



FIZINIŲ IR
TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ
CENTRAS

TVIRTINU

Fizinių ir technologijos mokslų centro Direktorius

Gintaras Valušis

2014 m. 03 mėn. d.

UŽSAKOMOJO DARBO

**TOLIMŲJŲ ORO TERŠALŲ PERNAŠŲ IŠ KITŲ VALSTYBIŲ POVEIKIO
BENDRAM LIETUVOS ORO BASEINO UŽTERŠTUMO LYGIUI IR
RADIOLOGINĖS APLINKOS BEI ATMOSFEROS UŽTERŠTUMO
RADIONUKLIDAIŠ LIETUVOJE ĮVERTINIMAS**

2012 m. birželio 22 d. Sutartis: Nr. 4F12-63

ATASKAITA

(II dalis)

Vilnius 2014
VYKDYTOJŲ SĄRAŠAS

m. d. Dalia Jasinevičienė, darbų vadovė

vyr. m. d. Raselė Girgždienė

vyriaus. m. d. Kęstutis Kvietkus

vyr. m. d. Jonas Šakalys

m. d. Darius Valiulis

m. d. Jelena Andriejauskienė

inž. Stanislava Žukienė

inž. Laima Burneikaitė

TURINYS

1. DUJINIŲ IR AEROZOLINIŲ PRIEMAIŠŲ ORE TYRIMAI PAGAL EMEP IR ICP IM PROGRAMAS.....	4
<i>SANTRAUKA.....</i>	<i>4</i>
<i>ĮVADAS.....</i>	<i>5</i>
<i>DARBO METODIKA.....</i>	<i>6</i>
<i>TYRIMŲ REZULTATAI.....</i>	<i>7</i>
<i>IŠVADOS.....</i>	<i>21</i>
<i>LITERATŪRA.....</i>	<i>22</i>
2. PAGRINDINIŲ CHEMINIŲ PRIEMAIŠŲ FONINIŲ KONCENTRACIJŲ BEI FIZINIŲ PARAMETRŲ ATMOSFEROS IŠKRITOSE IR POLAJINIUOSE KRITULIUOSE TYRIMAI PAGAL EMEP IR ICP IM PROGRAMAS.....	23
<i>SANTRAUKA.....</i>	<i>23</i>
<i>ĮVADAS.....</i>	<i>24</i>
<i>DARBO METODIKA.....</i>	<i>24</i>
2.1 PAGRINDINIŲ CHEMINIŲ PRIEMAIŠŲ FONINIŲ KONCENTRACIJŲ BEI FIZINIŲ PARAMETRŲ ATMOSFEROS IŠKRITOSE TYRIMAI.....	27
<i>TYRIMŲ REZULTATAI.....</i>	<i>27</i>
<i>IŠVADOS.....</i>	<i>40</i>
2.2 PAGRINDINIŲ CHEMINIŲ PRIEMAIŠŲ BEI FIZINIŲ PARAMETRŲ POLAJINIUOSE KRITULIUOSE TYRIMAI PAGAL ICP IM PROGRAMA.....	43
<i>TYRIMŲ REZULTATAI.....</i>	<i>43</i>
<i>IŠVADOS.....</i>	<i>56</i>
3. PAŽEMINIO OZONO TYRIMAI PAGAL EMEP PROGRAMA.....	57
<i>SANTRAUKA.....</i>	<i>57</i>
<i>ĮVADAS.....</i>	<i>58</i>
<i>METODIKA.....</i>	<i>61</i>
<i>REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS.....</i>	<i>62</i>
<i>Parametras.....</i>	<i>68</i>
<i>Laikotarpis.....</i>	<i>68</i>
<i>Direktyva.....</i>	<i>68</i>
<i>Pastabos.....</i>	<i>68</i>
<i>1.....</i>	<i>68</i>
<i>4.....</i>	<i>68</i>
<i>5.....</i>	<i>68</i>
<i>6.....</i>	<i>68</i>
<i>IŠVADOS.....</i>	<i>72</i>
<i>LITERATŪRA.....</i>	<i>73</i>
4. SUNKIŲJŲ METALŲ IR POLICIKLINIŲ AROMATINIŲ ANGLIAVANDENILIŲ ATMOSFEROS IŠKRITOSE TYRIMAI	74
<i>SANTRAUKA.....</i>	<i>74</i>
<i>ĮVADAS.....</i>	<i>75</i>
<i>DARBO METODIKA.....</i>	<i>76</i>
<i>TYRIMŲ REZULTATAI.....</i>	<i>78</i>
<i>IŠVADOS.....</i>	<i>87</i>
<i>LITERATŪRA.....</i>	<i>88</i>

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

2013 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. Dideli koncentracijų kaitos intervalai yra būdingi visiems tirtiems atmosferos ore sieros ir azoto junginiams. Koncentracijų kaitos sezoniškumas ypač ryškus SO_2 , NO_2 ir sumNO_3 : didesnės jų koncentracijos atmosferos ore matuotos per šaltąjį metų laikotarpį (sausio, vasario, kovo ir gruodžio mėn.), mažesnės – per šiltąjį (balandžio – rugsėjo mėn.). Vidutinės 2013 m. teršalų metinės koncentracijos Preiloje, išskyrus NO_2 ir sumNH_4 , yra didesnės nei Aukštaitijos ir Žemaitijos IMS. Azoto dioksido vidutinė metinė koncentracija Preiloje yra beveik 2 kartus didesnė nei Aukštaitijos IMS ir 1,5 karto didesnė nei Žemaitijos IMS. Sieros dioksido, aerozolio sulfatų ir sumos nitratų metinės koncentracijos Preiloje yra didesnės nei Aukštaitijos IMS, atitinkamai 19, 26 ir 32 procentų. Tyrimų duomenys rodo, kad teršalų koncentracijoms atmosferos ore IM stotyse ir Preiloje didžiausią poveikį 2013 m. darė SO_2 ir NO_2 emisijos šaltiniai, kurie yra vakarų, centrinėje, pietinėje ir pietrytinėje Europoje. Visose stotyse stebima sieros ir azoto junginių metinių koncentracijų mažėjimo tendencija per 1994 – 2013 metus.

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 užterštumą tyrimo stotyje Preiloje (kodas Europos monitoringo tinkle – LT15) buvo tęsiami 2013 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 (SumNO_3 , t.y. dujinė azoto rūgštis ir nitratai aerozolinėse dalelėse) ir suma amonio (SumNH_4 , t.y. dujinis amoniakas ir amonis aerozolinėse dalelėse), rinkti kiekvienos savaitės bandiniai IM stotyse (LT01 ir LT03), o Preiloje (LT15) – kiekvienos paros bandiniai. AerSO_4 , SO_2 , SumNO_3 , SumNH_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, sulfatai (aerSO_4) koncentruojami ant pirmoje pakopoje esančio tefloninio filtro, 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 aerozolinių teršalų bandiniai iš Aukštaitijos ir Žemaitijos IM stočių gražinami į Aplinkos apsaugos agentūros aplinkos tyrimų departamentą ir, atlikus cheminę oro bandinių analizę, tyrimų rezultatai kas mėnesį persiunčiami Fizikos institutui. Oro bandiniai iš Preilos analizuojami 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 ir nitratų jonų koncentracijų tyrimams vandeniniuose tirpaluose iš tokių atmosferos oro bandinių: SO_2 , aerSO_4^{2-} ir sumNO_3^- . Analitinė nenutrūkstamo srauto sistema “CONTIFLO” naudojama spektrofotometriniam amonio jonų koncentracijų tyrimui indofenoliniu metodu atmosferos sumNH_4^+ bandinių vandeniniuose tirpaluose. Azoto dioksido koncentracijų trietanolamino vandeniniame tirpale tyrimui naudojamas spektrofotometrinis metodas su Griess reagentu. Siekiant įvertinti naudojamų teršalų

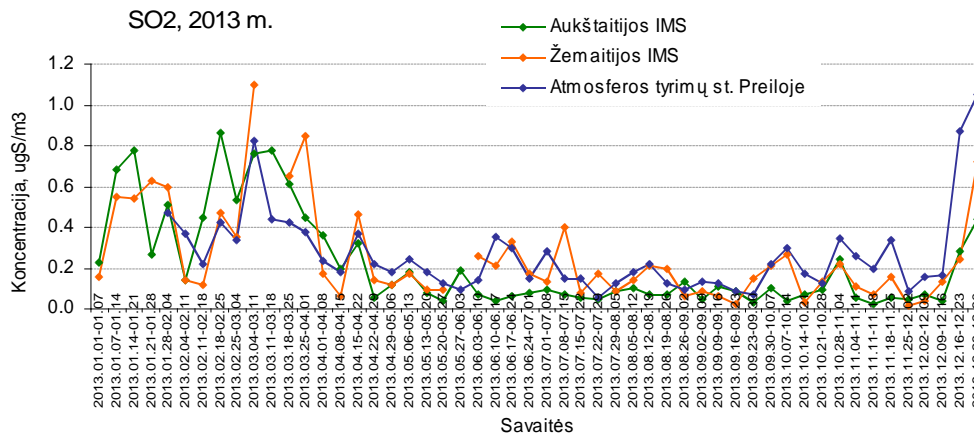
koncentravimui iš atmosferos filtrų ir impregnavimui bei analizei naudojamų reagentų užterštumą tiriamaisiais komponentais, kiekvieną mėnesį visoms stotims ruošiami ir analizuojami “tušti”, t.y. eksponavimui paruošti bet neeksponuoti filtrai. Atmosferoje teršalų radimo ribos yra tokios: SO_2 – 0,02 $\mu\text{gS}/\text{m}^3$, NO_2 – 0,08 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$, SO_4^{2-} – 0,02 $\mu\text{gS}/\text{m}^3$, sumNO_3^- – 0,014 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$ ir sumNH_4^+ – 0,027 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$. Tiriamųjų dujinių ir aerosolinių teršalų cheminės analizės paklaidos yra mažesnės nei 10 %.

TYRIMŲ REZULTATAI

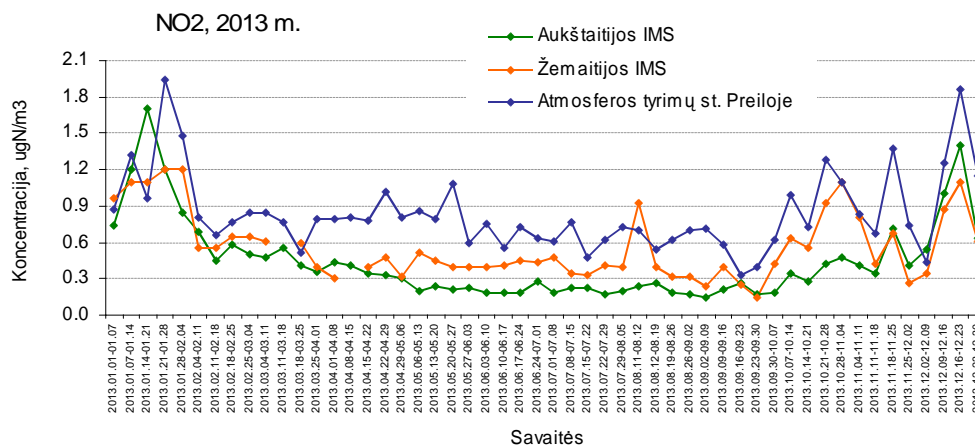
1 lentelėje pateikti tyrimų duomenys rodo visų tirtų teršalų koncentracijų didelių kaitos intervalus IM stotyse ir Preiloje: SO_2 nuo 0,02 iki 0,86 $\mu\text{gS}/\text{m}^3$ (Aukštaitijos IMS), nuo 0,02 iki 1,10 $\mu\text{gS}/\text{m}^3$ (Žemaitijos IMS) ir Preiloje nuo 0,06 iki 1,05 $\mu\text{gS}/\text{m}^3$ (savaitės vidutinės), nuo 0,02 iki 2,89 $\mu\text{gS}/\text{m}^3$ (paros); NO_2 nuo 0,15 iki 1,70 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$ (Aukštaitijos IMS), nuo 0,15 iki 1,20 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$ (Žemaitijos IMS) ir Preiloje nuo 0,33 iki 1,94 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$ (savaitės vidutinės), nuo 0,14 iki 3,98 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$ (paros); sulfatai nuo 0,09 iki 1,50 $\mu\text{gS}/\text{m}^3$ (Aukštaitijos IMS), nuo 0,11 iki 1,60 $\mu\text{gS}/\text{m}^3$ (Žemaitijos IMS) ir Preiloje nuo 0,27 iki 2,66 $\mu\text{gS}/\text{m}^3$ (savaitės vidutinės), nuo 0,08 iki 3,37 $\mu\text{gS}/\text{m}^3$ (paros); sumNO_3 nuo 0,02 iki 1,40 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$ (Aukštaitijos IMS), nuo 0,02 iki 1,10 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$ (Žemaitijos IMS) ir Preiloje nuo 0,07 iki 1,43 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$ (savaitės vidutinės), nuo 0,02 iki 2,49 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$ (paros); sumNH_4 nuo 0,02 iki 1,40 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$ (Aukštaitijos IMS), nuo 0,02 iki 1,10 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$ (Žemaitijos IMS) ir Preiloje nuo 0,14 iki 1,96 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$ (savaitės vidutinės), nuo 0,04 iki 4,12 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$ (paros). Dujinių ir aerosolinių teršalų koncentracijų dinamiką IMS ir Preiloje per 2013 m. iliustruoja 1 – 7 paveikslai. Tyrimų duomenys rodo (1, 2 ir 3 pav.), kad SO_2 ir NO_2 koncentracijos didesnės nei vidutinės 2013 metų koncentracijos matuotos per sausio – kovo ir gruodžio mėn. Dažniausiai mažesnės nei vidutinės metų SO_2 ir NO_2 koncentracijos nustatytos birželio – rugsėjo mėnesiais. Mažesnes šio laikotarpio SO_2 koncentracijos galima aiškinti emisijos sezoniškumu, bei didesne oksidacijos į sulfatus (SO_4^{2-}) sparta.

1 lentelė. Dujinių ir aerozolinių teršalų koncentracijų 2013 m. ore statistinės vertės Aukštaitijos IMS ir Žemaitijos IMS, atmosferos tyrimų st. Preila; **a** - *skliaustuose aerSO₄²⁻ be jūros įtakos*

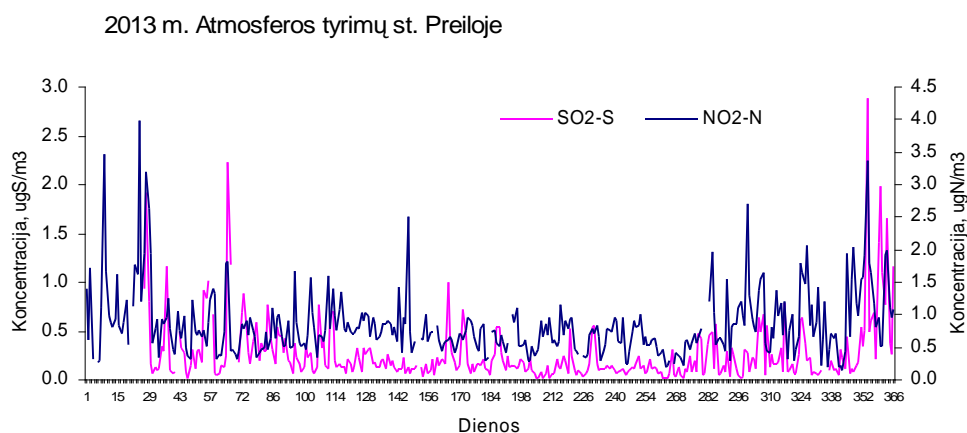
Komponentė, matavimo vienetas	Vertė	Vieta			
		Aukštaitijos IMS	Žemaitijos IMS	Preila	
		savaitės		savaitės	paros
SO₂ μgS/m ³	min	0,02	0,02	0,06	0,02
	max	0,86	1,10	1,05	2,89
	vidutinė 2013 m.	0,22	0,25	0,27	0,27
	standart. nuokrypis	0,23	0,232	0,20	0,33
NO₂ μgN/m ³	min	0,15	0,15	0,33	0,14
	max	1,70	1,20	1,94	3,98
	vidutinė 2013 m.	0,44	0,56	0,84	0,84
	standart. nuokrypis	0,34	0,28	0,33	0,51
aerSO₄²⁻ μgS/m ³	min	0,09	0,11	0,27(0,11) ^a	0,08(0,01)
	max	1,50	1,60	2,66(2,61)	3,37(3,29)
	vidutinė 2013 m.	0,53	0,51	0,76(0,61)	0,72(0,58)
	standart. nuokrypis	0,31	0,33	0,38(0,39)	0,44(0,45)
sumNO₃⁻ μgN/m ³	min	0,02	0,02	0,07	0,02
	max	1,40	1,10	1,43	2,49
	vidutinė 2013 m.	0,39	0,37	0,58	0,57
	standart. nuokrypis	0,32	0,23	0,30	0,45
sumNH₄⁺ μgN/m ³	min	0,28	0,11	0,14	0,04
	max	1,90	2,00	1,96	4,12
	vidutinė 2013 m.	1,01	0,87	0,87	0,85
	standart. nuokrypis	0,42	0,46	0,43	0,66



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



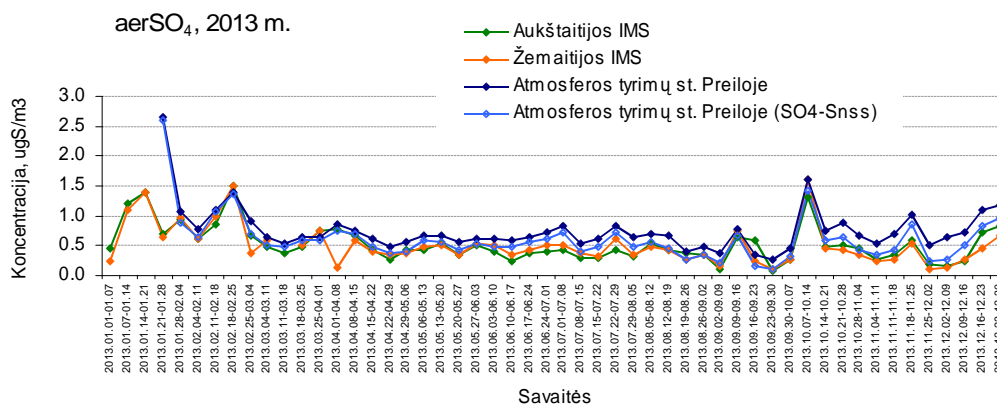
2 pav. Azoto dioksido savaitės vidutinių koncentracijų dinamika Aukštaitijos IMS, Žemaitijos IMS ir atmosferos tyrimų st. Preiloje.



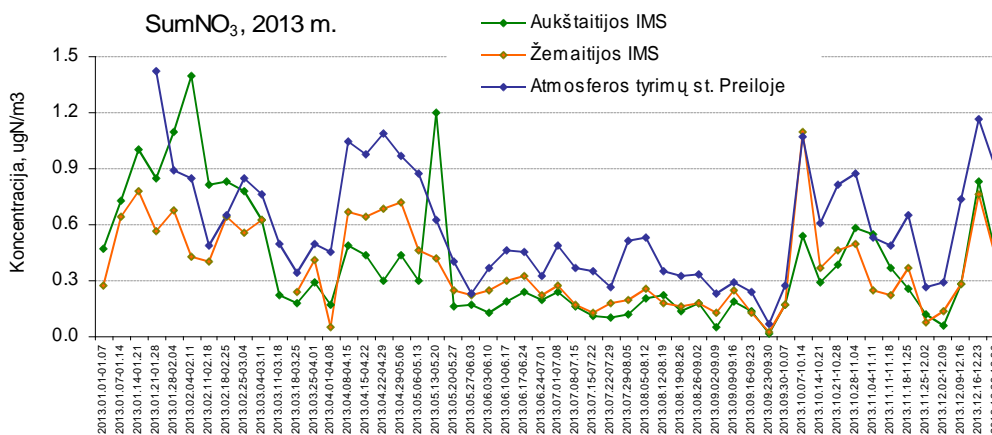
3 pav. Sieros dioksido ir azoto dioksido vienos paros koncentracijų dinamika atmosferos tyrimų st. Preiloje.

Aerolinio sulfato koncentracijų kaitoje (4 pav.) visose atmosferos teršalų tyrimo vietose nuo kovo iki spalio mėn. vyravo vertės nuo 0,09 iki 0,87 $\mu\text{gS}/\text{m}^3$ ir jų kaitoje

stebimas nedidelis skirtumas tarp stočių. Didžiausių aerozolinio sulfato koncentracijų epizodai matuoti per žiemos mėnesių savaites ir jų laikas sutampa su SO₂ didelių koncentracijų epizodais. Žiemos mėnesiais aerSO₄ koncentracijos stotyse kito nuo 0,39 iki 1,75 µgS/m³.

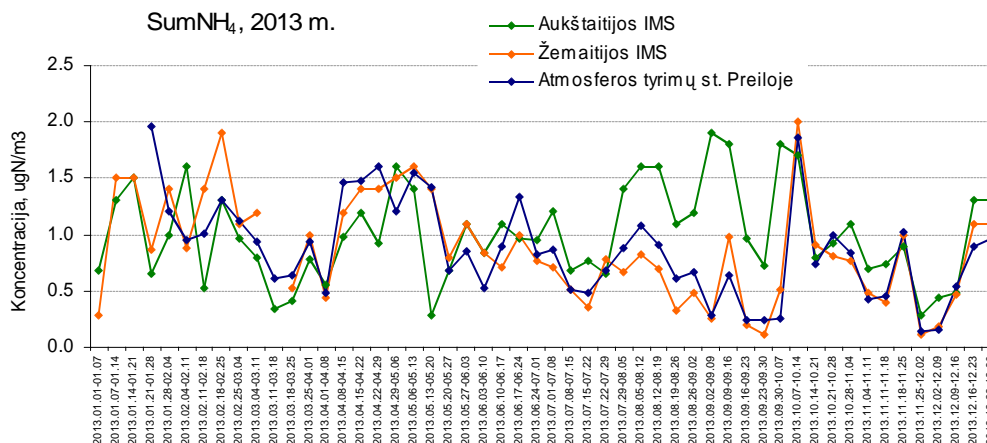


4 pav. Sulfatų aerolio dalelėse savaitės vidutinių koncentracijų dinamika Aukštaitijos IMS, Žemaitijos IMS ir Atmosferos tyrimų stotyje Preiloje (*SO₄-Snss – neįurinės kilmės sulfatai*).



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

Preiloje, Aukštaitijos ir Žemaitijos IM stotyse sumos nitratų koncentracijos mažesnės nei 2013 m. vidutinė metinė dažniausiai kartojosi nuo gegužės iki spalio mėn. (5 pav.), o kitais mėnesiais jos matuotos apie 2 – 4 kartus didesnės nei 2013 m. vidutinė. Tyrimo vietose sumNO₃ koncentracijų kaitos pobūdis panašus.



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

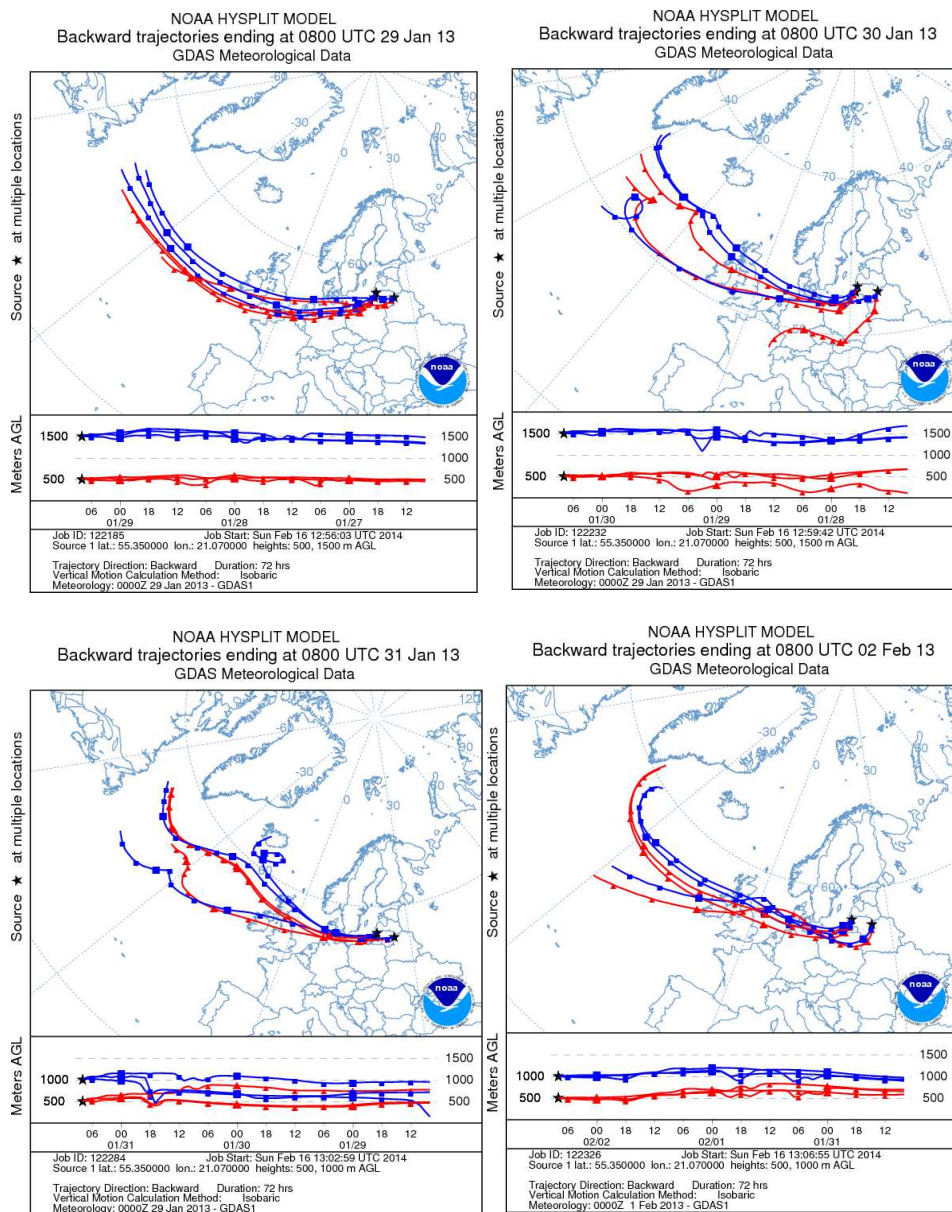
Sumos amonio junginių savaitės vidutinių koncentracijų kaitoje (6 pav.) sezoniškumas nestebimas. Didelių, o taip pat ir mažesnių SumNH_4 koncentracijų epizodai laike daugeliu atvejų sutampa su aer.SO_4 koncentracijų epizodais. Tai rodo aerozolinėse dalelėse esantį amonio sulfatą.

Koncentracijų kaitos dinamikoje stebimi kelis kartus didesnių nei 2013 metų vidutinės SO_2 , SO_4 , NO_2 , SumNO_3 ir SumNH_4 koncentracijų epizodai. Teršalų didelių koncentracijų epizodą sausio 28 – vasario 4 dienomis (7 pav.) lėmė oro masės, kurios į Lietuvą judėjo iš vakarinių, šiaurės vakarinių Europos rajonų. Šios savaitės vidutinės koncentracijos buvo: SO_2 – 0,51, 0,60 ir 0,47, SO_4 – 0,95, 0,96 ir 1,06 $\mu\text{gS}/\text{m}^3$, NO_2 – 0,85, 1,20 ir 1,48 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$, SumNO_3 – 1,1, 0,68 ir 0,89 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$, SumNH_4 – 1,0, 1,40 ir 1,21 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$, atitinkamai Aukštaitijos IMS, Žemaitijos IMS ir Preiloje.

Vyravusios oro masių pernašos į Lietuvą iš pietrytinių Europos rajonų vasario 18–25 dienomis (8 pav.), esant nedideliam kritulių kiekiui (Aukštaitijos IMS – 5,6 mm, Žemaitijos IMS – 3,5 mm ir Preiloje – 4,7 mm), lėmė dideles teršalų koncentracijas Lietuvoje. Šio laikotarpio SO_2 koncentracijos buvo: 0,86, 0,47 ir 0,42 $\mu\text{gS}/\text{m}^3$, NO_2 – 0,58, 0,65 ir 0,77 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$, SO_4 – 1,5, 1,5 ir 1,4 $\mu\text{gS}/\text{m}^3$, SumNO_3 – 0,83, 0,64 ir 0,65 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$, SumNH_4 – 1,3, 1,9 ir 1,31 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$, atitinkamai Aukštaitijos IMS, Žemaitijos IMS ir Preiloje.

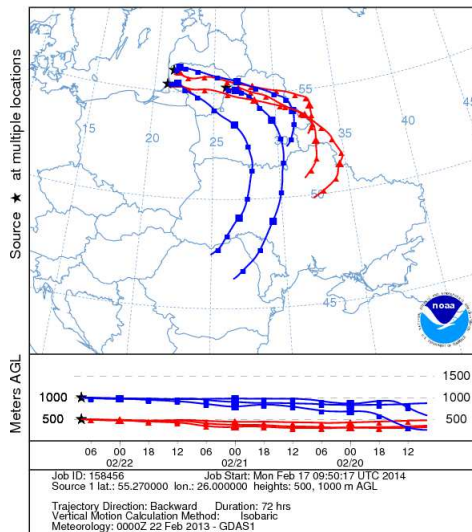
Gruodžio mėn. 16 – 23 dienomis, judant oro masėms į Lietuvą virš vakarų ir Centrinės Europos rajonų (9 pav.), kuriuose yra didžiausi NO_x emisijos šaltiniai, matuotos didelės NO_2 koncentracijos (2,30, 2,90 ir 1,49 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$, atitinkamai Aukštaitijos IMS, Žemaitijos IMS ir Preiloje. Šią savaitę gautas ir aer.SO_4 , SumNO_3 ir SumNH_4 didesnių koncentracijų epizodas. Šių teršalų koncentracijos buvo: aer.SO_4 – 0,73, 0,46 ir 1,1

$\mu\text{gS}/\text{m}^3$, $\text{SumNO}_3 - 0,83, 0,76$ ir $1,17 \mu\text{gN}/\text{m}^3$, $\text{SumNH}_4 - 1,3, 1,1$ ir $0,9 \mu\text{gN}/\text{m}^3$ atitinkamai Aukštaitijos IMS, Žemaitijos IMS ir Preiloje. Tyrimų duomenys rodo, kad teršalų koncentracijų pokyčius labiausiai lėmė oro masių, nešamų į Lietuvą, kilmės kaita ir, be abejo, šių teršalų emisijos regionuose, iš kurių jie buvo nešami.

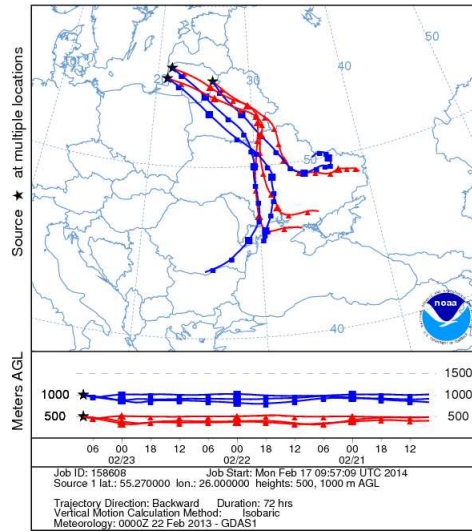


7 pav. Oro masių judėjimo 72 val. atgalinės trajektorijos 2013 m. sausio mėn. 29 – vasario 2 d. į IM stotis ir Preilą. Šaltinis: http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php

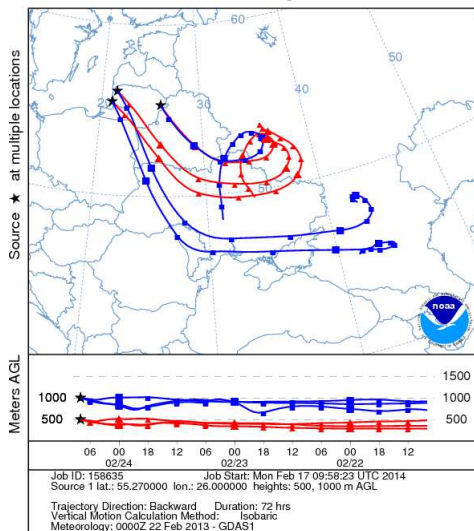
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 0800 UTC 22 Feb 13
GDAS Meteorological Data



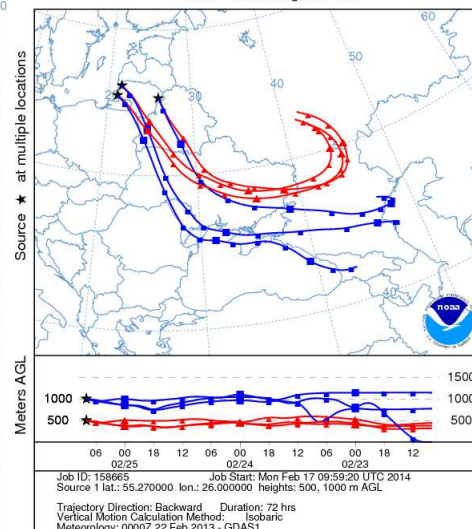
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 0800 UTC 23 Feb 13
GDAS Meteorological Data



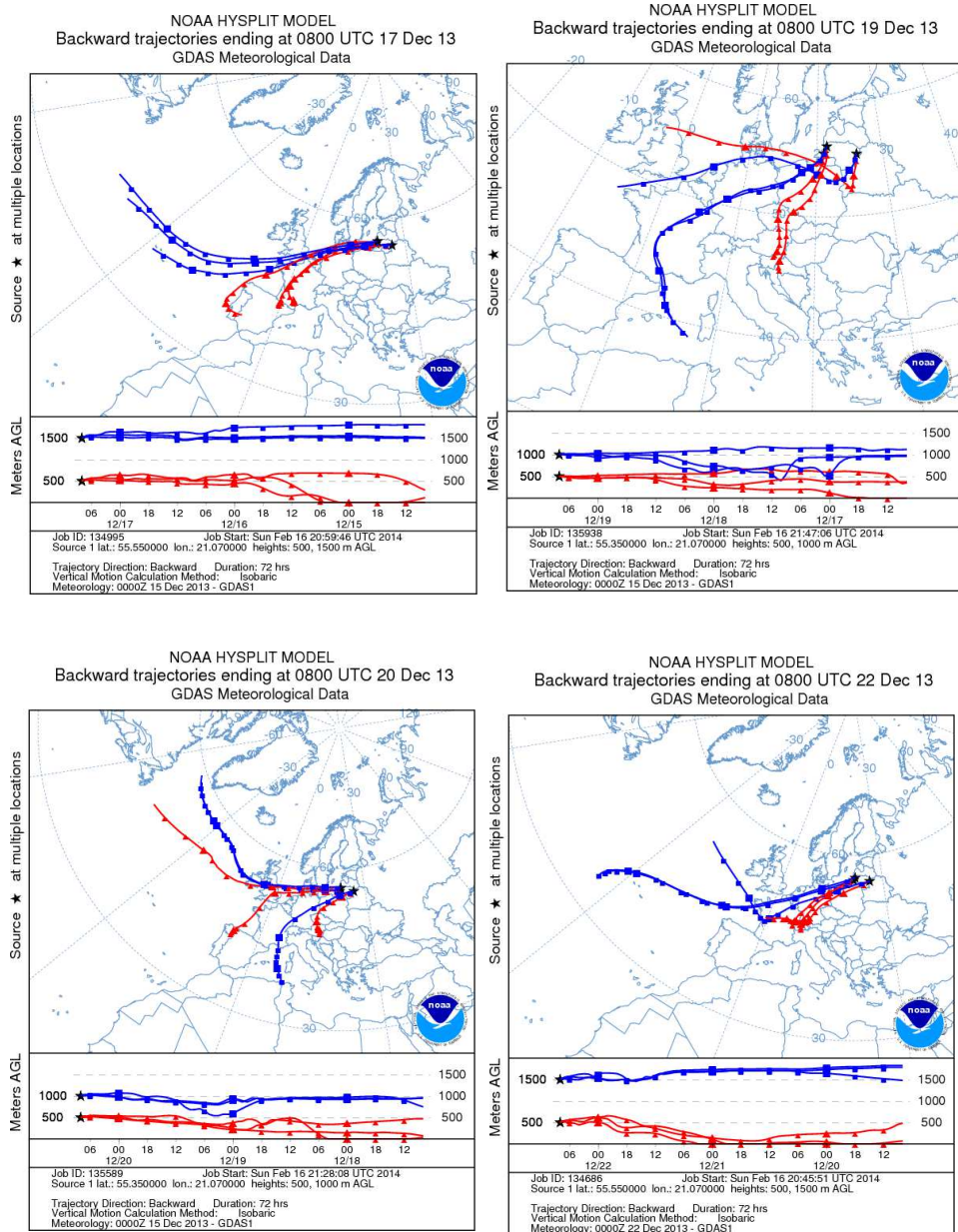
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 0800 UTC 24 Feb 13
GDAS Meteorological Data



NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 0800 UTC 25 Feb 13
GDAS Meteorological Data



8 pav. Oro masių judėjimo 72 val. atgalinės trajektorijos 2013 m. vasario mėn. 22 – 25 d. į IM stotis ir Preilą. Šaltinis: http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php



9 pav. Oro masių judėjimo 72 val. atgalinės trajektorijos 2013 m. gruodžio mėn. 17, 19, 20 ir 22 d. į IM stotis ir Preilą. Šaltinis: http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php

Analizuojant teršalų mėnesio vidutinių koncentracijų kaitą (2 – 4 lentelės ir 10 pav.) stebima jų sezoninė eiga, išskyrus sumNH₄ junginiams. Žiemos mėnesių (sausis, vasaris ir gruodis) vidutinė koncentracija yra 2 – 5 kartus didesnė nei vasaros mėnesių (birželis – rugpjūtis). Didžiausios SO₂ koncentracijos Aukštaitijos ir Žemaitijos IMS gautos kovo mėn., atitinkamai 0,65 ir 0,87 μgS/m³, Preiloje – sausio mėn. – 0,78 μgS/m³. SO₂ koncentracijos buvo ryškiai mažesnės (0,06–0,25 μgS/m³) visose tyrimo vietose nuo gegužės iki lapkričio mėn. Tai galėjo būti dėl mažesnės SO₂ emisijos per vasaros mėn.

Mažiau ryški sezoninė koncentracijų kaita stebima aeroliniams sulfatams. Nors, kaip ir SO₂, per šaltąjį metų laikotarpį vyravo didesnės koncentracijos, tačiau jų santykis su šiltojo metų laikotarpio koncentracijomis neviršijo 2. Vidutiniškai 20 % sulfatų koncentraciją Preiloje lėmė jų įnašas iš Baltijos jūros. Įvertinus šį įnašą, aer.SO₄ metinė koncentracija yra 0,58 µgS/m³. Vertinant NO₂ sezoninę koncentracijų kaitą, matoma jų didėjimo tendencija per sausio – kovo ir spalio – gruodžio mėnesius. Tokią NO₂ mėnesio koncentracijų kaitą 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. Sumos nitratų mėnesio vidutinių koncentracijų metinėje eigoje matomas ryškus vidutinių mėnesio koncentracijų mažėjimas nuo birželio iki spalio mėn.: abiejose IM stotyse ir Preiloje vasaros mėnesių koncentracijos yra 2 – 3 kartus mažesnės nei žiemos mėnesiais. SumNH₄ mėnesio vidutinių koncentracijų kaitoje nėra ryškios metinės kaitos tendencijos.

2 lentelė. Teršalų vidutinės mėnesio koncentracijos ore Aukštaitijos IMS

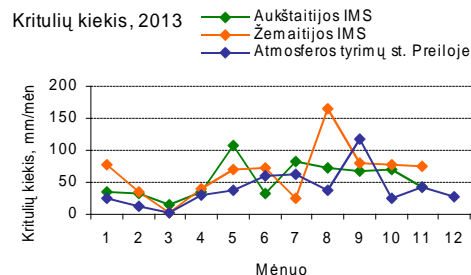
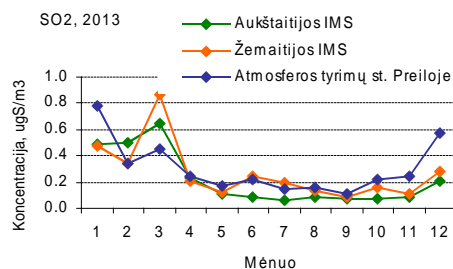
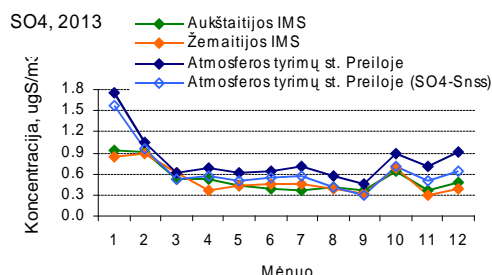
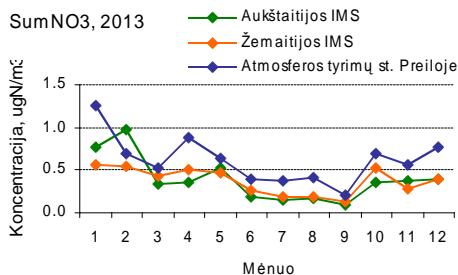
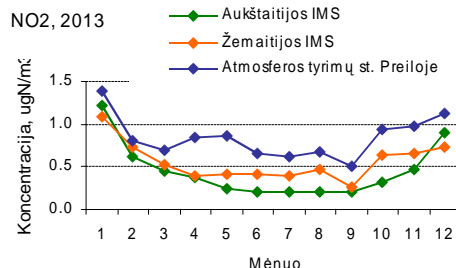
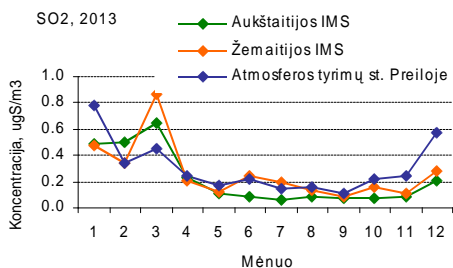
Metai, mėnuo	SO ₂	aer.SO ₄	NO ₂	SumNO ₃	SumNH ₄
	µgS/m ³		µgN/m ³		
2013.01	0,49	0,94	1,21	0,76	1,03
2013.02	0,50	0,91	0,61	0,98	1,08
2013.03	0,65	0,52	0,45	0,33	0,58
2013.04	0,23	0,54	0,38	0,35	0,92
2013.05	0,10	0,44	0,24	0,53	0,99
2013.06	0,09	0,39	0,21	0,19	0,99
2013.07	0,06	0,36	0,21	0,15	0,83
2013.08	0,09	0,40	0,21	0,17	1,38
2013.09	0,07	0,36	0,20	0,10	1,35
2013.10	0,08	0,64	0,31	0,35	1,30
2013.11	0,08	0,37	0,47	0,38	0,74
2013.12	0,21	0,49	0,89	0,40	0,88
Vidutinė	0,22	0,53	0,44	0,39	1,01

3 lentelė. Teršalų vidutinės mėnesio koncentracijos ore Žemaitijos IMS

Metai, mėnuo	SO ₂	aer.SO ₄	NO ₂	SumNO ₃	SumNH ₄
	μgS/m ³		μgN/m ³		
2013.01	0,47	0,85	1,09	0,57	1,04
2013.02	0,34	0,89	0,72	0,54	1,34
2013.03	0,87	0,62	0,53	0,43	0,91
2013.04	0,21	0,37	0,39	0,51	1,11
2013.05	0,12	0,43	0,42	0,46	1,32
2013.06	0,24	0,47	0,42	0,26	0,88
2013.07	0,20	0,46	0,39	0,19	0,59
2013.08	0,14	0,38	0,47	0,20	0,60
2013.09	0,08	0,31	0,26	0,13	0,39
2013.10	0,16	0,69	0,64	0,53	1,06
2013.11	0,12	0,30	0,65	0,28	0,55
2013.12	0,28	0,39	0,73	0,40	0,72
Vidutinė	0,25	0,51	0,56	0,37	0,87

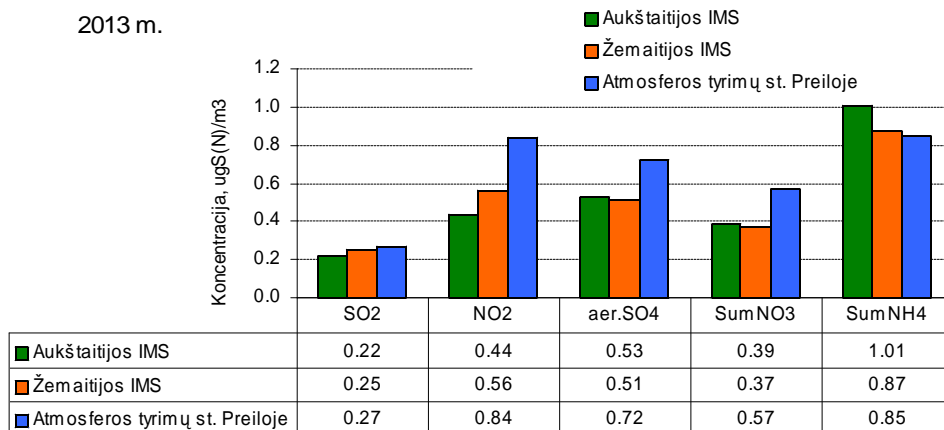
4 lentelė. Teršalų vidutinės mėnesio koncentracijos ore atmosferos tyrimų st. Preiloje

Metai, mėnuo	SO ₂	aer.SO ₄	NO ₂	SumNO ₃	SumNH ₄
	μgS/m ³		μgN/m ³		
2013.01	0,78	1,75	1,39	1,26	1,72
2013.02	0,35	1,04	0,80	0,69	1,10
2013.03	0,45	0,62	0,70	0,53	0,76
2013.04	0,25	0,69	0,84	0,89	1,29
2013.05	0,17	0,61	0,86	0,64	1,13
2013.06	0,22	0,64	0,66	0,39	0,89
2013.07	0,15	0,71	0,62	0,38	0,68
2013.08	0,16	0,57	0,67	0,41	0,83
2013.09	0,10	0,45	0,50	0,20	0,34
2013.10	0,22	0,90	0,94	0,70	0,94
2013.11	0,25	0,72	0,97	0,56	0,59
2013.12	0,58	0,90	1,13	0,76	0,63
Vidutinė	0,27	0,72	0,84	0,57	0,85



10 pav. Dujinių ir aerosolinių teršalų mėnesio vidutinių koncentracijų ore dinamika 2013 m. Aukštaitijos IMS, Žemaitijos IMS ir Atmosferos tyrimų stotyje Preiloje.

Palyginus atmosferos teršalų metines vidutines 2013 m. koncentracijas trijose vietose (11 pav.) matyti, kad Preiloje, išskyrus sumNH_4 , jų metinės koncentracijos yra didesnės nei Aukštaitijos ir Žemaitijos IMS. Azoto dioksido vidutinė metinė koncentracija Preiloje yra beveik 2 kartus didesnė nei Aukštaitijos IMS ir 1,5 karto didesnė nei Žemaitijos IMS. Sieros dioksido, aerosolio sulfatų ir sumos nitratų metinės koncentracijos Preiloje yra didesnės nei Aukštaitijos IMS, atitinkamai 19, 26 ir 32 procentų. Ženkliai mažesnis skirtumas tarp šių teršalų metinių koncentracijų yra Žemaitijoje ir Aukštaitijoje. SumNH_4 metinės vidutinės 2013 m. koncentracijos Aukštaitijos IMS yra 15 procentų didesnės nei Žemaitijos IMS ir Preiloje.



11 pav. Dujinių ir aerosolinių teršalų 2013 metų vidutinės koncentracijos Aukštaitijos IMS, Žemaitijos IMS ir Atmosferos tyrimų stotyje Preiloje

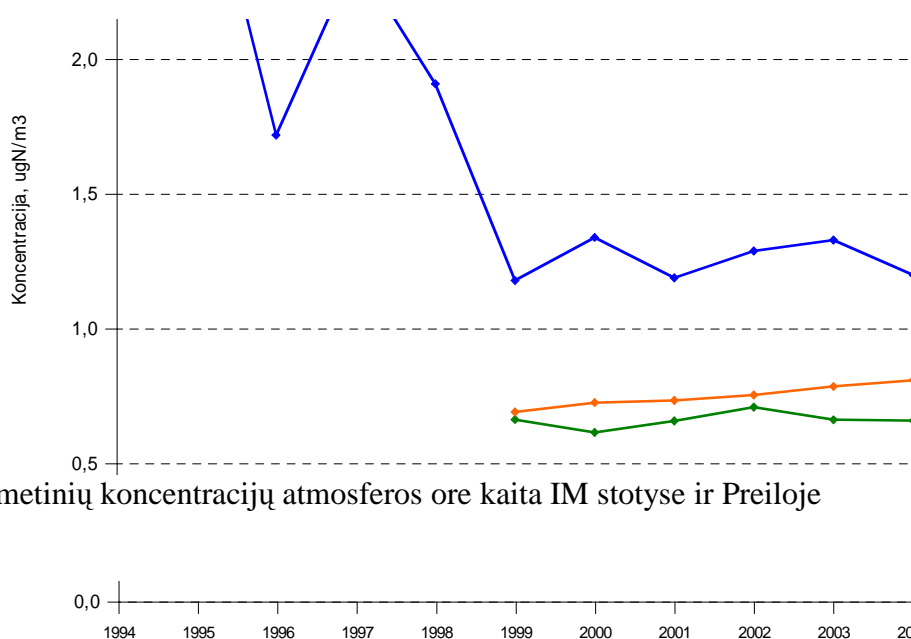
Vertinant dujinių ir aerosolinių teršalų koncentracijų atmosferoje ilgalaikę dinamiką, naudotos vidutinės (aritmetinės) metų koncentracijos. Nepertraukiami nuo 1994 m. atmosferos taršos tyrimų duomenys Preiloje, Aukštaitijos ir Žemaitijos integruoto monitoringo stotyse rodo didelę pagrindinių sieros ir azoto junginių koncentracijų atmosferoje laikinę kaitą. Sieros dioksido (SO_2 , dujos), azoto dioksido (NO_2 , dujos), sulfatų (SO_4^{2-} aerosolio dalelėse), sumos nitratų (HNO_3 , dujinė azoto rūgštis ir NO_3^- aerosolio dalelėse) ir sumos amonio (NH_3 , dujinis amoniakas ir NH_4^+ aerosolio dalelėse) metinių koncentracijų ore kaita nuo 1994 m. iki 2013 m. IM stotyse ir Preiloje pateikiama 12 – 16 paveiksluose.

Teršalų koncentracijų atmosferoje ilgalaikės kaitos tendencijų ir pokyčių vertinimui naudotas neparametrinis Mann-Kendalio statistinis metodas [7]. Analizuojant sieros dioksido vidutinių metinių koncentracijų kaitą per 20 metų laikotarpį (12 pav.), stebime jų ryškų mažėjimą visose tyrimo vietose: Preiloje sumažėjo nuo 2,55 (1994 m.) iki $0,27 \mu\text{gS}\cdot\text{m}^{-3}$ (2013 m.), Aukštaitijoje – nuo 2,73 (1994 m.) iki $0,22 \mu\text{gS}\cdot\text{m}^{-3}$ (2013 m.) ir Žemaitijoje – nuo 2,22 (1995 m.) iki $0,25 \mu\text{gS}\cdot\text{m}^{-3}$ (2013 m.). Nuo 1994 m. iki 2013 m. SO_2 metinės koncentracijos sumažėjo 94, 86 ir 94 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 2011 m. –82 % ir –83 % , o nuo 2010 m. iki 2011m. –0,1 % ir –6,7 % , atitinkamai EU-27 ir Lietuvoje.

SO₂



12 pav. SO₂ metinių koncentracijų atmosferos ore kaita IM stotyse ir Preiloje



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

14 pav. aer.SO₄²⁻ metinių koncentracijų atmosferos ore kaita IM stotyse ir Preiloje

Azoto dioksido vidutinės metinės koncentracijos 1999 – 2013 m. (13 pav.) Aukštaitijos IMS kito nuo 0,66 μgN/m³ (1999 m.) iki 0,44 μgN/m³ (2013 m.) Nors ir nėra aiškios kryptingos tendencijos NO₂ koncentracijų kaitoje Aukštaitijos IMS, Mann-

Kendalio statistinis metodas skaičiuoja jų 20 % mažėjimą per 15 metų. Žemaitijos IMS 2013 metais vidutinė metinė NO₂ koncentracija, palyginus su 2012 metų, sumažėjo du kartus, tačiau vidutinių metinių NO₂ koncentracijų kaitoje per 15 metų statistinio metodo rezultatai rodo 54 % didėjimą. Preiloje azoto dioksido vidutinių metinių koncentracijų kaitos intervalas yra nuo 2,20 µgN/m³ (1999 m.) iki 0,84 µgN/m³ (2013 m.). Statistinis metodas skaičiuoja jų 61 % mažėjimą per 20 metų. Šioje tyrimų vietoje ryškus azoto dioksido koncentracijų mažėjimas buvo nuo 1994 m. iki 1999 m., o per pastaruosius 15 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 2011 m. –48 % ir –63 %, o nuo 2010 m. iki 2011 m. –3,3 % ir –12,6 % , atitinkamai EU-27 ir Lietuvoje.

Aerozolinių sulfatų metinių koncentracijų kaita rodo (14 pav.) jų mažėjimą nuo 3,32 iki 0,53 µgS·m⁻³ (–67%) Aukštaitijos IMS, nuo 2,03 iki 0,53 µgS·m⁻³ (–56 %) Žemaitijos IMS ir Atmosferos tyrimų st. Preiloje nuo 0,51 iki 0,72 µgS·m⁻³ (–48 %).

15 paveiksle pateikti duomenys rodo sumos nitratų metinių koncentracijų nevienareikšmę kaitos tendenciją Aukštaitijos bei Žemaitijos stotyse ir Preiloje. Per 20 metų laikotarpį vidutinės metų sumNO₃ koncentracijos Aukštaitijoje kito nuo 0,57 iki 0,39 µgN·m⁻³ (–20 %), Žemaitijoje nuo 0,66 iki 0,37 µgN·m⁻³ (–30 %) ir Preiloje kito nuo 1,10 iki 0,57 µgN·m⁻³ (–25 %).

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

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

Vidutinė metinė sumNH₄ koncentracija ore Aukštaitijoje kito nuo 2,23 iki 1,01 μgN/m³, Žemaitijoje nuo 2,20 iki 0,87 μgN/m³, Preiloje – nuo 3,07 iki 0,85 μgN/m³ (16 pav.). Visose stotyse stebima sumNH₄ metinių koncentracijų mažėjimo tendencija per 1994 – 2013 m.: –60, –54 ir –46 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 2013 m., daromos tokios išvados:

- Visiems tiriamiems atmosferos ore sieros ir azoto junginiams būdingas didelis koncentracijų kaitos intervalas.
- Sezoninė koncentracijų kaita labiausiai ryški SO₂, NO₂ ir sumNO₃: jų žiemos mėnesių vidutinės koncentracijos yra 2 – 5 kartus didesnės atmosferos ore nei vasaros.
- Teršalų koncentracijoms atmosferos ore IM stotyse ir Preiloje didžiausią poveikį daro SO₂ ir NO₂ emisijos šaltiniai, kurie yra centrinėje, vakarinėje, pietinėje ir pietrytinėje Europoje.
- Teršalų 2013 m. vidutinės metinės koncentracijos Preiloje, išskyrus sumNH₄, yra didesnės nei Aukštaitijos ir Žemaitijos IMS. Azoto dioksido vidutinė metinė koncentracija Preiloje yra beveik 2 kartus didesnė nei Aukštaitijos IMS ir 1,5 karto didesnė nei Žemaitijos IMS. SO₂ ir aer.SO₄ koncentracijų atmosferos ore mažėjimas Lietuvoje labiausiai yra siejamas su ženkliai (–82 %) SO₂ emisijos mažėjimu per 1990–2011 metų laikotarpį daugumoje centrinės Europos valstybių ir Skandinavijoje.

- Visose stotyse stebima sieros ir azoto junginių (SO_2 , aer. SO_4 , NO_2 , sum NO_3 ir sum NH_4), išskyrus azoto dioksido Žemaitijos stotyje, metinių koncentracijų mažėjimo tendencija per 1994 – 2013 metų laikotarpį
- Tenkinant Europos monitoringo paruoštos strategijos 2010 – 2019 m. reikalavimus, EMEP stotyse papildomai į programą turi būti įtraukti dujinių amoniako, azoto ir druskos rūgšties ore tyrimai, taip pat Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} koncentracijų tyrimai aerozolio dalelėse ir aerozolio dalelių (PM10 ir PM2,5) masės koncentracija. Jų stebėjimo dažnis turi būti nedidesnis nei 24 valandos. Tolumų 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, 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. Vitousek P., Aber J.D., Howarth R. W., Likens G., Matson P.A., Schindler D.W., Schlesinger W. H. and Tilman D. G. (1997). Human alteration of the global nitrogen cycle: sources and consequences. *Ecol. Applic.*, 7, 737-750.
3. Rodhe H., Langner J., Gallardo L. and Kjellstrom E. (1995) Global scale transport of acidifying pollutants. *Water, Air, and Soil Pollution*, 85, 37-50.
4. EEA Technical report No 10/2013. European Union emission inventory report 1990–2011 under the UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP). ISSN 1725-2237
5. EMEP Manual for Sampling and Chemical Analysis, EMEP/CCC-Report 1/95, Norwegian Institute for Air Research; Kjeller.
6. 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).
7. 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 2013 m. vykdyti Aukštaitijos integruoto monitoringo stotyje (LT01), Žemaitijos integruoto monitoringo stotyje (LT03) ir Atmosferos užterštumų 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 laidumas.

Visoms pagrindinėms cheminėms priemaišoms nustatytas didelis koncentracijų krituliuose kaitos intervalas. pH kritulių metinės vertės tokios: Aukštaitijos IMS – 5.01, Žemaitijos IMS – 4.92, Preiloje – 5,06 ir tai rodo, kad 2013 m. rūgščiausi krituliai buvo Žemaitijos IM stotyje. Nedideli skirtumai gauti tarp cheminių komponentų koncentracijų (išskyrus Na^+ ir Cl^-) Aukštaitijos IMS ir Žemaitijos IMS rinktuose krituliuose. Preiloje sulfatų, nitratų, chloridų ir natrio koncentracijos yra kelis kartus didesnės nei Aukštaitijoje ir Žemaitijoje. Ypač ryški didėjimo tendencija vakarų kryptimi yra natrio (Na^+) ir chloridų (Cl^-) metinių koncentracijų erdvinėje kaitoje. Žemaitijoje dėl didesnio kritulių kiekio amonio, nitratų ir neįjūrinės kilmės sulfatų metų šlapiosios iškritos buvo didesnės nei Aukštaitijoje ir Preiloje.

Nustatyta, kad krentant atmosferiniams krituliams per medžių lają, cheminių priemaišų, išskyrus azoto junginius, kiekiai iškritose į polajį yra iki 25 kartų 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.

Didesni cheminių priemaišų kiekiai iškritose po medžių laja Žemaitijoje, palyginti su Aukštaitija, yra dėl skirtingo lajos tankio: Aukštaitijos stotyje vyrauja pušynai, Žemaitijos stotyje – eglynai.

IVADAS

Sąlygiškai natūraliose ekosistemose destrukcijų mastus lemia patenkantis į jas cheminių priemaišų kiekis ir pačių ekosistemų buferinė geba. Koncentruodami atmosferoje esančias vandenyje tirpias chemines priemaišas, krituliai grąžina 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 2013 m. vykdyti Aukštaitijos integruoto monitoringo stotyje (LT01), Žemaitijos integruoto monitoringo stotyje (LT03) ir atmosferos užterštumų 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. Vandensilio (H^+) jonų koncentracija skaičiuota iš matuotų pH verčių.

DARBO METODIKA

Siekiant sumažinti teršalų sausųjų iškritų iš atmosferos patekimą į kritulių rinktuvą, Integruoto Monitoringo (IM) stotyse 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 dviejose IM stotyse per 2013 m. surinkta po 52 atmosferos kritulių savaitinius bandinius ir Preiloje – 86 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 2013 m. abiejose IM stotyse buvo surinkti po 72 kritulių bandinius, t.y. po 60 bandinių po laja ir po 12 – atviroje vietoje.

Atmosferos iškritų ir polajinių kritulių bandiniai, kurie surinkti 2013 m. Aukštaitijos ir Žemaitijos IM stotyse, buvo pristatyti į Aplinkos apsaugos agentūros aplinkos tyrimų departamentą, kuris, atlikęs cheminę kritulių bandinių analizę, tyrimų rezultatus persiūsdavo Fizinių ir technologijos mokslų centro Fizikos institutui.

Krituliai, kurie buvo renkami Preiloje, analizuoti 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 naudota spektrofotometrinė analitinė nenutrūkstamo srauto sistema (CONTIFLO). 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, kalio ir kalcio koncentracijų tyrimui naudotas liepsnos fotometras PAŽ 2, magnio 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+} – 0,02 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 sintetinį lietų (EMEP ir WMO tinklo standartai) su žinomomis komponentių koncentracijomis. Analizuojamų komponentių koncentracijų nuokrypis nuo tikrosios jų vertės neviršijo 10 %. Kiekvieno

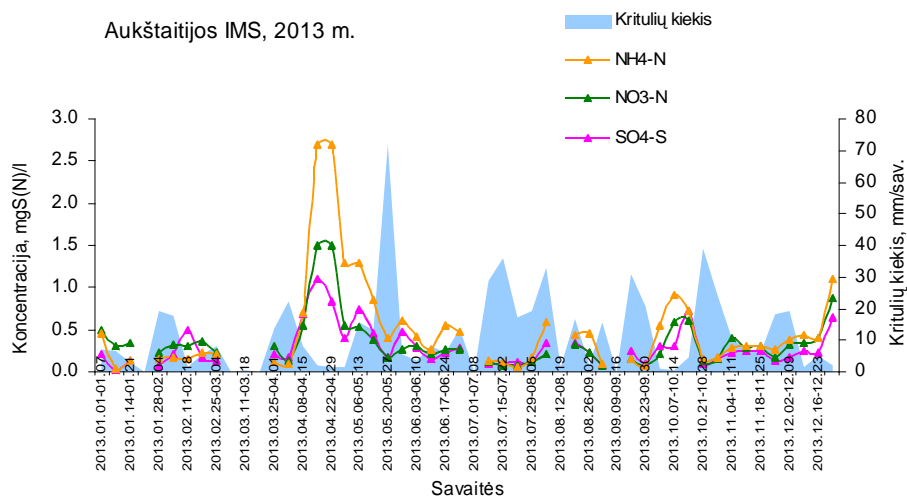
bandinio cheminės analizės kokybę įvertinta pagal teigiamų ir neigiamų jonų koncentracijų ($\mu\text{ekv/l}$) balansą.

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 2013 m. metinės koncentracijos, įvertinant metinį kritulių kiekį.

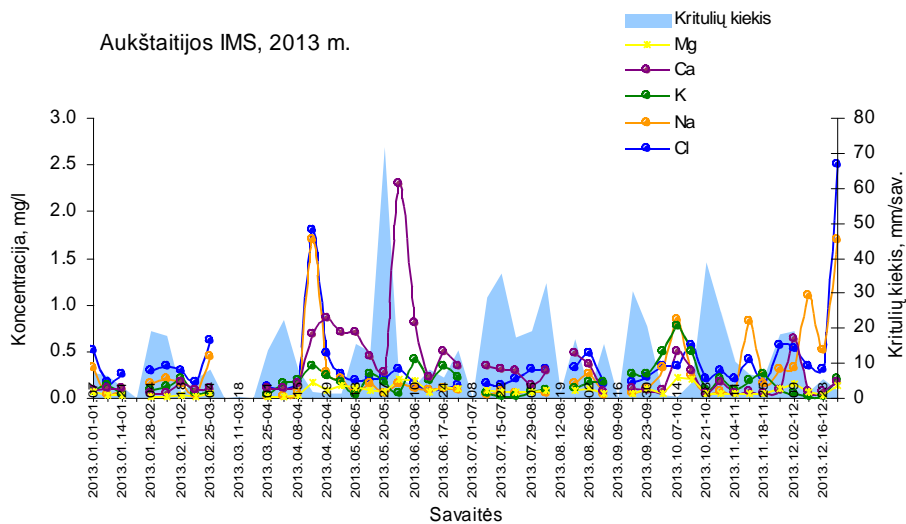
2.1 PAGRINDINIŲ CHEMINIŲ PRIEMAIŠŲ FONINIŲ KONCENTRACIJŲ BEI FIZINIŲ PARAMETRŲ ATMOSFEROS IŠKRITOSE TYRIMAI

TYRIMŲ REZULTATAI

Pagrindinių cheminių priemaišų koncentracijų savaitės kritulių bandiniuose Aukštaitijos IM stotyje kaita pateikta 1 ir 2 pav. Cheminių komponentų koncentracijos kito tokiuose intervaluose: sulfatai nuo 0,02 iki 1,10 mgS/l, nitratai nuo 0,07 iki 1,50 mgN/l, amonis nuo 0,04 iki 2,70 mgN/l, chloridas nuo 0,09 iki 2,50 mg/l, natriis nuo 0,02 iki 1,70 mg/l, kalis nuo 0,02 iki 0,78 mg/l, kalcis nuo 0,04 iki 2,30 mg/l ir magnis nuo 0,01 iki 0,22 mg/l. Ženkliai didesnės sulfatų, nitratų ir amonio koncentracijos nei 2013 m. vidutinės koncentracijos (atitinkamai 0,21 mgS/l, 0,23 mgN/l ir 0,32 mgN/l) matuotos balandžio mėn. 15 – gegužės mėn. 13 d., spalio mėn. 7 – 14 d., gruodžio mėn. 23 – 30 d.. Mažiausios sulfatų, nitratų ir amonio koncentracijos nustatytos rugsėjo mėn. 02 – 09 d. ir 23 – 30 d. Kitų pagrindinių cheminių priemaišų (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- koncentracijų kaita savaitės bandiniuose analogiška SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ .

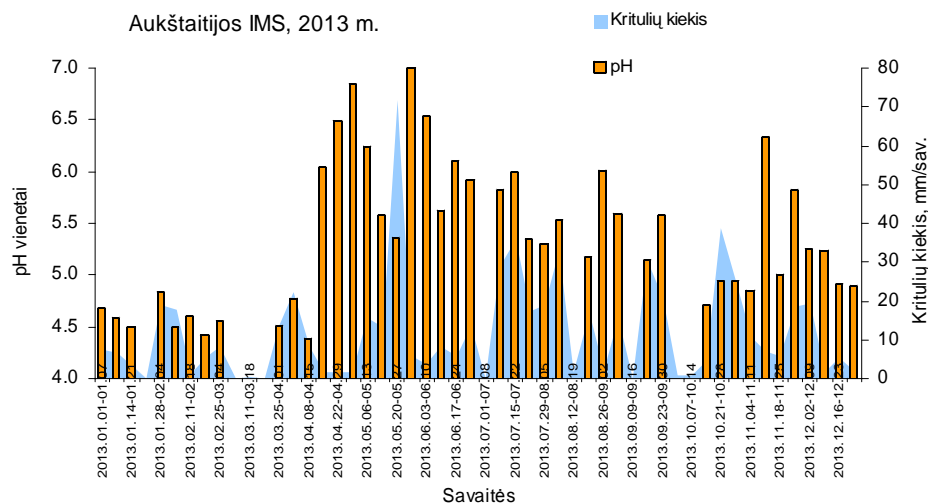


1 pav. SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ koncentracijų ir kritulių kiekio kaita savaitės bandiniuose Aukštaitijos IMS.



2 pav. Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻ koncentracijų ir kritulių kiekio kaita savaitės bandiniuose Aukštaitijos IMS.

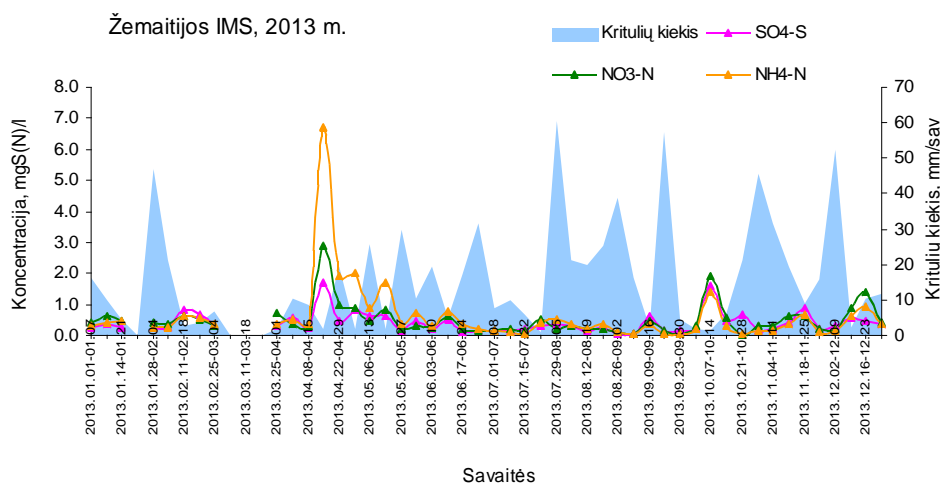
3 pav. pH ir kritulių kiekio kaita savaitės bandiniuose Aukštaitijos IMS.



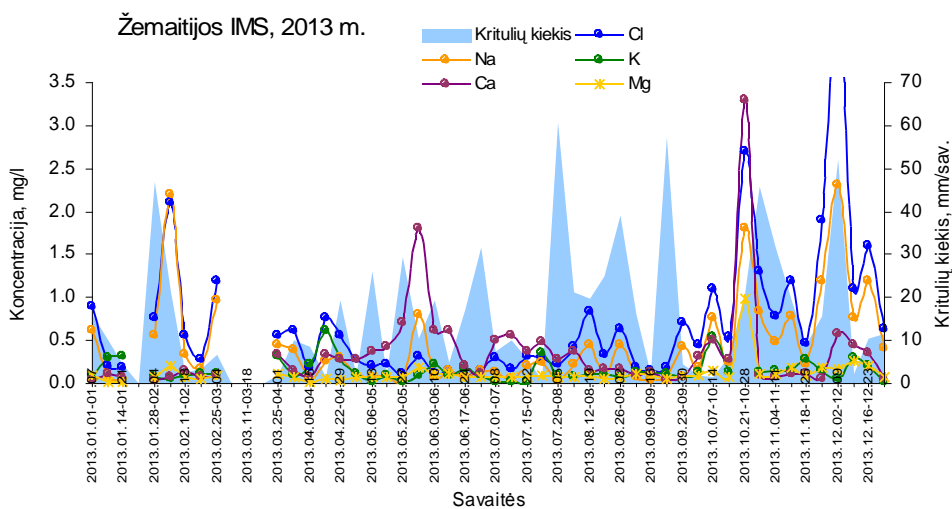
Aukštaitijos IM stotyje kritulių pH vertės savaitės bandiniuose kito nuo 4,39 iki 7,00 (3 pav.). Rūgštūs krituliai, kurių pH vertės buvo mažesnės nei 5,0, vyravo sausio – balandžio, spalio ir paskutines dvi gruodžio savaites. Per kitus metų mėnesius kritulių pH kito nuo 5,00 iki 7,00.

Pagrindinių cheminių priemaišų koncentracijų krituliuose kaita savaitės bandiniuose Žemaitijoje (4 ir 5 pav.) gauta tokia: sulfatams nuo 0,03 iki 1,70 mgS/l, nitratams nuo 0,10 iki 2,90 mgN/l, amoniui nuo 0,07 iki 4,70 mgN/l, chloridui nuo 0,02 iki 2,90 mg/l, natriui nuo 0,02 iki 2,30 mg/l, kaliui nuo 0,02 iki 0,62 mg/l, kalciui nuo 0,04 iki 3,30 mg/l ir magniui nuo 0,02 iki 0,99 mg/l. Didelę įtaką cheminių priemaišų

koncentracijoms daro kritulių kiekis. Pateiktų pagrindinių cheminių priemaišų koncentracijų kaitoje (4 ir 5 pav.) matomi didelių koncentracijų epizodai, esant mažam kritulių kiekiui. SO_4^{2-} , NO_3^- ir NH_4^+ koncentracijos buvo kelis kartus didesnės nei 2013 m. vidutinės, atitinkamai 0,29 mgS/l, 0,32 mgN/ ir 0,36 mgN/l, ypač baltą mėn. 15 – 22 d. ir spalio mėn. 7 – 14 d., kai kritulių kiekis per šias savaites buvo atitinkamai 1,6 ir 1,5 mm. Mažesnės už metų vidutines visų komponentų koncentracijos matuotos savaitės kritulių bandiniuose per lietingesnę laikotarpį birželio – rugsėjo mėn.

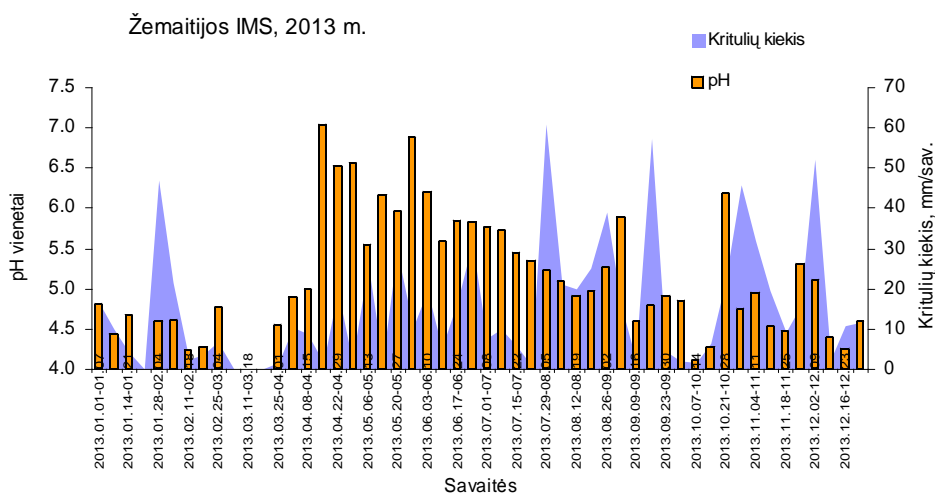


4 pav. SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ koncentracijų ir kritulių kiekio kaita savaitės bandiniuose Žemaitijos IMS.



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

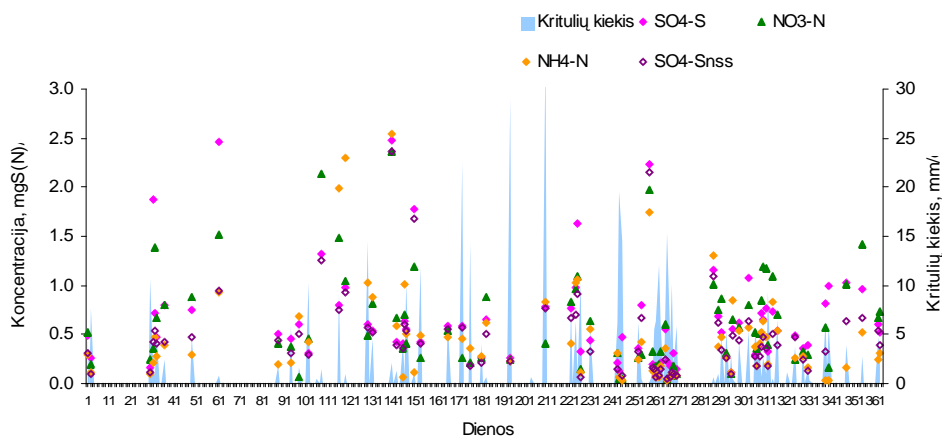
Žemaitijos IMS stotyje kritulių pH vertės savaitės bandiniuose kito nuo 4,11 iki 7,04 (6 pav.) Krituliai, kurių pH vertės buvo mažesnės nei 5,0, vyravo sausio – balandžio mėn. ir rugsėjo – gruodžio mėn. Per kitus metų mėnesius iškritusių kritulių pH vertė kito nuo 4,91 iki 7,04.



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

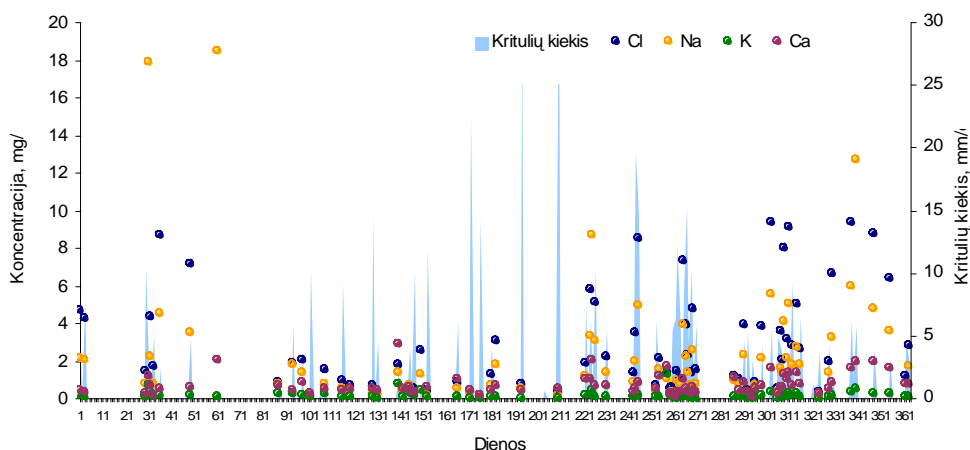
Preiloje (7 ir 8 pav.) cheminių priemaišų koncentracijos krituliuose kito gan dideliame intervale: sulfatai nuo 0,08 iki 2.48 mgS/l, nitratai nuo 0,05 iki 2.36 mgN/l, amonis nuo 0,03 iki 4,38 mgN/l, chloridas nuo 0,20 iki 32.58 mg/l, natris nuo 0,12 iki 18.49 mg/l, kalis nuo 0,02 iki 1,24 mg/l, kalcis nuo 0,05 iki 2.91mg/l ir magnis nuo 0,07 iki 2,92 mg/l. Kelis kartus didesnės nei 2013 m. vidutinės tiriamų komponenčių koncentracijos matuotos kovo mėn. 18 – 19 d. ir 26 – 30 d., gegužės mėn. 20 – 21 d. ir 20 – 31 d., rugsėjo mėn. 15– 16 d. ir 18 – 21 d. spalio mėn. 14 – 15 d. , esant nedideliame kritulių kiekiui. Mažiausios cheminių priemaišų koncentracijos krituliuose Preiloje nustatytos per lietingiausią metų mėnesį – rugsėjį.

Atmosferos tyrimų stotis Preiloje, 2013 m.



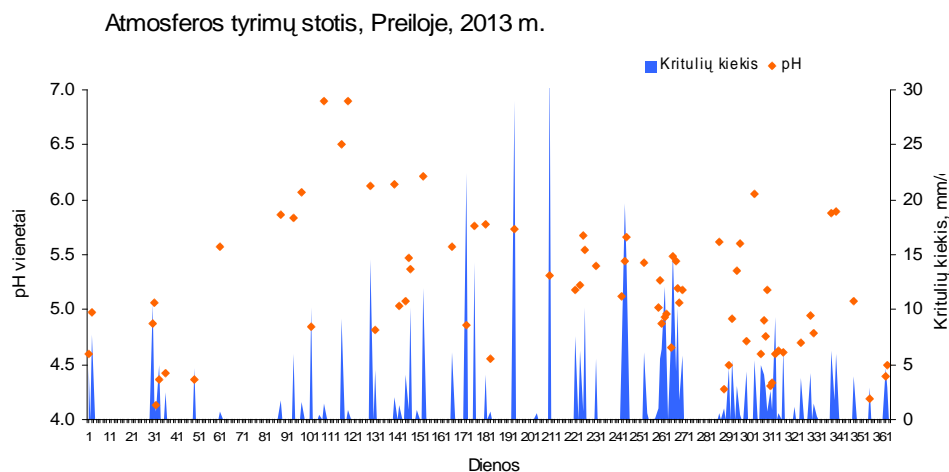
7 pav. SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ koncentracijų ir kritulių kiekio kaita vienos paros bandiniuose atmosferos tyrimų stotyje Preiloje.

Atmosferos tyrimų stotis Preiloje, 2013 m.

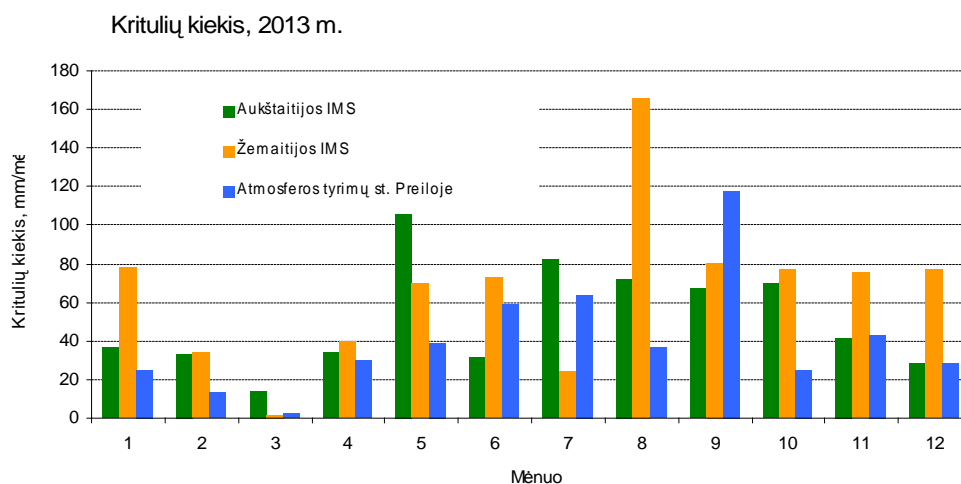


8 pav. Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- koncentracijų ir kritulių kiekio kaita vienos paros bandiniuose atmosferos tyrimų stotyje Preiloje.

Preiloje kritulių pH vertės paros bandiniuose kito nuo 4,13 iki 7,36 (9 pav.). Rūgštūs krituliai ($\text{pH} < 5,0$) vyravo sausio – vasario mėn., spalio – gruodžio mėn. Per kitus metų mėnesius iškritusių kritulių pH vertės daugeliu lietaus atvejų buvo didesnės nei 5,0



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

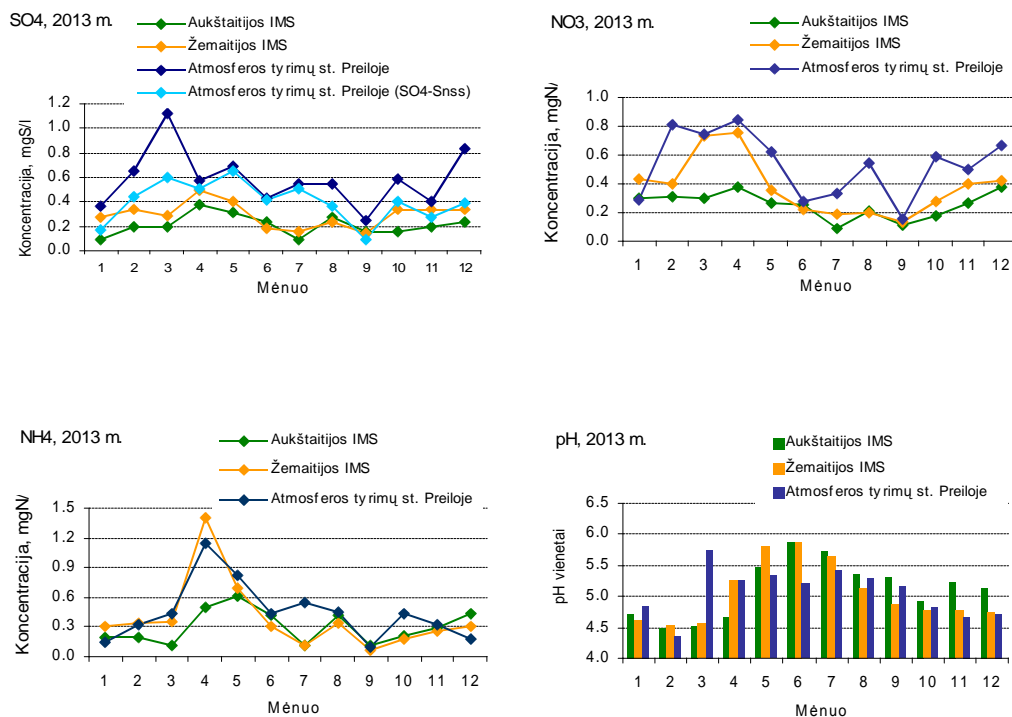


10 pav. Kritulių kiekio sezoninė kaita Aukštaitijos IMS, Žemaitijos IMS ir atmosferos tyrimų stotyje Preiloje.

Cheminių priemaišų koncentracijas krituliuose ir jų kiekius šlapiosiose iškritose daugiausiai veikia jų koncentracijos ore ir kritulių kiekis. 10 pav. pateikiami duomenys rodo, kad didžiausias kritulių kiekis (166 mm) per rugpjūčio mėn. iškrito Žemaitijos IM stotyje ir tai sudarė 17% metinio 2013 m. kritulių kiekio. Didžiausias kritulių kiekis Aukštaitijos IMS buvo gegužės mėn. Lietingiausias mėnuo Preiloje buvo rugsėjis – 118 mm/mėn. Mažiausiai kritulių Aukštaitijos, Žemaitijos IM stotyse ir Preiloje iškrito per kovo mėnesį, atitinkamai 1,7, 0,2 ir 0,4 mm/mėn.

11 ir 12 pav. pateikiamos pagrindinių cheminių priemaišų kiekvieno mėnesio vidutinės svertinės pagal kritulių kiekį koncentracijos. Aukštaitijos ir Žemaitijos IM

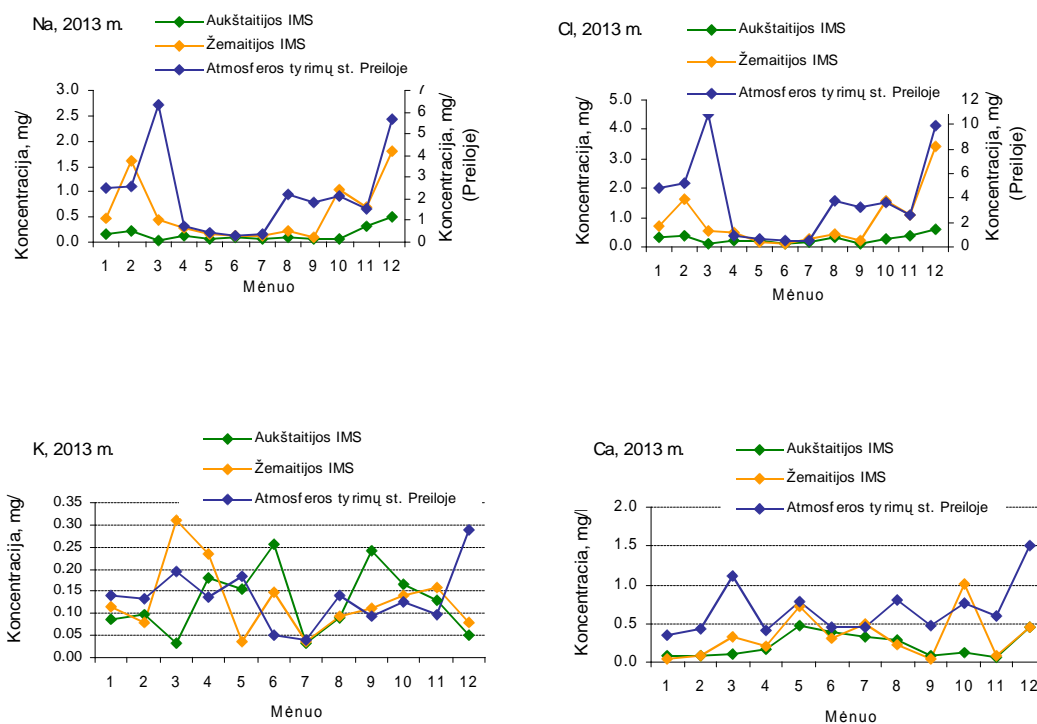
stotyse sulfatų koncentracijos, didesnės nei 2013 m. vidutinė, atitinkamai 0,21 mgS/l ir 0,29 mgS/l, buvo balandžio ir gegužės mėnesiais. Per kitus mėnesius jos mažai skyrėsi nuo metų vidutinių koncentracijų. Preiloje šios komponentės didžiausios koncentracijos gautos kovo (1,12 mgS/l) ir gruodžio mėn. (0,83 mgS/l), o per kitus mėnesius kito nuo 0,25 iki 0,65 mgS/l, esant metų vidutinei koncentracijai – 0,48 mgS/l. Įvertinus Baltijos jūros įnašą, kuris kito nuo 5 iki 61 %, SO₄-S_{ns} metinė koncentracija yra 0,35 mgS/l.



11 pav. SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ koncentracijų ir pH sezoninė kaita Aukštaitijos IMS, Žemaitijos IMS ir atmosferos tyrimų stotyje Preiloje.

Didžiausios per 2013 m. nitratinio azoto koncentracijos visose tyrimų vietose gautos vasario, kovo, balandžio mėn.: Aukštaitijos IMS – 0,31 mgN/l, 0,30 mgN/l, 0,37 mgN/l ir Žemaitijos IMS – 0,39 mgN/l, 0,73 mgN/l, 0,76 mgN/l, Preiloje – 0,81 mgN/l, 0,75 mgN/l, 0,84 mgN/l. Didžiausios amonio azoto koncentracijos Aukštaitijos IMS buvo gegužės mėn. – 0,61 mgN/l, Žemaitijos IMS ir Preiloje – balandžio mėn., atitinkamai 1,41 mgN/l ir 1,15 mgN/l, esant metų vidutinei koncentracijai Aukštaitijos IMS – 0,32 mgN/l, Žemaitijos IMS – 0,36 mgN/l ir Preiloje – 0,40 mgN/l. Kitais mėnesiais IM stotyse ir Preiloje nitratinio ir amonio azoto koncentracijos buvo mažesnės arba artimos vidutinėms metų koncentracijoms. Krituliai, kurių pH vertės mažesnės nei 5,0, Aukštaitijoje buvo

sausio – balandžio ir spalio mėn., Žemaitijoje – sausio – kovo ir rugsėjo – gruodžio mėn. ir Preiloje – sausio – vasario, spalio – gruodžio mėnesiais.

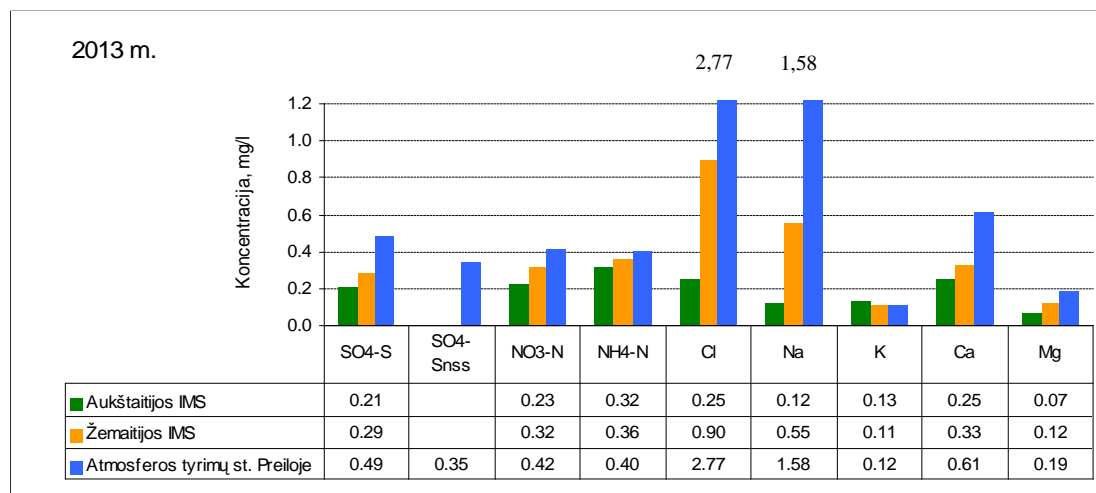


12 pav. Na⁺, Cl⁻, Ca²⁺ ir K⁺ koncentracijų sezoninė kaita Aukštaitijos IMS, Žemaitijos IMS ir atmosferos tyrimų stotyje Preiloje.

12 pav. pateikti duomenys rodo, kad Na⁺, Cl⁻ ir Ca²⁺ vidutinės mėnesio koncentracijos Preiloje yra ženkliai didesnės nei IM stotyse. Tai siejama su Baltijos jūra, kuri ir yra šių komponentų šaltinis. Ypač jūros įtaka pasireiškė sausio – kovo, ir gruodžio mėnesiais.

Duomenys 13 pav. rodo pagrindinių cheminių priemaišų vidutinių metinių, svertinių pagal kritulių kiekį, koncentracijų atmosferos krituliuose erdvinę kaitą. Nedideli skirtumai matomi tarp cheminių komponentų koncentracijų (išskyrus Na⁺ ir Cl⁻) Aukštaitijos IMS ir Žemaitijos IMS rinktuose krituliuose. Preiloje, chloridų, natrio, kalcio ir magnio koncentracijos yra kelis kartus didesnės nei Aukštaitijoje ir Žemaitijoje. Natrio ir chlorido koncentracijos Preiloje dėl Baltijos jūros įtakos yra atitinkamai 28 ir 30 kartų didesnės nei Aukštaitijoje ir apie 20 kartus nei Žemaitijoje. Didesnės kalcio ir 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

($\mu\text{ekv/l}$) buvo tokios: 8,66 (Aukštaitijos IMS), 12,11 (Žemaitijos IMS) ir 9,86 (Preila) ir atitinkamai pH vertės yra 5,06, 4,92 ir 5,02. Duomenys rodo, kad rūgščiausi krituliai buvo Žemaitijos IMS.



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

Cheminių priemaišų kiekiai šlapiuose iškritose 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 kiekius šlapiuose srautuose daugiausiai lėmė kritulių kiekis. Šlapiųjų atmosferinių sieros srautų į sąlygiškai natūralias ekosistemas laikinis pasiskirstymas yra analogiškas kritulių pasiskirstymui. Per lietingiausius metų mėnesius gautas didžiausias sulfatų šlapiasis srautas: Aukštaitijos IMS – $33,8 \text{ mgS/m}^2$ gegužės mėn., Žemaitijos IMS – $39,8 \text{ mgS/m}^2$ rugpjūčio mėn. ir Preiloje – $29,3 \text{ mgS/m}^2$ per rugsėjo mėn. Per šiuos mėnesius nitratinio ir amoniakinio azoto šlapiji srautai Aukštaitijos IMS buvo atitinkamai $28,5 \text{ mgN/m}^2$ ir $65,8 \text{ mgN/m}^2$, Žemaitijos IMS – $33,6 \text{ mgN/m}^2$ ir $57,2 \text{ mgN/m}^2$, Preiloje – $18,1 \text{ mgN/m}^2$ ir $12,3 \text{ mgN/m}^2$. Nedidelis kritulių kiekis per kovo mėn. lėmė mažiausius per šiuos metus visų tiriamų teršalų šlapiuosius srautus.

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
2013.01	36.2	3.4	11.0	7.0	11.5	5.8	3.1	2.7	1.2
2013.02	32.9	6.3	10.1	6.3	12.6	7.7	3.2	2.5	1.0
2013.03	14.2	2.7	4.1	1.5	1.6	0.3	0.5	1.3	0.3
2013.04	34.0	12.7	12.7	16.9	8.0	4.3	6.2	5.9	1.0
2013.05	107.8	33.8	28.5	65.8	23.7	7.9	16.7	50.5	9.4
2013.06	31.3	7.3	7.9	13.4	3.8	2.9	8.0	12.2	3.4
2013.07	82.1	7.8	7.5	9.1	12.8	4.5	2.7	26.3	6.0
2013.08	72.4	19.6	15.0	30.4	22.4	5.7	6.4	20.8	5.5
2013.09	67.0	10.8	7.4	7.6	12.3	4.5	16.1	6.2	4.8
2013.10	69.5	11.0	12.4	14.9	18.3	5.3	11.7	8.4	4.6
2013.11	41.7	8.0	11.2	12.0	16.3	13.1	5.4	2.9	2.9
2013.12	28.3	6.5	10.7	12.4	17.7	14.4	1.5	13.1	3.4
Metinis	617	130	139	197	161	77	82	153	44

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

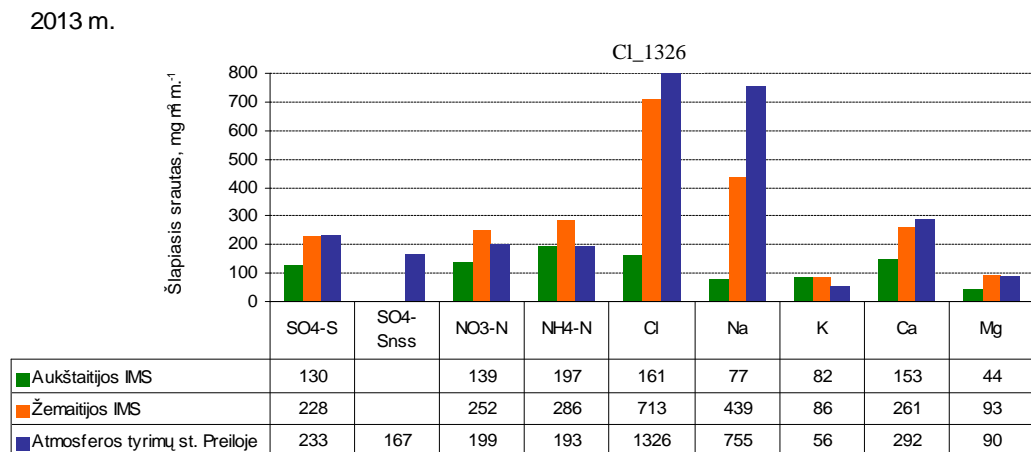
Metai, mėnuo	Kritulių kiekis, mm	Šlapiasis srautas, mg m ⁻² mėn. ⁻¹							
		SO ₄ -S	NO ₃ -N	NH ₄ -N	Cl	Na	K	Ca	Mg
2013.01	77.7	21.2	33.2	23.8	53.1	37.3	9.0	3.8	5.1
2013.02	34.1	11.7	13.4	11.7	55.3	54.9	2.7	3.0	5.3
2013.03	1.7	0.5	1.2	0.6	0.9	0.7	0.5	0.6	0.2
2013.04	39.9	20.0	30.2	56.3	20.0	10.7	9.3	7.9	1.9
2013.05	69.9	27.9	24.6	48.4	12.9	11.1	2.5	50.4	6.1
2013.06	73.2	13.4	15.9	22.5	8.9	8.3	10.9	22.2	6.0
2013.07	24.1	3.9	4.5	2.9	6.0	2.9	0.8	11.9	1.7
2013.08	165.8	39.8	33.6	57.2	71.9	34.7	15.7	38.3	11.9
2013.09	80.1	11.9	10.4	5.6	16.8	7.7	9.0	4.1	5.1
2013.10	76.9	26.2	21.2	13.7	122.9	79.9	7.8	77.3	27.4
2013.11	75.7	25.3	30.4	19.3	82.1	51.5	12.1	6.7	10.6
2013.12	76.8	26.1	32.8	23.6	261.8	139.4	6.0	35.3	12.0
Metinis	796	228	252	286	713	439	86	261	93

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

Metai, mėnuo	Kritulių kiekis, mm	Šlapiasis srautas, mg m ⁻² mėn. ⁻¹								
		SO ₄ -S	SO ₄ -S _{bss}	NO ₃ -N	NH ₄ -N	Cl	Na	K	Ca	Mg
2013.01	24.5	9.0	4.0	7.1	3.5	117.8	61.5	3.4	8.7	6.6
2013.02	13.0	8.4	5.7	10.5	4.1	67.2	33.4	1.7	5.6	3.5
2013.03	2.5	2.8	1.5	1.9	1.1	27.3	16.0	0.5	2.8	1.5
2013.04	29.8	17.0	15.3	24.7	33.7	28.2	20.7	4.0	12.1	2.7
2013.05	38.6	26.5	25.2	24.2	31.5	26.3	16.0	7.1	30.6	5.6

2013.06	58.9	25.7	24.4	16.2	25.4	28.6	16.3	3.0	26.1	5.3
2013.07	63.7	34.4	32.6	21.3	35.0	36.0	21.8	2.5	28.8	8.1
2013.08	36.5	20.3	13.6	20.0	16.6	138.2	81.5	5.1	29.1	10.3
2013.09	117.6	29.3	11.4	18.1	12.3	388.0	218.4	11.0	56.5	21.8
2013.10	24.9	14.5	10.2	14.5	10.9	90.9	53.4	3.1	18.9	4.8
2013.11	43.3	17.5	12.1	21.8	14.3	111.1	65.8	4.2	26.3	10.4
2013.12	28.2	27.4	11.0	18.6	4.7	2263.3	149.9	9.8	46.5	11.5
Metinis	482	233	167	199	193	1326	755	56	292	92

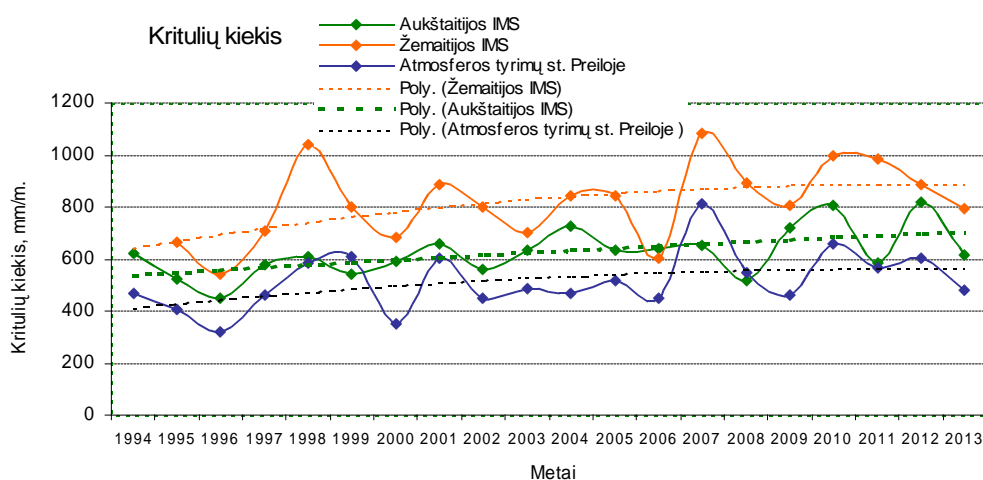
Nagrinėjant pagrindinių cheminių priemaišų šlapiose iškritose 2013 m. erdvinę kaitą (14 pav.) akivaizdu, kad skirtumai tarp stočių yra nedideli, išskyrus Na⁺, Cl⁻ ir Ca²⁺. Daugiausiai dėl įnašo iš Baltijos jūros šių cheminių priemaišų šlapiji srautai Preiloje yra didesni nei IM stotyse.



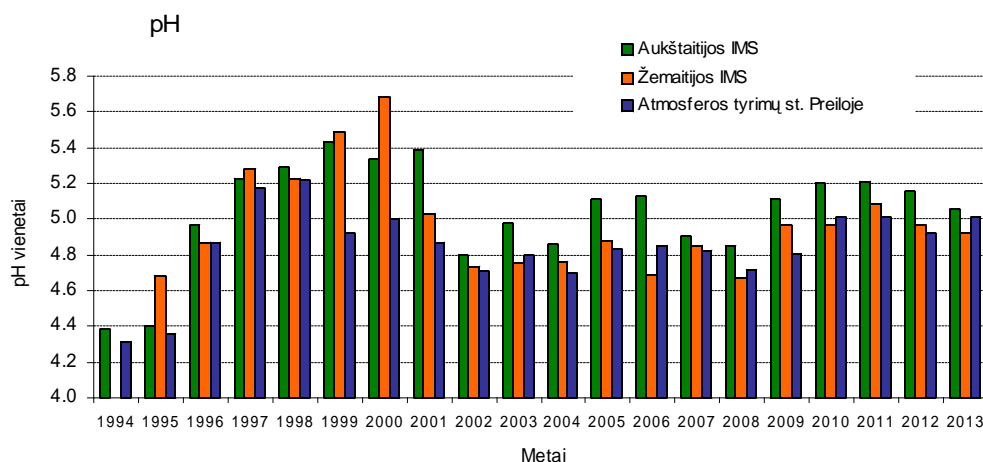
14 pav. Pagrindinių cheminių priemaišų šlapiųjų srautų erdvinė kaita.

Kritulių kiekio, kritulių pH, sieros ir azoto junginių koncentracijų ir šlapiųjų iškritų kiekio kaita nuo 1994 m. iki 2013 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 – 2013 m. kritulių kiekis Aukštaitijoje padidėjo 33%, Žemaitijoje – 35% ir Preiloje – 34%. Kritulių kiekio didėjimas darė įtaką daugumos cheminių priemaišų šlapiams srautams. Teršalų šlapiųjų srautų ilgalaikės kaitos tendencijų ir pokyčių vertinimui naudotas nparametrinį 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 rūgštūs 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 Aukštaitijos ir Žemaitijos IM stotyse stebimas nežymus pH vertės sumažėjimas: Aukštaitijoje – nuo 5,21 (2011 m.) iki 5,06 (2013 m.), Žemaitijoje – nuo 5,08 (2011 m.) iki 4,92 (2013 m.). Preiloje pH vertė 2013 metais vėl pasiekė 2010 – 2011 metų vertę – 5,01.

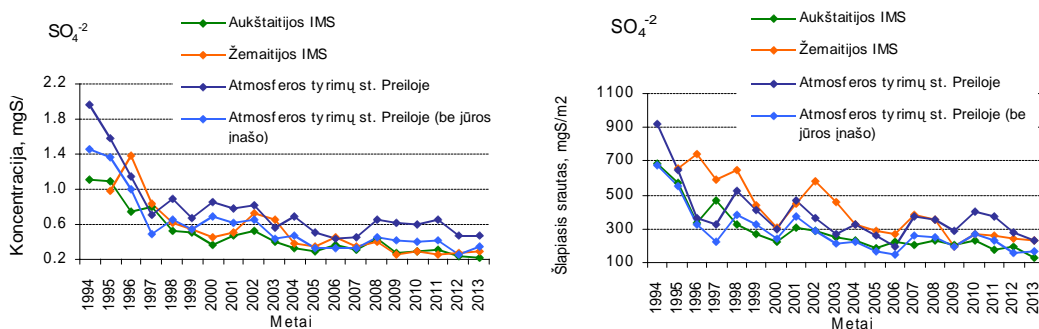


15 pav. Kritulių kiekio metinė kaita.

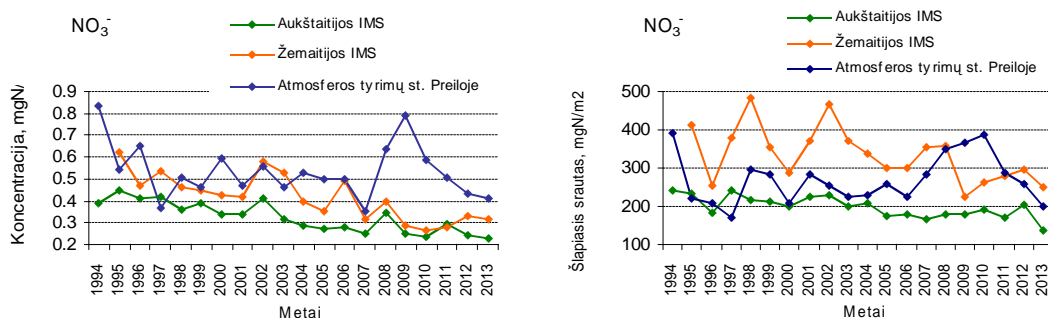


16 pav. Kritulių pH metinė kaita.

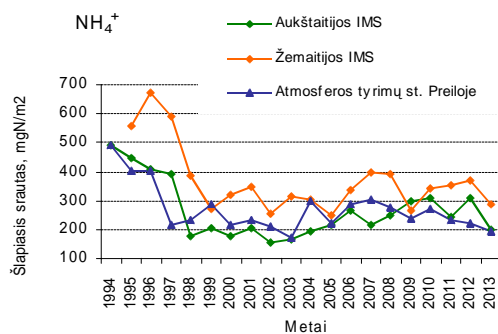
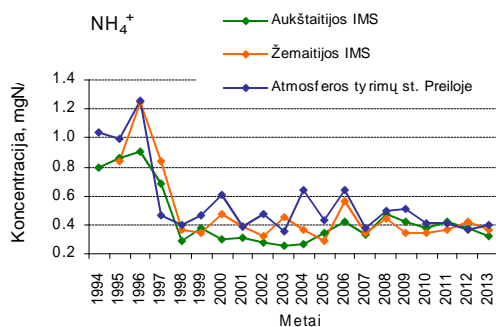
Pateikti 17 – 19 paveiksluose pagrindinių cheminių priemaišų koncentracijų ir šlapiųjų srautų metinės kaitos duomenys Aukštaitijoje ir Preiloje per pastaruosius 20 metų, o Žemaitijoje per 19 metų, rodo sulfatų ir amonio koncentracijų ir šlapiųjų srautų ($\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ ir $\text{NH}_4^+\text{-N}$) aiškia mažėjimo tendenciją. Sulfatų kiekio šlapiuose iškritose mažėjimas Lietuvoje, be abejonės, labiausiai yra siejamas su ženkliai SO_2 emisijos mažėjimu daugumoje C. Europos valstybėse ir Skandinavijoje, o taip pat ir Lietuvoje, ypatingai 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 pietryčių ir pietų–pietvakarių–vakarų 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 20 metų vertinimui gauta, kad sulfatų koncentracijos krituliuose sumažėjo Aukštaitijoje 80%, Žemaitijoje 76% ir Preiloje 77%. Sulfatų šlapiasis srautas sumažėjo 67%, 69% ir 53%, 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 50% ir 52%, Preiloje – tik 10%. Aukštaitijoje ir Žemaitijoje šio teršalo srautas sumažėjo 32 ir 35%, Preiloje jis padidėjo 20%. Analizuojant amonio azoto koncentracijų ir šlapiųjų srautų kaitos tendencijas per 1994 – 2013 m. IM stotyse ir Preiloje stebimas amonio koncentracijos mažėjimas: Aukštaitijos IMS – 29%, Žemaitijos IMS – 35% ir Preiloje – 51%. Amonio azoto šlapiji metiniai srautai sumažėjo Aukštaitijos IMS – 8%, Žemaitijos IMS – 27% ir Preiloje – 37%. Vertinant 1994 – 2013 m. pagrindinių teršalų metinius kiekius šlapiuose iškritose stebimi nedideli skirtumai tarp Preilos ir Aukštaitijos stočių. Tačiau, beveik 1,5 karto didesnius metinius sulfatų, nitratų ir amonio srautus Žemaitijoje nei Aukštaitijoje, o taip pat ir Preiloje, galima sieti su didesniu kritulių kiekiu Žemaitijoje, palyginti su Aukštaitija ir Preila.

IŠVADOS

Vertinant cheminių priemaišų foninių koncentracijų atmosferos šlapiuose iškritose 2013 m. tyrimų duomenis Aukštaitijos integruoto monitoringo stotyje, Žemaitijos integruoto monitoringo stotyje ir atmosferos užterštumų tyrimo stotyje Preiloje, daromos tokios išvados:

- Tirtoms cheminėms priemonėms 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 1,7 – 2,3 kartus didesnė nei Aukštaitijoje ir Žemaitijoje.
- Mažėjimo tendencija rytų kryptimi matoma sulfatų (SO_4^{2-}), nitratų (NO_3^-), chloridų (Cl^-), amonio (NH_4^+), natrio (Na^+), kalcio (Ca^{2+}) jonų metinių koncentracijų erdvinėje kaitoje.
- Rūgščiausi krituliai 2013 m. buvo Žemaitijos IMS. pH kritulių metinės vertės tokios: Preiloje –5,06, Aukštaitijos IMS – 5,01 ir Žemaitijos IMS – 4,92.
- Pagrindinių cheminių priemonių šlapiųjų iškritų 2013 m. erdvinė kaita rodo, kad skirtumai tarp Preilos ir Aukštaitijos IM stočių yra nedideli. Žemaitijoje metiniai nitratų ir amonio srautai yra didesni nei Aukštaitijos IMS ir Preiloje.
- Sulfatų ir amonio azoto metinių koncentracijų ir jo šlapiųjų srautų kaitoje per 1994–2013 m. laikotarpį stebima mažėjimo tendencija. Sulfatų koncentracijos krituliuose sumažėjo Aukštaitijoje – 80% , Žemaitijoje – 76% ir Preiloje – 77%, šlapieji sulfatų srautai – atitinkamai 67%, 69% ir 53%. Amonio azoto koncentracijos Aukštaitijos IMS, Žemaitijos IMS ir Preiloje krituliuose sumažėjo atitinkamai 26%, 35% ir 49%, šlapieji metiniai srautai – atitinkamai 8%, 27% ir 37%.
- Nitratinio azoto metinių koncentracijų ir šlapiųjų srautų eigoje per 1994–2013 m. laikotarpį nėra vienareikšmės kaitos tendencijos. Aukštaitijos IMS ir Žemaitijos IMS nitratų koncentracijos krituliuose sumažėjo atitinkamai 50% ir 52%, Preiloje – 10%. Aukštaitijoje ir Žemaitijoje šio teršalo srautas sumažėjo 32% ir 35%, Preiloje – padidėjo 20%.
- Pagrindinių cheminių priemonių 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. Tolinų oro teršalų pernešimo į Lietuvą vertinimui, EMEP monitoringo stotyje (Preila) vykdoma kritulių tyrimo programa tenkina Europos monitoringo paruoštos strategijos 2010 – 2019 m. reikalavimus: cheminių priemonių foninių koncentracijų bei fizinių parametrų krituliuose stebėjimo dažnis turi būti ne didesnis nei 24 val. Be to, pageidaujamas tyrimo duomenų ilgalaikis tęstinumas, t.y. 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.

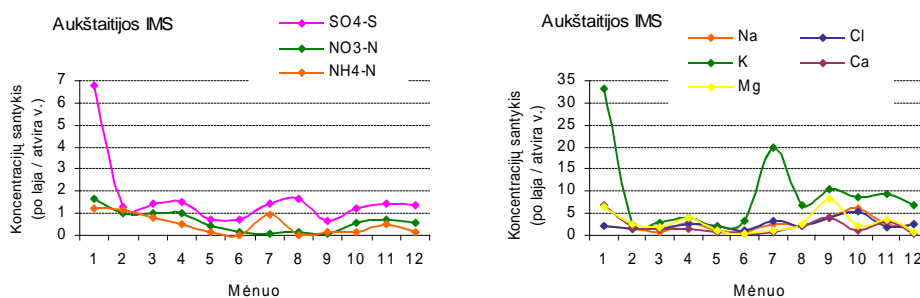
TYRIMŲ REZULTATAI

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 2013 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 ir gruodžio mėnesius, o per likusius metų mėnesius vyravo krituliai, kurių pH kito nuo 5,10 iki 5,87. Atviroje vietoje kritulių $\text{pH} < 5,0$ matuota per sausio – kovo ir gruodžio mėnesius, o per likusius – nuo 5,02 iki 6,20. Įvertinus kritulių kiekį, metinė pH vertė po laja ir yra 5,05, atviroje vietoje – 5,06. Nagrinėjant sulfatų koncentracijų ir iškritų (4 ir 5 lentelės) sezoninę kaitą matyti, kad didžiausia koncentracija krituliuose po laja buvo balandžio mėn. (0,69 mgS/l), o per likusius mėnesius kito nuo 0,16 mgS/l (liepos mėn.) iki 0,46 mgS/l (sausio mėn.). Didesnius sulfatų srautus gegužės mėn. po laja ir atviroje vietoje lėmė gausesni krituliai. 4 ir 5 lentelėse pateikti duomenys rodo, kad nitratų ir amonio koncentracija birželio – spalio mėn. polajiniuose krituliuose ženkliai sumažėjo ir kito nuo 0,01 iki 0,09 mgN/l ir tai lėmė mažesnę nei kitais mėnesiais iškritusio į polajį azoto kiekį. Didesnes nitratų koncentracijas polajiniuose krituliuose sausio – gegužės mėn., tikėtina, lėmė nitratų nuplovimas su krituliais nuo lajos.

Pagrindinių cheminių priemaišų koncentracijų krituliuose sezoninę kaitą iliustruoja duomenys, kurie pateikti 20 paveiksle. Sulfatų koncentracijų santykio (po laja/atvira vieta) kaita per žiemos mėn. nuo 1,3 iki 6,8, o per likusius – nuo 0,7 iki 1,7, gali būti siejama sieros junginių (SO_2 ir aerosolinių SO_4^{2-}) nuplovimu nuo lajos per žiemos mėn., nes jų sausos iškritos iš atmosferos šiuo laikotarpiu yra didesnės, palyginti su vasaros mėnesiais. Tyrimai rodo ženkliai mažėjančias nitratų koncentracijas polajiniuose

krituliuose nuo birželio iki spalio mėn. Nitratų koncentracijų santykis (po laja/atvira vieta) kinta nuo didžiausio 1,63 (sausio mėn.) iki 0,05 (rugsėjo mėn.) ir amonio – nuo 1,26 (sausio mėn.) iki 0,03 (rugpjūčio mėn.). Tokie azoto junginių koncentracijų pokyčiai polajiniuose krituliuose gali būti siejami su azoto kaip maistinio elemento absorbcija lajoje.



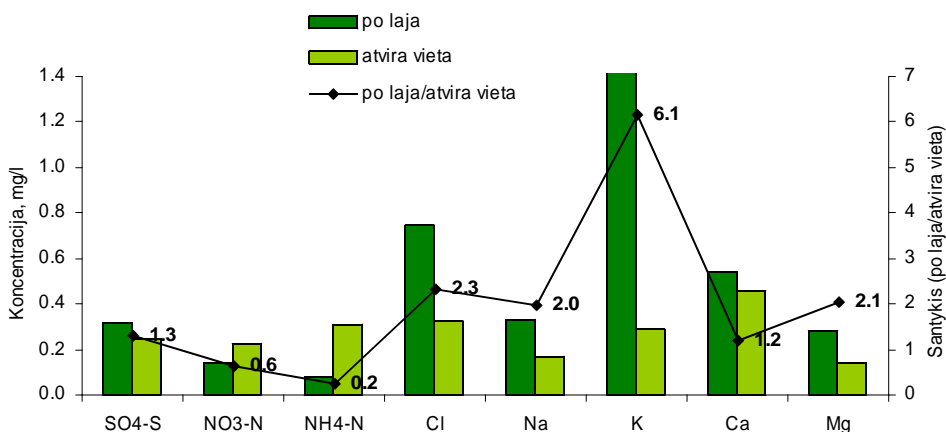
20 pav. Pagrindinių cheminių priemaišų koncentracijų santykio (po laja/atvira vieta) sezoninė kaita Aukštaitijos IMS.

Priešingai azoto junginiams, tyrimai rodo kelis kart didesnes Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} ir keliolika kartų didesnes K^+ koncentracijos krituliuose po laja nei atviroje vietoje. K^+ koncentracijų santykis (po laja/atvira vieta) kito nuo 1,8 iki 33,1, Cl^- nuo 1,3 iki 5,49 ir Mg^{2+} – nuo 0,5 iki 8,2. Toks žymus šių komponentų koncentracijų padidėjimas polajiniuose krituliuose gali būti siejamas tiek su nuplovimu nuo lajos, tiek su išplovimu iš lajos, ypač kalio ir magnio 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 K^+ , mažiau Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} ir SO_4^{2-} . Mažesnės yra nitratinio ir amoniakinio azoto koncentracijos polajiniuose krituliuose nei atviroje vietoje rinktuose krituliuose.

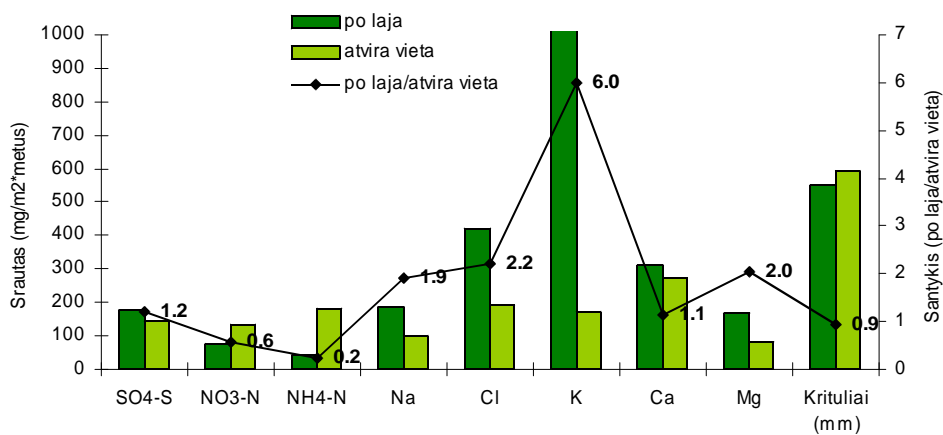
Kritulių kiekio santykis (po laja/atvira vieta) kito nuo 0,5 iki 1,6. 2013 m. Aukštaitijos IMS po laja iškrito 549 mm ir atviroje vietoje 594 mm kritulių. Todėl galima sakyti, kad lajoje susilaikė apie 8 % kritulių kiekio. Tyrimai rodo, kad su krituliais į miško paklotę Aukštaitijoje iškrito apie 22 % daugiau sulfatinės sieros, 90 % – natrio, 14 % – kalcio, 2,2 karto daugiau chloridų, 2 kartus daugiau magnio ir 6 kartus daugiau kalio jonų, nors polajinių kritulių kiekis buvo mažesnis nei atviroje vietoje. Dėl azoto intensyvesnės absorbcijos lajoje, metinis amonio azoto jonų srautas rastas 4,3 karto, o nitratinio azoto – 1,7 karto didesnis atviroje vietoje nei į miško paklotę.

Aukštaitijos IMS, 2013 m.



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

Aukštaitijos IMS, 2013



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

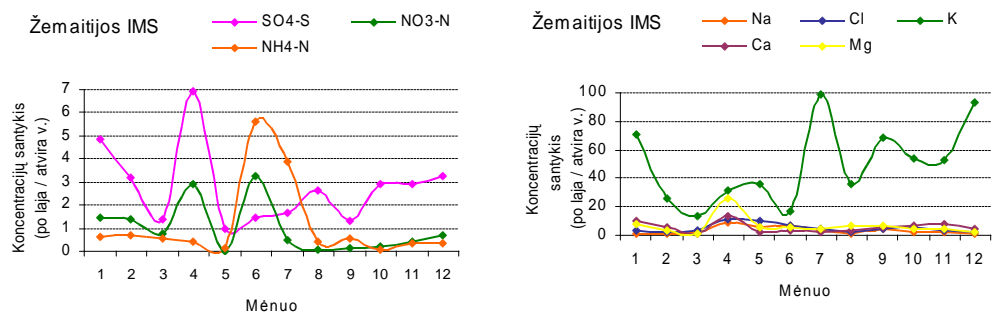
4 lentelė. pH ir pagrindinių cheminių priemaišų vidutinės (svertinės pagal kritulių kiekį) koncentracijos (mg/l) krituliuose po laja ir atviroje vietoje Aukštaitijos IMS

<i>Po medžių laja</i>									
Metai, mėnuo	pH	SO4-S	NO3-N	NH4-N	Cl	Na	K	Ca	Mg
2013.01	4.52	0.46	0.39	0.70	0.14	0.33	0.73	0.41	0.20
2013.02	4.58	0.21	0.25	0.46	0.19	0.28	0.22	0.17	0.07
2013.03	4.56	0.39	0.34	0.49	0.14	0.21	0.60	0.47	0.13
2013.04	4.78	0.69	0.47	0.66	0.31	0.33	0.95	0.58	0.25
2013.05	5.85	0.43	0.17	0.64	0.09	0.24	2.00	0.65	0.23
2013.06	5.87	0.19	0.02	0.40	0.02	0.14	1.56	0.27	0.14
2013.07	5.69	0.16	0.01	0.44	0.01	0.14	1.31	0.50	0.17
2013.08	5.64	0.37	0.01	0.97	0.02	0.39	2.07	0.92	0.39
2013.09	5.40	0.16	0.01	0.91	0.01	0.39	4.16	0.91	0.75
2013.10	5.20	0.32	0.04	1.08	0.02	0.37	3.12	0.64	0.50
2013.11	5.10	0.35	0.26	1.02	0.17	0.73	2.09	0.48	0.27
2013.12	4.89	0.41	0.30	1.66	0.06	0.94	1.03	0.32	0.25
vidutinė	5.05	0.32	0.14	0.75	0.08	0.33	1.77	0.54	0.28
<i>Atvira vieta</i>									
Metai, mėnuo	pH	SO4-S	NO3-N	NH4-N	Cl	Na	K	Ca	Mg
2013.01	4.84	0.07	0.24	0.32	0.11	0.16	0.02	0.06	0.03
2013.02	4.50	0.16	0.25	0.31	0.16	0.18	0.09	0.10	0.03
2013.03	4.69	0.27	0.34	0.33	0.18	0.29	0.21	0.32	0.07
2013.04	5.02	0.46	0.47	0.28	0.64	0.12	0.23	0.36	0.06
2013.05	6.54	0.59	0.39	0.31	0.81	0.22	1.10	0.75	0.20
2013.06	6.57	0.26	0.11	0.32	0.70	0.17	0.47	1.00	0.29
2013.07	6.20	0.11	0.08	0.14	0.01	0.06	0.07	0.82	0.18
2013.08	5.79	0.22	0.11	0.44	0.53	0.17	0.31	0.43	0.15
2013.09	5.75	0.23	0.16	0.23	0.06	0.10	0.40	0.23	0.09
2013.10	5.86	0.26	0.07	0.20	0.13	0.06	0.36	0.56	0.22
2013.11	5.31	0.25	0.36	0.53	0.36	0.30	0.22	0.14	0.08
2013.12	4.94	0.29	0.53	0.62	0.52	0.40	0.15	1.10	0.31
vidutinė	5.06	0.24	0.23	0.32	0.31	0.17	0.29	0.46	0.14

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

<i>Po medžių laja</i>									
Metai,	Krituliai,	SO4-S	NO3-N	NH4-N	Cl	Na	K	Ca	Mg

mėnuo	mm/mėn								
2013.01	41,57	19,1	16,3	29,2	5,8	13,7	30,2	17,1	8,3
2013.02	41,98	8,9	10,7	19,2	7,9	11,7	9,3	6,9	3,0
2013.03	14,19	5,6	4,8	7,0	2,0	3,0	8,5	6,7	1,8
2013.04	27,84	19,2	13,0	18,3	8,5	9,2	26,4	16,1	6,9
2013.05	75,90	32,9	12,8	48,9	7,1	18,1	152,1	49,0	17,2
2013.06	42,93	8,0	0,8	17,3	0,9	6,0	67,1	11,5	6,0
2013.07	92,31	14,6	0,5	40,5	1,2	12,7	120,8	46,2	16,0
2013.08	48,19	17,7	0,7	46,6	0,8	19,0	99,9	44,5	18,8
2013.09	45,46	8,8	0,4	51,9	0,6	22,2	236,6	51,5	42,6
2013.10	59,66	19,3	2,5	64,6	0,9	22,2	186,0	38,4	29,9
2013.11	28,08	9,9	7,3	28,6	4,8	20,4	58,8	13,4	7,6
2013.12	30,47	12,4	9,3	50,6	1,9	28,8	31,4	9,8	7,5
Metinis	549	177	79	423	42	187	1027	311	166
<i>Atvira vieta</i>									
Metai, mėnuo	Krituliai, mm/mėn	SO4-S	NO3-N	NH4-N	Cl	Na	K	Ca	Mg
2013.01	56,95	3,9	13,7	18,2	6,3	9,1	1,3	3,4	1,7
2013.02	58,46	9,4	14,6	18,1	9,4	10,5	5,0	5,8	1,7
2013.03	19,69	5,3	6,7	6,5	3,5	5,7	4,1	6,3	1,4
2013.04	33,99	15,6	16,0	9,5	21,8	4,1	7,8	12,2	2,2
2013.05	47,61	28,1	18,6	14,8	38,6	10,5	52,4	35,7	9,5
2013.06	26,75	7,0	2,9	8,6	18,7	4,5	12,6	26,7	7,8
2013.07	76,28	8,4	5,7	10,7	1,0	4,2	5,0	62,5	13,7
2013.08	67,35	14,8	7,4	29,6	35,7	11,4	20,9	29,0	10,1
2013.09	53,45	12,3	8,6	12,3	3,4	5,3	21,4	12,3	4,9
2013.10	67,46	17,5	4,7	13,5	8,8	4,1	24,3	37,8	14,8
2013.11	55,59	13,9	20,0	29,5	20,0	16,7	12,2	7,8	4,2
2013.12	30,76	8,9	16,3	19,1	16,0	12,3	4,6	33,8	9,5
Metinis	594	145	135	190	183	99	172	273	82



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

Pagrindinių cheminių priemaišų krituliuose po laja ir atviroje vietoje koncentracijų sezoninė kaita Žemaitijos IMS pateikta 23 pav. Nagrinėjant sulfatų koncentracijos metinę kaitą matyti, kad sulfatų koncentracija sausio ir kovo mėn. 5 – 7 kartų buvo didesnė krituliuose po laja nei atviroje vietoje. Per likusius mėnesius šis santykis kito nuo 1,0 iki 3.2. Tai rodo, kad polajiniai krituliai praturtinami sulfatais dėl sausai nusėdusių ant lajos sieros junginių (SO_2 ir aerolinio SO_4^{2-}) nuplovimo. Tiriant azoto junginių koncentracijų kaitą, nustatyta, kad koncentracijų santykis (po laja/atvira vieta) nitratams kito nuo 0,02 iki 2,9 ir amoniui – nuo 0,08 iki 5.6. Sausio – kovo ir birželio mėn. šio santykio vertės nitratams didesnės nei 1,0 rodo, kad polajiniai krituliai Žemaitijoje buvo praturtinami nitratais, juos nuplaunant nuo lajos arba iš jos išplaunant. Amonio koncentracijų santykis (po laja/atvira vieta) per visus mėnesius, išskyrus birželio – liepos mėn., kito nuo 0,08 iki 0,7. Mažesnis už vienetą amonio koncentracijų santykis (po laja/atvira vieta) rodo, kad laja absorbuoja azotą kaip maistinę medžiagą iš atmosferinių kritulių ir šioje cheminėje formoje azotas yra labiau lajos absorbuojamas nei nitratinis azotas. Stebimos kelis kart didesnės K^+ , Na^+ , Cl^- ir Mg^{2+} koncentracijos krituliuose po laja nei atviroje vietoje: K^+ koncentracijų santykis po laja/atvira vieta kito nuo 14 iki 99, Cl^- – nuo 2 iki 10, Mg^{2+} – nuo 2 iki 25 ir Na^+ – nuo 1,5 iki 9. Toks žymus šių komponentų koncentracijų padidėjimas polajiniuose krituliuose gali būti siejamas su šių elementų išplovimu iš lajos, o taip pat ir nuplovimu nuo lajos.

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

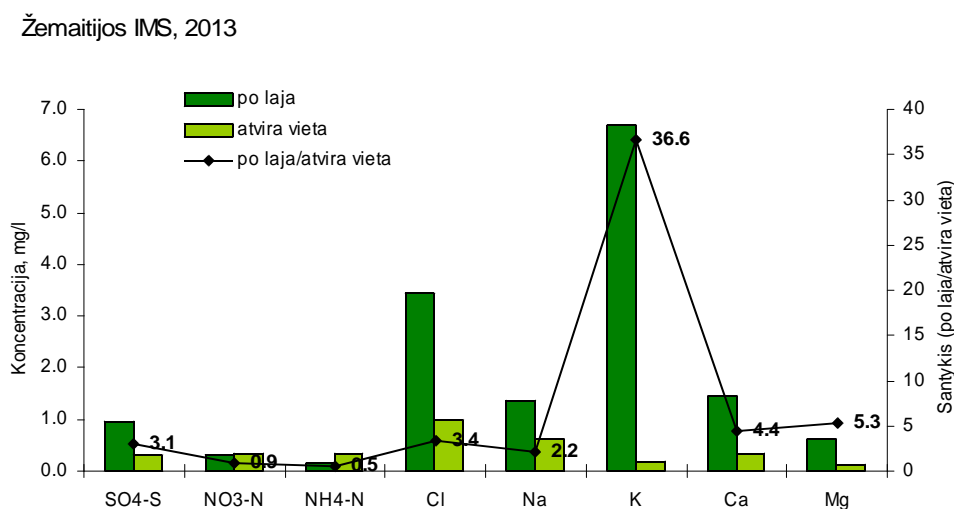
<i>Po medžių laja</i>									
Metai, mėnuo	pH	SO4-S	NO3-N	NH4-N	Cl	Na	K	Ca	Mg
2013.01	4,85	1,51	0,78	0,18	2,06	1,18	3,67	1,28	0,56
2013.02	4,75	0,95	0,51	0,23	2,85	1,76	2,52	0,79	0,44
2013.03	5,64	0,66	0,66	0,16	1,61	1,03	4,38	1,03	0,44
2013.04	4,88	3,61	2,19	0,48	5,90	2,59	8,29	4,38	2,10
2013.05	6,15	0,46	0,01	0,08	4,03	1,07	13,28	2,11	0,56
2013.06	6,24	0,40	0,07	0,62	1,59	0,94	8,55	1,59	0,60
2013.07	6,08	0,30	0,003	0,42	3,00	1,04	9,47	1,31	0,36
2013.08	5,54	0,69	0,01	0,07	1,30	0,51	4,28	1,38	0,48
2013.09	5,67	0,21	0,03	0,10	1,35	0,61	6,07	1,22	0,49
2013.10	5,50	0,97	0,10	0,03	9,32	1,87	15,21	1,99	0,88
2013.11	5,41	1,05	0,20	0,13	4,24	1,65	8,50	1,58	0,80
2013.12	5,15	1,10	0,31	0,11	5,81	2,79	4,55	0,45	0,34
vidutinė	5,23	0,96	0,30	0,16	3,43	1,36	6,70	1,45	0,61
<i>Atvira vieta</i>									
Metai, mėnuo	pH	SO4-S	NO3-N	NH4-N	Cl	Na	K	Ca	Mg
2013.01	4,77	0,31	0,53	0,29	0,73	0,80	0,05	0,13	0,07
2013.02	4,72	0,30	0,36	0,35	1,40	1,10	0,10	0,14	0,13
2013.03	6,01	0,48	0,87	0,28	0,55	0,55	0,32	1,50	0,29
2013.04	6,02	0,52	0,75	1,20	0,51	0,28	0,26	0,33	0,08
2013.05	6,38	0,46	0,45	0,78	0,41	0,21	0,37	0,77	0,10
2013.06	6,16	0,27	0,02	0,11	0,22	0,15	0,51	0,49	0,11
2013.07	6,29	0,18	0,01	0,11	0,60	0,33	0,10	0,74	0,08
2013.08	5,29	0,26	0,15	0,16	0,70	0,34	0,12	0,36	0,07
2013.09	6,07	0,16	0,15	0,18	0,30	0,12	0,09	0,22	0,07
2013.10	4,99	0,33	0,44	0,39	1,70	0,96	0,28	0,32	0,22
2013.11	5,06	0,36	0,48	0,36	1,30	0,82	0,16	0,20	0,17
2013.12	4,77	0,34	0,45	0,30	3,00	1,80	0,05	0,10	0,16
vidutinė	5,12	0,31	0,33	0,34	1,00	0,63	0,18	0,33	0,11

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
2013.01	87,6	132,3	68,5	15,8	180,9	103,8	321,8	112,3	49,5
2013.02	35,3	33,6	18,0	8,1	100,3	62,0	88,9	28,0	15,5
2013.03	2,5	1,7	1,7	0,4	4,1	2,6	11,1	2,6	1,1
2013.04	27,6	99,4	60,5	13,3	162,8	71,4	228,7	120,7	58,0
2013.05	41,7	19,1	0,5	3,5	168,0	44,7	554,2	87,9	23,4
2013.06	47,7	18,9	3,6	29,5	75,8	44,7	408,2	75,7	28,5
2013.07	8,8	2,6	0,03	3,7	26,3	9,1	83,0	11,5	3,2
2013.08	148,2	102,3	2,0	9,8	193,2	76,3	633,8	204,0	71,2
2013.09	62,5	12,8	1,6	6,0	84,5	37,9	378,9	76,1	30,4
2013.10	55,3	53,4	5,7	1,7	515,8	103,4	841,3	110,1	48,8
2013.11	59,6	62,4	12,1	7,5	252,8	98,4	506,6	94,1	47,6
2013.12	89,2	98,3	28,0	9,4	518,6	248,5	405,5	39,7	30,4
Metinis	666	637	202	109	2283	903	4462	963	408
<i>Atvira vieta</i>									
Metai, mėnuo	Krituliai, mm/mėn	SO4-S	NO3-N	NH4-N	Cl	Na	K	Ca	Mg
2013.01	109,2	33,9	57,9	31,7	79,7	87,4	5,7	14,2	8,1
2013.02	45,5	13,7	16,4	15,9	63,7	50,1	4,5	6,4	5,9
2013.03	3,0	1,4	2,6	0,8	1,7	1,7	1,0	4,5	0,9
2013.04	42,4	22,0	31,8	50,9	21,6	11,9	11,0	14,0	3,5
2013.05	87,6	40,3	39,4	68,3	35,9	18,4	32,4	67,5	8,8
2013.06	84,4	22,8	1,9	9,3	18,6	12,7	43,0	41,4	9,3
2013.07	28,0	5,0	0,2	3,1	16,8	9,2	2,7	20,7	2,3
2013.08	206,7	53,7	31,0	33,1	144,7	70,3	24,8	74,4	14,5
2013.09	84,4	13,5	12,7	15,2	25,3	10,1	7,4	18,6	6,2
2013.10	92,0	30,4	40,5	35,9	156,4	88,3	25,8	29,4	20,2
2013.11	105,4	37,9	50,6	37,9	137,0	86,4	16,9	21,1	17,9
2013.12	93,9	31,9	42,3	28,2	281,7	169,0	4,6	9,4	15,0
Metinis	983	307	327	330	983	615	180	321	113

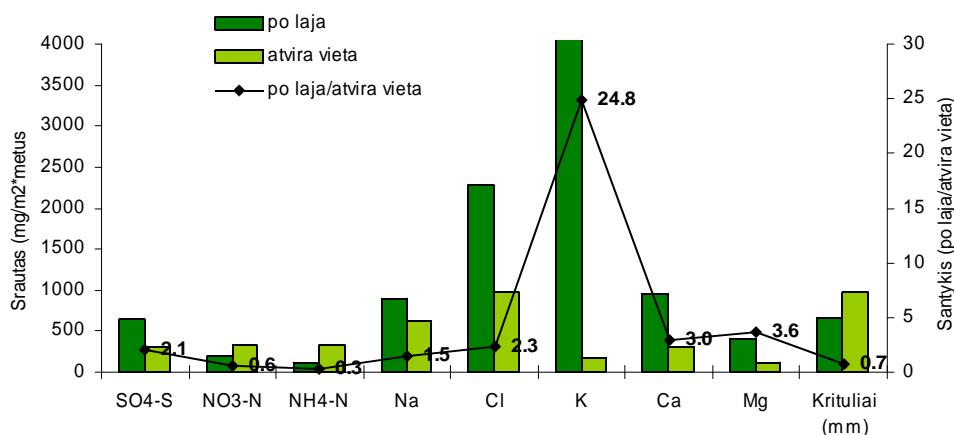
6 ir 7 lentelėse pateikiami duomenys apie cheminių priemaišų koncentracijų krituliuose, rinktuose po laja ir atviroje vietoje, ir srautų kaitą 2013 m. Žemaitijos IMS. Rūgščiausi krituliai ($\text{pH} < 5,0$) po laja buvo per sausio – vasario ir balandžio mėn., o atviroje vietoje – per sausio – vasario ir gruodžio mėn. Per likusius metų mėnesius pH vertės krituliuose po laja kito nuo 5,15 iki 6,24, o atviroje vietoje – nuo 5,06 iki 6,29. Įvertinus kritulių kiekį, metinės pH vertės: po laja – 5,23 ir atviroje vietoje – 5,12. Analizuojant sulfatų koncentracijų ir iškritų metinę kaitą matyti, kad didžiausia $\text{SO}_4\text{-S}$ koncentracija krituliuose po laja buvo balandžio mėn. – 3,61 mgS/l. Per likusius mėnesius kito nuo 0,21 mgS/l (rugsėjo mėn.) iki 1,51 mgS/l (sausio mėn.). Didžiausias sieros kiekis 132,3 mgS/m² į miško paklotę po laja pateko sausio mėn., o atviroje vietoje, dėl gausių kritulių rugpjūčio mėn. – 53,7 mgS/m².

Pagrindinių cheminių priemaišų, išskyrus NH_4^+ , metinės koncentracijos (24 pav.) po laja rinktuose krituliuose buvo kelis kartus didesnės nei krituliuose atviroje vietoje. NO_3^- koncentracija polajiniuose krituliuose yra 9 % mažesnė nei krituliuose atviroje vietoje. NH_4^+ koncentracija krituliuose po laja gauta 2 kartus didesnė nei krituliuose atviroje vietoje, SO_4^{2-} koncentracija krituliuose po laja 3,1 kartus viršijo koncentraciją krituliuose atviroje vietoje. Kelis kartus didesnės Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} ir Mg^{2+} koncentracijos nustatytos krituliuose po laja nei atviroje vietoje. K^+ koncentracijų santykis po laja/atvira vieta yra didžiausias – 37.



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

Žemaitijos IMS, 2013



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

Duomenys, pateikti 25 pav., rodo, kad Žemaitijos IMS 2013 m. polajinių kritulių metinis kiekis 32 % mažesnis nei atviroje vietoje: po laja iškrito 666 mm, o atviroje vietoje – 983 mm. Nustatyta, kad į miško paklotę Žemaitijoje iškrito 2,1 karto daugiau sulfatinės sieros, 1,5 karto – natrio, 2,3 karto – chloridų, 3 kartus – kalcio, 3,6 karto – magnio ir 25 kartus daugiau kalio nei atviroje vietoje. Dėl azoto junginių absorbcijos laja, metinis amonio azoto srautas į miško paklotę gautas 67 %, o nitratinio azoto – 38 % mažesnis nei atviroje vietoje. Visumoje, 2013 m. į miško paklotę pateko 53 % azoto mažiau nei atviroje vietoje.

8 lentelė. pH ir pagrindinių cheminių priemaišų 2013 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	5,05	5,23	5,06	5,12
SO ₄ ²⁻ , mgS/l	0,32	0,96	0,24	0,31
NO ₃ ⁻ , mgN/l	0,14	0,30	0,23	0,33
NH ₄ ⁺ , mgN/l	0,08	0,16	0,31	0,34
Cl ⁻ , mg/l	0,75	3,43	0,32	1,00
Na ⁺ , mg/l	0,33	1,36	0,17	0,63
K ⁺ , mg/l	1,77	6,70	0,29	0,18
Ca ²⁺ , mg/l	0,54	1,45	0,46	0,33
Mg ²⁺ , mg/l	0,28	0,61	0,14	0,11

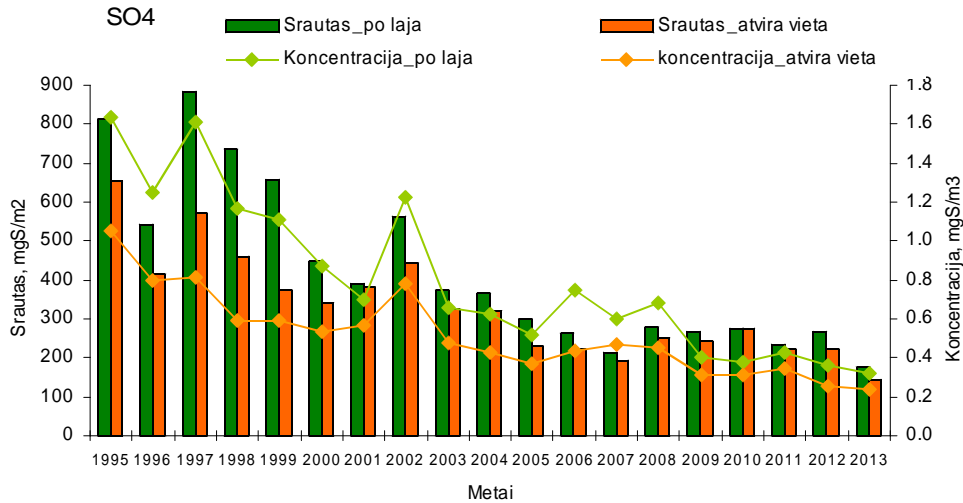
Iš apibendrintų 8 lentelėje duomenų matyti, kad Žemaitijoje visų pagrindinių cheminių priemaišų koncentracijos polajiniuose krituliuose yra didesnės nei Aukštaitijoje.

9 lentelė. Kritulių kiekis ir pagrindinių cheminių priemaišų metiniai srautai su krituliais po laja ir atviroje vietoje IM stotyse, 2013 m.

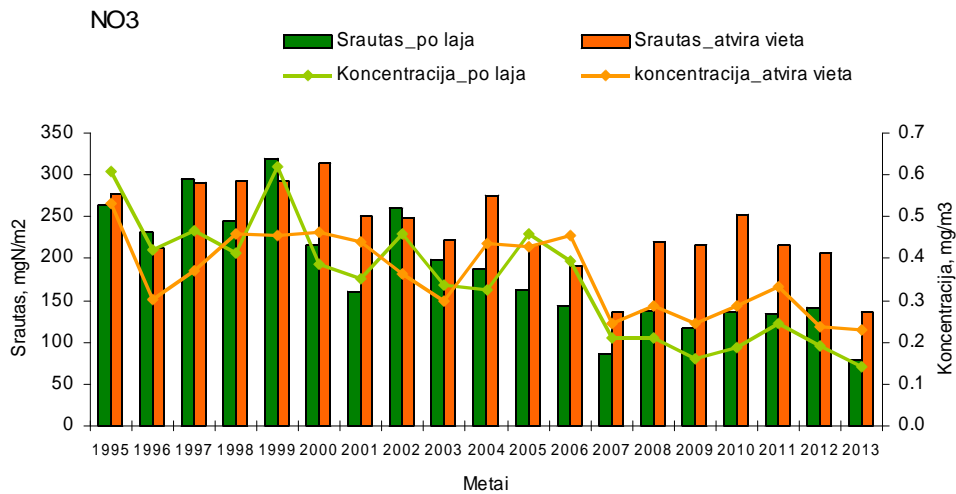
Komponentė	<i>Po laja</i>		<i>Atvira vieta</i>	
	Aukštaitijos IMS	Žemaitijos IMS	Aukštaitijos IMS	Žemaitijos IMS
Krituliai, mm	549	666	594	983
H ⁺ , meq/m ²	4889,2	3892,6	4390,4	7460,2
SO ₄ ²⁻ , mgS/m ²	176,5	636,9	145,1	306,6
NO ₃ ⁻ , mgN/m ²	78,9	202,0	135,1	327,2
NH ₄ ⁺ , mgN/m ²	42,4	108,8	183,0	330,3
Cl ⁻ , mg/m ²	186,7	902,8	98,5	615,4
Na ⁺ , mg/m ²	422,7	2283,1	190,3	983,1
K ⁺ , mg/m ²	1027,2	4462,1	171,6	179,8
Ca ²⁺ , mg/m ²	311,2	962,8	273,4	321,5
Mg ²⁺ , mg/m ²	165,6	407,6	81,6	112,6

Nagrinęjant pagrindinių cheminių priemaišų srautus abiejose stotyse (9 lentelė) matyti, kad priemaišų kiekiai 2013 m. iškritose į miško paklotę yra netolygūs kritulių kiekiui. Pateikti duomenys rodo, kad, esant 1.2 karto didesniai polajinių kritulių metiniam kiekiui Žemaitijoje nei Aukštaitijoje, į polajį Žemaitijoje patenka apie 4 kartus didesnis sieros srautas ir 2,6 karto – azoto, 4,3 – kalio, 2,5 – magnio ir 3,1 karto daugiau kalcio. Šie skirtumai tarp 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.

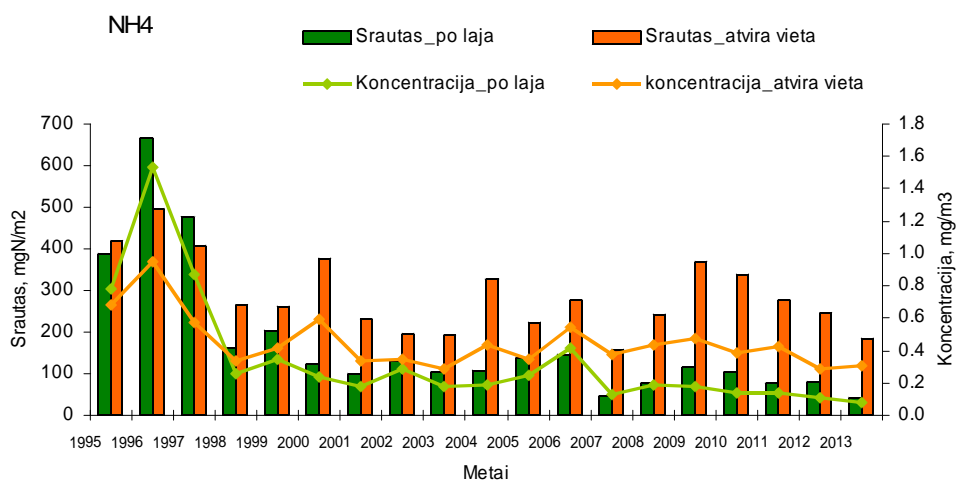
Apibendrinti 1995 – 2013 metų pagrindinių cheminių priemaišų tyrimų duomenys (26 – 28 pav.) krituliuose po miško laja ir miške atviroje vietoje Aukštaitijos IM stotyje rodo, kad didžiausi sieros ir azoto junginių (NO₃ ir NH₄) srautai į miško paklotę buvo nustatyti 1995 – 1998 m. laikotarpiu. Vėliau jie gerokai sumažėjo ir pastaruoju metu yra apie penkis kartus mažesni, palyginti su metiniais srautais 1995 – 1998 m.



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

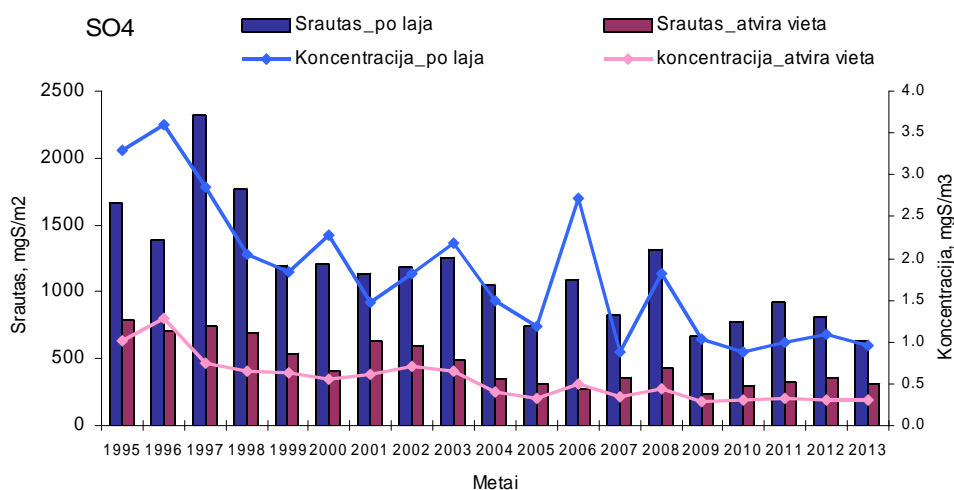


27 pav. Nitratų srautų ir koncentracijų kaita atmosferos krituliuose atviroje vietoje ir po medžių lajomis Aukštaitijos IMS.

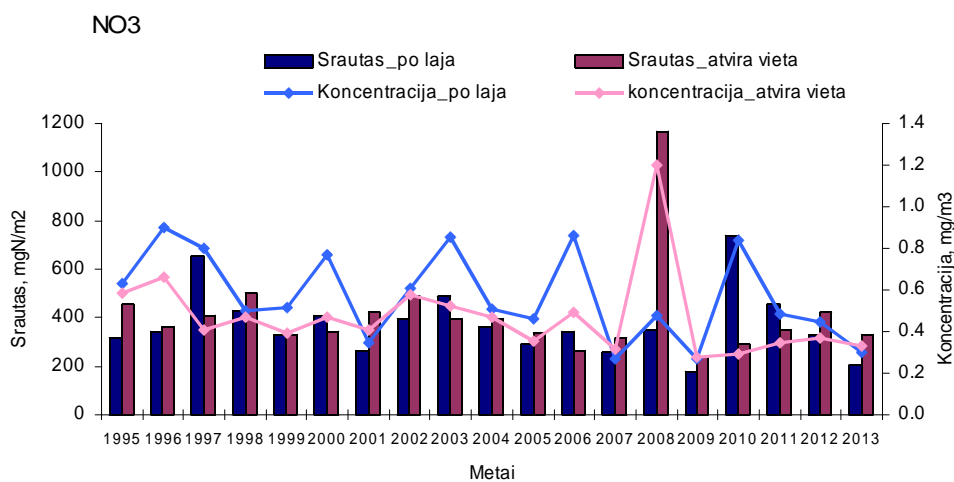


28 pav. Amonio srautų ir koncentracijų kaita atmosferos krituliuose atviroje vietoje ir po medžių lajomis Aukštaitijos IMS.

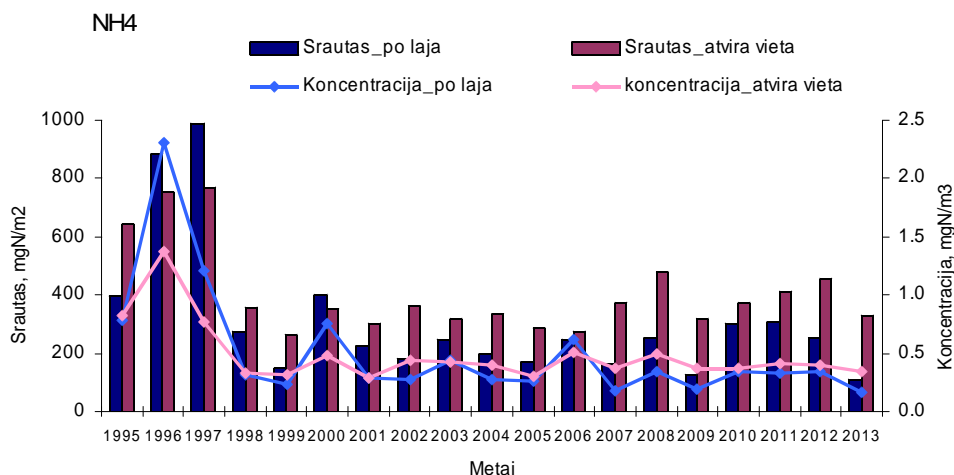
Kaip ir Aukštaitijos IM stotyje, Žemaitijoje didžiausi sieros ir amonio azoto junginių srautai į miško paklotę buvo nustatyti 1995 – 1998 m. (29 – 31 pav.). Nitratų srautas į miško paklotę per tyrimų laikotarpį beveik nekito. Pastaraisiais metais sieros ir azoto junginių srautas į miško paklotę yra tris kartus mažesni nei 1995–1998 metais.



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 2013 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.
- Sulfatų koncentracijos padidėjimas polajiniuose krituliuose gali būti siejamas su sieros junginių (sulfatų ir sieros dvideginio) nuplovimu nuo lajos.
- 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.
- Žemaitijos IMS visų pagrindinių cheminių priemaišų koncentracijos polajiniuose krituliuose yra didesnės nei Aukštaitijos IMS.
- Pagrindinių cheminių priemaišų srautai į miško paklotę abiejose IM stotyse 2013 m. yra netolygūs kritulių kiekiui; esant 20% didesniai kritulių metiniam kiekiui Žemaitijos IMS nei Aukštaitijos IMS, į polajį Žemaitijoje pateko 3 kartus daugiau sieros, 2,6 karto daugiau azoto, 3,9 – kalio, 2,3 – 2,6 karto daugiau magnio ir kalcio. Šie skirtumai tarp stočių gali būti dėl lajos skirtingos struktūros: Aukštaitijoje vyrauja pušynai, o Žemaitijoje – eglynai.

3. PAŽEMINIO OZONO TYRIMAI PAGAL EMEP PROGRAMĄ

SANTRAUKA

Ataskaitoje pateikta ozono koncentracijos atmosferos pažemio sluoksnyje kaitos ir kitimo tendencijos EMEP stotyje Preiloje 2013 metais analizė.

Vidutinė metinė ozono koncentracija 2013 metais EMEP stotyje Preiloje buvo $55,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, didžiausia ozono koncentracija ($122,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 2013 metais Preilos stotyje buvo išmatuota balandžio 18 dieną, kurios kilmė yra sietina su užteršto oro masių pernaša iš Lenkijos bei galimu intensyvesniu vietiniu fotocheminiu susidarymu dėl palankių jam meteorologinių sąlygų.

Apskaičiuotos AOT40 vertės augmenijos apsaugai Preilos stotyje neviršijo 2008/50/EB direktyvos VII priede pateiktos siektinos 5 metų vidutinės vertės, ilgalaikis tikslas - $6000 \mu\text{g}/\text{m}^3 \times \text{h}$ per 2009-2013 metus nebuvo pasiektas.

Per 2013 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.

Per pastaruosius 5 metus nustatytas didžiausios (pikinės) ozono koncentracijos sumažėjimas. Tai gali būti sietina su pakitusiomis ozono pirmtakų emisijomis kaimyninėse šalyse bei sinoptine situacija ir meteorologinėmis sąlygomis.

Vertinant ozono koncentracijos pokyčius Preiloje ir kitose Europos regionuose per 2009-2013 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.

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 didele 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 2010 metams (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. AOT 40 (išreikštas ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) x valandų) yra skirtumo tarp valandinių koncentracijų, didesnių už $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (= 40 dalių vienam milijardui) 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).

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 AOT 60, kurio vertė yra didesnių nei 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (= 60 dalių vienam milijardui) ir 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pažemio ozono 1 valandos koncentracijų, matuotų metus skirtumų suma. Pagal tarpinius aplinkosaugos tikslus pažemio ozono apkrova, didesnė negu žmonių sveikatai nustatytas kritinis lygis (AOT 60 = 0), 2010 metais palyginti su 1990, turėjo būti sumažinta dviem trečdaliais. 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), 2010 metais palyginti su 1990, turėjo būti sumažintas

taip pat dviem trečdaliais. Be to, pažemio ozono apkrova bet kuriame 150 km x 150 km plote neturi viršyti absoliučios 20000 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \times \text{h}$ (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 2013 metų laikotarpį analizė ir palyginimas su 1993-2012 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 $\mu\text{g}/\text{m}^3$),

a = absorbcijos koeficientas,

l = optinio kelio ilgis, cm

T = pavyzdžio temperatūra, $^{\circ}\text{K}$

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-rugsėji.

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.

$$AOT40 = (AOT40)_o \times \frac{h}{h_o}, \quad (3)$$

kur $(AOT40)_o$ yra apskaičiuota vertė, h_o 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.

Ozono analizatorius kas trys mėnesiai buvo kalibruoti 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 foninio monitoringo 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 2013 metais monitoringo stotyje įvertinimas.

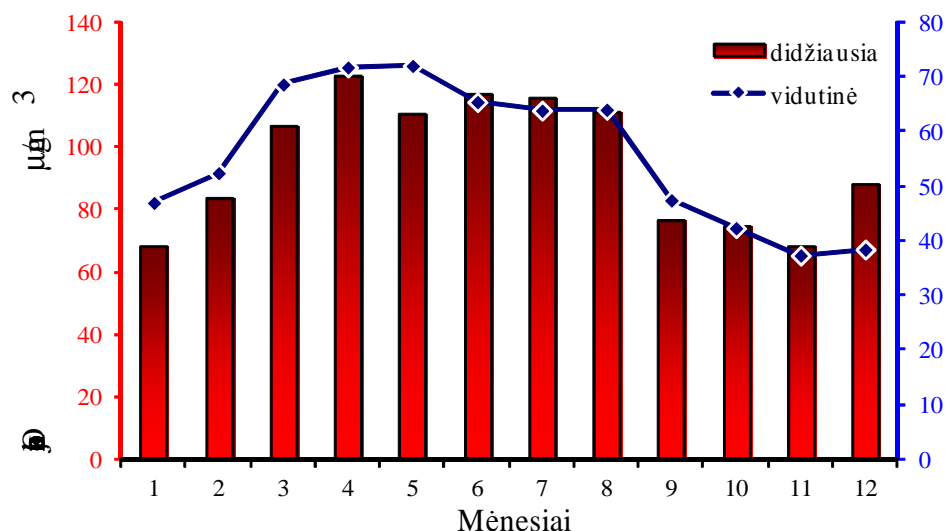
Vienas iš pagrindinių monitoringo reikalavimų yra duomenų patikimumas bei jų visuma. Ozono koncentracijos matavimai turi būti nenutrūkstami, minimalus ozono duomenų kiekis privalo būti nemažesnis kaip 75 % visų galimų žiemą ir 90 % vasarą. Šie reikalavimai 2013 metais buvo išpildyti. Šiais kaip ir ankstesniais metais pagrindinė duomenų nebuvimo priežastis buvo elektros tinklo trikdžiai pajūrio krašte dėl labai stiprių vėjų ir kitų ekstremalių situacijų.

4 lentelė

Ozono koncentracijos patikimų duomenų kiekis (valandų skaičius ir procentai) Preilos stotyje 2013 metais

Mėnuo	Valandų skaičius	%
Sausis	744	100
Vasaris	672	100
Kovas	581	78,1
Balandis	720	100
Gegužė	744	100
Birželis	710	98,6
Liepa	681	91,5
Rugpjūtis	737	99,1
Rugsėjis	713	99,0
Spalis	736	98,9
Lapkritis	715	99,3
Gruodis	744	100

Vidutinių ir didžiausių ozono koncentracijų sezoninė eiga 2013 metais monitoringo stotyje pateikta 1 paveiksle. Vidutinės ozono koncentracijos sezoninė eiga stotyje pasižymi aiškiu pavasarinio padidėjimu su plačiu piku kovo-balandžio-gegužės mėnesiais su 122,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ didžiausia valandine reikšme balandžio mėnesį. Tuo tarpu didžiausios ozono valandinės koncentracijos užregistruotos vasarą neviršijo 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

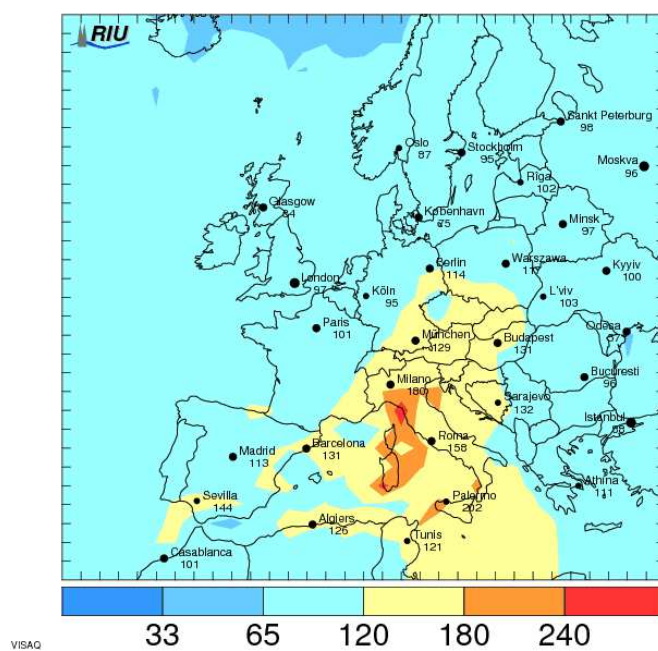


1 pav. Vidutinių ir didžiausių mėnesio ozono koncentracijų sezoninės eigos Preilos stotyje 2013 metais

2013 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. Šie metai visoje Europoje buvo žemų ozono koncentracijos metai. 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.

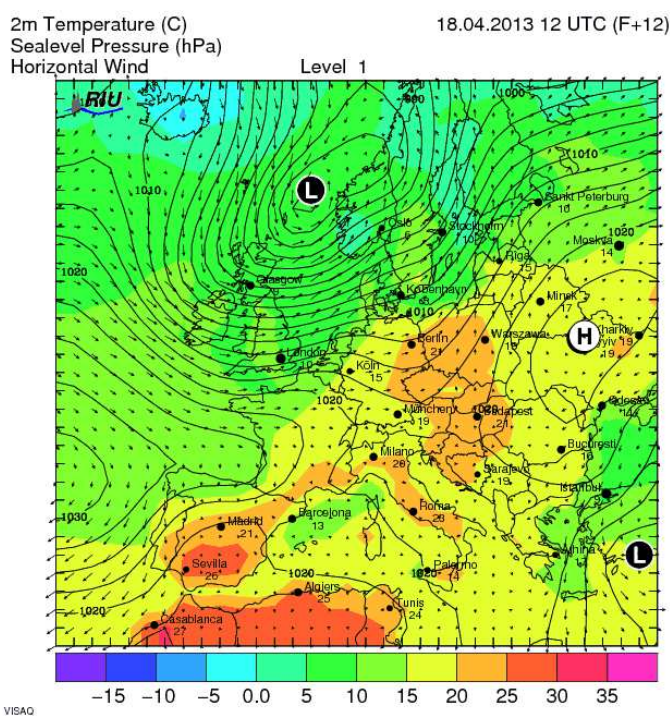
Didžiausia ozono koncentracija ($122,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 2013 metais Preilos stotyje buvo išmatuota balandžio 18 dieną. Pagal EURAD modelio prognozę tą dieną ozono koncentracija turėjo būti panašiam lygyje (2 pav.). Apskritai, ozono koncentracijų prognozė tuo metu rodė didelėje Europos dalyje tokį ozono lygį, o Lietuvoje tik prie jūros, kur yra Preilos monitoringo stotis.

Ozone $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Level 1 18.04.2013 Daily Maximum



2 pav. Didžiausių valandinių ozono koncentracijų prognozė 2013 m. balandžio 18 d.

Šaltinis: http://www.eurad.uni-koeln.de/index_e.html

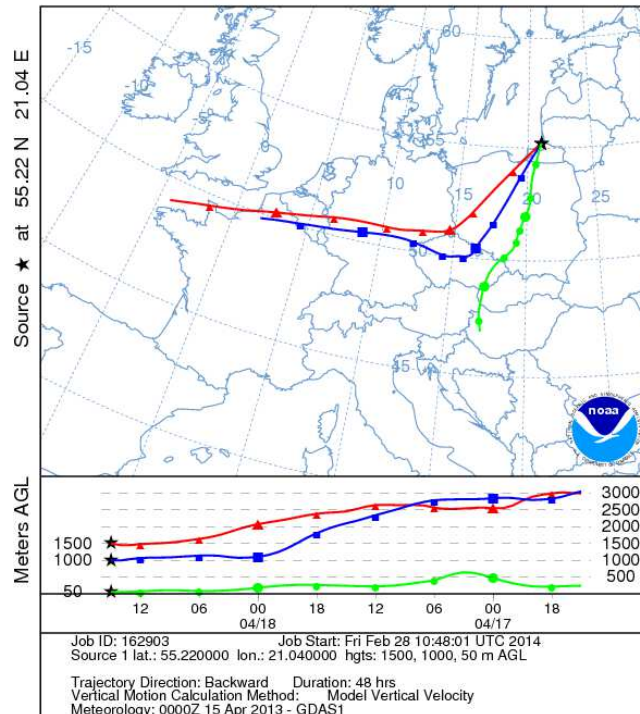


3 pav. Sinoptinės situacijos ir meteorologinių parametų prognozė

2013 metų balandžio 18 d.

Šaltinis: http://www.eurad.uni-koeln.de/index_e.html

NOAA HYSPLIT MODEL
 Backward trajectories ending at 1500 UTC 18 Apr 13
 GDAS Meteorological Data



4 pav. Oro masių pernašos atgalinės trajektorijos, 2013 metų balandžio 18 d.

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

Sinoptinė situacija ir meteorologinės sąlygos (3 pav.) buvo palankios užteršto oro pernašai. Atgalinės oro masių pernašos trajektorijos rodo (4 pav.), kad Lietuvą pasiekė lėtai judančios oro masės iš vakarų, praeidamos užterštus Lenkijos ir Kaliningrado srities regionus, kur tuo metu buvo panašios ozono koncentracijos.

Panašios, bet neviršijusios $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$, didžiausios valandinės koncentracijos buvo išmatuotos vasaros mėnesiais, t.y., birželio 20 ir liepos 27 dieną, ozono koncentracija buvo pasiekusi tik $117,2$ ir $116,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, atitinkamai.

5 ir 6 lentelėse pateikiama ozono koncentracijos statistika Preilos stotyje už 2013 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. Ilgalaikis tikslas - $6000 \mu\text{g}/\text{m}^3 \times \text{h}$ per 2013 metus nebuvo pasiektas (5 lentelė).

Vertinant ozono poveikį žmogaus sveikatai yra naudojami du indikatoriai: pagal 2002/3/EB (2008/50/EB) direktyvą (2 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 2013 metus nebuvo stebėtas.

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. Pagal turimus duomenis pirmą kartą per 1993-2013 metų laikotarpį buvo pasiektas ilgalaikis tikslas, t.y., neužregistruoti atvejai, kai paros didžiausias 8 valandų vidurkis viršijo $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$. AOT60 reikšmės 2013 metais neviršijo leistinos absoliučios $5800 \mu\text{g}/\text{m}^3 \times \text{h}$ ribos, tačiau viršijo žmonių sveikatai nustatytą kritinį lygį $\text{AOT } 60 = 0$.

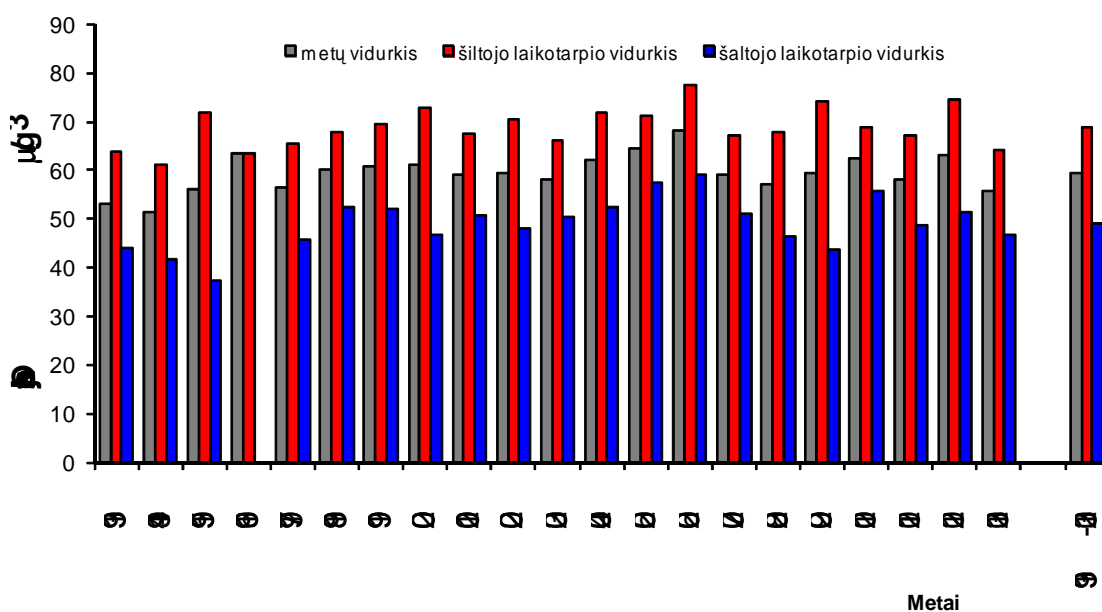
Pažemio ozono koncentracijos statistiniai parametrai Preilos monitoringo stotyje 2013 metais

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	55.7	$\mu\text{g}/\text{m}^3$		2008/50/EB	
Patikimų duomenų skaičius:					
kalendoriniai metai	8497 (97 %)	valandų skaičius	sausis -gruodis	2008/50/EB	ne daugiau kaip 8760
vasaros metas	4305 (98 %)	valandų skaičius	balandis-rugsėjis	2008/50/EB	ne daugiau kaip 4392
žiemos metas	4192 (96 %)	valandų skaičius	sausis-kovas ir spalis-gruodis	2008/50/EB	ne daugiau kaip 4368
Didžiausia mėnesio reikšmė:					
balandis	122,9	$\mu\text{g}/\text{m}^3$			
gegužė	111	$\mu\text{g}/\text{m}^3$			
birželis	117,2	$\mu\text{g}/\text{m}^3$			
liepa	116,1	$\mu\text{g}/\text{m}^3$			
rugpjūtis	111,1	$\mu\text{g}/\text{m}^3$			
rugsėjis	76,8	$\mu\text{g}/\text{m}^3$			
Žmonių sveikatos apsauga					
Maksimalus 8 valandų vidurkis $>120 \mu\text{g}/\text{m}^3$	0	dienų skaičius	kalendoriniai metai	2008/50/EB	
Informavimo slenkstinės vertės - valandos vidurkis $>180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ - viršijimas	0	valandų skaičius		2008/50/EB	
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
Pavojaus slenkstinės vertės	0	valandų skaičius		2008/50/EB	

- valandos vidurkis >240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ - viršijimas					
AOT60		$\mu\text{g}/\text{m}^3 \times \text{h}$	sausis-gruodis	2001/81/EB	ne daugiau kaip 5800
AOT40 miškų apsaugai	6057 (6151)	$\mu\text{g}/\text{m}^3 \times \text{h}$	balandis-rugsėjis	2008/50/EB	Skiaustuose pateiktos reikšmės perskaičiuotos pagal 3 formulę
Patikimų duomenų skaičius	2148	valandų skaičius	balandis-rugsėjis, 8-20 val.		ne daugiau kaip 2196
AOT40 augmenijos apsaugai	3379 (3467)	$\mu\text{g}/\text{m}^3 \times \text{h}$	gegužė-liepa	2001/81/EB 2008/50/EB	Skiaustuose pateiktos reikšmės perskaičiuotos pagal 3 formulę
Patikimų duomenų skaičius	1062	valandų skaičius	gegužė-liepa, 8-20 val.		ne daugiau kaip 1104

Ozono koncentracijos apžvalga skirtingais metais ir prognozė

Palyginus 2013 metų ozono koncentracijos reikšmes su 2012 metų yra stebimas sumažėjimas visais laikotarpiais, tačiau visos reikšmės yra labai artimos 1997 metų vidurkiui. Išmatuotos didžiausios ozono valandinės reikšmės 2013 metais palyginus su 2012 metais sumažėjo apie $17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ir neviršijo $123 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Vidutinė metinė ozono koncentracija per 1993-2013 metų laikotarpį buvo $59,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Didžiausia koncentracija ($77,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$) šiltojo laikotarpio (balandis-rugsėjis) buvo nustatyta 2006 metais, o mažiausia ($37,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 1995 metais (5 pav.).



5 pav. Ozono koncentracijos vidutinių reikšmių kaita per 1993–2013 metus Preilos stotyje atskirais laikotarpiais: šiltuoju (balandis-rugsėjis), šaltuoju (spalis-kovas) ir kalendoriniais metais

Apskaičiuotos AOT40 vertės augmenijos apsaugai Preilos stotyje neviršijo 2008/50/EB direktyvos VII priede pateiktos siektinos 5 metų vidutinės vertės, t.y., $18000 \mu\text{g}/\text{m}^3 \times \text{h}$. Penkerių metų (2009-2013) vidurkis buvo $7450 \mu\text{g}/\text{m}^3 \times \text{h}$. Ilgalais tikslas - $6000 \mu\text{g}/\text{m}^3 \times \text{h}$ dar 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 2011-2013 metų laikotarpį nebuvo viršyta. Tačiau ilgalaikiai tikslai dar nėra pasiekti, t.y., užregistruoti atvejai, kai paros didžiausias 8 valandų vidurkis viršijo $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Dažniausiai šie atvejai buvo stebėti, kai užterštos oro masės pasiekdavo 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 parametru (AOT40, AOT60 ir panašiai) lygiai ir ateityje priklausys pagrinde 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 stebėseną foninėse stotyse yra labai svarbi.

IŠVADOS

Vidutinė metinė ozono koncentracija 2013 metais EMEP stotyje Preiloje buvo 55,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, t.y., mažesnė nei 2012 metais (63,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) ir artima 1997 metų reikšmei (56,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Didžiausia ozono koncentracija (122,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 2013 metais Preilos stotyje buvo išmatuota balandžio 18 dieną, kurios kilmė yra sietina su užteršto oro masių pernaša iš Lenkijos bei galimu intensyvesniu vietiniu fotocheminiu susidarymu dėl palankių jam meteorologinių sąlygų.

Apskaičiuotos AOT40 vertės miškų apsaugai stotyje (6057 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \times \text{h}$ ir 6151 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \times \text{h}$ perskaičiuotasis) neviršijo 2002/3/EB direktyvos III priede pateikto leistino lygio, t.y., 20000 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \times \text{h}$, ir buvo žymiai mažesnės nei 2012 metais.

Apskaičiuotos AOT40 vertės augmenijos apsaugai Preilos stotyje neviršijo 2008/50/EB direktyvos VII priede pateiktos siektinos 5 metų vidutinės vertės, t.y., 18000 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \times \text{h}$. Penkerių metų vidurkis buvo 7450 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \times \text{h}$ per 2009-2013. Ilgalaikis tikslas - 6000 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \times \text{h}$ per 2009-2013 metus nebuvo pasiektas.

Per 2013 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. Tačiau ilgalaikiai tikslai dar nėra pasiekti, t.y., užregistruotas atvejis, kai paros didžiausias 8 valandų vidurkis viršijo 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. AOT60 reikšmės 2010 metais neviršijo leistinos absoliučios 5800 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \times \text{h}$ ribos, tačiau viršijo žmonių sveikatai nustatytą kritinį lygį AOT 60 = 0.

Per pastaruosius 5 metus nustatytas didžiausias (pikinės) ozono koncentracijos sumažėjimas. Tai gali būti sietina su pakitusių ozono pirmtakų emisijomis kaimyninėse šalyse bei sinoptine situacija ir meteorologinėmis sąlygomis.

Vertinant ozono koncentracijos pokyčius Preiloje ir kitose Europos regionuose per 2009-2013 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. Overview of monthly deliveries in the summer 2012.
<http://www.eea.europa.eu/maps/ozone/compare/summer-reporting-under-directive-2002-3-ec>.

4. SUNKIŲJŲ METALŲ IR POLICIKLINIŲ AROMATINIŲ ANGLIAVANDENILIŲ ATMOSFEROS IŠKRITOSE TYRIMAI

SANTRAUKA

Anksčiau atlikti sunkiųjų metalų koncentracijos ore bei krituliuose, o taip pat ir samanose stebėjimai parodė, kad antropogeninės kilmės metalų emisija pačioje Lietuvos teritorijoje yra nedidelė. Skaičiavimai parodė, kad maždaug 70÷90 % teršalų yra atnešama tolimosios oro masių pernašos keliu iš Vakarų bei Centrinės Europos ir tik apie 10÷30 % teršalų, Lietuvos teritorijoje yra išplaunama krituliais.

Paskutiniaisiais dešimtmečiais benz(a)pireno srauto į žemės paviršių tyrimai leido nustatyti kai kuriuos jo išsivalymo iš atmosferos ypatumus, bei įvertinti žemės paviršiaus apkrovas regioninėje plotmėje.

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.

Darbe nustatyta, kad benz(a)pireno srautas į žemės paviršių 2013 m. kito nuo $0,025 \mu\text{g m}^{-2}\text{mėn}^{-1}$ iki $0,700 \mu\text{g m}^{-2}\text{mėn}^{-1}$ Aukštaitijos IMS ir nuo $0,225 \mu\text{g m}^{-2}\text{mėn}^{-1}$ iki $0,738 \mu\text{g m}^{-2}\text{mėn}^{-1}$ Žemaitijos IMS. Abiejose stotyse benz(a)pireno koncentracija krituliuose ir jo srautas į žemės paviršių turėjo išreikštą sezoniskumą. 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.

Žemės paviršiaus apkrova 2013 m. visais sunkiaisiais metalais ir benz(a)pirenu buvo didesnė vakarinėje Lietuvos dalyje (Žemaitijos IMS) nei rytinėje Lietuvos dalyje (Aukštaitijos IMS). Didesnę žemės paviršiaus apkrovą vakarų Lietuvoje sunkiaisiais metalais lėmė labiau šioje dalyje užterštos oro masės, iš kurių krituliais išplaunami sunkieji metalai, bei didesnis kritulių kiekis. Sezoninės sunkiųjų metalų koncentracijos krituliuose eigos praktiškai nebuvo arba buvo tik silpnai stebima analizuojant 2013 m. kritulių duomenis. Pagrindinė priežastis – didelė oro masių trajektorijų kaita bei kritulių nereguliarumas.

Lyginant Žemės paviršiaus apkrovą sunkiaisiais metalais 2006÷2012 ir 2013 metais pastebėta bendra abiem stotims tolimesnė Pb mažėjimo ir Ni didėjimo tendencijos. Žemės paviršiaus apkrovos kitais elementais pokyčiai nereguliarūs.

IVADAS

Vystantis pasaulinei industrijai ir energijos gamybai didėja ir išmetamų į atmosferą teršalų kiekis. Ant žemės ir vandens paviršių teršalai nusėda sausu būdu arba yra išplaunami krituliais. Aktuali atmosferos teršalų koncentracijos kaitos ir jų pasiskirstymo tarp įvairių biosferos objektų problema, nes daugelis teršalų yra pavojingi žmogui ir gyvajai gamtai. Todėl svarbūs ne vien tik jų sklidimo ir nusėdimo procesų tyrimai, bet taip pat svarbu nustatyti ir jų koncentracijos atmosferoje bei žemės paviršiaus apkrovos teršalais kiekius bei jų kitimo tendencijas. Tarp labiausiai paplitusių aplinkoje toksinių teršalų, svarbią vietą užima sunkieji metalai ir policikliniai aromatiniai angliavandeniliai (PAA).

Metalai į atmosferą patenka tiek iš antropogeninių šaltinių – pramonės įmonių, šiluminių jėgainių bei transporto priemonių, tiek ir iš natūralių šaltinių – vulkanų, dirvų erozijos, miškų gaisrų. Patekę į atmosferą metalai aerozolio dalelių sudėtyje su oro srautais sklinda įvairiais atstumais ir sauso ar šlapio nusėdimo būdu patenka į žemės bei vandens paviršių, iš kur jie toliau migruoja dirvožemyje, patenka į gruntinius vandenis, su upėmis nunešami į jūras ir vandenynus, nusėda vandens telkinių dugne. Daugelis metalų pasižymi toksinėmis savybėmis, todėl yra pavojingi žmogui ir gyvajai gamtai. Tai sąlygoja jų sklidimo aplinkoje ir nusėdimo procesų tyrimų svarbą globaliniu mastu. Iš bendro antropogeninės kilmės sunkiųjų metalų kiekio, nusėdusio ant žemės paviršiaus, 70÷90 % jų nusėda su krituliais [1]. Metalai atmosferos iškritose yra gana gerai ištirti foninėse vietovėse [2,3,4] ir kiek mažiau tirti miesto sąlygomis [5, 6].

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 [7,8,9]. Pažangesnių technologijų bei valymo įrenginių gamyboje įdiegimas Vakarų Europoje turi didelės įtakos teršalų koncentracijos sumažėjimui Lietuvos oro baseine, ką rodo ir sunkiųjų metalų koncentracijos samanose mažėjimo tendencijos [10].

Praktiškai visi sunkieji metalai, išskyrus gyvsidabrį, atmosferoje būna aerozolio dalelių sudėtyje. Didžioji gyvsidabrio dalis atmosferoje yra dujinėje būsenoje, o apie

5÷10 % yra aerolio dalelių sudėtyje. Gyvsidabrio antropogeniniai šaltiniai sudaro daugiau nei 70% visų šaltinių, likusi dalis yra vulkaninės bei foninės kilmės [11]. 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 dėsnų ir koncentracijų žinojimas įvairiuose biosferos objektuose padeda gyvų organizmų vėžinių susirgimų profilaktikai [12]. Benz(a)pireno koncentracija atmosferos ore Lietuvoje yra tiriama nuo 1980 metų Fizikos instituto Aplinkos tyrimo stotyje Preiloje. Kadangi šie tyrimai buvo atliekami nenutrūkstamai, tai leido išnagrinėti benz(a)pireno kitimo tendencijas ir priežastis atmosferos ore foninėje stotyje [13]. Benz(a)pireno srautas į žemės paviršių tiek Lietuvoje, tiek ir pasaulyje, iki praėjusio dešimtmečio, buvo tiriamas gana epizodiškai [14,15,16]. Paskutiniaisiais dešimtmečiais šie tyrimai suintensyvėjo. kas leido nustatyti jo išsivalymo iš atmosferos ypatumus, bei įvertinti žemės paviršiaus apkrovą kancerogeniškai aktyviais junginiais netgi regioninėje plotmėje [17,18]. Nustatyta, kad Preilos foninėje stotyje 1993÷1995 metais benz(a)pireno srautas kito nuo 0.4 iki 3.0 μg m⁻² mėn⁻¹, o Švedijos foninėje stotyje Rorvik kito nuo 0.15 iki 2.1 μg m⁻² mėn⁻¹ [15,16,17].

Vykdam Tarptautinę teršalų transporto ir transformacijos tyrimo programą EUROTRAC, buvo nustatyta, kad benz(a)pireno nusėdimo iš atmosferos į žemės paviršių greitis gali kisti 0.03÷0.38 m s⁻¹ intervale vasaros metu ir 0.02÷0.26 m s⁻¹ žiemos metu. Nustatyta, kad benz(a)pireno išsivalymo iš atmosferos procesui didelę įtaką turi atmosferos oro temperatūra ir kritulių pobūdis bei intensyvumas [19].

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 2013 metų laikotarpyje. Aukštaitijos IM stotis yra išsidėsčiusi rytų Lietuvoje tarp 26°03'20" ir 26°04'50" rytų ilgumos bei 55°26'00" ir 55°26'53" šiaurės platumos. Žemaitijos IM

stotis yra šiaurės vakarų Lietuvoje tarp 21⁰51'56" ir 21⁰53'10" rytų ilgumos bei 56⁰00'19" 56⁰01'05" šiaurės platumos. 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 atsitiktinių užterštumų įtakos analizės rezultatams.

Kritulių rinktuvus sudarė 1000 ml plastmasiniai buteliai, į kuriuos buvo įsukti 8.15 cm skersmens (52.17 cm² ploto) piltuvėliai. Prieš naudojimą tiek piltuvėliai, tiek ir buteliai buvo pamerkti į 5% HNO₃ vandeninį tirpalą ir laikomi tris paras, po to pamerkami į 1% HNO₃ vandeninį tirpalą ir laikomi savaitę, po ko praplaunami dejonizuotu vandeniu. Po ekspozicijos rinktuvai laikikliuose buvo keičiami. Nuėmus rinktuvus, į juos buvo įpilama ypatingai švarios HNO₃ 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) ISP 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 absorbcijon spectrometry, CVAAS) pagal standartą LST EN ISO 12846:2012.

Benz(a)pireno srautui į 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 (20°C), 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 spektrofluorescensiniu metodu, skysto azoto temperatūroje (77°K), fluorescensiją 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 [17].

Benz(a)pireno analizei spektrofluorescensiniu 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 2013 m. Aukštaitijos ir Žemaitijos IM stotyse yra pateiktos 1 lentelėje. Iš lentelės matyti, kad sunkiųjų metalų koncentracija krituliuose, išskyrus As didesnė Žemaitijos nei Aukštaitijos IM stotyje. Tai iš dalies galima paaiškinti tuo, kad žymią dalį teršalų Lietuva su oro masėmis gauna iš pramoninių vakarų ir centrinės Europos rajonų – dalis sunkiųjų metalų iš oro yra išplaunama vakarinėje Lietuvos dalyje, o į rytinę šalies dalį patenka jau švaresnė, krituliais iš dalies išplauta oro masė. Iš kitos pusės, oro masių pasiskirstymas pagal kryptis nors ir nedaug, bet skiriasi – toliau nuo jūros patenka mažesnė dalis drėgnesnių, lietu nešančių oro masių.

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 rytinėje Lietuvos dalyje, kuri toliau jūros, kritulių iškrito mažiau negu vakarinėje Lietuvos dalyje. Iškritę sunkiųjų metalų

bei benz(a)pireno kiekiai rodo, kad oro masė vakarinėje Lietuvos dalyje yra labiau užteršta. Kad oro masės vakarinėje Lietuvos dalyje labiau užterštos rodo ir 1 lentelės duomenys. Šios dvi priežastys ir lemia, kad žemės paviršiaus apkrova sunkiaisiais metalais vakarų Lietuvoje didesnė nei rytų Lietuvoje.

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, µg·l ⁻¹								
Žemaitijos IM stotis									
2013 01	1,56	23,0	0,339	5,44	6,46	0,0956	0,159	0,00967	0,0106
2013 02	4,42	76,3	0,800	10,6	15,0	0,2627	0,214	0,0107	0,0235
2013 03	4,14	12,3	0,406	1,68	3,07	0,0469	0,219	0,00953	0,123
2013 04	3,87	134	1,06	15,0	18,1	0,526	0,236	0,00869	0,0097
2013 05	4,36	187	1,29	16,2	30,4	0,258	0,223	0,00875	0,0065
2013 06	3,72	61,7	0,598	6,08	11,2	0,132	0,179	0,00892	0,0043
2013 07	3,22	119	1,016	15,3	22,0	0,162	0,167	0,0116	0,0057
2013 08	2,14	36,8	0,339	6,74	6,05	0,0695	0,222	0,00637	0,0026
2013 09	2,44	72,2	0,778	12,8	13,6	0,126	0,197	0,00722	0,0043
2013 10	2,55	66,2	0,458	7,79	8,97	0,152	0,258	0,00808	0,0087
2013 11	2,69	31,7	0,270	5,00	5,13	0,0831	0,231	0,00642	0,0057
2013 12	18,1	48,7	1,44	4,61	10,6	0,141	0,202	0,00729	0,0077
Vidurkis*	4,64	67,1	0,709	8,65	11,7	0,153	0,208	0,00808	0,00783
Aukštaitijos IM stotis									
2013 01	3,79	36,1	0,400	0,611	1,30	0,0732	0,193	0,00973	0,0193
2013 02	2,57	55,3	0,317	0,739	1,74	0,0520	0,551	0,0129	0,0128
2013 03	0,974	16,9	0,094	1,06	0,851	0,0164	0,182	0,0118	0,0294
2013 04	1,06	19,8	0,165	0,271	1,00	0,0353	0,153	0,00768	0,0079
2013 05	1,37	21,3	0,210	0,752	1,11	0,0448	0,182	0,00590	0,0006
2013 06	1,39	22,7	0,316	0,683	1,80	0,0751	0,195	0,00825	0,0035
2013 07	0,960	14,8	0,266	0,787	1,47	0,0494	0,358	0,00653	0,0012
2013 08	1,01	36,7	0,116	0,812	1,87	0,0385	0,277	0,00690	0,0005
2013 09	0,849	11,2	0,142	0,230	0,669	0,0210	0,171	0,00513	0,0017
2013 10	0,917	42,4	0,258	0,673	2,19	0,0642	0,163	0,00513	0,0042
2013 11	6,24	52,7	1,46	4,63	7,17	0,263	0,172	0,0100	0,0075
2013 12	2,40	60,5	0,883	2,99	4,83	0,134	0,270	0,0101	0,0122
Vidurkis*	1,65	26,3	0,310	0,914	1,80	0,0739	0,238	0,00722	0,00622

*vidurkiai skaičiuoti atsižvelgiant į kritulių kiekius.

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										
2013 01	69,9	109	1608	23,7	380	451	6,69	11,1	0,676	0,738
2013 02	28,2	125	2149	22,5	298	421	7,40	6,02	0,300	0,661
2013 03	5,8	23,9	71,1	2,34	9,70	17,7	0,27	1,26	0,0549	0,712
2013 04	43,1	167	5775	45,9	646	780	22,7	10,2	0,375	0,420
2013 05	48,5	211	9069	62,6	786	1476	12,5	10,8	0,424	0,314
2013 06	52,8	197	3259	31,6	321	594	6,95	9,47	0,471	0,225
2013 07	54,4	175	6493	55,3	834	1196	8,81	9,11	0,630	0,312
2013 08	107	229	3939	36,2	721	647	7,43	23,8	0,681	0,280
2013 09	74,6	182	5385	58,0	952	1011	9,39	14,7	0,539	0,318
2013 10	46,0	117	3044	21,1	358	412	7,00	11,9	0,371	0,400
2013 11	104	279	3289	28,0	519	531	8,61	24,0	0,665	0,590
2013 12	84,0	1518	4093	121	388	888	11,9	17,0	0,613	0,648
Σ =	718	3332	48175	509	6212	8426	110	149	5,80	5,62
Aukštaitijos IM stotis										
2013 01	36,2	137	1308	14,5	22,1	47,2	2,65	6,99	0,352	0,700
2013 02	35,0	90,1	1939	11,1	25,9	60,9	1,82	19,3	0,453	0,450
2013 03	18,7	18,2	316	1,77	19,9	15,9	0,308	3,42	0,221	0,550
2013 04	30,5	32,4	605	5,04	8,27	30,6	1,08	4,67	0,234	0,242
2013 05	82,6	113	1759	17,3	62,1	92,0	3,71	15,0	0,487	0,050
2013 06	34,1	47,5	774	10,8	23,3	61,5	2,56	6,65	0,281	0,120
2013 07	64,1	61,6	951	17,1	50,5	94,1	3,17	22,9	0,418	0,075
2013 08	52,4	52,8	1919	6,08	42,5	97,7	2,02	14,5	0,361	0,025
2013 09	58,3	49,5	652	8,26	13,4	39,0	1,22	9,96	0,299	0,100
2013 10	49,7	45,6	2107	12,8	33,4	109	3,19	8,09	0,255	0,210
2013 11	50,7	316	2669	74,1	234	364	13,3	8,70	0,507	0,380
2013 12	47,0	113	2845	41,5	141	227	6,31	12,7	0,476	0,575
Σ =	559	1077	17845	220	677	1238	41,4	133	4,35	3,48

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.

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. Atvirkščias koreliacinis ryšys tiek Aukštaitijos OMDS, tiek ir Žemaitijos IMS stebimas gyvsidabriui ir benz(a)pirenui.

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

Metai, mėnuo	Pb	Zn	Cr	Ni	Cu	Cd	As	Hg	B(a)P
	Iškritęs kiekis, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{para}^{-1}$								
Aukštaitijos IM stotis									
2013 01	3,51	51,9	0,764	12,3	14,6	0,216	0,359	0,0218	0,0238
2013 02	4,45	76,8	0,805	10,6	15,1	0,264	0,215	0,0107	0,0236
2013 03	0,770	2,29	0,076	0,3	0,57	0,009	0,0407	0,0018	0,0230
2013 04	5,56	193	1,53	21,5	26,0	0,756	0,340	0,0125	0,0140
2013 05	6,81	293	2,02	25,3	47,6	0,403	0,349	0,0137	0,0101
2013 06	6,55	109	1,05	10,7	19,8	0,232	0,316	0,0157	0,00750
2013 07	5,66	209	1,78	26,9	38,6	0,284	0,294	0,0203	0,0101
2013 08	7,38	127	1,17	23,3	20,9	0,240	0,766	0,0220	0,00903
2013 09	6,08	180	1,93	31,7	33,7	0,313	0,490	0,0180	0,0106
2013 10	3,78	98,2	0,680	11,5	13,3	0,226	0,383	0,0120	0,0129
2013 11	9,29	110	0,933	17,3	17,7	0,287	0,798	0,0222	0,0197
2013 12	48,96	132	3,91	12,5	28,7	0,383	0,549	0,0198	0,0209
Vidurkis	9,13	132	1,39	17,0	23,1	0,300	0,41	0,0159	0,0154
Žemaitijos IM stotis									
2013 01	4,42	42,2	0,467	0,713	1,52	0,0855	0,226	0,0114	0,0226
2013 02	3,22	69,3	0,396	0,925	2,17	0,0650	0,690	0,0162	0,0161
2013 03	0,589	10,2	0,0570	0,643	0,514	0,0099	0,110	0,00713	0,0177
2013 04	1,08	20,2	0,168	0,276	1,02	0,0360	0,156	0,00781	0,00807
2013 05	3,65	56,8	0,560	2,00	2,97	0,120	0,485	0,0157	0,00161
2013 06	1,58	25,8	0,359	0,777	2,05	0,0854	0,222	0,00937	0,00400
2013 07	1,99	30,7	0,551	1,63	3,04	0,102	0,740	0,0135	0,00242
2013 08	1,70	61,9	0,196	1,37	3,15	0,0651	0,468	0,0116	0,000806
2013 09	1,65	21,7	0,275	0,447	1,30	0,0408	0,332	0,0100	0,00333
2013 10	1,47	68,0	0,413	1,08	3,51	0,103	0,261	0,00822	0,00677
2013 11	10,5	89,0	2,47	7,82	12,1	0,444	0,290	0,0169	0,0127
2013 12	3,64	91,8	1,34	4,54	7,32	0,204	0,409	0,0154	0,0185
Vidurkis	2,95	48,9	0,604	1,85	3,39	0,113	0,36	0,0119	0,00953

3 lentelė. Koreliacijos tarp mėnesinių kritulių kiekių ir vidutinės mėnesinės sunkiųjų metalų koncentracijos krituliuose koeficientų vertės.

Elementas	Pb	Zn	Cr	Ni	Cu	Cd	As	Hg	B(a)P
Žemaitijos IMS	0,105	-0,230	-0,140	-0,127	-0,224	-0,314	-0,083	-0,704	-0,646
Aukštaitijos IMS	-0,065	-0,109	0,061	0,053	0,073	0,074	-0,031	-0,656	-0,737

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

Iš vienerių metų matavimų spręsti apie koreliacinį ryšį yra nepatikima, tačiau atvirkštinis koreliacinis ryšys tarp kritulių kiekio ir daugumos sunkiųjų metalų koncentracijos krituliuose rodo, kad esant didesniai kritulių kiekiui oro masė yra labiau išplauta ir krituliai surenka mažesnę teršalų kiekį.

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

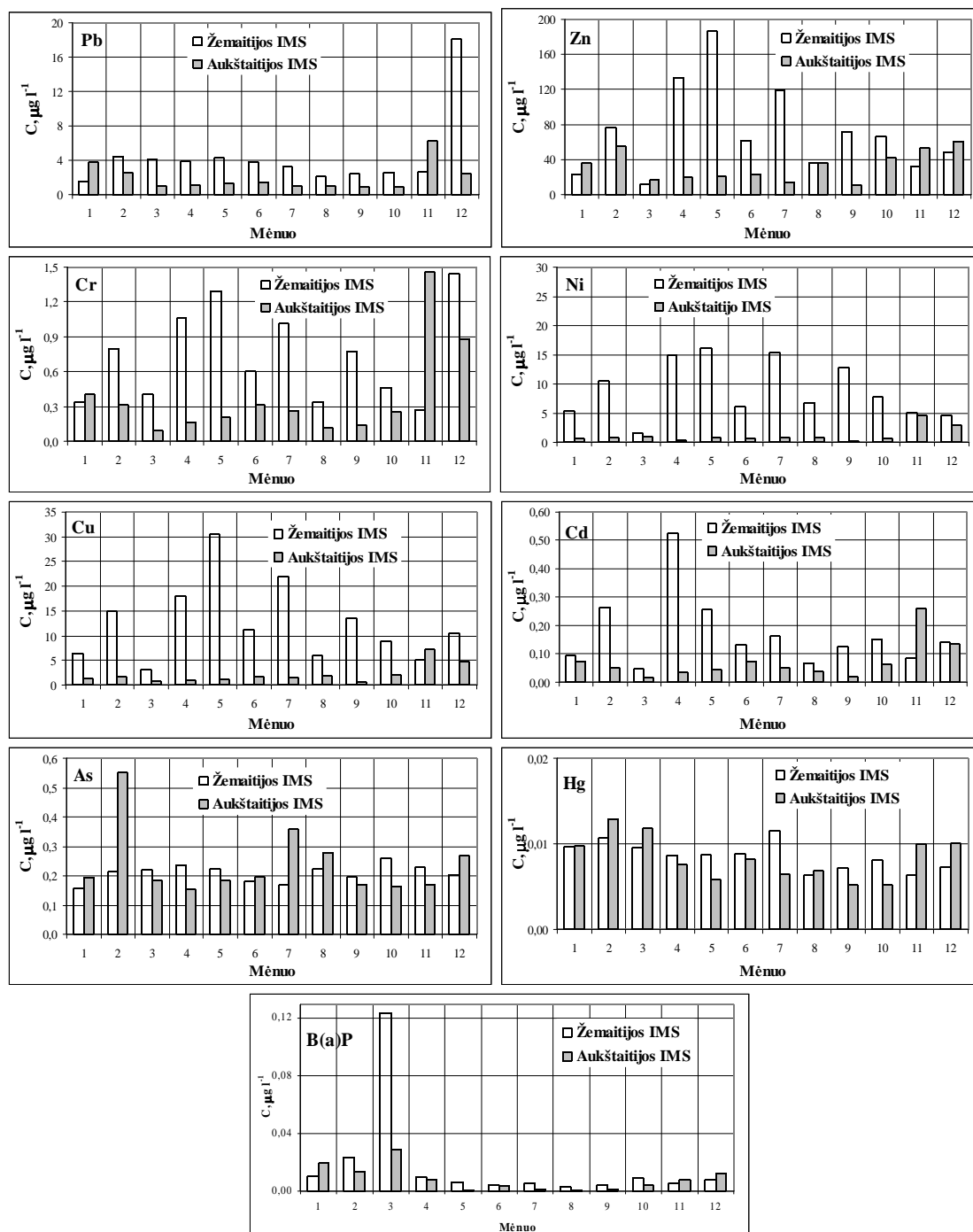
Žemaitijos IMS									
	Pb	Zn	Cr	Ni	Cu	Cd	As	Hg	B(a)P
Pb	1,000	-0,037	0,655	-0,212	0,029	0,031	-0,023	-0,159	-0,011
Zn		1,000	0,698	0,911	0,971	0,701	0,125	0,286	-0,361
Cr			1,000	0,574	0,750	0,542	-0,063	0,193	-0,241
Ni				1,000	0,900	0,673	0,007	0,312	-0,453
Cu					1,000	0,594	-0,059	0,385	-0,361
Cd						1,000	0,287	0,227	-0,239
As							1,000	-0,463	0,114
Hg								1,000	0,259
B(a)P									1,000
Aukštaitijos IMS									
	Pb	Zn	Cr	Ni	Cu	Cd	As	Hg	B(a)P
Pb	1,000	0,606	0,876	0,782	0,779	0,876	0,012	0,479	0,218
Zn		1,000	0,653	0,622	0,711	0,629	0,379	0,491	0,144
Cr			1,000	0,957	0,968	0,987	-0,058	0,333	0,043
Ni				1,000	0,970	0,939	-0,070	0,365	0,109
Cu					1,000	0,967	-0,039	0,280	-0,029
Cd						1,000	-0,110	0,269	-0,024
As							1,000	0,460	0,017
Hg								1,000	0,768
B(a)P									1,000

5 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	0,381	0,196	0,386	0,478	0,267	0,151	0,963	0,898	-0,194
Pb		1,000	0,105	0,860	-0,042	0,237	0,229	0,346	0,327	0,210
Zn			1,000	0,555	0,826	0,960	0,641	0,205	0,298	-0,651
Cr				1,000	0,414	0,677	0,486	0,325	0,428	-0,137
Ni					1,000	0,827	0,502	0,445	0,553	-0,650
Cu						1,000	0,539	0,214	0,421	-0,570
Cd							1,000	0,194	0,194	-0,266
As								1,000	0,776	-0,214
Hg									1,000	-0,219
B(a)P										1,000
Aukštaitijos IMS										
	h	Pb	Zn	Cr	Ni	Cu	Cd	As	Hg	B(a)P
h	1,000	0,226	0,334	0,228	0,250	0,268	0,267	0,586	0,565	-0,599
Pb		1,000	0,631	0,918	0,873	0,850	0,926	0,042	0,703	0,289
Zn			1,000	0,703	0,729	0,789	0,707	0,307	0,721	0,184
Cr				1,000	0,980	0,972	0,988	0,055	0,681	0,243
Ni					1,000	0,984	0,972	0,082	0,692	0,195
Cu						1,000	0,975	0,102	0,664	0,137
Cd							1,000	0,045	0,659	0,156
As								1,000	0,650	-0,328
Hg									1,000	0,067
B(a)P										1,000

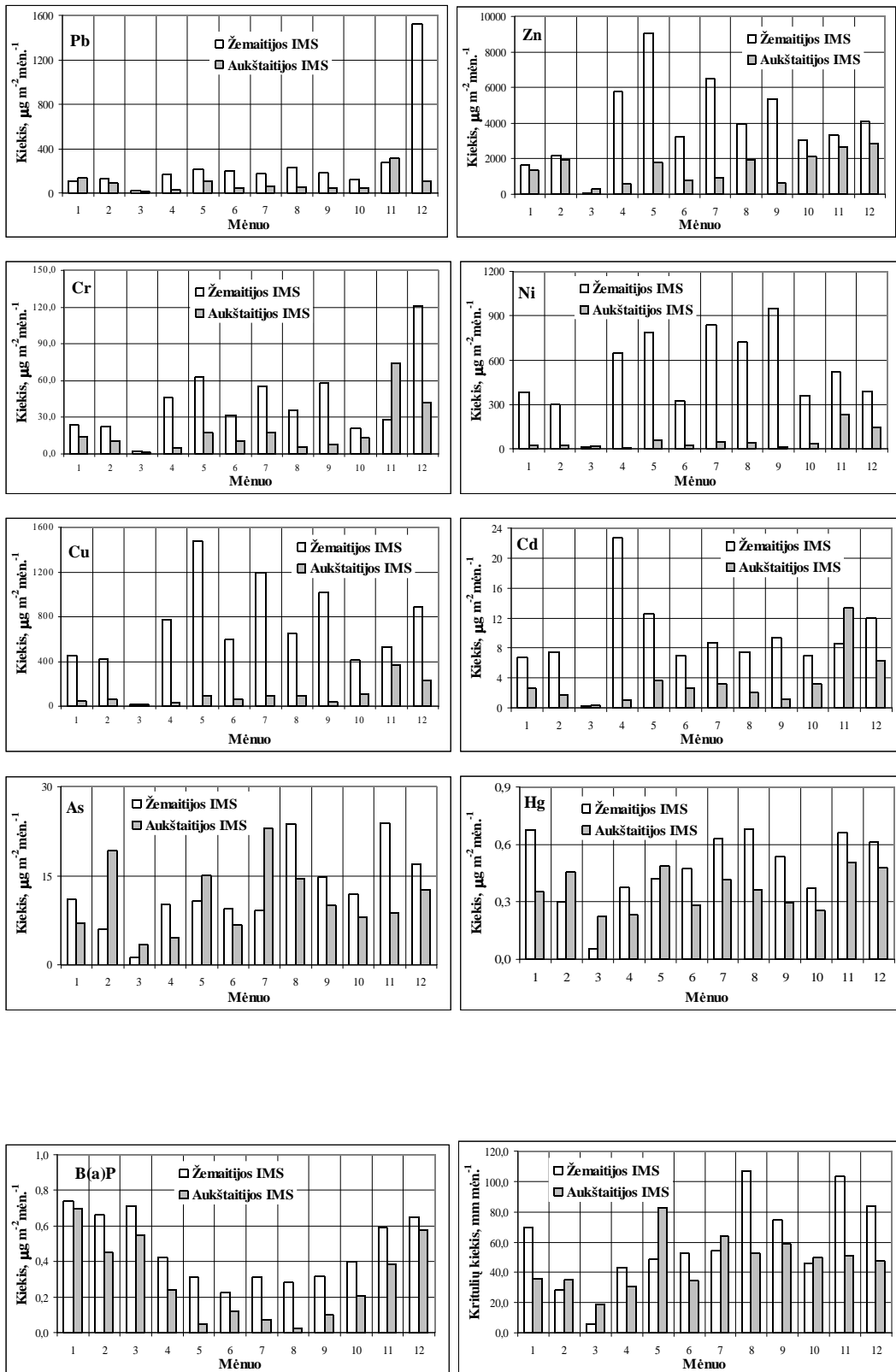
Tamsiau pažymėtos vertės lentelėse rodo patikimesnį nei 95% koreliacinį ryšį.

4 ir 5 lentelėse yra pateiktos tarpusavio koreliacijos koeficientų vertės tarp sunkiųjų metalų bei benz(a)pireno koncentracijos krituliuose bei iškritusių su krituliais sunkiųjų metalų kiekiuose. Išplovimo intensyvumas priklauso nuo aerozolio dalelių dydžio [20], metalai aerozolio dalelėse pasiskirstę nevienodai, todėl ir koreliacinis ryšys tarp elementų koncentracijos pakinta, jei lyginame koncentraciją ore ir iškritose.



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 2013 m.

Koreliacijos koeficientai atskirai paimtų vienerių metų eigai yra skirtingi, todėl apie patikimesnę koreliacinę ryšį galima spręsti tik iš ilgamečių stebėjimų [21].



Pav. 2. Iškritę Pb, Zn, Cr, Ni, Cu, Cd, As, Hg ir B(a)P mėnesiniai kiekiai (μg) bei kritulių kiekiai (mm) į žemės paviršiaus kvadratinį metrą Žemaitijos ir Aukštaitijos integruoto monitorinio stotyse 2013 m.

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 m^2 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 m^2 per mėnesį yra šiek tiek mažesnis. Kad lemiamą įtaką žemės paviršiaus apkrovai sunkiaisiais metalais turi krituliai, rodo ir darbo [4] duomenys.

Kaip matoma iš atliktų tyrimų rezultatų benz(a)pireno koncentracija krituliuose kito intervale nuo $0,0005 \mu\text{g.l}^{-1}$ iki $0,0294 \mu\text{g.l}^{-1}$ Aukštaitijos IMS ir nuo $0,0026 \mu\text{g.l}^{-1}$ iki $0,123 \mu\text{g.l}^{-1}$ Žemaitijos IMS. Reikšmę $0,123 \mu\text{g.l}^{-1}$ kovo mėnesį reikia vertinti atsargiai, nes kritulių kiekis buvo labai mažas ir šią vertę daugiausia lėmė sausas nusėdimas. Kai kuriuose darbuose ir pabrėžiama, jog šlapias PAA nusėdimas sudaro mažesniąją viso srauto iš atmosferos dalį, tik apie $13\div 16\%$ [22].

Benz(a)pireno srautas į žemės paviršių 2013 m. kito nuo $0,025 \mu\text{g m}^{-2}\text{mėn}^{-1}$ iki $0,700 \mu\text{g m}^{-2}\text{mėn}^{-1}$ Aukštaitijos IMS ir nuo $0,225 \mu\text{g m}^{-2}\text{mėn}^{-1}$ iki $0,738 \mu\text{g m}^{-2}\text{mėn}^{-1}$ Žemaitijos IMS.

Abiejose stotyse buvo išreikštas benz(a)pireno koncentracijos krituliuose kaitos sezoniškumas: mažiausios jo srautas į žemės paviršių buvo nustatyti vasaros metu (gegužės-rugsėjo mėnesiais), o didžiausios žiemos metu (spalio-balandžio mėnesiais), kas yra susiję su policiklinių aromatinių angliavandenilių 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 500 %, o Žemaitijos IMS tik apie 106 %, kas rodo tų stočių neadekvatų išsidėstymą policikliniu aromatinių angliavandenilių taršos šaltinių atžvilgiu.

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
0,444±0,180	0,596±0,135	0,074±0,038	0,290±0,039

Matyti, kad Žemaitijos IMS yra pakankamai intensyviai įtakojama įvairių taršos šaltinių, net ir šilto sezono metu. Neatmetama Mažeikių ir Akmenės gamyklų įtakos galimybė, formuojant padidintą taršos foną šioje vietovėje.

Nagrinėjant benz(a)pireno išsivalymo iš atmosferos dėsnį, reikia pabrėžti, kad PAA yra aeroliniai, atmosferoje susiję su dalelėmis mažesnėmis nei 1µm, be to, aeroliniai PAA yra praktiškai netirpūs vandenyje. Jų išsivalymo iš atmosferos mechanizmai yra sudėtingi ir dar menkai ištirti. Apie tai, kad organiniai junginiai yra blogai išplaunami krituliais parodė tyrimai atlikti Vakarų Saksonijoje, o kad nėra koreliacinio ryšio tarp atmosferos kritulių kiekio ir PAA depozicijos buvo nustatyta amerikiečių, tiriant PAA iškritas Masačusetso įlankoje [23]. Mūsų 3-ju metų 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 liūtinį lietų ir sniegą [19].

8 lentelė. 2006÷2012 m. ir 2013 m. tyrimo duomenų palyginimas.

Elementas	Vidutinė koncentracija krituluose				Vidutiniai mėnesiniai iškritę kiekiai			
	Žemaitijos IMS		Aukštaitijos IMS		Žemaitijos IMS		Aukštaitijos IMS	
	2006/12 m.	2013 m.	2006/12 m.	2013 m.	2006/12 m.	2013 m.	2006/12 m.	2013 m.
Pb	5,65	4,64	3,22	1,65	579	278	159	90
Zn	36,6	67,10	15,9	26,34	2913	4015	801	1487
Cr	0,517	0,709	0,416	0,310	39,6	42,4	20,9	18,4
Ni	3,07	8,65	0,75	0,91	266	518	40,4	56
Cu	5,90	11,74	2,21	1,80	499	702	109	103
Cd	0,138	0,15	0,120	0,07	15,2	9,13	6,18	3,45
As	0,255	0,208	0,258	0,238	26,1	11,3	13,0	3,95
Hg	0,0089	0,010	0,0112	0,010	1,03	0,483	0,654	0,362
B(a)P	0,0090	0,0078	0,0058	0,0062	0,581	0,468	0,332	0,290

Ankstesnių 2006÷2012 m. ir 2013 m. tyrimo duomenų palyginimas pateiktas 8 lentelėje. Lyginant Žemės paviršiaus apkrovą benz(a)pirenu ir sunkiaisiais metalais 2006÷2010 ir 2012 metais, remiantis [21] darbo duomenimis, pastebėta bendra abiem stotims tolimesnė Pb mažėjimo ir Ni didėjimo tendencijos. Žemės paviršiaus apkrovos kitais elementais pokyčiai nereguliarūs – panašūs arba kiekvienai stotiai 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, palyginti, trumpo stebėjimų laikotarpio.

IŠVADOS

Žemės paviršiaus apkrova visais sunkiaisiais metalais bei benz(a)pirenu buvo didesnė vakarinėje Lietuvos dalyje (Žemaitijos IMS) nei rytinėje Lietuvos dalyje (Aukštaitijos IMS). Didesnę žemės paviršiaus apkrovą vakarų Lietuvoje sunkiaisiais metalais bei benz(a)pirenu, kaip ir ankstesniais metais, taip ir 2013 m. lėmė tai, kad oro masės, iš kurių krituliais išplaunami sunkieji metalai, vakarų Lietuvoje yra labiau užterštos, be to, čia iškrenta ir daugiau kritulių.

Sezoninės sunkiųjų metalų koncentracijos krituliuose eigos praktiškai nebuvo arba buvo tik silpnai stebima analizuojant 2013 m. kritulių duomenis. Pagrindinė priežastis – didelė oro masių trajektorijų kaita bei kritulių nereguliarumas.

Nustatyta, kad benz(a)pireno srautas į žemės paviršių 2013 m. kito nuo $0,025 \mu\text{g m}^{-2} \text{ mėn}^{-1}$ iki $0,700 \mu\text{g m}^{-2} \text{ mėn}^{-1}$ Aukštaitijos IMS ir nuo $0,225 \mu\text{g m}^{-2} \text{ mėn}^{-1}$ iki $0,738 \mu\text{g m}^{-2} \text{ mėn}^{-1}$ Žemaitijos IMS. Abiejose stotyse benz(a)pireno koncentracija krituliuose ir jo srautas į žemės paviršių turėjo išreikštą sezoniškumą.

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÷2012 ir 2013 metais pastebėta bendra abiem stotims tolimesnė Pb mažėjimo ir Ni didėjimo tendencijos. Žemės paviršiaus apkrovos kitais elementais pokyčiai nereguliarūs.

Atsižvelgiant į sunkiųjų metalų ir benz(a)pireno atliktus tyrimus Žemaitijos ir Aukštaitijos integruoto monitoringo stotyse 2006-2013 m. bei siekiant patikimai nustatyti taršos kitimo tendencijas rekomenduojame juos tęsti abiejose stotyse analizuojant šiuos teršalus tiek atmosferos iškritose, tiek ir ore, vertinant ne tik mėnesinius, bet ir savaitinius matavimo rodiklius. Abi stotys yra skirtingose Lietuvos dalyse ir abi vietovės dažnai yra įtakojamos skirtingų taršos šaltinių bei meteorologinių sąlygų.

LITERATŪRA

1. W. Salomons, U. Förster. (1984) Metals in the hydrocycle. Springer-Verlag. 352 p.
2. Heaton R. W., Rahn K. A., Lowenthal D. H. (1992). Regional apportionment of sulfate and trace elements in Rhode Island precipitation. Atmospheric Environment, 26A, 1529-1543.
3. Nriagu J. O., Pacyna J. M. (1988). Quantitation assessment of worldwide contamination of air, water and soil by trace elements. Nature, 333, 134-139.
4. Berg T., Royset O., Steinnes E. (1994). Trace elements in atmospheric precipitation at Norwegian background stations (1989-1990) measured by ICP-MS. Atmospheric Environment, 28, 21, 1537-1549.
5. 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.
6. Georgn H. W., Perseke C., Rohbock E. (1984). Deposition of acidic components and heavy metals in the Federal Republic of Germany for the period 1979-1981. Atmospheric Environment, 18, 581-589.
7. German J., Svensson G. (2002). Metal content and particle size distribution of street sediments and street sweeping waste. Water Science and Technology 46, 6-7, 191-198.
8. D. Čeburnis. (1997) Qualitative and quantitative estimation of atmospheric trace metal deposition. PhD thesis, Institute of Physics, Vilnius, Lithuania.
9. 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.
10. 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.
11. 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.

12. 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.
13. 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.
14. L.Griciute, 1979. Carcinogenicity of polycyclic aromatic hydrocarbons. – Environmental carcinogens-selected methods of analysis. Red. N. Egan, IARC, Lyon, pp.3-15.
15. A.Milukaite, L. Griciute, 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.
16. A.Milukaite, 2006. Long-term trends of benzo(a)pyrene concentration on the eastern coast of the Baltic Sea. *Atmospheric Environment*, 40, 2046-2057.
17. E. Matzner, 1984. Annual rates of deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in different forest ecosystems. *Water, Air and Soil Pollution*, 21,425-434.
18. E.Brorstrom-Lunden, A. Lindskog, J.Mowrer, 1994. Concentrations and fluxes of organic compounds in the atmosphere of the Swedish west coast. *Atmospheric Environment*, 28, 3605-3615.
19. A.Milukaite, A.Galvonaite, 1991. Benz(a)pireno iškritų monitoringas ir jo koncentracijų įvertinimas atmosferos ore. *Atmosferos Fizika*, 15, 89-96 (rusu k.)
20. 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.
21. 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.
22. D.Ollivon, H.Blomchoud, A.Motelay-Massei, B.Garban, 2002. Atmospheric deposition of PAHs to an urban sites, Paris, France. *Atmospheric Environment*, 36, 17, 2891-2900.
23. Milukaitė, A. Mikelinienė, 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 .
24. 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.
 25. 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.
 26. D.Golomb, E.Barry, G.Fisher, P.Varanusupakul, M.Koleda, T.Rooney, 2001. Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons near New England coastal waters. Atmospheric Environment, 35, 6245-6258.
 27. Atmospheric deposition: PCBs, PAHs, organochlorine, pesticides and heavy metals. NJADN report-<http://www..state.nj.us/dep/dsr/index.html>.