis (0,80) Aukštaitijos IMS patvirtina šių jonų krituliuose jūrinę kilmę. Tai siejama su

intensyvesniu šių cheminių komponentų išnešimu iš Baltijos jūros. Akivaizdi Baltijos jūros įtaka ir Žemaitijos regionui. Na⁺ ir Cl⁻ mėnesio vidutinių koncentracijų sezoninėje kaitoje (12 pav.) didesnės nei 2018 m. vidutinės gautos per šaltąjį laikotarpį. 2018 m. vidutinės koncentracijos Na⁺ ir Cl⁻ gautos tokios: Aukštaitijos IMS – 0,12, ir 0,22 mg/l, Žemaitijos IMS – 0,36 ir 0,63 mg/l, Preiloje – 1,65 ir 3,60 mg/l. Kalio jonų vidutinių mėnesio koncentracijų krituliuose eigoje stebimas mažesnis kaitos intervalas nei kitoms komponentams, esant metų vidutinei 2018 metų koncentracijai Aukštaitijos IMS – 0,13 mg/l, Žemaitijos IMS – 0,20 mg/l ir Preiloje – 0,10 mg/l. Duomenys 13 pav. rodo



pagrindinių cheminių priemaišų vidutinių metinių, svertinių pagal kritulių kiekį, koncentracijų atmosferos krituliuose erdvinę kaitą.

13 pav. Pagrindinių cheminių priemaišų vidutinių metinių koncentracijų, svertinių pagal kritulių kiekį, erdvinė kaita.

Nedideli skirtumai visose tyrimų stovyse matomi tarp cheminių komponentų koncentracijų (išskyrus Na⁺, Cl⁻, Ca²⁺ ir Mg²⁺). Preiloje chloridų, natrio ir magnio koncentracijos yra ženkliai didesnės nei Aukštaitijoje ir Žemaitijoje. Natrio ir chlorido koncentracijos Preiloje dėl Baltijos jūros įtakos yra atitinkamai 16 ir 14 kartus didesnės nei Aukštaitijoje ir apie 6 kartus nei Žemaitijoje. Didesnės magnio koncentracijos Preiloje nei Aukštaitijoje ir Žemaitijoje taip pat gali būti siejamos su jų išnešimu iš Baltijos jūros. Metinės vidutinės pagal kritulių kiekį H⁺ koncentracijos (μekv/l) buvo tokios: 19,17 (Aukštaitijos IMS), 8,97 (Žemaitijos IMS) ir 8,02 (Preila) ir atitinkamai pH vertės yra 4,72, 5,05 ir 5,10. Duomenys rodo, kad rūgščiausi krituliai buvo Aukštaitijos IMS.

Cheminių priemaišų kiekiai krituliuose įvertinti pagal priemaišų koncentracijas krituliuose ir kritulių kiekius. Pagrindinių cheminių priemaišų šlapiųjų srautų sezoninė

kaita pateikiama 1, 2 ir 3 lentelėse. Duomenys rodo, kad priemaišų dydžių kaitą lėmė ir cheminių priemaišų koncentracijos krituliuose, ir kritulių kiekis. Didžiausias kiekis per mėnesį su krituliais į ekosistemas Aukštaitijoje pateko sulfatų, nitratų ir amonio rūgščių mėn., atitinkamai 28,7 mgS/m², 15,4 mgN/m² ir 34,3 mgN/m²; Žemaitijoje – sulfatų 26,0 mgS/m², nitratų 33,9 mgN/m² ir amonio 45,7 mgN/m² rugsėjo mėn.; Preiloje – sulfatų 42,1 mgS/m² (spalio mėn.), amonio 32,1 mgN/m² (balandžio mėn.) ir nitratų 23,6 mgN/m² (gruodžio mėn.).

1 lentelė. Pagrindinių cheminių priemaišų šlapiųjų srautų sezoninė kaita Aukštaitijos IMS.

Metai, mėnuo	Kritulių kiekis, mm	Šlapiasis srautas, mg m ⁻² mėn. ⁻¹							
		SO ₄ -S	NO ₃ -N	NH ₄ -N	Cl	Na	K	Ca	Mg
2018.01	44.8	6.0	14.0	12.4	13.3	7.4	2.9	0.9	1.9
2018.02	27.5	4.2	7.3	7.7	11.3	6.9	1.8	1.3	1.1
2018.03	31.4	12.7	15.4	26.2	5.3	3.2	2.9	4.1	1.7
2018.04	19.0	11.2	10.3	26.4	7.8	4.2	3.8	12.6	2.3
2018.05	22.9	9.9	8.3	16.5	4.6	2.4	5.2	15.0	2.9
2018.06	72.2	12.6	11.9	29.7	15.3	10.2	10.0	17.3	9.1
2018.07	95.3	10.4	12.3	9.9	9.3	8.0	10.4	5.9	5.1
2018.08	64.3	28.7	15.4	34.3	10.8	4.8	19.3	12.7	6.7
2018.09	46.8	14.3	11.1	20.4	16.1	8.7	7.1	5.8	4.8
2018.10	51.8	6.5	8.2	9.1	12.5	5.9	2.5	2.2	3.5
2018.11	36.3	8.1	7.1	7.9	7.3	2.3	2.8	3.5	3.5
2018.12	43.3	5.2	10.0	6.4	6.6	4.4	2.5	2.5	1.7
Metinis	556	130	131	207	120	68	71	84	44

2 lentelė. Pagrindinių cheminių priemaišų šlapiųjų srautų sezoninė kaita Žemaitijos IMS.

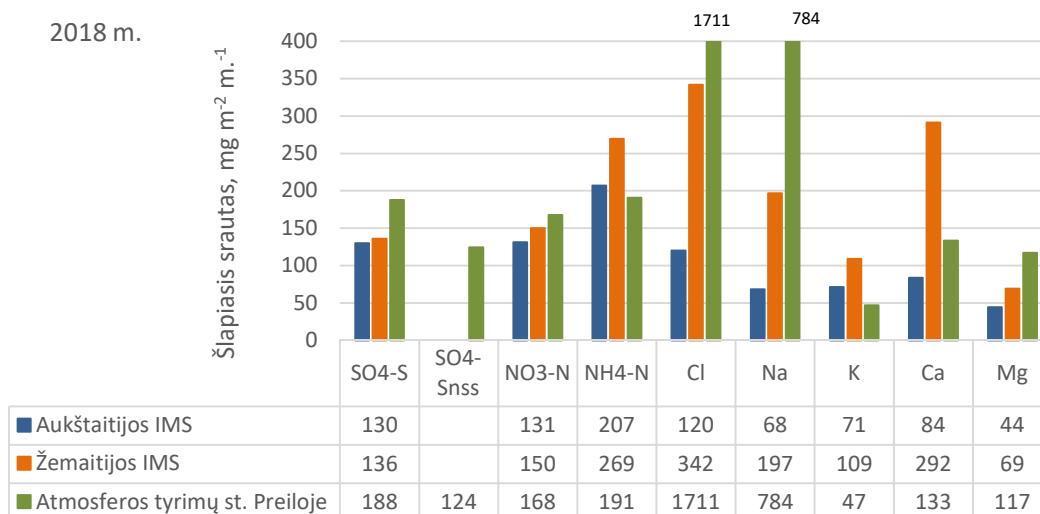
Metai, mėnuo	Kritulių kiekis, mm	Šlapiasis srautas, mg m ⁻² mėn. ⁻¹							
		SO ₄ -S	NO ₃ -N	NH ₄ -N	Cl	Na	K	Ca	Mg
2018.01	*	*	*	*	*	*	*	*	*
2018.02	6,0	0,1	1,9	1,9	1,7	1,1	0,3	4,6	0,8
2018.03	32,9	11,2	24,6	38,5	10,3	6,6	5,6	10,1	2,7
2018.04	38,1	23,1	18,8	57,3	25,0	24,3	17,3	20,6	4,6
2018.05	12,0	3,2	2,6	4,0	2,0	0,9	2,0	11,4	1,8
2018.06	56,1	14,4	12,5	23,5	27,1	12,9	17,1	44,4	8,7
2018.07	66,2	16,4	12,0	26,7	13,0	5,9	15,5	52,5	10,8
2018.08	67,2	17,5	18,6	39,9	28,4	14,1	16,0	51,3	11,0
2018.09	131,9	26,0	33,9	45,7	149,1	89,2	16,4	53,1	14,3
2018.10	64,1	7,6	8,0	10,9	51,6	21,3	4,4	2,8	4,1
2018.11	53,5	13,8	14,5	18,1	30,6	19,2	13,1	37,2	8,7
2018.12	16,9	3,0	2,7	2,9	3,3	1,5	1,2	3,8	1,7

Metinis	545	136	150	269	342	197	109	292	69
----------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	-----------

3 lentelė. Pagrindinių cheminių priemaišų šlapiųjų srautų sezoninė kaita atmosferos tyrimų stotyje Preiloje.

Metai, mėnuo	Kritulių kiekis, mm	Šlapiasis srautas, mg m ⁻² mėn ⁻¹								
		SO ₄ -S	SO ₄ -S _{nss}	NO ₃ -N	NH ₄ -N	Cl	Na	K	Ca	Mg
2018.01	48,8	15,9	6,9	21,2	10,9	209	110	5,3	9,7	12,1
2018.02	11,8	5,0	3,2	7,8	2,8	47,5	22,0	1,1	1,8	3,0
2018.03	9,4	4,9	4,1	8,6	7,9	20,7	9,5	0,4	4,3	1,9
2018.04	43,4	20,3	18,6	20,1	32,1	46,3	21,6	2,1	16,6	4,6
2018.05	40,0	8,1	7,7	12,7	27,8	11,5	5,1	1,0	13,1	2,3
2018.06	15,0	7,7	4,8	6,5	10,0	78,6	36,4	2,8	6,6	5,1
2018.07	94,2	16,3	13,9	14,4	16,4	59,8	28,7	3,5	19,9	5,2
2018.08	47,2	14,2	12,2	15,1	24,5	48,5	23,7	2,2	9,2	4,0
2018.09	38,8	18,7	5,7	11,7	13,6	317	158,4	6,4	16,5	21,6
2018.10	59,4	42,1	18,1	17,7	16,3	725	291,8	16,7	27,8	47,2
2018.11	13,5	6,0	5,4	8,1	5,6	13,7	7,5	0,8	1,6	1,0
2018.12	53,4	28,7	23,7	23,6	23,0	134	70,3	4,5	6,1	9,1
Metinis	475	188	124	168	191	1711	784	47	133	117

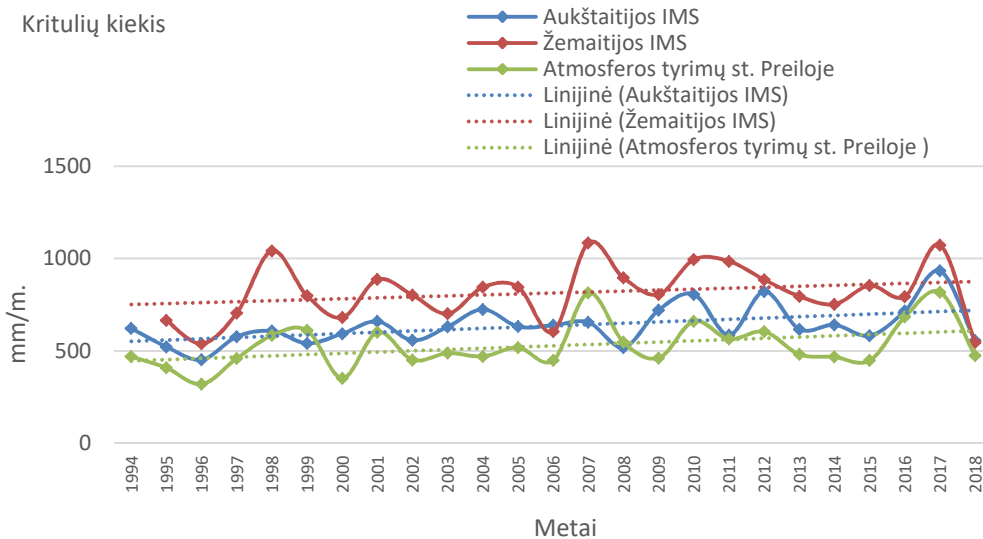
Nagrinėjant pagrindinių cheminių priemaišų šlapiuose iškritose 2018 m. erdvinę kaitą (14 pav.) akivaizdu, kad skirtumai tarp stočių yra nedideli, išskyrus Na⁺, Cl⁻ ir Ca²⁺. Šių cheminių priemaišų šlapijieji srautai Preiloje yra didesni nei IM stotyse daugiausiai dėl įnašo iš Baltijos jūros. Baltijos jūros įtaka stebima ir Žemaitijoje rinktiems atmosferos krituliams. Neįūrinės kilmės sulfatams Preiloje teko 66%.



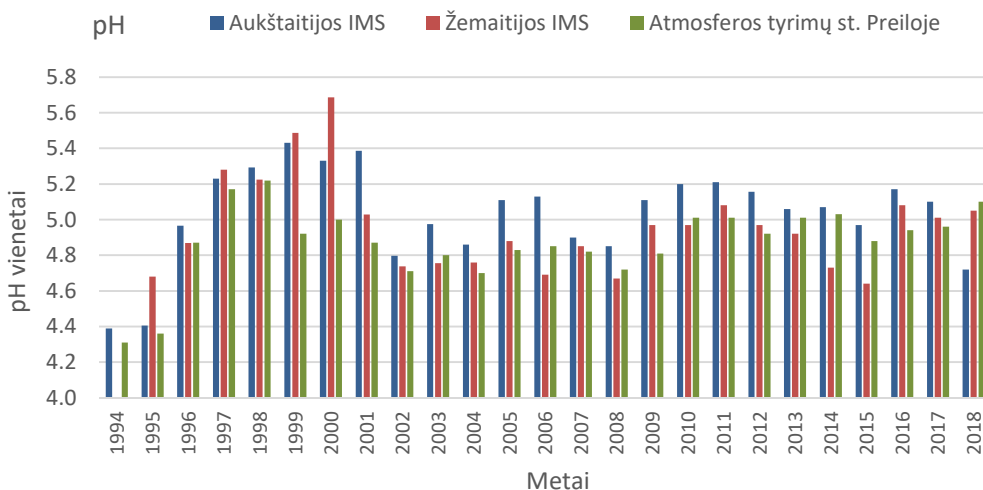
14 pav. Pagrindinių cheminių priemaišų šlapiųjų srautų erdvinė kaita.

Sulfatų, nitratų ir amonio šlapiųjų srautų dinamika per pastaruosius 9 metus (2010 – 2018 m.) Aukštaitijos, Žemaitijos IMS ir Preilos atmosferos tyrimo stotyse rodo mažėjimo tendenciją, atitinkamai sulfatui – 5, 7 ir 5 % per metus, nitratui – 3, 5 ir 4 % per metus ir amoniui – 4,3 ir 0,3% per metus. Pateiktos kritulių metinės pH vertės (16 pav.) rodo sumažėjimą paskutiniųjų devynerių metų laikotarpyje (2010 –2018 m.) Aukštaitijoje – nuo 5,20 iki 4,72 ir padidėjimą Preiloje – nuo 5,01 iki 5,10 ir Žemaitijoje – nuo 4,97 iki 5,05.

Kritulių kiekio, kritulių pH, sieros ir azoto junginių koncentracijų ir šlapiųjų iškritų kiekio kaita nuo 1994 m. iki 2018 m. Aukštaitijoje, Žemaitijoje ir Preiloje pateikiama 15, 16, 17, 18 ir 19 paveiksluose. Stebima metinio kritulių kiekio didėjimo tendencija (15 pav.) visose tyrimų vietose. Kritulių kiekio didėjimas darė įtaką daugumos cheminių priemaišų šlapiams srautams. Per 1994 – 2018 m. kritulių kiekis Aukštaitijoje padidėjo 30%, Žemaitijoje 21% ir Preiloje – 31%. Teršalų šlapiųjų srautų ilgalaikės kaitos tendencijų ir pokyčių vertinimui naudotas neparametrinį Mann-Kendalio statistinis metodas. Iš pateiktų 16 pav. duomenų matyti, kad Aukštaitijoje 1994 – 1999 m. kritulių pH didėjo nuo 4,39 iki 5,43, per sekančius metus iki 2002 m. sumažėjo iki 4,80, 2003 – 2005 m. krituliai vėl buvo mažiau rūgštus ir pH kilo iki 5,11. Žemaitijoje per 1995 – 2000 m. laikotarpį kritulių pH pakilo nuo 4,68 iki 5,69, per sekančius dvejus metus sumažėjo iki 4,74 (2002 m.) ir iki 2005 m. pakilo iki 4,88. Panaši kritulių pH metinių verčių kaita matoma ir Preiloje: didėjimas nuo 4,31 (1994 m.) iki 5,22 (1998 m.), o per sekančius metus iki 2005 m. nėra pastovios kaitos tendencijos. 2005 – 2011 m. metų laikotarpyje metinės pH vertės nežymiai didėjo. Nuo 2012 metų iki 2015 metų Aukštaitijos, Žemaitijos IM ir Preilos stotyse stebimas nežymus pH vertės sumažėjimas: Aukštaitijoje – nuo 5,21 (2011 m.) iki 4,97 (2015 m.), Žemaitijoje – nuo 5,08 (2011 m.) iki 4,72 (2015 m.) ir Preiloje – nuo 5,01 (2011 m.) iki 4,88 (2015 m.). 2016 – 2017 metais visose tyrimo vietose vėl stebimas kritulių pH pakilimas. 2018 metais Aukštaitijos IMS pH sumažėjo ir metinė vertė – 4,72, Žemaitijos IMS ir Preiloje nežymiai pakilo ir metinės vertės, atitinkamai – 5,05 ir 5,10.



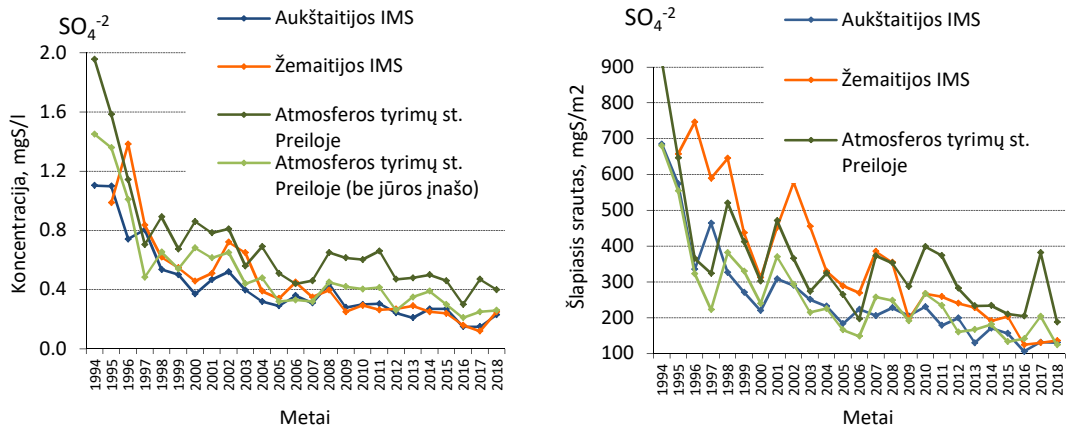
15 pav. Kritulių kiekio metinė kaita.



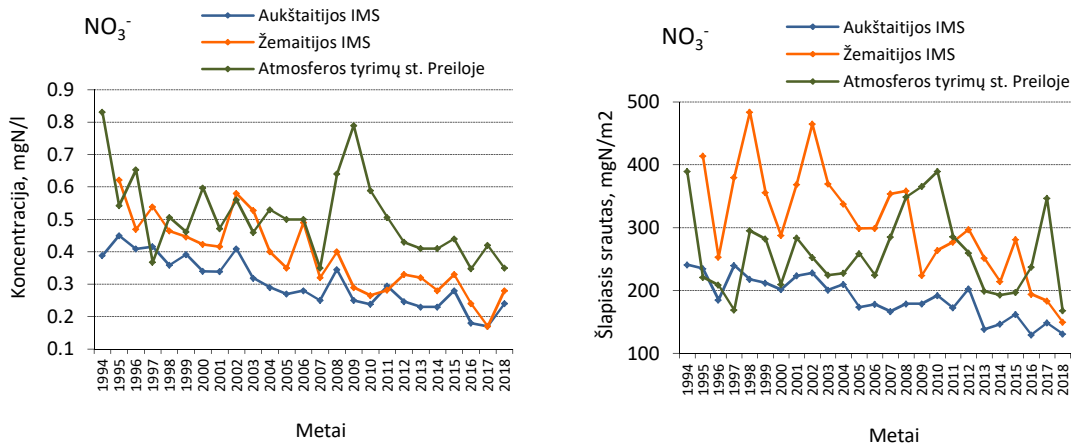
16 pav. Kritulių pH metinė kaita.

Pateikti 17 – 19 paveiksluose pagrindinių cheminių priemaišų koncentracijų ir šlapiųjų srautų metinės kaitos duomenys Aukštaitijoje ir Preiloje per pastaruosius 25 metus, o Žemaitijoje per 24 metus, rodo sulfatų, amonio ir nitratų koncentracijų ir šlapiųjų srautų mažėjimo tendenciją. Sulfatų kiekio šlapiuose iškritose mažėjimas Lietuvoje, be abejonės, labiausiai yra siejamas su ženkliu SO_2 emisijos mažėjimu daugumoje C. Europos valstybėse ir Skandinavijoje, o taip pat ir Lietuvoje, ypač pat per 1994 – 2004 m. laikotarpį. Mažesnę mažėjimo tendenciją azoto junginiams šlapiuose iškritose, matyt, lemia mažesni NO_x ir NH_3 emisijos mažinimo tempai. Tyrimai rodo, kad sieros ir azoto junginių šlapiosios iškritos žymiu mastu visumoje yra antropogeninės kilmės ir šių teršalų koncentracijos krituliuose yra 2 – 3 kartus didesnės, kai oro masės keliavo į Lietuvą virš

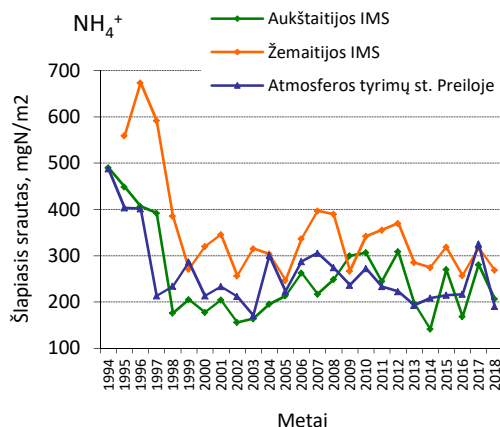
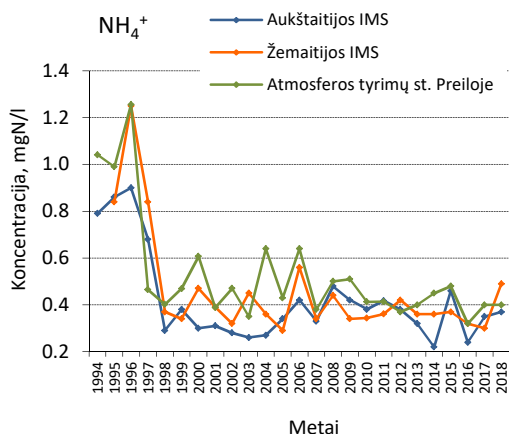
centrinės, vakarinės ir pietinių Europos valstybių nei krituliuose su oro masėmis iš šiaurės vakarų ir šiaurės.



17 pav. Sulfatų koncentracijos (mgS/l) krituliuose ir šlapiųjų srautų (mgS/m²) metinė kaita.



18 pav. Nitratų koncentracijos (mgN/l) krituliuose ir šlapiųjų srautų (mgN/m²) metinė kaita.



19 pav. Amonio koncentracijos (mgN/l) krituliuose ir šlapiųjų srautų (mgN/m²) metinė kaita.

Taikant nparametrinį Mann-Kendalio statistinį metodą teršalų metinių koncentracijų ir šlapiųjų srautų kaitos per 25 metus vertinimui gauta, kad sulfatų koncentracijos krituliuose sumažėjo Aukštaitijoje 85%, Žemaitijoje 86% ir Preiloje 64%. Sulfatų šlapiasis srautas sumažėjo 72%, 84% ir 61%, atitinkamai Aukštaitijos, Žemaitijos IM stotyse ir Preiloje. Nitratinio azoto metinių koncentracijų ir šlapiųjų srautų eigoje nėra vienareikšmės kaitos tendencijos. Aukštaitijos IMS ir Žemaitijos IMS nitratų koncentracijos krituliuose sumažėjo atitinkamai 60% ir 62%, Preiloje – tik 36%. Aukštaitijoje ir Žemaitijoje šio teršalo srautas sumažėjo 42 ir 56%, o Preiloje – tik 7%. Analizuojant amonio azoto koncentracijų ir šlapiųjų srautų kaitos tendencijas per 1994 – 2018 m. IM stotyse ir Preiloje stebimas amonio koncentracijos mažėjimas: Aukštaitijos IMS – 30%, Žemaitijos IMS – 28% ir Preiloje – 38%. Amonio azoto šlapiieji metiniai srautai sumažėjo Aukštaitijos IMS –23%, Žemaitijos IMS – 33% ir Preiloje – 7%.

IŠVADOS

Vertinant cheminių priemaišų foninių koncentracijų atmosferos šlapiose iškritose 2018 m. tyrimų duomenis Aukštaitijos integruoto monitoringo stotyje, Žemaitijos integruoto monitoringo stotyje ir atmosferos užterštumo tyrimo stotyje Preiloje, daromos tokios išvados:

- Tirtoms cheminėms priemaišoms yra būdingas didelis koncentracijų kaitos intervalas kritulių savaitės bandiniuose IM stotyse ir kritulių paros bandiniuose Preiloje.

- Metinė sulfatų (SO_4^{2-} - S_{tot}) koncentracija Preiloje gauta beveik 2 kartus didesnė nei Aukštaitijoje ir Žemaitijoje. Sulfatų metinės koncentracijos Aukštaitijoje ir Žemaitijoje nežymiai skiriasi.
- Mažėjimo tendencija rytų kryptimi matoma sulfatų, nitratų, chloridų, natrio, magnio jonų metinių koncentracijų erdvinėje kaitoje.
- Rūgščiausi krituliai 2018 m. buvo Aukštaitijos IMS. pH kritulių metinės vertės tokios: Aukštaitijos IMS – 4,72, Žemaitijos IMS – 5,05 ir Preiloje – 5,10.
- Pagrindinių cheminių priemaišų šlapiųjų iškritų 2018 m. erdvinė kaita rodo, kad Žemaitijos ir Aukštaitijos IM stotyse skirtumai tarp stočių yra nedideli, išskyrus natrio, chlorido ir magnio. Šių cheminių priemaišų šlapieji srautai yra kelis kartus didesni Preiloje: chlorido, natrio ir magnio šlapieji srautai yra kelis kartus didesni daugiausia dėl įnašo iš Baltijos jūros.
- Sulfatų, nitratų ir amonio azoto metinių koncentracijų ir jų šlapiųjų srautų kaitoje per 1994–2018 m. laikotarpį stebima mažėjimo tendencija. Sulfatų koncentracijos krituliuose sumažėjo Aukštaitijoje – 85% , Žemaitijoje – 86% ir Preiloje – 64%, šlapieji sulfatų srautai – atitinkamai 72%, 84% ir 61%. Amonio azoto koncentracijos Aukštaitijos IMS, Žemaitijos IMS ir Preiloje krituliuose sumažėjo atitinkamai 30%, 28% ir 38%, šlapieji metiniai srautai – atitinkamai 23%, 33% ir 32%. Nitratinio azoto metinių koncentracijų ir šlapiųjų srautų eigoje per 1994–2018 m. laikotarpį nėra vienareikšmės kaitos tendencijos. Aukštaitijos IMS ir Žemaitijos IMS nitratų koncentracijos krituliuose sumažėjo atitinkamai 60% ir 62%, Preiloje – 36%. Aukštaitijoje ir Žemaitijoje šio teršalo srautas sumažėjo 42% ir 56%, Preiloje –7%.
- Pagrindinių cheminių priemaišų foninių koncentracijų bei fizinių parametrų atmosferos iškritose tyrimų apimtys (tiriami parametrai ir stebėjimo dažnis) IM stotyse (Aukštaitijoje ir Žemaitijoje) ir EMEP stotyje (Preiloje) atitinka keliamus EMEP ir ICP IM programų reikalavimus. Tolimų oro teršalų pernešimo į Lietuvą vertinimui, EMEP monitoringo stotyje (Preiloje) vykdoma kritulių tyrimo programa tenkina Europos monitoringo paruoštos strategijos 2010 – 2019 m. reikalavimus: cheminių priemaišų foninių koncentracijų bei fizinių parametrų krituliuose stebėjimo dažnis turi būti ne didesnis nei 24 val. Be to, pageidaujamas tyrimo duomenų ilgalaikis tęstinumas, Preiloje gaunami tyrimo duomenys kaupiami EMEP duomenų banke nuo 1980 m. Vertinant ir prognozuojant sąlygiškai natūralių ekosistemų būklę bei ilgalaikius pokyčius jose, yra būtinas pagrindinių cheminių

priemaišų foninių koncentracijų bei fizinių parametrų atmosferos iškritose tyrimų
tęstinumas.

2.2 PAGRINDINIŲ CHEMINIŲ PRIEMAIŠŲ BEI FIZINIŲ PARAMETRŲ POLAJINIUOSE KRITULIUOSE TYRIMAI PAGAL ICP IM PROGRAMĄ.

TYRIMŲ REZULTATAI

Vykstanti biologinė sąveika tarp krituliuose bei atmosferoje esančių teršalų ir lajos, keičia kritulių cheminę sudėtį jiems krentant per medžių lają, o taip pat ir teršalų srautus į miško paklotę. Cheminiai elementai (azoto junginiai, kalis, natriis, magnis), kurie dalyvauja medžių lajos biologiniuose procesuose, gali būti ir paimami iš kritulių, ir išplaunami jais iš lajos. Tuo pačiu metu vyksta cheminių priemaišų nuplovimas, kurios sausai nusėdo iš atmosferos ant lajos. Todėl duomenys apie azoto, sieros ir šarminių katijonų atmosferinius srautus yra būtini tiriant biogeocheminius ciklus miško ekosistemose.

Pagrindinių cheminių priemaišų koncentracijos krituliuose ir srautai po medžių laja ir atviroje vietoje, matuoti 2018 m. Aukštaitijos IM stotyje, pateikti 4 ir 5 lentelėse. Kritulių pH rodo, kad rūgščiausi krituliai ($\text{pH} < 5,0$) po laja buvo per sausio – balandžio, gruodžio mėnesius, o per likusius metų mėnesius vyravo krituliai, kurių pH kito nuo 5,02 iki 5,35. Atviroje vietoje kritulių pH kito – nuo 5,08 iki 6,64. Įvertinus kritulių kiekį, metinė pH vertė po laja ir yra 4,73, atviroje vietoje – 5,62.

Nagrinėjant sulfatų, nitratų ir amonio koncentracijų ir iškritų sezoninę kaitą matyti, kad didesnės sulfatų koncentracijos polajiniuose krituliuose rastos per žiemos ir pavasario mėnesius dėl didesnių nei per vasaros mėnesius sieros junginių koncentracijų atmosferos ore. 4 ir 5 lentelėse pateikti duomenys rodo, kad nitratų koncentracija birželio – spalio mėn. ir amonio koncentracija birželio – lapkričio mėn. polajiniuose krituliuose ženkliai sumažėjo ir kito nuo 0,01 iki 0,06 mgN/l ir tai lėmė mažesnę nei kitais mėnesiais iškritusio į polajį azoto kiekį. Pagrindinių cheminių priemaišų koncentracijų krituliuose sezoninę kaitą iliustruoja ir duomenys, pateikti 20 paveiksle. Sulfatų koncentracija krituliuose po laja tik rugpjūčio ir lapkričio mėn. buvo nežymiai mažesnė nei krituliuose atviroje vietoje (santykis po laja/atviroje vietoje buvo 0,84–0,90). Per likusius metų mėnesius šis santykis (po laja/atviroje vietoje) kito nuo 1,0 iki 3,4 (sausio mėn.). Tai rodo, kad polajiniai krituliai praturtinami sulfatais dėl sausai nusėdusių sieros junginių (SO_2 ir aerolinių SO_4^{2-}) nuplovimo nuo lajos. Nitratų koncentracijų santykis (po laja/atvira vieta) kinta nuo 0,03 iki 3,48 su vidutine reikšme 0,85 rodo, kad nitratai buvo nuplaunami nuo lajos arba iš jos išplaunami.

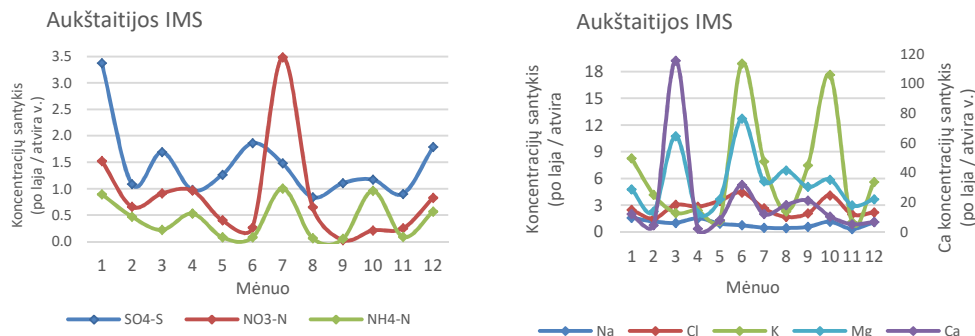
Amonio koncentracijų santykis (po laja/atvira vieta) per visus mėnesius, išskyrus liepos mėn., kintantis nuo 0,05 iki 1,0 su vidutine reikšme 0,45 rodo, kad azotas šioje cheminėje formoje yra lajos absorbuojamas geriau nei kitos maistinės medžiagos.

4 lentelė. pH ir pagrindinių cheminių priemaišų vidutinės (svertinės pagal kritulių kiekį) koncentracijos (mg/l) krituliuose po laja ir atviroje vietoje Aukštaitijos IMS

<i>Po medžių laja</i>									
Metai, mėnuo	pH	SO4-S	NO3-N	NH4-N	Cl	Na	K	Ca	Mg
2018.01	4,05	0,61	0,58	0,30	0,82	0,43	1,24	0,54	0,27
2018.02	4,43	0,27	0,22	0,16	0,58	0,32	0,59	0,12	0,10
2018.03	4,25	1,07	0,66	0,35	0,88	0,41	1,64	0,92	0,38
2018.04	4,99	0,74	0,72	0,64	1,78	0,66	1,92	1,62	0,50
2018.05	5,35	0,57	0,12	0,12	0,80	0,24	2,10	0,75	0,25
2018.06	5,31	0,35	0,04	0,02	1,20	0,57	3,22	1,30	0,53
2018.07	5,02	0,16	0,04	0,01	0,32	0,18	1,03	0,38	0,21
2018.08	5,20	0,23	0,06	0,01	0,49	0,20	0,95	0,81	0,32
2018.09	5,12	0,36	0,01	0,02	0,90	0,38	1,35	0,68	0,36
2018.10	5,09	0,18	0,03	0,02	1,23	0,49	2,12	0,46	0,35
2018.11	5,03	0,30	0,11	0,05	0,51	0,22	0,53	0,28	0,21
2018.12	4,50	0,25	0,21	0,10	0,37	0,24	0,96	0,27	0,14
vidutinė	4,73	0,35	0,16	0,10	0,70	0,32	1,40	0,59	0,28
<i>Atvira vieta</i>									
Metai, mėnuo	pH	SO4-S	NO3-N	NH4-N	Cl	Na	K	Ca	Mg
2018.01	5,40	0,18	0,38	0,34	0,33	0,27	0,15	0,05	0,06
2018.02	5,08	0,25	0,34	0,34	0,39	0,28	0,14	0,03	0,04
2018.03	5,83	0,63	0,73	1,60	0,29	0,40	0,77	0,01	0,04
2018.04	5,74	0,76	0,74	1,20	0,63	0,43	0,80	0,75	0,24
2018.05	5,67	0,45	0,30	1,40	0,23	0,26	1,70	0,09	0,07
2018.06	5,74	0,19	0,17	0,29	0,27	0,77	0,17	0,04	0,04
2018.07	5,71	0,11	0,01	0,01	0,12	0,39	0,13	0,03	0,04
2018.08	6,64	0,28	0,10	0,19	0,29	0,47	0,41	0,05	0,05
2018.09	6,12	0,33	0,36	0,31	0,43	0,68	0,18	0,03	0,07
2018.10	5,32	0,15	0,16	0,02	0,30	0,43	0,12	0,04	0,06
2018.11	6,13	0,33	0,42	0,53	0,26	0,67	0,47	0,06	0,07
2018.12	5,68	0,14	0,25	0,17	0,17	0,22	0,17	0,04	0,04
vidutinė	5,62	0,25	0,25	0,37	0,28	0,45	0,33	0,06	0,06

5 lentelė. Kritulių kiekio ir pagrindinių cheminių priemaišų srautai (mg/m²) po laja ir atviroje vietoje Aukštaitijos IMS

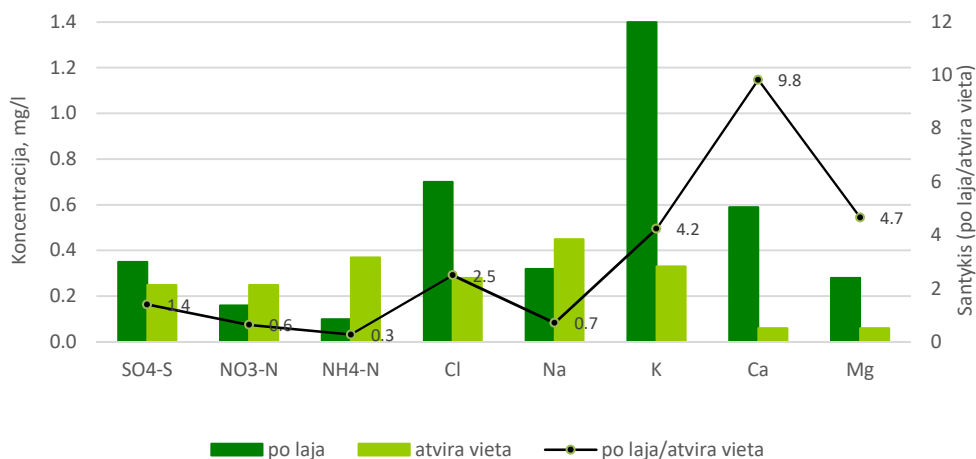
<i>Po medžių laja</i>									
Metai, mėnuo	Krituliai, mm/mėn.	SO ₄ -S	NO ₃ -N	NH ₄ -N	Cl	Na	K	Ca	Mg
2018.01	25,2	15,3	14,6	7,6	20,6	10,9	31,3	13,6	6,9
2018.02	35,5	9,6	8,0	5,7	20,7	11,5	20,8	4,3	3,4
2018.03	25,9	27,7	17,2	9,2	22,9	10,6	42,5	24,0	9,8
2018.04	13,2	9,8	9,4	8,4	23,5	8,7	25,4	21,5	6,6
2018.05	54,9	31,2	6,7	6,4	44,1	13,4	115,4	41,3	13,9
2018.06	34,0	12,0	1,5	0,8	40,7	19,5	109,2	44,2	18,2
2018.07	88,3	14,4	3,7	0,7	28,1	16,1	90,7	33,9	18,5
2018.08	56,9	13,3	3,6	0,7	27,8	11,4	53,8	46,3	18,1
2018.09	37,3	13,6	0,4	0,6	33,5	14,4	50,2	25,2	13,6
2018.10	44,9	7,9	1,5	1,0	55,4	22,0	95,2	20,6	15,5
2018.11	33,3	9,9	3,5	1,6	17,1	7,4	17,5	9,5	6,9
2018.12	52,6	13,1	10,9	5,0	19,5	12,7	50,3	14,1	7,1
Metinis	502	178	81	48	354	158	702	298	138
<i>Atvira vieta</i>									
Metai, mėnuo	Krituliai, mm/mėn.	SO ₄ -S	NO ₃ -N	NH ₄ -N	Cl	Na	K	Ca	Mg
2018.01	47,0	8,5	17,8	16,0	15,5	12,7	7,0	2,1	2,7
2018.02	34,2	8,6	11,6	11,6	13,4	9,6	4,8	0,9	1,4
2018.03	28,6	18,0	20,9	45,8	8,3	11,4	22,0	0,2	1,0
2018.04	16,8	12,8	12,5	20,2	10,6	7,2	13,5	12,6	4,0
2018.05	34,7	15,6	10,4	48,5	8,0	9,0	58,9	3,2	2,4
2018.06	74,5	14,2	12,7	21,6	20,1	57,4	12,7	3,1	3,1
2018.07	92,8	10,2	1,1	0,6	11,1	36,2	12,1	3,0	3,4
2018.08	62,5	17,5	6,1	11,9	18,1	29,4	25,6	2,8	2,9
2018.09	61,1	20,2	22,0	18,9	26,3	41,6	11,0	2,0	4,4
2018.10	69,8	10,5	11,2	1,7	20,9	30,0	8,4	3,1	4,1
2018.11	29,7	9,8	12,5	15,7	7,7	19,9	13,9	1,6	2,0
2018.12	56,9	8,0	14,2	9,7	9,7	12,5	9,7	2,3	2,1
Metinis	609	154	153	222	170	277	200	37	34



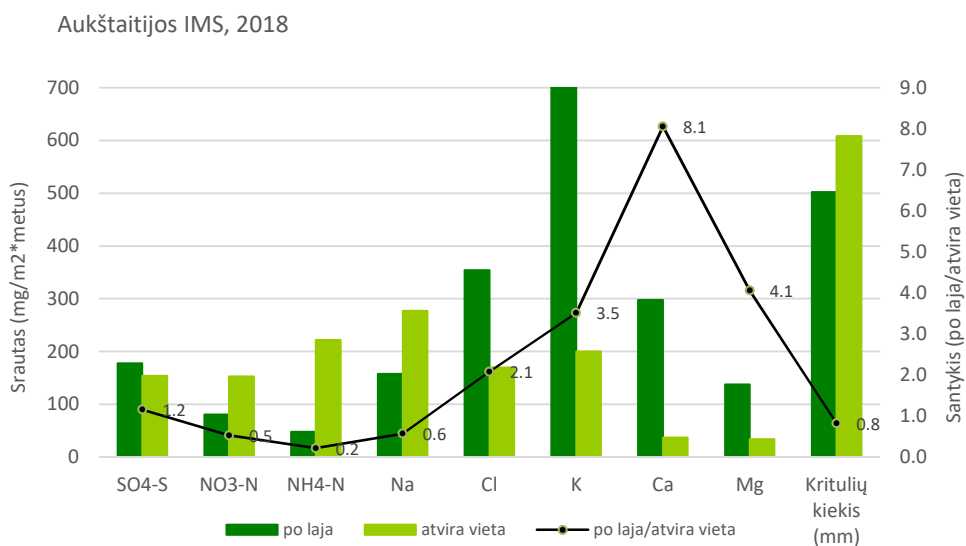
20 pav. Pagrindinių cheminių priemaišų koncentracijų santykio (po laja/atvira vieta) sezoninė kaita Aukštaitijos IMS.

Priešingai azoto junginiams, tyrimai rodo kelis kartus didesnes Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} ir K^+ koncentracijos krituliuose po laja nei atviroje vietoje. K^+ koncentracijų santykis (po laja/atvira vieta) kito nuo 1,1 iki 18,9, Cl^- – nuo 1,5 iki 4,4, Ca^{2+} – nuo 2,2 iki 116 ir Mg^{2+} – nuo 2,1 iki 12,7. Toks žymus šių komponentų koncentracijų padidėjimas polajiniuose krituliuose gali būti siejamas tiek su nuplovimu nuo lajos, tiek su išplovimu iš lajos, ypač kalio atveju. Apibendrinti pagrindinių cheminių priemaišų koncentracijų ir iškritų tyrimų krituliuose po miško laja ir miške atviroje vietoje Aukštaitijoje duomenys pateikti 21 ir 22 pav. Polajiniai krituliai labiausiai praturtinami Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} mažiau Cl^- , Na^+ . Mažesnės yra nitratinio ir amoniakinio azoto koncentracijos polajiniuose krituliuose nei atviroje vietoje rinktuose krituliuose. Kritulių kiekio santykis (po laja/atvira vieta) kito nuo 0,5 iki 0,9. 2018 m. Aukštaitijos IMS po laja iškrito 502 mm ir atviroje vietoje 609 mm kritulių. Todėl galima sakyti, kad lajoje susilaikė apie 18 % kritulių kiekio. Tyrimai rodo, kad su krituliais į miško paklotę Aukštaitijoje iškrito apie 8 kartus daugiau kalcio, 4 kartus daugiau magnio, 3,5 karto daugiau kalio jonų ir 2 kartus daugiau chloridų nors polajinių kritulių kiekis buvo mažesnis nei atviroje vietoje. Aukštaitijoje į miško paklotę sulfatinės sieros iškrito apie 16 % daugiau nei atviroje vietoje. Dėl azoto intensyvesnės absorbcijos lajoje metinis amonio azoto jonų srautas rastas 4,6 karto, o nitratinio azoto – 2 kartus didesnis atviroje vietoje nei į miško paklotę. Visumoje, 2018 m. į miško paklotę pateko 129 mgN/m^2 , tai yra beveik 66 % azoto mažiau nei su krituliais atviroje vietoje (375 mgN/m^2).

Aukštaitijos IMS, 2018 m.



21 pav. Pagrindinių cheminių priemaišų vidutinės koncentracijos, svartinės pagal kritulių kieki, po laja ir atviroje vietoje Aukštaitijos IMS.



22 pav. Pagrindinių cheminių priemaišų srautai po laja ir atviroje vietoje Aukštaitijos IMS.

6 ir 7 lentelėse pateikiami duomenys apie cheminių priemaišų koncentracijų krituliuose, rinktuose po laja ir atviroje vietoje ir srautų kaitą 2018 m. Žemaitijos IMS.

Kritulių pH rodo, kad rūgščiausi krituliai (pH < 5,0) po laja buvo per, vasario, kovo ir gruodžio mėnesius, o atviroje vietoje – per vasario, kovo, rugsėjo – gruodžio mėnesius.

6 lentelė. pH ir pagrindinių cheminių priemaišų vidutinės (svertinės pagal kritulių kiekį) koncentracijos (mg/l) krituliuose po laja ir atviroje vietoje Žemaitijos IMS

<i>Po medžių laja</i>									
Metai, mėnuo	pH	SO ₄ -S	NO ₃ -N	NH ₄ -N	Cl	Na	K	Ca	Mg
2018.01	*	*	*	*	*	*	*	*	*
2018.02	4,40	1,73	0,73	0,14	8,02	3,43	11,84	3,14	1,04
2018.03	4,98	2,32	0,30	0,07	3,18	1,34	5,67	1,98	0,69
2018.04	5,82	0,59	0,25	0,06	1,94	0,80	2,79	1,38	0,41
2018.05	6,40	0,12	0,01	0,002	1,27	0,28	2,21	0,58	0,16
2018.06	6,05	0,36	*	0,03	4,58	1,10	6,85	3,59	1,06
2018.07	5,65	0,43	0,04	0,10	3,42	1,30	9,39	4,68	0,99
2018.08	5,71	0,44	0,09	0,06	3,15	1,10	7,39	3,70	0,82
2018.09	5,28	0,64	0,02	0,04	8,03	2,74	9,01	4,48	1,45
2018.10	5,08	0,79	0,02	0,05	13,13	3,67	14,67	1,26	1,04
2018.11	5,94	0,93	0,06	0,06	2,49	0,76	5,63	1,48	0,31
2018.12	4,80	4,52	0,98	0,48	7,26	4,19	22,94	5,05	1,76
vidutinė	5,19	0,94	0,19	0,08	4,15	1,52	7,22	2,30	0,71
<i>Atvira vieta</i>									
Metai, mėnuo	pH	SO ₄ -S	NO ₃ -N	NH ₄ -N	Cl	Na	K	Ca	Mg
2018.01	*	*	*	*	*	*	*	*	*
2018.02	4,19	0,04	0,45	0,34	1,60	1,00	0,07	0,47	0,09
2018.03	4,71	0,54	0,65	1,20	0,46	0,27	0,08	0,39	0,10
2018.04	5,42	0,65	0,84	1,10	0,70	0,39	0,26	0,95	0,18
2018.05	5,66	0,45	0,46	0,75	0,39	0,23	0,56	1,10	0,19
2018.06	5,66	0,28	**	0,02	0,91	0,45	0,09	0,81	0,17
2018.07	5,77	0,55	0,03	0,01	0,31	0,14	0,05	0,73	0,12
2018.08	5,53	0,24	0,12	0,21	0,52	0,22	0,06	0,69	0,12
2018.09	4,72	0,23	0,30	0,18	1,30	0,86	0,06	0,60	0,18
2018.10	4,91	0,17	0,23	0,26	0,92	0,50	0,07	0,08	0,08
2018.11	4,94	0,69	0,79	0,96	0,55	0,26	0,54	1,70	0,24
2018.12	4,69	0,24	0,29	0,24	0,56	0,34	0,08	0,32	0,12
vidutinė	4,80	0,30	0,30	0,33	0,85	0,49	0,11	0,57	0,13

* – Nėra duomenų

** – Mėginys užterštas, laboratorijoje nustatyta NO₃-N koncentracija – 16,0 mg/l

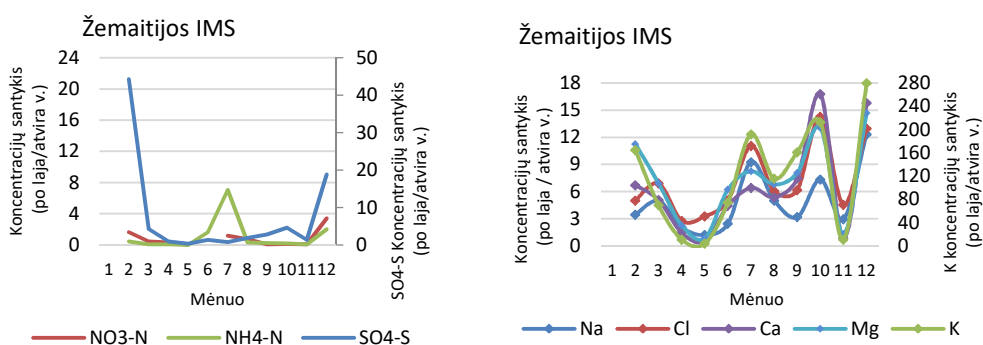
7 lentelė. Kritulių kiekio ir pagrindinių cheminių priemaišų srautai (mg/m²) po laja ir atviroje vietoje Žemaitijos IMS

<i>Po medžių laja</i>									
Metai, mėnuo	Krituliai, mm/mėn.	SO4-S	NO3-N	NH4-N	Cl	Na	K	Ca	Mg
2018.01	*	*	*	*	*	*	*	*	*
2018.02	87,8	54,8	23,1	4,5	254,8	109,1	376,1	99,7	32,9
2018.03	18,6	73,6	9,4	2,3	101,0	42,7	180,0	62,9	21,9
2018.04	13,9	18,6	8,0	1,8	61,7	25,4	88,6	43,8	13,1
2018.05	6,3	4,0	0,2	0,1	40,4	8,7	70,1	18,4	5,1
2018.06	15,6	11,6	1,9	1,0	145,5	35,1	217,5	114,0	33,6
2018.07	32,2	13,5	1,3	3,1	108,8	41,2	298,3	148,6	31,5
2018.08	39,2	13,8	2,8	2,0	99,9	35,0	234,8	117,7	25,9
2018.09	57,2	20,4	0,6	1,3	255,0	86,9	286,1	142,3	46,1
2018.10	82,4	25,0	0,8	1,6	417,1	116,5	466,0	40,0	33,2
2018.11	13,5	29,4	1,9	1,7	79,1	24,3	178,7	47,1	10,0
2018.12	66,0	143,5	31,1	15,2	230,5	133,2	728,5	160,4	56,0
Metinis	433	408	81	35	1794	658	3125	995	309
<i>Atvira vieta</i>									
Metai, mėnuo	Krituliai, mm/mėn.	SO4-S	NO3-N	NH4-N	Cl	Na	K	Ca	Mg
2018.01	*	*	*	*	*	*	*	*	*
2018.02	70,4	2,7	31,7	23,9	112,6	70,4	5,1	33,1	6,5
2018.03	25,8	13,9	16,8	31,0	11,9	7,0	2,1	10,1	2,6
2018.04	42,4	27,6	35,6	46,6	29,7	16,5	11,0	40,3	7,6
2018.05	22,6	10,2	10,4	17,0	8,8	5,2	12,7	24,9	4,3
2018.06	50,3	14,1	**	1,0	45,8	22,6	4,6	40,7	8,6
2018.07	67,8	37,3	2,3	0,9	21,0	9,5	3,3	49,5	8,1
2018.08	85,4	20,5	10,2	17,9	44,4	18,8	5,5	58,9	10,2
2018.09	114	26,2	34,2	20,5	148,2	98,0	6,4	68,4	20,5
2018.10	124,5	21,2	28,6	32,4	114,5	62,3	8,6	9,3	10,0
2018.11	22,3	15,4	17,6	21,4	12,3	5,8	12,0	37,9	5,4
2018.12	61,5	14,8	17,8	14,8	34,4	20,9	5,0	19,7	7,4
Metinis	687	204	205	227	584	337	76	393	91

* – Nėra duomenų

** – Mėginys užterštas

Per likusius metų mėnesius pH krituliuose po laja kito nuo 5,08 iki 6,40, o atviroje vietoje – nuo 5,42 iki 5,77. Įvertinus kritulių kiekį, metinės pH vertės: po laja – 5,19 ir atviroje vietoje – 4,80, t.y., krituliai buvo rūgštesni atviroje vietoje. Analizuojant sulfatų koncentracijų ir iškritų metinę kaitą matyti, kad didžiausia sulfatų koncentracija krituliuose po laja buvo 4,52 mgS/l (gruodžio mėn.). Per likusius mėnesius kito nuo 0,12 mgS/l (gegužės mėn.) iki 2,32 mgS/l (kovo mėn.). Didžiausias sieros kiekis 143,5 mgS/m² į miško paklotę po laja pateko taip pat gruodžio mėnesį. Iš pateiktų 6 ir 7 lentelėse ir 23 paveiksle duomenų matyti, kad nuo liepos iki lapkričio mėnesio nitratų koncentracija krituliuose po miško laja buvo ženkliai mažesnė nei per kitus mėnesius. Tokia nitratų koncentracijų krituliuose po laja metinė kaita gali būti siejama su nitratinio azoto absorbcija laja.

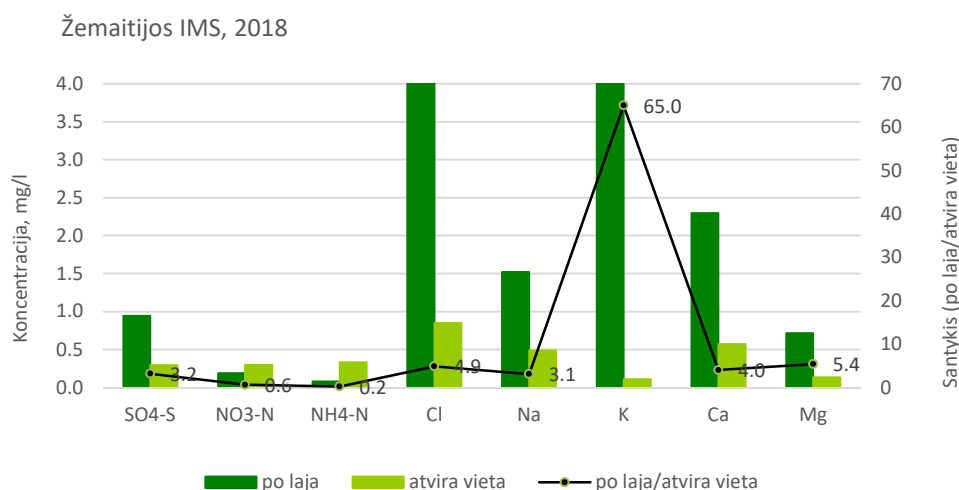


23 pav. Pagrindinių cheminių priemaišų koncentracijų santykio (po laja/atvira vieta) sezoninė kaita Žemaitijos IMS.

Analizuojant sulfatų koncentracijų ir iškritų metinę kaitą matyti, kad sulfatų koncentracija šaltuoju metų laiku 2 – 4 kartus buvo didesnė krituliuose po laja nei atviroje vietoje. Tai rodo, kad polajiniai krituliai praturtinami sulfatais dėl sausai nusėdusių ant lajos sieros junginių (SO₂ ir aerSO₄²⁻) nuplovimo. Tiriant azoto junginių koncentracijų kaitą, nustatyta, kad koncentracijų santykis (po laja/atvira vieta) nitratams kito nuo 0,02 iki 3,4 ir amoniui – nuo 0,003 iki 7,0. Vasario, liepos, gruodžio mėn. šio santykio vertės nitratams, o birželio, liepos ir gruodžio mėn. – amoniui, didesnės nei 1,0 rodo, kad polajiniai krituliai Žemaitijoje buvo praturtinami nitratinio ir amonio azotu, juos nuplaunant nuo lajos arba iš jos išplaunant. Stebimos kelis kartus didesnės K⁺, Na⁺, Cl⁻,

Ca^{2+} ir Mg^{2+} koncentracijos krituliuose po laja nei atviroje vietoje: K^+ koncentracijų santykis po laja/atvira vieta kito nuo 4 iki 280, Cl^- – nuo 3 iki 14, Mg^{2+} – nuo 1 iki 15, Ca^{2+} – nuo 1 iki 17 ir Na^+ – nuo 1 iki 12. Toks žymus šių komponentų koncentracijų padidėjimas polajiniuose krituliuose gali būti siejamas su šių elementų išplovimu iš lajos, o taip pat ir nuplovimu nuo lajos.

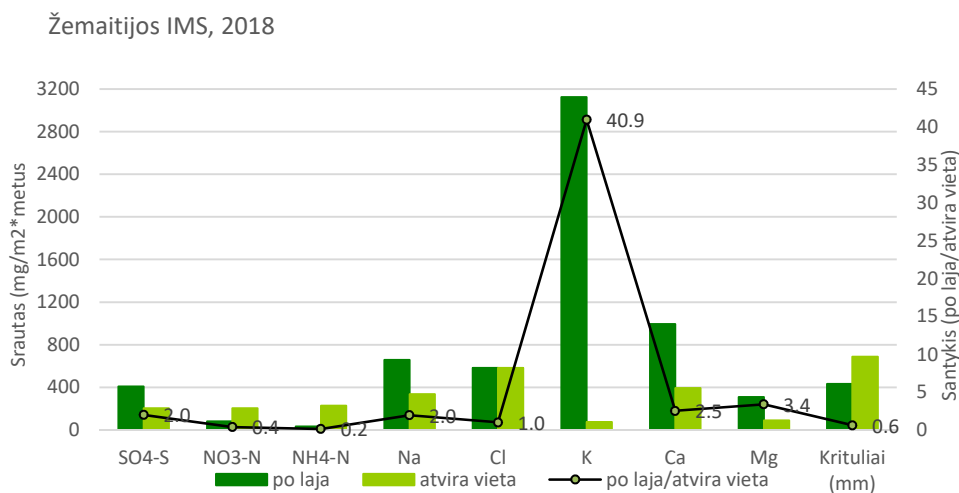
Apibendrinant 2018 m. visų mėnesių duomenis (7 lentelė) gauta, kad į polajį nitratinio azoto metinis kiekis iškritose buvo 116 mgN/m^2 , o atviroje vietoje – 433 mgN/m^2 . Amonio koncentracijos krituliuose po laja per visus mėnesius, išskyrus birželį, liepą ir gruodį, buvo ženkliai mažesnės nei krituliuose atviroje vietoje. Tai rodo, kad laja absorbuoja azotą ir jo iškritos į miško paklotę buvo mažesnės nei atviroje vietoje. Metinis amoniakinio azoto srautas po laja buvo 35 mgN/m^2 , o atviroje vietoje – 227 mgN/m^2 .



24 pav. Pagrindinių cheminių priemaišų vidutinės koncentracijos, svertinės pagal kritulių kiekį, po laja ir atviroje vietoje Žemaitijos IMS.

Pagrindinių cheminių priemaišų, išskyrus NH_4^+ ir NO_3^- metinės koncentracijos (24 pav.) po laja rinktuose krituliuose buvo kelis kartus didesnės nei krituliuose atviroje vietoje. Tyrimai rodo 4 kartus mažesnes amonio azoto koncentracijas polajiniuose krituliuose nei krituliuose atviroje vietoje. SO_4^{2-} koncentracija krituliuose po laja gauta 3 karto didesnė nei krituliuose atviroje vietoje. K^+ koncentracijų santykis po laja/atvira vieta yra didžiausias – 65. Toks ryškus kalio koncentracijų padidėjimas krituliuose po laja rodo

šio elemento išplovimą atmosferos krituliais iš lajos, nes nuplovimas nuo lajos yra nereikšmingas dėl mažų kalio koncentracijų atmosferos ore.



25 pav. Pagrindinių cheminių priemaišų srautai po laja ir atviroje vietoje Žemaitijos IMS.

Duomenys, pateikti 25 pav., rodo, kad Žemaitijos IMS 2018 m. polajinių kritulių metinis kiekis mažesnis nei atviroje vietoje: po laja iškrito 433 mm, o atviroje vietoje – 687 mm. Taigi, šioje vietoje vyraujant eglėms, laja sulaukė apie 37 % metinio kritulių kiekio. Nustatyta, kad į miško paklotę Žemaitijoje iškrito 2 kartus daugiau sulfatinės sieros ir natrio, 5,5 karto – kalcio, 3,4 karto – magnio ir 41 kartą daugiau kalio nei atviroje vietoje. Dėl azoto junginių absorbcijos laja, metinis amonio azoto srautas į miško paklotę gautas 85 %, o nitratinio azoto – 61 % mažesnis nei atviroje vietoje. Visumoje, 2018 m. į miško paklotę pateko 116 mgN/m², tai yra 73 % azoto mažiau nei su krituliais atviroje vietoje (433 mgN/m²). Dėl žymiai didesnių Ca²⁺ koncentracijų polajiniuose krituliuose ir Ca²⁺ kiekio srautuose, iškritos į polajį buvo mažiau rūgščios nei atviroje vietoje: H⁺ metinio srauto santykis (po laja/atvira vieta) gautas 0.3.

8 lentelė. pH ir pagrindinių cheminių priemaišų 2018 m. vidutinės koncentracijos, svertinės pagal kritulių kiekį, po laja ir atviroje vietoje IM stotyse

Komponentė	<i>Po laja</i>		<i>Atvira vieta</i>	
	Aukštaitijos IMS	Žemaitijos IMS	Aukštaitijos IMS	Žemaitijos IMS
pH	4,73	5,19	5,62	4,80
SO ₄ ²⁻ , mgS/l	0,35	0,94	0,25	0,30
NO ₃ ⁻ , mgN/l	0,16	0,19	0,25	0,30
NH ₄ ⁺ , mgN/l	0,10	0,08	0,37	0,33

Cl ⁻ , mg/l	0,70	4,15	0,28	0,85
Na ⁺ , mg/l	0,32	1,52	0,45	0,49
K ⁺ , mg/l	1,40	7,22	0,33	0,11
Ca ²⁺ , mg/l	0,59	2,30	0,06	0,57
Mg ²⁺ , mg/l	0,28	0,71	0,06	0,13

Iš apibendrintų 8 lentelėje duomenų matyti, kad Žemaitijoje visų pagrindinių cheminių priemaišų, išskyrus NH₄⁺, koncentracijos polajiniuose krituliuose yra didesnės nei Aukštaitijoje. Vertinant abiejose stotyse teršalų kiekius iškritose į miško paklotę su polajiniais krituliais matome, kad jie pakito netolygiai kritulių kiekiui. Pateikti duomenys rodo, kad, esant 1,2 karto didesniai polajinių kritulių metiniam kiekiui Aukštaitijoje nei Žemaitijoje, į polajį Žemaitijoje šiais metais pateko apie 56 % daugiau sieros, 55 % magnio, apie 39% chloridų, 4,5 karto daugiau kalio, 4,6 karto natrio, 3,3 karto kalcio. Palyginus iškritų rūgštingumą gauta, kad H⁺ metinis srautas į polajį buvo 3,4 karto didesnis Aukštaitijoje nei Žemaitijoje. 2018 metais azoto junginių (NO₃ ir NH₄) srautas į miško paklotę taip pat buvo apie 10 % didesnis Aukštaitijoje nei Žemaitijoje. Šie stebimi pokyčių skirtumai tarp stočių LT01 ir LT03 gali būti dėl lajos skirtingos struktūros: Aukštaitijos IMS vyrauja pušys su ažūrinėmis lajomis ir mažu lapijos ploto indeksu, o Žemaitijos IMS – eglės su tankiomis lajomis ir dideliu lapijos ploto indeksu.

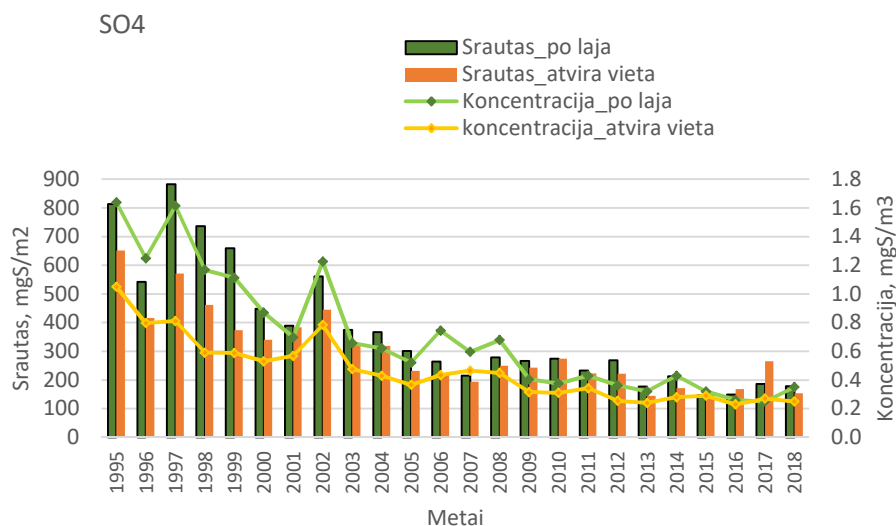
9 lentelė. Kritulių kiekis ir pagrindinių cheminių priemaišų metiniai srautai su krituliais po laja ir atviroje vietoje IM stotyse, 2018 m.

Komponentė	<i>Po laja</i>		<i>Atvira vieta</i>	
	Aukštaitijos IMS	Žemaitijos IMS	Aukštaitijos IMS	Žemaitijos IMS
Krituliai, mm	502	433	609	687
H ⁺ , ueq/m ²	9423	2785	1065	10952
SO ₄ ²⁻ , mgS/m ²	178	408	154	204
NO ₃ ⁻ , mgN/m ²	81	81	153	205
NH ₄ ⁺ , mgN/m ²	48	35	222	227
Cl ⁻ , mg/m ²	354	584	170	584
Na ⁺ , mg/m ²	158	658	277	337
K ⁺ , mg/m ²	702	3125	200	76
Ca ²⁺ , mg/m ²	298	995	37	393
Mg ²⁺ , mg/m ²	138	309	34	91

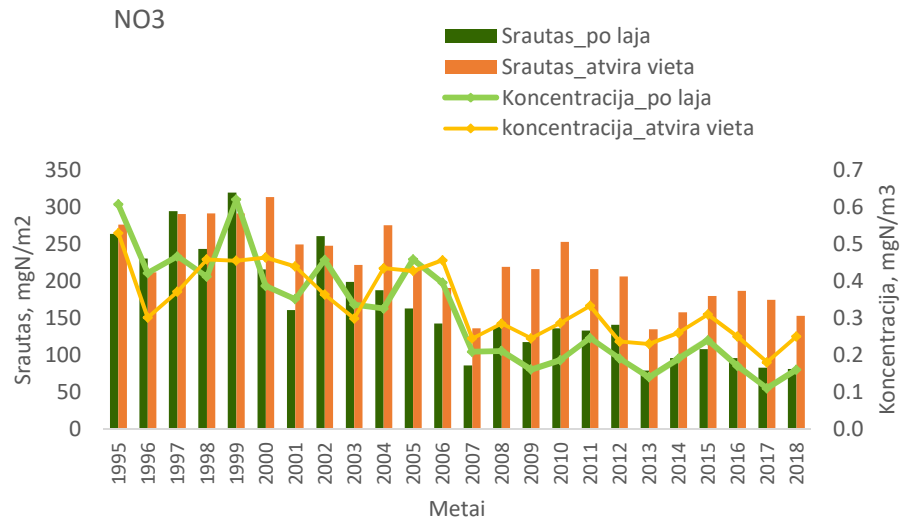
Apibendrinti 1995 – 2018 metų pagrindinių cheminių priemaišų tyrimų duomenys (26 – 28 pav.) krituliuose po miško laja ir miške atviroje vietoje Aukštaitijos IM stotyse

rodo, kad didžiausi sieros ir azoto junginių (NO_3 ir NH_4) srautai į miško paklotę buvo nustatyti 1995 – 1998 m. laikotarpiu. Vėliau jie gerokai sumažėjo ir pastaruosiu metu sieros srautas yra apie keturis kartus, o azoto junginių – apie tris kartus mažesni palyginti su metiniais srautais 1995 –1998 m. Kaip ir Aukštaitijos IMS stotyje, Žemaitijoje didžiausi sieros ir amonio azoto junginių srautai į miško paklotę buvo nustatyti 1995 – 1998 m. (29 – 31 pav.). Pastaraisiais metais sieros ir azoto junginių srautas į miško paklotę yra atitinkamai keturis ir tris kartus mažesni nei 1995–1998 metais.

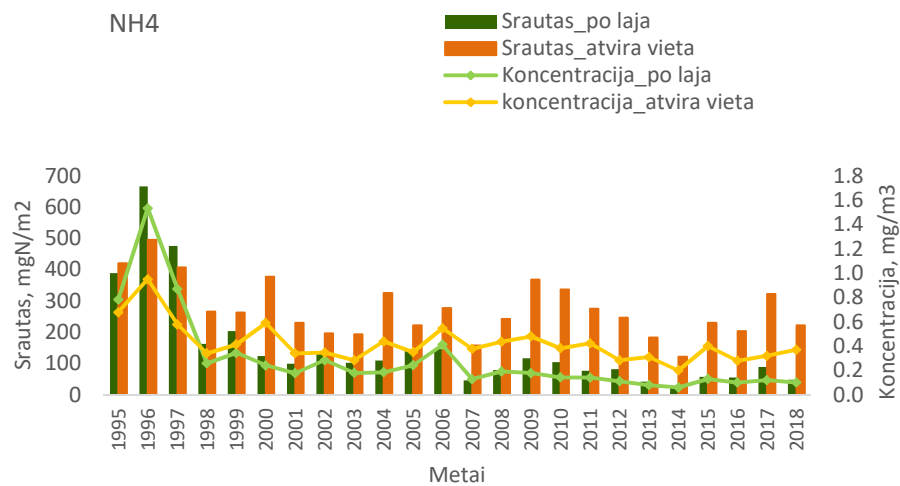
Pagrindinių cheminių priemaišų srautų į miško paklotę dinamika per pastaruosius 9 metus (2010 – 2018 m.) Aukštaitijos ir Žemaitijos IMS rodo mažėjimo tendenciją, atitinkamai sulfatui – 6 ir 9 %, nitratui – 6 ir 13 % bei amoniui – 5 ir 12 % per metus.



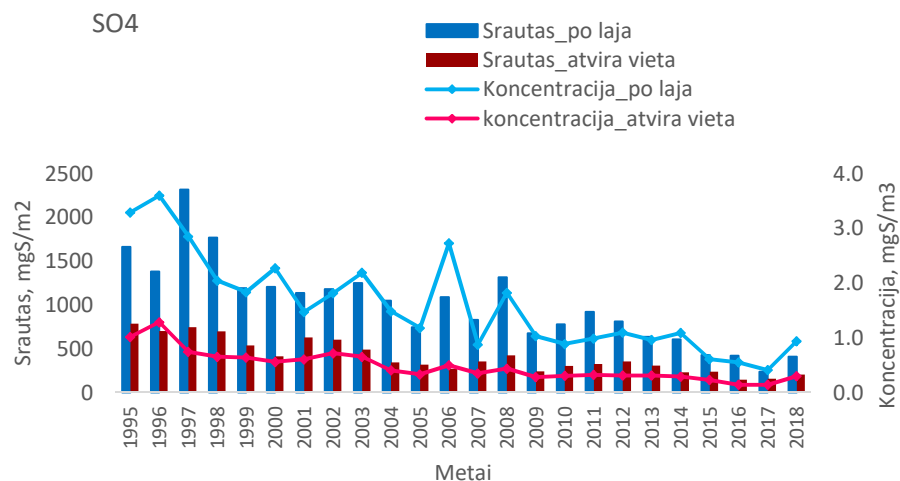
26 pav. Sulfatų srautų ir koncentracijų kaita atmosferos krituliuose atviroje vietoje ir po medžių lajomis Aukštaitijos IMS.



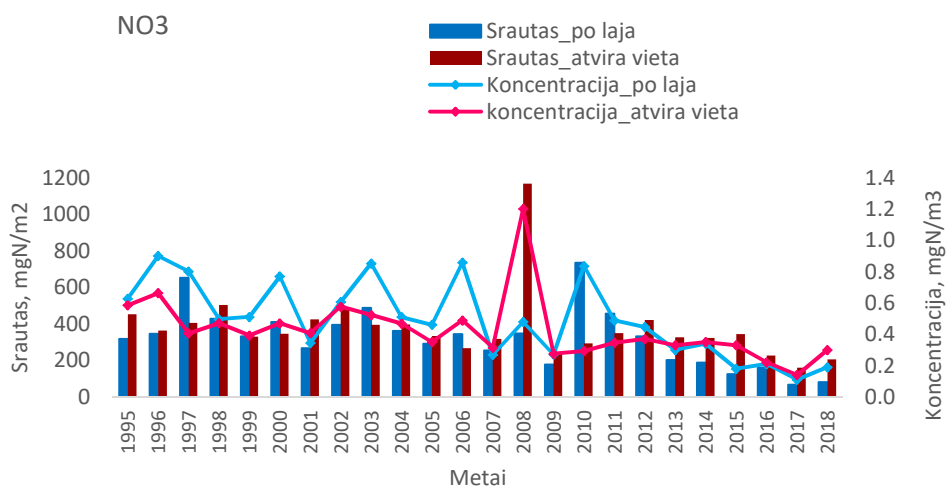
27 pav. Nitratų srautų ir koncentracijų kaita atmosferos krituliuose atviroje vietoje ir po medžių lajomis Aukštaitijos IMS.



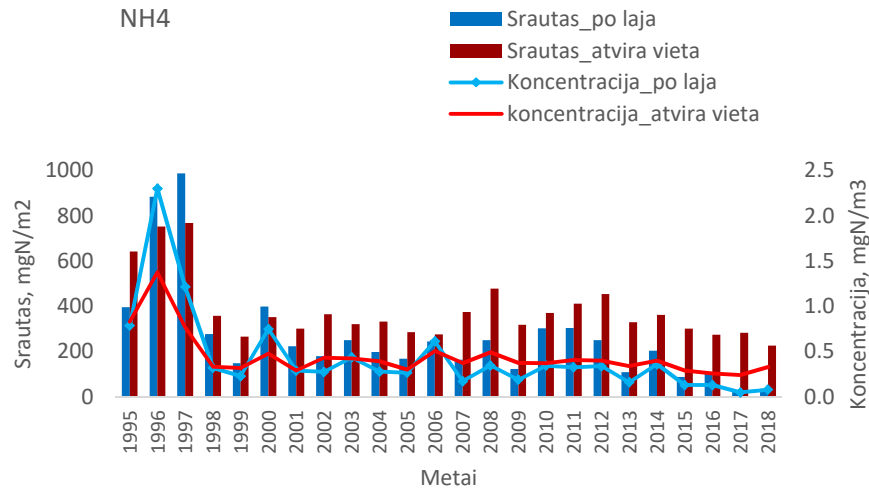
28 pav. Amonio srautų ir koncentracijų kaita atmosferos krituliuose atviroje vietoje ir po medžių lajomis Aukštaitijos IMS.



29 pav. Sulfatų srautų ir koncentracijų kaita atmosferos krituliuose atviroje vietoje ir po medžių lajomis Žemaitijos IMS.



30 pav. Nitratų srautų ir koncentracijų kaita atmosferos krituliuose atviroje vietoje ir po medžių lajomis Žemaitijos IMS.



31 pav. Amonio srautų ir koncentracijų kaita atmosferos krituliuose atviroje vietoje ir po medžių lajomis Žemaitijos IMS.

IŠVADOS

Vertinant 2018 m. pagrindinių cheminių priemaišų koncentracijų polajiniuose krituliuose IM stotyse tyrimo duomenis, daromos tokios išvados:

- Atmosferiniams krituliams krentant per medžių lają, cheminių priemaišų, išskyrus azoto junginius, koncentracijos ir jų kiekiai iškritose į polajį yra didesni nei atviroje vietoje.
- Azoto junginių koncentracijų pokyčiai polajiniuose krituliuose gali būti siejami su jų išplovimu iš lajos, nuplovimu nuo lajos, o taip pat ir dėl azoto junginių absorbcijos laja.
- Didžiausias koncentracijų ir srautų padidėjimas abiejose IM stotyse rastas kaliui. Tai rodo šio elemento išplovimą iš lajos.
- Žemaitijoje visų pagrindinių cheminių priemaišų, išskyrus NH_4^+ , koncentracijos polajiniuose krituliuose yra didesnės nei Aukštaitijoje.
- Pagrindinių cheminių priemaišų srautai į miško paklotę abiejose IM stotyse 2018 m. yra netolygūs kritulių kiekiui; esant 1,2 karto didesniai polajinių kritulių metiniam kiekiui Aukštaitijoje nei Žemaitijoje, į polajį Žemaitijoje šiais metais pateko apie 56% daugiau sieros, 55 % magnio, apie 39% chloridų, 4,5 karto daugiau kalio, 4,6 karto natrio, 3,3 karto kalcio. Palyginus iškritų rūgštingumą gauta, kad H^+ metinis

srautas į polajį buvo 3,4 karto didesnis Aukštaitijoje nei Žemaitijoje. 2018 metais azoto junginių (NO_3 ir NH_4) srautas į miško paklotę taip pat buvo apie 10 % didesnis Aukštaitijoje nei Žemaitijoje. Šie stebimi pokyčių skirtumai tarp stočių LT01 ir LT03 gali būti dėl lajos skirtingos struktūros: Aukštaitijos IMS vyrauja pušys su ažūrinėmis lajomis ir mažu lapijos ploto indeksu, o Žemaitijos IMS – eglės su tankiomis lajomis ir dideliu lapijos ploto indeksu.

- Pagrindinių cheminių priemaišų srautų į miško paklotę dinamika per pastaruosius 9 metus (2010 – 2018 m.) Aukštaitijos ir Žemaitijos IMS rodo mažėjimo tendenciją, atitinkamai sulfatui – 6 ir 9 %, nitratui – 6 ir 13 % bei amoniui – 5 ir 12 % per metus.

3. PAŽEMINIO OZONO TYRIMAI PAGAL EMEP PROGRAMĄ

SANTRAUKA

Ataskaitoje pateikta ozono koncentracijos atmosferos pažemio sluoksnyje kaitos ir kitimo tendencijos EMEP stotyje Preiloje 2018 metais analizė.

Didžiausia ozono koncentracija ($147,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 2018 metais Preilos stotyje buvo išmatuota rugsėjo 21 dieną, kurios kilmė yra sietina su lėtai judančia užteršto oro masių pernaša iš pietų Europos per Lenkijos šiaurę ir Kaliningrado sritį, kur tuo metu buvo panaši ozono koncentracija.

Apskaičiuotos AOT40 vertės miškų apsaugai stotyje ($15975 \mu\text{g}/\text{m}^3 \times \text{h}$ ir $16372 \mu\text{g}/\text{m}^3 \times \text{h}$ perskaičiuotasis) neviršijo 2002/3/EB direktyvos III priede pateikto leistino lygio, t.y., $20000 \mu\text{g}/\text{m}^3 \times \text{h}$, bet buvo didesnės nei 2017 metais. Tai sąlygojo karštas ir sausas Lietuvoje šiltasis laikotarpis.

Per 2018 metus gyventojų informavimo ($180 \mu\text{g}/\text{m}^3$) slenkstis nebuvo viršytas; pavojaus ($240 \mu\text{g}/\text{m}^3$) slenkstis nebuvo pasiektas. Siektina žmonių sveikatos apsaugai vertė, t.y., kad didžiausias paros 8 valandų vidurkis $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nebūtų viršijamas daugiau nei 25 paras per kalendorinius metus, imant trejų metų vidurkį, stotyje nebuvo viršytas. Ilgalaikis tikslas 2018 metais nebuvo pasiektas, t.y., užregistruoti atvejai, kai paros didžiausias 8 valandų koncentracijos vidurkis viršijo $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Tokie atvejai 2018 metais kaip ir ankstesniais metais buvo stebimi, kai užterštos oro masės pasiekė Lietuvą iš pietinių-vakarinių Europos regionų. AOT60 reikšmės 2018 metais neviršijo leistinos absoliučios $5800 \mu\text{g}/\text{m}^3 \times \text{h}$ ribos, tačiau viršijo žmonių sveikatai nustatytą kritinį lygį $\text{AOT } 60 = 0$.

Per pastaruosius 5 metus nustatyta didžiausios (pikinės) ozono koncentracijos svyravimai $120\text{-}151 \mu\text{g}/\text{m}^3$ intervale. Vertinant ozono koncentracijos pokyčius Preiloje ir kitose Europos regionuose per 2014-2018 metus didelių ($>160 \mu\text{g}/\text{m}^3$) koncentracijų padažnėjimo neturėtų būti per ateinančius artimiausius metus, nes visose šalyse yra stengiamasi sumažinti ozono pirmtakų emisijas, kurios ir yra labiausiai siejamos su didelių ozono koncentracijų susidarymu.

IVADAS

Ozonas yra stiprus fotocheminis oksidatorius, kuris gali sukelti rimtus žmogaus sveikatos sutrikimus ir pažeisti žemės ūkio kultūras bei įvairias medžiagas. Tokios ozono koncentracijos yra stebimos visoje Europoje. Troposferoje yra tik apie 10 % viso atmosferos ozono kiekio, tačiau jis vaidina didžiulį vaidmenį ne tik augmenijos, bet ir gyvūnijos bei žmonių gyvenime. Neigiamus efektus ozonas sukelia dėl savo ypatingo cheminio aktyvumo.

Ozonas troposferoje yra taip pat labai svarbus daugelyje atmosferos vyksmų: oksidacijoje, aplinkos rūgštėjime, „šiltnamio“ efekte, antrinių kietųjų dalelių susidaryme ir panašiai. Ozonas yra natūraliai egzistuojanti atmosferos priemaiša ir turi du pagrindinius šaltinius. Pirmasis yra natūralus - stratosfera, kurio indėlis į ozono kiekį troposferoje metai iš metų mažai kinta ir yra glaudžiai susijęs su atmosferos dinamika. Ozono srautas iš stratosferos į troposferą yra apie 10^{10} - 10^{11} $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Antrasis antropogeninis fotocheminis šaltinis yra pačioje troposferoje, kuris labai kinta priklausomai nuo ozono pirmtakų (pagrindiniai yra lakūs organiniai junginiai ir azoto oksidai) koncentracijos lygio, saulės ultravioletinės spinduliuotės intensyvumo, sinoptinės situacijos, oro masių pernašos bei vietinių meteorologinių sąlygų. Todėl bendra ozono koncentracija atmosferos pažemio sluoksnyje metai iš metų labai kinta. Fotocheminis ozono susidarymas troposferoje tampa problema, kadangi jis gali padidinti ozono koncentraciją keletą kartų ir jo lygis gali pasiekti jau pavojingą ribą. Didelė ozono koncentracija atmosferoje ardo daugelį medžiagų bei yra žalinga augmenijai, gyvūnų ir žmogaus sveikatai, tačiau maža ozono koncentracija ore pasižymi dezinfekuojančiomis savybėmis.

Atmosferos ozono monitoringas yra neatsiejama dalis daugumos tarptautinių programų, susijusių su bendru atmosferos monitoringu, pvz., EMEP, Pasaulinės Meteorologų Organizacijos (WMO) programa GAW ir kt.

Šiais metais ozono koncentracijos aplinkos ore normas Lietuvoje reglamentavo Europos parlamento ir Tarybos direktyva 2008/50/EB dėl aplinkos oro kokybės ir švaresnio oro Europoje direktyva [1], bei Lietuvos Respublikos aplinkos ministro ir Lietuvos Respublikos sveikatos apsaugos ministro 2010 m. liepos 7 d. įsakymo Nr. D1-585/V-611 [2] ir Lietuvos Respublikos aplinkos ministro 2010 04 06 įsakymas Nr D1-279 [3].

2008/50/EB direktyvos tikslas:

a) nustatyti Bendrijoje ilgalaikius tikslus, siektinas vertes, pavojaus ir informavimo slenksčius, susijusius su ozono koncentracija aplinkos ore, kurie skirti išvengti, užkirsti kelią arba sumažinti žalingą poveikį žmonių sveikatai ir aplinkai kaip visumai;

b) užtikrinti, kad aplinkos ore esančio ozono koncentracijai ir atitinkamai ozono pirmtakams (azoto oksidams ir lakiesiems organiniams junginiams) vertinti valstybėse narėse būtų taikomi bendri metodai ir kriterijai;

c) užtikrinti, kad būtų gaunama pakankamai informacijos apie ozono lygius aplinkoje ir kad ji būtų prieinama visuomenei;

d) užtikrinti, kad aplinkos oro kokybė ozono atžvilgiu būtų išlaikoma, jeigu ji yra gera, o kitais atvejais – ji būtų gerinama;

e) skatinti didesnę bendradarbiavimą tarp valstybių narių ozono lygių mažinimo srityje, panaudoti tarpvalstybinių priemonių galimybes ir susitarimus dėl tokių priemonių.

Direktyvoje nurodytos siektinos ozono koncentracijos ir AOT40 vertės aplinkos ore nuo 2010 metų (1 lentelė) bei ilgalaikiai tikslai (2 lentelė). Ilgalaikiai tikslai turi būti keičiami, atskaitos tašku imant 2020 m. bei atsižvelgiant į pažangą, padarytą siekiant sumažinti nacionalinius išmetamųjų teršalų kiekius. AOT40 (išreikštas $\mu\text{g}/\text{m}^3 \times \text{h}$ yra skirtumo tarp valandinių koncentracijų, didesnių už $80 \mu\text{g}/\text{m}^3 (= 40 \text{ ppb})$ ir $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ suma per nustatytą laikotarpį, naudojant vienos valandos vertes, matuotas nuo 8:00 iki 20:00 val. Vidurio Europos laiku kiekvieną dieną.

1 lentelė

SIEKTINOS VERTĖS

Tikslas	Parametrai	2010 m. siektina vertė
Žmonių sveikatos apsauga	Didžiausias paros 8 valandų vidurkis	$120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ neturi būti viršijama daugiau nei 25 paras per kalendorinius metus, imant trejų metų vidurkį
Augmenijos apsauga	AOT40, apskaičiuotas pagal 1 valandos vertes nuo gegužės iki liepos mėn.	$18000 \mu\text{g}/\text{m}^3 \times \text{h}$, imant penkerių metų vidurkį

OZONO ILGALAIKIAI TIKSLAI

Tikslas	Parametrai	Ilgalaikius tikslus atitinkanti vertė
Žmonių sveikatos apsauga	Didžiausias paros 8 valandų vidurkis per kalendorinius metus	120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Augmenijos apsauga	AOT40, apskaičiuotas pagal 1 valandos vertes nuo gegužės iki liepos mėn.	6000 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \times \text{h}$

Pagal direktyvos reikalavimus privaloma užtikrinti, kad naujausia informacija apie ozono koncentraciją aplinkos ore būtų reguliariai pateikiama visuomenei. Šioje informacijoje nurodomos visos koncentracijos, viršijančios užterštumo lygius, nurodytus ilgalaikiuose sveikatos apsaugos tiksluose, ir pavojaus slenksčius per atitinkamą vidurkinimo laiką (3 lentelė).

GYVENTOJŲ INFORMAVIMO IR PAVOJAUS SLENKSČIAI

	Parametrai	Vertė
Informavimo slenkstis	1 valandos vidurkis	180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Pavojaus slenkstis	1 valandos vidurkis*	240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

*slenksčius viršijančios vertės turi būti matuojamos arba numatomos iš eilės tris valandas

Pažemio ozono kritinis lygis žmonių sveikatai nusakomas indikatoriumi AOT60, kurio vertė yra didesni nei 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (= 60 ppb) ir 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pažemio ozono 1 valandos koncentracijų, matuotų metus skirtumų suma. Be to, pažemio ozono apkrova bet kuriame 150 km x 150 km plote neturi viršyti absoliučios 5800 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \times \text{h}$ (2,9 ppm x h) ribos. Pažemio ozono apkrova, didesnė negu pasėliams ir natūraliai augančiais augmenijai nustatytas (2 lentelė) kritinis lygis AOT 40 = 6000 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \times \text{h}$ (3 ppm x h). Be to, pažemio

ozono apkrova bet kuriame 150 km x 150 km plote neturi viršyti absoliučios 20000 µg/m³ x h (10 ppm x h) ribos.

Ozono koncentracijos atmosferos pažemio sluoksnyje monitoringas leidžia nustatyti ozono lygio pokyčius per ilgą laikotarpį, ozono kitimo tendenciją bei šaltinius, nustatyti kritinius jo lygius bei įvertinti galimą poveikį ekosistemoms.

Pagrindinis darbo tikslas – ozono koncentracijos duomenų, gautų Preilos foninio monitoringo stotyje, įvertinimas, jų apdorojimas ir analizė, didžiausių ozono koncentracijų atsikartojimo dažnio ir šaltinio įvertinimas. Ozono parametrų pokyčių per 2018 metų laikotarpį analizė ir palyginimas su 1993-2017 metų duomenimis. Indikatorių AOT40 ir AOT60 verčių apskaičiavimas ir įvertinimas.

METODIKA

Ozono koncentracija atmosferos pažemio sluoksnyje Lietuvoje pagal EMEP (Oro taršos tolimųjų pernašų Europoje monitoringo ir įvertinimo kooperatyvinė programa) programos reikalavimus [4] matuojama Preilos foninėje stotyje LT15 Neringos nacionaliniame parke. Ozono koncentracija matuojama nenutrūkstamai ultravioletinių spindulių fotometriniu metodu aprašytu LST EN 14625:2005 „Oro kokybė. Standartinis ozono koncentracijos matavimo metodas, taikant ultravioletinę fotometriją“. Matavimams naudojami komerciniai UV absorbcijos ozono analizatoriai.

UV absorbcijos ozono analizatorių veikimas paremtas ozono sugebėjimu absorbuoti 254 nm bangos ultravioletinius spindulius. Spinduliuotės šaltinis prietaise yra gyvsidabrio garų lempa, o detektorius - vakuuminis fotodiodas. Aplinkos ozono koncentracijos matavimas vyksta per du ciklus kas 20 sek. Pirmuoju - oras su ozonu praeina absorbcinę celę ir išmatuojamas šviesos intensyvumas I . Antru etapu - oras, jau išvalytas nuo ozono, patenka į celę ir vėl išmatuojamas šviesos intensyvumas I_0 . Pagal Bero - Lamberto dėsnį išmatuota ozono koncentracija apskaičiuojama

$$[O_3] = \left(-\frac{1}{al} \ln \frac{I}{I_0}\right) \left(\frac{T}{273}\right) \left(\frac{760}{P}\right) \left(\frac{10^6}{L}\right), \quad (1)$$

čia

$[O_3]$ - ozono koncentracija, ppm (1 ppm = 2000 µg/m³),

a = absorbcijos koeficientas,

l = optinio kelio ilgis, cm

T = pavyzdžio temperatūra, °K

P = pavyzdžio slėgis, tor

L = ozono nuostoliai prietaise.

Prietaisų matavimo ribos 0 - 40000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, jutos riba -1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, matavimo trukmė - 20 s. Prietaisai turi analoginį išėjimą.

AOT40 reikšmės apskaičiuojamos pagal formulę:

$$AOT40 = \sum_i^N (C_i - T) \times \delta_i \quad (2)$$

kur $\delta_i = 0$, jeigu ozono koncentracija žemiau ribinės reikšmės T ($80\mu\text{g}/\text{m}^3$) ir $\delta_i=1$, kai viršija T , N yra visų galimų matavimų per nustatyta periodą skaičius. AOT40 vertė augmenijos apsaugai skaičiuota iš ozono koncentracijos duomenų per gegužę-liepą, o miškų apsaugai per balandį-rugsėį.

Kadangi gauti ozono koncentracijos duomenys nėra pilni, t.y., sudaro mažiau 100 procentų, buvo pritaikyta apskaičiavimas pagal formulę (3), kai duomenų skaičius buvo tarp 90 ir 100 procentų.

$$AOT40 = (AOT40)_0 \times \frac{h}{h_0}, \quad (3)$$

kur $(AOT40)_0$ yra apskaičiuota vertė, h_0 yra realiai matuotų valandų skaičius ir h visų galimų valandų skaičius.

Ozono koncentracijos duomenų analizei naudojama papildoma informacija pateikta Rhenish Institute for Environmental Research at the University of Cologne, European Environment Information and Observation Network, EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme) bei National Oceanic and Atmospheric administration (NOAA) Air Resources laboratory (ARL) Real-time Environmental Applications and Display sYstem (READY) internetiniuose puslapiuose.

Matavimų kokybės užtikrinimas ir kokybės kontrolė buvo vykdomas pagal LST EN ISO/IEC 17025:2005 55.6.2.2 skirsnyje nustatytus reikalavimus. Ozono analizatorius buvo kalibruotas pagal Aplinkos apsaugos agentūroje naudojamais Lietuvos aplinkos oro monitoringo tarpinius ozono standartus.

REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Lietuvoje šiuo metu yra viena monitoringo stotis, kuri veikia pagal EMEP programos reikalavimus – tai Preilos atmosferos užterštumo tyrimo stotis. Ozono koncentracija stotyje buvo matuota nenutrūkstamai. Vienok, dėl įvairių priežasčių, pavyzdžiui, elektros energijos sutrikimai, aparatūros gedimai ir kt., dalies duomenų nėra. 4 lentelėje pateikiamas gautų patikimų ozono valandinių duomenų kiekio 2018 metais monitoringo stotyje įvertinimas.

Vienas iš pagrindinių monitoringo reikalavimų yra duomenų patikimumas bei jų visuma. Ozono koncentracijos matavimai turi būti nenutrūkstami, minimalus ozono duomenų kiekis privalo būti nemažesnis kaip 75 % visų galimų žiemą ir 90 % vasarą. Šie reikalavimai 2018 metais buvo išpildyti. Šiais kaip ir ankstesniais metais pagrindinė duomenų nebuvimo priežastis buvo elektros tinklo trikdžiai pajūrio krašte dėl labai stiprių vėjų ir kitų ekstremalių situacijų bei prietaisų gedimai.

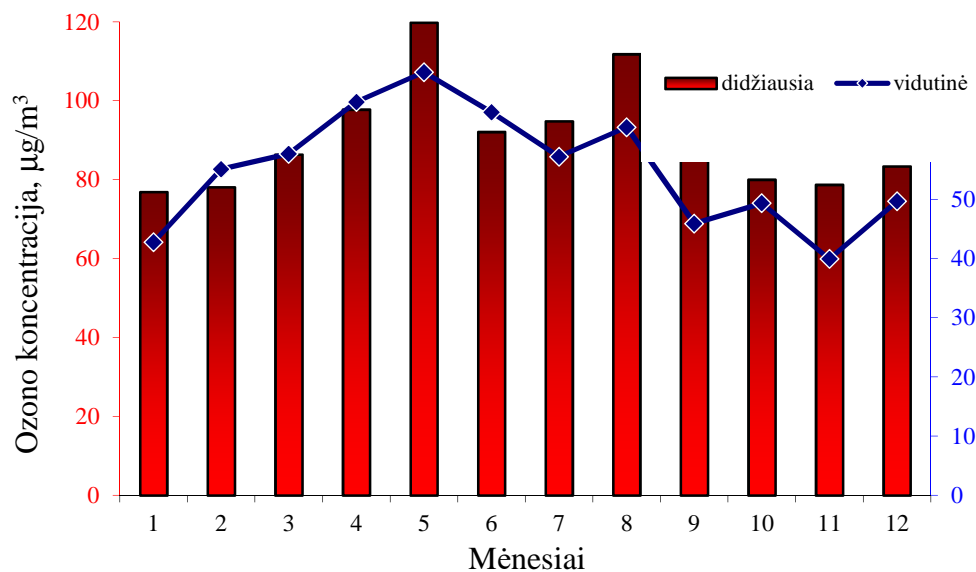
4 lentelė

Ozono koncentracijos patikimų duomenų kiekis (valandų skaičius ir procentai) Preilos stotyje 2018 metais

Mėnuo	Valandų skaičius	%
Sausis	741	99,6
Vasaris	672	96,3
Kovas	667	89,7
Balandis	658	91,4
Gegužė	727	97,7
Birželis	720	100
Liepa	729	98,0
Rugpjūtis	744	100
Rugsėjis	719	99,9
Spalis	743	99,9
Lapkritis	714	99,2
Gruodis	744	100

Vidutinių ir didžiausių ozono koncentracijų sezoninė eiga 2018 metais monitoringo stotyje pateikta 1 paveiksle. Vidutinės ozono koncentracijos sezoninė eiga stotyje pasižymi aiškiu pavasariniu padidėjimu balandžio - gegužės mėnesiais ir antruoju

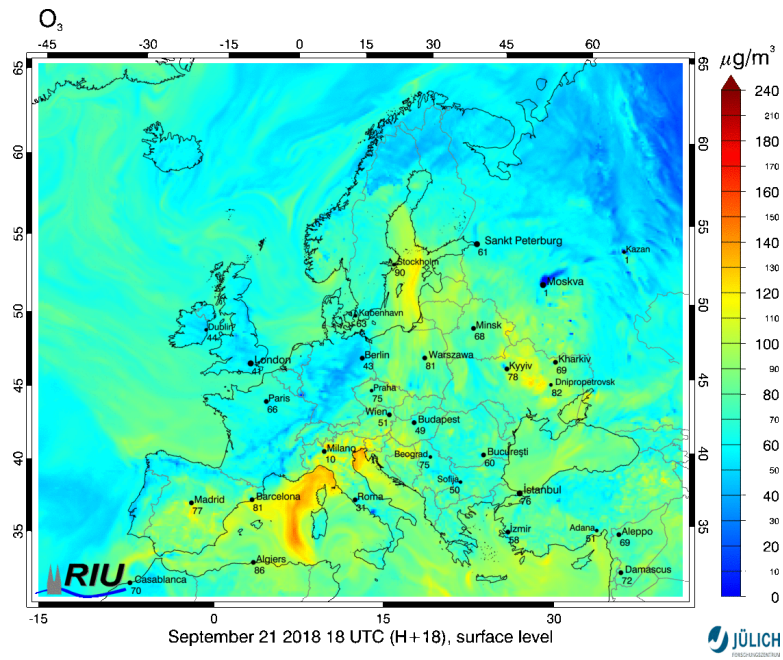
mažesniu rugpjūčio mėnesį. Didžiausia valandinė reikšmė 147,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ užregistruota rugsėjo mėnesį.



1 pav. Vidutinių ir didžiausių mėnesio ozono koncentracijų sezoninės eigos Preilos stotyje 2018 metais

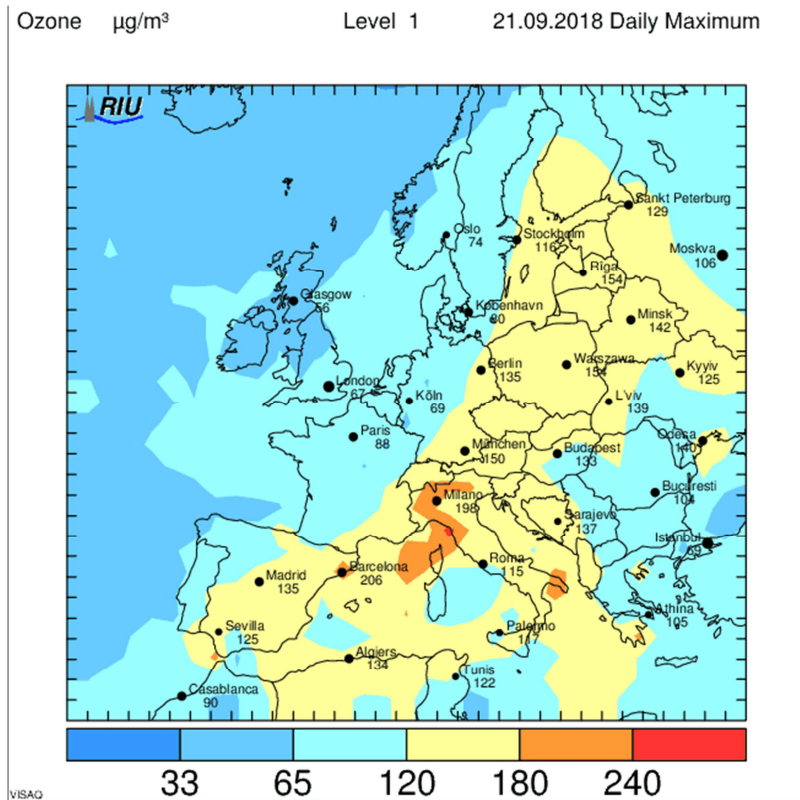
2018 metais didelių ozono koncentracijų, t.y. viršijančių gyventojų informavimo slenkstį 180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, monitoringo stotyje nebuvo užregistruota. Preliminarūs duomenys rodo, kad analogiška situacija, t.y., ozono koncentracijos nesiekė 180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, buvo stebėta ir kaimyninėse šalyse – Latvijoje, Lenkijoje, Švedijoje, Suomijoje, Estijoje ir kt. Ozono koncentracijos didesnės 180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ paprastai ir yra stebimos Europos pietiniuose regionuose. Lietuvoje ir kitose šiaurės šalyse tokios koncentracijos neregistruojamos jau daugelį metų.

Didžiausia ozono koncentracija (147,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 2018 metais Preilos stotyje buvo išmatuota rugsėjo 21 dieną (2 pav.). Pagal EURAD modelio prognozę tą dieną ozono koncentracija didelėje Europos teritorijoje turėjo būti panašiam lygyje (3 pav.).



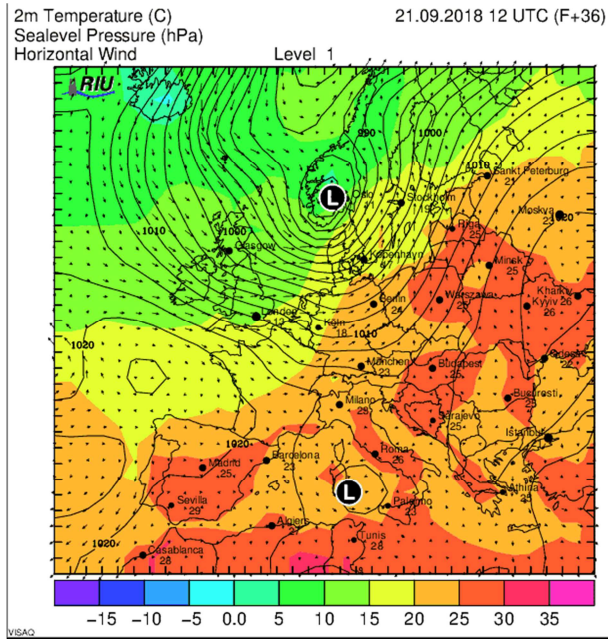
2 pav. Didžiausios valandinės ozono koncentracijos Europoje 2018 m. rugsėjo 21 d

Šaltinis: <http://db.eurad.uni-koeln.de>



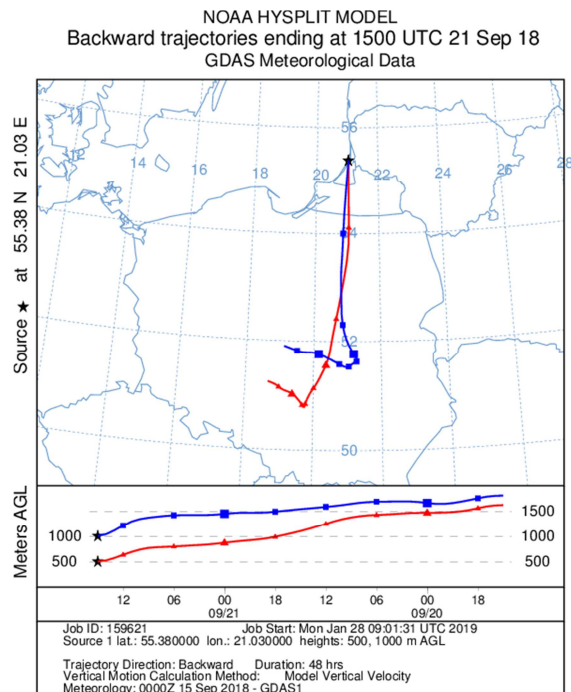
3 pav. Didžiausių valandinių ozono koncentracijų prognozė 2018 m. rugsėjo 21 d.

Šaltinis: <http://db.eurad.uni-koeln.de>



4 pav. Sinoptinės situacijos ir meteorologinių parametų prognozė
 2018 metų rugsėjo 21 d.

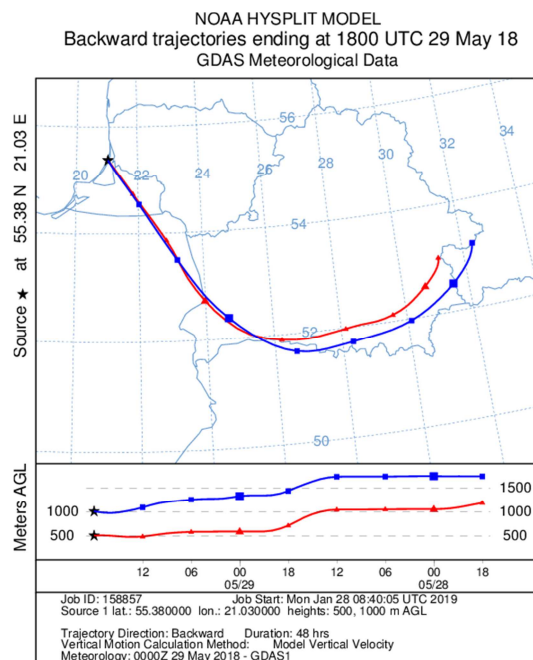
Šaltinis: <http://www.uni-koeln.de>



5 pav. Oro masių pernašos atgalinės trajektorijos, 2018 metų rugsėjo 21 d.

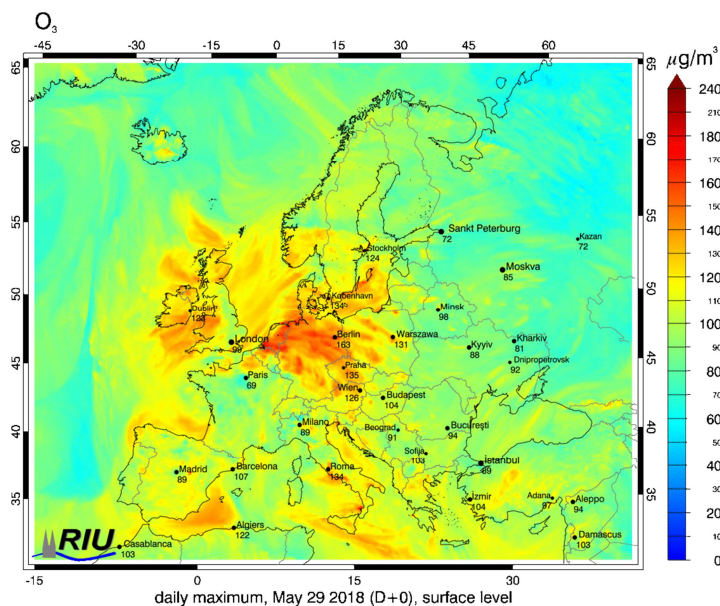
Šaltinis: http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php

Sinoptinė situacija ir meteorologinės sąlygos (4 pav.) buvo palankios padidintos ozono koncentracijos pernašai bei vietiniam fotocheminiam ozono susidarymui. Atgalinės oro masių pernašos trajektorijos rodo (5 pav.), kad Preilos stotį pasiekė lėtai judančios oro masės iš pietų Europos per Lenkiją ir Kaliningrado sritį, kur tuo metu buvo panaši ozono koncentracija.



6 pav. Oro masių pernašos atgalinės trajektorijos, 2018 metų gegužės 29 d.

Šaltinis: http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php

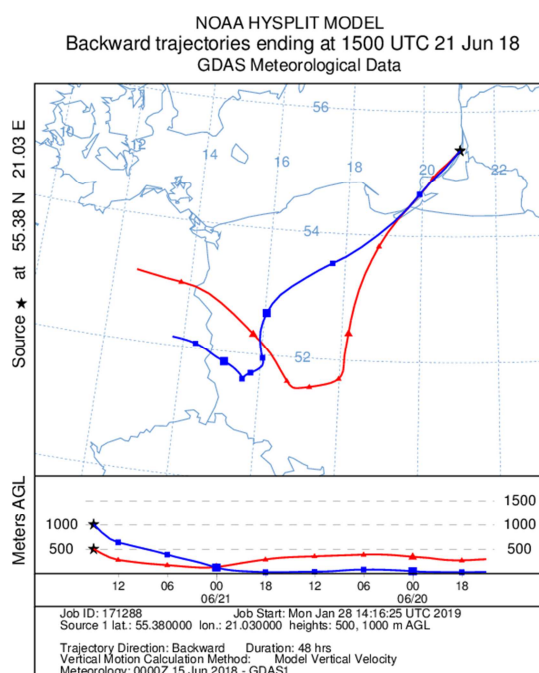


7 pav. Didžiausios valandinės ozono koncentracijos Europoje 2018 m. gegužės 29 d

Šaltinis: <http://db.eurad.uni-koeln.de>

Kitas padidintos ozono koncentracijos epizodas (didžiausia valandinė koncentracija siekė $131,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$) buvo stebėtas ir gegužės 29 dieną. Lėtai judančios oro masės atėjo per pietų Baltarusiją (6 pav.), Lenkiją ir Kaliningrado sritį. To paties lygio ir didesnės ozono koncentracijos buvo prognozuojamos plačiai Lenkijoje ir virš Baltijos jūros (7 pav.).

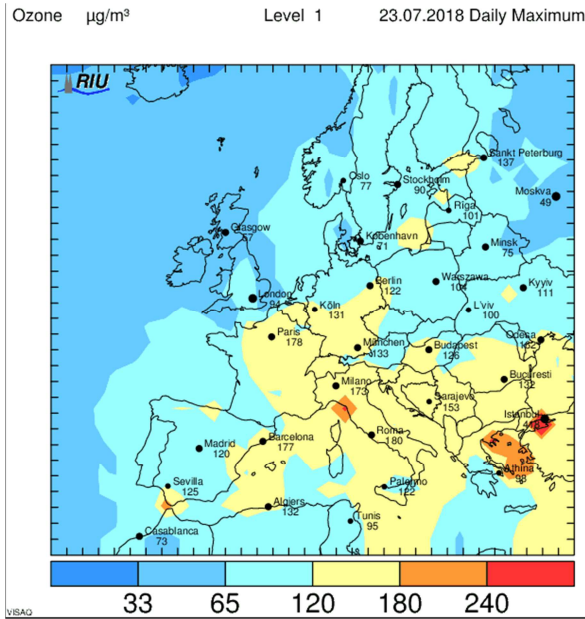
Panašus padidintos ozono koncentracijos epizodas (didžiausia ozono koncentracija $122,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$) užregistruotas ir birželio 21 dieną, tačiau oro masės pasiekė Lietuvos vakarinį pakraštį jau iš vakarų Europos per Lenkiją ir Kaliningrado sritį (8 pav.).



8 pav. Oro masių pernašos atgalinės trajektorijos, 2018 metų birželio 21 d.

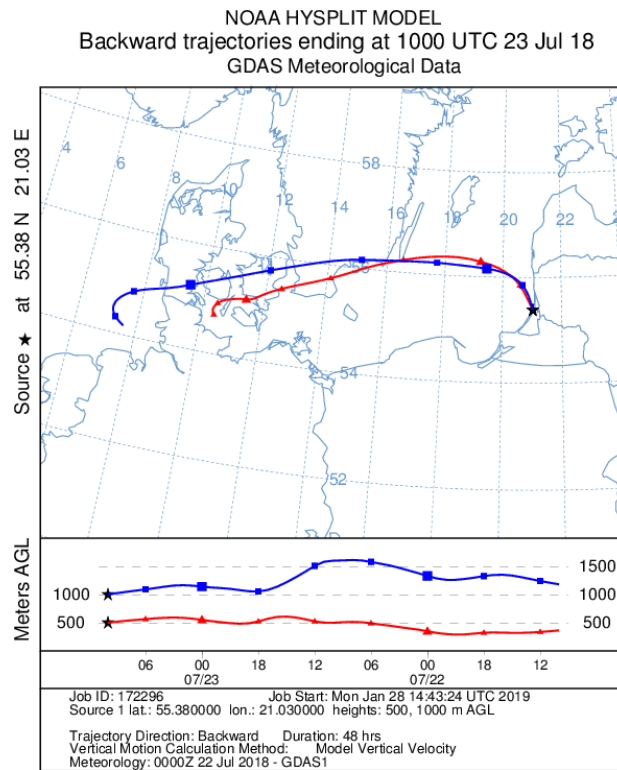
Šaltinis: http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php

Dar vienas ozono epizodas, kada didžiausia ozono koncentracija $126,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ viršijo $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$, buvo stebėtas liepos 23 d. Pagal EURAD prognozę (9 pav.) kaip tik virš Baltijos jūros ir pakrantės regione turėjo būti stebima padidinta ozono koncentracija. Užterštos oro masės per Baltijos jūrą (10 pav.) pasiekė Preilos matavimų stotį. Reikia pažymėti, kad padidintos ozono koncentracijos buvo tuo laikotarpiu registruojamos plačiai visoje Europoje (11 pav.)



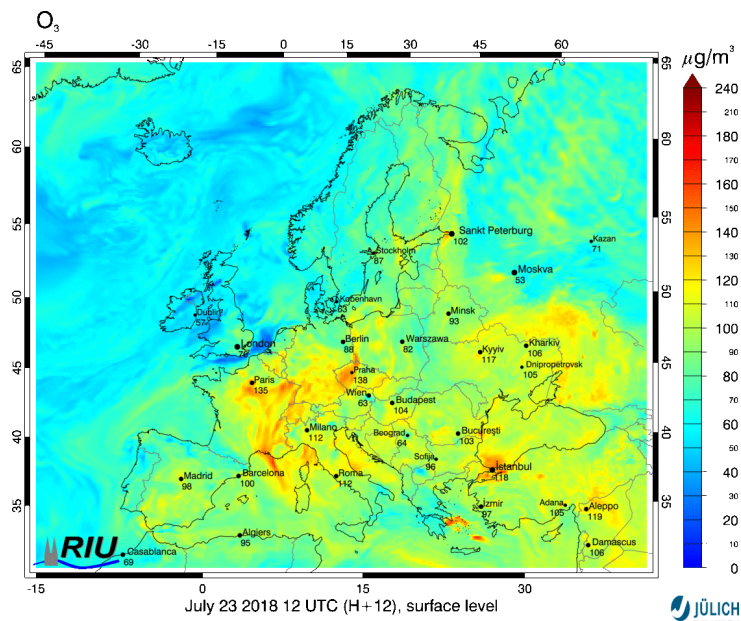
9 pav. Didžiausių valandinių ozono koncentracijų prognozė 2018 m. liepos 23 d.

Šaltinis: <http://db.eurad.uni-koeln.de>



10 pav. Oro masių pernašos atgalinės trajektorijos, 2018 metų liepos 23 d.

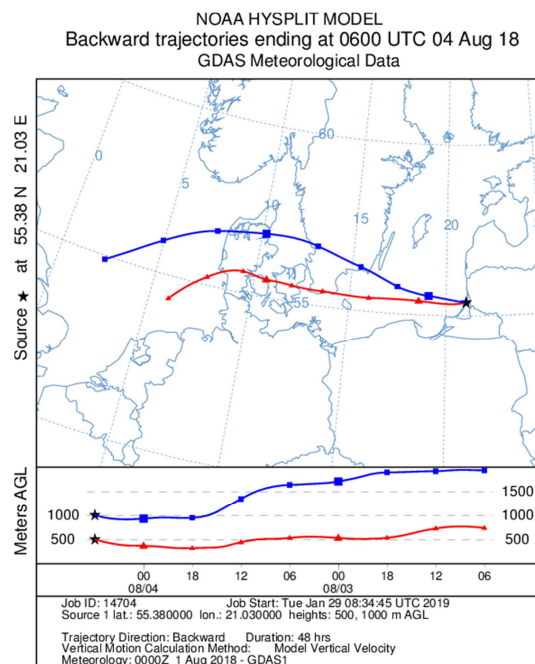
Šaltinis: http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php



11 pav. Didžiausios valandinės ozono koncentracijos Europoje 2018 m. liepos 23 d.

Šaltinis: <http://db.eurad.uni-koeln.de>

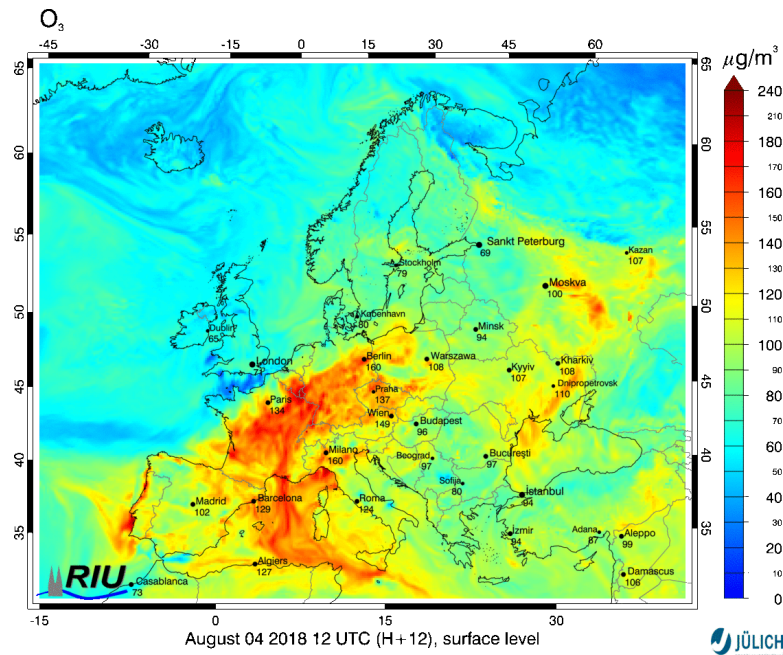
Panašus epizodas ($120,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$) buvo stebėtas ir rugpjūčio 4 d., kai oro masės pasiekė stoties regioną per Baltijos jūrą (12 pav.), tačiau šį kartą jos nusileido iš aukštesnių atmosferos sluoksnių.



12 pav. Oro masių pernašos atgalinės trajektorijos, 2018 metų rugpjūčio 4 d.

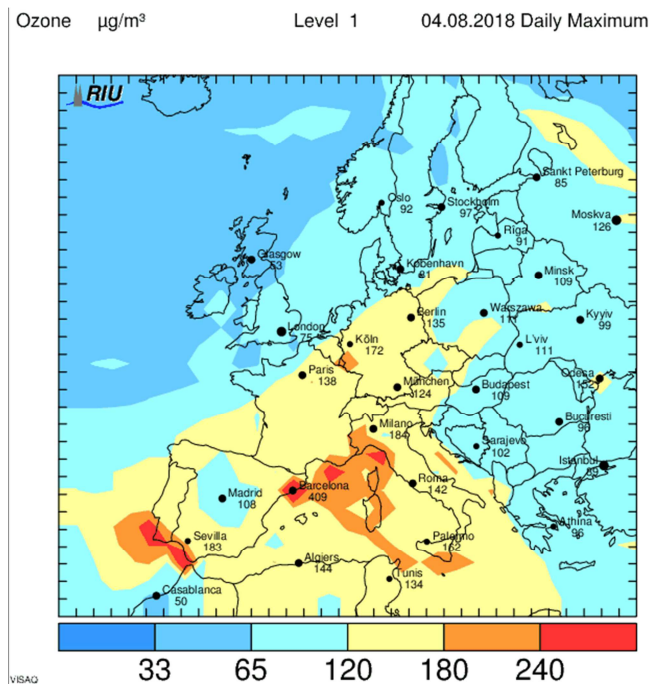
Šaltinis: http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php

Tuo metu vakarų Europos kontinentinėje dalyje plačiai registruota didelės ozono koncentracijos (13 pav.). Tokia situacija ir buvo prognozuota EURAD modeliu (14 pav.).



13 pav. Didžiausios valandinės ozono koncentracijos Europoje 2018 m. rugpjūčio 4d.

Šaltinis: <http://db.eurad.uni-koeln.de>



14 pav. Didžiausių valandinių ozono koncentracijų prognozė 2018 m. rugpjūčio 4 d.

Šaltinis: <http://db.eurad.uni-koeln.de>

Pažemio ozono koncentracijos statistiniai parametrai Preilos monitoringo stotyje 2018 metais

Parametras	Vertė	Vienetai	Laikotarpis	Direktyva	Pastabos
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
Metinis vidurkis	63	$\mu\text{g}/\text{m}^3$		2008/50/EB	
Patikimų duomenų skaičius:					
kalendoriniai metai	8578	valandų skaičius	sausis -gruodis	2008/50/EB	ne daugiau kaip 8760
vasaros metas	(97,9%)	valandų skaičius	balandis-rugsėjis	2008/50/EB	ne daugiau kaip 4392
žiemos metas	4297	valandų skaičius	sausis-kovas ir spalį-gruodis	2008/50/EB	ne daugiau kaip 4368
Didžiausia mėnesio reikšmė:	(97,8 %)				
balandis	4281	$\mu\text{g}/\text{m}^3$			
gegužė	(98 %)	$\mu\text{g}/\text{m}^3$			
birželis		$\mu\text{g}/\text{m}^3$			
liepa	119,2	$\mu\text{g}/\text{m}^3$			
rugpjūtis	131,8	$\mu\text{g}/\text{m}^3$			
rugsėjis	122,4	$\mu\text{g}/\text{m}^3$			
Žmonių sveikatos apsauga	126,8				
Maksimalus 8 valandų vidurkis $>120 \mu\text{g}/\text{m}^3$	120,6	dienų skaičius	kalendoriniai metai	2008/50/EB	
Informavimo slenkstinės	147,3	valandų skaičius			

vertės - valandos vidurkis >180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ - viršijimas				2008/50/EB	
1	2	3	4	5	6
Pavojaus slenkstinės vertės - valandos vidurkis >240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ - viršijimas	0	valandų skaičius		2008/50/EB	
AOT60	0	$\mu\text{g}/\text{m}^3 \times \text{h}$	sausis-gruodis	2001/81/EB	ne daugiau kaip 5800
AOT40 miškų apsaugai	15975 (16372)	$\mu\text{g}/\text{m}^3 \times \text{h}$	balandis-rugsėjis	2008/50/EB	Skliaustuose pateiktos reikšmės perskaičiuotos pagal 3 formulę
Patikimų duomenų skaičius	2159	valandų skaičius	balandis-rugsėjis, 8-20 val.		ne daugiau kaip 2196
AOT40 augmenijos apsaugai	8733 (8788)	$\mu\text{g}/\text{m}^3 \times \text{h}$	gegužė-liepa	2001/81/EB 2008/50/EB	Skliaustuose pateiktos reikšmės perskaičiuotos pagal 3 formulę
Patikimų duomenų skaičius	1098	valandų skaičius	gegužė-liepa, 8-20 val.		ne daugiau kaip 1104

5 lentelėje pateikiama ozono koncentracijos statistika Preilos stotyje už 2018 metus. Apskaičiuotos AOT40 vertės augmenijos apsaugai (5 lentelė) stotyje neviršijo 2008/50/EB direktyvos VII priede pateiktos siektinos vertės, t.y., $18000 \mu\text{g}/\text{m}^3 \times \text{h}$., tuo pačiu ir 5-ių metų vidurkis neviršijo šio lygio (5 lentelė).

Vertinant ozono poveikį žmogaus sveikatai yra naudojami du indikatoriai: pagal 2008/50/EB direktyvą (3 lentelė) bei Pasaulio sveikatos organizacijos siūlomas bei direktyvoje 2001/81/EB priimtas AOT60. Remiantis pažemio ozono koncentracijos duomenimis nustatyta, kad pavojingas poveikis žmogaus sveikatai per 2018 metus nebuvo stebėtas.

6 lentelė

Atskiri ozono slenkstinių verčių viršijimo atvejai:

Sveikatos apsaugos ozono ilgalaikio tikslo
(maksimalus 8 valandų vidurkis $> 120 \mu\text{g}/\text{m}^3$) viršijimas

Stotis	Mėnuo ir diena	Didžiausia paros 8 h vidutinė ozono koncentracija, $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Preila	Rugsėjo 20	141,9
	Rugsėjo 21	132,3

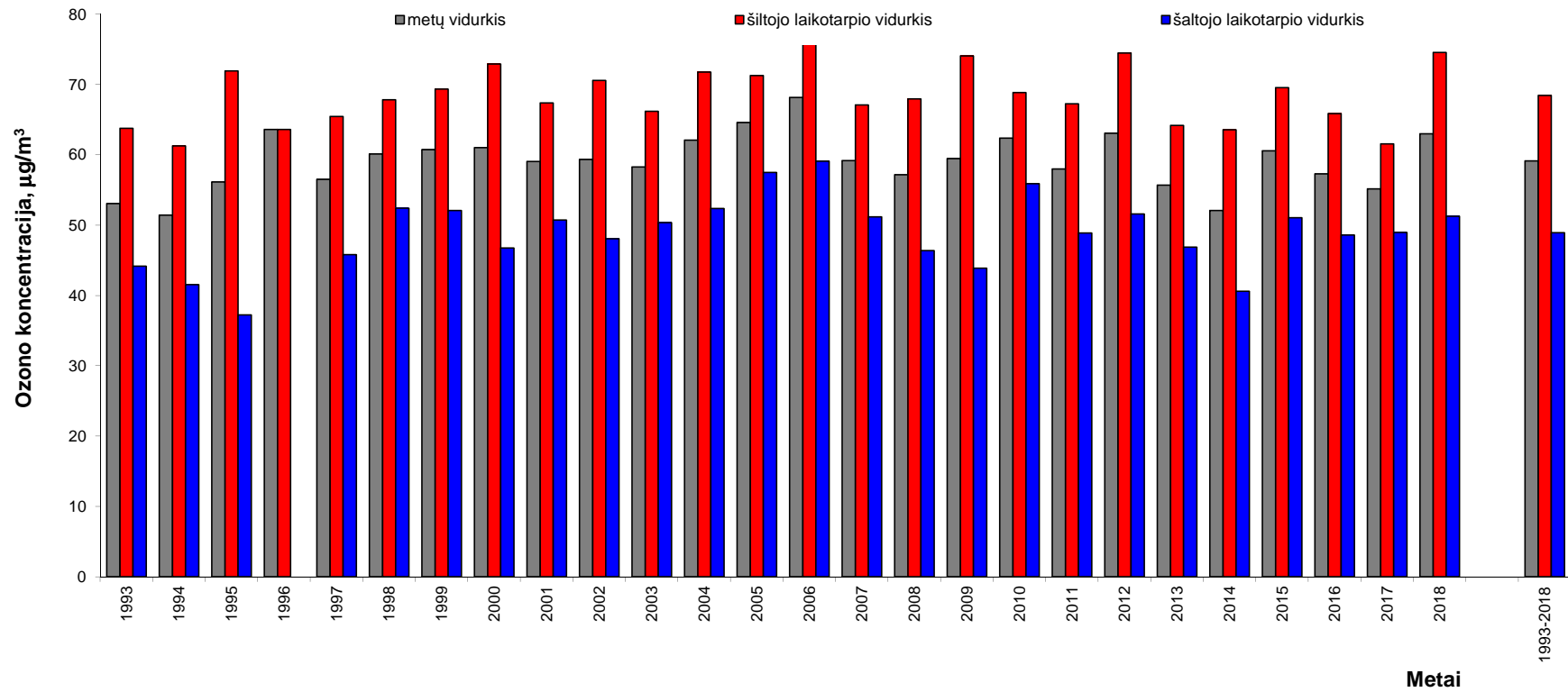
Gyventojų informavimo slenkstis ($180 \mu\text{g}/\text{m}^3$) nebuvo viršytas. Siektina žmonių sveikatos apsaugai vertė, t.y., kad didžiausias paros 8 valandų vidurkis $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nebūtų viršijamas daugiau nei 25 paras per kalendorinius metus, imant trejų metų vidurkį, taip pat nebuvo viršytas. Tačiau ilgalaikis tikslas nebuvo pasiektas, t.y., užregistruoti atvejai, kai paros didžiausias 8 valandų vidurkis viršijo $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Visi atvejai, kai stotyje buvo viršytas šis lygis pateikti 6 lentelėje. AOT60 reikšmės ($254 \mu\text{g}/\text{m}^3 \times \text{h}$) 2018 metais neviršijo leistinos absoliučios $5800 \mu\text{g}/\text{m}^3 \times \text{h}$ ribos, tačiau viršijo žmonių sveikatai nustatytą kritinį lygį $\text{AOT } 60 = 0$.

OZONO KONCENTRACIJOS APŽVALGA SKIRTINGAIS METAIS IR PROGNOZĖ

Palyginus 2018 metų vidutinę metinę ozono koncentraciją su 2017 metų yra pastebimas jos padidėjimas. Vertinant atskirai šilto ir šalto laikotarpių koncentracijos lygius padidėjimas nustatytas abiem laikotarpiais. Išmatuota didžiausia ozono valandinė reikšmė 2018 metais palyginus su 2017 metais buvo didesnė, t.y., atitinkamai 147,3 ir 138,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Vidutinė metinė ozono koncentracija per 1993-2018 metų laikotarpį buvo labai artima 1993-2017 metų laikotarpiui, t.y., atitinkamai 59,1 ir 59 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Didžiausia koncentracija ($77,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$) šiltojo laikotarpio (balandis - rugsėjis) buvo nustatyta 2006 metais, o mažiausia šaltuoju laikotarpiu (spalis – kovas) ($37,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 1995 metais (15 pav.). Apskaičiuotos AOT40 vertės augmenijos apsaugai Preilos stotyje neviršijo 2008/50/EB direktyvos VII priede pateiktos siektinos 5 metų vidutinės vertės gegužės - liepos mėnesiais, t.y., $18000 \mu\text{g}/\text{m}^3 \times \text{h}$. Penkerių metų (2014-2018) vidurkis buvo $6086 \mu\text{g}/\text{m}^3 \times \text{h}$, t.y., ilgalaikis tikslas - $6000 \mu\text{g}/\text{m}^3 \times \text{h}$ per šį laikotarpį nebuvo pasiektas.

Siektina žmonių sveikatos apsaugai vertė, t.y., kad didžiausias paros 8 valandų vidurkis $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nebūtų viršijamas daugiau nei 25 paras per kalendorinius metus, imant trejų metų vidurkį, per 2016-2018 metų laikotarpį nebuvo viršyta. Ilgalaikis tikslas 2018 metais nebuvo pasiektas, t.y., užregistruoti atvejai, kai paros didžiausias 8 valandų vidurkis viršijo $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Tokie atvejai 2018 metais kaip ir ankstesniais metais buvo stebimi, kai užterštos oro masės pasiekė Lietuvą iš pietinių-vakarinių Europos regionų. Todėl, vertinant pernašų iš kitų šalių indėlį į bendrą Lietuvos oro baseino užterštumo lygį yra būtina nuolatinei matuoti ozono koncentraciją vakarinėje Lietuvos dalyje esančioje stotyje, neužterštoje vietovėje ir kurioje yra vykdoma plati kitų teršalų monitoringo programa. Kadangi duomenų analizė rodo, kad didelės ozono koncentracijos dažniausiai yra susijusios su užteršto oro pernaša iš kitų regionų, tai tolimesnis ozono ir su jo koncentracija susijusių kitų parametrų (AOT40, AOT60 ir panašiai) lygiai ir ateityje priklausys labiausiai nuo išmestų į atmosferą ozono pirmtakų kiekio kitose regionuose, nes Lietuvos indėlis į fotocheminį ozono susidarymą yra nedidelis. Pastaruosius penkerius metus ozono koncentracijos lygis vasaros mėnesiais mažai keitėsi ir kitose Europos foninėse stotyse [5], tačiau, kadangi

ozono lygis labai priklauso ir nuo meteorologinių sąlygų pokyčių atskirais metais, tai ozono koncentracijos matavimai foninėse stotyse yra labai svarbūs.



15 pav. Ozono koncentracijos vidutinių reikšmių kaita per 1993–2018 metus Preilos stotyje atskirais laikotarpiais: šiltuoju (balandis-rugsėjis), šaltuoju (spalis-kovas) ir kalendoriniais metais

IŠVADOS

Vidutinė metinė ozono koncentracija 2018 metais EMEP stotyje Preiloje buvo $63 \mu\text{g}/\text{m}^3$, t.y., didesnė nei 2017 metais ($52,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ir praktiškai to paties lygio kaip ir 2012 metais ($63,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Didžiausia ozono koncentracija ($147,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 2018 metais Preilos stotyje buvo išmatuota rugsėjo 21 dieną, kurios kilmė yra sietina su lėtai judančia užteršto oro masių pernaša iš pietų Europos per Lenkijos šiaurę ir Kaliningrado sritį, kur tuo metu buvo panaši ozono koncentracija.

Apskaičiuotos AOT40 vertės miškų apsaugai stotyje ($15975 \mu\text{g}/\text{m}^3 \times \text{h}$ ir $16372 \mu\text{g}/\text{m}^3 \times \text{h}$ perskaičiuotos) neviršijo 2002/3/EB direktyvos III priede pateikto leistino lygio, t.y., $20000 \mu\text{g}/\text{m}^3 \times \text{h}$, bet buvo didesnės nei 2017 metais. Tai sąlygojo karštas ir sausas Lietuvoje šiltasis laikotarpis.

Apskaičiuotos AOT40 vertės augmenijos apsaugai Preilos stotyje neviršijo 2008/50/EB direktyvos VII priede pateiktos siektinos 5 metų vidutinės vertės gegužės - liepos mėnesiais, t.y., $18000 \mu\text{g}/\text{m}^3 \times \text{h}$. Penkerių metų (2014-2018) vidurkis buvo $6086 \mu\text{g}/\text{m}^3 \times \text{h}$, t.y., ilgalaikis tikslas - $6000 \mu\text{g}/\text{m}^3 \times \text{h}$ per šį laikotarpį nebuvo pasiektas.

Per 2018 metus gyventojų informavimo ($180 \mu\text{g}/\text{m}^3$) slenkstis nebuvo viršytas; pavojaus ($240 \mu\text{g}/\text{m}^3$) slenkstis nebuvo pasiektas. Siektina žmonių sveikatos apsaugai vertė, t.y., kad didžiausias paros 8 valandų vidurkis $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nebūtų viršijamas daugiau nei 25 paras per kalendorinius metus, imant trejų metų vidurkį, stotyje nebuvo viršytas. Ilgalaikis tikslas 2018 metais nebuvo pasiektas, t.y., užregistruoti atvejai, kai paros didžiausias 8 valandų vidurkis viršijo $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Tokie atvejai 2018 metais kaip ir ankstesniais metais buvo stebimi, kai užterštos oro masės pasiekė Lietuvą iš pietinių-vakarinių Europos regionų. AOT60 reikšmės 2018 metais neviršijo leistinos absoliučios $5800 \mu\text{g}/\text{m}^3 \times \text{h}$ ribos, tačiau viršijo žmonių sveikatai nustatytą kritinį lygį $\text{AOT } 60 = 0$.

Vertinant ozono koncentracijos pokyčius Preiloje ir kitose Europos regionuose per 2013-2018 metus staigių pikinių koncentracijų padidėjimų neturėtų būti per ateinančius artimiausius metus, nes visose šalyse yra stengiamasi sumažinti ozono pirmtakų emisijas, kurios ir yra labiausiai siejamos su didelių ozono koncentracijų susidarymu.

Padidėjus vietinei teršalų emisijai (šaltiniai - gaisrai, transportas ir panašiai) ir esant palankioms meteorologinėms sąlygoms, sietinomis su prognozuojamu klimato šiltėjimu, gali atsirasti dažnesni vietiniai padidintų ozono koncentracijų epizodai.

LITERATŪRA

1. Europos Parlamento Tarybos direktyva 2008/50/EB dėl aplinkos oro kokybės ir švaresnio oro Europoje. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:152:0001:0044:LT:PDF>
2. Lietuvos Respublikos Aplinkos ir Sveikatos apsaugos ministrų įsakymas Nr. D1-585/V-611 "Dėl aplinkos oro užterštumo sieros dioksidu, azoto dioksidu, azoto oksidais, benzeno, anglies monoksidu, švinu, kietosiomis dalelėmis ir ozonu normų patvirtinimo". Valstybės žinios, 2010-07-13, Nr. 82-4364.
3. Aplinkos ministro įsakymas Nr. D1-279 "Dėl aplinkos oro kokybės vertinimo". Valstybės žinios, 2010, Nr.42-2042.
4. EMEP Manual for Sampling and Analysis. <http://tarantula.nilu.no/projects/ccc/manual/index.html>
5. EEA. Air quality in Europe — 2018 report.

4. SUNKIŲJŲ METALŲ IR POLICIKLINIŲ AROMATINIŲ ANGLIAVANDENILIŲ ATMOSFEROS IŠKRITOSE TYRIMAI

SANTRAUKA

Krituliai dėl savo nereguliarumo tik iš dalies atspindi atmosferos užterštumą, tačiau tiriant teršalų koncentraciją krituliuose, galima žymiai tiksliau nei iš koncentracijos ore įvertinti jų srautą į žemės paviršių.

Žemės paviršiaus apkrova Cr, Ni, Cd, Hg ir B(a)P buvo didesnė vakarinėje Lietuvos dalyje (Žemaitijos IMS) nei rytinėje Lietuvos dalyje (Aukštaitijos IMS). Aukštaitijos IM stotyje nustatytos didesnės, iškritusių su krituliais, Zn ir Cu kiekių vertės. Tai galima paaiškinti didele oro masių trajektorijų kaita bei kritulių nereguliarumu.

Lyginant Žemės paviršiaus apkrovą sunkiaisiais metalais 2006÷2017 ir 2018 metais pastebėta bendra abiemis stotims tolimesnė Pb mažėjimo tendencija. Pastebėtas žymus Ni, Cu bei Cd koncentracijos krituliuose bei sraute į žemės paviršių sumažėjimas Žemaitijos IMS. Žemės paviršiaus apkrovos kitais elementais pokyčiai dėl didelio mėnesinių verčių išsibarstymo yra nereguliarūs.

Darbe nustatyta, kad benz(a)pireno srautas į žemės paviršių 2018 m. kito nuo $0,166 \mu\text{g m}^{-2} \text{ mėn}^{-1}$ iki $0,528 \mu\text{g m}^{-2} \text{ mėn}^{-1}$ Aukštaitijos IMS ir nuo $0,401 \mu\text{g m}^{-2} \text{ mėn}^{-1}$ iki $0,765 \mu\text{g m}^{-2} \text{ mėn}^{-1}$ Žemaitijos IMS. Abejose stotyse benz(a)pireno srautas į žemės paviršių turėjo sezoninę eigą. Benz(a)pireno koncentracija krituliuose ir jo srautas į žemės paviršių buvo didesnis Žemaitijos IMS. Tai rodo intensyvesnių benz(a)pireno šaltinių įtaką šios stoties aplinkai.

IVADAS

Vystantis industrijai ir energijos gamybai didėja ir išmetamų į atmosferą teršalų kiekis. Ant žemės ir vandens paviršių teršalai nusėda tiek sausu būdu, tiek ir yra išplaunami krituliais, todėl svarbūs ne vien tik jų sklidimo ir nusėdimo procesų tyrimai, bet taip pat svarbu nustatyti ir jų koncentraciją atmosferoje bei žemės paviršiaus apkrovos teršalais kiekius. Labai svarbu yra įvertinti jų kitimo tendencijas. Tarp labiausiai paplitusių aplinkoje toksinių teršalų, svarbią vietą užima sunkieji metalai ir policikliniai aromatiniai angliavandeniliai (PAA).

Metalai į atmosferą patenka ir iš antropogeninių ir iš natūralių šaltinių. Daugelis metalų pasižymi toksinėmis savybėmis, todėl yra pavojingi žmogui ir gyvajai gamtai. Iš bendro antropogeninės kilmės sunkiųjų metalų kiekio, nusėdusio Lietuvos teritorijoje ant žemės paviršiaus, 70÷90 % jų nusėda su krituliais [1]. Sunkiųjų metalų koncentracijos ore bei krituliuose, o taip pat ir samanose stebėjimai parodė, kad antropogeninės kilmės metalų emisija pačioje Lietuvos teritorijoje yra nedidelė – maždaug 70÷90 % teršalų yra atnešama tolimosios oro masių pernašomis iš Vakarų bei Centrinės Europos ir tik apie 10÷30 % teršalų kiekio, esančio ore, yra išplaunama krituliais Lietuvos teritorijoje [1,2,3]. Pažangesnių technologijų bei valymo įrenginių gamyboje įdiegimas Europoje turi didelės įtakos teršalų koncentracijos sumažėjimui Lietuvos oro baseine, ką rodo ir sunkiųjų metalų koncentracijos samanose mažėjimo tendencijos [4].

Praktiškai visi sunkieji metalai, išskyrus gyvsidabrį, atmosferoje būna aerozolio dalelių sudėtyje. Didžioji gyvsidabrio dalis atmosferoje yra dujinėje būsenoje, ir tik apie 5÷10 % yra aerozolio dalelių sudėtyje. Gyvsidabrio antropogeniniai šaltiniai sudaro daugiau nei 70% visų šaltinių, likusi dalis yra gamtinės kilmės [5]. Atmosferoje aptinkamos įvairios gyvsidabrio formos: elementinis gyvsidabris (Hg (0)), neorganiniai (HgCl₂) bei organiniai gyvsidabrio junginiai (CH₃Hg). Nuo to, kokioje formoje atmosferoje yra gyvsidabris, priklauso jo išsiplovimo iš atmosferos ypatumai.

Benz(a)pirenas (B(a)P) yra stipriausias kancerogenas PAA junginių grupėje, todėl jo migracijos dėsninumų ir koncentracijų žinojimas įvairiuose biosferos objektuose padeda gyvų organizmų vėžinių susirgimų profilaktikai [6]. Benz(a)pireno koncentracijos nenutrūkstami tyrimai aplinkos tyrimo stotyje Preiloje nuo 1980 metų leido išnagrinėti benz(a)pireno kitimo tendencijas ir priežastis atmosferos ore foninėje

stotyje [7]. Benz(a)pireno srautas į žemės paviršių tiek Lietuvoje, tiek ir pasaulyje, net iki praėjusio dešimtmečio, buvo tiriamas gana epizodiškai, tačiau paskutiniaisiais dešimtmečiais šie tyrimai suintensyvėjo, kas leido nustatyti jo išsivalymo iš atmosferos ypatumus, bei įvertinti žemės paviršiaus apkrovas kancerogeniškai aktyviais junginiais netgi regioninėje plotmėje [8,9]. Nustatyta, kad benz(a)pireno išsivalymo iš atmosferos procesui didelę įtaką turi atmosferos oro temperatūra ir kritulių pobūdis bei intensyvumas [10].

Krituliai dėl savo nereguliarumo nors ir ne visiškai, bet iš dalies atspindi ir atmosferos užterštumą, tačiau tiriant teršalų koncentraciją krituliuose, galima žymiai tiksliau nei iš jų koncentracijos ore įvertinti jų srautą į žemės paviršių.

DARBO METODIKA

Kritulių bandiniai Aukštaitijos ir Žemaitijos IM stotyse buvo renkami 2018 metų laikotarpyje. Aukštaitijos IM stotis yra rytų Lietuvoje Utenos rajono Rūgšteliškio kaime, $55^{\circ} 27' 47.97''$ šiaurės platumos ir $26^{\circ} 00' 14.79''$ rytų ilgumos. Žemaitijos IM stotis yra šiaurės vakarų Lietuvoje, Plungės rajono Plokštinės kaime, $56^{\circ} 00' 30.52''$ šiaurės platumos ir $21^{\circ} 53' 12.55''$ rytų ilgumos. Tiriant sunkiuosius metalus šiose stotyse buvo įrengta po tris atmosferos iškritų rinktuvus. Kritulių bandiniai iš rinktuvų buvo imami kas savaitę ir kaupiami trijuose lygiagrečiuose, kiekvienam rinktuvų laikikliui priskirtuose induose visą mėnesį – t.y. kas mėnesį per abi stotis susidarė po šešis bandinius. Laikikliui buvo skirta po du rinktuvus – vienas eksponuojamas savaitę, o kitas ruošiamas. Taip surinktuose bandiniuose buvo nustatyta Pb, Zn, Cr, Ni, Cu, Cd, As, ir Hg koncentracija. Išanalizavus bandinius, matavimo iš lygiagrečių indų duomenys, atmetus išsišokusias vertes, buvo vidurkinami. Tai buvo daroma siekiant išvengti atsitiktinio užterštumo įtakos analizės rezultatams

Kritulių rinktuvus sudarė 1000 ml plastmasiniai buteliai, į kuriuos buvo įsukti 8.15 cm skersmens (52.17 cm^2 ploto) piltuvėliai. Prieš naudojimą tiek piltuvėliai, tiek ir buteliai buvo pamerkti į 5% HNO_3 vandeninį tirpalą ir laikomi tris paras, po to pamerkami į 1% HNO_3 vandeninį tirpalą ir laikomi savaitę, po ko praplaunami dejonizuotu vandeniu. Po ekspozicijos rinktuvai laikikliuose buvo keičiami. Nuėmus rinktuvus, į juos buvo įpilama ypatingai švarios HNO_3 tiek, kad rūgšties koncentracija bandinyje būtų lygi 0,2%. Rinktuvai laikomi parą, o po to bandiniai supilami į

kiekvienam laikikliui priskirtą butelį. Rinktuvai buvo sveriami su krituliais ir išpylus kritulių vandenį – iš masių skirtumo buvo įvertinamas kritulių tūris. Vėliau buteliai buvo dedami į šaldytuvą ir laikomi ne aukštesnėje kaip 5⁰C temperatūroje. Panaudoti rinktuvai buvo ruošiami eilinei pamainai: dviem paroms pamerkami į 5% HNO₃ vandeninį tirpalą, po to trims paroms į 1% HNO₃ vandeninį tirpalą, ir praplaunami dejonizuotu vandeniu. Sunkiųjų metalų analizės kokybė užtikrinama naudojant etaloninius “Merck” firmos standartus.

Sunkieji metalai kritulių bandiniuose buvo analizuojami induktyviai susietos plazmos masių spektrometrijos metodu (Inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) masių spektrometru “Element 2” pagal standartą LST EN ISO 17294:2004. Gyvsidabris buvo analizuojamas šaltų garų atominės absorbcijos spektrometrijos gyvsidabrio analizatoriumi GARDIS-5 (Cold vapour atomic absorption spectrometry, CVAAS) pagal standartą LST EN ISO 12846:2012.

Benz(a)pireno srautui i žemės paviršių įvertinimui suminiai atmosferos krituliai (sausos iškritos, lietus bei sniegas) buvo renkami į 5 litrų talpos 0.024m² paviršiaus ploto polietileninį indą. Indas buvo keičiamas kas mėnesį. Suminės iškritos buvo filtruojamos per popierinį filtrą “Filtrak” (skirtas smulkiausioms nuosėdoms). Benz(a)pirenas buvo nustatomas skystoje (vandenyje) ir kietoje fazėse (filtre). Filtrai su kietomis nuosėdomis buvo džiovinami kambario temperatūroje (20⁰C), vėliau užpilami 25 ml n-heksenu ir paliekami mirkti 12÷15 val. Benz(a)pireno ekstrakcija iš nuosėdų buvo atliekama vibracijos aparatu, esant 8Hz dažnumui, 1 val. laikotarpyje. Gautas ekstraktas buvo chromatografiškai frakcionuojamas, o kiekybinė B(a)P analizė atlikta spektrofluorescenciniu metodu, skysto azoto temperatūroje (77⁰K), fluorescenciją sužadinant 298 nm bangos ilgio šviesa, o registruojant šviesos, kurios bangos ilgis lygus 403 nm, intensyvumą. Suminių iškritų filtratas buvo padalintas į kelias porcijas po 0.5 l. ir ekstrahuojamas 3 kartus 20-čia ml. n-hekseno. Metodikos procedūrą yra detalai aprašyta straipsnyje [8].

Benz(a)pireno analizei spektrofluorescenciniu metodu buvo naudotas spektrometras DFS-12, kuris buvo kalibruotas paruoštais standartiniais benz(a)pireno tirpalais 1ng ml⁻¹ ir 10 ng ml⁻¹ (96% HPLC, Sigma, Vokietija) pagal standartą LST EN 15980:2011.

TYRIMŲ REZULTATAI

Sunkiųjų metalų bei benz(a)pireno koncentracijos krituliuose vertės gautos 2018 m. Aukštaitijos ir Žemaitijos IM stotyse yra pateiktos 1 lentelėje. Iš lentelės matyti, kad Cr, Ni, Cd, Hg ir B(a)P koncentracijų krituliuose vertės didesnės Žemaitijos IM stotyje, o Pb, Zn ir Cu didesnės koncentracijų krituliuose vertės buvo registruotos Aukštaitijos IM stotyje. Tai galima paaiškinti kritulių nereguliarumu bei skirtingu oro masių pasiskirstymu pagal kryptis rytinėje (Aukštaitijos IMS) ir vakarinėje (Žemaitijos IMS) Lietuvos dalyje.

1 lentelė. Vidutinė mėnesinė sunkiųjų metalų ir benz(a)pireno koncentracija krituliuose.

Metai, mėnuo	Pb	Zn	Cr	Ni	Cu	Cd	As	Hg	B(a)P
	C, $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$								
Žemaitijos IM stotis									
2018 01									
2018 02	1,71	15,2	0,599	1,18	3,47	0,087	0,354	0,0171	0,0105
2018 03	1,58	17,0	0,454	2,41	5,57	0,062	0,489	0,0219	0,0243
2018 04	1,40	12,0	0,429	2,19	3,05	0,099	0,423	0,0179	0,0199
2018 05	1,22	14,3	0,416	0,987	1,996	0,132	0,116	0,0270	0,0205
2018 06	0,93	24,3	1,11	2,30	5,84	0,042	0,278	0,0226	0,0106
2018 07	1,04	11,8	0,871	2,68	1,73	0,050	0,255	0,0197	0,0100
2018 08	0,84	8,67	0,540	1,05	1,85	0,145	0,648	0,0224	0,0051
2018 09	0,83	12,7	0,533	1,56	2,45	0,056	0,407	0,0200	0,0059
2018 10	0,33	6,0	0,278	0,300	0,904	0,021	0,149	0,0165	0,0051
2018 11	0,70	9,86	0,278	0,543	0,78	0,063	0,365	0,0128	0,0378
2018 12	0,72	8,65	0,396	1,42	2,53	0,057	0,168	0,0167	0,0142
Vidurkis*	0,941	9,18	0,539	1,41	2,51	0,0688	1,80	0,0192	0,0106
Aukštaitijos IM stotis									
2018 01	1,50	13,3	0,148	0,132	4,39	0,040	0,288	0,0204	0,0122
2018 02	1,70	36,0	0,141	0,275	6,50	0,078	0,221	0,0109	0,0120
2018 03	3,03	36,78	0,292	0,556	9,90	0,080	0,076	0,0110	0,0134
2018 04	1,42	19,2	0,160	0,223	11,6	0,048	0,167	0,0294	0,0198
2018 05	0,603	9,21	0,039	0,052	5,25	0,016	0,012	0,0081	0,0086
2018 06	0,956	14,9	0,120	0,104	7,17	0,023	0,015	0,0108	0,0033
2018 07	0,433	7,42	0,054	0,050	2,39	0,043	0,180	0,0114	0,0035
2018 08	1,33	18,6	0,182	0,459	8,74	0,042	0,375	0,0101	0,0030
2018 09	1,16	71,9	0,215	0,742	6,25	0,114	0,255	0,0128	0,0076
2018 10	0,378	21,9	0,039	0,130	4,40	0,014	0,150	0,0096	0,0057
2018 11	0,667	16,9	0,091	0,254	4,76	0,048	0,214	0,0099	0,0142
2018 12	1,21	32,8	0,156	0,219	10,8	0,054	0,201	0,0145	0,0090
Vidurkis*	1,06	23,5	0,126	0,244	6,32	0,0469	0,182	0,0124	0,0758

*vidurkiai skaičiuoti atsižvelgiant į kritulių kiekius.

Teršalų įtaką žemės ekosistemai svarbiau yra vertinti pagal iškritusį su krituliais sunkiųjų metalų kiekį. 2 lentelėje yra pateikti kritulių kiekiai ir su krituliais

ant žemės paviršiaus iškritę sunkiųjų metalų kiekiai per mėnesį. Kritulių kiekiai buvo įvertinti dalinant inde surinkto kritulių tūrio vertę iš piltuvo viršutinės dalies ploto skaitinės vertės. Iš duomenų pateiktų 2 lentelėje matyti, kad iškritusių su krituliais Cr, Ni, Cd, Hg ir B(a)P kiekių vertės didesnės Žemaitijos IM stotyje. Aukštaitijos IM stotyje nustatyti didesni Zn ir Cu, iškritusių su krituliais, kiekiai į kvadratinį metrą per mėnesį. Tai iš dalies irgi galima paaiškinti kritulių nereguliarumu. Rytinėje Lietuvos dalyje, kuri toliau jūros, kritulių iškrito mažiau negu vakarinėje Lietuvos dalyje.

2 lentelė. Kritulių kiekiai ir sunkiųjų metalų ir benz(a)pireno, iškritusių su krituliais, kiekiai į kvadratinį metrą per mėnesį.

Metai, mėnuo	h, mm	Pb	Zn	Cr	Ni	Cu	Cd	As	Hg	B(a)P
		Iškritęs kiekis, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{mėn.}^{-1}$								
Žemaitijos IM stotis										
2018 01										
2018 02	70,4	120	1071	42,2	83,3	244	6,11	24,9	1,204	0,736
2018 03	27,3	43,1	431	12,4	65,5	152	1,69	50,6	0,596	0,662
2018 04	35,1	49,2	492	15,1	76,9	107	3,47	104	0,628	0,697
2018 05	19,6	23,9	239	8,16	19,4	39,2	2,59	77,6	0,529	0,403
2018 06	43,1	40,2	402	47,9	99,2	252	1,83	54,8	0,973	0,458
2018 07	60,5	62,8	628	52,6	162	105	3,00	89,9	1,190	0,605
2018 08	78,4	66,0	660	42,3	82,1	145	11,4	341	1,755	0,401
2018 09	98,5	82,2	822	52,5	154	242	5,49	165	1,971	0,576
2018 10	106,6	35,3	353	29,6	32,0	96,4	2,28	68,4	1,761	0,546
2018 11	16,0	11,1	111	4,43	8,67	12,4	1,01	30,4	0,204	0,604
2018 12	54,0	38,9	389	21,4	76,6	136	3,07	92,2	0,899	0,765
Σ =	609,5	573,3	5597	328,5	859,4	1531	41,9	1098	10,51	6,45
Aukštaitijos IM stotis										
2018 01	43,2	64,6	574,3	6,39	5,71	189,6	1,71	12,4	0,882	0,528
2018 02	29,7	50,5	1071	4,21	8,17	193,3	2,32	6,56	0,325	0,358
2018 03	27,8	84,2	1023	8,11	15,5	275,5	2,24	2,11	0,307	0,372
2018 04	17,0	24,2	325,3	2,72	3,78	197,7	0,81	2,83	0,499	0,336
2018 05	30,2	18,2	277,7	1,19	1,56	158,3	0,47	0,36	0,245	0,259
2018 06	66,7	63,7	997,3	8,01	6,91	478,2	1,51	1,00	0,722	0,219
2018 07	86,5	37,4	641,4	4,68	4,33	206,5	3,68	15,6	0,989	0,302
2018 08	55,1	73,5	1025	10,1	25,3	481,7	2,29	20,7	0,556	0,166
2018 09	46,1	53,5	3311	9,89	34,2	288,0	5,27	11,8	0,589	0,349
2018 10	56,8	21,5	1244	2,23	7,38	249,9	0,77	8,52	0,548	0,326
2018 11	29,0	19,4	489	2,65	7,36	138,1	1,40	6,20	0,287	0,411
2018 12	51,0	61,8	1671	7,96	11,2	552,6	2,78	10,3	0,741	0,460
Σ =	539,1	572,4	12654	68,10	131,3	3409	25,3	98,3	6,69	4,09

Sunkiųjų metalų bei benz(a)pireno kiekiai, iškritę ant žemės paviršiaus, į kvadratinį metrą per parą pateikti 2a lentelėje. Duomenys pateikti atsižvelgiant į dienu skaičių mėnesyje.

2a lentelė. Sunkiųjų metalų bei benz(a)pireno kiekiai, iškritę ant žemės paviršiaus, į kvadratinį metrą per parą.

Metai, mėnuo	h, mm	Pb	Zn	Cr	Ni	Cu	Cd	As	Hg	B(a)P
		Iškritęs kiekis, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\text{para}^{-1}$								
Žemaitijos IM stotis										
2018 01										
2018 02	2,51	4,31	38,2	1,51	2,97	8,72	0,218	0,891	0,0430	0,0238
2018 03	0,88	1,39	13,9	0,399	2,11	4,90	0,054	1,63	0,0192	0,0236
2018 04	1,17	1,64	16,4	0,502	2,56	3,57	0,116	3,47	0,0209	0,0225
2018 05	0,63	0,77	7,72	0,263	0,625	1,26	0,083	2,50	0,0171	0,0134
2018 06	1,44	1,34	13,4	1,60	3,31	8,39	0,061	1,83	0,0324	0,0148
2018 07	1,95	2,03	20,3	1,70	5,23	3,38	0,097	2,90	0,0384	0,0202
2018 08	2,53	2,13	21,3	1,37	2,65	4,69	0,367	11,01	0,0566	0,0129
2018 09	3,28	2,74	27,4	1,75	5,12	8,06	0,183	5,49	0,0657	0,0186
2018 10	3,44	1,14	11,4	0,955	1,03	3,11	0,074	2,21	0,0568	0,0182
2018 11	0,53	0,37	3,70	0,148	0,289	0,414	0,034	1,01	0,0068	0,0195
2018 12	1,74	1,25	12,5	0,689	2,47	4,40	0,099	2,98	0,0290	0,0255
Vidurkis	1,83	1,74	16,9	0,988	2,58	4,63	0,126	3,27	0,0351	0,0194
Aukštaitijos IM stotis										
2018 01	1,39	2,08	18,52	0,206	0,184	6,12	0,0552	0,401	0,0284	0,0170
2018 02	1,06	1,80	38,27	0,150	0,292	6,90	0,0829	0,234	0,0116	0,0128
2018 03	0,90	2,72	33,02	0,262	0,499	8,89	0,0723	0,068	0,0099	0,0120
2018 04	0,57	0,81	10,84	0,091	0,126	6,59	0,0270	0,094	0,0166	0,0112
2018 05	0,97	0,59	8,96	0,038	0,050	5,10	0,0152	0,012	0,0079	0,0083
2018 06	2,22	2,12	33,24	0,267	0,230	15,94	0,0504	0,033	0,0241	0,0073
2018 07	2,79	1,21	20,69	0,151	0,140	6,66	0,1186	0,502	0,0319	0,0097
2018 08	1,78	2,37	33,07	0,324	0,816	15,54	0,0739	0,667	0,0179	0,0054
2018 09	1,54	1,78	110,40	0,330	1,139	9,60	0,1758	0,392	0,0196	0,0116
2018 10	1,83	0,69	40,15	0,072	0,238	8,06	0,0249	0,275	0,0177	0,0105
2018 11	0,97	0,65	16,32	0,088	0,245	4,60	0,0466	0,207	0,0096	0,0137
2018 12	1,65	1,99	53,93	0,257	0,360	17,83	0,0896	0,331	0,0239	0,0148
Vidurkis	1,47	1,57	34,79	0,19	0,36	9,32	0,07	0,27	0,02	0,0112

Koreliacijos tarp mėnesinių kritulių kiekių ir vidutinės mėnesinės sunkiųjų metalų bei benz(a)pireno koncentracijos krituliuose koeficientų vertės pateiktos 3 lentelėje. Daugumai metalų koreliacinio ryšio nėra dėl oro masių pernašų bei kritulių nereguliarumo. Iš vienerių metų matavimų spręsti apie koreliacinį ryšį yra nepatikima.

3 lentelė. Koreliacijos tarp mėnesinių kritulių kiekių ir vidutinės mėnesinės sunkiųjų metalų bei benz(a)pireno koncentracijos krituliuose koeficientų vertės.

Elementas	Pb	Zn	Cr	Ni	Cu	Cd	As	Hg	B(a)P
Žemaitijos IMS	-0,418	-0,473	0,019	-0,251	-0,274	-0,273	-0,334	-0,113	-0,859
Aukštaitijos IMS	-0,473	-0,201	-0,341	-0,262	-0,456	-0,261	0,067	-0,353	-0,851

Neigiamas koreliacinis ryšys abejose stotyse kasmet yra stebimas benz(a)pirenui. Tai rodo, kad į abi stotis patenka išplautos oro masės.

Koreliacijos tarp mėnesinių kritulių kiekių ir vidutinių mėnesinių sunkiųjų metalų bei benz(a)pireno kiekių, iškritusių ant žemės paviršiaus į kvadratinį metrą per mėnesį koeficientų vertės pateiktos 4 lentelėje. Iš lentelės matyti, kad koreliacinio ryšio tarp kritulių kiekių ir iškritusių ant žemės paviršiaus sunkiųjų metalų (išskyrus Hg) ir benz(a)pireno kiekių 2018 m. nebuvo dėl oro masių pernašų bei kritulių nereguliarumo.

4 lentelė. Koreliacijos tarp mėnesinių kritulių kiekių ir vidutinių mėnesinių sunkiųjų metalų bei benz(a)pireno kiekių, iškritusių ant žemės paviršiaus į kvadratinį metrą per mėnesį.

Elementas	Pb	Zn	Cr	Ni	Cu	Cd	As	Hg	B(a)P
Žemaitijos IMS	0,533	0,567	0,692	0,430	0,456	0,491	0,401	0,966	-0,297
Aukštaitijos IMS	0,164	0,180	0,309	0,067	0,412	0,385	0,529	0,770	-0,042

Šiose ir kitose lentelėse tamsiau pažymėtos vertės rodo patikimesnį nei 95% koreliacinį ryšį ($r > 0,576$, kai $n = 12$).

5 ir 6 lentelėse yra pateiktos tarpusavio koreliacijos koeficientų vertės tarp sunkiųjų metalų bei benz(a)pireno koncentracijos krituliuose bei iškritusių su krituliais sunkiųjų metalų kiekiuose.

5 lentelė. Koreliacijos koeficientų tarp sunkiųjų metalų bei benz(a)pireno koncentracijos krituliuose vertės.

Žemaitijos IMS									
	Pb	Zn	Cr	Ni	Cu	Cd	As	Hg	B(a)P
Pb	1.000	0.992	0.185	0.497	0.570	0.386	0.054	0.296	0.203
Zn		1.000	0.186	0.554	0.590	0.398	0.124	0.349	0.240
Cr			1.000	0.661	0.552	-0.159	-0.188	0.376	-0.384
Ni				1.000	0.658	-0.134	-0.047	0.313	-0.063
Cu					1.000	-0.111	-0.178	0.383	-0.020
Cd						1.000	0.844	0.478	0.076
As							1.000	0.543	0.148
Hg								1.000	-0.264
B(a)P									1.000
Aukštaitijos IMS									
	Pb	Zn	Cr	Ni	Cu	Cd	As	Hg	B(a)P
Pb	1.000	0.369	0.891	0.554	0.591	0.546	0.035	0.209	0.438
Zn		1.000	0.614	0.843	0.264	0.875	0.220	-0.040	0.084
Cr			1.000	0.808	0.645	0.728	0.234	0.232	0.300
Ni				1.000	0.369	0.837	0.376	-0.057	0.094
Cu					1.000	0.252	-0.010	0.445	0.406
Cd						1.000	0.334	0.079	0.266
As							1.000	0.189	-0.018
Hg								1.000	0.651

B(a)P										1.000
--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------

6 lentelė. Koreliacijos koeficientų tarp kritulių, iškritusių su krituliais sunkiųjų metalų bei benz(a)pireno kiekių vertės.

Žemaitijos IMS										
	h	Pb	Zn	Cr	Ni	Cu	Cd	As	Hg	B(a)P
h	1.000	0.533	0.567	0.692	0.430	0.456	0.491	0.401	0.963	-0.042
Pb		1.000	0.995	0.668	0.595	0.720	0.600	0.191	0.551	0.286
Zn			1.000	0.708	0.654	0.733	0.627	0.254	0.598	0.258
Cr				1.000	0.827	0.719	0.467	0.345	0.772	-0.152
Ni					1.000	0.621	0.295	0.274	0.523	0.132
Cu						1.000	0.336	0.101	0.518	0.130
Cd							1.000	0.855	0.616	-0.250
As								1.000	0.569	-0.460
Hg									1.000	-0.222
B(a)P										1.000
Aukštaitijos IMS										
	h	Pb	Zn	Cr	Ni	Cu	Cd	As	Hg	B(a)P
h	1.000	0.164	0.180	0.309	0.067	0.412	0.385	0.529	0.770	-0.297
Pb		1.000	0.320	0.878	0.500	0.603	0.408	0.273	0.247	0.037
Zn			1.000	0.617	0.820	0.371	0.778	0.277	0.129	0.060
Cr				1.000	0.773	0.714	0.653	0.450	0.347	-0.088
Ni					1.000	0.393	0.711	0.474	-0.024	-0.172
Cu						1.000	0.227	0.268	0.332	-0.271
Cd							1.000	0.522	0.383	0.087
As								1.000	0.543	-0.031
Hg									1.000	0.156
B(a)P										1.000

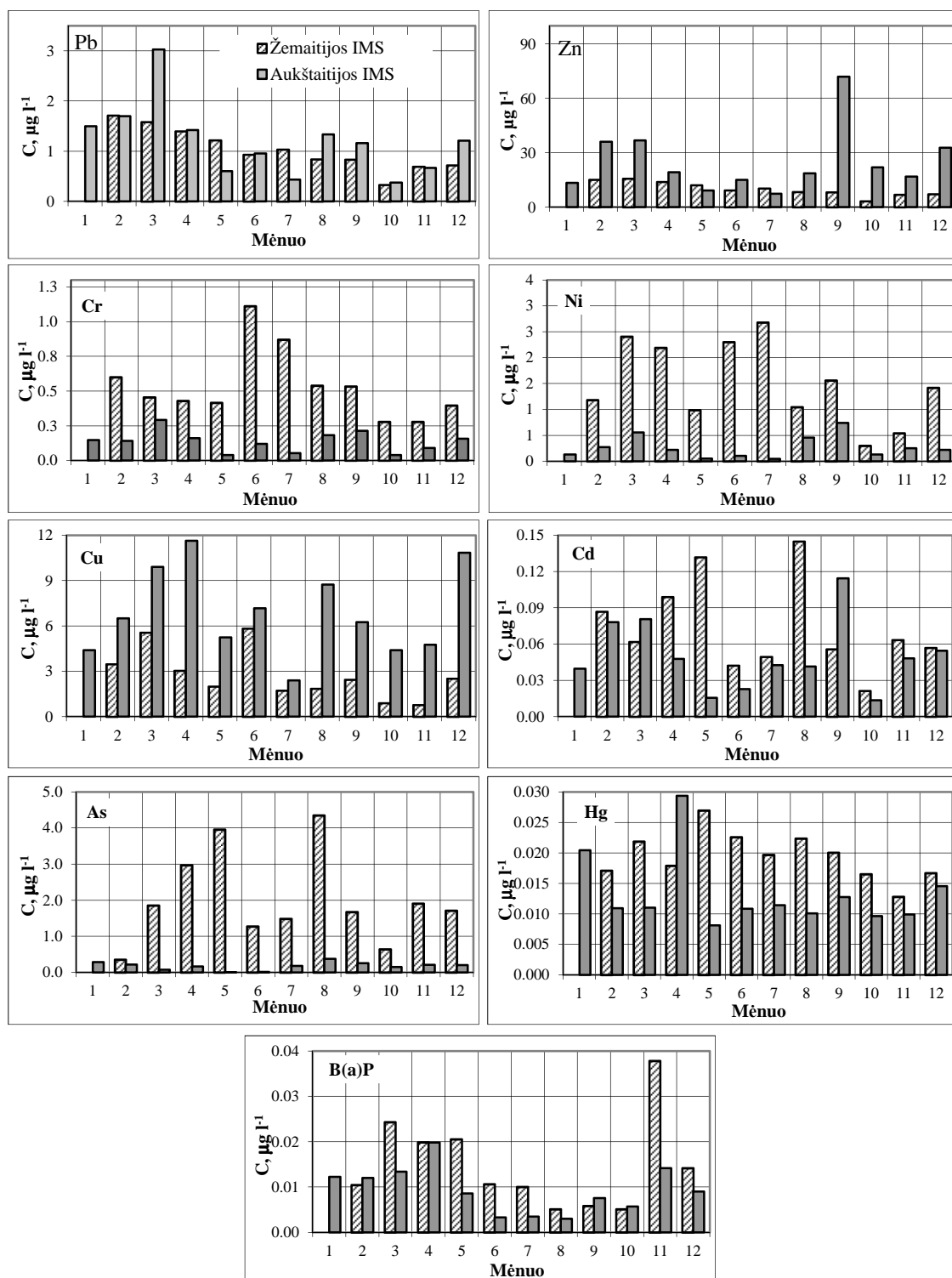
Tamsiau pažymėtos vertės lentelėse rodo patikimesnį nei 95% koreliacinį ryšį.

Išplovimo intensyvumas priklauso nuo aerozolio dalelių dydžio [11], metalai aerozolio dalelėse pasiskirstę nevienodai, todėl ir koreliacinis ryšys tarp elementų koncentracijos pakinta, jei lyginame koncentraciją ore ir iškritose.

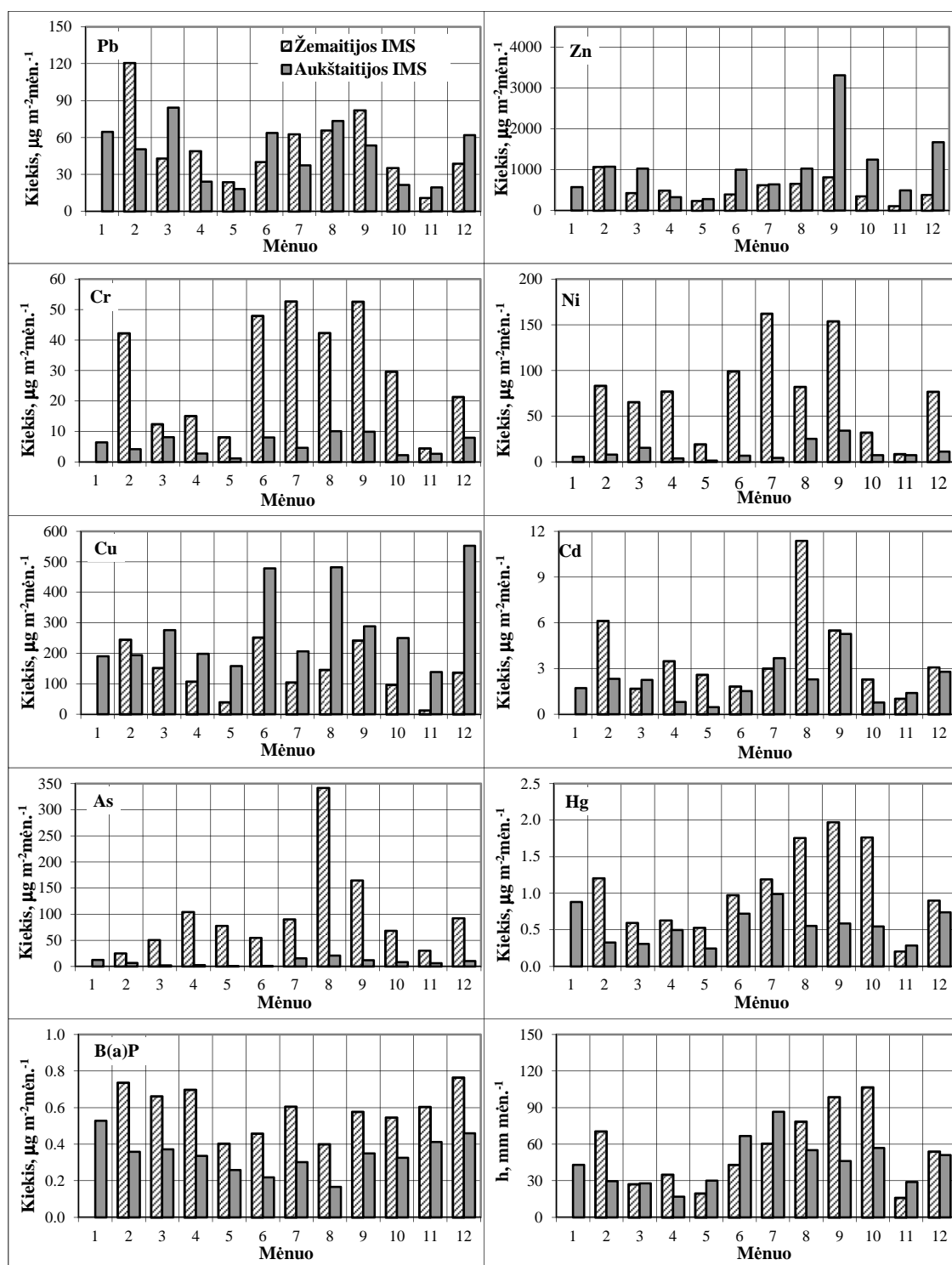
Koreliacijos koeficientai atskirai paimtų vienerių metų eigai yra skirtingi, todėl apie patikimesnį koreliacinį ryšį galima spręsti tik iš ilgamečių stebėjimų [12].

Paveiksle 1 pateikta sunkiųjų metalų bei benz(a)pireno koncentracijos krituliuose metinė eiga, o paveiksle 2 pateikta sunkiųjų metalų bei benz(a)pireno kiekių į m² per mėnesį, iškritusių su krituliais, metinė eiga.

Matyti, kad atskiriems elementams sunkiųjų metalų koncentracijos krituliuose mėnesinės vertės išsidėsčiusios gana netolygiai tiek laiko, tiek ir stočių atžvilgiu, kai, tuo tarpu, toks nesutapimas tarp sunkiųjų metalų kiekių, iškritusių į m² per mėnesį yra šiek tiek mažesnis. Lemiamą įtaką žemės paviršiaus apkrovai sunkiaisiais metalais turi krituliai, o tai rodo ir darbo [13] duomenys.



Pav.1. Vidutinė mėnesinė Pb, Zn, Cr, Ni, Cu, Cd, As, Hg ir B(a)P koncentracija ($C, \mu\text{g l}^{-1}$) krituliuose Žemaitijos ir Aukštaitijos integruoto monitorinio stotyse 2018 m.



Pav. 2. Iškritę Pb, Zn, Cr, Ni, Cu, Cd, As, Hg ir B(a)P mėnesiniai kiekiai bei kritulių kiekiai (mm) į žemės paviršiaus kvadratinį metrą Žemaitijos ir Aukštaitijos integruoto monitorinio stotyse 2018 m.

Kaip matoma iš atliktų tyrimų rezultatų benz(a)pireno koncentracija krituliuose kito intervale nuo 0,003 µg l⁻¹ iki 0,0198 µg l⁻¹ Aukštaitijos IMS ir nuo 0,0051 µg l⁻¹

iki $0,0378 \mu\text{g l}^{-1}$ Žemaitijos IMS. Benz(a)pireno srautas į žemės paviršių 2018 m. kito nuo $0,166 \mu\text{g m}^{-2} \text{mėn}^{-1}$ iki $0,528 \mu\text{g m}^{-2} \text{mėn}^{-1}$ Aukštaitijos IMS ir nuo $0,401 \mu\text{g m}^{-2} \text{mėn}^{-1}$ iki $0,765 \mu\text{g m}^{-2} \text{mėn}^{-1}$ Žemaitijos IMS.

Abejose stotyse buvo išreikštas benz(a)pireno koncentracijos krituliuose kaitos sezoniškumas: mažiausias jo srautas į žemės paviršių buvo nustatytas vasaros metu (gegužės-rugsėjo mėnesiais), o didžiausias žiemos metu (spalio-balandžio mėnesiais), kas yra susiję su policiklinių aromatinių angliavandenilių (PAA) taršos šaltinių suintensyvėjimu kūrenimo sezono metu. Benz(a)pireno srauto į žemės paviršių kaita priklausomai nuo sezoniškumo yra pateikta 7 lentelėje. Matoma, kad Aukštaitijos IMS benz(a)pireno mėnesinis srautas, o tuo pačiu ir žemės paviršiaus apkrova dėl namų šildymo šalto sezono metu yra padidėjusi apie 54 %, o Žemaitijos IMS tik apie 37 %, kas rodo tų stočių neadekvatų išsidėstymą policikliniu aromatinių angliavandenilių taršos šaltinių atžvilgiu. Matyti, kad Žemaitijos IMS yra pakankamai intensyviai įtakojama įvairių taršos šaltinių, net ir šiltojo sezono metu.

7 lentelė. Benz(a)pireno srautas į žemės paviršių ($\mu\text{g.m}^{-2}\text{mėn}^{-1}$) šaltu ir šiltu metų periodu.

Šaltas periodas (spalis - balandis)		Šiltas periodas (gegužė - rugsėjis)	
Aukštaitijos IMS	Žemaitijos IMS	Aukštaitijos IMS	Žemaitijos IMS
0,399±0,073	0,668±0,082	0,259±0,071	0,488±0,096

Nagrinėjant benz(a)pireno išsivalymo iš atmosferos dėsninumus, reikia pabrėžti, kad PAA yra aerosoliniai, atmosferoje susiję su dalelėmis mažesnėmis nei $1\mu\text{m}$, be to, aerosoliniai PAA yra praktiškai netirpūs vandenyje. Atliktas B(a)P iškritų tyrimas Preilos foninių tyrimų stotyje parodė, kad atmosferos kritulių kiekis neturi esminės įtakos benz(a)pireno srauto į žemės paviršių intensyvumui, išskyrus liūtinių lietų ir sniegą [10].

8 lentelė. 2006÷2017 m. ir 2018 m. tyrimo duomenų palyginimas.

	Vidutinė koncentracija krituliuose, $\mu\text{g l}^{-1}$				Vidutiniai mėnesiniai iškritę kiekiai, $\mu\text{g m}^{-2} \text{mėn}^{-1}$			
	Žemaitijos IMS		Aukštaitijos IMS		Žemaitijos IMS		Aukštaitijos IMS	
	2006/17 m.	2018 m.	2006/17 m.	2018 m.	2006/17 m.	2018 m.	2006/17 m.	2018 m.
Pb	4,80	1,03	2,54	1,20	414	52,1	134	47,7
Zn	38,7	10,1	27,5	24,9	3365	509	1536	1054
Cr	0,521	0,537	0,394	0,137	45,1	29,9	20,7	5,67
Ni	3,602	1,51	0,872	0,266	313	78,1	47,0	10,9
Cu	6,50	2,74	3,06	6,85	568	139	175	284
Cd	0,150	0,0740	0,104	0,0499	13,0	3,81	5,53	2,10
As	0,576	2,015	0,319	0,179	51,5	99,9	17,5	8,18
Hg	0,00774	0,0195	0,00985	0,0133	0,684	1,065	0,557	0,557

B(a)P	0,0134	0,0149	0,008	0,094	0,627	0,587	0,334	0,340
--------------	--------	--------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Ankstesnių 2006÷2017 m. ir 2018 m. tyrimo duomenų palyginimas pateiktas 8 lentelėje. Lyginant Žemės paviršiaus apkrovą benz(a)pirenu ir sunkiaisiais metalais 2006÷2017 ir 2018 metais, pastebėta bendra abiemis stotims tolimesnė Pb mažėjimo tendencija. Pastebėtas žymus Ni, Cu bei Cd koncentracijos kritulių vandenyje bei sraute į žemės paviršių sumažėjimas Žemaitijos IMS. Žemės paviršiaus apkrovos kitais elementais pokyčiai nereguliarūs – panašūs arba kiekvienai stočiai skirtingi ir neturi bendros abiem stotims tendencijos. Apkrovos dydis priklauso tiek nuo elementų koncentracijos ore, tiek ir nuo kritulių kiekio, kuris yra labai nereguliarus, todėl ir apie patikimas tendencijas sunku spręsti iš šio stebėjimų laikotarpio.

IŠVADOS

Žemės paviršiaus apkrova Cr, Ni, Cd, Hg ir B(a)P buvo didesnė vakarinėje Lietuvos dalyje (Žemaitijos IMS) nei rytinėje Lietuvos dalyje (Aukštaitijos IMS). Rytinėje Lietuvos dalyje 2018 m. nustatyti didesni Zn ir Cu, iškritusių su krituliais, kiekiai į kvadratinį metrą per mėnesį. Pagrindinė priežastis – didelė oro masių trajektorijų kaita bei kritulių nereguliarumas.

Tyrimo metu nustatyta, kad benz(a)pireno srautas į žemės paviršių 2018 m. kito nuo $0,166 \mu\text{g m}^{-2} \text{ mėn}^{-1}$ iki $0,528 \mu\text{g m}^{-2} \text{ mėn}^{-1}$ Aukštaitijos IMS ir nuo $0,401 \mu\text{g m}^{-2} \text{ mėn}^{-1}$ iki $0,765 \mu\text{g m}^{-2} \text{ mėn}^{-1}$ Žemaitijos IMS. Aukštaitijos IMS benz(a)pireno srautas į žemės paviršių turėjo išreikštą sezoniskumą. Benz(a)pireno koncentracija krituliuose ir jo srautas į žemės paviršių buvo didesnis Žemaitijos IMS, kas rodo intensyvesnių benz(a)pireno šaltinių įtaką šios stoties aplinkai.

Lyginant Žemės paviršiaus apkrovą benz(a)pirenu ir sunkiaisiais metalais 2006÷2017 ir 2018 metais pastebėta bendra abiemis stotims tolimesnė Pb mažėjimo tendencija. Pastebėtas ir žymus Ni, Cu bei Cd koncentracijos kritulių vandenyje bei sraute į žemės paviršių sumažėjimas Žemaitijos IMS. Žemės paviršiaus apkrovos kitais elementais pokyčiai nereguliarūs.

REKOMENDACIJA

Atsižvelgiant į sunkiųjų metalų ir benz(a)pireno atliktus tyrimus Žemaitijos ir Aukštaitijos integruoto monitoringo stotyse 2006-2018 m. bei siekiant patikimai nustatyti taršos kitimo tendencijas rekomenduojame juos tęsti abiejose stotyse analizuojant šiuos teršalus tiek atmosferos iškritose, tiek ir ore, nes abi stotys yra skirtingose Lietuvos dalyse ir abi vietovės dažnai yra įtakojamos skirtingų taršos šaltinių bei meteorologinių sąlygų.

LITERATŪRA

1. 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.
2. 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.
3. Čeburnis D., Ruhling A. and Kvietkus K. (1997) Extended study of atmospheric heavy metal deposition in Lithuania based on moss analysis. Environmental Monitoring & Assessment, 47, 135-152.
4. J.Šakalys, K.Kvietkus, J.Sucharova, I.Suchara, D.Valiulis. (2009) Changes in total concentrations and assessed background concentrations of heavy metals in moss in Lithuania and the Czech Republic between 1995 and 2005. Chemosphere, Vol. 76(1), 91-97.
5. P.Schuster, D.Krabbenhoft, D.Naftz et al. (2002) Atmospheric mercury deposition during the last 270 years: a Glacial ice core record of natural and anthropogenic sources.
6. A.Milukaite, L. Gričiute, 2004. Differential assessment of population health risk due to appearance of polycyclic aromatic hydrocarbons in the human environment and meal. *Fresenius Environmental Bulletin*, 13, p. 21-24.
7. A.Milukaite, 2006. Long-term trends of benzo(a)pyrene concentration on the eastern coast of the Baltic Sea. *Atmospheric Environment*, 40, 2046-2057.

8. Milukaitė. Flux of benzo(a)pyrene to the ground surface and its distribution in the ecosystem. - J. Water, Air and Soil Pollution, 1998, 105, p. 471-480.
9. Shatalov V., Malanichev A., Vulykh N., Berg T., Mano S., 2001. Assessment of POPs transport and accumulation in the environment. EMEP Report 2001/4. Meteorological synthesizing centre-East, Moscow.
10. Milukaitė, A. Mikelinskienė, 1999. The influence of meteorological and physico-chemical factors on benzo(a)pyrene washout from the atmosphere.- Proceedings of EUROTRAC Symposium'98, Garmisch-Partenkirchen, Germany, p. 390-394 .
11. J.Šakalys, J.Švedkauskaitė and D.Valiulis. (2003) Estimation of heavy metal wash-out from the atmosphere. Environmental and Chemical Physics (Vilnius), 25 (1), 16-22.
12. K.Kvietkus, J.Šakalys and D.Valiulis. (2011) Trends of atmospheric heavy metal deposition in Lithuania. Lithuanian Journal of Physics (Vilnius), Vol. 51, No. 4. 306-316.
13. Šakalys J., Kvietkus K. and Valiulis D. (2004). Variation tendencies of heavy metal concentration in the air and precipitation. Environmental and Chemical Physics, 26, 2, 61-67.