

Instytut Ochrony Środowiska

**Kompleksowa analiza
stężeń związków zakwaszających
w powietrzu i opadach oraz ich depozycji
na stacjach EMEP w Polsce**

mgr inż. Anna Degórska

pod kierunkiem

dr hab. Jerzego Bartnickiego

Warszawa / Wrocław, czerwiec 2007

***grant promotorski Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa
Wyższego 2P04D 05830 „Metodyczne aspekty oceny i
prognozowania tła zanieczyszczenia atmosfery na podstawie
pomiarów i obliczeń modelowych”***

PODZIĘKOWANIA

Składam serdeczne podziękowania za pomoc przy realizacji pracy:

- Głównemu Inspektoratowi Ochrony Środowiska za wyrażenie zgody na wykorzystanie danych pomiarowych z polskich stacji EMEP-u
- Instytutowi Meteorologii i Gospodarki Wodnej z udostępnienie danych pomiarowych z należących do niego stacji EMEP-u
- Meteorologicznemu Centrum Syntetyzującemu Zachód EMEP za udostępnienie rezultatów obliczeń modelowych dla polskich stacji EMEP-u i konsultacje
- Panu dr hab. Wojciechowi Millowi z Instytutu Ochrony Środowiska za udostępnienie na potrzeby pracy map przekroczeń ładunków krytycznych kwasowości i azotu pokarmowego w Polsce
- Instytutowi Ochrony Środowiska za sfinansowanie przygotowań do pracy w ramach zadań statutowych
- Ministerstwu Nauki i Szkolnictwa Wyższego za sfinansowanie części pracy w ramach grantu
- Instytutowi Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej za przeprowadzenie przewodu doktorskiego

- Promotorowi – Panu dr hab. Jerzemu Bartnickiemu za opiekę naukową i wszechstronną pomoc przy realizacji pracy

Anna Degórska

Spis treści

WSTĘP	1
TEZY I ZAKRES PRACY	3
1. PROBLEM ATMOSFERYCZNEGO TRANSPORTU ZANIECZYSZCZEŃ NA DUŻE ODLEGŁOŚCI	7
1.1. Sformułowanie problemu i jego historia	7
1.2. Konwencja w sprawie zanieczyszczania powietrza na dalekie odległości	9
1.2.1. Rola i struktura Konwencji	9
1.2.2. Protokoły ograniczające emisje	12
1.2.3. Monitorowanie poziomu zanieczyszczeń – stacje pomiarowe EMEP-u	15
1.2.4. Rola modelowania – model zunifikowany	17
1.2.5. Oszacowanie ładunków krytycznych	19
1.3. Mechanizmy kształtujące poziom stężeń i depozycji zanieczyszczeń daleko od źródeł emisji	20
1.4. Zmiany emisji, stężeń, depozycji i ładunków krytycznych w Europie	26
1.4.1. Związki siarki	26
1.4.2. Związki azotu	31
1.5. Zmiany emisji, stężeń, depozycji i ładunków krytycznych w Polsce	38
1.5.1. Związki siarki	38
1.5.2. Związki azotu	41
2. POLSKIE STACJE EMEP-u	49
2.1. Lokalizacja stacji	50
2.2. Programy pomiarowe i metody pomiarowe dla stacji	56
2.3. Serie pomiarowe wykorzystane do dalszej analizy	57
2.3.1. Związki siarki	58
2.3.2. Związki azotu	61
2.4. Oszacowanie dokładności i niepewności wyników pomiarów	69
2.4.1. Międzylaboratoryjne badania porównawcze	71
3. TRENDY STĘŻEŃ I DEPOZYCJI SUBSTANCJI ZAKWASZAJĄCYCH NA POLSKICH STACJACH EMEP-u	77
3.1. Analiza trendów emisji	80
3.2. Analiza trendów na poszczególnych stacjach	82
3.2.1. Suwałki+Diabla Góra	82
3.2.2. Jarczew	84
3.2.3. Łeba	85
3.2.4. Śnieżka	87
3.3. Zróżnicowanie geograficzne trendów	88
3.3.1. Związki siarki	88
3.3.2. Związki azotu	90
4. ANALIZA SEZONOWA I SEKTOROWA STĘŻEŃ I DEPOZYCJI	97
4.1. Analiza sezonowa dla poszczególnych zanieczyszczeń	97
4.1.1. Związki azotu	97
4.1.2. Związki azotu	104
4.2. Analiza sektorowa dla poszczególnych zanieczyszczeń	113
4.2.1. Związki siarki	116
4.2.2. Związki azotu	122

5.	WYNIKI POMIARÓW W ODNIESIENIU DO NORM I ŁADUNKÓW KRYTYCZNYCH	137
5.1.	Czy normy stężeń w powietrzu są przekraczane?	137
5.2.	Przekroczenia ładunków krytycznych	142
6.	PORÓWNANIE WYNIKÓW POMIARÓW I OBLICZEŃ MODELU	149
6.1.	Porównanie wartości rocznych	151
6.1.1.	Związki siarki	151
6.1.2.	Związki azotu	155
6.2.	Porównanie wartości miesięcznych	167
6.2.1.	Związki siarki	167
6.2.2.	Związki azotu	171
6.3.	Porównanie wartości dobowych	184
6.3.1.	Związki siarki	184
6.3.2.	Związki azotu	192
6.4.	Porównanie trendów	204
6.4.1.	Suwałki+Diabla Góra	204
6.4.2.	Jarczew	207
6.4.3.	Łeba	209
6.4.4.	Śnieżka	211
7.	WPŁYW DALEKICH I KRAJOWYCH ŹRÓDEŁ EMISJI NA WIELKOŚĆ DEPOZYCJI W REJONACH REPREZENTOWANYCH PRZEZ POLSKIE STACJE EMEP-u	215
7.1.	Emisja związków siarki i azotu ze źródeł dalekich i krajowych	215
7.2.	Analiza dla depozycji poszczególnych zanieczyszczeń	216
7.2.1.	Depozycja siarki	216
7.2.2.	Depozycja azotu utlenionego	219
7.2.3.	Depozycja azotu zredukowanego	224
8.	PROGNOZA I DEPOZYCJI NA LATA 2010 I 2020	229
8.1.	Prognoza emisji	229
8.2.	Wpływ warunków meteorologicznych na prognozowaną depozycję	232
8.3.	Prognoza depozycji w kwadratach ze stacjami	237
8.4.	Prognoza wpływu źródeł polskich i zewnętrznych na depozycję	240
8.4.1.	Prognoza wpływu źródeł emisji na depozycję siarki	240
8.4.1.	Prognoza wpływu źródeł emisji na depozycję azotu utlenionego	248
8.4.1.	Prognoza wpływu źródeł emisji na depozycję azotu zredukowanego	256
8.5.	Prognoza przekroczeń ładunków krytycznych w Polsce	263
9.	UWAGI NA TEMAT REPREZENTATYWNOŚCI POLSKICH STACJI EMEP-u I ICH OPTYMALNEJ LOKALIZACJI W PRZYSZŁOŚCI	267
9.1.	Porównanie zmian depozycji siarki i azotu w kwadratach ze stacjami i sąsiednich	268
9.2.	Udział krajowych źródeł emisji w depozycji na stacjach i w ich sąsiedztwie w 2004 roku	273
9.3.	Prognozowany udział krajowych źródeł emisji w depozycji na stacjach w ich sąsiedztwie w latach 2010 i 2020	277
	PODSUMOWANIE I WNIOSKI	281
	LITERATURA	285

Wstęp

Prezentowana praca stanowi pierwszą kompleksową analizę stanu zanieczyszczenia atmosfery na poziomie tła w Polsce, opartą na wynikach pomiarów i rezultatach obliczeń modelowych, służącą ocenie skuteczności działań podejmowanych w Europie i w Polsce dla poprawy stanu ekosystemów narażonych na zakwaszenie i eutrofizację. Naukowej analizie poddano system pomiarów i obliczeń modelowych działający na rzecz Konwencji w sprawie transgranicznego zanieczyszczenia powietrza na dalekie odległości i funkcjonujący w ramach programu EMEP, czyli Programu Współpracy w Zakresie Monitoringu i Oceny Transportu Zanieczyszczeń na Dalekie Odległości w Europie (ang. The Cooperative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe roboczo: European Monitoring and Evaluation Programme). Analizę przeprowadzono na podstawie danych z przeszłości, aktualnych i prognozowanych na lata 2010 i 2020.

Tło dla dalszych analiz stanowi prezentacja zmian stężeń i depozycji związków kwasotwórczych w Europie i w Polsce, będąca konsekwencją redukcji emisji osiągniętej wskutek funkcjonowania Protokółów do Konwencji w sprawie transgranicznego zanieczyszczenia powietrza na dalekie odległości. Inspirację i materiał źródłowy dla tej części pracy stanowił europejski raport podsumowujący 25 lat funkcjonowania Konwencji: „EMEP Assessment Report. 2004”. Dotychczas zagadnienia te nie były tak szeroko prezentowane polskiemu odbiorcy.

Na potrzeby pracy zgromadzono i opracowano dobowe wyniki pomiarów ze wszystkich polskich stacji działających w ramach EMEP-u: Suwałki (PL01), Jarczew (PL02), Śnieżka (PL03), Łeba (PL04) i Diabla Góra (PL05) (obsługiwanych przez dwie różne instytucje: Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej i Instytut Ochrony Środowiska, pod nadzorem Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska) oraz dobowe rezultaty obliczeń modelowych, udostępnione przez Meteorologiczne Centrum Syntetyzujące - Zachód EMEP. Dane te nie są ogólnie dostępne i dlatego nie są powszechnie wykorzystywane w opracowaniach naukowych. Specjalnie do realizacji zadań postawionych w pracy wykonano obliczenia modelowe dla kwadratów 50x50 km, w których zlokalizowane są polskie stacje EMEP-u i kwadratów sąsiednich, umożliwiające określenie udziału emisji z poszczególnych krajów i obszarów w domenie EMEP-u w obecnej i prognozowanej na lata 2010 i 2020 depozycji związków kwasotwórczych.

Uzyskane wyniki mogą służyć do planowania strategii ograniczania emisji zanieczyszczeń i wprowadzania standardów emisyjnych w skali kraju, które pomogą osiągać standardy środowiskowe, zwłaszcza na obszarach wymagających ochrony. Wskazano bowiem obszary w kraju, w których depozycja zanieczyszczeń kwasotwórczych jest w chwili obecnej i będzie w przyszłości kształtowana głównie przez krajowe źródła emisji siarki i azotu oraz takie, które są i będą zdominowane przez źródła zewnętrzne. Przeprowadzona analiza wskazuje na konieczność dalszego rozwoju współpracy między krajami w dziedzinie ograniczania emisji zanieczyszczeń powietrza, prowadzącej co najmniej do wypełniania zobowiązań Protokółów do Konwencji w sprawie transgranicznego zanieczyszczenia powietrza na dalekie odległości i planowanie dalszych wspólnych działań i przedsięwzięć.

Niniejsza praca została przygotowana w ramach prac statutowych w Instytucie Ochrony Środowiska w Warszawie oraz grantu promotorskiego Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego 2P04D 05830, sfinansowanego ze środków na naukę.

Tezy i zakres pracy

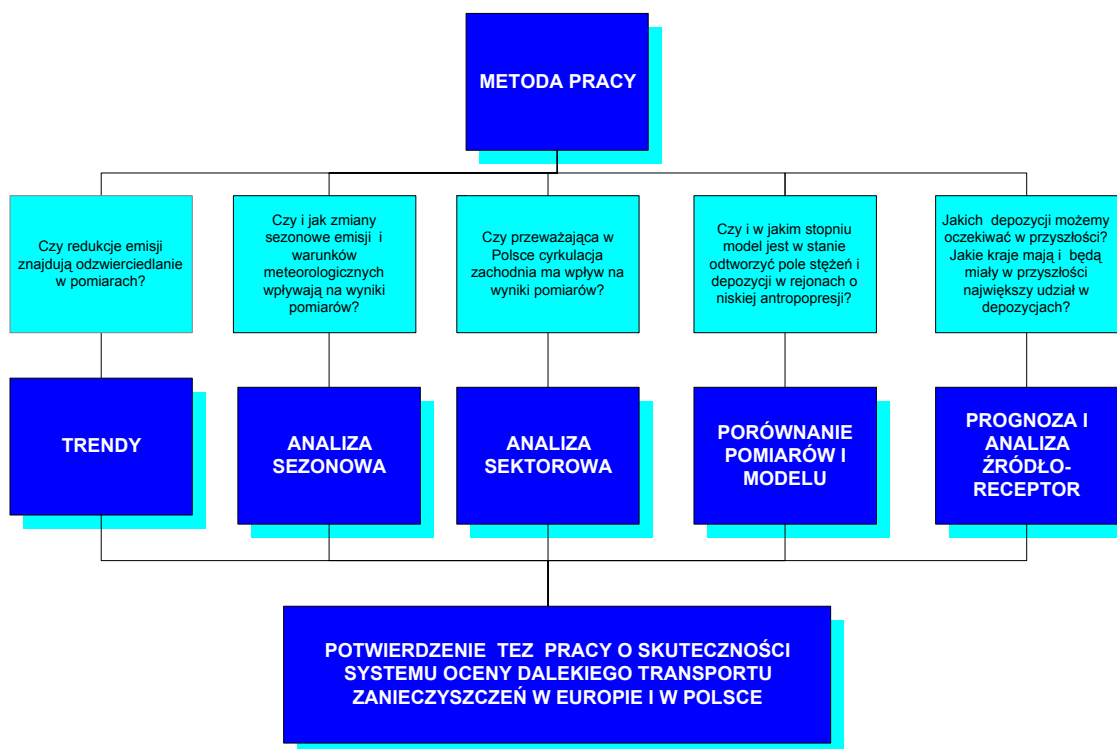
Polskie stacje monitoringu tła zanieczyszczenia atmosfery, funkcjonujące w ramach programu EMEP, czyli Programu Współpracy w Zakresie Monitoringu i Oceny Transportu Zanieczyszczeń na Dalekie Odległości w Europie (z ang. The Cooperative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe roboczo: European Monitoring and Evaluation Programme), są istotnym i sprawnie działającym elementem systemu monitoringu i modelowania dalekiego transportu zanieczyszczeń na obszarze Europy, a w szczególności w Polsce. System ten pozwala zarówno na bieżącą ocenę poziomu tła zanieczyszczeń w Polsce (na podstawie pomiarów i obliczeń modelowych, weryfikowanych przez rezultaty pomiarów), jak i na prognozowanie tego tła w przyszłości (przy istotnym udziale modelu). Znajduje on zastosowanie do oceny skuteczności dotychczasowych Protokółów do Konwencji w sprawie transgranicznego zanieczyszczania powietrza na dalekie odległości, jak również do tworzenia nowych protokółów ograniczania emisji zanieczyszczeń oraz opracowywania strategii ograniczania emisji zanieczyszczeń i wprowadzania standardów emisyjnych w skali kraju, które pomogą osiągać standardy środowiskowe, zarówno na terenach zagrożonych, jak i na terenach o niewielkiej antropopresji, a zwłaszcza na obszarach wymagających ochrony. Szczególną rolę w systemie oceny transgranicznego przepływu zanieczyszczeń odgrywają stacje górskie, w tym polska stacja Śnieżka. Wskazują one wyraźnie na konieczność ulepszenia w modelu parametryzacji procesów opisujących transport zanieczyszczeń w warunkach górskich.

Przedmiotem pracy jest ocena przestrzenno-czasowej zmienności stężeń i depozycji związków kwasotwórczych badanych na polskich stacjach EMEP-u, wiążąca ze sobą dane i informacje pochodzące z różnych źródeł: wyniki pomiarów na stacjach, rezultaty obliczeń modelowych, inwentaryzację emisji w Polsce i w Europie oraz dane meteorologiczne, posługująca się analizą typu źródło-receptor i umożliwiająca dokonanie prognozy stanu zanieczyszczenia atmosfery na poziomie tła zależnej od przyjętych scenariuszy redukcji emisji. W pracy uwzględniono ładunki krytyczne kwasowości i eutrofizacji zdefiniowane i prognozowane dla rejonów reprezentowanych przez polskie stacje pracujące w sieci EMEP. Wykorzystano właściwości modelu do określenia wkładu krajowych i europejskich źródeł emisji do mierzonych na stacjach wielkości stężenia w powietrzu i opadach oraz depozycji kwasotwórczych zanieczyszczeń atmosfery (w zależności od położenia stacji w polu emisji oraz czasowych zmian wielkości emisji). Istotą pracy jest maksymalne wykorzystanie i powiązanie ze sobą zasobów informacji dostępnych wrywkowo zespołom zajmującym się opracowywaniem i interpretacją wyników badań zanieczyszczenia atmosfery, wnioskowanie o stopniu zanieczyszczenia atmosfery na poziomie tła oraz prognoza stanu zanieczyszczenia w atmosferze w rejonach zdominowanych przez daleki transport zanieczyszczeń. Jej idea to kompleksowe podejście do zagadnień związanych z dalekim transportem i lokalnym oddziaływaniem źródeł emisji zanieczyszczeń do atmosfery w ujęciu czasowo-przestrzennym, z uwzględnieniem mechanizmów kształtujących stopień zanieczyszczenia atmosfery i wielkość depozycji wybranych składników. Umożliwia to określenie czynników dominujących przy kształtowaniu stanu zanieczyszczenia atmosfery w rejonach badających tło i wskazanie głównych źródeł oddziałujących na ten stan.

Na wstępie pracy przedstawiono problem atmosferycznego transportu zanieczyszczeń na obszarze Europy, mechanizmy fizyczne i chemiczne kształtujące wielkość depozycji zanieczyszczeń kwasotwórczych z dala od źródeł emisji oraz ich wpływ na jakość powietrza w Polsce. Przedstawiono pokrótce historię i uwarunkowania międzynarodowe działań podejmowanych w celu ograniczania niekorzystnego wpływu zanieczyszczeń atmosfery na ekosystemy, zdrowie ludzi, materiały i budowle, ze szczególnym uwzględnieniem Konwencji w sprawie transgranicznego zanieczyszczania powietrza na dalekie odległości i Protokołów do tej Konwencji. Jako wstęp do dalszych analiz przedstawiono rolę monitoringu i modelowania transportu zanieczyszczeń w skali kontynentu.

Przeanalizowano zmiany stężeń, depozycji i ładunków krytycznych związków zakwaszających na obszarze Europy i w Polsce, będące konsekwencją ograniczania emisji związków siarki i azotu wskutek realizacji Protokołów do Konwencji w sprawie transgranicznego zanieczyszczania powietrza na dalekie odległości. Tym samym tło do dalszych rozważań i analiz stanowią dotychczasowe osiągnięcia w redukcji transgranicznego zanieczyszczania atmosfery w Europie i w Polsce.

W dalszej części pracy sformułowano szereg problemów i postawiono bardziej szczegółowe tezy, do potwierdzenia których zastosowano metody przedstawione na diagramie.



Szczegółowe tezy pracy można sformułować następująco:

- Wyniki pomiarów uzyskiwanych na polskich stacjach EMEP-u odzwierciedlają zmiany emisji z dalekich i z polskich źródeł emisji. Tym samym mogą być wykorzystywane do oceny efektywności redukcji emisji związków siarki i azotu w kontekście ograniczania niekorzystnego oddziaływania zanieczyszczeń atmosfery na elementy ekosystemów. Jest

ona oceniana poprzez zmiany stężenia i depozycji pierwotnych i wtórnych zanieczyszczeń powietrza, przekroczenia wartości dopuszczalnych stężenia zanieczyszczeń powietrza i ładunków krytycznych kwasowości i eutrofizacji.

Przy badaniu prawdziwości tej tezy posłużono się analizą trendów emisji ze źródeł na obszarze EMEP-u i krajowych oraz trendów stężeń w powietrzu i opadach oraz depozycji związków kwasotwórczych mierzonych na polskich stacjach. Przyjmując, że stężenia mierzone na stacjach EMEP-u reprezentują obszary pozamiejskie, oddalone od źródeł emisji i zwykle uznawane są za wartości tłowe, wyniki pomiarów odniesiono do wartości dopuszczalnych stężenia dwutlenku siarki i azotu, określonych w polskich przepisach prawnych. Przedstawiono również przekroczenia ładunków krytycznych kwasowości i eutrofizacji w rejonach reprezentowanych przez stacje.

- ✦ Sezonowe zmiany emisji i warunków meteorologicznych znajdują odbicie w wynikach pomiarów stężeń zanieczyszczeń powietrza i opadów oraz ich depozycji do podłoża. Na podstawie różnic pomiędzy wartościami uzyskiwanymi w sezonach można wnioskować o zmianach emisji z dalekich i bliskich źródeł, które kształtują stężenia i depozycje w rejonach reprezentowanych przez stacje.

Szukając potwierdzenia tej tezy posłużono się analizą sezonową stężeń w powietrzu i opadach oraz depozycji związków siarki i azotu, a także analizą trendów tych wielkości w ciepłym i chłodnym sezonie.

- ✦ Dominująca z Polsce cyrkulacja zachodnia oraz lokalizacja znaczących źródeł emisji związków siarki i azotu w silnie uprzemysłowionych (SO_x i NO_x) i użytkowanych rolniczo (NH_3) terenach Europy zachodniej powodują, że największe wartości stężenia wtórnych zanieczyszczeń powietrza i opadów występują przy napływie mas powietrza z sektora zachodniego. Zanieczyszczenia pierwotne pochodzą głównie z bliskich źródeł emisji, zatem w ich przypadku najbardziej niekorzystne kierunki napływu mas powietrza zależą od lokalizacji źródeł w bliższym sąsiedztwie stacji. Znaczące zmiany emisji w Europie zachodniej spowodowały, że stężenia i depozycja zanieczyszczeń kwasotwórczych malały w najbardziej znacząco wówczas, gdy masy powietrza napływały z tego sektora.

Do udowodnienia tej tezy posłużono się analizą sektorową, wiążącą wielkości stężeń i depozycji związków kwasotwórczych z kierunkami napływu mas powietrza w rejon stacji. Przeprowadzono ją dla danych pomiarowych z każdej stacji – dla wartości rocznych i sezonowych. Przeprowadzono również analizę trendów, pozwalającą wnioskować o skuteczności redukcji emisji w rejonach położonych na różnych kierunkach napływu mas powietrza do stacji.

- ✦ Postawiono tezę, iż zunifikowany model EMEP jest narzędziem odzwierciedlającym rzeczywisty stan zanieczyszczenia atmosfery i wielkość depozycji związków kwasotwórczych w rejonach reprezentowanych przez stacje pomiarowe, zatem jego wyniki są wiarygodne na większym obszarze, także tam, gdzie nie są prowadzone pomiary. Wyniki pomiarów – w odróżnieniu od rezultatów obliczeń modelowych – mają charakter punktowy, jednak są wykorzystywane do weryfikacji modelu.

Dokonano porównania rezultatów obliczeń modelowych i wyników pomiarów w różnej skali czasowej - rok, sezon, epizody, trendy.

- ✚ Depozycja związków siarki i azotu w rejonach reprezentowanych przez polskie stacje EMEP-u jest w chwili obecnej i będzie w przyszłości zdominowana przez źródła emisji położone poza granicami kraju, zatem wyniki będą odzwierciedlały głównie transgraniczny napływ zanieczyszczeń.

Do potwierdzenia tej tezy posłużono się analizą relacji pomiędzy źródłami emisji i receptorami, która pozwala na określenie głównych obszarów źródłowych dla depozycji w określonych rejonach. Wykorzystano możliwości modelu w tym zakresie, wykazując wcześniej, że uzyskiwane z niego dane są wiarygodne i porównywalne z wynikami pomiarów. Analizą ta stanowi uzupełnienie i uszczegółowienie wyników analizy sektorowej, która w oparciu o wyniki pomiarów wskazuje najbardziej niekorzystne kierunki mas powietrza dla kształtowania stężenia i depozycji zanieczyszczeń na stacjach (w przeszłości). Powiązanie tych wyników z lokalizacją znaczących źródeł emisji na obszarze Europy pozwala wnioskować o ich oddziaływaniu na stan zanieczyszczenia atmosfery w rejonach stacji. Obliczenia modelowe, przy zastosowaniu odpowiednich macierzy przejścia, dają możliwość określenia obszarów źródłowych dla zanieczyszczeń, dzięki czemu możliwe było stwierdzenie w jakim stopniu rejony stacji podlegają wpływowi dalekich a w jakim stopniu krajowych źródeł emisji. Analizę przeprowadzono dla roku 2004 oraz dla depozycji prognozowanej na lata 2010 i 2020. Warto podkreślić, że prognozowanie wielkości depozycji w rejonach reprezentowanych przez stacje było możliwe tylko dzięki zastosowaniu zunifikowanego modelu EMEP. Dokonano też oceny zróżnicowania geograficznego wpływu źródeł dalekich i bliskich na wielkość depozycji w Polsce – obecnie i w przyszłości, co stanowi bardzo istotną wskazówkę dotyczącą prowadzenia strategii ograniczania emisji w kraju pod kątem ochrony określonych obszarów (wskazując tereny, w których zaznaczać się będzie dominacja dalekich źródeł emisji). Analizę uzupełniono uwagami na temat reprezentatywności i optymalnej lokalizacji w przyszłości polskich stacji pracujących w systemie EMEP.

1. Problem atmosferycznego transportu zanieczyszczeń na duże odległości

Zasięg oddziaływania źródeł emisji zanieczyszczeń powietrza zależy od wielu czynników i mechanizmów, które przedstawiono pokrótce w niniejszym rozdziale. Poznanie skutków zanieczyszczenia atmosfery w Europie i powiązanie ich z działalnością człowieka doprowadziło do podjęcia działań o charakterze prawnym, technologicznym, systemowym i politycznym, których celem jest m.in. ograniczanie zakwaszania i eutrofizacji ekosystemów. W pracy skupiono się na Konwencji w sprawie transgranicznego zanieczyszczania powietrza na dalekie odległości i Protokołach do tej Konwencji. Przedstawiono zmiany stężeń i depozycji zanieczyszczeń kwasotwórczych, jakie zaszły w Europie i w Polsce w wyniku ograniczania emisji siarki i azotu w czasie 25 lat obowiązywania Konwencji. Na skutek zdecydowanych działań międzynarodowych, szczególnie realizowanych w ramach Konwencji, problem oddziaływania na ekosystemy, zdrowie ludzi, materiały i budowlę zanieczyszczeń pochodzących z dalekiego transportu został przynajmniej częściowo ograniczony (głównie w przypadku siarki). W ramach Konwencji powstał również sprawny mechanizm monitoringu i kontroli jakości powietrza, związany z wymianą zanieczyszczeń pomiędzy krajami europejskimi. Pojawiają się nowe problemy związane z zanieczyszczeniem atmosfery i system ten (istniejący i sprawdzony od lat) ma otwarte perspektywy przed sobą.

1.1. Sformułowanie problemu i jego historia

Zanieczyszczenie powietrza nie jest nowym problemem dla ludzkości. Być może doświadczyli go już ludzie pierwotni, gdy zaczęli posługiwać się ogniem. Źródła historyczne odnotowują informacje o uszkodzeniach roślin spowodowanych zanieczyszczeniami powietrza pochodzącymi z procesów spalania (wytapiania ołowiu) w okresie Cesarstwa Rzymskiego. W końcu XIII wieku opisano problemy zdrowotne mieszkańców Londynu wywołane przez emisję zanieczyszczeń z palenisk domowych (prawdopodobnie występujące w warunkach smogu). W czasach przed rewolucją przemysłową zanieczyszczenie powietrza stanowiło problem lokalny. Jednak gwałtowny rozwój przemysłu przyczynił się do narastania zanieczyszczenia atmosfery. Działania podejmowane wówczas w celu zmniejszenia emisji miały na celu ochronę zdrowia ludzi. Konstruowanie wysokich kominów wydawało się doskonałym rozwiązaniem, gdyż ludzie uważali, że zanieczyszczenia ulegają rozproszeniu i zanikają w atmosferze (Elvingson i in., 2004). Obie wojny światowe i towarzyszący im rozwój przemysłu ciężkiego przyczyniły się również w poważnym stopniu do zanieczyszczenia atmosfery.

W końcu lat 60-tych XX wieku zorientowano się, że pojemność atmosfery jako cienkiej warstwy wokół ziemi jest ograniczona, a każde wyemitowane zanieczyszczenie wcześniej lub później powróci na ziemię. Do tego wniosku doprowadziły między innymi badania naukowe nad narastającym problemem zakwaszania, który doprowadził do drastycznego spadku ilości ryb w skandynawskich jeziorach i wodach płynących (Elvingson i in., 2004). W 1967 Svante Odén sformułował pierwsze sygnały o kwaśnych deszczach w Europie i ich wpływie na zakwaszenie skandynawskich jezior. Bardzo ważną rolę w uświadomieniu społeczności międzynarodowej problemów związanych z zagrożeniami dla

środowiska naturalnego oraz zainicjowaniu działań na szczeblu międzynarodowym odegrał raport U Thanta – Sekretarza Generalnego ONZ (1968) (Kozłowska, 2002).

W odpowiedzi na wzrost zanieczyszczenia atmosfery, skutkujący zakwaszaniem jezior i terenów leśnych w niektórych rejonach Europy i Ameryki Północnej, ubytkiem ozonu w stratosferze oraz przewidywane zmiany klimatu będące konsekwencją emisji gazów cieplarnianych, Światowa Organizacja Meteorologiczna utworzyła w latach 50-tych Globalny System Obserwacji Ozonu (GO₃OS), a następnie w latach 60-tych Sieć Monitoringu Tła Zanieczyszczenia Atmosfery (Background Air Pollution Monitoring Network – BAPMoN). Celem działania tej sieci było śledzenie długookresowych zmian składu chemicznego atmosfery oraz badanie ich wpływu na klimat i środowisko (Bogucka i in., 2005). Oprócz WMO zagadnieniami obserwacji środowiska zajmowało się szereg organizacji międzynarodowych i wyspecjalizowanych organów ONZ takich, jak np.: WHO -Światowa Organizacja Zdrowia, FAO - Organizacja ds. Wyżywienia i Rolnictwa, jak również Międzynarodowa Unia Ochrony Przyrody i Jej Zasobów, Międzynarodowa Unia Towarzystw Zapobiegania Zanieczyszczeniu Powietrza i inne. Jednakże działalność tych organizacji nie zapewniała uzyskania kompleksowego i jednorodnego zbioru informacji o stanie środowiska, jego zagrożeniu oraz informacji o innych zjawiskach niezbędnych do interpretacji danych, jak również dla celów prognozowania.

Zorganizowana w 1972 roku w Sztokholmie Konferencja Narodów Zjednoczonych została poświęcona postępującemu zakwaszaniu środowiska. Zaakceptowano wówczas zasady utworzenia globalnego systemu monitoringu. Zorientowano się wówczas – na podstawie prac naukowych i pierwszych obliczeń modelowych – że przyczyną tego stanu są zanieczyszczenia atmosfery transportowane przez masy powietrza z odległych rejonów uprzemysłowionych w Europie. Ten przykład pokazał, że zanieczyszczenie powietrza nie może być już dłużej traktowane jako problem lokalny, że substancje zanieczyszczające są eksportowane i importowane z kraju do kraju. Stwierdzono, że żadne państwo nie jest w stanie poradzić sobie samo z degradacją środowiska powodowaną przez ten przepływ zanieczyszczeń ponad granicami państw i obozów politycznych. Polska należała, niestety, do grupy głównych obszarów źródłowych zanieczyszczenia atmosfery w Europie. Sama także doświadczyła degradacji środowiska związanej z oddziaływaniem zanieczyszczeń atmosfery – nie tylko pochodzących z własnych źródeł emisji (np. zamieranie lasów w obszarze tzw. Czarnego Trójkąta (głównie w Górach Izerskich), będące konsekwencją kwaśnej depozycji zanieczyszczeń emitowanych głównie ze źródeł poza granicami kraju (Zwoździak, 1995)).

Ważnym etapem prac zmierzających do podjęcia działań na arenie międzynarodowej było skoordynowanie przedsięwzięć w ramach Programu Ochrony Środowiska Narodów Zjednoczonych - United Nations Environmental Program (UNEP). W Nairobi w trakcie dwóch kolejnych Międzyrządowych Narad ds. Monitoringu (rok 1974 i 1975) sformułowano podstawowe cele i zadania oraz przedstawiono wstępne propozycje organizacji Globalnego Systemu Monitoringu Środowiska (z ang. Global Environmental Monitoring System - GEMS), jako jednej z form realizacji Programu UNEP. Jedną z najważniejszych zasad tworzenia GEMS było zapewnienie kompleksowych obserwacji podstawowych zanieczyszczeń w różnych komponentach środowiska, łącznie z uzupełnieniem danych o niezbędne obserwacje meteorologiczne, geofizyczne, hydrologiczne i klimatyczne, ułatwiające interpretację uzyskiwanych danych. Kolejna zasada, to maksymalna integracja różnych rodzajów monitoringu w czasie i przestrzeni tj. przeprowadzenie ich jednocześnie i w tych samych punktach (Siwek, 1997). Częścią programu GEMS został także program BAPMoN (Köhler, 1994)

W 1989 roku Światowa Organizacja Meteorologiczna stworzyła program Globalny Nadzór Atmosfery (Global Atmosphere Watch – GAW), w którego skład weszły m.in. wspomniane wcześniej programy GO₃OS i BAPMoN. Celem tego programu jest prowadzenie obserwacji składu chemicznego i wybranych charakterystyk fizycznych atmosfery w skali globalnej i regionalnej w celu określenia wpływu zaobserwowanych zmian na klimat i środowisko, przy uwzględnieniu transportu zanieczyszczeń na duże odległości oraz warunków w rejonach zurbanizowanych. W chwili obecnej w program GAW jest realizowany na 27 stacjach globalnych, 637 stacjach regionalnych i 19 współpracujących (Bogucka i in., 2005).

1.2. Konwencja w sprawie transgranicznego zanieczyszczenia powietrza na dalekie odległości

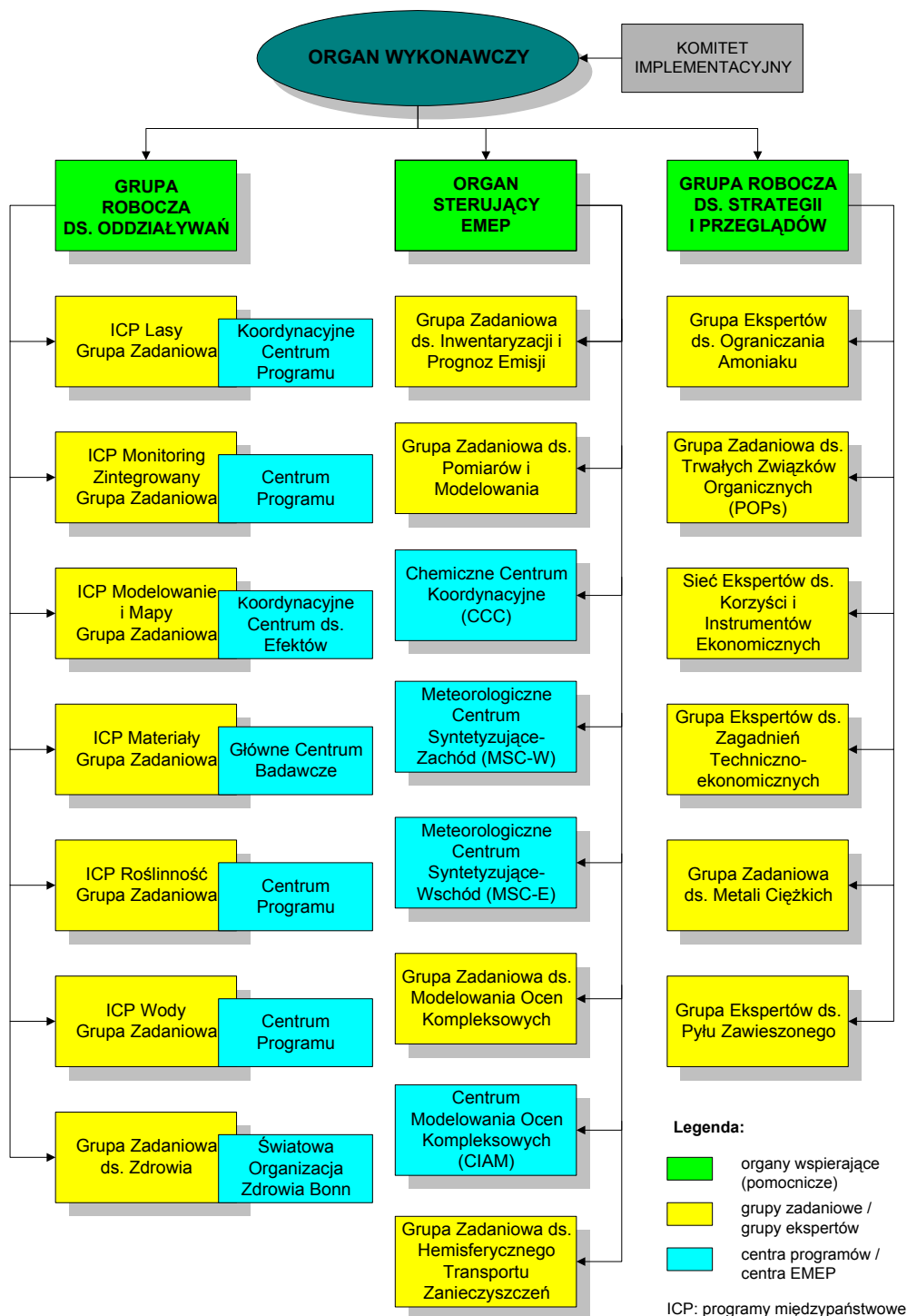
Mając na uwadze wyniki badań naukowych świadczące o pogarszającym się stanie zanieczyszczenia atmosfery i niekorzystnym oddziaływaniu zanieczyszczeń na środowisko Europejska Komisja Gospodarcza ONZ doprowadziła do zorganizowania spotkania na szczeblu ministerialnym poświęconego tym zagadnieniom. Miało ono miejsce w Genewie, w listopadzie 1979 roku i zaowocowało podpisaniem Konwencji w sprawie transgranicznego zanieczyszczenia powietrza na dalekie odległości (oraz Deklaracji w sprawie technologii mało- i bezodpadowych oraz unieszkodliwiania odpadów). Jest to pierwsza umowa międzynarodowa, dotycząca zanieczyszczenia powietrza, określająca zasady współpracy regionalnej w dziedzinie ograniczania transgranicznego zanieczyszczenia atmosfery (Jagusiewicz, 2004). Konwencję podpisały rządy 34 państw i Wspólnota Europejska, a weszła ona życie w 1983 roku. Obecnie strony Konwencji stanowi 49 państw i Unia Europejska. Wzrost liczby stron Konwencji w większości związany jest z przemianami politycznymi w Europie, których wynikiem było powstanie nowych państw (pełną listę stron Konwencji można znaleźć pod adresem: www.unece.org/env/lrtap). Funkcję depozytariusza dokumentów związanych z udziałem w Konwencji pełni Sekretarz Generalny Organizacji Narodów Zjednoczonych.

W ramach Konwencji działa EMEP, czyli Program Współpracy w Zakresie Monitoringu i Oceny Transportu Zanieczyszczeń na Dalekie Odległości w Europie (ang. The Cooperative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe roboczo: European Monitoring and Evaluation Programme; od roboczej nazwy pochodzi skrót używany także po polsku). Dalsza część pracy oparta jest w większości na wynikach uzyskiwanych w ramach tego programu.

1.2.1. Rola i struktura Konwencji

Umawiające się Strony zadeklarowały, że „zdecydowane są chronić człowieka i jego środowisko przed zanieczyszczeniem powietrza oraz będą dążyć do ograniczenia i - tak dalece, jak to jest możliwe - do stopniowego zmniejszania i zapobiegania zanieczyszczeniu powietrza, włączając w to transgraniczne zanieczyszczenie powietrza na dalekie odległości” (Konwencja, Dz. U. nr 60 poz. 311, 28.12.1985). Jako drogi do ograniczania emisji zanieczyszczeń powietrza wskazują wymianę informacji, wyników działalności naukowej i środków technicznych, konsultacje, prowadzenie badań i monitoringu, rozwijanie właściwej polityki i strategii. Celem tych działań ma być zwalczanie, tak dalece, jak to jest możliwe, emisji zanieczyszczeń powietrza, które mogą mieć ujemne skutki dla zdrowia ludzi, stanu ekosystemów i dóbr materialnych.

Strukturę organizacyjną Konwencji pokazano na Rysunku 1.1. Najważniejszym organem, stanowiącym międzynarodowe forum planowania i koordynowania działań w ramach konwencji jest Organ Wykonawczy.



Rys. 1. 1. Struktura organizacyjna Konwencji Genewskiej (strona internetowa Konwencji www.unece.org/env/lrtap)

Ogany wspierające stanowią:

- Grupa Robocza ds. Strategii i Przeglądów,
- Grupa Robocza ds. Oddziaływań,

- Organ Sterujący EMEP (roboczo: European Monitoring and Evaluation Programme)

którym podlega szereg grup zadaniowych, grup ekspertów i programów między państwowych.

Grupa Robocza ds. Strategii i Przeglądów stanowi forum podejmowania decyzji o charakterze politycznym – przygotowuje i prowadzi negocjacje dotyczące protokółów dotyczących ograniczania emisji zanieczyszczeń powietrza i wprowadzania nowych technologii, dokonuje przeglądów krajowych strategii w tym zakresie.

Grupa Robocza ds. Oddziaływań i Organ Sterujący EMEP dostarczają podstaw naukowych i technicznych do prac prowadzonych w ramach konwencji. Jednym z podstawowych zadań realizowanych w ramach konwencji jest rozwijanie wiedzy w dziedzinie oddziaływania zanieczyszczeń atmosfery na środowisko oraz wyjaśnianie procesów, które prowadzą do zmian zachodzących w ekosystemach pod wpływem tych zanieczyszczeń. Celem działania Grupy Roboczej ds. Oddziaływań jest inicjowanie i organizowanie wspólnych badań dotyczących wpływu zanieczyszczeń powietrza i ich depozycji na zdrowie ludzi i środowisko, w tym lasy, ekosystemy wodne, obiekty materialne i inne.

Głównym celem EMEP-u jest dostarczanie rządów informacji o stężeniu i depozycji zanieczyszczeń powietrza, jak również o wielkości i znaczeniu strumieni zanieczyszczeń przenoszonych przez granice krajów. Program EMEP składa się z trzech głównych elementów:

- gromadzenie danych o emisji,
- pomiary jakości powietrza i opadów atmosferycznych,
- modelowanie rozprzestrzeniania zanieczyszczeń w atmosferze przy wykorzystaniu danych o emisji i danych meteorologicznych oraz funkcji opisujących procesy transformacji i usuwania zanieczyszczeń z atmosfery.

Organ Sterujący EMEP odpowiada za wdrażanie programu oraz dostarczanie informacji dotyczących emisji zanieczyszczeń powietrza, wyników pomiarów i obliczeń modelowych oraz płynących z nich ocen. Podlegają mu cztery grupy zadaniowe i cztery centra badawcze, których główne zadania przedstawiono poniżej:

- Grupa Zadaniowa ds. Inwentaryzacji i Prognoz Emisji – wspomaga kraje w inwentaryzacji i raportowaniu emisji według ujednoliconej metodyki oraz kontroluje jakość przekazywanych danych;
- Grupa Zadaniowa ds. Pomiarów i Modelowania – dokonuje przeglądów i ocen działań EMEP-u związanych z monitoringiem i modelowaniem; ocenia ich wkład do efektywnego wdrażania i przyszłego rozwoju protokółów, zapewnia współpracę pomiędzy stronami konwencji a jej organami i innymi organizacjami międzynarodowymi;
- Grupa Zadaniowa ds. Modelowania Ocen Kompleksowych – dostarczanie opartych na obliczeniach modelowych informacji niezbędnych do rozwoju instrumentów prawnych – protokółów (integracja informacji uzyskiwanych od stron konwencji i innych jej organów);
- Grupa Zadaniowa ds. Transportu Hemisferycznego – rozwój wiedzy dotyczącej hemisferycznego transportu zanieczyszczeń powietrza na potrzeby weryfikacji protokółów;
- Chemiczne Centrum Koordynacyjne (przy Norweskim Instytucie Badania Powietrza) – koordynacja programu pomiarowego, w tym rekomendowanie metod pomiarowych, zapewnienie jakości danych (w tym terenowe i

międzylaboratoryjne badania porównawcze), szkolenia, weryfikacja i gromadzenie danych pomiarowych;

- Meteorologiczne Centrum Syntetyzujące – Zachód (przy Norweskim Instytucie Meteorologicznym) – modelowanie transgranicznych strumieni zakwaszających zanieczyszczeń powietrza i utleniaczy fotochemicznych;
- Meteorologiczne Centrum Syntetyzujące – Wschód (Moskwa) – od 1995 roku odpowiedzialne za badania i modelowanie dalekiego transportu metali ciężkich i trwałych związków organicznych;
- Centrum Modelowania Ocen Kompleksowych (przy Międzynarodowym Instytucie Stosowanej Analizy Systemowej, Austria) – rozwój modelu RAINS (Regional Air Pollution Information and Simulation), wykorzystywanego do opracowywania scenariuszy redukcji emisji zanieczyszczeń powietrza, gwarantujących bezpieczeństwo ekosystemów (przy uwzględnieniu uwarunkowań ekonomicznych).

1.2.2. Protokoły ograniczające emisje

W czasie 25 lat funkcjonowania Konwencji wynegocjowano i podpisano osiem protokółów, z których jeden reguluje zasady finansowania programu EMEP, a siedem dotyczy ograniczania emisji zanieczyszczeń, które transportowane na dalekie odległości powodują niekorzystne skutki dla zdrowia ludzi i środowiska (tlenków siarki, tlenków azotu, lotnych związków organicznych, metali ciężkich, trwałych zanieczyszczeń organicznych i amoniaku). Pełne wersje tych protokółów można znaleźć na stronie internetowej Europejskiej Komisji Gospodarczej ONZ (pod adresem: www.unece.org/env/lrtap/status/lrtap_s.htm), a poniżej przedstawiono krótką charakterystykę każdego z nich.

1. *Protokół do Konwencji z 1979 r. w sprawie transgranicznego zanieczyszczenia powietrza na dalekie odległości, dotyczący długofalowego finansowania wspólnego programu monitoringu i oceny przenoszenia zanieczyszczeń powietrza na dalekie odległości w Europie (EMEP)*, sporządzony w Genewie dnia 28 września 1984 r. (Dz. U. nr 40 poz. 313). Celem przyjęcia tego protokołu było zagwarantowanie stabilnego finansowania programu EMEP przez obowiązkowe i dobrowolne składki wnoszone przez strony Konwencji (Jagusiewicz, 2004). Umożliwił on powstanie międzynarodowego programu monitoringu, opartego na zasadzie podziału kosztów, którego głównym celem jest ocena zanieczyszczenia atmosfery w Europie w świetle zobowiązań do redukcji emisji zanieczyszczeń powietrza.

2. *Protokół w sprawie ograniczenia emisji siarki lub jej przepływów transgranicznych o co najmniej 30% tzw. Pierwszy Protokół Siarkowy - Helsinki, 1985*. Celem protokołu było skuteczne ograniczenie strat spowodowanych zakwaszeniem środowiska. Strony tego protokołu przyjęły zobowiązanie do zmniejszenia emisji siarki nie później niż do roku 1993 o 30% w stosunku do roku bazowego – 1980. Dzięki wprowadzeniu w życie tego protokołu zanotowano znaczącą redukcję emisji siarki – 21 stron protokołu do roku 1993 zmniejszyło sumaryczną emisję siarki o ponad 50% w stosunku do roku 1980. Rozpatrując te kraje indywidualnie można stwierdzić, że każdy z nich uzyskał wymaganą redukcję emisji siarki. Należy zatem uznać, że cel tego protokołu został osiągnięty.

3. *Protokół w sprawie kontroli emisji tlenków azotu lub ich transgranicznych przepływów* tzw. *Protokół Azotowy - Sofia, 1988*. Protokół ten zobowiązywał strony do stabilizacji do 1994 roku emisji tlenków azotu lub ich transgranicznych przepływów na poziomie roku 1987 lub dowolnego wcześniejszego. Protokół ten zobowiązywał także do stosowania najlepszych dostępnych technik (z ang. BAT – Best Available Techniques), podając jednocześnie wytyczne dotyczące ich zastosowania w praktyce dla nowych stacjonarnych i mobilnych (pojazdy drogowe) źródeł emisji tlenków azotu. Zawarto w nim także rekomendacje dotyczące wprowadzenia benzyny bezołowiowej. W protokole tym po raz pierwszy pojawiła się koncepcja ładunków krytycznych, uwzględniających efekty podejmowanych działań dla środowiska (Jagusiewicz, 2004). W stosunku do roku 1987 osiągnięto redukcję sumarycznej emisji NO_x z krajów stanowiących strony tego protokołu sięgającą 9%. 19 z 25 stron protokołu osiągnęło jego cel i ustabilizowało emisję na poziomie roku 1987 (w przypadku USA – na poziomie 1978) lub zmniejszyło ją poniżej tego poziomu.

4. *Protokół w sprawie kontroli emisji lotnych związków organicznych lub ich transgranicznych przepływów* tzw. *Protokół Genewski - Genewa, 1991*. W protokole tym po raz pierwszy wprowadzono zróżnicowane wymagania dla stron:

- albo 30% ograniczenie emisji lotnych związków organicznych do roku 1999 w stosunku do wybranego roku z okresu 1984-1990 z terenu całego kraju (opcja wybrana przez Austrię, Belgię, Estonię, Finlandię, Francję, Hiszpanię, Holandię, Niemcy, Portugalię, Szwecję i Wielką Brytanię przy ustanowieniu roku 1988 jako bazowego, Danię – rok bazowy 1985, Lichtenstein, Szwajcarię i USA – 1984, Czechy, Luxemburg, Monako, Słowację i Włochy – 1990)
- albo taka sama redukcja emisji w tzw. strefach zarządzania ozonem troposferycznym (TOMA) określonych w aneksie do protokołu i zapewnienie, że w roku 1999 całkowita krajowa emisja nie przekroczy poziomu z roku 1988 (w aneksie wskazano te strefy dla Kanady (rok bazowy 1988) i Norwegii (1989)),
- albo zalecenie krajom o stosunkowo niskiej emisji lotnych związków organicznych na mieszkańca jej stabilizację do roku 1999 (opcja wybrana przez Bułgarię, Grecję i Węgry).

W myśl ustaleń tego protokołu rozszerzono wymagania dotyczące stosowania BAT na istniejące źródła stacjonarne, dostarczając jednocześnie wytycznych w sprawie technik ograniczania emisji z procesów produkcyjnych oraz produktów zawierających lotne związki organiczne.

5. *Protokół w sprawie dalszego ograniczania emisji siarki* tzw. *Drugi Protokół Siarkowy (Oslo, 1994)*. To protokół, w którym po raz pierwszy jako podstawę strategii przyjęto skutki środowiskowe wynikające z przekroczenia ładunków krytycznych siarki. Na strony protokołu nałożono obowiązek respektowania pułapów emisji siarki, które pozwolą ochronić co najmniej 40% ekosystemów w Europie przed depozycją przekraczającą ładunki krytyczne. Osiągnięcie tego celu wyznaczono na rok 2010. Za pomocą zintegrowanego modelu RAINS (zaadaptowanego do tego celu przez Międzynarodowy Instytut Stosowanej Analizy Systemowej (IIASA)) określono dla każdego kraju - strony protokołu, pułap emisji, który pozwalał osiągnąć cele środowiskowe nie tylko w skali każdego kraju ale i całej Europy. W protokole tym wprowadzono BAT oraz standardy emisji dla dużych stacjonarnych źródeł spalania paliw, przedsięwzięcia prowadzące do poszanowania i oszczędności energii oraz sformułowano wymagania dotyczące jakości niektórych paliw (Jagusiewicz, 2004).

6. *Protokół w sprawie metali ciężkich - Aarhus, 1998*. Celem tego protokołu jest ograniczenie emisji szczególnie niebezpiecznych dla zdrowia ludzi i środowiska metali ciężkich: kadmu, ołowiu i rtęci poniżej poziomu z roku 1990 lub innego roku pomiędzy 1985 a 1995 (bez podania roku docelowego). Ograniczeniu powinny ulec emisje ze źródeł przemysłowych (przemysł stalowy, żelazny i metali nieżelaznych), procesów spalania (wytworzenie energii, transport drogowy) i spalania odpadów. Protokół zobowiązuje strony do stosowania BAT dla źródeł stacjonarnych, standardów emisji lub innych skutecznych metod ograniczania emisji. Zaleca się również podejmowanie działań mających na celu ograniczanie zawartości tych metali w produktach, właściwe gospodarowanie zawierającymi je produktami (tj. baterie, części układów elektrycznych, urządzenia pomiarowe – termometry, manometry, barometry oraz lampy fluorescencyjne, amalgamaty dentystyczne, pestycydy, farby), tak by ograniczać szkodliwość tych metali dla zdrowia ludzi i środowiska.

7. *Protokół w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych - Aarhus, 1998*. Celem tego protokołu jest nie tylko ograniczenie emisji trwałych związków organicznych (TZO), ale również eliminacja lub ograniczenie produkcji i użytkowania niektórych substancji, jak np. aldryny, DDT, PCB i WWA. Nie wskazano roku docelowego, ale dla konkretnych TZO zostały określone terminy eliminacji i ograniczeń, licząc od daty wejścia w życie protokołu, czyli od roku 2003 (Jagusiewicz, 2004). Strony zobligowano również do redukcji emisji dioksyn, furanów, PAH i HCB poniżej poziomu z roku 1990 (lub dowolnego z okresu 1985-1995). Określono pułapy emisji dla procesów spalania odpadów komunalnych, niebezpiecznych i medycznych. Postanowienia protokołu mogą być rozszerzane na inne TZO.

8. *Protokół w sprawie przeciwdziałania zakwaszeniu, eutrofizacji i powstawaniu ozonu przyziemnego tzw. Protokół z Göteborga - Göteborg, 1999*. Podstawowym celem tego protokołu jest osiągnięcie takich poziomów ładunków kwasowości i eutrofizacji, które będą niższe od wartości krytycznych oraz stężeń ozonu troposferycznego nieprzekraczających stężeń krytycznych zarówno z punktu widzenia ochrony zdrowia ludzi, jak i ekosystemów. Cel ten może zostać osiągnięty dzięki przestrzeganiu pułapów emisyjnych dwutlenku siarki, tlenków azotu, lotnych związków organicznych i amoniaku, które strony protokołu wynegocjowały na rok 2010 (Jagusiewicz, 2004). Największe ograniczenia powinny wprowadzić te kraje, których emisje powodują największe szkody dla zdrowia lub środowiska, a podejmowane przez nie działania będą stosunkowo tanie. Po pełnym wprowadzeniu w życie postanowień protokołu emisja siarki w Europie powinna się zmniejszyć o co najmniej 63%, tlenków azotu o 41%, lotnych związków organicznych o 40%, a amoniaku o 17% w porównaniu z rokiem 1990. Szacuje się, że wówczas obszar, na którym w Europie przekraczane będą ładunki krytyczne kwasowości zostanie zmniejszony z 93 milionów hektarów w 1990 roku do 15 milionów hektarów, a obszar z przekroczeniami ładunków krytycznych eutrofizacji zmniejszy się ze 165 mln hektarów w 1990 roku do 108 mln hektarów. Liczba dni z przekroczeniami wartości dopuszczalnych stężenia ozonu zmniejszy się o połowę. Protokół ten stanowi początek strategii wielozanieczyszczeniowej i wieloskutkowej, gdyż odnosi się nie tylko do pojedynczego efektu wywołanego jednym zanieczyszczeniem, ale także do negatywnych efektów wywoływanych w środowisku przez wiele zanieczyszczeń naraz. Wykorzystano modelowanie zintegrowane do opracowania szeregu

scenariuszy, które prowadzić będą do osiągnięcia zamierzonych celów środowiskowych.

Miejsce i rok podpisania, nazwę, liczbę sygnatariuszy oraz status każdego z powyższych protokółów zestawiono w Tabeli 1.1.

Tabela 1.1. Wykaz protokółów do Konwencji (stan na listopad 2004 r.)(Kłokocka, 2004)

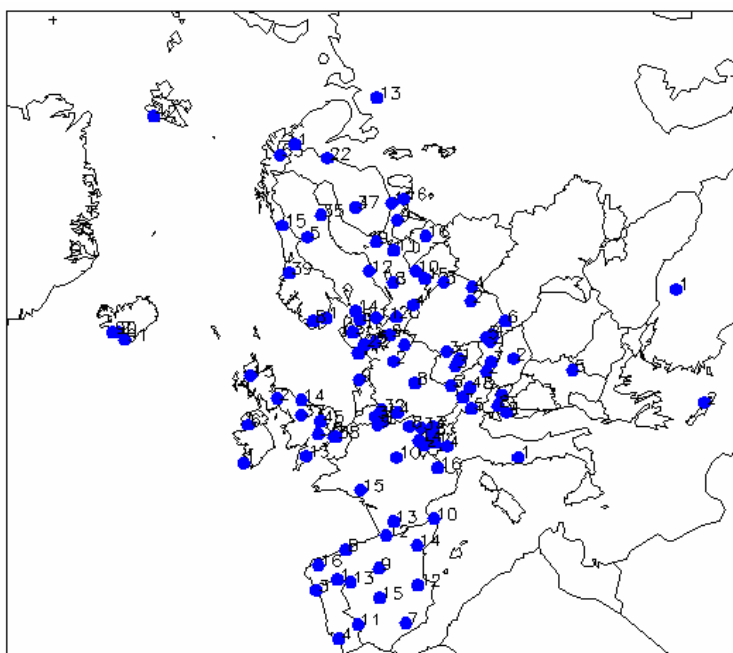
Lp.	Miejsce i rok podpisania protokołu	Nazwa protokołu	Liczba sygnatariuszy/ liczba stron	Status protokołu	Status w odniesieniu do Polski
1	Genewa, 1984 r.	Protokół w sprawie długofalowego finansowania wspólnego programu monitoringu i oceny przenoszenia zanieczyszczeń powietrza na dalekie odległości (EMEP)	22/41	wszedł w życie 28.01. 1988 r.	wszedł w życie 14 .09.1988 r.
2	Helsinki, 1985 r.	Protokół w sprawie ograniczenia emisji siarki lub jej przepływów transgranicznych o co najmniej 30%	19/22	wszedł w życie 2.09.1987 r.	niepodpisany
3	Sofia, 1988 r.	Protokół w sprawie kontroli emisji tlenków azotu lub ich transgranicznych przepływów	25/29	wszedł w życie 14.02. 1991r.	podpisany 1.11. 1988 r., nieratyfikowany
4	Genewa, 1991 r.	Protokół w sprawie kontroli emisji lotnych związków organicznych lub ich transgranicznych przepływów	23/21	wszedł w życie 29.09.1997 r.	niepodpisany
5	Oslo, 1994 r.	Protokół w sprawie dalszego ograniczenia emisji siarki	28/25	wszedł w życie 5.08.1998 r.	podpisany 14.06.1994 r., nieratyfikowany
6	Aarhus, 1998 r.	Protokół w sprawie metali ciężkich	36/24	wszedł w życie 29.12. 2003 r.	podpisany 24. 06.1998 r., nieratyfikowany
7	Aarhus, 1998 r.	Protokół w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych	36/21	wszedł w życie 23.10.2003 r.	podpisany 24.06.1998 r., nieratyfikowany
8	Göteborg, 1999 r.	Protokół w sprawie przeciwdziałania zakwaszeniu, eutrofizacji i powstawaniu ozonu przyziemnego	31/13	nie wszedł w życie*	podpisany 30.05. 2000 r., nieratyfikowany

* do wejścia w życie wymagane jest 16 ratyfikacji

Pomimo, iż Polska nie jest jeszcze stroną wszystkich protokółów, realizuje wynikające z nich zobowiązania, składa sprawozdania, przekazuje wymagane dane, uczestniczy w programie monitoringu i wspólnych pracach badawczych.

1.2.3. Monitorowanie poziomu zanieczyszczeń – stacje pomiarowe EMEP-u

Jednym z podstawowych zadań programu EMEP jest dostarczanie rządowi informacji o stężeniu i depozycji zanieczyszczeń emitowanych do powietrza i przenoszonych na dalekie odległości. Realizację tego zadania zapewniają pomiary zanieczyszczeń powietrza i opadów atmosferycznych, prowadzone w sieci stacji monitoringu. Rozmieszczenie stacji EMEP-u badających zanieczyszczenia zakwaszające w Europie pokazano na Rys. 1.2.



Rys. 1.2. Rozmieszczenie stacji EMEP-u badających zanieczyszczenia zakwaszające w Europie. Stan w roku 2004 (www.nilu.no/projects/ccc/network)

Sieć ulegała systematycznym modyfikacjom i w chwili obecnej w jej skład wchodzi 110 stacji badających stężenia substancji zakwaszających w powietrzu i opadach atmosferycznych. Niektóre z tych stacji realizują szerszy program pomiarowy, ale najczęściej jest punktów pomiarowych badających związku siarki i azotu. Pomiar są prowadzone przez jednostki/laboratoria w poszczególnych krajach, a dane gromadzone we wspólnej bazie danych, prowadzonej przez Chemiczne Centrum Koordynacyjne (CCC). Zaleca się, aby stacje i obsługujące je laboratoria stosowały standardowe metody pomiarowe, tak by było możliwe uzyskiwanie porównywalnych wyników. Kontrola jakości prowadzona jest na poziomie krajowym i przez CCC, by zapewnić właściwą jakość danych. Bardzo ważny element sterowania jakością badań stanowią doroczne międzylaboratoryjne badania porównawcze, organizowane przez CCC.

Uzyskiwane z sieci dane pomiarowe służą do oceny długoterminowych zmian stężeń i depozycji zanieczyszczeń powietrza, jak również do weryfikacji modeli obliczeniowych (wykorzystywanych przez Meteorologiczne Centrum – Zachód i Meteorologiczne Centrum – Wschód).

Na lata 2004-2009 przyjęto nową strategię monitoringu i nowy program pomiarowy (EMEP monitoring strategy and measurement programme 2004-2009. EB.AIR/GE.1/2004/5). Dokument ten zakłada zróżnicowanie zakresu pomiarów wykonywanych na stacjach EMEP-u i uwzględnienie trzech poziomów badań:

- poziom 1 – program podstawowy obowiązujący wszystkie stacje,
- poziom 2 – bardziej złożone pomiary realizowane na wybranych stacjach,
- poziom 3 – specyficzne programy badawcze realizowane na zadeklarowanych stacjach.

Program obowiązkowy, realizowany na stacjach 1 poziomu, obejmuje zanieczyszczenia nieorganiczne w powietrzu i opadach (w tym związku siarki i azotu), metale ciężkie w opadach, pył zawieszony PM_{10} i $PM_{2,5}$, ozon, stosunek pomiędzy gazową i fazą aerozolową związków azotu oraz parametry meteorologiczne.

W strategii akcent działań EMEP-u został przesunięty na nowe problemy, stosownie do aktualnych potrzeb i priorytetów, bez utraty ciągłości monitoringu zanieczyszczeń badanych tradycyjnie. Większą uwagę zwraca się na transgraniczny transport metali ciężkich, trwałych związków organicznych, cząstek zawieszonych i ozonu.

1.2.4. Rola modelowania – model zunifikowany

Podstawę oceny jakości powietrza stanowią wyniki pomiarów. Jednak nie jest możliwe prowadzenie pomiarów w tak gęstej sieci, by wyniki odzwierciedlały w sposób pełny stopień zanieczyszczenia atmosfery na całym obszarze objętym działaniem EMEP-u. Dla wielu zanieczyszczeń sieć pomiarowa składa się z niewielu elementów (brak pokrycia stacjami – np. morza). Interpolacja wyników uzyskiwanych w istniejących punktach pomiarowych jest trudna i nie zawsze uzasadniona. Ponadto pomiary nie wyjaśniają powiązań pomiędzy źródłami a receptorami. Stąd potrzeba wykorzystania wyników obliczeń modelowych, które np. pozwalają określić wkład źródeł do depozycji w receptorach. Dodatkowo dają możliwość prognozowania stanu zanieczyszczenia powietrza i wielkości depozycji w danym rejonie w przyszłości w oparciu o przewidywane wielkości emisji zanieczyszczeń.

Pierwszy operacyjny model EMEP – opracowany przez Eliassena i Saltbonesa w 1978 roku – był modelem Lagrangeowskim wykorzystującym trajektorie. Od tego czasu model przeszedł szereg modyfikacji, co doprowadziło do jego rozbudowanej Eulerowskiej wersji wykorzystywanej obecnie przez MSC-W. Jest to model zunifikowany: obejmuje wiele zanieczyszczeń i efekty ich oddziaływania (z ang. multipollutants & multieffects).

Zunifikowany model EMEP opracowano w EMEP/MSC-W dla symulacji atmosferycznego transportu i depozycji związków zakwaszających i eutrofizujących, jak również foto-utleniaczy na obszarze Europy. Model zunifikowany powstał na bazie wcześniejszych wersji modelu Eulerowskiego (Bartnicki i in., 1988; Jonson i in., 1998; Bartnicki i in., 1998; Berge i in., 1999). W EMEP/MSC-E opracowano odrębny model do oceny transgranicznego transportu metali ciężkich i trwałych związków organicznych.

Szczegółowy i najbardziej aktualny opis zunifikowanego modelu MSC-W można znaleźć w “Transboundary acidification, eutrophication and ground level ozone in Europe. PART I. Unified EMEP Model description” - EMEP Report 1/2003 (Simpson i in., 2003) oraz w internecie pod adresem: www.emep.int/UniDoc/index.html. Poniżej przedstawiono jego ogólny opis.

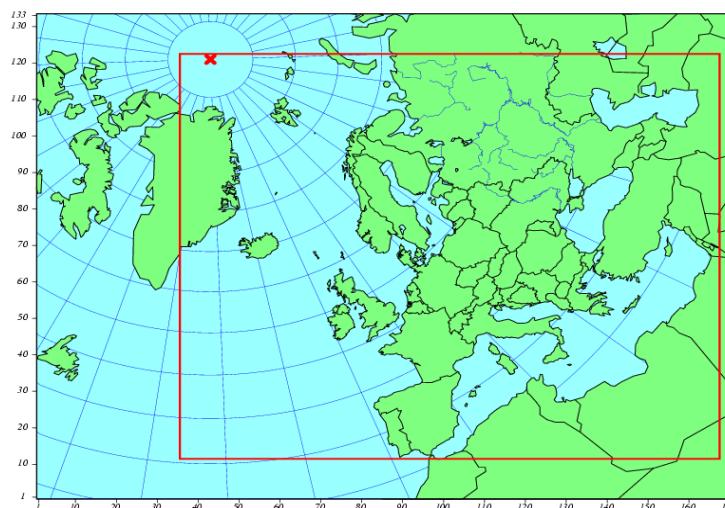
Zunifikowany model matematyczny stosowany od 2003 roku jest trójwymiarowym modelem Eulerowskim. Dane wejściowe do modelu obejmują:

- dane meteorologiczne z rozdzielczością 3 godzinną pochodzące z PARLAM-PS – specjalnie do tego przeznaczonej wersji modelu HIRLAM (High Resolution Limited Area Model) Numerical Weather Prediction (NWP);
- dane dotyczące emisji - są to roczne emisje krajowe dwutlenku siarki, tlenków azotu, amoniaku, niemetanowych lotnych związków organicznych, tlenku węgla i pyłu (PM₁₀ i PM_{2,5}). Dane emisyjne są podzielone na sektory SNAP (zanieczyszczenia pochodzące z różnych źródeł emisji rozprzestrzeniają się w atmosferze w różny sposób). Przebieg czasowy emisji parametryzowany jest przy użyciu miesięcznych i dobowych współczynników, opracowanych przez Uniwersytet w Stuttgarcie, zależnych od zanieczyszczenia, sektora emisji, kraju. Stosowane są także proste współczynniki dzień/noc;

- dane o pokryciu i użytkowaniu terenu - niezbędne do modelowania suchej depozycji i określenia emisji biogenicznej (wyróżnia się 16 podstawowych klas użytkowania terenu).

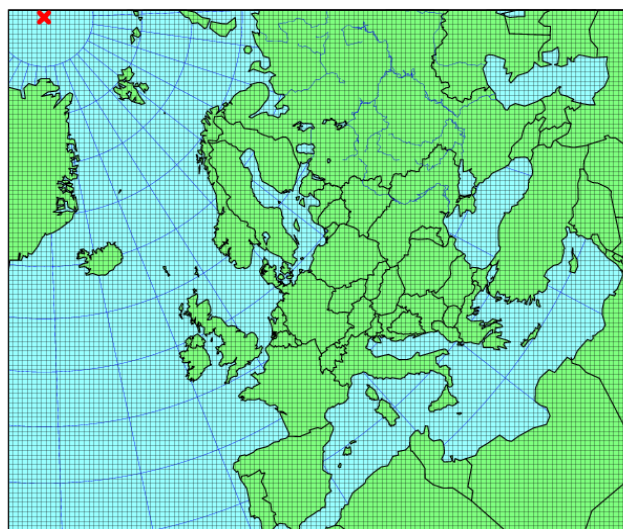
Model uwzględnia ponad 150 reakcji chemicznych zachodzących w atmosferze w różnych fazach, procesy, którym podlegają aerozole w chmurach, szacuje wielkość suchej i mokrej depozycji (uwzględniając przechwytywanie cząstek w chmurach i pod chmurami). Depozycja sucha jest liczona przy zastosowaniu analogii do oporu i jest funkcją rodzaju zanieczyszczeń, warunków meteorologicznych i właściwości podłoża. Parametryzacja depozycji mokrej uwzględnia zarówno procesy wewnątrz chmurowe jak i podchmurowe dla gazów i aerozoli poprzez zastosowanie współczynników wymywania.

Obszar obliczeń modelu pokrywa Europę i dużą część Oceanu Atlantyckiego. Siatka obliczeniowa modelu (o rozmiarach 170 × 133) ma rozdzielczość poziomą 50 km na szerokości geograficznej 60° N, i pokrywa się z siatką, w której raportowane są emisje w ramach Konwencji w sprawie transgranicznego zanieczyszczenia powietrza na dalekie odległości (Simpson i in., 2003).



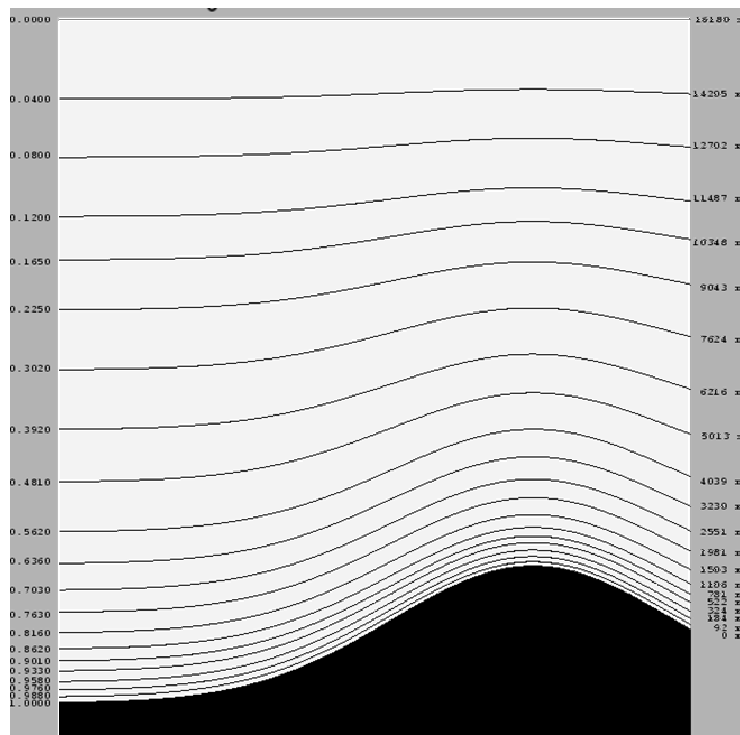
Rys 1.3. Obszar obliczeń modelu wraz ze współrzędnymi siatki oraz oficjalny obszar EMEP zaznaczony czerwoną ramką. Czerwony krzyżyk oznacza położenie Bieguna Północnego. Źródło MSC-W EMEP.

Z praktycznego punktu widzenia dla stron konwencji i użytkowników konieczna jest znajomość siatki obliczeniowej. Oficjalna siatka EMEP i siatka modelu pokazane są poniżej - na Rys.1.4.



Rys 1.4. Oficjalny obszar obliczeń EMEP wraz z obecnie używaną przez model EMEP siatką numeryczną o boku kwadratu 50 km. Źródło MSC-W EMEP.

W pionie model ma 20 poziomów sigma do wysokości 100 hPa. Spośród nich 10 jest zlokalizowanych jest poniżej 2 km, aby zwiększyć rozdzielczość w warstwie mieszania, która jest szczególnie istotna dla transportu zanieczyszczeń (Rys. 1.5).



Rys. 1.5. Struktura pionowa i rozkład poziomów w modelu EMEP we współrzędnych ciśnieniowych σ . Źródło MSC-W EMEP.

Efektom działania modelu są wyniki obliczeń stanowiące wielkość stężeń i depozycji zanieczyszczeń w kwadratach 50x50 km (Simpson i in., 2003).

Model ten pozwala określić wkład poszczególnych źródeł emisji (w skali kraju, w skali Europy) do depozycji zanieczyszczeń na wybranym obszarze, jak również pozwala prognozować wielkość stężenia i depozycji zanieczyszczeń w wybranym rejonie w zależności od przyjętych scenariuszy redukcji emisji (Bartnicki, 1999). Te właściwości modelu i wyniki jego obliczeń zostały wykorzystane w pracy i zaprezentowane w następujących jej rozdziałach.

1.2.5. Oszacowanie ładunków krytycznych

Bezpośrednim wynikiem obliczeń modelu zunifikowanego są pola stężeń i depozycji zanieczyszczeń. Nie dają one jednak pełnego obrazu oddziaływania zanieczyszczeń powietrza na środowisko. Aby to umożliwić wprowadzono pojęcie ładunków krytycznych (z ang. critical loads).

Krytyczny ładunek związków kwaśnych wprowadzanych z atmosfery do poszczególnych elementów środowiska definiuje się jako największą depozycję związków zakwaszających, która nie wywołuje zmian chemicznych prowadzących do długotrwałych szkodliwych skutków w strukturze i funkcjonowaniu ekosystemów zgodnie z najnowszym stanem wiedzy (Mill, 2002; Augustin i in. , 2005).

Obliczenia ładunków krytycznych kwasowości wykonuje się następującą metodą:

- wybiera się organizm wskaźnikowy o znanej reakcji na różne poziomy zakwaszenia; dla Europy przyjęto gleby leśne i wody powierzchniowe,
- ładunek krytyczny oblicza się za pomocą prostego bilansu masy dla gleb leśnych i metodą chemizmu wody dla wód powierzchniowych,

- ładunek krytyczny oblicza się dla wybranych ekosystemów, po czym dla każdego kwadratu w siatce oblicza się 5-percentylowy ładunek krytyczny, którego dotrzymanie zapewnia ochronę 95% ekosystemów w każdym kwadracie siatki.

Metoda prostego bilansu masy dla gleb leśnych opiera się na założeniu, że zachodzące w glebie procesy zakwaszające i neutralizujące muszą pozostawać w równowadze, aby nie miał miejsca proces zakwaszania. Metoda zawiera wiele uproszczeń, zaliczając do procesów zakwaszających:

- kwaśną depozycję atmosferyczną,
- pobór kationów zasadowych przez roślinność,
- ługowanie kationów zasadowych,
- nitryfikację ($\text{NH}_4^+ \Rightarrow \text{NO}_3^-$),
- pobór kationów amonowych,

a do procesów neutralizujących:

- pobór anionów azotanowych,
- wietrzenie kationów zasadowych z podłoża skalnego,
- depozycję kationów zasadowych z atmosfery.

Prowadzi to do alternatywnej definicji ładunku krytycznego, którą można sformułować następująco: wartość kwaśnej depozycji atmosferycznej, przy której wymienione procesy pozostają w równowadze jest ładunkiem krytycznym (Juda-Rezler, 2000).

Ze względu na dużą rolę ładunków krytycznych w określaniu wpływu zanieczyszczeń powietrza na ekosystemy leśne i wodne oraz ich istotność dla polityki ekologicznej zagadnienia związane z przekraczaniem ładunków krytycznych zostały uwzględnione w niniejszej pracy.

Istotne jest również bezpośrednie oddziaływanie zanieczyszczeń powietrza na żywe organizmy, którym zajmuje się monitoring biologiczny. Najlepszymi bioindykatorami są porosty, ale w bioindykacji wykorzystuje się także mchy i drzewa (badania uszkodzenia liści, igieł, kory) (Adamiak i in., 2002).

1.3. Mechanizmy kształtujące poziom stężeń i depozycji zanieczyszczeń daleko od źródeł emisji

Zanieczyszczenia, które zostały wyemitowane do atmosfery podlegają wielu dalszym procesom związanym z rozprzestrzenianiem, dyspersją, przemianami fizyko-chemicznymi, a wreszcie z ich usuwaniem z atmosfery do innych elementów środowiska, gdzie mogą powodować negatywne efekty, także daleko od źródeł ich pochodzenia (van Pul i in., 1998). Najważniejsze spośród tych procesów to:

- transport, związany z przemieszczaniem się mas powietrza;
- dyfuzja turbulencyjna;
- procesy fizyczno-chemiczne zachodzące pomiędzy zanieczyszczeniami gazowymi lub między gazami a pyłami i aerozolami tj. absorpcja, kondensacja, adsorpcja oraz reakcje chemiczne (Stein i in., 2000; Song i in., 1999; Raes i in., 2000; Desboeufs i in., 2001; Zhuang i in., 1999);
- sucha depozycja (osiadanie) zanieczyszczeń na podłożu;
- mokra depozycja zanieczyszczeń (wmywanie przez opady atmosferyczne i kropelki chmurowe);
- depozycja przez mgłę i kropelki chmurowe lub bezpośrednie pochłanianie przez receptor zanieczyszczeń zawartych we mgłę i w kropelkach chmurowych (Juda-Rezler, 2000; Goncalves i in., 2000; Hoag i in., 1999).

Są to procesy o bardzo skomplikowanym przebiegu, który zależy od wielu czynników i parametrów, często ze sobą sprzężonych (Seinfeld, 1985; Zannetti, 1990). Można do nich zaliczyć przede wszystkim:

- rodzaj emitowanych zanieczyszczeń i wielkość ich emisji;
- rodzaj źródła emisji (punktowe, liniowe, powierzchniowe) jego parametry np. dla źródła punktowego: wysokość, średnia, prędkość wylotowa gazów, ich temperatura (Juda i in., 1974);
- ukształtowanie i pokrycie terenu, nad którym rozprzestrzeniają się zanieczyszczenia – góry, teren zabudowany, las, pole, woda, śnieg powodują, że tereny charakteryzują się różnymi współczynnikami szorstkości (Juda-Rezler, 2000; Markiewicz, 2004);
- warunki meteorologiczne – typ cyrkulacji atmosferycznej, stan równowagi atmosfery, kierunek i prędkość wiatru, temperatura powietrza i jej pionowy gradient, wielkość i rodzaj opadów atmosferycznych w pobliżu źródła emisji i w pobliżu receptora, natężenie promieniowania słonecznego, zachmurzenie, wilgotność powietrza, wielkość pokrywy śnieżnej itp. (Walczewski, 2000; Markiewicz, 2004).

Opis obiegu zanieczyszczeń w atmosferze, oparty na bilansie masy zanieczyszczeń zakłada, że każde zanieczyszczenie wyemitowane do atmosfery zostaje po upływie pewnego czasu z niej usunięte (Juda-Rezler, 2000). Przy opisie tego procesu zakłada się, że zmianę stężenia zanieczyszczenia w atmosferze będącą efektem jego usuwania (depozycja, przemiany fizyczno-chemiczne) można w uproszczeniu wyrazić za pomocą równania zaniku pierwszego rzędu:

$$\frac{dC}{dt} = -KC \quad (1.1)$$

gdzie K [s^{-1}] jest współczynnikiem zaniku zanieczyszczenia. Po scałkowaniu równania (1.1) otrzymujemy:

$$C(t) = C_0 \exp(-Kt) \quad (1.2)$$

gdzie:

$C(t)$ – stężenie zanieczyszczenia w powietrzu po upływie czasu t [$\mu g\ m^{-3}$],

C_0 – stężenie początkowe [$\mu g\ m^{-3}$],

t – czas [s].

Średni czas przebywania (z ang. residence time) zanieczyszczenia w atmosferze - τ - to czas, w którym stężenie zanieczyszczenia zmniejszy się do e^{-1} wartości stężenia początkowego, czyli zgodnie z (1.2):

$$\tau = \frac{1}{K} \quad (1.3)$$

Czas połowicznej przemiany (rozpadu) zanieczyszczenia – oznaczany $\tau_{1/2}$ - to czas, w którym stężenie początkowe zanieczyszczenia C_0 zmniejszy się o połowę, czyli $C_0/C(\tau_{1/2})=2$ (van Paul i in., 1998). Zatem:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{K} = \frac{0,693}{K} \quad (1.4)$$

Poniżej omówiono trzy główne procesy powodujące usuwanie zanieczyszczeń z atmosfery (Zannetti, 1990; Juda-Rezler, 2000; Markiewicz, 2004).

Proces suchej depozycji - suchego osiadania (z ang. dry deposition) zanieczyszczeń na podłożu jest uzależniony od stężenia tych substancji w atmosferze, od ich turbulencyjnego i molekularnego transportu w przyziemnej warstwie atmosfery, od chemicznej i fizycznej charakterystyki zanieczyszczeń oraz od zdolności podłoża (receptora) do absorpcji zanieczyszczeń (Juda-Rezler, 2000). Miarą intensywności suchego osiadania zanieczyszczeń na podłożu jest prędkość suchego osiadania $V_d(z)$ będąca stosunkiem strumienia gazu skierowanego do podłoża (F) do jego stężenia na wysokości z ($C(z)$) (Juda-Rezler, 2000; Markiewicz, 2004):

$$V_d(z) = \frac{F}{C(z)} \quad (1.5)$$

Prędkość suchego osiadania określa stopień absorpcji danego zanieczyszczenia przez określony rodzaj receptora i przy określonych warunkach meteorologicznych. Wielkość prędkości suchego osiadania jest uzależniona od wielu czynników, które można zgrupować następująco:

- czynniki meteorologiczne (stan równowagi atmosfery, temperatura i wilgotność powietrza, prędkość wiatru, usłonecznienie);
- parametry podłoża (rodzaj pokrycia terenu, aerodynamiczna szorstkość podłoża, pH wody lub gleby, wilgotność gleby itp.);
- parametry związane z roślinnością pokrywającą teren (typ roślinności, stopień otwarcia aparatów szparkowych, procesy zależne od pory roku i dnia, wilgotności powietrza, usłonecznienia);
- rodzaj zanieczyszczenia - jego cechy fizyczne i chemiczne (Juda-Rezler, 2000; Markiewicz, 2004).

Proces suchego osiadania zanieczyszczeń gazowych składa się z trzech etapów:

- transportu zanieczyszczeń przez przyziemną warstwę turbulencyjną;
- transportu zanieczyszczeń przez sublaminarną warstwę przy powierzchni ziemi;
- pochłaniania zanieczyszczeń przez powierzchnię, na której osiadają.

Efektywność suchego osiadania cząstek zależy przede wszystkim od ich rozmiarów, przy czym dla różnych rozmiarów różne procesy odgrywają główną rolę. Wszystkie te czynniki są uwzględniane przez zunifikowany model matematyczny stosowany w EMEP-ie.

Mokra depozycja – wymywanie (z ang. wet deposition) zanieczyszczeń z atmosfery jest procesem polegającym na przechwytywaniu zanieczyszczeń przez chmury i/lub kropelki opadu, w wyniku czego zanieczyszczenia są doprowadzane do podłoża. Wymywanie zanieczyszczeń wiąże się z następującymi procesami (Juda-Rezler, 2000; Markiewicz, 2004):

- absorpcja zanieczyszczeń w chmurach (z ang. in cloud scavenging); zaabsorbowane zanieczyszczenia mogą być przenoszone z chmurą na dalekie odległości, sięgające kilkuset kilometrów;
- pochłanianie zanieczyszczeń przez kropelki wypadające z chmur i przenoszenie ich wraz z opadem do powierzchni ziemi – wymywanie podchmurowe (z ang. below cloud scavenging) (Goncalves i in., 2000).

Proces wymywania podchmurowego stanowi efektywny mechanizm usuwania rozpuszczalnych zanieczyszczeń gazowych i aerozoli o średnicy cząstek $d > 1 \mu\text{m}$. Wymywanie tego typu odgrywa ważną rolę w sytuacji, gdy stężenia gazów lub aerozoli są większe pod chmurą niż w chmurze. Zatem zjawisko to zachodzi szczególnie intensywnie w pobliżu źródeł emisji. Wymywaniu podlegają zarówno gazy, jak i aerozole.

Parametry, które mają najbardziej istotny wpływ na wymywanie zanieczyszczeń z atmosfery można zgrupować następująco:

- parametry charakterystyczne dla danego zanieczyszczenia – jego stan skupienia, stężenie w atmosferze, rozpuszczalność, wielkość cząstek w przypadku pyłu;
- parametry charakteryzujące opad: rodzaj, czas trwania, natężenie, rozmiar kropeł (Kasper-Giebl i in., 1999);
- parametry opisujące stan zanieczyszczenia powietrza w rejonie objętym opadem, a w szczególności: obecność cząstek pyłu stanowiących jądra kondensacji pary wodnej, występowanie katalizatorów przemian chemicznych mających miejsce w kroplach dla zabsorbowanych zanieczyszczeń itp.;
- parametry meteorologiczne, a szczególnie temperatura układu dwufazowego gaz-ciecz, prędkość wiatru;
- parametry związane z topografią terenu, nad którym występuje opad. Na obszarach nizinnych proces ten jest w małym stopniu uzależniony od podłoża. Natomiast w górach występuje często zwiększona mokra depozycja wskutek tzw. efektu seeder-feeder, polegającego na wymywaniu przez krople deszczu zanieczyszczeń z chmur orograficznych, przez co w opadzie docierającym do podłoża znajdują się zarówno zanieczyszczenia wymywane przez krople deszczu z atmosfery, jak i przechwycone z chmur orograficznych (zjawisko zachodzi przy dużych różnicach w wysokości terenu: dolina-wzniesienie) (Juda-Rezler, 2000).

Zmianę stężenia zanieczyszczenia gazowego w powietrzu będącą skutkiem jego usuwania przez opady można opisać równaniem zaniku pierwszego rzędu:

$$\frac{dC}{dt} = -\Lambda C \quad (1.6)$$

gdzie Λ [jednostka czasu⁻¹] jest współczynnikiem wymywania (z ang. scavenging coefficient).

Po scałkowaniu równania (1.6) otrzymujemy równie opisujące zmiany stężenia zanieczyszczenia w powietrzu zachodzące w czasie wskutek wymywania:

$$C(t) = C_0 \exp(-\Lambda t) \quad (1.7)$$

gdzie:

$C(t)$ – stężenie zanieczyszczenia gazowego w powietrzu po upływie czasu t [$\mu\text{g m}^{-3}$],

C_0 – stężenie początkowe [$\mu\text{g m}^{-3}$],

t – czas trwania opadu [jednostka czasu].

Szybkość usuwania zanieczyszczeń przez opady można także opisywać za pomocą stosunku wymywania (z ang. washout ratio lub scavenging ratio) (Juda-Rezler, 2000):

$$W_r = \frac{k_0}{C_0} \quad (1.8)$$

gdzie:

W_r – stosunek wymywania [-],

k_0 – stężenie zanieczyszczenia w opadzie [μgm^{-3}],

C_0 – stężenie zanieczyszczenia w powietrzu [μgm^{-3}].

Wymywanie z atmosfery cząstek i aerozoli jest nieco prostszym zjawiskiem niż opisane dla zanieczyszczeń gazowych. Zakłada się, że proces wymywania cząstek jest nieodwracalny. Dyfuzja molekularna i turbulencyjna oraz działanie sił grawitacyjnych i elektrycznych przyczyniają się do tego, iż cząstki pyłu oraz krople wody zbliżają się, stykają i łączą się ze sobą. Przyjmuje się, że cząstki raz zetknięte z kroplą wody pozostają z nią połączone. Następnie mogą być w całości usunięte z atmosfery lub też zostać rozpuszczone. Zmiana stężenia zanieczyszczenia pyłowego w powietrzu wskutek usuwania przez opady może być opisana podobnie jak dla gazów - przy pomocy równania zaniku pierwszego rzędu.

Przemiany chemiczne zanieczyszczeń w atmosferze to procesy bardzo skomplikowane i trudne do precyzyjnego opisanie (Juda-Rezler, 2000). Szybkość reakcji zachodzących w atmosferze zależy od:

- rodzaju reagujących substancji (substratów reakcji) i ich stężeń,
- obecności w atmosferze katalizatorów reakcji i ich stężeń,
- warunków w jakich przebiega reakcja: pory roku i dnia, parametrów meteorologicznych, a przede wszystkim temperatury, ciśnienia, uśłonecznienia, wilgotności i zachmurzenia (Avery i in., 2001).

Jeśli sparametryzujemy reakcje chemiczne pierwszego rzędu, to zmianę stężenia zanieczyszczenia gazowego w powietrzu na skutek jego przemiany chemicznej zachodzi zgodnie z równaniem zaniku pierwszego rzędu (1.1). Po scałkowaniu otrzymujemy:

$$C(t) = C_0 \exp(-\alpha t) \quad (1.9)$$

gdzie:

$C(t)$ – stężenie zanieczyszczenia gazowego w powietrzu po upływie czasu t [μgm^{-3}],

C_0 – stężenie początkowe [μgm^{-3}],

α - stała szybkości reakcji, wyznaczana empirycznie i będąca zazwyczaj funkcją aktualnej temperatury powietrza [jednostka czasu⁻¹],

t – czas [jednostka czasu].

Jednak większość reakcji zachodzących w atmosferze stanowią reakcje wyższych rzędów, a przemiany mają charakter nieliniowy (czyli zmiany stężenia lub depozycji zanieczyszczeń nie są proporcjonalne do przyczyny, która je wywołała). Do opisu zachodzących w atmosferze nieliniowych przemian chemicznych służą modele chemiczne, które współpracują z modelami rozprzestrzeniania zanieczyszczeń.

Wyemitowany do atmosfery dwutlenek siarki ulega utlenianiu, którego końcowymi produktami są kwas siarkowy i siarczany. Siarczany – występujące w atmosferze jako cząstki stałe – mogą być transportowane na dalekie odległości zanim zostaną usunięte w wyniku suchej lub mokrej depozycji. Procesy te wprowadzają siarczany z atmosfery do innych ekosystemów (Falkowska i in., 1995). Jony SO_4^{2-} zdeponowane

na powierzchni ziemi są transportowane przez wodę w glebie. Następuje wówczas wiązanie kationów zasadowych (w wielu ekosystemach stanowiące składniki odżywcze) i uwalnianie protonów, co prowadzi do zakwaszenia gleby (Howells, 1990; Mora, 2002). Mokra depozycja jest procesem dominującym w dostarczaniu siarki do ekosystemów, szczególnie w rejonach o dużych sumach opadów i w rejonach o małych stężeniach związków siarki w powietrzu. Sucha depozycja odgrywa znaczącą rolę w terenach charakteryzujących się wysokim stężeniem zanieczyszczeń powietrza i jest wzmożona w ekosystemach leśnych. Generalnie można przyjąć, że znaczenie suchej depozycji siarki maleje, a mokrej rośnie w miarę zwiększania się odległości od źródła emisji. Inne procesy związane z depozycją – depozycja poprzez mgłę i kropelki chmurowe – nie są uwzględniane ani w programie pomiarowym stacji monitoringowych ani w modelowaniu w ramach EMEP-u. Procesy te – poza szczególnymi obszarami tj. wysokie góry porośnięte lasem – są zaniedbywane (Lövbld i in., 2004b).

Związki azotu emitowane są w procesach spalania głównie jako tlenek azotu (NO) z niewielką domieszką dwutlenku azotu (NO₂). Tlenek azotu jest stopniowo utleniany do dwutlenku azotu, następnie do kwasu azotowego, azotowego i wreszcie do azotanów. Kwas azotowy łatwo reaguje z gazami i cząstkami stałymi w powietrzu i jest szybko deponowany na powierzchni. Sformowane w postaci stałych cząstek azotany mogą być – podobnie jak siarczany – transportowane na dalekie odległości i deponowane do podłoża z dala od źródeł emisji NO_x. Dalszy los związków azotu w środowisku zależy od stopnia odżywienia ekosystemu, do którego dotarły. Większość ekosystemów charakteryzuje się niedoborem azotu, zatem ten, który jest deponowany (zarówno w formie mokrej, jak i suchej depozycji cząstek) rośliny wykorzystują jako składnik odżywczy (Erisman i in., 1997). W wielu przypadkach powoduje to intensyfikację ich wzrostu. Dopływ azotu do ekosystemów w ilościach większych niż mogą być przyswojone przez rośliny powoduje ich transport z wodą w glebie i wypłukiwanie kationów, co prowadzi do zakwaszenia (podobnie jak w przypadku siarczanów) (Lövbld i in., 2004b).

Gazowy amoniak (NH₃) może być bezpośrednio deponowany do ekosystemów lub może wchodzić w reakcje z cząsteczkami o charakterze kwaśnym (Kelly i in., 2005). W ten sposób tworzą się jony amonowe, które – podobnie, jak siarczany i azotany – mogą być transportowane na dalekie odległości (1000 – 2000 km, a nawet więcej od źródła emisji). Amoniak ma stosunkowo krótki czas przebywania w atmosferze, ale utworzone sole (NH₄NO₃, (NH₄)₂SO₄, NH₄Cl) podlegają transportowi na dalekie odległości (Walker, 2000). Około 20-40% emitowanego NH₃ jest deponowane blisko źródła, a reszta ulega transformacji do jonów amonowych (NH₄⁺), które mogą zostać zdeponowane w pobliżu źródła lub przetransportowane daleko od niego (Aneja i in., 2001). Konwersja NH₃ do NH₄⁺ jest uzależniona od wilgotności względnej, temperatury, obecności tlenków azotu i siarki (Sutton i in., 2003). Losy jonów amonowych w ekosystemie są takie, jak azotanów. Jako substancja odżywcza są wykorzystywane przez rośliny tak długo, jak długo ekosystem ich potrzebuje (Lövbld i in., 2004b). Zarówno amoniak, jak i jony amonowe odgrywają ważną rolę w nawożeniu ekosystemów (Galloway i in., 2003). Jony amonowe wpływają pośrednio na proces zakwaszania, ponieważ w glebie i wodach ulegają nityfikacji wg reakcji
$$\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$$

Głównymi składnikami pyłu w rejonach oddalonych od źródeł emisji są siarczany i azotany, przy czym w Europie środkowej dominują azotany amonu a w Europie wschodniej siarczany amonu (Semb i in., 2000).

1.4. Zmiany emisji, stężeń, depozycji i ładunków krytycznych zanieczyszczeń kwasotwórczych w Europie

W ramach programu EMEP śledzone są zarówno zmiany emisji, jak i trendy stężeń i depozycji zanieczyszczeń powietrza. Pozwala to na ocenę długofalowych zmian jakości powietrza i wielkości ładunków wprowadzanych z opadami do ekosystemów na kontynencie europejskim, będących konsekwencją polityki ograniczania emisji zanieczyszczeń. Analizowane są również zmiany wielkości obszarów, na których depozycja zanieczyszczeń kwasotwórczych przekracza ładunki krytyczne (Mill, 2004). W tej części pracy przedstawiono zmiany sytuacji w Europie po 25 latach funkcjonowania Konwencji w sprawie transgranicznego zanieczyszczania powietrza na dalekie odległości i jej Protokołów, co stanowi tło do dalszych – bardziej szczegółowych – rozważań. Zmiany wielkości stężeń zanieczyszczeń powietrza oraz depozycji substancji zakwaszających w Polsce wynikają nie tylko z polityki państwa, ale także są efektem zmian zachodzących w innych częściach Europy (zwłaszcza zmian emisji zanieczyszczeń kwasotwórczych) (Berge i in., 1999; Giannitrapani i in., 2006).

Prezentowane wielkości emisji są oparte tak dalece, jak to możliwe na oficjalnie raportowanych przez kraje do bazy danych, choć niektóre zostały skorygowane przez ekspertów (Expert Emissions) (Vestreng i in., 2005; 2006; webdab.emep.int). Uwzględniono emisje ze źródeł antropogenicznych, zgrupowanych w następujących kategoriach: procesy spalania w sektorze produkcji i transformacji energii (S01), procesy spalania w sektorze komunalnym i mieszkaniowym (S02), procesy spalania w przemyśle (S03), procesy produkcyjne (S04), wydobywanie i dystrybucja paliw kopalnych (S05), zastosowanie rozpuszczalników i innych produktów (S06), transport drogowy (S07), inne pojazdy i urządzenia (S08), zagospodarowanie odpadów (S09), rolnictwo (S10), inne źródła emisji i pochłaniania zanieczyszczeń (S11).

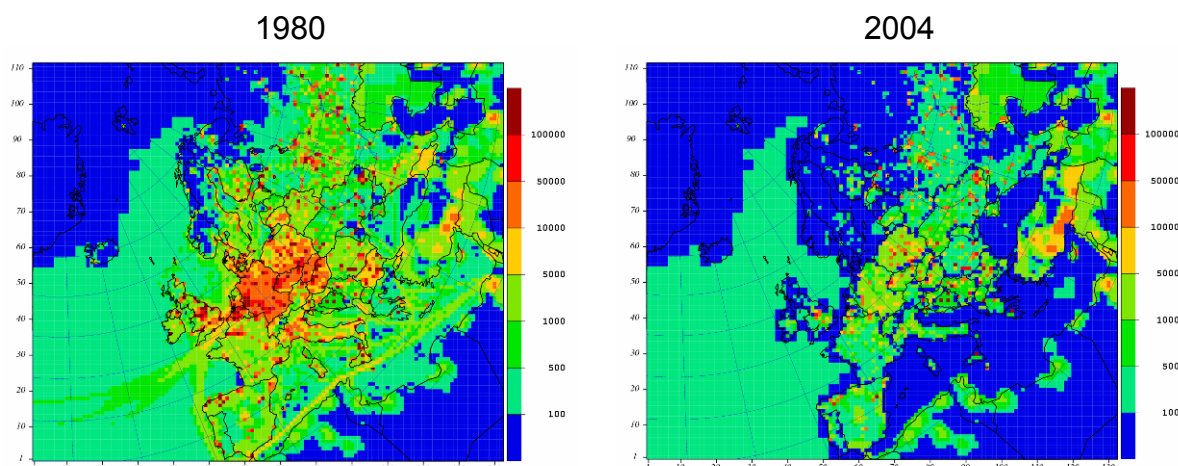
Przedstawione rozkłady przestrzenne stężeń w powietrzu i depozycji związków siarki i azotu są wynikiem obliczeń modelowych przy użyciu najnowszej wersji modelu zunifikowanego (Simpson i in., 2003) i zostały zaczerpnięte z witryny internetowej EMEP-u (www.emep.int) lub udostępnione przez MSC-W (Promotora pracy) na potrzeby pracy. Pokazano również zmiany w czasie średnich dla obszaru EMEP-u stężeń zanieczyszczeń powietrza i sumarycznych wartości depozycji związków siarki i azotu. Dodatkowe obliczenia i wykresy niedostępne bezpośrednio z modelu wykonano na podstawie danych, pochodzących ze strony www.emep.int).

1.4.1. Związki siarki

W latach 80-tych znacząca emisja związków siarki miała miejsce w większości państw europejskich, co skutkowało niezadowalającą (dla zdrowia ludzi i roślinności) jakością powietrza oraz zakwaszeniem ekosystemów. Największa emisja w latach 80-tych miała miejsce w dużych krajach. Ponad 7 mln t (7000Gg) emitowały Niemcy i Rosja, ponad 4 mln t Polska i Wielka Brytania, a więcej niż 3 mln ton: Francja, Włochy i Ukraina (Vestreng, 2002, 2005). Głównym źródłem emisji SO₂, zarówno w Europie, jak i w Polsce, było w latach 80-tych i 90-tych i pozostaje obecnie spalanie paliw w produkcji i transformacji energii. Jedynym krajem europejskim, w którym ponad 30% emisji SO₂ pochodzi z naturalnych źródeł – wulkanów – są Włochy (Lövbald i in., 2004b).

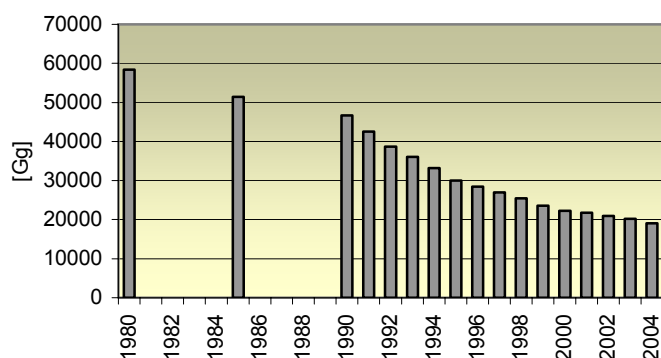
Na Rys. 1.6 pokazano rozkład emisji SO_x w kwadratach EMEP w latach 1980 i 2004. W minionych 25 latach niemal w całej Europie obserwowano znaczące zmniejszenie emisji tlenków siarki do powietrza (wzrost w Turcji oraz na międzynarodowych wodnych szlakach komunikacyjnych). Nie zmieniło się jednak

rozmieszczenie obszarów charakteryzujących się największą emisją, choć stopniowemu zmniejszaniu ulegały wartości bezwzględne. W znaczącej części Europy zmniejszenie emisji SO₂ osiągnęło 1000 Mg na oczko siatki i więcej.



Rys. 1.6. Porównanie rozkładów przestrzennych emisji SO_x na obszarze EMEP dla lat 1980 i 2004. Jednostki: Mg na rok na oczko siatki. Źródło: EMEP.

Obszary o największej emisji SO_x w Europie znajdowały się i w dalszym ciągu się znajdują w zachodnich Niemczech, w Polsce, Czechach, Wielkiej Brytanii i Turcji. Generalnie można zatem stwierdzić, że w większości są one położone na zachód, północny i południowy zachód od Polski. Należy się zatem spodziewać, że napływ powietrza z tych kierunków może powodować wystąpienie największych wartości stężenia związków siarki w powietrzu i opadach atmosferycznych w Polsce.



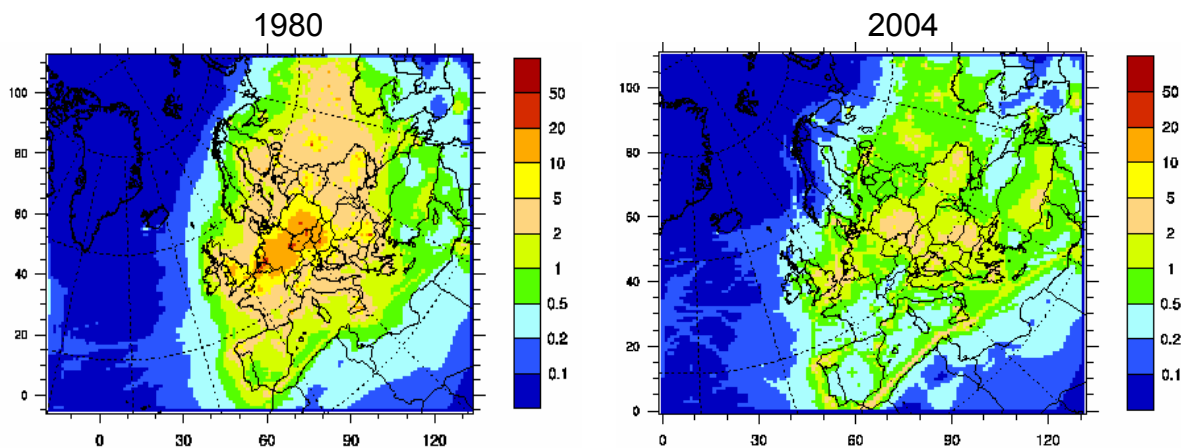
Rys. 1.7. Zmiany emisji SO_x [Gg] na obszarze EMEP-u. (webdab.emep.int; Vestreng, 2006)

1999 osiągnął ponad 60%. W następnych latach emisja utrzymywała się na zbliżonym poziomie, z nieznaczną tendencją spadkową. Obserwuje się zróżnicowanie redukcji emisji pomiędzy regionami i krajami (Smith i in., 2001). Największy spadek – blisko 90% - osiągnęły Austria, Niemcy, Szwajcaria i kraje Skandynawskie. Najmniejszy spadek zanotowały kraje Europy południowo-wschodniej, gdzie całkowita emisja SO_x zmalała o 40% (Lövbld i in., 2004b). Redukcja jest zauważalna dla wszystkich sektorów emisji antropogenicznej, za wyjątkiem wspomnianych wcześniej statków (Derbent i in., 2005).

Na Rys. 1.7 pokazano roczne wartości emisji SO_x ze źródeł antropogenicznych na obszarze EMEP-u, pomijając emisje ze źródeł naturalnych tj. emisję morską czy wulkaniczną. Emisja tlenków siarki systematycznie malała od roku 1980, osiągając w 2004 roku redukcję wynoszącą 67% w stosunku do roku 1980. Największy spadek miał miejsce po roku 1990 - pomiędzy rokiem 1980 a

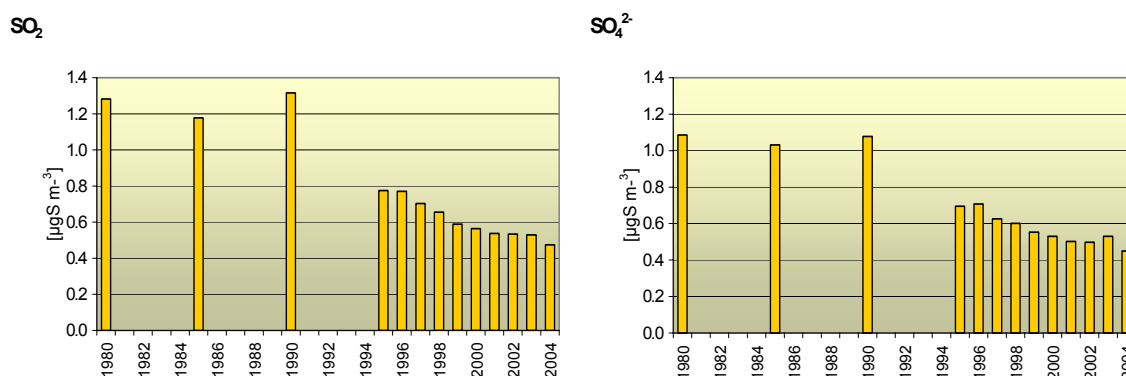
Do takiego stanu przyczyniły się działania podjęte w celu ograniczenia zakwaszenia ekosystemów (zwłaszcza jezior w Skandynawii) i zamierania lasów na terenach górskich (Niemcy, Czechy, Polska) oraz zmiany polityczne i ekonomiczne w krajach Europy Wschodniej. Pośród działań zmierzających do ograniczenia emisji należy wymienić: odsiarczanie spalin w wielu elektrowniach, ograniczanie ilości siarki oleju opałowym, redukcja emisji w przemyśle, zmiany w systemie energetycznym będące konsekwencją kryzysu paliwowego, a także (choć nie zaplanowane) przemiany gospodarcze po upadku muru berlińskiego.

Skutkiem zmniejszenia emisji było zmniejszenie poziomu zanieczyszczenia powietrza. W 1980 roku stężenie dwutlenku siarki osiągało największe wartości w Europie środkowej – w Niemczech, Polsce, Czechach, Słowacji, Belgii ($>10 \mu\text{gS m}^{-3}$, a w nielicznych kwadratach $> 20 \mu\text{gS m}^{-3}$). Najmniejsze wartości stężenia SO_2 miały miejsce na krańcach obszaru obliczeniowego EMEP (Rys. 1.8). W roku 2004 na przeważającym obszarze Europy stężenie zmalało, osiągając wartości z przedziału 2 – $5 \mu\text{gS m}^{-3}$ w Polsce, Wielkiej Brytanii, Rumunii, Czechach, Słowacji i na Ukrainie; na pozostałym obszarze było mniejsze.



Rys. 1.8. Porównanie rozkładów przestrzennych stężenia dwutlenku siarki [$\mu\text{gS m}^{-3}$] w powietrzu na obszarze EMEP-u dla lat 1980 i 2004. Źródło: webdab.emep.int

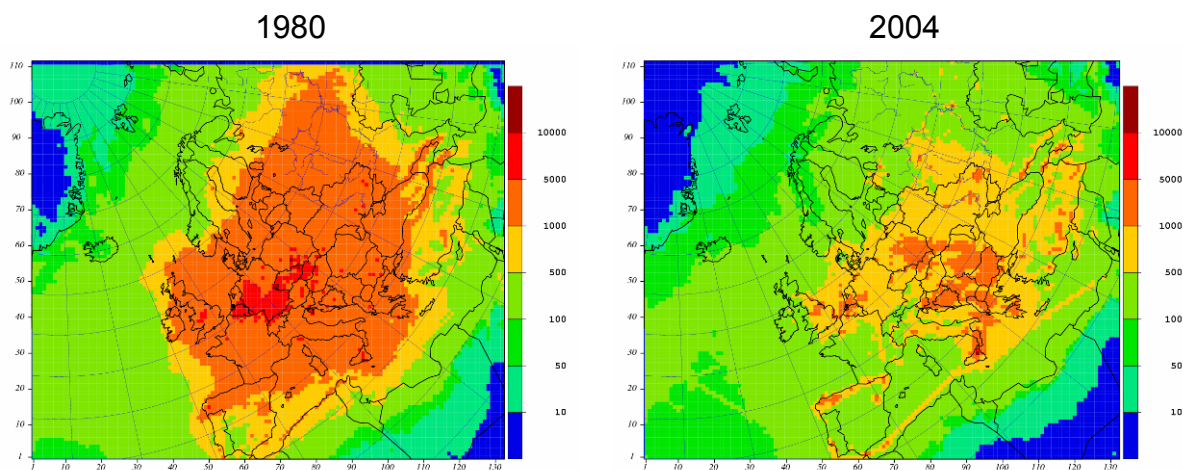
W rozkładzie przestrzennym stężenia siarczanów w powietrzu również nastąpiły zmiany. W roku 1980 na przeważającym obszarze Europy stężenie SO_4^{2-} w powietrzu osiągało wartości z przedziału 2 – $5 \mu\text{gS m}^{-3}$, a w 2004 z przedziału 0,5 - $1 \mu\text{gS m}^{-3}$ i 1 - $2 \mu\text{gS m}^{-3}$ w Europie południowej.



Rys. 1.9. Zmiany średniego stężenia SO_2 i SO_4^{2-} w powietrzu [$\mu\text{gS m}^{-3}$] na obszarze EMEP-u. (Źródło danych: webdab.emep.int)

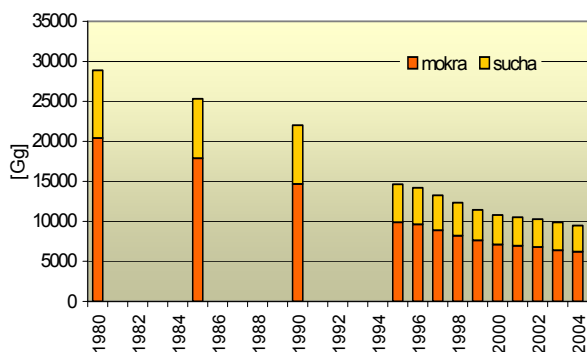
Średnie dla całego obszaru EMEP-u roczne wartości stężenia SO_2 i SO_4^{2-} wykazywały w okresie 1980-2004 wyraźną tendencję spadkową, za wyjątkiem przełomu lat 80- i 90-tych, gdy wystąpiły największe wartości (Rys. 1.9). Stężenie dwutlenku siarki w roku 2004 zmalało o 63%, a siarczanów – 59% w stosunku do wartości z roku 1980.

Zmalało również stężenie siarczanów w opadach, dzięki czemu zmniejszyła się mokra depozycja siarki. Konsekwencją spadku stężenia dwutlenku siarki i siarczanów w powietrzu było zmniejszenie suchej depozycji. Tym samym w dużej części Europy znacząco zmalała całkowita depozycja siarki (Rys. 1.10). W 1980 roku największa depozycja miała miejsce w zachodniej i południowej części Niemiec, Czechach, Słowacji, Belgii i w południowej Polsce (ponad 5000 mgS m^{-2}). Na przeważającym obszarze Europy wielkość rocznej depozycji siarki mieściła się wówczas w przedziale 1000-5000 mgS m^{-2} , a w roku 2004 takie wartości występowały na ograniczonym obszarze głównie w Europie południowej. Na pozostałym obszarze osiągnęła ona wartości z przedziału 100 – 1000 mgS m^{-2} .



Rys. 1.10. Porównanie rozkładów przestrzennych całkowitej depozycji siarki na obszarze EMEP-u dla lat 1980 i 2004. Jednostki: mgS m^{-2} na rok. Źródło: EMEP.

Całkowita depozycja siarczanów na obszarze EMEP-u wykazywała wyraźną tendencję spadkową i w roku 2004 zmalała o 67% w stosunku do wartości z roku 1980 (Rys. 1.11). W 2004 roku mokra depozycja SO_4^{2-} zmniejszyła się o 69% w porównaniu z rokiem 1980.

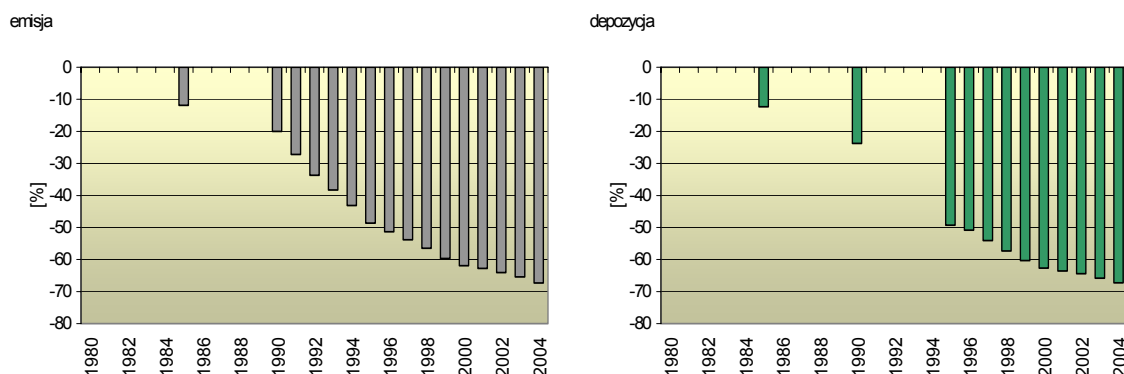


Rys. 1.11. Zmiany suchej i mokrej depozycji siarki [Gg] na obszarze EMEP-u. (Źródło danych: webdab.emep.int)

Sucha depozycja również systematycznie malała, osiągając w 2004 roku 61% redukcji. Sucha depozycja siarki przyjmowała mniejsze wartości w poszczególnych latach niż mokra, ale stopień redukcji obu tych form był zbliżony. W roku 1980 sucha depozycja stanowiła 29%, a w 2004 – 34% całkowitej depozycji siarki.

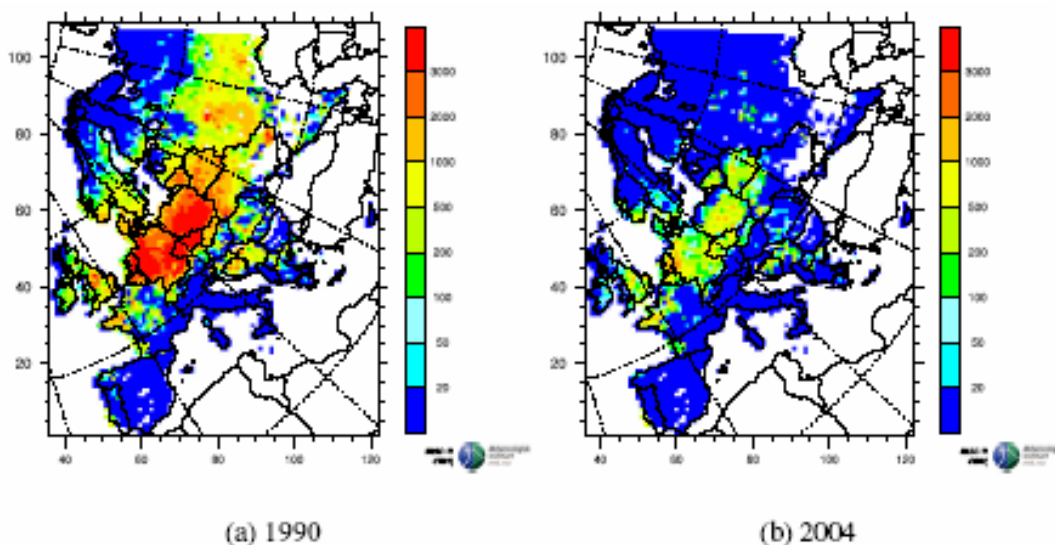
Przyjmując jako wyjściową wartość emisji i depozycji dla

roku 1980 obliczono zmiany tych wielkości w poszczególnych latach (Rys. 1.12). Zmiany depozycji odzwierciedlają zmiany emisji w poszczególnych latach (Fowler i in., 2007). W analizowanym okresie redukcja emisji i depozycji na obszarze EMEP wyniosła 67%.



Rys. 1.12. Względne zmiany emisji i depozycji związków siarki na obszarze EMEP-u w poszczególnych latach w stosunku do roku 1980. (Źródło danych: webdab.emep.int)

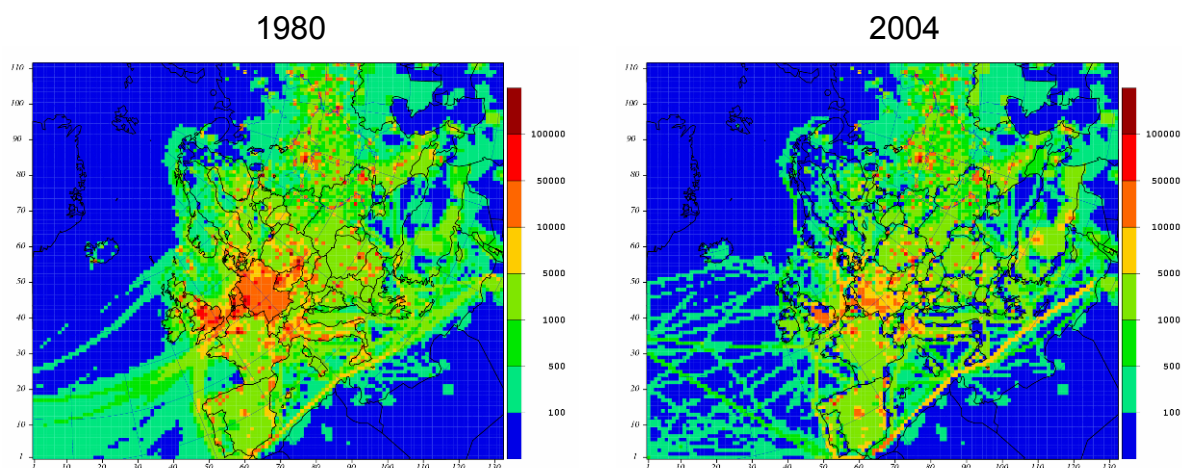
W krajach o dużej depozycji, jak Niemcy, Polska, Czechy, Słowacja i krajach o wrażliwych na zakwaszenie glebach, jak kraje Skandynawskie w latach 80-tych obserwowano poważne zakwaszenie. Ograniczenie emisji uzyskane głównie po roku 1990 przyniosło efekt w ekosystemach. Największą poprawę odnotowano w Czechach, Niemczech i w Polsce, gdzie przekroczenia ładunków krytycznych zmalały z ok. 3000 eq ha⁻¹rok⁻¹ w 1990 roku do poniżej 500 eq ha⁻¹rok⁻¹ w 2004. Powierzchnia zagrożonych ekosystemów zmalała w tych krajach z blisko 100% do 75% w Czechach, 58% w Polsce i 55% w Niemczech (Fagerli i in., 2006). Zgodnie z obliczeniami na dużych obszarach Francji, Rosji, Skandynawii i krajach nadbałtyckich dopływ substancji zakwaszających jest mniejszy niż ładunki krytyczne i może się rozpocząć proces odradzania ekosystemów (Lövbald i in., 2004b). Generalnie można stwierdzić dużą poprawę sytuacji w Europie. Największą redukcję uzyskano w krajach, gdzie ekosystemy są najbardziej wrażliwe na zakwaszenie, a tam, gdzie ekosystemy są bardziej odporne (np. w Europie południowej) depozycja ulega zmniejszaniu wolniej (Fagerli i in., 2006). Ciągłe jednak są rejony w Niemczech, Szwajcarii, Wielkiej Brytanii i południowej Skandynawii, gdzie ma miejsce znaczne przekroczenie ładunków krytycznych kwasowości (Rys. 1.13). Dla przywrócenia właściwego stanu wód w jeziorach skandynawskich wymagane są różne działania – dla niektórych wystarczy tylko redukcja depozycji siarki, dla innych – azotu, a dla jeszcze innych konieczne jest ograniczanie zarówno depozycji siarki, jak i azotu (Posch i in., 1997). Działania te wymagają dalszej współpracy międzynarodowej.



Rys. 1.13 Przekroczenia ładunków krytycznych kwasowości [$\text{eq ha}^{-1} \text{rok}^{-1}$] w latach 1990 (a) i 2004 (b) (Fagerli i in., 2006).

1.4.2. Związki azotu

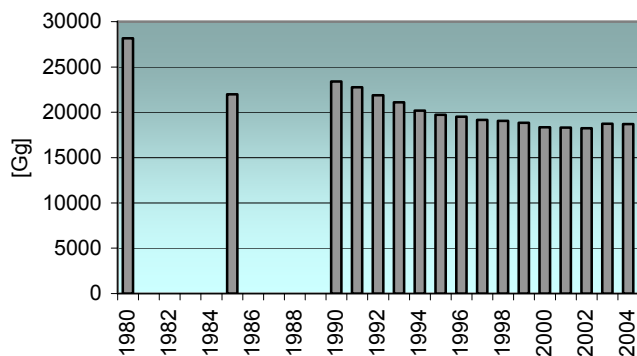
Obszary charakteryzujące się największymi wielkościami emisji tlenków azotu w Europie zlokalizowane są w Wielkiej Brytanii, Niemczech (szczególnie w północno-zachodniej części), krajach BeNeLuxu, Czechach, Włoszech, Polsce i Francji (Rys. 1.14). Podobnie, jak w przypadku tlenków siarki lokalizacja tych obszarów nie zmieniała się w okresie 1980-2004, ale wielkości emisji z kwadratów ulegały mniej znaczącej redukcji. Zatem również w przypadku tlenowych związków azotu za najbardziej niekorzystne kierunki napływu mas powietrza należy uznać zachód, północny i południowy zachód.



Rys. 1.14. Porównanie rozkładów przestrzennych emisji NO_x na obszarze EMEP-u dla lat 1980 i 2004. Jednostki: Mg na rok na oczko siatki. Źródło: EMEP.

Całkowita emisja tlenków azotu w Europie w roku 1980 była oceniana na 26 mln ton (Gg) NO_2 (8 mln ton w przeliczeniu na N). Z tej ilości ok. 4 mln ton NO_2 (1,2 mln ton N) pochodziło ze statków pływających po wodach międzynarodowych. Podobnie, jak w przypadku siarki największą emisją azotu charakteryzowały się duże kraje: ponad 2 mln ton emitowały Niemcy, Wielka Brytania, Federacja Rosyjska i Francja;

między 1 a 2 mln ton emitowały Włochy, Polska, Ukraina i Hiszpania (Löfblad i in., 2004b). Głównym źródłem emisji NO_x – zarówno w Polsce, jak i w Europie – było i jest spalanie paliw w procesie wytwarzania energii, jak też w silnikach samochodowych.



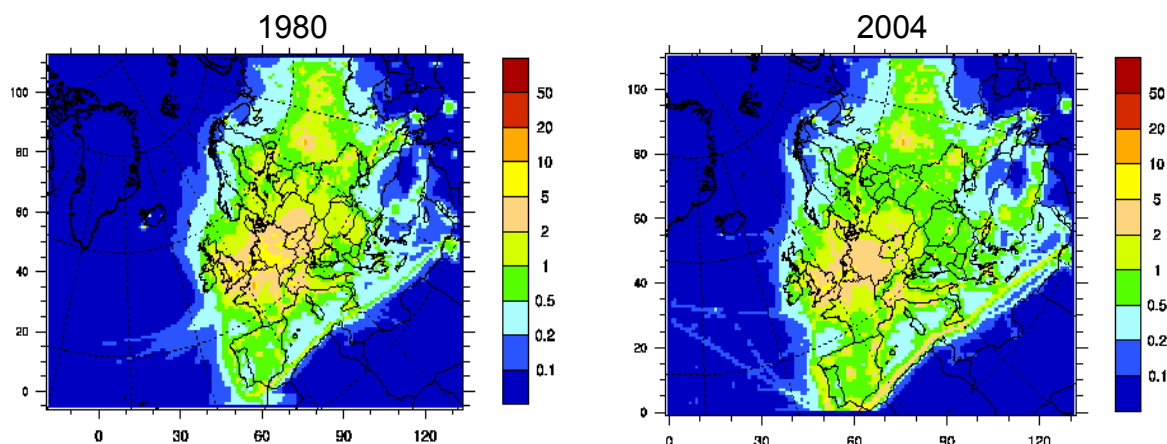
Rys. 1.15. Zmiany emisji NO_x [Gg] na obszarze EMEP-u. (Źródło danych: webdab.emep.int)

Emisja tlenków azotu w Europie wykazywała w okresie 1980 – 2004 tendencję malejącą, ale nie była ona tak wyraźna, jak w przypadku tlenków siarki. Największą emisję NO_x notowano w roku 1980; pięć lat później nastąpił 20% spadek, a po kolejnych pięciu latach niewielki wzrost. Od roku 1990 emisja tlenków azotu utrzymywała się w kolejnych latach na zbliżonym poziomie i stanowiła ok. 70% emisji z roku 1980 (Rys. 1.15). Znacząca część redukcji

przypadła na stałe źródła spalania. W roku 1980 ze źródeł tych pochodziło 40% całkowitej emisji NO_2 . Redukcja była bardziej widoczna w krajach, w których największa część emisji przypadała na duże źródła spalania (Niemcy, Wielka Brytania, Czechy, Polska), niż w krajach, w których główne źródło emisji stanowił transport.

Zmiana nośników energii z węgla na gaz lub energię atomową przyczyniła się zarówno do redukcji emisji tlenków siarki, jak i tlenków azotu. Pomimo redukcji emisji tlenków azotu dla wielu krajów – zwłaszcza w Europie zachodniej i południowo-zachodniej – wypełnienie zobowiązań nałożonych przez Protokół z Göteborga może być trudne.

W rozkładzie przestrzennym stężenia dwutlenku azotu w powietrzu na obszarze Europy w roku 2004 nie zaszły tak spektakularne zmiany w stosunku do roku 1980, jak obserwowane dla dwutlenku siarki (Rys. 1.16).

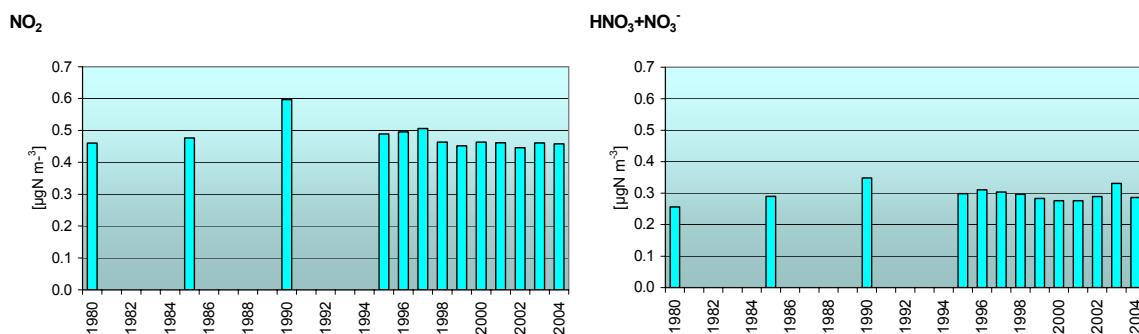


Rys. 1.16. Porównanie rozkładów przestrzennych stężenia dwutlenku azotu [$\mu\text{gN m}^{-3}$] w powietrzu na obszarze EMEP dla lat 1980 i 2004. Źródło: webdab.emep.int

Największe wartości stężenia NO_2 występowały w Niemczech, Wielkiej Brytanii, północnej Francji, krajach Beneluxu, Czechach, Słowacji, Austrii i w Polsce. Na

mapie widać wyraźnie wzrost stężenia tego zanieczyszczenia na morskich szlakach komunikacyjnych.

W latach 90-tych notowano wzrost stężenia NO_2 w powietrzu w stosunku do roku bazowego 1980, a następnie powrót do wartości z początkowego okresu. Średnie stężenie NO_2 na obszarze EMEP w roku 2004 zmalało o 0,5% w stosunku do wartości z roku 1980 i o 23% w stosunku do wartości z roku 1990, która była największa w wieloleciu (Rys. 1.17).

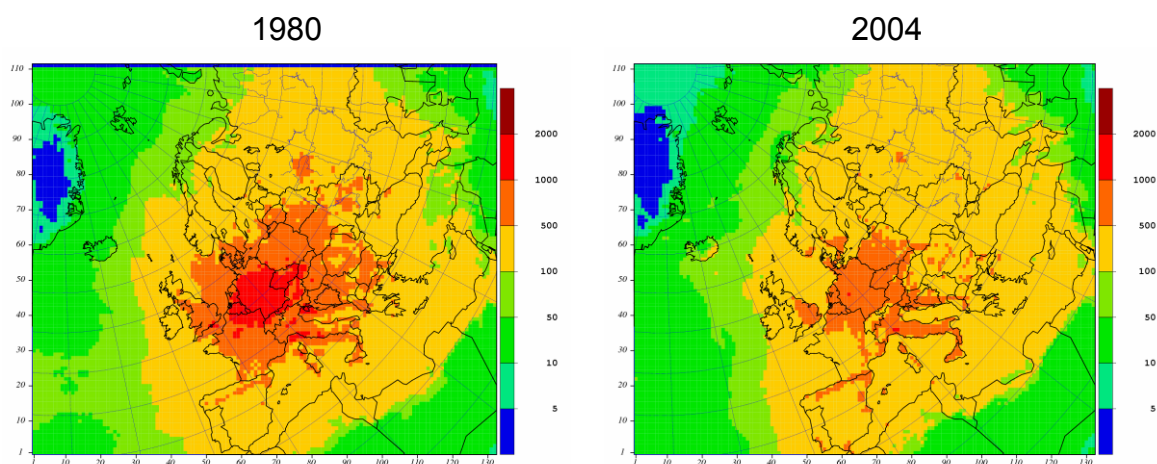


Rys. 1.17. Zmiany średniego stężenia NO_2 i $\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$ w powietrzu [$\mu\text{gN m}^{-3}$] na obszarze EMEP-u. (Źródło danych: webdab.emep.int)

W przypadku związków azotu utlenionego ($\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$) wystąpiły we wszystkich latach większe wartości stężenia niż w roku 1980, lecz zmiany z roku na rok były nieznaczne. Stężenie azotu w formie sumy $\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$ osiągało mniejsze wartości niż w postaci NO_2 .

Stężenie azotu w opadach w okresie 1980-2004 generalnie zmalało, choć różnice pomiędzy poszczególnymi latami bywały znaczące. W wielu miejscach w Europie trendy nie były statystycznie istotne.

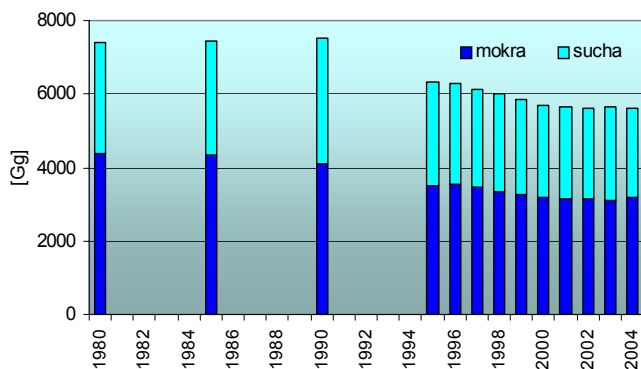
W okresie 1980 – 2004 wyraźnie zmniejszył się obszar charakteryzujący się największą depozycją azotanów (powyżej 1000 mgNm^{-2} w roku). W 1980 roku obejmował on niemal całe terytorium Niemiec, Belgii, Holandii i Luksemburga, Szwajcarii oraz północne Włochy i północno-wschodnią Francję. W 2004 roku obszar ten ograniczył się do północno-zachodniej części Niemiec, północnych Włoch oraz kilku miejsc w południowych Niemczech i Szwajcarii (Rys. 1.18).



Rys. 1.18. Porównanie rozkładów przestrzennych depozycji azotu utlenionego na obszarze EMEP-u dla lat 1980 i 2004. Jednostki: mgN m^{-2} na rok. Źródło: EMEP.

Zmniejszył się również – od obrzeży w stronę centrum - obszar występowania depozycji z przedziału 500-1000 mgN m⁻².

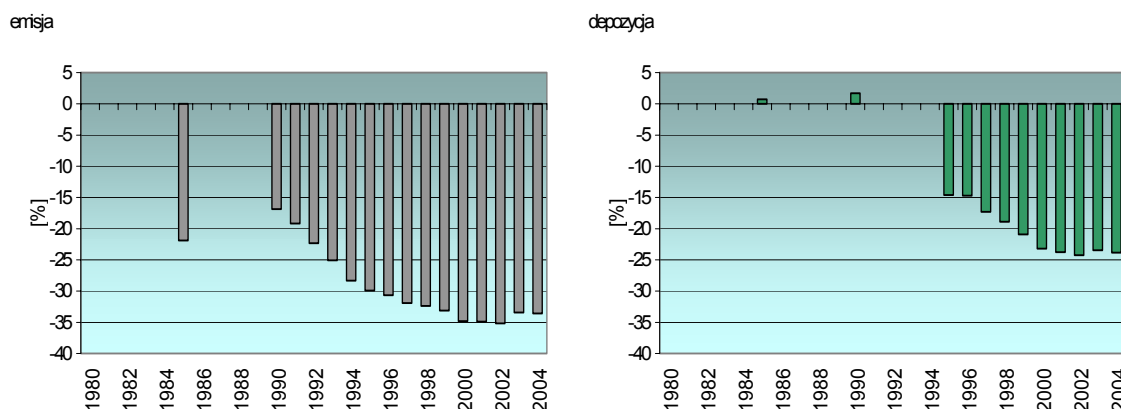
Mokra depozycja azotanów wykazuje tendencję spadkową, odpowiadającą spadkowi stężenia w opadach. Wahania między latami spowodowane były głównie



Rys. 1.19. Zmiany suchej i mokrej depozycji azotu utlenionego [Gg] na obszarze EMEP-u . (Źródło danych: webdab.emep.int)

zmianami wysokości opadów z roku na rok. W 2004 roku mokra depozycja NO₃⁻ zmalała o 27% w stosunku do roku 1980 (Rys. 1.19). Sucha depozycja w początkowym okresie rosła, a od 1995 roku systematycznie malała, osiągając w 2004 roku 81% wartości z roku 1980. Tym samym całkowita depozycja azotanów wzrastała na przełomie lat 80-tych i 90-tych, potem wykazywała tendencję spadkową. W 2004 roku jej wielkość na obszarze EMEP-u stanowiła 76% wartości z roku 1980.

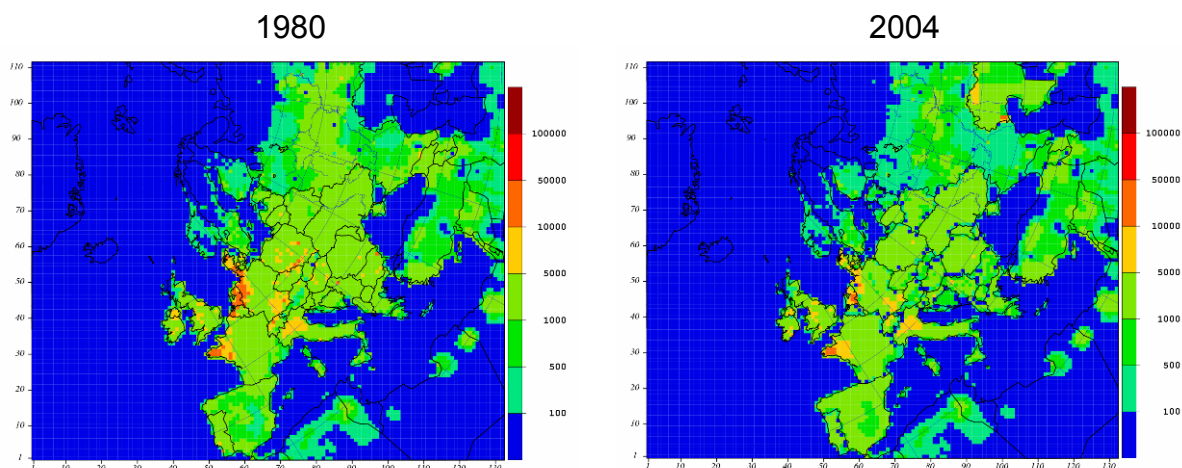
Porównując zmiany emisji NO_x i depozycji związków azotu utlenionego w latach 1980-2004 można stwierdzić, że najbardziej widoczne zmniejszenie emisji w stosunku do roku 1980 miało miejsce w latach 2000-2002 (Rys.1.20). Wówczas redukcja emisji wyniosła 35%. Redukcja depozycji azotu utlenionego miała miejsce dopiero w latach 1995-2004, po wzroście na przełomie lat 80-tych i 90-tych. Była ona mniej istotna niż redukcja depozycji – osiągnęła maksymalnie 24% w roku 2002 (w stosunku do roku 1980). Wskazuje to na eksport azotu poza obszar EMEP-u, który przypisuje się głównie wzrastającemu udziałowi emisji NO_x ze statków (Fowler i in., 2007).



Rys. 1.20. Względne zmiany emisji i depozycji związków azotu utlenionego na obszarze EMEP-u w poszczególnych latach w stosunku do roku 1980. (Źródło danych: webdab.emep.int)

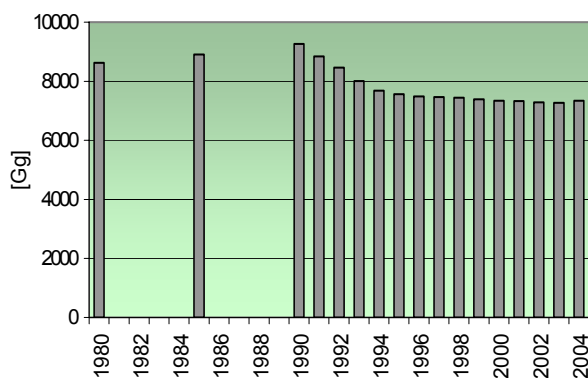
Głównym źródłem emisji amoniaku jest rolnictwo. Oszacowanie emisji tego składnika jest trudniejsze niż w przypadku tlenków siarki i azotu. Zmiany pola emisji amoniaku w Europie w latach 1980-2004 pokazano na Rys. 1.21. Obszar charakteryzujący się najwyższymi wielkościami emisji (10000-50000 Mg na oczko

siatki) był w roku 1980 nieco większy niż w roku 2004. Ale tereny, na których występuje największa emisja NH_3 pozostały te same. Należą do nich: Holandia, Belgia, północno-zachodnie i południowe Niemcy, północne Włochy, północna Francja, Wielka Brytania oraz środkowa i południowa Polska. Zatem emisja była największa w dużych krajach, głównie tych, w których prowadzono ekstensywne rolnictwo. Podobnie, jak w przypadku tlenowych związków siarki i azotu, także dla amoniaku obszarem o najmniejszej emisji w Europie jest Skandynawia.



Rys. 1.21. Porównanie rozkładów przestrzennych emisji NH_3 na obszarze EMEP dla lat 1980 i 2004. Jednostki: Mg na rok na oczko siatki. Źródło: EMEP.

W latach 80-tych miał miejsce wzrost emisji amoniaku, który został zahamowany na

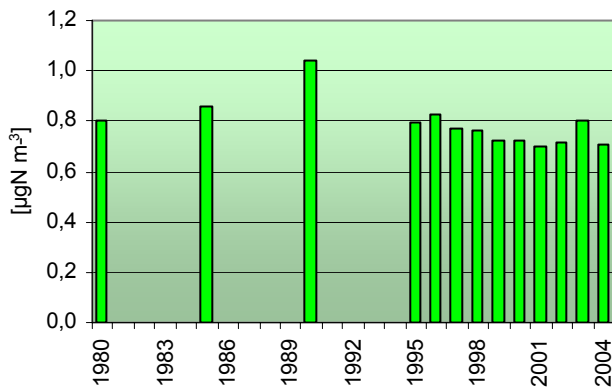


Rys. 1.22. Zmiany emisji NH_3 [Gg] na obszarze EMEP-u. (Źródło danych: webdab.emep.int; Vestreng, 2006)

początku lat 90-tych. Wówczas emisja zaczęła maleć, a w roku 1995 ustabilizowała się na stałym poziomie, o 13-15% niższym od obserwowanego w roku 1980 (Rys. 1.22). Trendy emisji różniły się dla różnych części Europy. Największy względny spadek miał miejsce po roku 1990 w krajach Europy wschodniej, gdzie emisja zmniejszyła się o ok. 50%. W pozostałych krajach spadek osiągnął ok. 10% (Lövbäck i in., 2004b).

W skali Europy emisja amoniaku w przeliczeniu na azot była zbliżona do emisji azotu emitowanego w postaci tlenków azotu.

Przebieg średniego dla obszaru EMEP-u stężenia sumy amoniaku (w postaci gazowej) i jonu amonowego (w postaci aerozolu) w powietrzu odzwierciedla wyraźnie zmiany emisji NH_3 z roku na rok (Rys.1.23). W roku 1985 i 1990 stężenie to osiągnęło wartości wyższe niż w roku 1980, natomiast w roku 1995 powróciło do poziomu z roku 1980, a następnie powoli malało. Średnie stężenie w roku 2004 zmalało o 12% w stosunku do wartości z roku 1980 i 32% w stosunku do

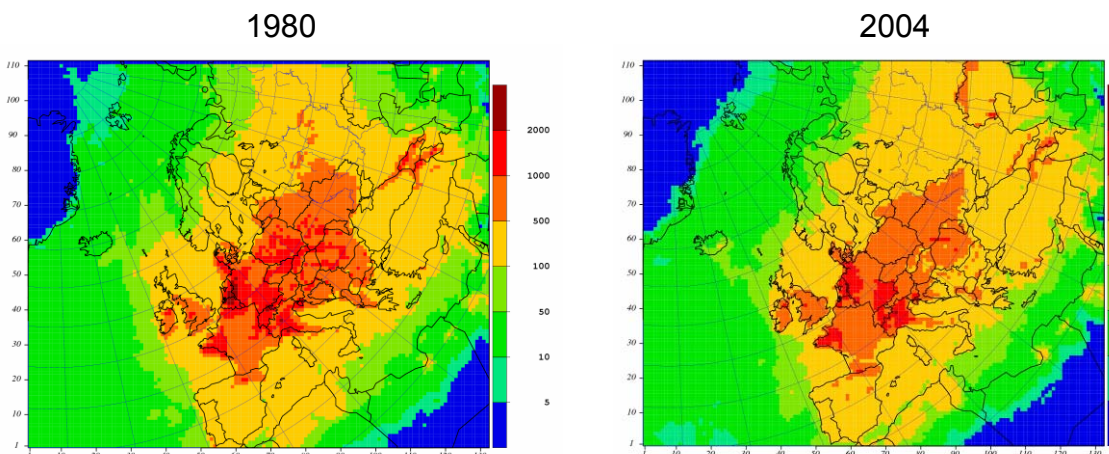


Rys. 1.23. Zmiany średniego stężenia $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ w powietrzu [$\mu\text{gN m}^{-3}$] na obszarze EMEP-u. (Źródło danych: webdab.emep.int)

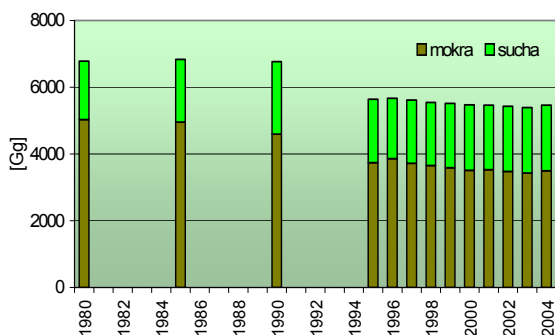
Natomiast na znacznym obszarze Polski, Czech, Słowacji i innych krajów Europy wschodniej zmalała z 1000-2000 mgN m^{-2} w roku 1980 do 500-1000 mgN m^{-2} w roku 2004.

maksymalnej wartości z roku 1990. Od 1999 roku stężenie $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ utrzymywało się na zbliżonym poziomie, ze wzrostem w roku 2003.

W rozkładzie przestrzennym depozycji azotu zredukowanego zaszły niewielkie zmiany w okresie 1980-2004 (Rys. 1.24). W roku 2004 depozycja azotu zredukowanego w granicach 1000-2000 mgN m^{-2} utrzymała się w północnych i południowych Niemczech, północno-zachodniej Francji, północnych Włoszech i Szwajcarii.



Rys. 1.24. Porównanie rozkładów przestrzennych depozycji azotu zredukowanego na obszarze EMEP dla lat 1980 i 2004. Jednostki: mgN m^{-2} na rok. Źródło: EMEP.



Rys. 1.25. Zmiany suchej i mokrej depozycji azotu zredukowanego [Gg] na obszarze EMEP-u. (Źródło danych: webdab.emep.int)

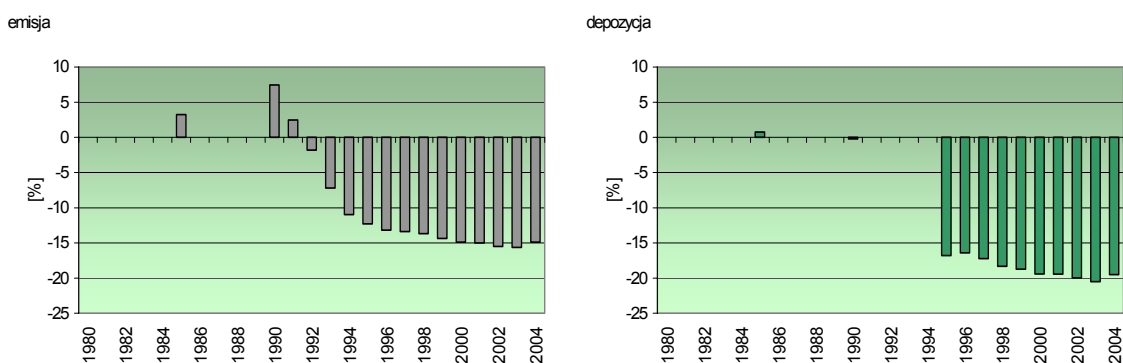
Wartości stężenia jonów amonowych w opadach wykazywały tendencję spadkową, podobną do obserwowanej w przypadku azotanów (Lövbld i in., 2004b).

Wahania wielkości mokrej depozycji między latami spowodowane były głównie zmianami wysokości opadów z roku na rok. W 2004 roku mokra depozycja NH_4^+ zmalała o 30% w stosunku do roku 1980 (Rys. 1.25). Sucha depozycja w początkowym okresie rosła, a od 1995 roku utrzymywała się na zbliżonym

poziomie, o ok. 12% wyższym niż w roku 1980. W związku z tym całkowita depozycja jonów amonowych nieznacznie wzrosła w roku 1985, potem wykazywała niewielką tendencję spadkową. W 2004 roku jej wielkość na obszarze EMEP-u stanowiła 80% wartości z roku 1980.

Porównując zmiany emisji i depozycji związków azotu zredukowanego na obszarze EMEP-u w latach 1980-2004 można stwierdzić, że depozycja malała szybciej niż emisja (Rys.1.26). Należy to wiązać z reakcjami zachodzącymi w czasie transportu w atmosferze pomiędzy amoniakiem i jonami amonowymi a innymi związkami azotu i siarki (Ferm, 1998; Stockwell i in., 2000; Erisman i in., 2003). Depozycja NH_4^+ jest ściśle związana z transportem SO_4^{2-} (i emisją SO_2). Ten wynik podkreśla potrzebę lepszego zrozumienia reakcji chemicznych zachodzących pomiędzy zanieczyszczeniami atmosfery i opracowania strategii wielozanieczyszczeniowej (Kelly i in., 2005). W taki sposób przejawia się również nieliniowa zależność pomiędzy emisją a obliczoną za pomocą modelu depozycją (Gzella i in., 2002; Sutton, 2003 i in.; Fowler i in., 2007).

Wzrost emisji w latach 80-tych (w stosunku do 1980) praktycznie nie znalazł przełożenia na wzrost depozycji NH_4^+ . Maksymalna redukcja miała miejsce w 2003 roku – dla emisji osiągnęła ponad 15% a dla depozycji - ponad 20%.



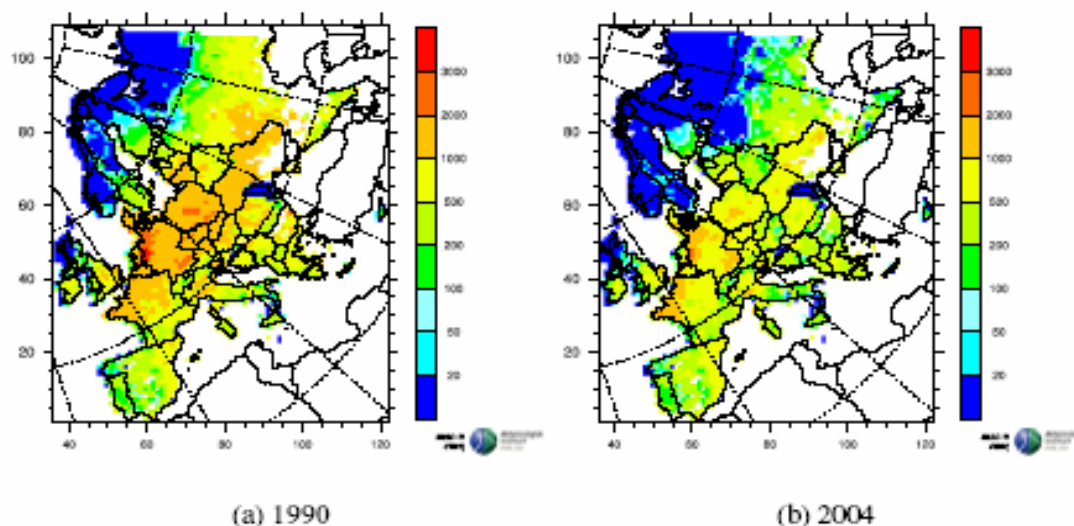
Rys. 1.26. Względne zmiany emisji i depozycji związków azotu zredukowanego na obszarze EMEP-u w poszczególnych latach w stosunku do roku 1980. (Źródło danych: webdab.emep.int)

Wyniki obliczeń modelowych wskazują, że wkład suchej i mokrej depozycji azotu utlenionego i zredukowanego w całkowitą depozycję azotu jest różny w różnych częściach Europy. W krajach Europy północnej dominuje sucha i mokra depozycja azotu utlenionego, choć mokra depozycja azotu zredukowanego może osiągać 20-30% całkowitej depozycji N. Sucha depozycja azotu zredukowanego odgrywa główną rolę w kształtowaniu wielkości depozycji azotu we Francji, Wielkiej Brytanii, Irlandii, Holandii. Ze względu na małe sumy opadów w Europie południowej o wielkości całkowitej depozycji azotu decyduje sucha depozycja (Simpson i in., 2006).

Depozycja azotu może przyczynić się do eutrofizacji ekosystemów morskich i lądowych. O skutkach w tym przypadku decyduje całkowita depozycja azotu wyrażona jako suma azotu utlenionego (N-NO_3^-) i zredukowanego (N-NH_4^+). Eutrofizacja ma miejsce wówczas, gdy depozycja azotu przekracza ładunek krytyczny substancji odżywczych.

Redukcja emisji NO_x i NH_3 doprowadziła do zmniejszenia depozycji azotu w Europie, a tym samym do zmniejszenia przekroczeń ładunków krytycznych azotu pokarmowego. Miało ono jednak mniejszą skalę niż zmniejszenie przekroczeń ładunków krytycznych kwasowości. Największą redukcję zanotowały kraje, w których

przekroczenia ładunków krytycznych w roku 1990 były najmniejsze. Generalnie w krajach, które są sygnatariuszami Protokołu z Göteborga, przekroczenia ładunków krytycznych azotu pokarmowego zmniejszyły się w roku 2004 o 20-30% w stosunku do roku 1990 (Fagerli i in., 2006).



Rys. 1.27. Przekroczenia ładunków krytycznych azotu pokarmowego [$\text{eq ha}^{-1} \text{rok}^{-1}$] w latach 1990 (a) i 2004 (b) (Fagerli i in., 2006).

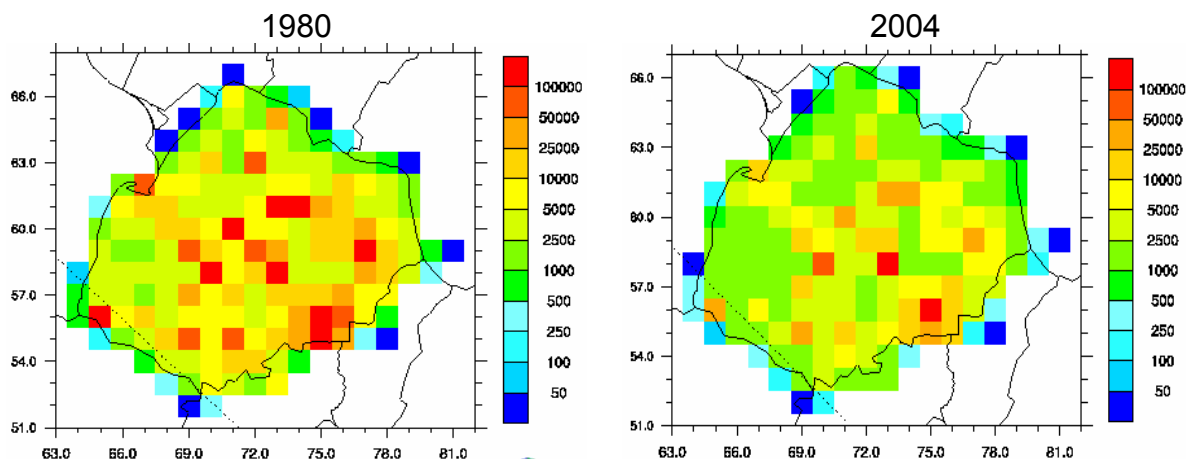
1.5. Zmiany emisji, stężeń w powietrzu i depozycji zanieczyszczeń kwasotwórczych w Polsce

Prezentowane wielkości emisji są oparte na oficjalnie raportowanych przez Polskę do bazy danych; w razie konieczności zostały one skorygowane przez ekspertów (Expert Emissions) (Vestreng i in., 2005; 2006; webdab.emep.int). Przedstawione rozkłady przestrzenne stężeń w powietrzu i depozycji związków siarki i azotu są wynikiem obliczeń modelowych przy użyciu najnowszej wersji modelu zunifikowanego (Simpson i in., 2003) i zostały zaczerpnięte z witryny internetowej EMEPu (www.emep.int). Pokazano również zmiany w czasie średnich dla obszaru Polski stężeń zanieczyszczeń powietrza i sumarycznych wartości depozycji związków siarki i azotu (obliczenia i wykresy wykonano na podstawie danych modelowych, dostępnych na stronie www.emep.int).

1.5.1. Związki siarki

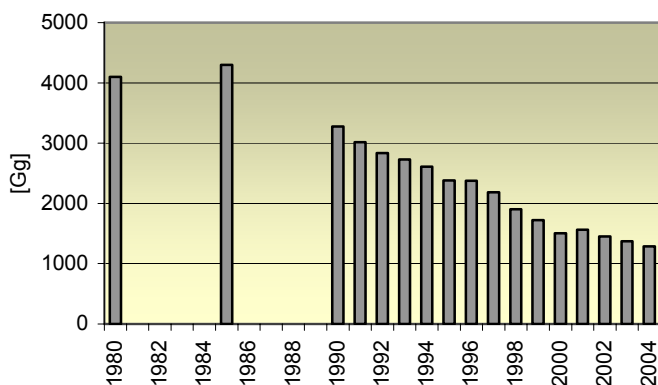
Głównym źródłem emisji SO_2 , zarówno w Polsce, jak i w Europie, było w latach 80-tych i 90-tych i pozostaje obecnie spalanie paliw w produkcji i transformacji energii. Na Rys. 1.28 pokazano rozkład emisji SO_x w kwadratach na terenie Polski w latach 1980 i 2004. W minionych 25 latach obserwowano znaczące zmniejszenie emisji tlenków siarki do powietrza. Nie zmieniło się jednak rozmieszczenie obszarów charakteryzujących się największą emisją, choć stopniowemu zmniejszaniu ulegały wartości bezwzględne.

Obszary o największej emisji SO_x znajdowały się i w dalszym ciągu się znajdują, w południowej (Śląsk) i centralnej części kraju.



Rys. 1.287. Porównanie rozkładów przestrzennych emisji SO_x na obszarze Polski dla lat 1980 i 2004. Jednostki: Mg na rok na oczko siatki. Źródło: webdab.emep.int

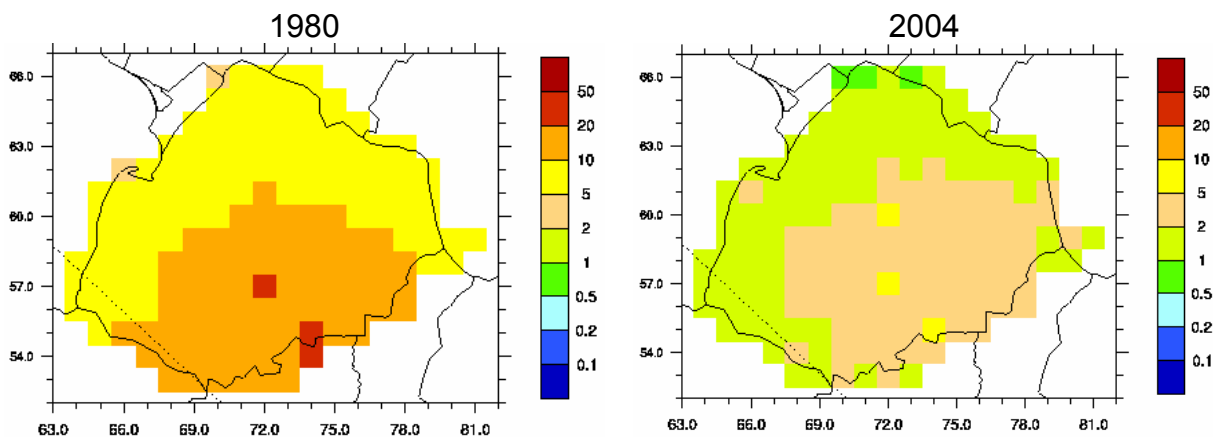
Na Rys. 1.29 pokazano roczne wartości emisji SO_x ze źródeł antropogenicznych w Polsce. Emisja tlenków siarki systematycznie malała od roku 1980, osiągając w 2004 roku redukcję wynoszącą 69% w stosunku do roku 1980. Największy spadek miał miejsce po roku 1990 - pomiędzy rokiem 1980 a 1999



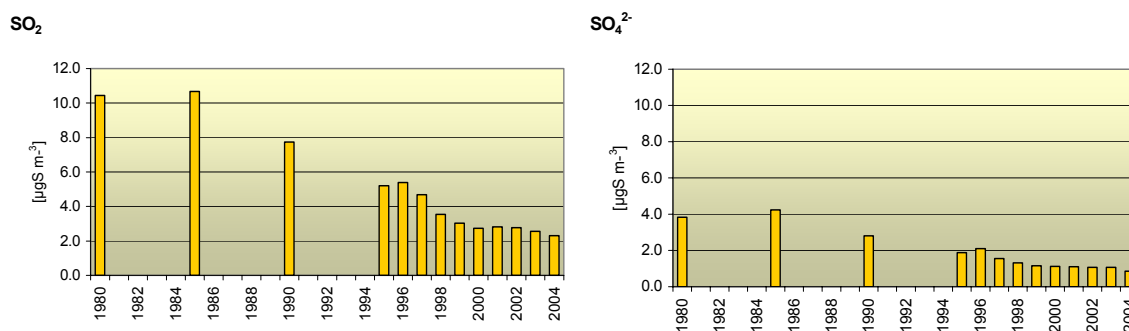
Rys. 1.29. Zmiany emisji SO_x [Gg] w Polsce. (Źródło danych: webdab.emep.int; Vestreng i in., 2006)

osiągnął ponad 58%. W następnych latach emisja wykazywała mniej znaczącą tendencję spadkową. Skutkiem zmniejszenia emisji było zmniejszenie poziomu zanieczyszczenia powietrza. W 1980 roku stężenie dwutlenku siarki osiągało największe wartości w Polsce południowo-zachodniej i środkowej – z maksimum w kwadratach położonych na Śląsku i w rejonie Bełchatowa ($>20 \mu\text{gS m}^{-3}$). Najmniejsze wartości

stężenia SO_2 miały miejsce w pasie północnym i wschodnim (Rys. 1.30 UWAGA! Różne skale dla roku 1980 i 2004). W roku 2004 na całym obszarze Polski stężenie zmalało, osiągając wartości z przedziału $2 - 5 \mu\text{gS m}^{-3}$ w części południowej i środkowej; na pozostałym obszarze było mniejsze.



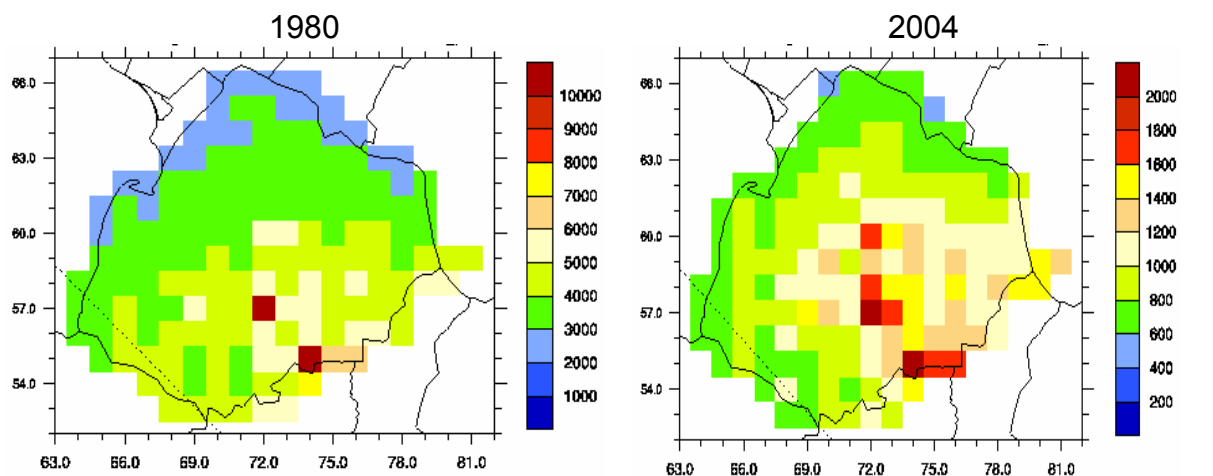
Rys. 1.30. Porównanie rozkładów przestrzennych stężenia dwutlenku siarki [$\mu\text{gS m}^{-3}$] w powietrzu na obszarze Polski dla lat 1980 i 2004. Źródło: webdab.emep.int



Rys. 1.31. Zmiany średniego stężenia SO_2 i SO_4^{2-} w powietrzu [$\mu\text{gS m}^{-3}$] na obszarze Polski. (Źródło danych: webdab.emep.int)

Średnie dla Polski roczne wartości stężenia SO_2 i SO_4^{2-} wykazywały w okresie 1980-2004 wyraźną tendencję spadkową, za wyjątkiem przełomu lat 80- i 90-tych, gdy wystąpiły największe wartości (Rys. 1.31). Stężenie dwutlenku siarki i siarczanów w roku 2004 zmalało o 78%, w stosunku do wartości z roku 1980.

Zmalało również stężenie siarczanów w opadach, dzięki czemu zmniejszyła się mokra depozycja siarki (Rys. 1.32 UWAGA! Różne skale dla roku 1980 i 2004).

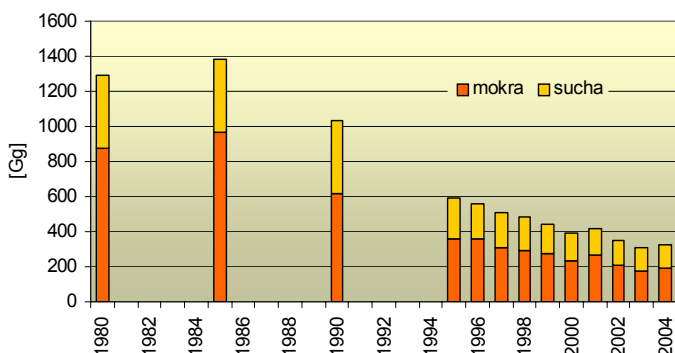


Rys. 1.32. Porównanie rozkładów przestrzennych całkowitej depozycji siarki na obszarze

Polski dla lat 1980 i 2004. Jednostki: mgS m^{-2} na rok. Źródło: webdab.emep.int

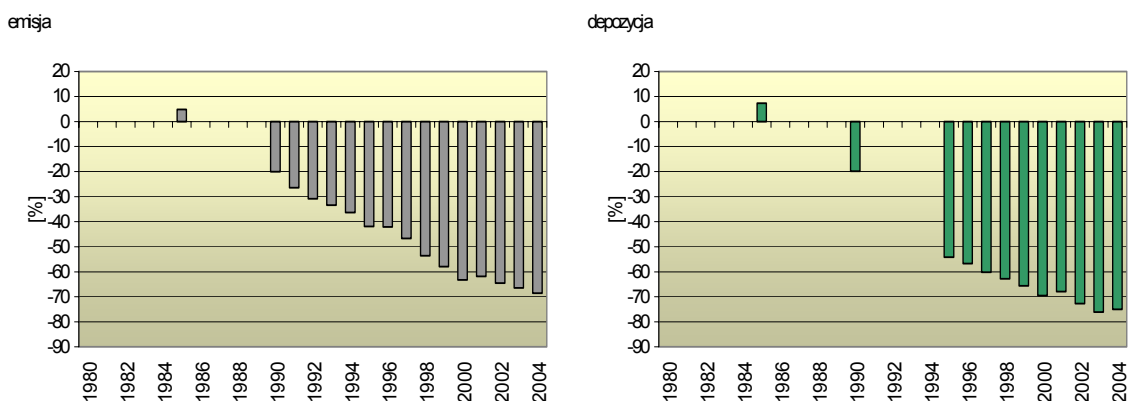
Konsekwencją spadku stężenia dwutlenku siarki i siarczanów w powietrzu było zmniejszenie suchej depozycji.

Całkowita depozycja siarczanów na obszarze Polski wykazywała wyraźną tendencję spadkową i w roku 2004 zmalała o 75% w stosunku do wartości z roku 1980 (Rys. 1.33). W 2004 roku mokra depozycja SO_4^{2-} zmniejszyła się o 76% w porównaniu z rokiem 1980. Sucha depozycja również systematycznie malała, osiągając w 2004 roku 70% redukcji. Sucha depozycja siarki przyjmowała mniejsze wartości w poszczególnych latach niż mokra, ale stopień redukcji obu tych form był zbliżony (z nieznaczną przewagą mokrej depozycji).



Rys. 1.33. Zmiany suchej i mokrej depozycji siarki [Gg] na obszarze Polski. (Źródło danych: webdab.emep.int)

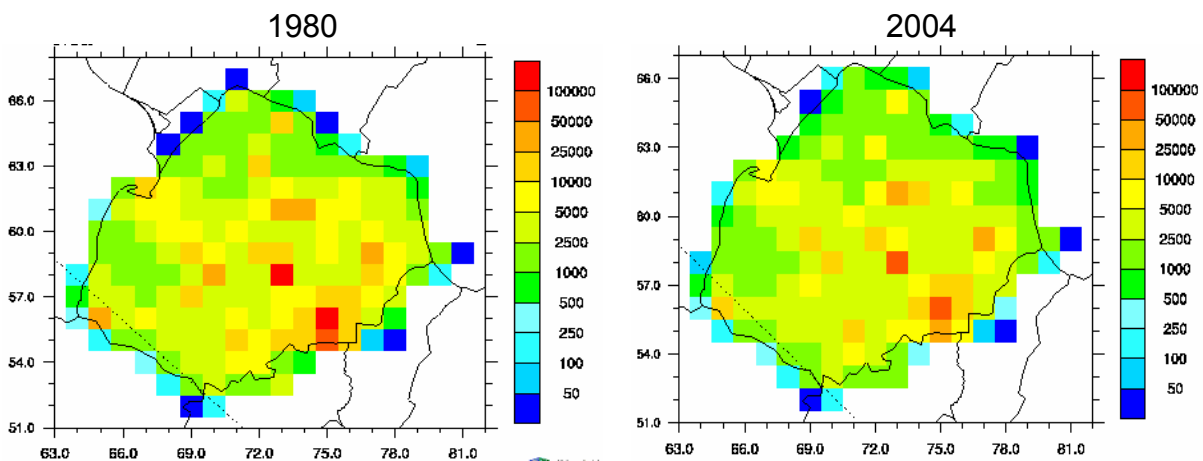
Przyjmując jako wyjściową wartość emisji i depozycji dla roku 1980 obliczono zmiany tych wielkości w poszczególnych latach (Rys. 1.34). Zmiany depozycji odzwierciedlają zmiany emisji w poszczególnych latach. W analizowanym okresie redukcja emisji w Polsce osiągnęła 68% a depozycji 76%. Świadczy to o tym, że do poprawy sytuacji w Polsce przyczyniło się nie tylko ograniczenie emisji w kraju, ale także poza jego granicami.



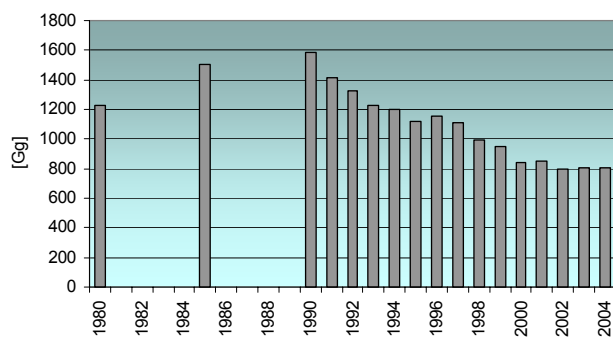
Rys. 1.34. Względne zmiany emisji i depozycji związków siarki na obszarze Polski w poszczególnych latach w stosunku do roku 1980. (Źródło danych: webdab.emep.int)

1.5.2. Związki azotu

Rozkład przestrzenny emisji tlenków azotu w roku 2004 nie różnił się znacząco od roku 1980 (Rys. 1.35). Nie tylko lokalizacja obszarów o największej emisji nie zmieniała się w okresie 1980-2004, ale wielkości emisji z kwadratów uległy niewielkim zmianom.



Rys. 1.35. Porównanie rozkładów przestrzennych emisji NO_x na obszarze Polski dla lat 1980 i 2004. Jednostki: Mg na rok na oczko siatki. Źródło: webdab.emep.int

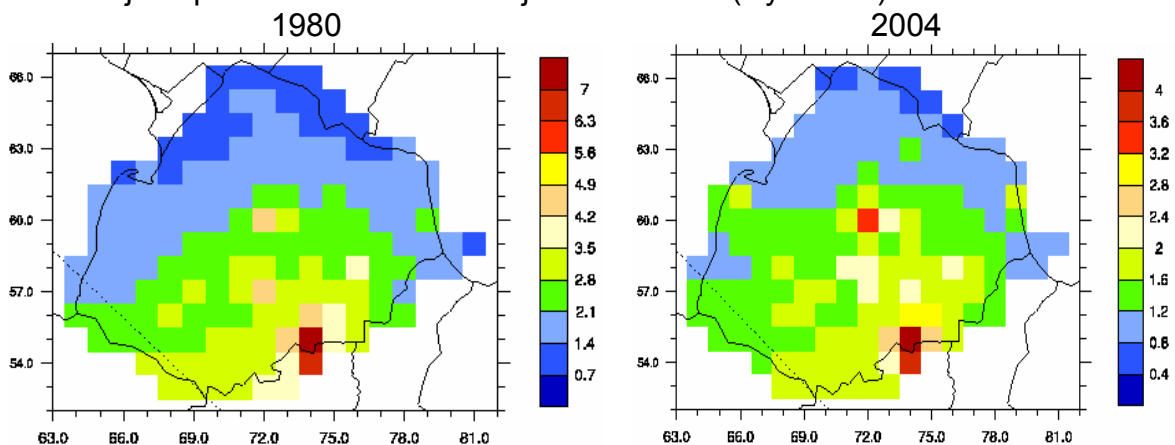


Rys. 1.36. Zmiany emisji NO_x [Gg] w Polsce. (Źródło danych: webdab.emep.int; Vestreng i in., 2006)

Głównym źródłem emisji NO_x – zarówno w Polsce, jak i w Europie – było i jest spalanie paliw w procesie wytwarzania energii, jak też w silnikach samochodowych.

Emisja tlenków azotu w Polsce wykazywała w latach 1980 – 1990 tendencję wzrostową a od 1991 – malejącą. W roku 1993 osiągnęła poziom z roku 1980, a następnie systematycznie malała aż do roku 2000. Wówczas uległa

stabilizacji na poziomie ok. 65% emisji z roku 1980 (Rys. 1.36).

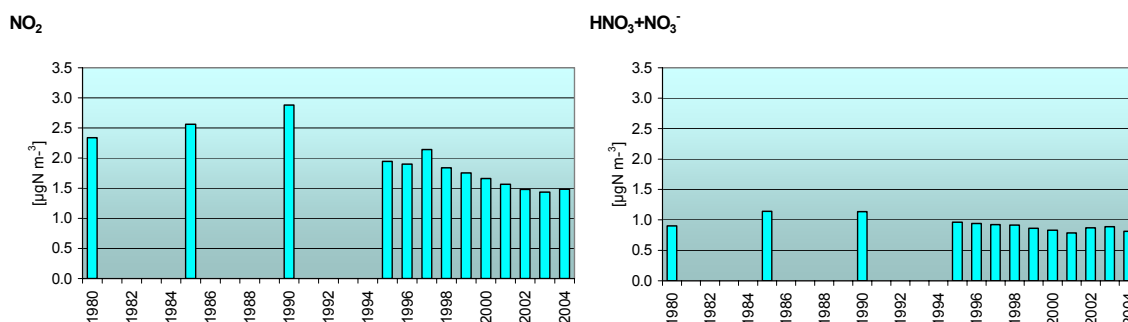


Rys. 1.37. Porównanie rozkładów przestrzennych stężenia dwutlenku azotu [$\mu\text{gN m}^{-3}$] w powietrzu na obszarze EMEP dla lat 1980 i 2004. Źródło: webdab.emep.int

W rozkładzie przestrzennym stężenia dwutlenku azotu w powietrzu w Polsce w roku 2004 nie zaszły tak spektakularne zmiany w stosunku do roku 1980, jak obserwowane dla dwutlenku siarki (Rys. 1.37 UWAGA! Różne skale dla roku 1980 i

2004). W wielu kwadratach zanotowano wzrost stężenia NO_2 (np. w rejonie Warszawy, w Polsce północno-zachodniej).

W latach 90-tych notowano wzrost stężenia NO_2 w powietrzu w stosunku do roku bazowego 1980, a następnie powrót do wartości z początkowego okresu i dalszy spadek od roku 1995 (nieznacznym wzrostem w 1997 roku). Średnie stężenie NO_2 w Polsce w roku 2004 zmalało o 36% w stosunku do wartości z roku 1980 i o 48% w stosunku do wartości z roku 1990, która była największa w wieloletnim okresie (Rys. 1.38). Były to bardziej znaczące zmiany niż na całym obszarze EMEP-u.

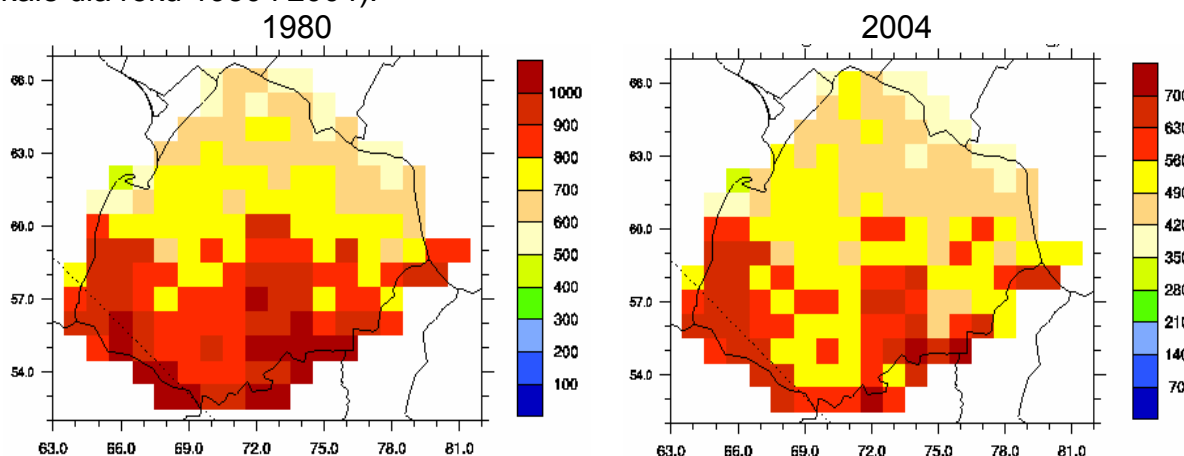


Rys. 1.38. Zmiany średniego stężenia NO_2 i $\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$ w powietrzu [$\mu\text{gN m}^{-3}$] na obszarze Polski. (Źródło danych: webdab.emep.int)

W przypadku związków azotu utlenionego ($\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$) do roku występowały większe wartości stężenia niż w roku 1980, a następnie zaczęły maleć poniżej tego poziomu. W rezultacie wartość największa (w roku 1985) była o 26% wyższa niż w roku 1980, a najmniejsza (w roku 2001) była o 13% mniejsza niż w 1980. Lata 2002-2003 charakteryzowały się wzrostem średniego stężenia sumy azotu utlenionego, a 2004 – kolejnym spadkiem. Stężenie azotu w formie sumy $\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$ osiągało mniejsze wartości niż w postaci NO_2 .

Stężenie azotu utlenionego w opadach w okresie 1980-2004 generalnie zmalało, choć różnice pomiędzy poszczególnymi latami bywały znaczące.

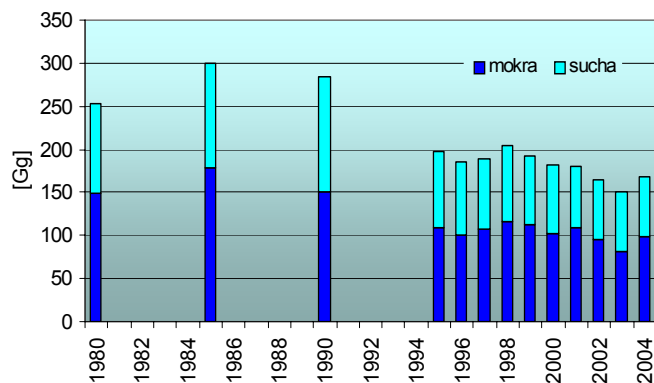
W okresie 1980 – 2004 zmniejszył się obszar charakteryzujący się największą depozycją azotanów (powyżej 800 mgN m^{-2} w roku). W 1980 roku obejmował on niemal połowę Polski licząc od południowego zachodu (Rys. 1.39. UWAGA! Różne skale dla roku 1980 i 2004).



Rys. 1.39. Porównanie rozkładów przestrzennych depozycji azotu utlenionego na obszarze Polski dla lat 1980 i 2004. Jednostki: mgN m^{-2} na rok. Źródło: webdab.emep.int

W 2004 roku obszar ten ograniczył się do północno-zachodniej Polski, terenów wzdłuż granicy z Niemcami i Czechami i niektórych kwadratów w Polsce środkowej. Najmniejsze wartości depozycji azotanów występowały w Polsce wschodniej (Rys. 1.39. UWAGA! Różne skale dla roku 1980 i 2004).

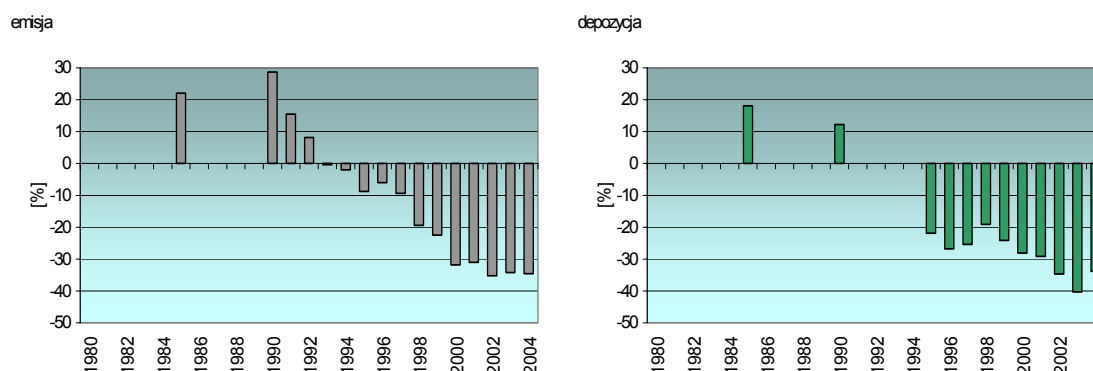
Mokra depozycja azotanów wykazuje tendencję spadkową, odpowiadającą spadkowi stężenia w opadach. Wahania między latami spowodowane były głównie zmianami wysokości opadów z roku na rok. W 2004 roku mokra depozycja NO_3^-



Rys. 1.40. Zmiany suchej i mokrej depozycji azotu utlenionego [Gg] na obszarze Polski. (Źródło danych: webdab.emep.int)

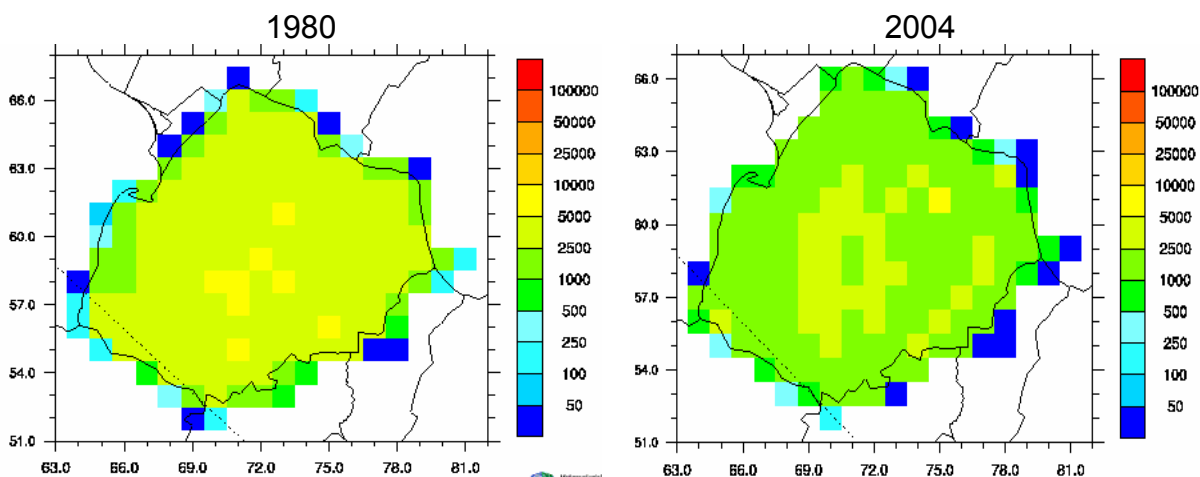
zmaląa o 33% w stosunku do roku 1980 (Rys. 1.40). Sucha depozycja w początkowym okresie rosła, a od 1995 roku systematycznie malała, osiągając w 2004 roku 35% redukcję w stosunku do wartości z roku 1980. Tym samym całkowita depozycja azotanów wzrastała na przełomie lat 80-tych i 90-tych, potem wykazywała tendencję spadkową. W 2004 roku jej wielkość na obszarze Polski zmaląa o 34% w stosunku do wartości z roku 1980.

Porównując zmiany emisji NO_x i depozycji związków azotu utlenionego w latach 1980-2004 można stwierdzić, że najbardziej widoczne zmniejszenie emisji w stosunku do roku 1980 miało miejsce w latach 2002-2004 (Rys.1.41). Wówczas redukcja emisji wyniosła 35%. Redukcja depozycji azotu utlenionego miała miejsce dopiero w latach 1995-2004, po wzroście na przełomie lat 80-tych i 90-tych. Była ona porównywalna do redukcji depozycji – osiągnęła maksymalnie 40% w roku 2002 (w stosunku do roku 1980).

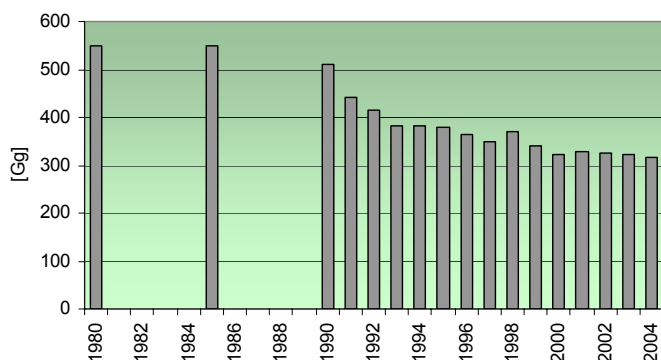


Rys. 1.41. Względne zmiany emisji i depozycji związków azotu utlenionego na obszarze Polski w poszczególnych latach w stosunku do roku 1980. (Źródło danych: webdab.emep.int)

Głównym źródłem emisji amoniaku jest rolnictwo. Zmiany pola emisji amoniaku w Polsce w latach 1980-2004 pokazano na Rys. 1.42. Na przeważającej części kraju emisja w roku 2004 zmniejszyła się w stosunku do wartości z roku 1980 osiągając wartość 1000-2500 Mg na oczko siatki (w 1980 – było to 2500-5000 Mg na oczko siatki).

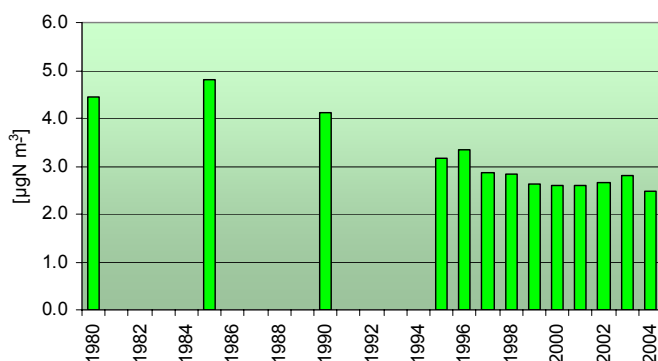


Rys. 1.42. Porównanie rozkładów przestrzennych emisji NH_3 na obszarze Polski dla lat 1980 i 2004. Jednostki: Mg na rok na oczko siatki. Źródło: webdab.emep.int



Rys. 1.43. Zmiany emisji NH_3 [Gg] w Polsce. (Źródło danych: webdab.emep.int; Vestreng i in., 2006)

Przebieg średniego dla Polski stężenia sumy amoniaku (w postaci gazowej) i jonu amonowego (w postaci aerozolu) w powietrzu odzwierciedla wyraźnie zmiany emisji NH_3 z roku na rok (Rys. 1.44). W roku 1985 stężenie to osiągnęło wartość wyższą niż



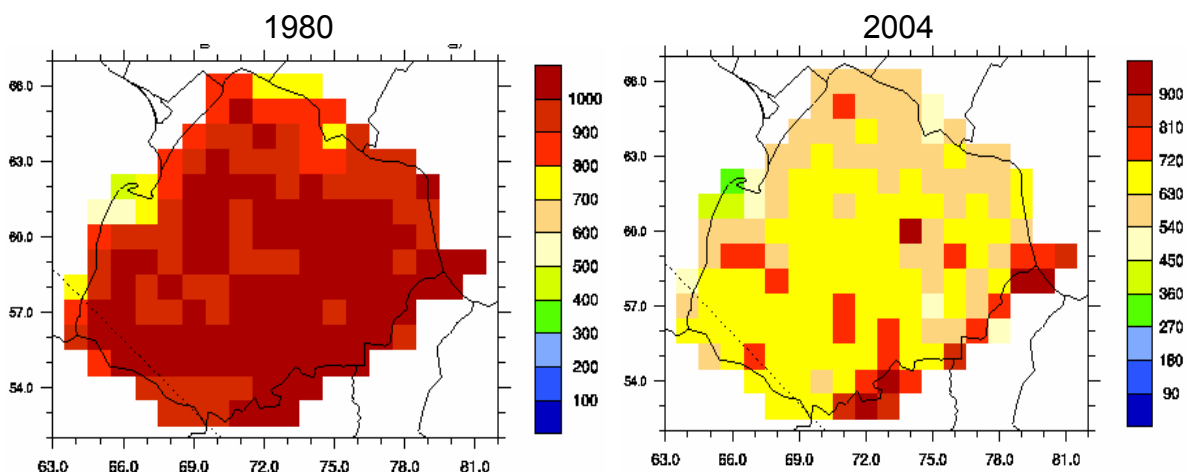
Rys. 1.44. Zmiany średniego stężenia $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ w powietrzu [$\mu\text{gN m}^{-3}$] na obszarze Polski. (Źródło danych: webdab.emep.int)

W latach 80-tych miał miejsce wzrost emisji amoniaku, który został zahamowany na początku lat 90-tych. Wówczas emisja zaczęła maleć, a w roku 1999 ustabilizowała się na stałym poziomie, o 40-42% niższym od obserwowanego w roku 1980 (Rys. 1.43). Była to bardziej znaczna redukcja niż na całym obszarze EMEP-u.

Przebieg średniego dla Polski stężenia sumy amoniaku (w postaci gazowej) i jonu amonowego (w postaci aerozolu) w powietrzu odzwierciedla wyraźnie zmiany emisji NH_3 z roku na rok (Rys. 1.44). W roku 1985 stężenie to osiągnęło wartość wyższą niż w roku 1980, a następnie powoli malało. Średnie stężenie w roku 2004 zmalało o 44% w stosunku do wartości z roku 1980 i 49% w stosunku do maksymalnej wartości z roku 1985. Od 1999 roku stężenie $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ utrzymywało się na zbliżonym poziomie, ze wzrostem w roku 2003.

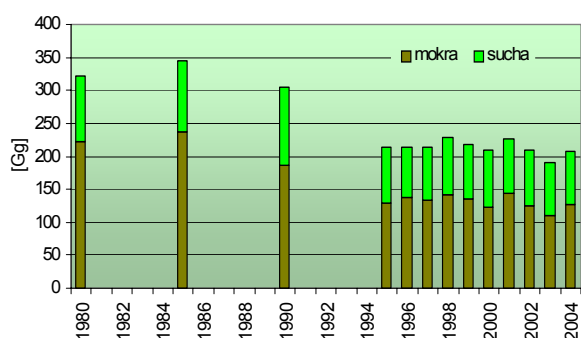
W rozkładzie przestrzennym depozycji azotu zredukowanego zaszyły niewielkie zmiany w okresie 1980-2004 (Rys. 1.45)

W rozkładzie przestrzennym depozycji azotu zredukowanego zaszyły niewielkie zmiany w okresie 1980-2004 (Rys. 1.45)



Rys. 1.45. Porównanie rozkładów przestrzennych depozycji azotu zredukowanego na obszarze Polski dla lat 1980 i 2004. Jednostki: mg N m^{-2} na rok. Źródło: webdab.emep.int

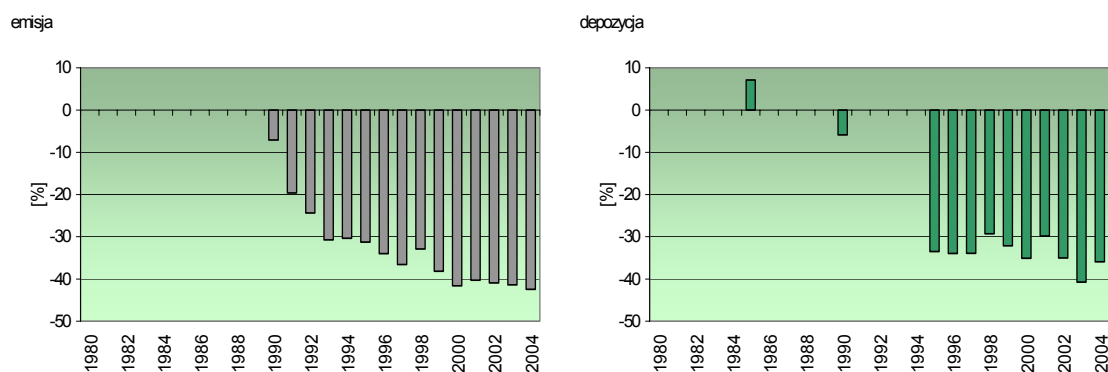
Wahania wielkości mokrej depozycji między latami spowodowane były głównie zmianami wysokości opadów z roku na rok. W 2004 roku mokra depozycja NH_4^+



Rys. 1.46. Zmiany suchej i mokrej depozycji azotu zredukowanego [Gg] na obszarze Polski. (Źródło danych: webdab.emep.int)

zmaląa o 43% w, a w 2003 (gdy była najmniejsza) spadła o 50% stosunku do roku 1980 (Rys. 1.46). Sucha depozycja w początkowym okresie rosła, a od 1995 roku utrzymywała się na zbliżonym poziomie, o 14-25% niższym niż w roku 1980. W związku z tym całkowita depozycja jonów amonowych nieznacznie wzrosła w roku 1985, potem wykazywała niewielką tendencję spadkową. W 2004 roku jej wielkość na obszarze Polski stanowiła 64% wartości z roku 1980.

Porównując zmiany emisji i depozycji związków azotu zredukowanego w Polsce w latach 1980-2004 można stwierdzić, że depozycja wolniej niż emisja (Rys. 1.47).



Rys. 1.47. Względne zmiany emisji i depozycji związków azotu zredukowanego na obszarze Polski w poszczególnych latach w stosunku do roku 1980. (Źródło danych: webdab.emep.int)

W latach 80-tych emisja praktycznie się nie zmieniała, a depozycja NH_4^+ wówczas wzrosła w stosunku do wartości z roku 1980. Maksymalna redukcja depozycji miała miejsce w 2003 roku, a emisji w roku 2000 i 2004 – osiągnęła ponad 40%.

Zmiany emisji związków siarki i azotu w Polsce były efektem przemian gospodarczych – nie zawsze zaplanowanych wyłącznie pod kątem zmniejszania zanieczyszczania powietrza (Kabsch, 1999a,b). Do zmian wielkości stężeń w powietrzu i opadach, a zwłaszcza do zmian depozycji w kraju przyczyniły się nie tylko własne działania, ale także ograniczanie emisji w innych krajach (Johansson i in., 2001; Podstawowe problemy..., 2001). Podobne zmiany odnotowano w krajach ościennych, zwłaszcza tych, które przeszły transformację ustrojową i gospodarczą (Matschullat i in., 2000).

Podsumowanie

- Niekorzystne zmiany w środowisku, które zostały spowodowane przez emisje substancji kwasotwórczych w Europie, doprowadziły do podjęcia działań na arenie międzynarodowej, nakierowanych na ograniczenie emisji związków siarki i azotu;
- Jednym z głównych była Konwencja w sprawie transgranicznego zanieczyszczania powietrza na dalekie odległości wraz z protokołami zobowiązującymi do ograniczania emisji zanieczyszczeń powietrza;
- W ciągu 25 lat funkcjonowania Konwencji nastąpiła znaczna poprawa stanu środowiska, przejawiająca się redukcją stężenia w powietrzu i depozycji związków siarki i azotu oraz stopniowym zmniejszaniem obszarów największych przekroczeń ładunków krytycznych kwasowości i azotu pokarmowego w Europie;
- Emisja siarki na obszarze EMEP-u zmalała w okresie 1980-2004 o blisko 70%, przy czym największy spadek miał miejsce po 1990 roku;
- Skutkowało to zmniejszeniem stężeń w powietrzu i opadach oraz suchej i mokrej depozycji związków siarki;
- Średnie roczne stężenia związków siarki w powietrzu wykazywały tendencję spadkową (bardziej wyraźną w przypadku dwutlenku siarki niż siarczanów), poza przełomem lat 80-tych i 90-tych, kiedy wystąpiły największe wartości;
- Całkowita depozycja siarki zmalała w 2004 roku o 67% w stosunku do wartości z roku 1980, przy czym mokra depozycja wykazała większy stopień redukcji niż sucha (odpowiednio 69 i 61%);
- Emisja tlenków azotu wykazała również tendencję malejącą, chociaż nie tak znaczącą, jak w przypadku tlenków siarki; redukcja osiągnęła ok. 30%, a na przełomie lat 80-tych i 90-tych emisja była większa niż w 1985 roku;
- Skutkowało to wzrostem stężeń związków azotu utlenionego w powietrzu w roku 1990 i utrzymaniem w roku 2004 wartości z początku lat 80-tych,
- Całkowita depozycja azotu utlenionego zmalała w 2004 roku o 24% w stosunku do roku 1980 (mokra o 27%, a sucha o 19%);
- Stopień redukcji depozycji azotu utlenionego był mniejszy niż stopień redukcji emisji;
- W latach 80-tych miał miejsce wzrost emisji amoniaku, zahamowany na początku lat 90-tych; od roku 1995 emisja NH_3 uległa stabilizacji; redukcja w roku 2004 w stosunku do 1980 osiągnęła 15%;
- Podobne zmiany wystąpiły w stężeniu związków azotu zredukowanego w powietrzu, z maksimum w roku 1990;

- Redukcja depozycji azotu zredukowanego na obszarze EMEP-u osiągnęła 20% (odpowiednio 30% spadku dla mokrej i 12% wzrostu dla suchej) i była bardziej znacząca niż redukcja emisji NH_3 , do czego przyczyniły się interakcje pomiędzy związkami azotu;
- Podobne zmiany obserwowano w ramach amerykańskiego programu NAPAP (National Acid Precipitation Assessment Program), funkcjonującego na podobnych zasadach, jak EMEP (Civerolo i in., 2001);
- W Polsce zmiany te były jeszcze bardziej znaczące, co wiązało się nie tylko z redukcją emisji z własnych źródeł, ale także ze zmniejszeniem emisji w innych istotnych obszarach źródłowych w Europie.

2. Polskie stacje EMEP-u

Jednym z celów EMEP-u są pomiary jakości powietrza i opadów atmosferycznych, których wyniki służą do oceny bieżącego poziomu zanieczyszczeń w rejonach, które nie podlegają bezpośredniemu oddziaływaniu lokalnych źródeł emisji, ale reprezentują warunki tłowe. Z drugiej strony podstawowym zadaniem wszystkich stacji pomiarowych EMEP-u, w tym również stacji polskich, jest monitorowanie stężeń zanieczyszczeń w powietrzu i opadach atmosferycznych, mające na celu określanie ich trendów w skali regionalnej, ocenę efektów zmian emisji, lepsze zrozumienie procesów fizycznych i chemicznych związanych z oddziaływaniem tych zanieczyszczeń na ekosystemy i zdrowie ludzi (EMEP monitoring strategy, 2004). Dostarczają one również danych do weryfikacji pracującego w ramach EMEP-u zunifikowanego modelu rozprzestrzeniania zanieczyszczeń w atmosferze. Tym samym stacje służą do oceny skuteczności działań podejmowanych w celu ograniczania oddziaływania zanieczyszczeń powietrza na środowisko w rejonach, w których stężenie i depozycja zanieczyszczeń są zdominowane przez dalekie źródła emisji. Stąd wynika konieczność lokalizowania stacji na obszarach oddalonych od lokalnych źródeł emisji (EMEP manual..., 1996). Wykluczenie bezpośredniego wpływu źródeł lokalnych stwarza możliwość wykorzystania pomiarów ze stacji EMEP-u do analizy transgranicznego transportu zanieczyszczeń na obszarze Europy, a także do analizy trendów jakości powietrza w rejonach stosunkowo „czystych”, w każdym z państw należących do Konwencji w sprawie transgranicznego zanieczyszczenia powietrza na dalekie odległości. Dane pochodzące z polskich stacji działających w ramach EMEP-u są także wykorzystywane dla potrzeb krajowych związanych z oceną jakości powietrza i opadów atmosferycznych oraz zintegrowanego monitoringu środowiska przyrodniczego (Program..., 1998; 2006). Ze względu na swoją specyficzną lokalizację mogą dostarczać zarówno wyników do oceny jakości powietrza według kryterium „ochrona zdrowia”, jak i „ochrona roślin”, które przyjęto w polskim prawodawstwie (ustawa Prawo ochrony środowiska i Rozporządzenia Ministra Środowiska) za dyrektywami Unii Europejskiej (dyrektywa 96/62/EC i 1999/30/EC). Pomiary zanieczyszczenia powietrza i opadów atmosferycznych na poziomie tła w Polsce są realizowane w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska, a finansowane ze środków Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej.

Obszar reprezentatywności stacji powinien być większy niż rozdzielczość modeli służących do oceny transgranicznego przenoszenia i depozycji zanieczyszczeń powietrza, początkowo 150 x 150 km, a obecnie 50x50 km (EMEP manual..., 1996). W związku z tym lokalizacja stacji musi spełniać szczegółowe wymagania, ograniczające wpływ lokalnych źródeł emisji na uzyskiwane wyniki pomiarów. Odległość od znaczących źródeł emisji (miast, zakładów przemysłowych, głównych szlaków komunikacyjnych) powinna być nie mniejsza niż 50 km (przy uwzględnieniu przeważającego kierunku wiatru), od palenisk domowych – nie mniejsza niż 100m, od większych dróg (o natężeniu ruchu powyżej 500 samochodów/dzień) – 500m, mniejszych dróg – 100m, od miejsc hodowli zwierząt – 2km, od pastwisk nawożonych nawozami – 500m. Są to ogólne zalecenia, które powinny być brane pod uwagę podczas wybierania lokalizacji stacji wraz z analizą warunków topograficznych i meteorologicznych w okolicy (EMEP manual..., 1996).

Polska od początku powstawania sieci monitoringu w ramach programów międzynarodowych była aktywna i tworzyła stacje, zasilające te programy. Jako

pierwsza została uruchomiona przez Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej stacja Suwałki (1975) – początkowo jako stacja sieci BAPMoN, następnie EMEP, gdzie otrzymała oznakowanie PL01 (Bogucka, 2005). Klęska ekologiczna i związane z nią masowe zamieranie lasów na terenie Karkonoszy przyczyniły się do uruchomienia w Wysokogórskim Obserwatorium Meteorologicznym na Śnieżce pomiarów zanieczyszczenia powietrza i opadów atmosferycznych w roku 1981 (Dubicki, 1995; Krzaczkowski, 1995). Początkowo była to stacja sieci BAPMoN, a od roku 1991 stacja na Śnieżce pracuje również na rzecz EMEP-u, jako stacja PL03. Rejon Sudetów jest obszarem zainteresowania wielu naukowców. Od lat badania na Szrenicy prowadzi Politechnika Wrocławska. Publikacje wyników badań z tego rejonu były bardzo pomocne w analizie wyników pochodzących z terenu górskiego (Kmieć in., 1995; Zwoździak, 1995; Zwoździak i in. 1995, Zwoździak i in., 2000).

W następnych latach IMGW uruchomił kolejne stacje: w 1984 roku – w Jarczewie, a w 1994 – w Łebie. Pracują one w ramach programu EMEP-u, jako stacje PL02 i PL04.

Na początku lat 80-tych do pracy w sieci GEMS wytypowano zlewnię jeziora Łękek na skraju Puszczy Boreckiej, gdzie utworzono stację Kompleksowego Monitoringu Środowiska Puszcza Borecka (do 1990 roku nosiła nazwę Diabla Góra, jednak w miarę rozwijania stanowisk badawczych na terenie Puszczy i w zlewni jeziora rozszerzono nazwę stacji (Siuta, 1994); posterunek pomiarów meteorologicznych oraz pobierania próbek zanieczyszczeń powietrza i opadów atmosferycznych nosi ciągle nazwę Diabla Góra). Kryteria lokalizacyjne (m.in. czysty rejon, z dala od źródeł lokalnych) oraz program badania zanieczyszczeń atmosfery w ramach programu GEMS były zgodne z programem EMEP-u (Siwek, 1997; Śniezek, 1997).

Stacja Suwałki PL01 ze względu na rozbudowę miasta Suwałki i nasilenie tranzytowego ruchu samochodowego (głównie transport ciężarowy) w kierunku przejścia granicznego przestała pełnić swoją funkcję od roku 1994. Zastąpiła ją w sieci EMEP-u (po roku równoległych pomiarów) stacja Puszcza Borecka/Diabla Góra PL05.

Polskie stacje wchodzące w skład sieci EMEP są jednocześnie stacjami sieci Global Atmosphere Watch (GAW) nadzorowanej przez Światową Organizację Meteorologiczną (WMO).

2.1. Lokalizacja stacji

Obecnie na terytorium Polski pracują cztery stacje EMEP-u. Ich rozmieszczenie pokazano na Rys. 2.1. Dodatkowe informacje dotyczące lokalizacji tych stacji i ich otoczenia przedstawione zostały w Tabeli 2.1. Cechą wspólną stacji EMEP-u jest ich - zgodna z wymaganiami EMEP (EMEP manual..., 1996) - lokalizacja z dala od znaczących źródeł emisji zanieczyszczeń powietrza: miast, zakładów przemysłowych, głównych szlaków komunikacyjnych (min. 50km) oraz od bezpośredniego oddziaływania lokalnych źródeł emisji. Stacje różnią się między sobą położeniem



Rys. 2.1. Rozmieszczenie stacji EMEP-u w Polsce.

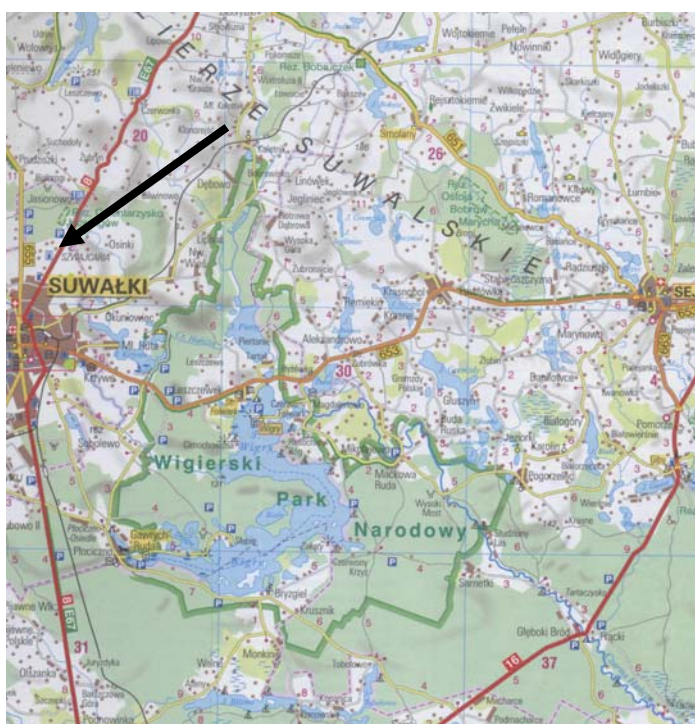
geograficznym, wysokością nad poziomem morza, sposobem użytkowania terenu w okolicy, lokalizacją w polu emisji, programami i metodami pomiarowymi oraz długością serii pomiarowych.

Tabela 2.1. Podstawowe charakterystyki stacji monitoringu tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce, pracujących na rzecz sieci EMEP.

stacja	symbol	φ	λ	wysokość npm	kwadraty wg EMEP	region
Suwałki	PL01	54°08' N	22°57' E	184	105.79 76.95	nizinny
Jarczew	PL02	51°49' N	21°59' E	180	109.54 72.61	nizinny
Śnieżka	PL03	50°44' N	15°44' E	1603	105.76 63.97	górski
Łeba	PL04	54°45' N	17°32' E	2	100.45 71.98	nadmorski
Puszcza Borecka	PL05	54°09' N	22°04' E	157	105.28 75.88	nizinny

Szczegółową lokalizację i krótki opis każdej ze stacji przedstawiono na dalszych stronach.

Suwałki PL01

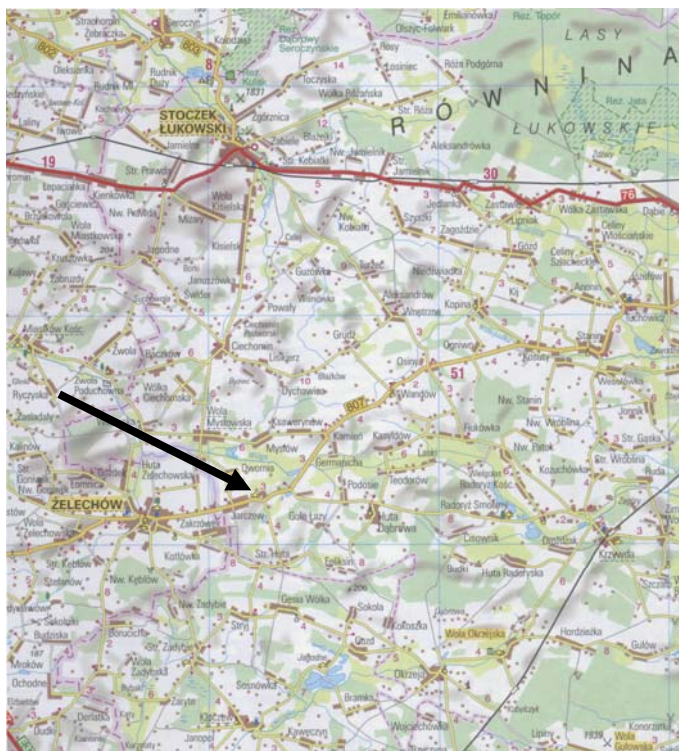


Rys. 2.2. Lokalizacja stacji PL01 Suwałki. (źródło: Atlas..., 2004)

Stacja położona na skraju miasta Suwałki, na Równinie Augustowskiej nad Czarną Hańczą. Miasto stanowi ośrodek usługowo-przemysłowy – znajdują się tu zakłady przemysłu drzewnego (fabryka mebli, płyt wiórowych), spożywczego, odzieżowego i materiałów budowlanych. Jest to węzeł drogowy i kolejowy; w ostatnich latach rozwinął się znacznie samochodowy ruch tranzytowy do polsko-litewskiego przejścia granicznego.

Od początku stacja monitoringu atmosfery była związana ze stacją meteorologiczną Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej. Pomimo zakończenia jej pracy dla EMEP-u kontynuowane są pomiary meteorologiczne.

Jarczew PL02



Rys. 2.3. Lokalizacja stacji PL02 Jarczew.
(źródło: Atlas..., 2004)

Stacja Jarczew położona jest w województwie lubelskim, powiecie łukowskim, na terenie wsi o tej samej nazwie, zamieszkałej przez kilkaset osób. Jest to rejon o charakterze typowo rolniczym.

W pobliżu stacji przebiega droga wojewódzka 807, na której ruch samochodowy (głównie osobowy) wzrasta się w soboty i niedziele.

W okolicy stacji, w kierunku wschodnim, usytuowany jest budynek wielorodzinny z własną kotłownią, która nie funkcjonuje od końca lat 90-tych.



Rys. 2.4. Widok stacji PL02 Jarczew. Fot. T. Śnieżek, 2006

Śnieżka PL03



Rys. 2.5. Lokalizacja stacji PL03 Śnieżka. (źródło: Atlas..., 2004)

Stacja położona jest na najwyższym szczycie Karkonoszy i całych Sudetów na wysokości 1603 m n.p.m., na granicy z Republiką Czeską. Piramida szczytowa zbudowana ze skał metamorficznych i pokryta rumowiskiem skalnym, wznosi się 200 m ponad sąsiednie spłaszczenia grzbietowe Karkonoszy i 500-600 m ponad dolinę Łomniczki (Słownik..., 1992). Śnieżka położona jest na terenie Karkonoskiego Parku Narodowego, zajmującego obszar 5564 ha, głównie w górnych partiach Karkonoszy. W parku występują ciekawe formy skalne. Lasy parku wykazują zróżnicowanie pionowe. W reglu dolnym i górnym występują przede wszystkim świerki i buki. Wyróżnia się tu również piętro kosodrzewiny, a powyżej strefę skalnej roślinności alpejskiej. W parku występuje ponad 900 gatunków roślin naczyniowych i

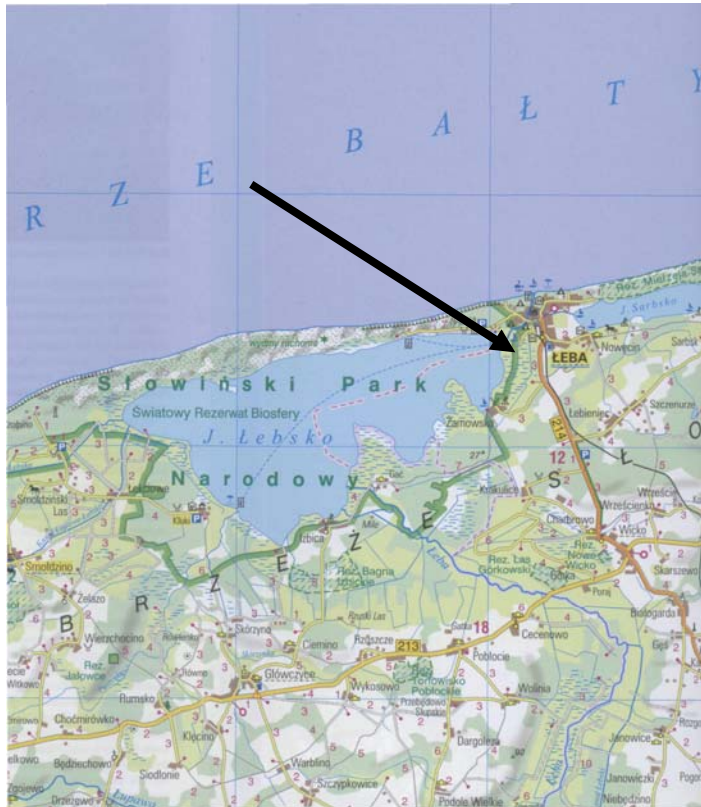
270 mszaków, oraz wiele gatunków zwierząt leśnych, w tym muflon sprowadzony na początku XX w. z Korsyki. Ponadto żyje tu 90 gatunków ptaków.



Rys. 2.6. Widok stacji PL03 Śnieżka. Fot. www.ga.com.pl

W parku ochronie podlegają najcenniejsze przyrodniczo i najpiękniejsze krajobrazowo tereny: torfowiska wysokie, zarośla kosówki, gołoborza, kotły polodowcowe (wypełnione niekiedy stawami), zbiorowiska traworośli, ziołorośli, borówczysk, muraw naskalnych z licznymi relikdami. W 1992 roku cały park po stronie polskiej i czeskiej został uznany przez UNESCO za Światowy Rezerwat Biosfery Karkonoszy (www.sudety.info.pl).

Łeba PL04



Rys. 2.7. Lokalizacja stacji PL04 Łeba. (źródło: Atlas..., 2004)

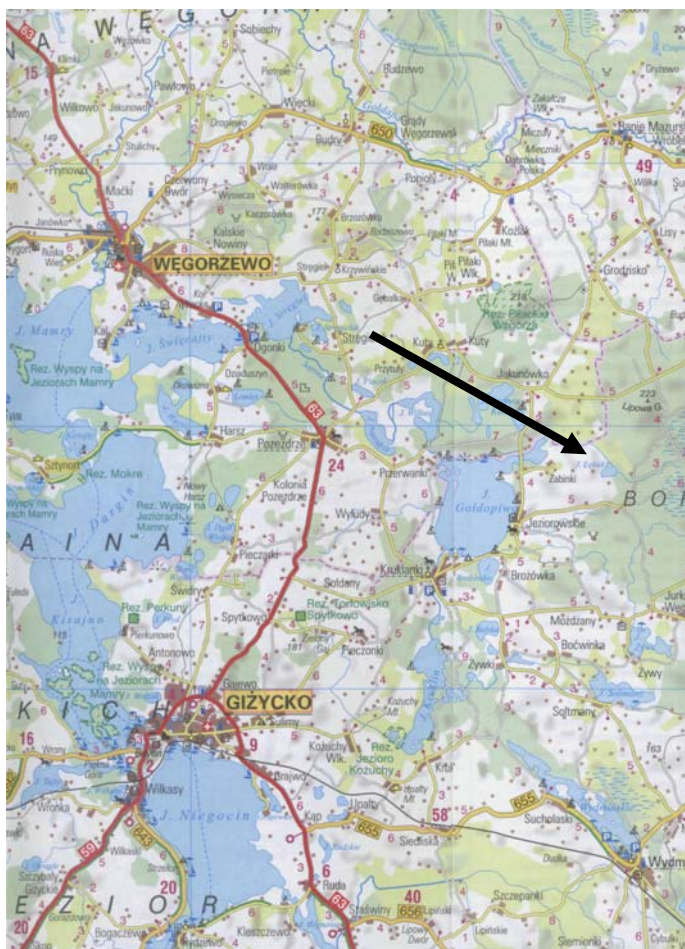
Stacja Łeba zlokalizowana jest na Wybrzeżu Słowińskim, stanowiącym wąski pas lądu na Pobrzeżu Koszalińskim, przylegający bezpośrednio do Bałtyku i uformowany w ciągu ostatnich kilku tysięcy lat. Krajobraz tworzą: plaża nadmorska, wydmy oraz przybrzeżne jeziora i bagna. Stacja wzięła nazwę od pobliskiego miasteczka położonego przy ujściu rzeki Łeby do Morza Bałtyckiego, między jeziorami Łebsko i Sarbsko. Łeba to ośrodek wypoczynkowy, port rybacki i kąpielisko morskie; znajdują się tu zakłady przetwórstwa rybnego. Na zachód od Łeby położony jest Słowiński Park Narodowy, na terenie którego położona jest stacja PL05. Powierzchnia Parku wynosi 18247ha, z czego pod ochroną ścisłą znajduje się 5935ha. Jest

to światowy rezerwat biosfery, umieszczony na liście UNESCO. Obejmuje wędrujące wydmy (największe w Europie Środkowej) o wysokości do 50 m z cmentarzyskami drzew. Zbiorowiska leśne reprezentują: nadmorski bór z bażyną czarną i bór bagienny z wrzoścem. W zagłębieniach śródwydmowych występują torfowiska. W Parku występuje bogata fauna ptaków wodnych; wiosną i jesienią stanowi on ostoję ptaków przelotnych (Słownik..., 1992).



Rys. 2.8. Widok stacji PL04 Łeba. Fot. A. Deqórski, 2006.

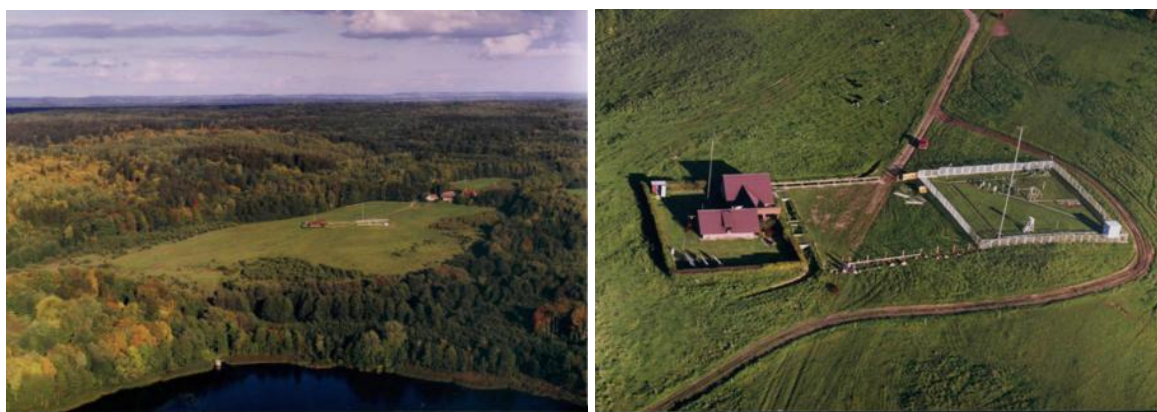
Puszcza Borecka / Diabla Góra PL05



Rys. 2.9. Lokalizacja stacji PL05 Diabla Góra.
(źródło: Atlas..., 2004)

Stacja Kompleksowego Monitoringu Środowiska Puszcza Borecka położona jest nieopodal leśniczówki Diabla Góra, na zachodnim skraju Puszczy Boreckiej, w zlewni jeziora Łęka. Gmina Kruklanki, na terenie której znajduje się Stacja KMS Puszcza Borecka, charakteryzuje się leśno-rolniczym charakterem użytkowania terenu. Lasy stanowią tu 53% powierzchni, grunty orne około 20%, a łąki i pastwiska - 13%. Osiedla stanowią około 1,5%, drogi 3%, a koleje 0,1% powierzchni terenu gminy. Warunki glebowe sprzyjają bogactwu flory i różnorodności biocenoz, które zachowały znaczny stopień naturalności, zwłaszcza w Puszczy Boreckiej (Śniezek, 1997). Las pokrywa silnie pofalowane gliniaste obszary morenowo-wytopiskowe, o wzniesieniach dochodzących do 180-299 m n.p.m.; w dolinach występują niewielkie jeziora.

Na żyznych siedliskach dominują lasy mieszane, bór mieszany świeży i las świeży – zespoły leśne typowe dla Polski północno-wschodniej (Słownik..., 1992). Puszcza Borecka charakteryzuje się bogactwem flory i fauny; występuje tu wiele gatunków roślin i zwierząt objętych ochroną (w tym gatunki zagrożone wyginięciem). Wśród 141 gatunków ptaków licznie reprezentowana jest grupa drapieżników. Licznie występuje także zwierzyna łowna; spotykane są również duże drapieżniki: wilk i ryś. Na terenie Puszczy żyje na wolności żubr.



Rys. 2.10. Widok stacji PL05 Puszcza Borecka/Diabla Góra. Fot. Z. Milinkiewicz, 2000.

2.2. Programy pomiarowe i metody pomiarowe dla stacji

Realizowane na stacjach programy pomiarowe zanieczyszczenia atmosfery są zgodne z podstawowym programem EMEP-u i obejmują gazowe zanieczyszczenia powietrza, aerozole, sumy zanieczyszczeń występujących w postaci gazowej i aerozolu oraz chemizm opadów atmosferycznych. W Tabeli 2.2 przedstawiono pełne programy pomiarowe realizowane na stacjach oraz wykorzystywane w roku 2004 metody pobierania próbek i laboratoryjne metody analityczne.

Tab. 2.2. Programy pomiarowe i metody pomiarowe stosowane na polskich stacjach EMEP-u w 2004 roku. (Bogucka i in., 2005)

Substancja	Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej			Instytut Ochrony Środowiska		
	okres poboru	metodyka poboru	metodyka oznaczania	okres poboru	metodyka poboru	metodyka oznaczania
POMETRZE						
O ₃	pomiar ciągły/czas uśredniania 1 h	analizator MonitorLabs 9810	absorpcja UV	pomiar ciągły/czas uśredniania 1 h	analizator MonitorLabs 9810	UV fotometria
SO ₂	24 godziny codziennie	filtr Whatman-40 impregnowany KOH	thorinowa	24 godziny codziennie	filtr Whatman 40 impregnowany KOH	elektroforeza kapilarna
NO ₂		plyn pochłaniający TGS: trójetalocamina + gwajakol + Na ₂ S ₂ O ₅	NEDA Griess-Yosway		filtr spiekany impregnowany NaJ/NaOH	kolorymetria
SO ₄ ²⁻		filtr Whatman-40	thorinowa		filtr teflonowy	elektroforeza kapilarna
NO ₃ ⁻		filtr Whatman-40	redukcja hydrazyną			
NH ₄ ⁺		filtr Whatman-40	gwajakol - chloramina T			
Cl ⁻		filtr Whatman-40	rodanek rtęci - żelazo			
(HNO ₃ + NO ₃)		filtr Whatman-40 impregnowany NaF	redukcja hydrazyną		HNO ₃ - filtr Whatman 40 impregnowany KOH NO ₃ - filtr teflonowy	elektroforeza kapilarna
(NH ₃ + NH ₄ ⁺)		filtr Whatman-40 impregnowany H ₂ C ₂ O ₄	gwajakol - chloramina T		NH ₃ - filtr Whatman 40 impregnowany H ₂ C ₂ O ₄ NH ₄ - filtr teflonowy	kolorymetria
OPADY						
pH	24 godziny codziennie (w dobach z opadem)	kolektor opadu całkowitego	elektroda szklana	24 godziny codziennie (w dobach z opadem)	kolektor opadu całkowitego	elektrometria
przew.elekt.			konduktometr			elektrometria
SO ₄ ²⁻			chromatografia jonowa*			elektroforeza kapilarna
NO ₃ ⁻			chromatografia jonowa**			elektroforeza kapilarna
NH ₄ ⁺			gwajakol - chloramina T			kolorymetria
Cl ⁻			chromatografia jonowa***			elektroforeza kapilarna
Na ⁺			FAAS			UN-HCP-AES(R)
Mg ²⁺			FAAS			UN-HCP-AES(R)
Ca ²⁺			FAAS			UN-HCP-AES(R)
K ⁺			FAAS			FAES
Pb	14 dni (próbka dwutygodniowa)	kolektor mokrego opadu****	GF-AAS	7 dni (próbka tygodniowa)	kolektor mokrego opadu	GF-AAS
Cd			GF-AAS			GF-AAS
Cu			FAAS			GF-AAS
Zn			GF-AAS			FAAS
Cr						GF-AAS
Ni						
As			GF-AAS			
wysokość opadu	24 godziny codziennie	deszczomierz Hellmana	Instrukcja dla posterunków meteorologicznych	24 godziny codziennie	deszczomierz Hellmana	Instrukcja dla posterunków meteorologicznych

* Śnieżka: thorinowa

** Śnieżka: redukcja hydrazyną

*** Śnieżka: rodanek rtęci-żelazo

**** tylko Łeba

FAAS - płomieniowa spektrometria atomowa emisyjna

FAES - płomieniowa spektrometria atomowa emisyjna

UN-HCP-AES (R) – plazmowa spektrometria atomowa emisyjna z pomiarem radialnym, z rozpylaniem ultradźwiękowym

GF-AAS - spektrometria atomowa z kuetą grafitową

Stosowane są manualne metody poboru próbek, za wyjątkiem ozonu, którego stężenie mierzone jest przy pomocy automatycznych analizatorów. Pobierane na stacjach próbki zanieczyszczeń powietrza i próbki opadów przekazywane są do laboratoriów wykonujących ich analizy – ze stacji należących do IMGW do laboratorium w Warszawie, Gdyni i na Śnieżce, ze stacji w Diablej Górze do Laboratorium Monitoringu Środowiska Instytutu Ochrony Środowiska w Warszawie.

Realizowany na stacjach należących do dwóch instytutów program pomiarowy jest bardzo zbliżony, jeśli brać pod uwagę zakres pomiarowy i częstość pobierania próbek. Stosowane są jednak różne metody pobierania próbek zanieczyszczeń powietrza (różne filtry, różna wielkość przepływu powietrza przez filtry). Stosowane są również różne metody analityczne. Systematyczny udział w międzylaboratoryjnych badaniach porównawczych gwarantuje, że uzyskiwane przez różne laboratoria wyniki można uznać za porównywalne (Aas i in., 2003).

W analizowanym okresie następowały zmiany metod wykonywania analiz chemicznych pobranych próbek. Mogło to prowadzić do zróżnicowania jakości pomiarów dla różnych okresów. W pracy przyjęto jednak założenie, że zespoły odpowiedzialne za jakość wyników pomiarów zarówno w Instytucie Meteorologii i Gospodarki Wodnej jak i w Instytucie Ochrony Środowiska zadbały o ciągłość serii pomiarowych pomimo zmian metodycznych. Potwierdzeniem tego są wyniki międzylaboratoryjnych badań porównawczych (Aas i in., 2003).

Program pomiarowy na polskich stacjach EMEP-u jest bardzo obszerny i obejmuje całą gamę zanieczyszczeń, znacznie wykraczających poza zakres tej pracy, która jest poświęcona substancjom zakwaszającym. W przyszłości program będzie ulegał dalszym modyfikacjom, zgodnie z założeniami strategii monitoringu na lata 2004-2009 (EMEP monitoring strategy..., 2004).

2.3. Serie pomiarowe wykorzystane do dalszej analizy

W niniejszym podrozdziale przedstawiono dane źródłowe, które stanowiły podstawę do dalszych analiz w ramach pracy. Przyjęto, że dane pomiarowe są podstawowym źródłem informacji o stanie zanieczyszczenia atmosfery i dlatego prezentowane są tak szczegółowo (Szczurek i in., 2002). W formie tabelarycznej pokazano ilość wykorzystywanych danych pochodzących z poszczególnych stacji i uzyskanych w każdym roku. Natomiast w formie graficznej (ze względu na ogromną ilość analizowanych danych) przedstawiono dobowe przebiegi wyników pochodzących z każdej ze stacji.

Przyjęto zasadę, że wykorzystywane w pracy są dane uzyskane od momentu włączenia stacji do sieci EMEP (dlatego na fioletowo zaznaczono lata, dla których dostępne były wyniki pomiarów, które nie zostały uwzględnione w analizach). Na podstawie dobowych wartości stężenia badanych zanieczyszczeń i wysokości opadu obliczano dobowe wielkości depozycji tych zanieczyszczeń do podłoża, które poddawano dalszej analizie (liczby tych danych nie uwzględniono w zestawieniu).

Pomiary zanieczyszczeń powietrza i opadów atmosferycznych rozpoczynano od stężeń siarki i azotu. Najwcześniej rozpoczynają się serie pomiarowe, dla których istnieje możliwość wykorzystania danych, na stacji w Suwałkach. Obejmują one lata 80-te i początek lat 90-tych ubiegłego wieku. Ze względu na wspomniane wcześniej zmiany w otoczeniu stacji w Suwałkach (rozbudowa miasta i nasilenie ruchu samochodowego) w roku 1994 stacja ta zakończyła swoją pracę na rzecz EMEP. Zastąpiła ją stacja Puszcza Borecka/Diabla Góra. Na potrzeby analiz prowadzonych w ramach pracy połączono serie pomiarowe z tych dwóch stacji, uzyskując tym samym najdłuższą serię danych (dla większości zanieczyszczeń od roku 1979 do

2004). Od połowy lat 80-tych prowadzone są pomiary zanieczyszczeń powietrza w Jarczewie (poza sumami $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$ i $\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$), a od roku 1988 – pomiary stężeń związków siarki i azotu w opadach na tej stacji. W latach 80-tych uruchomiono również pomiary na Śnieżce, ale w pracy wykorzystano dane od roku 1991. Jako ostatnia została uruchomiona i włączona do sieci EMEP stacja w Łebie – w roku 1994. W tym samym roku pracę na rzecz sieci EMEP rozpoczęła stacja w Diablej Górze. Najpóźniej na wszystkich stacjach rozpoczęto pomiary sum związków azotu w postaci gazu i aerozolu (początek lat 90-tych).

2.3.1. Związki siarki

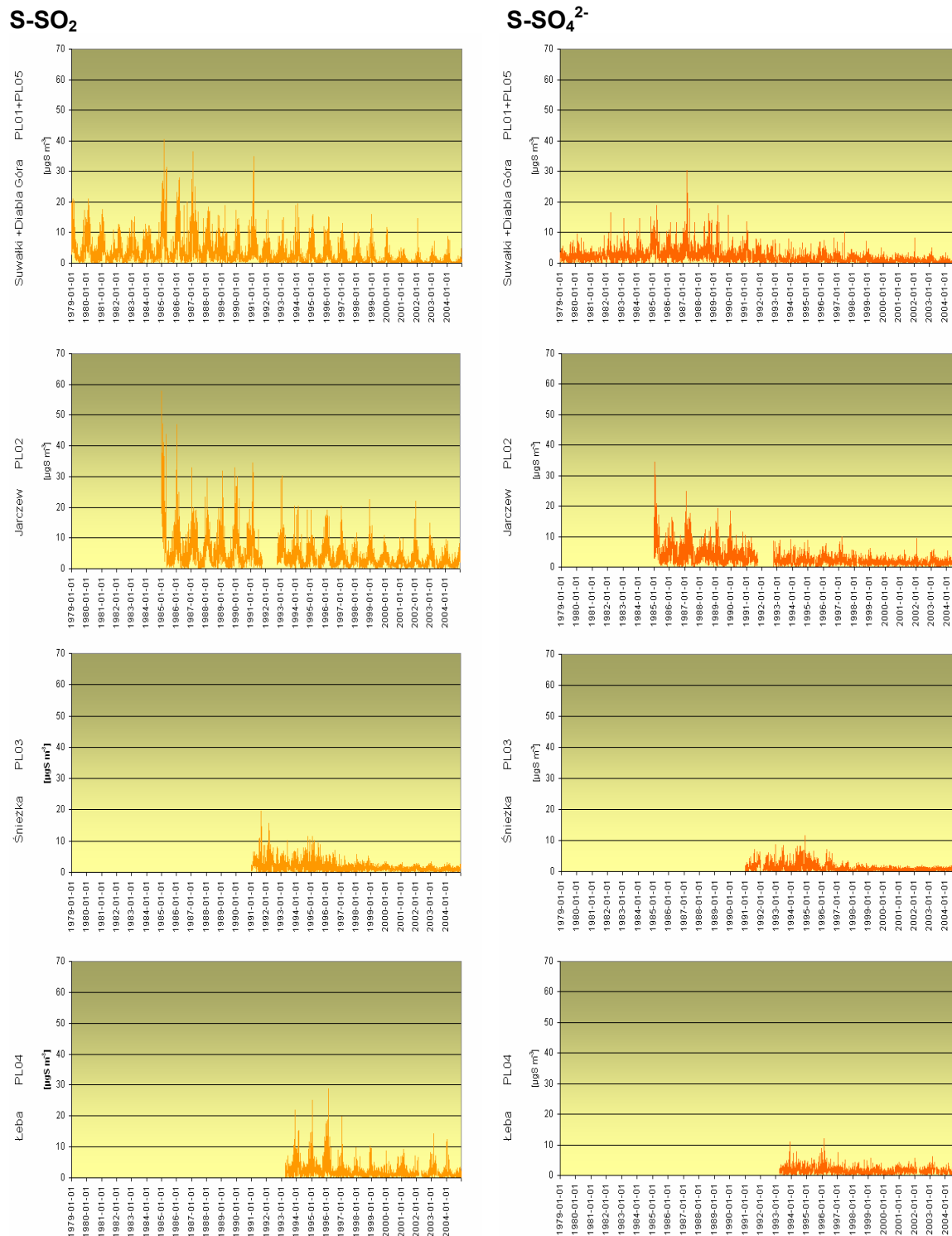
Zestawienie serii pomiarowych dla związków siarki badanych w powietrzu i opadach atmosferycznych, które wykorzystano w pracy dla każdej ze stacji, przedstawiono w Tabeli 2.3. Dla każdego składnika podano ilość danych wykorzystanych do analizy w danym roku. Uwzględniono także liczbę wyników pomiarów wysokości opadu, które były wykorzystywane do obliczania depozycji zarówno związków siarki, jak i azotu z opadami do podłoża. Jest to jednocześnie informacja o liczbie dni z opadami w każdym roku na poszczególnych stacjach.

Tabela 2.3. Serie pomiarowe, które wykorzystano w pracy do oceny stężenia i depozycji związków siarki na polskich stacjach EMEP-u.

		powietrze		opad			powietrze		opad			powietrze		opad					
		S-SO ₂	S-SO ₄	h	S-SO ₄		S-SO ₂	S-SO ₄	h	S-SO ₄		S-SO ₂	S-SO ₄	h	S-SO ₄				
1979	Suwałki PL01	363	361	174	174	Jarczew PL02					Śnieżka PL03					Leba PL04			
1980		363	366	208	199														
1981		364	363	193	186														
1982		365	365	141	136														
1983		365	365	190	179														
1984		366	366	181	171														
1985		360	361	193	165														
1986		362	363	180	139		359	363											
1987		349	349	167	147		363	363											
1988		361	361	180	149		361	359											
1989		352	348	171	153		364	363	169	142									
1990		365	365	192	144		363	363	178	127									
1991		334	334	165	127		363	364	175	139									
1992		366	364	161	149		272	271	165	131		354	354	220	176				
1993	322	322	169	167	91	91	170	143	353	291	206	180							
1994	334	340	186	181	359	360	183	134	363	365	237	208	274	275	192	134			
1995	353	354	183	178	357	358	199	154	362	361	250	228	363	363	174	155			
1996	357	365	157	152	332	332	191	158	362	362	236	222	364	364	175	147			
1997	360	359	192	179	362	362	188	163	363	363	239	225	366	366	165	129			
1998	361	361	194	190	362	362	192	159	362	362	231	212	359	359	179	136			
1999	360	357	179	160	331	331	193	168	358	358	254	232	358	353	204	157			
2000	352	354	163	148	355	353	179	147	364	364	256	235	360	360	191	154			
2001	352	361	183	163	360	360	184	153	366	366	245	214	362	366	187	143			
2002	355	359	156	130	347	347	202	170	365	366	277	231	365	365	191	148			
2003	362	365	152	131	362	356	160	134	365	365	239	208	304	302	183	141			
2004	363	363	188	168	329	362	160	139	365	365	207	164	333	302	159	128			
					360	360	190	166	366	366	258	211	366	366	189	160			
razem	S+DG	9266	9291	4598	4165														
						6752	6780	3078	2527	5068	5007	3355	2946	4174	4141	2189	1732		

- dla każdego składnika podano liczbę wyników wykorzystanych do analizy w danym roku
- na fioletowo zaznaczono lata, dla których dostępne były wyniki pomiarów miesięcznych, które nie zostały uwzględnione w analizach

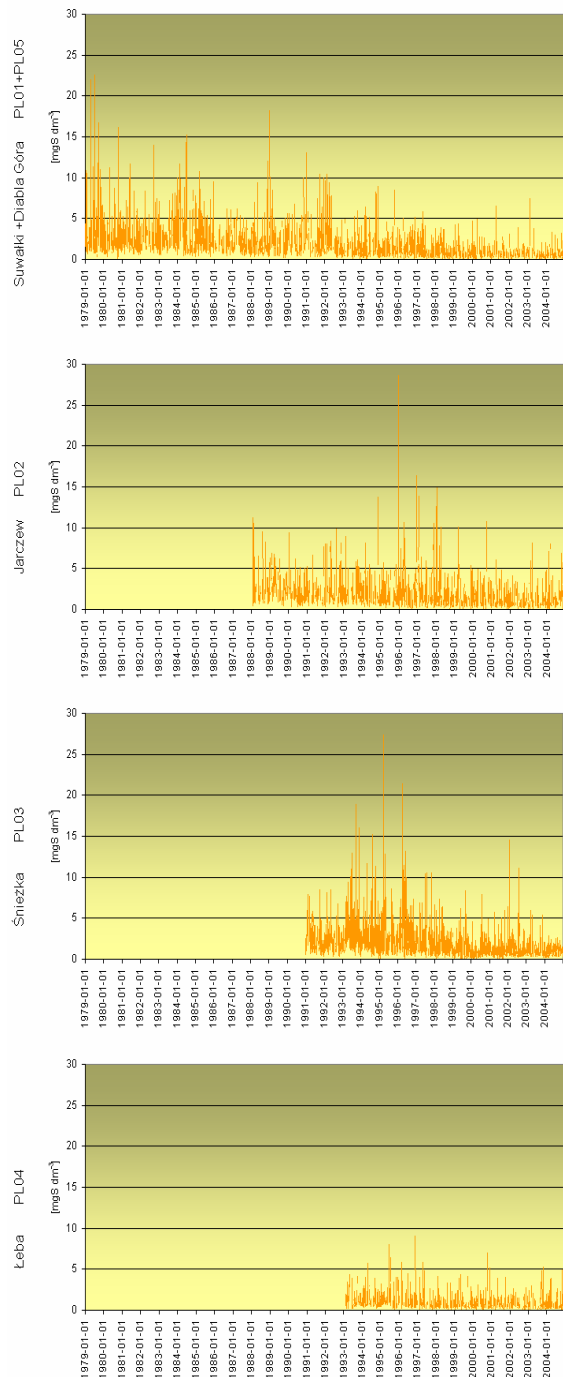
Na Rys.2.11 przedstawiono przebiegi dobowych wartości stężenia dwutlenku siarki i siarczanów w powietrzu na każdej ze stacji, prezentując dla każdej nich serie, które stanowiły materiał do dalszego opracowania. Zarówno dla SO₂, jak i dla SO₄²⁻ dla wszystkich stacji utrzymano tę samą skalę dla wszystkich stacji, co umożliwia wstępne porównanie poziomów stężenia w różnych rejonach Polski oraz pokazuje relacje pomiędzy zanieczyszczeniem pierwotnym (SO₂) i wtórnym (SO₄²⁻).



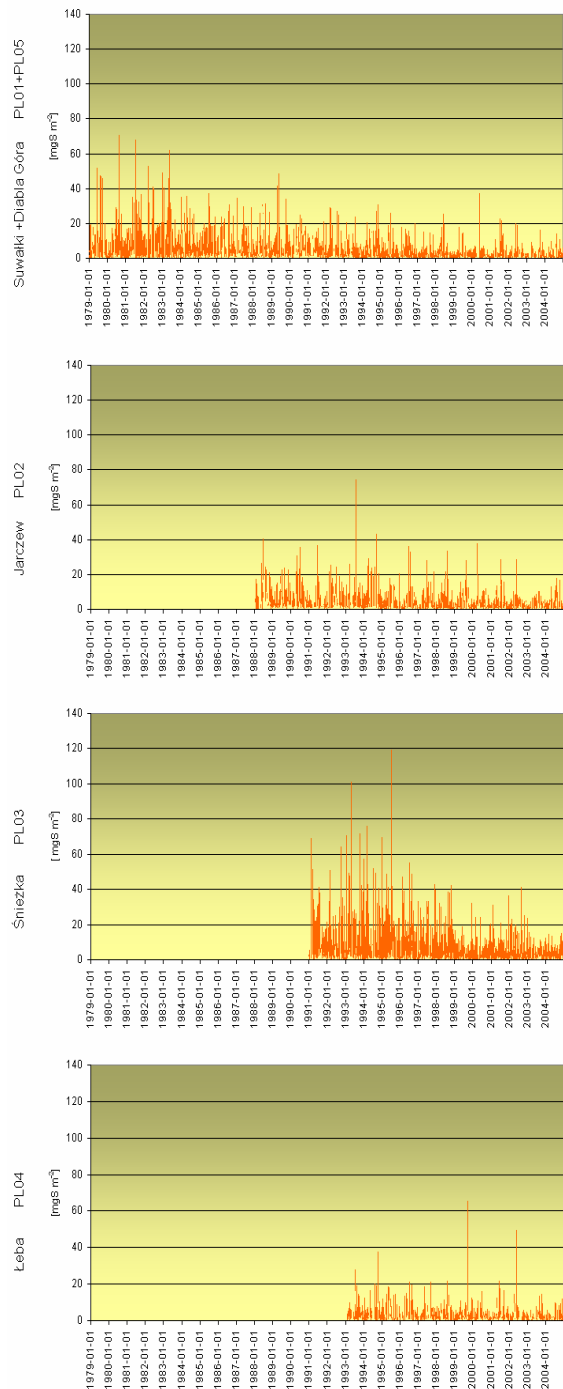
Rys. 2.11. Przebiegi dobowych wyników pomiarów stężenia związków siarki w powietrzu [μgS m⁻³] na poszczególnych stacjach.

Na Rys. 2.12 zaprezentowano przebiegi dobowych wartości stężenia siarczanów w opadach oraz odpowiadających im wartości depozycji SO_4^{2-} z opadami do podłoża (obliczonych na podstawie wartości stężenia i wysokości opadu w dobach opadowych). Przebieg dobowych sum opadu przedstawiono na Rys. 2.18.

Stężenie S-SO_4^{2-} w opadach



Depozycja S-SO_4^{2-} z opadami

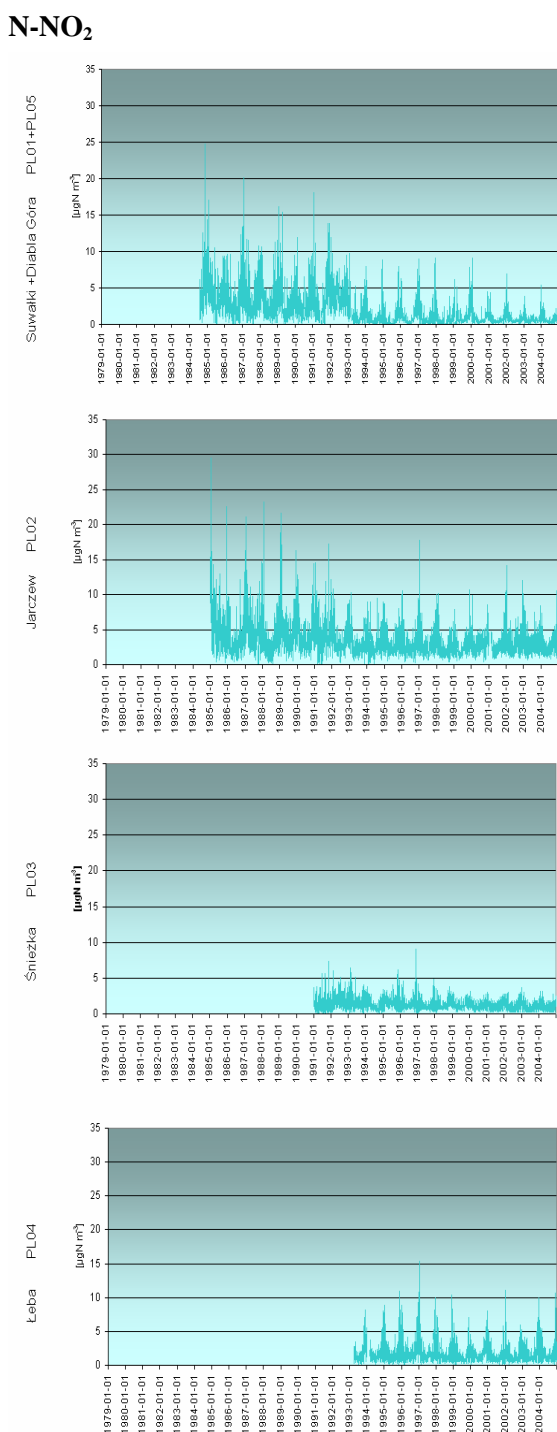


Rys. 2.12. Przebiegi dobowych wyników pomiarów stężenia siarczanów w opadach [mgS dm^{-3}] i ich depozycji do podłoża [mgS m^{-2}] na poszczególnych stacjach.

2.3.2. Związki azotu

Zestawienie serii pomiarowych dla związków azotu badanych w powietrzu i opadach atmosferycznych, które wykorzystano w pracy dla każdej ze stacji, przedstawiono w Tab. 2.4.

Zanieczyszczenie powietrza związkami azotu utlenionego oceniano w pracy na podstawie wyników pomiarów stężenia dwutlenku azotu, azotanów oraz sumy kwasu azotowego i azotanów. Na Rys. 2. 13 przedstawiono przebiegi dobowych wartości stężenia NO_2 , zmierzonych na każdej ze stacji. W przypadku tego zanieczyszczenia widać w połączonych seriach wyników z Suwałk i Diablej Góry moment przeniesienia pomiarów z jednej stacji do drugiej. Wyniki uzyskiwane w



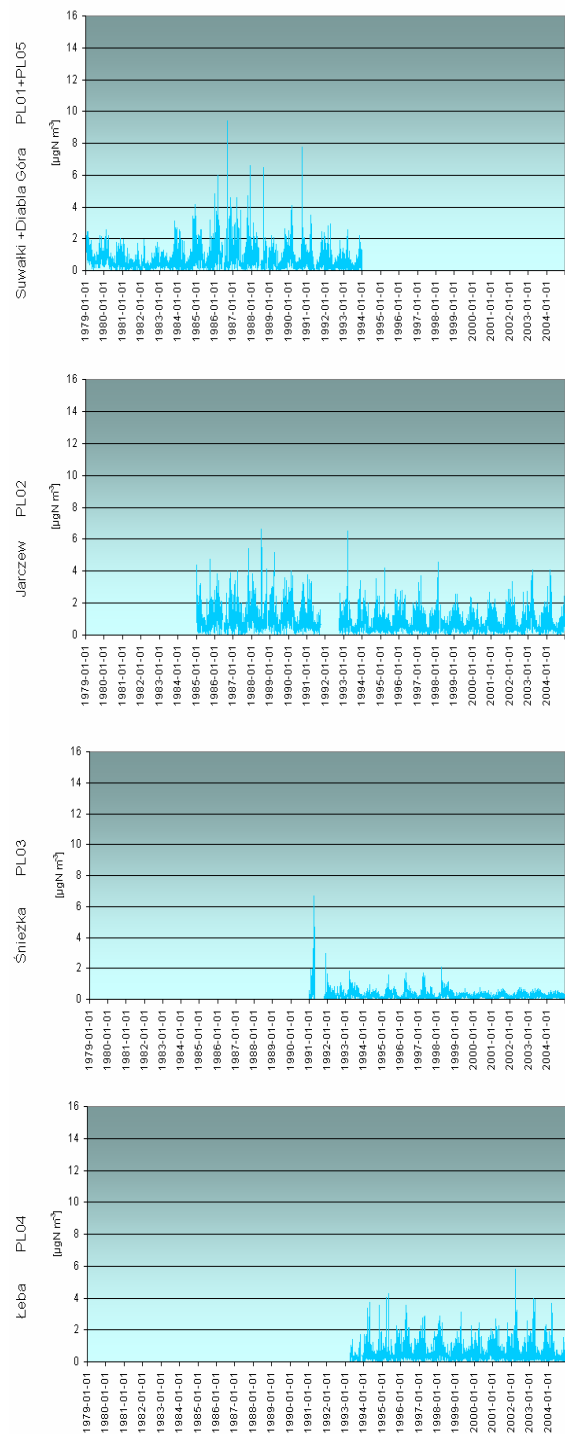
Rys. 2.13. Przebiegi dobowych wyników pomiarów stężenia dwutlenku azotu w powietrzu [$\mu\text{gN m}^{-3}$] na poszczególnych stacjach.

Suwałkach w okresie 1985-1992 były większe niż w następnych latach w Diablej Górze, co potwierdza wpływ lokalnych źródeł emisji NO_2 (komunikacji) na obrzeżach miasta na otrzymane rezultaty. Z jednej strony miało to wpływ na jednorodność serii pomiarowej, z drugiej jednak nowa lokalizacja lepiej odzwierciedla warunki tło rejonu Polski północno-wschodniej, a tym samym lepiej spełnia swoje zadania jako stacja sieci EMEP (lepiej spełnia kryteria lokalizacji określone przez EMEP Manual..., 1996).

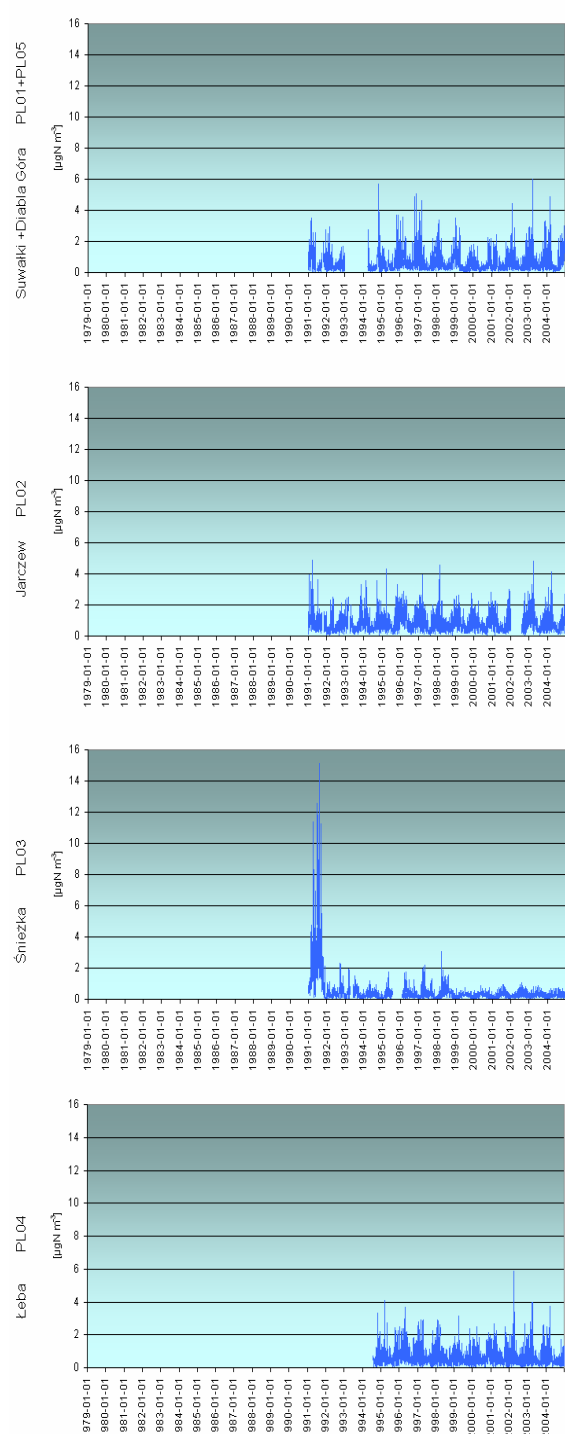
Na Rys. 2.14 pokazano przebiegi dobowych wartości stężenia NO_3^- i $\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$ w powietrzu, uzyskane da poszczególnych stacji. Pomiary stężenia sumy związków azotu utlenionego w powietrzu zostały najpóźniej włączone do programu pomiarowego realizowanego w ramach EMEP-u. Stąd serie pomiarowe dla Suwałk i Diablej Góry nie pokrywają się (w Suwałkach mierzono stężenie NO_3^- i zapoczątkowano pomiary $\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$, które kontynuowano w Diablej Górze zamiast pomiarów NO_3^-). Na Śnieżce w pierwszym roku pomiarów uzyskano bardzo wysokie – odbiegające znacznie od późniejszych – wyniki pomiarów $\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$, co należy przypisać raczej niedopracowaniu metodyki pomiarowej niż rzeczywistemu

zanieczyszczeniu powietrza w takim stopniu w tym rejonie. Dane te wyłączono z dalszych analiz.

N-NO₃



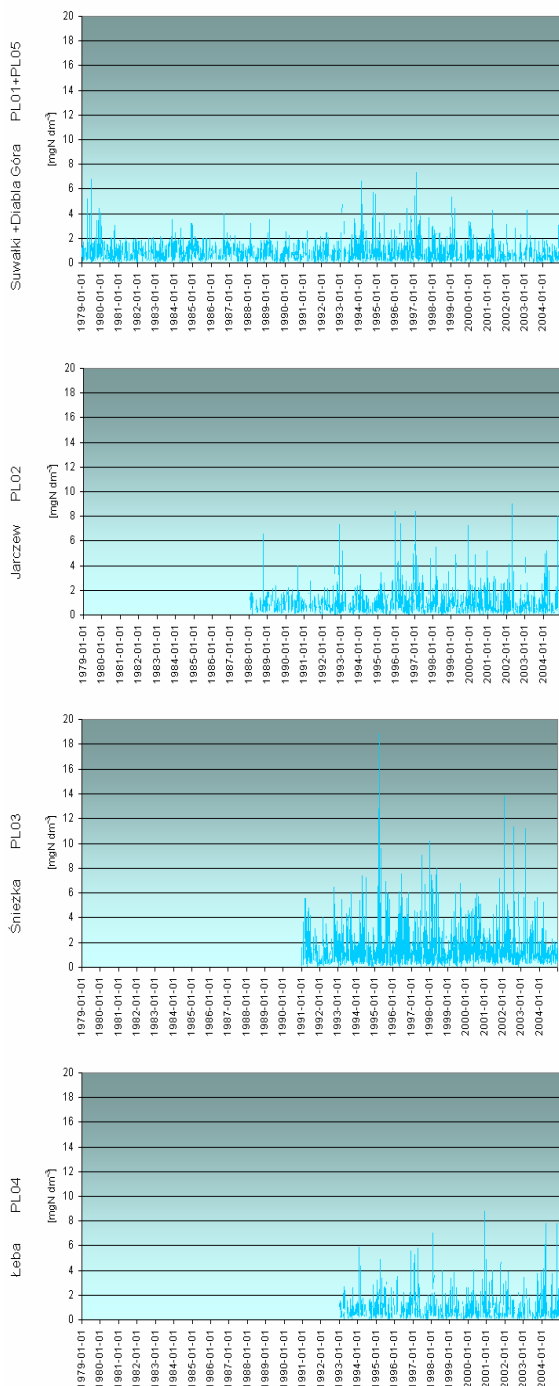
N-(HNO₃+NO₃)



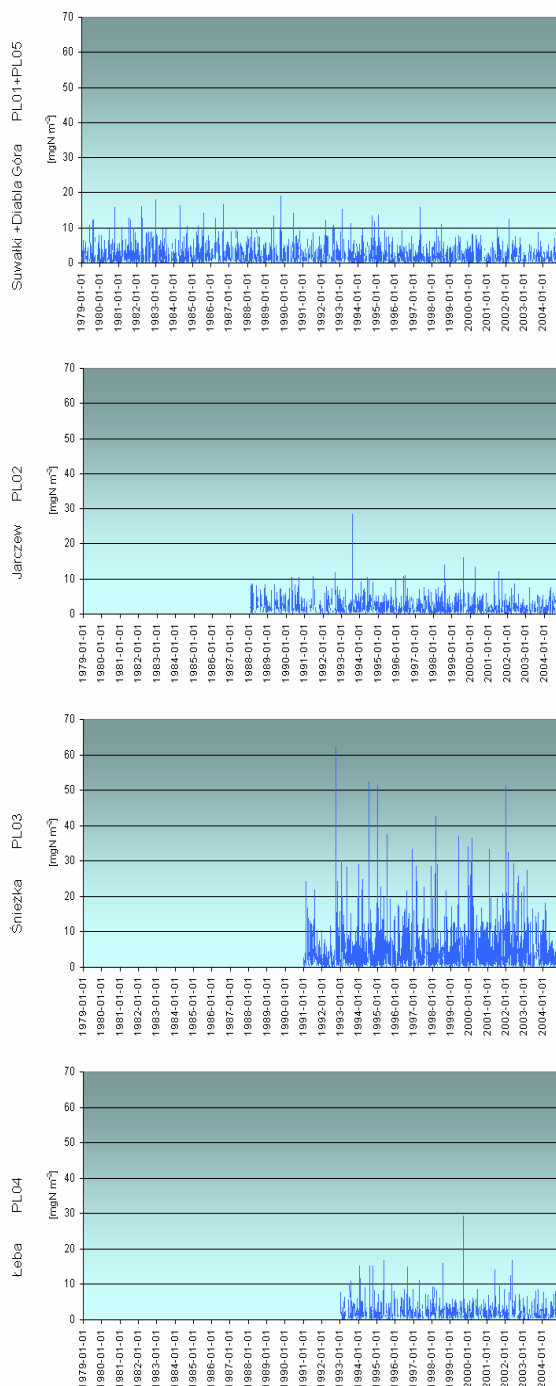
Rys. 2.14. Przebiegi dobowych wyników pomiarów stężenia związków azotu w powietrzu [$\mu\text{gN m}^{-3}$] na poszczególnych stacjach.

Rys. 2.15 przedstawia serie pomiarowe stężenia azotanów w opadach i ich depozycji do podłoża na poszczególnych stacjach (obliczonych na podstawie wartości stężenia i wysokości opadu w dobach opadowych). Przebieg dobowych sum opadu pokazano na Rys. 2.18, w dalszej części rozdziału.

Stężenie N-NO₃⁻ w opadach



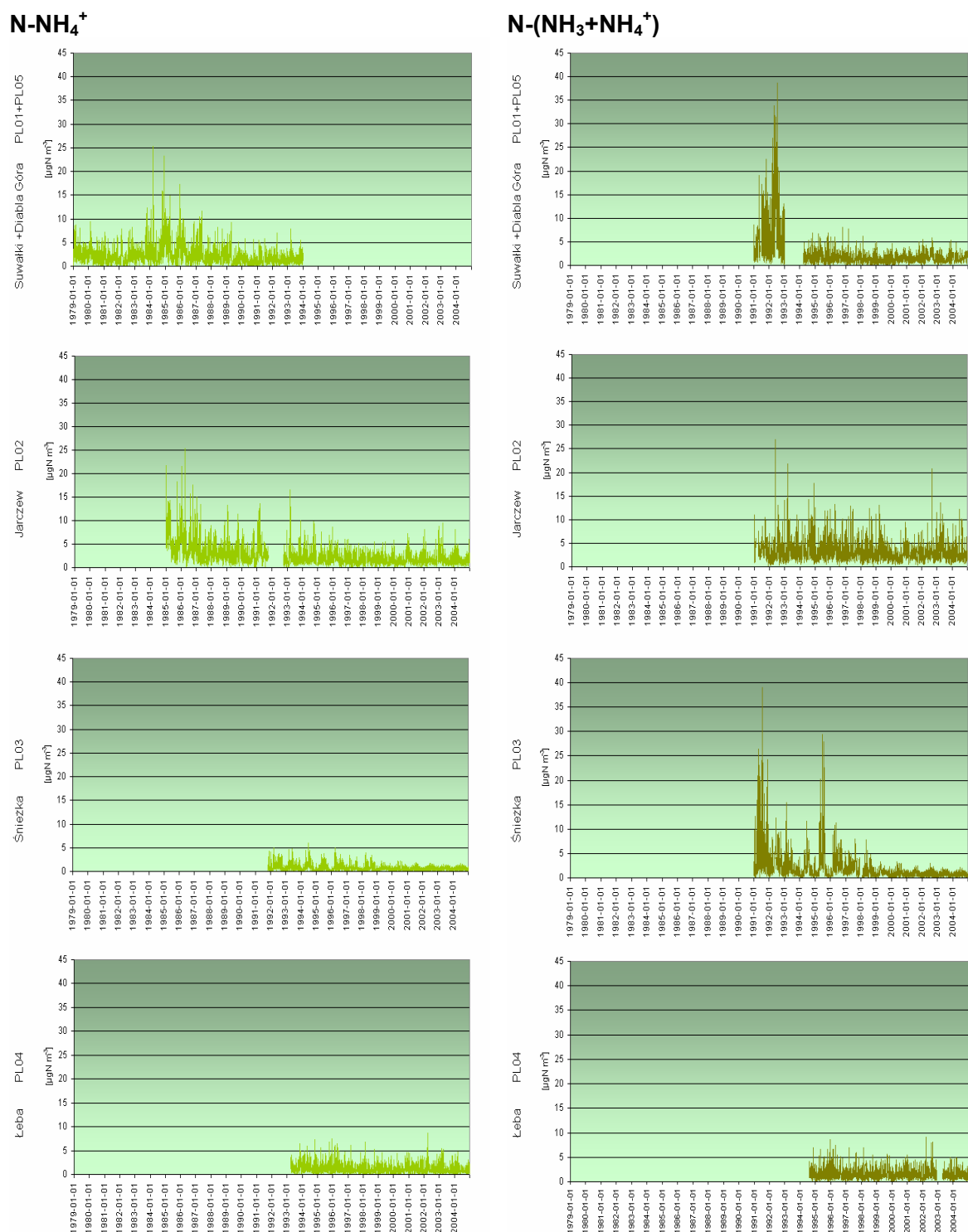
Depozycja N-NO₃⁻ z opadami



Rys. 2.15. Przebiegi dobowych wyników pomiarów stężenia azotanów w opadach [mgN dm⁻³] i ich depozycji do podłoża [mgN m⁻²] na poszczególnych stacjach.

Związki azotu zredukowane są reprezentowane przez jony amonowe oraz sumę amoniaku i jonów amonowych, których stężenia w powietrzu były badane na stacjach w różnych okresach (Rys. 2.16). Pomiary stężenia sumy związków azotu

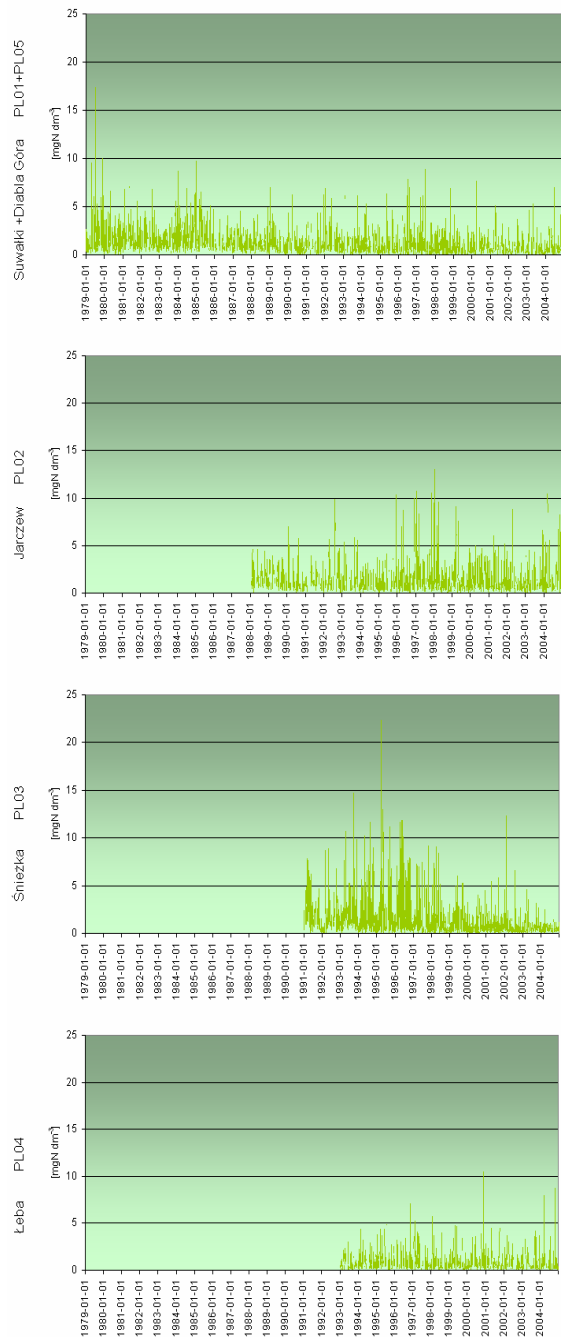
zredukowanego (podobnie, jak sumy związków azotu utlenionego) w powietrzu zostały najpóźniej włączone do programu pomiarowego realizowanego w ramach EMEP-u. Stąd tak, jak w przypadku $\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$ serie pomiarowe dla Suwałk i Diablej Góry nie pokrywają się (w Suwałkach mierzono stężenie NH_4^+ i zapoczątkowano pomiary $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$, które kontynuowano w Diablej Górze zamiast pomiarów NH_4^+). Pierwsze serie pomiarowe odbiegały od następujących w Suwałkach i na Śnieżce.



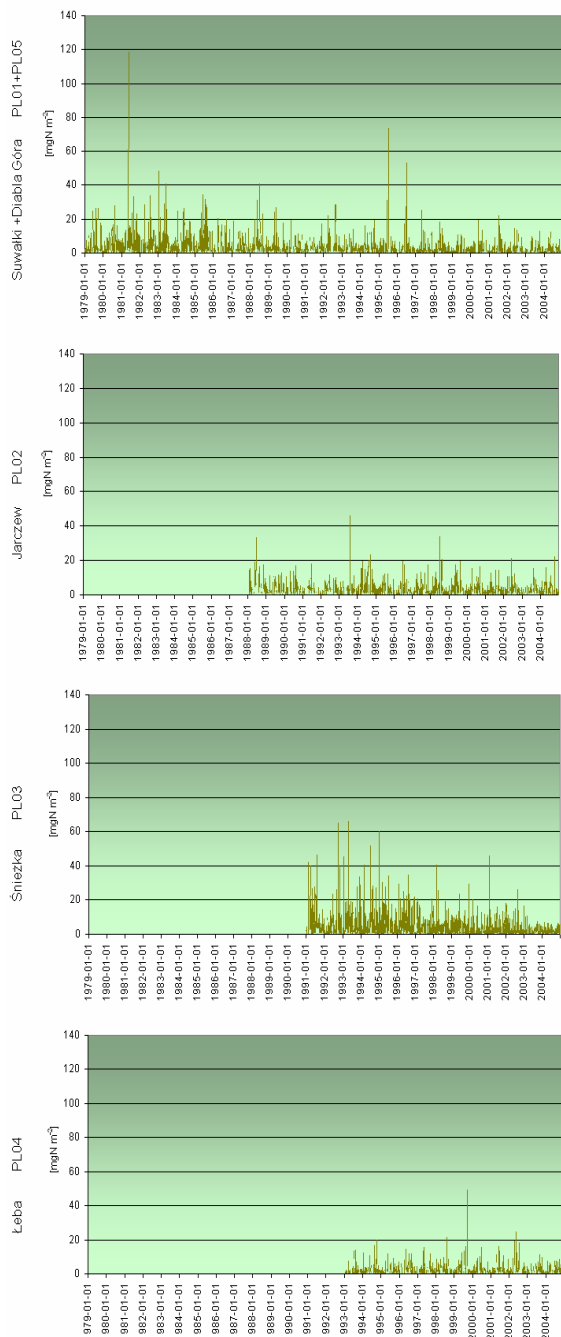
Rys. 2.16. Przebiegi dobowych wyników pomiarów stężenia związków azotu w powietrzu [$\mu\text{gN m}^{-3}$] na poszczególnych stacjach.

Rys. 2.17 przedstawia serie pomiarowe stężenia azotanów w opadach i ich depozycji do podłoża na poszczególnych stacjach (obliczonych na podstawie wartości stężenia i wysokości opadu w dobach opadowych). Przebieg dobowych sum opadu pokazano na Rys. 2.18, w dalszej części rozdziału.

Stężenie N-NH₄⁺ w opadach



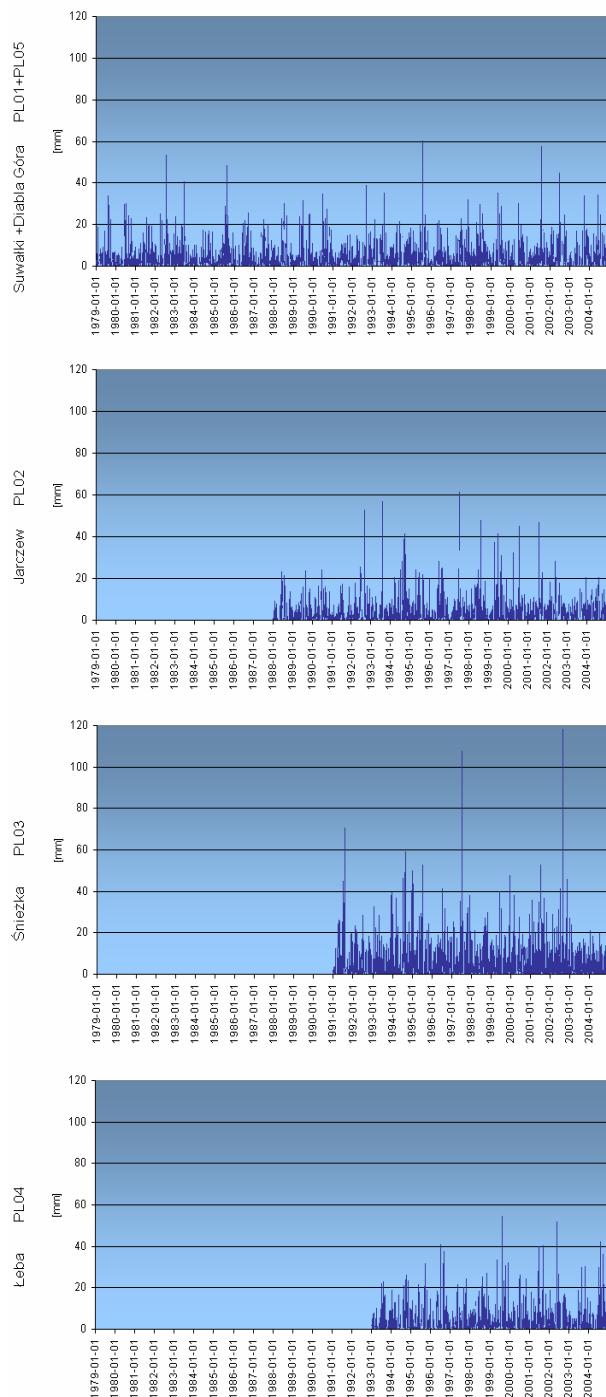
Depozycja N-NH₄⁺ z opadami



Rys. 2.17. Przebiegi dobowych wyników pomiarów stężenia jonów amonowych w opadach [mgN dm^{-3}] i ich depozycji do podłoża [mgN m^{-2}] na poszczególnych stacjach.

Przebiegi dobowych sum opadu dla każdej ze stacji przedstawiono na Rys. 2.18. W tym przypadku zaznacza się odrębność stacji na Śnieżce, która charakteryzowała się większymi sumami opadów, niż stacje położone na nizinach. Taka sytuacja przyczyniła się do uzyskiwania większych depozycji zanieczyszczeń kwasotwórczych z opadami do podłoża na stacji wysokogórskiej w stosunku do pozostałych stacji.

Wysokość opadu



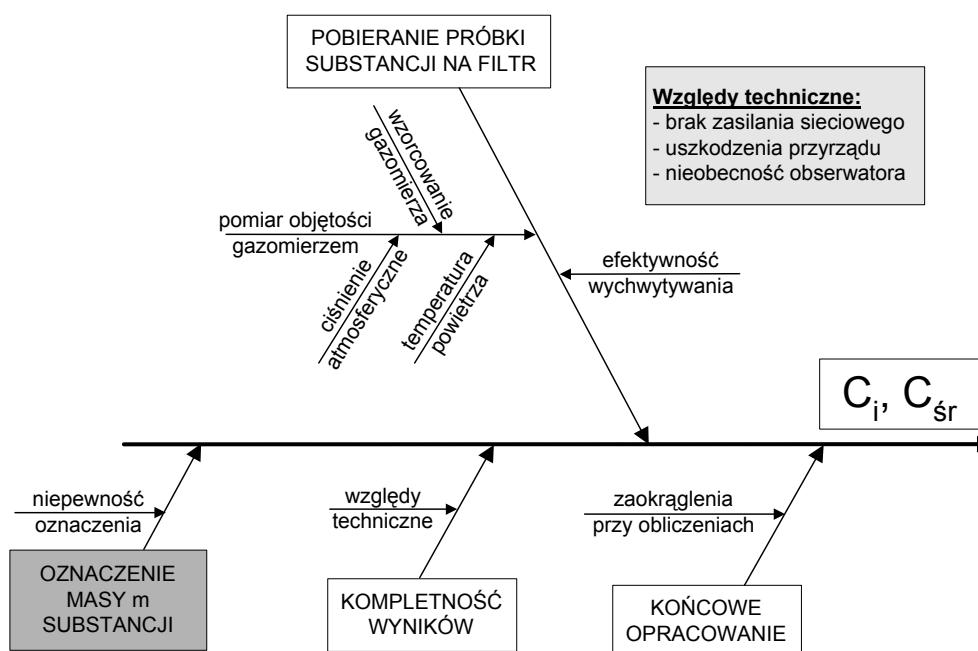
Rys. 2.18. Przebiegi dobowych wyników pomiarów wysokości opadu [mm] na poszczególnych stacjach.

Przedstawione serie pomiarowe stanowią dane wyjściowe do dalszych analiz. Stąd w tym miejscu nie omawiano szczegółowo prezentowanych przebiegów stężeń zanieczyszczeń powietrza i opadów oraz ich depozycji do podłoża. Przedstawiono wynikającą z pomiarów dokumentację stanu zanieczyszczenia powietrza i opadów atmosferycznych w rejonach reprezentowanych przez polskie stacje prowadzące pomiary na poziomie tła na rzecz sieci EMEP.

Pobieżna ocena pozwala zauważyć zarówno przestrzenne jak i czasowe zróżnicowanie uzyskiwanych wyników, wyraźne tendencje ich zmian, zmienność sezonową oraz występowanie epizodów podwyższonych wartości. Wszystkie te zagadnienia były przedmiotem szczegółowych analiz, których rezultaty zaprezentowano w następujących rozdziałach pracy. Uzyskane w ramach pomiarów dane zostały także porównane z wynikami obliczeń modelowych wykonanych przy użyciu zunifikowanego modelu EMEP. W ten sposób z jednej strony dokonano weryfikacji wyników obliczeń, z drugiej strony zagwarantowano wiarygodność analizom przyczynowo-skutkowym prowadzonym w oparciu o wyniki pochodzące z modelu i przedstawionym prognozom depozycji substancji zakwaszających.

2.4. Oszacowanie dokładności i niepewności wyników pomiarów

Niepewność wyniku pomiaru stężenia zanieczyszczenia w powietrzu jest wynikiem nakładania się niepewności pomiarowych występujących w poszczególnych elementach łańcucha pomiarowego (Wyrażanie niepewności..., 1993; Air quality..., 2003). Identyfikacja tych elementów w pomiarach prowadzonych na stacji w Diabłej Górze przedstawiona została na diagramie Ishikawy (Rys. 2.19). Dla pozostałych stacji są one z pewnością podobne.



Rys. 2.19. Identyfikacja niepewności w łańcuchu pomiarowym zanieczyszczeń powietrza.

Na końcową niepewność wyniku pomiaru mają wpływ następujące niepewności składowe:

- niepewność pobierania substancji zanieczyszczającej na filtr U_{pp} ;
 - pomiar objętości przepuszczonego przez filtr zanieczyszczonego powietrza a w tym: niepewność wskazań gazomierza, zmiany ciśnienia atmosferycznego, zmiany temperatury badanego powietrza;
 - efektywność wychwytywania substancji zanieczyszczającej z próbki powietrza
- niepewność oznaczania substancji w laboratorium U_{pl} :
 - niepewność ekstrakcji zanieczyszczenia z filtra: niepewność określenia masy wody użytej do ekstrakcji (wzorcowanie wagi); odzysk z ekstrakcji;
 - odczyt stężenia z krzywej wzorcowej: dopasowanie krzywej wzorcowej metodą najmniejszych kwadratów, stężenie wzorca (czystość wzorca, masa wzorca (←wzorcowanie wagi));
 - sygnał próbki (absorbancja): stabilność sygnału, dokładność przyrządu;
 - precyzja
- niepewność wynikająca z określonej kompletności wyników pomiarów U_{pk} , o której decydują względy techniczne:
 - brak zasilania sieciowego uniemożliwiający wykonywanie pomiarów;
 - uszkodzenia i wyłączenia przyrządu;
 - nieobecność obserwatora.

- niepewność wynikająca z opracowania końcowego wyników U_{po} .
 - zaokrąglanie wyników pośrednich (składowych) do określonej liczby znaków po przecinku.

Wyznaczanie niepewności rozszerzonej

Niepewność końcowa procesu poboru próbki i oznaczania zanieczyszczenia powietrza obliczana jest z przedstawionego poniżej wzoru (ISO 11222:2002):

$$U_{Cpi} = \pm k \cdot \sqrt{U_{pp}^2 + U_{pl}^2 + U_{pk}^2 + U_{po}^2} \quad (2.1)$$

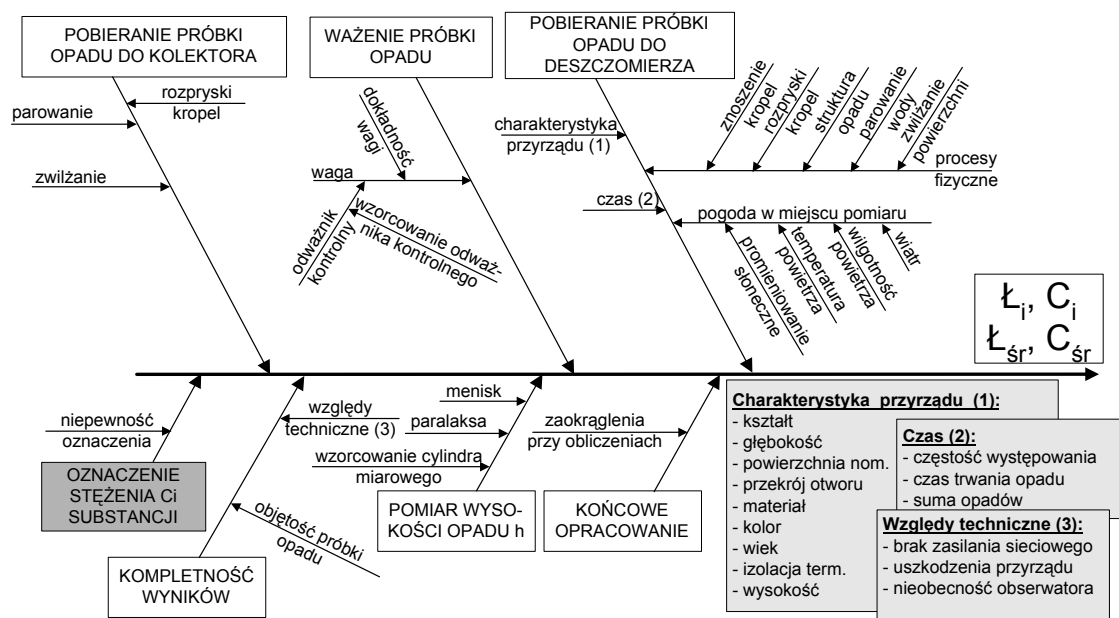
k – współczynnik rozszerzenia

Również niepewność określania wielkości depozycji zanieczyszczeń do podłoża z opadem jest skutkiem nakładania się niepewności pomiarowych występujących w poszczególnych elementach łańcucha pomiarowego, zarówno w terenie, jak i w laboratorium (Wyrażanie niepewności..., 1993). Identyfikacja tych niepewności na przykładzie stacji w Diablej Górze przedstawiona została poniżej oraz na kolejnym diagramie Ishikawy (Rys. 2.20).

Na końcową niepewność wyniku pomiaru mają wpływ następujące niepewności składowe:

- niepewność pobierania próbki opadu do kolektora U_{omp} , na którą wpływają:
 - parowanie z kolektora;
 - zwilżanie powierzchni odbiorczej;
 - rozpryski kropel o krawędź kolektora i pomijanie ich w pomiarze;
- niepewność ważenia próbki opadu U_{omw} , na którą wpływ mają następujące czynniki:
 - niepewność wynikająca z niedoskonałości wagi: dokładność wagi, odważnik wzorcowy i niepewność masy tego odważnika określana w wyniku wzorcowania
- niepewność pobierania próbki opadu do deszczomierza U_{omd} , na którą wpływają następujące czynniki:
 - charakterystyka przyrządu: kształt przyrządu, głębokość lejka odbiorczego, powierzchnia nominalna wlotu przyrządu, przekrój otworu wlotowego do zbiornika, materiał powierzchni odbiorczych deszczomierza, kolor pokrycia powierzchni odbiorczych deszczomierza, wiek przyrządu, izolacja cieplna zbiornika deszczomierza;
 - wysokość ustawienia deszczomierza nad powierzchnią ziemi;
 - czynniki meteorologiczne w miejscu pomiaru: promieniowanie słoneczne, temperatura powietrza, wilgotność powietrza, wiatr;
 - czas: częstość występowania opadów, czas trwania i suma opadów;
 - procesy fizyczne: znoszenie kropel deszczu przez wiatr, rozpryski kropel na krawędzi powierzchni odbiorczej, struktura opadu, parowanie zebranej wody z powierzchni odbiorczej deszczomierza w tym również ze zbiornika, zwilżanie i pozostawanie wody na powierzchni odbiorczej deszczomierza w tym również w zbiorniku (Rózdzyński, 1996).
- niepewność oznaczania substancji w laboratorium U_{omi} :
 - masa próbki pobrana do badań: wzorcowanie wagi;

- odczyt stężenia z krzywej wzorcowej: dopasowanie krzywej wzorcowej metodą najmniejszych kwadratów, stężenie wzorca (czystość wzorca, masa wzorca (←wzorcowanie wagi)), sygnał próbki (absorbancja): stabilność sygnału, dokładność przyrządu;
- precyzja
- niepewność wynikająca z określonej kompletności wyników pomiarów U_{omk} , o której decydują względy techniczne:
 - brak zasilania sieciowego uniemożliwiający wykonywanie pomiarów;
 - uszkodzenia i wyłączenia przyrządu;
 - nieobecność obserwatora.
- niepewność wynikająca z pomiaru wysokości opadu U_{omh} :
 - błąd odczytu wysokości opadu: wzorcowanie cylindra miarowego, paralaksa, menisk;
- niepewność wynikająca z opracowania końcowego wyników U_{omo} :
 - objętość próbki opadu; jeżeli jest zbyt mała traktuje się ją jak brak opadu;
 - zaokrąglenie wyników pośrednich (składowych).



Rys. 2.20. Identyfikacja niepewności w łańcuchu pomiarowym zanieczyszczeń opadów atmosferycznych.

Wyznaczanie niepewności rozszerzonej

Niepewność końcowa procesu poboru i oznaczania próbki zanieczyszczenia opadów obliczana jest z poniżej przedstawionego wzoru:

$$U_G = \pm k \cdot \sqrt{U_{omp}^2 + U_{omw}^2 + U_{omd}^2 + U_{oml}^2 + U_{omk}^2 + U_{omh}^2 + U_{omo}^2} \quad (2.2)$$

k – współczynnik rozszerzenia

2.4.1. Międzylaboratoryjne badania porównawcze

Międzylaboratoryjne badania porównawcze stanowią bardzo ważne narzędzie służące do kontroli jakości wyników uzyskiwanych w laboratoriach. Chemiczne Centrum Koordynacyjne EMEP organizuje regularnie takie akcje dla uczestników programu. Polegają one na przekazywaniu syntetycznych próbek opadów o znanej zawartości badanych składników oraz specjalnie przygotowanych filtrów ze znanymi

ilościami zanieczyszczeń powietrza. Zadaniem laboratoriów jest wykonanie analiz tych próbek metodami rutynowo wykorzystywanymi w pomiarach rzeczywistych próbek pobieranych na stacjach. Uzyskane wyniki są porównywane z wartościami oczekiwanymi, a następnie dokonywana jest ocena jakości – w oparciu o kryteria wynikające z wymagań odnośnie jakości wyników, określonych przez CCC EMEP. W Tabeli 2.5. przedstawiono te wymagania dla zanieczyszczeń powietrza i opadów odnoszące się do dokładności wyników analiz w chemicznych i niepewności dla całego łańcucha pomiarowego obejmującego zarówno pobieranie próbek w terenie, jak i analizy w laboratorium.

Tabela 2.5. Wymagania odnośnie jakości wyników określone przez CCC EMEP (EMEP manual..., 1996; Aas i in., 2003).

parametr	składniki	wartość
dokładność w laboratorium	<ul style="list-style-type: none"> • tlenowe związki siarki i azotu • pozostałe składniki 	10% 15%
niepewność dla całego procesu (pobór próbek i ich analiza)	późniejsza specyfikacja	15-25%

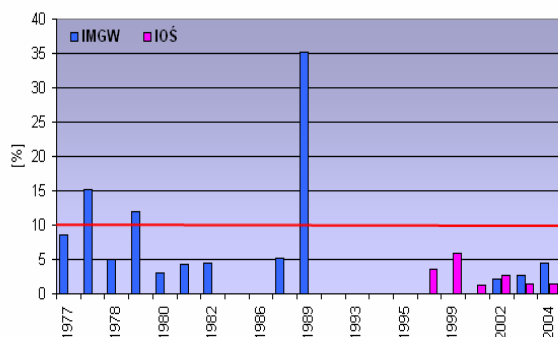
Uzyskane przez laboratoria w ramach międzylaboratoryjnych badań porównawczych wyniki służą do oszacowania błędów przypadkowych i systematycznych. Stosowana przez CCC EMEP metoda jest zaczerpnięta z zaleceń EURACHEM-u (Aas i in., 2003).

Błędy systematyczne w analizach laboratoryjnych powodują stałe odchylenie od wartości oczekiwanych. Zakłada się, że gdy ten błąd zostanie usunięty to wyniki osiągnięte przez laboratoria biorące udział w akcji będą zbliżone do oczekiwanych i że różnice pomiędzy wartościami oczekiwanymi i uzyskanymi będą zbliżone do zera. Miarą błędów przypadkowych jest standardowa niepewność względna RSD [%] (z ang. relative standard uncertainty). Miarą błędu systematycznego jest względne odchylenie od wartości oczekiwanych RB [%] (z ang. relative bias). Wielkości te (podwojone) są odnoszone do wymienionych wcześniej wymagań.

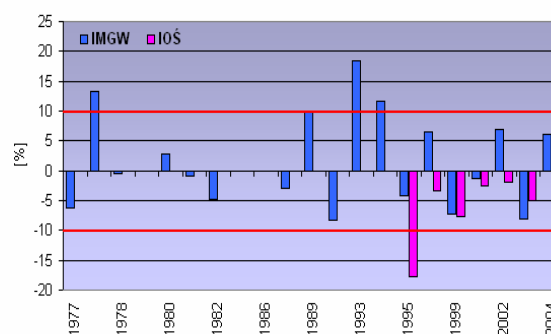
Na Rys. 2.21 i 2.22 przedstawiono wyniki uzyskiwane przez laboratoria Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej i Instytutu Ochrony Środowiska w ramach międzylaboratoryjnych badań porównawczych organizowanych przez CCC EMEP (www.nilu.no/projects/ccc/qa). Laboratorium IOŚ włączyło się do akcji w 1995 roku, a IMGW uczestniczyło w nich od początku.

W większości przypadków w miarę upływu lat i wprowadzania nowoczesnych technik pomiarowych błędy obu laboratoriów malały. W pojedynczych przypadkach wielkość błędu przekraczała wymagania stawiane jakości wyników.

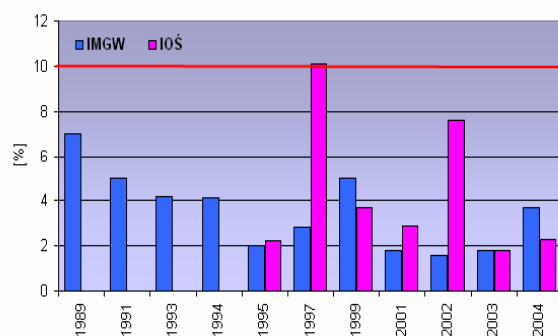
błąd przypadkowy 2RSD [%]
SO₂



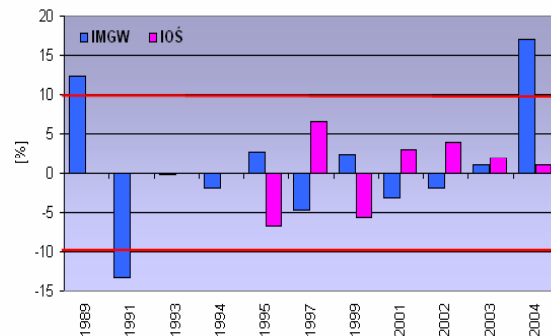
błąd systematyczny RB [%]
SO₂



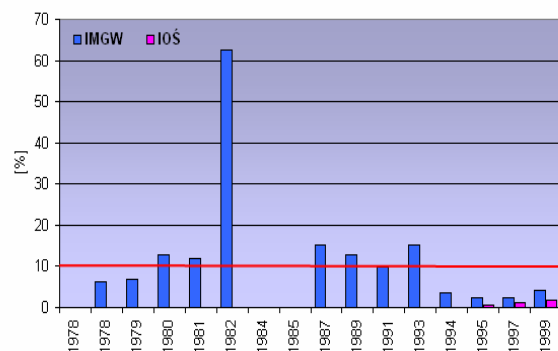
NO₂



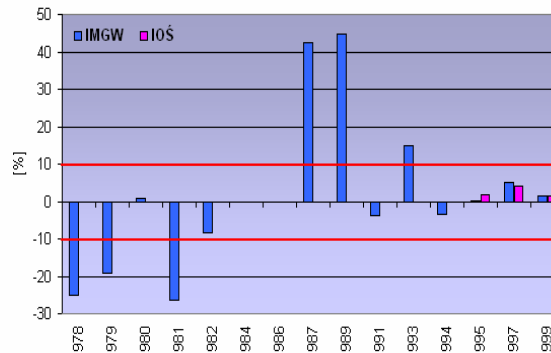
NO₂



SO₄²⁻

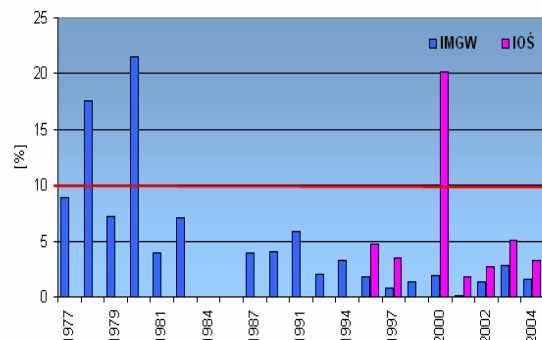


SO₄²⁻

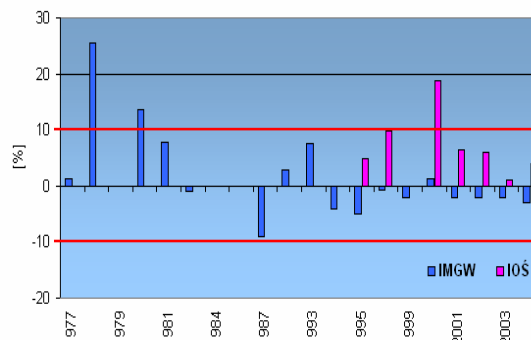


Rys. 2.21. Błędy przypadkowe i systematyczne oszacowane na podstawie wyników międzylaboratoryjnych badań porównawczych organizowanych przez CCC EMEP – zanieczyszczenia powietrza.

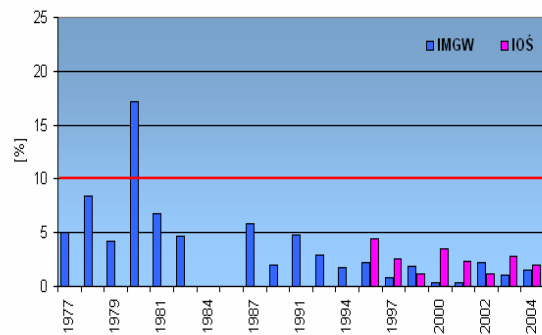
błąd przypadkowy 2RSD [%]
SO₄²⁻



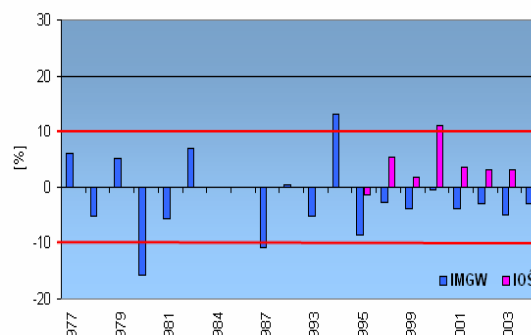
błąd systematyczny RB [%]
SO₄²⁻



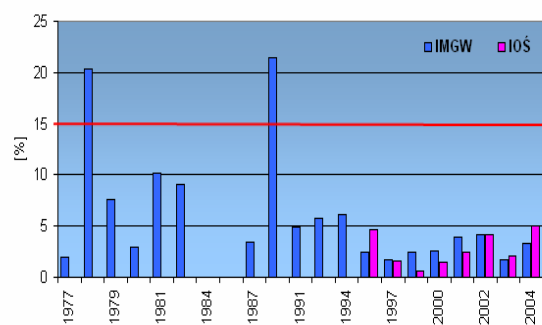
NO₃⁻



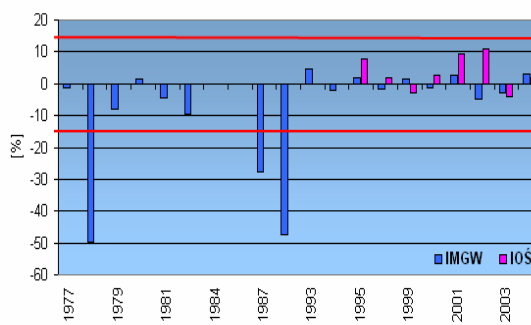
NO₃⁻



NH₄⁺



NH₄⁺



Rys. 2.22. Błędy przypadkowe i systematyczne oszacowane na podstawie wyników międzylaboratoryjnych badań porównawczych organizowanych przez CCC EMEP – zanieczyszczenia opadów.

Należy podkreślić, że międzylaboratoryjne badania porównawcze były organizowane w ramach EMEP-u raz w roku. Zwykło się przyjmować, że wyniki uzyskane w ramach każdej z akcji odnoszą się do danych pomiarowych uzyskanych pomiędzy badaniami porównawczymi, co nie zawsze znajduje potwierdzenie w rzeczywistości.

Podsumowanie

- Polskie stacje EMEP-u są zlokalizowane z dala od znaczących źródeł emisji i nie podlegają bezpośredniemu oddziaływaniu lokalnych źródeł;
- Charakteryzują się różną lokalizacją w polu emisji, ale są nastawione na monitorowanie napływu zanieczyszczeń z dalekich źródeł, a nie oddziaływania lokalnych źródeł, co stanowi podstawę dalszych rozważań i analiz w ramach pracy;
- Zmiana warunków w otoczeniu stacji w Suwałkach i wzrost znaczenia lokalnych źródeł na uzyskiwane wyniki spowodowały, że do sieci EMEP-u została w jej miejsce włączona stacja w Diablej Górze, która powstała jako pierwsza polska stacja pracująca na potrzeby sieci GEMS (co umożliwiły podobne kryteria lokalizacji i wymagania dotyczące programu pomiarów zanieczyszczenia powietrza i opadów atmosferycznych);
- Polskie stacje EMEP-u pracują również na rzecz sieci Global Atmosphere Watch, nadzorowanej przez Światową Organizację Meteorologiczną (WMO);
- Stacje te stanowią element Państwowego Monitoringu Środowiska, nadzorowanego przez Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, dostarczając informacji o warunkach tłowych zanieczyszczenia powietrza i opadów; na podstawie ich wyników dokonuje się oceny jakości powietrza w województwach, w których są zlokalizowane, zarówno według kryterium „ochrona zdrowia”, jak i „ochrona roślin”, przyjętego w polskim prawodawstwie za przepisami Unii Europejskiej;
- Pobieżna ocena serii pomiarów stężeń w powietrzu i opadach oraz depozycji do podłoża zanieczyszczeń kwasotwórczych pozwala stwierdzić, że wykazują one zróżnicowanie geograficzne, wspólne tendencje zmian w czasie, zmienność sezonową i występują w nich epizody wartości ponadprzeciętnych; serie te podlegać będą dalszym analizom w ramach pracy;
- Jakość wyników pomiarów jest regularnie kontrolowana, m.in. w ramach międzylaboratoryjnych badań porównawczych.

3. Trendy stężeń i depozycji substancji zakwaszających na polskich stacjach EMEP-u

Efektywność działań podejmowanych w celu ograniczenia niekorzystnego oddziaływania zanieczyszczeń atmosfery na elementy ekosystemów: redukcji emisji, wprowadzanych standardów emisyjnych, najlepszych dostępnych technik itp. oceniana jest poprzez zmiany stężenia i depozycji pierwotnych i wtórnych zanieczyszczeń powietrza. W rozdziale tym postawiono tezę, iż wyniki pomiarów uzyskiwanych na polskich stacjach EMEP-u odzwierciedlają zmiany emisji z dalekich i z polskich źródeł emisji.

Na podstawie wstępnej analizy danych zamieszczonych w rozdziale 2 można wysnuć wnioski dotyczące zmian stężenia i depozycji badanych zanieczyszczeń zakwaszających w rejonach, w których zlokalizowane są polskie stacje EMEP-u, które przedstawiono poniżej.

W północno-wschodniej Polsce, reprezentowanej przez stacje w Suwałkach i Diablej Górze, średnie roczne stężenie SO_2 obniżyło się w latach 2000-2004 o ok. 90% a SO_4^{2-} o ok. 80% w stosunku do maksymalnego, obserwowanego w roku 1985. W środkowo-wschodniej Polsce, na stacji w Jarczewie, średnie roczne stężenie SO_2 spadło w tym okresie o ok. 78%, a SO_4^{2-} o ok. 75%. Pomimo, że stacje Śnieżka i Łeba funkcjonują w okresie względnej stabilizacji stężenia związków siarki – po spektakularnych zmianach, jakie miały miejsce na przełomie lat 80-tych i 90-tych – różnice pomiędzy wynikami uzyskanymi w ostatnich latach i na początku prowadzenia pomiarów sięgały ponad 60% w przypadku SO_2 i od ponad 40% (Łeba) do blisko 70% (Śnieżka). W ostatnich latach tendencja spadkowa została zahamowana.

Mokra depozycja siarczanów kształtowana była zarówno przez zmiany stężenia siarczanów w opadach, jak i przez sumy wysokości opadów w poszczególnych latach. Stąd różnice pomiędzy wartościami depozycji SO_4^{2-} na stacji górskiej (o większych sumach opadów) i stacjach nizinnych były znaczące. Stopniowe zmniejszanie stężenia siarczanów w opadach atmosferycznych miało miejsce na wszystkich stacjach, choć w przypadku stacji na Śnieżce było nieco bardziej widoczne niż na stacjach w pozostałych rejonach kraju. W stosunku do maksymalnych wartości z połowy lat 80-tych depozycja siarczanów spadła o ponad 80% w rejonie wysokogórskim i ponad 70% w rejonach nizinnych. Wartość mokrej depozycji SO_4^{2-} w rejonie górskim w latach 80-tych była trzykrotnie większa niż na nizinach, a w latach 2000-2004 bardziej się zbliżyła do wartości obserwowanych na innych stacjach (choć w dalszym ciągu była większa niż w innych rejonach kraju).

W ostatnich latach obserwowano zmniejszanie zróżnicowania przestrzennego wartości stężenia i depozycji związków siarki, szczególnie widoczne w przypadku depozycji SO_4^{2-} (Degórska, 2004; Mitosek i in., 2004).

Zmiany emisji tlenków azotu w kraju i za granicą były mniej znaczące niż w przypadku SO_2 , stąd towarzyszące im zmiany w przebiegu średnich rocznych wartości stężenia tlenowych związków azotu w powietrzu i w opadach atmosferycznych oraz ich mokrej depozycji mierzone na stacjach badających tło zanieczyszczenia atmosfery różnią się od zmienności stężeń tlenowych związków siarki. Kierunek zmian był taki sam, natomiast ich dynamika nieco mniejsza.

Ujemna tendencja średnich rocznych wartości stężenia tlenowych związków azotu zaznaczyła się na stacjach w regionach środkowo-wschodnim (Jarczew) i

północno-wschodnim (Suwałki, Diabla Góra). Pomiędzy drugą połową lat 80-tych a końcem lat 90-tych wartości stężenia dwutlenku azotu i azotu azotanowego w powietrzu zmniejszyły się o 20 - 35%. Natomiast na stacji w regionie południowo-zachodnim (Śnieżka) i północnym (Łeba) serie pomiarowe były krótsze i obejmowały okres względnej stabilizacji stężeń. Od roku 1994 obserwowano nieznaczne zmiany z roku na rok stężenia azotanów w opadach i ich depozycji na stacjach nizinnych i dość dużą zmienność na stacji górskiej (Degórska, 2004; Mitosek i in., 2004).

Tendencja spadkowa była bardziej wyraźna w przypadku związków siarki niż azotu i w ostatnich latach uległa zahamowaniu.

Dane pomiarowe poddano dalszemu opracowaniu, mającemu na celu wykrycie i analizę trendów stężenia w powietrzu i opadach oraz depozycji dla każdej z substancji zakwaszających. Do wykrywania i analizy trendów w rocznych seriach danych charakteryzujących stężenie i depozycję zanieczyszczeń opadów zastosowano nieparametryczny test Manna-Kendalla, który służy do wykrycia istnienia malejącego lub rosnącego trendu w serii danych, a następnie nieparametryczną metodę Sena do szacowania wielkości trendu - nachylenia linii trendu (Gilbert, 1997). Testy te służą do analizy danych, w których nie występują cykle sezonowe lub inne (zatem nadają się do wartości rocznych lub wartości średnich dla sezonów). Dopuszczają braki danych i nie wymagają, by analizowane serie charakteryzowały się konkretnym rozkładem (Gibbons i in., 2001).

Test Manna-Kendalla ma zastosowanie, gdy wartości x_i w serii danych można opisać wzorem:

$$x_i = f(t_i) + \varepsilon_i \quad (3.1)$$

gdzie $f(t_i)$ jest ciągłą monotoniczną rosnącą lub malejącą funkcją czasu a reszty ε_i mają ten sam rozkład ze średnią wartością równą 0.

Testowana jest hipoteza zerowa H_0 o braku istnienia trendu, czyli zakładająca przypadkowy rozkład obserwacji x_i w czasie wobec alternatywnej hipotezy H_1 , przyjmującej istnienie rosnącego lub malejącego trendu. Stosowane narzędzie – opracowane przez Fiński Instytut Meteorologiczny (Salmi i in., 2002) – wykorzystuje tzw. wielkość S (Gilbert, 1987) i zwykle oszacowanie dla tego testu – wielkość Z . Test z wartością S stosowany jest dla serii pomiarowych zawierających mniej niż 10 danych, a dla większych serii ma zastosowanie aproksymacja z wartością Z .

Statystyka S w teście Manna – Kendalla dla liczby danych n ($n < 10$) jest obliczana na podstawie wzoru:

$$S = \sum_{k=1}^{n-1} \sum_{j=k+1}^n \text{sgn}(x_j - x_k) \quad (3.2)$$

gdzie x_j i x_k są wartościami w latach j i k , $j > k$ oraz

$$\text{sgn}(x_j - x_k) = \begin{cases} 1 & \text{jeśli } x_j - x_k > 0 \\ 0 & \text{jeśli } x_j - x_k = 0 \\ -1 & \text{jeśli } x_j - x_k < 0 \end{cases} \quad (3.3)$$

W wykorzystywanym narzędziu używany jest dwustronny test dla czterech różnych poziomów istotności α : 0,1, 0,05, 0,01 i 0,001. Z określonym prawdopodobieństwem hipoteza zerowa H_0 jest odrzucana na rzecz H_1 jeśli wartość bezwzględna S jest równa lub większa od specyficznej wartości $S_{\alpha/2}$, gdzie $S_{\alpha/2}$ jest najmniejszą wartością S , która z prawdopodobieństwem mniejszym niż $\alpha/2$ występuje w przypadku braku trendu. Dodatnia wartość S świadczy o trendzie rosnącym, a ujemna – o malejącym.

Poziom istotności 0,001 (***) oznacza 0,1% prawdopodobieństwa, że wartości x_i mają przypadkowy rozkład i z tym prawdopodobieństwem popełnia się błąd

odrzucając hipotezę zakładającą brak istnienia trendu. Poziom 0,001 istotności oznacza, że istnienie trendu jest bardzo prawdopodobne (***). Poziom 0,01 oznakowano (**), 0,05 (*) a 0,1 – oznaczający 10% prawdopodobieństwa, że błędem jest odrzucenie hipotezy o braku trendu – oznakowano (+).

Dla testowanej liczby danych większej niż 10 używana jest zwykła postać testu (Salmi i in., 2002). W pierwszej kolejności oblicza się wariancję S według wzoru, który uwzględnia możliwość istnienia grup danych:

$$\text{VAR}(S) = \frac{1}{18} \left[n(n-1)(2n+5) - \sum_{p=1}^q t_p(t_p-1)(2t_p+5) \right] \quad (3.4)$$

gdzie q jest liczbą grup a t_p liczbą danych w p-tej grupie.

Wartości S i VAR(S) są wykorzystywane do obliczenia wartości Z tego testu :

$$Z = \begin{cases} \frac{S-1}{\sqrt{\text{VAR}(S)}} & \text{jeśli } S > 0 \\ 0 & \text{jeśli } S = 0 \\ \frac{S+1}{\sqrt{\text{VAR}(S)}} & \text{jeśli } S < 0 \end{cases} \quad (3.5)$$

Istnienie statystycznie istotnego trendu stwierdza się na podstawie wartości Z. Dodatnia wartość Z wskazuje na rosnący a ujemna – na malejący trend. Wartość Z ma rozkład normalny. Testując obecność rosnącego lub malejącego trendu na poziomie istotności α , odrzuca się hipotezę H_0 , jeśli wartość bezwzględna Z jest większa niż $Z_{1-\alpha/2}$, gdzie $Z_{1-\alpha/2}$ otrzymuje się ze standardowych tablic rozkładu normalnego.

Do określenia właściwego nachylenia istniejącego trendu stosowany jest nieparametryczna metoda Senna. Metoda ta jest używana, gdy trend można uznać za liniowy. Oznacza to, że $f(t)$ w równaniu (3.1) jest określone jako:

$$f(t) = Q(t) + B \quad (3.6)$$

gdzie Q jest współczynnikiem nachylenia, a B stałą.

Aby uzyskać współczynnik nachylenia Q w równaniu (3.6) na wstępie oblicza się nachylenie dla wszystkich par wyników według wzoru:

$$Q_i = \frac{x_j - x_k}{j - k} \quad (3.7)$$

gdzie $j > k$

Mając n wartości x_i w serii otrzymamy $N = n(n-1)/2$ współczynników nachylenia Q_i . Oszacowanie nachylenia jest medianą z tych N wartości Q_i . Wartości te są porządkowane od najmniejszej do największej, a wówczas oszacowanie Senna jest równe:

$$Q = Q_{|(N+1)/2|} \quad \text{jeśli } N \text{ jest nieparzyste}$$

lub

$$Q = \frac{1}{2} (Q_{|N/2|} + Q_{|(N+2)/2|}) \quad \text{jeśli } N \text{ jest parzyste} \quad (3.8)$$

Aby uzyskać wartość stałej B w równaniu (3.6) oblicza się n wartości różnic $x_i - Qt_i$. Mediana tych wartości daje oszacowanie B (Salmi i in., 2002).

Wykorzystane w pracy narzędzie – opracowane w Fińskim Instytucie Meteorologicznym (Salmi i in., 2002) – było stosowane przez wiele krajów, które wzięły udział w opracowaniu raportu na 25-lecie Konwencji (Löwblad i in., 2004a; Pajuste i in., 2004; Ruoho-Airola i in., 2004; Sopauskiene i in., 2004; Vana i in., 2004).

W analizie trendów posłużono się rocznymi wartościami – dla stężeń zanieczyszczeń powietrza średnimi arytmetycznymi, dla stężeń w opadach średnimi ważonymi (gdzie wagą była wysokość opadu) a dla depozycji rocznymi sumami.

Analizę przeprowadzono dwutorowo:

- porównano trendy dla poszczególnych substancji badanych na każdej ze stacji, uwzględniając możliwie najdłuższe serie pomiarowe dla każdego zanieczyszczenia na danej stacji,
- porównano trendy obserwowane na wszystkich stacjach dla poszczególnych zanieczyszczeń, uwzględniając wspólny dla wszystkich stacji okres pomiarowy: lata 1993-2004.

Poprzedziła ją ocena trendów emisji związków siarki i azotu na obszarze EMEP-u i w Polsce, przeprowadzona tą samą metodą.

W tabelach przedstawiających wyniki obliczeń wskazano dla każdego analizowanego składnika okres, dla którego badano istnienie trendu, ilość testowanych wartości rocznych, wartość Z charakterystyczną dla tego testu, która świadczy o istnieniu statystycznie istotnego trendu ($Z > 0$ wskazuje na trend rosnący a $Z < 0$ na trend malejący), poziom istotności (oznakowanie *** świadczy, że istnienie trendu jest bardzo prawdopodobne, mniejsza ilość gwiazdek i znak + oznaczają, że istnienie trendu jest dla każdego przypadku mniej prawdopodobne, a puste pole świadczy o braku trendu), współczynniki nachylenia (Q) i przesunięcia (B) linii trendu (Salmi i in., 2002). Przy interpretacji wyników brano pod uwagę wielkość Z, poziom istotności i nachylenie linii trendu. Wyniki obliczeń przedstawione w formie tabelarycznej uzupełniono interpretacją graficzną.

3.1. Analiza trendów emisji

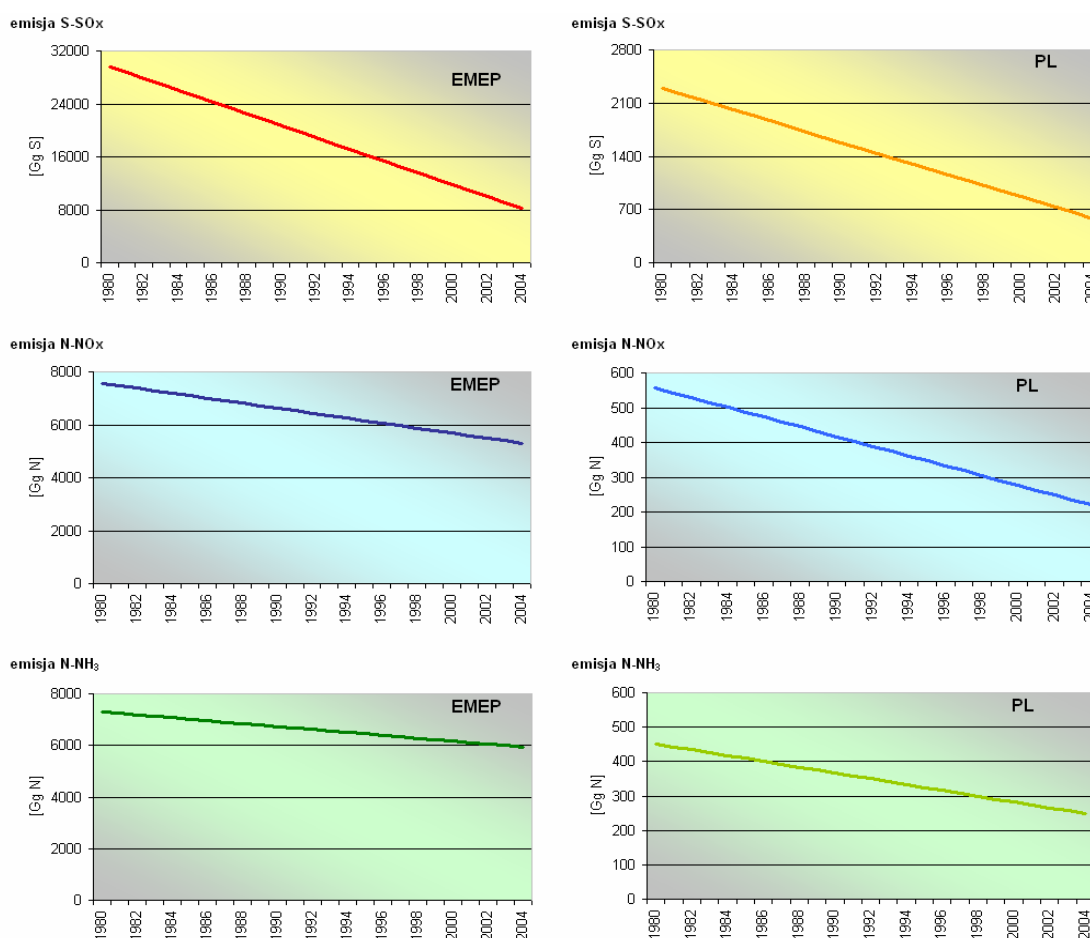
Analizie poddano dane o emisji na obszarze EMEP-u i w Polsce dla lat 1980, 1985, 1990, 1991, 1992, 1993, 1994, 1995, 1996, 1997, 1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003 i 2004, zaczerpnięte z bazy danych EMEP-u (webdab.emep.int; Vestreng i in., 2002, 2003, 2004, 2005, 2006). Są to dane oparte na oficjalnie raportowanych przez kraje członkowskie wielkościach emisji, skorygowane (w miarę potrzeby) przez ekspertów (tzw. Expert Emissions).

Emisje związków siarki i azotu za obszarze EMEP-u i w Polsce charakteryzował wyraźny trend malejący, co wykazały testy statystyczne. Świadczą o tym ujemne wartości Z i Q (nachylenie linii trendu) oraz największe prawdopodobieństwo istnienia trendu (istotność ***), przedstawione w Tabeli 3.1. Trend emisji siarki – zarówno w państwach członkowskich EMEP-u, jak i w Polsce – był bardziej znaczący niż trend emisji azotu (utlenionego NO_x i zredukowanego NH_3), co wskazała większa wartość bezwzględna Z oraz przebieg linii trendu.

Tabela 3.1. Ocena trendów emisji związków siarki i azotu na obszarze EMEP-u i w Polsce. Lata 1980-2004.

	Rok pocz.	Rok końc.	n	Test Z	Istotność	Q	B
emisja S-SO _x EMEP	1980	2004	17	-5,56	***	-895,0	29653,8
emisja N-NO _x EMEP	1980	2004	17	-4,90	***	-94,1	7565,0
emisja N-NH ₃ EMEP	1980	2004	17	-4,90	***	-56,5	7296,9
emisja S-SO _x PL	1980	2004	17	-5,40	***	-71,2	2293,1
emisja N-NO _x PL	1980	2004	17	-4,82	***	-14,0	556,9
emisja N-NH ₃ PL	1980	2004	17	-5,07	***	-8,5	451,2

Emisja siarki, po wzroście w latach 80-tych, osiągnęła w roku 2004 na obszarze EMEP-u wartość trzy razy mniejszą, a w Polsce cztery razy mniejszą niż w roku 1980. Redukcja emisji związków azotu zachodziła wolniej niż emisja siarki, ale stwierdzono jej istotny trend malejący (Fagerli i in., 2007a). Emisja tlenków azotu malała szybciej niż emisja amoniaku, o czym świadczy większe nachylenie linii trendu emisji NO_x niż NH_3 (Rys. 3.1). Zanotowano to zarówno na obszarze EMEP-u, jak i w Polsce. Emisja NO_x w roku 2004 osiągnęła 67%, a emisja NH_3 – 85% wartości z roku 1980 w krajach objętych programem EMEP. W Polsce wzrost emisji NO_x miał miejsce w latach 80-tych i na początku lat 90-tych. W roku 2004 emisja azotu utlenionego osiągnęła 65% wartości z roku 1980 i 51% wartości maksymalnej (z roku 1990), a emisja azotu zredukowanego stanowiła 58% wartości z roku 1980.



Rys. 3.1. Linie trendu emisji związków siarki i azotu na obszarze EMEP-u i w Polsce w latach 1980-2004.

Analizę trendów emisji przeprowadzono również dla wartości z lat 1993-2004, gdyż dla tego okresu (wspólnego dla wszystkich stacji) badano zróżnicowanie geograficzne trendów stężeń w powietrzu i opadach oraz depozycji związków siarki w oparciu o wyniki pomiarów na stacjach. Wyniki przedstawiono w Tabeli 3.2.

Dla skróconego okresu porównawczego również stwierdzono istotne trendy malejące emisji związków siarki i azotu, zarówno na obszarze EMEP-u, jak i w Polsce (ujemne wartości Z i Q, istotność ***). Były one mniej znaczące niż w okresie 1980-2004, ale utrzymały się relacje pomiędzy zanieczyszczeniami – największe spadki dla siarki, mniejsze dla azotu utlenionego a najmniejsze dla azotu zredukowanego (o czym świadczy nachylenie linii trendu Q).

Tabela 3.2. Ocena trendów emisji związków siarki i azotu na obszarze EMEP-u i w Polsce. Lata 1993-2004.

	Rok pocz.	Rok końc.	n	Test Z	Istotność	Q	B
emisja S-SO _x EMEP	1993	2004	12	-4,46	***	-733,0	16596,2
emisja N-NO _x EMEP	1993	2004	12	-3,63	***	-67,7	6154,5
emisja N-NH ₃ EMEP	1993	2004	12	-3,91	***	-32,5	6368,0
emisja S-SO _x PL	1993	2004	12	-4,32	***	-68,1	1352,8
emisja N-NO _x PL	1993	2004	12	-3,91	***	-13,8	373,3
emisja N-NH ₃ PL	1993	2004	12	-3,63	***	-5,2	318,1

3.2. Analiza trendów na poszczególnych stacjach

Trendy dla stężenia w powietrzu i opadach oraz depozycji związków siarki i azotu przedstawiono na poszczególnych stacjach dla najdłuższych dostępnych serii pomiarowych. Analiza ta pozwoliła porównać trendy dla poszczególnych składników na każdej ze stacji.

3.2.1. Suwałki + Diabla Góra

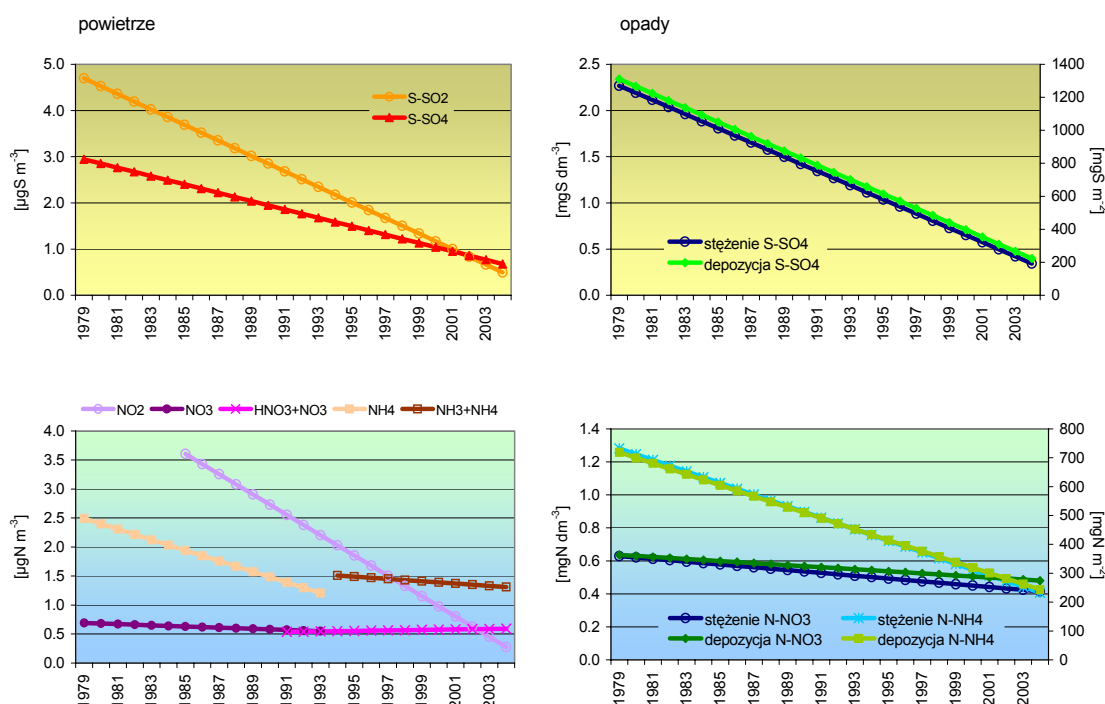
Połączone serie wyników z Suwałk i Diablej Góry są najdłuższymi seriami poddanymi analizie trendów. Dla wielu składników obejmują one lata 80-te, w których obserwowano wzrost emisji zanieczyszczeń powietrza, a co za tym idzie wzrost wartości stężeń związków siarki i azotu w powietrzu i przełom lat 80-tych i 90-tych, gdy sytuacja zaczęła się poprawiać. Testy potwierdziły istnienie znaczących trendów malejących (największa istotność *** oraz ujemna wartość Z i Q) stężeń w powietrzu i opadach oraz depozycji związków siarki (Tab. 3.3). Trend dla dwutlenku siarki był bardziej znaczący niż dla siarczanów w powietrzu, co może świadczyć o tym, że oddziaływanie lokalnych źródeł emisji małało szybciej niż dalekich. Trend malejący depozycji siarczanów był bardzo zbliżony do trendu ich stężenia w opadach. Działo się tak dlatego, że wysokość opadu była zmienna z roku na rok, ale nie stwierdzono dla niej istnienia statystycznie istotnego trendu. Tym samym trend depozycji został ukształtowany w głównej mierze przez wykazujące wyraźną tendencję malejącą stężenie SO₄²⁻ w opadach.

Tabela 3.3. Ocena trendów stężeń związków siarki i azotu w powietrzu i opadach oraz ich depozycji do podłoża dla połączonych serii pomiarowych z Suwałk i Diablej Góry.

serie pomiarowe	rok początkowy	rok końcowy	n	Test Z	istotność	Q	B
powietrze S-SO ₂	1979	2004	26	-4.89	***	-0.17	4.70
powietrze S-SO ₄ ²⁻	1979	2004	26	-4.23	***	-0.09	2.95
opady S-SO ₄ ²⁻	1979	2004	26	-5.95	***	-0.08	2.27
depozycja S-SO ₄ ²⁻	1979	2004	26	-5.64	***	-43.51	1310.55
powietrze N-NO ₂	1985	2004	20	-3.99	***	-0.18	4.66
powietrze N-NO ₃ ⁻	1979	1993	15	-0.55		-0.01	0.69
powietrze N-(HNO ₃ +NO ₃ ⁻)	1991	2004	13	0.49		0.00	0.48
opady N-NO ₃ ⁻	1979	2004	26	-4.14	***	-0.01	0.63
depozycja N-NO ₃ ⁻	1979	2004	26	-3.22	**	-3.56	363.41
powietrze N-NH ₄ ⁺	1979	1993	15	-2.18	*	-0.09	2.49
powietrze N-(NH ₃ +NH ₄ ⁺)	1994	2004	11	-0.70		-0.02	1.81
opady N-NH ₄ ⁺	1979	2004	26	-5.42	***	-0.03	1.28
depozycja N-NH ₄ ⁺	1979	2004	26	-5.11	***	-19.00	718.40
wysokość opadu	1979	2004	26	1.39		3.01	592.97

Istnienie trendu dla dwutlenku azotu zostało potwierdzone wynikami testów (istotność ***, ujemne wartości Z i Q). Nie stwierdzono natomiast istnienia znaczącego trendu dla stężenia azotanów (seria z lat 1979-1993) ani sumy kwasu azotowego i azotanów (seria z lat 1991-2004). Wydaje się, że na trend NO_2 – jako zanieczyszczenia o charakterze lokalnym, pochodzącego głównie z transportu drogowego – miało znaczący wpływ przeniesienie stacji z Suwałk do Diablej Góry. Należy przypomnieć, że rozrastanie miasta w kierunku stacji i właśnie narastający ruch drogowy w jej sąsiedztwie spowodowały zmianę lokalizacji stacji reprezentującej rejon Polski północno-wschodniej. Rozdzielenie serii z obu stacji i przeprowadzenie analizy osobno dla Suwałk dla okresu 1985-1992 i Diablej Góry dla okresu 1993-2004 nie wskazuje na istnienie statystycznie istotnego trendu w każdej z krótszych serii, choć widoczna jest tendencja spadkowa stężenia NO_2 . Jest to jedyne zanieczyszczenie, dla którego przeniesienie stacji miało większy wpływ na wyniki pomiarów niż zmiany imisji w regionie. Z drugiej strony jednak przeprowadzona analiza potwierdza słuszność decyzji o przeniesieniu stacji z miejsca, w którym narażona była na wpływy lokalne w miejsce lepiej reprezentujące warunki tłowe.

Istotny trend malejący stwierdzono z największym prawdopodobieństwem dla stężenia azotanów w opadach. W tym przypadku bardziej istotny od lokalnych wpływów jest daleki transport zanieczyszczeń, więc nie można tej sytuacji przypisywać zmianie lokalizacji stacji. Testowanie osobno serii dla każdej ze stacji prowadzi do wniosku, że trend malejący był bardziej istotny dla serii z Diablej Góry – w przypadku stężenia, natomiast dla serii z Suwałk – w przypadku depozycji. Jak wspomniano wcześniej, wysokość opadu nie charakteryzowała się istotnym trendem.



Rys. 3.2. Linie trendu stężeń związków siarki i azotu w powietrzu i opadach oraz depozycji tych związków do podłoża dla połączonych serii pomiarowych z Suwałk i Diablej Góry.

W przypadku azotu zredukowanego niewielki trend malejący wystąpił dla stężenia N-NH_4^+ w powietrzu, a znaczący – bardziej niż dla azotu utlenionego (większa wartość bezwzględna Z) – dla stężenia w opadach i depozycji jonów amonowych.

Przebieg linii trendu dla stężenia w opadach i depozycji był bardzo zbliżony, co potwierdza decydujący wpływ zmian stężenia na zmiany depozycji (przy znikomym wpływie wysokości opadów, która pozbawiona była trendu) (Rys. 3.2).

3.2.2. Jarczew

Wszystkie badane w Jarczewie związki siarki – dwutlenek siarki i siarczany w powietrzu (w latach 1985-2004) oraz siarczany w opadach (1988-2004) wykazywały statystycznie istotny trend malejący (poziom istotności ***, Z i Q ujemne). Spadek stężenia SO_2 był bardziej istotny niż SO_4^{2-} , co może świadczyć o szybszym zmniejszaniu się wpływu bliskich niż dalekich źródeł emisji związków siarki. Stężenie siarczanów w opadach malało nieco szybciej niż ich depozycja, gdyż zmienna z roku na rok wysokość opadu nie wykazywała istotnego trendu, a tylko nieznaczną tendencję wzrostową (dodatnie Z i Q).

Serie pomiarów stężenia dwutlenku azotu i azotanów w powietrzu charakteryzowały się istnieniem trendu malejącego (istotność oznakowana *** i **, Z i Q ujemne). Nachylenie linii trendu jest większe dla NO_2 niż dla NO_3^- . Krótsza seria pomiarów sumy azotu utlenionego w postaci kwasu azotowego i azotanów nie wykazała żadnego trendu (puste pole istotności w Tabeli 3.4, Z=0, Q=0, linia na Rys. 3.3 równoległa do osi odciętych). Stężenie azotanów w opadach malało w sposób bardziej znaczący niż depozycja, choć dla obu tych wskaźników stwierdzono istnienie trendu malejącego (większe prawdopodobieństwo dla stężenia). Stwierdzono, że wysokość opadu (bez trendu – Tab. 3.4) przyczynia się do osłabienia trendu depozycji.

Tabela 3.4. Ocena trendów stężeń związków siarki i azotu w powietrzu i opadach oraz ich depozycji do podłoża dla serii pomiarowych z Jarczewa.

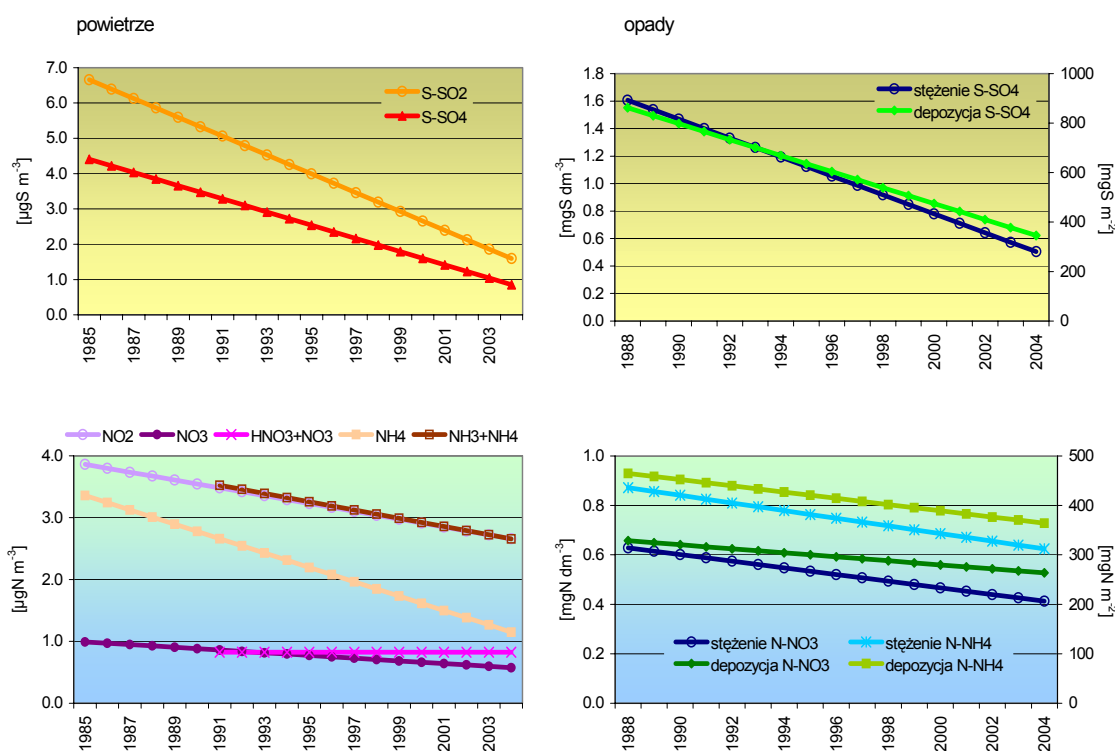
serie pomiarowe	rok początkowy	rok końcowy	n	Test Z	istotność	Q	B
powietrze S- SO_2	1985	2004	19	-5.11	***	-0.27	6.66
powietrze S- SO_4^{2-}	1985	2004	19	-5.25	***	-0.19	4.41
opady S- SO_4^{2-}	1988	2004	17	-4.90	***	-0.07	1.61
depozycja S- SO_4^{2-}	1988	2004	17	-3.91	***	-32.32	862.45
powietrze N- NO_2	1985	2004	20	-2.69	**	-0.06	3.86
powietrze N- NO_3^-	1985	2004	19	-3.33	***	-0.02	0.99
powietrze N-($\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$)	1991	2004	14	0.00		0.00	0.83
opady N- NO_3^-	1988	2004	17	-2.68	**	-0.01	0.63
depozycja N- NO_3^-	1988	2004	17	-2.18	*	-4.07	328.61
powietrze N- NH_4^+	1985	2004	20	-3.86	***	-0.12	3.36
powietrze N-($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$)	1991	2004	14	-2.36	*	-0.07	3.92
opady N- NH_4^+	1988	2004	17	-2.10	*	-0.02	0.87
depozycja N- NH_4^+	1988	2004	17	-1.77	+	-6.31	464.84
wysokość opadu	1988	2004	17	1.52		6.06	507.04

Bardziej istotny trend malejący stwierdzono w serii wyników pomiarów stężenia NH_4^+ w powietrzu niż w serii pomiarów stężenia $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ (istotność *** oraz większa wartość bezwzględna Z i Q). Istnienie trendu malejącego wykazano również w przypadku stężenia jonów amonowych w opadach (istotność *, Z<0, Q<0). Podobnie, jak w przypadku azotanów, również w przypadku azotu zredukowanego trend depozycji był mniejszy.

Stężenie azotanów w opadach malało w sposób bardziej znaczący niż depozycja, choć dla obu tych wskaźników stwierdzono istnienie trendu malejącego (większe

prawdopodobieństwo dla stężenia). Stwierdzono, że wysokość opadu (bez trendu – Tab. 3.4) przyczynia się do osłabienia trendu depozycji.

Bardziej istotny trend malejący stwierdzono w serii wyników pomiarów stężenia NH_4^+ w powietrzu niż w serii pomiarów stężenia $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$ (istotność *** oraz większa wartość bezwzględna Z i Q). Istnienie trendu malejącego wykazano również w przypadku stężenia jonów amonowych w opadach (istotność *, $Z < 0$, $Q < 0$). Podobnie, jak w przypadku azotanów, również w przypadku azotu zredukowanego trend depozycji był mniejszy.



Rys. 3.3. Linie trendu stężeń związków siarki i azotu w powietrzu i opadach oraz depozycji tych związków do podłoża dla serii pomiarowych z Jarczewa.

3.2.3. Łeba

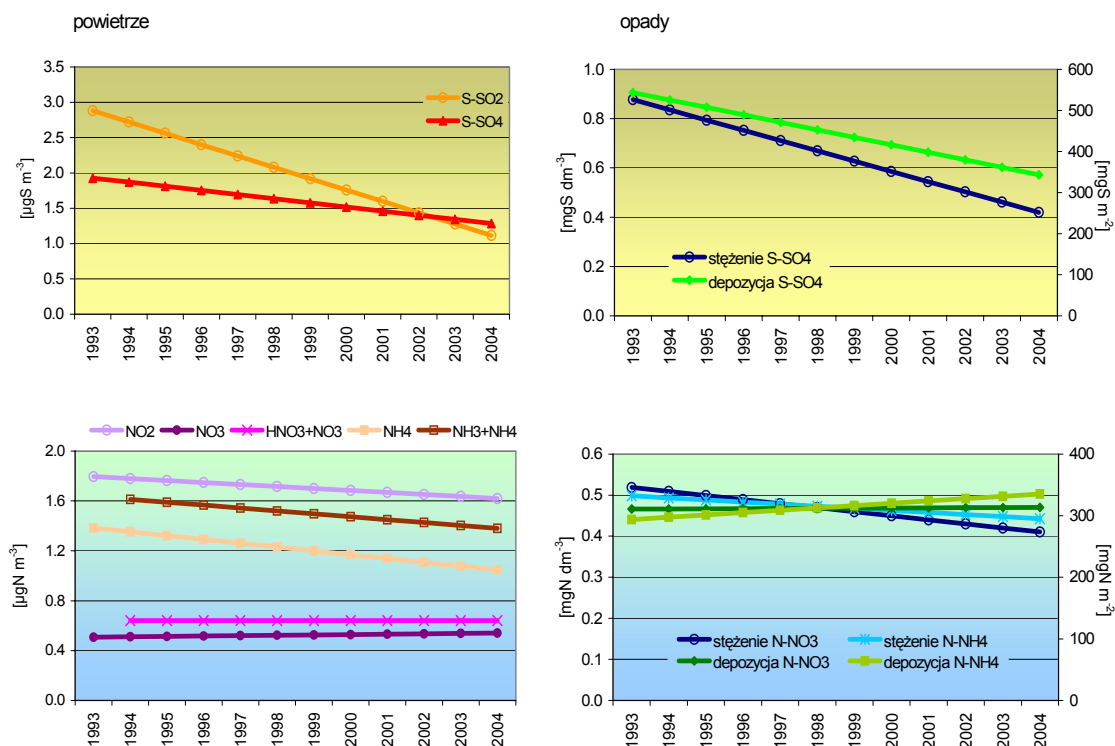
Stacja w Łebie, położona na Wybrzeżu, narażona jest na oddziaływanie nie tylko antropogenicznych źródeł emisji zlokalizowanych na lądzie i na morzu (statki na Bałtyku), ale także na działanie aerozolu morskiego. Prezentowane wyniki pomiarów uwzględniają wpływ aerozolu morskiego, gdyż nie została przeprowadzona ich korekcja. Serie pomiarowe z Łeby odróżnia od innych stacji także najmniejsza długość okresu objętego pomiarami (stację uruchomiono w 1993 roku, a pomiary sum związków azotu utlenionego i zredukowanego prowadzone są od 1994 roku). Istnienie trendów stwierdzono dla dwutlenku siarki i siarczanów, przy czym linia trendu dla SO₂ była bardziej stroma, a wartość Z testu miała większą wartość bezwzględną (istotność **) (Tab. 3.5 i Rys. 3.4). Na tej stacji stężenie siarczanów w opadach to jedyny parametr, dla którego istnienie trendu charakteryzowało się największym prawdopodobieństwem (poziom istotności ***). Był to największy trend malejący (największa wartość bezwzględna Z). Podobnie, jak to miało miejsce na innych stacjach trend depozycji siarczanów był mniej istotny (wysokość opadu nie wykazywała trendu, a nieznaczną tendencją wzrostową).

Serie pomiarowe dla związków azotu utlenionego w powietrzu nie wykazały istnienia trendu (jedynie dla NO_2 obserwowano nieznaczny trend malejący). Można to wiązać z faktem, że emisja NO_x ze statków, mająca wpływ na wyniki uzyskiwane na stacji Łebie, w ostatnich latach nie malała.

Tabela 3.5. Ocena trendów stężeń związków siarki i azotu w powietrzu i opadach oraz ich depozycji do podłoża dla serii pomiarowych z Łeby.

serie pomiarowe	rok początkowy	rok końcowy	n	Test Z	istotność	Q	B
powietrze S-SO ₂	1993	2004	12	-2.89	**	-0.16	2.88
powietrze S-SO ₄ ²⁻	1993	2004	12	-2.13	*	-0.06	1.93
opady S-SO ₄ ²⁻	1993	2004	12	-4.05	***	-0.04	0.88
depozycja S-SO ₄ ²⁻	1993	2004	12	-2.81	**	-18.20	543.76
powietrze N-NO ₂	1993	2004	12	-1.24		-0.02	1.80
powietrze N-NO ₃ ⁻	1993	2004	12	0.42		0.00	0.51
powietrze N-(HNO ₃ +NO ₃ ⁻)	1994	2004	11	0.00		0.00	0.64
opady N-NO ₃ ⁻	1993	2004	12	-2.95	**	-0.01	0.52
depozycja N-NO ₃ ⁻	1993	2004	12	0.07		0.25	310.63
powietrze N-NH ₄ ⁺	1993	2004	12	-1.65	+	-0.03	1.38
powietrze N-(NH ₃ +NH ₄ ⁺)	1994	2004	11	-1.80	+	-0.02	1.64
opady N-NH ₄ ⁺	1993	2004	12	-0.89		-0.01	0.50
depozycja N-NH ₄ ⁺	1993	2004	12	1.03		3.77	293.68
wysokość opadu	1993	2004	12	1.30		14.13	599.14

Stężenie azotanów oraz sumy kwasu azotowego i azotanów było praktycznie pozbawione trendu - puste pole istotności, współczynnik nachylenia linii trendu Q=0, Z dla sumy=0, a dla azotanów poniżej 1. Natomiast w serii wyników pomiarów stężenia azotanów w opadach stwierdzono trend malejący (istotność **), który zanika, gdy rozpatrujemy depozycję azotanów do podłoża (bardzo mała, dodatnia wartość Z i Q).



Rys. 3.4. Linie trendu stężeń związków siarki i azotu w powietrzu i opadach oraz depozycji tych związków do podłoża dla serii pomiarowych z Łeby.

Nieznaczny trend malejący widoczny był dla stężenia związków azotu zredukowanego w powietrzu (istotność +, ujemne Z i Q). Ale w przypadku stężenia w opadach nie stwierdzono istnienia trendu (jedynie niewielką tendencją malejącą). W przypadku depozycji zmieniła się ona w tendencję rosnącą (a nie stwierdzono trendu).

3.2.4. Śnieżka

Śnieżka jest stacją wysokogórską, położoną ponad 1600 m n.p.m., co odróżnia ją od pozostałych stacji, zlokalizowanych na nizinach. Analizowane serie pomiarowe dla zanieczyszczeń kwasotwórczych obejmują 13-14 lat, począwszy od 1991 i 1992 roku. Badania trendów wykazały bardzo duże podobieństwo pomiędzy seriami dla związków siarki i azotu zredukowanego – największe trendy (wyrażone poziomem istotności ***, ujemnymi wielkościami Z o dużych wartościach bezwzględnych i ujemnymi współczynnikami nachylenia linii trendu) dla stężeń w powietrzu i opadach i mniejsze dla depozycji (istotność **), co obrazuje Tabela 3.6 i Rysunek 3.5.

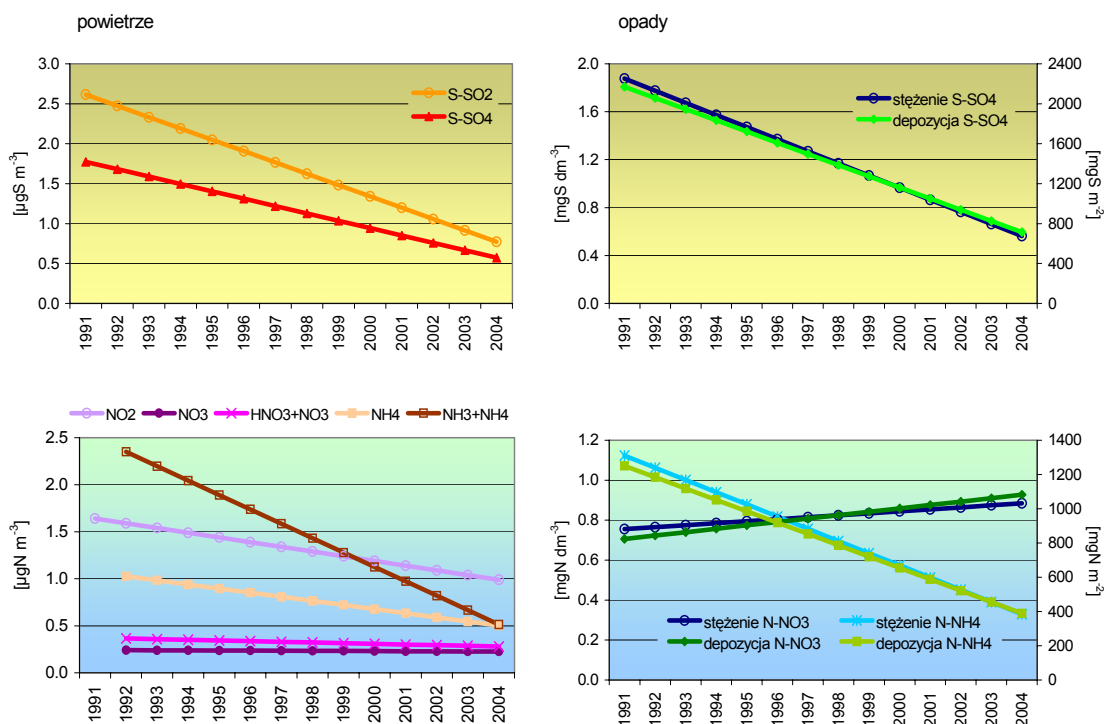
Tabela 3.6. Ocena trendów stężeń związków siarki i azotu w powietrzu i opadach oraz ich depozycji do podłoża dla serii pomiarowych ze Śnieżki.

serie pomiarowe	rok początkowy	rok końcowy	n	Test Z	istotność	Q	B
powietrze S-SO ₂	1991	2004	14	-3.94	***	-0.14	2.62
powietrze S-SO ₄ ²⁻	1991	2004	14	-3.42	***	-0.09	1.77
opady S-SO ₄ ²⁻	1991	2004	14	-3.50	***	-0.10	1.88
depozycja S-SO ₄ ²⁻	1991	2004	14	-2.96	**	-111.80	2168.30
powietrze N-NO ₂	1991	2004	14	-3.61	***	-0.05	1.64
powietrze N-NO ₃ ⁻	1992	2004	13	-0.62		0.00	0.24
powietrze N-(HNO ₃ +NO ₃ ⁻)	1992	2004	13	-1.49		-0.01	0.37
opady N-NO ₃ ⁻	1991	2004	14	1.75	+	0.01	0.75
depozycja N-NO ₃ ⁻	1991	2004	14	0.99		19.83	823.76
powietrze N-NH ₄ ⁺	1992	2004	13	-3.58	***	-0.04	1.07
powietrze N-(NH ₃ +NH ₄ ⁺)	1992	2004	13	-3.79	***	-0.15	2.50
opady N-NH ₄ ⁺	1991	2004	14	-3.72	***	-0.06	1.12
depozycja N-NH ₄ ⁺	1991	2004	14	-2.96	**	-66.26	1250.19
wysokość opadu	1991	2004	14	0.33		2.53	1048.08

Trend dla stężenia dwutlenku siarki był bardziej znaczący niż trend dla siarczanów w powietrzu, który z kolei był bardzo zbliżony do trendu stężenia siarczanów w opadach. Świadczy to o mniej znaczącym zmniejszaniu się wpływu dalekich źródeł emisji niż źródeł bliskich. Podobną rolę, jak na innych stacjach odegrała wysokość opadu, wpływając na zmniejszenie trendu depozycji (mimo, że sama była pozbawiona trendu, a wykazywała nieznaczny trend wzrostowy).

Podobnie w przypadku beztlenowych związków azotu – oddziaływanie bliskich źródeł emisji amoniaku małało szybciej niż dalekich, co przejawiało się bardziej istotnym trendem dla sumy NH₃+NH₄⁺, która zawiera składnik pochodzący z lokalnych źródeł (NH₃).

Inaczej kształtowały się zmiany stężenia w powietrzu i opadach związków azotu utlenionego. Istnienie wyraźnego trendu malejącego stwierdzono jedynie w serii wyników pomiarów stężenia dwutlenku azotu (istotność ***, ujemna wartość Z, nachylenie linii trendu w kierunku malejącym). W przypadku azotanów oraz sumy HNO₃+NO₃⁻ nie wykryto trendu. Natomiast dla stężenia azotanów w opadach stwierdzono istnienie niewielkiego trendu rosnącego, który nie występował w przypadku depozycji NO₃⁻.



Rys. 3.5. Linie trendu stężeń związków siarki i azotu w powietrzu i opadach oraz depozycji tych związków do podłoża dla serii pomiarowych ze Śnieżki.

3.3. Zróźnicowanie geograficzne trendów

Wyraźny trend malejący zawartości związków siarki w powietrzu i opadach atmosferycznych był obserwowany na stacjach o dłuższych seriach pomiarowych. Krótsze serie, obejmujące lata 90-te, odnotowały wolniejszy spadek wartości stężenia siarki w powietrzu i opadach atmosferycznych.

Trendy stężenia i depozycji związków azotu były bardziej zróżnicowane i wydaje się, że zależały w większym stopniu od lokalizacji stacji w polu emisji NO_x i NH₃ niż od długości serii pomiarowych poddanych analizie.

Aby jednak możliwe było porównanie trendów na stacjach i omówienie ich zróżnicowania geograficznego posłużono się seriami obejmującymi wspólny dla wszystkich stacji okres pomiarowy: lata 1993-2004. W przypadku sum związków azotu w powietrzu (najpóźniej włączonych do programu pomiarowego na stacjach) ten wspólny okres obejmował lata 1994-2004.

3.3.1. Związki siarki

Dla skróconych serii pomiarowych stężenia związków siarki w powietrzu i opadach oraz ich depozycji do podłoża na wszystkich stacjach wykryto istnienie trendu malejącego (z mniejszym lub większym prawdopodobieństwem, co oznakowano odpowiednią ilością gwiazdek w polu „istotność” w Tabeli 3.7).

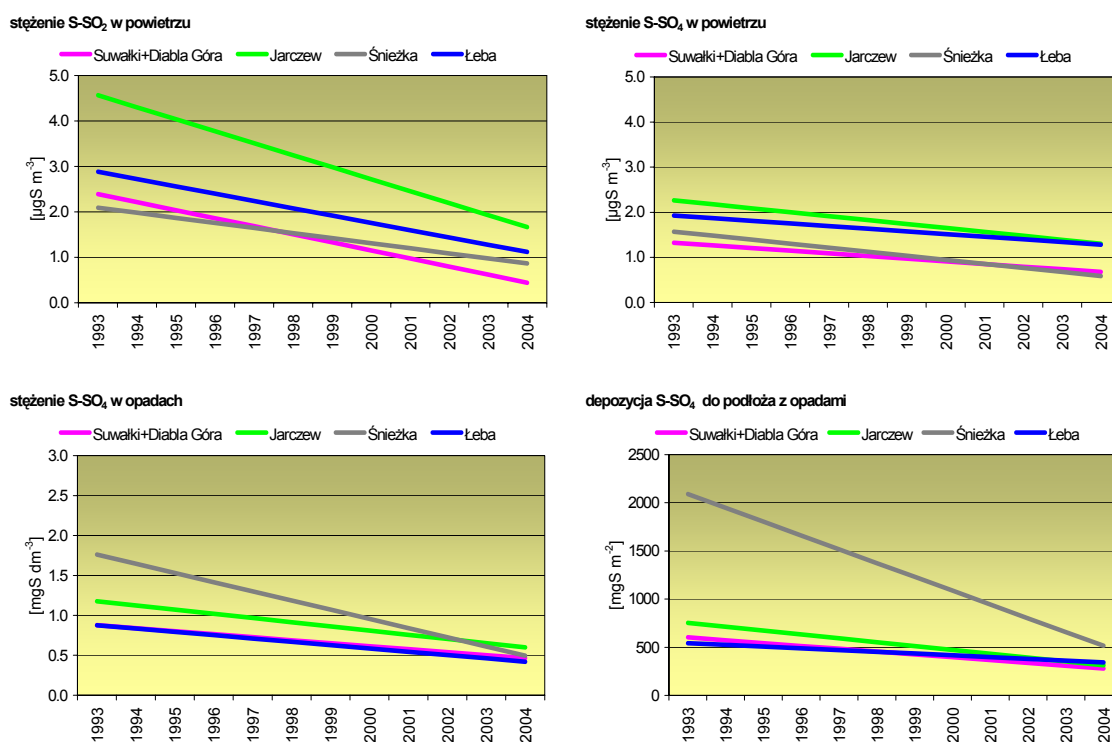
Stężenie dwutlenku siarki na wszystkich stacjach malało szybciej niż stężenie siarczanów, co może świadczyć o dalej idącym ograniczaniu wpływu bliskich niż dalekich źródeł emisji na kształtowanie emisji w rejonach reprezentowanych przez stacje. W przypadku SO₂ najbardziej nachylona jest linia trendu dla Jarczewa, linie dla Diablej Góry i Łeby są zbliżone, a najmniejszy spadek charakteryzuje linię trendu dla Śnieżki (Rys. 3.6). Zatem redukcja emisji SO₂ w rejonie Śnieżki znajduje mniejsze odbicie w wartościach stężenia mierzonych na stacji wysokogórskiej, niż na

stacjach nizinnych. Największe znaczenie dla wartości stężenia mierzonych na stacjach ma zmniejszanie emisji SO₂ z bliskich źródeł w Polsce środkowej (Jarczew). Natomiast w przypadku SO₄²⁻ zbliżone do siebie są linie trendu dla wyników z Jarczewa i Śnieżki, bardziej nachylone niż podobne do siebie linie z Diablej Góry i Łeby.

Tabela 3.7. Ocena trendów stężeń związków siarki w powietrzu i opadach oraz depozycji do podłoża na poszczególnych stacjach.

	serie pomiarowe	rok początkowy	rok końcowy	n	Test Z	istotność	Q	B
Suwałki + Diable Góra	powietrze S-SO ₂	1993	2004	12	-3,22	**	-0,18	2,39
	powietrze S-SO ₄ ²⁻	1993	2004	12	-2,95	**	-0,06	1,33
	opady S-SO ₄ ²⁻	1993	2004	12	-2,95	**	-0,04	0,88
	depozycja S-SO ₄ ²⁻	1993	2004	12	-2,54	*	-29,38	602,06
	wysokość opadu h	1993	2004	12	-0,07		-1,44	684,53
Jarczew	powietrze S-SO ₂	1993	2004	12	-3,22	**	-0,26	4,57
	powietrze S-SO ₄ ²⁻	1993	2004	12	-3,36	***	-0,09	2,27
	opady S-SO ₄ ²⁻	1993	2004	12	-3,91	***	-0,05	1,18
	depozycja S-SO ₄ ²⁻	1993	2004	12	-3,63	***	-40,08	753,70
	wysokość opadu h	1993	2004	12	-0,34		-6,20	626,37
Śnieżka	powietrze S-SO ₂	1993	2004	12	-3,22	**	-0,11	2,09
	powietrze S-SO ₄ ²⁻	1993	2004	12	-3,12	**	-0,09	1,57
	opady S-SO ₄ ²⁻	1993	2004	12	-2,95	**	-0,12	1,76
	depozycja S-SO ₄ ²⁻	1993	2004	12	-3,22	**	-143,34	2091,31
	wysokość opadu h	1993	2004	12	-0,75		-12,85	1186,85
Łebska	powietrze S-SO ₂	1993	2004	12	-2,89	**	-0,16	2,88
	powietrze S-SO ₄ ²⁻	1993	2004	12	-2,13	*	-0,06	1,93
	opady S-SO ₄ ²⁻	1993	2004	12	-4,05	***	-0,04	0,88
	depozycja S-SO ₄ ²⁻	1993	2004	12	-2,81	**	-18,20	543,76
	wysokość opadu h	1993	2004	12	1,30		14,13	599,14

Linie trendu opisujące zmiany stężenia siarczanów w opadach są bardzo zbliżone dla stacji nizinnych, ale mniej strome niż w przypadku Śnieżki. Świadczy to o tym, że stacje nizinne w podobny sposób odzwierciedlają zmiany emisji siarki z dalekich źródeł, podlegającej transformacji w czasie transportu transgranicznego (Andrews i in., 2000). Stacja górską, ze względu na swoją lokalizację i przeważający kierunek napływu mas powietrza w jej rejon w największym stopniu odzwierciedla zmiany pola emisji poza granicami kraju, szczególnie na zachód i południowy zachód od Polski. Jeszcze bardziej widoczny jest podział na stacje nizinne i górską, gdy analizuje się przebieg linii trendu dla depozycji siarczanów (choć największe prawdopodobieństwo wystąpienia trendu występuje w serii z Jarczewa – istotność ***). Zatem na stacji górskiej stężenie w opadach, a przede wszystkim depozycja siarczanów maleje szybciej niż na stacjach nizinnych. Na stacjach w Polsce północnej trend stężenia siarczanów jest osłabiany przez wysokość opadu (pozbawioną trendu, a wykazującą nieznaczną tendencję wzrostową w Łebskiej i nieznaczną malejącą w Diablej Górze), z czego wynika mniejsze znaczenie trendów depozycji SO₄²⁻ do podłoża.



Rys. 3.6. Linie trendu stężeń związków siarki w powietrzu i opadach oraz depozycji tych związków do podłoża na poszczególnych stacjach.

3.3.2. Związki azotu

Zupełnie inaczej przedstawiają się tendencje stężenia związków azotu utlenionego w powietrzu i opadach oraz depozycji tych zanieczyszczeń do podłoża. Jedynie na stacjach w Polsce północnej – w Diabłej Górze i w Łebie – stwierdzono istnienie malejącego trendu (poziom istotności **) dla stężenia azotanów w opadach, a na Śnieżce - dla stężenia dwutlenku azotu w powietrzu. Natomiast w Jarczewie z dużym prawdopodobieństwem wykryto trend malejący w depozycji azotanów z opadami (Tab. 3.8).

Dla dwutlenku azotu – oprócz wspomnianego trendu malejącego na Śnieżce – stwierdzono nieznaczną tendencję spadkową na stacjach w Polsce północnej i również nieznaczną tendencję wzrostową w Jarczewie (Rys. 3.7). Współczynnik nachylenia linii trendu dla stężenia azotanów (poza stacją w Diabłej Górze, na której nie są prowadzone pomiary stężenia NO₃⁻ w powietrzu, choć do roku 1992 były prowadzone w Suwałkach) jest równy 0. Podobnie pozbawione są trendu serie wyników pomiarów sumy kwasu azotowego i azotanów, a linie trendu dla tych zanieczyszczeń są równoległe do osi odciętych. Wiąże się to z faktem, iż emisja NO_x w Polsce i w Europie pochodzi w największym stopniu z transportu, a w drugiej kolejności z procesów spalania przy produkcji i transformacji energii (Lövlblad i in., 2004b; webdab.emep.int). Źródła emisji związane z transportem to w większości niskie źródła o mniejszym zasięgu oddziaływania, zatem stężenie NO₂ mierzone na stacjach w większym stopniu niż w przypadku SO₂ pochodzi ze źródeł lokalnych (o nawet mniejszej skali oddziaływania niż kraj). Źródła związane z produkcją i transformacją energii to na ogół te same źródła emisji, z których pochodzi SO₂ i ich zasięg oddziaływania jest podobny. Jednak spadek emisji azotu utlenionego był mniej znaczący niż spadek emisji siarki (Fagerli i in., 2007a). Znalazło to

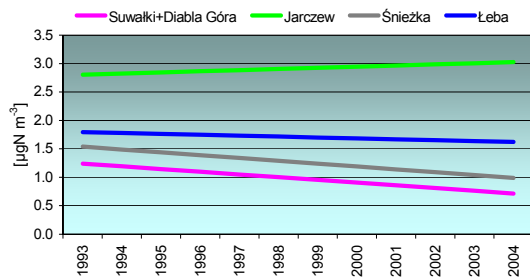
odzwierciedlenie w stężeniach związków azotu utlenionego mierzonych na stacjach. Pod największym wpływem bliskich źródeł emisji NO_x pozostaje stacja w Jarczewie.

Tabela 3.8. Ocena trendów stężeń związków azotu utlenionego w powietrzu i opadach oraz ładunków wniesionych z opadami na poszczególnych stacjach.

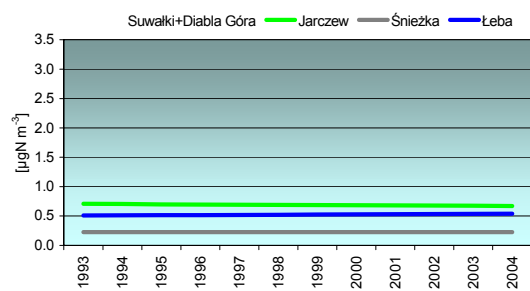
	serie pomiarowe	rok początkowy	rok końcowy	n	Test Z	istotność	Q	B
Suwałki + Diabla Góra	powietrze N-NO ₂	1993	2004	12	-1,58		-0,05	1,24
	powietrze N-NO ₃ ⁻							
	powietrze N-(HNO ₃ +NO ₃ ⁻)	1994	2004	11	0,62		0,01	0,53
	opady N-NO ₃ ⁻	1993	2004	12	-2,81	**	-0,01	0,53
	depozycja N-NO ₃ ⁻	1993	2004	12	-1,44		-7,41	338,04
	wysokość opadu h	1993	2004	12	-0,07		-1,44	684,53
Jarczew	powietrze N-NO ₂	1993	2004	12	1,03		0,02	2,80
	powietrze N-NO ₃ ⁻	1993	2004	12	-0,55		0,00	0,71
	powietrze N-(HNO ₃ +NO ₃ ⁻)	1994	2004	11	-0,31		0,00	0,84
	opady N-NO ₃ ⁻	1993	2004	12	-0,48		0,00	0,48
	depozycja N-NO ₃ ⁻	1993	2004	12	-2,40	*	-8,31	344,98
	wysokość opadu h	1993	2004	12	-0,34		-6,20	626,37
Śnieżka	powietrze N-NO ₂	1993	2004	12	-3,22	**	-0,05	1,54
	powietrze N-NO ₃ ⁻	1993	2004	12	-0,14		0,00	0,23
	powietrze N-(HNO ₃ +NO ₃ ⁻)	1994	2004	11	-0,43		0,00	0,29
	opady N-NO ₃ ⁻	1993	2004	12	1,17		0,01	0,76
	depozycja N-NO ₃ ⁻	1993	2004	12	-0,21		-3,55	941,41
	wysokość opadu h	1993	2004	12	-0,75		-12,85	1186,85
Łeba	powietrze N-NO ₂	1993	2004	12	-1,24		-0,02	1,80
	powietrze N-NO ₃ ⁻	1993	2004	12	0,42		0,00	0,51
	powietrze N-(HNO ₃ +NO ₃ ⁻)	1994	2004	11	0,00		0,00	0,64
	opady N-NO ₃ ⁻	1993	2004	12	-2,95	**	-0,01	0,52
	depozycja N-NO ₃ ⁻	1993	2004	12	0,07		0,25	310,63
	wysokość opadu h	1993	2004	12	1,30		14,13	599,14

Wspomniano wcześniej o istnieniu trendu malejącego stężenia azotanów w opadach na stacjach w Łebie i Diabiej Górze. Można stwierdzić, że w rejonach reprezentowanych przez te stacje znajduje odzwierciedlenie redukcja emisji NO_x z dalekich źródeł (głównie stacjonarnych). Natomiast w Jarczewie trendu nie stwierdzono, choć stężenia osiągały wartości na podobnym do pozostałych stacji poziomie. Wyższe stężenia, wykazujące nieznaczną tendencję wzrostową, notowano na stacji górskiej. Może to świadczyć o wzrastającym w tym rejonie oddziaływaniu dalekich źródeł emisji tlenków azotu, prawdopodobnie położonych na zachód i południowy zachód od Polski, szczególnie widocznym na dużych wysokościach.

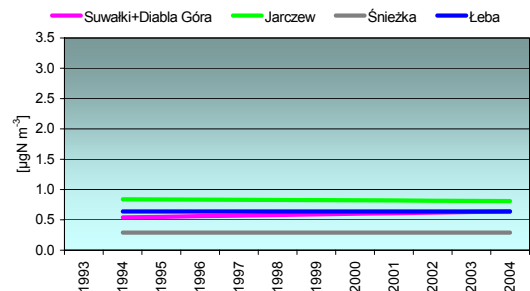
stężenie N-NO₂ w powietrzu



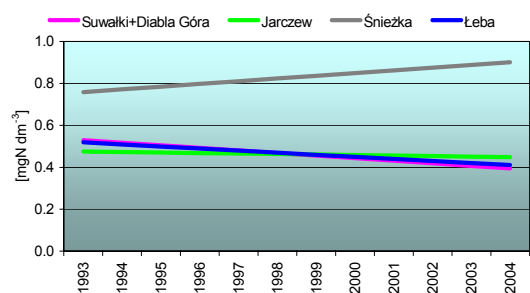
stężenie N-NO₃ w powietrzu



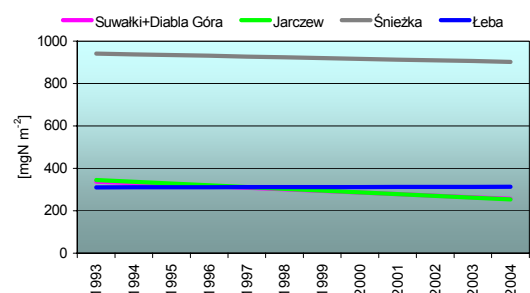
stężenie N-(HNO₃+NO₂) w powietrzu



stężenie N-NO₃ w opadach

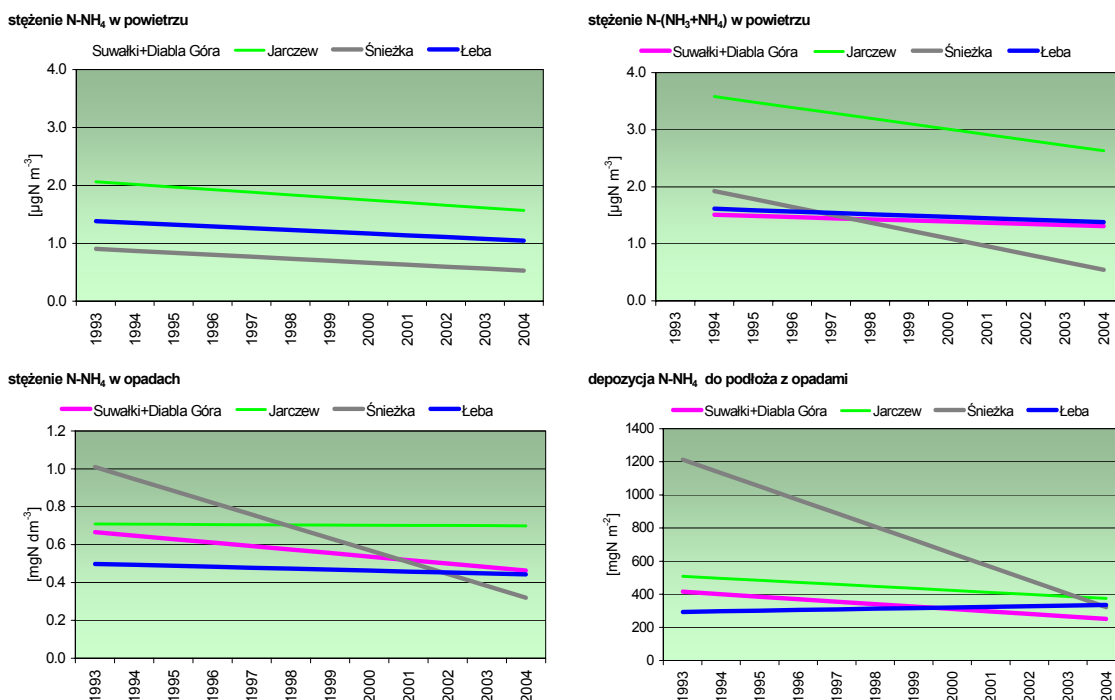


depozycja N-NO₃ do podłoża z opadami



Rys. 3.7. Linie trendu stężeń związków azotu utlenionego w powietrzu i opadach oraz depozycji tych związków do podłoża na poszczególnych stacjach.

Badania zawartości związków azotu zredukowanego w powietrzu prowadzone były jako pomiary stężenia jonów amonowych NH₄⁺ na trzech stacjach, poza Diablą Górą oraz jako pomiary sumy amoniaku i jonów amonowych NH₃+NH₄⁺ na wszystkich stacjach w okresie 1994-2004. Stwierdzono istnienie malejącego trendu w obu seriach na stacji górskiej, przy czym dla sumy NH₃+NH₄⁺ trend był bardziej wyraźny (istotność ***, większe wartości bezwzględne Z i Q) niż dla NH₄⁺, co może świadczyć o szybszym zmniejszaniu się oddziaływania lokalnych źródeł emisji amoniaku na wyniki pomiarów (Tab. 3.9). Przebieg linii trendu NH₄⁺ na trzech stacjach był bardzo zbliżony, przy największych wartościach uzyskiwanych w Jarczewie (Rys. 3.8). Wyniki pomiarów NH₃+NH₄⁺ na stacjach w Polsce północnej (Diabla Góra i Łeba) mały w sposób bardzo zbliżony, wolniej niż w Polsce środkowej (Jarczew), gdzie uzyskiwały największe wartości; na wszystkich stacjach nizinnych tendencja malejąca była mniejsza niż na stacji górskiej (Śnieżka).



Rys. 3.8. Linie trendu stężeń związków azotu zredukowanego w powietrzu i opadach oraz depozycji tych związków do podłoża na poszczególnych stacjach.

Stężenie jonów amonowych w opadach malało w okresie 1993-2004 na stacji górskiej dużo szybciej niż na stacjach reprezentujących pojezierza, wybrzeże i Polskę środkową, co przejawiało się większą istotnością (** na Śnieżce, * w Diabłej Górze i brak w Łebie i Jarczewie), większą wartością bezwzględną Z i większym nachyleniem linii trendu (Tab. 3.9). Najbardziej zbliżone tendencje obserwowano w przypadku Łeby i Jarczewa – linie trendu są praktycznie równoległe do osi odciętych, co pokazano na Rys. 3.8 (współczynnik nachylenia równy $-0,01$ w Łebie i $0,00$ w Jarczewie). W ten sposób w wynikach uzyskiwanych na stacjach odzwierciedlają się zmiany pola emisji amoniaku w Europie – redukcja emisji najmniejsza spośród omawianych zanieczyszczeń i najmniejsza w obszarach źródłowych, położonych na zachód od Polski, które kształtują w największym stopniu wielkości stężenia wtórnych zanieczyszczeń powietrza i stężenia zanieczyszczeń wymywanych przez opady (Lövbld i in., 2004b).

Dla depozycji NH_4^+ z opadami wykryto trend malejący na Śnieżce i w Diabłej Górze, przy czym w Polsce południowo-zachodniej był on bardziej znaczący, co wyraźnie widać na Rys. 3.8. Trend stwierdzony dla stężenia jonów amonowych w opadach został dodatkowo wzmocniony przez tendencję malejącą, jaka wystąpiła w latach 1993-2004 dla wysokości opadów. Podobną rolę odegrała wysokość opadu w kształtowaniu depozycji NH_4^+ w Jarczewie – stężenie było niemal niezmiennie w tym okresie, ale depozycja wykazywała tendencję malejącą. Jedyną stacją, dla której wysokość opadu, zmienna z roku na rok, w wieloletnim okresie 1993-2004 wykazała tendencję wzrostową jest Łeba. Spowodowało to, że również depozycja NH_4^+ charakteryzowała się tendencją wzrostową w tym okresie.

Tabela 3.9. Ocena trendów stężeń związków azotu zredukowanego w powietrzu i opadach oraz ich depozycji do podłoża na poszczególnych stacjach.

	serie pomiarowe	rok początkowy	rok końcowy	n	Test Z	istotność	Q	B
Suwałki + Diabla Góra	powietrze $N-NH_4^+$							
	powietrze $N-(NH_3+NH_4^+)$	1994	2004	11	-0,70		-0,02	1,53
	opady $N-NH_4^+$	1993	2004	12	-2,54	*	-0,02	0,67
	depozycja $N-NH_4^+$	1993	2004	12	-1,99	*	-14,93	415,07
	wysokość opadu h	1993	2004	12	-0,07		-1,44	684,53
Jarczew	powietrze $N-NH_4^+$	1993	2004	12	-1,17		-0,05	2,06
	powietrze $N-(NH_3+NH_4^+)$	1994	2004	11	-1,95	+	-0,10	3,68
	opady $N-NH_4^+$	1993	2004	12	-0,21		0,00	0,71
	depozycja $N-NH_4^+$	1993	2004	12	-1,58		-12,07	507,77
	wysokość opadu h	1993	2004	12	-0,34		-6,20	626,37
Śnieżka	powietrze $N-NH_4^+$	1993	2004	12	-3,20	**	-0,03	0,90
	powietrze $N-(NH_3+NH_4^+)$	1994	2004	11	-3,67	***	-0,14	2,06
	opady $N-NH_4^+$	1993	2004	12	-3,22	**	-0,06	1,01
	depozycja $N-NH_4^+$	1993	2004	12	-3,22	**	-81,05	1213,47
	wysokość opadu h	1993	2004	12	-0,75		-12,85	1186,85
Łeba	powietrze $N-NH_4^+$	1993	2004	12	-1,65	+	-0,03	1,38
	powietrze $N-(NH_3+NH_4^+)$	1994	2004	11	-1,80	+	-0,02	1,64
	opady $N-NH_4^+$	1993	2004	12	-0,89		-0,01	0,50
	depozycja $N-NH_4^+$	1993	2004	12	1,03		3,77	293,68
	wysokość opadu h	1993	2004	12	1,30		14,13	599,14

Podsumowanie:

- Na wszystkich stacjach trendy stężenia związków siarki w powietrzu i opadach były bardziej znaczące niż trendy związków azotu – niezależnie od długości analizowanych serii pomiarowych, co jest spójne z trendami emisji ze źródeł w Polsce i poza granicami (tę prawidłowość stwierdzono także dla Europy (Löwblad i in., 2004) oraz poszczególnych krajów (Bartnicki i in., 2004; Fowler i in., 2005);
- Spadek stężenia dwutlenku azotu był obserwowany w długich seriach pomiarowych; we wspólnej dla wszystkich stacji serii, obejmującej lata 1993-2004, wyraźny trend malejący utrzymał się tylko na stacji górskiej; na stacjach Polski północnej zaobserwowano nieznaczną tendencję spadkową, a w Jarczewie – rosnącą;
- Dla siarki i azotu zredukowanego stwierdzono, że stężenia zanieczyszczeń pierwotnych (SO_2 i NH_3) malały bardziej niż stężenia zanieczyszczeń wtórnych (SO_4^{2-} i NH_4^+), co może świadczyć o dalej idącym ograniczaniu wpływu lokalnych niż dalekich źródeł emisji na kształtowanie imisji w rejonach reprezentowanych przez stacje;
- W latach 1993-2004 stężenie SO_4^{2-} i NH_4^+ w opadach malało najszybciej na górskiej; na stacjach nizinnych spadek był mniej znaczący (w Jarczewie dla NH_4^+ w ogóle nie miał miejsca); dla stężenia NO_3^- w opadach na Śnieżce zaobserwowano tendencję wzrostową – odwrotnie niż na stacjach reprezentujących wybrzeże, rejon pojezierzy i Polskę środkową;
- O tendencjach zmian depozycji decydowały głównie trendy stężenia zanieczyszczeń, choć wysokość opadu (pozbawiona trendu) często przyczyniała się do osłabienia trendu dla depozycji;
- Stacje nizinne w podobny sposób odzwierciedlają zmiany emisji siarki z dalekich źródeł, podlegającej transformacji w czasie transportu transgranicznego. Stacja górską, ze względu na swoją lokalizację i

przeważający kierunek napływu mas powietrza w jej rejon w największym stopniu odzwierciedla zmiany pola emisji poza granicami kraju, szczególnie na zachód i południowy zachód od Polski;

- Bardziej znaczące trendy zanieczyszczeń pierwotnych mogą świadczyć o dalej idącym ograniczaniu wpływu bliskich niż dalekich źródeł emisji na kształtowanie emisji w rejonach reprezentowanych przez stacje;
- W wynikach uzyskiwanych na stacjach odzwierciedlają się zmiany pola emisji amoniaku w Europie – redukcja emisji najmniejsza spośród omawianych zanieczyszczeń i najmniejsza w obszarach źródłowych, położonych na zachód od Polski, które kształtują w największym stopniu wielkości stężenia wtórnych zanieczyszczeń powietrza i stężenia zanieczyszczeń wymywanych przez opady;
- Emisja NO_x w Polsce i w Europie pochodzi w największym stopniu z transportu, a w drugiej kolejności z procesów spalania przy produkcji i transformacji energii. Spadek emisji azotu utlenionego był mniej znaczący niż spadek emisji siarki, co znalazło odzwierciedlenie w stężeniach związków azotu utlenionego mierzonych na stacjach. Pod największym wpływem bliskich źródeł emisji NO_x pozostaje stacja w Jarczewie.

4. Analiza sezonowa i sektorowa stężeń i depozycji

Sezonowe zmiany emisji i warunków meteorologicznych znajdują odbicie w wynikach pomiarów stężeń zanieczyszczeń powietrza i opadów oraz ich depozycji do podłoża. Na podstawie różnic pomiędzy wartościami uzyskiwanymi w sezonach można wnioskować o zmianach emisji z dalekich i bliskich źródeł, które kształtują stężenia i depozycje w rejonach reprezentowanych przez stacje. Wyniki pomiarów na stacji wysokogórskiej różnią się od wyników uzyskanych na stacjach nizinnych, gdyż pozbawione są przebiegu sezonowego.

Stężenia wtórnych zanieczyszczeń w powietrzu i opadach odzwierciedlają zmiany emisji w skali regionalnej (europejskiej) (Fowler i in., 2005). Dominująca z Polsce cyrkulacja zachodnia oraz lokalizacja znaczących źródeł emisji związków siarki i azotu w silnie uprzemysłowionych (SO_x i NO_x) i użytkowanych rolniczo (NH_3) terenach Europy zachodniej powodują, że największe wartości stężenia wtórnych zanieczyszczeń powietrza i opadów występują przy napływie mas powietrza z sektora zachodniego. Dodatkowo cyrkulacja zachodnia wiąże się z napływem wilgotnych mas powietrza polarno-morskiego, przynoszących opady atmosferyczne, co ma znaczący wpływ na wielkość depozycji zanieczyszczeń wymywanych przez opady. Zanieczyszczenia pierwotne pochodzą głównie z bliskich źródeł emisji, zatem w ich przypadku najbardziej niekorzystne kierunki napływu mas powietrza zależą od lokalizacji źródeł w bliższym sąsiedztwie stacji.

Znaczące zmiany emisji w Europie zachodniej spowodowały, że stężenia i depozycja zanieczyszczeń kwasotwórczych malały najbardziej wówczas, gdy masy powietrza napływały z sektora zachodniego, bądź graniczących z nim sektorów.

4.1. Analiza sezonowa dla poszczególnych zanieczyszczeń

Analiza sezonowa stanowi powiązanie informacji o zanieczyszczeniu powietrza i opadów atmosferycznych z porą roku. Na potrzeby pracy przyjęto podział na dwa półrocza: ciepłe i chłodne. Przy obliczaniu wartości sezonowych przyjęto założenie, że sezon ciepły obejmuje okres od kwietnia do września, a sezon chłodny okres od stycznia do marca oraz od października do grudnia w tym samym roku.

Średnie arytmetyczne stężenia każdego z analizowanych zanieczyszczeń w powietrzu, dla każdego sezonu obliczano według wzoru:

$$\bar{C}_p = \frac{\sum_{i=1}^{n_p} C_{pi}}{n_p} . \quad (4.1)$$

gdzie:

\bar{C}_p - średnie stężenie zanieczyszczeń w powietrzu;

C_{pi} - zmierzone stężenia zanieczyszczeń w powietrzu, dla których liczona jest wartość średnia;

n_p - liczba pomiarów dla danego sezonu.

Średnie ważone wartości stężenia zanieczyszczeń w opadach, dla każdego sezonu obliczano następująco:

$$\bar{C}_o = \frac{\sum_{i=1}^{n_o} C_{oi} \cdot h_i}{\sum_{i=1}^{n_o} h_i} \quad (4.2)$$

gdzie:

\bar{C}_o - średnie stężenie zanieczyszczeń w opadach;

C_{oi} - zmierzone stężenia zanieczyszczeń w opadach, dla których liczona jest wartość średnia;

h_i - zmierzona wysokość opadów;

n_o - liczba pomiarów dla danego sezonu.

Dodatkowo obliczane były średnie wartości depozycji zanieczyszczeń z opadami do podłoża, dla każdego sezonu według wzoru:

$$\bar{D}_o = \bar{C}_o \cdot \frac{\sum_{i=1}^{n_o} h_i}{n_o} \quad (4.3)$$

gdzie:

\bar{D}_o - średnia wartość depozycji zanieczyszczeń z opadami do podłoża.

Ze względu na fakt, że w analizowanym okresie na stacjach do pobierania próbek opadu były wykorzystywane kolektory opadu całkowitego (z ang. bulk collectors), otwarte przez całą dobę, a nie tylko w czasie występowania opadu, jak w przypadku kolektorów mokrego opadu (z ang. wet only collectors) uzyskiwane wartości reprezentują nie tylko moką depozycję, ale pewną – trudną do określenia – część suchej depozycji.

Do analizy trendów posłużono się testami nieparametrycznymi Manna-Kendalla i Sena, opisanymi w rozdziale 3. Jako dane wejściowe posłużyły wartości stężeń w powietrzu i opadach oraz depozycji, uśrednione dla lat i sezonów.

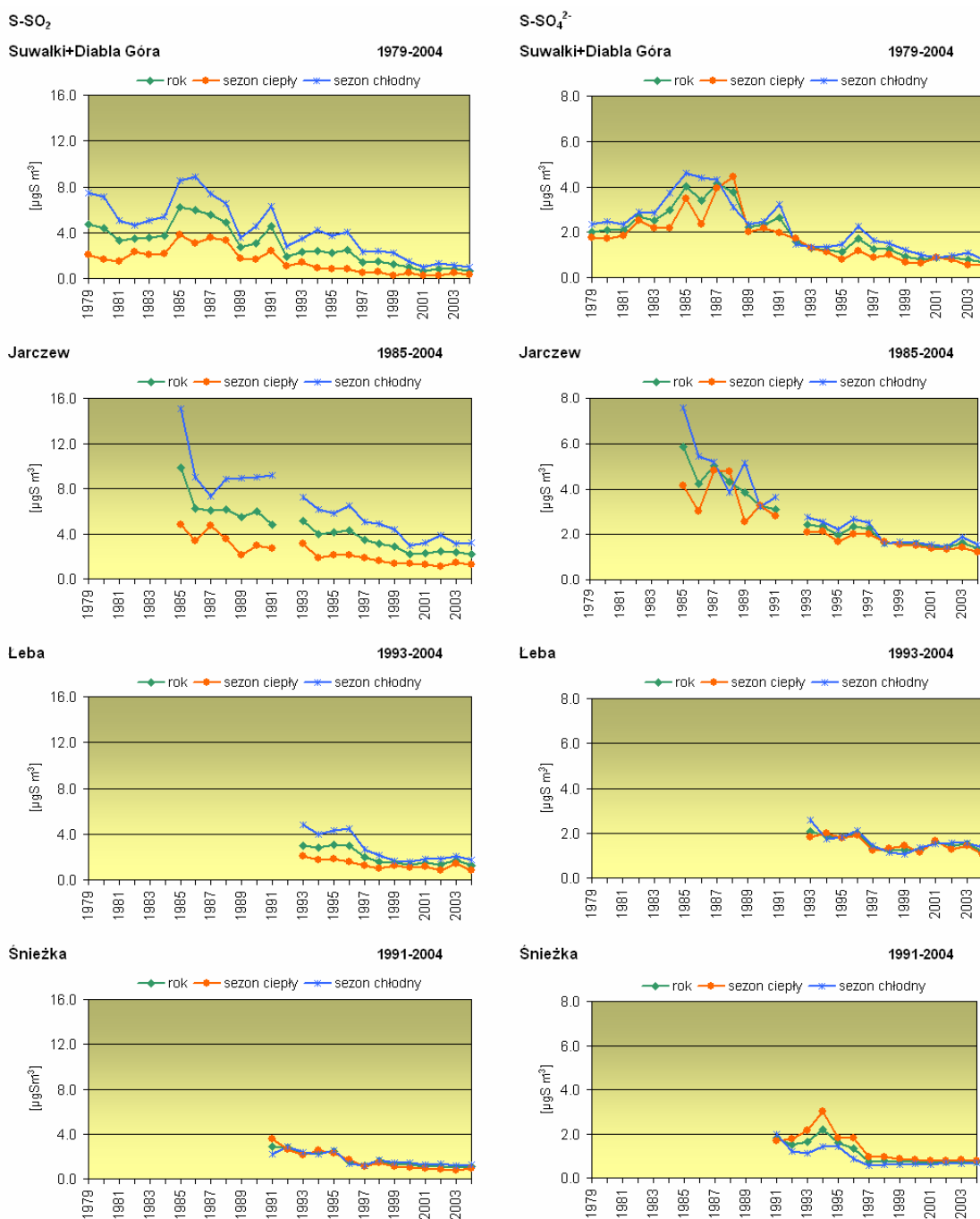
4.1.1. Związki siarki

Analiza sezonowa dla związków siarki uwzględnia stężenie dwutlenku siarki i siarczanów w powietrzu oraz stężenie w opadach atmosferycznych i depozycję siarczanów.

Na Rys. 4.1 przedstawiono przebiegi średnich rocznych i średnich sezonowych wartości stężenia SO_2 i SO_4^{2-} w powietrzu na poszczególnych stacjach. Zachowano jednakową skalę na osi rzędnych dla wszystkich stacji i każdego z zanieczyszczeń, aby ułatwić porównywanie uzyskanych wyników.

W początkowym okresie pomiarów na każdej ze stacji występowały większe stężenia związków siarki – zarówno pierwotnego (dwutlenku siarki), jak i wtórnego (siarczanów). Po roku 2000 wartości stężenia SO_2 na wszystkich stacjach osiągnęły zbliżony poziom (najwyższe wartości charakteryzowały serię pomiarową z Jarczewa a najniższe – z Diablej Góry i Śnieżki) a ich zmiany z roku na rok były mniej znaczące niż we wcześniejszych latach. W przypadku siarczanów również nastąpiło zbliżenie wartości w ostatnich latach, przy czym podobny poziom stężeń – wyższy –

notowano w Jarczewie i w Łebie, a niższy – w Diabłej Górze i na Śnieżce. Należy podkreślić, że wyniki pomiarów stężenia zanieczyszczeń powietrza i opadów atmosferycznych) na stacji nadmorskiej są obarczone oddziaływaniem aerozolu morskogo, porywanego przez wiatr z powierzchni morza i bogatego m.in. w siarczany. Dla serii pomiarowej pochodzącej z Łeby nie przeprowadzono korekcji wyników uwzględniającej to źródło pochodzenia siarczanów, gdyż przyjęto założenie, że uzyskane wyniki (bez tej korekcji) odzwierciedlają rzeczywisty stan zanieczyszczenia powietrza w rejonie nadmorskim, reprezentowanym przez tę stację.



Rys. 4.1. Stężenie dwutlenku siarki i siarczanów [$\mu\text{gS m}^{-3}$] w powietrzu w sezonach.

Największe różnice wartości stężenia SO_2 w powietrzu między sezonami widoczne były w latach 80-tych i 90-tych na stacjach nizinnych. W sezonie chłodnym obserwowane były wyższe wartości niż w ciepłym. W końcu lat 90-tych widoczne było zbliżenie wartości obserwowanych w chłodnej połowie roku do wartości w ciepłej połowie roku. Tendencja ta była najmniej widoczna na stacji w Jarczewie. Można stwierdzić, że w miesiącach zimowych wartości stężenia SO_2 z biegiem lat malały w większym stopniu niż wartości obserwowane w miesiącach letnich.

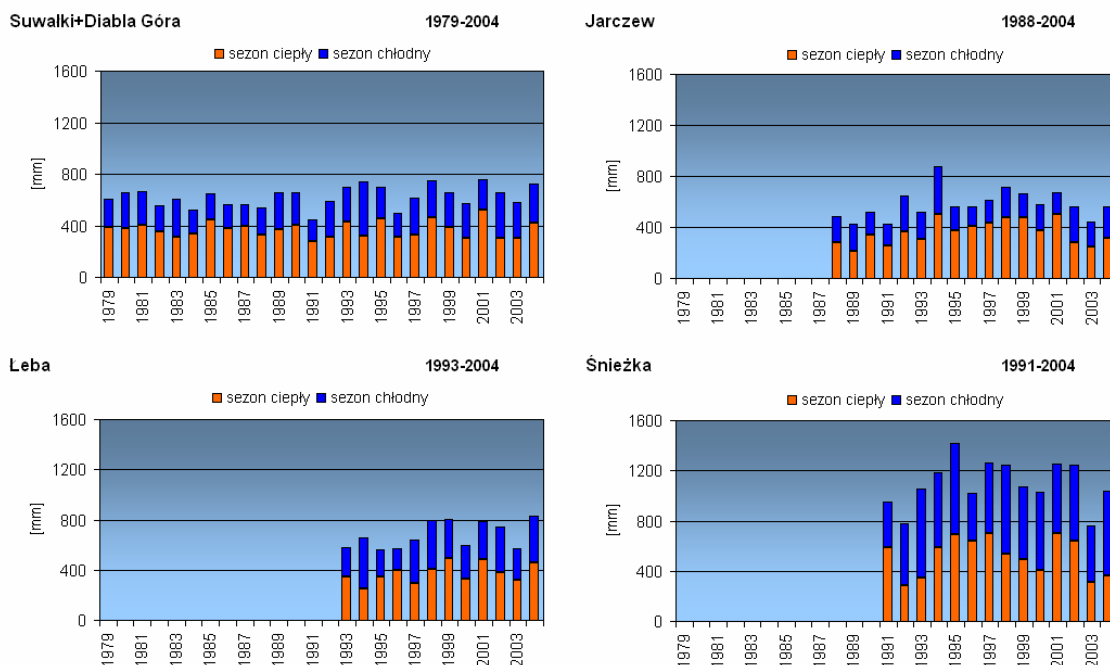
Od obrazu tego odbiegają wyniki ze stacji wysokogórskiej, zlokalizowanej na Śnieżce. Tu praktycznie nie widać różnicy pomiędzy sezonami – wyniki były niemal jednakowe w ciepłej i chłodnej połowie roku, a tendencja spadkowa dużo mniej znacząca niż na innych stacjach. Od końca lat 90-tych różnice pomiędzy średnimi wartościami stężenia SO_2 w powietrzu w latach i sezonach praktycznie nie wykazywały zmian.

Nieco inaczej sytuacja przedstawia się w przypadku stężenia siarczanów w powietrzu (Rys. 4.1). Wyniki uzyskane w sezonie chłodnym i ciepłym były bardziej do siebie zbliżone niż w przypadku dwutlenku siarki. Na stacjach nizinnych w większości lat większe wartości stężenia SO_4^{2-} były charakterystyczne dla sezonu chłodnego, na stacji górskiej – dla ciepłego. Najmniejsze różnice między sezonami występowały na stacji nadmorskiej – w Łebie. Serie pomiarowe ze stacji Suwałki + Diabla Góra i Jarczew charakteryzują się występowaniem największych wartości w drugiej połowie lat 80-tych i to wówczas różnice pomiędzy wartościami średnimi dla sezonów były największe. Stężenie siarki w postaci siarczanów było średnio o połowę mniejsze od stężenia siarki w postaci dwutlenku (na Rys. 4.1. zastosowano inną skalę dla SO_2 niż dla SO_4^{2-} , aby nie zmniejszyć czytelności wykresów).

Przed przystąpieniem do omówienia przebiegów rocznych i sezonowych stężenia siarczanów w opadach i ich depozycji do podłoża przedstawiono porównanie sum opadów w ciepłej i chłodnej połowie roku na poszczególnych stacjach (Rys. 4.2). Wysokość opadu jest bardzo istotnym czynnikiem w kształtowaniu wielkości depozycji składników z opadami do podłoża, stąd nie mogło jej zabraknąć w tej analizie sezonowej.

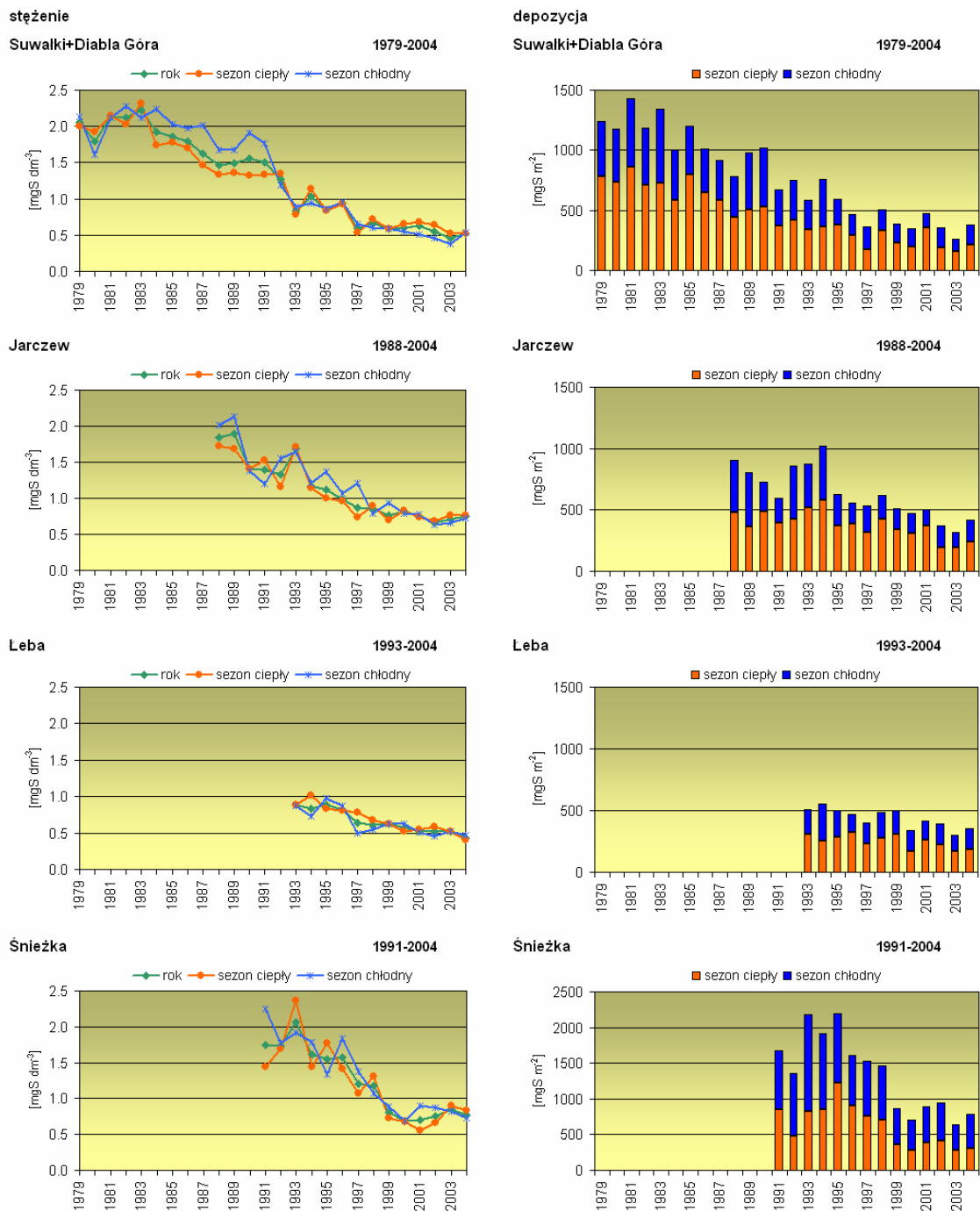
Każda ze stacji reprezentuje inny rejon geograficzny, co nie jest bez znaczenia zarówno dla wielkości rocznych sum opadów, jak i ich dla rozkładu sezonowego. Na stacjach Suwałki i Diabla Góra – reprezentujących pojezierza – opady ciepłego półrocza stanowiły średnio w okresie 1979-2004 59% rocznej sumy (udział ten wahał się od 43% w 1994 do 71% w 1988 roku). W Jarczewie – reprezentującym Polskę środkowo-wschodnią - średni udział (w okresie 1988-2004) opadów w ciepłym sezonie sięgał 63%, wahając się od 51% w 1989 i 2002 do 74% w 2001 roku). W Łebie – stacji położonej nad brzegiem morza – średnio w latach 1993-2004 opady ciepłego półrocza stanowiły 56% rocznej sumy osiągając od 38% w 1994 do 69% w 1996 roku. Zatem na stacjach nizinnych dominowały opady ciepłego półrocza – w Jarczewie we wszystkich latach a w Polsce północnej zdarzały się sporadycznie lata, w których sytuacja była odwrotna. Na Śnieżce – położonej wysoko w górach – dominującą rolę odgrywały opady chłodnego półrocza. W większości lat wносиły ponad 50% do rocznej sumy – średnio 52% (od 37% w 1996 do 67% w 1993 roku). Zarówno roczne, jak i sezonowe sumy opadów były zmienne z roku na rok. Na podstawie dostępnych serii pomiarowych można stwierdzić, że na stacjach położonych na nizinach najsuchsze była lata 1991, 1996 i 2003, a w górach – 1992 i 2003. Najbogatsze w opady na stacjach w Polsce wschodniej były lata 1994 i 1998, na stacji nadmorskiej: 1998, 1999 i 2004, a na stacji górskiej: 1995, 1997-1998 i 2001-2002.

Analiza trendów wykazała, że wysokość opadu w sezonie ciepłym i chłodnym pozbawiona była trendów. Na wszystkich stacjach (przy różnej długości serii pomiarowych) notowano nieznaczną tendencję wzrostową (poza opadami w ciepłym sezonie dla Suwałk i Diabłej Góry oraz Śnieżki, gdzie były niewielkie spadki w skali wielolecia). Jarczewie i Łebie szybciej wzrastały sumy opadów w ciepłym sezonie.



Rys. 4.2. Wysokości opadu [mm] w sezonach.

Tendencja spadkowa stężenia siarczanów w opadach jest widoczna na wszystkich stacjach, najmniej w Łebie (Rys. 4.3). Podobnie, jak w przypadku stężenia związków siarki w powietrzu w ostatnich latach wartości stężenia SO_4 w opadach w poszczególnych sezonach uległy zbliżeniu. Dla najdłuższej analizowanej serii pomiarowej dla stacji Suwałki + Diabła Góra charakterystyczna była przewaga wartości obserwowanych w sezonie chłodnym w latach 80-tych, a wartości obserwowanych w sezonie ciepłym – w ostatnich pięciu latach. Taka tendencja zaznaczała się również na pozostałych stacjach nizinnych. Biorąc pod uwagę fakt, że siarczany wymywane przez opady z powietrza mają dalekie źródła pochodzenia można ten fakt powiązać ze zmieniającą się – głównie na zachodzie Europy – strukturą sezonową zużycia energii elektrycznej (coraz powszechniejsze używanie klimatyzatorów i innych urządzeń elektrycznych w ciepłym sezonie) (Fagerli, 2005).



Rys. 4.3. Stężenie [mgS dm⁻³] i depozycja [mgS m⁻²] siarczanów z opadami do podłoża w sezonach.

Największe wartości depozycji siarczanów miały miejsce na stacji wysokogórskiej, choć stężenia SO₄²⁻ w opadach były zbliżone do notowanych na stacjach nizinnych (poza Łebą, gdzie były mniejsze niż na pozostałych stacjach). Taki układ należy przypisać omówionemu wcześniej zróżnicowaniu geograficznemu wysokości opadów. W większości przypadków na stacjach nizinnych większa depozycja siarczanów do podłoża wiązała się z opadami występującymi w sezonie ciepłym (Rys. 4.3; inna skala dla Śnieżki niż dla pozostałych stacji). Na stacji wysokogórskiej większe wartości notowano w chłodnej połowie roku. Taki obraz został ukształtowany

przez odmienny niż na nizinach rozkład opadów – przewaga opadów zimowych nad letnimi (na stacjach nizinnych odwrotnie).

Tendencja spadkowa rocznych wartości depozycji siarczanów z opadami do podłoża wiąże się ze zmniejszaniem depozycji zarówno w sezonie chłodnym, jak i ciepłym (Degórska, 2006).

W Tab. 4.1. przedstawiono informacje o trendach stężenia związków siarki w powietrzu i opadach oraz depozycji siarczanów do podłoża dla najdłuższych dostępnych dla każdej ze stacji serii pomiarowych. Prezentowane są tu informacje, w takiej formie, jak w rozdziale 3, poświęconym analizie trendów (uzyskane metodą Manna-Kendalla i Senna), ale w układzie sezonowym (wartości roczne stanowią odniesienie dla wyników uzyskanych dla sezonów). Podano wartość Z , charakterystyczną dla testu, która świadczy o istnieniu trendu ($Z > 0$ wskazuje na trend rosnący a $Z < 0$ na trend malejący) oraz poziom istotności (oznakowanie *** świadczy, że istnienie trendu jest bardzo prawdopodobne, mniejsza ilość gwiazdek i znak + oznaczają, że istnienie trendu jest dla każdego przypadku mniej prawdopodobne, a puste pole świadczy o braku trendu). Linie trendu opisują współczynniki nachylenia (Q) i przesunięcia (B) (Salmi i in., 2002; Lehmann i in., 2005).

Należy podkreślić, że przedstawione wyniki nie służą do porównywania trendów wartości sezonowych pomiędzy stacjami (ze względu na różną długość analizowanych serii pomiarowych z poszczególnych stacji), ale do porównywania trendów pomiędzy sezonami dla każdej ze stacji osobno.

Serie pomiarowe stężenia związków siarki w powietrzu i opadach w Suwałkach i Diablej Górze w latach 1979-2004 charakteryzowały się istotnymi trendami malejącymi (ujemne wartości Z i Q) zarówno w chłodnym, jak i w ciepłym sezonie, przy czym wartości te malały szybciej w chłodnym półroczu niż w ciepłym, o czym świadczą większe wartości bezwzględne Z i większe współczynniki nachylenia linii trendu Q . Depozycja SO_4^{2-} z opadami do podłoża malała natomiast szybciej w ciepłej połowie roku. Podobne relacje charakteryzowały trendy wartości sezonowych stężenia związków siarki w powietrzu i opadach w Jarczewie. Jednak depozycja siarczanów malała w tym rejonie szybciej w chłodnej połowie roku niż w ciepłej. W Łebie stwierdzono z dużym prawdopodobieństwem istnienie trendu malejącego dla stężenia dwutlenku siarki, przy czym nachylenie linii trendu w chłodnym sezonie było większe. Natomiast stężenie siarczanów w powietrzu i opadach na tej stacji malało szybciej w ciepłym półroczu. Z mniejszym prawdopodobieństwem trend malejący stwierdzono dla depozycji, większy w ciepłej połowie roku niż w chłodnej (większa wartość bezwzględna Z i Q – obie ujemne). Na Śnieżce wykazano istnienie trendów malejących zarówno dla stężeń związków siarki w powietrzu (bardziej istotne dla SO_2 niż dla SO_4^{2-}), jak i dla stężenia siarczanów w opadach i ich depozycji z opadami do podłoża. O ile trendy stężenia dwutlenku siarki i siarczanów w powietrzu były bardziej znaczące na tej stacji w ciepłym półroczu, o tyle trend stężenia siarczanów w opadach był istotniejszy w chłodnym półroczu. Nachylenie linii trendu depozycji SO_4^{2-} do podłoża z opadami w obu sezonach było zbliżone.

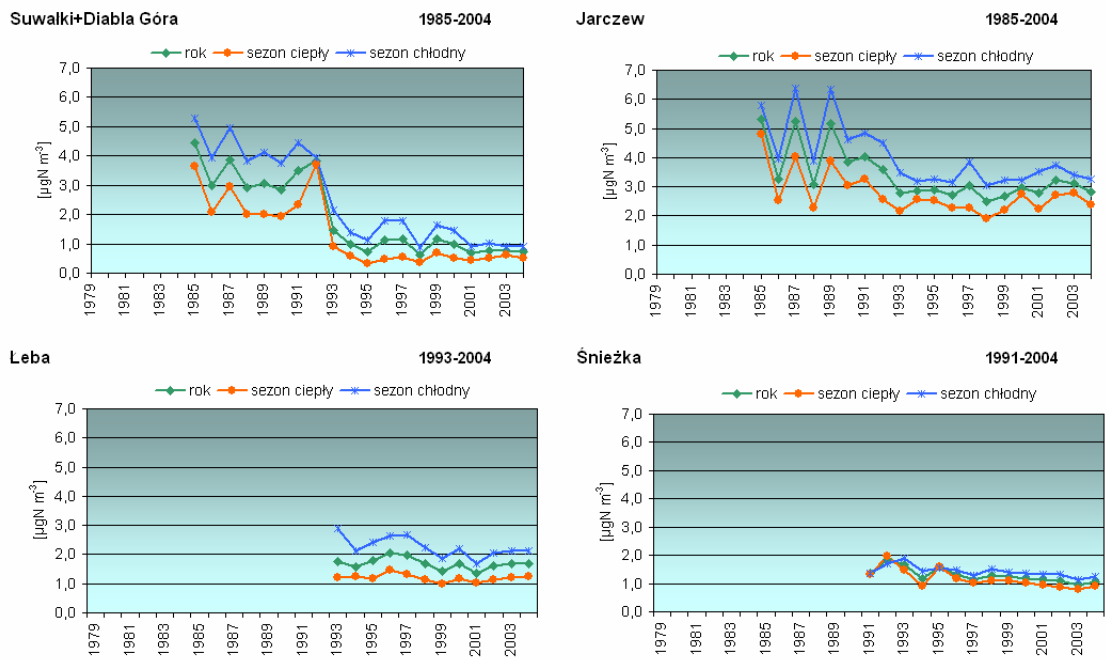
Tabela. 4.1. Trendy stężeń w powietrzu i opadach oraz depozycji związków siarki w sezonach.

stacja / okres	lata	Test Z	Istotność	Q	B	Test Z	Istotność	Q	B	lata	Test Z	Istotność	Q	B	Test Z	Istotność	Q	B	
		powietrze - SO ₂					powietrze - SO ₄ ²⁻					opady - stężenie SO ₄ ²⁻				opady - depozycja SO ₄ ²⁻			
Suwałki+Diabla Góra	1979-2004									1979-2004									
	rok	-4,89	***	-0,17	4,70	-4,23	***	-0,09	2,95	-5,95	***	-0,08	2,27	-5,64	***	-43,51	1310,5		
	sezon ciepły	-4,45	***	-0,09	2,45	-4,45	***	-0,09	2,62	-5,86	***	-0,07	2,10	-5,73	***	-26,72	787,9		
sezon chłodny	-5,03	***	-0,26	7,34	-4,10	***	-0,10	3,20	-5,86	***	-0,09	2,41	-5,29	***	-16,21	491,4			
Jarczew	1985-2004									1988-2004									
	rok	-5,11	***	-0,27	6,66	-5,25	***	-0,19	4,41	-4,90	***	-0,07	1,61	-3,91	***	-32,32	862,5		
	sezon ciepły	-4,66	***	-0,15	3,66	-5,04	***	-0,12	3,35	-4,08	***	-0,06	1,56	-2,92	**	-15,42	488,2		
sezon chłodny	-4,62	***	-0,41	10,27	-5,04	***	-0,21	4,93	-4,24	***	-0,08	1,82	-3,25	**	-17,58	377,1			
Leba	1993-2004									1993-2004									
	rok	-2,89	**	-0,16	2,88	-2,13	*	-0,06	1,93	-4,05	***	-0,04	0,88	-2,81	**	-18,20	543,8		
	sezon ciepły	-2,89	**	-0,11	1,90	-2,26	*	-0,07	1,85	-3,77	***	-0,05	0,92	-2,26	*	-10,80	309,3		
sezon chłodny	-2,67	**	-0,29	4,30	-1,30		-0,06	1,96	-2,40	*	-0,04	0,86	-1,99	*	-6,24	216,0			
Śnieżka	1991-2004									1991-2004									
	rok	-3,94	***	-0,14	2,62	-3,42	***	-0,09	1,77	-3,50	***	-0,10	1,88	-2,96	**	-111,80	2168,3		
	sezon ciepły	-4,27	***	-0,17	2,69	-3,23	**	-0,10	1,85	-3,18	**	-0,09	1,75	-2,63	**	-53,89	965,2		
sezon chłodny	-3,13	**	-0,11	2,50	-1,98	*	-0,07	1,26	-3,72	***	-0,12	2,10	-3,28	**	-51,36	1052,0			

4.1.2. Związki azotu

Analiza sezonowa dla związków azotu uwzględnia stężenie dwutlenku azotu (NO₂), azotanów (NO₃⁻) i sumy kwasu azotowego i azotanów (HNO₃+NO₃⁻) w powietrzu oraz stężenie w opadach atmosferycznych i depozycję azotanów (NO₃⁻), jak również stężenie jonów amonowych (NH₄⁺), sumy amoniaku i jonów amonowych (NH₃+NH₄⁺) w powietrzu oraz stężenie w opadach atmosferycznych i depozycję jonów amonowych (NH₄⁺).

W połączonej serii wyników z Suwałk i Diabiej Góry widoczny jest wyraźny skok wielkości stężenia dwutlenku azotu w momencie przeniesienia pomiarów z Suwałk do Diabiej Góry (Rys. 4.4).

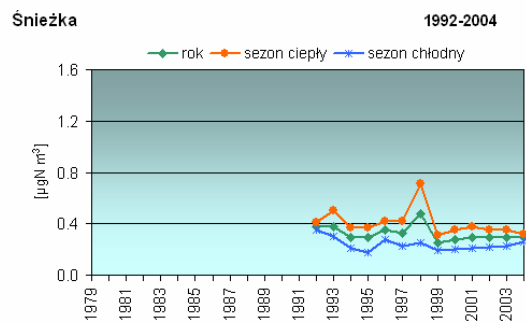
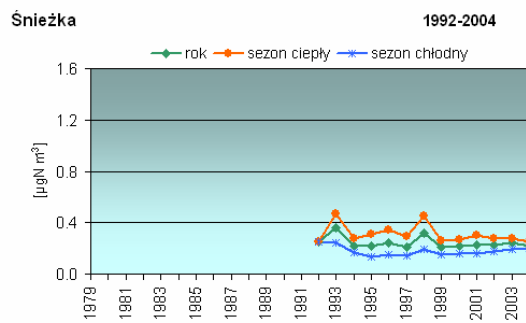
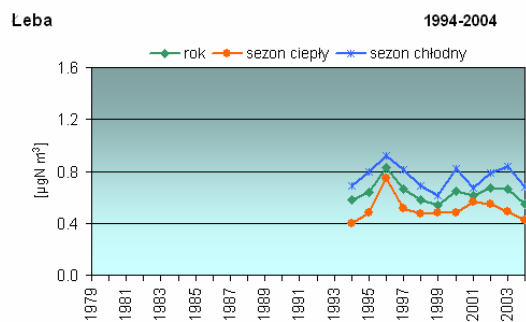
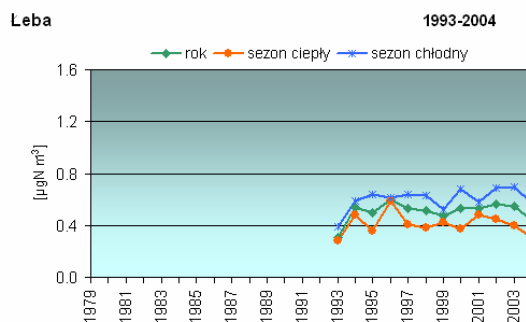
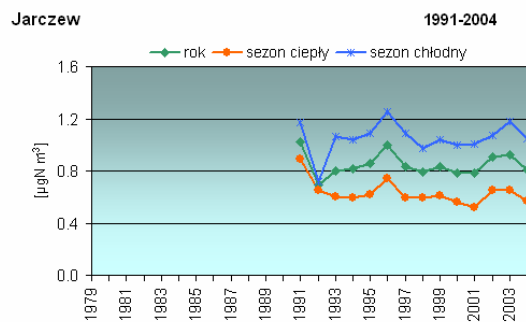
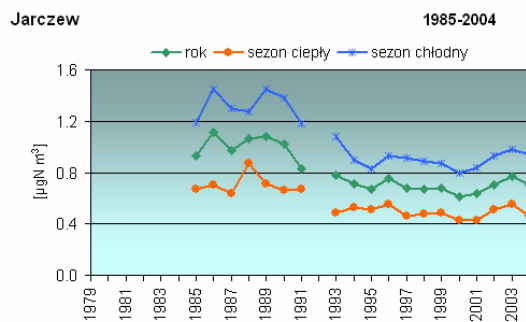
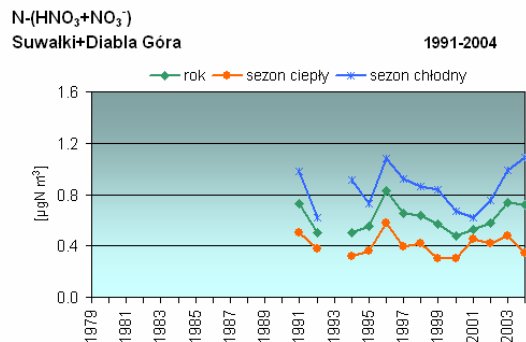
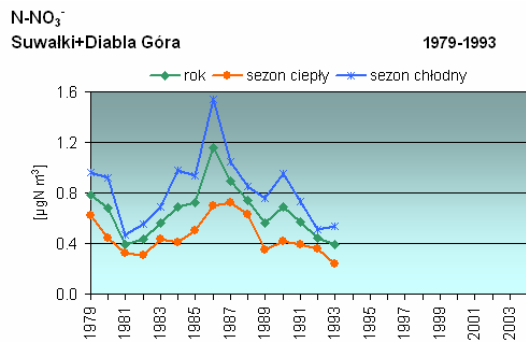


Rys. 4.4. Stężenie dwutlenku azotu [µg N m⁻³] w powietrzu w sezonach.

Było to sygnalizowane w rozdziale 2, gdzie przedstawiono serie dobowych wyników pomiarów, stanowiące materiał wyjściowy do dalszej analizy. Warto w tym miejscu przypomnieć, że jedną z przyczyn przeniesienia pomiarów z Suwałk był narastający ruch samochodowy w pobliżu stacji i rozwój miasta kierunku stacji. Na stacjach Suwałki+Diabla Góra, Łeba i Jarczew większe wartości stężenia NO_2 obserwowane były w sezonie chłodnym (Rys. 4.4). W północno-wschodniej Polsce w ostatnich latach nastąpiło zbliżenie wartości z obu sezonów, które nie miało miejsca ani w Jarczewie ani w Łebie. Na stacji wysokogórskiej również większe wartości obserwowano w sezonie chłodnym, ale wyniki były bardziej zbliżone do tych, które uzyskiwano na Śnieżce w ciepłym sezonie. Należy podkreślić, że zmienność czasowa stężenia dwutlenku azotu w powietrzu w rejonach reprezentowanych przez każdą ze stacji była dużo mniejsza niż obserwowana dla dwutlenku siarki.

Przebiegi rocznych i sezonowych wartości stężenia azotu utlenionego w postaci NO_3^- i $\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$ w powietrzu na poszczególnych stacjach były zbliżone. Przedstawione na Rys. 4.5. przebiegi wartości rocznych i sezonowych świadczą o niewielkim udziale kwasu azotowego w kształtowaniu stężenia azotu utlenionego w powietrzu. Na stacjach nizinnych wyraźna była przewaga stężenia badanych związków w sezonie chłodnym, natomiast na stacji górskiej – w sezonie ciepłym (Rys. 4.5).

W Tab. 4.2. przedstawiono informacje o trendach stężenia związków azotu utlenionego w powietrzu, służące do porównania stężeń w ciepłej i chłodnej połowie roku dla każdej ze stacji (a nie stacji między sobą). W połączonej serii wyników pomiarów stężenia NO_2 w Suwałkach i Diabłej Górze wartości malały szybciej w chłodnym sezonie niż w ciepłym (większa wartość bezwzględna Z , większa istotność i nachylenie linii trendu). Na tych stacjach nie stwierdzono natomiast trendu w sezonowych wartościach stężenia pozostałych związków azotu utlenionego. W Jarczewie również stężenie NO_2 malało szybciej w sezonie chłodnym niż w ciepłym. Wykazano także istnienie trendu stężenia azotanów na tej stacji, przy czym był on bardziej istotny w ciepłej połowie roku. W Łebie z niewielkim prawdopodobieństwem stwierdzono istnienie trendu malejącego stężenia dwutlenku azotu w powietrzu w chłodnej połowie roku. Pozostałe związki azotu utlenionego były pozbawione trendu w obydwu sezonach. Natomiast na Śnieżce trend malejący stężenia NO_2 stwierdzono zarówno w ciepłym, jak i w chłodnym półroczu, przy czym w ciepłym sezonie był on bardziej znaczący (większa wartość bezwzględna Z i nachylenie linii trendu). Dla azotanów nie stwierdzono istnienia trendu; w sezonie ciepłym notowano tendencję spadkową, a w chłodnym nieznaczną tendencję wzrostową. W przypadku sumy $\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$ tendencja spadkowa była bardziej znacząca (domniemanie trendu) w ciepłym sezonie niż w chłodnym, w którym linia trendu była równoległa do osi odciętych.



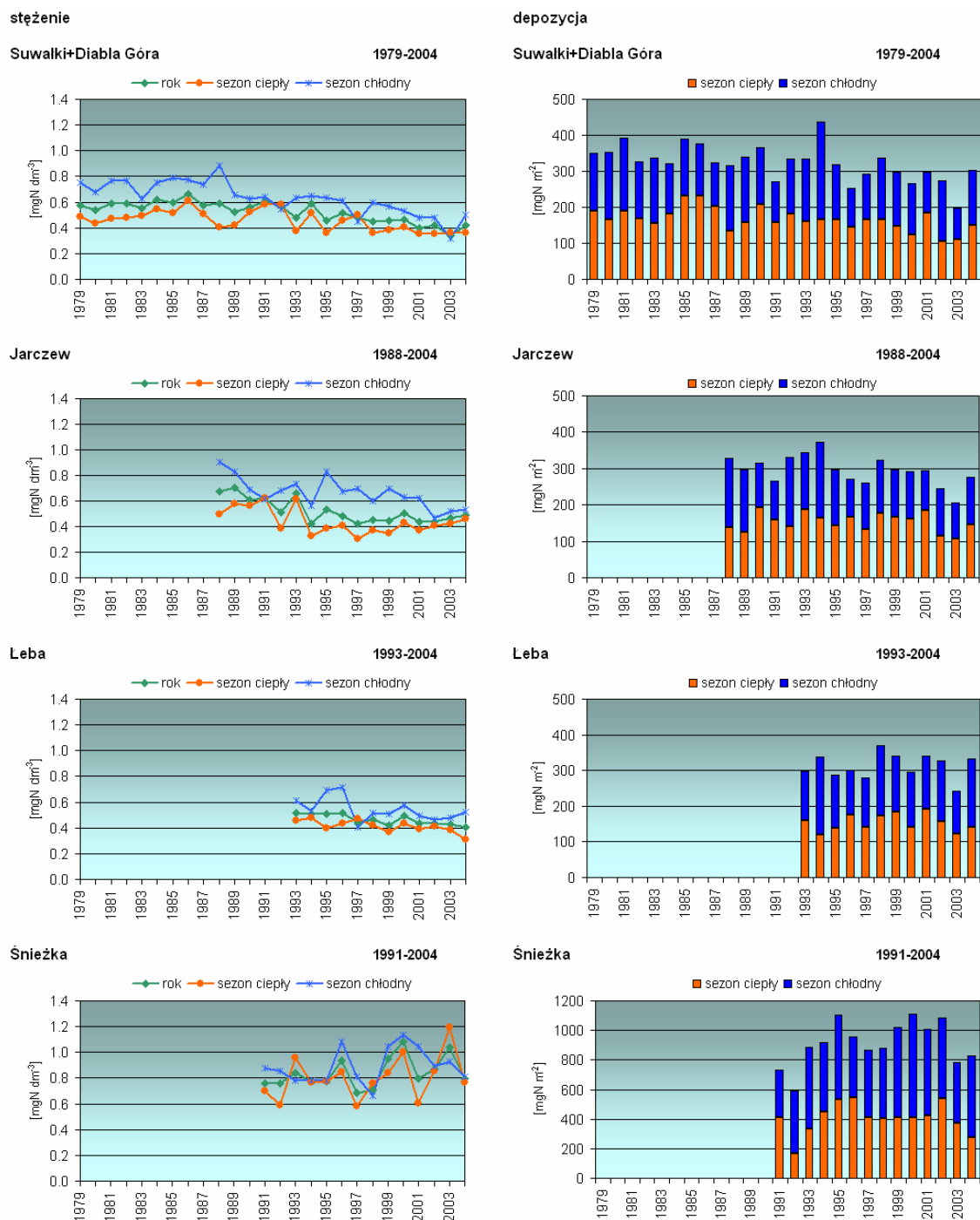
Rys. 4.5. Stężenie azotanów oraz sumy kwasu azotowego i azotanów [$\mu\text{g N m}^{-3}$] w powietrzu w sezonach.

Tabela. 4.2. Trendy stężeń w powietrzu związków azotu utlenionego w sezonach.

stacja / okres	lata	Test Z	Istotność	Q	B	lata	Test Z	Istotność	Q	B	lata	Test Z	Istotność	Q	B
Suwałki+Diabla Góra	1979-2004					1979-1993					1991-2004				
	rok	-3.99	***	-0.18	4.66	-0.55		-0.01	0.69		0.49		0.00	0.48	
	sezon ciepły	-3.21	**	-0.13	3.26	-0.89		-0.01	0.46		-0.06		0.00	0.41	
	sezon chłodny	-4.41	***	-0.23	6.20	-0.69		-0.02	0.94		0.12		0.00	0.84	
Jarczew	1985-2004					1985-2004					1991-2004				
	rok	-2.69	**	-0.06	3.86	-3.33	***	-0.02	0.99		0.00		0.00	0.83	
	sezon ciepły	-1.88	+	-0.05	3.02	-3.30	***	-0.02	0.70		-1.55		-0.01	0.69	
	sezon chłodny	-2.69	**	-0.09	4.99	-2.94	**	-0.03	1.32		0.00		0.00	1.06	
Łeba	1993-2004					1993-2004					1993-2004				
	rok	-1.24		-0.02	1.80	0.42		0.00	0.51		0.00		0.00	0.64	
	sezon ciepły	-0.34		-0.01	1.22	0.00		0.00	0.41		0.24		0.00	0.48	
	sezon chłodny	-1.92	+	-0.06	2.61	1.24		0.01	0.58		-0.23		0.00	0.80	
Śnieżka	1991-2004					1991-2004					1991-2004				
	rok	-3.61	***	-0.05	1.64	-0.62		0.00	0.24		-1.49		-0.01	0.37	
	sezon ciepły	-3.18	**	-0.05	1.47	-1.05		0.00	0.32		-1.85	+	-0.01	0.43	
	sezon chłodny	-2.85	**	-0.04	1.71	0.37		0.00	0.16		-0.55		0.00	0.26	

Stężenie azotanów w opadach atmosferycznych było bardziej stabilne z roku na rok niż stężenie siarczanów, osiągając na wszystkich stacjach w większości przypadków większe wartości w chłodnym sezonie niż w ciepłym (Rys. 4.5). Największe wartości stężenia NO₃⁻ notowano na Śnieżce i jedynie na tej stacji zaobserwowano wzrost wartości stężenia tego składnika w opadach w ostatnich latach. Najmniejsze średnie roczne i średnie w sezonie ciepłym i chłodnym wartości stężenia NO₃⁻ w opadach występowały na stacji nadmorskiej; wartości sezonowe tu były najbardziej do siebie zbliżone spośród wszystkich analizowanych serii pomiarowych i miało to miejsce w większości lat, w których badano skład chemiczny opadów w Łebie (poza latami 1995-1996). Na pozostałych stacjach zlokalizowanych na nizinach zbliżenie wartości sezonowych nastąpiło w dwóch ostatnich latach. Generalnie można stwierdzić, że największe rozbieżności wartości pomiędzy sezonami miały miejsce w latach, w których notowano niskie sumy opadów, zwłaszcza w chłodnym sezonie.

Depozycja azotanów z opadami do podłoża na stacjach nizinnych układała się na zbliżonym poziomie, wykazując mniejszą niż dla siarczanów zmienność z roku na rok, kształtowaną w dużym stopniu przez zmienność rocznych sum opadu. Na stacji górskiej depozycja NO₃⁻ była większa niż na nizinach (dlatego nie zachowano jednakowej skali na wykresie przedstawiającym przebieg depozycji NO₃⁻ na tej stacji na Rys. 4.6). Wartości depozycji azotanów w sezonie chłodnym i ciepłym były bardziej zbliżone we wszystkich latach niż depozycja siarczanów. W Suwałkach i Diabiej Górze oraz w Jarczewie w większości lat większa depozycja azotanów docierała do podłoża z opadami w ciepłym półroczu - średnio 52% (od 38% w 1994 do 63% w 1987 roku i od 42% w latach 1988-89 i 1992 do 63% w 2001 roku). W Łebie w kształtowaniu rocznej depozycji przeważały nieznacznie wartości z chłodnego półrocza; dla porównania – średnio w latach 1993-2004 depozycja w ciepłym półroczu stanowiła 49% całkowitej depozycji. Największe dysproporcje pomiędzy wartościami depozycji w ciepłym i chłodnym półroczu miały miejsce na Śnieżce, gdzie średnio w latach 1991-2004 w ciepłym półroczu docierało do podłoża 31% azotanów (od 29% w 1992 do 57% w 1991 i 1996 roku – jedynych latach, w których udział depozycji z ciepłego półrocza przekroczył 50%; były to wyjątkowe lata dominacji opadów letnich na tej stacji).



Rys. 4.6. Stężenie [mgN dm⁻³] i depozycja [mgN m⁻²] azotanów z opadami do podłoża w sezonach.

Tendencje zmian stężenia w opadach i depozycji do podłoża azotanów potwierdziły wyniki analizy trendów przedstawione w Tab. 4.3. W serii z Suwałk i Diabiej Góry stężenie NO₃⁻ w opadach malało szybciej w sezonie chłodnym niż w ciepłym, a depozycja odwrotnie, o czym świadczą wartości Z i współczynnik nachylenia linii trendu Q oraz poziomy istotności dla wykrytego trendu. W Jarczewie trend malejący potwierdzono tylko w wynikach pomiarów stężenia azotanów w opadach zbieranych w chłodnej połowie roku, natomiast dla depozycji jego istnienie

potwierdzono na niższym poziomie prawdopodobieństwa; w sezonie ciepłym wykazano jedynie nieznaczną tendencję malejącą. W Łebie nie stwierdzono istnienia trendu stężenia NO_3^- w opadach w chłodnym półroczu i niewielki trend malejący w ciepłym. Wyniki depozycji wykazywały nieznaczną tendencję wzrostową. Natomiast na Śnieżce potwierdzono, iż stężenie NO_3^- w opadach wzrastało nieznacznie, przy czym wzrost ten był bardziej znaczący w ciepłym sezonie (większa wartość Z i Q – obydwa wskaźniki dodatnie). Depozycja również wykazywała tendencję wzrostową, przy czym była ona większa w chłodnym sezonie. Tym samym dla stężenia azotanów w opadach i ich depozycji na Śnieżce nie wykazano istnienia trendu.

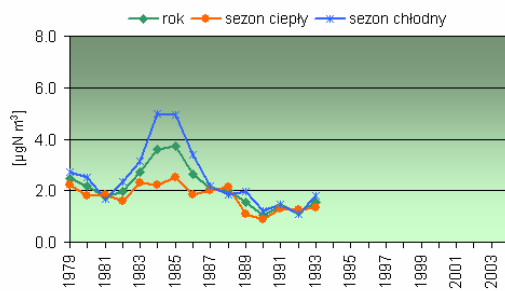
Tabela 4.3. Trendy stężeń w opadach i depozycji związków azotu utlenionego w sezonach.

stacja / okres	lata	Test Z	Istotność	Q	B	Test Z	Istotność	Q	B
		opady - stężenie NO_3^-				opady - depozycja NO_3^-			
Suwałki+Diabla Góra	1979-2004								
	rok	-4,14	***	-0,01	0,63	-3,22	**	-3,56	363,4
	sezon ciepły	-2,78	**	-0,01	0,49	-2,69	**	-2,11	191,2
		-4,63	***	-0,01	0,81	-2,16	*	-1,42	173,0
Jarczew	1988-2004								
	rok	-2,68	**	-0,01	0,63	-2,18	*	-4,07	328,6
	sezon ciepły	-1,11		-0,01	0,50	-0,29		-0,74	162,3
		-2,92	**	-0,02	0,81	-1,77	+	-3,77	174,5
Łeba	1993-2004								
	rok	-2,95	**	-0,01	0,52	0,07		0,25	310,6
	sezon ciepły	-2,54	*	-0,01	0,47	0,34		0,41	146,2
		-1,58		-0,01	0,56	0,21		1,10	145,7
Śnieżka	1991-2004								
	rok	1,75	+	0,01	0,75	0,99		19,83	823,8
	sezon ciepły	1,31		0,01	0,71	0,00		-0,03	410,4
		0,66		0,00	0,85	1,42		10,75	416,9

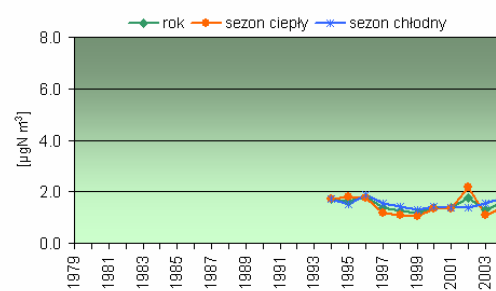
Mniejsze niż w przypadku związków azotu utlenionego zróżnicowanie sezonowe wyników pomiarów widoczne jest dla stężenia związków azotu zredukowanego w powietrzu, reprezentowanych przez jony amonowe oraz sumę amoniaku i jonów amonowych (Rys. 4.7). Na stacjach nizinnych stężenie jonów amonowych w chłodnej połowie roku były na ogół wyższe od tych, które notowano w ciepłej (w Łebie różnice były znikome), a na stacji górskiej sytuacja była odwrotna – wartości notowane w ciepłym półroczu przewyższały wartości z chłodnego półroczu. Pomiar sum $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$ obejmują krótsze serie – od roku 1991 lub 1994. Widać w nich jednak (bardziej niż w sumach związków azotu utlenionego) rolę gazowej fazy w tej sumie, czyli amoniaku, pochodzącego na ogół z bliższych stacjom źródeł emisji niż jony amonowe, będące zanieczyszczeniem wtórnym. Źródła te były bardziej aktywne w ciepłej połowie roku, co szczególnie wyraźnie widać w Jarczewie – stacji położonej w typowo rolniczych terenach. Najmniej tę modyfikującą rolę amoniaku na sezonowe zmiany stężenia sumy $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$ widać w Diabłej Górze. W latach 80-tych w Suwałkach rozbieżności między wartościami stężenia jonów amonowych w powietrzu były znaczące (w latach 1984-86 największe spośród notowanych w analizowanych seriach pomiarowych), ale od roku 1990 uległy zbliżeniu. Taki obraz i zbliżone wartości stężenia utrwalił się w serii z Diabłej Góry, stanowiącej kontynuację serii suwalskiej dla NH_4^+ , choć obejmującej sumę $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$.

Zmiany czasowe stężenia związków azotu zredukowanego od drugiej połowy lat 90-tych były nieznaczące – poza sytuacją na Śnieżce, gdzie notowano wysokie wartości stężenia $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$ w ciepłym sezonie. Po ustabilizowaniu tej sytuacji w latach 2000-2004 na tej stacji notowano najmniejsze wartości stężenia sumy związków azotu zredukowanego.

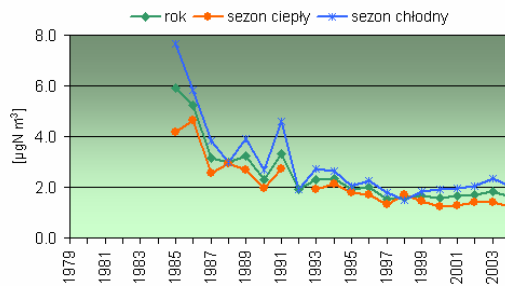
N-NH₄⁺
Suwalki+Diabla Góra 1979 - 1993



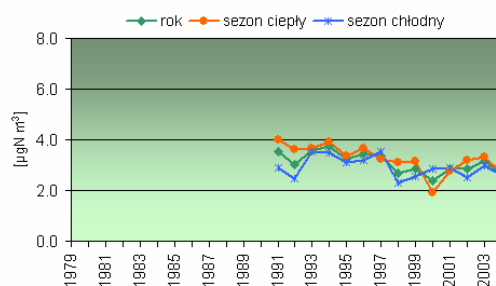
N-(NH₃+NH₄⁺)
Suwalki+Diabla Góra 1994-2004



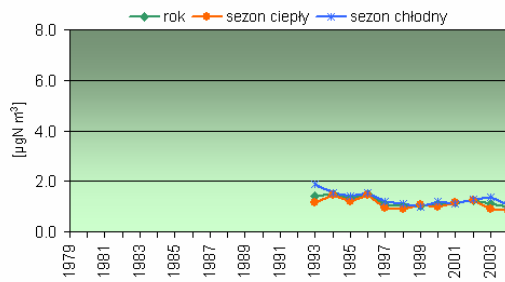
Jarczew 1985-2004



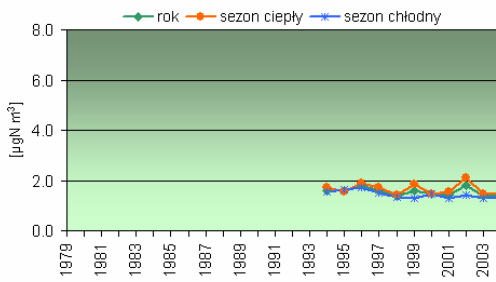
Jarczew 1991-2004



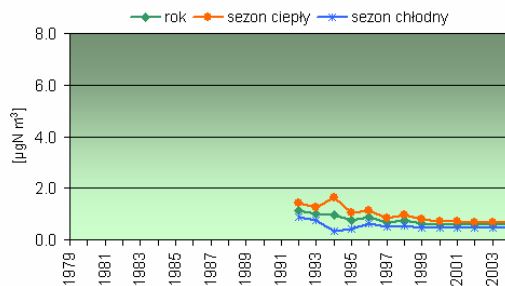
Leba 1994-2004



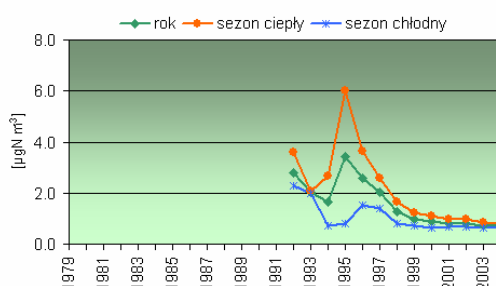
Leba 1994-2004



Śnieżka 1992-2004

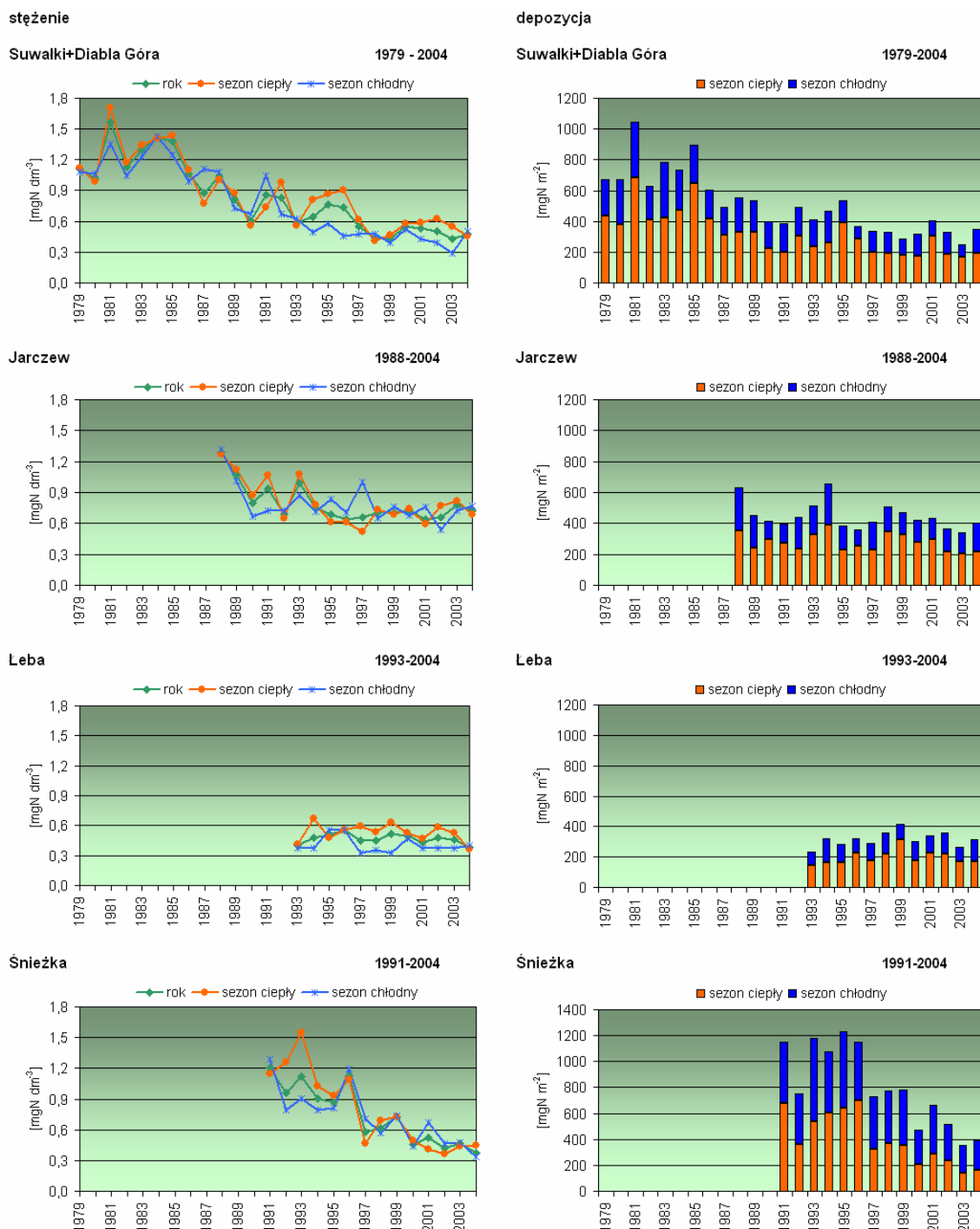


Śnieżka 1992-2004



Rys. 4.7. Stężenie jonów amonowych oraz sumy amoniaku i jonów amonowych [$\mu\text{g N m}^{-3}$] w powietrzu w sezonach.

W seriach pomiarowych stężenia jonów amonowych w opadach widać wyższe wartości w ciepłej połowie roku niż w chłodnej w większości lat (Rys. 4.8). Zarówno średnie roczne, jak i sezonowe wartości stężenia tego składnika w opadach były zmienne z roku na rok w większym stopniu niż stężenia azotanów. Najmniejszą zmienność z roku na rok odnotowano dla Łeby, choć i na innych stacjach w ostatnich latach zmienność ta uległa zmniejszeniu. Na wszystkich stacjach nizinnych depozycja jonów amonowych była zdominowana przez składową pochodzącą z sezonu ciepłego, stanowiącą ponad 60% całkowitej depozycji.



Rys. 4.8. Stężenie [mg N dm^{-3}] i depozycja [mg N m^{-2}] jonów amonowych z opadami do podłoża w sezonach.

Na stacjach położonych na nizinach proporcje pomiędzy depozycją z ciepłego i chłodnego półrocza ulegały nieznacznym wahaniom z roku na rok, ale nie wykazywały ani tendencji rosnącej ani malejącej w czasie. Tendencją taka była natomiast widoczna na Śnieżce, gdzie od roku 1997 udział depozycji z ciepłego półrocza w całkowitej we wszystkich latach zmalał do tego stopnia, że przestała ona dominować (w okresie wcześniejszym było odwrotnie).

W serii pomiarowej stężenia jonów amonowych w opadach i ich depozycji do podłoża ze Śnieżki istniał wyraźny trend malejący (o czym świadczy największy poziom istotności, ujemna wartość współczynnika Z i nachylenia linii trendu Q w Tab. 4.4), a skokowa zmiana miała miejsce w roku 1997. W ciepłym sezonie trendy malejące stężenia w opadach i depozycji NH_4^+ były bardziej wyraźne. Najdłuższa seria pochodząca z Suwałk i Diabłej Góry charakteryzowała się istotnym trendem malejącym stężenia w opadach i depozycji jonów amonowych, przy czym w przypadku stężenia trend był bardziej znaczący w chłodnym półroczu, a dla depozycji – w ciepłym. Odwrotne relacje charakteryzowały trendy o małej istotności odnotowane w Jarczewie (stężenie malało szybciej w ciepłym półroczu, a depozycja w chłodnym). Pozbawione trendu były wyniki pomiarów stężenia w opadach i depozycji NH_4^+ w ciepłej i chłodnej połowie roku, pochodzące z najkrótszej serii pomiarowej – z Łeby.

Tabela. 4.4. Trendy stężeń w powietrzu i opadach oraz depozycji beztlenowych związków azotu w sezonach.

stacja / okres	lata	Test Z	Istotność	Q	B	lata	Test Z	Istotność	Q	B	lata	Test Z	Istotność	Q	B	Test Z	Istotność	Q	B
	powietrze - NH_4^+					powietrze - $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$					opady - stężenie NH_4^+				opady - depozycja NH_4^+				
Suwałki+Diabla Góra	rok	-2,18	*	-0,09	2,49	1993-1993	-0,70		-0,02	1,81	1994-2004	-5,42	***	-0,03	1,28	-5,11	***	-19,00	718,4
	sezon ciepły	-1,78	+	-0,07	2,23	1993-1993	-0,31		-0,04	2,24	1994-2004	-4,36	***	-0,03	1,31	-4,76	***	-11,63	444,7
	sezon chłodny	-2,28	*	-0,10	2,80	1993-1993	-0,78		-0,01	1,70	1994-2004	-5,25	***	-0,04	1,18	-4,81	***	-7,57	278,8
Jarczew	rok	-3,86	***	-0,12	3,36	1985-2004	-2,36	*	-0,07	3,92	1991-2004	-2,10	*	-0,02	0,87	-1,77	+	-6,31	464,8
	sezon ciepły	-4,76	***	-0,11	3,09	1985-2004	-2,96	**	-0,09	4,37	1991-2004	-1,94	+	-0,03	0,98	-1,85	+	-3,67	285,2
	sezon chłodny	-3,28	**	-0,13	3,85	1985-2004	-0,93		-0,03	3,37	1991-2004	-1,44		-0,01	0,87	-1,36		-3,74	196,5
Łeba	rok	-1,65	+	-0,03	1,38	1993-2004	-1,80	+	-0,02	1,64	1993-2004	-0,89		-0,01	0,50	1,03		3,77	293,7
	sezon ciepły	-1,65	+	-0,03	1,22	1993-2004	-0,78		-0,01	1,64	1993-2004	-0,89		-0,01	0,57	1,03		1,27	188,4
	sezon chłodny	-2,06	*	-0,05	1,56	1993-2004	-2,02	*	-0,03	1,62	1993-2004	-0,07		0,00	0,38	0,62		1,96	107,4
Śnieżka	rok	-3,58	***	-0,04	1,07	1991-2004	-3,79	***	-0,15	2,50	1991-2004	-3,72	***	-0,06	1,12	-2,96	**	-66,26	1250,2
	sezon ciepły	-4,16	***	-0,07	1,41	1991-2004	-3,72	***	-0,23	3,46	1991-2004	-3,39	***	-0,08	1,24	-3,07	**	-39,69	672,1
	sezon chłodny	-0,92		-0,01	0,62	1991-2004	-3,25	**	-0,10	1,73	1991-2004	-3,39	***	-0,05	1,01	-3,18	**	-23,99	546,8

Wyniki testów przeprowadzonych w celu wykrycia trendów świadczą o tym, że serie pomiarowe stężenia związków azotu zredukowanego w powietrzu na stacjach Suwałki+Diabla Góra (tylko NH_4^+) i Łeba charakteryzowały się większymi spadkami wartości w chłodnym sezonie niż w ciepłym (większe wartości bezwzględne Z, bardziej istotny trend dla wartości z chłodnej połowy roku, większe nachylenie linii trendu), a w Jarczewie i na Śnieżce – odwrotnie (Tab. 4.4).

Wyniki pomiarów stężeń w powietrzu i opadach wykazują zmienność sezonową związaną z sezonowymi zmianami emisji związków siarki i azotu, jak również z warunkami meteorologicznymi, zróżnicowanymi między sezonami. W kształtowaniu sezonowych zmian depozycji stwierdzono znaczącą rolę sezonowego przebiegu wysokości opadów. Przebiegu sezonowego praktycznie nie stwierdzono dla stężeń zanieczyszczeń powietrza mierzonych na stacji wysokogórskiej. Zwiększona emisja związków siarki i azotu w chłodnym sezonie w rejonach położonych znacznie niżej

niż stacja nie znajduje odzwierciedlenia w wartościach mierzonych na szczycie Śnieżki, gdyż na ogół znajduje się ona wówczas ponad warstwą mieszania. Z kolei w ciepłym sezonie ruchy konwekcyjne wnoszą zanieczyszczenia do góry, ale emisja w dolnych partiach jest wówczas mniejsza (Fagerli, informacja ustna). Znaczącą rolę w kształtowaniu tej sytuacji odgrywają także procesy zachodzące w chmurach i pod chmurami oraz częste w tym rejonie mgły (Hoag i in., 1999; Igarashi i in., 2006; Sówka i in., 2001).

4.2. Analiza sektorowa dla poszczególnych zanieczyszczeń

Analiza sektorowa stanowi powiązanie informacji o zanieczyszczeniu powietrza i opadów atmosferycznych z kierunkiem napływu mas powietrza. Jej celem było wyznaczenie dla każdej z polskich stacji EMEP-u najbardziej niekorzystnego kierunku napływu mas powietrza, czyli takiego, przy którym występowały największe wartości stężenia w powietrzu i w opadach oraz depozycji wybranych zanieczyszczeń. Sprawdzano postawioną na wstępie tezę, iż najbardziej niekorzystna dla polskich stacji EMEP-u jest cyrkulacja zachodnia, gdyż to przy niej notowane są największe stężenia w powietrzu i opadach zanieczyszczeń wtórnych, pochodzących z dalekich źródeł, a zwłaszcza największe wartości depozycji substancji zakwaszających. W ten sposób wyniki pomiarów uzyskane na stacjach związane z cyrkulacją atmosferyczną, co pozwala ogólnie wnioskować o lokalizacji źródeł pochodzenia badanych zanieczyszczeń (Stohl, 1998).

Źródłem informacji o kierunkach napływu mas powietrza było Meteorologiczne Centrum Syntetyzujące – Zachód (MSC-W) EMEP (Benedictow, 2005), które opracowało dla każdej stacji zestawienie dobowych kierunków napływu mas powietrza do oczka siatki modelu, w których zlokalizowane są stacje EMEP (dla lat 1985-1996 były to kwadraty o rozmiarach 150x150 km, a dla lat 1997-2004 50x50 km). Do wyznaczenia tych kierunków posłużyły 96-godzinne wsteczne trajektorie. Jako kryterium zaliczenia trajektorii do konkretnego sektora (na podstawie 8 kierunkowej róży: N, NE, E, SE, S, SW, W, NW) przyjęto, że przynajmniej 50% jej pozycji znajdowało się w tym sektorze. W innym przypadku sektor jest nieokreślony (O). Obszar napływu mas powietrza rozciąga się od 150 do 1500 km wokół oczka modelu, w którym znajduje się analizowana stacja. Wsteczne trajektorie dla każdej stacji i dla każdego roku obliczano rozwiązując numerycznie następujące równania:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= -u(x, y, t) \\ \frac{dy}{dt} &= -v(x, y, t) \end{aligned} \tag{4.4}$$

gdzie:

(u,v) - składowe prędkości wiatru na poziomie izobarycznym 925 hPa
 $x=x(t)$ i $y=y(t)$ - współrzędne punktów definiujących trajektorie.

W rozwiązaniu numerycznym układu (4.4) zastosowano jedno-godzinny krok czasowy co oznacza, że każda trajektoria reprezentowana była przez 96 dyskretnych punktów na poziomie izobarycznym 925 hPa.

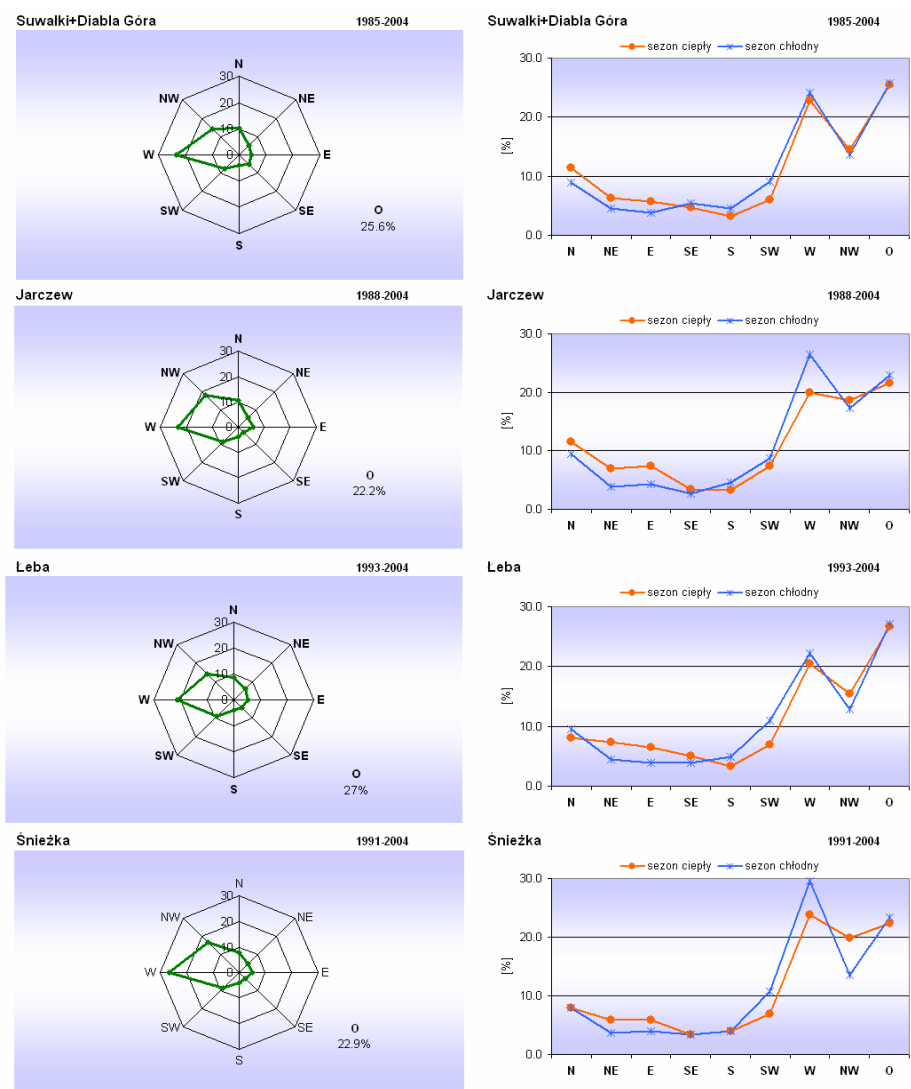
Podstawę analizy stanowiły dobowe wyniki pomiarów stężenia badanych składników w powietrzu i opadach, wysokości opadów oraz informacje o dobowych kierunkach napływu mas powietrza.

Na podstawie tych informacji obliczono dla poszczególnych kierunków napływu mas powietrza wartości średnie w latach i sezonach (sezon ciepły: kwiecień -

wrzesień, sezon chłodny: październik - marzec) (Antilla, 2003). Średnie arytmetyczne, średnie ważone wartości stężenia i średnie ładunki dla każdego z analizowanych zanieczyszczeń w powietrzu, dla każdego kierunku napływu i dla każdego roku/sezonu obliczano według wzorów (4.1) – (4.3).

W celu zbadania trendów zastosowano opisane w rozdziale 3 testy Manna Kendalla i Senna do analizy uśrednionych według kierunków napływu powietrza do kwadratów reprezentujących poszczególne stacje wyników pomiarów stężenia zanieczyszczeń powietrza i opadów atmosferycznych oraz ładunków wnoszonych z opadami do podłoża. Analizie poddano wyniki sezonowe i roczne. Dla porównania zestawiono informacje o trendach dla serii rocznych i sezonowych bez segregacji według kierunków napływu mas powietrza. Dla każdej stacji wykorzystano najdłuższe dostępne serie pomiarowe. Analizę wykonano także dla serii ograniczonych do wspólnego okresu badań na wszystkich stacjach: 1993-2004, tak by możliwe było porównanie stacji między sobą. Stwierdzono jednak, że zależność stężeń i depozycji od kierunków napływu mas powietrza nie zmieniała się znacząco z roku na rok i niekorzystne kierunki napływu powietrza w rejon każdej ze stacji były praktycznie niezmiennie, niezależnie o długości analizowanych serii.

Na Rys. 4.9. przedstawiono częstości napływu mas powietrza w rejon każdej ze stacji. Sytuację kształtowały głównie masy powietrza napływające z kierunku zachodniego i północno-zachodniego.

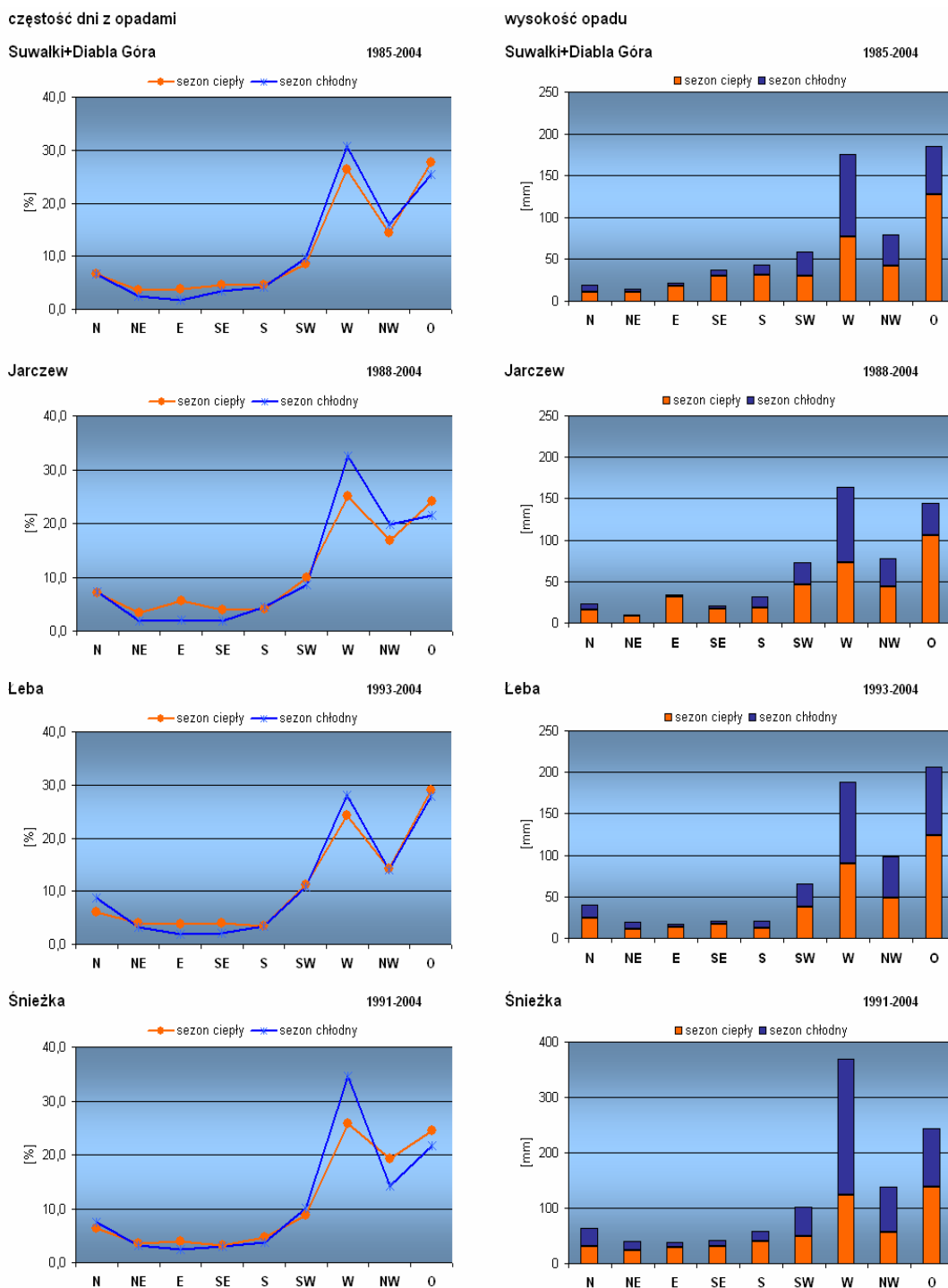


Rys. 4.9. Częstość napływu mas powietrza w rejon każdej z polskich stacji EMEP-u.

Na stacjach Suwałki+Diabla Góra i Łeba dominowała sytuacja nieokreślonego kierunku (zmiennego w ciągu doby) – miała ona miejsce przez blisko 30% czasu w ciągu roku (nie miał znaczenia sezon).

Najbardziej masy powietrza napływały w rejon każdej ze stacji z sektora południowego i wschodniego (poniżej 10%), szczególnie z kierunku SE i S.

Najwięcej dni z opadami miało miejsce na wszystkich stacjach wówczas, gdy powietrze docierało w ich rejon z zachodu lub gdy nie wyróżniono dominującego kierunku (Rys. 4.10).



Rys. 4.10. Częstość występowania dni z opadami [%] i średnie wysokości opadu przy różnych kierunkach napływu mas powietrza.

Częstość występowania opadów przy kierunku zachodnim była większa w chłodnej połowie roku niż w ciepłej, a przy nieokreślonym kierunku odwrotnie (w Łebie niemal taka sama). Dla Diablej Góry i Suwałk oraz Łeby dominująca w kształtowaniu wielkości opadu była rola sytuacji braku wyróżnionego kierunku napływu powietrza – wówczas wysokość opadów była największa. Drugi w kolejności (o niewiele mniejszej średniej sumie opadów) był kierunek zachodni, który z kolei dominował pod względem sumy opadów w Jarczewie i na Śnieżce (Rys. 4.10, na którym nie zachowano jednolitej skali dla wszystkich stacji ze względu na duże dysproporcje sum opadów na stacjach nizinnych i stacji górskiej).

Na wszystkich stacjach w ciepłym sezonie największe opady miały miejsce przy braku wyraźnego kierunku napływu mas powietrza. Mogły na to wpłynąć opady konwekcyjne, związane z burzami (przy burzach masowych, a nie frontowych nie wyróżnia się kierunek napływu mas powietrza). W sezonie chłodnym największe opady związane były z masami powietrza z zachodu. Gdy powietrze napływało z północnego wschodu, wschodu, południowego wschodu i południa w sezonie chłodnym opady były znikome. W kształtowaniu rocznych sum przy tych kierunkach decydującą rolę odgrywały opady w sezonie ciepłym.

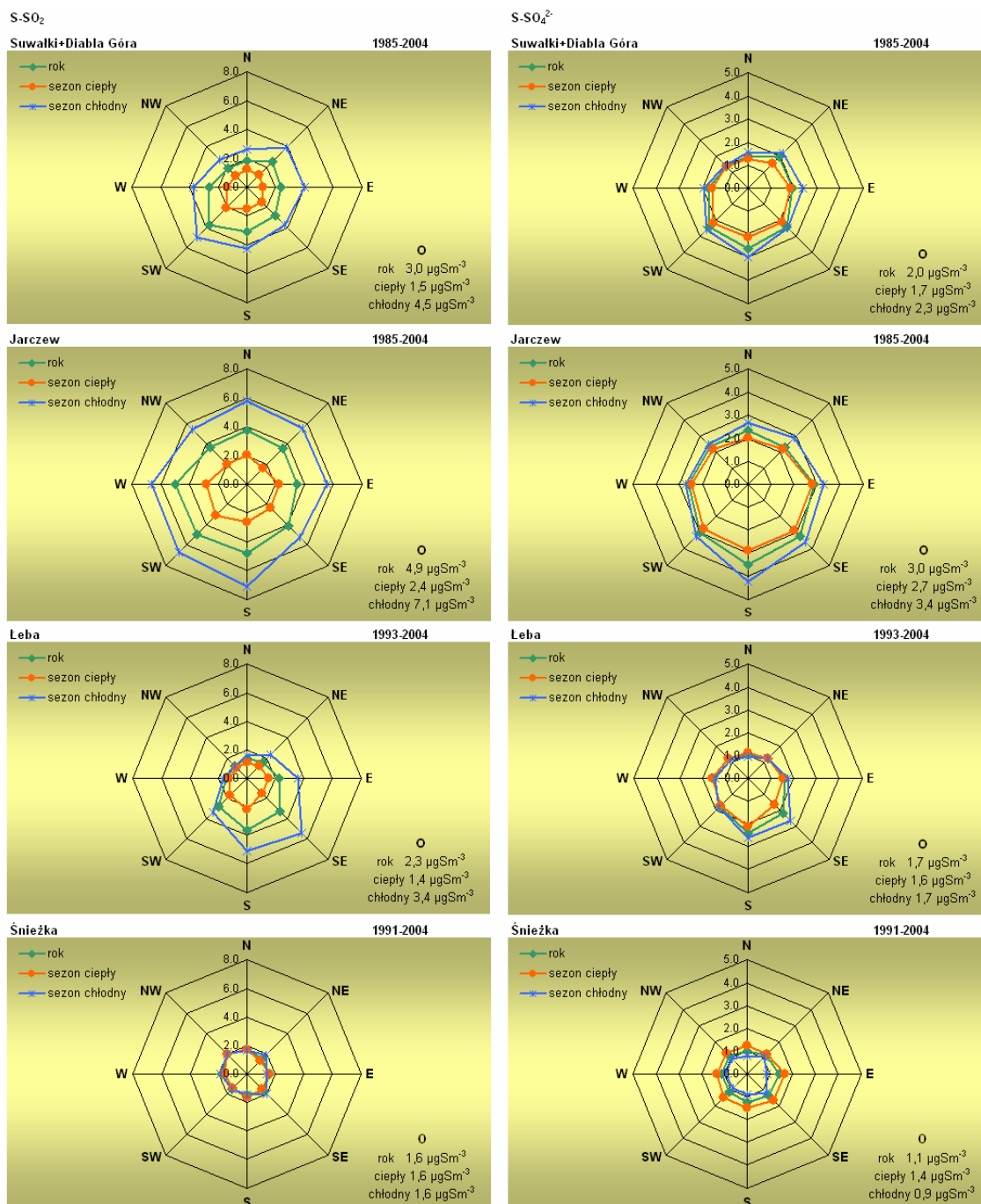
4.2.1. Związki siarki

Analiza sektorowa dla związków siarki uwzględnia stężenie dwutlenku siarki i siarczanów w powietrzu oraz stężenie w opadach atmosferycznych i depozycję siarczanów.

Dla stacji nizinnych: Suwałk i Diablej Góry, Jarczewa oraz Łeby obserwuje się wyraźną zależność stężenia dwutlenku siarki w powietrzu od kierunku napływu mas powietrza oraz zróżnicowanie pomiędzy sezonami (Rys. 4.11). Największe wartości stężenia SO₂ były charakterystyczne dla mas powietrza napływających z sektora południowego i zachodniego, przy czym dla Suwałk i Diablej Góry decydującą rolę odgrywał kierunek południowo-zachodni, dla Jarczewa południowy, południowo-zachodni i zachodni, a dla Łeby południowy i południowo-wschodni (napływ powietrza od łądu). Generalnie obserwuje się niewielkie różnice zależności stężenia od kierunku napływu mas powietrza pomiędzy sezonami – różnice dotyczą wartości bezwzględnych – większe w sezonie chłodnym a mniejsze w ciepłym, natomiast kierunki dominujące pozostawały te same w chłodnej i ciepłej połowie roku). Jedynie w Łebie zróżnicowanie wartości stężenia dwutlenku siarki od kierunku napływu mas powietrza w sezonie chłodnym było dużo bardziej wyraźne niż w sezonie ciepłym – różnica wartości stężenia SO₂ przy napływie powietrza z kierunków S, SE, E i SW była największa, a przy napływie powietrza z kierunku W i NW praktycznie nie występowała). Najmniejsze wartości stężenia SO₂ notowano na stacjach nizinnych przy napływie powietrza z sektora północnego. Wartości stężenia SO₂ w powietrzu obserwowane na wysokogórskiej stacji na Śnieżce charakteryzowały się brakiem zależności od kierunku napływu mas powietrza. Róża stężeń była zrównoważona i nie dało się wyznaczyć najbardziej niekorzystnego kierunku napływu mas powietrza.

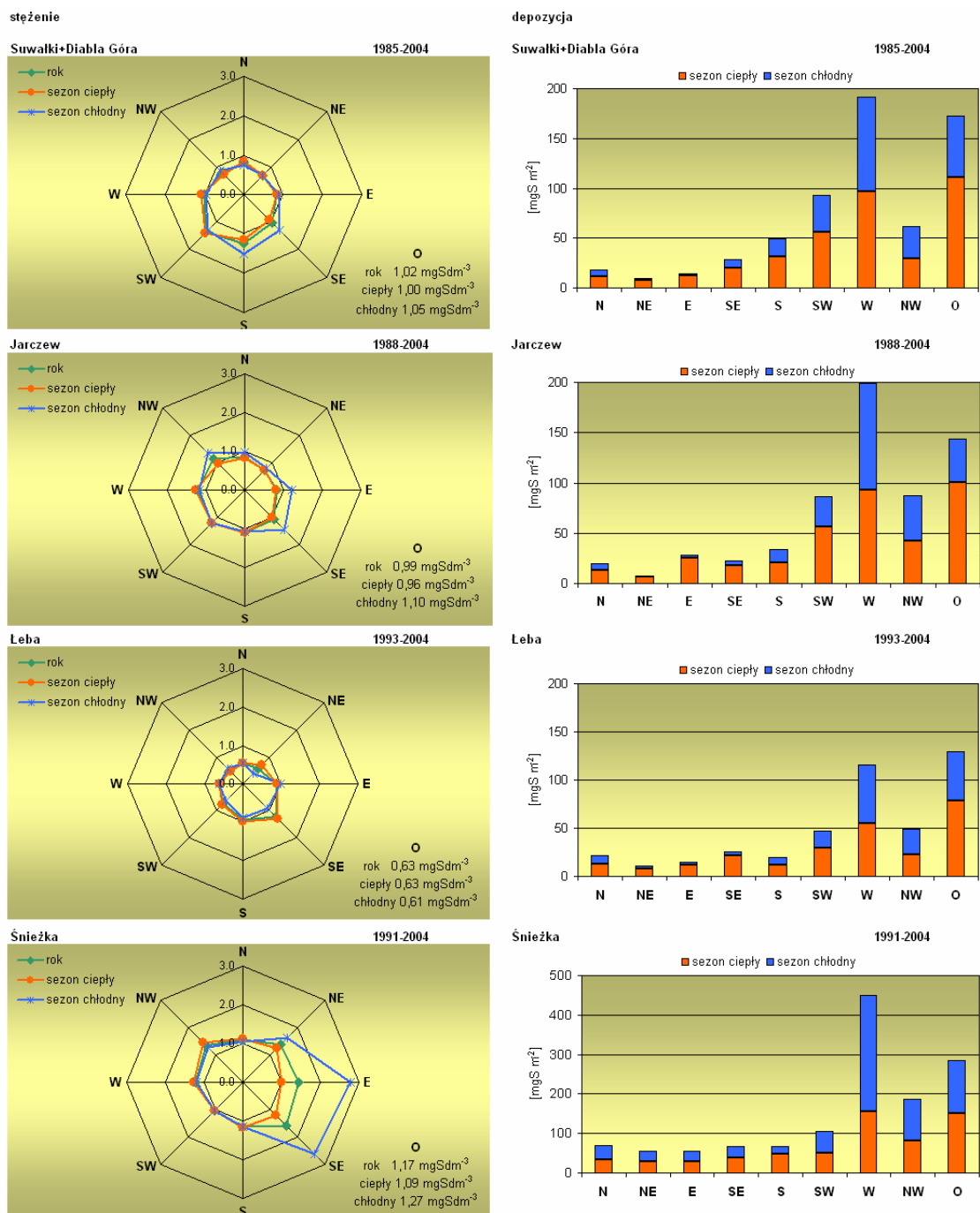
Zależność stężenia siarczanów w powietrzu od kierunku napływu mas powietrza była mniej widoczna niż w przypadku dwutlenku siarki (Rys. 4.11). Dla stacji nizinnych można jednak wskazać kierunki napływu, przy których obserwowano większe wartości. Były to odpowiednio: S, SE i SW dla Suwałk i Diablej Góry, S i SE dla Jarczewa oraz S i SE dla Łeby. Powietrze napływające w rejon tych stacji z sektora północnego (z kierunków NW, N i NE) charakteryzowało się najmniejszą zawartością siarczanów. Na stacjach w Suwałkach i Diablej Górze oraz w Jarczewie zależność stężenia SO₄²⁻ w powietrzu od kierunku napływu mas powietrza w sezonie

chłodnym i ciepłym była bardzo zbliżona, przy czym większe wartości obserwowano w sezonie chłodnym. W Łebie różnice wystąpiły jedynie przy napływie mas powietrza z południowego wschodu i południa. Dla pozostałych kierunków nie obserwowano różnic pomiędzy sezonami – wartości były bardzo zbliżone. Na stacji wysokogórskiej na Śnieżce zmienność wartości stężenia SO_4^{2-} w zależności od kierunku napływu mas powietrza była niewielka, a wartości obserwowane w sezonie ciepłym były przy wszystkich kierunkach napływu większe niż w sezonie chłodnym.



Rys. 4.11. Stężenie związków siarki w powietrzu [$\mu\text{g S m}^{-3}$] przy różnych kierunkach napływu mas powietrza.

Analizując zależność wielkości stężenia siarczanów w opadach od kierunku napływu mas powietrza w rejon stacji uzyskano następujący obraz: dla Polski północno-wschodniej największe średnie stężenie SO_4^{2-} występowało w opadach, które miały miejsce podczas napływu mas powietrza z południowego zachodu i południa, dla stacji w Jarczewie – podczas napływu z całego sektora zachodniego, dla stacji na Śnieżce największe wartości stężenia SO_4^{2-} w opadach obserwowano, gdy powietrze docierało z sektora wschodniego (w sezonie chłodnym szczególnie z kierunku E i SE); w Łbie opady przy napływie powietrza z południowego wschodu charakteryzowały się największym średnim stężeniem siarczanów (Rys. 4.12).



Rys. 4.12. Stężenie w opadach [mg S dm^{-3}] i depozycja [mg S m^{-2}] siarczanów przy różnych kierunkach napływu mas powietrza.

Rozpatrując zależność pomiędzy wielkością depozycji siarczanów do podłoża z opadami a kierunkiem napływu mas powietrza w rejon stacji można również stwierdzić dominację sektora zachodniego, ze wskazaniem kierunku W, jako tego, przy którym na wszystkich stacjach średnia depozycja był największa (na stacji w Łebie nieznaczną przewagę miała sytuacja braku wyraźnego kierunku napływu mas powietrza). Potwierdziła się także przewaga depozycji do podłoża w okresie ciepłym na stacjach nizinnych i bardzo duża dysproporcja wielkości depozycji do powierzchni ziemi podczas napływu powietrza z sektora zachodniego i depozycji, która miała miejsce, gdy powietrze napływało z sektora wschodniego – szczególnie w sezonie chłodnym (Rys. 4.12). Duże znaczenie miała sytuacja, gdy trudno było określić dominujący kierunek napływu mas powietrza - wówczas zostały zdeponowane znaczące ilości siarczanów, szczególnie w sezonie ciepłym.

Wyraźny trend malejący stężenia dwutlenku siarki (ujemne wartości Z i Q, istotność ***) stwierdzono dla stacji Suwałki + Diabla Góra przy wszystkich kierunkach napływu mas powietrza, przy czym w chłodnym sezonie spadki były bardziej znaczące niż w ciepłym, co świadczy o redukcji emisji z bliskich źródeł, bardziej aktywnych w chłodnej połowie roku – w sezonie grzewczym (Tab. 4.5). Stężenie siarczanów w powietrzu również charakteryzowało się istotnym trendem malejącym, niezależnie od kierunku napływu mas powietrza w rejon stacji, przy czym dla cyrkulacji zachodniej większe spadki notowano w sezonie chłodnym, a dla południowo-zachodniej – w ciepłym. Największe nachylenie linii trendu stężenia SO_4^{2-} w powietrzu zanotowano dla kierunku północno-wschodniego. Stężenie siarczanów w opadach wykazywało najbardziej istotny trend malejący wówczas, gdy opady były związane z cyrkulacją z sektora zachodniego i przy braku wyróżnionego kierunku – zarówno w ciepłym, jak i chłodnym sezonie. Przy napływie mas powietrza z innych kierunków trend malejący był mniej istotny. Natomiast depozycja malała najszybciej dla sektora zachodniego (dla innych kierunków nie stwierdzono istnienia trendu lub mało istotny). Takie wyniki świadczą o tym, że emisja siarki z dalekich źródeł położonych na północny zachód, zachód i południowy zachód od Suwałk i Diabiej Góry malała najszybciej.

Podobne rezultaty uzyskano dla Jarczewa (Tab. 4.5). Istotny trend malejący wykazało zarówno stężenie dwutlenku siarki, jak i siarczanów w powietrzu – niezależnie od kierunku napływu mas powietrza w rejon stacji. Stężenie SO_4^{2-} malało najszybciej (istotny trend) w opadach, które miały miejsce przy cyrkulacji z sektora zachodniego, przy czym w chłodnej połowie roku nachylenie linii trendu było nieco większe niż w ciepłej. Również depozycja przy tych kierunkach cyrkulacji malała najszybciej, wykazując trend malejący, bardziej istotny w chłodnym sezonie niż w ciepłym. Przy cyrkulacji wschodniej odnotowano brak tendencji zmian lub nieznaczną tendencję wzrostową.

W Łebie najwolniej malało stężenie SO_2 , gdy powietrze napływało z głębi łądu – z kierunku południowego oraz z północnego-wschodu. Trend malejący stężenia SO_2 był najbardziej widoczny przy napływie mas powietrza z sektora zachodniego (w obu sezonach). Przy kierunkach cyrkulacji z tego sektora oraz z północy odnotowano nieznacznym trend malejący stężenia siarczanów w powietrzu w ciepłym sezonie (brak trendu w chłodnym). W opadach, które miały miejsce przy napływie mas powietrza z kierunku północno-zachodniego, zachodniego i południowo-zachodniego oraz przy braku wyróżnionego kierunku stwierdzono malejący trend stężenia siarczanów (w obu sezonach). Depozycja malała szybciej przy tych kierunkach cyrkulacji w chłodnym sezonie. Przy cyrkulacji północnej i północno-wschodniej zaobserwowano nieznaczną tendencję wzrostową depozycji SO_4^{2-} .

Tabela 4.5. Ocena trendów stężeń związków siarki w powietrzu i w opadach oraz ich depozycji przy różnych kierunkach napływu mas powietrza.

	wyniki				wyniki				wyniki				wyniki											
	n	Test Z	Istotność	Q	B	n	Test Z	Istotność	Q	B	n	Test Z	Istotność	Q	B	n	Test Z	Istotność	Q	B				
Suwałki-Działina, Górny 1995-2004	powietrze	steżenie SO ₂				steżenie SO ₂				steżenie SO ₂				steżenie SO ₂										
		20	-5,09	***	-0,26	4,9	20	-4,96	***	-0,15	3,3	20	-4,90	***	-0,39	7,7	20	-4,61	***	-0,17	3,7			
	średnie	20	-4,67	***	-0,20	3,5	20	-4,80	***	-0,15	2,7	20	-4,36	***	-0,28	5,0	20	-4,74	***	-0,17	3,3			
	N	20	-4,57	***	-0,27	4,7	20	-4,48	***	-0,22	3,9	19	-4,76	***	-0,43	7,9	19	-3,92	***	-0,23	4,4			
	NE	20	-4,38	***	-0,19	3,7	20	-4,25	***	-0,16	3,4	19	-3,99	***	-0,34	6,8	19	-3,61	***	-0,18	4,1			
	E	20	-3,90	***	-0,27	5,0	20	-4,51	***	-0,18	4,0	20	-2,89	**	-0,28	5,9	20	-3,34	***	-0,15	3,8			
	SE	20	-3,77	***	-0,22	4,9	20	-3,60	***	-0,15	4,1	20	-2,95	**	-0,24	6,0	20	-3,02	**	-0,14	3,9			
	S	20	-4,44	***	-0,31	7,0	20	-4,74	***	-0,16	4,0	20	-4,12	***	-0,40	8,9	20	-3,67	***	-0,14	3,7			
	SW	20	-4,90	***	-0,25	4,9	20	-5,00	***	-0,14	3,1	20	-4,83	***	-0,36	7,2	20	-4,57	***	-0,16	3,4			
	W	20	-4,87	***	-0,21	3,8	20	-4,54	***	-0,13	2,5	20	-4,41	***	-0,29	5,4	20	-4,06	***	-0,13	2,6			
	NW	20	-5,16	***	-0,30	5,7	20	-4,67	***	-0,17	3,6	20	-5,00	***	-0,44	9,0	20	-4,51	***	-0,19	4,2			
	O																							
	opady	steżenie SO ₂				depozycja SO ₂				steżenie SO ₂				depozycja SO ₂										
		20	-5,09	***	-0,08	1,8	20	-4,64	***	-41,82	1029,1	20	-4,83	***	-0,06	1,6	20	-4,64	***	-25,54	613,4			
	średnie	20	-3,15	**	-0,06	1,4	20	-1,91	+	-0,94	24,4	20	-2,43	*	-0,05	1,2	20	-2,89	**	-0,90	18,5			
	N	19	-3,15	**	-0,06	1,4	20	-1,07	+	-0,19	10,3	15	-2,47	*	-0,06	1,3	20	-0,49	-0,04	5,6				
NE	19	-3,08	**	-0,07	1,5	20	-1,20	+	-0,47	16,2	18	-2,58	*	-0,08	1,8	20	-1,04	-0,37	13,9					
E	20	-2,66	*	-0,06	1,7	20	-0,55	+	-0,46	30,8	17	-1,94	+	-0,05	1,6	20	0,52	0,19	15,3					
SE	20	-3,08	**	-0,05	1,7	20	-2,37	*	-1,93	67,5	19	-2,38	*	-0,03	1,5	20	-0,49	-0,47	33,1					
S	20	-4,64	***	-0,09	2,1	20	-3,99	***	-9,38	176,6	20	-3,99	***	-0,08	2,0	20	-3,67	***	-5,76	107,5				
SW	20	-5,29	***	-0,08	1,7	20	-4,38	***	-14,49	331,0	20	-4,32	***	-0,06	1,6	20	-4,25	***	-9,01	187,3				
W	20	-4,19	***	-0,06	1,3	20	-3,93	***	-3,60	91,0	20	-3,47	***	-0,05	1,1	20	-2,82	**	-1,54	40,6				
NW	20	-3,99	***	-0,08	1,9	20	-3,15	**	-6,70	252,1	20	-3,66	***	-0,07	1,7	20	-1,98	*	-4,70	152,3				
O																								
Jacezew 1988-2004	powietrze	steżenie SO ₂				steżenie SO ₂				steżenie SO ₂				steżenie SO ₂										
		20	-5,29	***	-0,27	6,7	20	-5,42	***	-0,18	4,4	19	-4,66	***	-0,15	3,7	19	-5,04	***	-0,12	3,4			
	średnie	20	-3,93	***	-0,19	5,1	20	-4,61	***	-0,14	3,5	20	-4,03	***	-0,35	8,5	20	-4,03	***	-0,21	4,9			
	N	20	-3,08	**	-0,23	5,3	20	-3,45	***	-0,13	3,4	19	-3,43	***	-0,08	1,9	19	-3,64	***	-0,09	2,7			
	NE	20	-3,86	***	-0,26	5,7	20	-4,48	***	-0,19	4,6	19	-4,20	***	-0,13	3,1	19	-4,55	***	-0,16	3,9			
	E	20	-3,31	***	-0,35	7,1	20	-4,19	***	-0,27	5,8	18	-3,26	**	-0,13	3,2	18	-4,09	***	-0,14	3,7			
	SE	20	-3,30	***	-0,25	7,1	20	-4,19	***	-0,23	5,0	19	-2,21	*	-0,00	3,1	19	-3,29	***	-0,13	4,0			
	S	20	-3,99	***	-0,26	7,2	20	-4,45	***	-0,17	4,4	19	-4,45	***	-0,18	4,6	19	-4,80	***	-0,17	4,4			
	SW	20	-4,51	***	-0,28	7,8	20	-4,80	***	-0,17	4,2	19	-4,41	***	-0,16	4,3	19	-4,80	***	-0,12	3,6			
	W	20	-4,25	***	-0,20	5,3	20	-4,77	***	-0,16	3,7	19	-3,33	***	-0,11	3,0	19	-4,10	***	-0,12	3,2			
	NW	20	-4,51	***	-0,29	7,4	20	-5,22	***	-0,20	4,7	19	-3,75	***	-0,17	4,1	19	-4,38	***	-0,14	3,8			
	O																							
	opady	steżenie SO ₂				depozycja SO ₂				steżenie SO ₂				depozycja SO ₂										
		17	-4,90	***	-0,07	1,6	17	-3,91	***	-32,32	862,5	17	-4,08	***	-0,06	1,6	17	-2,92	**	-15,42	488,2			
	średnie	17	-3,50	***	-0,06	1,4	17	-1,77	+	-1,03	27,6	16	-3,56	***	-0,09	1,7	17	-1,52	-0,97	19,4				
	N	15	-1,68	+	-0,08	1,8	17	0,66	+	0,22	3,6	14	-1,64	***	-0,07	1,8	17	0,33	0,08	3,1				
NE	17	-1,77	+	-0,06	1,5	17	-0,87	+	-0,84	32,1	16	-1,67	+	-0,06	1,4	17	-0,78	-1,17	31,1					
E	16	-2,30	*	-0,06	1,6	17	-0,37	+	-0,52	22,5	15	-2,28	*	-0,07	1,6	17	0,08	0,10	13,1					
SE	17	-3,01	**	-0,08	2,0	17	0,04	**	0,17	28,8	17	-2,10	*	-0,08	2,2	17	-0,12	-0,11	18,1					
S	17	-3,25	**	-0,06	1,7	17	-2,84	**	-5,56	129,7	17	-3,34	***	-0,06	1,7	17	-2,10	*	-2,89	82,4				
SW	17	-4,00	***	-0,08	1,9	17	-2,84	**	-9,95	254,4	17	-3,50	***	-0,07	1,9	17	-2,43	**	-6,71	148,7				
W	17	-3,75	***	-0,07	1,6	17	-3,42	***	-5,88	125,6	17	-2,60	***	-0,05	1,4	17	-1,61	-1,51	56,2					
NW	17	-3,75	***	-0,08	1,7	17	-2,84	**	-6,28	193,6	17	-3,67	***	-0,07	1,5	17	-1,94	+	-4,40	139,2				
O																								
Leśna 1993-2004	powietrze	steżenie SO ₂				steżenie SO ₂				steżenie SO ₂				steżenie SO ₂										
		12	-2,89	**	-0,16	2,9	12	-2,13	*	-0,06	1,9	12	-2,89	**	-0,11	1,9	12	-2,26	**	-0,07	1,8			
	średnie	12	-2,67	**	-0,11	2,1	12	-1,99	*	-0,05	1,3	12	-1,99	*	-0,09	1,7	12	-1,85	+	-0,09	1,9			
	N	12	-0,82	-0,04	1,8	12	-0,55	-0,01	1,2	12	-0,96	-0,05	1,4	12	0,00	0,00	1,1	11	-1,40	-0,16	3,4			
	NE	12	-2,54	*	-0,15	3,0	12	0,00	0,00	1,5	12	-1,69	-0,08	2,0	12	-0,62	-0,02	1,6	12	-2,40	*	-0,27	4,8	
	E	12	-1,99	*	-0,27	4,6	12	-0,27	-0,03	2,2	12	-2,61	**	-0,17	2,5	12	-0,21	0,00	1,6	12	-1,99	*	-0,44	8,3
	SE	12	-1,03	**	-0,10	4,3	12	-1,37	-0,05	2,7	12	0,62	0,05	1,5	12	0,00	0,00	2,0	12	-1,85	+	-0,29	6,5	
	S	12	-3,09	**	-0,28	3,9	12	-1,85	+	-0,09	2,2	12	-2,75	**	-0,16	2,5	12	-2,54	**	-0,12	2,9			
	SW	12	-3,09	**	-0,11	2,0	12	-1,71	+	-0,05	1,8	12	-2,54	**	-0,10	1,7	12	-1,92	+	-0,08	2,1			
	W	12	-3,46	***	-0,10	1,8	12	-2,13	*	-0,07	1,6	12	-2,95	**	-0,11	1,8	12	-2,26	**	-0,09	1,7			
	NW	12	-2,67	**	-0,19	3,4	12	-2,34	*	-0,07	2,1	12	-2,89	**	-0,10	1,9	12	-2,47	**	-0,08	2,0			
	O																							
	opady	steżenie SO ₂				depozycja SO ₂				steżenie SO ₂				depozycja SO ₂										
		12	-4,05	***	-0,04	0,9	12	-2,81	**	-18,20	543,8	12	-3,77	***	-0,05	0,9	12	-2,26	**	-10,80	309,3			
	średnie	12	0,62	0,01	0,6	12	0,21	0,14	21,5	12	0,00	0,00	0,8	12	0,07	0,06	13,9							
	N	12	-1,44	-0,06	1,2	12	2,13	+	1,62	0,5	10	-0,54	-0,05	1,3	12	1,65	+	0,64	1,9					
NE	11	-0,62	-0,02	0,9	12	-1,71	+	-1,61	19,5	10	-1,81	-0,07	1,2	12	-1,10	-0,47	8,3							
E	12	-0,34	-0,04	1,4	12	-0,21	-0,36	17,6	11	0,00	0,00	1,6	12	0,21	0,35	7,6								
SE	12	-2,26	*	-0,08	1,5	12	-0,07	-0,19	20,3	10	0,72	-0,11	1,7	12	-1,10	-1,00	16,4							
S	12	-2,81	**	-0,07	1,1	12	-1,58	-3,25	62,3	12	-2,95	**	-0,09	1,2	12	-1,17	-2,14	36,1						
SW	12	-2,81	**	-0,04	0,8	12	-2,13	*	-7,44	156,3	12	-2,40	*	-0,09	0,8	12	-1,99	*	-2,63	67,8				
W	12	-2,81	**	-0,03	0,7	12	-2,26	*	-2,87	66,6	12	-2,54	*	-0,04	0,7	12	-1,58	-1,76	34,2					
NW	12	-3,36	***	-0,06	0,9	12	-1,30	-5,59	172,6	12	-3,22	**	-0,05	1,0	12	-1,17	-2,96	97,8						
O																								

Na Śnieżce trend malejący stężenia SO_2 w powietrzu wykryto przy wszystkich kierunkach napływu mas powietrza w skali roku i ciepłego półrocza (w chłodnym półroczu przy wszystkich kierunkach za wyjątkiem NE, E i S). Podobnie w przypadku siarczanów w powietrzu – trend malejący stężenia notowano przy wszystkich kierunkach cyrkulacji, szczególnie w ciepłej połowie roku. W opadach stężenie SO_4^{2-} malało szybciej w chłodnym sezonie i dla wszystkich kierunków napływu mas powietrza (poza SW) stwierdzono istnienie trendu malejącego. Największe spadki notowano przy kierunku zachodnim i północno-zachodnim. Dla depozycji trend zaznaczył się przy cyrkulacji W, NW, SE, E i O (Tab. 4.5).

Na podstawie przeprowadzonej analizy wyróżniono kierunki napływu mas powietrza w rejon stacji, dla których występowały największe wartości średnie stężeń w powietrzu i opadach oraz depozycji do podłoża związków siarki. Wartości te odniesiono do średnich w danym okresie, podając procentową różnicę pomiędzy największym stężeniem średnim dla kierunku napływu mas powietrza (stężeniem średnim dla najbardziej niekorzystnego kierunku) a wartością średnią dla wielolecia. W przypadku depozycji posłużono się procentowym udziałem największej wartości średniej dla kierunku w depozycji średniej. Informacje przedstawiono w Tab. 4.6. w układzie: rok / sezon ciepły / sezon chłodny (wartości uśrednione dla wielolecia).

Tabela 4.6. Informacje o niekorzystnych kierunkach napływu mas powietrza przy kształtowaniu stężeń związków siarki w powietrzu i w opadach oraz ich depozycji z opadami do podłoża dla poszczególnych stacji

stacja	lata	stężenie S-SO ₂ w powietrzu				stężenie S-SO ₄ ²⁻ w powietrzu			
		wartość średnia [µgS m ⁻³]	największa wartość średnia dla kierunku [µgS m ⁻³]	różnica procentowa* [%]	kierunek z największą wartością średnią	wartość średnia [µgS m ⁻³]	największa wartość średnia dla kierunku [µgS m ⁻³]	różnica procentowa* [%]	kierunek z największą wartością średnią
rok		rok							
Suwałki+Diabla Góra	1985-2004	2,62	3,77	44%	SW	1,85	2,64	43%	S
Jarczew	1985-2004	4,42	5,01	13%	W	2,70	3,47	29%	S
Łeba	1993-2004	2,01	3,63	81%	S	1,54	2,38	55%	S
Śnieżka	1991-2004	1,70	1,94	14%	NW	1,14	1,39	22%	E
sezon ciepły		sezon ciepły							
Suwałki+Diabla Góra	1985-2004	1,39	2,01	45%	SW	1,62	2,13	31%	S
Jarczew	1985-2004	2,35	3,10	32%	SW	2,39	2,87	20%	S
Łeba	1993-2004	1,34	2,17	62%	S	1,5	2,10	40%	S
Śnieżka	1991-2004	1,64	1,95	19%	NW	1,35	1,67	24%	E
sezon chłodny		sezon chłodny							
Suwałki+Diabla Góra	1985-2004	3,86	4,93	28%	SW	2,07	2,98	44%	S
Jarczew	1985-2004	6,45	7,12	10%	O	3,03	4,23	40%	S
Łeba	1993-2004	2,75	5,41	97%	SE	1,61	2,61	62%	S
Śnieżka	1991-2004	1,75	1,96	12%	SE	0,93	1,17	26%	SE
		stężenie S-SO ₄ ²⁻ w opadach			depozycja S-SO ₄ ²⁻ z opadami				
		[mgSdm ⁻³]	[mgSdm ⁻³]	[%]		[mgSm ⁻²]	[mgSm ⁻²]	[%]	
rok		rok							
Suwałki+Diabla Góra	1985-2004	1,02	1,35	33%	SW	640,0	191,4	30%	W
Jarczew	1988-2004	1,09	1,21	11%	W	628,8	198,7	32%	W
Łeba	1993-2004	0,64	1,22	90%	SE	433,7	115,4	30%	W
Śnieżka	1991-2004	1,22	1,60	30%	SE	1338,0	449,9	34%	W
sezon ciepły		sezon ciepły							
Suwałki+Diabla Góra	1985-2004	1,01	1,39	38%	SW	376,1	111,3	30%	O
Jarczew	1988-2004	1,04	1,27	23%	W	375,4	100,6	27%	O
Łeba	1993-2004	0,66	1,30	96%	SE	250,1	78,4	31%	O
Śnieżka	1991-2004	1,18	1,44	22%	NW	614,8	156,3	25%	W
sezon chłodny		sezon chłodny							
Suwałki+Diabla Góra	1985-2004	1,03	1,5	46%	S	263,9	94,7	36%	W
Jarczew	1988-2004	1,17	1,48	26%	SE	253,5	105,9	42%	W
Łeba	1993-2004	0,61	0,98	60%	E	183,5	60,4	33%	W
Śnieżka	1991-2004	1,26	2,78	120%	E	723,4	293,6	41%	W

* dla stężenia w powietrzu i opadach : różnica między stężeniem największym a średnim

* dla depozycji: udział największej wartości średniej dla kierunku w średniej depozycji

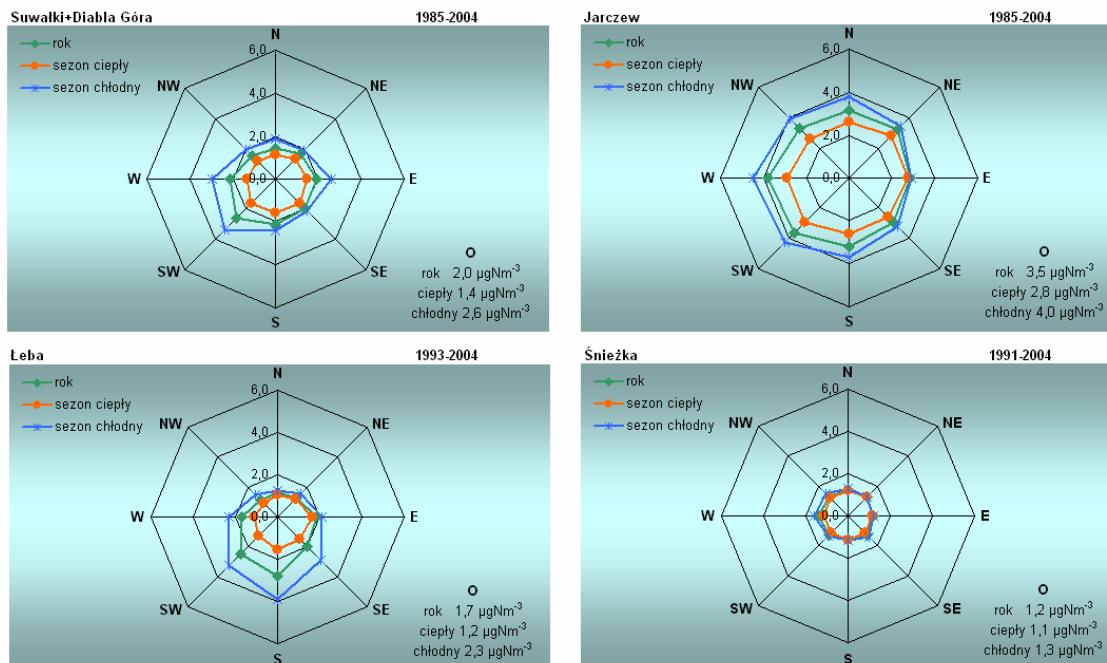
Najbardziej niekorzystnym kierunkiem - biorąc pod uwagę wartości stężenia dwutlenku siarki - dla rejonu Suwałk i Diablej Góry okazał się południowy zachód – zarówno w skali roku, jak i w sezonach; cyrkulacja zachodnia była najmniej korzystna dla Jarczewa, gdyż to przy niej w skali roku występowały największe stężenia SO_2 (SW w ciepłym sezonie, a nieokreślony w chłodnym); dla Łeby pod tym względem najmniej korzystny okazał się kierunek południowy (w sezonie chłodnym – południowo-wschodni). Dla Śnieżki różnice pomiędzy wartościami maksymalnymi dla najbardziej niekorzystnych kierunków a wartością średnią z wielolecia osiągnęły zaledwie kilkanaście procent (Tab. 4.6). Dla kształtowania stężenia siarczanów w powietrzu na stacjach nizinnych za najbardziej niekorzystny kierunek napływu mas powietrza w rejon każdej ze stacji nizinnych należy uznać kierunek południowy, przy którym notowano największe wartości stężeń. Na stacji w Diablej Górze za najbardziej niekorzystną cyrkulację (taką, przy której stężenie siarczanów w opadach było największe) uznano południowo-zachodnią, w Jarczewie - zachodnią, na Śnieżce i w Łebie południowo-wschodnią. Pewne różnice występowały w sezonach – w ciepłym sezonie największe stężenie SO_4^{2-} w opadach miało miejsce przy takich kierunkach, jak dla wartości rocznych na stacjach nizinnych a na Śnieżce wiązało się z napływem mas powietrza z północnego wschodu, natomiast w chłodnym sezonie dominującą rolę odgrywał kierunek południowy w Suwałkach i Diablej Górze, południowo-wschodni w Jarczewie i wschodni w Łebie i na Śnieżce.

Przy napływie mas powietrza z zachodu notowano największą depozycję siarczanów - w skali roku i w sezonie chłodnym; w sezonie ciepłym największe znaczenie miała sytuacja braku wyraźnego kierunku napływu mas powietrza na stacjach nizinnych i kierunek zachodni na Śnieżce (Tab. 4.6).

4.2.2. Związki azotu

Analiza sektorowa dla związków azotu uwzględnia stężenie dwutlenku azotu (NO_2), azotanów (NO_3^-) i sumy kwasu azotowego i azotanów ($\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$) w powietrzu oraz stężenie w opadach atmosferycznych i depozycję azotanów (NO_3^-), jak również stężenie jonów amonowych (NH_4^+), sumy amoniaku i jonów amonowych ($\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$) w powietrzu oraz stężenie w opadach atmosferycznych i depozycję jonów amonowych (NH_4^+).

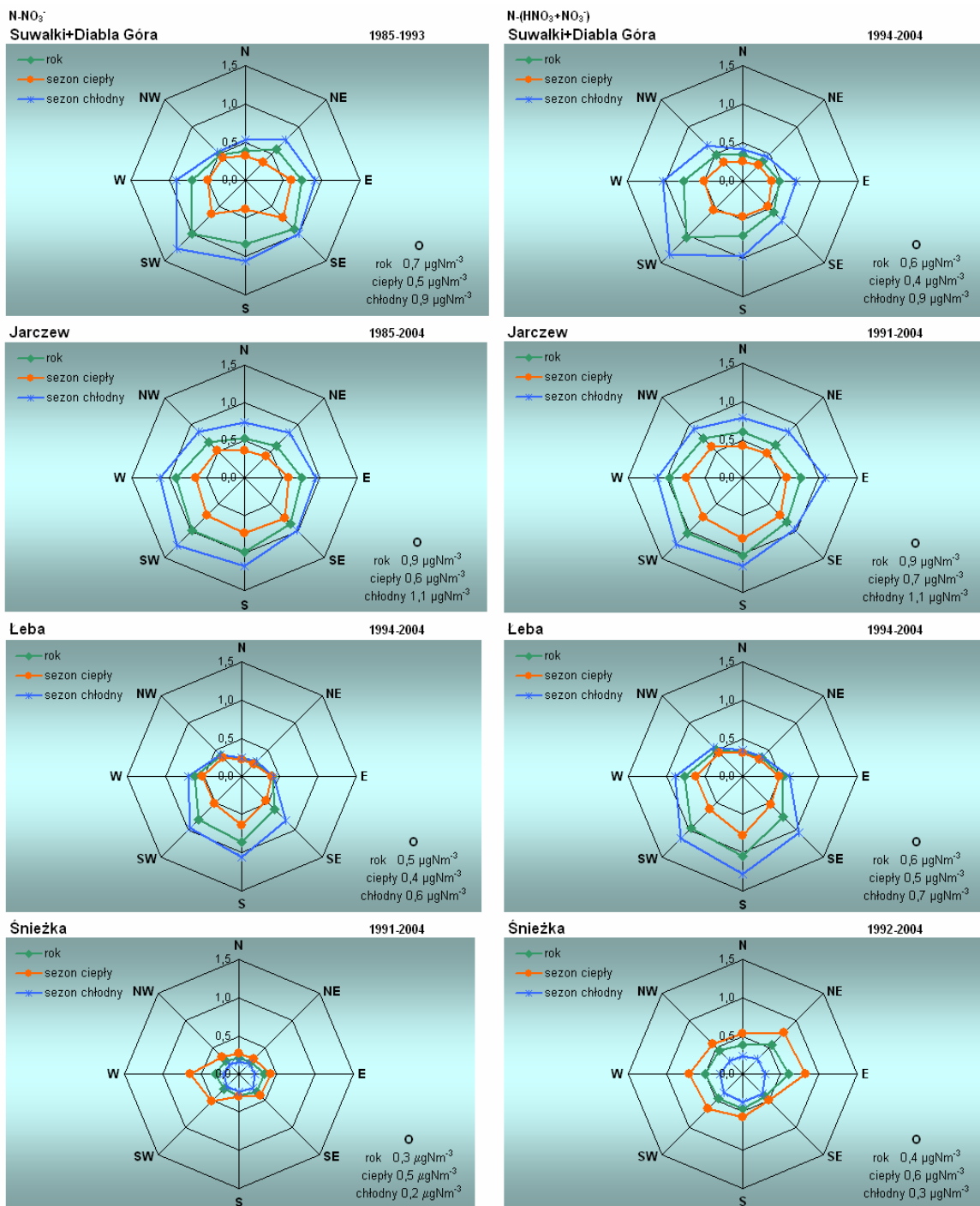
Dla stacji położonych na nizinach: Suwałk i Diablej Góry, Jarczewa oraz Łeby widać wyraźną zależność stężenia dwutlenku azotu w powietrzu od kierunku napływu mas powietrza, zwłaszcza w chłodnym sezonie (Rys. 4.13). Największe wartości stężenia NO_2 były notowane wówczas, gdy masy powietrza napływały z sektora południowego i zachodniego, przy czym dla Suwałk i Diablej Góry decydującą rolę odgrywał kierunek południowo-zachodni, dla Jarczewa południowo-zachodni i zachodni, a dla Łeby południowy (napływ powietrza od łądu). Dla tych kierunków różnice pomiędzy wartościami uzyskanymi w sezonie chłodnym i w ciepłym były największe. Największe zróżnicowanie sezonowe wartości stężenia dwutlenku azotu w masach powietrza napływających z jednego kierunku - z południa (z głębi łądu) notowano w Łebie. Najmniejsze wartości stężenia NO_2 notowano w Łebie oraz w Suwałkach i Diablej Górze przy napływie powietrza z sektora północnego, a w Jarczewie ze wschodniego. Wartości stężenia dwutlenku azotu w powietrzu mierzone na Śnieżce nie wykazywały zależności od kierunku napływu mas powietrza – ani w skali roku, ani w skali sezonów. Róża stężeń była zrównoważona na tyle, że nie wyznaczono najbardziej niekorzystnego kierunku napływu mas powietrza, przy którym notowane wartości stężeń były największe.



Rys. 4.13. Stężenie dwutlenku azotu [$\mu\text{g N m}^{-3}$] w powietrzu przy różnych kierunkach napływu mas powietrza.

Zależność stężenia azotanów oraz sumy kwasu azotowego i azotanów w powietrzu od kierunku napływu mas powietrza była widoczna na wszystkich stacjach (Rys. 4.14). Na stacjach nizinnych większe wartości notowano w chłodnym sezonie dla wszystkich kierunków cyrkulacji. Jako kierunki napływu, przy których obserwowano największe wartości, można wskazać odpowiednio SW dla Suwałk i Diabłej Góry, S, SW i W dla Jarczewa (z mniejszymi różnicami wartości dla poszczególnych kierunków) oraz S dla Łeby. Powietrze napływające w rejon tych stacji z sektora północnego (z kierunków NW, N i NE) charakteryzowało się najmniejszą zawartością NO_3^- i $\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$ (w Łebie dodatkowo wyróżniał się niewielką wartością średniego stężenia kierunek E). W Suwałkach i Diabłej Górze oraz w Jarczewie róża stężeń tych związków azotu w powietrzu była bardziej zrównoważona w ciepłym sezonie niż w chłodnym, a w Łebie kształt róż dla obu sezonów był bardzo zbliżony. Zależności stężeń NO_3^- i $\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$ od kierunków napływu mas powietrza w rejon stacji na nizinach były bardzo podobne – te same kierunki charakteryzowały się największymi i najmniejszymi wartościami stężenia tych związków, przy niewielkich różnicach wartości bezwzględnych.

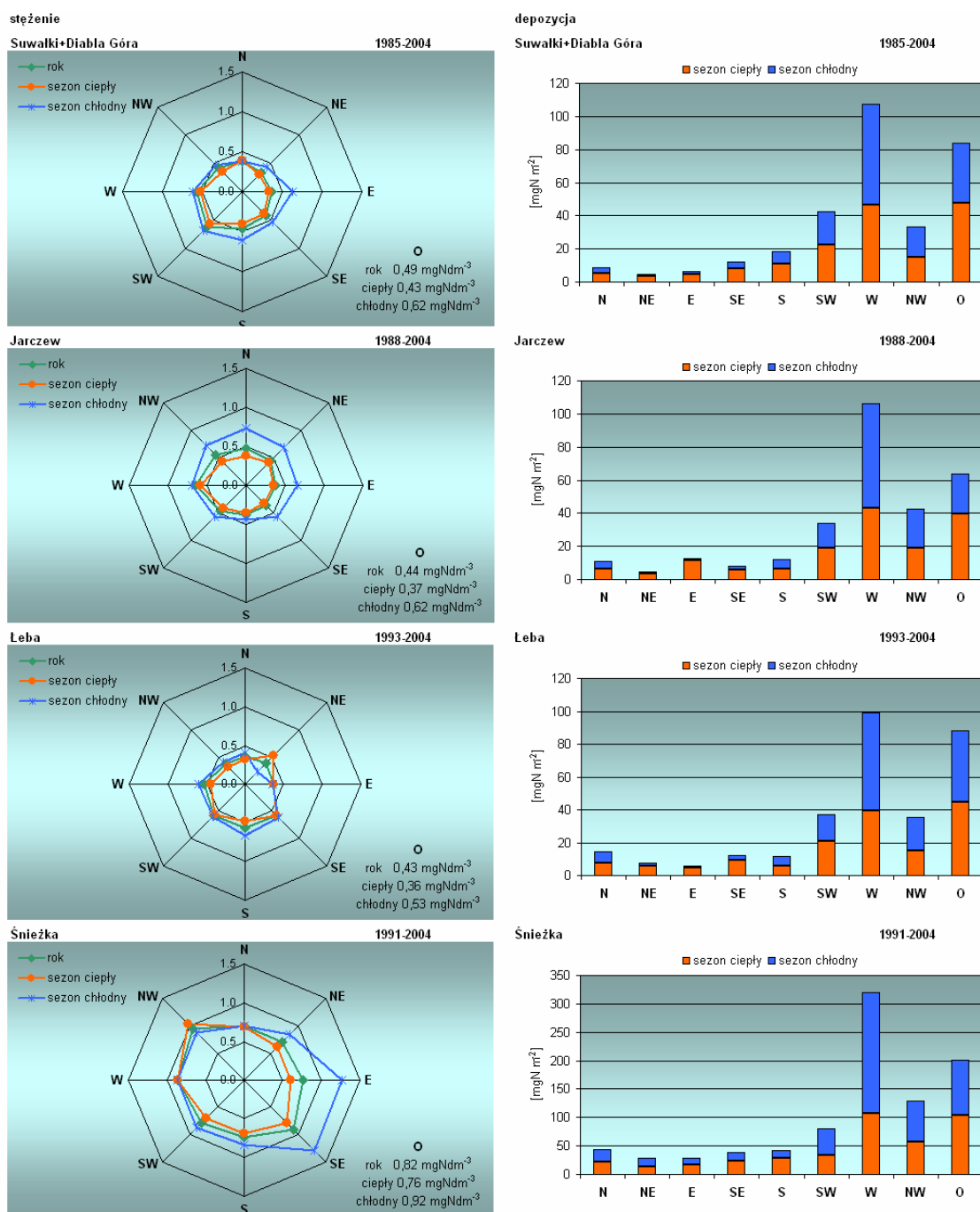
Na stacji wysokogórskiej na Śnieżce sytuacja była odmienna – większe wartości stężenia związków azotu utlenionego notowano w ciepłej połowie roku przy wszystkich kierunkach napływu mas powietrza, a różce stężeń NO_3^- i $\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$ różniły się bardziej niż na innych stacjach. Największe stężenie NO_3^- mierzono przy cyrkulacji zachodniej, a w przypadku stężenia $\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$ wyróżniały się także kierunki E i NE, zwłaszcza w sezonie ciepłym (Rys. 4.14).



Rys. 4.14. Stężenie NO₃⁻ i HNO₃+NO₃⁻ [µg N m⁻³] w powietrzu przy różnych kierunkach napływu mas powietrza.

Większe wartości stężenia azotanów w opadach obserwowano w sezonie chłodnym, dla większości kierunków napływu mas powietrza w rejon wszystkich stacji. Wyjątek stanowi stacja w Łebie, na której przy napływie powietrza z północnego wschodu występowały większe wartości stężenia NO₃⁻ w opadach w ciepłej połowie roku i stacja na Śnieżce, gdzie większe wartości stężenia NO₃⁻ w opadach notowano w ciepłym sezonie przy cyrkulacji północno-zachodniej, a przy północnej i zachodniej nie stwierdzono różnic pomiędzy średnimi wartościami w sezonach (Rys. 4.15). Dla stacji w Łebie największe wartości stężenia azotanów w

opadach występowały podczas napływu powietrza z sektora południowego - znad łądu, z głębi kraju. W serii wyników z Suwałk i Diabłej Góry największe wartości stężenia NO_3^- w opadach obserwowano, gdy powietrze nad stację napływało z południowego zachodu i wschodu, a w serii z Jarczewa – przy cyrkulacji północnej i północno- wschodniej. Odmienne wyglądała róża stężenia azotanów w opadach dla Śnieżki – największe wartości średnie stężenia wystąpiły przy napływie powietrza z południowego wschodu (głównie wskutek wysokich wartości obserwowanych w sezonie chłodnym) i północnego zachodu (największa wartość stężenia w sezonie ciepłym).



Rys. 4.15. Stężenie w opadach [mg N dm^{-3}] i depozycja [mg N m^{-2}] azotanów przy różnych kierunkach napływu mas powietrza.

Opady, które miały miejsce podczas napływu powietrza w rejon każdej ze stacji z zachodu wniosły do podłoża największe ilości azotanów (Rys. 4.15). Depozycja w sezonie chłodnym osiągała na wszystkich stacjach przy tym kierunku napływu mas powietrza większe wartości niż w sezonie ciepłym. Bardzo widoczne były różnice wielkości depozycji NO_3^- przy napływie powietrza z sektora zachodniego (duże wartości) i wschodniego (małe wartości) – szczególnie w chłodnym półroczu. W sytuacji braku wyraźnego kierunku napływu mas powietrza wystąpiły drugie co do wielkości wartości depozycji azotanów – na wszystkich stacjach (większe w ciepłym sezonie). Trzecia w kolejności była depozycja przy napływie powietrza z południowego zachodu w Diablej Górze i w Łebie i przy napływie z północnego zachodu w Jarczewie i na Śnieżce.

Podobnie, jak dla związków siarki, również dla stężeń w powietrzu i opadach oraz depozycji związków azotu utlenionego przeprowadzono analizę trendów dla wartości uzyskiwanych przy poszczególnych kierunkach napływu mas powietrza w rejon każdej ze stacji. Na stacjach Suwałki i Diabla Góra stężenie dwutlenku azotu wykazywało istotny trend malejący przy wszystkich kierunkach cyrkulacji, przy czym w chłodnym sezonie wyraźniej się on zaznaczył (większe wartości bezwzględne Z i Q, większa istotność) niż w ciepłym (Tab. 4.7). Może to świadczyć o większym nasileniu ruchu samochodowego w rejonie stacji w sezonie ciepłym niż w chłodnym. Należy jednak pamiętać, że na ten trend wpływa wspomniane wcześniej przeniesienie Stacji z Suwałk do Diablej Góry. Mniej znaczące trendy notowano dla stężenia azotanów w powietrzu, przy czym w chłodnym sezonie dotyczyły one mas powietrza napływających z większości kierunków (poza NW) a w sezonie ciepłym – tylko N, W, NW i O. Takie wyniki odzwierciedlają wolniejszą redukcję emisji tlenków azotu poza Polską. Potwierdza to również analiza stężenia azotanów w opadach – mało ono jeszcze wolniej niż w powietrzu i głównie wówczas, gdy masy powietrza docierały w rejon stacji z sektora południowego i zachodniego (głównie w chłodnym sezonie). Trend malejący depozycji NO_3^- wykryto tylko dla wyników uzyskanych przy napływie mas powietrza z południowego zachodu i zachodu.

Podobnie na stacji w Jarczewie – stężenie NO_2 charakteryzowało się trendem malejącym, szczególnie w chłodnym sezonie, niezależnie od kierunku napływu mas powietrza (brak trendu tylko przy cyrkulacji E i NW). Również dla większości kierunków napływu mas powietrza odnotowano trend malejący stężenia azotanów w powietrzu, najbardziej znaczący przy cyrkulacji południowo-wschodniej. Stężenie NO_3^- w opadach mało najszybciej przy napływie mas powietrza z północnego zachodu, zachodu, południa i przy nieokreślonym kierunku (stwierdzono istnienie trendu dla tych kierunków). Depozycja NO_3^- malała przy napływie z sektora zachodniego, a rosła dla pozostałych (dodatni trend wykryto przy kierunku NE i SE w ciepłym sezonie).

Serie pomiarowe stężenia związków azotu utlenionego w powietrzu i opadach oraz ich depozycji ze stacji Łebie w większości pozbawione były trendu – niezależnie od kierunku napływu mas powietrza. Trend rosnący o małym znaczeniu wykryto dla stężenia azotanów w powietrzu napływającym z kierunku południowego i południowo-wschodniego i dla depozycji NO_3^- z opadami, które miały miejsce przy cyrkulacji północno-wschodniej (i południowej w chłodnym sezonie). Generalnie dla sektora zachodniego stwierdzono nieznaczną tendencję spadkową depozycji NO_3^- z opadami, a dla pozostałych – nieznaczną wzrostową. Nieznacznym trendem malejącym stwierdzono dla stężenia NO_3^- w opadach przy napływie mas powietrza z południowego zachodu.

Tabela 4.7. Ocena trendów stężeń w powietrzu i opadach oraz depozycji związków azotu utlenionego przy różnych kierunkach napływu mas powietrza.

wyniki	n	Test Z				O	B	n	Test S				O	B	n	Test Z				O	B	n	Test S				O	B																								
		Istotność	Q	B	n				Istotność	Q	B	n				Istotność	Q	B	n				Istotność	Q	B	n			Istotność	Q	B	n	Istotność	Q	B	n	Istotność	Q	B													
																																								Test Z	Test Z	Test Z	Test Z	Test Z	Test Z	Test Z	Test Z	Test Z	Test Z	Test Z	Test Z	Test Z
Suwałki-Diablo Góra 1985-2004																																																				
powietrze	steżenie NO ₂													steżenie NO ₂													steżenie NO ₂													steżenie NO ₂												
średnie	20	-3.99	***	-0.18	3.6	9	-2.6	**	-0.08	1.0	20	-3.21	**	-0.13	2.5	9	-2.2	*	-0.06	0.7	20	-3.25	**	-0.11	2.1	9	-2.6	**	-0.06	0.6	20	-4.41	***	-0.23	4.8	9	-2.4	*	-0.08	1.2												
N	20	-3.25	**	-0.12	2.3	9	-2.0	*	-0.05	0.6	20	-3.25	**	-0.11	2.1	9	-2.6	**	-0.06	0.6	20	-3.57	***	-0.17	3.4	9	-1.8	+	-0.06	0.6	20	-3.57	***	-0.17	3.4	9	-1.8	+	-0.06	0.6												
NE	20	-3.54	***	-0.16	3.0	9	-2.6	**	-0.08	0.9	20	-3.61	***	-0.12	2.3	9	-1.1		-0.02	0.3	20	-3.41	***	-0.19	3.8	9	-3.0	***	-0.13	1.3	20	-3.41	***	-0.19	3.8	9	-3.0	***	-0.13	1.3												
E	20	-3.80	***	-0.19	3.8	9	-2.2	*	-0.10	1.1	20	-3.35	**	-0.12	2.3	9	-1.4		-0.04	0.6	20	-3.80	***	-0.19	3.8	9	-2.2	*	-0.10	1.1	20	-3.80	***	-0.19	3.8	9	-2.2	*	-0.10	1.1												
SE	20	-4.57	***	-0.22	4.1	9	-2.0	*	-0.11	1.3	19	-3.68	***	-0.14	2.7	8	-6		-0.05	0.8	20	-4.57	***	-0.20	4.1	9	-2.4	*	-0.12	1.4	20	-4.57	***	-0.20	4.1	9	-2.4	*	-0.12	1.4												
S	20	-3.41	***	-0.18	3.7	9	-1.8	+	-0.06	1.1	19	-3.40	***	-0.15	2.9	9	-1.4		-0.01	0.4	20	-3.73	***	-0.19	4.2	9	-1.8	+	-0.09	1.5	20	-3.73	***	-0.19	4.2	9	-1.8	+	-0.09	1.5												
SW	20	-3.47	***	-0.19	4.5	9	-2.4	*	-0.11	1.5	20	-2.63	**	-0.12	2.6	9	-9		-0.01	0.7	20	-3.93	***	-0.26	5.7	9	-2.8	**	-0.15	1.8	20	-3.93	***	-0.26	5.7	9	-2.8	**	-0.15	1.8												
W	20	-3.80	***	-0.19	4.1	9	-1.9	+	-0.03	0.8	20	-2.99	**	-0.14	2.6	9	-1.8	+	-0.04	0.6	20	-3.93	***	-0.24	5.3	9	-2.1	*	-0.05	1.1	20	-3.93	***	-0.24	5.3	9	-2.1	*	-0.05	1.1												
NW	20	-3.34	***	-0.13	2.6	9	-2.2	*	-0.04	0.6	20	-2.89	**	-0.10	1.9	9	-1.8	+	-0.07	0.7	20	-3.99	***	-0.16	3.4	9	-1.6	+	-0.04	0.6	20	-3.99	***	-0.16	3.4	9	-1.6	+	-0.04	0.6												
O	20	-4.10	***	-0.18	3.6	9	-2.4	*	-0.09	1.1	20	-3.15	**	-0.14	2.7	9	-2.6	**	-0.05	0.7	20	-4.71	***	-0.23	4.6	9	-1.8	+	-0.08	1.2	20	-4.71	***	-0.23	4.6	9	-1.8	+	-0.08	1.2												
opady	steżenie NO ₂													depozycja NO ₂													steżenie NO ₂													depozycja NO ₂												
średnie	20	-4.38	***	-0.01	0.6	20	-2.69	**	-5.61	374.6	20	-3.34	***	-0.01	0.5	20	-2.56	*	-4.43	209.1	20	-4.51	***	-0.02	0.8	20	-1.14		-1.07	162.1	20	-4.51	***	-0.02	0.8	20	-1.14		-1.07	162.1												
N	20	-1.27		-0.01	0.5	20	-0.03		-0.05	7.5	20	0.00		0.00	0.3	20	-1.66	+	-0.20	6.5	19	-2.24	*	-0.01	0.5	20	0.94		0.12	1.4	19	-2.24	*	-0.01	0.5	20	0.94		0.12	1.4												
NE	18	-0.98		-0.02	0.6	20	0.52		0.07	3.4	15	-1.19		-0.02	0.5	20	0.82		0.06	0.8	12	-1.44		-0.05	1.4	20	0.98		0.01	0.4	12	-1.44		-0.05	1.4	20	0.98		0.01	0.4												
E	19	-1.05		-0.01	0.4	20	0.55		0.09	4.8	18	-0.45		-0.01	0.4	20	0.97		0.13	3.2	12	-1.30		-0.04	1.1	20	0.10		0.00	0.5	12	-1.30		-0.04	1.1	20	0.10		0.00	0.5												
SE	20	-1.66	+	-0.01	0.6	20	0.00		0.02	10.8	17	-0.54		-0.01	0.5	20	1.24		0.27	6.1	17	-1.36		-0.02	0.7	20	-1.24		-0.15	5.0	17	-1.36		-0.02	0.7	20	-1.24		-0.15	5.0												
S	20	-1.78	+	-0.01	0.6	20	-1.59		-0.42	21.6	19	-1.68	+	-0.01	0.6	19	0.21		0.08	9.5	20	-2.11	*	-0.02	0.8	20	-1.07		-0.19	8.7	20	-2.11	*	-0.02	0.8	20	-1.07		-0.19	8.7												
SW	20	-1.46		-0.01	0.7	20	-3.02	**	-2.07	63.3	20	-0.88		0.00	0.6	20	-2.69	**	-1.27	33.6	20	-2.17	*	-0.02	0.9	20	-1.91	+	-0.53	25.5	20	-2.17	*	-0.02	0.9	20	-1.91	+	-0.53	25.5												
W	20	-2.95	**	-0.01	0.7	20	-1.76	+	-2.34	135.0	20	-1.20		0.00	0.5	20	-2.95	**	-2.17	86.6	20	-3.67	***	-0.01	0.8	20	-0.29		-0.32	68.8	20	-3.67	***	-0.01	0.8	20	-0.29		-0.32	68.8												
NW	20	-1.52		-0.01	0.5	20	-0.75		-0.27	31.0	20	-0.94		-0.01	0.4	20	-0.88		-0.23	15.7	20	-1.91	+	-0.01	0.6	20	-0.42		-0.11	16.1	20	-1.91	+	-0.01	0.6	20	-0.42		-0.11	16.1												
O	20	-3.21	**	-0.01	0.7	20	-0.29		-0.50	89.3	20	-1.65	+	-0.01	0.6	20	-0.29		-0.40	52.7	20	-2.17	*	-0.02	0.8	20	0.56		0.25	31.9	20	-2.17	*	-0.02	0.8	20	0.56		0.25	31.9												
Jaraczew 1988-2004																																																				
powietrze	steżenie NO ₂													steżenie NO ₂													steżenie NO ₂													steżenie NO ₂												
średnie	20	-2.69	**	-0.06	3.9	20	-3.64	***	-0.02	1.0	20	-1.88	+	-0.05	3.0	19	-3.30	***	-0.02	0.7	20	-2.88	**	-0.09	5.0	20	-2.73	**	-0.03	1.3	20	-2.88	**	-0.09	5.0	20	-2.73	**	-0.03	1.3												
N	20	-1.82	+	-0.06	3.6	20	-1.53		-0.01	0.6	20	-1.69	+	-0.05	2.9	19	-2.32	*	-0.01	0.4	20	-1.85	+	-0.09	4.5	20	-1.27		-0.01	0.8	20	-1.85	+	-0.09	4.5	20	-1.27		-0.01	0.8												
NE	20	-1.66	+	-0.08	3.8	20	-1.18		-0.01	0.6	20	-0.94		-0.03	3.1	19	-0.56		0.00	0.4	20	-2.14	*	-0.14	4.6	20	-1.66	+	-0.02	0.9	20	-2.14	*	-0.14	4.6	20	-1.66	+	-0.02	0.9												
E	20	-1.07		-0.03	3.0	20	-2.79	**	-0.03	1.0	20	-1.07		-0.05	3.1	19	-2.91	**	-0.03	0.8	19	-0.63		-0.02	2.8	19	-0.56		-0.01	1.1	19	-0.63		-0.02	2.8	19	-0.56		-0.01	1.1												
SE	20	-2.73	**	-0.08	3.5	20	-3.41	***	-0.05	1.3	19	-0.25		-0.01	2.4	18	-2.73	**	-0.05	1.2	19	-2.80	**	-0.12	4.0	20	-3.12	***	-0.06	1.6	19	-2.80	**	-0.12	4.0	20	-3.12	***	-0.06	1.6												
S	20	-2.40	*	-0.11	4.0	20	-2.83	**	-0.04	1.3	20	-1.56		-0.06	3.1	19	-1.56		-0.02	1.0	20	-2.30	*	-0.16	5.0	20	-2.83	**	-0.06	1.7	20	-2.30	*	-0.16	5.0	20	-2.83	**	-0.06	1.7												
SW	20	-1.79	+	-0.05	3.9	20	-2.11	*	-0.02	1.2	20	-1.23		-0.03	3.1	19	-3.37	***	-0.03	1.0	20	-2.21	*	-0.05	4.4	20	-1.75	+	-0.02	1.4	20	-2.21	*	-0.05	4.4	20	-1.75	+	-0.02	1.4												
W	20	-2.73	**	-0.08	4.4	20	-2.90	**	-0.02	1.1	20	-2.17	*	-0.06	3.3	19	-2.81	**	-0.01	0.8	20	-2.86	**	-0.09	5.2	20	-2.73	**	-0.02	1.3	20	-2.86	**	-0.09	5.2	20	-2.73	**	-0.02	1.3												
NW	20	-1.52		-0.07	3.8	20	-1.95	+	-0.01	0.8	20	-1.62		-0.04	3.0	19	-2.31	*	-0.02	0.7	20	-1.01		-0.03	3.9	20	-1.14		-0.01	0.9	20	-1.01		-0.03	3.9	20	-1.14		-0.01	0.9												
O	20	-3.02	**	-0.09	4.2	20	-3.09	**	-0.03	1.0	20	-2.24	*	-0.07	3.2	19	-1.68	+	-0.01	0.7	20	-3.28	**	-0.13	5.0	20	-2.76	**	-0.04	1.5	20	-3.28	**	-0.13	5.0	20	-2.76	**	-0.04	1.5												
opady	steżenie NO ₂													depozycja NO ₂													steżenie NO ₂													depozycja NO ₂												
średnie	17	-2.68	**	-0.01	0.6	17	-2.18	*	-4.07	328.6	17	-1.11		-0.01	0.5	17	-0.29		-0.74	162.3	17	-2.92	**	-0.02	0.8	17	-1.77	+	-3.77	174.5	17	-2.92	**	-0.02	0.8	17	-1.77	+	-3.77	174.5												
N	17	-0.70		-0.01	0.5	17	-0.37		-0.07	11.9	16	-1.67	+	-0.02	0.5	17	-0.37		-0.10	7.4	17	-0.21		-0.01	0.8	17	0.12		0.01	3.4	17	-0.21		-0.01	0.8	17	0.12		0.01	3.4												
NE	15	0.49		0.00	0.6	17	2.14	*	0.24	0.8	14	0.44		0.01	0.6	17	1.24		0.16	0.7	9			0.00	0.7	17	1.35		0.04	0.0	9			0.00	0.7	17	1.35		0.04	0.0												
E	17	-0.37		-0.01	0.5	17	-0.04		-0.05	10.0	16	-0.14		0.00	0.4	17	0.00		0.02	9.7	9			0.00	0.7	17	0.57		0.00	0.5	9			0.00	0.7	17	0.57		0.00	0.5												
SE	16	-0.32		0.00	0.4	17	1.19		0.28	6.5	15	-0.20		0.00	0.4	17	1.65	+	0.37	2.1	10	-0.72		-0.02	0.7	17	0.60		0.00	1.1	10	-0.72		-0.02	0.7	17	0.60		0.00	1.1												
S	17	-1.69	+	-0.01	0.5	17	1.36		0.49	7.2																																										

Stężenia dwutlenku azotu mierzone na stacji wysokogórskiej charakteryzowały się trendem malejącym przy napływie mas powietrza ze wszystkich kierunków poza SE i NE (Tab. 4.7). Najbardziej istotny trend zanotowano przy cyrkulacji zachodniej. Bardziej wyraźne spadki stężenia NO₂ miały miejsce przy większości kierunków napływu w sezonie ciepłym; w chłodnym trend stwierdzono tylko przy napływie mas powietrza z sektora zachodniego. Wtórne zanieczyszczenie, jakim są azotany – zarówno w powietrzu, jak i w opadach – praktycznie nie wykazywały trendów. W pojedynczych przypadkach odnotowano nieznaczny trend rosnący stężenia (N, SW) i depozycji (SW, O) NO₃⁻ (Tab. 4.7).

Najbardziej niekorzystnym kierunkiem napływu mas powietrza - biorąc pod uwagę wartości stężenia dwutlenku azotu - dla rejonu Suwałk i Diablej Góry okazał się południowy zachód – zarówno w skali roku, jak i w sezonie chłodnym (w ciepłym – południowo-wschodni); cyrkulacja zachodnia była najmniej korzystna dla Jarczewa, gdyż to przy niej w skali roku i sezonów występowały największe stężenia NO₂; dla Łebie pod tym względem najmniej korzystny okazał się kierunek południowy (w sezonie ciepłym – wschodni). W Łebie notowano największe różnice pomiędzy wartościami stężenia NO₂ uzyskanymi przy najbardziej niekorzystnych kierunkach a wartościami średnimi w wieloleciu (Tab. 4.8). Dla Śnieżki najbardziej niekorzystny okazał się kierunek zachodni (w ciepłym sezonie – NE). Dla kształtowania stężenia azotanów w powietrzu na stacjach nizinnych za najbardziej niekorzystną sytuację należy uznać napływ powietrza z sektora południowego. Największe wartości stężeń NO₃⁻ notowano na w Suwałkach i Diablej Górze oraz w Jarczewie przy cyrkulacji południowo-zachodniej (w ciepłym półroczu – przy południowo-wschodniej), w Łebie przy napływie powietrza z głębi lądu (z kierunku południowego). Zmienne w zależności od sezonu okazały się niekorzystne kierunki napływu mas powietrza dla azotanów w powietrzu na Śnieżce – w ciepłym półroczu: W, w chłodnym: SE, a w skali roku: E. W kształtowaniu najbardziej niekorzystnej sytuacji dla stężenia azotanów w opadach zauważono pewne różnice pomiędzy sezonami – w ciepłym sezonie największe stężenie NO₃⁻ w opadach miało miejsce przy takich kierunkach, jak dla wartości rocznych na stacjach nizinnych i na Śnieżce, natomiast w chłodnym sezonie dominującą rolę odgrywał kierunek południowo-zachodni w Suwałkach i Diablej Górze, północny w Jarczewie, południowy w Łebie i wschodni na Śnieżce.

Przy napływie mas powietrza z zachodu notowano największą depozycję azotanów - w skali roku i w sezonie chłodnym; w sezonie ciepłym największe znaczenie miała sytuacja braku wyraźnego kierunku napływu mas powietrza w Suwałkach i Diablej Górze oraz w Łebie i kierunek zachodni w Jarczewie i na Śnieżce (Tab. 4.8).

Tabela 4.8. Informacje o niekorzystnych kierunkach napływu mas powietrza przy kształtowaniu stężenia związków azotu utlenionego w powietrzu i w opadach oraz ich depozycji z opadami do podłoża dla poszczególnych stacji

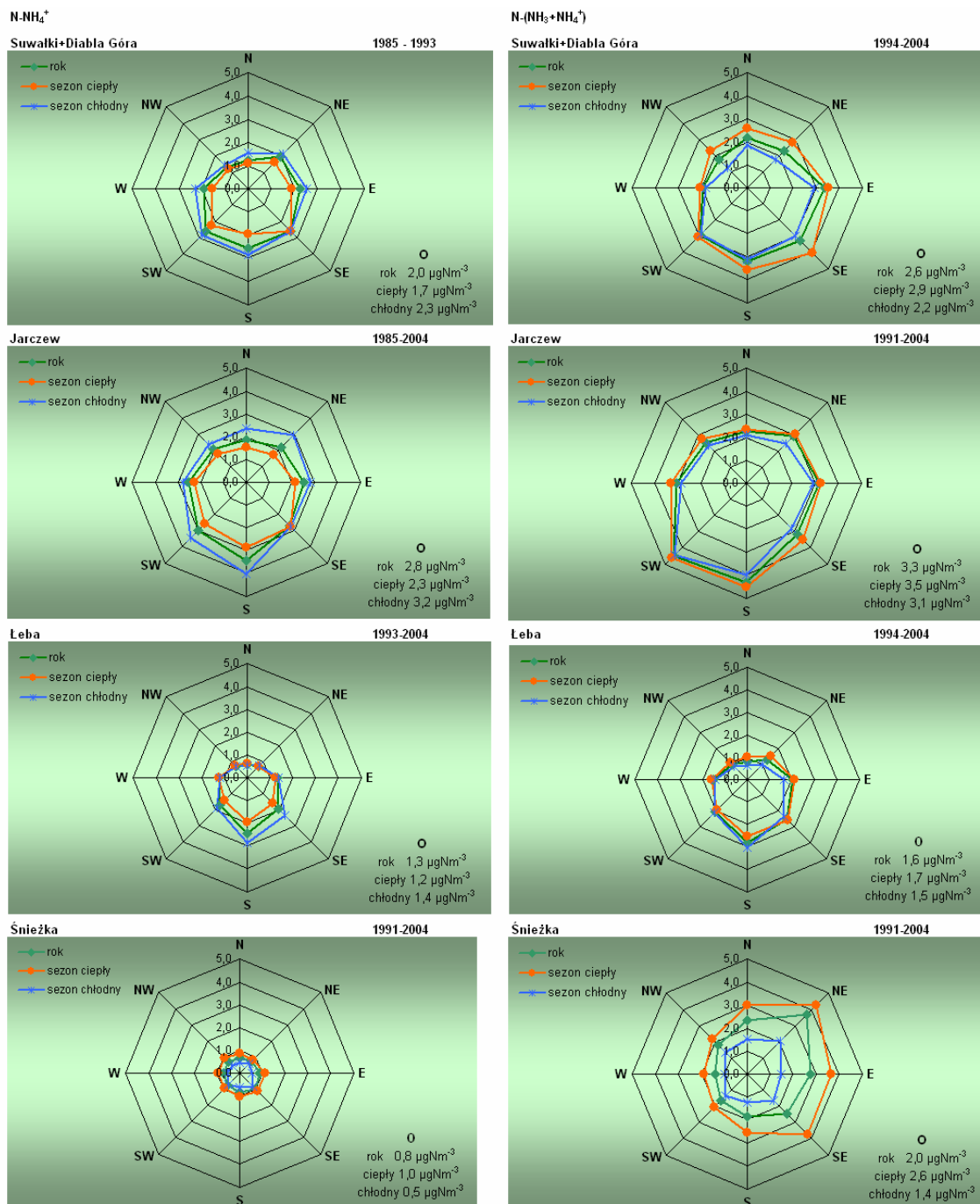
stacja	lata	stężenie N-NO ₂ w powietrzu				kierunek z największą wartością średnią	stężenie N-NO ₃ w powietrzu			
		wartość średnia	największa wartość średnia dla kierunku	różnica procentowa*	lata		wartość średnia	największa wartość średnia dla kierunku	różnica procentowa*	kierunek z największą wartością średnią
		[µgN m ⁻³]	[µgN m ⁻³]	[%]			[µgN m ⁻³]	[µgN m ⁻³]	[%]	
rok		rok								
Suwałki+Diabla Góra	1985-2004	1,93	2,56	33%	SW	1985-1993	0,68	1,00	47%	SW
Jarczew	1985-2004	3,39	3,80	12%	W	1985-2004	0,81	0,99	22%	SW
Łeba	1993-2004	1,70	2,78	64%	S	1993-2004	0,51	0,86	69%	S
Śnieżka	1991-2004	1,29	1,40	9%	W	1991-2004	0,27	0,33	22%	E
sezon ciepły		sezon ciepły								
Suwałki+Diabla Góra	1985-2004	1,36	1,63	20%	SE	1985-1993	0,48	0,69	44%	SE
Jarczew	1985-2004	2,76	2,91	5%	W	1985-2004	0,57	0,76	33%	SE
Łeba	1993-2004	1,19	1,62	36%	E	1993-2004	0,41	0,64	56%	S
Śnieżka	1991-2004	1,15	1,23	7%	NE	1991-2004	0,44	0,64	45%	W
sezon chłodny		sezon chłodny								
Suwałki+Diabla Góra	1985-2004	2,51	3,34	33%	SW	1985-1993	0,87	1,27	46%	SW
Jarczew	1985-2004	4,03	4,49	11%	W	1985-2004	1,05	1,26	20%	SW
Łeba	1993-2004	2,26	3,88	72%	S	1993-2004	0,60	1,06	77%	S
Śnieżka	1991-2004	1,43	1,6	12%	W	1991-2004	0,19	0,26	37%	SE
		stężenie N-NO ₃ w opadach			depozycja N-NO ₃ z opadami					
		[mgNdm ⁻³]	[mgNdm ⁻³]	[%]		[mgNm ⁻²]	[mgNm ⁻²]	[%]		
rok		rok								
Suwałki+Diabla Góra	1985-2004	0,50	0,61	22%	SW	1985-2004	316,3	99,5	34%	W
Jarczew	1988-2004	0,51	0,65	28%	W	1988-2004	294,2	106,5	36%	W
Łeba	1993-2004	0,46	0,57	24%	SW, SE	1993-2004	311,8	99,2	32%	W
Śnieżka	1991-2004	0,83	0,94	13%	NW	1991-2004	909,8	319,1	35%	W
sezon ciepły		sezon ciepły								
Suwałki+Diabla Góra	1985-2004	0,44	0,56	27%	SW	1985-2004	164,6	47,8	29%	O
Jarczew	1988-2004	0,42	0,59	39%	W	1988-2004	153,4	42,9	28%	W
Łeba	1993-2004	0,41	0,56	38%	SE	1993-2004	153,3	44,5	29%	O
Śnieżka	1991-2004	0,78	1,03	31%	NW	1991-2004	406,4	106,9	26%	W
sezon chłodny		sezon chłodny								
Suwałki+Diabla Góra	1985-2004	0,59	0,69	16%	SW	1985-2004	151,9	60,5	40%	W
Jarczew	1988-2004	0,65	0,73	12%	N	1988-2004	141,0	63,6	45%	W
Łeba	1993-2004	0,53	0,66	26%	S	1993-2004	158,7	59,6	38%	W
Śnieżka	1991-2004	0,88	1,27	44%	E	1991-2004	503,7	212,3	42%	W

* dla stężenia w powietrzu i opadach : różnica między stężeniem największym a średnim

* dla depozycji: udział największej wartości średniej dla kierunku w średniej depozycji

Zależność stężenia jonów amonowych oraz sumy amoniaku i jonów amonowych w powietrzu od kierunku napływu mas powietrza była widoczna na wszystkich stacjach, przy czym na Śnieżce dotyczyła tylko sumy związków azotu zredukowanego (Rys. 4.16). Na stacjach nizinnych większe wartości NH₄⁺ w powietrzu notowano w chłodnym sezonie dla wszystkich kierunków cyrkulacji. Jako najbardziej niekorzystny kierunek napływu, przy którym obserwowano największe wartości stężenia NH₄⁺, można wskazać dla wszystkich stacji kierunek południowy. Powietrze napływające w rejon tych stacji z sektora północnego (z kierunków NW, N i NE) charakteryzowało się najmniejszą zawartością jonów amonowych. Wyraźną modyfikację róż stężenia można zauważyć dla sumy związków azotu zredukowanego. Po pierwsze dla wielu kierunków większe stężenia występowały w ciepłym sezonie niż w chłodnym, po drugie dla wszystkich stacji – oprócz Łeby – nastąpiła zmiana kierunku, przy którym notowano największe stężenia. W Suwałkach i Diabli Górze nabrały znaczenia kierunki SE i E, głównie w sezonie ciepłym; w Jarczewie nastąpiło przesunięcie maksimum na kierunek południowo-zachodni; w Łebie zmiany były nieznaczne, choć większe wartości stężenia NH₃+NH₄⁺ występowały przy napływie mas powietrza z kierunków wschodnich.

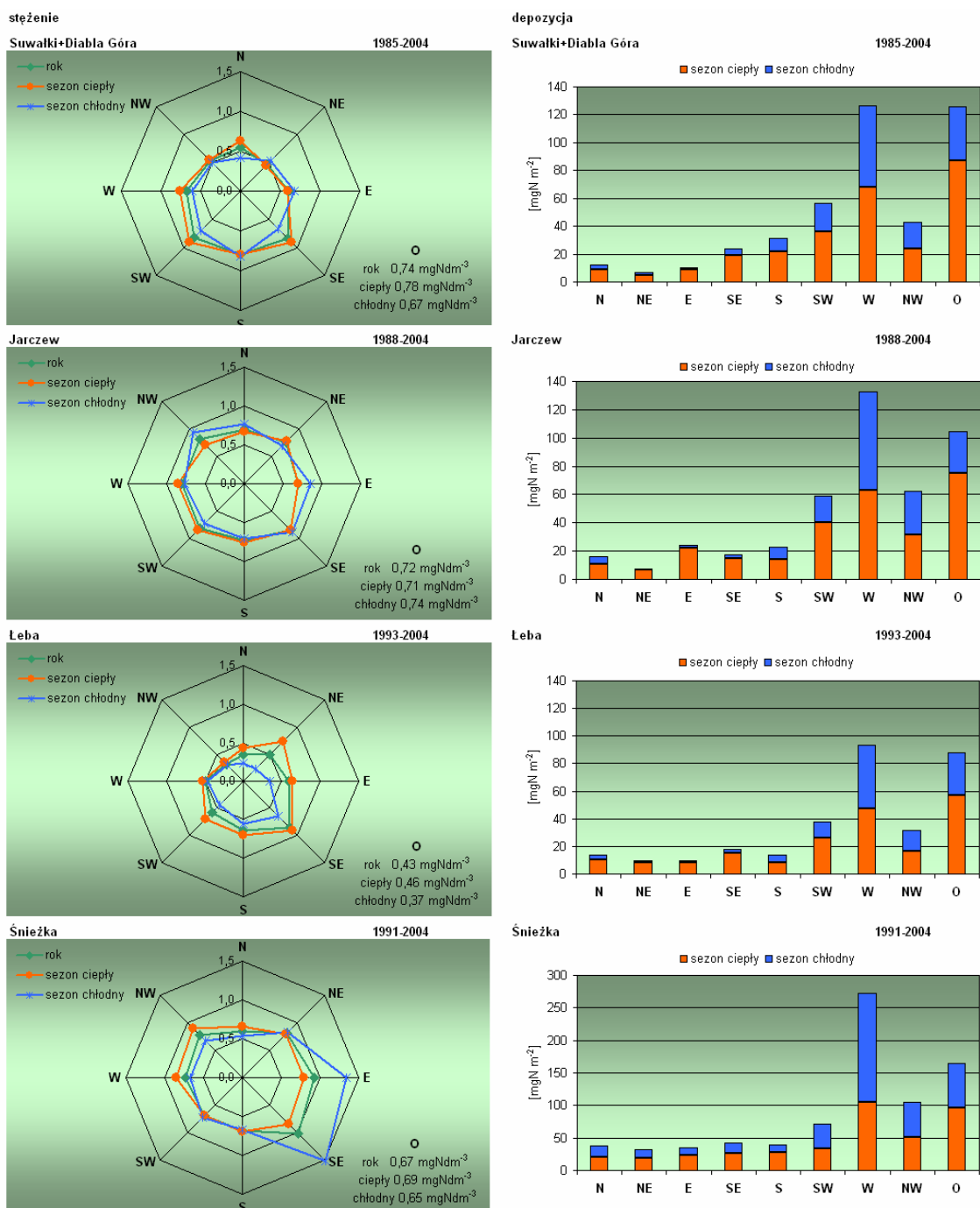
Na stacji wysokogórskiej na Śnieżce sytuacja była odmienna – większe wartości stężenia związków azotu zredukowanego notowano w cieplej połowie roku przy wszystkich kierunkach napływu mas powietrza, a róże stężeń NH_4^+ i $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$ różniły się bardziej niż na innych stacjach. Największe stężenie $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$ mierzono przy cyrkulacji wschodniej (od kierunku NE po SE), zwłaszcza w ciepłym sezonie. Na Śnieżce notowano największe różnice wartości dla sezonu ciepłego i chłodnego przy napływie mas powietrza ze wszystkich kierunków, szczególnie z sektora wschodniego (Rys. 4.16).



Rys. 4.16. Stężenie związków azotu zredukowanego [$\mu\text{g N m}^{-3}$] w powietrzu przy różnych kierunkach napływu mas powietrza.

W bardzo wielu przypadkach (w Łebie dla wszystkich kierunków) większe wartości stężenia jonów amonowych w opadach charakteryzowały opady

występujące przy poszczególnych kierunkach cyrkulacji w ciepłym sezonie. Najbardziej zrównoważona była róża stężenia jonów amonowych w opadach dla Jarczewa (Rys. 4.17). Bardzo trudno określić dla tej stacji dominujący kierunek napływu mas powietrza, przy którym stężenie było największe.



Rys. 4.17. Stężenie w opadach [mg N dm⁻³] i depozycja [mg N m⁻²] jonów amonowych dla różnych kierunków napływu mas powietrza.

W przypadku Suwałk i Diabłej Góry większe wartości stężenia NH₄⁺ obserwowano, gdy powietrze napływało z sektora południowego, a w przypadku Śnieżki – z sektora wschodniego (szczególnie z kierunku SE i E). Kierunek południowo-wschodni (a w ciepłym sezonie także północno-wschodni) był dominujący dla Łeby. Wyraźną dysproporcję wartości stężeń zaobserwowano na

Śnieżce przy napływie mas powietrza z południowego wschodu i wschodu w chłodnej połowie roku wartości stężenia były niemal dwukrotnie wyższe niż w takiej samej sytuacji w sezonie ciepłym.

Dla jonów amonowych – podobnie, jak dla wcześniej omówionych składników – największe wartości depozycji miały miejsce przy napływie powietrza w rejon każdej ze stacji z zachodu (Rys. 4.17). Większego znaczenia nabrała sytuacja braku wyraźnego kierunku napływu – szczególnie dla Polski północnej, reprezentowanej przez Suwałki i Diablą Górę oraz Łebę. W tej sytuacji widać było wyraźną przewagę depozycji w sezonie ciepłym nad depozycją w sezonie chłodnym. W Jarczewie różnica pomiędzy wielkością depozycji NH_4^+ przy napływie powietrza z zachodu i z kierunku nieokreślonego była mniejsza niż dla innych zanieczyszczeń opadów. Na tych stacjach nizinnych depozycja do podłoża z opadami w ciepłym półroczu, przy braku wyróżnionego kierunku napływu mas powietrza była największa. Inaczej na Śnieżce – tu największą wartość zanotowano w sezonie chłodnym, gdy powietrze docierało z zachodu. Stężenie jonów amonowych w powietrzu na stacjach Suwałki i Diabla Góra wykazywało trend malejący (o niewielkiej istotności) przy wszystkich kierunkach napływu mas powietrza poza północnym i południowym, głównie za sprawą spadków w chłodnym sezonie (Tab. 4.9). Mniej znaczące były trendy dla stężenia sumy związków azotu zredukowanego, co może świadczyć o oddziaływaniu lokalnych źródeł emisji amoniaku, które były aktywne szczególnie w ciepłym sezonie w sektorze zachodnim w stosunku do stacji. Najbardziej istotny trend malejący stężenia $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$ notowano dla danych uzyskanych podczas cyrkulacji południowo-zachodniej w chłodnym półroczu. Wydaje się, że redukcja emisji amoniaku z dalekich źródeł położonych na południowy zachód, zachód i północny zachód od stacji malała szybciej niż ze źródeł położonych na południe i południowy wschód od stacji, co znalazło odzwierciedlenie w trendach stężenia NH_4^+ w opadach. Przy napływie mas powietrza z sektora zachodniego zarówno stężenie w opadach, jak i depozycja jonów amonowych malały szybciej niż przy napływie z innych kierunków. Przy cyrkulacji północno-wschodniej i wschodniej, a w ciepłym sezonie także przy południowo-wschodniej depozycja wykazywała nieznaczną tendencję wzrostową (jeszcze nie trend). W Jarczewie bardzo wyraźny trend malejący odnotowano dla stężenia NH_4^+ w powietrzu przy wszystkich kierunkach napływu mas powietrza (najmniej istotny dla S). Dla kierunków E, SE i SW większe spadki stwierdzono w ciepłym sezonie niż w chłodnym (Tab. 4.9). Wydaje się, że lokalna emisja amoniaku w rejonie Jarczewa przyczyniła się do osłabienia trendów dla sumy $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$ w stosunku do trendów NH_4^+ , szczególnie przy cyrkulacji z sektora wschodniego i z kierunku SW. Praktycznie pozbawione trendów są stężenia i depozycje jonów amonowych przy wszystkich kierunkach napływu mas powietrza. Zanotowano jedynie nieznaczną tendencję spadkową depozycji NH_4^+ przy cyrkulacji z sektora zachodniego i nieznaczną tendencję wzrostową przy cyrkulacji z sektora wschodniego, co może wskazywać na rosnący udział źródeł emisji poza wschodnimi granicami Polski, gdzie redukcja emisji zachodziła wolniej niż w krajach zachodnich.

Na stacji w Łebie przy niewielu kierunkach napływu mas powietrza stwierdzono istnienie bardzo mało znaczącego trendu jonów amonowych w powietrzu (E, SW, W i O). Stężenie sumy $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$ w ciepłym sezonie wykazywała nieznaczną tendencję wzrostową przy napływie mas powietrza z sektora wschodniego; w sezonie chłodnym stwierdzono dla tych zanieczyszczeń trend malejący przy cyrkulacji z południowego zachodu i północnego wschodu. Stężenie jonów amonowych w opadach pozbawione było trendu, niezależnie od kierunku napływu mas powietrza, natomiast depozycja nieznacznie wzrastała (poza cyrkulacją E, SW i NW).

Tabela 4.9. Ocena trendów stężeń w powietrzu i w opadach oraz depozycji do podłoża związków azotu zredukowanego przy różnych kierunkach napływu mas powietrza.

wyniki	Suwałki-Diablo Góra 1985-2004												Jaczew 1988-2004												Loba 1993-2004												Smieška 1991-2004											
	powietrze				opady				sezon ciepły				sezon chłodny				powietrze				opady				sezon ciepły				sezon chłodny				powietrze				opady				sezon ciepły				sezon chłodny			
	n	Test S	Test Z	Istotność	O	B	n	Test S	Test Z	Istotność	O	B	n	Test S	Test Z	Istotność	O	B	n	Test S	Test Z	Istotność	O	B	n	Test S	Test Z	Istotność	O	B	n	Test S	Test Z	Istotność	O	B	n	Test S	Test Z	Istotność	O	B	n	Test S	Test Z	Istotność	O	B
średnie	steżenie NH ₄ ⁺												steżenie NH ₄ ⁺												steżenie NH ₄ ⁺												steżenie NH ₄ ⁺											
N	steżenie NH ₃ +NH ₄ ⁺												steżenie NH ₃ +NH ₄ ⁺												steżenie NH ₃ +NH ₄ ⁺												steżenie NH ₃ +NH ₄ ⁺											
NE	steżenie NH ₄ ⁺												steżenie NH ₄ ⁺												steżenie NH ₄ ⁺												steżenie NH ₄ ⁺											
E	steżenie NH ₃ +NH ₄ ⁺												steżenie NH ₃ +NH ₄ ⁺												steżenie NH ₃ +NH ₄ ⁺												steżenie NH ₃ +NH ₄ ⁺											
SE	steżenie NH ₄ ⁺												steżenie NH ₄ ⁺												steżenie NH ₄ ⁺												steżenie NH ₄ ⁺											
S	steżenie NH ₃ +NH ₄ ⁺												steżenie NH ₃ +NH ₄ ⁺												steżenie NH ₃ +NH ₄ ⁺												steżenie NH ₃ +NH ₄ ⁺											
SW	steżenie NH ₄ ⁺												steżenie NH ₄ ⁺												steżenie NH ₄ ⁺												steżenie NH ₄ ⁺											
W	steżenie NH ₃ +NH ₄ ⁺												steżenie NH ₃ +NH ₄ ⁺												steżenie NH ₃ +NH ₄ ⁺												steżenie NH ₃ +NH ₄ ⁺											
NW	steżenie NH ₄ ⁺												steżenie NH ₄ ⁺												steżenie NH ₄ ⁺												steżenie NH ₄ ⁺											
O	steżenie NH ₃ +NH ₄ ⁺												steżenie NH ₃ +NH ₄ ⁺												steżenie NH ₃ +NH ₄ ⁺												steżenie NH ₃ +NH ₄ ⁺											
średnie	depozycja NH ₄ ⁺												depozycja NH ₄ ⁺												depozycja NH ₄ ⁺												depozycja NH ₄ ⁺											
N	depozycja NH ₃ +NH ₄ ⁺												depozycja NH ₃ +NH ₄ ⁺												depozycja NH ₃ +NH ₄ ⁺												depozycja NH ₃ +NH ₄ ⁺											
NE	depozycja NH ₄ ⁺												depozycja NH ₄ ⁺												depozycja NH ₄ ⁺												depozycja NH ₄ ⁺											
E	depozycja NH ₃ +NH ₄ ⁺												depozycja NH ₃ +NH ₄ ⁺												depozycja NH ₃ +NH ₄ ⁺												depozycja NH ₃ +NH ₄ ⁺											
SE	depozycja NH ₄ ⁺												depozycja NH ₄ ⁺												depozycja NH ₄ ⁺												depozycja NH ₄ ⁺											
S	depozycja NH ₃ +NH ₄ ⁺												depozycja NH ₃ +NH ₄ ⁺												depozycja NH ₃ +NH ₄ ⁺												depozycja NH ₃ +NH ₄ ⁺											
SW	depozycja NH ₄ ⁺												depozycja NH ₄ ⁺												depozycja NH ₄ ⁺												depozycja NH ₄ ⁺											
W	depozycja NH ₃ +NH ₄ ⁺												depozycja NH ₃ +NH ₄ ⁺												depozycja NH ₃ +NH ₄ ⁺												depozycja NH ₃ +NH ₄ ⁺											
NW	depozycja NH ₄ ⁺												depozycja NH ₄ ⁺												depozycja NH ₄ ⁺												depozycja NH ₄ ⁺											
O	depozycja NH ₃ +NH ₄ ⁺												depozycja NH ₃ +NH ₄ ⁺												depozycja NH ₃ +NH ₄ ⁺												depozycja NH ₃ +NH ₄ ⁺											

Istotne trendy charakteryzowały stężenie związków azotu zredukowanego w powietrzu dla wszystkich (poza N) kierunków napływu mas powietrza, przy czym inaczej niż na stacjach nizinnych trendy sumy $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ były bardziej znaczące niż trendy stężenia NH_4^+ . Stężenie jonów amonowych w opadach malało przy wszystkich kierunkach i szybciej niż depozycja. Nie stwierdzono trendu depozycji, gdy opady występowały przy napływie mas powietrza z północy i południa (w skali roku i sezonów). Napływ powietrza z zachodu wiązał się z największym nachyleniem linii trendu depozycji NH_4^+ do podłoża z opadami (Tab. 4.9).

Najbardziej niekorzystna sytuacja – biorąc pod uwagę stężenia w powietrzu i opadach związków azotu zredukowanego – miała miejsce, gdy masy powietrza napływały w rejon stacji z sektora południowego (częściej niż dla pozostałych, omawianych wcześniej zanieczyszczeń kwasotwórczych). W przypadku stężenia jonów amonowych w powietrzu był to kierunek południowo-wschodni dla Suwałk i Diablej Góry (w chłodnym sezonie – południowo-zachodni), południowy dla Jarczewa i Łęba i południowo-wschodni dla Śnieżki (Tab. 4.10).

Tabela 4.10. Informacje o niekorzystnych kierunkach napływu mas powietrza przy kształtowaniu stężenia związków azotu zredukowanego w powietrzu i w opadach oraz ich depozycji z opadami do podłoża dla poszczególnych stacji

stacja	lata	stężenie N-NH_4^+ w powietrzu				kierunek z największą wartością średnią	lata	stężenie $\text{N-(NH}_3 + \text{NH}_4^+)$ w powietrzu			
		wartość średnia	największa wartość średnia dla kierunku	różnica procentowa*				wartość średnia	największa wartość średnia dla kierunku	różnica procentowa*	kierunek z największą wartością średnią
		[$\mu\text{gN m}^{-3}$]	[$\mu\text{gN m}^{-3}$]	[%]				[$\mu\text{gN m}^{-3}$]	[$\mu\text{gN m}^{-3}$]	[%]	
rok		rok									
Suwałki+Diabla Góra	1985-1993	1.91	2.58	35%	SE	1991-2004	2.33	3.25	39%	SE	
Jarczew	1985-2004	2.49	3.44	38%	S	1991-2004	3.10	4.48	45%	SW	
Łęba	1993-2004	1.2	2.43	103%	S	1994-2004	1.55	2.81	81%	S	
Śnieżka	1991-2004	0.76	0.98	29%	SE	1991-2004	1.91	3.65	91%	NE	
sezon ciepły		sezon ciepły									
Suwałki+Diabla Góra	1985-1993	1.59	2.61	64%	SE	1991-2004	2.63	4.01	52%	SE	
Jarczew	1985-2004	2.12	2.85	34%	S	1991-2004	3.26	4.57	40%	SW	
Łęba	1993-2004	1.11	1.93	74%	S	1994-2004	1.65	2.58	53%	SE	
Śnieżka	1991-2004	0.96	1.13	18%	SE	1991-2004	2.52	4.23	68%	NE	
sezon chłodny		sezon chłodny									
Suwałki+Diabla Góra	1985-1993	2.21	2.84	29%	SW	1991-2004	2.04	3.13	53%	S	
Jarczew	1985-2004	2.92	4.00	37%	S	1991-2004	2.92	4.37	50%	SW	
Łęba	1993-2004	1.31	2.86	118%	S	1994-2004	1.44	3.04	111%	S	
Śnieżka	1991-2004	0.56	0.83	48%	SE	1991-2004	1.30	1.63	25%	SE	
		stężenie N-NH_4^+ w opadach					depozycja N-NH_4^+ z opadami				
		[mgNdm^{-3}]	[mgNdm^{-3}]	[%]		[mgNm^{-2}]	[mgNm^{-2}]	[%]			
rok		rok									
Suwałki+Diabla Góra	1985-2004	0.69	0.84	21%	SE	1985-2004	316.3	99.5	34%	W	
Jarczew	1988-2004	0.77	0.84	9%	SE	1988-2004	294.2	106.5	36%	W	
Łęba	1993-2004	0.47	0.85	82%	SE	1993-2004	311.8	99.2	32%	W	
Śnieżka	1991-2004	0.73	1.02	39%	SE	1991-2004	909.8	319.1	35%	W	
sezon ciepły		sezon ciepły									
Suwałki+Diabla Góra	1985-2004	0.75	0.90	21%	SW	1985-2004	164.6	47.8	29%	O	
Jarczew	1988-2004	0.77	0.86	12%	W	1988-2004	153.4	42.9	28%	W	
Łęba	1993-2004	0.52	0.72	38%	NE	1993-2004	153.3	44.5	29%	O	
Śnieżka	1991-2004	0.77	0.90	18%	NW	1991-2004	406.4	106.9	26%	W	
sezon chłodny		sezon chłodny									
Suwałki+Diabla Góra	1985-2004	0.62	0.82	32%	S	1985-2004	151.9	60.5	40%	W	
Jarczew	1988-2004	0.78	0.93	19%	NW	1988-2004	141.0	63.6	45%	W	
Łęba	1993-2004	0.39	0.64	63%	SE	1993-2004	158.7	59.6	38%	W	
Śnieżka	1991-2004	0.70	1.51	117%	SE	1991-2004	503.7	212.3	42%	W	

* dla stężenia w powietrzu i opadach : różnica między stężeniem największym a średnim

* dla depozycji: udział największej wartości średniej dla kierunku w średniej depozycji

Dla sumy $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ nastąpiła pewna modyfikacja niekorzystnych kierunków – najbardziej wyraźna dla Śnieżki: z południowo-wschodniego na północno-wschodni w skali roku i w sezonie ciepłym (w chłodnym – bez zmian). W Jarczewie największego znaczenia nabral kierunek południowo-zachodni (zamiast południowego). Dla pozostałych stacji zmiany były nieznaczne i miały miejsce dla niektórych wartości sezonowych. Największe wartości stężenia jonów amonowych w opadach na wszystkich stacjach były związane z napływem mas powietrza południowego wschodu. Zauważono pewne różnice pomiędzy sezonami – w ciepłym sezonie największe stężenie NH_4^+ w opadach miało miejsce w Suwałkach i Diablej Górze przy kierunku SW, w Jarczewie – W, w Łebie – NE, a na Śnieżce - NW, natomiast w chłodnym sezonie dominującą rolę odgrywał kierunek południowy w Suwałkach i Diablej Górze, północno-zachodni w Jarczewie i południowo-wschodni w Łebie i na Śnieżce.

Przy napływie mas powietrza z zachodu notowano największą depozycję jonów amonowych - w skali roku i w sezonie chłodnym; w sezonie ciepłym największe znaczenie miała sytuacja braku wyraźnego kierunku napływu mas powietrza w Suwałkach i Diablej Górze oraz w Łebie i kierunek zachodni w Jarczewie i na Śnieżce (Tab. 4.10). Taka sama sytuacja miała miejsce w przypadku depozycji azotanów.

Analizę sezonową i sektorową wyników pomiarów (choć w znacznie węższym zakresie) przeprowadziło kilka krajów w ramach swoich raportów podsumowujących pomiary na rzecz EMEP-u w okresie funkcjonowania Konwencji w sprawie transgranicznego zanieczyszczania powietrza na dalekie odległości (Coddeville i in., 2004; Lövblad i in., 2004a; Lyulko i in., 2004; Mitosinkowa i in., 2004; Pajuste i in., 2004; Ruoho-Airola i in., 2004; Schaug i in., 2004; Sopauskiene i in., 2004; Vana i in., 2004; Vidic, 2004). Uzyskane rezultaty potwierdziły duże różnice pomiędzy poszczególnymi krajami. Wyniki pomiarów na stacjach EMEP-u w tych krajach wskazują na zróżnicowanie pomiędzy sektorami i kierunkami napływu mas powietrza w zależności od położenia tych krajów wobec znaczących źródeł europejskich.

Podsumowanie

- Wyniki pomiarów stężeń w powietrzu i opadach wykazują zmienność sezonową związaną z sezonowymi zmianami emisji związków siarki i azotu, jak również z warunkami meteorologicznymi, zróżnicowanymi między sezonami;
- W kształtowaniu sezonowych zmian depozycji znaczącą rolę odgrywa sezonowy przebieg wysokości opadów;
- Sezonowych zmian praktycznie nie stwierdzono dla stężeń zanieczyszczeń powietrza mierzonych na stacji wysokogórskiej, która nie odzwierciedla zmian emisji ze źródeł zlokalizowanych poniżej, gdyż znajduje się wówczas zwykle ponad warstwą mieszania;
- Rozmieszczenie głównych obszarów emisji związków kwasotwórczych w Europie jest dla Polski niekorzystne. Zlokalizowane są one w większości na zachód, południowy i północny zachód od granic naszego kraju. A stamtąd najczęściej docierają nad Polskę masy powietrza, zwłaszcza wilgotne masy pochodzenia polarno-morskiego, przynoszące opady atmosferyczne;
- Analiza sektorowa wykazała zależność wielkości stężenia i depozycji związków siarki i azotu na polskich stacjach EMEP od kierunku napływu zanieczyszczeń z sektora zawierającego obszary emisji w Europie zachodniej;

- Jednocześnie jednak w kształtowaniu wielkości depozycji omawianych zanieczyszczeń decydującą rolę odgrywa wysokość opadu. Wielkości depozycji związków kwasotwórczych z opadami do podłoża były kształtowane w większej mierze przez zmiany wysokości opadów niż przez zmiany stężenia tych składników. Największe ilości badanych składników dotarły do podłoża przy takich kierunkach, przy których wystąpiły największe opady (a nie przy takich, przy których obserwowano największe wartości stężenia chyba, że kierunki te się pokrywały);
- Na wszystkich stacjach największa depozycja do podłoża związana była z opadami, które miały miejsce podczas napływu mas powietrza z sektora zachodniego;
- Trendy stężenia i depozycji związków kwasotwórczych przy różnych kierunkach napływu mas powietrza odzwierciedlają zmiany pola emisji w Europie i w Polsce: najbardziej znaczące zmiany dotyczyły emisji związków siarki (największy stopień redukcji), mniej znaczące zmiany zaszły w emisji związków azotu;
- W przypadku siarczanów wystąpiły istotne trendy malejące dla wyników stężenia w opadach, szczególnie przy napływie powietrza w rejon stacji z sektora zachodniego (szczególnie z kierunków W i NW);
- Trendy były mniej wyraźne w przypadku azotanów i wystąpiły głównie dla serii wyników z Suwałk i Diablej Góry oraz Jarczewa. Na Śnieżce przy większości kierunków trend był rosnący. Serie pomiarów stężenia jonów amonowych wykazywały najbardziej widoczne trendy dla Suwałk i Diablej Góry (głównie sektor zachodni napływu mas powietrza) oraz dla Śnieżki.

5. Wyniki pomiarów w odniesieniu do norm i ładunków krytycznych

Program EMEP pracuje w skali regionalnej, a jego głównym celem jest dostarczanie informacji o transgranicznym zanieczyszczaniu powietrza. Nie skupia się zatem na lokalnych zanieczyszczeniach. Stężenia mierzone na stacjach EMEP-u reprezentują obszary pozamiejskie, oddalone od źródeł emisji i zwykle uznawane są za wartości tłowe. Nie należy się zatem spodziewać przekraczania wartości dopuszczalnych stężeń związków siarki i azotu w powietrzu na tych stacjach. Wyższe stężenia obserwowane są w miastach i w strefach bezpośredniego oddziaływania źródeł przemysłowych. W miejscach, w których zlokalizowane są stacje występują natomiast przekroczenia ładunków krytycznych kwasowości i azotu pokarmowego, co skutkuje zakwaszaniem i eutrofizacją ekosystemów. Redukcja emisji siarki i azotu z dalekich źródeł przyczynia się do zmniejszania depozycji związków kwasotwórczych i azotu pokarmowego, co skutkuje mniejszymi przekroczeniami ładunków krytycznych kwasowości i eutrofizacji w rejonach stacji.

5.1. Czy normy stężeń w powietrzu są przekraczane?

Ze względu na lokalizację stacji EMEP-u z dala od istotnych źródeł emisji zanieczyszczeń powietrza mierzone tam stężenia są niewielkie. Nasuwa się jednak pytanie, w jakiej relacji są one do dopuszczalnych wartości. W okresie objętym analizą w ramach niniejszej pracy obowiązywały w Polsce następujące akty prawne określające wartości dopuszczalne stężeń zanieczyszczeń powietrza:

- Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 12.02.1990 w sprawie ochrony powietrza przed zanieczyszczeniem (Dz.U. nr 15 z dn. 14.03.1990)
- Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 28.04.1998 w sprawie dopuszczalnych wartości stężeń substancji zanieczyszczających w powietrzu (Dz.U.55 poz. 355/1998)
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 czerwca 2002 r. w sprawie dopuszczalnych poziomów niektórych substancji w powietrzu, alarmowych poziomów niektórych substancji w powietrzu oraz marginesów tolerancji dla dopuszczalnych poziomów niektórych substancji (Dz.U. 87/2002 z dn. 27.06.2002)

Rozporządzenia te określają:

- ⊕ listę substancji, których stężenia w powietrzu są normowane,
- ⊕ czasy uśredniania wyników i odpowiadające im wartości dopuszczalne,
- ⊕ tereny, dla których określone są poziomy dopuszczalne,
- ⊕ kryteria, dla których określone są wartości dopuszczalne (w najnowszych przepisach),
- ⊕ dopuszczalną częstość przekraczania wartości dopuszczalnej (uwzględnioną poprzez wyrażenie normowanej wielkości jako odpowiedniego percentyla lub wskazaną jako dopuszczalna liczba przypadków przekroczeń poziomu dopuszczalnego),
- ⊕ marginesy tolerancji (w najnowszych przepisach ustanowione jako powiększenie wartości dopuszczalnych na okres przejściowy).

Lista normowanych substancji zanieczyszczających ma większy zakres niż te, które są przedmiotem pracy. W myśl wymienionych rozporządzeń stężenia dwutlenku siarki i dwutlenku azotu odnoszone są do wartości dopuszczalnych dla różnych czasów uśredniania – od 30 minut / 1 godziny, przez 24 godziny do roku kalendarzowego.

Obowiązujące w latach 90-tych przepisy określały wartości dopuszczalne stężeń dla różnych miejsc:

- w latach 1990-1997 – dla obszarów oraz obszarów specjalnie chronionych, które obejmowały tereny uzdrowisk, ochrony uzdrowiskowej, parków narodowych, rezerwatów przyrody i parków krajobrazowych;
- w latach 1998-2002 – dla obszaru kraju oraz parków narodowych, leśnych kompleksów promocyjnych, ochrony uzdrowiskowej i obszarów, na których znajdują się pomniki historii wpisane na „Listę dziedzictwa światowego”.

W 2002 roku do prawa polskiego (ustawa Prawo ochrony środowiska) implementowano przepisy zamieszczone w dyrektywach Unii Europejskiej. Od tego czasu stężenia dwutlenku siarki i tlenków azotu (oraz ozonu) normowane są dla dwóch kryteriów: ochrona zdrowia i ochrona roślin. W tym kontekście - ze względu na swoją lokalizację - stacje EMEP-u mogą służyć do oceny jakości powietrza pod kątem spełniania norm dla kryterium ochrony roślin. W polskich przepisach utrzymano także (nieobowiązujące w dyrektywach) zaostrzone normy dla parków narodowych i uzdrowisk.

W Tabelach 5.1. i 5.2. podano wartości dopuszczalne stężeń SO₂ i NO₂ określone w myśl obowiązujących w różnych okresach przepisów.

Tabela 5.1. Wartości dopuszczalne stężenia dwutlenku siarki w powietrzu wg polskich przepisów.

Lata obowiązywania	Okres uśredniania wyników pomiarów	Wartość dopuszczalna	Wartość dopuszczalna	Normowany parametr
		obszar [µg/m ³]	park narodowy [µg/m ³]	
1990-1997	30 minut	600	250	99,8 percentyl w rocznej serii wartości stężeń 30-minutowych
	24 godziny	200	75	98 percentyl w rocznej serii wartości stężeń średnich dobowych
	rok	32	11	stężenie średnie w roku kalendarzowym
1998-2002	30 minut	500	150	99,8 percentyl w rocznej serii wartości stężeń 30-minutowych
	24 godziny	150	75	98 percentyl w rocznej serii wartości stężeń średnich dobowych
	rok	40	15	stężenie średnie w roku kalendarzowym
2002	1 godzina	350 ^{a)}	-	99,7 percentyl w rocznej serii wartości stężeń 1-godzinnych
	24 godziny	150 ^{a)}	-	99,2 percentyl w rocznej serii wartości stężeń średnich dobowych
	rok	40 ^{b)}	15	stężenie średnie w roku kalendarzowym
2003-2004	1 godzina	350 ^{a)}	-	99,7 percentyl w rocznej serii wartości stężeń 1-godzinnych
	24 godziny	150 ^{a)c)}	-	99,2 percentyl w rocznej serii wartości stężeń średnich dobowych
	rok	20 ^{b)}	15	stężenie średnie w roku kalendarzowym

a) poziom dopuszczalny ze względu na ochronę zdrowia ludzi

b) poziom dopuszczalny ze względu na ochronę roślin

c) od 2005 roku - 125 µg/m³

szare pole - przeliczone na podstawie dopuszczalnej częstości przekraczania dopuszczalnego poziomu w roku

Wskazano, jakie wielkości (które percentyle) były normowane dla różnych czasów uśredniania wyników, gdyż przepisy określały, jaki odsetek wyników może przekraczać wartość dopuszczalną, zanim uzna się przekroczenie normy. W latach 90-tych rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa normowało wielkości odpowiednich percentyli, natomiast od 2002 roku wskazana jest dopuszczalna liczba przypadków przekroczenia poziomu dopuszczalnego (w tabelach przeliczono ją na odpowiedni percentyl). Przytoczone zostały tylko wartości dopuszczalne dla obszarów (zwykłych terenów, poza objętymi szczególną ochroną) i parków narodowych, gdyż w takich rejonach zlokalizowane są stacje EMEP-u (Suwałki, Diabla Góra i Jarczew – obszar, Śnieżka i Łeba – park narodowy).

Tabela 5.2. Wartości dopuszczalne stężenia dwutlenku azotu w powietrzu wg polskich przepisów.

Lata obowiązywania	Okres uśredniania wyników pomiarów	Wartość dopuszczalna	Wartość dopuszczalna	Normowany parametr
		obszar [µg/m ³]	park narodowy [µg/m ³]	
1990-1997	30 minut	500	150	99,8 percentyl w rocznej serii wartości stężeń 30-minutowych
	24 godziny	150	50	98 percentyl w rocznej serii wartości stężeń średnich dobowych
	rok	50	30	stężenie średnie w roku kalendarzowym
1998-2002	30 minut	500	90	99,8 percentyl w rocznej serii wartości stężeń 30-minutowych
	24 godziny	150	50	98 percentyl w rocznej serii wartości stężeń średnich dobowych
	rok	40	20	stężenie średnie w roku kalendarzowym
2002	1 godzina	200 ^{a)}	-	99,8 percentyl w rocznej serii wartości stężeń 1-godzinnych
	rok	40 ^{a)}	-	stężenie średnie w roku kalendarzowym
	rok ^{c)}	40 ^{b)}	20	stężenie średnie w roku kalendarzowym
2003-....	1 godzina	200 ^{a)}	-	99,8 percentyl w rocznej serii wartości stężeń 1-godzinnych
	rok	40 ^{a)}	-	stężenie średnie w roku kalendarzowym
	rok ^{c)}	30 ^{b)}	20	stężenie średnie w roku kalendarzowym

a) poziom dopuszczalny ze względu na ochronę zdrowia ludzi

b) poziom dopuszczalny ze względu na ochronę roślin

c) suma dwutlenku azotu i tlenku azotu w przeliczeniu na dwutlenek azotu

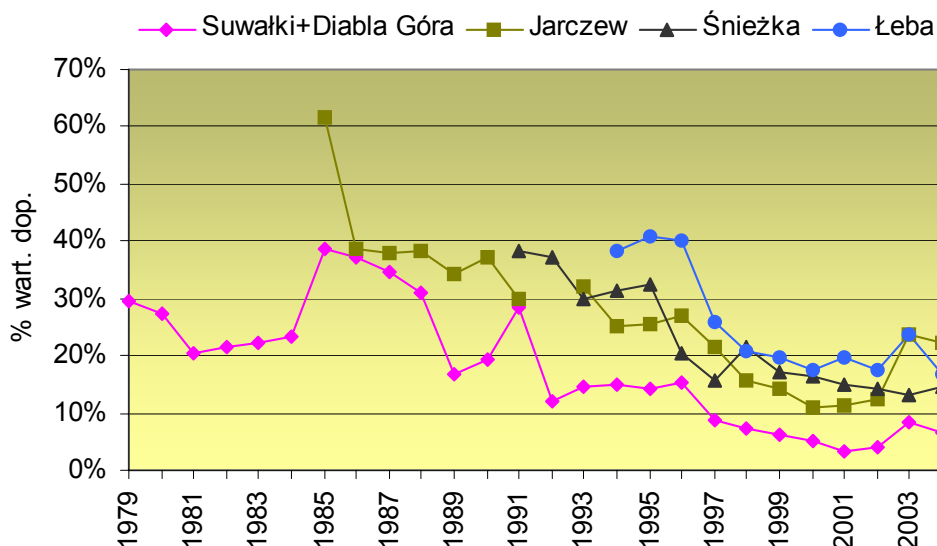
szare pole - przeliczone na podstawie dopuszczalnej częstości przekraczania dopuszczalnego poziomu w roku

Przy porównywaniu wyników pomiarów uzyskanych na stacjach EMEP-u z wartościami dopuszczalnymi odnoszono się jedynie do czasu uśredniania wynoszącego 24 godziny i rok kalendarzowy (nie dysponujemy wynikami 30-minutowymi lub 1-godzinnymi ze stacji EMEP-u, gdyż pomiary prowadzone są metodami manualnymi z 24-godzinnym czasem ekspozycji filtrów).

Od roku 2002 w przypadku NO₂ wartości dopuszczalne dla kryterium ochrona roślin są określone dla tlenków azotu (sumy dwutlenku azotu i tlenku azotu w przeliczeniu na dwutlenek azotu). W rozważaniach dotyczących odniesienia wyników uzyskiwanych na stacjach EMEP-u do wartości dopuszczalnych uwzględniono wyniki pomiarów NO₂ dostępne z tych stacji (uznając, że na terenach reprezentujących warunki tłowe udział tlenku azotu w sumie NO i NO₂ jest znikomy).

Dla całego okresu objętego analizą porównano uzyskane na stacjach EMEP-u wyniki z wartościami dopuszczalnymi określonymi w przepisach obowiązujących w danym czasie (przed rokiem 1990 przyjęto wartości określone w rozporządzeniu wydanym w tym roku; kolejne zmiany miały miejsce w roku 1998 i 2002 wskutek wydania nowych rozporządzeń; w 2003 roku nastąpiło zaostrzenie norm dla SO₂ i NO₂ w ramach obowiązujących przepisów). Dla wartości dobowych SO₂ w okresie 1979-1998 obliczono dla każdego roku wartość 98-percentyla, a dla lat 2002-2004 – 99,2-percentyla i te wartości porównano z wartościami dopuszczalnymi.

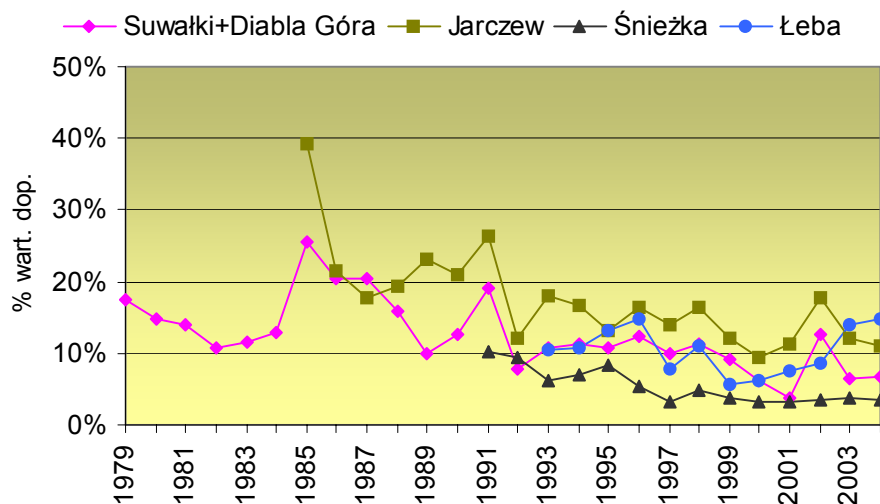
Nawet w latach, w których notowano największe wartości stężenia, nie miało miejsca przekroczenie wartości dopuszczalnych na stacjach EMEP-u. Średnie roczne wartości SO₂ osiągały od 60% wartości dopuszczalnej (Jarczew, 1985) do 3% (Diabla Góra, 2001) wartości dopuszczalnej dla dwutlenku siarki (Rys. 5.1). Wyniki pochodzące ze Śnieżki i Łeby odniesiono do wartości dopuszczalnych dla parków narodowych (które są bardziej rygorystyczne niż dla obszarów). W ostatnich 8 latach średnie roczne stężenia na wszystkich stacjach osiągały od 3 do 25% wartości dopuszczalnej dla roku kalendarzowego. Warto podkreślić, że zmiany prezentowane na Rys. 5.1. i następnych wynikają zarówno z trendów stężeń SO₂ i NO₂ na stacjach, jak również zmian wartości dopuszczalnych w analizowanym okresie (stąd na przykład wzrost procentu wartości dopuszczalnej na wszystkich stacjach w roku 2003 będący wynikiem zaostrzenia normy).



Rys. 5.1. Odniesienie średnich rocznych stężeń SO₂ do wartości dopuszczalnych.

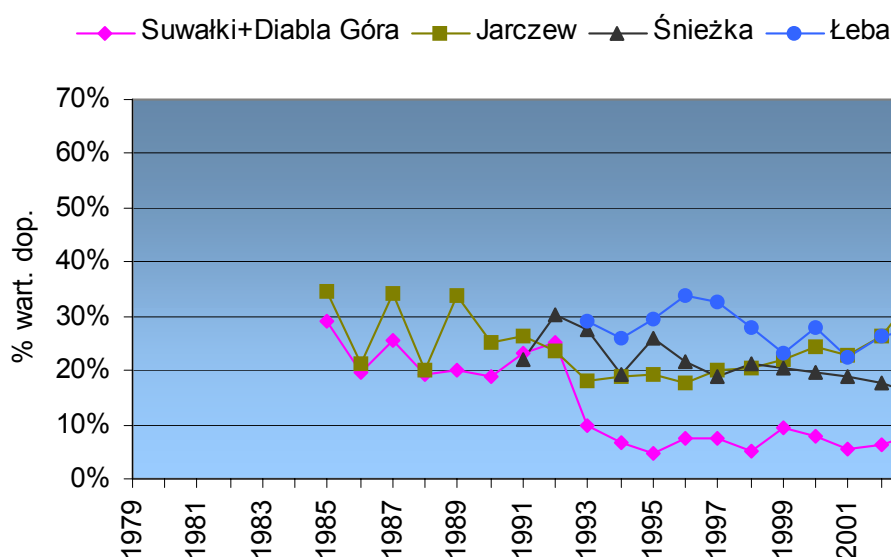
Wartości dobowe (wyrażone jako odpowiedni percentyl z wartości 24-godzinnych w roku) stanowiły jeszcze mniejszy procent wartości dopuszczalnej (dla wszystkich stacji wyniki odniesiono do norm dla obszarów). Poza wynikami z roku 1985 w Jarczewie stężenia dobowe na wszystkich stacjach stanowiły mniej niż 25% wartości

dopuszczalnych. Najkorzystniej odniesienie wyników do wartości dopuszczalnych (dla obszarów) przedstawiało się na Śnieżce (we wszystkich latach poniżej 10% wartości dopuszczalnej). Wzrost w ostatnich latach wynika ze zmiany wartości normy w nowych przepisach prawnych.



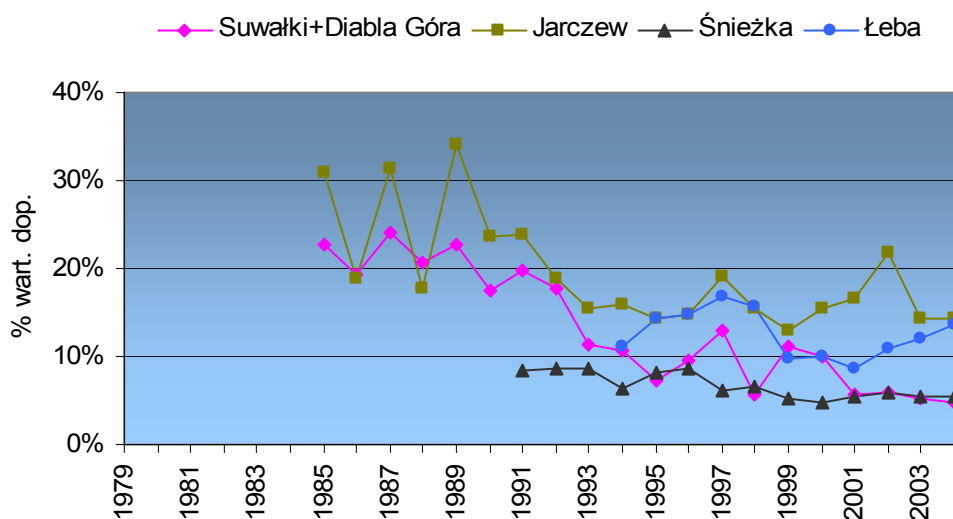
Rys. 5.2. Odniesienie dobowych stężeń SO_2 (odpowiednich percentyli stężeń 24-godzinnych w latach) do wartości dopuszczalnych.

Najmniejszy procent wartości dopuszczalnej stanowiły średnie roczne stężenia dwutlenku azotu w połączonej serii z Suwałk i Diabiej Góry – od roku 1993 nie przekraczały 10% normy. Wyniki uzyskane na pozostałych stacjach stanowiły we wszystkich latach od 20 do 30% wartości dopuszczalnej dla roku kalendarzowego i udziały te miały nieznaczną tendencję spadkową (Rys. 5.3). W ostatnich dwóch latach średnie roczne stężenia NO_2 stanowiły nieco większy procent wartości dopuszczalnej, gdyż nastąpiło jej zaostrenie. Największy wzrost zanotowano w Jarczewie.



Rys. 5.3. Odniesienie średnich rocznych stężeń NO_2 do wartości dopuszczalnych.

We wszystkich latach najmniejszy procent dopuszczalnej wartości stężeń dobowych osiągnęły wyniki na Śnieżce – 98-percyntyl wartości 24-godzinnych stanowił poniżej 10% normy. Tak niskie wartości wyniki z Diabłej Góry osiągnęły dopiero w ostatnich czterech latach. Wyniki z Jarczewa osiągały w poszczególnych latach od 35% (1989) do 15 % wartości dopuszczalnej (Rys. 5.4).



Rys. 5.4. Odniesienie dobowych stężeń NO₂ (98-percyntyla stężeń 24-godzinnych w latach) do wartości dopuszczalnych.

Na podkreślenie zasługuje fakt, że dopuszczalne stężenia zanieczyszczeń powietrza obowiązujące w Polsce do roku 1997 były w wielu przypadkach znacznie niższe od wartości dopuszczalnych określonych w dyrektywach EWG, bądź zalecanych przez Światową Organizację Zdrowia (WHO) (Mitosek i in., 1998).

Dla depozycji nie określono wartości dopuszczalnych. Taką rolę w pewnym sensie stanowią ładunki krytyczne kwasowości i eutrofizacji.

5.2. Przekroczenia ładunków krytycznych

Zmiany przekroczeń ładunków krytycznych kwasowości dla ekosystemów leśnych w okresie 1980-2004 pokazano na Rys. 5.5 (Mill, 2006; Mill – udostępnienie map na potrzeby pracy). Największe przekroczenia ładunków krytycznych obserwowano w roku 1985 – na ponad ¾ terytorium Polski były one większe od 1000 eq·ha⁻¹·rok⁻¹. W roku tym największy był również odsetek ekosystemów, w których przekroczenia ładunków krytycznych mieściły się w przedziale 3500-5000 eq·ha⁻¹·rok⁻¹ (8,4%). Zaledwie w 2,2% ekosystemów leśnych nie notowano przekroczeń ładunków kwasowości (przekroczenie <0), a w kolejnych 2,1% przekroczenia były najmniejsze (rzędu 0-200 eq·ha⁻¹·rok⁻¹). W stosunku do roku 1980 nastąpiło zwiększenie obszaru o dużych i największych przekroczeniach (z 72 do 75,3%), a zmniejszenie powierzchni ekosystemów, w których przekroczenia ładunków krytycznych kwasowości były najmniejsze.

Obszar największych przekroczeń zlokalizowany był we wszystkich latach podobnie – zmieniała się tylko jego powierzchnia i zakres przekroczeń ładunków krytycznych kwasowości. Największe przekroczenia notowano w Polsce środkowej i południowo-zachodniej, na zachód od linii Wisły oraz na Nizinie Szczecińskiej.

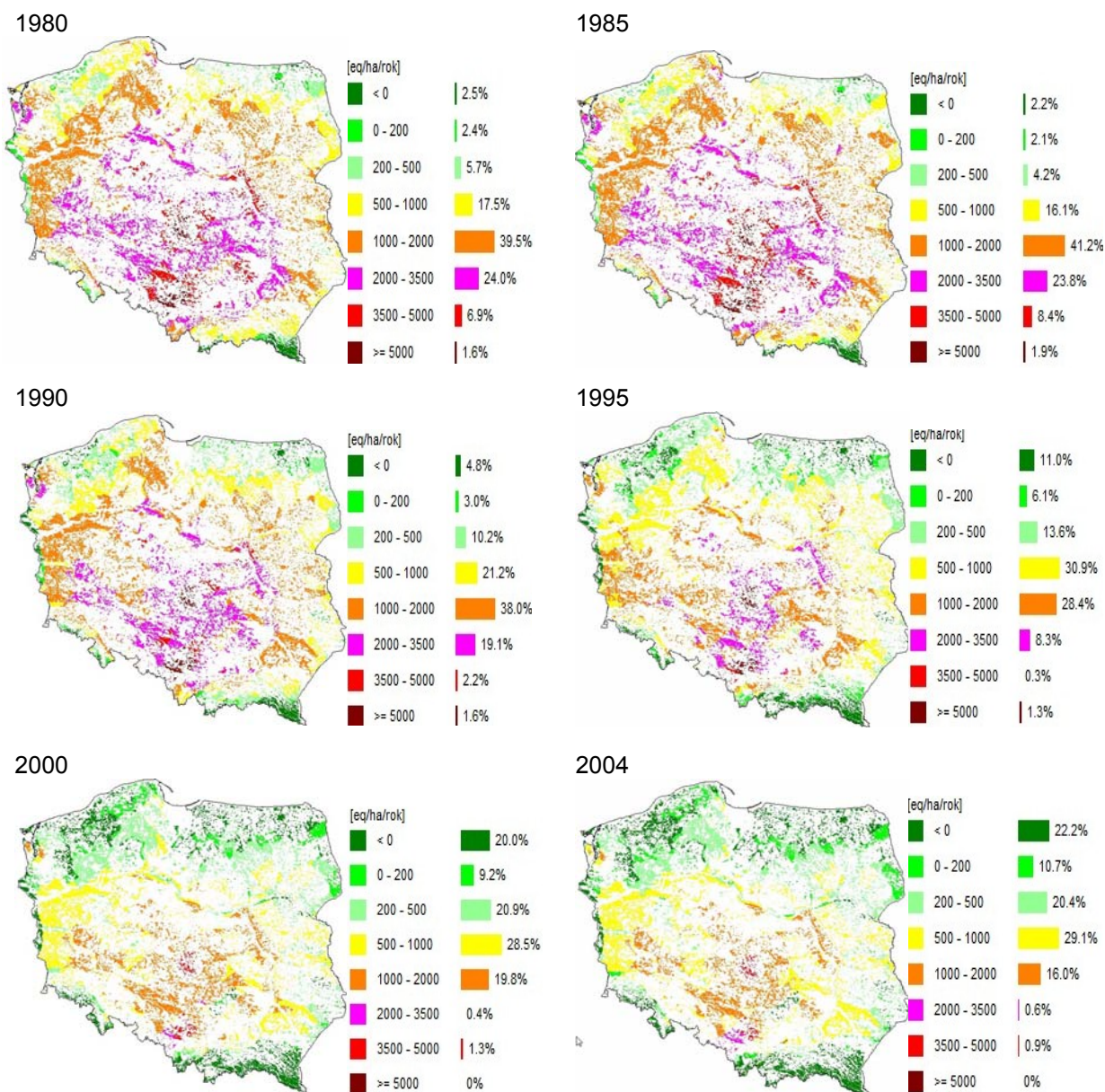
Najmniejsze przekroczenia ładunków krytycznych kwasowości występowały w pasie województw północnych oraz w Bieszczadach.

W kolejnych latach następowała systematyczna poprawa, co przejawiało się stopniowym zmniejszaniem obszaru o największych przekroczeniach i zwiększaniem obszaru o najmniejszych przekroczeniach. Tym samym zmniejszeniu uległ zakres przekroczeń ładunków krytycznych obserwowany na terenie Polski. W miarę upływu lat zwiększała się także powierzchnia lasów, w których nie notowano przekroczeń ładunków krytycznych kwasowości.

W latach 1980, 1985 i 1990 największy odsetek ekosystemów leśnych charakteryzował się przekroczeniem ładunków krytycznych w granicach 1000-2000 eq·ha⁻¹rok⁻¹ – odpowiednio było to 39,5%, 41,2% i 38,0%. W latach tych od 1,6% (1980 i 1990) do 1,9% (1985) ekosystemów narażone było na przekroczenia sięgające ponad 5000 eq·ha⁻¹rok⁻¹. Były to obszary położone na terenie obecnego województwa łódzkiego i śląskiego.

Bardzo wyraźną poprawę zauważono w 1995 roku, gdy obszar z przekroczeniami ładunków krytycznych kwasowości sięgającymi ponad 1000 eq·ha⁻¹rok⁻¹ zmniejszył się z 60,9% w roku 1990 do 38,3%. Również w tym roku zanotowano tak znaczący wzrost powierzchni ekosystemów leśnych, w których przekroczenia ładunków krytycznych kwasowości osiągały wartości 500-1000 eq·ha⁻¹rok⁻¹, że po raz pierwszy w tym zakresie przekroczeń znalazł się największy odsetek polskich lasów. Obejmował on tereny obecnego województwa kujawsko-pomorskiego, część pomorskiego, wielkopolskiego i lubuskiego, a także fragmenty Mazowsza, Podlasia i Lubelszczyzny. 11% ekosystemów nie było narażone na przekroczenia ładunków krytycznych. Były one zlokalizowane głównie w pasie pojezierzy i gór. Obszar najmniejszych przekroczeń ładunków krytycznych rozszerzył się o ekosystemy leśne w południowej Polsce, obejmując nie tylko Bieszczady, ale także Beskidy (poza Śląskiem i Żywieckim) i Tatry.

W kolejnych latach tendencja ta się utrzymała: malała powierzchnia ekosystemów, w których przekroczenia były większe od 1000 eq·ha⁻¹rok⁻¹ (do 22,8% w roku 2000 i 17,5% w 2004), największy odsetek lasów charakteryzował się przekroczeniami w granicach 500-1000 eq·ha⁻¹rok⁻¹ i rosła powierzchnia lasów, w których nie notowano przekroczeń (do 20% w roku 2000 i 22,2% w 2004). W roku 2000 i 2004 nie występowały już w Polsce obszary, na których przekroczenie ładunków krytycznych kwasowości byłoby większe niż 5000 eq·ha⁻¹rok⁻¹. W pasie województw północnych i na obszarach górskich nie notowano przekroczeń ładunków krytycznych lub były one na najmniejszym poziomie. Lasy województwa lubuskiego, części wielkopolskiego, świętokrzyskiego, lubelskiego i podkarpackiego narażone były na przekroczenia w zakresie 500-1000 eq·ha⁻¹rok⁻¹. Natomiast lasy w województwach mazowieckim, łódzkim, opolskim, w części śląskiego małopolskiego notowały przekroczenia ładunków krytycznych na poziomie 1000-2000 eq·ha⁻¹rok⁻¹. Na terenie województwa śląskiego i łódzkiego znajdował się niewielki odsetek lasów, w których przekroczenia były największe (ale na mniejszym poziomie niż w latach minionych). W całej Polsce odsetek lasów, w których przekroczenia ładunków krytycznych wahały się od 2000 do 5000 eq·ha⁻¹rok⁻¹ zmniejszył się z 32,2% w roku 1985 do 1,5% w 2004.



Rys. 5.5. Przekroczenia ładunków krytycznych kwasowości w Polsce w poszczególnych latach [eq·ha⁻¹·rok⁻¹]. Źródło: Mill – udostępnione na potrzeby pracy.

Rozpatrując lokalizację polskich stacji EMEP-u na mapie przekroczeń ładunków krytycznych kwasowości można stwierdzić, że stacje Suwałki/Diabla Góra położone są w strefach, w których w roku 1980 i 1985 przekroczenia sięgały 0-200 eq·ha⁻¹·rok⁻¹, a Śnieżka w strefie przekroczeń 200-500 eq·ha⁻¹·rok⁻¹. W następnych latach nie notowano tam przekroczeń ładunków krytycznych. Stacja w Jarczewie reprezentuje obszar, w którym przekroczenia sięgały 1000-2000 eq·ha⁻¹·rok⁻¹ w latach 1980, 1985 i 1990, a następnie zmniejszyły się do 500-1000 eq·ha⁻¹·rok⁻¹. Podobna sytuacja miała miejsce na stacji w Łebie – leży ona w terenie, w którym przekroczenia rzędu 1000 – 2000 eq·ha⁻¹·rok⁻¹ były notowane w latach 1980 i 1985. Następnie systematycznie malały osiągając w latach 2000 i 2004 wartości mniejsze niż w rejonie Jarczewa – od 0 do 200 eq·ha⁻¹·rok⁻¹.

Zatem stacja w Jarczewie reprezentuje obszar największych przekroczeń ładunków krytycznych kwasowości, Łeba – mniejszych a Diabla Góra i Śnieżka

położone są w miejscach, w których nie są przekraczane ładunki krytyczne kwasowości dla ekosystemów leśnych.

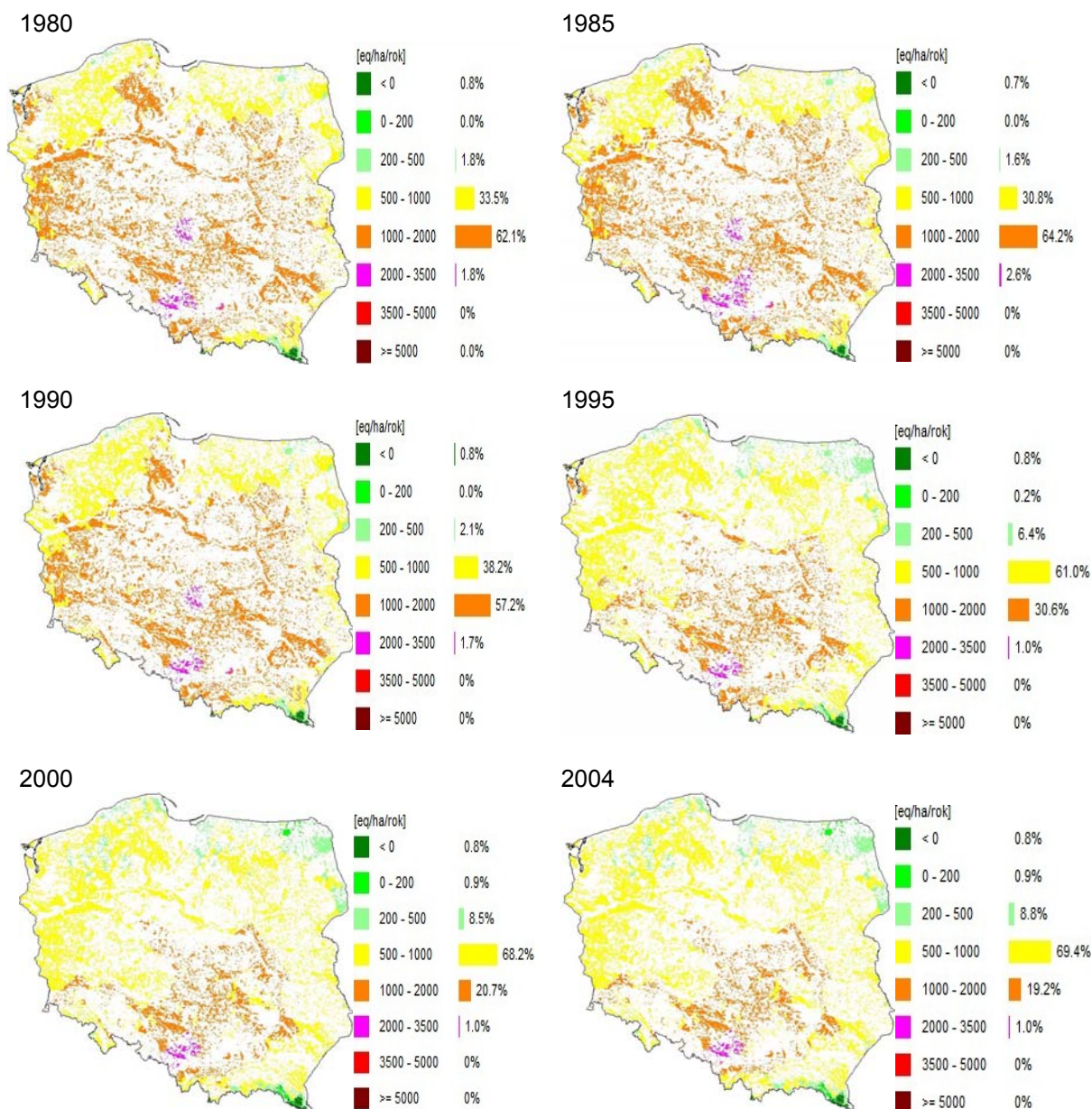
Tabela 5.3. Zakres przekroczeń ładunków krytycznych kwasowości dla ekosystemów leśnych w rejonach stacji EMEP-u (na podstawie map - Mill).

lata	zakres przekroczeń ładunków krytycznych kwasowości [eq ha ⁻¹ rok ⁻¹]			
stacja	Suwałki/Diabla Góra	Jarczew	Śnieżka	Łeba
1980	0-200	1000-2000	200-500	1000-2000
1985	0-200	1000-2000	200-500	1000-2000
1990	<0	1000-2000	<0	500-1000
1995	<0	500-1000	<0	200-500
2000	<0	500-1000	<0	0-200
2004	<0	500-1000	<0	0-200

W okresie od 1980 do 2004 roku zaledwie 0,8% ekosystemów leśnych w Polsce nie było narażonych na przekroczenia ładunków krytycznych eutrofizacji (Rys. 5.6). Były one zlokalizowane w Bieszczadach. Na pozostałym obszarze przekroczenia ładunków krytycznych przyjmowały wartości z przedziału 0-3500 eq·ha⁻¹rok⁻¹ (był to zatem zakres mniejszy od zakresu przekroczeń ładunków krytycznych kwasowości). W latach 1980, 1985 i 1990 ponad połowa ekosystemów w kraju charakteryzowała się przekroczeniami ładunków krytycznych azotu pokarmowego w granicach 1000 - 2000 eq·ha⁻¹ rok⁻¹. W roku 1985 obszar takich przekroczeń był największy i zajmował 64,2% ekosystemów leśnych. Mniejsze wartości przekroczeń notowano w pasie północnym i na niewielkich terenach wzdłuż wschodniej i zachodniej granicy. Obszary największych przekroczeń ładunków krytycznych azotu pokarmowego były takie same, jak w przypadku przekroczeń ładunków krytycznych kwasowości i zajmowały od 1,7 do 2,8% ekosystemów leśnych na Śląsku i Ziemi Łódzkiej.

Od roku 1995 widoczna jest bardzo wyraźna poprawa. Skurczył się (z ok. 60% w latach poprzednich do 30,6%) obszar, na którym notowano przekroczenia rzędu 1000-2000 eq·ha⁻¹rok⁻¹. Zajmował on teren w Polsce środkowej i na środkowym południu (na południowy zachód od linii Wisły) oraz na Nizinie Szczecińskiej. Tym samym wzrósł udział ekosystemów narażonych na mniejsze przekroczenia - rzędu 500-1000 eq·ha⁻¹rok⁻¹ (do 61%). W klasie o mniejszych przekroczeniach również przybyło ekosystemów leśnych – ich udział wzrósł z 2,1% w roku 1990 do 6,4% w 1995. Zlokalizowane one były na krańcach północnych, szczególnie na północnym wschodzie.

W latach 2000 i 2004 sytuacja się ustabilizowała: ok. 69% ekosystemów leśnych w Polsce charakteryzowało się przekroczeniami ładunków krytycznych azotu pokarmowego w granicach 500-1000 eq·ha⁻¹rok⁻¹. Większe wartości przekroczeń miały miejsce w części województwa mazowieckiego, łódzkiego, świętokrzyskiego, opolskiego, śląskiego, części małopolskiego i podkarpackiego – w części środkowej i południowej kraju, w większości na zachód od linii Wisły. Obszar maksymalnych przekroczeń, rzędu 2000-3500 eq·ha⁻¹rok⁻¹ występował w części województwa śląskiego. Natomiast w pasie pojezierzy, szczególnie na Mazurach i Suwalszczyźnie występowały niewielkie obszary przekroczeń ładunków krytycznych eutrofizacji wynoszących od 0 do 200 eq·ha⁻¹rok⁻¹ (Mill, 2006; mapy udostępnione na potrzeby pracy).



Rys. 5.6. Przekroczenia ładunków krytycznych azotu pokarmowego w Polsce w poszczególnych latach [$\text{eq}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{rok}^{-1}$]. Źródło: Mill – udostępnione na potrzeby pracy.

Rozpatrując lokalizację polskich stacji EMEP-u na mapach przekroczeń ładunków krytycznych eutrofizacji dla lat 1980-2004 można stwierdzić, że stacje w rejonu Polski północnej – Suwałki/Diabla Góra i Łeba reprezentowały we wszystkich analizowanych latach te niewielkie obszary, na których przekroczenia ładunków krytycznych były najmniejsze i wynosiły $0-200 \text{ eq}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{rok}^{-1}$ (Tab. 5.4). W latach 1980 i 1985 przekroczenia ładunków krytycznych azotu pokarmowego w okolicach stacji na Śnieżce i w Jarczewie sięgały $1000-2000 \text{ eq}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{rok}^{-1}$, a w kolejnych latach zmalały do $500-1000 \text{ eq}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{rok}^{-1}$ – na Śnieżce od 1990 roku, a w Jarczewie od 2000.

Zatem we wszystkich rejonach reprezentowanych przez polskie stacje miały miejsce większe przekroczenia ładunków krytycznych eutrofizacji niż kwasowości. Od roku 1980 do 2004 ekosystemy leśne w okolicach stacji narażone były na

mniejsze (Polska północna) lub większe (Polska środkowo-wschodnia i południowa) przekroczenia ładunków krytycznych azotu pokarmowego.

Tabela 5.4. Zakres przekroczeń ładunków krytycznych azotu pokarmowego dla ekosystemów leśnych w rejonach stacji EMEP-u (na podstawie map - Mill).

lata	zakres przekroczeń ładunków krytycznych eutrofizacji [eq ha ⁻¹ rok ⁻¹]			
stacja	Suwałki/Diabla Góra	Jarczew	Śnieżka	Łeba
1980	200-500	1000-2000	1000-2000	200-500
1985	200-500	1000-2000	1000-2000	200-500
1990	200-500	1000-2000	500-1000	200-500
1995	200-500	1000-2000	500-1000	200-500
2000	200-500	500-1000	500-1000	200-500
2004	200-500	500-1000	500-1000	200-500

Podsumowanie

- Nawet w latach, w których notowano największe wartości stężenia, nie miało miejsca przekroczenie wartości dopuszczalnych stężenia SO₂ i NO₂ na stacjach EMEP-u – zarówno ze względu na ochronę zdrowia, jak i ochronę roślin;
- Stacja w Jarczewie reprezentuje obszar największych przekroczeń ładunków krytycznych kwasowości, Łeba – mniejszych a Diabla Góra i Śnieżka położone są w miejscach, w których nie są przekraczane ładunki krytyczne kwasowości dla ekosystemów leśnych;
- Przekroczenia te miały w okresie 1985-2004;
- Od roku 1980 do 2004 ekosystemy leśne w okolicach stacji narażone były na mniejsze (Polska północna) lub większe (Polska środkowo-wschodnia i południowa) przekroczenia ładunków krytycznych azotu pokarmowego;
- We wszystkich rejonach reprezentowanych przez polskie stacje miały miejsce większe przekroczenia ładunków krytycznych eutrofizacji niż kwasowości.

6. Porównanie wyników pomiarów i obliczeń modelu

Wyniki pomiarów odzwierciedlają stan zanieczyszczenia atmosfery w czasie rzeczywistym. Dysponując długimi seriami danych można wnioskować o tendencji zmian poziomu stężeń i depozycji od początku prowadzenia monitoringu w danym punkcie pomiarowym do chwili obecnej. Informacje te – w odróżnieniu od rezultatów obliczeń modelowych – mają charakter punktowy, jednak są wykorzystywane do weryfikacji modelu. Postawiono tezę, iż model odzwierciedla rzeczywistość w rejonach reprezentowanych przez stacje pomiarowe w różnej skali czasowej (rok, sezon, epizody, trendy), zatem jego wyniki są wiarygodne na większym obszarze, także tam, gdzie nie są prowadzone pomiary, co pozwala na ekstrapolacje obliczonych pól stężeń i depozycji.

Podstawę do porównań stanowiły dobowe wyniki pomiarów dostępne z każdej ze stacji (różne długości serii pomiarowych) oraz dobowe wyniki obliczeń modelowych dla kwadratów 50×50 km, w których zlokalizowane są stacje, udostępnione na potrzeby niniejszej pracy przez MSC-W EMEP dla lat 1980, 1985, 1990, 1995, 1996, 1997, 1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003 i 2004. Skrócony opis modelu przedstawiono (wraz z bibliografią) w rozdziale 1.

Dla Suwałk i Diablej Góry przeprowadzono porównanie wyników pochodzących z połączonych serii pomiarowych z tych stacji i połączonych dla dwóch kwadratów wyników obliczeń modelowych (tak, by wyniki obliczeń odpowiadały pomiarom na stacjach).

Bazując na wynikach dobowych zbadano korelacje pomiędzy dobowymi rezultatami pomiarów na każdej ze stacji i obliczeń modelowych w kwadracie reprezentowanym przez tę stację dla poszczególnych zanieczyszczeń. Aby umożliwić porównanie wyników pomiędzy stacjami ograniczono okres porównawczy do lat 1995-2004 (wspólnego dla wszystkich stacji). Stacja w Diablej Górze przejęła obowiązki stacji w Suwałkach w 1993 roku, stąd prezentowane dla tego okresu wyniki pochodzą tylko z Diablej Góry; od tego czasu nie prowadzono na tej stacji pomiarów stężenia NH_4^+ i NO_3^- w powietrzu. Przedstawione w Tab. 6.1. współczynniki korelacji wskazują zarówno na różnice pomiędzy stacjami, jak i pomiędzy zanieczyszczeniami powietrza. Na stacjach zlokalizowanych na nizinach współczynniki korelacji r dla analizowanych zanieczyszczeń powietrza wahały się od 0,48 do 0,76. Wyniki uzyskane dla stacji górskiej i kwadratu, w którym jest ona zlokalizowana świadczą o małej zgodności rezultatów pomiarów i obliczeń modelowych i sygnalizują problem, który będzie wyjaśniany w dalszej części pracy. Podstawową przyczyną tej sytuacji jest fakt, że wyniki obliczeń modelowych zostały wykonane dla uśrednionej wysokości terenu nad poziomem morza w tym kwadracie (1180 m n.p.m.) i porównywano je z wynikami pomiarów wykonywanych na szczycie Śnieżki (1602 m n.p.m.).

Tabela 6.1. Współczynniki korelacji dla dobowych wyników pomiarów i obliczeń modelowych stężenia zanieczyszczeń powietrza na poszczególnych stacjach w latach 1995-2004. Współczynniki korelacji (poza zaznaczonym kolorem czerwonym i kursywą) są istotne z $p < 0,05$.

stacja/kwadrat	S-SO ₂	S-SO ₄	N-NO ₂	N-NO ₃	N-(HNO ₃ +NO ₃)	N-NH ₄	N-(NH ₃ +NH ₄)
Suwałki+Diabla Góra	0.71	0.69	0.68		0.66		0.50
Jarczew	0.72	0.55	0.61	0.68	0.71	0.63	0.48
Łeba	0.65	0.54	0.71	0.68	0.70	0.76	0.68
Śnieżka	0.12	0.15	0.22	-0.07	<i>-0.01</i>	0.06	0.08

Największy współczynnik korelacji uzyskano dla stężenia jonów amonowych w powietrzu na stacji w Łebie (0,76), ale dla sumy amoniaku i jonów amonowych był on mniejszy (0,68). Natomiast dla stacji Diabla Góra i Jarczew uzyskano najmniejsze współczynniki korelacji dla sumy związków azotu zredukowanego, co może świadczyć o istnieniu niewielkich lokalnych źródeł emisji amoniaku w rejonie stacji, których nie uwzględniono w modelu. Jest to tym bardziej prawdopodobne, że w kwadratach z tymi stacjami znajdują się tereny użytkowane rolniczo (a rolnictwo jest głównym sektorem odpowiedzialnym za emisję NH_3). Wysokie wartości współczynników korelacji charakteryzowały rezultaty obliczeń modelowych i pomiarów stężenia dwutlenku siarki w kwadratach z Jarczewem (0,72) i Diablą Górą (0,71), natomiast dla siarczanów były one mniejsze (odpowiednio 0,55 i 0,69). Mniejsze współczynniki korelacji obserwowano dla wyników stężenia związków siarki w Łebie, ale większy niż na innych stacjach był współczynnik korelacji dla stężenia NO_2 w kwadracie z tą stacją. Dla tego zanieczyszczenia najmniejszy współczynnik korelacji odnotowano w Jarczewie. Dla pozostałych związków azotu utlenionego współczynniki korelacji na stacjach nizinnych były zbliżone (najmniejszy dla $\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$ w Diabłej Górze). Przedstawione współczynniki korelacji są na ogół wyższe od prezentowanych w raportach EMEP dla całej sieci (Fagerli, 2005; Fagerli i in., 2006).

Mniejsze współczynniki korelacji charakteryzowały zanieczyszczenia opadów – zarówno stężenie, jak i depozycję badanych substancji zakwaszających (Tab. 6.2). Najwyższe wartości osiągały na wszystkich stacjach współczynniki korelacji dla wysokości opadów. W większości przypadków powodowało to uzyskanie lepszej zgodności wyników dla depozycji niż dla stężenia tych składników. Współczynniki korelacji dla stężeń związków siarki i azotu w opadach dla kwadratu ze Śnieżką nie odbiegały od uzyskanych w kwadratach z innymi stacjami (0,22 – 0,38), a w przypadku depozycji związków azotu były mniejsze niż na nizinach. Uzyskane dla polskich stacji EMEP-u wyniki były porównywalne z prezentowanymi dla całej sieci w raportach EMEP (Fagerli, 2005; Fagerli i in., 2006).

Tabela 6.2. Współczynniki korelacji dla dobowych wyników pomiarów i obliczeń modelowych wysokości opadów oraz stężenia zanieczyszczeń w opadach i ich depozycji do podłoża na poszczególnych stacjach w latach 1995-2004. Współczynniki korelacji są istotne z $p < 0,05$.

stacja/kwadrat	h	stężenie			depozycja		
		S-SO ₄	N-NO ₃	N-NH ₄	S-SO ₄	N-NO ₃	N-NH ₄
Suwałki+Diabla Góra	0,49	0,30	0,38	0,22	0,36	0,43	0,33
Jarczew	0,52	0,34	0,30	0,25	0,25	0,31	0,35
Łeba	0,48	0,30	0,28	0,26	0,33	0,35	0,34
Śnieżka	0,45	0,37	0,33	0,25	0,29	0,17	0,19

Na podstawie dobowych wyników pomiarów i obliczeń modelowych obliczono średnie roczne i średnie miesięczne wartości stężenia zanieczyszczeń w powietrzu (średnie arytmetyczne), średnie roczne i miesięczne stężenia w opadach (średnie ważone po wysokości opadu) oraz sumaryczne wysokości opadów i wielkości depozycji w latach i miesiącach. Wartości te porównano w następujących podzdziałach.

W większości przypadków na prezentowanych wykresach zachowano jednakową skalę, aby ułatwić ocenę stopnia rozbieżności wyników pomiarów i obliczeń na poszczególnych stacjach.

6.1. Porównanie wartości rocznych

Ze względu na różną długość serii pomiarowych dostępnych z poszczególnych stacji zaprezentowano wyniki pomiarów na tle dostępnych wyników obliczeń modelowych (nawet, jeśli wyniki obliczeń były dostępne dla lat, w których jeszcze nie prowadzono pomiarów na danej stacji). W ten sposób dla wszystkich stacji pokazano wyniki obliczeń dla tego samego okresu (1980-2004) i dostępne wyniki pomiarów.

Jako miarę służącą do porównania wyników pomiarów i obliczeń przyjęto względne różnice wyników obliczeń modelowych i pomiarów, przy czym jako wartości odniesienia traktowano wyniki pomiarów. Różnice te obliczano według wzoru:

$$WR_{ij} = \frac{M_{ij} - P_{ij}}{P_{ij}} \cdot 100\% \quad (6.1)$$

gdzie:

WR_{ij} – względna różnica wyniku dla i-tej substancji w j-tym roku [%],

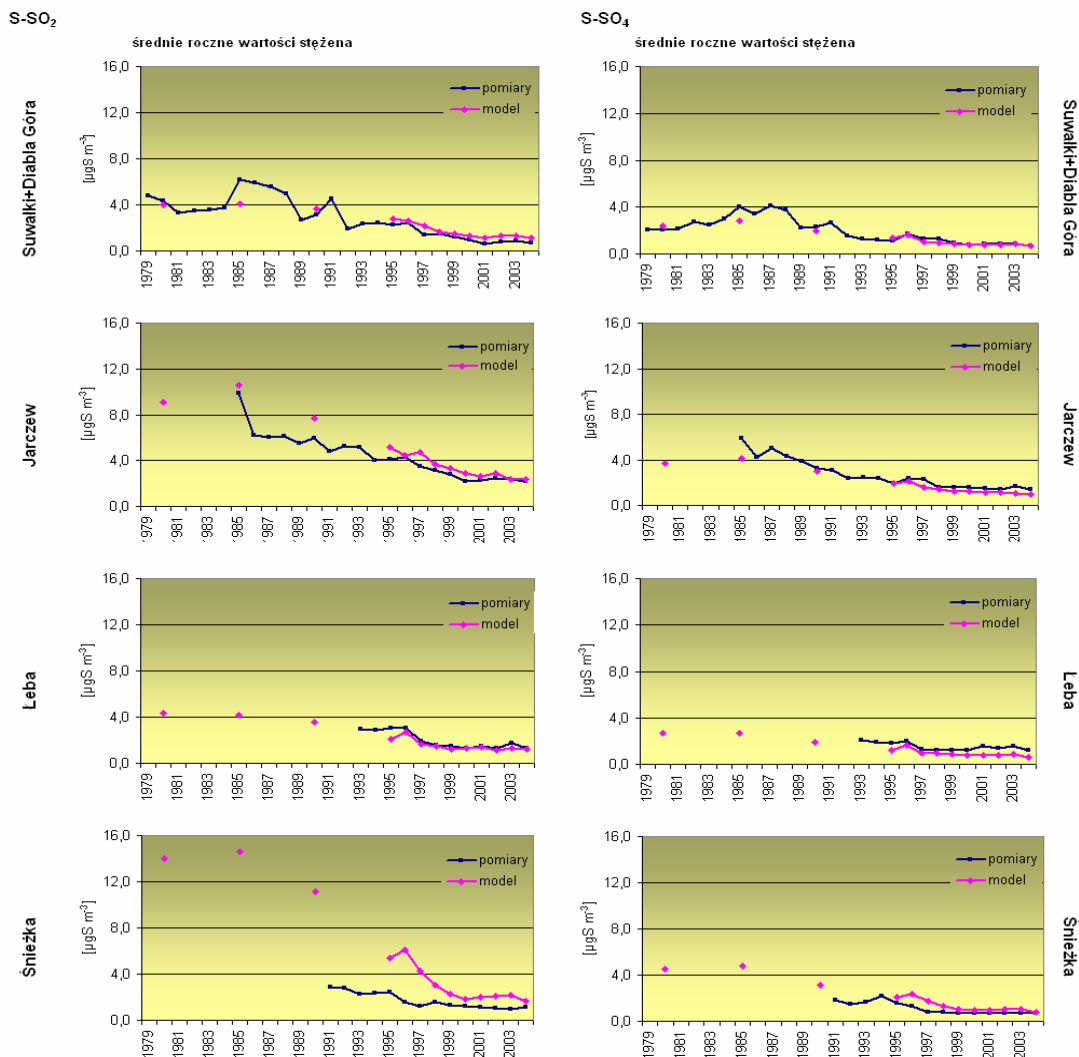
M_{ij} – wynik obliczeń modelowych dla i-tej substancji w j-tym roku,

P_{ij} – wynik pomiarów i-tej substancji w j-tym roku.

6.1.1. Związki siarki

W niniejszym podrozdziale zaprezentowano porównanie średnich rocznych wartości stężenia dwutlenku siarki i siarczanów w powietrzu, średnich rocznych wartości stężenia siarczanów w opadach oraz rocznych wartości depozycji siarczanów do podłoża. Dodatkowo porównano roczne wysokości opadu, gdyż depozycja zanieczyszczeń kształtowana jest zarówno przez stężenie danego składnika, jak przez wysokość opadu.

Na stacjach nizinnych wyniki obliczeń modelowych dobrze oddają poziom i tendencję zmian stężenia dwutlenku siarki w powietrzu (Rys. 6.1) – w ostatnich latach na wszystkich stacjach notowano najmniejsze wartości w wieloleciu, a względne różnice średnich rocznych wartości stężenia (obliczonego i zmierzonego) sięgały od kilku do kilkudziesięciu procent. Dla Suwałk i Diablej Góry oraz dla Jarczewa model nieznacznie zawyżał wyniki, a dla Łeby wyższe wyniki uzyskano z pomiarów. Największe różnice na poszczególnych stacjach występowały w różnych latach i trudno dopatrzeć się wspólnej prawidłowości. Jedynie w Diablej Górze w ostatnich latach różnice były większe niż w początkowym okresie (w pierwszych porównywanych latach wspólnej serii wyniki pomiarów były większe niż wyniki obliczeń). Inaczej sytuacja przedstawiała się dla stacji na Śnieżce – model wyraźnie zawyżał wyniki. Względne różnice wyników obliczeń i pomiarów sięgnęły od 52% w 2000 do 300% w 1996 roku. Różnice te malały od 1996 do 2000 roku, a potem znów rosły do 2003, który był rokiem ekstremalnych warunków meteorologicznych w Europie i w Polsce (Fagerli, 2005); w 2004 osiągnęły wartość zbliżoną do najmniejszej.

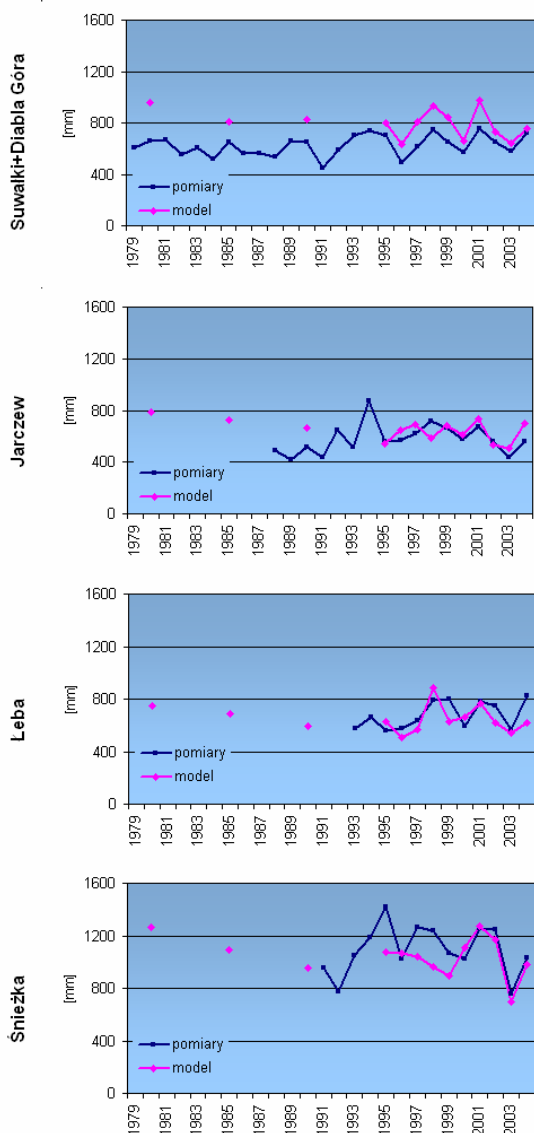


Rys. 6.1. Porównanie średnich rocznych wartości stężeń związków siarki w powietrzu na podstawie pomiarów i obliczeń modelowych.

Stężenia siarki w postaci siarczanów osiągały a ogół mniejsze wartości niż w postaci dwutlenku siarki, przy czym w ostatnich latach znacznie się do siebie zbliżyły (szczególnie w Diabłej Górze). Obliczenia modelowe uchwyciły tę prawidłowość podobnie, jak pomiary (Rys. 6.1). Na stacjach nizinnych uzyskiwano na ogół (poza czterema latami dla połączonej serii z Suwałk i Diabłej Góry) większe średnie roczne wartości stężenia siarczanów w powietrzu na podstawie pomiarów niż na podstawie obliczeń modelowych, a różnice sięgały od kilku do kilkudziesięciu procent (maksymalnie 50% w Łebie w 2001 i 2004 roku a minimalnie 0 i 1% w Diabłej Górze w latach 2000, 2003 i 2004). W większości przypadków różnice te były największe dla stacji w Łebie, co można przypisać wpływowi aerozolu morskogo zawierającego siarczany na rezultaty pomiarów, który nie został skorygowany dla serii pomiarowej (Granat, 1978). Składnik ten nie jest uwzględniany w obliczeniach modelowych. Podobnie, jak w przypadku SO_2 , model zawyżał wyniki obliczeń stężenia SO_4^{2-} w kwadracie, w którym zlokalizowana jest Śnieżka, jeśli porównuje się je z rezultatami pomiarów ze szczytu góry. Jednak różnice te były mniejsze niż w przypadku SO_2 , a w ostatnim roku różnica ta wyniosła tylko 1%.

Lata, w których różnice między wynikami obliczeń a danymi pomiarowymi były największe dla obu związków siarki oznaczanych w powietrzu nie pokrywają się.

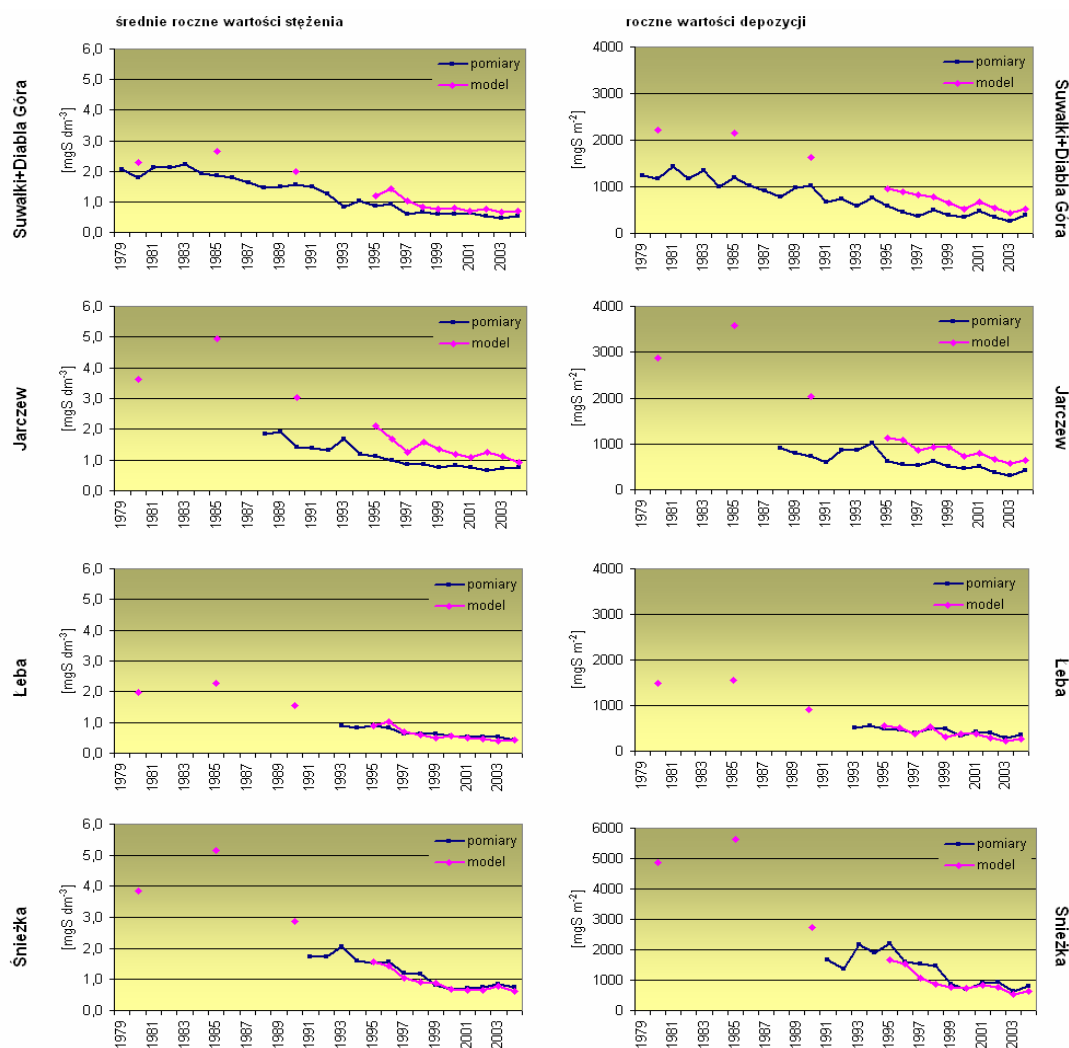
Wielkość mokrej depozycji danego składnika do podłoża zależy od jego stężenia w opadach i wysokości opadu. Dlatego do analizy włączono porównanie wysokości opadu określanej przez model i mierzonej na stacjach. Opisane poniżej prawidłowości dotyczące wysokości opadu pochodzącej z obliczeń i pomiarów będą przywoływane podczas omawiania depozycji związków azotu do podłoża z opadami.



Rys. 6.2. Porównanie rocznych sum wysokości opadów na podstawie pomiarów i obliczeń modelowych.

Zarówno z obliczeń, jak i z pomiarów wynika, że na stacjach nizinnych roczne sumy opadów były niższe niż w górach (Rys. 6.2). Jedynie w roku 1992 i 2003 roczne sumy opadów na Śnieżce osiągnęły poziom typowy dla stacji nizinnych – poniżej 800 mm. Spośród stacji nizinnych największe sumy opadów były charakterystyczne dla stacji reprezentujących rejon pojezierzy: Suwałk i Diablej Góry; następną w kolejności pod tym względem była stacja nadmorska w Łebie. Jedynie dla połączonej serii z Suwałk i Diablej Góry we wszystkich latach model zawyżał wyniki. Dla pozostałych stacji w niektórych latach zmierzono większe sumy opadów niż obliczone przez model, w innych było odwrotnie. Względne różnice wyników sięgały od -25% w Łebie w 2004 roku do 46% w Suwałkach w 1980 roku. Obliczenia modelowe dobrze odzwierciedlały lata suche i mokre, wykazane przez pomiary. Wielkość różnic rocznych sum opadów zmierzonych i obliczonych nie zależy od tego, czy dany rok zalicza się do lat suchych, czy do mokrych.

Stężenia siarczanów w opadach osiągały w ostatnich latach zbliżone wartości na wszystkich stacjach, choć obliczenia modelowe wykazały w latach 80-tych dużo większe wartości na Śnieżce i w Jarczewie niż w ostatnim okresie (Rys. 6.3). Najbardziej zbliżone do wyników pomiarów były obliczenia przeprowadzone dla kwadratów, w których zlokalizowane są stacje Łeba i Śnieżka – różnice sięgały od -23 do 24%, przy czym w większości lat były one ujemne. W kwadratach z Suwałkami, Diablą Górą i Jarczewem model zawyżał wyniki, a różnice wynosiły od 10% (Diabla Góra, 2001) do 116% (Jarczew, 1990).



Rys. 6.3. Porównanie średnich rocznych wartości stężenia w opadach oraz depozycji $S-SO_4^{2-}$ do podłoża na podstawie pomiarów i obliczeń modelowych.

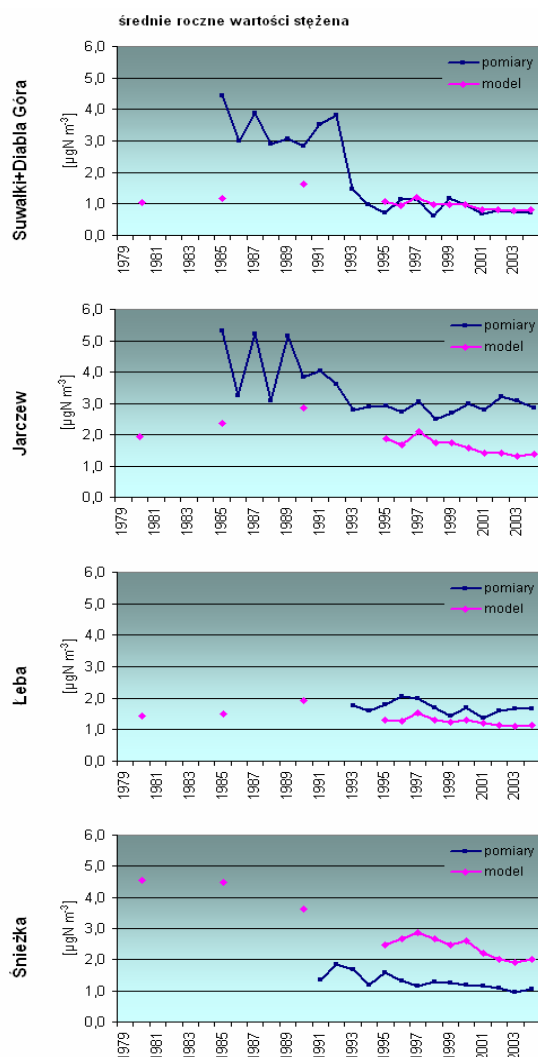
Podobne relacje pomiędzy wynikami pomiarów a obliczeniami modelowymi, jak obserwowane dla stężenia siarczanów w opadach, wykazano dla depozycji (Rys. 6.3). Najmniejsze różnice uzyskano dla Śnieżki i Jarczewa (od kilku do kilkudziesięciu procent, przy większości wyników zaniżonych przez model), a znacząco większe dla serii z Suwałk i Diabłej Góry oraz Jarczewa (przy zawyżaniu wartości przez model w granicach od 36% (Diabla Góra, 2004) do 179% (Jarczew, 1990)). Różnice te zostały w poszczególnych latach zmodyfikowane wskutek nakładania się różnic wyników obliczeń i pomiarów stężenia SO_4^{2-} w opadach i wysokości opadów. W przypadkach, gdy różnice dla stężeń i sum opadów były

takiego samego znaku, różnica dla depozycji uległa zwiększeniu, natomiast wówczas, gdy były one innego znaku różnica dla depozycji się zmniejszyła lub nawet zmieniła znak. Dla serii z Suwałk i Diablej Góry model zawyżał wyniki zarówno w przypadku stężenia SO_4^{2-} , jak i wysokości opadów, co skutkowało zwiększeniem różnic wyników depozycji (średnia różnica wyniosła 67%). Dla serii z Jarczewa model zawyżał wyniki stężenia SO_4^{2-} i w większości lat zawyżał również wysokość opadów. W tych latach depozycja różniła się w większym stopniu niż stężenia siarczanów w opadach. Jednak w trzech latach, w których zmierzona wysokość opadu była większa od obliczonej (1995, 1998 i 2001) względne różnice pomiędzy obliczoną i zmierzoną depozycją były mniejsze niż różnice stężenia SO_4^{2-} . Średnia różnica pomiędzy wynikami depozycji siarczanów dla dwóch metod oceny wyniosła w Jarczewie 79%. Dla serii z Łeby i ze Śnieżki różnice pomiędzy wynikami obliczeń modelowych i pomiarów stężenia SO_4^{2-} i wysokości opadów osiągnęły podobny rząd wielkości (od kilku do kilkudziesięciu procent), co w kilku przypadkach zdecydowało o zmianie znaku różnicy wyników w przypadku depozycji SO_4^{2-} z opadami. Średnia różnica pomiędzy wynikami obliczeń i pomiarów depozycji SO_4^{2-} wyniosła w Łebie - 8% (dla stężenia -3%, a dla wysokości opadów -6%), a na Śnieżce 17% (po 9% dla stężenia i wysokości opadów).

6.1.2. Związki azotu

W niniejszym podrozdziale zaprezentowano porównanie średnich rocznych wartości stężenia związków azotu utlenionego w powietrzu: dwutlenku azotu (NO_2), azotanów (NO_3^-), sumy kwasu azotowego i azotanów ($\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$), związków azotu zredukowanego w powietrzu: jonów amonowych (NH_4^+) oraz sumy amoniaku i jonów amonowych ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$). Analizowano również wyniki pomiarów i obliczeń modelowych stężenia w opadach azotanów (NO_3^-) i jonów amonowych (NH_4^+) oraz depozycji tych składników z opadami do podłoża. Jedynie dla serii Suwałki+Diabla Góra nie przedstawiono porównania wyników obliczeń i pomiarów stężenia azotanów i jonów amonowych w powietrzu, gdyż pomiary te prowadzone były tylko na stacji w Suwałkach (do roku 1992), a modelu dane dla tych składników dostępne są od roku 1990, zatem porównanie objęłoby zaledwie po jednej parze wyników.

Wyniki pomiarów stężenia dwutlenku azotu prowadzonych na stacjach Suwałki i Jarczew w latach 80-tych były dużo wyższe od uzyskanych w tym okresie wyników obliczeń modelowych (Rys. 6.4). W latach 90-tych na stacji w Jarczewie nastąpiło zbliżenie wyników obliczeń i pomiarów, a po przeniesieniu stacji z Suwałk do Diablej Góry uzyskano daleko idącą zgodność wyników (względne różnice rzędu kilku – kilkunastu procent, poza latami 1995 i 1998, gdy sięgnęły ok. 50%). Uwzględniając większą rozbieżność wyników na początku porównywanego okresu i mniejszą po przeniesieniu stacji średnia względna różnica wyniosła 0%, przy czym w niektórych latach wyniki uzyskane z pomiarów były większe od obliczonych, a w niektórych odwrotnie. Na pozostałych stacjach nizinnych pomiary dały wyższe wyniki niż obliczenia modelowe, co może świadczyć o wpływie lokalnych źródeł emisji, których nie uwzględnia model. Względne różnice wyników obliczeń i pomiarów stężenia NO_2 w powietrzu były większe dla stacji w Jarczewie (od 25 do 48%) niż dla stacji w Łebie (od 14 do 39%). Odwrotnie sytuacja przedstawiała się w kwadracie ze stacją na Śnieżce – model zawyżał wyniki w stosunku do wyników pomiarów ze stacji na Śnieżce średnio o 100% (od 89 do 120%), co mogło się wiązać ze wspomnianymi wcześniej różnicami poziomu stacji i średniego poziomu kwadratu. Mogło to doprowadzić do sztucznego zawyżenia liczby sytuacji, gdy stacja (a w modelu kwadrat z nią) znajdowała się w warstwie mieszania.

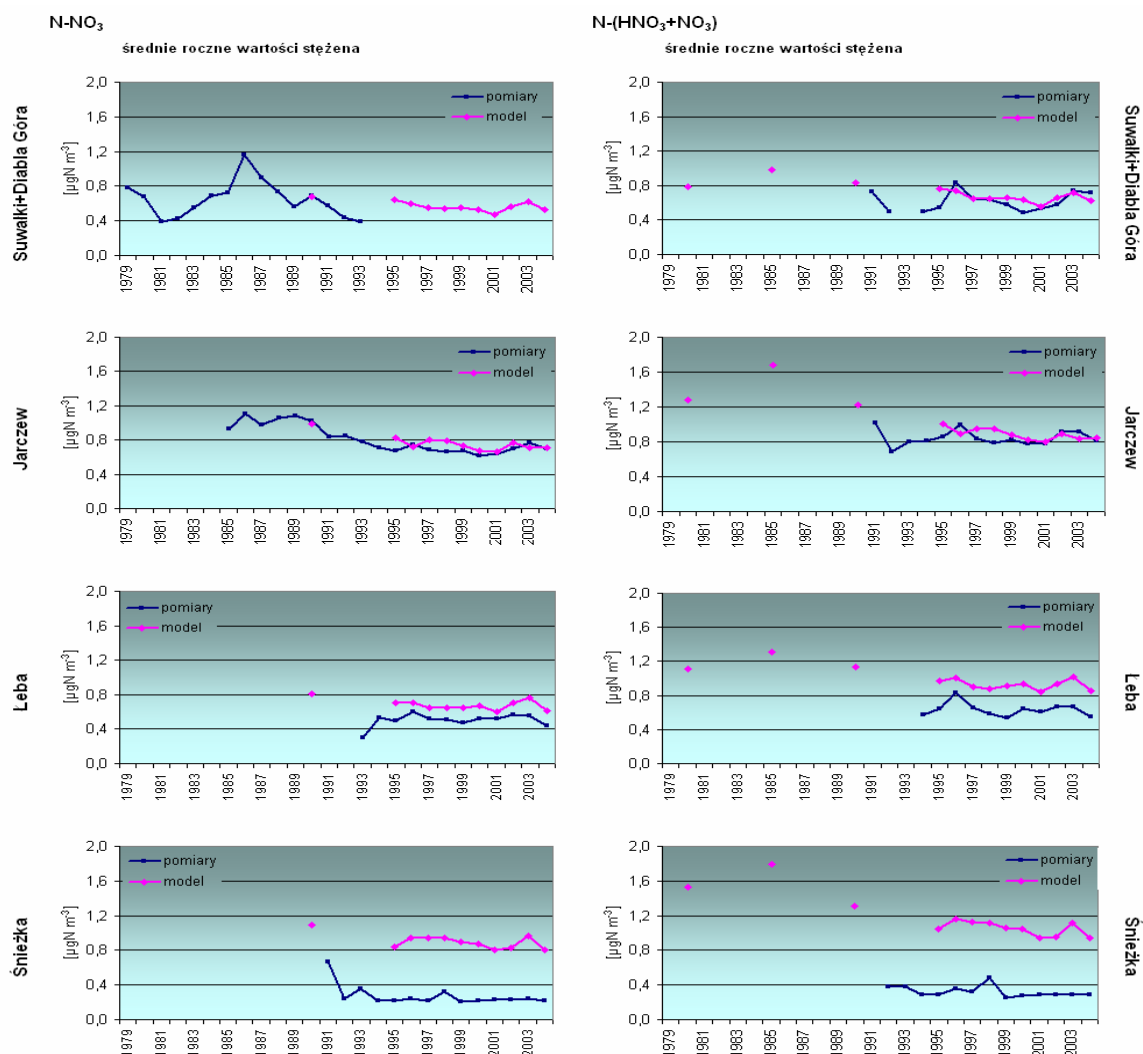


Rys. 6.4. Porównanie średnich rocznych wartości stężenia N-NO₂ w powietrzu na podstawie pomiarów i obliczeń modelowych.

Względne różnice przyjmowały zarówno wartości dodatnie – świadczące o uzyskiwaniu wyższych wartości z obliczeń, jak i ujemne – świadczące o wyższych wynikach pomiarów. Średnia różnica wyniosła 8% w Diabłej Górze i 5% w Jarczewie. Wyniki obliczeń modelowych dla kwadratu reprezentowanego przez stację w Łebie były we wszystkich porównywanych latach większe niż wyniki pomiarów – względne różnice wyniosły od 21 do 68%. Wyniki obliczeń odzwierciedlały dobrze zmiany z roku na rok wykazane przez pomiary – wzrostom stężenia sumy związków azotu utlenionego w powietrzu towarzyszyły wzrosty wyników obliczeń, a spadkom – spadki. Ale względne różnice wyników były większe w Łebie w przypadku sumy związków azotu utlenionego niż w przypadku samych azotanów. Podobnie, jak w przypadku azotanów, największe rozbieżności pomiędzy wynikami obserwowano na Śnieżce – model znacząco zawyżał wartości stężenia HNO₃+NO₃⁻. Średnia wartość względnych różnic wyników wyniosła 243%, a ich zakres osiągnął od 130 do 319%. We wszystkich porównywanych latach były to wartości niższe niż w przypadku stężenia azotanów w powietrzu. W latach 1998-2004 przebieg wartości względnych różnic wyników obliczeń modelowych i pomiarów dla sumy HNO₃+NO₃⁻ i NO₃⁻ był bardzo zbliżony (przy mniejszych wartościach dla sumy związków azotu).

Wyniki obliczeń modelowych stężenia azotanów w powietrzu odzwierciedlały dość dobrze sytuację wykazaną przez wyniki pomiarów – stosunkowo niewielka zmienność wartości średnich z roku na rok i nieznacznie niższe wartości w ostatnich latach w stosunku do roku 1990 (Rys. 6.5). Najmniejsze różnice względne wyników zanotowano w Jarczewie, przy czym w większości lat model zawyżał wyniki (od 3 do 24%). We wszystkich latach wyniki obliczeń były większe od wyników pomiarów w Łebie i na Śnieżce. Względne różnice w Łebie sięgały od 14 do 40%. Natomiast wyniki obliczeń dla kwadratu ze Śnieżką różniły się od wyników pomiarów na stacji średnio o 286%, wahając się w poszczególnych latach od 196 do 338%. Zatem model znacznie zawyżał wyniki, prawdopodobnie również w wyniku różnic porównywanych poziomów.

W przypadku sumy kwasu azotowego i azotanów w powietrzu największą zgodność wyników obliczeń modelowych i pomiarów stwierdzono w kwadratach reprezentowanych przez Diabłą Górę i Jarczew (Rys. 6.5).

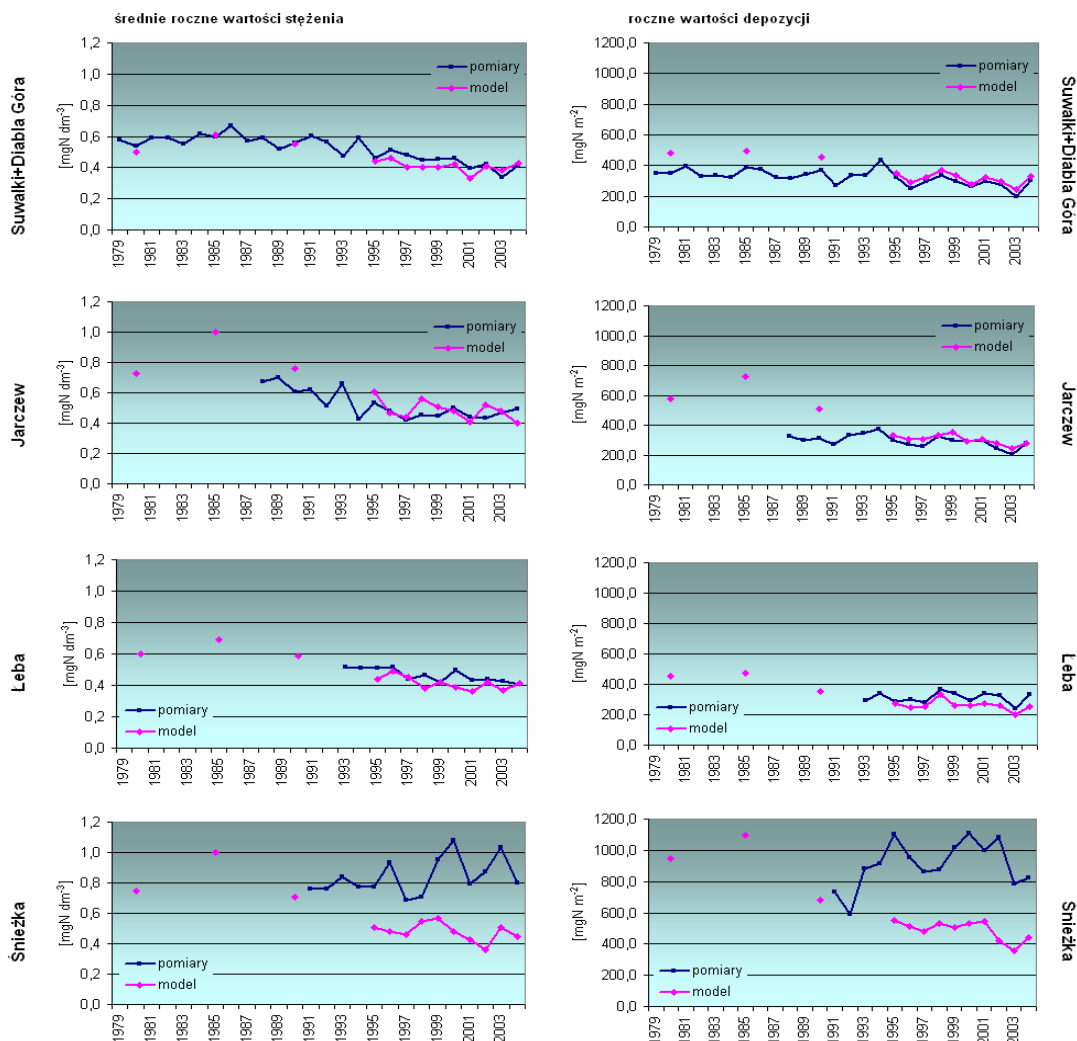


Rys. 6.5. Porównanie średnich rocznych wartości stężenia N-NO_3^- i $\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$ w powietrzu na podstawie pomiarów i obliczeń modelowych.

Przebieg średnich rocznych wartości stężenia azotanów w opadach atmosferycznych na poszczególnych stacjach, określony na podstawie pomiarów i obliczeń modelowych pokazano na Rys. 6.6. Na stacjach nizinnych model dobrze odzwierciedlał zarówno wartości uzyskane w wyniku pomiarów na stacjach w kwadratach, w których stacje te są zlokalizowane, jak i tendencje zmian tego stężenia w porównywanych okresach. Dla połączonej serii z Suwałk i Diabiej Góry model bardzo dobrze oddawał uzyskiwane wyniki także w początkowym okresie pomiarów – w latach 80-tych. Względne różnice wyniosły od -16% w 2001 roku do 12% w 2003 (przy średniej wartości różnic wynoszącej -6%). W większości przypadków model nieco zaniżał wyniki. Podobna sytuacja miała miejsce w kwadracie ze stacją w Łebie – w większości lat model nieznacznie zaniżał wyniki a względne różnice osiągały wartości od -21 do 2% (średnio -9%).

Z kolei w kwadracie z Jarczewem mniejsze wyniki obliczeń niż wyniki pomiarów na stacji uzyskano w czterech spośród jedenastu porównywanych lat. Średnio wyniki różniły się o 7%. Inaczej niż w przypadku stężenia siarczanów, wyniki pomiarów stężenia azotanów w opadach na Śnieżce znacznie przewyższały wyniki uzyskane z obliczeń modelowych dla tego kwadratu. Względne różnice osiągały od -22% w 1998

roku do -59% w 2002 (Rys. 6.6). Przyczyną może być to, że model nie uwzględnia mokrej depozycji w postaci mgieł, co na Śnieżce jest efektywnym mechanizmem kształtowania wielkości mokrej depozycji (Dubicki, 1995).



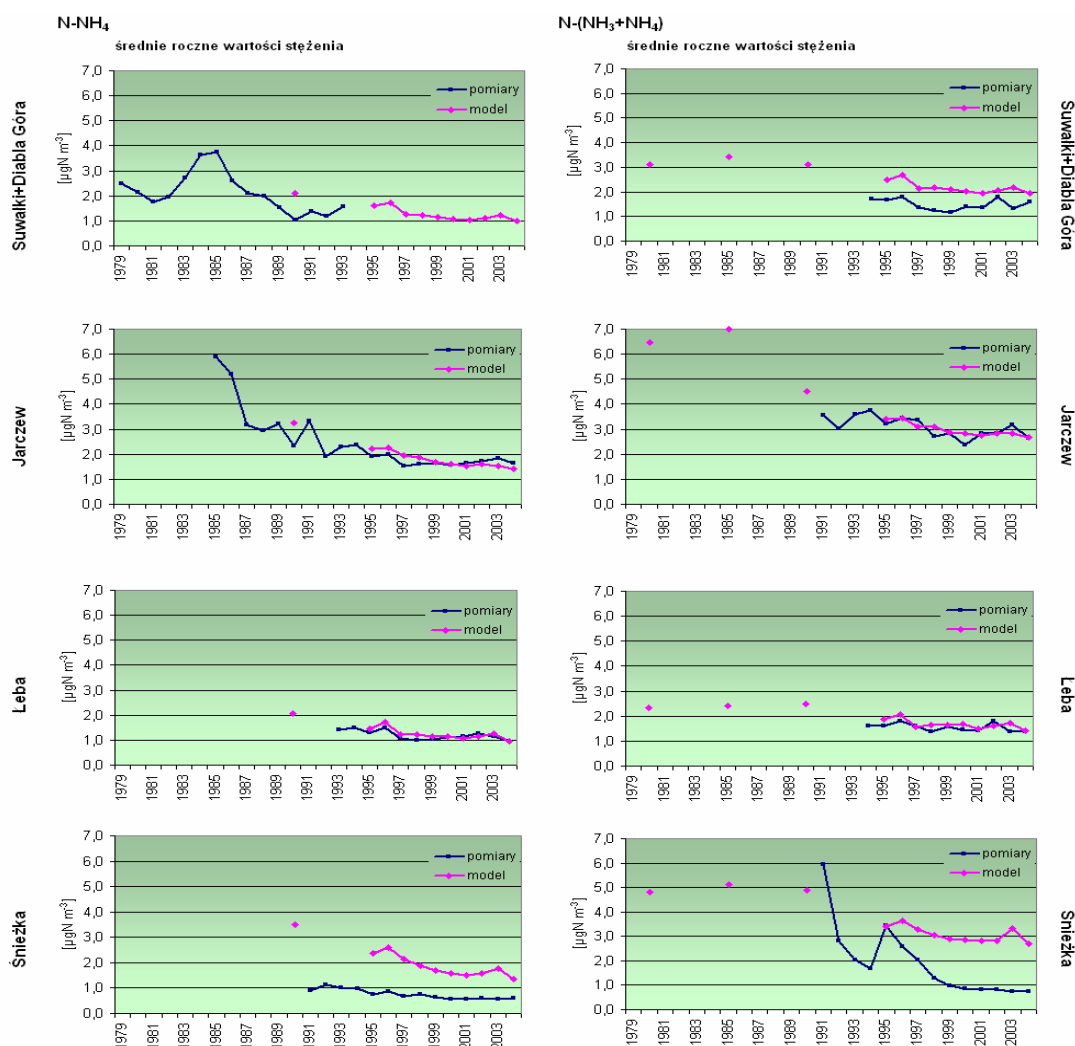
Rys. 6.6. Porównanie średnich rocznych wartości stężenia w opadach i depozycji do podłoża N-NO_3^- na podstawie pomiarów i obliczeń modelowych.

Przy opisywaniu różnic wielkości depozycji określonej na podstawie pomiarów i obliczeń modelowych wykorzystywano informacje o różnicach stężenia azotanów w opadach i opisanych wcześniej (w podrozdziale dotyczącym związków siarki) różnicach wysokości opadów. Od roku 1995 stwierdzono bardzo dużą zgodność przebiegu rocznych wartości depozycji azotanów w kwadracie reprezentowanym przez stację w Diabłej Górze – przebiegi były niemal identyczne z nieznacznym przesunięciem wyników pochodzących z modelu w stronę wyższych wartości (Rys. 6.6). W tym okresie względne różnice wyników sięgały od 5 do 24% (średnio 15%). Były one mniejsze od tych z wcześniejszego okresu, reprezentowanego przez obliczenia dla kwadratu z Suwałkami i pomiary na tej stacji. Względne różnice wyników obliczeń modelowych i pomiarów stężenia azotanów w opadach zostały tak zmodyfikowane przez różnice wysokości opadów, że we wszystkich latach model zawyżał wyniki.

Bardzo zbliżone przebiegi rocznych wartości depozycji NO_3^- uzyskano w Jarczewie i w Łebie, przy czym w środkowej Polsce model zawyżał wyniki średnio o

15% (w roku 1990 o 61%, a w okresie 1995-2004 od 2 do 18%), a na wybrzeżu zaniżał średnio o 15% (różnice sięgały od -4 do -22%). W przypadku kwadratu obejmującego góry relacja pomiędzy wynikami pomiarów i obliczeń modelowych depozycji azotanów nie uległa znaczącym zmianom w stosunku do obserwowanej dla stężenia – model znacząco zaniżał wyniki we wszystkich latach (Rys. 6.6). Po modyfikacji różnic stężenia przez różnice wysokości opadów względne różnice depozycji osiągnęły od -39 do -61% (skrajne wartości wystąpiły w tych samych latach, co skrajne wartości różnic stężenia NO_3^-).

W kwadratach z Jarczewem i Łebą wyniki obliczeń modelowych dobrze oddawały poziom i tendencję zmian stężenia amoniaku i jonów amonowych powietrza (Rys. 6.7) – względne różnice średnich rocznych wartości stężenia (obliczonego i zmierzonego) sięgały od kilku do 23%.



Rys. 6.7. Porównanie średnich rocznych wartości stężenia związków azotu zredukowanego w powietrzu na podstawie pomiarów i obliczeń modelowych.

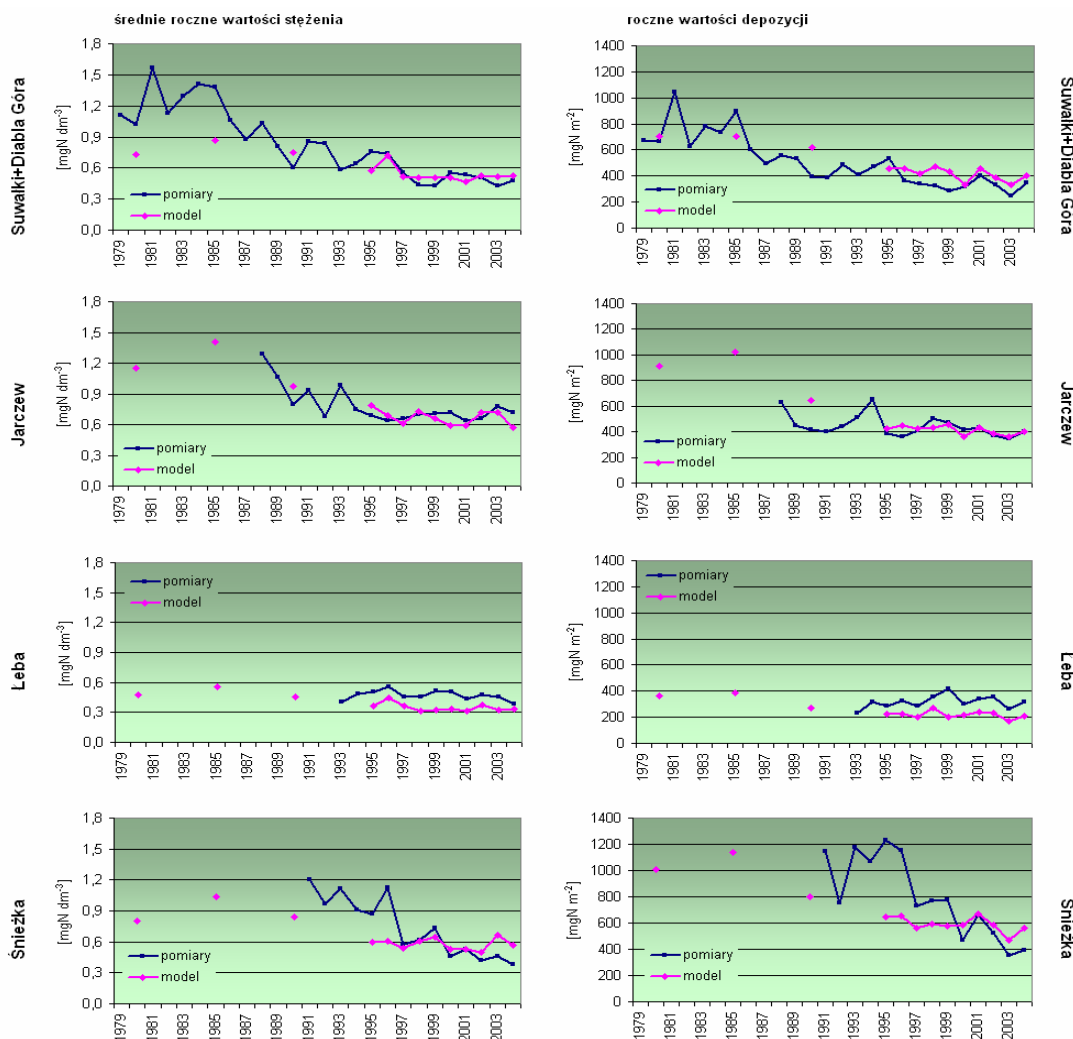
W Łebie w większości lat model nieznacznie zawyżał wyniki, a w Jarczewie sytuacja była zmienna z roku na rok. W Diabłej Górze tak niskie różnice pomiędzy wynikami obliczeń i pomiarów wystąpiły tylko w dwóch latach – 2001 i 2004, natomiast w pozostałych porównywanych latach różnice były większe (od 44 do 80%). We wszystkich przypadkach w tym kwadracie model zawyżał wyniki.

Jeszcze gorzej sytuacja przedstawia się dla stacji na Śnieżce: model wyraźnie zawyżał wyniki i nie oddawał – widocznej w pomiarach – tendencji spadkowej wyników. W okresie 1995-2003 względne różnice wyników wzrastały z roku na rok i osiągały wartości od -1% w 1995 do 348% w 2003 roku.

Zbliżoną relację między wynikami obliczeń i pomiarów, jak dla sumy $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$, obserwowano w kwadracie z Łebą dla NH_4^+ (Rys. 6.7). W większości lat model zawyżał wyniki jedynie o 6-21% (a w ciągu trzech lat były one niższe od wyników pomiarów o 1-9%). Wyniki pomiarów stężenia NH_4^+ w powietrzu wyraźnie malały w początkowym okresie pomiarów, a od roku 1992 nastąpiła względna stabilizacja. W roku 1990, a następnie w latach 1995-1998 model zawyżał wyniki; w latach 1998-1999 nastąpiło niemal ich zrównanie (różnica wyniosła 2-3%), a w latach 2000-2004 wyniki obliczeń dały mniejsze wartości od wyników pomiarów. Jakkolwiek względne różnice wyników w kwadracie ze Śnieżką były największe spośród obserwowanych dla kwadratów ze stacjami, to osiągnęły one mniejsze wartości niż dla stężenia $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$ - od 133 do 203%. Wyniki były zawyżane przez model we wszystkich latach.

Stężenia jonów amonowych w opadach były najmniej zmienne z roku na rok i utrzymywały się na najniższym poziomie na stacji w Łebie, co potwierdziły obliczenia modelowe, których wyniki we wszystkich latach były mniejsze niż wyniki pomiarów (Rys. 6.8). Względne różnice wyników w tym kwadracie wyniosły od -13 do -38%. W kwadratach z Suwałkami i Diablą Górą oraz z Jarczewem różnice wyników obliczeń i pomiarów były zmienne z roku na rok nie tylko pod względem wartości, ale także pod względem znaku – w jednym roku model dawał wyższe rezultaty, w innym pomiary. Różnice dla Suwałk i Diabiej Góry osiągnęły wartość średnią -2% (przy zakresie od -37 do 24%), a dla Jarczewa -1% (przy zakresie od -21 do 21%). W początkowym okresie pomiarów wartości stężenia jonów amonowych w opadach uzyskiwane na Śnieżce były wyższe niż w okresie 1997-2004. Natomiast porównanie wyników obliczeń i pomiarów prowadzi do spostrzeżenia, iż w latach 1995-1999 wyniki pomiarów dawały większe wartości, a w następnych latach większe były rezultaty obliczeń (przy czym różnica ta się zwiększała w kolejnych latach (poza 2001). Zakres różnic względnych wyniósł od -46 do 51%, a ich średnia wartość osiągnęła 4%. Podobne relacje pomiędzy wynikami pomiarów a obliczeniami modelowymi, jak obserwowane dla stężenia jonów amonowych w opadach, utrzymały się dla depozycji. W Łebie model zaniżał wyniki, dając średnią różnicę na poziomie -32%,

czyli nieco większą niż w przypadku stężenia NH_4^+ w opadach. W kwadracie z Jarczewem różnice wyników były najmniejsze i w wielu przypadkach z wartości ujemnych w przypadku stężenia NH_4^+ zmieniły się w dodatnie w przypadku depozycji



Rys. 6.8. Porównanie średnich rocznych wartości stężenia w opadach i depozycji do podłoża N-NH_4^+ na podstawie pomiarów i obliczeń modelowych.

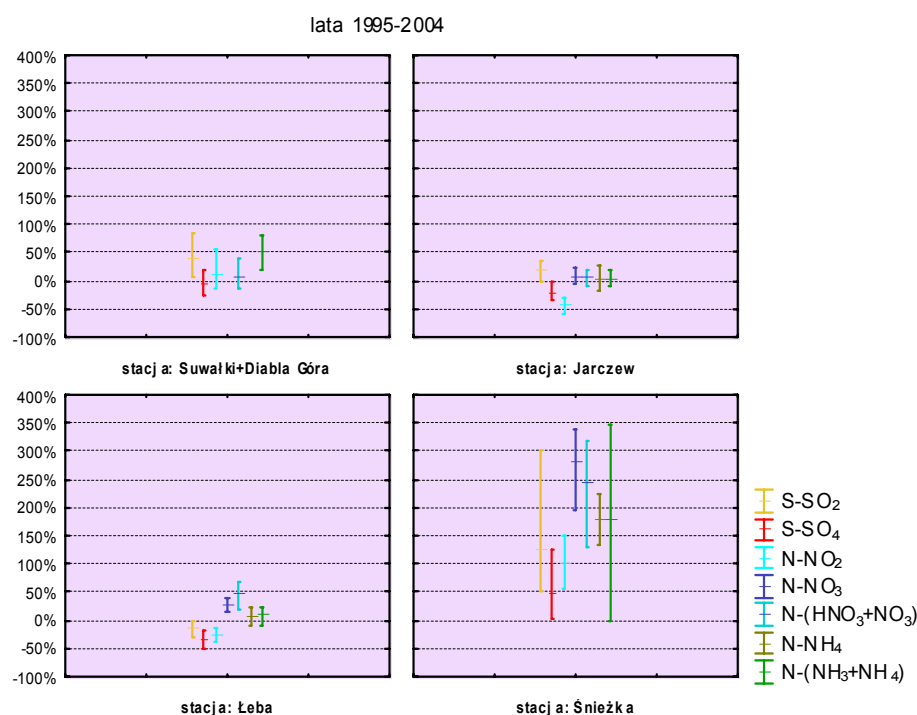
wskutek modyfikacji różnic stężenia przez różnice wysokości opadu. Średnia różnica wyników w kwadracie z Jarczewem wyniosła 7%. W kwadratach z Suwałkami i Diablą Górą model zawyżał większość wyników obliczeń depozycji jonów amonowych, a względne różnice wyników depozycji były większe niż różnice stężenia NH_4^+ w opadach – uległy wzmocnieniu przez dodatnie różnice wysokości opadów. Wartość średnia różnic depozycji osiągnęła 20% (przy średniej wartości różnic dla stężenia na poziomie -2% i przy średniej różnicy dla wysokości opadów na poziomie 23%). Zmiana znaku różnic w przypadku kwadratu ze Śnieżką nastąpiła dla depozycji w tym samym roku, w którym miała miejsce dla stężenia jonów amonowych w opadach. Zakres różnic dla tego kwadratu sięgnął od -48% w roku 1995 do 43% w 2004 roku.

Aby umożliwić porównanie stacji ze sobą ograniczono okres porównawczy do lat 1995-2004. W Tab. 6.3 zaprezentowano średnie wartości różnic wyników obliczeń modelowych i pomiarów, obliczone na podstawie różnic wartości średnich rocznych stężeń w latach objętych porównaniem.

Tabela 6.3. Średnie wartości względnych różnic wyników pomiędzy wynikami modelu i pomiarami stężeń zanieczyszczeń powietrza obliczone dla poszczególnych stacji na podstawie wartości rocznych z okresu 1995-2004.

kwadrat/stacja	S-SO ₂	S-SO ₄	N-NO ₂	N-NO ₃	N-(HNO ₃ +NO ₃)	N-NH ₄	N-(NH ₃ +NH ₄)
Suwałki+Diabla Góra	41%	-6%	12%		8%		51%
Jarczew	17%	-22%	-43%	9%	5%	3%	2%
Łeba	-13%	-36%	-25%	29%	46%	8%	9%
Śnieżka	125%	49%	100%	282%	243%	180%	177%

Na Rys. 6.9 pokazano zakres względnych różnic średnich rocznych wartości stanowiących wyniki obliczeń i pomiarów dla wszystkich zanieczyszczeń powietrza badanych na poszczególnych stacjach.



Rys. 6.9. Zakresy względnych różnic średnich rocznych wyników obliczeń modelu i pomiarów zanieczyszczeń powietrza dla poszczególnych stacji w latach 1995-2004.

Najmniejsze różnice względne dla większości zanieczyszczeń notowano w Jarczewie. Średnie wartości różnic były zbliżone do 0 dla wszystkich badanych związków azotu – poza NO₂, dla którego model zaniżał wyniki (średnia różnica wyniosła -43%). Dla SO₂ model zawyżał wyniki w stosunku do danych pomiarowych (17%), a dla SO₄²⁻ zaniżał (-22%). Zakres zmian różnic dla wszystkich zanieczyszczeń osiągał ok. 50%. Druga w rankingu jest stacja w Łebie, dla której średnie wartości różnic wyników dla wszystkich zanieczyszczeń mieszczą się w

przedziale od -50% do 50%. Dla SO_2 , SO_4^{2-} i NO_2 wyniki pomiarów były wyższe niż wyniki obliczeń, a dla pozostałych zanieczyszczeń – odwrotnie. Najmniejsze wartości średnich różnic względnych miały miejsce w przypadku SO_2 (-13%), NH_4^+ (8%) i $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$ (9%). Podobna sytuacja wystąpiła w Diabłej Górze (w latach 1995-2004 ta stacja reprezentowała serię analizowaną na ogół jako wspólna dla Suwałk i Diabłej Góry). Wartości średnie różnic osiągnęły kilka do kilkunastu procent w przypadku SO_4^{2-} , NO_2 i $\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$. Model zawyżał wyniki dla SO_2 (41%) i $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$ (51%). Zakres zmienności różnic osiągnął dla badanych zanieczyszczeń ok. 100%.

Na tle wyników uzyskanych dla zanieczyszczeń powietrza na stacjach nizinnych różnice pomiędzy wynikami obliczeń modelowych dla kwadratu ze Śnieżką a wynikami pomiarów prowadzonych na szczycie góry przedstawiają się bardzo źle – dla wszystkich zanieczyszczeń model zawyżał wyniki nawet o kilkaset procent. Porównanie wskazało nie tylko duże wartości średnich różnic, ale także duży zakres zmienności różnic średnich rocznych wartości stężenia. Najmniejsze różnice występowały w przypadku siarczanów (49%) i dwutlenku azotu (100%); zakres zmienności dla tych zanieczyszczeń sięgał 100%. Następna w kolejności była średnia wartość różnic SO_2 (125%), ale towarzyszył jej znaczny zakres zmienności (250%). Najgorzej wypadło porównanie dla NO_3^- i sumy $\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$ (największe wartości średnie różnic) oraz sumy $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$ (największy zakres zmienności różnic).

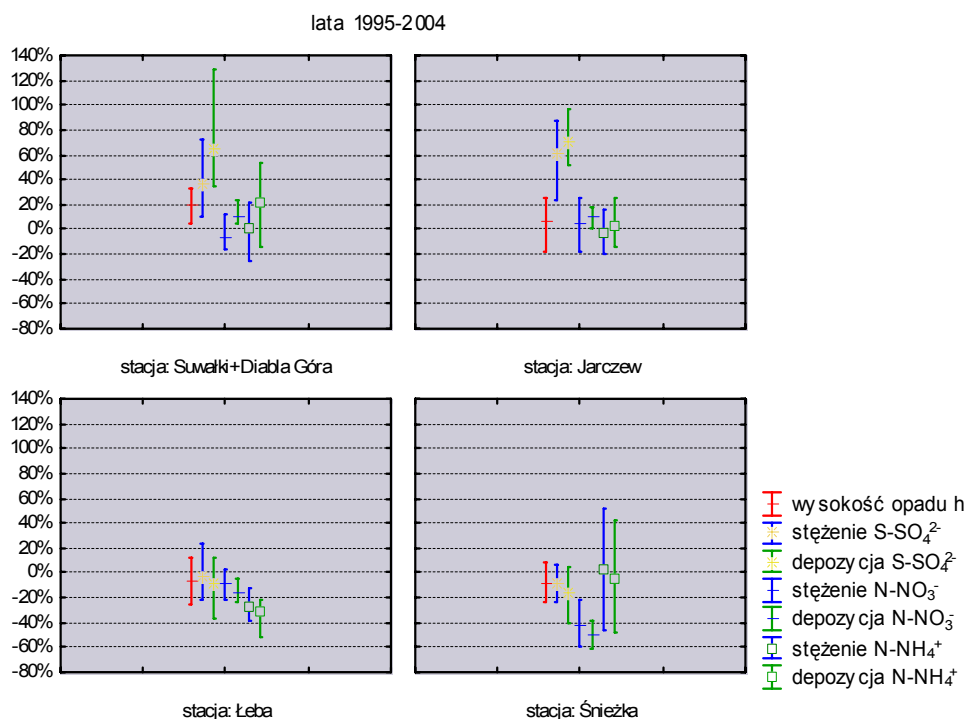
Podobne porównanie przeprowadzono dla rocznych wartości wysokości opadu, stężeń badanych zanieczyszczeń w opadach i depozycji tych zanieczyszczeń do podłoża w kwadratach reprezentowanych przez poszczególne stacje w latach 1995-2004. Rezultaty tego porównania podsumowano w Tab. 6.4 i na Rys. 6.10.

Tabela 6.4. Średnie wartości względnych różnic wyników obliczeń modelowych i pomiarów stężeń zanieczyszczeń w opadach i ich depozycji do podłoża obliczone dla poszczególnych stacji na podstawie wartości rocznych z okresu 1995-2004.

kwadrat/stacja	wysokość opadu	stężenie w opadach			depozycja do podłoża		
		S-SO ₄	N-NO ₃	N-NH ₄	S-SO ₄	N-NO ₃	N-NH ₄
Suwałki+Diabla Góra	20%	37%	-7%	2%	65%	11%	22%
Jarczew	6%	62%	5%	-3%	70%	10%	2%
Łeba	-6%	-3%	-9%	-27%	-8%	-15%	-32%
Śnieżka	-9%	-9%	-43%	4%	-17%	-49%	-5%

Uzyskane wyniki obliczeń modelowych i pomiarów były na stacjach nizinnych równie zbieżne, jak w przypadku zanieczyszczeń powietrza (inna skala na osi rzędnych Rys. 6.9 i 6.10), poza stężeniem w opadach i depozycją siarczanów w Jarczewie i Diabłej Górze. Najmniejsze różnice notowano w Łebie, gdzie średnio wyniki pomiarów były większe niż wyniki obliczeń. Największy zakres zmian różnic zanotowano w przypadku depozycji siarczanów, ale nie przekroczył on 50%. Największe różnice charakteryzowały stężenie w opadach i depozycję jonów amonowych w Łebie (odpowiednio -27 i -32%). Średnie różnice wyników obliczeń i pomiarów stężenia w opadach i depozycji związków azotu osiągnęły w Jarczewie kilka procent, co świadczy o bardzo dobrej zgodności. Model zawyżał jednak stężenie w opadach i depozycję siarczanów w kwadracie z Jarczewem w stosunku do wyników pomiarów na stacji (odpowiednio o 62 i 70%). Również w Diabłej Górze największe rozbieżności notowano w przypadku siarczanów – szczególnie ich

depozycji do podłoża (65%). Dla wysokości opadów i wszystkich badanych składników w opadach uzyskano dużo lepszą zgodność wyników obliczeń i pomiarów na Śnieżce niż to było widoczne dla zanieczyszczeń powietrza. Względne różnice sięgały kilkudziesięciu procent, przy czym we wszystkich przypadkach – poza stężeniem NH_4^+ - wyniki pomiarów dały większe wartości średnie. Tu z kolei zgodność wyników dla siarczanów była bardzo dobra (-9% dla stężenia i -17% dla depozycji) – inaczej niż w Jarczewie i Diablej Górze. Najmniejsze wartości średnie charakteryzowały różnice wyników stężenia i depozycji jonów amonowych (odpowiednio 4% i -5%), jednak przy dużym zakresie zmienności.



Rys. 6.10. Zakresy względnych różnic średnich rocznych wyników obliczeń i pomiarów stężenia zanieczyszczeń w opadach i depozycji do podłoża dla poszczególnych stacji w latach 1995-2004.

Na podstawie wartości dobowych uzyskanych w okresie 1995-2004 obliczono współczynniki korelacji pomiędzy wynikami pomiarów i obliczeń modelowych stężenia zanieczyszczeń powietrza i opadów atmosferycznych oraz depozycji zanieczyszczeń z opadami do podłoża w poszczególnych latach.

Współczynniki korelacji dla wyników stężenia poszczególnych zanieczyszczeń powietrza zmierzonych na stacjach i obliczonych dla kwadratów ze stacjami były zmienne z roku na rok, ale utrzymywały się w granicach typowych dla każdej ze stacji (Tab. 6.5). W poszczególnych latach podobne były także relacje pomiędzy poszczególnymi zanieczyszczeniami. Od obrazu ukształtowanego dla stacji nizinnych odbiega wyraźnie stacja góraska, co świadczy o konieczności uwzględniania przy porównywaniu wyników pomiarów i obliczeń rezultatów z innego poziomu modelu – odpowiadającego poziomowi, na którym położona jest stacja na Śnieżce, a więc tego, na którym prowadzone są pomiary (Fagerli i in., 2007b). Wówczas porównanie będzie bardziej adekwatne do rzeczywistej sytuacji w tym rejonie.

Tabela 6.5. Współczynniki korelacji dla dobowych wyników pomiarów i obliczeń modelowych stężenia zanieczyszczeń powietrza na stacjach w poszczególnych latach okresu 1995-2004. Współczynniki korelacji (poza zaznaczonymi kolorem czerwonym i kursywą) są istotne z $p < 0,05$.

	rok	S-SO ₂	S-SO ₄	N-NO ₂	N-NO ₃	N-(HNO ₃ +NO ₃)	N-NH ₄	N-(NH ₃ +NH ₄)
Suwałki+Diabla Góra	1995	0.71	0.61	0.73		0.60		0.39
	1996	0.50	0.59	0.69		0.48		0.45
	1997	0.82	0.71	0.80		0.78		0.62
	1998	0.73	0.69	0.58		0.71		0.51
	1999	0.84	0.59	0.65		0.75		0.56
	2000	0.75	0.69	0.65		0.71		0.60
	2001	0.74	0.66	0.67		0.62		0.61
	2002	0.86	0.87	0.61		0.73		0.46
	2003	0.66	0.77	0.67		0.75		0.63
	2004	0.83	0.77	0.57		0.61		0.25
Jarczew	1995	0.79	0.54	0.55	0.65	0.76	0.64	0.57
	1996	0.51	0.57	0.69	0.51	0.56	0.52	0.42
	1997	0.78	0.45	0.79	0.77	0.76	0.60	0.44
	1998	0.72	0.47	0.73	0.71	0.73	0.50	0.46
	1999	0.72	0.52	0.64	0.68	0.67	0.56	0.56
	2000	0.71	0.39	0.49	0.74	0.75	0.70	0.63
	2001	0.66	0.51	0.64	0.70	0.72	0.68	0.52
	2002	0.83	0.64	0.59	0.66	0.78	0.69	0.37
	2003	0.70	0.57	0.50	0.69	0.70	0.72	0.50
	2004	0.78	0.60	0.64	0.73	0.74	0.77	0.43
Łeba	1995	0.78	0.47	0.80	0.58	0.66	0.76	0.71
	1996	0.46	0.45	0.74	0.45	0.59	0.72	0.71
	1997	0.66	0.43	0.75	0.72	0.73	0.79	0.64
	1998	0.75	0.59	0.71	0.67	0.68	0.77	0.76
	1999	0.58	0.54	0.63	0.71	0.73	0.72	0.69
	2000	0.75	0.60	0.67	0.70	0.70	0.75	0.72
	2001	0.64	0.57	0.71	0.68	0.70	0.75	0.72
	2002	0.74	0.54	0.61	0.75	0.74	0.76	0.56
	2003	0.70	0.66	0.73	0.78	0.77	0.81	0.63
	2004	0.87	0.59	0.70	0.80	0.79	0.83	0.70
Śnieżka	1995	0.00	0.04	0.15	-0.02	0.17	0.10	-0.03
	1996	-0.07	0.00	0.16	0.03	0.15	0.13	0.10
	1997	-0.01	0.19	0.10	0.21	0.32	0.24	0.17
	1998	0.02	0.12	0.13	-0.06	-0.05	0.09	0.22
	1999	0.25	-0.05	0.17	-0.27	-0.20	-0.12	0.09
	2000	0.28	0.08	0.33	-0.31	-0.29	-0.18	-0.08
	2001	0.14	-0.22	0.36	-0.32	-0.28	-0.29	-0.15
	2002	0.22	0.01	0.34	-0.26	-0.24	-0.12	-0.06
	2003	0.27	-0.03	0.26	-0.19	-0.20	-0.12	-0.08
	2004	0.19	-0.05	0.26	-0.14	-0.11	-0.12	-0.03

Dla większości zanieczyszczeń najmniejszą korelację wyników pomiarów i obliczeń modelowych stężeń zanieczyszczeń powietrza uzyskano w roku 1996.

Mniejsze wartości współczynników korelacji były charakterystyczne dla wyników pomiarów i obliczeń modelowych stężeń zanieczyszczeń opadów i ich depozycji do podłoża (Tab. 6.6). Dla każdej stacji wahały się one z roku na rok dla poszczególnych zanieczyszczeń, do czego przyczyniły się zarówno zmiany wysokości opadów, jak i zmiany stężeń. Stężenia zanieczyszczeń w opadach są odwrotnie skorelowane z wysokością opadu (opady o mniejszej wysokości charakteryzują się na ogół wyższymi wartościami stężenia badanych składników niż opady o dużych wysokościach). Natomiast wielkość depozycji uzależniona jest zarówno od stężenia danego zanieczyszczenia jak i od wysokości opadu. Te czynniki nakładają się na siebie, gdy rozpatruje się korelacje wielkości depozycji określonej na podstawie pomiarów i obliczeń modelowych. Najwyższe współczynniki korelacji uzyskano na ogół we wszystkich latach i na wszystkich stacjach dla wysokości opadów. W przypadku depozycji na ogół współczynniki korelacji były zbliżone do tych, które uzyskano dla stężenia danego składnika w opadach lub nieco wyższe.

Tabela 6.6. Współczynniki korelacji dla dobowych wyników pomiarów i obliczeń modelowych wysokości opadów oraz stężenia zanieczyszczeń w opadach i ich depozycji do podłoża na stacjach w poszczególnych latach okresu 1995-2004. Współczynniki korelacji (poza zaznaczonymi kolorem czerwonym i kursywą) są istotne z $p < 0,05$.

	rok	h	stężenie			depozycja		
			S-SO ₄	N-NO ₃	N-NH ₄	S-SO ₄	N-NO ₃	N-NH ₄
Suwałki+Diabla Góra	1995	0.44	0.28	0.45	0.22	0.35	0.42	0.38
	1996	0.61	0.33	0.40	0.13	0.47	0.47	0.16
	1997	0.48	0.26	0.44	0.27	0.37	0.34	0.27
	1998	0.40	0.28	0.38	0.29	0.42	0.48	0.47
	1999	0.64	0.22	0.43	0.24	0.27	0.38	0.37
	2000	0.38	0.21	0.21	0.09	0.21	0.44	0.29
	2001	0.39	0.27	0.33	0.19	0.36	0.30	0.43
	2002	0.68	0.22	0.23	0.16	0.25	0.50	0.36
	2003	0.53	0.37	0.52	0.55	0.58	0.62	0.62
2004	0.48	0.28	0.43	0.20	0.35	0.39	0.34	
Jarczew	1995	0.59	0.41	0.33	0.32	0.22	0.35	0.38
	1996	0.32	0.32	0.28	0.31	0.07	0.23	0.17
	1997	0.68	0.27	0.26	0.08	0.34	0.54	0.48
	1998	0.56	0.22	0.23	0.18	0.35	0.46	0.41
	1999	0.51	0.29	0.34	0.18	0.16	0.28	0.21
	2000	0.66	0.57	0.41	0.51	0.24	0.43	0.48
	2001	0.39	0.23	0.42	0.29	0.26	0.41	0.42
	2002	0.44	0.08	0.13	0.12	0.26	0.21	0.26
	2003	0.46	0.39	0.59	0.51	0.44	0.43	0.45
2004	0.57	0.16	0.27	0.19	0.40	0.44	0.46	
Łeba	1995	0.67	0.49	0.60	0.53	0.42	0.45	0.51
	1996	0.61	0.33	0.33	0.32	0.38	0.35	0.36
	1997	0.33	0.30	0.28	0.40	0.33	0.50	0.64
	1998	0.44	0.07	0.03	0.05	0.29	0.19	0.12
	1999	0.40	0.66	0.65	0.54	0.06	0.28	0.25
	2000	0.40	0.23	0.32	0.32	0.19	0.23	0.21
	2001	0.72	0.24	0.45	0.43	0.42	0.39	0.42
	2002	0.34	0.28	0.42	0.34	0.14	0.32	0.22
	2003	0.43	0.45	0.50	0.55	0.39	0.27	0.44
2004	0.53	0.21	0.48	0.39	0.58	0.55	0.55	
Śnieżka	1995	0.38	0.18	0.39	0.31	0.21	0.14	0.26
	1996	0.48	0.44	0.46	0.39	0.22	0.18	0.21
	1997	0.67	0.54	0.68	0.46	0.37	0.28	0.30
	1998	0.43	0.18	0.30	0.24	0.24	0.17	0.19
	1999	0.29	0.18	0.26	0.17	0.12	0.10	0.11
	2000	0.29	0.11	0.19	0.16	0.19	0.08	0.09
	2001	0.51	0.16	0.19	0.11	0.16	0.15	0.16
	2002	0.53	0.25	0.23	0.11	0.23	0.21	0.19
	2003	0.47	0.08	0.20	0.11	0.19	0.27	0.12
2004	0.29	0.13	0.12	0.15	0.37	0.26	0.30	

6.2. Porównanie wartości miesięcznych

Na podstawie dobowych wartości, będących wynikami obliczeń modelowych i pomiarów, obliczono średnie miesięczne (arytmetyczne) wartości stężenia zanieczyszczeń powietrza, średnie miesięczne (ważone po wysokości opadu) wartości stężenia zanieczyszczeń opadów, sumaryczne (miesięczne) wysokości opadów i miesięczne wielkości depozycji składników badanych w opadach. Uzyskane wartości miesięczne – pochodzące z obliczeń modelowych i pomiarów – poddano analizie porównawczej. Jej wyniki zaprezentowano w niniejszym podrozdziale. Podobnie, jak w przypadku porównywania wartości rocznych, przedstawiono przebiegi wartości pochodzących z modelu i pomiarów, a przy porównaniu wyników posłużono się względnymi różnicami wyników obliczeń i pomiarów obliczonych dla każdego miesiąca w identyczny sposób, jak opisano dla różnic wartości rocznych (podrozdział 6.1).

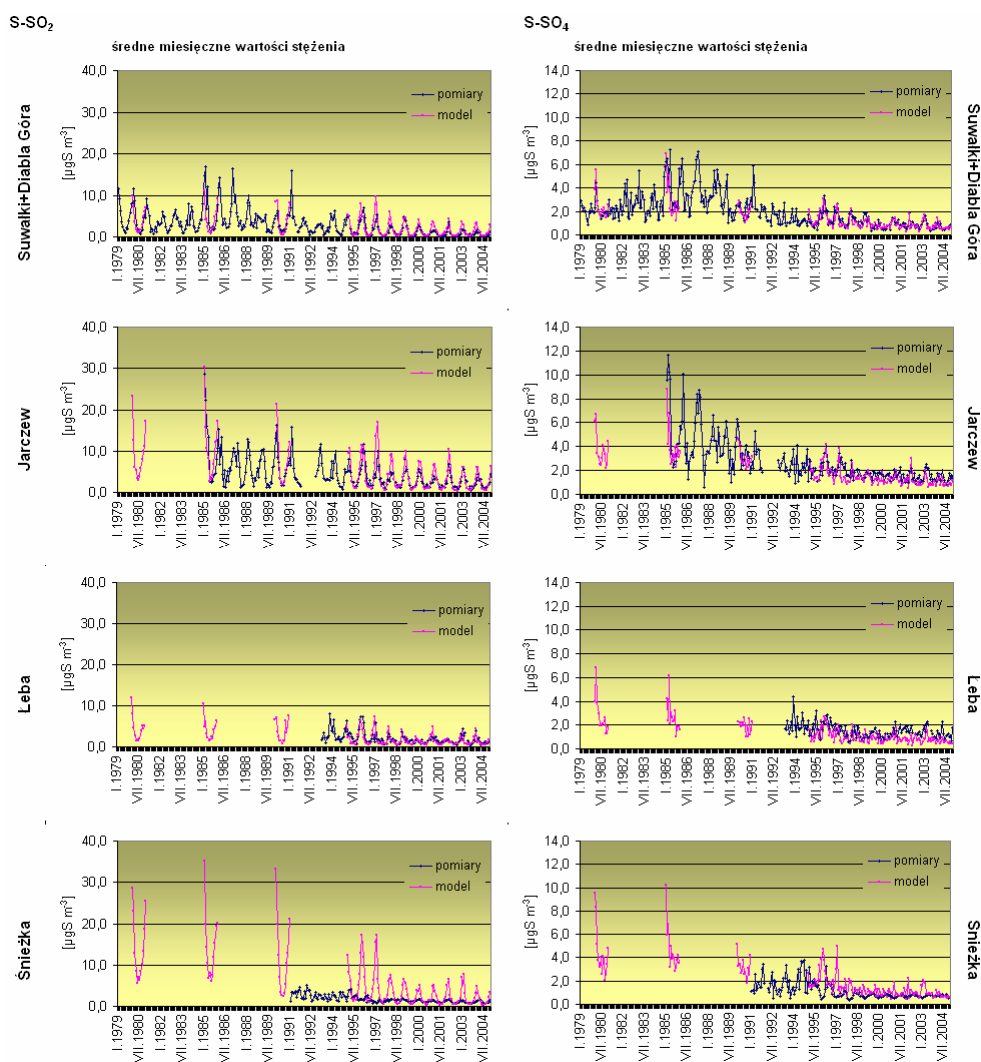
6.2.1. Związki siarki

Średnie miesięczne wartości stężenia dwutlenku siarki odzwierciedlały bardzo wyraźnie zmiany sezonowe – zarówno pomiary, jak i obliczenia modelowe dawały

większe wartości stężenia w chłodnym sezonie, a mniejsze w ciepłym we wszystkich kwadratach położonych na nizinach (Rys. 6.11). W górach, gdzie wyniki obliczeń dla kwadratu były porównywane z wynikami pomiarów na szczycie Śnieżki, przebieg sezonowy wyników widoczny jest tylko w przypadku rezultatów obliczeń. Pomiary nie wykazywały wzrostu stężeń zimą, więc model zimą zawyżał wyniki w stosunku do pomiarów. Stąd dla Śnieżki względne różnice wyników obliczeń i pomiarów były największe i charakteryzował je bardzo wyraźny przebieg sezonowy – większe wartości w sezonie chłodnym, a mniejsze w ciepłym. Średnia różnica w sezonie chłodnym wynosiła 130%, a w sezonie ciepłym -4%. W miesiącach typowo letnich: czerwcu, lipcu i sierpniu wyniki pomiarów osiągały większe wartości niż wyniki obliczeń. Jednak różnice te były mniejsze od notowanych zimą. Zawyżanie wyników stężenia SO₂ w sezonie chłodnym i zaniżanie w ciepłym było obserwowane także na innych stacjach, szczególnie w Jarczewie (Rys. 6.11). Największą zgodność wyników obliczeń z wynikami pomiarów obserwowano dla stężenia SO₂ w kwadracie reprezentowanym przez Łebę (średnia miesięczna różnica wyniosła -10%, przy czym w sezonie ciepłym wartość średnia osiągnęła -22%, a chłodnym 18%). Duża zgodność charakteryzowała też serie obliczeń i pomiarów stężenia SO₂ z Jarczewa – średnia miesięczna różnica wyniosła 9%, przy średniej w sezonie chłodnym równej 38%, a w ciepłym na poziomie -13%. Dla Suwałk i Diablej Góry odnotowano mniej miesięcy, w których pomiary wykazały większe wartości stężenia SO₂ niż model. Jeśli jednak sytuacje takie miały miejsce, to było to w sezonie ciepłym. Średnia wartość względnych różnic średnich miesięcznych stężeń dwutlenku siarki w połączonych seriach dla tych stacji wyniosła 25%, przy średnich różnicach w ciepłej połowie roku rzędu 11% i większych w chłodnym sezonie – rzędu 44%.

Zmiany sezonowe stężenia siarczanów w powietrzu nie były tak spektakularne, jak w przypadku dwutlenku siarki, co wynikało zarówno z danych pomiarowych, jak i z rezultatów obliczeń modelowych (Rys. 6.11). Stwierdzono, że na stacjach położonych na nizinach – szczególnie w Jarczewie i Łebie – w większości miesięcy wyższe wartości uzyskiwano z pomiarów niż z obliczeń, o czym świadczą ujemne względne różnice wyników. Inaczej niż to obserwowano dla SO₂ różnice na tych stacjach nie są zależne od sezonu. W Jarczewie średnia wartość różnic wartości miesięcznych wyniosła -18% (a w sezonach odpowiednio: -20% w ciepłym i -15% w chłodnym), a w Łebie średnia była na poziomie -33% (przy różnicach sezonowych wynoszących średnio odpowiednio -32% i -31%). Przewaga wyników stężenia siarczanów w powietrzu pochodzących z pomiarów nad rezultatami obliczeń obserwowana dla Łeby wynika z wpływu aerozolu morskiego zawierającego jony siarczanowe na zbierane próbki, czego nie uwzględnia model – jak wspomiano w analizie różnic dla danych rocznych. Dla połączonych serii z Suwałk i Diablej Góry obserwuje się dłuższe okresy (obejmujące rok lub dłużej - 1980, 1995, 1999, 200 i 2003), w których model zawyżał wyniki stężenia SO₄²⁻ w powietrzu. Jednak w skali całego analizowanego wielolecia średnia miesięczna różnica osiągnęła wartość -3% (w sezonie ciepłym -1%, a w chłodnym -6%).

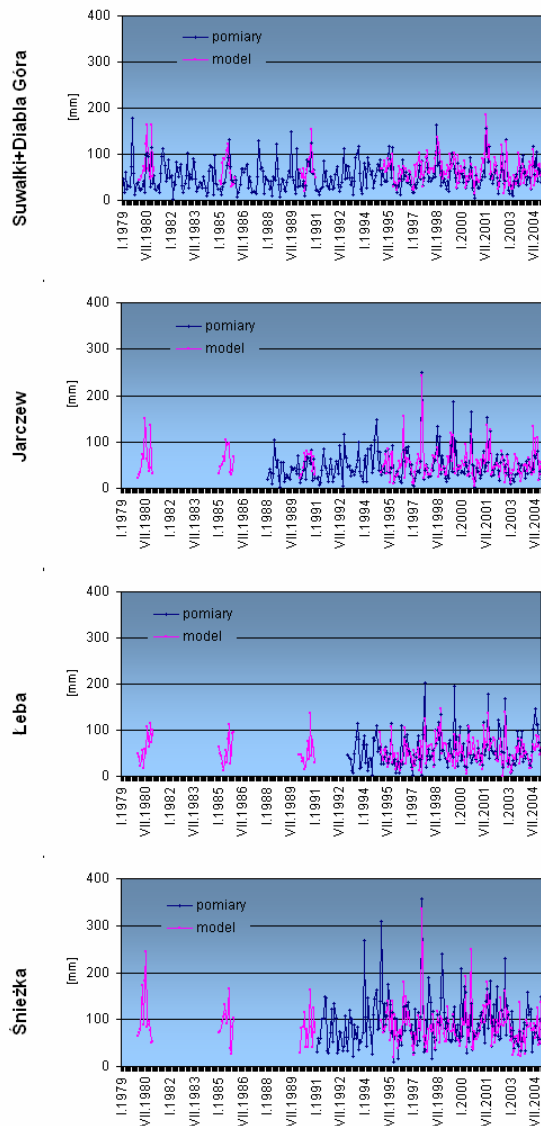
Na Śnieżce – podobnie, jak w przypadku SO₂ – model zawyżał wyniki i wykazywał istnienie sezonowych zmian stężenia siarczanów w powietrzu (wyższe wartości charakterystyczne były dla sezonu chłodnego niż dla ciepłego). Wobec tego względne różnice wyników również wykazywały przebieg sezonowy, osiągając wyższe wartości w chłodnym sezonie (średnio 131%) niż w ciepłym (średnio 20%).



Rys. 6.11. Porównanie średnich miesięcznych wartości stężenia S-SO₂ w powietrzu na podstawie pomiarów i obliczeń modelowych.

Podobnie, jak w przypadku analizy porównawczej prowadzonej dla wartości rocznych, również dla wartości miesięcznych zaprezentowano różnice wysokości opadu obliczonej przy pomocy modelu i mierzonej na stacjach. Analiza tych różnic będzie pomocna przy ocenie różnic depozycji, będącej funkcją stężenia składników i wysokości opadu. Zarówno pomiary, jak i obliczenia modelowe odzwierciedlają typowy dla Polski rozkład wysokości opadu – w sezonie ciepłym wyższe sumy opadu niż w chłodnym. Jednak relacje pomiędzy wynikami obliczeń a wynikami pomiarów były różne na poszczególnych stacjach, co zaprezentowano na Rys. 6.12.

Największą średnią wartość względną różnic miesięcznych sum opadów zanotowano w kwadratach z Suwałkami i Diablą Górą – wyniosła ona 40%. W zdecydowanej większości analizowanych miesięcy model zawyżał wyniki (nieliczne przypadki zaniżania miały miejsce w miesiącach letnich), przy czym w sezonie chłodnym różnice były większe (średnia 58%) niż w ciepłym (23%). Podobna relacja wystąpiła w Jarczewie, przy mniejszych wartościach różnic i większej liczbie przypadków niedoszacowania wyników przez model (na ogół w ciepłej połowie roku). Średnia różnica miesięczna wyniosła 26%, przy sporej dysproporcji pomiędzy sezonem ciepłym (średnia różnica względna wyniosła 4%), a chłodnym (47%). Jak



Rys. 6.12. Porównanie miesięcznych sum opadów na podstawie pomiarów i obliczeń modelowych.

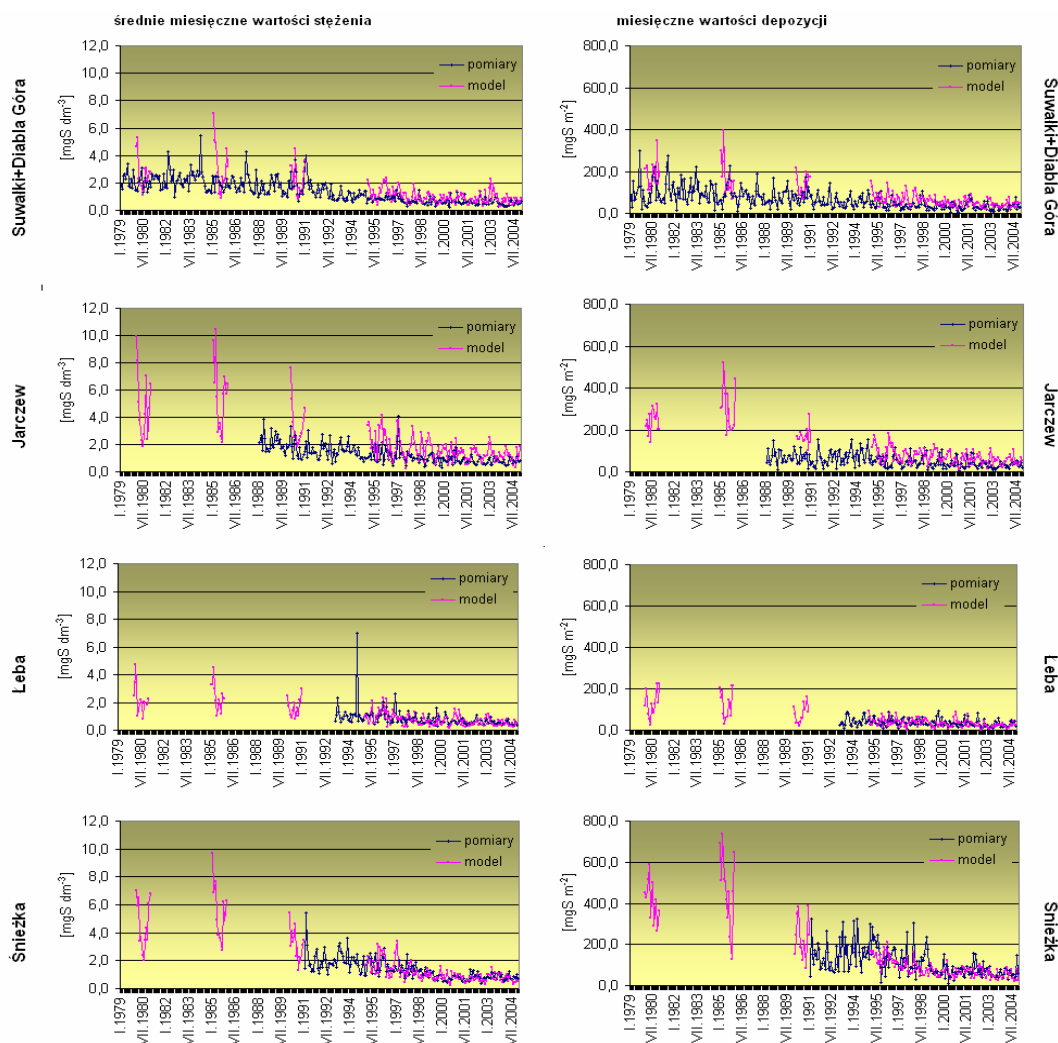
zauważono w tym przypadku pomiędzy kwadratami z Łebą i ze Śnieżką – względne różnice wyników obliczeń i pomiarów stężenia SO_4^{2-} w opadach były mniejsze niż na pozostałych stacjach (średnio 1% w Łebie i 0% na Śnieżce) i przyjmowały zarówno dodatnie wartości jak i ujemne. Zawyżanie wyników przez model miało miejsce na ogół w miesiącach chłodnego półrocza (średnie różnice 14 i 15%), a zaniżanie wyników w stosunku do pomiarów obserwowano w miesiącach ciepłego półrocza (średnia różnica w Łebie wyniosła -9%, a na Śnieżce -13%).

Podobne do obserwowanych w przypadku stężenia siarczanów w opadach prawidłowości można zauważyć dla depozycji SO_4^{2-} do podłoża (Rys. 6.13) – stacje można zaliczyć do dwóch grup pod względem podobieństwa. Suwałki+Diabla Góra i Jarczew charakteryzowały się większymi wartościami średnich różnic wyników, zawyżaniem wyników przez model, które było bardziej znaczące w chłodnym sezonie niż w ciepłym. Do drugiej grupy zaliczyć można Łebę i Śnieżkę, gdzie różnice wyników były mniejsze, zawyżanie wyników przez model było bardziej powszechne w

wynika z porównania wyników obliczeń i pomiarów dla kwadratu z Łebą, w rejonie nadmorskim model zawyżał wyniki w chłodnym sezonie (średnia różnica 35%), a zaniżał w ciepłym (średnia różnica -12%). Jakkolwiek największą zgodność wyników obliczeń i pomiarów wysokości opadów uzyskano na Śnieżce (średnia różnica była najmniejsza spośród wszystkich stacji i wyniosła 4%), to model zawyżał wyniki w mniejszej liczbie miesięcy niż na innych stacjach, głównie w sezonie ciepłym (9%), zimą natomiast mieliśmy do czynienia z niedoszacowaniem wyników przez model (-4%). Najprawdopodobniej wpłynęła na to różnica opadów śniegu na szczycie Śnieżki i w niżej położonych rejonach tego kwadratu – bardziej znacząca niż różnice opadów deszczu.

Stężenie siarczanów w opadach było zawyżane przez model systematycznie dla serii z Suwałk i Diabla Góra oraz dla Jarczewa (Rys. 6.13). Różnice te były mniejsze w ciepłej połowie roku (odpowiednio 21% i 48% na każdej ze stacji) niż w chłodnej (odpowiednio 80% i 117%). Duże podobieństwo

chłodnym sezonie (średnie różnice dodatnie), a zaniżanie w ciepłym (ujemne różnice względne). W ten sposób nałożyły się na siebie relacje pomiędzy wynikami obliczeń i pomiarów stężenia siarczanów w opadach i wysokości opadów.

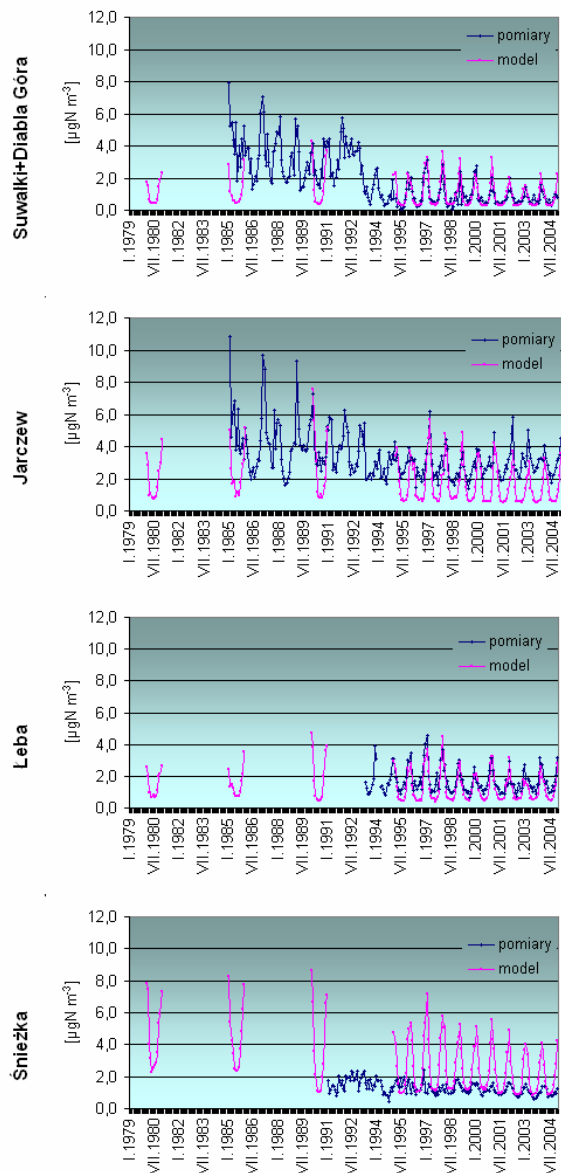


Rys. 6.13. Porównanie średnich miesięcznych wartości stężenia w opadach i depozycji do podłoża S-SO₄²⁻ na podstawie pomiarów i obliczeń modelowych.

6.2.2. Związki azotu

Średnie miesięczne wartości stężenia dwutlenku azotu charakteryzowały się bardzo wyraźną zmiennością sezonową – zarówno pomiary, jak i obliczenia modelowe wykazywały występowanie większych wartości stężenia w miesiącach chłodnego półrocza, a mniejszych w miesiącach ciepłego półrocza we wszystkich kwadratach położonych na nizinach (Rys. 6.14). W kwadracie ze Śnieżką przebieg sezonowy wyników zaznaczał się dużo słabiej w przypadku wyników pomiarów niż w przypadku rezultatów obliczeń. Stąd dla Śnieżki względne różnice wyników obliczeń i pomiarów były największe – sięgały kilkuset procent (przy wartości średniej na poziomie 95%) i wykazywały bardzo wyraźny przebieg sezonowy – większe wartości w sezonie chłodnym (średnia równa 167%), a mniejsze w ciepłym (średnia równa 28%).

Zawyżanie wyników stężenia NO₂ niemal w całym analizowanym okresie miało miejsce jedynie w kwadracie, w którym wyniki obliczeń modelowych porównywano z rezultatami pomiarów na szczycie Śnieżki. W kwadratach z Suwałkami i Diablą Górą sytuacja taka miała miejsce przez 1/3 analizowanego okresu. W pozostałych miesiącach model zaniżał wyniki stężenia dwutlenku azotu w powietrzu w tym rejonie. Zawyżanie wyników w większości miesięcy w latach 1995, 1998 i 1999 było

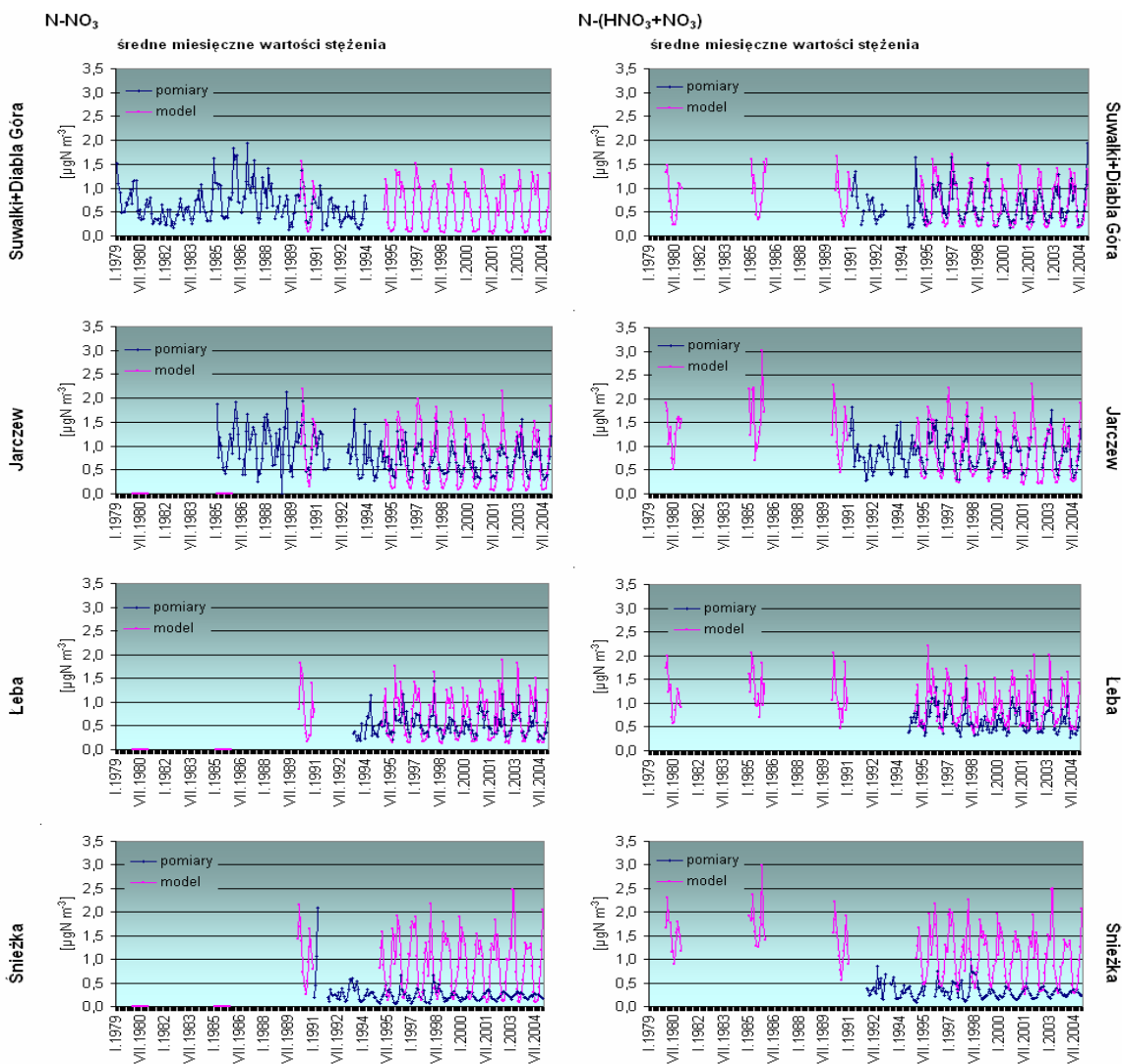


Rys. 6.14. Porównanie średnich miesięcznych wartości stężenia N-NO₂ w powietrzu na podstawie pomiarów i obliczeń modelowych.

dużo większe niż w pozostałych latach i na tyle znaczące, że średnia miesięczna różnica pomiędzy wynikami obliczeń a wynikami pomiarów stężenia NO₂ przyjęła wartość dodatnią (pomimo, że ilość wyników zawyżonych przez model była znacząco mniejsza niż wyników zaniżonych). Zawyżanie wyników miało częściej miejsce w chłodnej połowie roku - średnia miesięczna różnica w sezonie chłodnym przyjęła wartość 26%. W ciepłym sezonie częściej i na większą skalę występowało w tym rejonie zaniżanie wyników przez model, a średnia miesięczna różnica w tym sezonie wyniosła -17%. W przypadku stężenia dwutlenku azotu widać duże podobieństwo kwadratów reprezentowanych przez Jarczew i Łebę. Przebiegi średnich miesięcznych wartości stężenia NO₂, pochodzących z pomiarów są przesunięte w stosunku do przebiegów średnich miesięcznych wartości pochodzących z modelu. Jest to przesunięcie w stronę wyższych wartości, zatem względne różnice wyników były ujemne w większości miesięcy. Jak pokazano na Rys. 6.14 większe rozbieżności miały miejsce w ciepłym sezonie (średnia różnica osiągnęła wówczas -67% w Jarczewie i -47% w Łebie). Taka sytuacja może świadczyć o istnieniu lokalnych źródeł emisji NO₂ w pobliżu stacji, których nie uwzględnia model, a wychwytyują pomiary. Może to być na przykład lokalny ruch samochodowy (w Łebie związany z dojazdem do parkingu na granicy Słowińskiego Parku Narodowego, gdzie skupia się ruch turystyczny związany ze zwiedzaniem ruchomych wydm, a w Jarczewie z pobliską szosą, na której ruch samochodowy wzmacnia się w letnie soboty i niedziele).

Większe wartości stężenia azotanów w powietrzu notowano w chłodnej połowie roku niż w ciepłej. Zmiany sezonowe stężenia NO_3^- wykazane przez model były większe niż pokazały pomiary, co przejawiało się większą amplitudą średnich miesięcznych wartości (Rys. 6.15). Zjawisko to obserwowano na trzech stacjach, gdyż ze wspomnianych na wstępie rozdziału powodów z analizy dla tego zanieczyszczenia wyłączono rejon Suwałk i Diablej Góry. Na stacjach nizinnych model zawyżał wyniki w chłodnej połowie roku, a zaniżał w ciepłej. O ile w Jarczewie względne różnice średnich miesięcznych wartości były porównywalne w obu sezonach (średnia w sezonie chłodnym wyniosła 38%, a średnia w sezonie ciepłym wyniosła -45%), o tyle w Łebie model zawyżał w większej liczbie miesięcy i to zawyżanie było bardziej znaczące. Średnia różnica wyników w chłodnym półroczu na kwadratu z tą stacją wyniosła 67%, a w ciepłym osiągnęła poziom -21%. Zaniżanie wyników w Łebie przez model miało miejsce w miesiącach typowo letnich (VI-VIII). Zgodność wyników obliczeń modelowych i pomiarów dla tej stacji była mniejsza niż dla Jarczewa, ale znacząco większa niż dla Śnieżki. Znacznie większe niż dla innych stacji wielkości względnych różnic wyników obliczeń i pomiarów wynikają nie tylko z faktu, że w obliczeniach modelowych uzyskano większą amplitudę średnich miesięcznych wartości stężenia NO_3^- , ale także z faktu, że wyniki obliczeń i pomiarów miały się w fazie – pomiary wykazały większe wartości w ciepłej połowie roku a mniejsze w chłodnej, a model odwrotnie. Wobec tego wyniki były sobie bliższe w ciepłym półroczu (średnia różnica wyniosła 75%), a bardziej obiegały od siebie w chłodnym półroczu (średnia różnica sięgnęła 861%). Model zawyżał wyniki w całym analizowanym okresie, dając średnią wartość różnic miesięcznych wyników stężenia azotanów w powietrzu równą 452%.

W przypadku stężenia sumy $\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$ w powietrzu w Diablej Górze i Jarczewie model zawyżał wyniki w sezonie chłodnym a zaniżał w sezonie ciepłym w bardzo podobnym zakresie (pomimo kilku miesięcy, w których miało miejsce znaczne zawyżenie w Diablej Górze). Zakres różnic w większości przypadków wynosił od -50 do 50% (Rys. 6.22). W porównaniu z wynikami dla stężenia NO_3^- w powietrzu w Jarczewie nastąpiło większe zbliżenie wyników obliczeń i pomiarów w miesiącach chłodnego sezonu. Zarówno w Łebie, jak i na Śnieżce widoczne było zawyżanie wyników przez model, przy czym skala zjawiska była inna – w Łebie model zawyżał średnio o 46% (średnio o 60% w chłodnej połowie roku i o 36% w ciepłej) a na Śnieżce średnio o 338%, przy dużych rozbieżnościach między sezonami (średnia różnica wyników miesięcznych w ciepłym sezonie wyniosła 91%, a w chłodnym 558%).

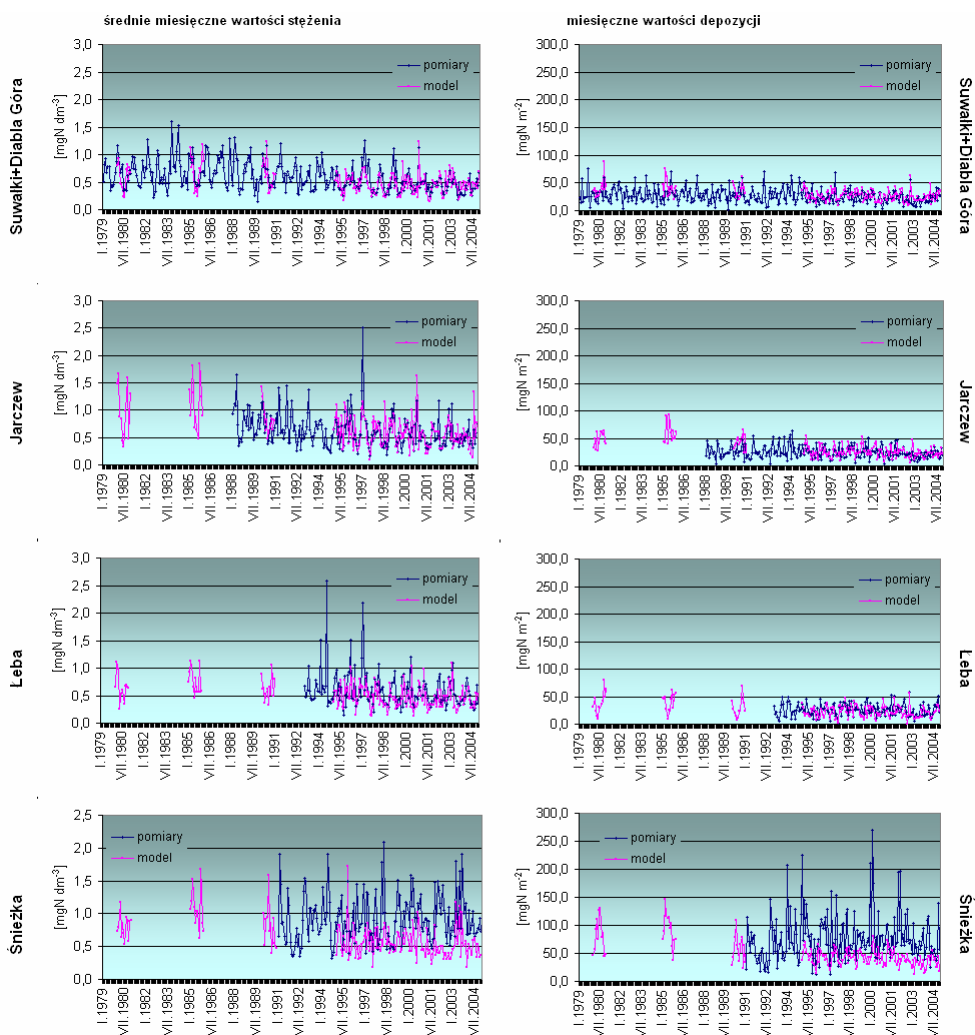


Rys. 6.15. Porównanie średnich miesięcznych wartości stężenia N-NO_3^- oraz $\text{N-(HNO}_3+\text{NO}_3^-)$ w powietrzu na podstawie pomiarów i obliczeń modelowych.

Stężenie azotanów w opadach było zawyżane przez model rzadziej niż stężenie siarczanów i obserwowano to tylko dla serii ze stacji nizinnych (Rys. 6.16). Na wszystkich stacjach – poza Jarczewem – średnie różnice wyników były ujemne, co świadczy o uzyskiwaniu wyższych wartości stężenia NO_3^- w opadach z pomiarów niż z obliczeń. Wielkość różnic w Suwałkach, Diabłej Górze i na Śnieżce była niezależna od sezonu – zarówno w ciepłej, jak i chłodnej połowie roku średnie różnice były zbliżone do siebie i do średniej dla całego okresu.

Jednak stacja na Śnieżce wyróżniała się tym, że zdecydowana większość średnich miesięcznych wyników pomiarów była większa niż średnie miesięczne wyniki obliczeń (średnio model zaniżał wyniki o 37%). W kwadratach z Łebą i Jarczewem względne różnice wyników obliczeń i pomiarów stężenia NO_3^- w opadach były zależne od sezonu przy czym w Łebie w sezonie chłodnym model zaniżał wyniki bardziej w sezonie chłodnym niż w ciepłym, a w Jarczewie w chłodnej połowie roku model zaniżał wyniki, ale w ciepłej zawyżał (nastąpiła zmiana znaku średniej wartości różnic w sezonach). Jedynie dla kwadratu, w którym zlokalizowana jest stacja Jarczew stwierdzono, że średnio model zawyżał wartości wyników. Zakres

zmienności różnic średnich miesięcznych wartości stężenia NO_3^- w opadach był na stacjach nizinnych zbliżony (od -70 do 150%), a na stacji górskiej różnice pomiędzy wynikami obliczeń modelowych i pomiarów przyjmowały na ogół wartości ujemne – rzędu kilkudziesięciu procent.

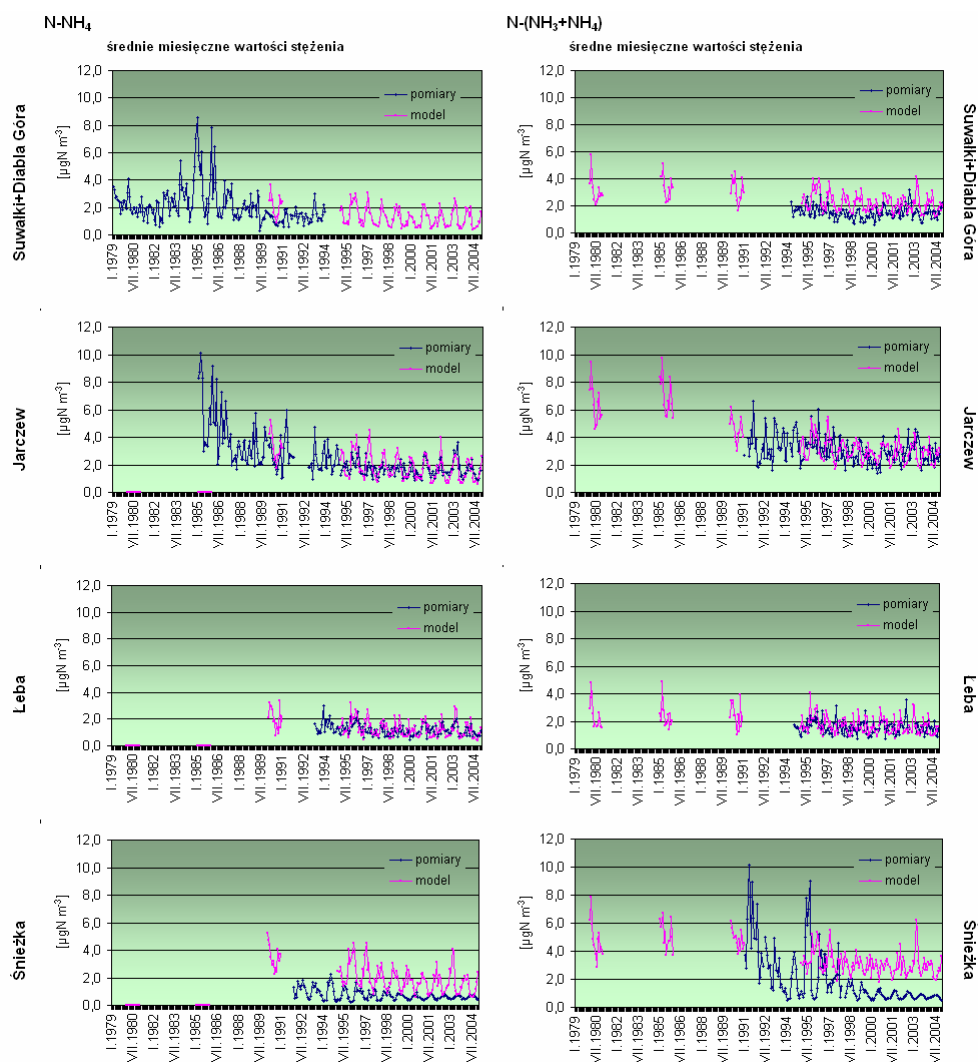


Rys. 6.16. Porównanie średnich miesięcznych wartości stężenia w opadach i depozycji do podłoża N-NO_3^- na podstawie pomiarów i obliczeń modelowych.

W przypadku depozycji azotanów do podłoża zaznaczał się bardzo wyraźnie wpływ wysokości opadów na modyfikację różnic wyników obliczeń modelowych i pomiarów – zwłaszcza na stacjach nizinnych. Podobnie, jak w przypadku depozycji siarczanów stacje można zaliczyć do dwóch grup: Suwałki+Diabla Góra i Jarczew charakteryzowały się większymi wartościami średnich różnic wyników, zawyżaniem wyników przez model, które było bardziej znaczące w chłodnym sezonie niż w ciepłym, natomiast w Łebie i na Śnieżce różnice wyników były mniejsze, częściej spotykane było zaniżanie wyników przez model (Rys. 6.16).

W kwadracie ze Śnieżką model zaniżał wyniki bardziej sezonie chłodnym (-45%) niż w ciepłym (-33%), a w Łebie w sezonie chłodnym model zawyżał wyniki (6%) a w ciepłym zaniżał (średnia różnica wyniosła -25%).

Średnie miesięczne wartości stężenia amoniaku i jonów amonowych w powietrzu nie wykazywały tak wyraźnych zmian sezonowych, jak tlenowe związki siarki i azotu, co było widoczne zarówno w obliczeniach modelowych jak i wynikach pomiarów. Nawożenie pól w sezonie wiosenno-letnim wiąże się z nieznacznym wzrostem stężenia związków azotu zredukowanego w powietrzu. Podobnie, jak dla innych zanieczyszczeń, większa zgodność wyników była charakterystyczna dla stacji nizinnych niż dla stacji górskiej. W kwadracie ze Śnieżką średnie miesięczne stężenia $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$ w powietrzu obliczone przez model osiągały wyższe wartości niż zmierzone na stacji i charakteryzowały się większą zmiennością (Rys. 6.17). Dla kwadratów z Jarczewem i Łebą w części miesięcy model zawyżał wyniki, a w części zaniżał. Względne różnice wartości średnich miesięcznych stężenia, uśrednione w analizowanym okresie, wyniosły odpowiednio 8% w Jarczewie i 12% w Łebie, co świadczy o nieznacznym zawyżaniu wyników przez model. Różnice wyników wykazywały zmienność sezonową – w miesiącach ciepłego półrocza w Jarczewie i Łebie model zaniżał wyniki (średnie różnice wyniosły odpowiednio -10% i -6%), natomiast w miesiącach chłodnego półrocza model zawyżał wyniki (średnie różnice wyniosły 29 i 35%).



Rys. 6.17. Porównanie średnich miesięcznych wartości stężenia N-NH_4 i $\text{N-(NH}_3+\text{NH}_4^+)$ w powietrzu na podstawie pomiarów i obliczeń modelowych.

W kwadratach z Suwałkami i Diablą Górą model zawyżał wyniki stężenia $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$ w niemal wszystkich miesiącach analizowanego wielolecia (średnio o 58%), przy czym różnice były większe w chłodnej połowie roku (średnia różnica 84%) niż w ciepłej (36%). Dla Śnieżki względne różnice wyników obliczeń i pomiarów były największe. Model zawyżał wyniki niemal we wszystkich miesiącach (średnia różnic miesięcznych 232%), przy czym różnice wykazywały bardzo wyraźny przebieg sezonowy – większe wartości w sezonie chłodnym, a mniejsze w ciepłym (Rys. 6.17). Średnia różnica w sezonie chłodnym wynosiła 330%, a w sezonie ciepłym 126%. Natomiast pojedyncze przypadki, gdy wyniki pomiarów stężenia $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$ w powietrzu osiągały większe wartości niż wyniki obliczeń miały miejsce w miesiącach typowo letnich: czerwcu, lipcu i sierpniu.

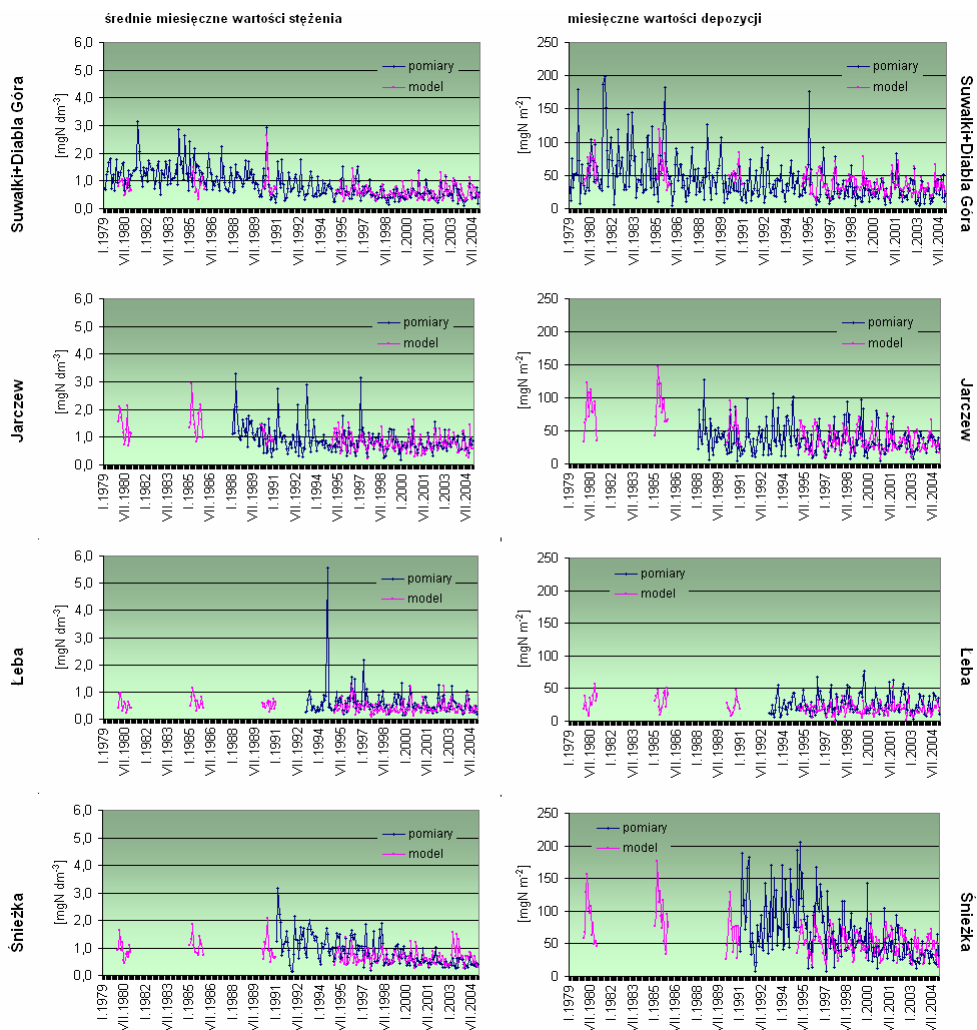
Podobną sytuację obserwowano w przypadku stężenia jonów amonowych w powietrzu, co może świadczyć o małym wpływie amoniaku pochodzącego ze źródeł lokalnych na kształtowanie stężenia sumy $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$ w powietrzu w rejonach reprezentowanych przez stacje. Z analizy dla tego zanieczyszczenia wyłączone zostały kwadraty ze stacjami Suwałki i Diabla Góra. Jak pokazano na Rys. 6.17 w Jarczewie i w Łebie w większości miesięcy chłodnego półrocza model zawyżał wyniki (odpowiednio o 38 i 36%), a w miesiącach ciepłego półrocza na ogół zaniżał (średnio o 16% na obydwu stacjach). Średnie wartości różnic względnych średnich miesięcznych stężenia jonów amonowych w powietrzu były bardzo zbliżone na obydwu stacjach i osiągnęły 9% w Jarczewie i 8% w Łebie. W Jarczewie zaobserwowano wzrost stężeń NH_4^+ w powietrzu w miesiącach chłodnych w ostatnich latach widoczny bardziej w wynikach pomiarów niż w obliczeniach modelowych, co spowodowało, że od roku 2001 niemal we wszystkich miesiącach model wykazywał niższe rezultaty niż pomiary.

Wyniki obliczeń modelowych dla kwadratu ze Śnieżką i wyniki pomiarów na stacji wykazywały pewną zmienność sezonową (wyraźniejszą dla obliczeń niż dla pomiarów), ale przebiegi średnich miesięcznych wartości stężenia NH_4^+ w powietrzu uzyskanych obiema metodami miały się w fazie. Wyniki pomiarów osiągały większe wartości w ciepłych miesiącach, a wyniki obliczeń modelowych – w chłodnych miesiącach.

Podobne zjawisko miało miejsce w tym rejonie dla związków azotu utlenionego (poza NO_2). Skutkowało to tym, że wyniki były sobie bliższe w ciepłym półroczu (średnia różnica wyniosła 73%), a bardziej obiegały od siebie w chłodnym półroczu (średnia różnica sięgnęła 432%). Model zawyżał wyniki w całym analizowanym okresie, dając średnią wartość różnic miesięcznych wyników stężenia jonów amonowych w powietrzu równą 251%.

Stężenie jonów amonowych w opadach było zawyżane przez model najczęściej i na największą skalę dla serii z Suwałk i Diabiej Góry oraz dla Śnieżki (Rys. 6.18). W początkowym okresie pomiarów na każdej z tych stacji uzyskiwano wyższe wartości niż wykazywał model. W miarę upływu czasu sytuacja uległa odwróceniu, co szczególnie wyraźnie widać na Śnieżce. Różnice pomiędzy wynikami obliczeń i pomiarów były mniejsze w ciepłej połowie roku w Suwałkach i Diabiej Górze (średnia wyniosła 8%) niż w chłodnej (20%) a na Śnieżce odwrotnie – większe w ciepłych miesiącach (średnio 20%) a mniejsze w chłodnych (2%). Średnio dla kwadratów z tymi stacjami model zawyżał wyniki średnich miesięcznych wartości stężenia odpowiednio o 14 i 13%. Jeszcze większą zgodność wyników osiągnięto w Jarczewie – tu model w niektórych miesiącach zawyżał, w niektórych zaniżał, a średnia różnica osiągnęła 7% (średnio 9% w ciepłej połowie roku i 4% w chłodnej). Od przedstawionego obrazu odbiega kwadrat ze stacją w Łebie, w którym model w większości analizowanych miesięcy zaniżał rezultaty w stosunku do wyników

pomiarów pochodzących ze stacji. Nieliczne przypadki zawyżania wyników miały miejsce na ogół w chłodnych miesiącach. Względne różnice średnich miesięcznych wyników stężenia NH_4^+ w opadach były większe (przy porównywaniu wartości bezwzględnych) w cieplej połowie roku (średnio -21%) niż w chłodnej (średnio -15%).



Rys. 6.18. Porównanie średnich miesięcznych wartości stężenia w opadach i depozycji do podłoża N-NH_4^+ na podstawie pomiarów i obliczeń modelowych.

Zbliżone do obserwowanych w przypadku stężenia jonów amonowych w opadach prawidłowości można zauważyć dla depozycji NH_4^+ do podłoża (Rys. 6.18), choć pewne cechy uległy wzmocnieniu, a pewne osłabieniu. I tak: najczęściej model zawyżał wyniki w kwadratach z Suwałkami i Diablą Górą, następnie w Jarczewie, a różnice były większe w chłodnym sezonie niż w ciepłym; w ostatnich latach nastąpiła zmiana w kwadracie ze Śnieżką – model zawyżał wyniki niemal we wszystkich miesiącach (czego nie obserwowano w latach 90-tych); w tym rejonie w ciepłym sezonie wielkość depozycji NH_4^+ określana przez model była na ogół większa niż pochodząca z pomiarów, a w chłodnym mniejsza; w zdecydowanej większości ciepłych miesięcy analizowanego okresu model zaniżał wyniki; zawyżanie wyników wysokości opadu w sezonie chłodnym było bardziej znaczące niż zaniżanie stężenia NH_4^+ opadach, co zaowocowało zawyżaniem wyników depozycji jonów amonowych do podłoża średnio w tym sezonie. W ten sposób na wszystkich stacjach nałożyły

się na siebie relacje pomiędzy wynikami obliczeń i pomiarów stężenia NH_4^+ w opadach i wysokości opadów.

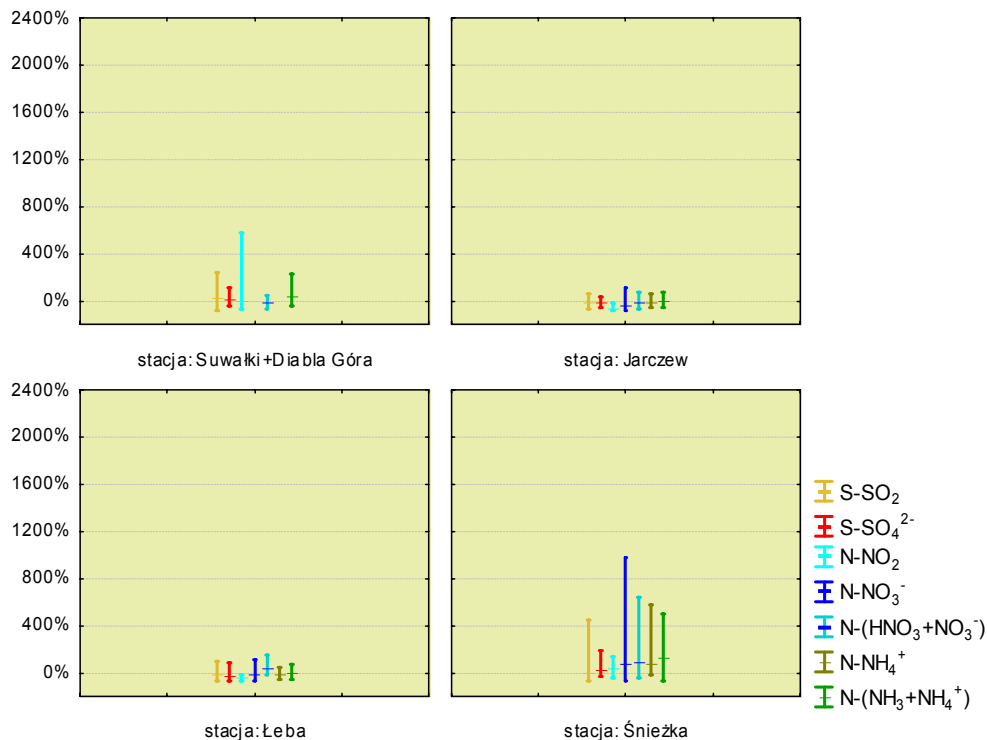
W dalszej części rozdziału przedstawiono porównanie stacji między sobą, uwzględniające zakres względnych różnic średnich miesięcznych wartości stężeń zanieczyszczeń powietrza, średnich stężeń zanieczyszczeń w opadach i wielkości depozycji tych składników do podłoża stanowiących wyniki obliczeń i pomiarów we wspólnym dla wszystkich stacji okresie porównawczym obejmującym lata 1995-2004. Porównanie przeprowadzono osobno dla ciepłej i chłodnej połowy roku. Wyniki dla zanieczyszczeń powietrza zaprezentowano w Tab. 6.7. i na Rys. 6.19 i 6.20, zachowując na obydwu rysunkach tę samą skalę dla wszystkich stacji. Podobnie, jak w przypadku wartości rocznych, względne różnice stężeń zanieczyszczeń powietrza obliczonych przy użyciu modelu i pomierzonych na stacjach, uśrednionych w miesiącach i sezonach wykazywały podobieństwo na stacjach nizinnych i odrębność na stacji górskiej. Zachowane zostały relacje pomiędzy poszczególnymi stacjami, jakie były obserwowane dla wartości rocznych, choć zarówno średnie wartości, jak i zakresy różnic osiągnęły wyższe wartości dla danych miesięcznych niż dla rocznych.

Tabela 6.7. Średnie wartości względnych różnic wyników obliczeń modelowych i pomiarów stężeń zanieczyszczeń powietrza obliczone dla poszczególnych stacji na podstawie wartości miesięcznych z okresu 1995-2004.

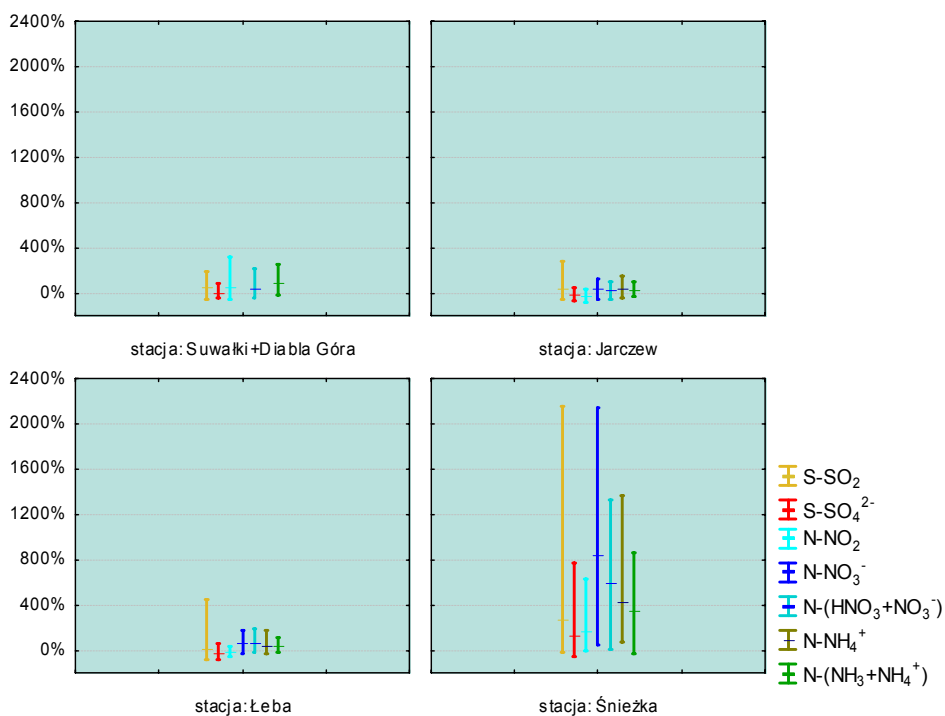
kwadrat/stacja	wzgl. różnica	S-SO ₂	S-SO ₄	N-NO ₂	N-NO ₃	N-(HNO ₃ +NO ₃)	N-NH ₄	N-(NH ₃ +NH ₄)
Suwałki+Diabla Góra	średnia	33%	-2%	19%		3%		58%
	sezon ciepły	14%	2%	-4%		-22%		36%
	sezon chłodny	56%	-7%	39%		28%		84%
Jarczew	średnia	6%	-20%	-48%	-5%	0%	4%	8%
	sezon ciepły	-21%	-23%	-68%	-47%	-20%	-19%	-10%
	sezon chłodny	42%	-15%	-26%	41%	22%	32%	29%
Łeba	średnia	-10%	-33%	-31%	20%	46%	8%	12%
	sezon ciepły	-22%	-32%	-47%	-21%	36%	-16%	-6%
	sezon chłodny	18%	-31%	-15%	67%	60%	36%	35%
Śnieżka	średnia	130%	72%	95%	452%	338%	251%	232%
	sezon ciepły	-4%	20%	28%	75%	91%	73%	126%
	sezon chłodny	313%	131%	167%	861%	588%	432%	330%

W kwadratach z Jarczewem i Łebą większą zgodność wyników obliczeń i pomiarów uzyskano dla SO₂ niż dla SO₄²⁻, ale też większą dla NO₃⁻ niż dla NO₂. W kwadracie ze Śnieżką większą zgodność miała miejsce dla SO₄²⁻ niż dla SO₂, ale w przypadku związków azotu bardziej zbliżone były wyniki stężenia NO₂, a mniej – stężenia wtórnych zanieczyszczeń. Na wszystkich stacjach względne różnice wyników w różnych sezonach były różne. W kwadracie z Jarczewem model zaniżał wyniki dla wszystkich badanych zanieczyszczeń powietrza w ciepłym półroczu, a w Łebie zaniżał w tym okresie dla wszystkich składników poza sumą HNO₃+NO₃⁻. W Diabiej Górze zaniżanie wyników przez model miało miejsce tylko w przypadku związków azotu utlenionego; dla pozostałych składników model zawyżał wyniki w ciepłych miesiącach. W chłodnej połowie roku model zaniżał tylko dla stężenia siarczanów na stacjach nizinnych oraz stężenie dwutlenku azotu w Jarczewie i Łebie. Dla pozostałych składników w miesiącach chłodnego półrocza miało miejsce zawyżanie wyników stężenia przez model. W kwadracie ze Śnieżką model zawyżał wyniki dla wszystkich zanieczyszczeń w obu sezonach (poza stężeniem SO₂ w miesiącach ciepłego półrocza). Zakres zmian względnych różnic średnich miesięcznych wartości stężeń związków siarki i azotu w powietrzu na wszystkich stacjach był na ogół większy w miesiącach chłodnego półrocza niż w ciepłych miesiącach, co szczególnie widoczne było dla Śnieżki (Rys. 6.20). W sezonie letnim na stacjach nizinnych zakres różnic osiągał ok. 200% (poza SO₂ i NO₂ w Diabiej Górze, gdzie był większy), a w

zimowym był blisko dwukrotnie większy. Zakres różnic pomiędzy wynikami obliczeń modelowych dla kwadratu ze Śnieżką a wynikami pomiarów na szczycie góry osiągał od 200% (NO_2) do 1200% (NO_3^-) w miesiącach ciepłego półrocza i od ponad 600% (NO_2) do 2200% (SO_2) w chłodnej połowie roku.



Rys. 6.19. Zakresy względnych różnic średnich miesięcznych wyników obliczeń i pomiarów zanieczyszczeń powietrza dla poszczególnych stacji w ciepłym półroczu w latach 1995-2004.



Rys. 6.20. Zakresy względnych różnic średnich miesięcznych wyników obliczeń i pomiarów zanieczyszczeń powietrza dla poszczególnych stacji w chłodnym półroczu w latach 1995-2004.

Dla wyników pomiarów i obliczeń modelowych stężenia zanieczyszczeń powietrza przeanalizowano również współczynniki korelacji uzyskane w ciepłym i chłodnym półroczu na każdej ze stacji (na podstawie dobowych wyników posortowanych według sezonów).

Dla dwutlenku siarki (będącego zanieczyszczeniem pierwotnym) współczynniki korelacji w kwadratach z Diabłą Górą i Jarczewem (jak również ze Śnieżką, choć osiągnęły tu dużo niższe wartości) były większe w ciepłym sezonie, a mniejsze w chłodnym (Tab. 6.8). Wskazuje to na większą niż przewidziano w modelu aktywność lokalnych źródeł emisji zimą. Inaczej w przypadku dwutlenku azotu – większe współczynniki korelacji na obu stacjach (a także w Łebie) uzyskano w chłodnym sezonie niż w ciepłym. Może to świadczyć o istnieniu lokalnych źródeł emisji NO₂ w tych kwadratach, które nie były uwzględniane przez model, a były szczególnie aktywne w ciepłym sezonie (wzmógł się ruch samochodowy w sąsiedztwie stacji w lecie). Na wszystkich stacjach nizinnych współczynniki korelacji dla siarczanów były bardzo zbliżone w obu sezonach (a dla Śnieżki wyższe w ciepłym sezonie). Dla azotanów oraz sumy kwasu azotowego i azotanów uzyskano w Jarczewie większe współczynniki korelacji w ciepłym sezonie, a dla Łeby w chłodnym, przy czym dla stacji nadmorskiej różnica była bardziej znacząca. Większa zgodność wyników charakteryzowała stężenie NH₄⁺ niż sumy NH₃+NH₄⁺, co wraz z faktem, że korelacja dla sumy była mniejsza w sezonie ciepłym, może świadczyć o istnieniu lokalnych źródeł emisji amoniaku w sąsiedztwie stacji.

Tabela 6.8. Współczynniki korelacji dla dobowych wyników pomiarów i obliczeń modelowych stężenia zanieczyszczeń powietrza na stacjach w poszczególnych sezonach w okresie 1995-2004. Współczynniki korelacji (poza zaznaczonym kolorem czerwonym i kursywą) są istotne z p<0,05.

stacja/kwadrat	sezon	S-SO ₂	S-SO ₄	N-NO ₂	N-NO ₃	N-(HNO ₃ +NO ₃)	N-NH ₄	N-(NH ₃ +NH ₄)
Suwałki+Diabla Góra	sezon ciepły	0.80	0.68	0.53		0.63		0.54
	sezon chłodny	0.65	0.67	0.65		0.59		0.50
Jarczew	sezon ciepły	0.70	0.56	0.33	0.65	0.70	0.67	0.50
	sezon chłodny	0.63	0.53	0.65	0.61	0.62	0.58	0.54
Łeba	sezon ciepły	0.58	0.56	0.40	0.51	0.59	0.74	0.59
	sezon chłodny	0.62	0.52	0.70	0.69	0.71	0.77	0.78
Śnieżka	sezon ciepły	0.14	0.29	0.24	<i>0.01</i>	0.10	0.27	0.16
	sezon chłodny	0.06	0.11	0.10	0.10	0.12	0.13	0.17

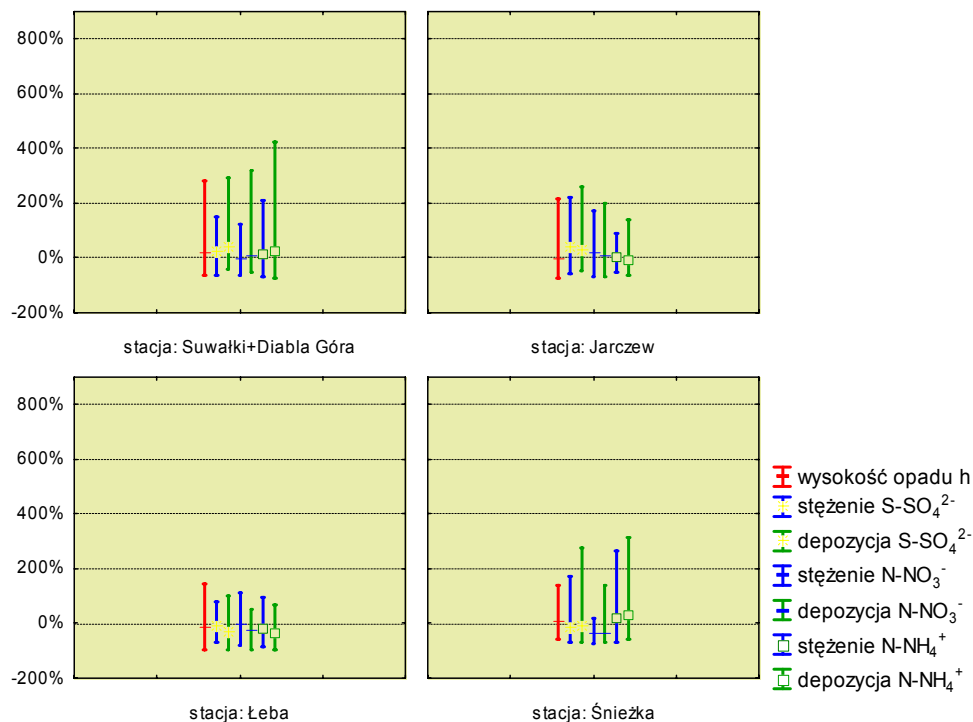
Podobne porównanie przeprowadzono dla miesięcznych wysokości opadu, stężeń badanych zanieczyszczeń w opadach i depozycji tych zanieczyszczeń do podłoża w kwadratach reprezentowanych przez poszczególne stacje w sezonach w latach 1995-2004. Rezultaty tego porównania podsumowano w Tab. 6.9 i na Rys. 6.21 i 6.22. Na wykresach dla sezonu ciepłego i chłodnego zastosowano tę samą skalę na osi rzędnych dla wszystkich stacji, ale inną niż dla zanieczyszczeń powietrza. We wszystkich kwadratach nizinnych, dla których przeprowadzono porównanie wyników, najmniejsze różnice były charakterystyczne dla stężenia w opadach i depozycji azotanów, a największe dla siarczanów. Na wszystkich stacjach bardziej rozbieżne rezultaty uzyskano w sezonie chłodnym niż w ciepłym dla stężenia siarczanów w opadach, a dla depozycji SO₄²⁻ tylko na stacjach nizinnych. Dla związków azotu sytuacja była różna na poszczególnych stacjach. W Diabłej Górze i na Śnieżce stężenia NO₃⁻ w opadach były zaniżane przez model w tym samym stopniu w miesiącach ciepłego i chłodnego półrocza, w Jarczewie w sezonie chłodnym były zaniżane, a w ciepłym zawyżane, a w Łebie zaniżane w chłodnym bardziej niż w ciepłym. Depozycja NO₃⁻ na stacjach zlokalizowanych na nizinach była

zawyżana przez model w większym stopniu w chłodnych miesiącach niż w ciepłych (w Łebie w ciepłym półroczu pomiary wykazywały wyższe wartości niż model). W górach – gdzie depozycja była zaniżana w większości miesięcy, niezależnie od sezonu – w chłodnych miesiącach było to bardziej widoczne. W przypadku stężenia i depozycji jonów amonowych w opadach relacje pomiędzy różnicami wyników obliczeń i pomiarów w sezonach na poszczególnych stacjach były różne i trudno się dopatrzeć podobieństwa między nimi. Najmniejsze różnice dla większości zanieczyszczeń notowano w Łebie, gdzie na ogół wyniki pomiarów były większe niż wyniki obliczeń, zwłaszcza w sezonie ciepłym; wysokość opadu i wielkość depozycji związków siarki i azotu były w miesiącach chłodnego półrocza zawyżane przez model. W przypadku stężenia w opadach i depozycji SO_4^{2-} i NH_4^+ mniejsze różnice – zarówno dla średnich miesięcznych wartości z całego porównywanego okresu, jak i z miesięcy poszczególnych sezonów były charakterystyczne dla kwadratu ze Śnieżką niż dla kwadratów z Diablą Górą i Jarczewem. Dla NO_3^- relacja między stacjami była odwrotna. W stosunku do różnic wyników obserwowanych dla zanieczyszczeń powietrza w kwadracie ze Śnieżką uzyskano dużo mniejsze różnice dla stężeń zanieczyszczeń w opadach i ich depozycji do podłoża.

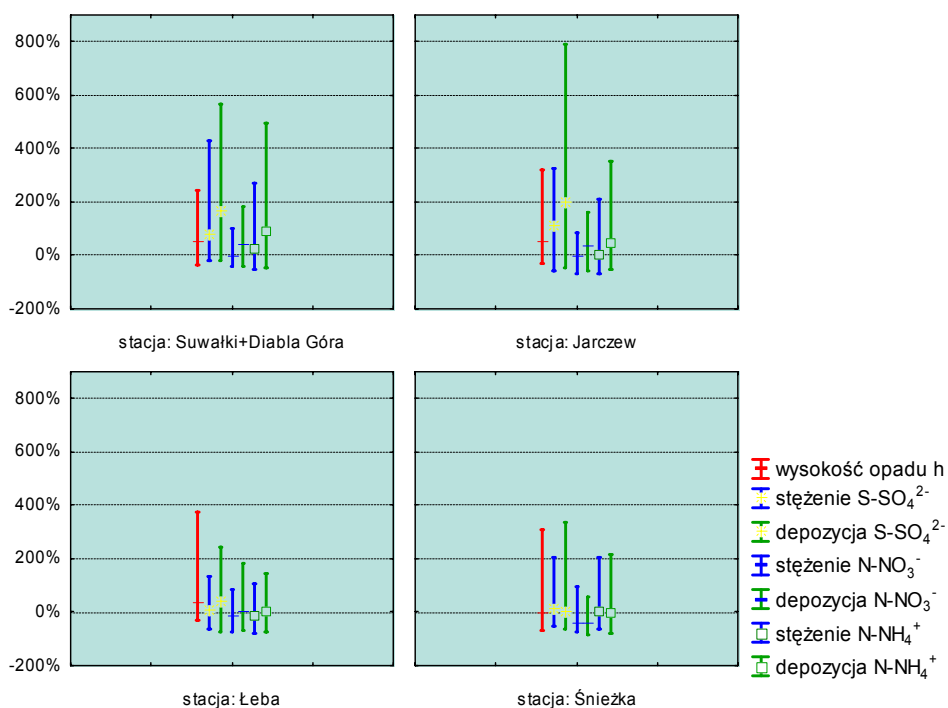
Największy zakres zmian różnic zanotowano w przypadku depozycji siarczanów w miesiącach chłodnego sezonu w Jarczewie (ok. 900%) i Diabłej Górze (ok. 600%) oraz depozycji jonów amonowych w Diabłej Górze w obu sezonach (ok. 600%).

Tabela 6.9. Średnie wartości względnych różnic wyników obliczeń modelowych i pomiarów stężeń zanieczyszczeń opadów i ich depozycji do podłoża obliczone dla poszczególnych stacji na podstawie wartości miesięcznych z okresu 1995-2004.

kwadrat/stacja	względna różnica	wysokość opadu	stężenie w opadach			depozycja do podłoża		
			S-SO ₄	N-NO ₃	N-NH ₄	S-SO ₄	N-NO ₃	N-NH ₄
Suwałki+Diabla Góra	średnia	36%	53%	-3%	20%	105%	26%	58%
	sezon ciepły	19%	25%	-4%	12%	40%	8%	25%
	sezon chłodny	53%	79%	-4%	26%	168%	42%	90%
Jarczew	średnia	24%	79%	8%	3%	115%	20%	20%
	sezon ciepły	-2%	43%	19%	5%	30%	6%	-6%
	sezon chłodny	48%	112%	-4%	-1%	195%	33%	43%
Łeba	średnia	11%	1%	-9%	-19%	6%	-10%	-17%
	sezon ciepły	-12%	-9%	-2%	-21%	-28%	-25%	-38%
	sezon chłodny	35%	14%	-15%	-15%	46%	6%	7%
Śnieżka	średnia	4%	0%	-37%	13%	-1%	-38%	14%
	sezon ciepły	9%	-13%	-36%	20%	-7%	-33%	29%
	sezon chłodny	-4%	15%	-39%	2%	4%	-45%	-5%



Rys. 6.21. Zakresy względnych różnic średnich miesięcznych wyników obliczeń i pomiarów stężenia zanieczyszczeń w opadach i depozycji do podłoża dla poszczególnych stacji w ciepłym sezonie w latach 1995-2004.



Rys. 6.22. Zakresy względnych różnic średnich miesięcznych wyników obliczeń i pomiarów stężenia zanieczyszczeń w opadach i depozycji do podłoża dla poszczególnych stacji w chłodnym sezonie w latach 1995-2004.

Porównanie współczynników korelacji dla dobowych wyników pomiarów i obliczeń modelowych stężenia związków siarki i azotu w opadach oraz ich depozycji do podłoża w poszczególnych sezonach przedstawiono w Tab. 6.10. Większe wartości współczynników osiągnięto dla wysokości opadu w chłodnej połowie roku (poza Śnieżką). W kwadracie z Łebą w chłodnym sezonie współczynniki korelacji były wyższe dla stężenia wszystkich zanieczyszczeń w opadach, a w kwadracie z Jarczewem – odwrotnie. W Diabłej Górze prawidłowość ta dotyczyła stężenia związków azotu, a na Śnieżce tylko NH_4^+ . W przypadku depozycji wyższa korelacja charakteryzowała wszystkie wyniki uzyskane w Diabłej Górze w chłodnym sezonie, a na Śnieżce w ciepłym. W Jarczewie i Łebie w chłodnym sezonie uzyskano wyższe współczynniki korelacji dla depozycji związków azotu, a dla związków siarki niższe niż w sezonie ciepłym.

Tabela 6.10. Współczynniki korelacji dla dobowych wyników pomiarów i obliczeń modelowych wysokości opadu oraz stężenia zanieczyszczeń w opadach i ich depozycji do podłoża na stacjach w poszczególnych sezonach w okresie 1995-2004. Współczynniki korelacji są istotne z $p < 0,05$.

stacja/kwadrat	sezon	h	stężenie			depozycja		
			S-SO ₄	N-NO ₃	N-NH ₄	S-SO ₄	N-NO ₃	N-NH ₄
Suwałki+Diabla Góra	sezon ciepły	0.42	0.34	0.34	0.16	0.36	0.36	0.30
	sezon chłodny	0.68	0.27	0.44	0.35	0.44	0.52	0.46
Jarczew	sezon ciepły	0.46	0.45	0.41	0.30	0.34	0.24	0.32
	sezon chłodny	0.64	0.30	0.29	0.27	0.32	0.42	0.44
Łeba	sezon ciepły	0.43	0.29	0.24	0.22	0.39	0.32	0.33
	sezon chłodny	0.60	0.37	0.50	0.46	0.27	0.40	0.36
Śnieżka	sezon ciepły	0.47	0.42	0.35	0.23	0.32	0.20	0.25
	sezon chłodny	0.42	0.34	0.28	0.30	0.27	0.15	0.15

6.3. Porównanie wartości dobowych

Analiza rozbieżności między wynikami pomiarów i obliczeniami modelu została również przeprowadzona dla wartości dobowych, ze szczególnym uwzględnieniem epizodów podwyższonych stężeń, tak, by można było odpowiedzieć na pytanie czy model odzwierciedla epizody wykazane w pomiarach.

Analizę ograniczono do okresu 1995-2004 tak, by umożliwić porównanie wyników pomiędzy stacjami. Posłużono się interpretacją graficzną uzyskanych wyników, uznając to narzędzie za najlepiej ilustrujące zmiany wartości z dnia na dzień i pozwalające uchwycić zgodność (bądź jej brak) epizodów wykazanych przez obie porównywane metody. Przebiegi wartości uzyskanych z pomiarów i z obliczeń zestawiono obok siebie tak, by stanowiły swoje lustrzane odbicie. Zachowano wspólną skalę dla wyników pomiarów i obliczeń modelowych dla wszystkich stacji. Wskazanym epizodom przypisano daty – czarną czcionką, jeśli są one zgodne dla obydwu serii wyników i czerwoną, jeśli występowały tylko w jednej z analizowanych serii.

6.3.1. Związki siarki

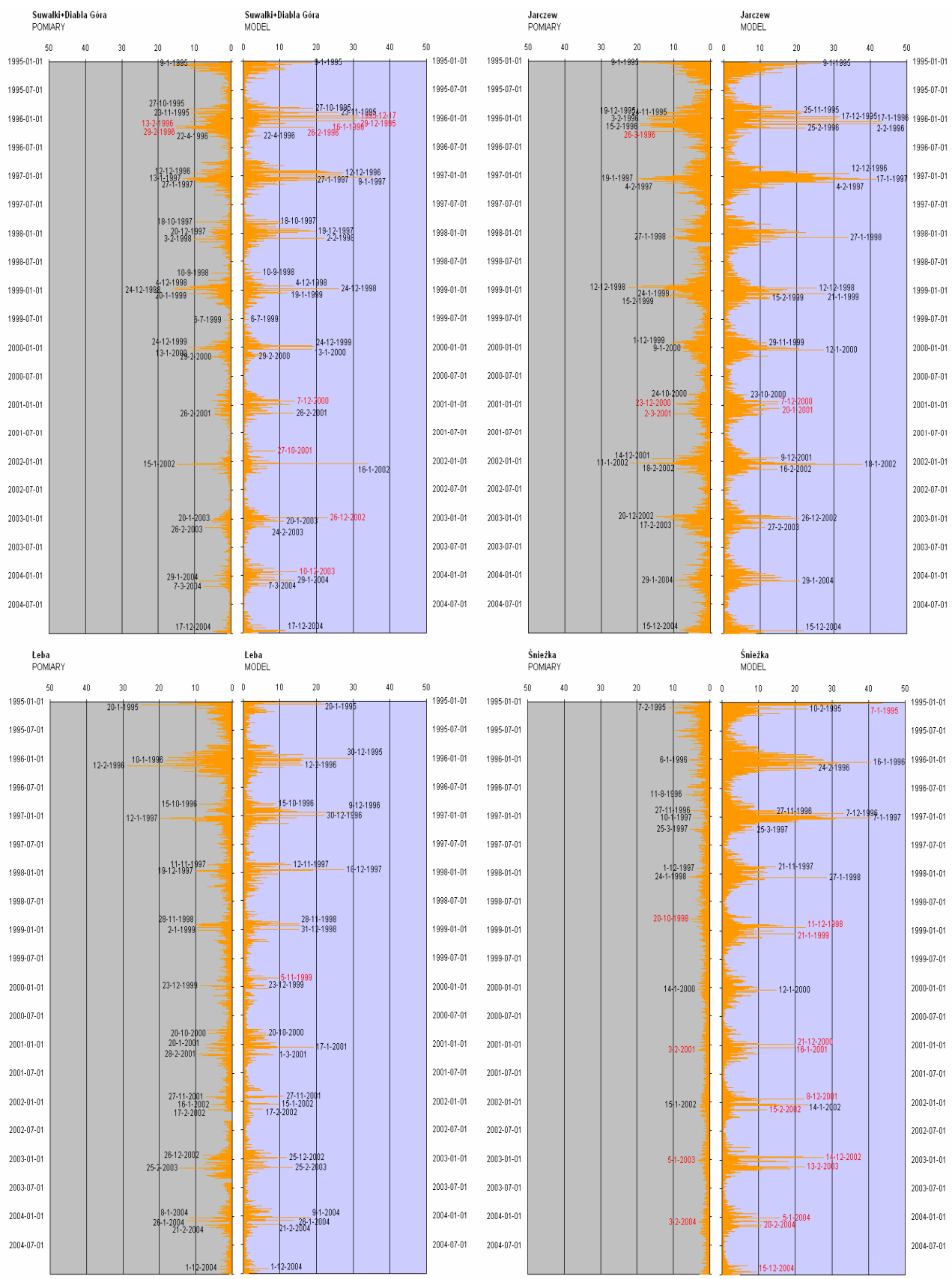
Dla serii pomiarów i obliczeń modelowych uzyskanych na stacjach nizinnych widoczny jest wyraźny przebieg sezonowy stężenia dwutlenku siarki w powietrzu – wyższe wartości pochodziły z chłodnej połowy roku a niższe z cieplej (Rys. 6.23). Szczególnie wyraźnie różnice między sezonami widoczne są dla Diabłej Góry i Jarczewa, przy czym na pierwszej stacji uzyskiwane były mniejsze wartości – zarówno w chłodnej, jak i w cieplej porze roku. Na uwagę zasługuje fakt, że piki w

przebiegu wyników obliczeń modelowych uzyskiwały wyższe wartości niż w przebiegu wyników pomiarów, co było szczególnie widoczne w początkowych latach porównywanego okresu. Intuicyjnie można by oczekiwać odwrotnego układu, który łatwo wytłumaczyć błędami pomiarowymi (które mogą się zdarzać mimo wdrożonego na stacjach systemu zapewnienia jakości i prowadzonej kontroli wyników) lub lokalnym zakłóceniom procesu pomiarowego, których nie odzwierciedla model. W przypadku stacji górskiej prawidłowości te były widoczne jedynie w serii rezultatów obliczeń, gdyż wyniki pomiarów były niemal pozbawione cechy sezonowości. Analiza rozbieżności wyników dobowych potwierdza spostrzeżenia z analizy wartości miesięcznych i sezonowych – w dniach chłodnego półrocza model zawyżał wyniki w stosunku do rezultatów pomiarów, co wyraźnie widać na przykładzie epizodów wysokich stężeń SO_2 . Miały one miejsce głównie w chłodnych miesiącach i wykazywały daleko idącą zgodność w kwadratach nizinnych, co obrazują wykresy na Rys. 6.23. Większość przypadków najwyższych stężeń SO_2 obserwowanych na stacjach znalazła odzwierciedlenie w wynikach obliczeń modelowych (czasem z niewielkim przesunięciem w czasie) i na ogół były to jeszcze wyższe wartości od zmierzonych.

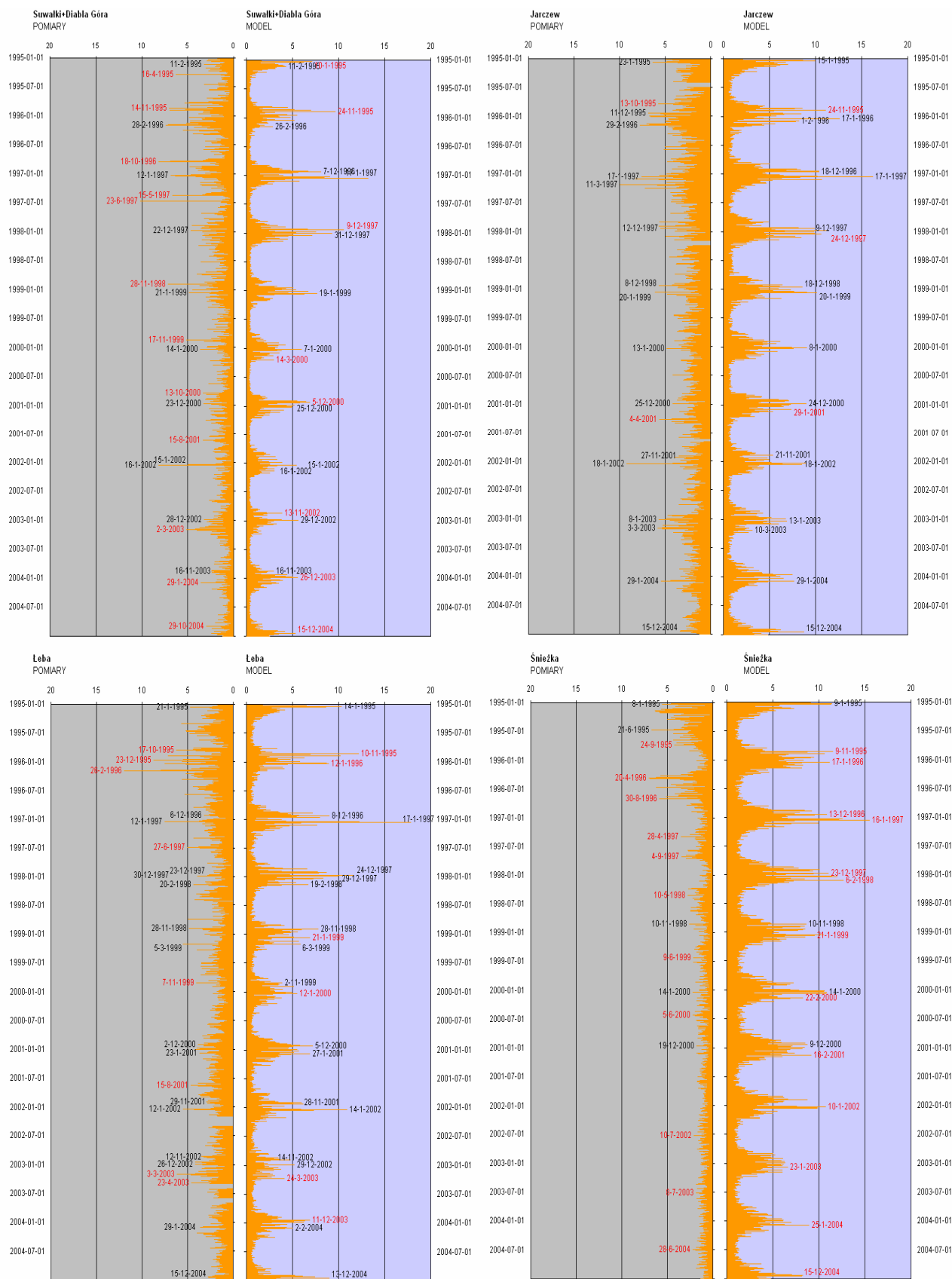
Bardzo wyraźny był przebieg sezonowy stężenia siarczanów w powietrzu, obliczonego przy użyciu zunifikowanego modelu EMEP-u – wyższe wartości były charakterystyczne dla chłodnej połowy roku a niższe dla ciepłej (Rys. 6.24). Znaczące piki w tym przebiegu miały miejsce na ogół w styczniu i grudniu. Tak wyraźnej sezonowości nie widać dla danych pomiarowych, a epizody podwyższonych stężeń miały miejsce nie tylko zimą, ale także w innych porach roku, szczególnie wiosną i jesienią. Stąd mniejsza zgodność czasowa wysokich wartości stężenia SO_4^{2-} w powietrzu niż obserwowana dla SO_2 . Również amplituda wartości stężenia obliczonego była większa niż danych pomiarowych, głównie dlatego, że wartości zmierzone w ciepłej połowie roku były większe od obliczonych, a w chłodnej na ogół mniejsze. Przebieg wartości zmierzonych jest bardziej wypłaszczony niż przebieg rezultatów obliczeń – dla wszystkich stacji, a szczególnie dla stacji wysokogórskiej. Największą zgodność czasową występowania wartości maksymalnych w poszczególnych latach wykazywały serie pomiarów i obliczeń dla Jarczewa. Niemal wszystkie epizody odnotowane przez stację pomiarową znalazły odbicie w wynikach obliczeń (tego samego dnia lub z niewielkim przesunięciem). W Diablej Górze i Łebie zdarzyło się więcej sytuacji, w których wskazane przez pomiary podwyższone wartości stężenia SO_4^{2-} w powietrzu nie zostały potwierdzone przez rezultaty obliczeń (czerwona czcionka dat epizodów na wykresach zgromadzonych na Rys. 6.24). Również na tych stacjach częściej niż w Jarczewie model wskazywał wysokie wartości w dniach, w których wyniki pomiarów nie odbiegały od notowanych w danym okresie.

Na uwagę zasługuje fakt, że niektóre epizody wysokiego stężenia związków siarki - potwierdzone zarówno przez pomiary, jak i obliczenia - miały miejsce na wszystkich stacjach nizinnych w odstępie 1-2 dni (np. w lutym'96, grudniu'96, połowie stycznia'2002).

Dla Śnieżki zgodność epizodów była bardzo rzadko odnotowywana, a zdarzały się sytuacje, gdy pomiary wskazywały istnienie epizodu w sezonie letnim, a obliczenia modelowe – w zimowym.



Rys. 6.23. Dobowe wyniki pomiarów i obliczeń modelowych stężeń dwutlenku siarki w powietrzu [$\mu\text{gS m}^{-3}$]. Lata 1995-2004.



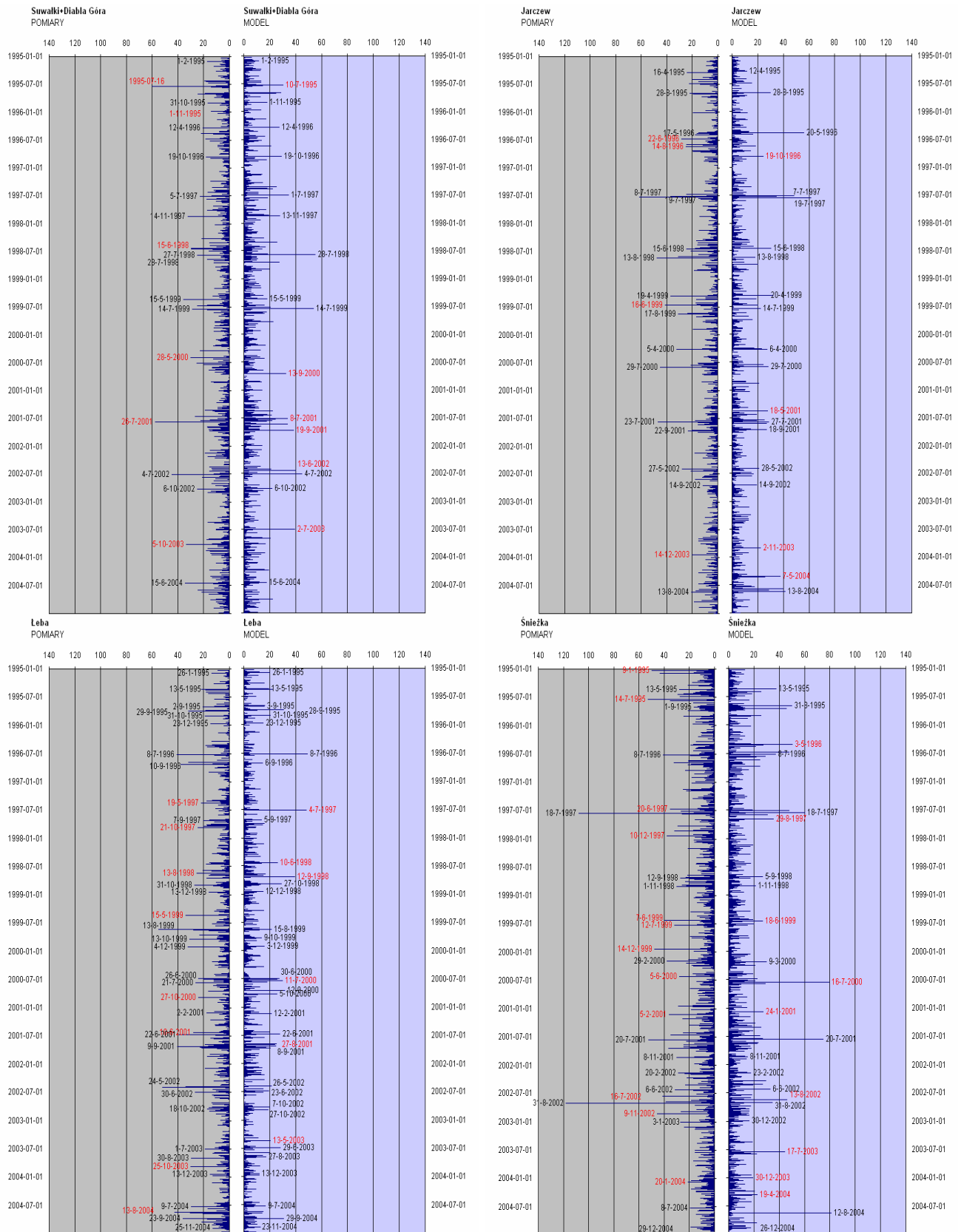
Rys. 6.24. Dobowe wyniki pomiarów i obliczeń modelowych stężeń siarczanów w powietrzu [$\mu\text{gS m}^{-3}$]. Lata 1995-2004.

Analizę dobowych wartości stężenia w opadach i depozycji zanieczyszczeń z opadami do podłoża uzupełniono – podobnie, jak w poprzednich podrozdziałach – analizą dobowych wysokości opadu, pochodzących z pomiarów i obliczeń modelowych. Na Rys. 6.25 pokazano przebiegi dobowych wartości sum opadów uzyskane z obliczeń modelowych dla kwadratów ze stacjami i pomiarów na poszczególnych stacjach. Stacja wysokogórska i kwadrat zlokalizowany w górach (Śnieżka) charakteryzowały się większymi sumami opadów niż stacje i kwadraty nizinne – zarówno w przypadku opadów przeciętnych, jak i ekstremalnych. Większość epizodów opadowych miała miejsce w ciepłej połowie roku, szczególnie w lipcu. Były to głównie opady burzowe, o charakterze nawalnym. Jednak na stacji górskiej i nadmorskiej częściej niż na pozostałych notowano opady o sumach dobowych większych od przeciętnych także w chłodnej połowie roku (szczególnie w grudniu). Najlepszą zgodność epizodów opadowych obserwowano w kwadracie z Jarczewem, a następnie w kwadracie z Diablą Górą. Na stacji nadmorskiej i wysokogórskiej pomiary wykazywały częściej epizody, które nie znalazły potwierdzenia w obliczeniach i odwrotnie. Należy jednak podkreślić, że pomiary prowadzone były punktowo, a wyniki obliczeń reprezentują kwadraty 50×50 km. Stąd też spotykane często przesunięcie o jeden dzień epizodów w serii wyników pomiarów w stosunku do serii obliczeń. Odwołania do przebiegów sum dobowych opadów pojawiać się będą w dalszej części tego rozdziału, gdy omawiane będą przebiegi dobowych wartości depozycji zanieczyszczeń z opadami do podłoża.

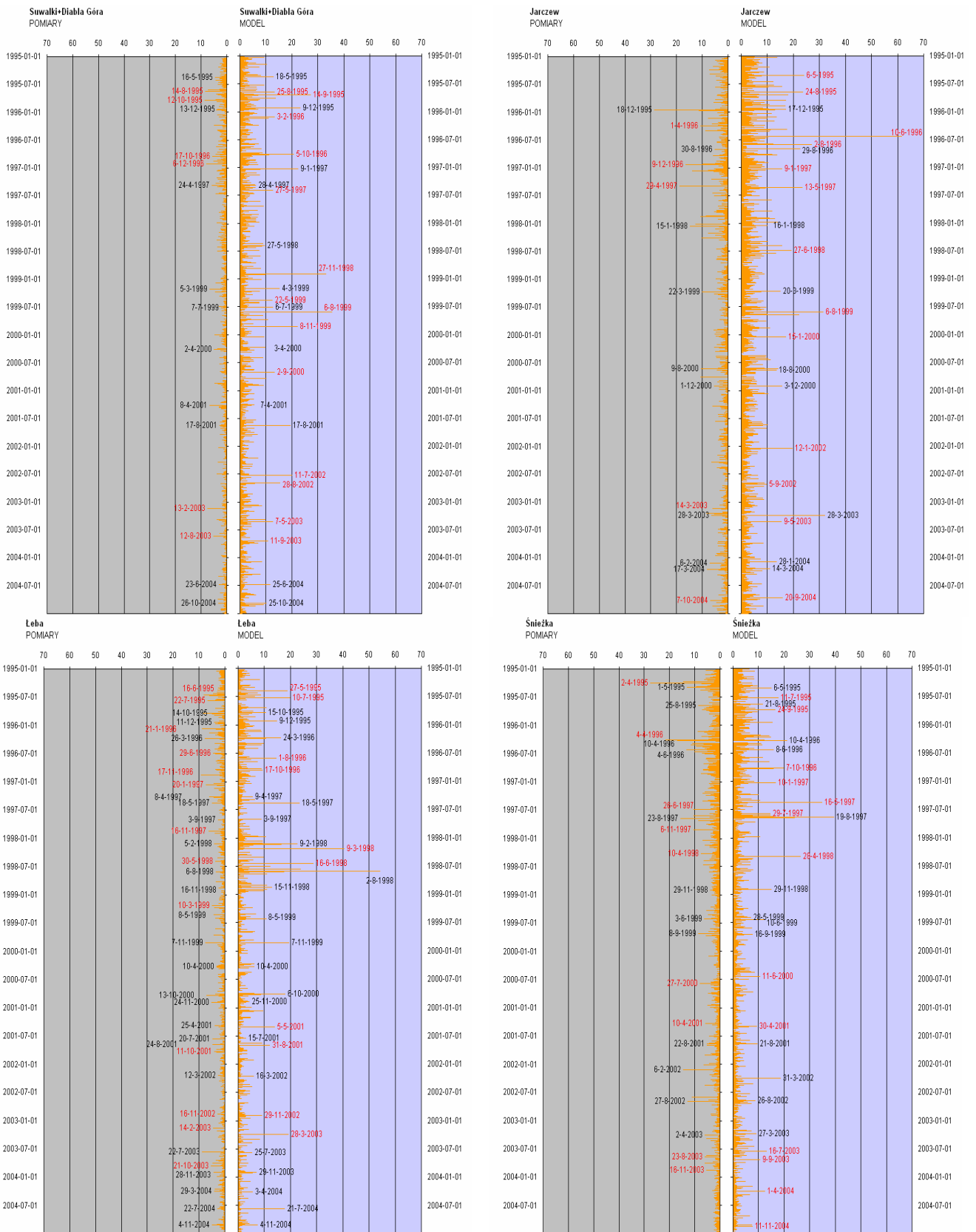
Najmniejsze wartości stężenia siarczanów w opadach spotykane były w Diabłej Górze i w Łebie i wykazywały tendencję malejącą – co potwierdziły zarówno pomiary, jak i obliczenia modelowe (Rys. 6.26). Tendencja spadkowa była również widoczna w wynikach uzyskanych dla kwadratów z Jarczewem i Śnieżką, przy większych wartościach dobowych. W kwadracie z Jarczewem wyniki obliczeń były systematycznie zawyżane w stosunku do wartości uzyskiwanych z pomiarów. Podwyższone - w stosunku do przeciętnych – stężenie siarczanów w opadach było we wszystkich analizowanych kwadratach wykazywane częściej niż to wynikało z pomiarów. W serii wyników obliczeń epizody te miały miejsce częściej w chłodnej połowie roku niż w ciepłej, natomiast w serii wyników pomiarów zdarzały się one równie często w chłodnej, jak i w ciepłej połowie roku. W większości przypadków stężenia o charakterze ponadprzeciętnym wykazane w poszczególnych kwadratach przez model były wyższe od stężeń maksymalnych zmierzonych na stacjach. Zgodność czasowa epizodów podwyższonych stężeń siarczanów w opadach, jakie stwierdzono na podstawie pomiarów i obliczeń modelowych była na wszystkich stacjach mniejsza niż obserwowana dla stężenia związków siarki w powietrzu.

Na Rys. 6.27 przedstawiono przebieg dobowych wielkości depozycji siarczanów do podłoża z opadami. W stosunku do innych rysunków porównujących dobowe wyniki pomiarów i obliczeń modelowych wprowadzono dodatkowe oznakowanie dat epizodów – kolorem niebieskim zaznaczono dni, w których podwyższona wielkość depozycji związana jest z epizodem opadowym (wynika w głównej mierze z ponadprzeciętnej dobowej sumy opadu). Epizody depozycji i stężenia SO_4^{2-} w opadach nie pokrywają się w czasie ze względu na fakt, iż największe stężenia zanieczyszczeń charakteryzują na ogół opady o małych sumach dobowych. Tym samym maksymalnym stężeniom na ogół nie odpowiadają maksymalne wielkości depozycji. Zdarzały się jednak epizody depozycji wynikające z epizodów opadowych – szczególnie na stacji wysokogórskiej (wykazywane głównie przez pomiary). Podwyższone wartości dobowe depozycji spotykane były we wszystkich porach roku, a te które wynikały głównie ze znaczącej dobowej sumy opadu miały miejsce na ogół

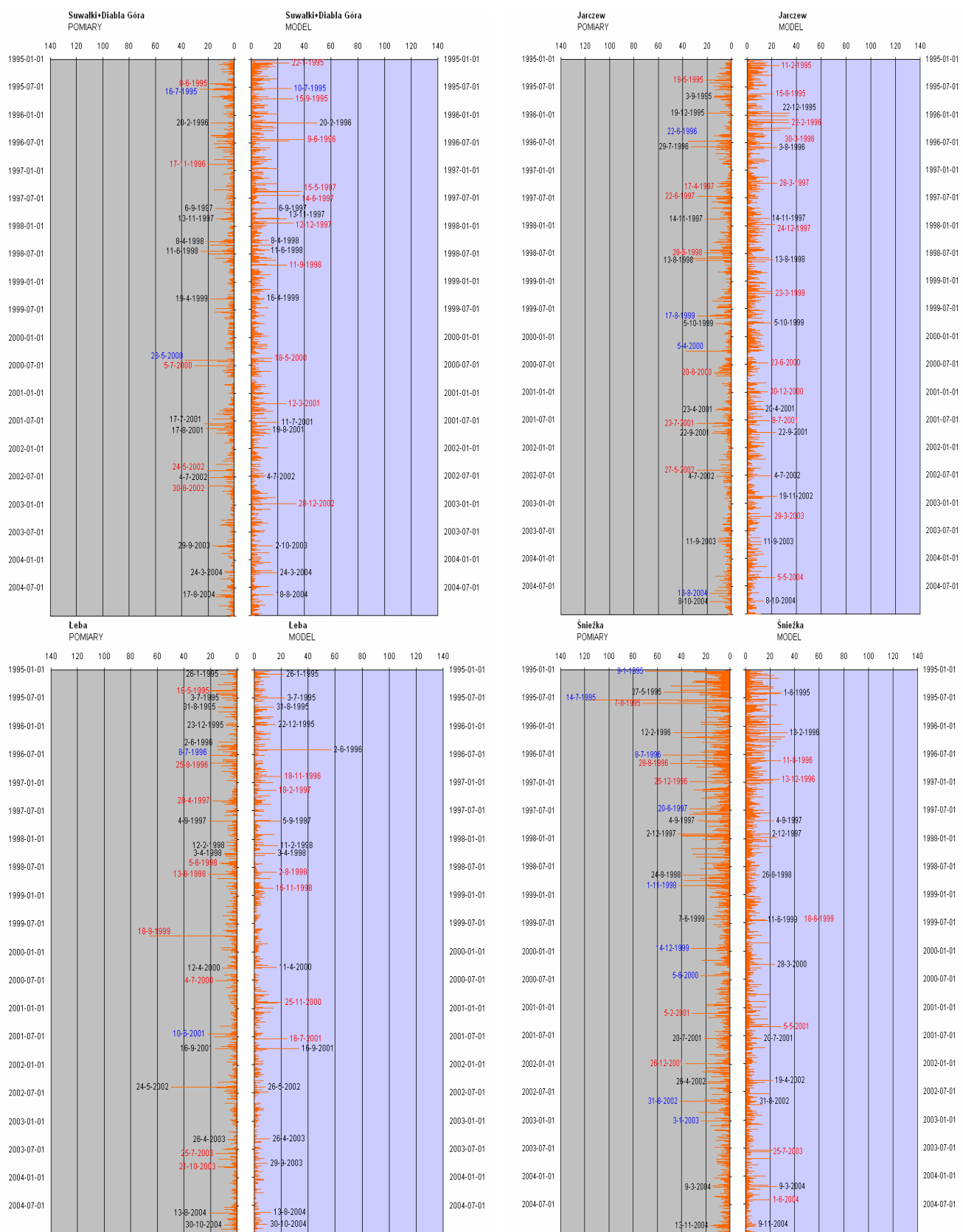
w ciepłej połowie roku i były związane z opadami burzowymi, które nie znajdowały odzwierciedlenia w obliczeniach modelowych.



Rys. 6.25. Dobowe wyniki pomiarów i obliczeń modelowych wysokości opadów [mm]. Lata 1995-2004.



Rys. 6.26. Dobowe wyniki pomiarów i obliczeń modelowych stężenia siarczanów w opadach [mgS dm^{-3}]. Lata 1995-2004.



Rys. 6.27. Dobowe wyniki pomiarów i obliczeń modelowych depozycji siarczanów z opadami do podłoża [mgS m^{-2}]. Lata 1995-2004.

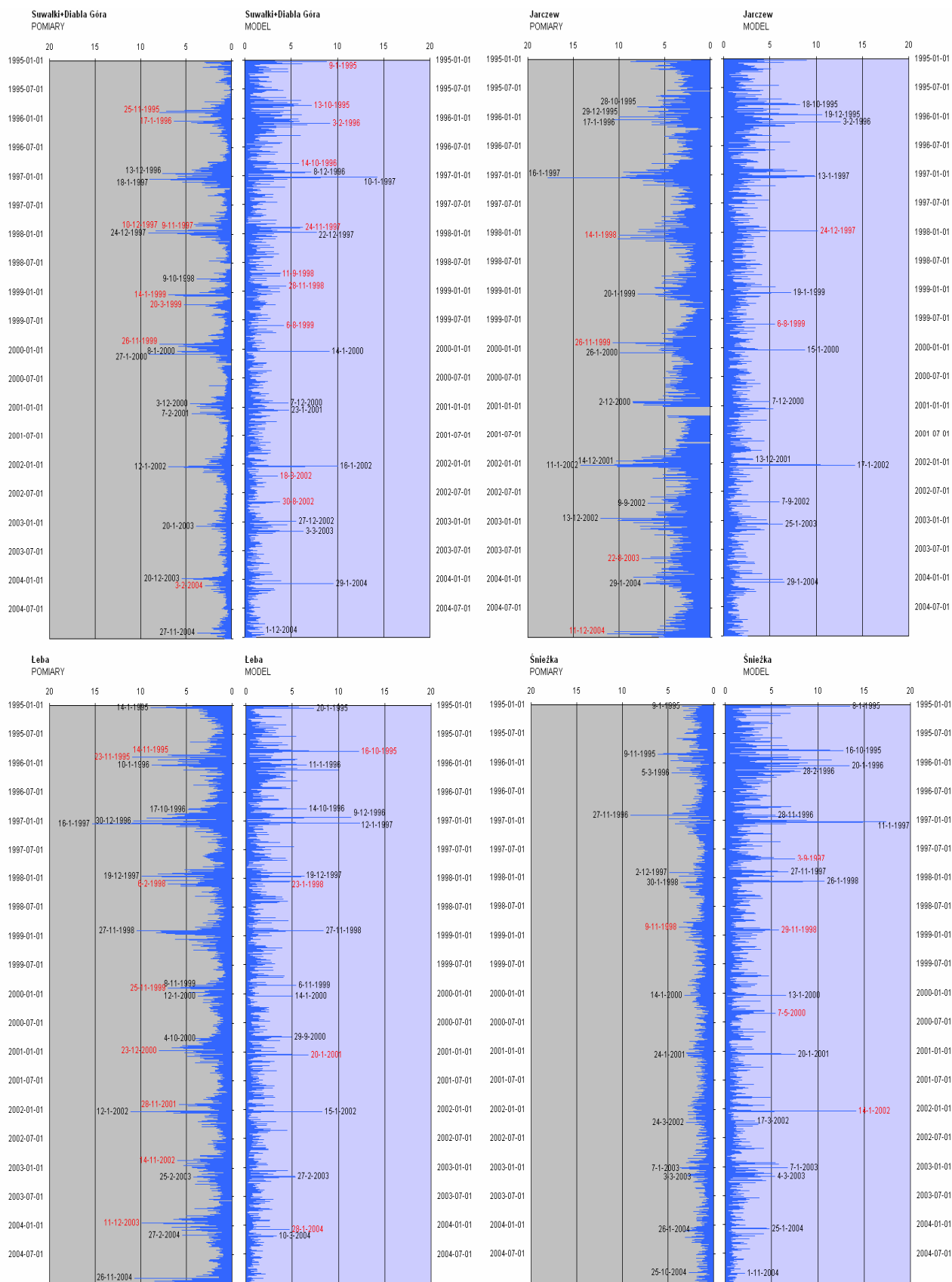
6.3.2. Związki azotu

W przebiegu wartości dobowych stężenia dwutlenku azotu w powietrzu zmienność sezonowa, charakteryzująca się występowaniem większych wartości w chłodnej połowie roku niż w ciepłej, jest bardziej wyraźna dla serii pomiarowych uzyskanych na stacjach niż dla rezultatów obliczeń modelowych dla kwadratów z tymi stacjami (Rys. 6.28). Porównując wyniki z poszczególnych stacji można zauważyć wyraźniejsze różnice pomiędzy sezonami dla Diablej Góry i Łeby niż dla Jarczewa (i oczywiście niż dla Śnieżki) oraz nieznaczną tendencję wzrostową dobowych wartości stężenia NO_2 na tej stacji w ostatnich latach (zwłaszcza w okresie 2002-2003). Może to świadczyć o większym znaczeniu lokalnych źródeł emisji NO_2 w rejonie stacji w Jarczewie (w jej bezpośrednim sąsiedztwie), których nie uwzględnił model (lokalny ruch samochodowy). W Jarczewie notowano największe wartości stężenia dwutlenku azotu spośród porównywanych stacji. Także dla Łeby wyniki pomiarów – zarówno w chłodnym jak i w ciepłym sezonie – były wyższe niż w Diablej Górze. W Jarczewie i Łebie rezultaty pomiarów uzyskiwały wyższe wartości niż wyniki obliczeń modelowych, zwłaszcza w chłodnym sezonie. Największą zgodność czasową występowania epizodów wysokich stężeń NO_2 uzyskano dla Jarczewa i dla Śnieżki. W kwadracie z Diablą Górą i Łebą nie wszystkie zmierzone maksymalne stężenia znalazły odzwierciedlenie w obliczeniach modelowych i odwrotnie. Natomiast - w przeciwieństwie do SO_2 - wielkości epizodów w pomiarach i obliczeniach były zbliżone.

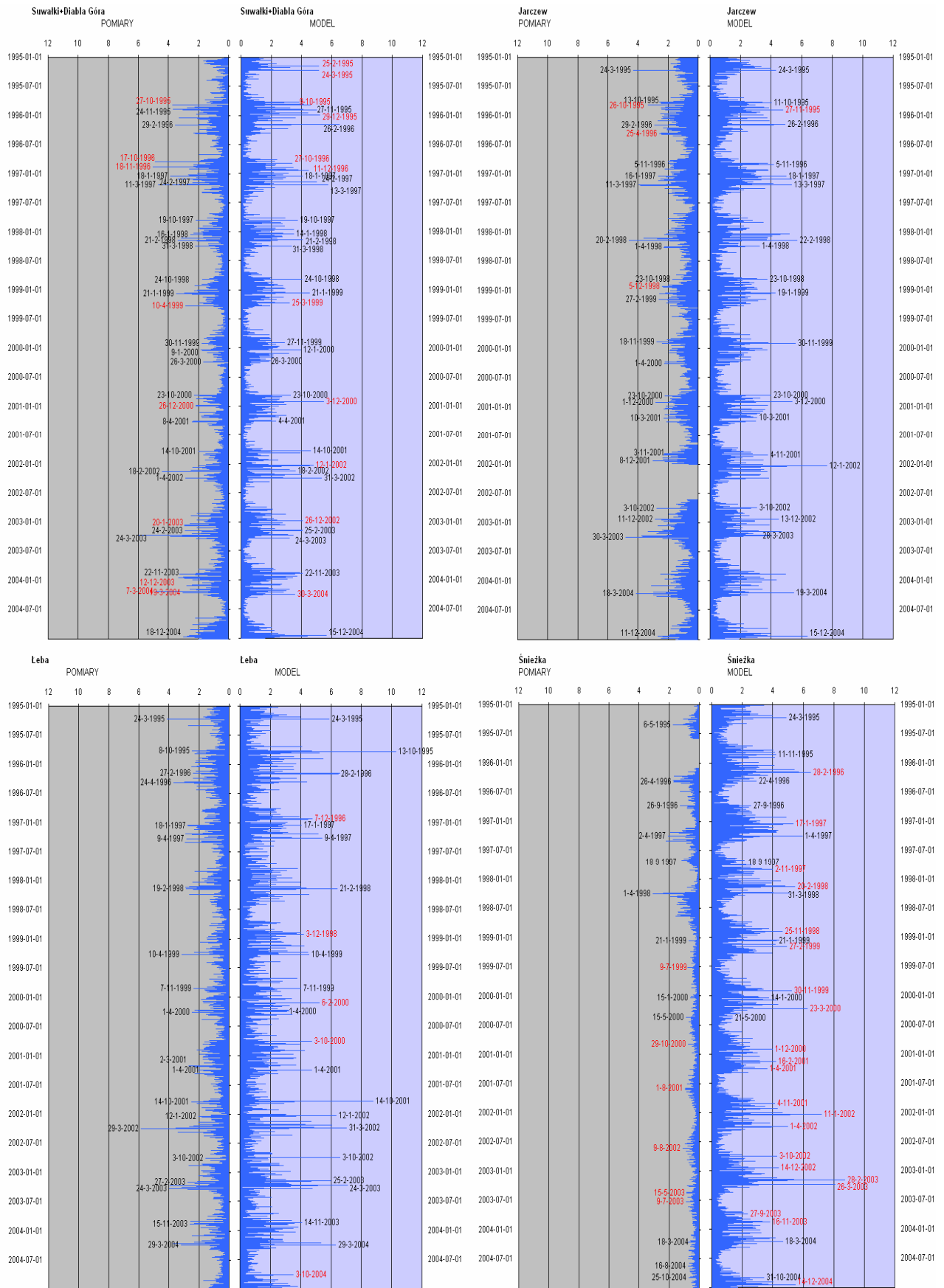
Również w przypadku dwutlenku azotu miał miejsce epizod w połowie stycznia 2002, widoczny – jak dla związków siarki – na wszystkich stacjach nizinnych.

Przebiegi wartości dobowych stężenia $\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$ w powietrzu uzyskanych z pomiarów i obliczeń były bardzo zbliżone do siebie w kwadratach z Diablą Górą i Jarczewem, nieco mniej w kwadracie z Łebą (Rys. 6.29). Podobnie, jak dla innych zanieczyszczeń powietrza, rozbieżności zanotowano na Śnieżce, gdzie zmiany sezonowe były bardzo nieznaczne (szczególnie po roku 1999), a większe wartości wyników pomiarów występowały w ciepłym półroczu, a nie w chłodnym, jak wskazywał model. Na stacjach nizinnych zgodność czasowa epizodów była zadowalająca (najwięcej przypadków, gdy wartości maksymalne z pomiarów nie znalazły odzwierciedlenia w wynikach obliczeń odnotowano w Diablej Górze). Epizody wskazane przez model w zimowych miesiącach w kwadracie ze Śnieżką nie znalazły potwierdzenia w pomiarach na szczycie góry. Piki w przebiegu rezultatów obliczeń modelowych stężenia $\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$ w powietrzu osiągały większe wartości niż wynikały z pomiarów.

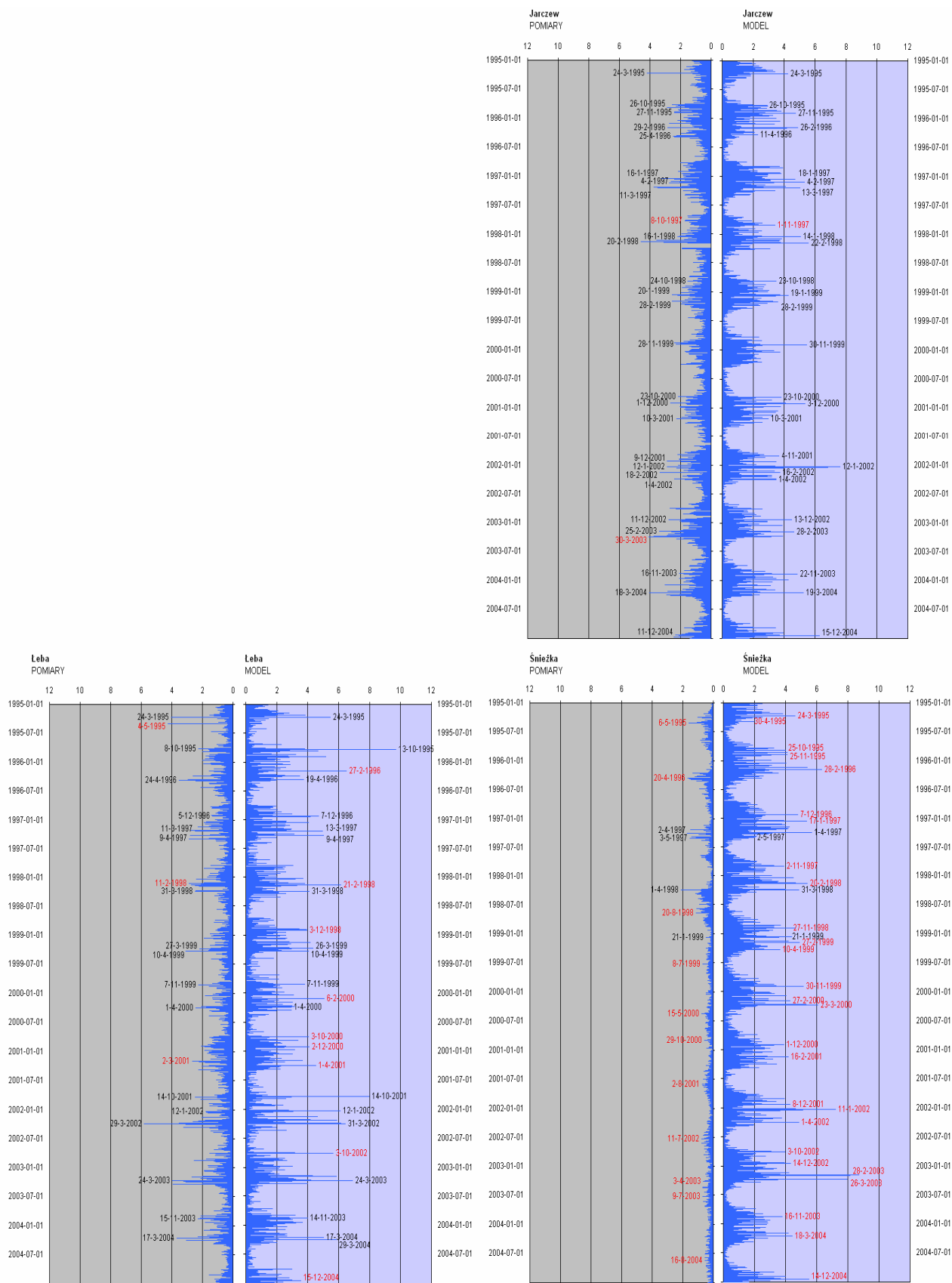
Zestawienie wyników pomiarów stężenia azotanów w powietrzu dotyczy tylko trzech stacji – Jarczewa, Łeby i Śnieżki. Zarówno model, jak i pomiary na stacjach nizinnych wykazywały wyraźną zmienność sezonową wyników (Rys. 6.30). Największe wartości - notowane w chłodnym sezonie – były wyższe w serii pochodzącej z obliczeń modelowych. Największa zgodność charakteryzowała wyniki uzyskane dla kwadratu ze stacją w Jarczewie, natomiast w Łebie zdarzały się sytuacje, gdy model wskazywał wysoką wartość, a pomiary tego nie potwierdzały. Podobnie, jak dla sumy $\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$ i innych zanieczyszczeń powietrza zauważa się rozbieżność wyników pomiarów i obliczeń przejawiającą się nie tylko dużą dysproporcją rezultatów, ale także ich odwrotnym przebiegiem sezonowym. Co za tym idzie zbieżność epizodów była niewielka i występowała rzadziej niż w przypadku stężenia NO_3^- w powietrzu.



Rys. 6.28. Dobowe wyniki pomiarów i obliczeń modelowych stężeń dwutlenku azotu w powietrzu [$\mu\text{gN m}^{-3}$]. Lata 1995-2004.



Rys. 6.29. Dobowe wyniki pomiarów i obliczeń modelowych stężeń sumy $\text{HNO}_3 + \text{NO}_3$ w powietrzu [$\mu\text{gN m}^{-3}$]. Lata 1995-2004.

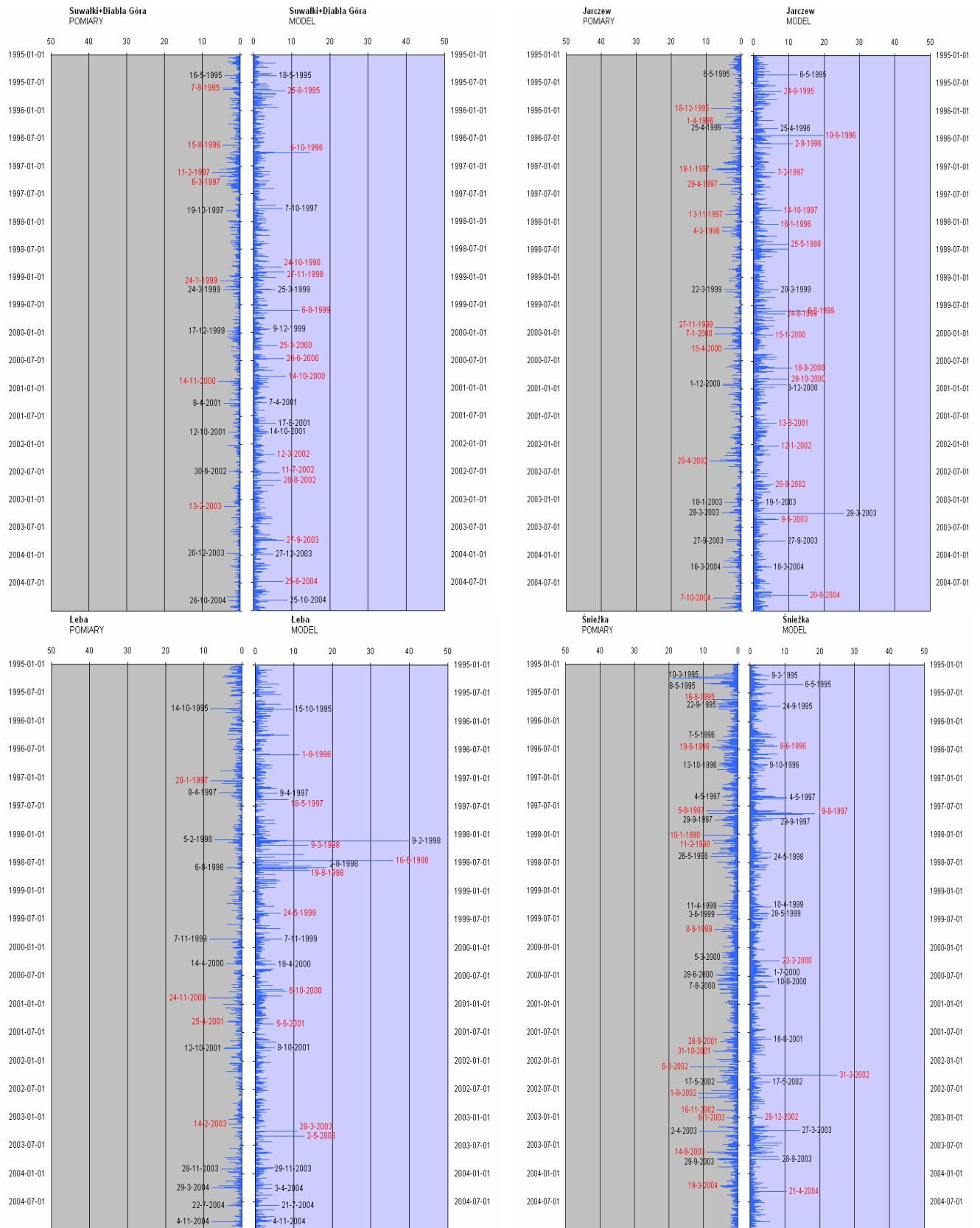


Rys. 6.30. Dobowe wyniki pomiarów i obliczeń modelowych stężeń azotanów w powietrzu [$\mu\text{gN m}^{-3}$]. Lata 1995-2004.

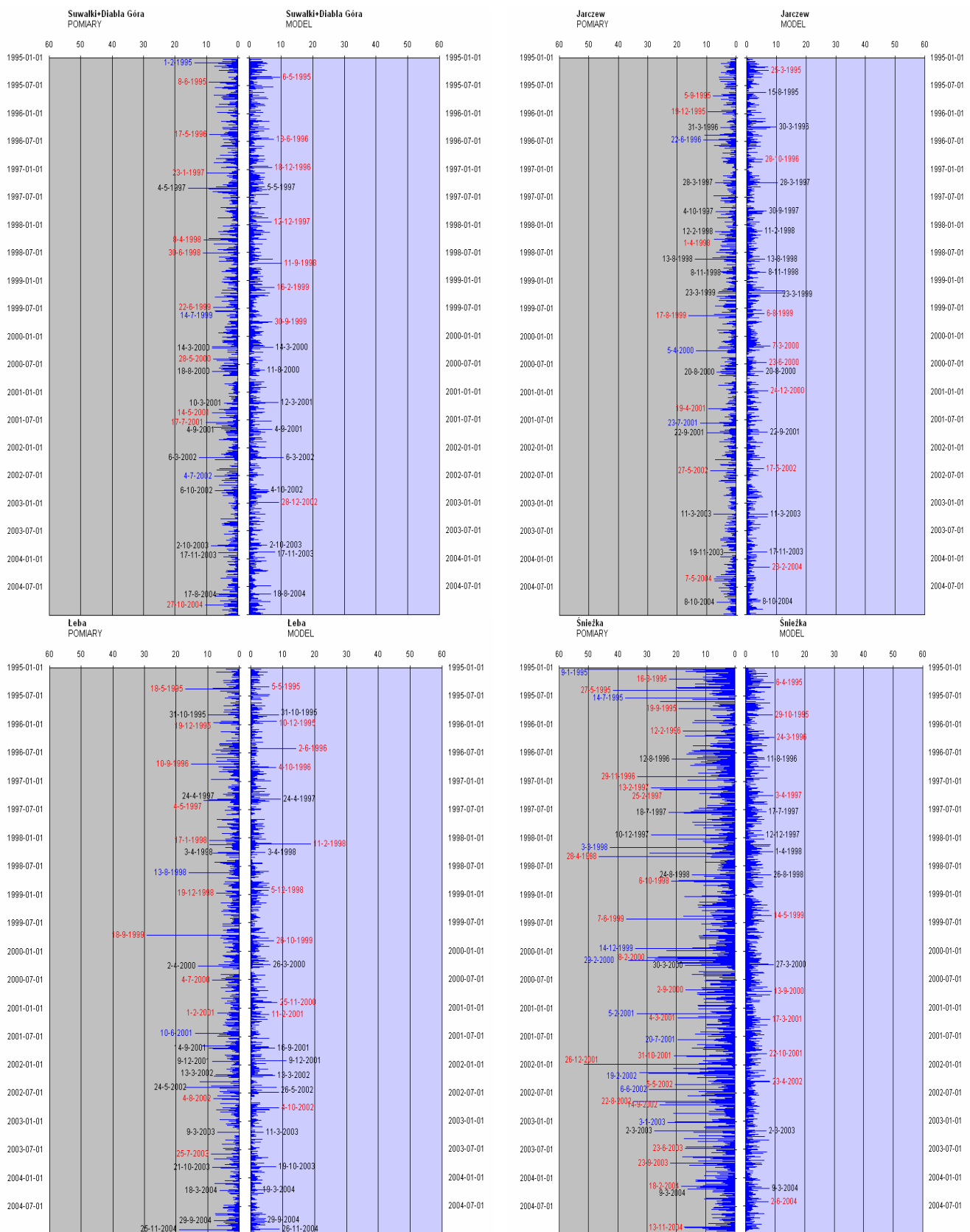
Mniejsza zgodność czasowa epizodów podwyższonych wartości charakteryzowała serie wyników pomiarów i obliczeń modelowych stężenia azotanów w opadach, co zaprezentowano na Rys. 6.31. Najmniejsze wartości dobowych stężeń NO_3^- i najmniejsza częstość występowania wartości ekstremalnych były charakterystyczne dla obu serii pochodzących z kwadratu z Diabłą Górą i ze stacji. We wszystkich kwadratach ze stacjami wartości ponadprzeciętne wykazywane były częściej przez model niż przez pomiary. Przyjmowały one także większe wartości od zmierzonych wartości maksymalnych. Zarówno wielkość, jak i częstość występowania podwyższonych wartości stężenia azotanów w opadach nie zmieniały się w analizowanym okresie (w przypadku siarczanów wartości te były coraz mniejsze z upływem czasu w okresie 1995-2004) na wszystkich stacjach nizinnych. Od tego obrazu odbiega jedynie rok 1998 w kwadracie z Łebą - obliczenia modelowe wykazywały często wystąpienie epizodów (i to największych w całym analizowanym wieloleciu), z których większość nie znalazła potwierdzenia w pomiarach. Na stacji wysokogórskiej można zauważyć, że w latach 2002-2003 częściej mierzono większe stężenia azotanów w opadach, co dla roku 2003 potwierdziły także obliczenia modelowe wykonane dla kwadratu ze Śnieżką. Większość przypadków, w których zmierzone stężenie NO_3^- w opadach przekroczyło znacznie wartość średnią w danym okresie, miała miejsce w chłodnej połowie roku. Natomiast w seriach obliczeń modelowych wartości ponadprzeciętne występowały również w ciepłej połowie roku, choć rzadziej niż w chłodnej.

Najbardziej zbliżone do siebie i zawierające najmniejszą ilość wyników odbiegających od wartości średnich były serie pomiarów i obliczeń modelowych depozycji azotanów z opadami o podłoża pochodzące z Diabłej Góry i Jarczewa (Rys. 6.32). Czasowa zgodność epizodów była najlepsza w kwadracie z Jarczewem, nieco gorsza w kwadracie z Diabłą Górą. Częściej wartości odbiegając od średnich w danym okresie obserwowano w kwadracie nadmorskim, szczególnie od roku 2001, kiedy zmierzone na stacji w Łebie wysokie wartości depozycji często znajdowały potwierdzenie w wynikach obliczeń. Epizody w Łebie osiągały często większe wartości niż na innych stacjach nizinnych. Najczęściej wartości depozycji NO_3^- wykraczające ponad średnią spotykane były w ciepłym sezonie. Podobnie, jak zaobserwowano w przypadku siarczanów, największe wartości depozycji azotanów nie występowały w dniach, w których notowano maksymalne stężenia azotanów w opadach. Zdarzały się natomiast przypadki, gdy epizod notowany dla depozycji NO_3^- wynikał z ekstremalnej sumy dobowej opadu (data oznakowana niebieską czcionką na Rys. 6.32). Szczególnie często takie przypadki miały miejsce na Śnieżce, na której wyniki pomiarów bardzo odbiegały od wyników obliczeń modelowych dla kwadratu. Nie tylko wartości ekstremalne, ale również większość wartości przeciętnych depozycji azotanów pochodzących z pomiarów, osiągały większe wartości od wynikających z obliczeń modelowych.

Na wszystkich stacjach nizinnych zgodność epizodów stężenia azotanów w opadach i ich depozycji z opadami o podłoża była mniejsza niż w przypadku epizodów stężenia związków azotu utlenionego w powietrzu. Na stacji wysokogórskiej rozbieżności epizodów były znaczące zarówno dla stężenia $\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$ i NO_3^- w powietrzu, jak i dla stężenia NO_3^- w opadach i ich depozycji do podłoża.



Rys. 6.31. Dobowe wyniki pomiarów i obliczeń modelowych stężenia azotanów w opadach [mgN dm⁻³]. Lata 1995-2004.

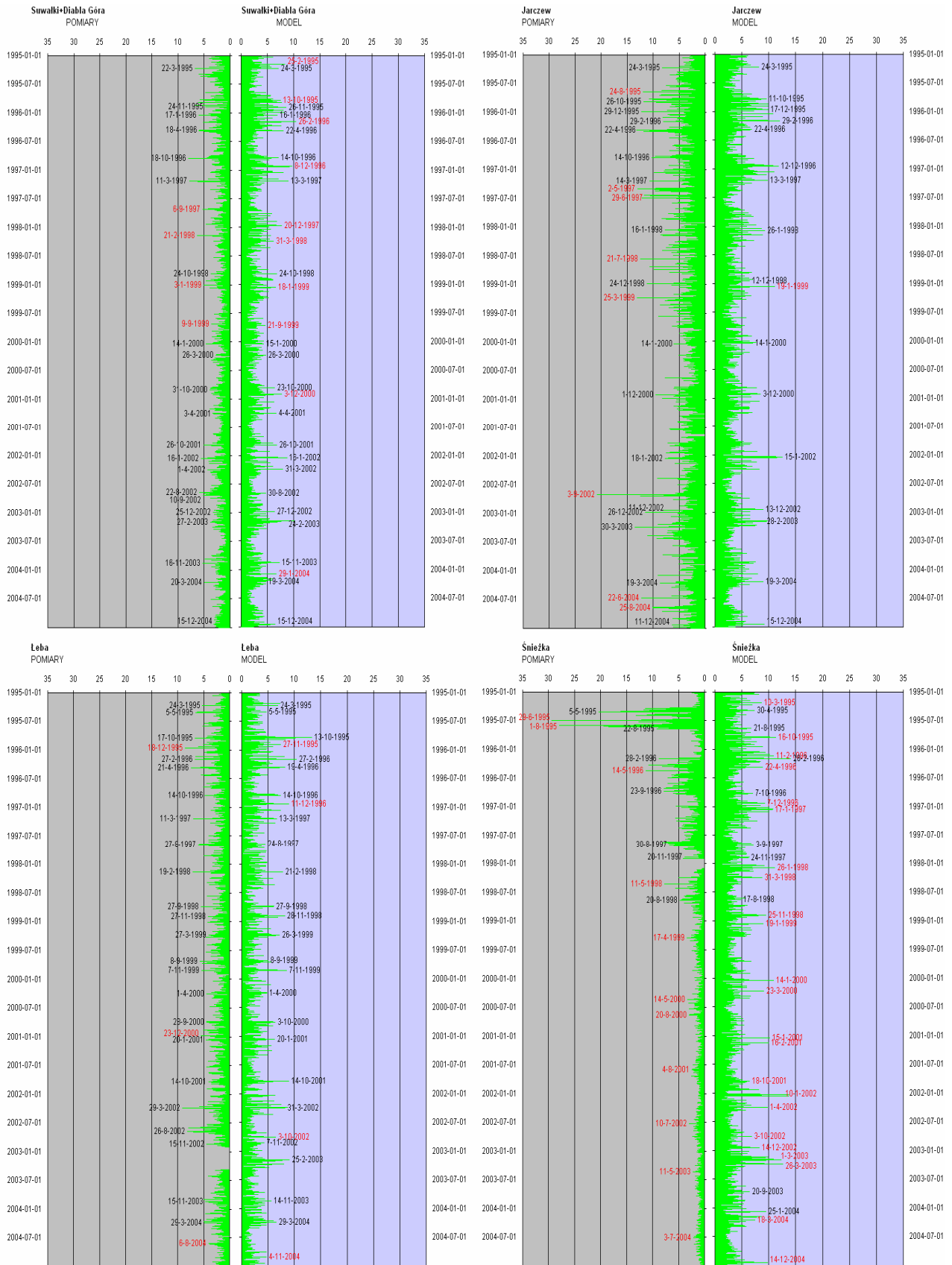


Rys. 6.32. Dobowe wyniki pomiarów i obliczeń modelowych depozycji azotanów z opadami do podłoża [mgN m^{-2}]. Lata 1995-2004.

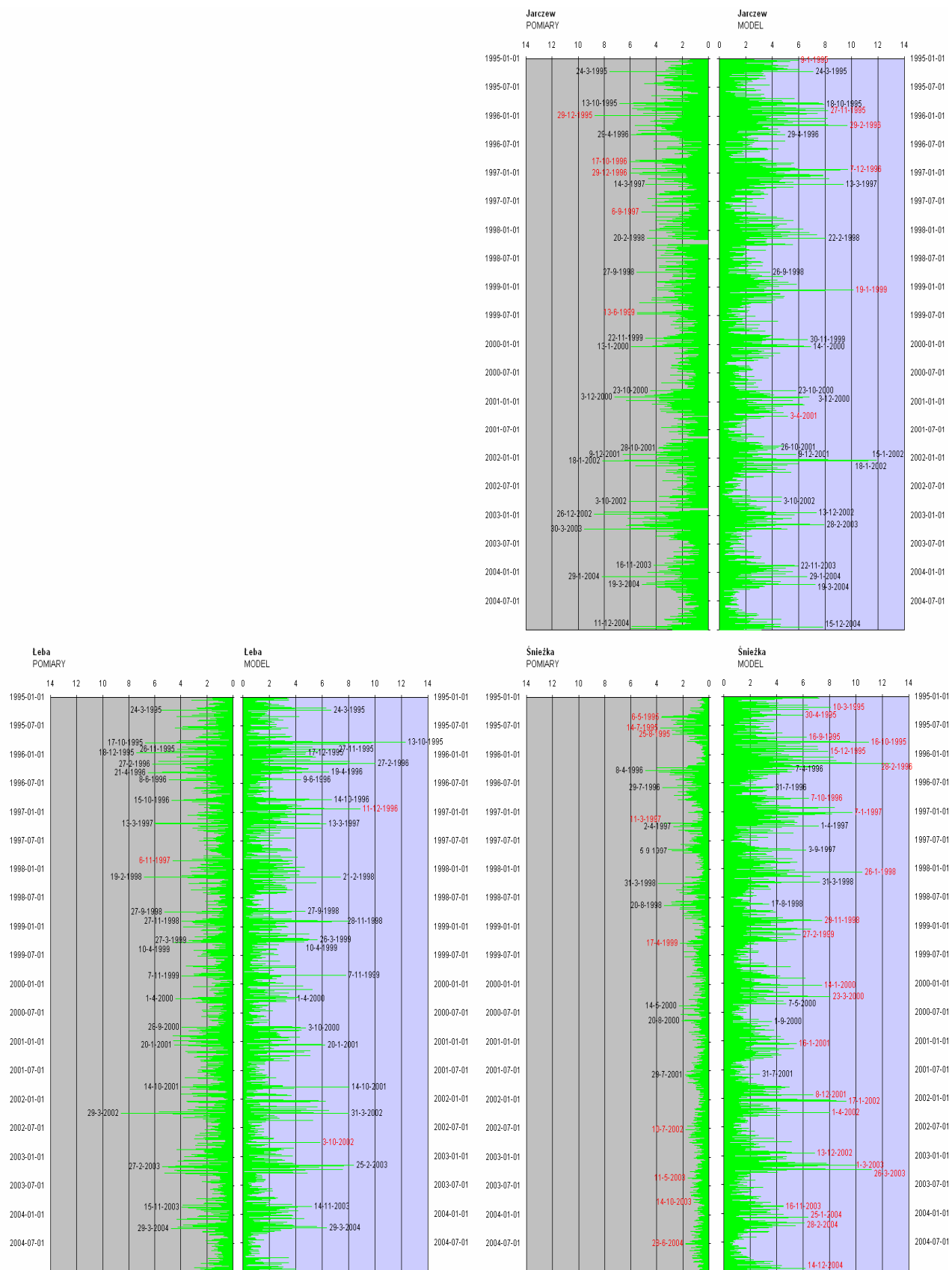
Mniejsza zmienność sezonowa od obserwowanej w przypadku związków azotu utlenionego i siarki cechuje stężenie związków azotu zredukowanego w powietrzu – co jest szczególnie widoczne w wynikach pomiarów. W porównaniu do innych związków większe wartości stężenia $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$ i NH_4^+ w powietrzu występują wiosną i jesienią, co powoduje, że różnice pomiędzy ciepłą a chłodną połową roku są mniejsze. Największe wartości stężenia sumy $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$ notowano w kwadracie ze stacją w Jarczewie, co potwierdzają zarówno wyniki pomiarów na stacji, jak i rezultaty obliczeń modelowych dla kwadratu, który jest reprezentowany przez tę stację. Największe wartości notowane były na stacjach nizinnych w zimie, rzadziej w sezonie wiosennym i jesiennym (Rys. 6.33). Zdarzały się jednak sytuacje, gdy pomiary w Jarczewie wskazywały największe wartości w okresie od marca do września, czego nie potwierdzały obliczenia modelowe. Może to świadczyć o oddziaływaniu lokalnych źródeł emisji amoniaku, aktywnych w tym okresie, które nie zostały uwzględnione przez model. Potwierdza to również większa zgodność epizodów dla stężenia NH_4^+ (pochodzącego głównie z dalekich źródeł), co przedstawiono na Rys. 6.34. Wielkości epizodów podwyższonych stężeń sumy $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$ były porównywalne w obu seriach wyników. Jedynie w Jarczewie te, które pochodziły z pomiarów osiągały wyższe wartości. Natomiast w przypadku stężenia NH_4^+ w powietrzu zgodność czasowa epizodów była zadowalająca, przy większych wartościach pochodzących z modelu (Rys. 6.34). Podobnie, jak dla innych - omawianych wcześniej - zanieczyszczeń powietrza od obrazu uzyskanego dla kwadratów nizinnych odbiega znacząco kwadrat ze Śnieżką. Poza pierwszymi latami analizowanego okresu zmienność sezonowa wyników pomiarów była znikoma i mijala się w fazie ze zmiennością wyników obliczeń modelowych. Wobec tego niewiele epizodów wskazanych w obliczeniach modelowych znalazło swój odpowiednik w wynikach pomiarów na stacji.

Najlepszą zgodność czasową występowania ponadprzeciętnych wartości stężenia jonów amonowych w opadach stwierdzono dla kwadratu z Jarczewem. Wielkości epizodów w seriach wyników pomiarów i obliczeń modelowych były w tym kwadracie zbliżone, choć nie zawsze miały miejsce tego samego dnia (Rys. 6.35). W kwadratach z Diabłą Górą i Łebą często model wykazywał większe wartości epizodów niż pomiary. Szczególnie było to widoczne w kwadracie z Łebą w 1998 roku, gdy epizody były największe i najczęstsze – co obserwowano również w przypadku stężenia azotanów w opadach. Inaczej niż w przypadku tlenowych związków siarki i azotu epizody podwyższonych stężeń jonów amonowych w opadach miały najczęściej miejsce w okresie jesienno-wiosennym, co wykazywały zarówno pomiary, jak i obliczenia. Skala epizodów występujących w kwadracie ze Śnieżką była zbliżona w okresie 1995-1997 i 2002-2004, podczas gdy na innych stacjach nie obserwowano takich zmian.

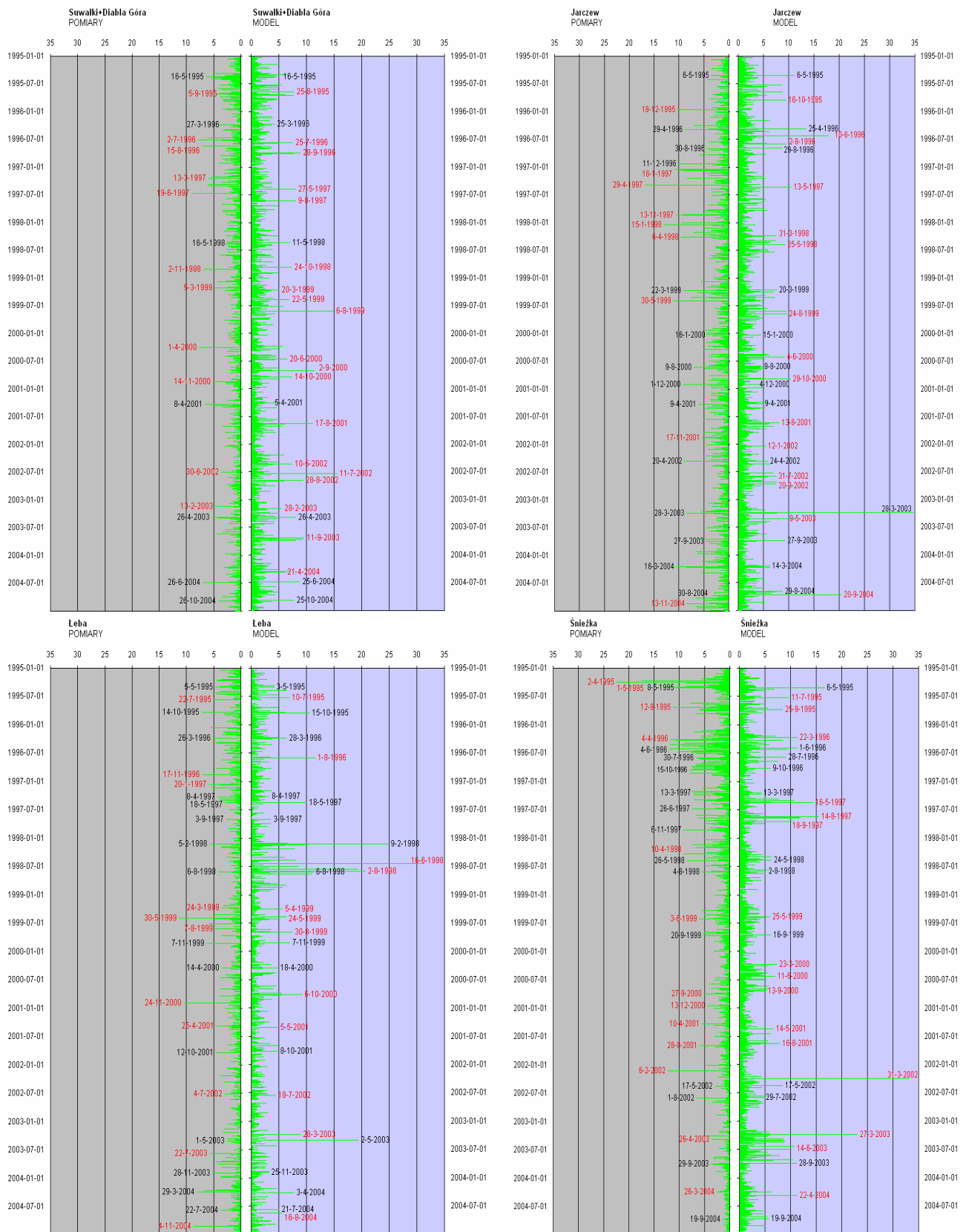
W przypadku depozycji jonów amonowych z opadami do podłoża większe wartości dobowe były charakterystyczne dla pomiarów niż dla obliczeń i w seriach pomiarowych częściej spotykane były wartości ponadprzeciętne (Rys. 6.36). Najczęściej znajdowały one potwierdzenie w wynikach obliczeń modelowych dla kwadratu z Jarczewem. W zdecydowanej większości epizody miały miejsce w ciepłej połowie roku, co wskazały zarówno wyniki pomiarów, jak i obliczeń. Podobnie, jak dla innych omawianych zanieczyszczeń, epizody wysokich wartości depozycji nie pokrywały się z epizodami wysokich stężeń NH_4^+ w opadach, a czasami występowały w dniach o dużych sumach dobowych opadu. Szczególnie widoczne było to na Śnieżce.



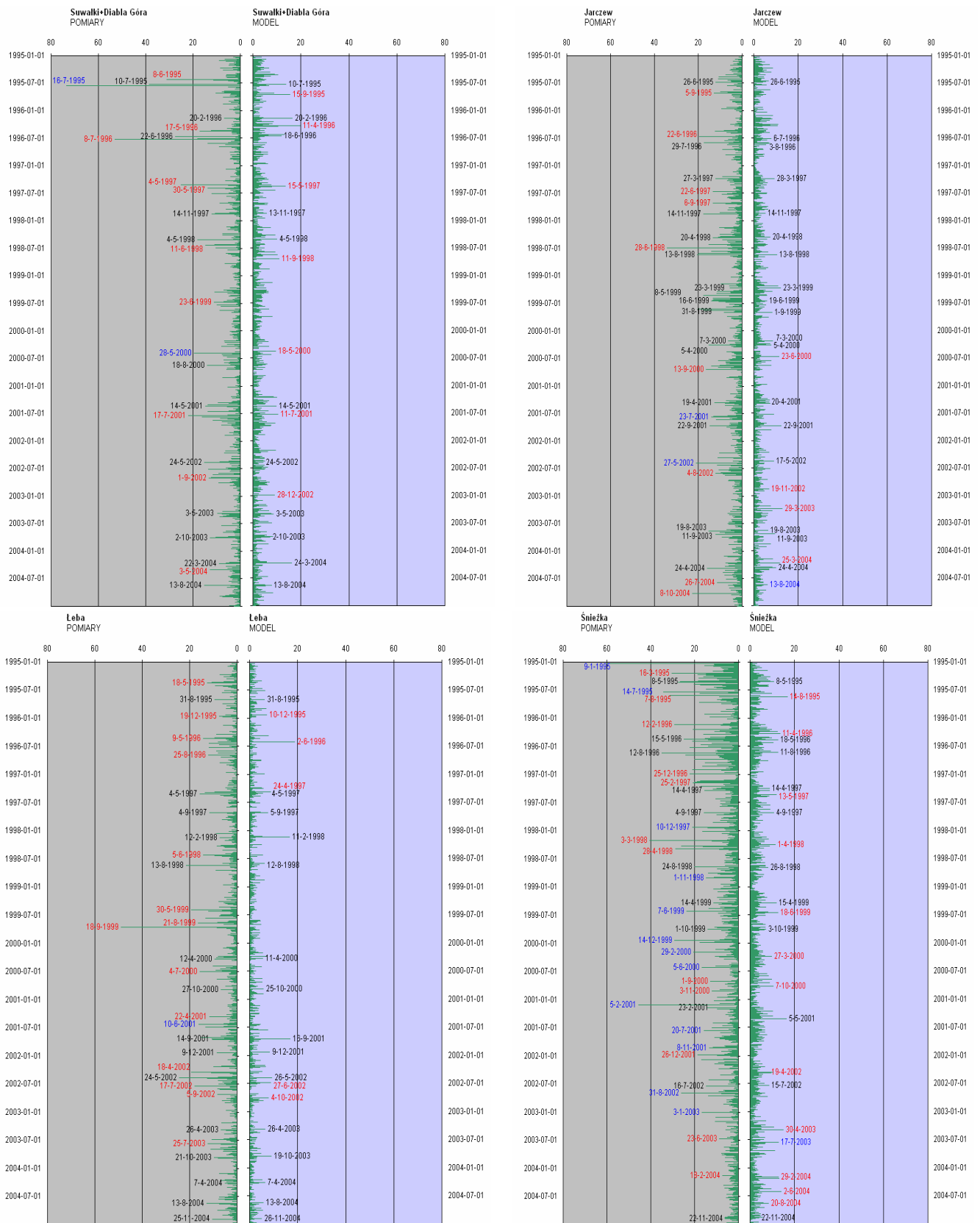
Rys. 6.33. Dobowe wyniki pomiarów i obliczeń modelowych stężeń $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$ w powietrzu [$\mu\text{gN m}^{-3}$]. Lata 1995-2004.



Rys. 6.34. Dobowe wyniki pomiarów i obliczeń modelowych stężeń jonów amonowych w powietrzu [$\mu\text{gN m}^{-3}$]. Lata 1995-2004.



Rys. 6.35. Dobowe wyniki pomiarów i obliczeń modelowych stężenia jonów amonowych w opadach [mgN dm^{-3}]. Lata 1995-2004.



Rys. 6.36. Dobowe wyniki pomiarów i obliczeń modelowych depozycji jonów amonowych z opadami do podłoża [mgN m^{-2}]. Lata 1995-2004.

Podobnie, jak dla azotu utlenionego, zgodność epizodów dla stężeń NH_4^+ w opadach i ich depozycji z opadami do podłoża była mniejsza od obserwowanej w przypadku stężeń związków azotu zredukowanego w powietrzu.

6.4. Porównanie trendów

Dla serii wyników pomiarów ze stacji i wyników obliczeń modelowych dla każdego kwadratu, w którym zlokalizowana jest każda ze stacji przeprowadzono analizę trendów i porównano uzyskane rezultaty. Do porównań wzięto dla poszczególnych stacji najdłuższe możliwe serie pomiarowe i odpowiadające im serie obliczeń modelowych z dostępnych lat. Oznacza to, że dla stacji z dłuższymi seriami w początkowym okresie porównywana jest mniejsza ilość danych modelowych niż pomiarowych. Świadczy o tym podany w tabelach dla poszczególnych serii na każdej ze stacji okres objęty porównaniem i liczba analizowanych lat n (mimo takiego samego okresu porównawczego dla pomiarów i obliczeń modelowych różna jest liczba danych z pomiarów i modelu n). Rok początkowy dla każdej pary porównywanych serii był taki sam.

Badanie trendów przeprowadzono taką samą metodą, jaką stosowano do analizy danych pomiarowych, której wyniki zaprezentowano w rozdziale 3. W niniejszym rozdziale nie omawia się szczegółowo trendów w seriach wyników pomiarów i obliczeń z osobna. Ograniczono się do porównania trendów w danych uzyskanych z pomiarów i obliczeń dla poszczególnych składników na każdej ze stacji.

6.4.1. Suwałki + Diabla Góra

Dla tych stacji przeprowadzono porównanie wyników pochodzących z połączonych serii pomiarowych z Suwałk i Diabiej Góry i połączonych dla dwóch kwadratów wyników obliczeń modelowych (tak, by wyniki obliczeń odpowiadały pomiarom na stacjach). Dla różnych zanieczyszczeń okres objęty porównaniem był różny: w przypadku związków siarki oraz stężenia w opadach i depozycji związków azotu był to okres 1980-2004 (25 lat pomiarów i 13 lat obliczeń), w przypadku NO_2 był to okres 1985-2004, a dla sum związków azotu w powietrzu – lata 1995-2004. Nie analizowano trendów dla stężenia NO_3^- i NH_4^+ w powietrzu, gdyż serie pomiarowe urwały się w momencie przeniesienia stacji z Suwałk do Diabiej Góry.

Testy potwierdziły istnienie znaczących trendów malejących (największa istotność *** oraz ujemna wartość Z i Q) stężenia w powietrzu i opadach oraz depozycji związków siarki (Tab. 6.11) zarówno w seriach wyników pomiarów, jak i obliczeń modelowych. Linie trendu dla dwutlenku siarki są bardzo do siebie zbliżone (to samo nachylenie, niewielkie przesunięcie), przy czym trend dla dwutlenku siarki był bardziej znaczący niż dla siarczanów w powietrzu (dla których również linie trendu są do siebie bardzo zbliżone).

Trend malejący stężenia siarczanów w opadach stwierdzony dla serii wyników pomiarów był niemal identyczny, jak stwierdzony w serii obliczeń modelowych. W przypadku depozycji SO_4^{2-} linia trendu dla wyników obliczeń jest bardziej stroma niż dla wyników pomiarów (Rys. 6.37). Może się to wiązać z faktem, iż wysokość opadu, mierzona na stacjach, wykazuje nieznaczną tendencję wzrostową, a wynikająca z obliczeń modelowych – nieznaczną tendencję spadkową. Tym samym osłabia ona trend depozycji określanej na podstawie pomiarów, a wzmacnia trend depozycji wynikającej z modelu. Problem ten był omówiony w rozdziale 3, gdzie analizowano trendy dla wyników pomiarów na poszczególnych stacjach. Tam również stwierdzono brak trendu dla wysokości opadu, która oscylowała wokół wartości średniej dla wielolecia, wykazując nieznaczną tendencję wzrostową.

Tabela 6.11. Trendy stężenia związków siarki i azotu w powietrzu i opadach oraz ich depozycji do podłoża na podstawie pomiarów i obliczeń modelowych dla Suwałk i Diablej Góry.

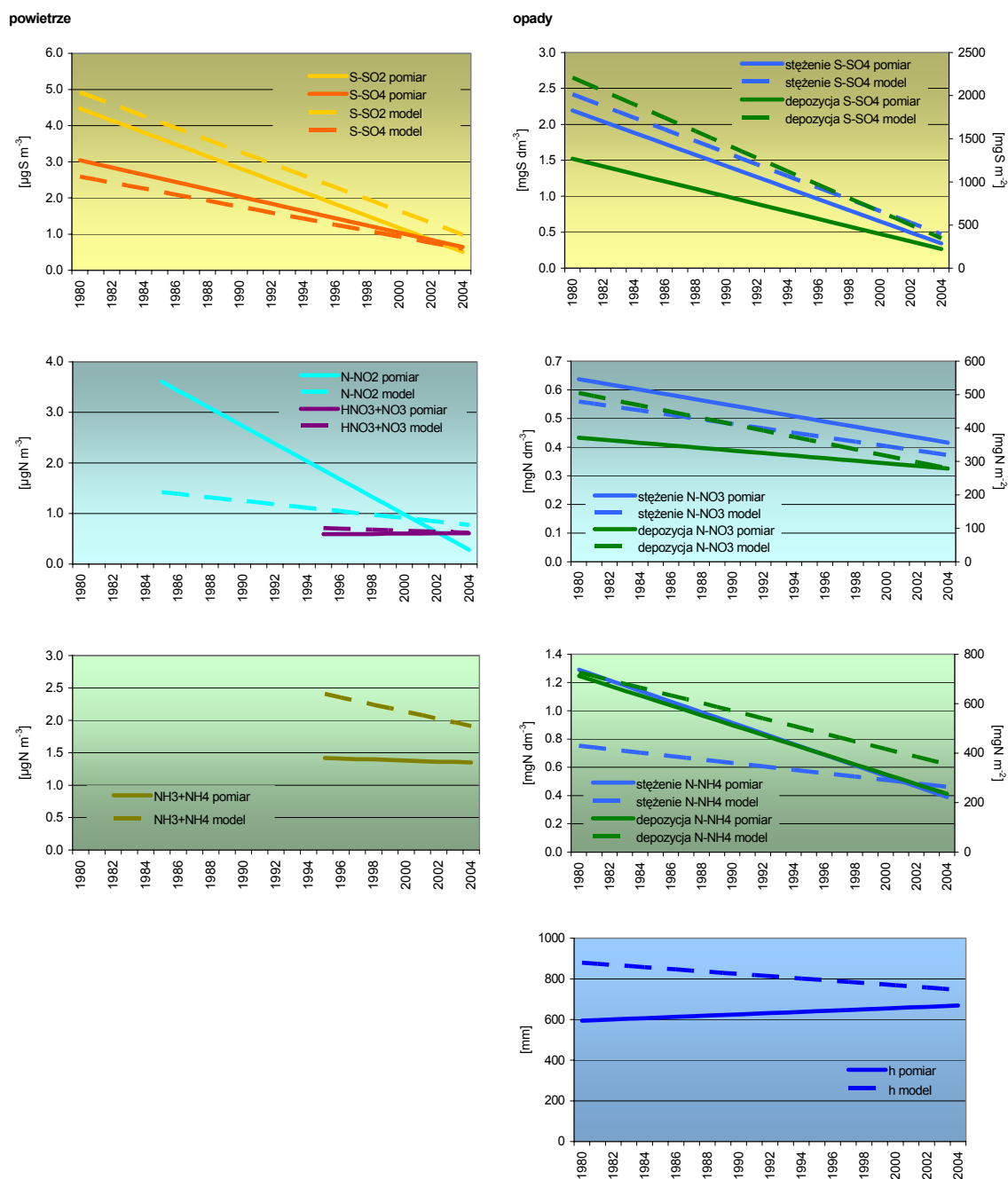
serie pomiarowe	pomiar							model						
	rok początkowy	rok końcowy	n	Test Z	istotność	Q	B	rok początkowy	rok końcowy	n	Test Z	istotność	Q	B
powietrze S-SO ₂	1980	2004	25	-4.79	***	-0.17	4.5	1980	2004	13	-4.33	***	-0.16	4.9
powietrze S-SO ₄ ²⁻	1980	2004	25	-4.46	***	-0.10	3.0	1980	2004	13	-3.97	***	-0.08	2.6
opady S-SO ₄ ²⁻	1980	2004	25	-5.86	***	-0.08	2.2	1980	2004	13	-4.09	***	-0.08	2.4
depozycja S-SO ₄ ²⁻	1980	2004	25	-5.49	***	-44.09	1276.2	1980	2004	13	-4.09	***	-77.64	2209.4
powietrze N-NO ₂	1985	2004	20	-3.99	***	-0.18	4.5	1985	2004	12	-2.82	**	-0.03	1.6
powietrze N-NO ₃ ⁻														
powietrze N-(HNO ₃ +NO ₃ ⁻)	1995	2004	10	0.00		0.00	0.5	1995	2004	10	-1.44		-0.01	0.9
opady N-NO ₃ ⁻	1980	2004	25	-4.18	***	-0.01	0.6	1980	2004	13	-2.33	*	-0.01	0.6
depozycja N-NO ₃ ⁻	1980	2004	25	-3.11	**	-3.84	371.0	1980	2004	13	-2.62	**	-9.41	505.1
powietrze N-NH ₄ ⁺														
powietrze N-(NH ₃ +NH ₄ ⁺)	1995	2004	10	-0.27		-0.01	1.5	1995	2004	10	-2.25	*	-0.06	3.2
opady N-NH ₄ ⁺	1980	2004	25	-5.39	***	-0.04	1.3	1980	2004	13	-2.22	*	-0.01	0.8
depozycja N-NH ₄ ⁺	1980	2004	25	-5.02	***	-19.86	712.0	1980	2004	13	-2.87	**	-15.50	726.4
wysokość opadu	1980	2004	25	1.35		3.09	594.4	1980	2004	13	-1.04		-5.54	879.5

Istnienie trendu dla dwutlenku azotu zostało potwierdzone wynikami analiz (istotność *** dla pomiarów i ** dla obliczeń, ujemne wartości Z i Q prezentowane są w Tab. 6.11). Nachylenie linii trendu dla wyników pomiarów jest zdecydowanie większe, co – jak wyjaśniono w rozdziale 3 – wynika w dużej mierze z przeniesienia stacji z Suwałk do Diablej Góry w roku 1993. Z porównania wyników można wysnuć wniosek, że trend dla NO₂ występuje, ale przeniesienie stacji go nadmiernie wzmocniło. Nie stwierdzono natomiast istnienia znaczącego trendu dla stężenia sumy kwasu azotowego i azotanów – linie trendu niemal się pokrywają (Rys. 6.37).

Istotny trend malejący stężenia azotanów w opadach stwierdzono z większym prawdopodobieństwem dla wyników pomiarów niż dla wyników obliczeń (Tab. 6.11), natomiast linie trendu mają bardzo zbliżony przebieg (Rys. 6.37). Trend w danych dotyczących depozycji azotanów podlegał podobnym modyfikacjom, jak w przypadku siarczanów – był większy dla danych pochodzących z modelu niż dla danych pomiarowych.

Nieznaczny trend malejący odnotowano w wynikach obliczeń modelowych stężenia amoniaku i jonów amonowych w powietrzu, ale nie znalazł on potwierdzenia w wynikach pomiarów.

Natomiast bardziej znaczący trend charakteryzował wyniki pomiarów niż wyniki obliczeń stężenia w opadach i depozycji jonów amonowych do podłoża (istotność ***, większa wartość bezwzględna Z i Q). Przebieg linii trendu dla mierzonego i obliczanego stężenia NH_4^+ w opadach był bardziej rozbieżny niż przebieg linii trendu dla depozycji, co potwierdza modyfikujący wpływ zmian wysokości opadu (pozbawionej trendu, ale wykazującej tendencje zmian: rosnącą w pomiarach i malejącą w modelu). Linie trendu dla stężenia i depozycji NH_4^+ pochodzących z pomiarów niemal się pokrywają, a dla obliczeń modelowych depozycja maleje szybciej niż stężenie (Rys. 6.37).



Rys. 6.37. Linie trendu dla stężenia związków siarki i azotu w powietrzu i opadach oraz depozycji tych związków do podłoża na podstawie pomiarów i obliczeń modelowych dla Suwałk i Diablej Góry.

6.4.2. Jarczew

Dla stężenia SO_2 , SO_4^{2-} i NO_2 w powietrzu testowano serie z okresu 1985-2004 (20 lat pomiarów i 12 lat obliczeń), dla stężenia w opadach i depozycji oraz stężenia NO_3^- i NH_4^+ w powietrzu – serie z okresu 1990-2004 (15 lat pomiarów i 11 lat obliczeń), a dla sum związków azotu najkrótsze serie obejmujące 10 lat pomiarów i obliczeń w latach 1995-2004.

Wszystkie badane w Jarczewie związki siarki – dwutlenek siarki i siarczany w powietrzu oraz siarczany w opadach wykazywały statystycznie istotny trend malejący (poziom istotności ***, Z i Q ujemne – Tab. 6.12) – zarówno biorąc pod uwagę wyniki pomiarów, jak i obliczenia modelowe. Porównanie trendów potwierdza, że spadek stężenia SO_2 był bardziej istotny niż SO_4^{2-} , co może świadczyć o szybszym zmniejszaniu się wpływu bliskich niż dalekich źródeł emisji związków siarki. W obliczeniach modelowych stężenie SO_2 spadało szybciej niż w pomiarach, ale linie trendu dla SO_4^{2-} były bardzo zbliżone (Rys. 6.38). Stężenie w opadach i depozycja siarczanów obliczone przy pomocy modelu miały szybciej niż wykazały pomiary. Mniejszą rolę w modyfikacji trendu odegrała wysokość opadu, gdyż w modelu oscylowała wokół średniej z wielolecia tak dalece, że linia trendu jest równoległa do osi odciętych; pomiary wykazały nieznaczną tendencję wzrostową. Linie trendu dla stężenia i depozycji zarówno dla wyników pomiarów, jak i dla obliczeń modelowych były bardzo zbliżone.

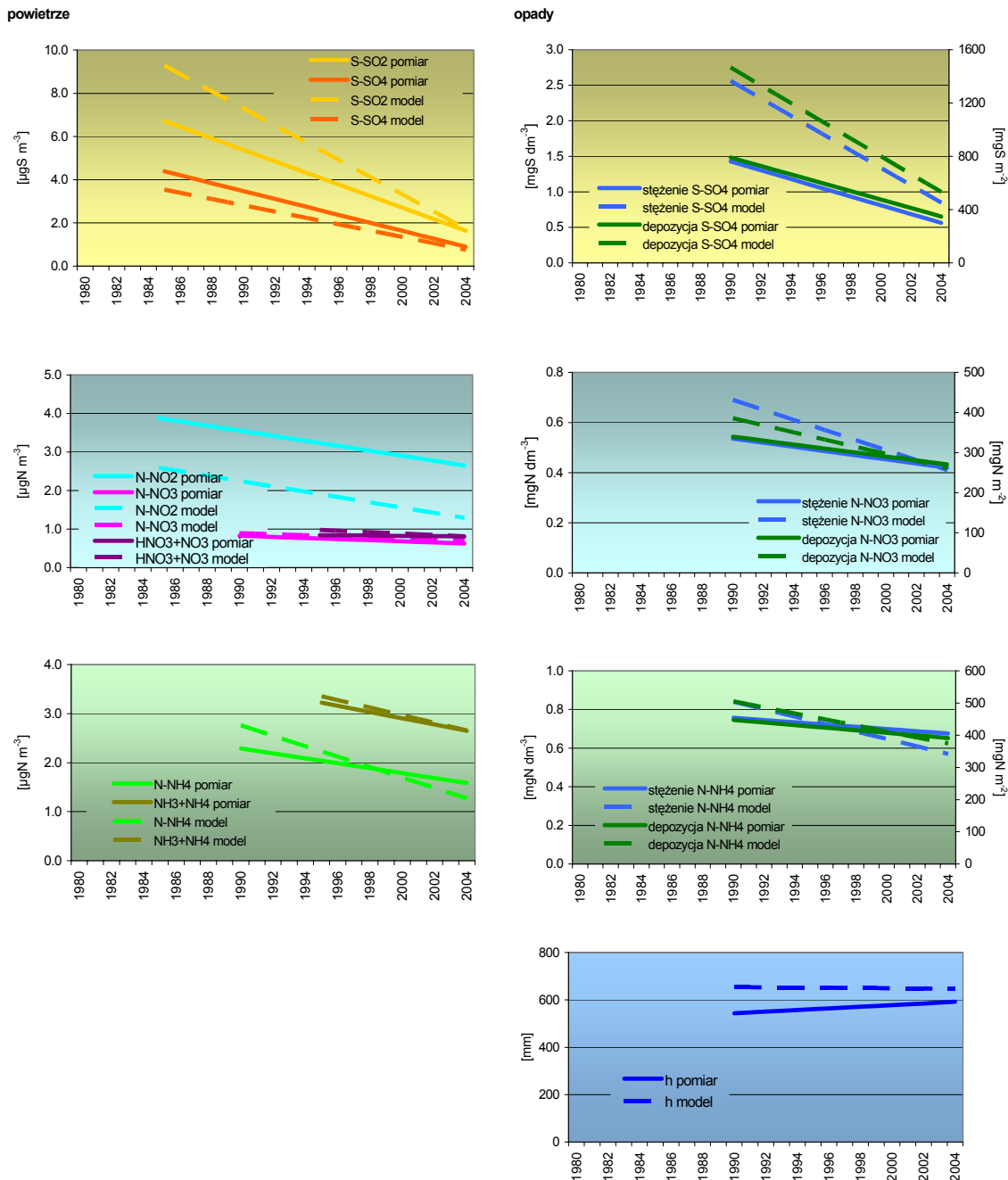
Tabela 6.12. Trendy stężenia związków siarki i azotu w powietrzu i opadach oraz ich depozycji do podłoża na podstawie pomiarów i obliczeń modelowych dla Jarczewa.

serie pomiarowe	pomiar							model						
	rok początkowy	rok końcowy	n	Test Z	istotność	Q	B	rok początkowy	rok końcowy	n	Test Z	istotność	Q	B
powietrze S-SO ₂	1985	2004	20	-5,29	***	-0,27	6,7	1985	2004	12	-3,91	***	-0,40	9,3
powietrze S-SO ₄ ²⁻	1985	2004	20	-5,42	***	-0,18	4,4	1985	2004	12	-4,18	***	-0,15	3,5
opady S-SO ₄ ²⁻	1990	2004	15	-4,45	***	-0,06	1,4	1990	2004	11	-3,36	***	-0,12	2,6
depozycja S-SO ₄ ²⁻	1990	2004	15	-3,56	***	-31,67	791,3	1990	2004	11	-3,58	***	-66,82	1466,7
powietrze N-NO ₂	1985	2004	20	-2,69	**	-0,06	3,9	1985	2004	12	-3,63	***	-0,07	2,6
powietrze N-NO ₃ ⁻	1990	2004	15	-2,38	*	-0,01	0,9	1990	2004	11	-2,34	*	-0,01	1,0
powietrze N-(HNO ₃ +NO ₃ ⁻)	1995	2004	10	-0,72		0,00	0,9	1995	2004	10	-1,97	*	-0,02	1,2
opady N-NO ₃ ⁻	1990	2004	15	-1,78	+	-0,01	0,5	1990	2004	11	-1,95	+	-0,02	0,7
depozycja N-NO ₃ ⁻	1990	2004	15	-2,08	*	-4,95	339,8	1990	2004	11	-2,65	**	-8,90	385,6
powietrze N-NH ₄ ⁺	1990	2004	15	-2,28	*	-0,05	2,5	1990	2004	11	-3,89	***	-0,11	3,3
powietrze N-(NH ₃ +NH ₄ ⁺)	1995	2004	10	-1,25		-0,06	3,9	1995	2004	10	-3,04	**	-0,08	4,1
opady N-NH ₄ ⁺	1990	2004	15	-0,99		-0,01	0,8	1990	2004	11	-2,04	*	-0,02	0,8
depozycja N-NH ₄ ⁺	1990	2004	15	-1,19		-3,99	447,6	1990	2004	11	-1,71	+	-9,33	505,1
wysokość opadu	1990	2004	15	0,59		3,44	543,5	1990	2004	11	0,00		-0,46	653,6

Wyniki pomiarów stężenia dwutlenku azotu były większe niż wyniki obliczeń modelowych, ale trendy były bardzo zbliżone (Rys. 6.38). Serie pomiarów i obliczeń modelowych stężenia NO_3^- w powietrzu charakteryzowały się istnieniem nieznacznego trendu malejącego (istotność oznakowana *, Z i Q ujemne), a w przypadku $\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$ trend malejący stwierdzono tylko w obliczeniach modelowych (Tab. 6.12). Zaprezentowane na Rys. 6.38 linie trendu dla zmierzonych i obliczonych stężeń tych związków niemal się pokrywają. Nachylenie linii trendu jest większe dla NO_2 niż dla pozostałych związków azotu utlenionego.

Nieznacznym trendem malejącym odnotowano dla wyników pomiarów stężenia azotanów w opadach i ich depozycji do podłoża i znalazł on potwierdzenie w wynikach obliczeń modelowych. Można stwierdzić, że przebieg linii trendów jest zbliżony zarówno dla wyników pomiarów i obliczeń modelowych, jak również dla stężenia i depozycji.

Choć przeprowadzone testy potwierdziły istnienie trendów malejących głównie dla wyników obliczeń modelowych stężenia w powietrzu i opadach oraz depozycji związków azotu zredukowanego, co nie znalazło potwierdzenia dla danych pochodzących z pomiarów (Tab. 6.12), to przebieg linii trendów dla wyników pomiarów i obliczeń dla tych związków jest bardzo zbliżony (szczególnie w przypadku sumy $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$) (Rys. 6.38).



Rys. 6.38. Linie trendu dla stężenia związków siarki i azotu w powietrzu i opadach oraz depozycji tych związków do podłoża na podstawie pomiarów i obliczeń modelowych dla Jarczewa.

6.4.3. Łeba

Dla stacji w Łebie porównano serie wyników pomiarów i obliczeń modelowych z okresu 1995-2004. Co prawda była to krótsza seria niż dla innych stacji nizinnych, ale w tym przypadku porównywano dane z tej samej liczby lat - 10 (po roku 1995 dane modelowe były dostępne dla wszystkich lat). Istnienie trendów stwierdzono zarówno dla wyników pomiarów, jak i obliczeń modelowych dla dwutlenku siarki i siarczanów w opadach (dla stężenia i depozycji), a dla siarczanów w powietrzu – tylko w przypadku modelu (Tab. 6.13). Może to się wiązać z sygnalizowanym w rozdziale 4 faktem, że wyniki pomiarów nie zostały skorygowane z uwzględnieniem stężenia SO_4^{2-} pochodzących z aerozolu morskiego. Wpływu tego aerozolu pozbawione są wyniki obliczeń, zatem odzwierciedlają one w większym stopniu niż wyniki pomiarów malejący wpływ dalekich źródeł emisji na stężenie związków siarki w powietrzu w kwadracie ze stacją Łeba. Oddziaływanie aerozolu morskiego na stężenie siarczanów w opadach ma większy zasięg, więc nie obserwuje się go w przypadku stacji zlokalizowanej nad morzem. Linie trendu dla serii pomiarów i obliczeń stężenia SO_2 są bardziej strome od linii trendu dla SO_4^{2-} , ale też bardziej do siebie zbliżone (Rys. 6.39).

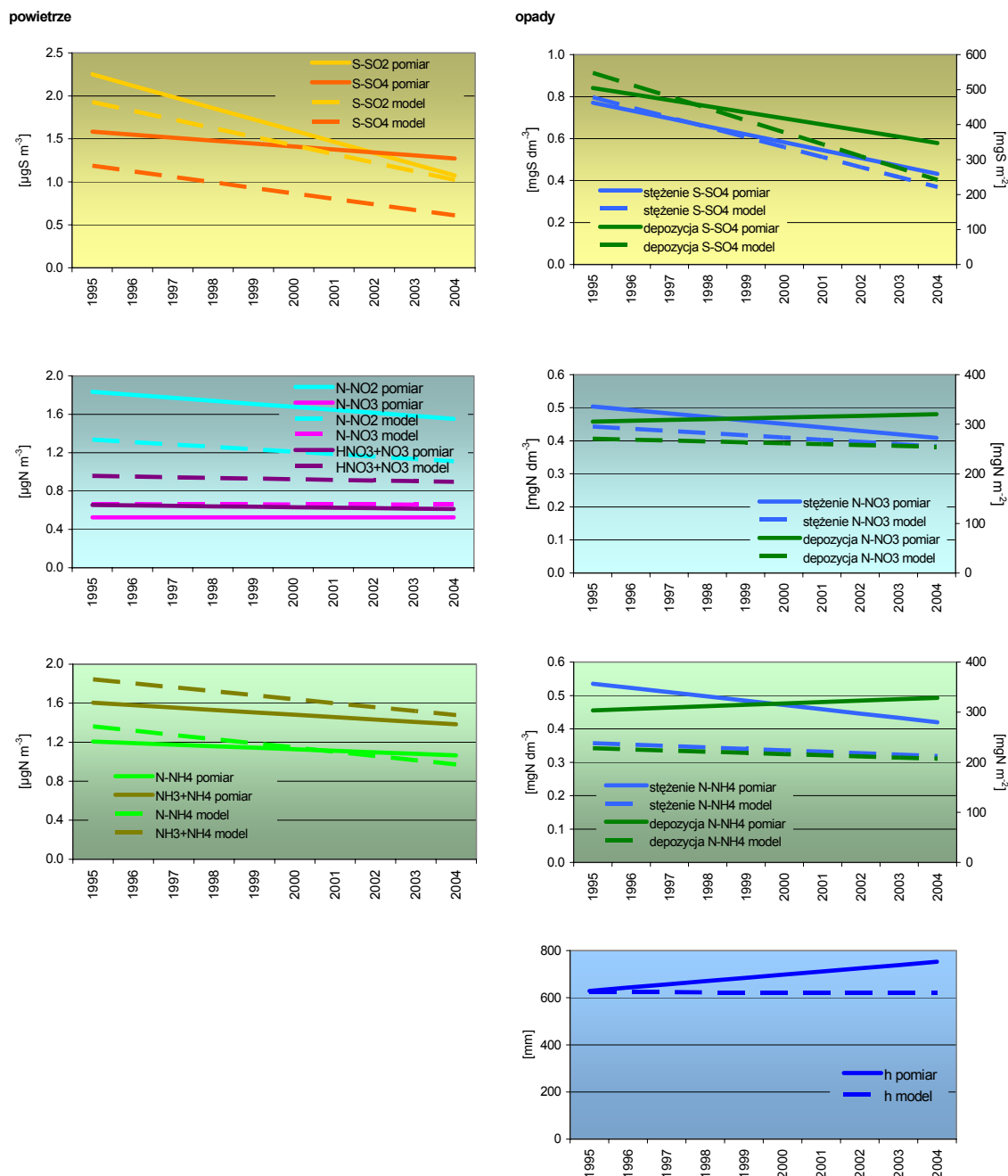
Bardzo dużą zgodność widać na Rys. 6.49 dla linii trendu wyników pomiarów i obliczeń modelowych stężenia w opadach i depozycji siarczanów. Mierzona depozycja malała wolniej niż obliczona, gdyż pomiary wykazały tendencję wzrostową wysokości opadu, a obliczenia modelowe nie wykazały istotnych zmian wysokości opadów w analizowanym okresie (Tab. 6.13).

Tabela 6.13. Trendy stężenia związków siarki i azotu w powietrzu i opadach oraz ich depozycji do podłoża na podstawie pomiarów i obliczeń modelowych dla Łeby.

serie pomiarowe	pomiar							model						
	rok początkowy	rok końcowy	n	Test Z	istotność	Q	B	rok początkowy	rok końcowy	n	Test Z	istotność	Q	B
powietrze S-SO ₂	1995	2004	10	-2.50	*	-0.13	2.3	1995	2004	10	-2.50	*	-0.10	1.9
powietrze S-SO ₄ ²⁻	1995	2004	10	-1.07		-0.03	1.6	1995	2004	10	-2.86	**	-0.06	1.2
opady S-SO ₄ ²⁻	1995	2004	10	-3.76	***	-0.04	0.8	1995	2004	10	-3.22	**	-0.05	0.8
depozycja S-SO ₄ ²⁻	1995	2004	10	-1.97	*	-17.47	504.8	1995	2004	10	-3.22	**	-34.02	547.9
powietrze N-NO ₂	1995	2004	10	-1.79	+	-0.03	1.8	1995	2004	10	-2.68	**	-0.03	1.3
powietrze N-NO ₃ ⁻	1995	2004	10	0.00		0.00	0.5	1995	2004	10	0.00		0.00	0.7
powietrze N-(HNO ₃ +NO ₃ ⁻)	1995	2004	10	-0.36		0.00	0.7	1995	2004	10	-0.54		-0.01	1.0
opady N-NO ₃ ⁻	1995	2004	10	-2.33	*	-0.01	0.5	1995	2004	10	-1.35		-0.01	0.4
depozycja N-NO ₃ ⁻	1995	2004	10	0.18		1.67	305.4	1995	2004	10	-0.54		-1.84	271.0
powietrze N-NH ₄ ⁺	1995	2004	10	-0.72		-0.02	1.2	1995	2004	10	-2.33	*	-0.04	1.4
powietrze N-(NH ₃ +NH ₄ ⁺)	1995	2004	10	-1.43		-0.02	1.6	1995	2004	10	-1.43		-0.04	1.8
opady N-NH ₄ ⁺	1995	2004	10	-1.79	+	-0.01	0.5	1995	2004	10	-0.63		0.00	0.4
depozycja N-NH ₄ ⁺	1995	2004	10	0.36		2.78	303.6	1995	2004	10	-0.54		-2.32	227.9
wysokość opadu	1995	2004	10	1.25		13.70	629.3	1995	2004	10	0.00		-0.13	623.8

Trend malejący stwierdzono dla wyników pomiarów i obliczeń stężenia dwutlenku azotu w powietrzu (Tab. 6.13). Linie trendu miały równoległy przebieg, przy większych wartościach pochodzących z pomiarów. Pozbawione trendu były zarówno wyniki pomiarów, jak i obliczeń modelowych stężenia azotanów oraz sumy kwasu azotowego i azotanów - puste pole istotności, współczynnik nachylenia linii trendu Q=0 i -0,01, Z dla azotanów = 0, a dla sumy poniżej 1. Natomiast w serii wyników pomiarów stężenia azotanów w opadach stwierdzono trend malejący (istotność *), którego pozbawione są wyniki obliczeń. Obliczona depozycja azotanów wykazywała nieznaczną tendencję spadkową, a zmierzona – wzrostową, do czego przyczyniła się wysokość opadu (z tendencją wzrostową w pomiarach).

Nieznaczny trend malejący widoczny jest dla wyników obliczeń stężenia $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$ w powietrzu, którego nie wykryto w serii wyników pomiarów. Linie trendu wykazują dużą zgodność, podobnie jak w przypadku stężenia NH_4^+ w powietrzu (Rys. 6.39). Linie trendu dla stężenia jonów amonowych w opadzie i ich depozycji mają bardzo podobny przebieg do linii trendu dla stężenia i depozycji azotanów. Podobną rolę w kształtowaniu tendencji zmian depozycji NO_3^- i NH_4^+ odegrała wysokość opadu – mierzona depozycja wykazała tendencję wzrostową, pomimo malejącego stężenia.



Rys. 6.39. Linie trendu dla stężenia związków siarki i azotu w powietrzu i opadach oraz depozycji tych związków do podłoża na podstawie pomiarów i obliczeń modelowych dla Łeby.

6.4.4. Śnieżka

Dla stacji na Śnieżce – podobnie, jak dla Łeby – porównywano wyniki pomiarów i obliczeń modelowych z lat 1995-2004 (po 10 lat w seriach pomiarowych i obliczeniowych). Stwierdzono z dużym prawdopodobieństwem istnienie trendów zarówno w seriach pomiarów, jak i obliczeń dla wszystkich badanych związków siarki w powietrzu i opadach (Tab. 6.14). Jednak trendy dla stężenia dwutlenku siarki i siarczanów w przypadku wyników obliczeń modelowych były bardziej znaczące niż dla wyników pomiarów, co szczególnie wyraźnie widać dla SO₂ (Rys. 6.40). Obliczenia wykazały dużo szybszy spadek stężenia SO₂ niż pomiary. Dla siarczanów różnica była nieco mniejsza – większe nachylenie linii trendu dla wyników obliczeń niż dla serii pomiarowej. Potwierdza to spostrzeżenia z poprzednich podrozdziałów dotyczące różnic pomiędzy wynikami pomiarów i obliczeń modelowych.

Bardziej istotny trend malejący odnotowano dla wyników obliczeń stężenia siarczanów w opadach, niż wykazały pomiary. Natomiast analiza przeprowadzona dla depozycji wskazała, że malała ona szybciej w serii pomiarowej niż w wynikach obliczeń. W ten sposób zaznaczył się wpływ wysokości opadów, która zgodnie z wynikami pomiarów wykazywała większą tendencję spadkową niż wskazały obliczenia modelowe. Tym samym linie trendu dla stężenia siarczanów w opadach określonego dwiema omawianymi metodami były do siebie bardziej zbliżone niż linie trendu dla depozycji.

Tabela 6.14. Trendy stężenia związków siarki i azotu w powietrzu i opadach oraz ich depozycji do podłoża na podstawie pomiarów i obliczeń modelowych dla Śnieżki.

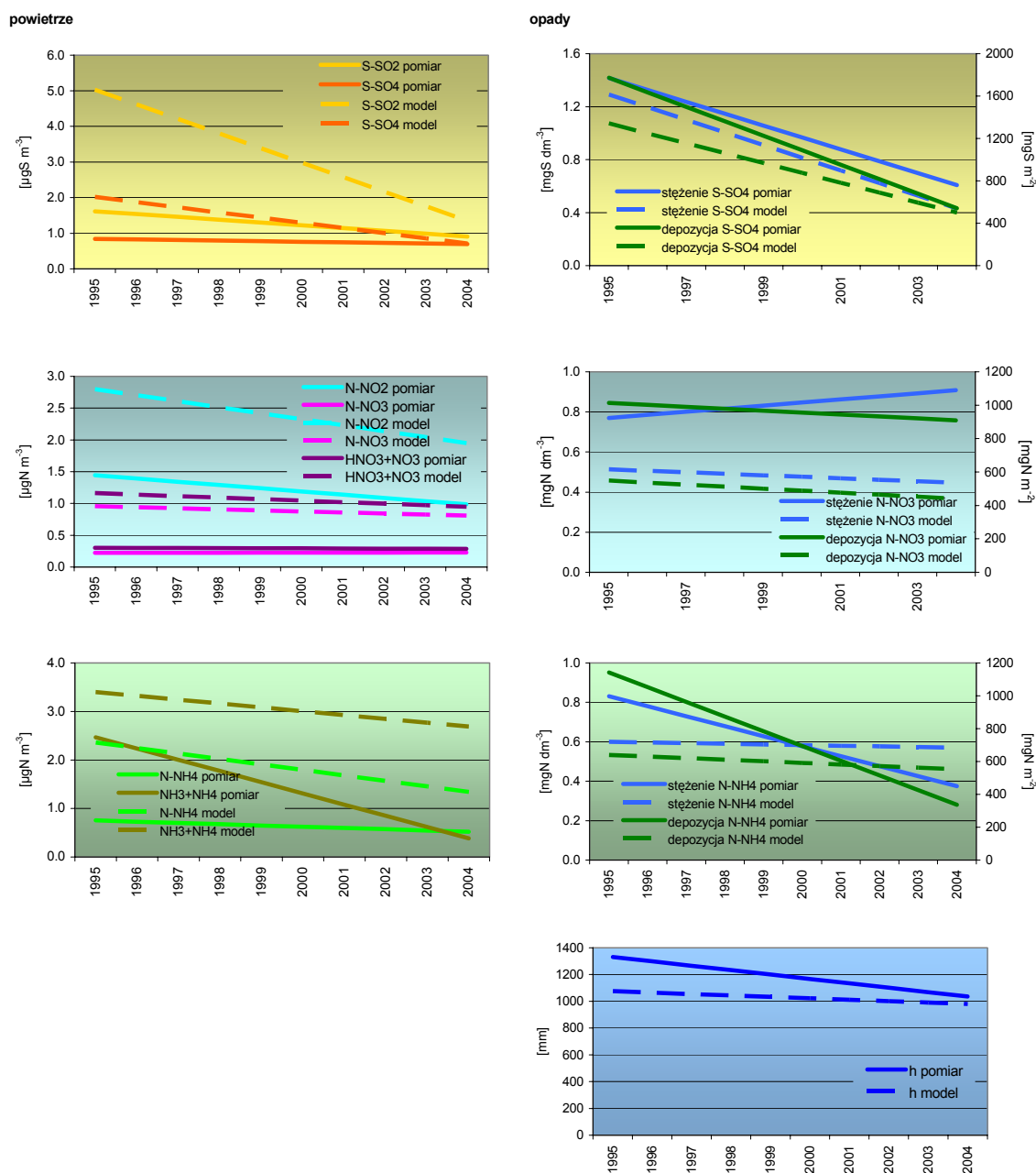
serie pomiarowe	pomiar							model						
	rok początkowy	rok końcowy	n	Test Z	istotność	Q	B	rok początkowy	rok końcowy	n	Test Z	istotność	Q	B
powietrze S-SO ₂	1995	2004	10	-2.86	**	-0.08	1.6	1995	2004	10	-2.68	**	-0.41	5.0
powietrze S-SO ₄ ²⁻	1995	2004	10	-2.15	*	-0.02	0.8	1995	2004	10	-2.68	**	-0.15	2.0
opady S-SO ₄ ²⁻	1995	2004	10	-1.97	*	-0.09	1.4	1995	2004	10	-3.32	***	-0.10	1.3
depozycja S-SO ₄ ²⁻	1995	2004	10	-2.68	**	-136.79	1771.9	1995	2004	10	-3.22	**	-93.52	1341.3
powietrze N-NO ₂	1995	2004	10	-3.22	**	-0.05	1.4	1995	2004	10	-2.33	*	-0.09	2.8
powietrze N-NO ₃ ⁻	1995	2004	10	0.00		0.00	0.2	1995	2004	10	-0.89		-0.02	1.0
powietrze N-(HNO ₃ +NO ₃ ⁻)	1995	2004	10	-0.54		0.00	0.3	1995	2004	10	-1.79	+	-0.02	1.2
opady N-NO ₃ ⁻	1995	2004	10	1.07		0.02	0.8	1995	2004	10	-1.08		-0.01	0.5
depozycja N-NO ₃ ⁻	1995	2004	10	-0.72		-11.57	1014.0	1995	2004	10	-1.61		-11.97	548.7
powietrze N-NH ₄ ⁺	1995	2004	10	-2.15	*	-0.03	0.8	1995	2004	10	-2.86	**	-0.11	2.4
powietrze N-(NH ₃ +NH ₄ ⁺)	1995	2004	10	-3.76	***	-0.23	2.5	1995	2004	10	-2.50	*	-0.08	3.4
opady N-NH ₄ ⁺	1995	2004	10	-2.68	**	-0.05	0.8	1995	2004	10	-0.36		0.00	0.6
depozycja N-NH ₄ ⁺	1995	2004	10	-2.86	**	-89.46	1141.5	1995	2004	10	-1.25		-9.61	639.6
wysokość opadu	1995	2004	10	-1.25		-32.86	1331.6	1995	2004	10	-0.36		-10.66	1075.8

Trendy dla stężenia związków dwutlenku azotu wykryto zarówno w wynikach pomiarów, jak i w obliczeniach modelowych (poziom istotności odpowiednio ** i *, ujemne Z o dużej wartości bezwzględnej i ujemne Q pokazane w Tab. 6.14), jednak wyniki obliczeń były wyższe i malały szybciej niż wyniki pomiarów. Nieznaczną tendencją spadkową (a nawet mały trend malejący w przypadku HNO₃+NO₃⁻) wykazywały wyniki obliczeń modelowych stężenia tlenowych związków azotu w powietrzu, co nie znalazło potwierdzenia w serii wyników pomiarów, które nie wykazywały tendencji spadkowej (Rys. 6.40). Odwrotnie niż obliczenia modelowe stężenia azotanów w opadach, wyniki pomiarów wykazały tendencję wzrostową, która zanikła w przypadku depozycji (wskutek istnienia tendencji malejącej dla mierzonej wysokości opadów). Linie trendu dla depozycji określonej na podstawie

pomiarów i obliczeń były równoległe do siebie, przy czym wyniki pomiarów osiągały większe wartości.

W przypadku beztlenowych związków azotu trendy wykryto w seriach pomiarowych dla wszystkich badanych składników i w wynikach obliczeń stężenia tych związków w powietrzu (Tab. 6.14). Wyniki pomiarów $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$ miały szybciej niż wskazały obliczenia modelowe i szybciej niż wyniki pomiarów (i obliczeń) stężenia NH_4^+ w powietrzu, co może świadczyć o szybszym zmniejszaniu oddziaływania bliskich niż dalekich źródeł emisji amoniaku w kwadracie reprezentowanym przez stację na Śnieżce.

Wykryte w seriach pomiarowych istotne statystycznie trendy stężenia w opadach i depozycji jonów amonowych nie znalazły potwierdzenia w obliczeniach modelowych.



Rys. 6.40. Linie trendu dla stężenia związków siarki i azotu w powietrzu i opadach oraz depozycji tych związków do podłoża na podstawie pomiarów i obliczeń modelowych dla Śnieżki.

Analiza porównawcza trendów dla wyników pomiarów i obliczeń modelowych potwierdza spostrzeżenia z poprzednich podrozdziałów dotyczące różnic pomiędzy tymi wynikami – wyniki pomiarów stężenia zanieczyszczeń powietrza, prowadzone na stacji położonej ponad 1600 m n.p.m. nie wykazują zmienności sezonowej, widocznej w wynikach obliczeń modelowych dla kwadratu 50^x50 km, w którym zlokalizowana jest stacja. Kwadrat ten charakteryzuje się zróżnicowaną rzeźbą terenu, występowaniem gór i dolin, a średnia wysokość terenu jest mniejsza niż wysokość, na której położona jest stacja. Model odzwierciedla sytuację na niższym poziomie – poniżej rzeczywistej wysokości Śnieżki. Stąd rozbieżności widoczne pomiędzy wynikami pomiarów i obliczeń modelowych. Podobne rozbieżności pomiędzy wynikami pomiarów na stacjach wysokogórskich a rezultatami obliczeń modelowych sygnalizowały w swoich raportach na posumowanie 25 lat funkcjonowania Konwencji w sprawie transgranicznego zanieczyszczania powietrza na dalekie odległości państwa alpejskie i inne kraje, które eksploatują stacje górskie (Ballaman i in., 2004; Fernandez i in., 2004; Mitosinkowa i in., 2004; Sprangl, 2004).

W rozdziale 2 przedstawiono źródła niepewności wyników pomiarów zanieczyszczeń powietrza i opadów. Rezultaty obliczeń modelowych są również obciążone niepewnością (Alcamo i in., 1990; Fagerli i in., 2006). Główne źródła to:

- niepewność danych dotyczących emisji zanieczyszczeń (rozkład geograficzny i przebieg czasowy),
- niepewność wynikająca z parametryzacji procesów uwzględnionych w modelu,
- niepewność danych meteorologicznych,
- niepewność informacji o rodzaju pokrycia terenu,
- w przypadku szacowania przekroczeń ładunków krytycznych – niepewność obliczeń ładunków, jak również niepewność samej koncepcji przekroczeń ładunków i wrażliwości ekosystemów na depozycję powodującą zakwaszenie i eutrofizację.

Choć niepewność związana z oszacowaniem wielkości emisji nie jest znana – zarówno, jeśli chodzi o emisję raportowaną przez poszczególne kraje, jak również tę, która jest wynikiem prac ekspertów – to ocenia się, że przyjmowana w modelu wielkość emisji tlenków siarki i azotu jest obciążona mniejszą niepewnością niż wielkość emisji amoniaku (Fagerli i in., 2006). Szacuje się, że w roku 1990 niepewność oszacowania globalnej emisji SO₂ wyniosła co najmniej ±8% (Smith i in., 2001).

Całkowita niepewność modelu może zostać w przybliżeniu oszacowana drogą porównania rezultatów obliczeń modelowych i wyników pomiarów ze stacji.

Przy wykorzystywaniu modelu do prognozowania wzrasta niepewność uzyskanych rezultatów ze względu na operowanie szacowanymi na przyszłość wielkościami emisji, nieznanymi warunkami meteorologicznymi w przyszłości, jak również faktem, że zmiany emisji mogą prowadzić do zmian klimatu, a zmiany klimatu zarówno do zmian procesów pochłaniania zanieczyszczeń przez ekosystemy, jak i do zmian emisji w przyszłości (Smith i in., 2001).

Podsumowanie

- Dla stacji nizinnych względne różnice średnich rocznych wartości stężeń zanieczyszczeń powietrza uzyskanych w wyniku obliczeń modelowych i pomiarów wahały się od -50% do 50%, osiągając w poszczególnych latach od kilku do kilkudziesięciu procent;
- Zgodność średnich rocznych wyników obliczeń modelowych i pomiarów była zadowalająca w przypadku badanych zanieczyszczeń opadów na wszystkich

- stacjach nizinnych – zarówno dla stężenia w opadach, jak i dla depozycji; średnio względne różnice sięgały kilkudziesięciu procent;
- Większe różnice notowano dla wartości miesięcznych;
 - Wiele epizodów podwyższonych stężeń zanieczyszczeń powietrza znajdowało odzwierciedlenie w rezultatach obliczeń modelowych (szczególnie na stacjach nizinnych), ale dla epizodów ponadprzeciętnych stężeń zanieczyszczeń opadów i ich depozycji do podłoża zgodność ta była mniejsza;
 - Porównanie wyników wskazało na możliwość istnienia w okolicach stacji lokalnych źródeł emisji zanieczyszczeń pierwotnych (SO_2 , NO_2 , NH_3), których nie uwzględniono w modelu;
 - Obliczenia modelowe w większości przypadków potwierdziły wykryte przez pomiary trendy malejące stężeń w powietrzu i opadach oraz depozycji większości badanych składników na wszystkich stacjach;
 - Najmniejszą zgodność trendów wykazywały serie pomiarowe i obliczenia modelowe dla Śnieżki, a największą dla Jarczewa;
 - Rozbieżności pomiędzy wynikami obliczeń dla kwadratu ze Śnieżką a wynikami pomiarów na szczycie góry były największe. Problem ten, zauważony również dla innych stacji wysokogórskich pracujących w sieci EMEP, był dyskutowany w MSC-W ze współautorką modelu - dr Fagerli. Stwierdzono, że pierwszą przyczyną rozbieżności wyników jest różnica pomiędzy wysokością Śnieżki a średnią wysokością kwadratu, w którym jest ona zlokalizowana. Do porównań należałoby wykorzystywać dane z innego poziomu modelu i na ich podstawie weryfikować wyniki obliczeń modelowych. Obecnie jest analizowana parametryzacja procesów depozycji na większych wysokościach, która będzie poprawiana w modelu. Tym samym stacje wysokogórskie pełnią ważną rolę w weryfikacji modelu, choć nie są reprezentatywne dla kwadratów, w których są zlokalizowane (ze względu na znaczne różnice poziomów w kwadratach górskich);
 - Nie stwierdzono, by względne różnice wyników pomiarów i obliczeń modelowych wykazywały tendencję malejącą lub rosnącą, czyli by zgodność wyników była lepsza lub gorsza z upływem czasu (mimo poprawiającej się jakości wyników pomiarów);
 - Przy porównywaniu wyników pomiarów i rezultatów obliczeń modelowych należy brać pod uwagę fakt, że obydwa zbiory danych są obarczone niepewnością;
 - Model dobrze odzwierciedla wyniki uzyskiwane na polskich stacjach EMEP-u, pomyślnie przeszedł szczegółową weryfikację obejmującą wartości roczne, miesięczne, epizody i trendy (prowadzona przez MSC-W weryfikacja obejmuje zwykle wartości roczne i miesięczne z grup stacji w poszczególnych częściach domeny EMEP-u i nie jest tak szczegółowa). Można zatem uznać, że wyniki obliczeń modelowych mogą być ekstrapolowane na większe obszary, w których nie ma stacji pomiarowych, a prognoza oparta o wyniki obliczeń modelowych jest wiarygodna. W szczególności dotyczy to całego obszaru Polski;
 - Tym samym potwierdzono ważność dwóch głównych składowych systemu ocen i prognoz zanieczyszczenia atmosfery w Europie, funkcjonujących w ramach programu EMEP: stacji pomiarowych i zunifikowanego modelu.

7. Wpływ dalekich i krajowych źródeł emisji na wielkość depozycji w rejonach reprezentowanych przez polskie stacje EMEP-u

Na podstawie pomiarów – prowadzonych nawet w najlepiej zlokalizowanych punktach – nie ma możliwości dokonania oceny wpływu źródeł zlokalizowanych w Polsce i poza granicami na wielkość stężenia w powietrzu i depozycji zanieczyszczeń kwasotwórczych w kraju. Do tego celu wykorzystywany jest model, którego weryfikacja dokonywana jest na podstawie wyników pomiarów. Postawiono tezę, iż depozycja związków siarki i azotu w rejonach reprezentowanych przez polskie stacje EMEP-u jest zdominowana przez źródła emisji położone poza granicami kraju, a szczególną rolę odgrywają źródła emisji zlokalizowane w sektorze zachodnim w stosunku do stacji (kierunek północno-zachodnim, zachodni i południowo-zachodni).

Do oceny wpływu dalekich i krajowych źródeł emisji na wielkość depozycji w Polsce, a w szczególności w rejonach reprezentowanych przez polskie stacje EMEP, zastosowano metodę modelowania uwzględniającą relację pomiędzy źródłem a receptorem (z ang. source-receptor S-R) (Bartnicki, 1999; Arndt i in. 1998; Charon i in., 2000). Na podstawie wyników obliczeń modelowych określono udział polskich źródeł emisji w depozycji siarki i azotu w kraju, ze szczególnym uwzględnieniem kwadratów, w których położone są stacje. Dla każdego kwadratu, w którym zlokalizowana jest stacja przeprowadzono ranking krajów, których emisja w największym stopniu kształtuje wielkość suchej i mokrej depozycji siarki i azotu. Należy podkreślić, że takiej możliwości nie daje omawiana w rozdziale 4 analiza sektorowa. Jej rezultaty informują – bazując na wynikach pomiarów - z jakiego kierunku pochodzą zanieczyszczenia badane na stacjach, bez możliwości wskazania kraju czy też źródła ich pochodzenia. A określenie związku pomiędzy źródłem a receptorem jest bardzo istotne przy ocenie skuteczności i planowaniu działań podejmowanych w celu ograniczania wielkości emisji, szczególnie nakierowanych na ochronę ekosystemów – nie tylko w poszczególnych krajach, ale także na obszarze Europy Fowler i in., 2004; Hammingh i in. 2004).

Spośród pięciu omawianych stacji jedynie Jarczew zlokalizowany jest w kwadracie, który w całości leży na terenie Polski; pozostałe stacje położone są w kwadratach granicznych, zawierających oprócz terenu Polski także tereny należące do krajów sąsiadujących z Polską.

7.1. Emisja związków siarki i azotu ze źródeł dalekich i krajowych

Ze źródeł emisji zlokalizowanych w Polsce pochodziło w roku 2004 blisko 7% siarki emitowanej ze źródeł antropogenicznych na obszarze EMEP-u, 3,7% emisji tlenków azotu i ponad 4% emisji amoniaku (dane z EMEP Status Report 1/2006 i webdab.emep.int).

Tabela 7.1. Emisja siarki i azotu z dalekich i bliskich źródeł.

obszar	S-SO ₂	N-NO ₂	N-NH ₃
	[Gg]	[Gg]	[Gg]
EMEP antropogeniczne	9374	6620	6073
Polska	643	245	264
kwadraty stacji (część PL)			
Suwałki	1,2	0,5	1,2
Jarczew	1,1	0,8	1,8
Śnieżka	0,7	0,3	1,0
Łeba	0,1	0,1	0,4
Diabla Góra	0,4	0,3	1,4

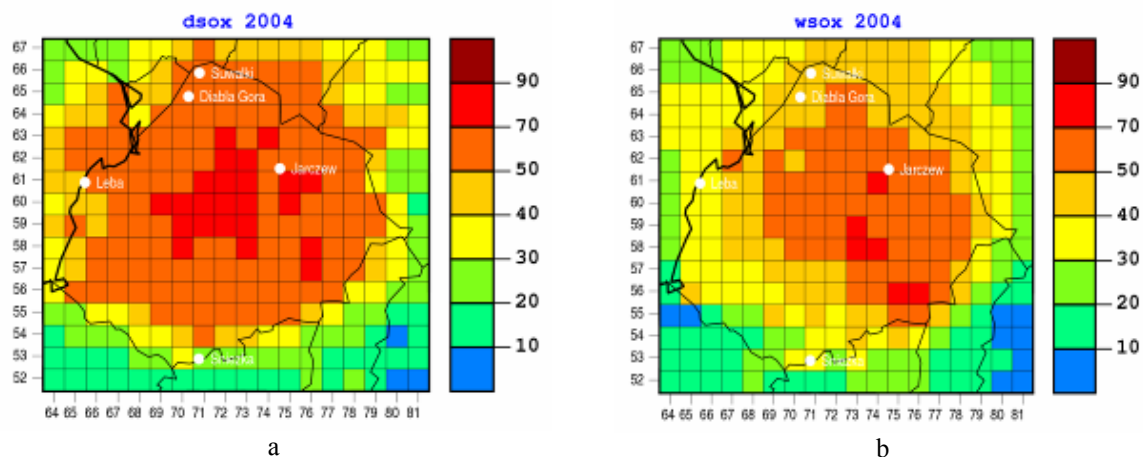
W Tab. 7.1 zestawiono wielkości emisji w roku 2004 na obszarze EMEP-u, w Polsce i w leżących na terytorium Polski częściach kwadratów, w których zlokalizowane są stacje. Udział polskich źródeł w emisji z całego obszaru EMEP-u wynosił kilka procent, natomiast udział emisji z polskich części kwadratów ze stacjami w ogólnopolskiej emisji

wahał się od 0,01% w przypadku emisji siarki w polskiej części kwadratu ze stacją w Łebie do 0,67% emisji amoniaku w kwadracie z Jarczewem. Spośród omawianych kwadratów (lub ich części położonych w Polsce) największy udział w krajowej emisji siarki w roku 2004 notowano dla kwadratu z Suwałkami (0,19%), a największy udział w emisji azotu dla kwadratu z Jarczewem (odpowiednio 0,35% dla tlenków azotu i 0,67% dla amoniaku). Dla wszystkich kwadratów ze stacjami największy udział w krajowej emisji wystąpił w przypadku amoniaku.

7.2. Analiza dla depozycji poszczególnych zanieczyszczeń

7.2.1. Depozycja siarki

Największy udział krajowych źródeł emisji w suchej depozycji siarki jest charakterystyczny dla kwadratów położonych w Polsce środkowej (w granicach 70-90%) i maleje on w miarę oddalania się od centrum w stronę granic kraju (Rys. 7.1). Im bliżej granic, tym większy udział źródeł zewnętrznych w kształtowaniu wielkości suchej depozycji siarki. Przy tym przy granicy zachodniej udział źródeł polskich jest mniejszy niż przy wschodniej. Widać wyraźne przesunięcie oddziaływania polskich źródeł na terytoria położone poza wschodnią granicą Polski, co można wiązać z przeważającym kierunkiem napływu mas powietrza nad Polskę – zachodnim. Przesunięcie to jest jeszcze bardziej widoczne w przypadku mokrej depozycji siarki, przy czym udział kwadratów, w których ponad 50% depozycji jest wynikiem oddziaływania krajowych źródeł emisji jest mniejszy (zajmują one mniejszy obszar w środkowo-wschodniej Polsce). W nielicznych kwadratach w centrum i na południu kraju udział własnych źródeł przekracza 70%. W pasie obejmującym zachodnią część kraju udział polskich źródeł w depozycji siarki osiągał w 2004 roku od 10% przy granicy do 50% bliżej centrum kraju.

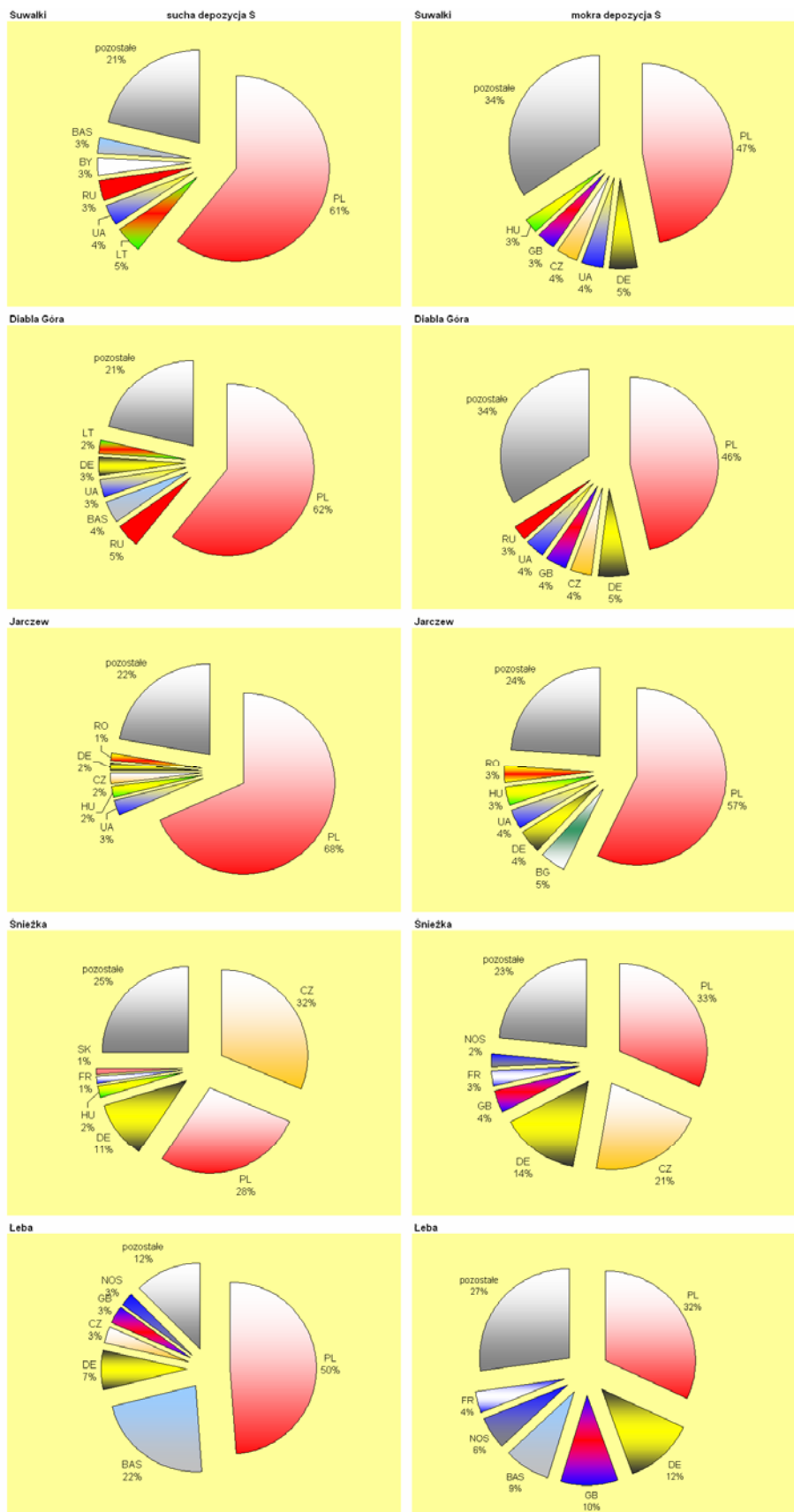


Rys. 7.1. Udział krajowych źródeł emisji w suchej (a) i mokrej (b) depozycji siarki w kwadratach na obszarze Polski w roku 2004 [%]. Źródło: zunifikowany model EMEP.

Głównymi receptorami emisji siarki z Polski są: obszar kraju, Rosja, Ukraina, Morze Bałtyckie, Białoruś, obszar Atlantyku i – w mniejszym stopniu - inne kraje i obszary objęte domeną EMEP-u (Klein i in., 2006). W 2004 roku 62% depozycji całkowitej siarki w Polsce pochodziło z emisji z własnych źródeł. Poza tym największymi obszarami źródłowymi dla depozycji w kraju były: Niemcy, Czechy, Ukraina, Węgry, Wielka Brytania i – w mniejszym stopniu – inne kraje.

Dla poszczególnych stacji w Polsce (a ściślej dla kwadratów, w których są one zlokalizowane) te obszary źródłowe, które dominują w kształtowaniu wielkości depozycji związków siarki i azotu są różne. Na Rys. 7.2. pokazano udział procentowy

emisji z Polski i pięciu największych udziałowców w wielkości suchej i mokrej depozycji w kwadracie reprezentującym każdą z polskich stacji EMEP.



Rys. 7.2. Główne obszary źródeł dla depozycji siarki w kwadratach reprezentujących poszczególne stacje EMEP w Polsce. 2004. Źródło: zunifikowany model EMEP.

Największy udział polskich źródeł emisji w suchej depozycji siarki notowano dla kwadratu ze stacją w Jarczewie – w całości położonego na terytorium Polski. Dla kwadratu ze Śnieżką największy był udział źródeł czeskich.

W przypadku mokrej depozycji siarki udział źródeł własnych był mniejszy, co oznacza, że w większym stopniu depozycja ta była powodowana emisją z dalekich źródeł. Największy udział krajowych źródeł zanotowano dla kwadratu z Jarczewem (57%), najmniejszy zaś dla kwadratu z Łebą (32%).

Dla poszczególnych kwadratów przedstawiono poniżej kraje i obszary, które w największym stopniu w roku 2004 kształtowały wielkość depozycji siarki.

Kwadrat z byłą stacją EMEP w Suwałkach:

- sucha depozycja kształtowana była przez źródła krajowe w 61%; pozostałe dominujące źródła położone były w sektorze północnym i wschodnim w stosunku do stacji: Litwa (5%), Ukraina (4%), Rosja, Białoruś i Morze Bałtyckie (po 3%); pozostałe kraje z mniejszymi udziałami w 21% przyczyniły się do wielkości suchej depozycji siarki;
- mokra depozycja kształtowana była w 47% przez źródła krajowe; następne w kolejności były źródła położone zarówno na zachód, południe, jak i na wschód w stosunku do stacji i były to: Niemcy (5%), Ukraina i Czechy (po 4%), Wielka Brytania i Węgry (po 3%); pozostałe kraje z mniejszymi udziałami w 34% przyczyniły się do wielkości mokrej depozycji siarki.

Kwadrat ze stacją Diabla Góra:

- sucha depozycja kształtowana była przez krajowe źródła w 62%; pozostali główni udziałowcy przyczynili się w kilku procentach do depozycji siarki; to państwa i obszary z sektora północnego i wschodniego: Rosja (5%), Morze Bałtyckie (4%), Ukraina (3%), Litwa (2%) oraz Niemcy (3%); na pozostałe 21% złożyła się emisja w innych krajach z obszaru EMEP-u;
- 46% mokrej depozycji siarki w tym kwadracie spowodowały źródła krajowe; pięć pozostałych krajów, które w największym stopniu przyczyniły się do ukształtowania mokrej depozycji to: Niemcy (5%), Czechy, Wielka Brytania i Ukraina (po 4%), Rosja (3%).

W analizowanych kwadratach Polski północno-wschodniej (ze stacjami Suwałki i Diabla Góra) znaczącą rolę w kształtowaniu suchej depozycji odgrywały kraje położone na północ i wschód od stacji, a w kształtowaniu wielkości mokrej depozycji brały znaczący udział także kraje zachodnie (Niemcy, Wielka Brytania) i południowe (Czechy, Węgry). Z obszarów położonych w sektorze zachodnim (kierunki NW, W i SW) w stosunku do tych stacji (poza źródłami krajowymi) pochodziło odpowiednio 26 i 33% suchej oraz 37 i 41% mokrej depozycji siarki powodowanej przez dalekie źródła emisji.

Kwadrat ze stacją w Jarczewie:

- sucha depozycja w 68% ukształtowana została przez źródła polskie; następni główni udziałowcy: Ukraina, Węgry, Czechy, Niemcy i Rumunia osiągnęli w sumie 10% udziału w depozycji; 22% przypadło na pozostałe kraje, przy czym udział pojedynczych krajów z tej grupy był mniejszy od 1%;
- mokra depozycja w 57% była wynikiem emisji krajowej; po kilka procent wniosły następujące kraje: Bułgaria (5%), Niemcy i Ukraina (po 4%), Węgry i Rumunia (po 3%); 24% mokrej depozycji siarki pochodziło ze źródeł z pozostałych krajów.

Jako jedyny z analizowanych kwadratów położony w całości na terenie Polski zarówno w przypadku suchej, jak i mokrej depozycji siarki jest zdominowany przez

źródła krajowe. Pozostałe kraje, których udział w depozycji siarki sięgał kilku procent, położone są głównie na południowy wschód i południe od kwadratu z Jarczewem. Dalekich źródeł emisji, położonych poza Polską w sektorze zachodnim pochodziło 11% suchej i 29% mokrej depozycji siarki powodowanej przez źródła zagraniczne.

Kwadrat ze stacją na Śnieżce:

- sucha depozycja siarki spowodowana przez emisję z innego kraju – Czech była większa (32%) niż z polskich źródeł (28%); kolejnym ważnym udziałowcem były Niemcy (11%); Węgry przyczyniły się w 2% a Francja i Słowacja w 1% do tej depozycji; na pozostałe kraje przypadło 25% depozycji (przy udziałach poszczególnych krajów i obszarów mniejszych niż 1%);
- mokra depozycja w 33% została ukształtowana przez polskie źródła; bardzo znaczący był także udział Czech (21%) i Niemiec (14%); na kolejnych miejscach w rankingu znalazły się: Wielka Brytania (4%), Francja (3%) i Morze Północne (2%); 23% przypadło na pozostałe kraje.

W 2004 roku był to jedyny kwadrat ze stacją, w którym sucha depozycja siarki została zdominowana przez emisję z innego kraju – Czech. Wielkość mokrej depozycji została ukształtowana w największym stopniu przez emisję z Polski, Czech i Niemiec. Dla tego kwadratu stwierdzono w rankingu uwzględniającym sześć najbardziej znaczących krajów i obszarów udział emisji ze statków na Morzu Północnym. Wydaje się to być spowodowane wyniesieniem nad poziom morza tego kwadratu, co przyczynić się mogło do wychwytywania, a ściślej efektywnego wymywania zanieczyszczeń z mas powietrza napływających z sektora północnego. Źródła emisji położone na północny zachód, zachód i południowy zachód od stacji przyczyniły się w 22% do suchej i w 42% do mokrej depozycji siarki spoza źródeł polskich.

Kwadrat ze stacją w Łebie:

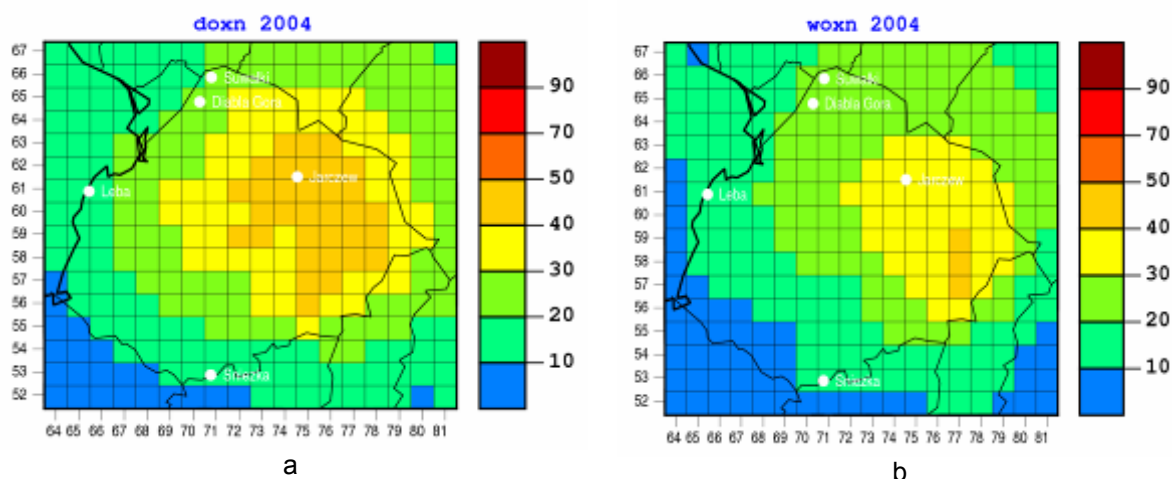
- sucha depozycja pochodziła w połowie ze źródeł krajowych; drugie miejsce w rankingu zajął basen Morza Bałtyckiego (emisja ze statków pływających po tym akwenie przyczyniła się w 22% do depozycji); kolejni udziałowcy to: Niemcy (7%), Czechy, Wielka Brytania i basen Morza Północnego (po 3%); na pozostałe kraje w sumie przypadło tylko 12% udziału w suchej depozycji siarki;
- w 32% mokra depozycja siarki została ukształtowana przez źródła krajowe; pozostali główni udziałowcy to kraje i obszary położone w sektorze zachodnim i północnym: Niemcy (12%), Wielka Brytania (10%), Morze Bałtyckie (9%), Morze Północne (6%) i Francja (4%); na emisje z pozostałych krajów przypadło 27% mokrej depozycji siarki.

Jedynie w tym kwadracie udział pozostałych krajów w suchej depozycji siarki osiągnął niski poziom - 12% (w innych analizowanych kwadratach udział ten wyniósł od 21 do 25%). Ta część depozycji siarki, która pochodziła ze źródeł zlokalizowanych poza granicami Polski, była zdominowana przez źródła sektora zachodniego (NW, W i SW) – sucha w 80% a mokra w 74% (głównie za sprawą ruchu statków na morzach).

7.2.2. Depozycja azotu utlenionego

Największy udział krajowych źródeł emisji w suchej depozycji azotu utlenionego jest charakterystyczny dla kwadratów położonych w Polsce środkowej i w południowo-wschodniej ćwiartce kraju (w granicach 40-50%, zatem znacząco mniej niż w przypadku siarki) i maleje on w miarę oddalania się na północ i na zachód w

stronę granic kraju (Rys. 7.3.). Im bliżej granicy zachodniej, tym większy udział źródeł zewnętrznych w kształtowaniu wielkości suchej depozycji azotu utlenionego. Przy tym wzdłuż granicy zachodniej i na Pomorzu udział źródeł polskich osiąga mniej niż 20%. Natomiast w kwadratach położonych wzdłuż granicy wschodniej udział ten osiąga między 30 a 50% i obszar takiego oddziaływania sięga poza granicę kraju. W kwadratach na terenie Białorusi i Ukrainy, które przylegają do polskiej granicy udział polskich źródeł w kształtowaniu suchej depozycji azotu utlenionego sięga 30-40%. Oddziaływanie to jest mniejsze niż w przypadku depozycji siarki. Natomiast w przypadku mokrej depozycji azotu utlenionego – podobnie, jak w przypadku siarki – obszar największego udziału polskich źródeł w depozycji (30-50%) obejmuje mniej kwadratów, przy czym udział kwadratów, w których ponad 40% depozycji jest wynikiem oddziaływania krajowych źródeł emisji jest mniejszy (obejmuje tylko trzy kwadraty w południowo-wschodniej Polsce). W północno-wschodniej części kraju i w pasie środkowym udział własnych źródeł sięgał 20-30% i malał w miarę posuwania się w stronę granicy zachodniej. W kwadratach położonych wzdłuż granicy z Niemcami udział polskich źródeł wynosił poniżej 10%. Zatem kwadraty te były zdominowane przez źródła emisji zlokalizowane poza granicami kraju. W stosunku do depozycji siarki obserwuje się mniejszy udział źródeł krajowych w kształtowaniu depozycji azotu utlenionego, co przejawia się zarówno mniejszymi wartościami tego udziału, jak i mniejszą ilością kwadratów, w których udział polskich źródeł emisji azotu przekracza 30%.



Rys. 7.3. Udział krajowych źródeł emisji w suchej (a) i mokrej (b) depozycji azotu utlenionego w kwadratach na obszarze Polski w roku 2004 [%]. Źródło: zunifikowany model EMEP.

Głównymi receptorami emisji tlenków azotu z Polski są: obszar kraju, Rosja, Ukraina, Białoruś, Morze Bałtyckie, obszar Atlantyku i – w mniejszym stopniu - inne kraje i obszary objęte domeną EMEP-u (Klein, 2006). W 2004 roku 25% depozycji całkowitej azotu utlenionego w Polsce pochodziło z emisji z własnych źródeł. Poza tym największymi obszarami źródłowymi dla depozycji w kraju były: Niemcy, Czechy, Wielka Brytania, Francja i Morze Północne i – w mniejszym stopniu – inne kraje. Receptory emisji tlenków azotu z Polski są takie same, jak receptory związków siarki, natomiast główne obszary źródłowe dla depozycji związków azotu utlenionego położone były w roku 2004 na zachód i południowy zachód od Polski (w przypadku siarki także na południe i południowy wschód). Dla kwadratów, w których są zlokalizowane poszczególne polskie stacje EMEP te obszary źródłowe, które

dominują w kształtowaniu wielkości depozycji związków azotu są różne. Na Rys. 7.4. pokazano udział procentowy emisji z Polski i pięciu największych udziałowców w wielkości suchej i mokrej depozycji azotu utlenionego w kwadracie reprezentującym każdą ze stacji. Największy udział polskich źródeł emisji w suchej depozycji azotu utlenionego (podobnie, jak w przypadku siarki) notowano dla kwadratu ze stacją w Jarczewie – w całości położonego na terytorium Polski. Dla kwadratów ze Śnieżką i Łebą udział polskich źródeł w wielkości depozycji N_{utl} był najmniejszy.

Inaczej niż w przypadku siarki – dla depozycji azotu utlenionego udział emisji ze źródeł krajowych w kształtowaniu zarówno suchej, jak i mokrej depozycji w kwadratach reprezentowanych przez stacje był zbliżony. Największy udział krajowych źródeł zanotowano dla kwadratu z Jarczewem (48% dla suchej i 32% dla mokrej depozycji), najmniejszy zaś dla kwadratu z Łebą (odpowiednio 14 i 10%) i Śnieżką (po 12% udziału własnych źródeł emisji w suchej i mokrej depozycji azotu utlenionego).

Dla poszczególnych kwadratów przedstawiono poniżej kraje i obszary, które w największym stopniu w roku 2004 kształtowały wielkość depozycji azotu utlenionego.

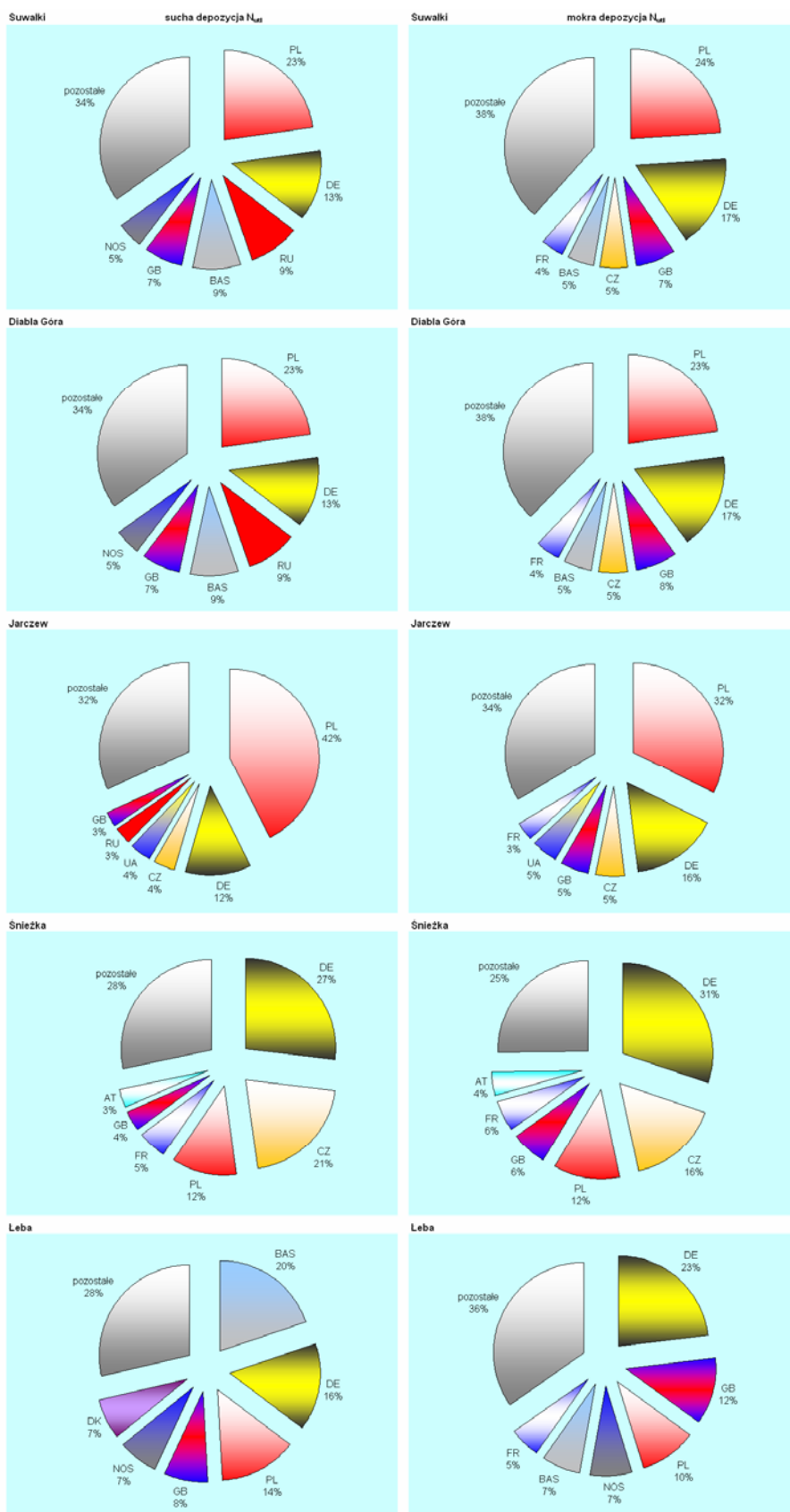
Kwadrat z byłą stacją EMEP w Suwałkach:

- sucha depozycja kształtowana była przez źródła krajowe w 23%; pozostałe dominujące źródła położone były w sektorze północnym i zachodnim w stosunku do stacji: Niemcy (13%), Rosja i Morze Bałtyckie (po 9%), Wielka Brytania (7%), Morze Północne (5%); pozostałe kraje z mniejszymi udziałami w 34% przyczyniły się do wielkości suchej depozycji azotu utlenionego;
- mokra depozycja kształtowana była w 24% przez źródła krajowe; następane w kolejności były źródła położone w większości na zachód w stosunku do stacji i były to: Niemcy (17%), Wielka Brytania (7%), Czechy i Morze Bałtyckie (po 5%), i Francja (4%); pozostałe kraje z mniejszymi udziałami w 38% przyczyniły się do wielkości mokrej depozycji siarki.

Kwadrat ze stacją Diabla Góra:

- sucha depozycja kształtowana była przez krajowe źródła w 23%; pozostali główni udziałowcy, którzy w największym stopniu przyczynili się do depozycji azotu utlenionego to państwa i obszary z sektora zachodniego i północnego: Niemcy (13%), Rosja i Morze Bałtyckie (po 9%), Wielka Brytania (7%), Morze Północne (5%); na pozostałe 34% złożyła się emisja w innych krajach z obszaru EMEP-u;
- 23% mokrej depozycji azotu utlenionego w tym kwadracie spowodowały źródła krajowe; pięć pozostałych krajów, które w największym stopniu przyczyniły się do ukształtowania mokrej depozycji to: Niemcy (17%), Wielka Brytania (8%), Czechy i Morze Bałtyckie (po 5%), Francja (4%); na pozostałe kraje i obszary przypadło w sumie 38% depozycji N_{utl} .

W analizowanych kwadratach Polski północno-wschodniej (ze stacjami Suwałki i Diabla Góra) znaczącą rolę w kształtowaniu wielkości zarówno suchej, jak i mokrej depozycji odgrywały kraje położone na północ i północny zachód od stacji (Niemcy, Wielka Brytania) i Morze Bałtyckie. W przypadku suchej depozycji istotną rolę odgrywały także źródła emisji położone na terytorium Rosji (w Obwodzie Kaliningradzkim). Ogólnie ta część depozycji azotu utlenionego, która pochodziła z dalekich źródeł emisji (poza Polską) była w roku 2004 zdominowana przez źródła z sektora zachodniego (NW, W i SW) w stosunku do stacji – sucha odpowiednio w 52 i 59%, a mokra w 68 i 71%.



Rys. 7.4. Główne obszary źródłowe dla depozycji azotu utlenionego w kwadratach reprezentujących poszczególne stacje EMEP w Polsce. 2004. Źródło: zunifikowany model EMEP.

Kwadrat ze stacją w Jarczewie:

- sucha depozycja w 42% ukształtowana została przez źródła polskie; kolejni główni udziałowcy to: Niemcy (12%), Ukraina i Czechy (po 4%), Rosja i Wielka Brytania (po 3%); 32% przypadło na pozostałe kraje;
- mokra depozycja w 32% była wynikiem emisji krajowej; w 16% była wynikiem emisji na terenie Niemiec, po kilka procent wniosły następujące kraje: Czechy, Wielka Brytania i Ukraina (po 5%), Ukraina, Węgry i Francja (3%); 34% mokrej depozycji siarki pochodziło ze źródeł z pozostałych krajów.

Jako jedyny z analizowanych kwadratów położony w całości na terenie Polski zarówno w przypadku suchej, jak i mokrej depozycji azotu utlenionego był zdominowany w roku 2004 przez źródła krajowe, choć w znacznie mniejszym stopniu, niż w przypadku siarki. Pozostałe kraje, których udział w depozycji siarki sięgnął kilku – kilkunastu procent, położone są głównie na zachód od kwadratu z Jarczewem i na Ukrainie; w przypadku suchej depozycji wśród głównych udziałowców znalazła się w 2004 roku także Rosja. Udział źródeł położonych na północny zachód, zachód i południowy zachód od stacji, ale poza granicami kraju, w tej części depozycji, która pochodziła z obcych źródeł wyniósł 50% dla suchej i 62% dla mokrej depozycji azotu utlenionego.

Kwadrat ze stacją na Śnieżce:

- sucha depozycja azotu utlenionego została zdominowana przez emisję z innych krajów – Niemiec (27%) i Czech (21%), przy udziale Polski równym 12%; Francja przyczyniła się w 5%, Wielka Brytania w 4% a Austria w 3% do tej depozycji; na pozostałe kraje przypadło 28% depozycji;
- mokra depozycja zaledwie w 12% została ukształtowana przez polskie źródła; dominujący był udział Niemiec (31%) i Czech (16%); na kolejnych miejscach w rankingu znalazły się: Wielka Brytania i Francja (po 6%) oraz Austria (4%); 25% przypadło na pozostałe kraje.

W kwadracie ze stacją na Śnieżce zarówno sucha, jak i mokra depozycja siarki została zdominowana przez emisję z innych krajów – Czech i Niemiec. Dla tego kwadratu stwierdzono w rankingu uwzględniającym sześć najbardziej znaczących krajów i obszarów udział emisji z sektora zachodniego. Ta część depozycji, która została spowodowana przez źródła emisji NO_x poza Polską, pochodziła w 56% (sucha) i 72% (mokra) ze źródeł zlokalizowanych na północny zachód, zachód i południowy zachód od kwadratu ze stacją na Śnieżce.

Kwadrat ze stacją w Łebie:

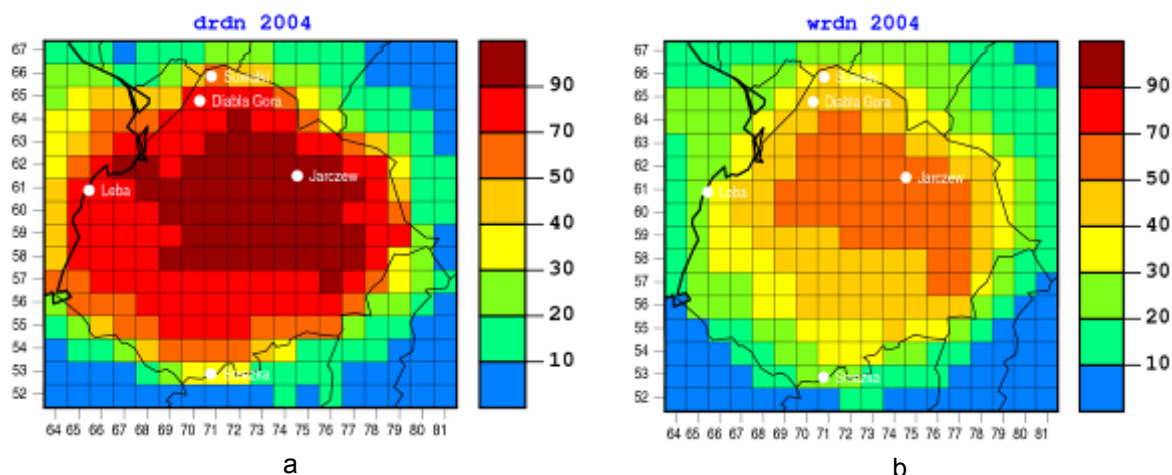
- sucha depozycja pochodziła jedynie w 14% ze źródeł krajowych; większy udział miała emisja z basenu Morza Bałtyckiego (emisja ze statków pływających po tym akwenie przyczyniła się w 20% do depozycji) i emisja z Niemiec (18%); kolejne miejsca w rankingu zajęły: Wielka Brytania (8%), basen Morza Północnego i Dania (po 7%); na pozostałe kraje w sumie przypadło tylko 28% udziału w suchej depozycji azotu utlenionego;
- w 23% mokra depozycja siarki została ukształtowana przez źródła niemieckie, 12% przez źródła brytyjskie, a jedynie w 10% przez polskie źródła emisji NO_x; pozostali główni udziałowcy to kraje i obszary położone w sektorze północnym i zachodnim: Morze Bałtyckie i Morze Północne (po 7%) i Francja (5%); na emisję z pozostałych krajów przypadło 36% mokrej depozycji azotu utlenionego.

Inaczej niż w przypadku siarki w tym kwadracie (podobnie, jak w kwadracie ze Śnieżką) udział polskich źródeł zarówno w suchej, jak i w mokrej depozycji azotu

utlenionego nie był największy (źródła polskie znalazły się w rankingu na trzecim miejscu). Udział źródeł zlokalizowanych w sektorze zachodnim w stosunku do stacji w Łebie w depozycji spowodowanej przez źródła spoza Polski był największy i osiągnął odpowiednio 77% w suchej i 81% w mokrej depozycji azotu utlenionego.

7.2.3. Depozycja azotu zredukowanego

Sucha depozycja azotu zredukowanego w kwadratach położonych w Polsce środkowo-wschodniej (ok. $\frac{1}{3}$ powierzchni kraju) pochodzi w ponad 90% z krajowych źródeł emisji (Rys. 7.5.). Tym samym w 2004 roku udział polskich źródeł osiągał wartości znacznie większe niż oszacowane dla siarki i azotu w związkach tlenowych. Maleje on w miarę oddalania się na północ i na zachód w stronę granic kraju, przy czym najmniejsze wartości występowały w kwadratach przy granicy zachodniej i południowej. Jednak nawet w tych kwadratach udział krajowych źródeł emisji amoniaku osiągał ponad 50%. Polskie źródła mają również mniejszy zasięg poza wschodnią granicą niż to było obserwowane w przypadku siarki i azotu utlenionego. Taka sytuacja wynika z faktu, iż rolnictwo jest sektorem odpowiedzialnym za największą emisję amoniaku (90%) do powietrza. A zatem pochodzi on z niskich, powierzchniowych źródeł emisji, których zasięg oddziaływania jest mniejszy niż wysokich źródeł punktowych (produkcja energii – SO_x i NO_x) oraz źródeł liniowych (transport i komunikacja – NO_x). Natomiast w przypadku mokrej depozycji azotu zredukowanego – podobnie, jak w przypadku innych zanieczyszczeń – udział krajowej emisji jest mniejszy w mokrej depozycji niż w suchej depozycji. Jednocześnie obszar największego udziału polskich źródeł w depozycji (50-70%) obejmuje mniej kwadratów. W pasie środkowym udział własnych źródeł sięgał w 2004 roku 40-50% i malał w miarę posuwania się w stronę granicy zachodniej. W kwadratach położonych wzdłuż granicy z Niemcami udział polskich źródeł wynosił 10-30%. Zatem kwadraty te były zdominowane przez źródła emisji zlokalizowane poza granicami kraju.



Rys. 7.5. Udział krajowych źródeł emisji w suchej (a) i mokrej (b) depozycji azotu zredukowanego w kwadratach na obszarze Polski w roku 2004 [%]. Źródło: zunifikowany model EMEP.

Głównymi receptorami emisji amoniaku z Polski są: obszar kraju, Rosja, Morze Bałtyckie, Niemcy, Ukraina, obszar Atlantyku i – w mniejszym stopniu - inne kraje i obszary objęte domeną EMEP-u (Klein, 2006). W 2004 roku 54% depozycji całkowitej azotu zredukowanego w Polsce pochodziło z emisji z własnych źródeł. Poza tym największymi obszarami źródłowymi dla depozycji w kraju były: Niemcy,

Ukraina, Czechy, Białoruś i Francja i – w mniejszym stopniu – inne kraje. Receptory emisji amoniaku z Polski są takie same, jak receptory związków siarki i azotu utlenionego, natomiast główne obszary źródłowe dla depozycji związków azotu zredukowanego położone były w roku 2004 zarówno na zachód, jak i wschód od Polski (inaczej niż w przypadku omawianych wcześniej zanieczyszczeń).

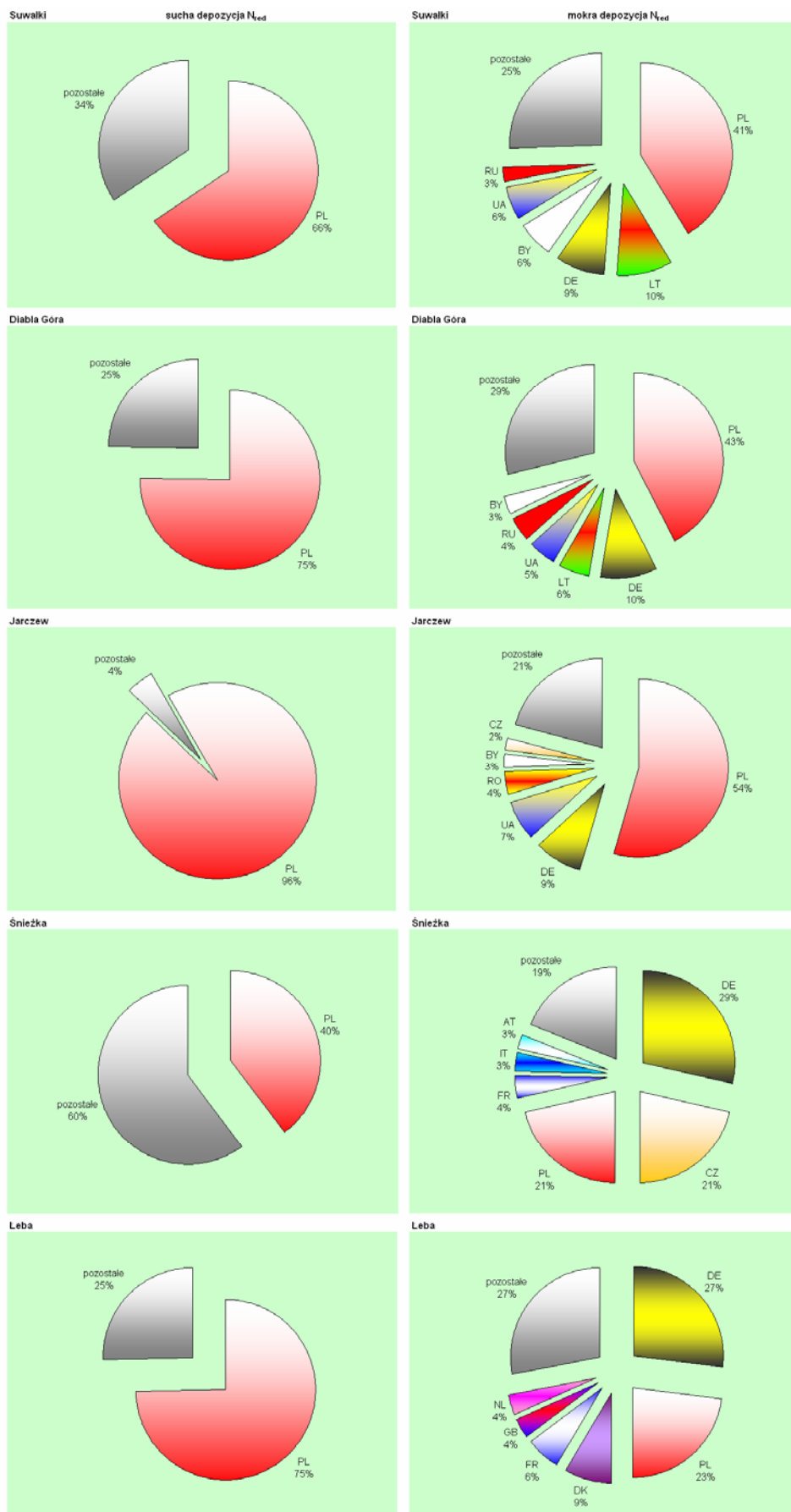
Dla kwadratów, w których są zlokalizowane poszczególne polskie stacje EMEP te obszary źródłowe, które dominują w kształtowaniu wielkości depozycji związków azotu są różne. Na Rys. 7.6. pokazano, jak procent suchej depozycji azotu zredukowanego pochodził z polskich źródeł, a jaki ze źródeł zlokalizowanych poza granicami oraz udział procentowy emisji z Polski i pięciu największych udziałowców w wielkości mokrej depozycji azotu zredukowanego w kwadracie reprezentującym każdą ze stacji. Jest to nieco inne podejście do oceny udziału innych krajów w suchej depozycji niż w przypadku omawianych wcześniej zanieczyszczeń. Wynika to z nieliniowości modelu i problemów aproksymacji numerycznej części adwekcyjnej w równaniach modelu. Powodują one, że określona przez model depozycja dla danego kwadratu, obliczona z uwzględnieniem wszystkich źródeł emisji różni się od sumy depozycji pochodzących od poszczególnych krajów i obszarów. Zwykle różnice te sięgają kilku procent, przy czym wartość depozycji w kwadracie jest większa niż suma depozycji powodowanych przez poszczególne kraje i obszary źródłowe. W takim przypadku różnicę zaliczono do obszarów określonych jako „pozostałe”. Różnice te są uwzględniane w budżecie niepewności dla modelu. W przypadku suchej depozycji azotu zredukowanego problem ten ujawnia się szczególnie, przy czym suma udziałów z poszczególnych krajów jest o kilkanaście większa niż oszacowana przez model sumaryczna depozycja. Wobec powyższego zdecydowano, że w tym przypadku nie będzie przeprowadzany ranking krajów przyczyniających się do depozycji N_{zred} w kwadratach, w których zlokalizowane są polskie stacje EMEP, a jedynie depozycja pochodząca z Polski zostanie odniesiona do sumarycznej depozycji, by określić udział polskich źródeł. Dla mokrej depozycji azotu amonowego przeprowadzono taką analizę, jak dla omawianych wcześniej zanieczyszczeń.

Największy udział polskich źródeł emisji w suchej depozycji azotu zredukowanego (podobnie, jak w przypadku siarki i azotu utlenionego) notowano dla kwadratu ze stacją w Jarczewie – w całości położonego na terytorium Polski. Dla kwadratu ze Śnieżką udział polskich źródeł w wielkości depozycji N_{zred} był mniejszy niż udział źródeł zagranicznych.

Dla poszczególnych kwadratów przedstawiono poniżej kraje i obszary, które w największym stopniu w roku 2004 kształtowały wielkość depozycji azotu zredukowanego.

Kwadrat z byłą stacją EMEP w Suwałkach:

- sucha depozycja kształtowana była przez źródła krajowe w 66%;
- mokra depozycja kształtowana była w 41% przez źródła krajowe; następne w kolejności były źródła położone za wschodnią i północną granicą kraju oraz Niemcy; ich udziały wynosiły odpowiednio: 10% dla Litwy, 9% dla Niemiec, 8% dla Białorusi, 6% dla Ukrainy i 3% dla Rosji; pozostałe kraje z mniejszymi udziałami w 25% przyczyniły się do wielkości mokrej depozycji azotu zredukowanego.



Rys. 7.6. Główne obszary źródłowe dla depozycji azotu zredukowanego w kwadratach reprezentujących poszczególne stacje EMEP w Polsce. 2004. Źródło: model zunifikowany EMEP.

Kwadrat ze stacją Diabla Góra:

- sucha depozycja kształtowana była przez krajowe źródła w 75%;
- 43% mokrej depozycji azotu zredukowanego w tym kwadracie spowodowały źródła krajowe; pięć pozostałych krajów, które w największym stopniu przyczyniły się do kształtowania mokrej depozycji to: Niemcy (10%), Litwa (6%), Ukraina (5%), Rosja (4%) i Białoruś (3%); na pozostałe kraje i obszary przypadło w sumie 29% depozycji N_{zred} .

W analizowanych kwadratach Polski północno-wschodniej (ze stacjami Suwałki i Diabla Góra) znaczącą rolę w kształtowaniu wielkości mokrej depozycji azotu zredukowanego odgrywały kraje położone za północną i wschodnią granicą Polski oraz Niemcy.

Kwadrat ze stacją w Jarczewie:

- sucha depozycja aż w 96% ukształtowana została przez źródła polskie;
- mokra depozycja w 54% była wynikiem emisji krajowej; po kilka procent wniosły następujące kraje: Niemcy (9%), Ukraina (7%), Rumunia (4%), Białoruś (3%), Czechy (2%); 21% mokrej depozycji siarki pochodziło ze źródeł z pozostałych krajów.

Jako jedyny z analizowanych kwadratów położony w całości na terenie Polski zarówno w przypadku suchej, jak i mokrej depozycji siarki zdominowany był przez źródła krajowe - w przypadku suchej depozycji w znacznie większym stopniu a w przypadku mokrej depozycji w porównywalnym jak w przypadku siarki.

Kwadrat ze stacją na Śnieżce:

- sucha depozycja azotu zredukowanego została zdominowana przez emisję z innych krajów, przy udziale Polski równym 40%;
- mokra depozycja zaledwie w 21% została ukształtowana przez polskie źródła; dominujący był udział Niemiec (29%) i Czech (21%); na kolejnych miejscach w rankingu znalazły się: Francja (4%), Włochy i Austria (po 3%); 19% przypadło na pozostałe kraje.

W kwadracie ze stacją na Śnieżce zarówno sucha, jak i mokra depozycja siarki została zdominowana przez emisję z innych krajów – Czech i Niemiec. Dla tego kwadratu stwierdzono w rankingu uwzględniającym sześć najbardziej znaczących krajów i obszarów w kształtowaniu mokrej depozycji azotu zredukowanego udział emisji z sektora zachodniego.

Kwadrat ze stacją w Łebie:

- sucha depozycja pochodziła w 75% ze źródeł krajowych;
- w 23% mokra depozycja siarki została ukształtowana przez źródła niemieckie, a jedynie w 23% przez polskie źródła emisji NH_3 ; pozostali główni udziałowcy to kraje i obszary położone w sektorze zachodnim: Dania (9%), Francja (6%), Wielka Brytania i Holandia (po 4%); na emisje z pozostałych krajów przypadło 27% mokrej depozycji azotu zredukowanego.

Podobnie, jak w przypadku azotu utlenionego w tym kwadracie (podobnie, jak w kwadracie ze Śnieżką) udział polskich źródeł w mokrej depozycji azotu zredukowanego nie był największy.

Podsumowanie

- Udział krajowych źródeł w kształtowaniu wielkości depozycji suchej jest we wszystkich kwadratach ze stacjami (poza S dla Śnieżki) bardziej znaczący niż w kształtowaniu mokrej depozycji;
- Źródła krajowe przyczyniły się do ponad połowy suchej depozycji siarki we wszystkich analizowanych kwadratach, poza kwadratem ze Śnieżką zdominowanym przez źródła czeskie;
- W przypadku mokrej depozycji siarki jedynie w kwadracie ze stacją w Jarczewie udział krajowych źródeł przekroczył 50%; na stacjach granicznych był mniejszy i wynosił od 32% w kwadracie z Łebą do 47% w kwadracie z Suwałkami;
- Poza krajowymi źródłami w kształtowaniu wielkości suchej depozycji siarki w analizowanych kwadratach Polski północno-wschodniej (ze stacjami Suwałki i Diabla Góra) znaczącą rolę odgrywały kraje położone na wschód i północ od stacji, a w kształtowaniu wielkości mokrej depozycji brały znaczący udział także kraje zachodnie (Niemcy, Wielka Brytania) i południowe (Czechy, Węgry);
- Zarówno sucha, jak i mokra depozycja azotu utlenionego jest w mniejszym stopniu niż depozycja siarki kształtowana przez emisję z krajowych źródeł, przy czym – odmiennie, niż w przypadku siarki - udział polskich źródeł w kształtowaniu zarówno suchej jak i mokrej depozycji N_{utl} jest dla wszystkich kwadratów ze stacjami zbliżony (poza Jarczewem, gdzie udział w suchej depozycji był większy niż w mokrej);
- We wszystkich kwadratach zaznacza się wpływ źródeł niemieckich w depozycji siarki i azotu utlenionego (poza suchą depozycją w kwadracie z Suwałkami);
- W stosunku do depozycji siarki obserwuje się mniejszy udział źródeł krajowych w kształtowaniu depozycji azotu utlenionego we wszystkich kwadratach, w których zlokalizowane są polskie stacje EMEP-u;
- We wszystkich kwadratach ze stacjami dominujący jest wpływ źródeł zlokalizowanych w sektorze zachodnim na kształtowanie tej części depozycji siarki i azotu (szczególnie mokrej), która pochodzi z obcych źródeł;
- Udział polskich źródeł emisji amoniaku w depozycji azotu zredukowanego jest największy spośród analizowanych zanieczyszczeń
- W Polsce północno-wschodniej i wschodniej, w kwadratach z Suwałkami, Diablą Górą i Jarczewem znaczącą rolę w kształtowaniu mokrej depozycji azotu zredukowanego odgrywają wschodni sąsiedzi.

8. Prognoza depozycji na lata 2010 i 2020

W rozdziale tym wykorzystano własności modelu pozwalające na prognozowanie depozycji na podstawie scenariuszy emisji w latach 2010 i 2020 oraz określenie udziałów źródeł własnych oraz źródeł w różnych krajach w kształtowaniu depozycji siarki i azotu w przyszłości. Analiza ta umożliwi identyfikację obszarów w kraju, które będą w największym stopniu podlegały oddziaływaniu własnych źródeł emisji przy określaniu depozycji związków kwasotwórczych. Jest to szczególnie istotne dla kształtowania polityki ograniczania emisji, nakierowanej na ochronę m.in. przed zakwaszaniem i eutrofizacją wartościowych przyrodniczo terenów (np. objętych programami ochrony w ramach Natury 2000). Postawiono tezę, że zmiany emisji związków siarki i azotu w Europie i w Polsce będą na tyle istotne, że depozycja związków zakwaszających w rejonach reprezentowanych przez polskie stacje EMEP-u będzie mniejsza niż w roku 2004 i obszary narażone na przekroczenia ładunków krytycznych zakwaszenia i eutrofizacji będą małe. Tym samym skuteczność europejskiej i polskiej polityki redukcji emisji siarki i azotu będzie zadowalająca. Jednocześnie w dalszym ciągu polskie stacje EMEP-u będą odzwierciedlały napływ zanieczyszczeń z dalekich źródeł emisji, a dominującą rolę w kształtowaniu depozycji związków siarki i azotu będą odgrywały źródła emisji zlokalizowane w sektorze zachodnim w stosunku do stacji.

Transport zanieczyszczeń z jednego kraju do innego zależy zarówno od emisji w obszarze źródłowym, jak i od warunków meteorologicznych i jest zmienny z roku na rok. Warunki meteorologiczne mają wpływ na każdy etap procesu rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w atmosferze – od emisji, poprzez adwekcje i dyfuzję, przemiany chemiczne aż po usuwanie w wyniku wymywania przez opady i suchego osiadania. Zmiany stężeń i depozycji na poziomie tła mogą być powodowane także przez emisję na innych kontynentach albo przez zmiany cyrkulacji atmosferycznej, czego nie uwzględnia się na obecnym etapie w prognostycznych obliczeniach modelowych (EMEP Status Report 1/2005; Bruvoll i in., 2006).

8.1. Prognoza emisji

Emisja zanieczyszczeń kwasotwórczych jest regulowana w obszarze EMEP-u poprzez różne akty prawne i programy ograniczania zanieczyszczenia atmosfery. Do głównych można zaliczyć:

- *Protokół w sprawie przeciwdziałania zakwaszeniu, eutrofizacji i powstawaniu ozonu przyziemnego - Protokół z Göteborga do Konwencji w sprawie transgranicznego zanieczyszczania powietrza na dalekie odległości* – określa pułapy emisji na rok 2010 i wymaganą redukcję emisji w stosunku do poziomu z roku 1990,
- *Dyrektywę 2001/81/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z 23.10.2001 r. w sprawie krajowych poziomów emisji dla niektórych rodzajów zanieczyszczenia powietrza - tzw. Dyrektywę pułapową,*
- *Program CAFE – Czystsze Powietrze dla Europy (z ang. Clean Air for Europe).*

Pierwsze dwa akty prawne określają pułapy emisyjne na rok 2010, a w ramach Programu CAFE opracowywane są prognozy oparte na scenariuszach redukcji emisji na rok 2010 i 2020.

W Tabeli 8.1 przedstawiono wielkości emisji (ze źródeł antropogenicznych) na obszarze EMEP-u, 25 krajów Unii Europejskiej i w Polsce w wybranych latach: 1990 (w roku bazowym dla Protokołu z Göteborga), 2004 (ostatnim objętym szczegółową analizą w ramach pracy, dla którego dostępne są dane o emisji), 2010 (pułapy oparte

na wymaganiach Protokołu z Göteborga) (Jonson i in., 2005, Vestreng i in., 2006). Podano również prognozowane wielkości emisji na lata 2010 i 2020 (webdab.emep.int). Prognozowane na rok 2010 wielkości emisji są na ogół mniejsze niż wymagane przez Protokół z Göteborga, co wynika z faktu, że wiele krajów już osiągnęło swoje limity i w dalszym ciągu redukuje emisję (dotyczy to zwłaszcza siarki). W prognozie na rok 2020 przyjęto dla krajów Unii Europejskiej – wartości wynikające z programu CAFE - opcja: the Thematic Strategy Scenario (Amann i in., 2005; materiały źródłowe pochodzą z okresu, gdy UE liczyła 25 członków), a dla pozostałych krajów i obszarów emisji różne scenariusze oparte na obecnym tempie redukcji i przewidywanych możliwości technicznych. Obliczono również udział emisji ze źródeł europejskich (25 krajów Unii Europejskiej EU25;) i polskich w emisji z antropogenicznych źródeł na całym obszarze EMEP-u, jak również emisji ze źródeł polskich w emisji z 25 krajów Unii Europejskiej. Prognozowane wielkości emisji posłużyły do obliczenia prognozowanej depozycji, prezentowanej w dalszej części rozdziału.

Tabela 8.1. Emisja siarki i azotu w Polsce i na obszarze EMEP-u w wybranych latach.
Źródło: EMEP Status Report 1/2006 i webdab.emep.int

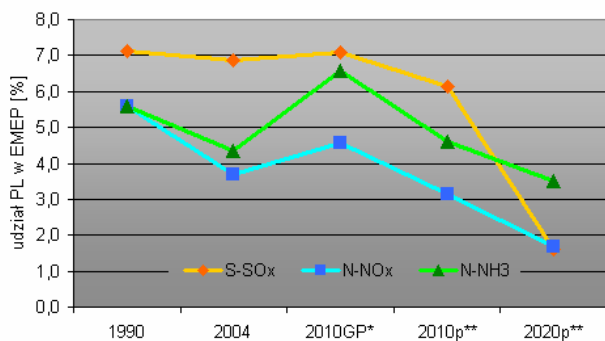
zanieczyszczenie	rok	EMEP	EU25	Polska	udział EU25 w EMEP	udział PL w EMEP	udział PL w EU25 [%]
		[Gg]	[Gg]	[Gg]	[%]	[%]	[%]
S-SO _x	1990	23019	12043	1639	52,3	7,1	13,6
	2004	9374	3392	643	36,2	6,9	19,0
	2010GP*	9864	3368	699	34,1	7,1	20,7
	2010p**	8530	2130	523	25,0	6,1	24,5
	2020p**	6312	852	100	13,5	1,6	11,8
N-NO _x	1990	8631	5103	482	59,1	5,6	9,4
	2004	6620	3350	245	50,6	3,7	7,3
	2010GP*	5887	2572	268	43,7	4,6	10,4
	2010p**	5992	2509	188	41,9	3,1	7,5
	2020p**	5045	1426	84	28,3	1,7	5,9
N-NH ₃	1990	7638	3846	426	50,3	5,6	11,1
	2004	6073	3204	264	52,7	4,3	8,2
	2010GP*	5918	3327	390	56,2	6,6	11,7
	2010p**	5938	3183	273	53,6	4,6	8,6
	2020p**	5253	2383	184	45,4	3,5	7,7

*na podstawie limitów z Protokołu z Göteborga

**prognoza

Prognoza na lata 2010 i 2020 przewiduje tak znaczący spadek emisji siarki w 25 krajach członkowskich Unii Europejskiej, że jej udział w emisji z całego obszaru EMEP-u zmniejszy się z 52,3% w roku 1990 do 25% w 2010 i 13,5% w 2020 roku. Emisja azotu utlenionego maleć będzie wolniej, a jej udział w całkowitej emisji z obszaru EMEP-u z 59,1% w roku 1990 zmniejszy się do 49,1 w 2010 i 28,3% w 2020 roku. Inna sytuacja spodziewana jest w przypadku emisji azotu zredukowanego w krajach Unii Europejskiej (25). Do roku 2010 będzie ona malała wolniej niż ogólna emisja NH₃ na obszarze EMEP-u, zatem jej udział będzie wzrastał (tak, jak wzrósł w roku 2004 w stosunku do wartości z 1990). Dopiero na rok 2020 prognozowany jest znaczący spadek emisji NH₃ w Europie; wówczas udział emisji z 25 krajów UE osiągnie 45,4% całkowitej emisji na obszarze EMEP-u.

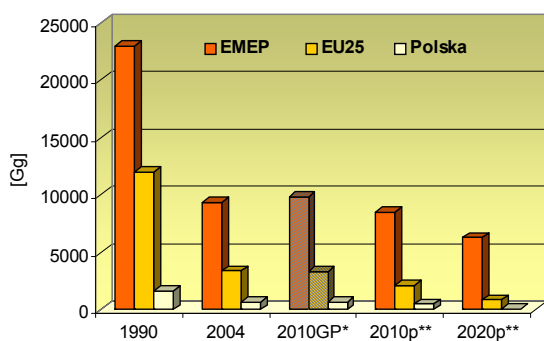
Udział polskich źródeł w emisji na obszarze EMEP-u był i będzie w przyszłości różny dla różnych zanieczyszczeń (Rys. 8.1). Największy był udział emisji siarki z polskich źródeł w latach 1990 i 2004 oraz w emisjach określonych w Protokole z Göteborga na rok 2010 – osiągnął ok.7%. W prognozie na rok 2010 udział ten maleje do 6%, a na 2020 prognozowany jest tak drastyczny spadek emisji ze źródeł polskich, że jej udział w emisji z obszaru EMEP-u spadnie poniżej 2%. Udział emisji tlenków azotu z polskich źródeł był największy w roku 1990 (blisko 6%); w roku 2004 zmalał do 4%, a



GP* – limity z Protokołu z Góteborga p** - prognoza

Rys. 8.1. Udział źródeł polskich w emisji siarki i azotu na obszarze EMEP-u w wybranych latach.

Na obszarze EMEP-u pułapy emisji SO_x zamieszczone w Aneksie II do Protokołu z Góteborga zostały osiągnięte już w 2004 roku (Rys. 8.2). Zanotowano ponad 59% spadek emisji SO_x w roku 2004 w stosunku do wielkości z 1990 roku. Są jednak duże



GP* – limity z Protokołu z Góteborga p** - prognoza

Rys. 8.2. Emisja siarki w Polsce, 25 krajach EU i na obszarze EMEP-u w wybranych latach. Pochyłą kreską zaznaczono wielkości emisji wynikające z Protokołu z Góteborga.

60% a w Polsce nawet 80% w stosunku do roku 2010 (Amann i in., 2005).

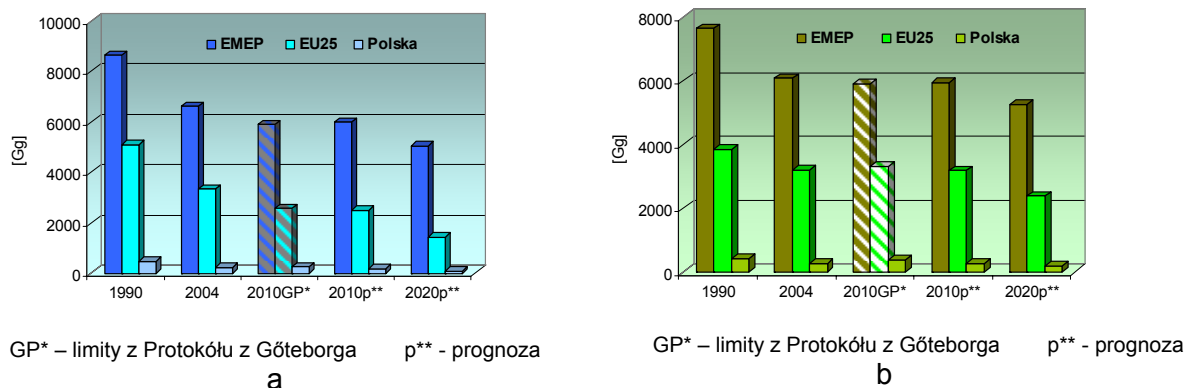
W przypadku tlenków azotu widoczne jest najniższe zaawansowanie w redukcji emisji. Tylko 40% krajów osiągnęło w roku 2004 pułapy przewidziane na rok 2010 (Vestreng, 2006). Wśród nich znalazła się Polska, redukując wielkość emisji tlenków azotu o 49% w stosunku do wielkości z 1990 roku (Rys. 8.3a). W tym czasie redukcja emisji na całym obszarze EMEP-u osiągnęła 23%. Do roku 2020 prognozowane jest dalsze zmniejszanie emisji NO_x, przy czym w Polsce i 25 krajach Unii Europejskiej będzie ono bardziej znaczące niż na obszarze EMEP-u jako całości (Amann i in., 2005).

Liczba państw - stron Konwencji, które już osiągnęły swój pułap emisji przewidziany na rok 2010 jest dla amoniaku wyższa niż dla jakiegokolwiek innego zanieczyszczenia zamieszczonego w Protokole z Góteborga. Prawie 65% wszystkich krajów osiągnęło pułapy emisyjne dla amoniaku już w roku 2004 (Vestreng, 2006). Redukcja emisji na obszarze EMEP-u osiągnęła 20% w stosunku

prognoza na lata 2010 i 2020 przewiduje spadek do 3,1 i 1,7% (mimo, że z pułapów określonych w Protokole wynika większy udział polskich źródeł). W 1990 roku udział Polski w emisji amoniaku na obszarze EMEP-u wynosił blisko 6%, w roku 2004 zmalał do 4,3%, a na lata 2010 i 2020 prognozowany jest na poziomie niższym od wynikającego z Protokołu i wynosić będzie odpowiednio 4,6 i 3,5%.

różnice w osiąganiu celów określonych w tym protokole przez różne państwa. Połowa stron Konwencji osiągnęła już swoje pułapy emisji SO_x dla roku 2010. Pozostała połowa wymaga dalszej redukcji (Vestreng i in., 2006). Polska wypełniła zobowiązanie na rok 2010 już w 2004 roku, zmniejszając emisję SO_x o 57% (przy wymaganej redukcji na poziomie 56%). Prognozuje się dalsze zmniejszanie emisji tlenków siarki z europejskich i polskich źródeł – szczególnie w 2020 roku, gdy redukcja emisji w 25 krajach UE może osiągnąć

do roku 1990 a emisja ze źródeł w Polsce została zredukowana w roku 2004 o 38% (z Protokółu wynika 8% do roku 2010). Na rok 2020 prognozowany jest bardziej znaczący niż wcześniej spadek emisji NH₃ – zarówno na całym obszarze EMEP-u, jak i w krajach europejskich, w tym w Polsce (Rys. 8.3.b).



Rys. 8.3. Emisja azotu: (a) – utlenionego, (b) - zredukowanego w Polsce, 25 krajach EU i na obszarze EMEP-u w wybranych latach. Pochyłą kreską zaznaczono wielkości emisji wynikające z Protokółu z Göteborga.

Dotychczasowa redukcja emisji pociągnęła za sobą znaczącą redukcję depozycji siarki i azotu. Prowadzi to do zmniejszenia ryzyka zakwaszania i eutrofizacji ekosystemów w Europie. Do krajów, które osiągnęły największą poprawę należą Czechy, Niemcy i Polska. Powierzchnia ekosystemów zagrożonych w tych krajach zmniejszyła się z blisko 100% do 75% w przypadku Czech, 55% w przypadku Niemiec i 58% - w Polsce. Największe redukcje osiągnęły kraje, w których ekosystemy są bardziej wrażliwe na zakwaszenie (np. w krajach Nordyckich). Obszary z ekosystemami bardziej odpornymi (np. w Europie południowej) odnotowały mniejszy postęp w redukcji zanieczyszczenia atmosfery. Zmniejszenie przekroczeń ładunków krytycznych substancji odżywczych (azotu) sięgnęło 20-30% u większości sygnatariuszy Protokółu z Göteborga. Ciągłe jednak ponad 90% ekosystemów państw - stron Konwencji narażone jest na eutrofizację, gdyż mimo zmniejszania się depozycji substancji odżywczych ładunki krytyczne są stale przekraczane (Fagerli i in., 2006). Szacuje się, że po pełnym wprowadzeniu w życie postanowień Protokółu obszar, na którym w Europie przekraczane będą ładunki krytyczne kwasowości zostanie zmniejszony o 84% (z 93 milionów hektarów w 1990 roku do 15 milionów hektarów), a obszar z przekroczeniami ładunków krytycznych eutrofizacji zmniejszy się o 35% (ze 165 mln hektarów w 1990 roku do 108 mln hektarów) (Lövbld i in., 2004b).

8.2. Wpływ warunków meteorologicznych na prognozowaną depozycję

Efekt zmienności warunków meteorologicznych może maskować zyski z redukcji emisji przewidywanej na rok 2020 na dużych obszarach Europy Północnej i Wschodniej (Tarrassón i in., 2005; van Loon i in., 2005). Może to być szczególnie istotne w przypadku ozonu i pyłu zawieszzonego, ale będzie nie bez znaczenia także dla zanieczyszczeń zakwaszających i eutrofizujących.

O ile wielkość emisji w przyszłości można przewidywać biorąc pod uwagę zarówno rozwój gospodarczy krajów i trendy emisji z poszczególnych sektorów, jak i obowiązujące regulacje prawne o tyle warunki meteorologiczne w konkretnym roku w przyszłości trudniej jest prognozować (Bartnicki i in., 2005). W związku z tym wybrano pięć lat z przeszłości, dla których warunki meteorologiczne są znane i

dostępne są dane wejściowe do zuniifikowanego modelu EMEP: 1996, 1997, 1998, 2000 i 2003 (Tarasson, 2006). Dla nich przeprowadzono obliczenia modelowe. Wybrano te lata meteorologiczne, biorąc pod uwagę ich reprezentatywność klimatologiczną dla minionych 30 lat, przy jednoczesnym uwzględnieniu przewidywań sytuacji meteorologicznej na najbliższe 20 lat (Tarrasón, 2005b). Pierwsze cztery lata wybrano, gdyż ich średnia jest bliżej średnich warunków meteorologicznych w Europie niż każdy rok indywidualnie i znajduje to odzwierciedlenie we wskaźnikach jakości powietrza. Dodatkowo uwzględniono ekstremalny w wielu częściach Europy rok 2003, który reprezentuje bardziej zmienne warunki meteorologiczne. Popularne obecnie koncepcje dotyczące zmian klimatu wskazują, że takie warunki meteorologiczne, jak w roku 2003, będą częściej występowały i w najbliższych 20-30 latach, a w latach 2070-2100 mieścić się będą w normalnej zmienności statystycznej (Tarrasón, 2005b).

Charakterystyka poszczególnych lat (Tarrasón, 2005a):

- 1996 – charakteryzował się chłodnymi i suchymi warunkami, szczególnie latem, w północnej i zachodniej Europie,
- 1997 – bardzo zbliżone warunki pogodowe do średniej z ośmiu lat w okresie 1995-2002,
- 1998 - bardzo zbliżone warunki pogodowe do średniej z tych ośmiu lat,
- 2000 - ciepłe warunki w północnej i zachodniej Europie – układy wysokiego ciśnienia dominowały latem nad Europą zachodnią, podczas, gdy w Europie wschodniej panowały znacząco chłodniejsze warunki; rok uzupełniający (dopełniający) do 1996,
- 2003 – charakteryzował się występowaniem ekstremalnych warunków meteorologicznych z powodu gorącego i suchego lata w Europie centralnej. Sytuacja meteorologiczna w lecie charakteryzowała się rozszerzeniem szczególnie suchych warunków z rejonów Morza Śródziemnego na większe obszary i obecnością trwałego układu wyżowego nad Europą centralną. We Francji, północnej Hiszpanii, Szwajcarii i północnych Włoszech temperatura powietrza latem była o 4°C wyższa niż w tym samym okresie rok wcześniej. Jednocześnie suma opadu w tych rejonach (poza częścią Francji) była znacznie mniejsza niż w 2002 roku (Tarrasón, 2005a).

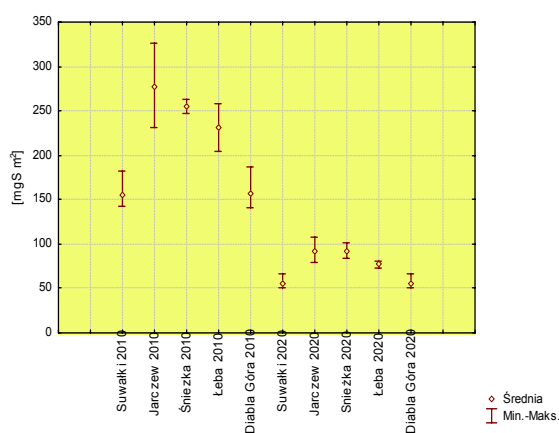
W Tabeli 8.2. podano prognozowane na lata 2010 i 2020 wielkości depozycji siarki w kwadratach, w których zlokalizowane są polskie stacje EMEP-u, obliczone dla prognozowanych na te lata wielkości emisji SO_x, NO_x i NH₃ oraz warunków meteorologicznych z lat 1996, 1997, 1998, 2000 i 2003. Obliczenia te wykonano w MSC-W EMEP specjalnie na potrzeby niniejszej pracy.

We wszystkich kwadratach ze stacjami (poza kwadratem z Łebą) największe wielkości mokrej depozycji siarki prognozowane są na lata 2010 i 2020 przy wykorzystaniu warunków meteorologicznych z roku 1996 (w Łebie – dla roku 1998). Wówczas również największa byłaby całkowita depozycja siarki. Sucha depozycja w kwadratach z Suwałkami, Diabłą Górą i Jarczewem byłaby największa, gdyby warunki meteorologiczne zbliżone były do tych z roku 2000 (na Śnieżce z 1998 a w Łebie z 1996). Niezależnie od warunków meteorologicznych we wszystkich kwadratach (poza Łebą) prognozowana mokra depozycja siarki jest większa niż sucha. W kwadracie z Łebą, przewagę suchej depozycji nad mokrą obserwuje się gdy dane meteorologiczne pochodzą z roku 1997 i 2003 i rzutuje to na wartość średnią. Prawdopodobnie dużą rolę w tej sytuacji odgrywać będzie aerozol morski, bogaty w siarczany. Może to również świadczyć o rosnącym udziale dalekich źródeł emisji w kształtowaniu wielkości depozycji w tym kwadracie.

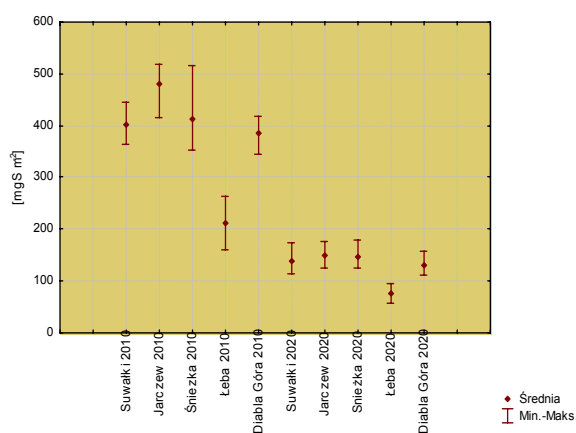
Największą zmiennością w zależności od warunków meteorologicznych (wyrażoną przez względne odchylenie standardowe i zakres zmienności odniesiony do wartości średniej) charakteryzuje się mokra depozycja w kwadracie z Łebą. Dla warunków w roku 2010 większa zmienność będzie charakteryzowała suchą depozycję siarki, a w 2020 – mokrą. Zakres zmienności pokazano na Rys. 8.3.

Tabela 8.2. Prognozowane na lata 2010 i 2020 wielkości depozycji siarki w kwadratach ze stacjami dla warunków z różnych lat meteorologicznych. Źródło: zunifikowany model EMEP.

stacja	parametr	prognoza na rok 2010 - meteorologia z roku:					średnia	wzgl. odch. stand.	max	min	(max-min)/śr
		1996	1997	1998	2000	2003					
		[mgSm ⁻²]					[mgSm ⁻²]	[%]	[mgSm ⁻²]	[mgSm ⁻²]	[%]
Suwałki	sucha depozycja	142,2	143,9	151,6	182,6	156,4	155,3	10,5	182,6	142,2	26,0
	mokra depozycja	444,9	414,5	417,5	365,7	363,5	401,2	8,8	444,9	363,5	20,3
	całkowita depozycja	587,0	558,4	569,1	548,3	519,9	556,6	4,5	587,0	519,9	12,1
Jarczew	sucha depozycja	230,6	277,8	295,1	326,8	258,5	277,8	13,1	326,8	230,6	34,6
	mokra depozycja	519,1	415,0	510,3	504,8	449,4	479,7	9,5	519,1	415,0	21,7
	całkowita depozycja	749,7	692,8	805,4	831,6	707,9	757,5	7,9	831,6	692,8	18,3
Śnieżka	sucha depozycja	251,1	246,7	263,5	260,9	251,4	254,7	2,8	263,5	246,7	6,6
	mokra depozycja	515,7	389,1	353,0	434,1	367,7	411,9	15,9	515,7	353,0	39,5
	całkowita depozycja	766,8	635,8	616,4	695,0	619,1	666,6	9,7	766,8	616,4	22,6
Łeba	sucha depozycja	258,3	204,1	221,2	237,7	231,5	230,6	8,7	258,3	204,1	23,5
	mokra depozycja	226,7	169,4	262,7	247,5	159,0	213,0	21,9	262,7	159,0	48,7
	całkowita depozycja	485,0	373,5	483,8	485,2	390,4	443,6	12,8	485,2	373,5	25,2
Diabla Góra	sucha depozycja	142,7	140,5	151,5	186,8	159,8	156,3	12,0	186,8	140,5	29,6
	mokra depozycja	419,5	405,8	412,0	350,3	345,4	386,6	9,3	419,5	345,4	19,2
	całkowita depozycja	562,2	546,3	563,6	537,1	505,2	542,9	4,4	563,6	505,2	10,8
stacja	parametr	prognoza na rok 2020 - meteorologia z roku:					średnia	wzgl. odch. stand.	max	min	(max-min)/śr
		1996	1997	1998	2000	2003					
		[mgSm ⁻²]					[mgSm ⁻²]	[%]	[mgSm ⁻²]	[mgSm ⁻²]	[%]
Suwałki	sucha depozycja	51,7	50,6	52,7	66,0	56,7	55,5	11,4	66,0	50,6	27,8
	mokra depozycja	172,6	140,7	137,3	114,4	130,2	139,1	15,3	172,6	114,4	41,9
	całkowita depozycja	224,3	191,3	190,0	180,4	187,0	194,6	8,8	224,3	180,4	22,5
Jarczew	sucha depozycja	78,9	85,3	97,9	107,8	85,7	91,1	12,7	107,8	78,9	31,7
	mokra depozycja	176,7	125,1	153,6	138,9	145,6	148,0	12,9	176,7	125,1	34,8
	całkowita depozycja	255,6	210,4	251,4	246,8	231,3	239,1	7,7	255,6	210,4	18,9
Śnieżka	sucha depozycja	84,7	87,8	101,5	96,3	90,7	92,2	7,3	101,5	84,7	18,2
	mokra depozycja	180,2	135,3	137,9	155,1	124,1	146,5	14,9	180,2	124,1	38,2
	całkowita depozycja	264,9	223,1	239,4	251,4	214,8	238,7	8,5	264,9	214,8	21,0
Łeba	sucha depozycja	80,8	72,8	78,3	76,4	77,3	77,1	3,8	80,8	72,8	10,4
	mokra depozycja	81,0	63,4	94,6	83,0	56,7	75,7	20,4	94,6	56,7	50,1
	całkowita depozycja	161,8	136,2	172,9	159,5	133,9	152,8	11,1	172,9	133,9	25,5
Diabla Góra	sucha depozycja	51,4	50,2	52,7	66,5	57,8	55,7	12,0	66,5	50,2	29,3
	mokra depozycja	158,1	132,3	133,9	110,1	118,1	130,5	14,1	158,1	110,1	36,8
	całkowita depozycja	209,5	182,5	186,6	176,6	175,9	186,2	7,4	209,5	175,9	18,0



a



b

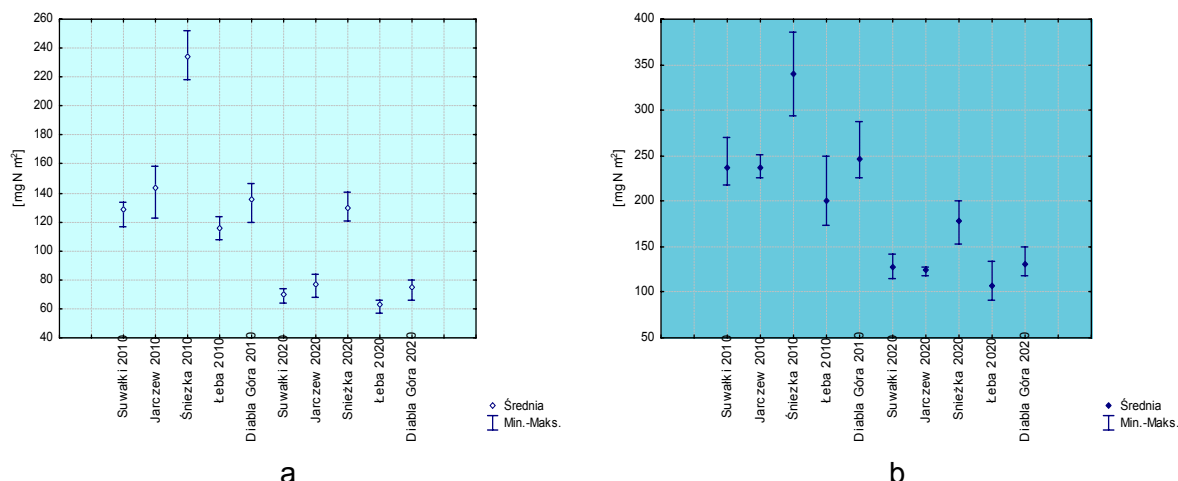
Rys. 8.4. Zakres zmienności prognozowanej na lata 2010 i 2020 przy różnych warunkach meteorologicznych suchej (a) i mokrej (b) depozycji siarki.

W kwadratach ze stacjami na nizinach (poza kwadratem z Jarczewem) największe wielkości mokrej depozycji azotu utlenionego prognozowane są na lata 2010 i 2020 przy wykorzystaniu warunków meteorologicznych z roku 1998 (w Jarczewie – dla roku 1996) (Tab. 8.3). Wówczas również największa byłaby całkowita depozycja azotu utlenionego (w Jarczew – dla warunków z 2000 roku, przy największej suchej depozycji). W kwadracie ze Śnieżką największa depozycja (zarówno sucha jak i mokra) mieć będzie miejsce w latach 2010 i 2020, w sytuacji gdyby warunki meteorologiczne były zbliżone do tych z roku 2000. We wszystkich kwadratach (poza Łebą) największe wielkości suchej depozycji mieć będą miejsce, gdyby warunki meteorologiczne zbliżone były do tych z roku 2000 (w Łebie z 2003). Niezależnie od warunków meteorologicznych we wszystkich kwadratach ze stacjami prognozowana mokra depozycja azotu utlenionego jest większa niż sucha. Największą zmiennością w zależności od warunków meteorologicznych (wyrażoną przez względne odchylenie standardowe i zakres zmienności odniesiony do wartości średniej) charakteryzuje się mokra depozycja w kwadracie z Łebą (Bartnicki, 2005). Zarówno dla warunków w roku 2010, jak i w 2020 większa zmienność będzie charakteryzowała mokrą depozycję azotu utlenionego.

Tabela 8.3. Prognozowane na lata 2010 i 2020 wielkości depozycji azotu utlenionego w kwadratach ze stacjami dla warunków z różnych lat meteorologicznych. Źródło: zunifikowany model EMEP.

stacja	parametr	prognoza na rok 2010 - meteorologia z roku:					średnia	wzgl. odch. stand.	max	min	(max-min)/śr
		1996	1997	1998	2000	2003					
		[mgNm ⁻²]					[mgNm ⁻²]	[%]	[mgNm ⁻²]	[mgNm ⁻²]	[%]
Suwałki	sucha depozycja	124,4	116,5	134,1	133,7	132,9	128,3	6,0	134,1	116,5	13,7
	mokra depozycja	239,8	237,3	270,7	219,3	218,6	237,1	8,9	270,7	218,6	21,9
	całkowita depozycja	364,2	353,8	404,7	353,0	351,5	365,4	6,2	404,7	351,5	14,6
Jarczew	sucha depozycja	138,6	123,1	158,7	158,7	139,8	143,7	10,5	158,7	123,1	24,8
	mokra depozycja	240,8	227,6	251,3	241,0	225,8	237,3	4,5	251,3	225,8	10,8
	całkowita depozycja	379,4	350,6	410,0	399,7	365,5	381,1	6,4	410,0	350,6	15,6
Śnieżka	sucha depozycja	217,8	218,6	243,3	252,0	237,3	233,8	6,5	252,0	217,8	14,6
	mokra depozycja	338,2	324,6	360,5	385,3	294,2	340,6	10,2	385,3	294,2	26,8
	całkowita depozycja	556,0	543,2	603,8	637,3	531,5	574,4	7,8	637,3	531,5	18,4
Łeba	sucha depozycja	107,3	109,1	117,6	119,6	123,3	115,4	6,0	123,3	107,3	13,8
	mokra depozycja	184,3	186,7	249,8	210,1	173,3	200,9	15,2	249,8	173,3	38,1
	całkowita depozycja	291,7	295,8	367,4	329,7	296,6	316,2	10,3	367,4	291,7	23,9
Diabla Góra	sucha depozycja	129,4	119,8	139,9	143,2	147,0	135,9	8,2	147,0	119,8	20,0
	mokra depozycja	243,4	248,1	287,4	227,1	225,7	246,3	10,1	287,4	225,7	25,1
	całkowita depozycja	372,9	367,9	427,4	370,3	372,7	382,2	6,6	427,4	367,9	15,6
stacja	parametr	prognoza na rok 2020 - meteorologia z roku:					średnia	wzgl. odch. stand.	max	min	(max-min)/śr
		1996	1997	1998	2000	2003					
		[mgNm ⁻²]					[mgNm ⁻²]	[%]	[mgNm ⁻²]	[mgNm ⁻²]	[%]
Suwałki	sucha depozycja	68,9	64,2	72,9	74,2	69,5	69,9	5,6	74,2	64,2	14,4
	mokra depozycja	133,7	130,8	141,5	117,4	114,7	127,6	8,9	141,5	114,7	21,0
	całkowita depozycja	202,6	195,0	214,4	191,6	184,2	197,5	5,8	214,4	184,2	15,3
Jarczew	sucha depozycja	75,7	67,5	82,2	83,7	73,1	76,4	8,7	83,7	67,5	21,2
	mokra depozycja	127,0	123,1	126,2	126,0	117,9	124,0	3,0	127,0	117,9	7,3
	całkowita depozycja	202,7	190,7	208,4	209,7	191,0	200,5	4,6	209,7	190,7	9,5
Śnieżka	sucha depozycja	120,9	120,8	136,9	141,0	126,6	129,3	7,2	141,0	120,8	15,7
	mokra depozycja	181,4	171,0	187,8	200,0	152,6	178,6	10,0	200,0	152,6	26,6
	całkowita depozycja	302,3	291,8	324,7	341,0	279,2	307,8	8,1	341,0	279,2	20,1
Łeba	sucha depozycja	57,1	62,4	63,3	64,4	65,6	62,6	5,2	65,6	57,1	13,5
	mokra depozycja	98,3	105,3	133,4	111,3	90,7	107,8	15,1	133,4	90,7	39,6
	całkowita depozycja	155,5	167,7	196,7	175,7	156,3	170,4	10,0	196,7	155,5	24,2
Diabla Góra	sucha depozycja	72,3	66,0	75,7	80,0	78,0	74,4	7,4	80,0	66,0	18,8
	mokra depozycja	132,0	135,3	149,1	121,9	118,4	131,3	9,2	149,1	118,4	23,4
	całkowita depozycja	204,3	201,3	224,8	201,8	196,4	205,7	5,4	224,8	196,4	13,8

Zakres zmienności prognozowanej na lata 2010 i 2020 przy różnych warunkach meteorologicznych depozycji azotu utlenionego w kwadratach ze stacjami pokazano na Rys. 8.4.



Rys. 8.5. Zakres zmienności prognozowanej na lata 2010 i 2020 przy różnych warunkach meteorologicznych suchej (a) i mokrej (b) depozycji azotu utlenionego.

W kwadratach ze stacjami Suwałki, Jarczew i Śnieżka największe wielkości mokrej depozycji azotu zredukowanego prognozowane są na lata 2010 i 2020 przy wykorzystaniu warunków meteorologicznych z roku 1996; w Łebie i Diabłej Górze – dla roku 1998 (Tab. 8.4).

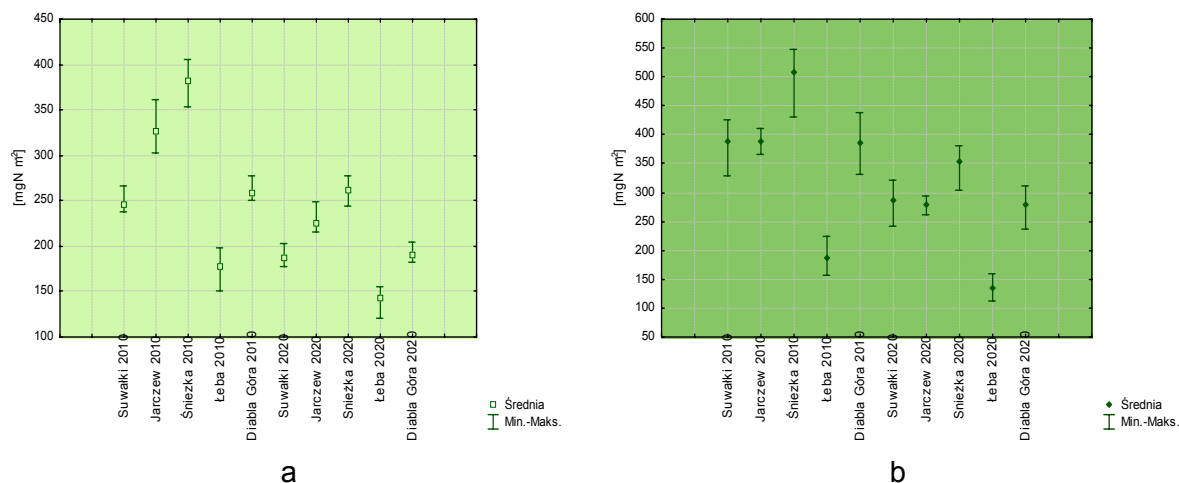
Tabela 8.4. Prognozowane na lata 2010 i 2020 wielkości depozycji azotu zredukowanego w kwadratach ze stacjami dla warunków z różnych lat meteorologicznych. Źródło: zunifikowany model EMEP.

stacja	parametr	prognoza na rok 2010 - meteorologia z roku:					średnia [mgNm ⁻²]	wzgl. odch. stand. [%]	max [mgNm ⁻²]	min [mgNm ⁻²]	(max-min)/śr [%]
		1996	1997	1998	2000	2003					
		[mgNm ⁻²]									
Suwałki	sucha depozycja	237,8	238,6	239,4	267,0	244,5	245,5	5,0	267,0	237,8	11,9
	mokra depozycja	425,2	409,0	427,0	327,7	353,6	388,5	11,6	427,0	327,7	25,6
	całkowita depozycja	663,1	647,6	666,5	594,7	598,1	634,0	5,5	666,5	594,7	11,3
Jarczew	sucha depozycja	302,6	321,5	333,6	361,2	317,0	327,2	6,7	361,2	302,6	17,9
	mokra depozycja	411,5	404,2	397,3	365,6	365,1	388,7	5,6	411,5	365,1	11,9
	całkowita depozycja	714,0	725,7	730,9	726,8	682,1	715,9	2,8	730,9	682,1	6,8
Śnieżka	sucha depozycja	352,7	385,4	389,0	405,7	377,1	382,0	5,1	405,7	352,7	13,9
	mokra depozycja	547,1	492,1	528,2	538,8	431,5	507,5	9,3	547,1	431,5	22,8
	całkowita depozycja	899,9	877,5	917,2	944,5	808,5	889,5	5,8	944,5	808,5	15,3
Łeba	sucha depozycja	179,3	150,2	184,1	199,0	179,4	178,4	9,9	199,0	150,2	27,3
	mokra depozycja	184,8	165,0	225,5	195,7	157,3	185,7	14,5	225,5	157,3	36,7
	całkowita depozycja	364,1	315,2	409,6	394,7	336,7	364,1	10,8	409,6	315,2	25,9
Diabla Góra	sucha depozycja	253,5	249,8	251,6	277,3	258,3	258,1	4,3	277,3	249,8	10,7
	mokra depozycja	424,4	397,7	438,5	331,7	337,2	385,9	12,8	438,5	331,7	27,7
	całkowita depozycja	677,9	647,5	690,1	609,0	595,5	644,0	6,4	690,1	595,5	14,7
stacja	parametr	prognoza na rok 2020 - meteorologia z roku:					średnia [mgNm ⁻²]	wzgl. odch. stand. [%]	max [mgNm ⁻²]	min [mgNm ⁻²]	(max-min)/śr [%]
		1996	1997	1998	2000	2003					
		[mgNm ⁻²]									
Suwałki	sucha depozycja	184,3	178,3	179,8	203,3	187,3	186,6	5,3	203,3	178,3	13,4
	mokra depozycja	320,1	305,2	311,9	240,7	260,1	287,6	12,2	320,1	240,7	27,6
	całkowita depozycja	504,4	483,5	491,7	444,0	447,3	474,2	5,7	504,4	444,0	12,7
Jarczew	sucha depozycja	215,4	219,6	226,7	248,4	218,8	225,8	5,9	248,4	215,4	14,6
	mokra depozycja	294,4	287,8	284,6	264,3	261,8	278,6	5,3	294,4	261,8	11,7
	całkowita depozycja	509,8	507,4	511,4	512,7	480,6	504,4	2,7	512,7	480,6	6,4
Śnieżka	sucha depozycja	243,6	261,4	262,8	277,1	259,2	260,8	4,6	277,1	243,6	12,9
	mokra depozycja	380,7	342,1	367,5	374,9	305,0	354,0	8,8	380,7	305,0	21,4
	całkowita depozycja	624,3	603,5	630,3	652,0	564,2	614,9	5,4	652,0	564,2	14,3
Łeba	sucha depozycja	148,3	121,2	145,6	156,2	146,0	143,5	9,2	156,2	121,2	24,3
	mokra depozycja	135,9	121,6	159,0	137,2	113,3	133,4	13,1	159,0	113,3	34,3
	całkowita depozycja	284,2	242,9	304,7	293,3	259,3	276,9	9,1	304,7	242,9	22,3
Diabla Góra	sucha depozycja	190,0	182,3	183,0	204,1	191,1	190,1	4,6	204,1	182,3	11,5
	mokra depozycja	308,1	287,6	310,9	237,2	246,6	278,1	12,4	310,9	237,2	26,5
	całkowita depozycja	498,1	469,9	493,9	441,4	437,7	468,2	6,0	498,1	437,7	12,9

Całkowita depozycja azotu zredukowanego w kwadratach z Suwałkami, Diablą Górą i Łebą będzie największa, gdy mokra depozycja będzie największa, a w kwadratach z Jarczewem i Śnieżką o maksimum zadecyduje sucha depozycja. We wszystkich kwadratach największe wielkości suchej depozycji mieć będą miejsce, dla warunków meteorologicznych zbliżonych do tych z roku 2000.

Niezależnie od warunków meteorologicznych we wszystkich kwadratach ze stacjami (poza Łebą) prognozowana mokra depozycja azotu zredukowanego jest większa niż sucha. Największą zmiennością w zależności od warunków meteorologicznych (wyrażoną przez względne odchylenie standardowe i zakres zmienności odniesiony do wartości średniej) charakteryzuje się mokra depozycja w kwadracie z Łebą. Zarówno dla warunków w roku 2010, jak i w 2020 większa zmienność będzie na ogół charakteryzowała mokrą depozycję azotu zredukowanego (Bartnicki i in., 2005).

Na Rys. 8.5 pokazano dla kwadratów ze stacjami prognozowane dla lat 2010 i 2020 zakresy depozycji azotu zredukowanego, obliczone dla różnych lat meteorologicznych.



Rys. 8.5. Zakres zmienności prognozowanej na lata 2010 i 2020 przy różnych warunkach meteorologicznych suchej (a) i mokrej (b) depozycji azotu zredukowanego.

8.3. Prognoza depozycji w kwadratach ze stacjami

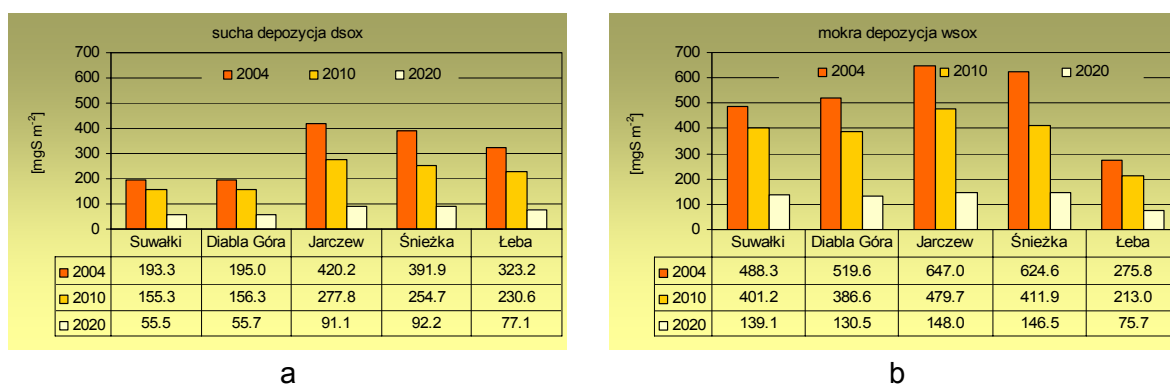
Uzyskane dla różnych warunków meteorologicznych wyniki obliczeń suchej i mokrej depozycji siarki i azotu w kwadratach, w których zlokalizowane są polskie stacje EMEP-u, uśredniono (Bartnicki i in., 2005). Wartości średnie uznano za prognozowane na lata 2010 i 2020 i poddano dalszym analizom.

Prognozowane na lata 2010 i 2020 wielkości depozycji siarki i azotu przedstawiono razem z wynikami obliczeń modelowych dla roku 2004, co umożliwia powiązanie przewidywanej sytuacji z analizowaną wcześniej (w Rozdziale 7).

Na Rys. 8.6 pokazano prognozę depozycji siarki dla kwadratów, w których zlokalizowane są stacje. Widoczne są następujące prawidłowości:

- podobnie, jak to miało miejsce w roku 2004, również w latach 2010 i 2020 największe wartości suchej i mokrej depozycji będą miały miejsce w kwadratach z Jarczewem i Śnieżką,
- najmniejsze wartości suchej depozycji siarki prognozowane są dla kwadratów z Suwałkami i Diablą Górą, a najmniejsze wartości mokrej depozycji – dla kwadratu Łeba,

- zarówno w roku 2004, jak i w latach 2010 i 2020 we wszystkich kwadratach (poza kwadratem położonym w strefie nadmorskiej – z Łebą) zauważalna jest przewaga mokrej depozycji nad suchą,
- we wszystkich kwadratach obserwuje się wyraźną tendencję spadkową wielkości depozycji siarki, przy czym redukcja w roku 2010 w stosunku do 2004 będzie mniej znacząca niż redukcja przewidywana w okresie 2010 – 2020; wiąże się to z bardzo dużą redukcją emisji w latach 2010-2020, prognozowaną dla Polski i 25 krajów Unii Europejskiej,
- redukcja suchej depozycji pomiędzy rokiem 2010 a 2004 osiągnie 20% w przypadku Suwałk i Diablej Góry, blisko 30% dla Łeby i ponad 30% dla Jarczewa i Śnieżki; pomiędzy rokiem 2020 a 2004 wynosić będzie ponad 70% dla wszystkich kwadratów ze stacjami, przy czym najbardziej znacząca będzie dla Jarczewa (78%) i Śnieżki (76%),
- redukcja mokrej depozycji pomiędzy rokiem 2010 a 2004 będzie najmniejsza dla Suwałk (18%), a największa dla Śnieżki (34%); dla pozostałych stacji wahać się będzie od 23 do 26%; pomiędzy 2020 a 2004 rokiem spadek sięgnie ponad 70% - najwięcej w Jarczewie (77%), najmniej w Suwałkach (71%).



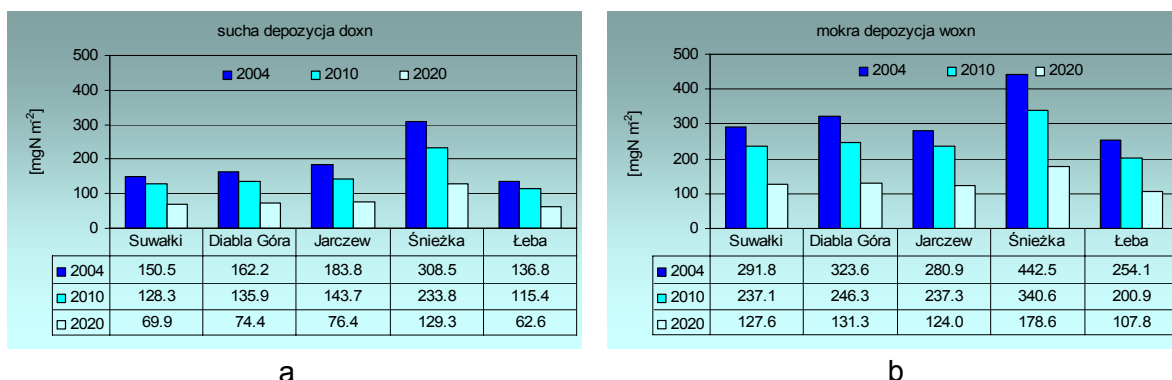
Rys. 8.6. Obliczona dla roku 2004 i prognozowana na lata 2010 i 2020 sucha (a) i mokra (b) depozycja siarki. Źródło: zunifikowany model EMEP.

Na Rys. 8.7 zaprezentowano prognozę depozycji azotu utlenionego dla kwadratów, w których zlokalizowane są stacje. W tym przypadku widoczne są następujące prawidłowości:

- podobnie, jak to miało miejsce w roku 2004, również w latach 2010 i 2020 największe wartości suchej i mokrej depozycji będą miały miejsce w kwadracie ze Śnieżką,
- najmniejsze wartości suchej i mokrej depozycji azotu utlenionego prognozowane są dla kwadratu z Łebą,
- zarówno w roku 2004, jak i w latach 2010 i 2020 we wszystkich kwadratach zauważalna jest przewaga mokrej depozycji nad suchą,
- we wszystkich kwadratach obserwuje się tendencję spadkową wielkości depozycji azotu utlenionego, przy czym redukcja w roku 2010 w stosunku do 2004 będzie zbliżona do redukcji przewidywanej w okresie 2010 – 2020, co odpowiada prognozowanemu tempu zmian emisji NO_x ,
- redukcja depozycji azotu utlenionego będzie mniej znacząca niż redukcja depozycji siarki, tak, jak prognozowana redukcja emisji,
- redukcja suchej depozycji pomiędzy rokiem 2010 a 2004 osiągnie 15-16% w przypadku Suwałk, Diablej Góry i Łeby i 22-24% dla Jarczewa i Śnieżki; pomiędzy

rokiem 2020 a 2004 wynosić będzie ponad 50% dla wszystkich kwadratów ze stacjami, przy czym najbardziej znacząca będzie dla Jarczewa i Śnieżki (58%), a najmniej znacząca dla Suwałk (blisko 54%),

- redukcja mokrej depozycji pomiędzy rokiem 2010 a 2004 będzie najmniejsza dla Jarczewa (15%) i Suwałk (19%), a największa dla Diabiej Góry (24%); dla Łeby i Śnieżki wynosić będzie odpowiednio 21 i 23%; pomiędzy rokiem 2020 a 2004 wynosić będzie ponad 50% dla wszystkich kwadratów ze stacjami, przy czym najbardziej znacząca będzie dla Śnieżki (blisko 60%) i Diabiej Góry (ponad 59%), a najmniej znacząca dla Jarczewa (blisko 56%).

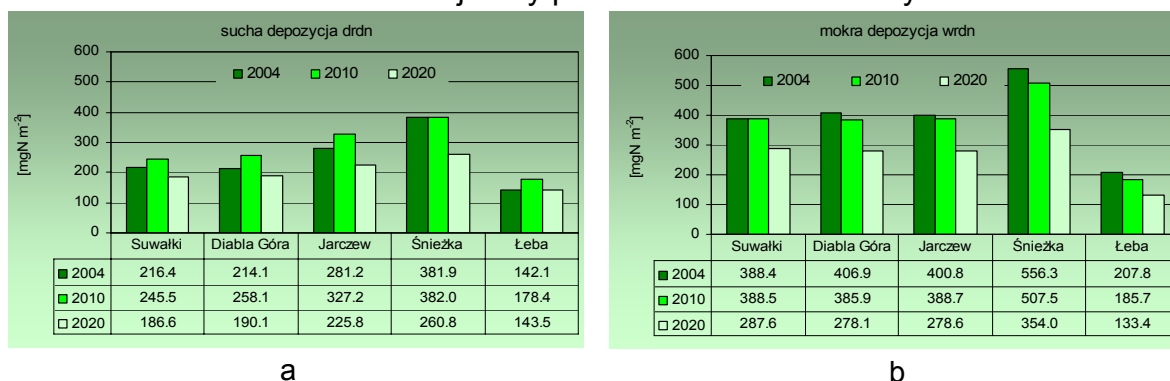


Rys. 8.7. Obliczona dla roku 2004 i prognozowana na lata 2010 i 2020 sucha (a) i mokra (b) depozycja azotu utlenionego. Źródło: zunifikowany model EMEP.

Analiza prognoz depozycji azotu zredukowanego (Rys. 8.8) pozwala zauważyć następujące prawidłowości:

- inaczej niż w przypadku siarki i azotu utlenionego, dla azotu zredukowanego na rok 2010 prognozowane są większe wartości suchej depozycji niż obliczone dla roku 2004; we wszystkich kwadratach obserwuje się tendencję spadkową wielkości suchej depozycji azotu zredukowanego dopiero w okresie 2010-2020,
- w kwadratach ze stacjami zlokalizowanych na nizinach prognozowana na rok 2010 mokra depozycja azotu zredukowanego jest bardzo zbliżona do obliczonej dla roku 2004, natomiast w roku 2020 będzie ona mniejsza,
- najmniejsze wartości suchej i mokrej depozycji azotu zredukowanego prognozowane są dla kwadratu z Łebą,
- zarówno w roku 2004, jak i w latach 2010 i 2020 we wszystkich kwadratach – poza Łebą – zauważalna jest przewaga mokrej depozycji nad suchą,
- redukcja depozycji azotu zredukowanego będzie mniej znacząca niż redukcja depozycji azotu utlenionego (a tym bardziej – siarki), co odpowiada prognozowanym zmianom emisji,
- sucha depozycja pomiędzy rokiem 2010 a 2004 wzrośnie o 1% w kwadracie górskim, o 13-16% w kwadratach z Suwałkami i Jarczewem, o 21% w Diabiej Górze, a najwięcej – o 25% w kwadracie nadmorskim; jednak pomiędzy rokiem 2020 a 2004 tylko w Łebie zaznaczy się niewielki wzrost (o 1%), a dla pozostałych kwadratów notowany będzie spadek – odpowiednio o 11-14% w przypadku Diabiej Góry i Suwałk, 20% w Jarczewie aż po 32% w kwadracie ze Śnieżką,
- redukcja mokrej depozycji pomiędzy rokiem 2010 a 2004 będzie niezauważalna w kwadracie z Suwałkami; w pozostałych omawianych kwadratach wynosić będzie od 3% dla Jarczewa i 5% dla Diabiej Góry, przez 9% dla Śnieżki po 11% dla Łeby;

spadek pomiędzy rokiem 2020 a 2004 wynosić będzie od 26% dla Suwałk, przez 30-32% dla Jarczewa i Diabiej Góry po 36% dla Śnieżki i Łeby.



Rys. 8.8. Obliczona dla roku 2004 i prognozowana na lata 2010 i 2020 sucha (a) i mokra (b) depozycja azotu zredukowanego. Źródło: zunifikowany model EMEP.

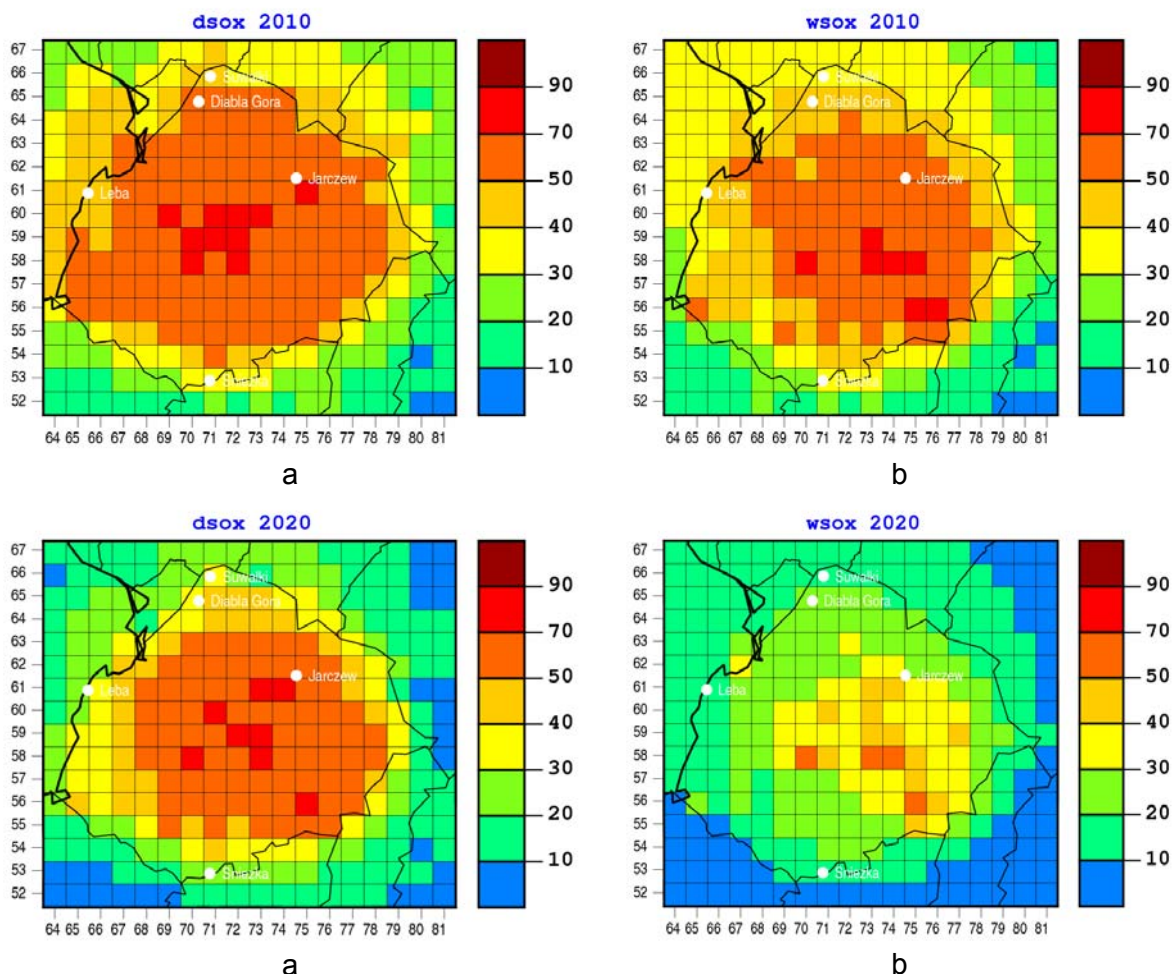
8.4. Prognoza wpływu źródeł polskich i zewnętrznych na depozycję

Podobnie, jak w Rozdziale 7, do oceny prognozowanego wpływu dalekich i krajowych źródeł emisji na wielkość depozycji w Polsce, a w szczególności w rejonach reprezentowanych przez polskie stacje EMEP-u, zastosowano metodę modelowania uwzględniającą relację pomiędzy źródłem a receptorem (z ang. source-receptor S-R). Na podstawie wyników obliczeń modelowych wykonanych na potrzeby tej pracy, stanowiących prognozę na lata 2010 i 2020, określono udział polskich źródeł emisji w depozycji siarki i azotu w kraju, ze szczególnym uwzględnieniem kwadratów, w których położone są stacje. Dla każdego kwadratu, w którym zlokalizowana jest stacja, przeprowadzono ranking krajów i obszarów źródłowych, których emisja w największym stopniu kształtować będzie wielkość suchej i mokrej depozycji siarki i azotu.

Należy przypomnieć, że spośród pięciu omawianych stacji jedynie Jarczew zlokalizowany jest w kwadracie, który w całości leży na terenie Polski; pozostałe stacje położone są w kwadratach granicznych.

8.4.1. Prognoza wpływu źródeł emisji na depozycję siarki

Zgodnie z prognozą na rok 2010 największy udział krajowych źródeł emisji w suchej depozycji siarki (w granicach 70 - 90%) będzie się utrzymywał w kwadratach położonych w Polsce środkowej i będzie malał w miarę oddalania się od centrum w stronę granic kraju (Rys. 8.9). Im bliżej granic, tym większy udział źródeł zewnętrznych w kształtowaniu wielkości suchej depozycji siarki. Prognoza na rok 2020 przewiduje kurczenie obszaru, na którym udział krajowych źródeł emisji SO_x przyczyni się do ponad połowy suchej depozycji siarki. Jest to szczególnie widoczne dla kwadratów na północy i północnym zachodzie kraju. W miarę upływu czasu maleć będzie również oddziaływanie polskich źródeł emisji na wielkość depozycji siarki poza wschodnią granicą Polski. W roku 2020 udział krajowych źródeł emisji w 8 kwadratach w środkowej Polsce będzie większy niż 70%, na około $\frac{3}{4}$ terytorium kraju (w części środkowej i południowej) przekroczy 50%, a na krańcach zachodnich, północnych i wschodnich osiągnie 30-40%. W stosunku do roku 2004 wpływ własnych źródeł na kształtowanie suchej depozycji siarki będzie stopniowo ulegał zmniejszeniu, szczególnie na obrzeżach kraju.



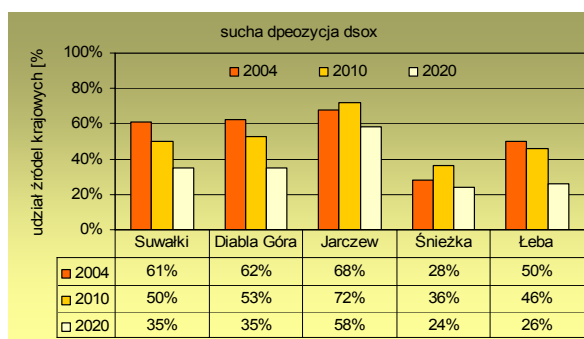
Rys. 8.9. Prognozowany na lata 2010 i 2020 udział krajowych źródeł emisji w suchej (a) i mokrej (b) depozycji siarki w kwadratach na obszarze Polski [%]. Źródło: zunifikowany model EMEP.

W przypadku mokrej depozycji siarki prognozowany na rok 2010 obszar objęty ponad 50% udziałem krajowych źródeł będzie zbliżony do tego, który miał miejsce w 2004 roku, choć ulegnie on lekkiemu przesunięciu na południowy zachód. Tym samym w Polsce północno-wschodniej i wschodniej zmniejszy się udział własnych źródeł w kształtowaniu wielkości mokrej depozycji. Bardziej znaczące zmiany prognozowane są na rok 2020. Wówczas zamiast połowy polskich kwadratów tylko cztery będą się charakteryzowały udziałem własnych źródeł przekraczającym 50%. W Polsce centralnej i w środkowej części Polski południowej udział krajowych źródeł będzie się wahał między 30 a 50%. Obszar ten będzie nieco mniejszy od tego, na którym w latach 2004 i 2010 udział źródeł własnych przekraczał 50%. Na północy kraju oraz w pasie środkowo-zachodnim i środkowo-wschodnim udział ten będzie w granicach 20-30% a w pasie przygranicznym (szerszym przy granicy zachodniej a węższym przy wschodniej) depozycja zaledwie w kilkunastu procentach będzie powodowana przez źródła krajowe.

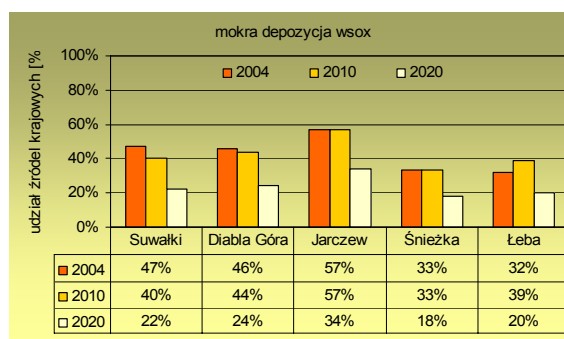
Dla poszczególnych kwadratów, w których są zlokalizowane stacje obserwuje się następujące prawidłowości (Rys. 8.10):

- prognozowany na lata 2010 i 2020 udział krajowych źródeł emisji będzie mniejszy w kształtowaniu mokrej niż w kształtowaniu suchej depozycji (podobnie, jak w roku 2004);

- największy udział polskich źródeł zarówno w suchej, jak i w mokrej depozycji jest prognozowany dla jedyne go kwadratu w całości położonego na terytorium kraju – kwadratu z Jarczewem;
- w kwadratach z Suwałkami, Diablą Górą i Łebą udział krajowych źródeł w kształtowaniu suchej depozycji siarki będzie stopniowo malał;
- w kwadratach z Jarczewem i Śnieżką nastąpi zwiększenie udziału krajowych źródeł w tej depozycji w roku 2010 (w stosunku do 2004), a następnie zmniejszenie (poniżej wartości z roku 2004);
- w przypadku mokrej depozycji siarki udział źródeł krajowych będzie systematycznie malał w kwadracie z Suwałkami; w kwadratach z Diablą Górą, Jarczewem i Śnieżką udział polskich źródeł w roku 2010 pozostanie na poziomie z roku 2004, a następnie znacząco spadnie w roku 2020 i osiągnie na ogół połowę wartości z lat 2004 i 2010; w kwadracie z Łebą prognozowany jest wzrost udziału polskich źródeł w roku 2010 w stosunku do udziału z roku 2004, a następnie spadek w roku 2020 (do połowy wartości z roku 2004).



a



b

Rys. 8.10. Udział krajowych źródeł emisji w suchej (a) i mokrej (b) depozycji siarki w kwadratach z polskimi stacjami EMEP [%]. Rok 2004 i prognoza na lata 2010 i 2020
Źródło: zunifikowany model EMEP.

Dla poszczególnych kwadratów reprezentujących polskie stacje EMEP-u przedstawiono poniżej kraje i obszary, które w największym stopniu w latach 2010 i 2020 kształtować będą wielkość depozycji siarki (Rys. 8.11 i 8.12). Prognozę tę odniesiono do sytuacji w roku 2004.

Kwadrat z byłą stacją EMEP w Suwałkach:

- sucha depozycja kształtowana będzie w roku 2010 przez źródła krajowe w 50%; pozostałe dominujące źródła położone będą w sektorze północnym i wschodnim w stosunku do stacji: Białoruś (12%), Rosja (7%), Ukraina i Litwa (po 5%), a także Niemcy (3%); pozostałe kraje z mniejszymi udziałami w 18% przyczyniać się będą do wielkości suchej depozycji siarki;
- prognozowany na rok 2020 udział polskich źródeł w kształtowaniu suchej depozycji siarki zmniejszy się do 35%; pozostali główni udziałowcy będą tacy sami, choć zwiększy się udział państw położonych na wschód od Polski: Białoruś (do 14%), Ukraina (do 13%), Rosja (do 8%); udział Niemiec i Litwy wynosić będzie 4%, a pozostałych krajów 22%;
- w stosunku do 2004 roku zmniejszy się udział źródeł krajowych na rzecz krajów ościennych (za wschodnią i północną granicą Polski); zmniejszy się wpływ ruchu statków na Morzu Bałtyckim, a wśród głównych udziałowców pojawią się

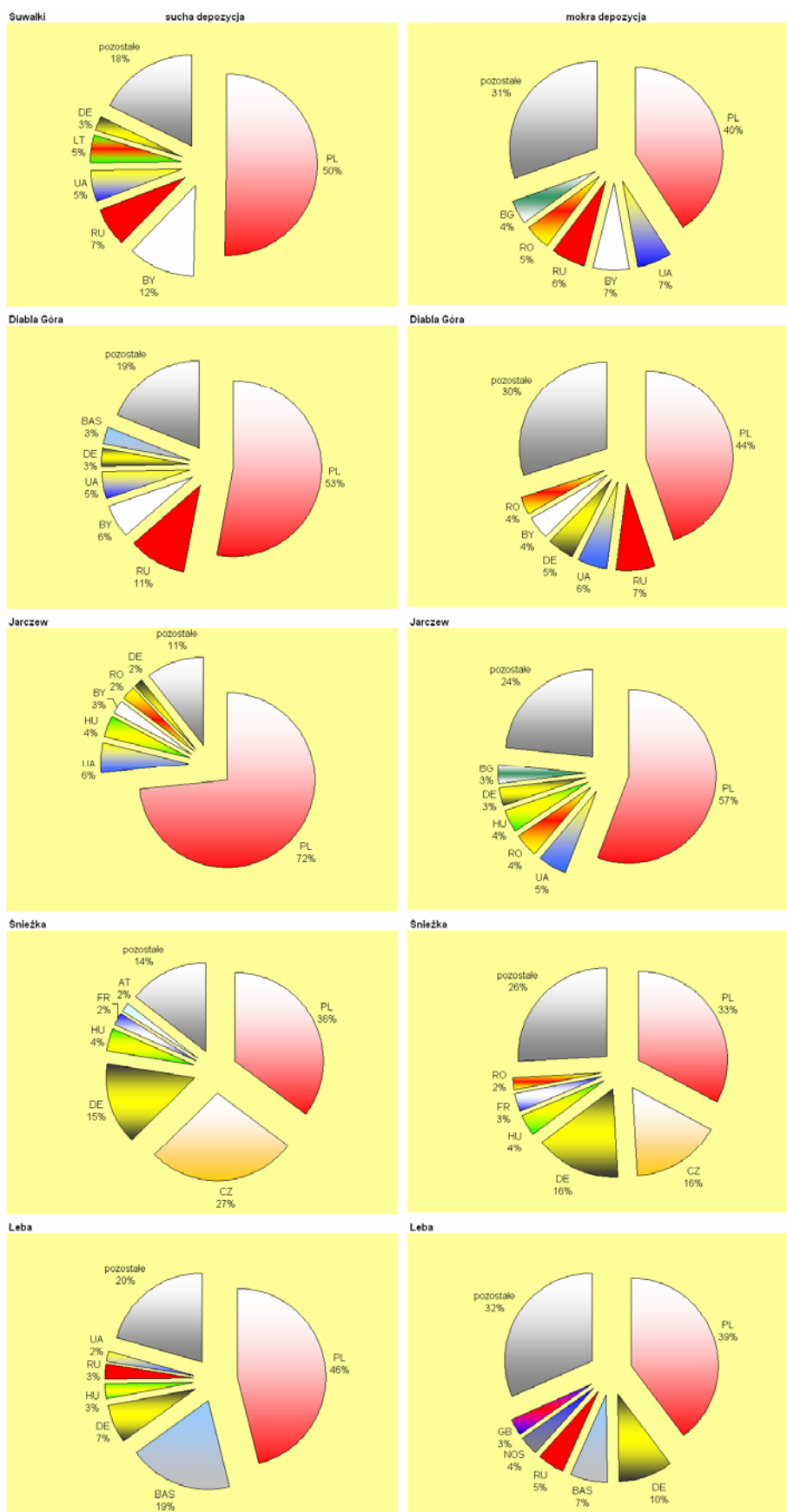
Niemcy (w roku 2004 był to jedyny kwadrat, w którym Niemcy nie znalazły się wśród pięciu głównych udziałowców);

- w roku 2010 mokra depozycja będzie kształtowana w 40% przez źródła krajowe; następne w kolejności będą źródła położone głównie na wschód i na południe w stosunku do stacji: Ukraina i Białoruś (po 7%), Rosja (6%), Rumunia (5%), Bułgaria (4%); pozostałe kraje z mniejszymi udziałami w 31% przyczyniać się będą do wielkości mokrej depozycji siarki;
- w roku 2020 udział polskich źródeł w kształtowaniu mokrej depozycji siarki zmniejszy się do 22%, wzrośnie natomiast udział krajów sąsiednich (w większości tych samych, które znalazły się na pierwszych miejscach w rankingu w roku 2010): Ukrainy (do 14%), Bułgarii (do 8%), Białorusi (do 8%), Rosji (do 7%); zamiast Rumunii wśród najistotniejszych udziałowców pojawią się Niemcy z 6% udziałem; na pozostałe 35% złożą się emisje z innych krajów położonych w obszarze EMEP-u;
- w stosunku do roku 2004 zmniejszy się udział krajowych źródeł (szczególnie w roku 2020); zwiększy się udział wschodnich sąsiadów, a wśród głównych udziałowców pojawią się natomiast kraje położone na południu Europy: Bułgaria, Rumunia.

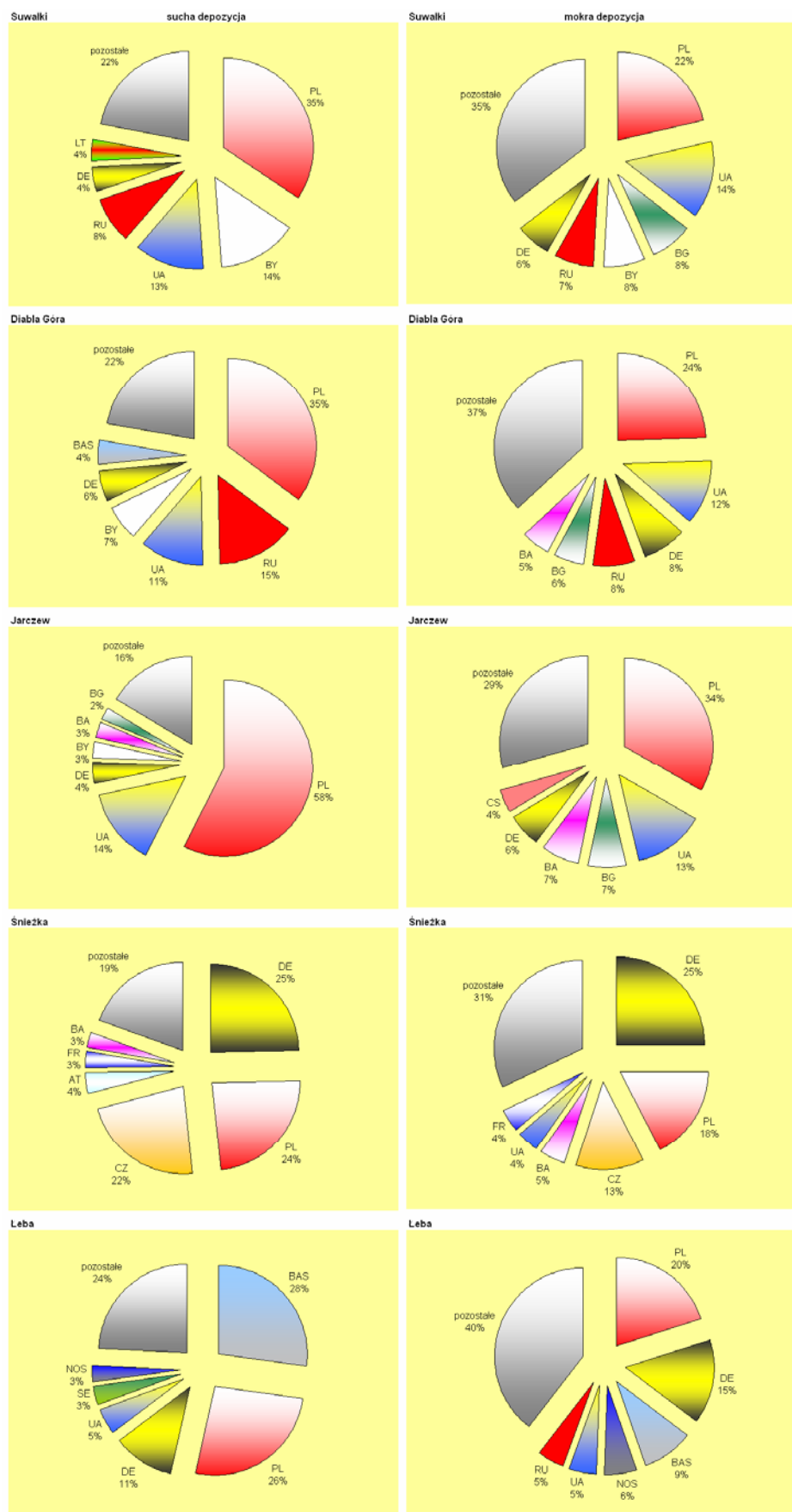
Kwadrat ze stacją Diabla Góra:

- w roku 2010 sucha depozycja siarki zdominowana będzie przez krajowe źródła (53%); pozostali główni udziałowcy to państwa i obszary graniczące z Polską: Rosja (11%), Białoruś (6%), Ukraina (5%), Niemcy i Morze Bałtyckie (po 3%); na pozostałe 19% złożą się emisje w innych krajach z obszaru EMEP-u;
- w roku 2020 udział krajowych źródeł emisji w suchej depozycji siarki zmniejszy się do 35%, wzrośnie natomiast udział tych krajów i obszarów, które w rankingu dla roku 2010 znalazły się na pierwszych miejscach: Rosji (do 15%), Ukrainy (do 11%), Białorusi (do 7%), Niemiec (do 6%) i Morza Bałtyckiego (do 4%);
- w stosunku do roku 2004 wzrośnie udział źródeł emisji w Rosji, na Ukrainie i Białorusi;
- 44% mokrej depozycji siarki w tym kwadracie spowodują w roku 2010 źródła krajowe; pięć następnych krajów, które w największym stopniu przyczynią się do ukształtowania mokrej depozycji to: Rosja (7%), Ukraina (6%), Niemcy (5%), Białoruś i Rumunia (po 4%); za 30% depozycji odpowiedzialne będą pozostałe kraje i obszary;
- zmniejszenie udziału krajowych źródeł do 24% w roku 2020 zostanie skompensowane przez źródła na Ukrainie (12%), Niemczech i Rosji (po 8%) a także w Bułgarii (6%) i Bośni-Hercegowinie (5%); pozostałe kraje przyczynią się do mokrej depozycji siarki w 37%;
- w stosunku do roku 2004 nastąpi zmniejszenie udziału źródeł krajowych a zwiększenie udziału krajów wschodnich i południowych.

W analizowanych kwadratach Polski północno-wschodniej (ze stacjami Suwałki i Diabla Góra) znaczący wpływ na wielkość suchej depozycji siarki będą miały kraje położone na północ i wschód od stacji oraz Niemcy, a w kształtowaniu wielkości mokrej depozycji znaczącą rolę odgrywać będą kraje wschodnie (Ukraina, Białoruś) oraz Rosja oraz południowe (Rumunia, Bułgaria, Bośnia-Hercegowina), a także Niemcy. Zmniejszy się udział źródeł emisji położonych w sektorze zachodnim w stosunku do stacji w tej części depozycji, która pochodzić będzie ze źródeł poza granicami kraju i wynosić będzie odpowiednio: dla Suwałk 16 i 19% suchej depozycji oraz ok. 20% mokrej depozycji a dla Diablej Góry nieco ponad 20% suchej i mokrej.



Rys. 8.11. Główne obszary źródłowe dla depozycji siarki w kwadratach reprezentujących poszczególne stacje EMEP w Polsce. Prognoza na rok 2010. Źródło: zunifikowany model EMEP.



Rys. 8.12. Główne obszary źródłowe dla depozycji siarki w kwadratach reprezentujących poszczególne stacje EMEP w Polsce. Prognoza na rok 2020. Źródło: zunifikowany model EMEP.

Kwadrat ze stacją w Jarczewie:

- sucha depozycja siarki w tym kwadracie w roku 2010 zostanie zdominowana przez krajowe źródła emisji (72%); następnymi głównymi udziałowcami to: Ukraina (6%), Węgry (4%), Białoruś (3%), Niemcy i Rumunia (po 2%); 11% przypadnie na pozostałe kraje;
- w roku 2020 – mimo zmniejszenia wpływu źródeł krajowych – przyczynią się one w 58% do depozycji siarki; znacząco wzrośnie udział Ukrainy (do 14%); następnymi udziałowcami będą: Niemcy (4%), Białoruś i Bośnia-Hercegowina (po 3%), Bułgaria (2%);
- w stosunku do roku 2004 zwiększy się udział emisji ze źródeł w krajach wschodnich i południowych w kształtowaniu suchej depozycji siarki w tym kwadracie;
- w roku 2010 mokra depozycja siarki w 57% będzie wynikiem emisji krajowej; po kilka procent wniosą następujące kraje: Ukraina (5%), Rumunia i Węgry (po 4%), Bułgaria i Niemcy (po 3%); 24% mokrej depozycji siarki pochodzić będzie ze źródeł z pozostałych krajów; będzie to sytuacja bardzo zbliżona do obserwowanej w roku 2004;
- znaczący spadek oddziaływania źródeł polskich na wielkość mokrej depozycji siarki prognozowany jest na rok 2020 (34% depozycji z tych źródeł); wówczas wzrośnie udział następujących krajów: Ukrainy (13%), Bułgarii (7%), Bośni-Hercegowiny (7%), Niemiec (7%), Serbii i Czarnogóry (4%); 29% depozycji spowodować będą pozostałe kraje i obszary EMEP-u;
- w stosunku do roku 2004 zarysuje się wyraźne zwiększenie oddziaływania źródeł w krajach wschodnich i południowych.

Jako jedyny z analizowanych kwadratów położony w całości na terenie Polski zarówno w przypadku suchej, jak i mokrej depozycji siarki zdominowany będzie przez źródła krajowe – poza mokrą depozycją w roku 2020. Pozostałe kraje, które w najbardziej znaczący sposób przyczynią się będą do depozycji siarki w tym kwadracie położone są głównie na południowy wschód i południe, przy czym w roku 2010 będą to na ogół te same kraje, co w 2004, a w 2020 wzrośnie znaczenie Bośni-Hercegowiny oraz Serbii i Czarnogóry (w miejsce Węgier i Rumunii). Od 10 do 20% depozycji pochodzącej ze źródeł położonych poza granicami kraju spowodują źródła emisji SO_x z sektora zachodniego w stosunku do stacji.

Kwadrat ze stacją na Śnieżce:

- sucha depozycja siarki w 2010 roku będzie w 36% wynikiem emisji z polskich źródeł; kolejnymi ważnymi udziałowcami będą Czechy (27%) i Niemcy (15%); Węgry przyczynią się w 4% a Francja i Austria wniosą po 2% do tej depozycji; na pozostałe kraje przypadnie 14% depozycji;
- w roku 2020 wzrośnie znaczenie źródeł położonych w Niemczech tak, że przyczynią się do 25% suchej depozycji siarki w tym kwadracie, 24% przypadnie na źródła polskie, a 22% na czeskie; kolejne w rankingu będą Austria (4%), Francja i Bośnia-Hercegowina (po 3%); pozostałe źródła wniosą 19% do suchej depozycji;
- w stosunku do roku 2004 zmaleje udział źródeł czeskich a wzrośnie niemieckich; miejsce w rankingu utrzyma Austria i Francja, a w roku 2020 Węgry stracą wysokie miejsce w rankingu na rzecz Bośni-Hercegowiny;
- mokra depozycja w roku 2010 w 33% zostanie ukształtowana przez polskie źródła; bardzo znaczący będzie także udział Czech i Niemiec (po 16%); na

- kolejnych miejscach w rankingu znajdują się: Węgry (4%), Francja (3%) i Rumunia (2%); 26% przypadnie na pozostałe kraje;
- w roku 2020 Polska z 18% udziałem własnych źródeł w mokrej depozycji siarki znajdzie się w rankingu na drugim miejscu, za Niemcami, których udział zwiększy się do 25%; na kolejnych miejscach będą: Czechy (13%), Bośnia-Hercegowina (5%), Ukraina i Francja (po 4%); 31% depozycji pochodzić będzie z emisji SO_x w pozostałych krajach;
 - w stosunku do roku 2004 nastąpi wzrost znaczenia Niemiec, utrzymanie Czech i Francji; w 2010 roku zwiększy się rola Węgier i Rumunii, a w 2020 Ukrainy i Bośni-Hercegowiny.

Ze względu na swoją lokalizację w rejonie zbiegu trzech granic: Polski, Czech i Niemiec jest to kwadrat, w którym emisje z tych krajów odgrywać będą decydującą rolę w kształtowaniu wielkości depozycji siarki – suchej w nieco większym stopniu niż mokrej. Również w tym kwadracie zaznaczy się wyraźniej w latach 2010 i 2020 wpływ krajów bałkańskich. Tym nie mniej ta część depozycji, którą spowodują źródła poza Polską zostanie w dużym stopniu ukształtowana przez sektor zachodni, czyli źródła położone na północny zachód, zachód i południowy zachód od stacji: sucha depozycja – w 32% w 2010 roku i w 48% w 2020 roku, a mokra odpowiednio w 39 i 42%.

Kwadrat ze stacją w Łebie:

- w roku 2010 sucha depozycja siarki pochodzić będzie niemal w połowie ze źródeł krajowych (48%); drugie miejsce w rankingu zajmie basen Morza Bałtyckiego (emisja ze statków pływających po tym akwenie przyczyni się w 19% do depozycji); kolejni udziałowcy to: Niemcy (7%), Węgry i Rosja (po 3%) oraz Ukraina (2%); na pozostałe kraje w sumie przypadnie 20% udziału w suchej depozycji siarki;
- w roku 2020 głównym obszarem źródłowym dla suchej depozycji siarki będzie Morze Bałtyckie (28%), następnie Polska (26%), Niemcy (11%), Ukraina (5%), Szwecja i Morze Północne (po 3%); pozostałe kraje przyczynią się do 24% suchej depozycji;
- w stosunku do roku 2004 w roku 2020 zmaleje udział polskich źródeł w takim stopniu, że pierwsze miejsce w rankingu zajmie emisja ze statków na Morzu Bałtyckim, wzrośnie udział źródeł niemieckich i ukraińskich, w rankingu na czwartym miejscu pojawia się Szwecja;
- w 39% mokra depozycja siarki w roku 2010 zostanie ukształtowana przez źródła krajowe; pozostali główni udziałowcy to kraje i obszary położone w sektorze zachodnim i północnym: Niemcy (10%), Morze Bałtyckie (7%), Rosja (5%), Morze Północne (4%) i Wielka Brytania (3%); na emisje z pozostałych krajów przypadnie 32% mokrej depozycji siarki;
- w 2020 roku 20% mokrej depozycji siarki pochodzić będzie ze źródeł zlokalizowanych na terenie kraju; prognozowany udział źródeł z terenu Niemiec wynosić będzie 15%; emisja SO_x ze statków pływających po Morzu Bałtyckim i Północnym przyczyni się w sumie do 15% depozycji (odpowiednio 9 i 6%); kolejne miejsca w rankingu zajmować będą Ukraina i Rosja (po 5%), a aż 40% depozycji powodować będą emisje w innych krajach;
- w stosunku do roku 2004 maleć będzie znaczenie emisji w Wielkiej Brytanii, zyskają natomiast źródła ukraińskie i rosyjskie.

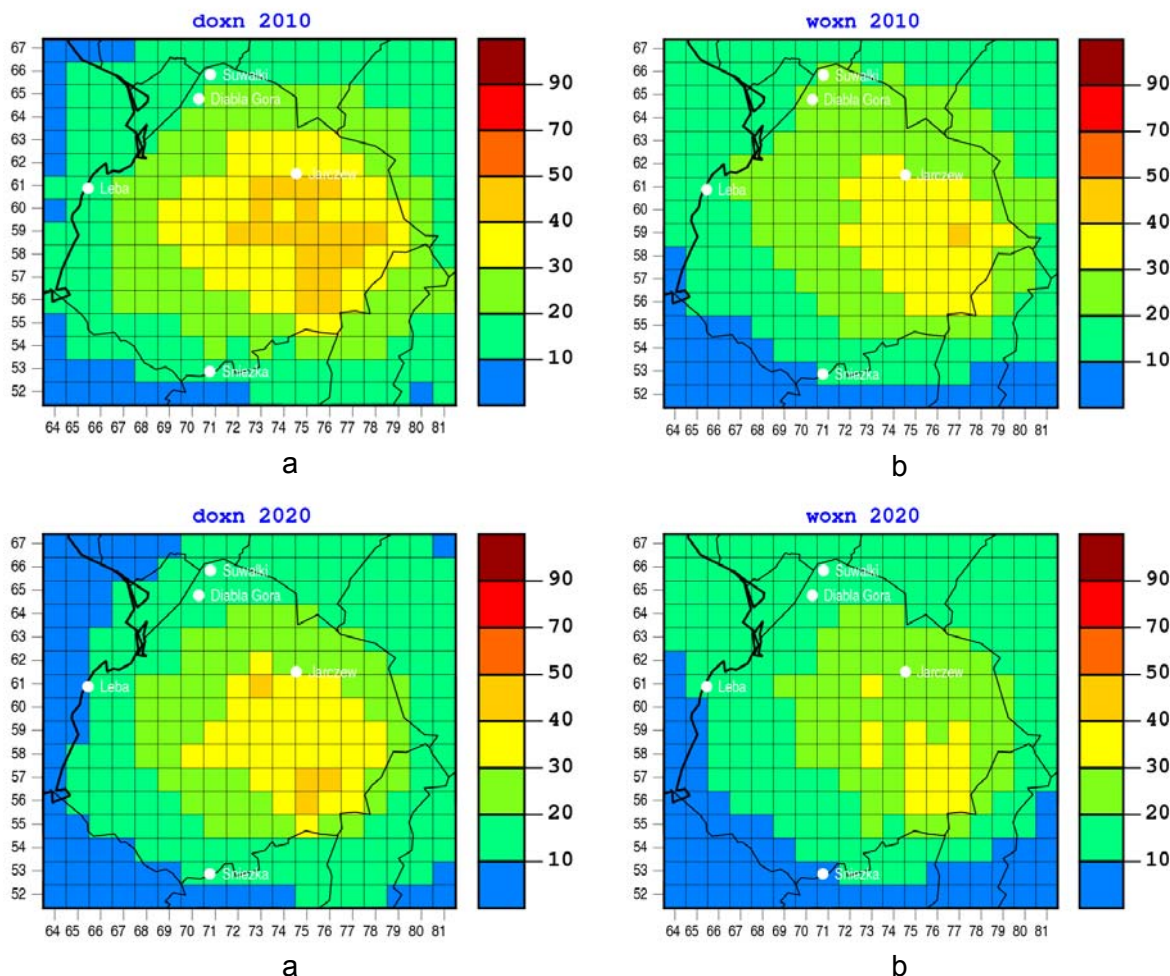
W tym kwadracie zaznaczy się wyraźnie wpływ emisji ze statków pływających po Morzu Bałtyckim i Północnym na wielkość depozycji siarki – szczególnie suchej. W

roku 2020 obejmą ten kwadrat swoim oddziaływaniem źródła zlokalizowane na Ukrainie (co zostanie zapoczątkowane w przypadku suchej depozycji w 2010 roku), w takim stopniu, że znajdą się na wysokim miejscu w rankingu obszarów źródłowych dla depozycji siarki. Może to być związane z bardziej znaczącą redukcją emisji prognozowaną dla krajów zachodnich niż dla Europy wschodniej i południowo-wschodniej. Potwierdza to również zmniejszenie udziału źródeł z sektora zachodniego w kształtowaniu części depozycji pochodzącej ze źródeł położonych poza Polską (do 68 i 66% w suchej oraz 51 i 47% w mokrej), choć w dalszym ciągu będzie to największy udział spośród wszystkich stacji.

8.4.2. Prognoza wpływu źródeł emisji na depozycję azotu utlenionego

Zgodnie z prognozą na rok 2010 największy udział krajowych źródeł emisji w suchej depozycji azotu utlenionego (w granicach 40-50%) będzie się utrzymywał w kwadratach położonych w Polsce środkowej i południowo-wschodniej ćwiartce kraju będzie malał w miarę oddalania się na północ i na zachód w stronę granic kraju (Rys. 8.13). Im bliżej granic, tym większy udział źródeł zewnętrznych w kształtowaniu wielkości suchej depozycji azotu. Zmniejszy się nieco ilość kwadratów, w których udział źródeł krajowych wahać się będzie w granicach 30-40%. Prognoza na rok 2020 przewiduje kurczenie obszaru, na którym udział krajowych źródeł emisji NO_x przyczynia się do ponad 30% suchej depozycji azotu utlenionego. Zajmie on ok. ¼ kwadratów zlokalizowanych w środkowej i południowej Polsce. W roku 2020 udział krajowych źródeł emisji w 4 kwadratach w środkowej i południowej Polsce będzie większy niż 40%, na około ¼ terytorium kraju (w części środkowej i południowej) osiągnie 30-40%, a na krańcach zachodnich i północnych wynosić będzie kilkanaście procent. W stosunku do roku 2004 wpływ własnych źródeł na kształtowanie suchej depozycji azotu będzie stopniowo ulegał zmniejszeniu.

W przypadku mokrej depozycji azotu utlenionego – podobnie, jak w przypadku siarki – obszar największego udziału polskich źródeł w depozycji (30-40%) obejmie mniej kwadratów. Obszar, w którym ponad 30% depozycji będzie wynikiem oddziaływania krajowych źródeł emisji będzie zlokalizowany w południowo-wschodniej Polsce, przy czym w roku 2020 będzie dwa razy mniejszy niż w 2010 i cztery razy mniejszy niż w 2004 roku. W roku 2010 liczba kwadratów, w których udział krajowych źródeł emisji w mokrej depozycji azotu utlenionego mieścić się będzie w przedziale 20-30% nie ulegnie znaczącym zmianom w stosunku do roku 2004. Natomiast w roku 2020 zmaleje. Wówczas w kwadratach zlokalizowanych w pasie północnym i środkowo-zachodnim udział źródeł własnych wyniesie kilkanaście procent, a wzdłuż granicy zachodniej i na Wybrzeżu – kilka procent. Generalnie można stwierdzić, że depozycja azotu utlenionego będzie w latach 2010 i 2020 zdominowana przez źródła emisji zlokalizowane poza granicami kraju (w większym stopniu niż w roku 2004).



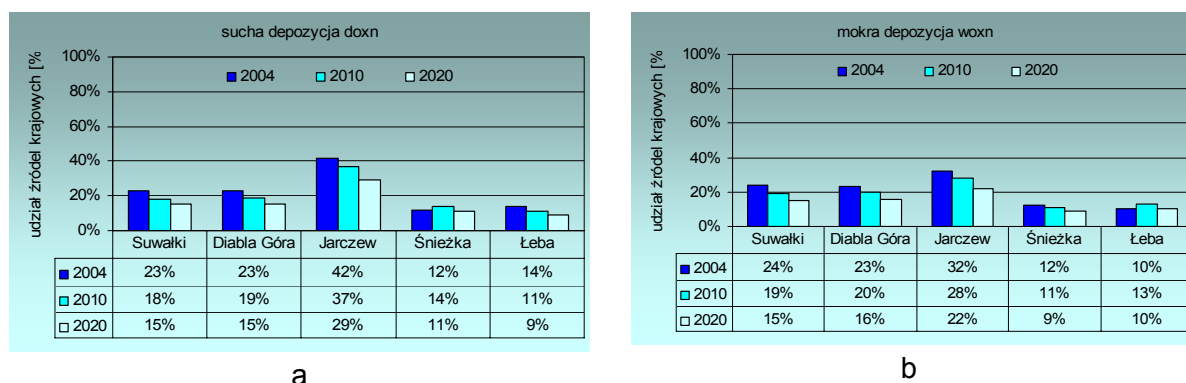
Rys. 8.13. Prognozowany na lata 2010 i 2020 udział krajowych źródeł emisji w suchej (a) i mokrej (b) depozycji azotu utlenionego w kwadratach na obszarze Polski [%]. Źródło: zunifikowany model EMEP.

Dla poszczególnych kwadratów, w których są zlokalizowane stacje obserwuje się następujące prawidłowości (Rys. 8.14):

- prognozowany na lata 2010 i 2020 udział krajowych źródeł emisji w kształtowaniu mokrej depozycji azotu utlenionego będzie zbliżony lub nieco mniejszy niż w kształtowaniu suchej depozycji (podobnie, jak w roku 2004);
- największy udział polskich źródeł zarówno w suchej, jak i w mokrej depozycji jest prognozowany dla jedyne go kwadratu w całości położonego na terytorium kraju – kwadratu z Jarczewem;
- dla kwadratów ze Śnieżką i Łebą udział polskich źródeł w wielkości depozycji N_{utl} będzie najmniejszy (podobnie, jak w roku 2004);
- w kwadratach z Suwałkami, Diabłą Górą, Jarczewem i Łebą udział krajowych źródeł w kształtowaniu suchej depozycji azotu będzie stopniowo malał;
- w kwadracie ze Śnieżką nastąpi zwiększenie udziału krajowych źródeł w tej depozycji w roku 2010 (w stosunku do 2004), a następnie zmniejszenie (poniżej wartości z roku 2004);
- w przypadku mokrej depozycji azotu utlenionego udział źródeł krajowych będzie systematycznie malał w kwadratach ze wszystkimi stacjami, poza Łebą; w kwadracie ze Śnieżką udział polskich źródeł w roku 2010 będzie niewiele mniejszy niż w roku 2004, a następnie spadnie w roku 2020; w

kwadracie z Łebą prognozowany jest wzrost udziału polskich źródeł w roku 2010 w stosunku do udziału z roku 2004, a następnie spadek w roku 2020 (do wartości z roku 2004);

- zmiany te będą mniej znaczące niż w przypadku depozycji siarki.



Rys. 8.14. Udział krajowych źródeł emisji w suchej (a) i mokrej (b) depozycji azotu utlenionego w kwadratach z polskimi stacjami EMEP [%]. Rok 2004 i prognoza na lata 2010 i 2020 Źródło: zunifikowany model EMEP.

Dla kwadratów, w których są zlokalizowane poszczególne polskie stacje EMEP te obszary źródłowe, które dominować będą w kształtowaniu wielkości depozycji związków azotu będą różne. Na Rys. 8.15. i 8.16 pokazano prognozowane na lata 2010 i 2020 udziały procentowe emisji z Polski i pięciu największych udziałowców w wielkości suchej i mokrej depozycji azotu utlenionego w kwadracie reprezentującym każdą ze stacji. Prognozę tę odniesiono do sytuacji w roku 2004.

Kwadrat z byłą stacją EMEP w Suwałkach:

- sucha depozycja azotu utlenionego kształtowana będzie w roku 2010 przez źródła krajowe w 18%; pozostałe dominujące źródła położone będą w sektorze północnym i wschodnim w stosunku do stacji: Białoruś (11%), Rosja i Morze Bałtyckie (po 9%), Ukraina (7%), a także Niemcy (9%); pozostałe kraje z mniejszymi udziałami w 37% przyczynić się będą do wielkości suchej depozycji azotu utlenionego;
- prognozowany na rok 2020 udział polskich źródeł w kształtowaniu suchej depozycji azotu zmniejszy się do 15%; pozostali główni udziałowcy będą tacy sami, choć zmieni się ich kolejność w rankingu: Rosja i Białoruś (po 11%), Niemcy (10%), Ukraina (9%), Morze Bałtyckie (7%); udział pozostałych krajów wynosić będzie 37%;
- w stosunku do 2004 roku zmniejszy się udział źródeł krajowych na rzecz krajów ościennych (za wschodnią i północną granicą Polski), a spośród głównych udziałowców zniknie Wielka Brytania, którą zastąpi Ukraina;
- w roku 2010 mokra depozycja będzie kształtowana w 19% przez źródła krajowe; następne w kolejności będą Niemcy (12%), a potem źródła położone głównie na wschód i na północ w stosunku do stacji: Ukraina i Białoruś (po 7%), Rosja (6%), Morze Bałtyckie (5%); pozostałe kraje z mniejszymi udziałami w 44% przyczynić się będą do wielkości mokrej depozycji azotu utlenionego;
- w roku 2020 udział polskich źródeł w kształtowaniu mokrej depozycji azotu utlenionego zmniejszy się do 15%, wzrośnie natomiast udział krajów sąsiednich - Niemiec (do 13%) i Ukrainy (do 10%); następne w rankingu będą (podobnie, jak w roku 2010) będą Rosja i Białoruś (po 7%); na wysokie miejsce powróci

Wielka Brytania (jak to było w roku 2004) na pozostałe 43% złożą się emisje z innych krajów położonych w obszarze EMEP-u;

- w stosunku do roku 2004 zmniejszy się udział krajowych źródeł (szczególnie w roku 2020); zmniejszy się udział Niemiec, a wśród głównych udziałowców pojawią się natomiast kraje położone na wschodzie: Ukraina i Białoruś oraz na północy: Rosja – okręg Kaliningradzki.

Kwadrat ze stacją Diabla Góra:

- w roku 2010 sucha depozycja azotu utlenionego w 19% pochodzić będzie z krajowych źródeł; pozostali główni udziałowcy to państwa i obszary graniczące z Polską: Morze Bałtyckie (11%), Niemcy (10%), Rosja (9%), Ukraina i Białoruś (po 6%); na pozostałe 39% składać się będzie emisja w innych krajach z obszaru EMEP-u;
- w roku 2020 udział krajowych źródeł emisji w suchej depozycji azotu utlenionego zmniejszy się do 15%, wzrośnie natomiast udział tych krajów i obszarów, które w rankingu dla roku 2010 znalazły się na pierwszych miejscach: Rosji (do 12%), Niemiec (do 11%), Ukrainy (do 8%); udział Białorusi (6%) nie ulegnie zmianie, a Morza Bałtyckiego zmniejszy się do 9%;
- w stosunku do roku 2004 straci na znaczeniu Wielka Brytania i Morze Północne, a pojawi się w rankingu Ukraina i Białoruś;
- 20% mokrej depozycji N_{utl} w tym kwadracie spowodują w roku 2010 źródła krajowe; pięć następných krajów i obszarów, które w największym stopniu przyczynią się do ukształtowania mokrej depozycji to: Niemcy (14%), Morze Bałtyckie i Ukraina (po 6%), Morze Północne i Rosja (po 5%); za 44% depozycji odpowiedzialne będą pozostałe kraje i obszary;
- zmniejszenie udziału krajowych źródeł do 16% w roku 2020 zostanie skompensowane przez źródła w Niemczech (15%), na Ukrainie (8%), w Rosji (7%) a także na Morzu Bałtyckim i w Wielkiej Brytanii (po 5%); pozostałe kraje przyczynią się do mokrej depozycji azotu utlenionego w 44%;
- w stosunku do roku 2004 nastąpi zmniejszenie udziału źródeł krajowych a zwiększenie udziału krajów wschodnich i północnych.

W analizowanych kwadratach Polski północno-wschodniej (ze stacjami Suwałki i Diabla Góra) znaczący wpływ na wielkość suchej depozycji azotu utlenionego będą miały kraje położone na północ i wschód od Polski oraz Niemcy, a w kształtowaniu wielkości mokrej depozycji znaczącą rolę odgrywać będą Niemcy, Ukraina i Rosja oraz Morze Bałtyckie i Północne. Sumaryczny udział źródeł położonych w sektorze zachodnim w depozycji powodowanej przez źródła zagraniczne będzie wynosił ok. 50% w suchej i ok. 60% w mokrej depozycji azotu utlenionego.

Kwadrat ze stacją w Jarczewie:

- sucha depozycja azotu utlenionego w tym kwadracie w roku 2010 będzie w największym stopniu kształtowana przez krajowe źródła emisji (37%); następni główni udziałowcy to: Niemcy (10%), Ukraina (9%), Białoruś i Rosja (po 5%) i Morze Bałtyckie (4%); 30% przypadnie na pozostałe kraje;
- w roku 2020 źródła krajowe przyczynią się w 29% do depozycji N_{utl} ; znacząco wzrośnie udział Ukrainy (do 13%); następnymi udziałowcami będą: Niemcy (11%), Rosja (6%), Białoruś (5%) i Morze Północne (3%);
- w stosunku do roku 2004 zwiększy się udział emisji ze źródeł w krajach wschodnich (Ukrainy, Białorusi) w kształtowaniu suchej depozycji azotu

utlenionego w tym kwadracie oraz pojawi oddziaływanie ruchu statków na morzach;

- w roku 2010 mokra depozycja azotu w związkach tlenowych w 28% będzie wynikiem emisji krajowej; na drugim miejscu w rankingu będą Niemcy (14%), po kilka procent wniosą następujące kraje: Ukraina (7%), Francja, Czechy i Rosja (po 4%); 39% mokrej depozycji azotu pochodzić będzie ze źródeł z pozostałych krajów;
- spadek oddziaływania źródeł polskich na wielkość mokrej depozycji azotu prognozowany jest na rok 2020 (22% depozycji z tych źródeł); wówczas wzrośnie udział następujących krajów: Niemiec (15%), Ukrainy (10%); Rosja i Francja wniosą po 4% do mokrej depozycji N_{utl} , a Czechy zostaną zastąpione w rankingu przez Białoruś; 41% depozycji powodować będą pozostałe kraje i obszary EMEP-u;
- w stosunku do roku 2004 zmaleje oddziaływanie Wielkiej Brytanii i Czech na rzecz krajów wschodnich (Ukrainy i Białorusi) oraz Rosji.

Kwadrat z Jarczewem w największym stopniu będzie podlegał oddziaływaniu krajowych źródeł emisji tlenków azotu, choć udział tych źródeł będzie znacznie mniejszy niż w przypadku siarki. Wzrastać będzie znaczenie sąsiadów Polski z wschodniej granicy w kształtowaniu suchej depozycji azotu utlenionego. W mniejszym stopniu niż w 2004 roku ta część suchej depozycji, która będzie pochodzić ze źródeł poza granicami kraju zostanie ukształtowana przez źródła z sektora zachodniego (odpowiednio w 44 i 46%). Ich wpływ na mokrą depozycję pozostanie zbliżony (nieco ponad 60%).

Kwadrat ze stacją na Śnieżce:

- sucha depozycja azotu utlenionego w 2010 roku będzie jedynie w 14% wynikiem emisji z polskich źródeł; ważniejsze miejsce w rankingu odgrywać będą Niemcy (27%) i Czechy (16%); kolejnymi udziałowcami będą Francja (5%), Austria i Morze Północne (po 4%); na pozostałe kraje przypadnie 30% depozycji;
- w 2020 roku źródła niemieckie będą przyczyną 30% suchej depozycji, czeskie – 12% a polskie - 11%; emisja tlenków azotu we Francji i Austrii wniesie po 6%, a w Wielkiej Brytanii 4%; na pozostałe źródła przypadnie 31% udziału;
- w stosunku do roku 2004 zmaleje udział źródeł czeskich a wzrośnie niemieckich (choć mniej); miejsce w rankingu utrzyma Austria i Francja, a Wielka Brytania zniknie z czołowych miejsc w 2010 roku i wróci w 2020;
- mokra depozycja w roku 2010 jedynie w 11% zostanie ukształtowana przez polskie źródła; najbardziej znaczący będzie udział Niemiec (29%) i Czech (12%); na kolejnych miejscach w rankingu znajdą się: Francja (7%), Włochy i Morze Północne (po 5%); 31% przypadnie na pozostałe kraje;
- w roku 2020 źródła położone w Niemczech przyczynią się do 31% mokrej depozycji azotu utlenionego w tym kwadracie; każdy następny kraj wniesie mniej niż 10%, a będą to w kolejności: Polska i Czechy (po 9%), Francja (7%), Austria i Włochy (po 5%); pozostałe źródła wniosą 34% do mokrej depozycji;
- w stosunku do roku 2004 nastąpi umocnienie znaczenia Niemiec; większe znaczenie odgrywać będą Włochy a mniejsze Czechy i Wielka Brytania.

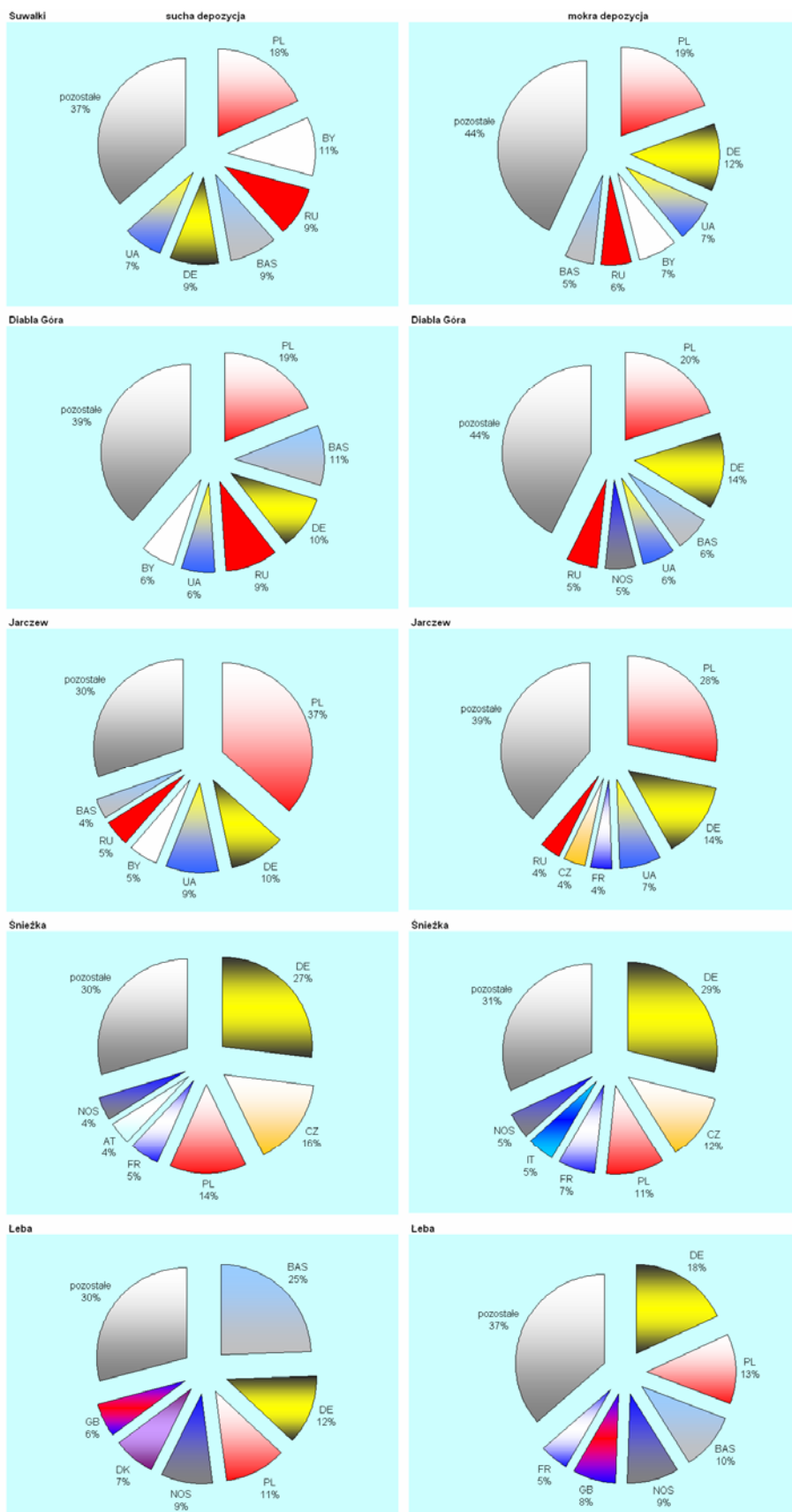
W tym kwadracie emisje z Niemiec i Czech odgrywać będą decydującą rolę w kształtowaniu wielkości depozycji azotu utlenionego – suchej w nieco większym stopniu niż mokrej. Stopniowo na znaczeniu zarówno w przypadku suchej, jak i mokrej depozycji tracić będą Czechy, a w mokrej depozycji zyskiwać będą Włochy.

Obserwuje się duże znaczenie krajów położonych na zachód i południowy zachód od kwadratu ze Śnieżką. Cały sektor zachodni przyczyni się w 59 i 65% do suchej depozycji azotu utlenionego ze źródeł poza granicami, a w 72 i 79% do mokrej depozycji N_{utl} z tych źródeł.

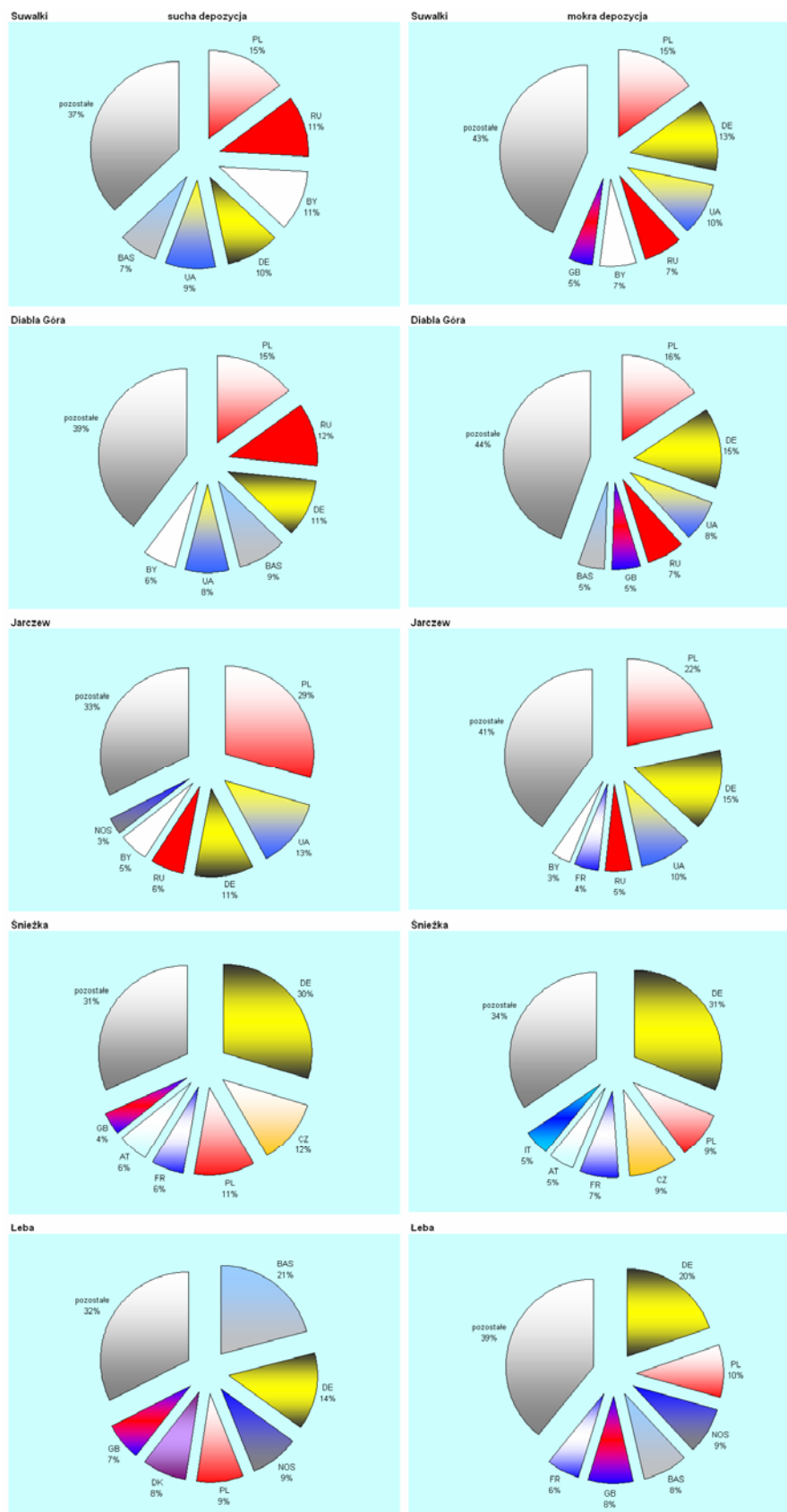
Kwadrat ze stacją w Łebie:

- w roku 2010 sucha depozycja azotu utlenionego pochodząca będzie w największym stopniu z basenu Morza Bałtyckiego (25%), następnie z Niemiec (12%), a dopiero na trzecim miejscu znajdą się źródła krajowe z 11% udziałem; kolejni udziałowcy to: statki pływające po Morzu Północnym (9%), Dania (7%) i Wielka Brytania (6%); na pozostałe kraje w sumie przypadnie 30% udziału w suchej depozycji azotu utlenionego;
- w roku 2020 głównym obszarem źródłowym dla suchej depozycji azotu pozostanie Morze Bałtyckie (21%); na kolejnych miejscach znajdą się Niemcy (14%) i Morze Północne (9%); Polska znajdzie się dopiero na czwartym miejscu w rankingu; za nią kolejni najwięksi udziałowcy to Dania (8%) i Wielka Brytania (7%); pozostałe kraje przyczynią się do 32% suchej depozycji;
- w stosunku do roku 2004 w roku 2020 zmaleje udział polskich źródeł w takim stopniu, że zajmą one dopiero czwarte miejsce w rankingu; zarówno w roku 2010, jak i w 2020 te same kraje i obszary będą kształtować suchą depozycję azotu utlenionego, choć zmieniać się będą ich udziały i miejsca w rankingu;
- w 13% mokra depozycja azotu utlenionego w roku 2010 zostanie ukształtowana przez źródła krajowe; udział tych źródeł będzie mniejszy niż niemieckich (18%); pozostali główni udziałowcy to kraje i obszary położone w sektorze zachodnim i północnym: Morze Bałtyckie (10%) i Północne (9%), Wielka Brytania (8%) i Francja (5%); na emisje z pozostałych krajów przypadnie 37% mokrej depozycji N_{utl} ;
- w 2020 roku 10% mokrej depozycji azotu w związkach tlenowych pochodząca będzie ze źródeł zlokalizowanych na terenie kraju; prognozowany udział źródeł z terenu Niemiec wynoszący będzie 20%; emisja NO_x ze statków pływających po Morzu Bałtyckim i Północnym przyczyni się w sumie do 17% depozycji (odpowiednio 9 i 8%); kolejne miejsca w rankingu zajmować będą Wielka Brytania (8%) i Francja (6%), a 39% depozycji spowodować będą emisje w innych krajach;
- w roku 2010 i 2020 główne obszary źródłowe będą takie same, jak w 2004 roku, choć zmieniać się będą miejscami w rankingu.

W tym kwadracie główni udziałowcy w suchej depozycji i główni udziałowcy w mokrej depozycji będą we wszystkich latach tacy sami. Zmieniać się tylko będą wielkości udziałów i miejsca w rankingu zajmowane przez poszczególne kraje i obszary. Zaznaczy się tu wyraźnie wpływ emisji ze statków pływających po Morzu Bałtyckim i Północnym na wielkość depozycji azotu utlenionego. Jest to jedyny kwadrat, w którym polskie źródła zajmą dopiero czwarte miejsce w rankingu głównych udziałowców w suchej depozycji (w roku 2020). Udział źródeł z sektora zachodniego w stosunku do Łeby w kształtowaniu tej części depozycji, która pochodzić będzie ze źródeł poza granicami Polski będzie w dalszym ciągu największy i osiągnie 78% w suchej i ok. 80% w mokrej depozycji N_{utl} .



Rys. 8.15. Główne obszary źródłowe dla depozycji azotu utlenionego w kwadratach reprezentujących poszczególne stacje EMEP w Polsce. Prognoza na rok 2010. Źródło: zunifikowany model EMEP.

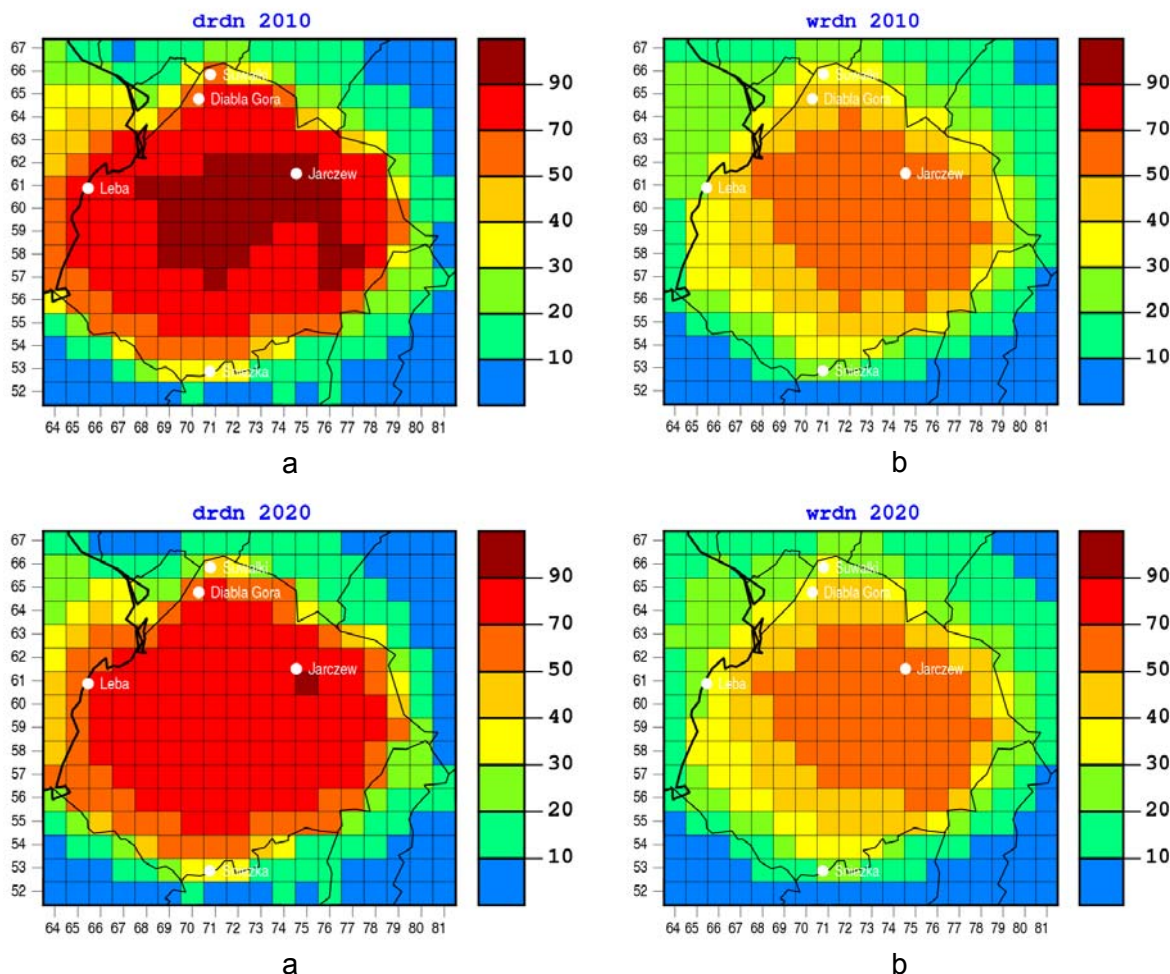


Rys. 8.16. Główne obszary źródłowe dla depozycji azotu utlenionego w kwadratach reprezentujących poszczególne stacje EMEP w Polsce. Prognoza na rok 2020. Źródło: zunifikowany model EMEP.

Inaczej niż w przypadku siarki – dla depozycji azotu utlenionego udział emisji ze źródeł krajowych w kształtowaniu zarówno suchej, jak i mokrej depozycji azotu utlenionego w kwadratach reprezentowanych przez stacje był zbliżony. Największy udział krajowych źródeł zanotowano dla kwadratu z Jarczewem (48% dla suchej i 32% dla mokrej depozycji), najmniejszy zaś dla kwadratu z Łebą (odpowiednio 14 i 10%) i Śnieżką (po 12% udziału własnych źródeł emisji w suchej i mokrej depozycji azotu utlenionego).

8.4.3. Prognoza wpływu źródeł emisji na depozycję azotu zredukowanego

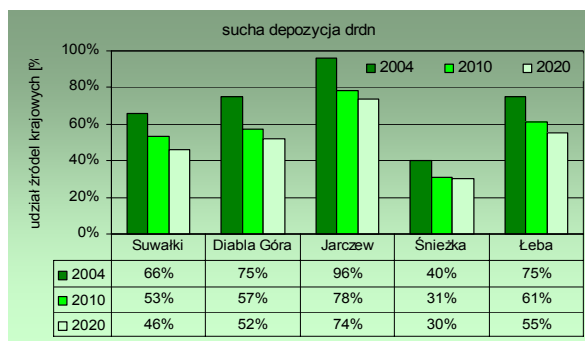
Zgodnie z prognozą na rok 2010 obszar charakteryzujący się największym udziałem krajowych źródeł emisji w suchej depozycji azotu zredukowanego (ponad 90 %) będzie blisko o połowę mniejszy niż w roku 2004 i będzie się utrzymywał w kwadratach położonych w Polsce środkowej i w kilku kwadratach południowo-wschodniej ćwiartki kraju (Rys. 8.17). Udział własnych źródeł w depozycji N_{zred} będzie malał w miarę oddalania się w stronę granic kraju. Im bliżej granic – zwłaszcza wzdłuż granicy zachodniej i południowej - tym większy udział źródeł zewnętrznych w kształtowaniu wielkości suchej depozycji azotu. Zmniejszy się nieco ilość kwadratów, w których udział źródeł krajowych utrzymać się będzie powyżej 70%. Prognoza na rok 2020 przewiduje skurczenie obszaru, na którym udział krajowych źródeł emisji NH_3 przyczyni się do ponad 90% suchej depozycji azotu zredukowanego do jednego kwadratu, zlokalizowanego na południe od Jarczewa. Na większości obszaru kraju własne źródła kształtować będą wielkość suchej depozycji N_{zred} w granicach 70-90%, a w pasie przygranicznym w 50-70% (w pojedynczych kwadratach nawet w 40-50%). W stosunku do roku 2004 wpływ własnych źródeł na kształtowanie suchej depozycji azotu będzie stopniowo ulegał zmniejszeniu, ale i tak będzie osiągał wartości znacznie większe niż oszacowane dla siarki i azotu w związkach tlenowych. W przypadku mokrej depozycji azotu zredukowanego – inaczej, niż w przypadku siarki i azotu utlenionego – obszar największego udziału polskich źródeł w depozycji (50-70%) obejmie więcej kwadratów roku 2010 i 2020 niż w 2004. Będzie on zlokalizowany w Polsce środkowej, z lekkim rozszerzeniem na wschód i południe. W roku 2010 i 2020 liczba kwadratów, w których udział krajowych źródeł emisji w mokrej depozycji azotu zredukowanego mieścić się będzie w przedziałach 20-30% i 10-20% ulegnie niewielkim zmianom w stosunku do roku 2004, ale będą one położone wzdłuż zachodniej granicy (jak w 2004 roku). Generalnie można stwierdzić, że depozycja azotu zredukowanego – inaczej niż utlenionego - będzie w latach 2010 i 2020 zdominowana przez źródła emisji zlokalizowane w kraju (w większym stopniu niż w roku 2004).



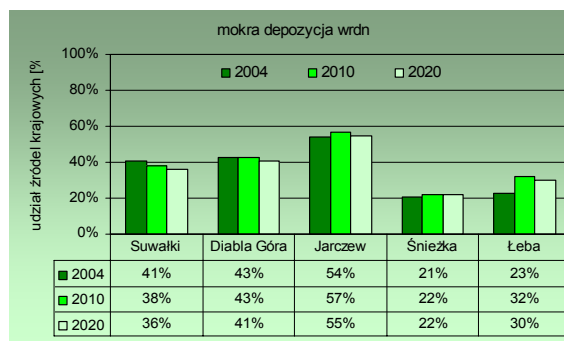
Rys. 8.17. Prognozowany na lata 2010 i 2020 udział krajowych źródeł emisji w suchej (a) i mokrej (b) depozycji azotu zredukowanego w kwadratach na obszarze Polski [%]. Źródło: zunifikowany model EMEP.

Dla poszczególnych kwadratów, w których są zlokalizowane stacje obserwuje się następujące prawidłowości (Rys. 8.18):

- prognozowany na lata 2010 i 2020 udział krajowych źródeł emisji w kształtowaniu mokrej depozycji azotu zredukowanego będzie mniejszy niż w kształtowaniu suchej depozycji (podobnie, jak w roku 2004);
- największy udział polskich źródeł zarówno w suchej, jak i w mokrej depozycji jest prognozowany dla kwadratu z Jarczewem - jedyne w całości położonego na terytorium kraju;
- dla kwadratu ze Śnieżką udział polskich źródeł w wielkości depozycji N_{zred} będzie najmniejszy (podobnie, jak w roku 2004);
- we wszystkich kwadratach udział krajowych źródeł w kształtowaniu suchej depozycji azotu będzie stopniowo malał;
- w kwadratach ze Śnieżką, Łebą i Jarczewem nastąpi zwiększenie udziału krajowych źródeł w mokrej depozycji w roku 2010 i 2020 (w stosunku do 2004), a w kwadracie z Suwałkami i Diablą Górą nastąpi nieznaczne zmniejszenie tego udziału.



a



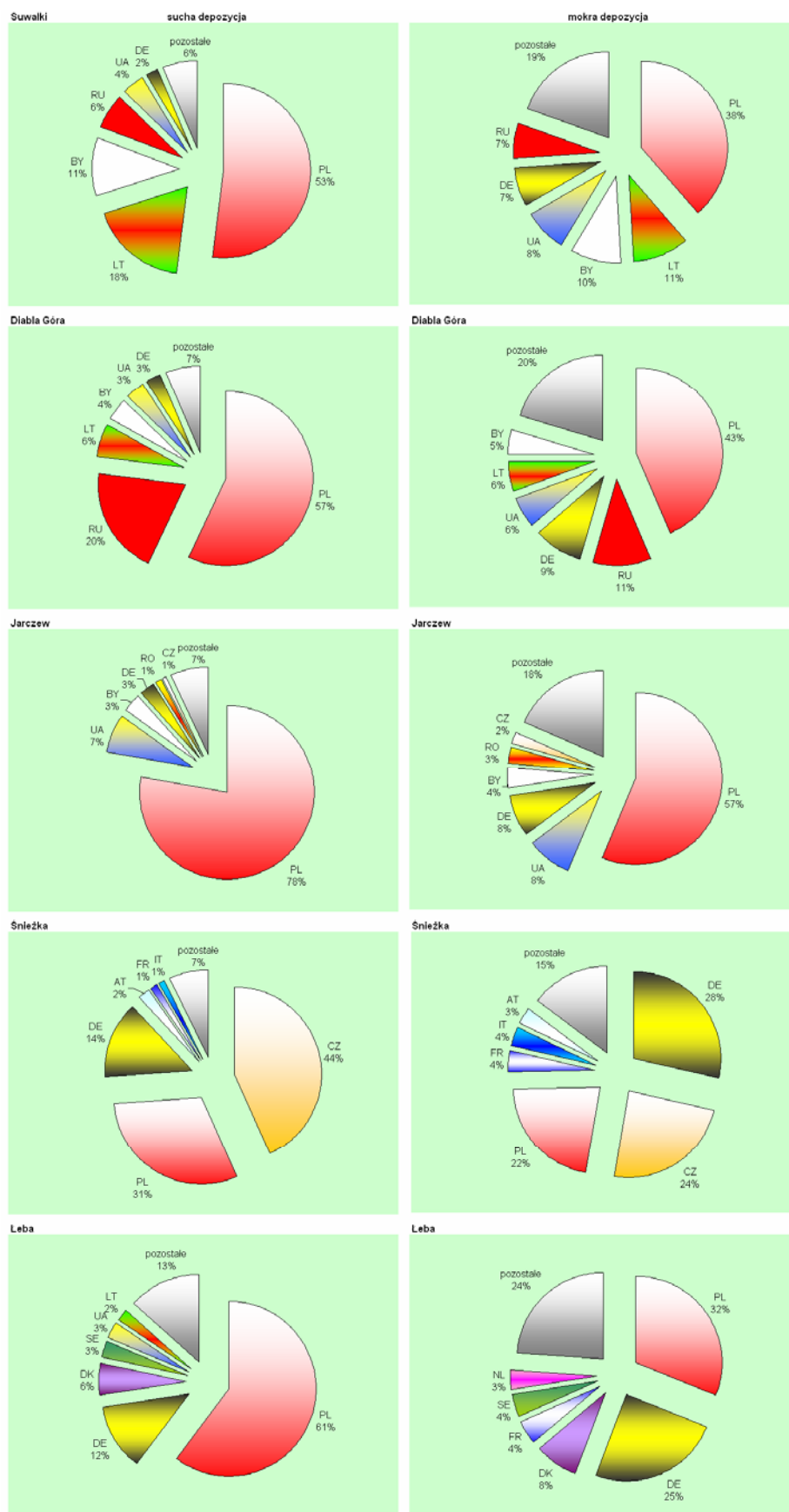
b

Rys. 8.18. Udział krajowych źródeł emisji w suchej (a) i mokrej (b) depozycji azotu zredukowanego w kwadratach z polskimi stacjami EMEP [%]. Rok 2004 i prognoza na lata 2010 i 2020. Źródło: zunifikowany model EMEP.

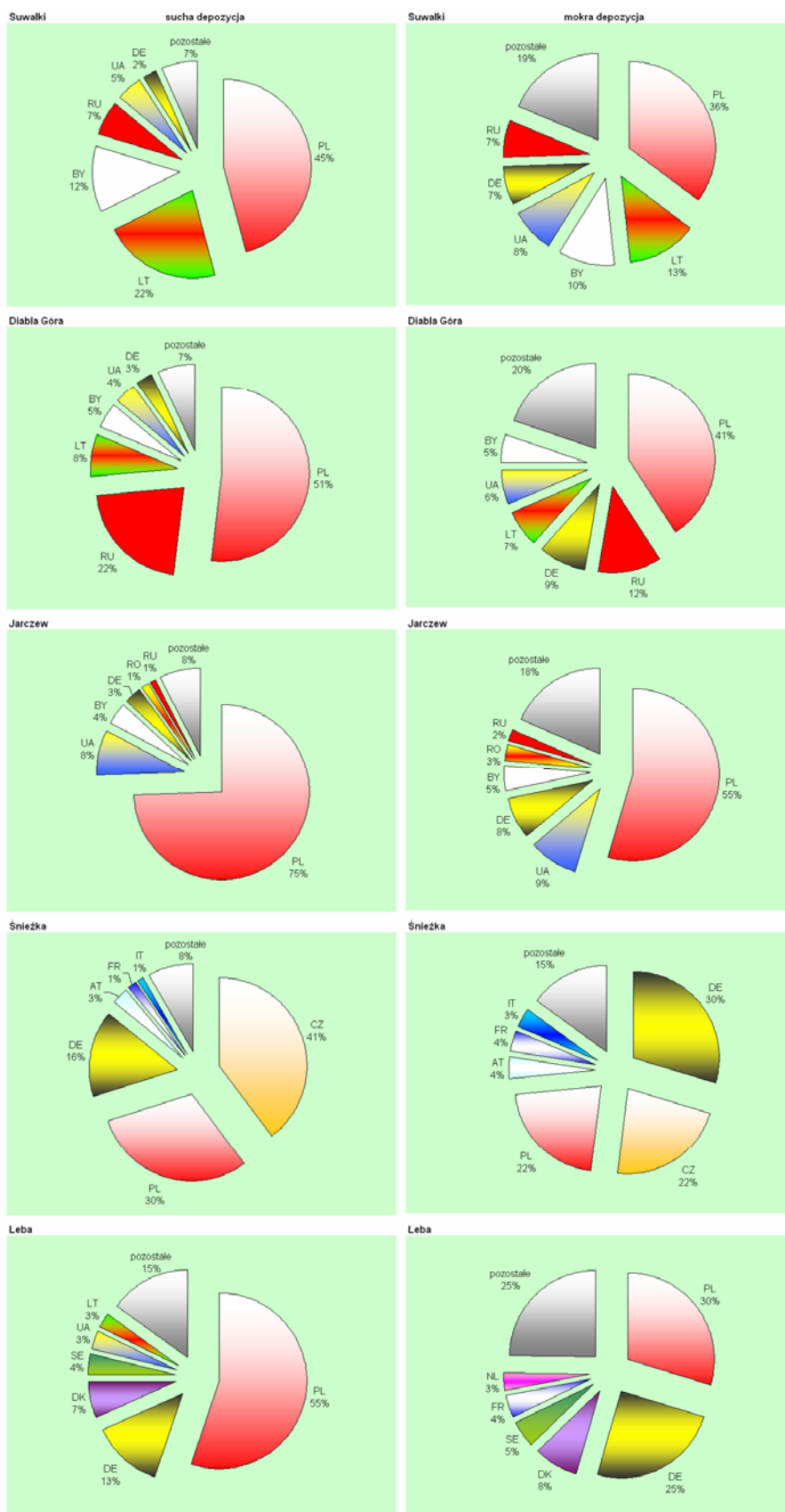
Dla kwadratów, w których są zlokalizowane polskie stacje EMEP obszary źródłowe, które dominować będą w kształtowaniu wielkości depozycji związków azotu zredukowanego będą różne. Na Rys. 8.19. i 8.20 pokazano prognozowane na lata 2010 i 2020 udziały procentowe emisji z Polski i pięciu największych udziałowców w wielkości suchej i mokrej depozycji azotu zredukowanego w kwadracie reprezentującym każdą ze stacji. Prognozę tę odniesiono do sytuacji w roku 2004.

Kwadrat z byłą stacją EMEP w Suwałkach:

- sucha depozycja azotu zredukowanego kształtowana będzie w roku 2010 przez źródła krajowe w 53%; pozostałe dominujące źródła położone będą w sektorze północnym, wschodnim i południowo-wschodnim w stosunku do stacji: Litwa (18%), Białoruś (11%), Rosja (6%), Ukraina (4%), a także Niemcy (2%); pozostałe kraje z mniejszymi udziałami w 6% przyczyniać się będą do wielkości suchej depozycji azotu zredukowanego;
- prognozowany na rok 2020 udział polskich źródeł w kształtowaniu suchej depozycji azotu zmniejszy się do 45%; pozostali główni udziałowcy pozostaną tacy sami: Litwa (22%), Białoruś (12%), Rosja (7%), Ukraina (5%), Niemcy (2%); udział pozostałych krajów wynosić będzie 7%;
- w stosunku do 2004 roku zmniejszy się udział źródeł krajowych na rzecz krajów ościennych (za wschodnią i północną granicą Polski);
- w roku 2010 mokra depozycja będzie kształtowana w 38% przez źródła krajowe; następnymi w kolejności będą: Litwa (11%), Białoruś (10%), Ukraina (8%), Niemcy i Rosja (po 7%); pozostałe kraje z mniejszymi udziałami w 19% przyczyniać się będą do wielkości mokrej depozycji azotu zredukowanego;
- w roku 2020 udział polskich źródeł w kształtowaniu mokrej depozycji azotu zredukowanego zmniejszy się nieznacznie - do 36%, wzrośnie natomiast udział Litwy (do 13%); pozostali główni udziałowcy pozostaną tacy sami i ich wkład do prognozowanej mokrej depozycji N_{zred} będzie taki sam;
- w stosunku do roku 2004 zmniejszy się nieznacznie udział krajowych źródeł.



Rys. 8.19. Główne obszary źródłowe dla depozycji azotu zredukowanego w kwadratach reprezentujących poszczególne stacje EMEP w Polsce. Prognoza na rok 2010. Źródło: zunifikowany model EMEP.



Rys. 8.20. Główne obszary źródłowe dla depozycji azotu zredukowanego w kwadratach reprezentujących poszczególne stacje EMEP w Polsce. Prognoza na rok 2020. Źródło: zunifikowany model EMEP.

Kwadrat ze stacją Diabla Góra:

- w roku 2010 sucha depozycja azotu zredukowanego w 57% pochodzić będzie z krajowych źródeł; pozostali główni udziałowcy to państwa i obszary graniczące z Polską: Rosja (20%), Litwa (6%), Białoruś (4%), Niemcy i Ukraina (po 3%); na pozostałe 7% składać się będzie emisja w innych krajach z obszaru EMEP-u;
- w roku 2020 udział krajowych źródeł emisji w suchej depozycji azotu utlenionego zmniejszy się do 51%, wzrośnie natomiast udział tych krajów i obszarów, które w rankingu dla roku 2010 znalazły się na pierwszych miejscach: Rosji (do 22%), Litwy (do 8%), Białoruś (do 5%), Ukrainy (do 4%); udział Niemiec i pozostałych krajów nie ulegnie zmianie;
- w stosunku do roku 2004 znacząco zmniejszy się udział źródeł krajowych w kształtowaniu suchej depozycji azotu zredukowanego w tym kwadracie;
- za 43% mokrej depozycji N_{zred} w tym kwadracie odpowiadać będą w roku 2010 źródła krajowe; pięć następnym krajów i obszarów, które w największym stopniu przyczynią się do ukształtowania mokrej depozycji to: Rosja (11%), Niemcy (9%), Ukraina i Litwa (po 6%), Białoruś (5%); 20% depozycji pochodzić będzie z pozostałych krajów i obszarów;
- zmniejszenie udziału krajowych źródeł do 41% w roku 2020 zostanie skompensowane przez 15 wzrost udziału źródeł rosyjskich (12%) i litewskich (7%); pozostałe udziały nie ulegną zmianom;
- w stosunku do roku 2004 nie zmieni się udział źródeł krajowych w 2010 roku a nieznacznie zmaleje w 2020.

W analizowanych kwadratach Polski północno-wschodniej (ze stacjami Suwałki i Diabla Góra) znaczący wpływ na wielkość suchej i mokrej depozycji azotu zredukowanego będą miały kraje położone na północ i wschód od Polski oraz Niemcy. Będą to zatem obszary sąsiadujące z Polską, co świadczy o mniejszym zasięgu oddziaływania źródeł emisji amoniaku.

Kwadrat ze stacją w Jarczewie:

- sucha depozycja azotu zredukowanego w tym kwadracie w roku 2010 będzie zdominowana przez krajowe źródła emisji (78%); następnymi głównymi udziałowcami to: Ukraina (7%), Białoruś i Niemcy (po 3%), Rumunia i Czechy (po 1%); 7% przypadnie na pozostałe kraje;
- w roku 2020 źródła krajowe niewiele zmniejszą swój udział - przyczynią się w 75% do suchej depozycji N_{zred} ; nieznacznie wzrośnie udział Ukrainy (do 8%), Białorusi (do 4%) i pozostałych krajów (do 8%); zamiast Czech wśród głównych udziałowców (1%) pojawi się Rosja;
- w stosunku do roku 2004 zmniejszy się udział emisji ze źródeł krajowych na rzecz krajów ościennych;
- w roku 2010 mokra depozycja azotu w związkach beztlenowych w 57% będzie wynikiem emisji krajowej; na drugim miejscu w rankingu będą Niemcy i Ukraina (po 8%), po kilka procent wniosą następujące kraje: Białoruś (4%), Rumunia (3%), Czechy (2%); 18% mokrej depozycji azotu pochodzić będzie ze źródeł z pozostałych krajów;
- mokra depozycja azotu zredukowanego, prognozowana na rok 2020 w 55% pochodzić będzie z krajowych źródeł; pozostali udziałowcy niewiele się zmienią: Ukraina (9%), Niemcy (8%), Białoruś (5%), Rumunia (3%) i Rosja, zamiast Czech (2%); 18% depozycji powodować będą pozostałe kraje i obszary EMEP-u;

- w stosunku do roku 2004 zmaleje nieznacznie oddziaływanie źródeł krajowych.

Kwadrat z Jarczewem w największym stopniu będzie podlegał oddziaływaniu krajowych źródeł emisji amoniaku i udział tych źródeł będzie znacznie większy niż w przypadku siarki i azotu utlenionego. Wzrastać będzie znaczenie sąsiadów Polski z wschodniej granicy.

Kwadrat ze stacją na Śnieżce:

- sucha depozycja azotu zredukowanego w 2010 roku będzie jedynie w 31% wynikiem emisji z polskich źródeł; ważniejsze miejsce w rankingu odgrywać będą Czechy (44%); kolejnymi udziałowcami będą Niemcy (14%), Austria (2%), Francja i Włochy (po 1%); na pozostałe kraje przypadnie 7% depozycji;
- w 2020 roku w dalszym ciągu na pierwszym miejscu pozostaną źródła czeskie – 41%, na drugim polskie – 30%, a na trzecim niemieckie, które będą przyczyną 16% suchej depozycji; emisja amoniaku w Austrii wniesie 3% , a we Francji i Włoszech po 1%; na pozostałe źródła przypadnie 8% udziału;
- w stosunku do roku 2004 zmaleje udział źródeł polskich;
- mokra depozycja w roku 2010 jedynie w 22% zostanie ukształtowana przez polskie źródła; najbardziej znaczący będzie udział Niemiec (28%) i Czech (24%); na kolejnych miejscach w rankingu znajdują się: Francja i Włochy (po 4%) oraz Austria (3%); 15% przypadnie na pozostałe kraje;
- w roku 2020 źródła położone w Niemczech przyczynią się do 30% mokrej depozycji azotu zredukowanego w tym kwadracie, źródła w Czechach i w Polsce – po 22%; każdy następny kraj wniesie mniej niż 10%, a będą to w kolejności: Francja i Austria (po 4%) oraz Włochy (3%); pozostałe źródła wniosą 15% do mokrej depozycji;
- w stosunku do roku 2004 nie zajdą znaczące zmiany wśród głównych udziałowców w mokrej depozycji azotu zredukowanego.

W tym kwadracie emisje z Niemiec, Polski i Czech odgrywać będą decydującą rolę w kształtowaniu wielkości depozycji azotu zredukowanego – suchej w nieco większym stopniu Czechy, a w mokrej - Niemcy. Stwierdzono duże znaczenie krajów położonych na zachód i południowy zachód od kwadratu ze Śnieżką.

Kwadrat ze stacją w Łebie:

- w roku 2010 sucha depozycja azotu zredukowanego pochodzić będzie w największym stopniu ze źródeł krajowych (61%), następnie z Niemiec (12%), Danii (6%), Szwecji i Ukrainy (po 3%), Litwy (2%); na pozostałe kraje w sumie przypadnie 13% udziału w suchej depozycji azotu zredukowanego;
- w roku 2020 głównym obszarem źródłowym dla suchej depozycji azotu pozostanie Polska (55%); na kolejnych miejscach – podobnie, jak w roku 2010 - znajdują się Niemcy (13%), Dania (7%) Szwecja (4%), Ukraina i Litwa (po 3%); pozostałe kraje przyczynią się do 15% suchej depozycji;
- w stosunku do roku 2004 zmaleje udział polskich;
- w 32% mokra depozycja azotu zredukowanego w roku 2010 zostanie ukształtowana przez źródła krajowe a w 25% przez niemieckie; pozostali główni udziałowcy to kraje i obszary położone w sektorze zachodnim i północnym: Dania (8%), Francja i Szwecja (po 4%) i Holandia (6%); na emisje z pozostałych krajów przypadnie 24% mokrej depozycji N_{zred} ;
- w 2020 roku 30% mokrej depozycji azotu w związkach beztlenowych pochodzić będzie ze źródeł zlokalizowanych na terenie kraju; prognozowany

udział źródeł z terenu Niemiec wynosić będzie 25%; kolejne miejsca w rankingu zajmować będą te same kraje, co w roku 2010: Dania (8%), Szwecja (5%), Francja (4%) i Holandia (3%); na emisje z pozostałych krajów przypadnie 25% mokrej depozycji N_{zred} ;

- w roku 2010 i 2020 główne obszary źródłowe będą w większości takie same, jak w 2004 roku, choć miejsce Wielkiej Brytanii w rankingu zajmie Szwecja.

W tym kwadracie główni udziałowcy w suchej depozycji i główni udziałowcy w mokrej depozycji będą w latach 2010 i 2020 tacy sami. Zmieniać się tylko będą wielkości udziałów i miejsca w rankingu zajmowane przez poszczególne kraje.

Inaczej niż w przypadku azotu utlenionego, udział emisji ze źródeł krajowych w kształtowaniu suchej depozycji był w 2004 roku i będzie w przyszłości większy niż w mokrej depozycji azotu zredukowanego w kwadratach reprezentowanych przez stacje. Największy udział krajowych źródeł zarówno w suchej, jak i w mokrej depozycji N_{zred} prognozowany jest dla kwadratu z Jarczewem, najmniejszy zaś dla kwadratu ze Śnieżką, gdzie w suchej depozycji N_{zred} największy udział będą miały źródła czeskie, a w mokrej – niemieckie i czeskie.

8.5. Prognoza przekroczeń ładunków krytycznych w Polsce

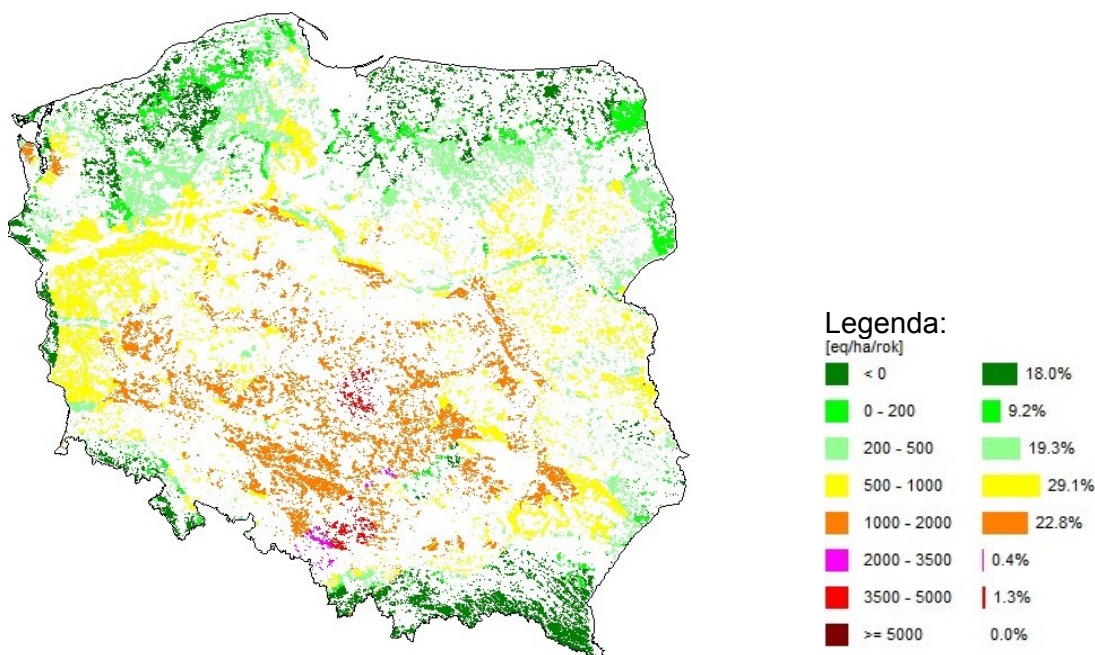
Prognozę przekroczeń ładunków krytycznych kwasowości i eutrofizacji opracowano z wykorzystaniem oficjalnych prognoz emisji związków siarki i azotu na rok 2010 (Mill, 2006).

Ponad połowa powierzchni ekosystemów w kraju charakteryzować się będzie przekroczeniami ładunków krytycznych kwasowości na poziomie $500-2000 \text{ eq}\cdot\text{ha}^{-1}\text{rok}^{-1}$ (Rys. 8.21). Obszar większych przekroczeń (rzędu $1000-2000 \text{ eq}\cdot\text{ha}^{-1}\text{rok}^{-1}$) będzie zlokalizowany w Polsce środkowej i na Śląsku (na południowy zachód od linii Wisły) oraz na Nizinie Szczecińskiej. Na wschód, północ i zachód od tego obszaru przekroczenia ładunków krytycznych kwasowości osiągną poziom $500-1000 \text{ eq}\cdot\text{ha}^{-1}\text{rok}^{-1}$. Takie przekroczenia notować będą Bory Dolnośląskie pozostałe lasy w województwie lubuskim (najbardziej zalesionym województwie w Polsce). Tylko 2% powierzchni – głównie na Śląsku – notować będzie większe przekroczenia (w przedziałach $2000-3500$ i $3500-5000 \text{ eq}\cdot\text{ha}^{-1}\text{rok}^{-1}$). Na blisko 29% powierzchni – głównie w pasie północnym - przekroczenia ładunków krytycznych kwasowości będą się wahały w granicach $0 - 200 \text{ eq}\cdot\text{ha}^{-1}\text{rok}^{-1}$. Depozycja nie powodująca przekroczenia ładunków krytycznych charakteryzować będzie krańce północne i południowe (w sumie 18%).

W stosunku do roku 2004 nieznacznie wzrośnie obszar, w którym przekroczenia ładunków krytycznych kwasowości znajdować się będą w przedziale $3500 - 5000 \text{ eq}\cdot\text{ha}^{-1}\text{rok}^{-1}$ (z 0,9 do 1,3 %). Więcej ekosystemów charakteryzować się będzie przekroczeniami w zakresie $1000-2000 \text{ eq}\cdot\text{ha}^{-1}\text{rok}^{-1}$ (wzrost z 16 do 22,5%). Taki sam obszar (największy zarówno w 2004, jaki i w 2010 roku) notować będzie przekroczenia rzędu $500 - 1000 \text{ eq}\cdot\text{ha}^{-1}\text{rok}^{-1}$. Bardzo zbliżona będzie powierzchnia ekosystemów narażonych na przekroczenia ładunków krytycznych z przedziałów $0 - 200$ i $200 - 500 \text{ eq}\cdot\text{ha}^{-1}\text{rok}^{-1}$. W roku 2010 na mniejszym obszarze (obejmującym 18 a nie 22% ekosystemów Polski) nie będą notowane przekroczenia ładunków krytycznych kwasowości.

Rozpatrując lokalizację polskich stacji EMEP na mapie przekroczeń ładunków krytycznych kwasowości można stwierdzić, że Suwałki, Diabla Góra i Śnieżka położone są w strefach, w których w roku 2010 nie będą przekraczane ładunki krytyczne. Stacja w Jarczewie reprezentuje obszar, w którym przekroczenia sięgać

będą 500 – 1000 eq·ha⁻¹rok⁻¹, a stacja w Łebie leży w terenie, w którym prognozowane są przekroczenia rzędu 200 – 500 eq·ha⁻¹rok⁻¹.



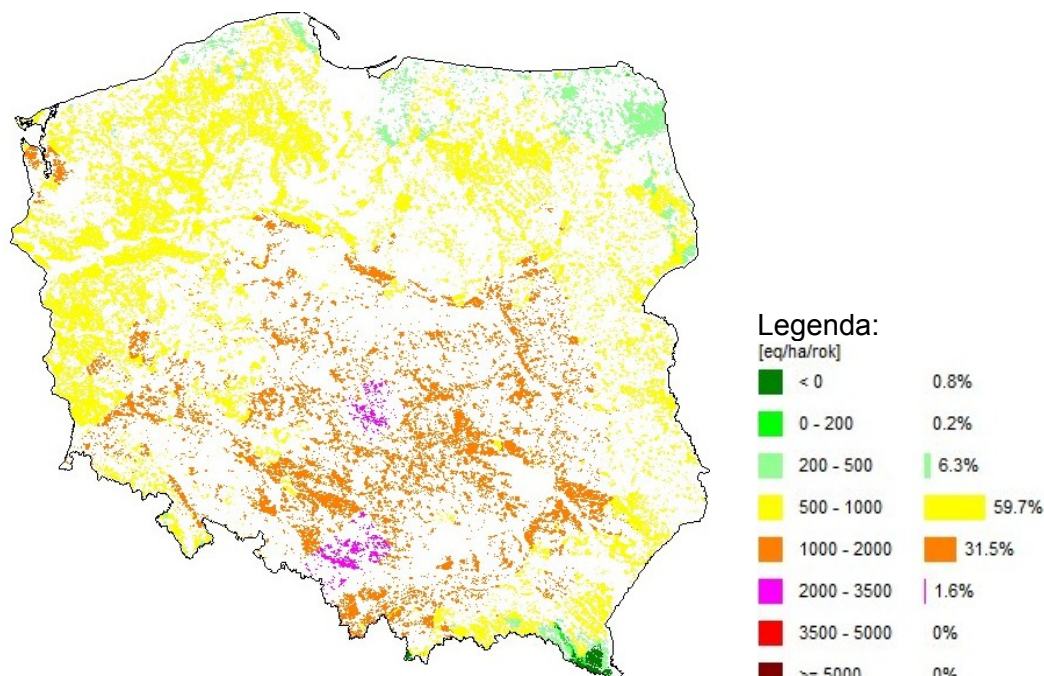
Rys. 8.21. Prognozowane na rok 2010 przekroczenia ładunków krytycznych kwasowości w Polsce [eq ha⁻¹ rok⁻¹]. Źródło: Mill – udostępnione na potrzeby pracy

W roku 2010 blisko 60% ekosystemów w kraju charakteryzować się będzie przekroczeniami ładunków krytycznych azotu pokarmowego w granicach 500 - 1000 eq·ha⁻¹ rok⁻¹ (w roku 2004 obszar ten zajmował prawie 70%). (Rys. 8.22). Obszar większych przekroczeń (rzędu 1000-2000 eq·ha⁻¹rok⁻¹) będzie zlokalizowany w Polsce środkowej i na środkowym południu (na południowy zachód od linii Wisły) oraz na Nizinie Szczecińskiej. W stosunku do 2004 roku zwiększy się jego powierzchnia – z 19 do ponad 31%). W centrum i na południu tego obszaru znajdować się będą tereny (obejmujące 1,6%), na których wystąpią największe przekroczenia ładunków krytycznych dla eutrofizacji – rzędu od 2000 do 3500 eq·ha⁻¹ rok⁻¹. Na wschód, północ i zachód od tego obszaru przekroczenia ładunków krytycznych kwasowości osiągną poziom 500-1000 eq·ha⁻¹rok⁻¹. Na Wybrzeżu Gdańskim, Warmii i Mazurach, w części Podlasia i Bieszczadach przekroczenia ładunków krytycznych kwasowości będą się wahały w granicach 200 – 500 eq·ha⁻¹rok⁻¹. Depozycja nie powodująca przekroczenia ładunków krytycznych charakteryzować będzie część Bieszczadów (w sumie zaledwie 0,8%).

W stosunku do roku 2004 nieznacznie wzrośnie obszar, w którym przekroczenia ładunków krytycznych kwasowości znajdować się będą w przedziale 3500 - 5000 eq·ha⁻¹rok⁻¹ (z 1 do 1,6 %). Więcej ekosystemów charakteryzować się będzie przekroczeniami w zakresie 1000-2000 eq·ha⁻¹rok⁻¹ (wzrost z 19 do 31%). Zmniejszy się obszar (największy zarówno w 2004, jaki i w 2010 roku), na którym notowane będą przekroczenia rzędu 500 - 1000 eq·ha⁻¹rok⁻¹ (spadek z 69 do 59%). Mniejsza również będzie powierzchnia ekosystemów narażonych na przekroczenia ładunków krytycznych z przedziałów 0 -200 i 200 – 500 eq·ha⁻¹rok⁻¹. W roku 2010 nie zmieni się obszar (obejmujący 0,8% ekosystemów Polski), na którym nie będą notowane przekroczenia ładunków krytycznych azotu pokarmowego.

Rozpatrując lokalizację polskich stacji EMEP na mapie przekroczeń ładunków krytycznych dla eutrofizacji można stwierdzić, że stacje w rejonu Polski północnej

położone są w strefach, w których w roku 2010 przekroczenia ładunków krytycznych dla eutrofizacji wynosić będą 200 – 500 eq·ha⁻¹ rok⁻¹. Stacja w Jarczewie reprezentuje obszar, w którym przekroczenia sięgają będą 1000 – 2000 eq·ha⁻¹ rok⁻¹, a stacja na Śnieżce leży w terenie, w którym prognozowane są przekroczenia rzędu 500 – 1000 eq·ha⁻¹ rok⁻¹.



Rys. 8.22. Prognozowane na rok 2010 przekroczenia ładunków krytycznych azotu pokarmowego w Polsce [eq ha⁻¹ rok⁻¹]. Źródło: Mill – udostępnione na potrzeby pracy

Podsumowanie

- Prognoza na lata 2010 i 2020 przewiduje znaczący spadek emisji siarki w Polsce i 25 krajach członkowskich Unii Europejskiej, dużo większy niż całego obszaru EMEP-u;
- Emisja azotu utlenionego maleć będzie wolniej, a dla amoniaku dopiero na rok 2020 prognozowany jest znaczący spadek emisji w Europie;
- W prognozach należy zwracać baczną uwagę na efekt zmienności warunków meteorologicznych, który ma znaczny wpływ (rzędu 30%) na niepewność prognozowanych wielkości depozycji;
- W stosunku do roku 2004 wpływ własnych źródeł na kształtowanie suchej depozycji siarki i azotu będzie stopniowo ulegał zmniejszeniu, szczególnie na obrzeżach kraju; zmiany te będą szczególnie widoczne w roku 2020, gdyż spadki emisji między rokiem 2020 a 2010 będą bardziej znaczące niż między 2010 a 2004;
- Depozycja azotu utlenionego w największym stopniu będzie kształtowana przez źródła emisji położone poza granicami kraju, a azotu zredukowanego – przez źródła krajowe;
- W dalszym ciągu źródła emisji położone za północny zachód, zachód i południowy zachód od stacji (krajowe i zagraniczne) będą odgrywały dużą rolę w kształtowaniu wielkości depozycji siarki i azotu w rejonach reprezentowanych przez polskie stacje EMEP-u; zauważa się jednak rosnącą rolę krajów i obszarów położonych na południe i południowy wschód od Polski

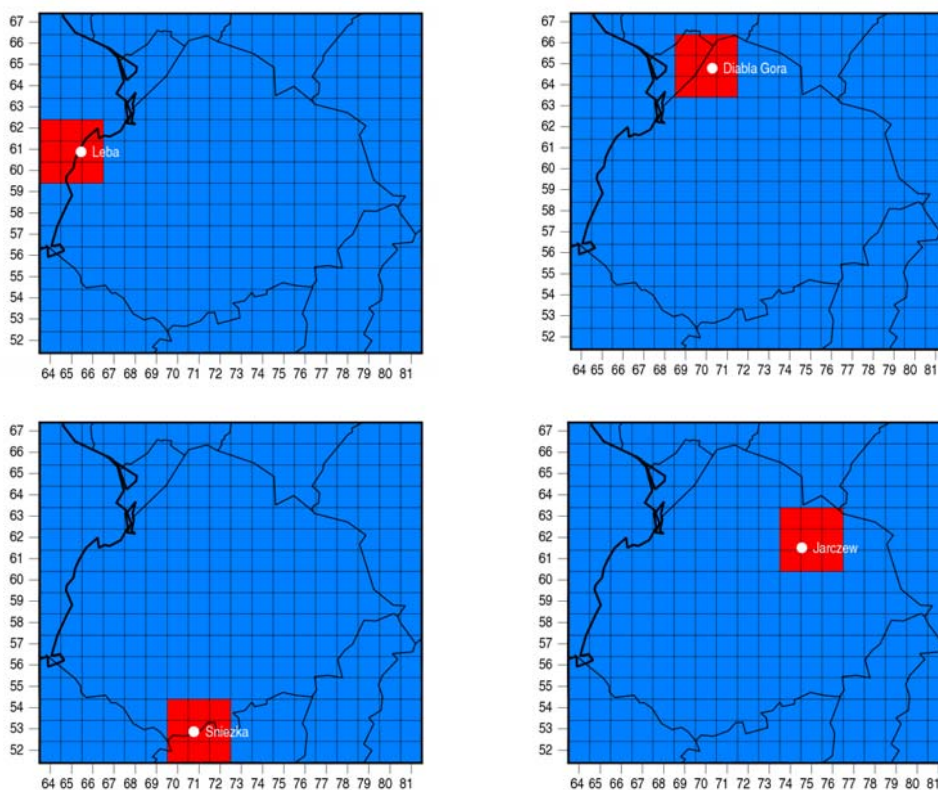
w kształtowaniu depozycji związków kwasotwórczych, co może się wiązać z mniej intensywnym ograniczaniem emisji siarki i azotu w tych krajach, niż w Europie zachodniej;

- Tereny położone wzdłuż granicy zachodniej będą podlegały w większym stopniu wpływom źródeł spoza granic Polski (zwłaszcza w kształtowaniu depozycji azotu), co ma duże znaczenie przy planowaniu polityki ograniczania emisji, której celem ma być ochrona obszarów w kraju narażonych na przekroczenia ładunków krytycznych kwasowości i azotu pokarmowego;
- W największym stopniu pod wpływem krajowych źródeł emisji pozostanie stacja w Jarczewie;
- W kwadratach ze Śnieżką i Łebą udział źródeł krajowych w kształtowaniu depozycji siarki i azotu będzie najmniejszy; będą one pozostawały pod dominującym wpływem źródeł z krajów sąsiednich (Śnieżka) lub też statków pływających po morzach (Łeba);
- Podjęte działania doprowadzą do zmniejszenia powierzchni obszarów, na których znacząco będą przekraczane ładunki krytyczne kwasowości i eutrofizacji w Polsce; będzie to widoczne także w rejonach reprezentowanych przez polskie stacje EMEP-u;
- Przeprowadzona analiza wskazuje na konieczność dalszego rozwoju współpracy między krajami w dziedzinie ograniczania emisji zanieczyszczeń powietrza, co najmniej prowadząca do wypełniania zobowiązań Protokołu z Göteborga i planowanie dalszych wspólnych działań i przedsięwzięć.

9. Uwagi na temat reprezentatywności polskich stacji EMEP-u i ich optymalnej lokalizacji w przyszłości

Od stacji EMEP wymaga się, aby były zlokalizowane z dala od wpływu lokalnych źródeł emisji i aby uzyskiwane na nich wyniki pomiarów reprezentowały napływ z dalekich źródeł. Im większy udział źródeł lokalnych w kształtowaniu wielkości depozycji w danym rejonie, tym mniej uzyskiwane wyniki odzwierciedlają daleki transport zanieczyszczeń. W celu sprawdzenia poprawności tezy, że polskie stacje EMEP-u są dobrze zlokalizowane i będą dobrze odzwierciedlały stan zanieczyszczenia atmosfery na poziomie tła w przyszłości przeanalizowano wielkość depozycji (na podstawie obliczeń modelowych) w rejonach reprezentowanych przez polskie stacje EMEP-u - w przeszłości, chwili obecnej i przyszłości, uwzględniając obecne i prognozowane udziały źródeł własnych i dalekich w depozycji w tych rejonach (szerszych niż kwadrat 50x50 km, w którym położona jest każda ze stacji).

Dla każdej stacji przeanalizowano wielkości suchej i mokrej depozycji związków kwasotwórczych w przeszłości, wkład polskich źródeł emisji związków siarki i azotu do depozycji w roku 2004 oraz prognozowany na lata 2020 i 2020 w dziewięciu kwadratach: tym w którym zlokalizowana jest stacja i ośmiu dookoła. Ich rozmieszczenie pokazano a Rys. 9.1. Pracę tę wykonano, by lepiej poznać sytuację w większym niż kwadrat 50x50 km rejonie (zwłaszcza, że stacje nie leżą centralnie w swoich kwadratach). Ze względu na lokalne oddziaływanie miasta i drogi wylotowej w kierunku przejścia granicznego obciążonej znacznym ruchem transportu ciężarowego z oceny wyłączono stację w Suwałkach (wyłączoną już z sieci EMEP). Do analizy wykorzystano wyniki obliczeń zunifikowanym modelem EMEP.



Rys. 9.1. Lokalizacja kwadratów sąsiadujących ze stacjami, dla których przeprowadzono analizę.

9.1. Porównanie zmian depozycji siarki i azotu w kwadratach ze stacjami i sąsiednich

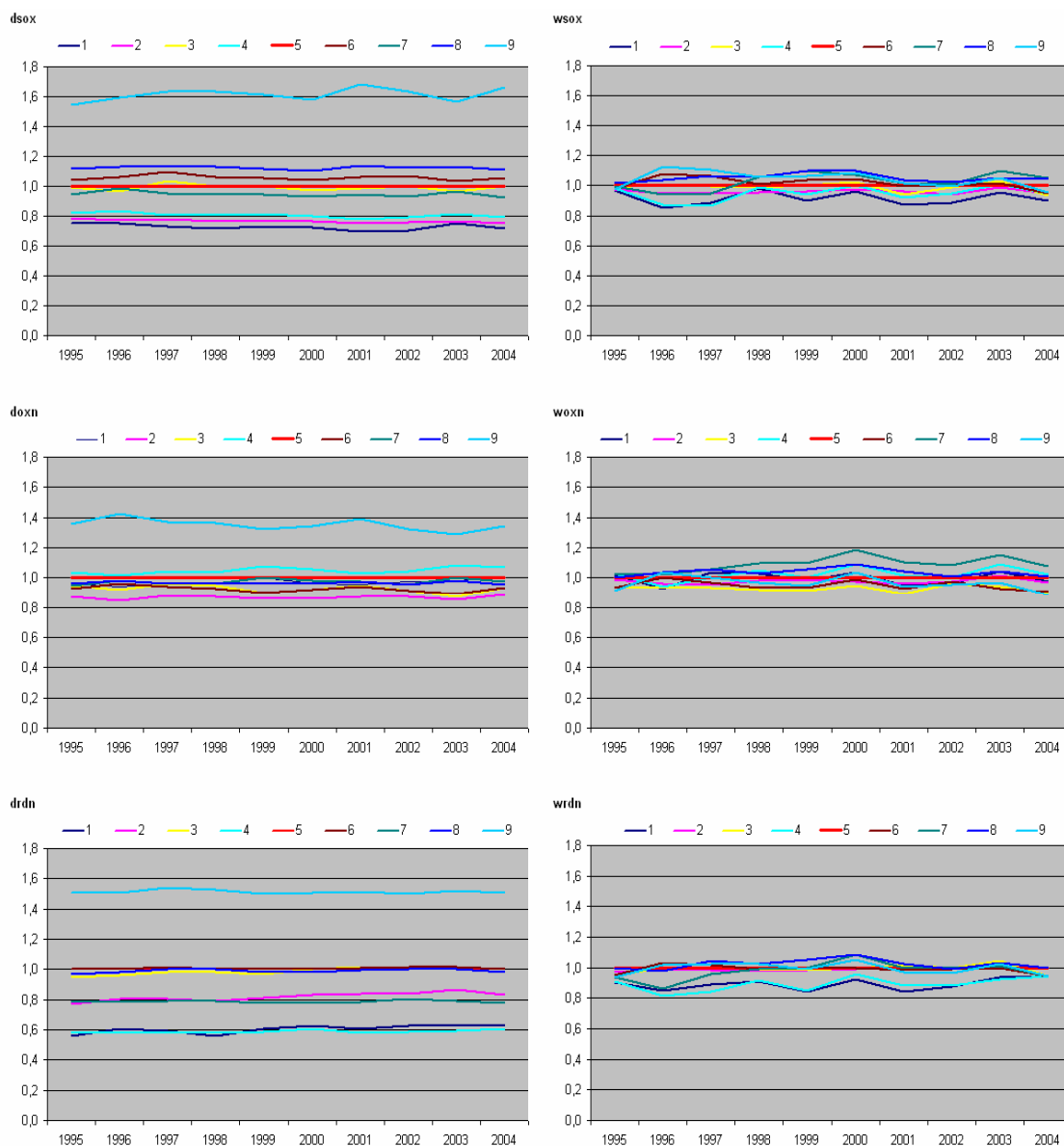
Dla każdej stacji dokonano porównania wielkości suchej i mokrej depozycji związków kwasotwórczych w kwadracie, w którym zlokalizowana jest stacja i kwadratach sąsiednich. Uzyskane w latach 1995-2004 średnie roczne wartości depozycji w kwadratach sąsiadujących odniesiono do wartości z kwadratu stacyjnego. Dla każdego składnika zaprezentowano stosunek depozycji w kwadratach sąsiednich do wartości z kwadratu stacyjnego. Przyjęto numeracje kwadratów od górnego lewego rogu (1), przez górny środkowy (2), górny prawy (3), środkowy lewy (4), środkowy – stacyjny (5), środkowy prawy (6), dolny lewy (7), dolny środkowy (8) po dolny prawy (9). Zatem dla kwadratu 5 (ze stacją) uzyskano we wszystkich latach wartość 1.

Diabla Góra

W przypadku mokrej depozycji związków siarki i azotu kwadraty sąsiadujące z tym, w którym zlokalizowana jest stacja Diabla Góra, nie wykazują większych różnic (Rys. 9.2). Niewiele mniejsze (do 20%) wartości mokrej depozycji siarki (w_{sox}) i azotu zredukowanego (w_{rdn}) obserwowano w kwadratach położonych w większości za granicą Polski, natomiast większe (też o blisko 20%) wartości były charakterystyczne dla kwadratów położone na południe od granicy. Mokra depozycja azotu utlenionego (w_{oxn}) układała się odwrotnie. Można zatem stwierdzić, że wszystkie kwadraty wokół Diabiej Góry odzwierciedlają w podobny sposób napływ zanieczyszczeń z dalekich źródeł (co reprezentuje mokra depozycja). Większe różnice pomiędzy kwadratami widać w przypadku suchej depozycji, która w większym stopniu niż mokra depozycja odzwierciedla oddziaływanie bliskich źródeł emisji. Szczególnie widoczne te różnice są w przypadku suchej depozycji siarki i azotu zredukowanego. Największe wartości suchej depozycji siarki występowały w kwadratach zlokalizowanych w całości na terenie Polski, na południowy zachód, południe i południowy wschód od stacji (6, 8, 9), gdzie znajdują się lokalne źródła emisji SO_x . W kwadracie 9 (w którym leżą m.in. Pisz, Orzysz) sucha depozycja siarki była o ok. 60% większa niż w kwadracie ze stacją. W kwadratach położonych poza granicami Polski sucha depozycja siarki była mniejsza (od kilku do dwudziestu kilku procent). Zmienność suchej depozycji azotu utlenionego ($doxn$) między kwadratami była mniejsza i na ogół wartości w kwadratach sąsiadujących z kwadratem z Diablą Górą były mniejsze o kilka do kilkunastu procent). Wyższe wartości (o ok. 40%) występowały w kwadracie na południe (9), przez który przebiega droga wojewódzka o dużym natężeniu ruchu i w kwadracie 4 (o kilka procent), na terenie Obwodu Kaliningradzkiego, gdzie może istnieć źródło emisji NO_x . Jedynie w kwadracie 9 – na południe od stacji – sucha depozycja azotu zredukowanego ($drdn$) osiągała wartości wyższe niż w kwadracie ze stacją (o 50%), co może świadczyć o tym, że tereny tego kwadratu są użytkowane rolniczo w bardziej intensywny sposób niż pozostałe kwadraty, zwłaszcza położone za granicą (o 50% mniejsza depozycja).

Zmienność czasowa depozycji związków zakwaszających w analizowanych kwadratach była bardzo zbliżona.

Uzyskane wyniki potwierdzają prawidłową lokalizację stacji – mniejsze wartości suchej depozycji uzyskiwano w kwadratach położonych za granicą, natomiast większe w polskich kwadratach, które pozostawały pod bardziej znaczącym wpływem bliskich źródeł emisji. Mokra depozycja – odzwierciedlająca daleki transport zanieczyszczeń – była mniej zróżnicowana pomiędzy sąsiednimi kwadratami.

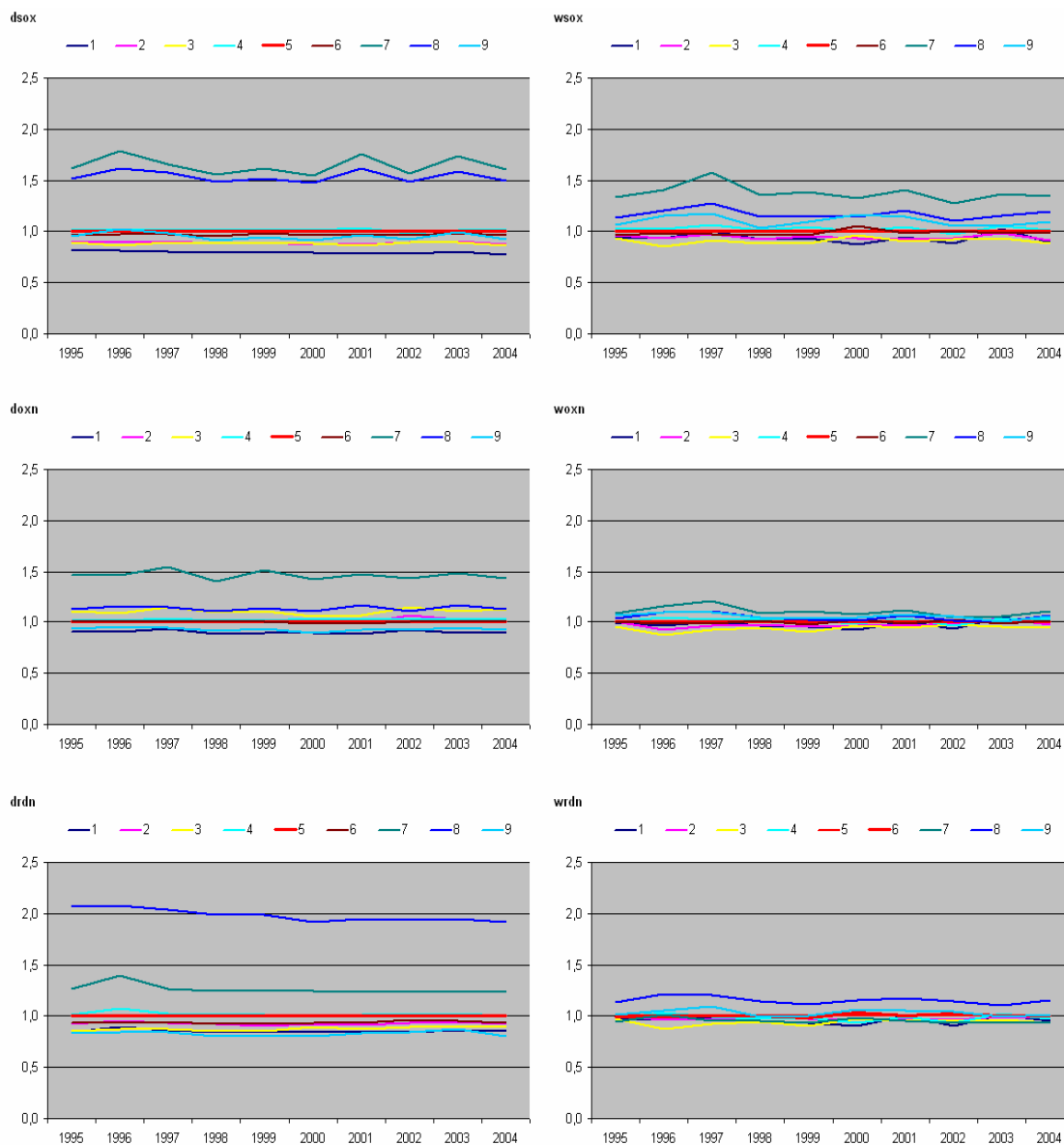


Rys. 9.2. Stosunek średnich rocznych wartości depozycji związków siarki i azotu w kwadratach sąsiednich do depozycji w kwadracie z Diabłą Górą.

Jarczew

Podobną sytuację obserwuje się dla kwadratów związanych z Jarczewem – mokra depozycja siarki i azotu była mniej zróżnicowana pomiędzy kwadratami (zwłaszcza depozycja azotu utlenionego (woxn), a większe niż w kwadracie ze stacją oddziaływanie bliskich źródeł emisji stwierdzono w kwadracie położonym na zachód i południowy zachód od stacji (Rys. 9.3). W kwadracie 8, położonym na południowy zachód od Jarczewa, sucha depozycja N_{zred} była dwukrotnie większa niż w kwadracie stacyjnym, co wraz z prognozą przedstawioną w rozdziale 9 potwierdza istnienie znaczącego źródła emisji amoniaku w tym rejonie (teren rolniczy). Kwadrat 7 i 8 (w kierunku W i SW od Jarczewa) charakteryzowały się także większą o ponad 50% suchą depozycją siarki, a 7 także większą suchą depozycją azotu utlenionego,

ze względu na położenie w nich drogi wojewódzkiej i lokalnych źródeł emisji. Również mokra depozycja siarki w tych kwadratach osiągała wartości wyższe niż w kwadracie ze stacją. W pozostałych kwadratach sucha depozycja siarki i azotu była o kilkanaście procent mniejsza niż w Jarczewie.

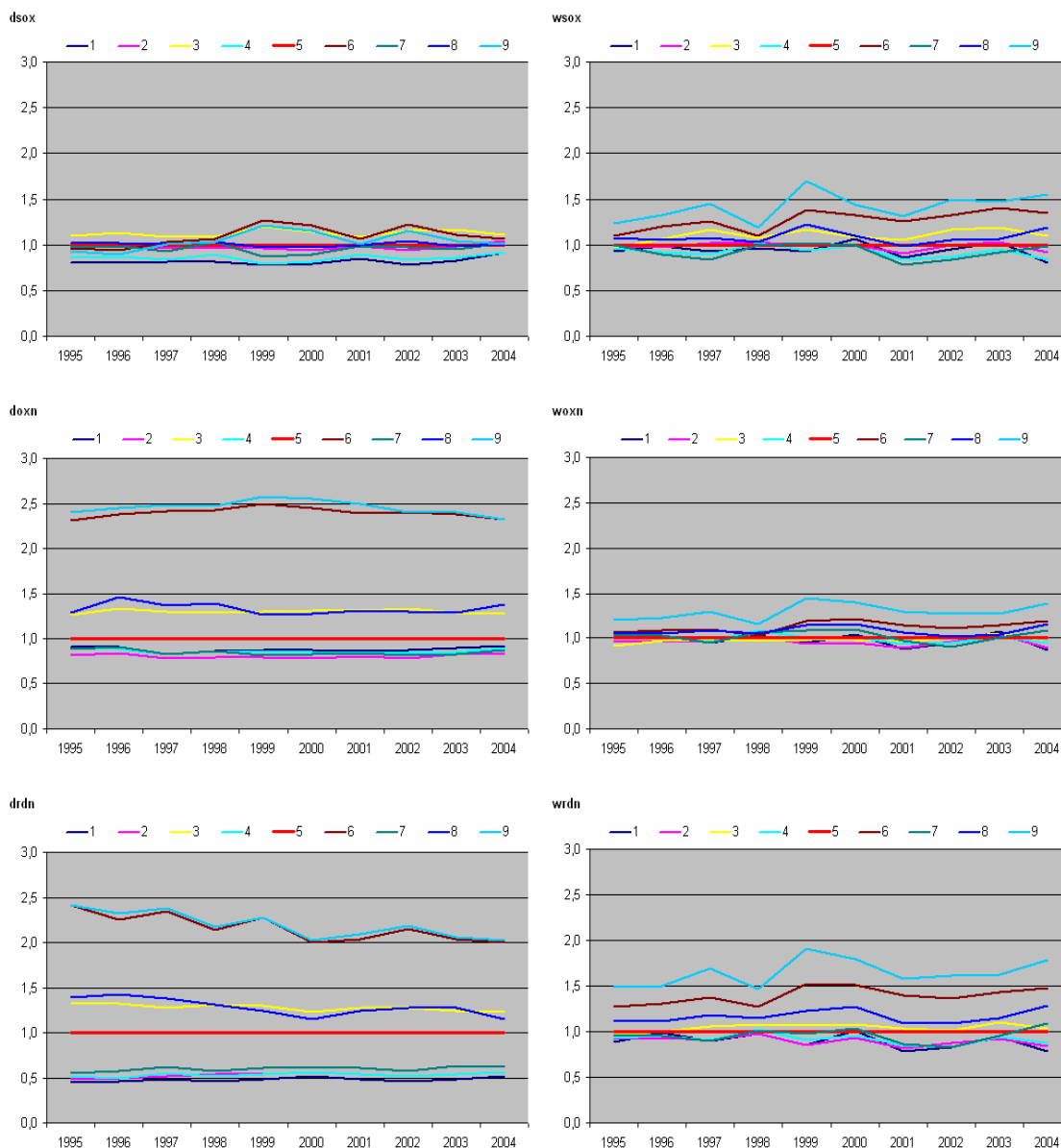


Rys. 9.3. Stosunek średnich rocznych wartości depozycji związków siarki i azotu w kwadratach sąsiednich do depozycji w kwadracie z Jarczewem.

Uzyskane wyniki potwierdzają prawidłową lokalizację stacji – niewiele mniejsze wartości suchej depozycji uzyskiwano w kwadratach położonych dookoła, poza dwoma, które pozostawały pod bardziej znaczącym wpływem bliskich źródeł emisji. Mokra depozycja – odzwierciedlająca daleki transport zanieczyszczeń – była mniej zróżnicowana pomiędzy sąsiednimi kwadratami.

Łeba

Bardzo zróżnicowana była depozycja – zarówno sucha, jak i mokra – w sąsiedztwie Łeby, która położona jest na Wybrzeżu, a aż cztery kwadraty bezpośrednio sąsiadujące z tym, w którym leży Łeba zlokalizowane są na Bałtyku.



Rys. 9.4. Stosunek średnich rocznych wartości depozycji związków siarki i azotu w kwadratach sąsiednich do depozycji w kwadracie z Łebą.

Zróżnicowanie suchej depozycji siarki (dsox) było najmniejsze – różnice pomiędzy depozycją w kwadracie z Łebą i sąsiednimi kwadratami sięgały $\pm 20\%$, przy czym mniejsze były w kwadratach położonych na morzu (1,4,7), a większe w kwadratach na lądzie, co odzwierciedla lokalizację źródeł emisji SO_x . Sucha depozycja azotu utlenionego znacząco przekroczyła (ok. 2,5 raza) wartości występujące w kwadracie z Łebą w dwóch kwadratach typowo lądowych – na południowy zachód i południe od stacji, co świadczy o wpływie źródeł komunikacyjnych na wielkość suchej depozycji N_{utl} . Również kwadraty na zachód i

południowy wschód od stacji (3 i 8, częściowo lądowe) charakteryzowały się większą wartością suchej depozycji azotu utlenionego niż kwadrat z Łebą. Sucha depozycja na morzu była mniejsza niż na lądzie. Jeszcze wyraźniej podział na kwadraty „morskie” i „lądowe” jest widoczny w przypadku suchej depozycji azotu zredukowanego – w kwadratach „lądowych” sucha depozycja N_{zred} ponad dwukrotnie przekraczała depozycję w kwadracie z Łebą, a w tych, które częściowo leżą na lądzie – o ok. 20%. W kwadratach „morskich” sucha depozycja azotu zredukowanego osiągnęła połowę wartości w kwadracie z Łebą. W przypadku mokrej depozycji o najmniejszym zróżnicowaniu między kwadratami można mówić dla azotu utlenionego, choć i w tym przypadku wartości o kilkanaście do kilkudziesięciu procent większe niż w kwadracie z Łebą notowano w kwadratach „lądowych”. Podobną sytuację stwierdzono dla mokrej depozycji siarki, choć różnice były większe. Jeszcze większe charakteryzowały mokrą depozycję azotu zredukowanego.

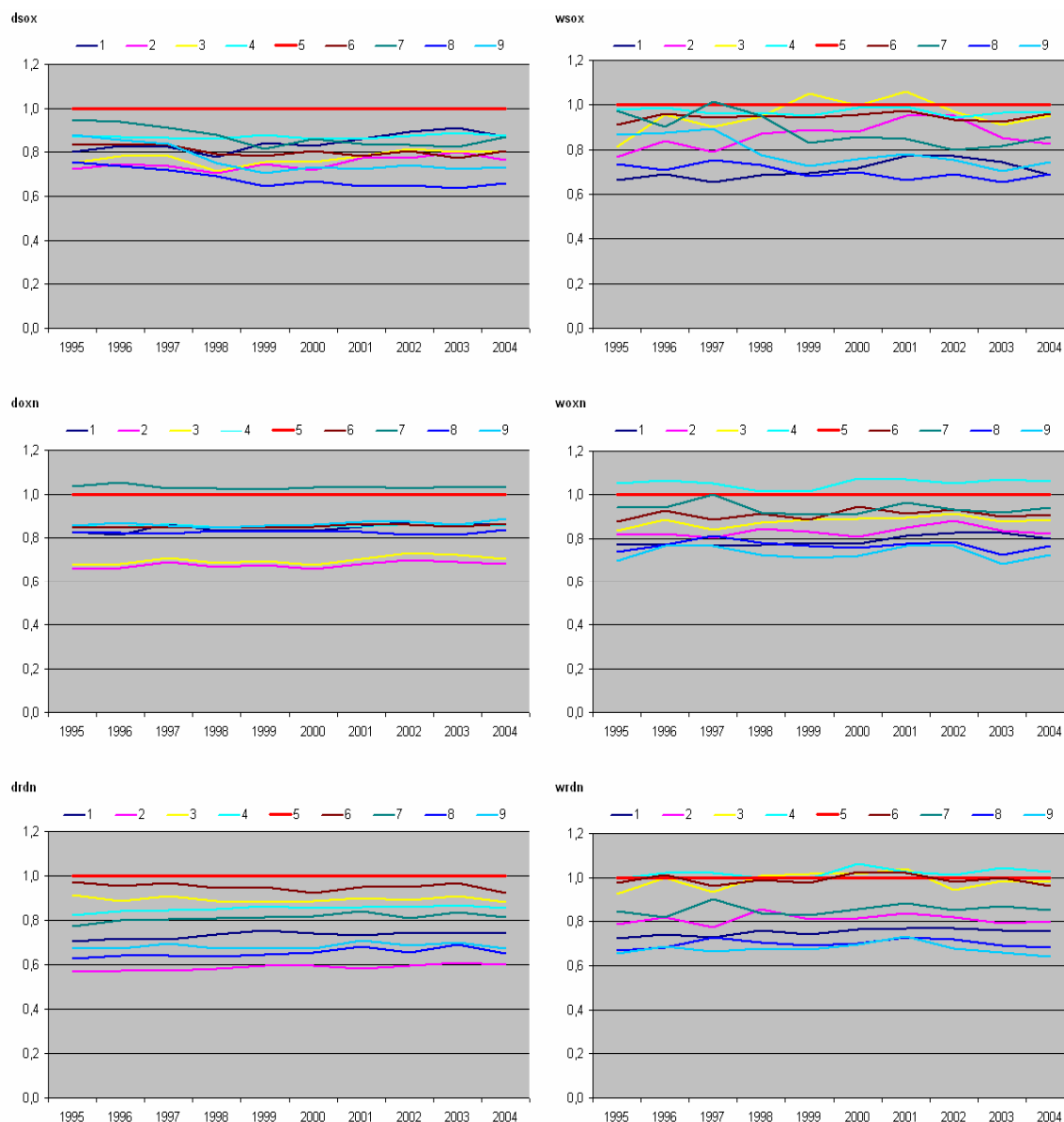
Uzyskane wyniki porównania kwadratu z Łebą i kwadratów sąsiednich pozwalają stwierdzić, że stacja ta dobrze odzwierciedla różnice pomiędzy kwadratami na lądzie i takimi, które są zlokalizowane na morzu i może monitorować napływ powietrza z nad morza na ląd i w odwrotnym kierunku. Reprezentuje ona pas wybrzeża, bardzo ważny z punktu widzenia monitorowania napływu powietrza nad obszar kraju.

Śnieżka

W odróżnieniu od stacji nizinnych, w kwadracie ze Śnieżką wielkości zarówno suchej, jak i mokrej depozycji związków siarki i azotu były na ogół większe niż w kwadratach sąsiednich (Rys. 9.5). W przypadku suchej depozycji siarki ($dsox$) różnice pomiędzy kwadratem ze Śnieżką a kwadratami sąsiednimi sięgały od kilkunastu do ponad 30%. W przypadku suchej depozycji azotu utlenionego ($doxn$) można podzielić kwadraty na trzy grupy: kwadrat na południowy zachód od Śnieżki, w większości położony na terenie Czech i w małej części na terenie Niemiec, w którym depozycja była większa niż w kwadracie ze Śnieżką (lokalne źródła przemysłowe), kwadraty na północny wschód i wschód (w całości na terenie Polski), gdzie depozycja była o 30% mniejsza niż w kwadracie ze Śnieżką i pozostałe kwadraty, w których różnica osiągnęła poniżej 20%. Sucha depozycja azotu zredukowanego ($drdn$) malała w kolejnych kwadratach osiągając od 90% (w kwadracie na południowy wschód od stacji, polsko-czeskim) do 60% wartości z kwadratu ze Śnieżką (w kwadracie na północny wschód, polskim). Mokra depozycja siarki ($wsox$) w większości lat we wszystkich kwadratach sąsiednich była mniejsza niż w kwadracie ze Śnieżką. Różnice sięgały od kilku do trzydziestu kilku procent. Najbliższe wartości uzyskano dla kwadratów reprezentujących pas Karkonoszy. Mokra depozycja azotu ($woxn$) w kwadracie położonym na północny zachód od Śnieżki, bliżej zachodniej granicy Polski była większa niż w kwadracie ze stacją; w pozostałych kwadratach była od kilku do 30% mniejsza (najmniejsza w kwadratach czeskich). Natomiast mokra depozycja azotu zredukowanego ($wrdn$) w trzech kwadratach górskich (3, 4, 6) była bardzo zbliżona do wartości z kwadratu ze Śnieżką, a dla pozostałych o 20-30% mniejsza (najmniejsza w kwadratach na terenie Czech).

Spośród wszystkich stacji najmniej reprezentatywna dla rejonu, w którym jest zlokalizowana wydaje się być stacja na Śnieżce. Również kwadraty sąsiednie częściowo obejmują tereny górskie, częściowo położone niżej. Stacja na Śnieżce odzwierciedla stan zanieczyszczenia atmosfery na obszarach wysokogórskich i dla takich obszarów jest reprezentatywna. Nie jest reprezentatywna dla swojego kwadratu o skomplikowanej orografii i dużych różnicach wysokości. Ma jednak ważną

rolę w weryfikacji zunifikowanego modelu EMEP – pod warunkiem, że uzyskiwane na niej wyniki będą odnoszone do poziomu w modelu, który odpowiada wysokości góry, a nie do średniego poziomu w kwadracie.



Rys. 9.5. Stosunek średnich rocznych wartości depozycji związków siarki i azotu w kwadratach sąsiednich do depozycji w kwadracie ze Śnieżką.

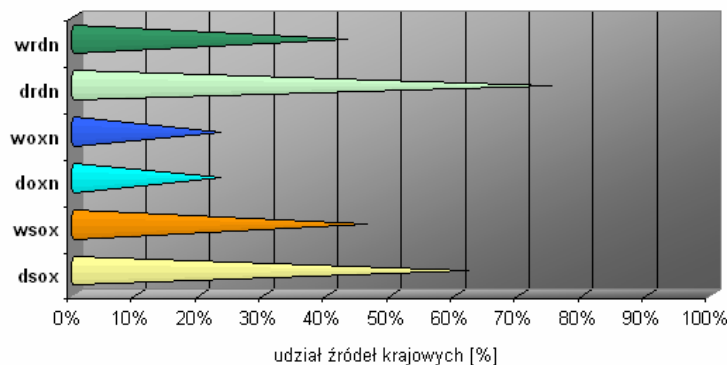
9.2. Udział krajowych źródeł emisji w depozycji na stacjach i w ich sąsiedztwie w 2004 roku

Dokonano oceny udziału źródeł krajowych w kształtowaniu suchej i mokrej depozycji związków siarki i azotu w kwadratach, w których zlokalizowana jest każda ze stacji i w ośmiu kwadratach bezpośrednio z nimi sąsiadujących w roku 2004.

Diabla Góra

W kwadracie, w którym zlokalizowana jest stacja Diabla Góra źródła krajowe (w tym lokalne) dominują w kształtowaniu suchej depozycji azotu zredukowanego (drdn) i siarki (dsox) (60-70% depozycji pochodzi z tych źródeł). Mokra depozycja tych

zanieczyszczeń (wsox, wrdn) jest w większym stopniu wynikiem emisji w innych krajach (Rys. 9.6). W niewiele ponad 20% krajowe źródła przyczyniają się do depozycji (zarówno suchej jak i mokrej) azotu utlenionego (doxn, woxn) Oznacza to dominację źródeł spoza granic kraju.



Rys. 9.6. Udział krajowych źródeł emisji w depozycji siarki i azotu w kwadracie z Diablą Górą. 2004. Źródło: zunifikowany model EMEP.

Trzy kwadraty spośród sąsiadujących z tym, w którym leży Diabla Góra są zlokalizowane w większości poza granicą Polski. Udział polskich źródeł w suchej depozycji siarki w tych kwadratach jest najmniejszy i wynosi od 47 do 54%, czyli mniej niż w kwadracie ze stacją. Kwadrat położony na zachód od stacyjnego w połowie leży w Polsce a w połowie w okręgu Kaliningradzkim – w nim również udział polskich źródeł jest mniejszy niż w kwadracie z Diablą Górą. W pozostałych, leżących na terenie Polski, w kierunku E, SE, S, SW od omawianego kwadratu, udział polskich źródeł w suchej depozycji siarki jest większy i sięga do 70%.

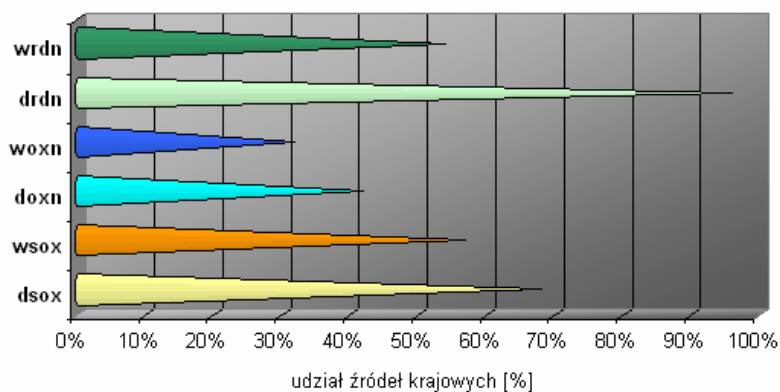
W przypadku mokrej depozycji siarki udział polskich źródeł jest najmniejszy w tych kwadratach, które leżą poza granicą. W pozostałych – również w tym, w którym zlokalizowana jest stacja – udział źródeł krajowych i zagranicznych jest bardzo zbliżony (ok. 50%).

Sucha i mokra depozycja azotu utlenionego w kwadratach sąsiadujących ze stacją wykazuje tę samą prawidłowość: większy udział krajowych źródeł w kwadratach które leżą w Polsce, a mniejszy w tych po drugiej stronie granicy. Udział ten jednak waha się od 17 do 28% - przy 23% udziale w kwadracie ze stacją.

W przypadku azotu zredukowanego widać bardzo wyraźne oddziaływanie lokalnych źródeł na wielkość suchej depozycji – w kwadratach poza granicą udział polskich źródeł w depozycji wynosi 24-40%, a w tych które leżą na terytorium kraju udział ten sięga aż 80% (więcej niż dla stacji). W mokrej depozycji udział krajowych źródeł jest większy niż w przypadku suchej za granicą, a mniejszy w kraju i wynosi od 28% w kwadracie na północ od stacji do 53% w kwadracie na południe.

Jarczew

Kwadrat, w którym położona jest stacja Jarczew jest jedynym spośród omawianych kwadratów ze stacjami, który w całości jest położony na terenie kraju. Znajduje to odzwierciedlenie w wielkości udziałów polskich źródeł emisji w kształtowaniu depozycji związków siarki i azotu (Rys. 9.7). Dla wszystkich analizowanych zanieczyszczeń udział ten jest największy – wynosi od 96% w przypadku suchej depozycji azotu zredukowanego (drdn) do 32% w przypadku mokrej depozycji azotu utlenionego (woxn).

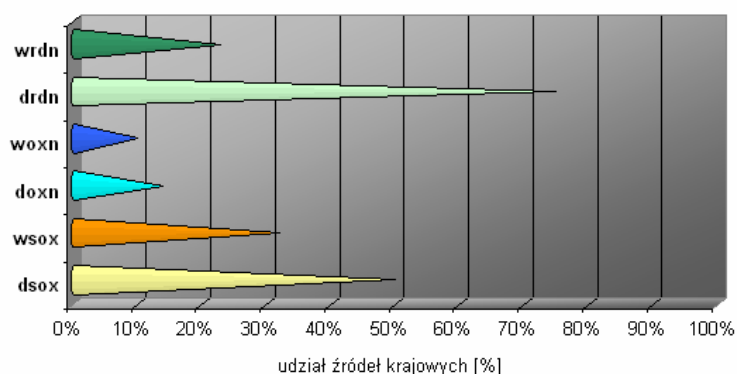


Rys. 9.7. Udział krajowych źródeł emisji w depozycji siarki i azotu w kwadracie z Jarczewem. 2004. Źródło: zunifikowany model EMEP.

Dla wszystkich zanieczyszczeń jest to obszar kraju, który w najmniejszym stopniu narażony jest na oddziaływanie źródeł zewnętrznych, a tym samym a tym samym depozycja zanieczyszczeń kształtowana jest w większości przez własne źródła. W większości przypadków kwadraty dookoła tego, w którym leży Jarczew wykazują podobny udział krajowych źródeł w depozycji (w przypadku suchej depozycji siarki kwadraty na południe od stacji, a w przypadku mokrej depozycji kwadrat na zachód od stacji są w jeszcze większym stopniu pod wpływem źródeł krajowych).

Łeba

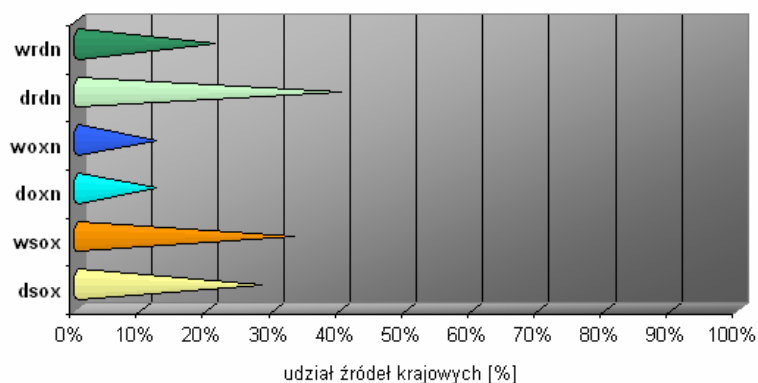
Kwadrat z Łebą jest częściowo położony na lądzie a częściowo na morzu. Depozycja siarki i azotu utlenionego jest tu w mniejszym stopniu zależna od emisji z krajowych źródeł niż na stacjach położonych na północnym wschodzie Polski (w Suwałkach i Diablej Górze). Wyraźnie natomiast zaznacza się wpływ ruchu statków na Morzu Bałtyckim. Udział polskich źródeł w suchej depozycji siarki (dsox) sięga blisko 50%, a w mokrej (wsox) ok. 30% (Rys. 9.8). W kwadratach sąsiadujących z kwadratem z Łebą, które leżą na morzu udział polskich źródeł w suchej depozycji siarki sięga 40-48%, natomiast w kwadratach sąsiadujących, położonych w głębi lądu udział ten wzrasta do ok. 60%. Podobnie w przypadku mokrej depozycji siarki – mniejszy udział polskich źródeł jest typowy dla kwadratów „morskich” (27-33%), a większy dla kwadratów „lądowych” (33-38%). Najwyraźniej podział ten jest widoczny w przypadku suchej depozycji azotu zredukowanego – w kwadratach na północ od stacji udział źródeł krajowych wynosi 30-40% i rośnie w miarę posuwania się w głąb lądu, osiągając ponad 70% w kwadratach na południowy wschód, południe i południowy zachód od stacji.



Rys. 9.8. Udział krajowych źródeł emisji w depozycji siarki i azotu w kwadracie z Łebą. 2004. Źródło: zunifikowany model EMEP.

Śnieżka

Lokalizacja kwadratu ze Śnieżką na granicy polsko-czeskiej, niedaleko granicy z Niemcami sprawia, że znajduje się on pod wpływem nie tylko polskich źródeł emisji, ale także czeskich i niemieckich. Udział polskich źródeł jest najmniejszy spośród wszystkich omawianych kwadratów ze stacjami – nie przekracza dla żadnego zanieczyszczenia 40% (Rys. 9.9). Najmniejszy jest dla tlenowych związków azotu – zarówno dla suchej (doxn) jak i mokrej depozycji (woxn) wynosi 12%, największy zaś dla suchej depozycji azotu zredukowanego (drdn) – 40%. Jest to jedyny kwadrat ze stacją, w którym udział polskich źródeł w mokrej depozycji siarki jest większy niż w suchej depozycji.



Rys. 9.9. Udział krajowych źródeł emisji w depozycji siarki i azotu w kwadracie ze Śnieżką. 2004. Źródło: zunifikowany model EMEP.

Kwadraty w sektorze południowym w stosunku do stacji leżą na terenie Czech, co powoduje, że depozycja analizowanych zanieczyszczeń jest tam zdominowana przez źródła czeskie. W sektorze północnym, a szczególnie na północny wschód od stacji rośnie oddziaływanie polskich źródeł, ale w nieznacznym stopniu. Ze względu na lokalizację oraz dominujący kierunek ruchu mas powietrza (z zachodu) źródła polskie oddziałują w większym stopniu na tereny położone we wschodniej połowie kraju. Stacja na Śnieżce nastawiona jest na monitorowanie napływu zanieczyszczeń z zachodu i południowego zachodu Europy.

Generalnie można stwierdzić, że polskie stacje EMEP-u są zlokalizowane tak, że uzyskiwane na nich wyniki w znacznym stopniu odzwierciedlają transgraniczny napływ zanieczyszczeń. Mogą też służyć do oceny wpływu zanieczyszczeń z Polski. W największym stopniu pod wpływem źródeł krajowych pozostaje stacja w Jarczewie.

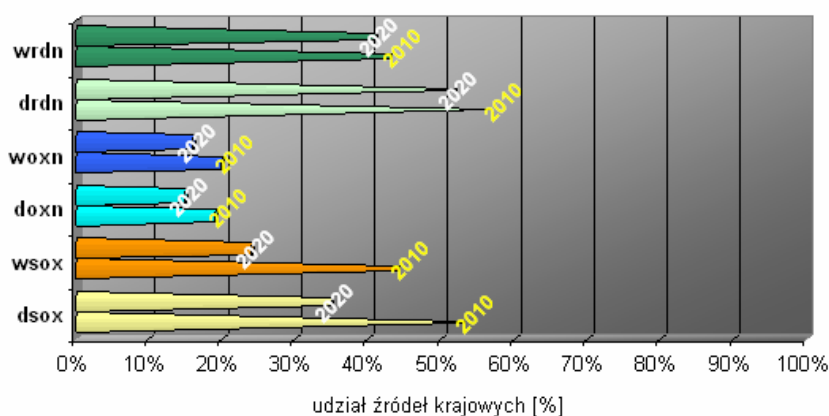
Na wszystkich stacjach źródła krajowe w największym stopniu przyczyniają się do wielkości suchej depozycji azotu zredukowanego. Świadczy o tym nie tylko największy udział polskich źródeł w depozycji, ale także ich malejący wpływ w kwadratach sąsiadujących z kwadratami ze stacjami, ale zlokalizowanych poza granicami kraju.

9.3. Prognozowany udział krajowych źródeł emisji w depozycji na stacjach w ich sąsiedztwie w latach 2010 i 2020

Monitoring, który realizowany jest na stacjach w ramach programu EMEP, jest z założenia przedsięwzięciem długofalowym, zaplanowanym na lata. Zatem optymalna lokalizacja stacji powinna zapewnić, że zachodzące zmiany w ich rejonie, znajdujące odzwierciedlenie w rezultatach pomiarów, wynikają z prowadzonej polityki redukcji emisji zanieczyszczeń powietrza, a nie ze zmian w bezpośrednim sąsiedztwie stacji (tak, jak to miało miejsce w przypadku stacji w Suwałkach). Dlatego sprawdzono, czy i jak w przyszłości – w latach 2010 i 2020 – zmienią się udziały polskich źródeł emisji w kształtowaniu depozycji w rejonach reprezentowanych przez te stacje (w kwadratach ze stacjami i sąsiednich) i czy w dalszym ciągu uzyskiwane wyniki będą odzwierciedlać napływ zanieczyszczeń z dalekich źródeł.

Diabla Góra

W kwadracie w którym zlokalizowana jest stacja Diabla Góra źródła krajowe (w tym lokalne) dominować będą w kształtowaniu suchej depozycji azotu zredukowanego (drdn) i siarki (dsox - tylko w 2010 roku) - ponad 50% depozycji pochodzić będzie z własnych źródeł. Mokra depozycja wszystkich zanieczyszczeń kwasotwórczych będzie w większym stopniu wynikiem emisji w innych krajach (Rys. 9.10). W najmniejszym stopniu (poniżej 20%) krajowe źródła przyczyniać się będą do depozycji (zarówno suchej jak i mokrej) azotu utlenionego (doxn i woxn). Oznacza to prognozowaną dominację źródeł spoza granic kraju dla wszystkich zanieczyszczeń poza azotem zredukowanym.



Rys. 9.10. Prognozowany udział krajowych źródeł emisji w depozycji siarki i azotu w kwadracie z Diablą Górą. 2010 i 2020. Źródło: zunifikowany model EMEP.

Udział polskich źródeł w suchej depozycji siarki w kwadratach sąsiadujących z kwadratem z Diabłą Górą, które w większości leżą poza granicą Polski, będzie mniejszy niż w kwadracie ze stacją. W pozostałych, leżących na terenie Polski, w kierunku E, SE, S od omawianego kwadratu, udział polskich źródeł w suchej depozycji siarki będzie większy.

W przypadku mokrej depozycji siarki udział polskich źródeł będzie najmniejszy w tych kwadratach, które leżą poza granicą, szczególnie w roku 2010. Udział polskich źródeł prognozowany na rok 2020 we wszystkich dziewięciu kwadratach będzie zbliżony.

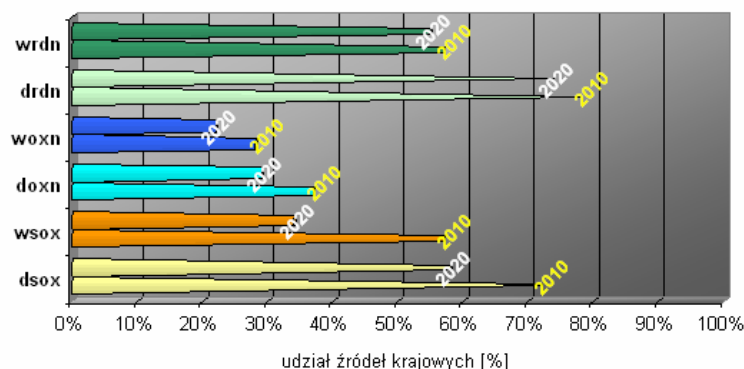
Sucha i mokra depozycja azotu utlenionego w kwadratach sąsiadujących ze stacją wykazywać będzie tę samą prawidłowość: większy udział krajowych źródeł w kwadratach które leżą w Polsce, a mniejszy w tych po drugiej stronie granicy.

W przypadku suchej depozycji azotu zredukowanego w kwadratach poza granicą udział polskich źródeł w depozycji będzie mniejszy niż rosyjskich, a w tych które leżą na terytorium kraju udział ten będzie wzrastał w miarę posuwania się w głąb kraju. W mokrej depozycji udział krajowych źródeł będzie większy niż w przypadku suchej za granicą, a mniejszy w kraju.

Te same kraje, choć w różnym stopniu, przyczyniać się będą do kształtowania depozycji związków siarki i azotu w kwadracie z Diabłą Górą i sąsiadujących z nim.

Jarczew

Fakt, że kwadrat ze stacją z Jarczewem jest w całości położony na terenie kraju znajduje odzwierciedlenie w wielkości udziałów polskich źródeł emisji w kształtowaniu depozycji związków siarki i azotu (Rys. 9.11). Dla suchej depozycji siarki (dsox) oraz suchej i mokrej azotu zredukowanego (drdn i wrdn) udział ten będzie przekraczał 50% zarówno w roku 2010, jak i w 2020, a dla mokrej depozycji siarki (wsox) – tylko w 2010. Depozycja N_{zred} zdominowana będzie przez polskie źródła emisji amoniaku w przyszłości, co wynika z małego zasięgu oddziaływania tych źródeł. Depozycja azotu utlenionego (zwłaszcza mokra - woxn) w większości odzwierciedlać będzie napływ ze źródeł emisji położonych poza granicami Polski.



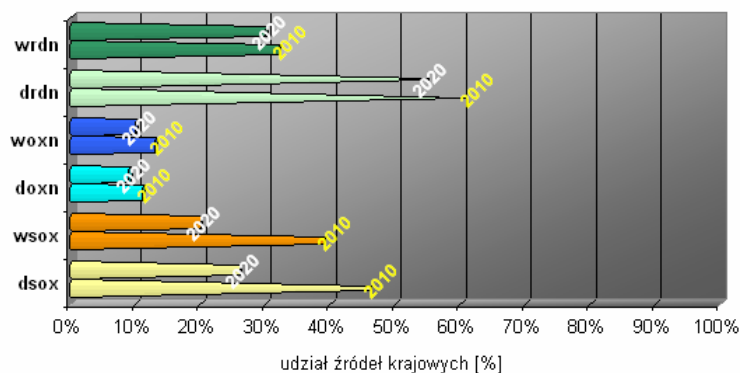
Rys. 9.11. Prognozowany udział krajowych źródeł emisji w depozycji siarki i azotu w kwadracie z Jarczewem. 2010 i 2020. Źródło: zunifikowany model EMEP.

Stacja w Jarczewie reprezentuje dla wszystkich zanieczyszczeń obszar kraju, który w najmniejszym stopniu podlegać będzie oddziaływaniu źródeł położonych poza granicami Polski, a tym samym a tym samym depozycja zanieczyszczeń kształtowana będzie w większości przez własne źródła. W większości kwadratów dookoła tego, w którym leży Jarczew udział krajowych źródeł w depozycji będzie

podobny (kwadraty na południe od stacji będą w jeszcze większym stopniu pod wpływem źródeł krajowych).

Łeba

Kwadrat z Łebą jest częściowo położony na lądzie a częściowo na morzu. Depozycja siarki i azotu utlenionego (sox i nox) będzie tu w mniejszym stopniu zależna od emisji z krajowych źródeł niż ze źródeł poza granicami. Podobnie, jak na innych stacjach, w najmniejszym stopniu depozycja azotu utlenionego (doxn i woxn) będzie determinowana przez polskie źródła emisji. (Rys. 9.12)



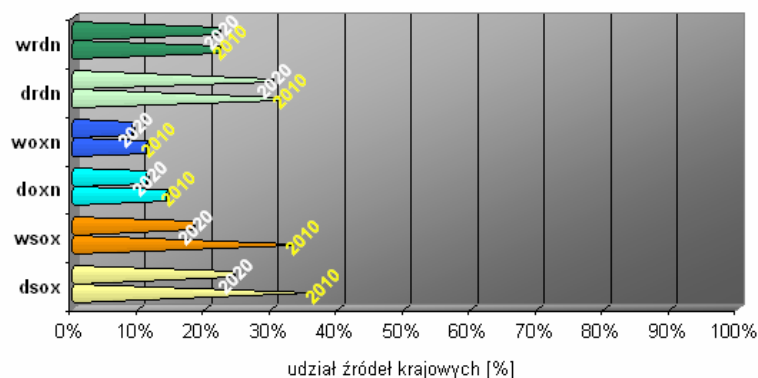
Rys. 9.12. Udział krajowych źródeł emisji w depozycji siarki i azotu w kwadracie z Łebą. 2004. Źródło: zunifikowany model EMEP.

W kwadratach sąsiadujących z kwadratem z Łebą, które leżą na morzu udział polskich źródeł w suchej depozycji siarki i azotu utlenionego będzie mniejszy niż udział emisji ze statków pływających po Morzu Bałtyckim. Natomiast w kwadratach położonych w głębi lądu udział ten wzrośnie, choć w przypadku suchej depozycji azotu utlenionego ważną rolę odgrywać będą źródła niemieckie. Podobnie w przypadku mokrej depozycji siarki i azotu utlenionego – oddziaływanie źródeł niemieckich będzie zbliżone lub większe niż polskich we wszystkich kwadratach sąsiadujących z Łebą. Najwyraźniej podział na kwadraty morskie i lądowe będzie widoczny w przypadku depozycji azotu zredukowanego.

Śnieżka

Specyficzna lokalizacja kwadratu ze Śnieżką w pobliżu zbiegu granic trzech krajów spowoduje, że udział polskich źródeł emisji w kształtowaniu depozycji wszystkich badanych zanieczyszczeń kwasotwórczych będzie najmniejszy spośród wszystkich omawianych stacji (Rys. 9.13). Najmniejszy będzie dla tlenowych związków azotu – zarówno dla suchej (doxn) jak i mokrej depozycji (woxn), największy zaś dla suchej (dsox) i mokrej (wsox) depozycji siarki w roku 2010. W 2020 największy będzie udział polskich źródeł emisji amoniaku w suchej depozycji azotu zredukowanego (drdn).

Kwadraty w sektorze południowym w stosunku do stacji leżą na terenie Czech, co spowoduje, że depozycja analizowanych zanieczyszczeń będzie tam zdominowana przez źródła czeskie. W sektorze północnym, a szczególnie na północny wschód od stacji wzrośnie oddziaływanie polskich źródeł. Stacja na Śnieżce nastawiona jest na monitorowanie napływu zanieczyszczeń z zachodu i południowego zachodu Europy i rolę tę będzie spełniać również w przyszłości.



Rys. 9.13. Prognozowany udział krajowych źródeł emisji w depozycji siarki i azotu w kwadracie ze Śnieżką. 2010 2020. Źródło: zunifikowany model EMEP.

Podsumowanie

- Polskie stacje EMEP-u są zlokalizowane tak, że uzyskiwane na nich wyniki w znacznym stopniu odzwierciedlają transgraniczny napływ zanieczyszczeń;
- W latach 2010 i 2020 udział krajowych źródeł emisji w kształtowaniu depozycji w rejonie tych stacji będzie mały;
- W największym stopniu pod wpływem źródeł krajowych pozostawała i pozostawać będzie w przyszłości stacja w Jarczewie;
- Analiza sytuacji w kwadratach sąsiadujących z kwadratami ze stacjami potwierdza adekwatną do celu działania lokalizację polskich stacji EMEP-u – zarówno w przeszłości, obecnie, jak i w przyszłości.

Podsumowanie i wnioski

Na początku pracy postawiono ogólną tezę, iż polskie stacje monitoringu tła zanieczyszczenia atmosfery, funkcjonujące w ramach programu EMEP są istotnym i sprawnie działającym elementem systemu monitoringu i modelowania dalekiego transportu zanieczyszczeń na obszarze Europy, a w szczególności w Polsce. Jest to system, dzięki któremu istnieje możliwość bieżącej oceny poziomu tła zanieczyszczeń w Europie i w Polsce na podstawie pomiarów i obliczeń modelowych, weryfikowanych przez rezultaty pomiarów, jak również prognozowania tego tła w przyszłości na podstawie rezultatów pracy modelu. System ten jest powszechnie stosowany na arenie międzynarodowej do oceny skuteczności dotychczasowych Protokółów do Konwencji w sprawie transgranicznego zanieczyszczenia powietrza na dalekie odległości, jak również do tworzenia nowych protokółów ograniczania emisji zanieczyszczeń. Jest on również przydatny do opracowywania strategii ograniczania emisji zanieczyszczeń i wprowadzania standardów emisyjnych w skali kraju, które pomogą osiągać standardy środowiskowe, zarówno na terenach zagrożonych, jak i na terenach o niewielkiej antropopresji, a szczególnie na obszarach wymagających ochrony. Istotną rolę w systemie oceny transgranicznego przepływu zanieczyszczeń odgrywają stacje górskie, w tym polska stacja Śnieżka. Uzyskane na tego typu stacjach wyniki wskazują na konieczność ulepszenia w modelu parametryzacji procesów opisujących transport zanieczyszczeń w warunkach górskich.

W ramach pracy dokonano oceny przestrzenno-czasowej zmienności stężeń i depozycji związków kwasotwórczych badanych na polskich stacjach EMEP-u. W jej toku starano się powiązać ze sobą dane i informacje pochodzące z różnych źródeł: wyniki pomiarów na stacjach, rezultaty obliczeń modelowych, inwentaryzację emisji w Polsce i w Europie oraz dane meteorologiczne, posługując się przy tym analizą typu źródło-receptor i dokonując prognozy stanu zanieczyszczenia atmosfery na poziomie tła na lata 2010 i 2020, opartej o przyjęte scenariusze redukcji emisji na obszarze EMEP-u i w Polsce. Na tej podstawie wnioskowano o skuteczności funkcjonowania tego systemu dla oceny transgranicznego transportu zanieczyszczeń.

Istotą pracy stanowiło maksymalne wykorzystanie i powiązanie ze sobą danych pomiarowych i informacji uzyskanych dzięki obliczeniom modelowym, które zostały zebrane i poddane wspólnemu opracowaniu (po raz pierwszy w tak szczegółowym zakresie). Na potrzeby pracy zgromadzono i opracowano dobowe wyniki pomiarów ze wszystkich polskich stacji EMEP-u oraz dobowe rezultaty obliczeń modelowych, udostępnione przez Meteorologiczne Centrum Syntetyzujące - Zachód EMEP. Specjalnie do realizacji zadań postawionych w pracy wykonano obliczenia modelowe dla kwadratów 50x50 km, w których zlokalizowane są polskie stacje EMEP-u i kwadratów sąsiednich, które umożliwiły określenie udziału emisji z poszczególnych krajów i obszarów w domenie EMEP-u w obecnej i prognozowanej na lata 2010 i 2020 depozycji związków kwasotwórczych. Wykorzystano w ten sposób możliwości modelu do określenia wkładu krajowych i europejskich źródeł emisji do wielkości depozycji kwasotwórczych zanieczyszczeń atmosfery w rejonach reprezentowanych przez stacje w zależności od ich położenia w polu emisji oraz czasowych zmian wielkości emisji. Umożliwiło to wnioskowanie o stopniu zanieczyszczenia atmosfery na poziomie tła oraz prognozę stanu zanieczyszczenia w atmosferze w rejonach zdominowanych przez daleki transport zanieczyszczeń. Idea pracy polegała na kompleksowym podejściu do zagadnień związanych przede wszystkim z dalekim transportem zanieczyszczeń atmosfery w ujęciu czasowo-przestrzennym, z uwzględnieniem mechanizmów kształtujących stopień zanieczyszczenia atmosfery i

wielkość depozycji substancji zakwaszających. Dzięki temu określono czynniki dominujące w kształtowaniu stanu zanieczyszczenia atmosfery w rejonach badających tło i wskazano główne źródła emisji oddziałujące na ten stan – obecnie i w przyszłości.

Ogólne wnioski potwierdzające tezy pracy można sformułować następująco:

- Znaczne redukcje emisji tlenków siarki i nieco mniejsze tlenków azotu i amoniaku znajdują odzwierciedlenie w mierzonych na polskich stacjach EMEP-u stężeniach związków siarki i azotu, zarówno w powietrzu, jak i w opadach. Na wszystkich stacjach malejące trendy stężenia związków siarki w powietrzu i opadach były bardziej znaczące niż trendy związków azotu, co jest spójne z trendami emisji ze źródeł w Polsce i poza jej granicami. Stężenia zanieczyszczeń pierwotnych mały bardziej niż stężenia zanieczyszczeń wtórnych na wszystkich stacjach, co może świadczyć o większym ograniczaniu wpływu lokalnych niż dalekich źródeł emisji na kształtowanie stężeń w rejonach reprezentowanych przez stacje.
- Wyniki pomiarów stężeń w powietrzu i opadach wykazują zmienność sezonową związaną z sezonowymi zmianami emisji związków siarki i azotu, jak również z warunkami meteorologicznymi, zróżnicowanymi między sezonami na wszystkich polskich stacjach EMEP-u, za wyjątkiem stacji wysokogórskiej na Śnieżce. W kształtowaniu sezonowych zmian depozycji znaczącą rolę odgrywa sezonowy przebieg wysokości opadów.
- Rozmieszczenie głównych obszarów emisji związków kwasotwórczych w Europie jest dla Polski niekorzystne. Zlokalizowane są one w większości na zachód, południowy i północny zachód od granic naszego kraju. A stamtąd najczęściej docierają nad Polskę masy powietrza, zwłaszcza wilgotne masy pochodzenia polarno-morskiego, przynoszące opady atmosferyczne. Analiza sektorowa wykazała związek wielkości stężenia i depozycji związków siarki i azotu na polskich stacjach EMEP-u z lokalizacją tych obszarów w Europie zachodniej. W kształtowaniu wielkości depozycji omawianych zanieczyszczeń decydującą rolę odgrywa wysokość opadu. Na wszystkich stacjach największa depozycja do podłoża związana była z opadami, które miały miejsce podczas napływu mas powietrza z sektora zachodniego.
- Zunifikowany model EMEP jest narzędziem odzwierciedlającym rzeczywisty stan zanieczyszczenia atmosfery i wielkość depozycji związków kwasotwórczych w rejonach reprezentowanych przez stacje pomiarowe. W pracy dokonano porównania rezultatów obliczeń modelowych i wyników pomiarów w różnej skali czasowej - rok, sezon, epizody, trendy. Zgodność wyników obliczeń modelowych i pomiarów była zadowalająca w przypadku badanych zanieczyszczeń opadów na wszystkich stacjach nizinnych – zarówno dla stężenia w opadach, jak i dla depozycji. Wiele epizodów podwyższonych stężeń zanieczyszczeń powietrza znajdowało odzwierciedlenie w rezultatach obliczeń modelowych, szczególnie na stacjach nizinnych. Obliczenia modelowe w większości przypadków potwierdziły wykryte przez pomiary trendy malejące stężeń w powietrzu i opadach oraz depozycji większości badanych składników na wszystkich stacjach. Model

dobrze odzwierciedla wyniki uzyskiwane na polskich stacjach EMEP-u i pomyślnie przeszedł szczegółową weryfikację obejmującą wartości roczne, miesięczne, epizody i trendy. Można zatem uznać, że wyniki obliczeń modelowych mogą być ekstrapolowane na większe obszary, w których nie ma stacji pomiarowych, a prognoza oparta o wyniki obliczeń modelowych jest wiarygodna. Tym samym potwierdzono ważność dwóch głównych składowych systemu ocen i prognoz zanieczyszczenia atmosfery w Europie, funkcjonujących w ramach programu EMEP: stacji pomiarowych i zunifikowanego modelu.

- Depozycja związków siarki i azotu w rejonach reprezentowanych przez polskie stacje EMEP-u jest w chwili obecnej i będzie w przyszłości zdominowana przez źródła emisji położone poza granicami kraju. Potwierdza to przeprowadzona w pracy analiza źródło-receptor, pozwalająca na określenie głównych obszarów źródłowych dla depozycji w określonych rejonach, obecnie oraz w latach 2010 i 2020. Widać tu wyraźnie silny wpływ transgranicznego transportu zanieczyszczeń na kształtowanie depozycji zanieczyszczeń kwasotwórczych w Polsce. Podobnie, jak obecnie źródła emisji położone za północny zachód, zachód i południowy zachód od stacji będą odgrywały dużą rolę w kształtowaniu wielkości przyszłych depozycji siarki i azotu w rejonach reprezentowanych przez polskie stacje EMEP-u. Warto jednak podkreślić rosnącą rolę krajów i obszarów położonych na południe i południowy wschód od Polski w kształtowaniu depozycji związków kwasotwórczych w przyszłości, co może się wiązać z mniej intensywnym ograniczaniem emisji siarki i azotu w tych krajach, niż w Europie zachodniej.

Przedstawione powyżej wnioski, wynikające z kompleksowej analizy stężeń powietrza i opadach oraz depozycji do podłoża związków zakwaszających na stacjach EMEP-u w Polsce, potwierdziły tezy pracy.

Jednocześnie analiza ta wskazała na konieczność i kierunki dalszych badań, związanych z monitorowaniem i modelowaniem transgranicznego transportu zanieczyszczeń. Przede wszystkim chodzi tu o problemy związane z rozbieżnością wyników obliczeń modelu i pomiarów na stacjach wysokogórskich, reprezentowanych w warunkach polskich przez stację Śnieżka. Rozbieżności pomiędzy wynikami obliczeń dla kwadratu ze Śnieżką a wynikami pomiarów na szczycie góry były największe. Stwierdzono, że pierwszą przyczyną rozbieżności wyników jest różnica pomiędzy wysokością Śnieżki a średnią wysokością kwadratu, w którym jest ona zlokalizowana. Do porównań należałoby wykorzystywać dane z innego poziomu modelu i na ich podstawie weryfikować wyniki obliczeń modelowych. Stacja wysokogórska Śnieżka odgrywa szczególną rolę w systemie monitoringu EMEP-u podobnie, jak inne stacje górskie. Wskazuje ona, że aktualna parametryzacja procesów opisujących transport zanieczyszczeń w warunkach górskich wymaga ulepszenia. Stacje wysokogórskie pełnią ważną rolę w weryfikacji modelu, choć nie są reprezentatywne dla kwadratów, w których są zlokalizowane, głównie ze względu na znaczne różnice poziomów w kwadratach górskich.

Problem ten wskazuje również na konieczność weryfikacji modelu w trzech wymiarach. Jak dotąd brakuje pomiarów pionowych profili stężeń, które można by porównać z wynikami modelu. Zdecydowana większość dotychczasowych porównań wyników obliczeń i pomiarów przeprowadzana była dla najniższego poziomu modelu.

Kolejnym wnioskiem dotyczącym modelu zunifikowanego EMEP, wynikającym z analiz przeprowadzonych w pracy jest konieczność zwiększenia jego rozdzielczości poziomej. Wykazało to porównanie jego wyników z pomiarami na Śnieżce. Wydaje się, że zwiększenie rozdzielczości do 10x10 km, zwłaszcza w terenach górskich, powinno poprawić zgodność wyników obliczeń z pomiarami. Warto podkreślić, że tego typu zmiana w modelu jest uwzględniona w planach naukowych MSC-W.

Polskie stacje EMEP spełniają swoje zadanie w systemie i należycie monitorują napływ zanieczyszczeń z odległych źródeł na obszar Polski. Pozwalają zarówno na bieżącą ocenę poziomu tła zanieczyszczeń w Polsce, jak i na ocenę tego tła w przyszłości przy współdziałaniu modelu. System obejmujący stacje i model znajduje zastosowanie do oceny skuteczności dotychczasowych Protokółów do Konwencji w sprawie transgranicznego zanieczyszczania powietrza na dalekie odległości, a także do tworzenia nowych protokółów ograniczania emisji zanieczyszczeń w zależności od zmieniającej się sytuacji, a także do planowania działań naprawczych zmierzających do ograniczenia emisji i oceny ich skuteczności w odniesieniu do rejonów, które nie pozostają pod bezpośrednim wpływem źródeł lokalnych, szczególnie w odniesieniu do ładunków krytycznych.

Literatura

- Aas W., Hjellbrekke A.-G., Schaug J. 2003. "Data quality 2001, quality assurance and field comparisons"; EMEP/CCC Report 6/2003
- Adamiak W., Kołwzan B. 2002 "Bioindykatory zanieczyszczeń atmosfery" w "Człowiek, środowisko, zagrożenie"; red Zwoździak J.; Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2002; 147-163
- "Air quality – Guide to estimating measurement uncertainty". 2003. ISO TC 146/SC 4 N 395
- Alcamo J., Bartnicki J. 1990. "The uncertainty of atmospheric source-receptor relationships in Europe. Atmospheric Environment 24A(8); 2169-2189.
- Amann M., Bertok I., Cabala R., Cofala J., Heyes C., Gyarmas F., Klimont Z., Schöpp W., Wagner F. 2005. "A further emission control scenario for the Clean Air For Europe (CAFÉ) programme. CAFÉ Scenario Analysis Report Nr 7" IIASA
- Andrews J.E., Brimblecombe P., Jickells T.D., Liss P.S. 2000. "Wprowadzenie do chemii środowiska"; Wydawnictwa Naukowo-Techniczne
- Aneja V.P., Roelle P.A., Murray G.C., Sutherland J., Erisman J.W., Fowler D., Asman W.A.H., Patni N. 2001. 'Atmospheric nitrogen compounds II: emissions, transport, transformation, deposition and assessment'. Atmospheric Environment 35; 1903-1911
- Antilla P. 2003. "EXCEL file for calculating trends in trajectory sectors". http://www.emep.int/index_assessment.html
- Arndt R.L., Carmichael G.R., Roorda J.M. 1998. „Seasonal source-receptor relationships in Asia”. Atmospheric Environment Vol. 32 No 8: 1397-1406
- Atlas samochodowy "Na drogach Polski". 2004. Reader's Digest
- Augustin S., Bolte A., Holzhausen M., Wolff B. 2005. „Exceedance of critical loads of nitrogen and sulphur and its relation to forest conditions”. European Journal of Forest Research (2005) 124:289-300
- Avery B. G., Willey J. D., Kieber R. J. 2001. „Diurnal variations in major rainwater components at a coastal site in North Carolina”; Atmospheric Environment 35 (2001); 3927-3933
- Ballaman R., Buchmann B., Gehrig R., Weber R. 2004. „EMEP Assessment Report – Switzerland” w Bartnicki J., Lovblad G. (red.) "EMEP Assessment. Part II. National Contributions". Oslo 2004
- Bartnicki J., Olendrzynski K., Jonson J.E. and Unger S. 1988 "Eulerian multilayer model for the long-term atmospheric transport and deposition of sulphur and nitrogen compounds in Europe" w: Development and Application of computer Techniques to environmental Studies (D.W. Pepper, C.A Brebbia, P. Zannetti eds.) WIT Press/ Computational mechanics Publications, Southampton: 3-14.
- Bartnicki J., Olendrzynski K., Jonson J.E. 1998. „Appendix A2: Description of the Eulerian acid deposition model” w: Transboundary Acidifying Air Pollution in Europe. MSC-W Status Report 1998 - Part 2: Numerical Addendum. EMEP/MSW Report 1/98. Meteorological Synthesizing Centre - West. Norwegian Meteorological Institute, Oslo, Norway: 1-25.

- Bartnicki J. 1999. "Computing source-receptor matrices with the EMEP Eulerian Acid Deposition Model". EMEP/MS-CW note 5/99. Meteorological Synthesizing Centre - West. Norwegian Meteorological Institute, Oslo, Norway.
- Bartnicki J., Lovblad G. (red). 2004. "EMEP Assessment. Part II. National Contributions". Co-operative programme for monitoring and evaluation of the long-range transmission of air pollutants in Europe. Oslo 2004
- Bartnicki J., van Loon M. 2005. "Estimation of atmospheric nitrogen deposition to the Baltic Sea in 2010 based on agreed emission ceilings under the EU NEC Directive and the Gothenburg Protocol"; Met.no note No. 26, 2005
- Benedictow A. 2005. "2D Trajectory Data" http://www.emep.int/Traj_data/traj2D.html.
- Berge E., Bartnicki J., Olendrzyński K., Tsyro S.G. 1999. „Long-term trends in emissions and transboundary transport of acidifying air pollution in Europe”. Journal of Environmental Management 57; 31-50
- Bogucka M., Brejnak E., Śnieżek T., Degórska A. 2005. „Zanieczyszczenie powietrza i opadów atmosferycznych na stacjach tła” w „Zanieczyszczenie powietrza w Polsce w latach 2003-2004”; Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa
- Bruvoll A., Foehn T. 2006. „Transboundary effects of environmental Policy: markets and emission leakages”; Ecological Economics 59 (2006): 499-510
- Charron A. , Plaisance H., Sauvage S., Coddeville P. Galloo J-C. Guillermo R. 2000. „A study of the source-receptor relationships influencing the acidity of precipitation collected at a rural site in France”; Atmospheric Environment 34 (2000); 3665-3574
- Civerolo K. L. , Brankov E., Trivikrama Rao S., Zurbenko I.G. 2001. „Assessing the impact of the acid deposition control program”; Atmospheric Environment 35 (2001); 4135-4148
- Coddeville P., Oudart B., Poisson N., Rico M., Rouil L. 2004. „EMEP Assessment Report: French national contribution” w Bartnicki J., Lovblad G. (red.) "EMEP Assessment. Part II. National Contributions". Oslo 2004
- Degórska A. 2004. „Zmiany stężenia i depozycji substancji zakwaszających na stacjach badających tło zanieczyszczenia atmosfery w Polsce” w „Ochrona powietrza w teorii i praktyce” ; Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, 2004
- Degórska A. 2006. „Zmiany zanieczyszczenia atmosfery związkami siarki i azotu na polskich stacjach sieci EMEP w sezonie ciepłym i chłodnym” w „Ochrona powietrza w teorii i praktyce” tom II. red. Jan Koniecznyński; Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN w Zabrze
- Derwent R. G., Stevenson, D.S., Doherty R.M., Collins W.J., Sanderson M.G., Johnson C.E. 2005. "The contribution from shipping emissions to air quality and acid deposition in Europe". Ambio 34; 54-59
- Desboeufs K. V., Losno R., Colin J. L. 2001. „Factors influencing aerosol solubility during cloud processes”; Atmospheric Environment 35 (2001); 3529-3537
- Dubicki A. 1995. „Historia obserwacji pogody oraz systematycznych pomiarów meteorologicznych na Śnieżce w latach 1681-1995” w „Wysokogórskie obserwatorium meteorologiczne na Śnieżce”, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Wrocław 1995

- Dyrektywa Rady 96/62/WE z dnia 27 września 1996 r. w sprawie oceny i zarządzania jakością otaczającego powietrza. Dz. U. L 296
- Dyrektywa Rady 1999/30/WE z dnia 22 kwietnia 1999 r. odnosząca się do wartości dopuszczalnych dla dwutlenku siarki, dwutlenku azotu i tlenków azotu oraz pyłu i ołowiu w otaczającym powietrzu. Dz. U. L 163
- Dyrektywa 2001/81/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z 23.10.2001 r. w sprawie krajowych poziomów emisji dla niektórych rodzajów zanieczyszczenia powietrza
- Elvingson P., Agren C. 2004. „Air and the environment”; The Swedish NGO Secretariat on Acid Rain, 2004
- “EMEP manual for sampling and chemical analysis”; 1996. EMEP/CCC-Report 1/95
- “EMEP monitoring strategy and measurement programme 2004-2009”; EB.AIR/GE.1/2004/5
- EMEP Status Report 1/2005. “Transboundary Acidification, Eutrophication and Ground Level Ozone in Europe in 2003”.
- EMEP Status Report 1/2006 to support the Review of Gothenburg Protocol “Transboundary Acidification, Eutrophication and Ground Level Ozone in Europe since 1990 to 2004”.
- Erismann J.W., Draaijers G., Duyzer J., Hofschreuder P., van Leeuwen N., Romer F., Ruijgrok W., Wyers P., Gallagher M. 1997. “Particle deposition to forests – summary of results and application”. Atmospheric Environment Vol. 31, No3;321-332
- Erismann J. W., Greenfeld P., Sutton M. 2003. „The European perspective on nitrogen emission and deposition”. Environment International 29 (2003): 311-325
- Fagerli H. 2005. „Acidifying and eutrophying components, status in 2003” w “Transboundary Acidification, Eutrophication and Ground Level Ozone in Europe in 2003”. EMEP Status Report 1/2005
- Fagerli H., Spranger T., Posch M. 2006. “Acidification and eutrophication - progress towards the Gothenburg Protocol target year (2010)” w “Transboundary Acidification, Eutrophication and Ground Level Ozone in Europe since 1990 to 2004”. EMEP Status Report 1/2006 to support the Review of Gothenburg Protocol
- Fagerli H., Aas W. 2007a. „Trends of nitrogen in air and precipitation: model results and observations at EMEP sites in Europe, 1980-2003” złożone do druku do Elsevier Science
- Fagerli H., Legrand M., Preunkert S., Vestreng V., Simpson D., Cerqueira M. 2007b. „Modeling historical long-term trends of sulphate, ammonium and elemental carbon over Europe: a comparison with ice core records in the Alps”; złożone do druku w Journal of Geophysical Research, 2007
- Falkowska L, Korzeniewski K. 1995. “Chemia atmosfery”; Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, 1995
- Ferm M. 1998 . „Atmospheric ammonia and ammonium transport in Europe and critical loads: a review” Nutrient Cycling in Agroecosystems 51: 5-17

- Fernandez M., Gozalez A., Javato R. 2004. „Spanish EMEP Assessment Report” Bartnicki J., Lovblad G. (red.) “EMEP Assessment. Part II. National Contributions”. Oslo 2004
- Fowler D., Smith R., Muller J. 2004. „United Kingdom contribution to the EMEP assessment 2004” w Bartnicki J., Lovblad G. (red.) “EMEP Assessment. Part II. National Contributions”. Oslo 2004
- Fowler D., Smith R., Muller J., Hayman G., Vincent K.J. 2005. „Changes in the atmospheric deposition of acidifying compounds in the UK between 1986-2001”. *Environmental Pollution* 137 (2005); 15-25
- Fowler D., Smith R., Muller J., Cape J.N., Sutton M., Erisman J.W., Fagerli H. 2007. „Long Term Trends in Sulphur and Nitrogen Deposition in Europe and the Cause of Non-linearities”. *Water, Air and Soil Pollution: Focus* (2007) 7: 41-47
- Galloway J.N., Aber J.D., Erisman J.W., Seitzinger S.P., Howarth R.W., Cowling E.B., Cosby B.J. 2003. “The nitrogen cascade”. *Bioscience* 53; 341-356
- Giannitrapani M., Bowman A., Scott M., Smith R. 2006. „Sulphur dioxide in Europe: Statistical relationship between emissions and measured concentrations”. *Atmospheric Environment* 40 (2006): 2524-2532
- Gibbons R.D., Coleman D.E. 2001. “Statistical Methods for Detection and Quantification of Environmental Contamination”
- Gilbert R.O. 1987 “Statistical Methods for Environmental Pollution Monitoring”
- Goncalves F.L.T., Massambani O., Beheng K.D., Vautz W., Schilling M., Solci M.C., Rocha V., Klockow D. 2000. „Modelling and measurements of below cloud scavenging processes in the highly industrialized region of Cubatao-Brazil”. *Atmospheric Environment* 34 (2000): 4113-4120
- Granat L. 1978. „Sulfate in precipitation as observed by the European atmospheric chemistry network”. *Atmospheric Environment* Vol. 12: 413-424
- Gzella A., Schady A., Szalińska W., Zwoździak J. 2002. “Deterministyczno-statystyczne metody analizy i prognozy stężeń zanieczyszczeń w receptorze” w “Człowiek, środowisko, zagrożenie”; red Zwoździak J.; Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2002
- Hammingh P. 2004. „The Netherlands contribution to the EMEP air quality assessment report. Acidification and air quality in the past decades and policy targets for 2010” w Bartnicki J., Lovblad G. (red.) “EMEP Assessment. Part II. National Contributions”. Oslo 2004
- Hoag K.J., Collett J.L. Pandis S.N. 1999. „The influence of drop size-dependent fog chemistry on aerosol processing by San Joaquin Valley fogs”. *Atmospheric Environment* 33 (1999): 4817-4832
- Howells G. 1990. „Acid rain and acid waters” Wyd. Ellis Horwood, 1990
- Igarashi Y., Sawa Y., Yoshioka K., Takahashi H., Matsueda H., Dokiya Y. 2006. „Seasonal variations in SO₂ plume transport over Japan: Observations at the summit of Mt. Fuji from winter to summer”. *Atmospheric Environment* 40 (2006): 7018-7033
- ISO 11222:2002(E) „Air quality – Determination of the uncertainty of the time average of air quality measurements”

- Jagusiewicz A. 2004. "Historia rozwoju polityki i strategii ochrony powietrza w regionie EKG ONZ w ramach implementacji Konwencji w sprawie transgranicznego zanieczyszczania powietrza na dalekie odległości" w „25 lat implementacji Konwencji EKG ONZ w sprawie transgranicznego zanieczyszczania powietrza na dalekie odległości”; Biblioteka Monitoringu Środowiska, 2004
- Johansson M., Alveteg M., Amann M, Bak J., Bartnicki J., Ekqvist M., Forsius M., Frohn L., Geernaert G., Gimeno B., Guardans R., Karvosenoja N., Martin F., Posch M., Suutari R., Syri S. 2001. „Integrated Assessment Modeling of Air Pollutions in Four European Countries”. *Water, Air and Soil Pollution* 130: 175-186
- Jonson J.E., Bartnicki J., Olendrzynski K., Jakobsen H., Berge E. 1998 “EMEP Eulerian Model for Atmospheric Transport and Deposition of Nitrogen Species over Europe”. *Environmental Pollution* 102, 189-198.
- Jonson J.E., Cofala J., Tarrasón L., Amann M. 2005. “Air quality indicators for CAFÉ scenarios” w “Transboundary Acidification, Eutrophication and Ground Level Ozone in Europe in 2003”. EMEP Status Report 1/2005
- Juda J., Chróściel S. 1974. „Ochrona powietrza atmosferycznego”; WNT, Warszawa
- Juda-Rezler K. 2000. „Oddziaływanie zanieczyszczeń powietrza na środowisko”. Warszawa 2000
- Kabsch P. 1999a. „Wpływ transformacji polskiej gospodarki na energochłonność i emisjogenność PKB. Cz. I. Sytuacja makroekonomiczna, zużycie energii oraz emisja”. *Problemy Ekologii* Vol 3, nr 4: 126-130
- Kabsch P. 1999b. „Wpływ transformacji polskiej gospodarki na energochłonność i emisjogenność PKB. Cz. II. Nakłady na ochronę atmosfery i ich efekty oraz prognozy a rzeczywistość”. *Problemy Ekologii* Vol 3, nr 5: 164-169
- Kasper-Giebl A., Kalina M. F., Puxbaum H. 1999. „Scavenging ratios for sulfate, ammonium and nitrate determined at Mt. Sonnblick (3106 m a.s.l.)”; *Atmospheric Environment* 33 (1999); 895-906
- Kelly V.R., Lovett G.M., Weathers K.C., Likens G.E. 2005. „Trends in atmospheric ammonium concentrations in relation to atmospheric sulfate and local agriculture. *Environmental Pollution* 135 (2005): 363-369
- Klein H., Benedictow A. 2006. „Transboundary air pollution by main pollutants (S, N, O₃) and PM. Poland”; MSC-W Data Note 1/2006
- Kłokocka M. 2004. „Polska wobec 25 lat istnienia Konwencji w sprawie transgranicznego zanieczyszczania powietrza na dalekie odległości” w „25 lat implementacji Konwencji EKG ONZ w sprawie transgranicznego zanieczyszczania powietrza na dalekie odległości”; Biblioteka Monitoringu Środowiska, 2004
- Kmieć G., Kasperczyk K., Zwoździak A., Zwoździak J. 1995. „Acid pollutants in air and precipitation/deposition at the Sudeten Mountains, Poland”. *Water, Air and Soil Pollution*. 85; 2131-2136
- Kozłowska B. 2002. “Ochrona środowiska w kontekście integracji z Unią Europejską” w “Człowiek, środowisko, zagrożenie”; red Zwoździak J.; Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2002;11-47

- Köhler A. 1994. „Some Results of Twenty-Four Years of Monitoring Precipitation Chemistry in the WMO/GEMS Background Air Pollution Monitoring Network”. UNEP/EAP.TR/94-02
- Krzaczkowski P. 1995. „Zanieczyszczenie atmosfery na Śnieżce” w „Wysokogórskie obserwatorium meteorologiczne na Śnieżce”, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Wrocław 1995
- Lehmann Ch.M.B., Bowersox V.C., Larson S.M. 2005. „Spatial and temporal trends of precipitation chemistry in the United States, 1985-2002”. Environmental Pollution 135 (2005): 347-361
- Lövblad G., Henningsson E., Sjöberg K., Brorström-Lunden E., Lindskog A., Munthe J. 2004. Trends in Swedish background air 1980-2000” w Bartnicki J., Lovblad G. (red.) “EMEP Assessment. Part II. National Contributions”. Oslo 2004
- Lövblad G., Tarrason L., Torseth K., Dutchak S. (red). 2004. “EMEP Assessment. Part I. European Perspective”. Co-operative programme for monitoring and evaluation of the long-range transmission of air pollutants in Europe. Oslo 2004
- Lyulko I., Frolova M., Indriksone I., Berga P. 2004. „Assessment report on the Latvian EMEP data 1985-2000” w Bartnicki J., Lovblad G. (red.) “EMEP Assessment. Part II. National Contributions”. Oslo 2004
- Markiewicz M. T. 2004. “Podstawy modelowania rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w powietrzu atmosferycznym”; Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2004
- Matschullat J., Maenhaut W., Zimmermann F., Fiebig J. 2000. „Aerosol and bulk deposition trends in the 1990s”, Eastern Erzgebirge, Central Europe”; Atmospheric Environment 34 (2000); 3213-3221
- Mill W. 2002. „Obciążenia ekosystemów leśnych Polski związkami siarki i azotu wg koncepcji ładunków krytycznych”; Biblioteka Monitoringu Środowiska, 2002
- Mill W. 2004. „Związek nauki z polityką ekologiczną na przykładzie Konwencji w sprawie transgranicznego zanieczyszczania powietrza na dalekie odległości” w „25 lat implementacji Konwencji EKG ONZ w sprawie transgranicznego zanieczyszczania powietrza na dalekie odległości”; Biblioteka Monitoringu Środowiska, 2004
- Mill, W. 2006 “Temporal and spatial development of acidity to Polish forest ecosystems in view of economic transformations and national environmental policy”. Environmental Science and Policy Vol. 9, 2006
- Mitosek G., Skotak K., Iwanek J. 1998. „Ocena stanu zanieczyszczenia powietrza w Polsce w świetle standardów Unii Europejskiej”; Biblioteka Monitoringu Środowiska, 1998
- Mitosek G., Degórska A., Iwanek J., Przybylska G., Skotak K. 2004. „EMEP Assessment Report. Poland” w “EMEP Assessment. Part II. National Contributions”. Co-operative programme for monitoring and evaluation of the long-range transmission of air pollutants in Europe. Oslo 2004
- Mitosinkowa M., Zavodsky D., Mareckova K., Pukancikova K. 2004. „EMEP Assessment Report – Slovak Republic” w Bartnicki J., Lovblad G. (red.) “EMEP Assessment. Part II. National Contributions”. Oslo 2004

- Mora C. 2002. "Obieg siarki w przyrodzie" w "Człowiek, środowisko, zagrożenie"; red Zwoździak J.; Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2002; 185-193
- Pajuste K., Kimmel V., Kohv N., Truuts T. 2004. „Estonian EMEP Assessment Report” w Bartnicki J., Lovblad G. (red.) "EMEP Assessment. Part II. National Contributions". Oslo 2004
- „Podstawowe problemy środowiska w Polsce – raport wskaźnikowy”. 2001. Biblioteka Monitoringu Środowiska, 2001
- Posch M., Kamari J., Forsius M., Henriksen A., Wilander A. 1997. „Environmental auditing. Exceedance of Critical Loads for Lakes in Finland, Norway and Sweden: Reduction Requirements for Acidifying Nitrogen and Sulfur Deposition”; Environmental Management Vol. 21, No.2: 291-304
- „Program Państwowego Monitoringu Środowiska na lata 1998-2002”. 1998. Biblioteka Monitoringu Środowiska, 1998
- „Program Państwowego Monitoringu Środowiska na lata 2007-2009”. 2006. www.gios.gov.pl
- Raes F., van Dingenen R., Vignati E., Wilson J., Putaud J-P., Seinfeld J.H., Adams P. 2000. „Formation and cycling of aerosols in the global troposphere”; Atmospheric Environment 34 (2000); 4215-4240
- Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 12.02.1990 w sprawie ochrony powietrza przed zanieczyszczeniem (Dz.U. nr 15 z dn. 14.03.1990)
- Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 28.04.1998 w sprawie dopuszczalnych wartości stężeń substancji zanieczyszczających w powietrzu (Dz.U.55 poz. 355/1998)
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 czerwca 2002 r. w sprawie oceny poziomów substancji w powietrzu; Dz.U. 87/2002 poz. 798
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 czerwca 2002 r. w sprawie dopuszczalnych poziomów niektórych substancji w powietrzu, alarmowych poziomów niektórych substancji w powietrzu oraz marginesów tolerancji dla dopuszczalnych poziomów niektórych substancji (Dz.U. 87/2002 z dn. 27.06.2002)
- Róźdżyński K. 1996. „Miernictwo meteorologiczne. Tom 2”. IMGW, Warszawa 1996
- Ruoho-Airola T., Anttila P., Tuovinen J-P., Salmi T. 2004. „Assessment report on the Finnish EMEP data 1980-2000” w Bartnicki J., Lovblad G. (red.) "EMEP Assessment. Part II. National Contributions". Oslo 2004
- Salmi T., Maatta A., Antilla P., Ruoho-Airola T., Amnell T. 2002. „Detecting trends of annual values of atmospheric pollutants by the Mann-Kendall test and Sen's slope estimates – the Excel template application MAKESENS”. Publications on air quality No. 31. Finnish Meteorological Institute, Helsinki 2002
- Schaug J., Solberg S., Torseth K., Barrett K., Hole L., Aas W. 2004. „National Assessment Report for Norway” w Bartnicki J., Lovblad G. (red.) "EMEP Assessment. Part II. National Contributions". Oslo 2004
- Seinfeld J. H. 1985. „Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution”; A Wiley Interscience Publication, 1985

- Semb A., Lazaridis M., Larssen S., Tarrason L., Tsyro S. 2000. „Long-range transport of aerosol particles and precursors – determining the relationship between emissions and observed concentration levels” *Journal of Aerosol Science* Vol. 31: S560-S561
- Simpson D., Fagerli H., Jonson J.E., Tsyro S., Wind P., Touvinen J-P. 2003. “Transboundary acidification, eutrophication and ground level ozone in Europe. PART I. Unified EMEP Model description”. EMEP Report 1/2003
- Simpson D., Butterbach-Bahl K., Fagerli H., Kesik M., Skiba U., Tang S. 2006. „Deposition and emission of reactive nitrogen over European forests: A modeling study”. *Atmospheric Environment* 40 (2006) 5712-5726
- Siuta J. (red.). 1994. “Stacja Kompleksowego Monitoringu Środowiska Puszcza Borecka”; Instytut Ochrony Środowiska, 1994
- Siwek U. 1997. “Historia utworzenia Stacji KMŚ Puszcza Borecka” w “Zintegrowany Monitoring Środowiska Przyrodniczego. Stacja Bazowa Puszcza Borecka”, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 1997
- „Słownik geograficzno-krajoznawczy Polski”. 1992. Wydawnictwo Naukowe PWN, 1992
- Smith S.J., Pitcher H., Wigley T.M.L. 2001. „Global and regional anthropogenic sulfur dioxide emissions”. *Global and Planetary Change* 29 (2001): 99-119
- Song Ch. H., Carmichael G. R. 1999. „The aging process of naturally emitted aerosol (sea-salt and mineral aerosol) during long range transport”; *Atmospheric Environment* 33 (1999); 2203-2218
- Sopauskiene D., Jasineviciene D. 2004. „EMEP Assessment Report – Lithuania” w Bartnicki J., Lovblad G. (red.) “EMEP Assessment. Part II. National Contributions”. Oslo 2004
- Sówka I., Zwoździak J., Zwoździak A., Kmieć G. 2001. „Observation of hydrogen peroxide concentrations in cloudwater”. Abstracts of the European Aerosol Conference
- Sprangl W. 2004. „National Assessment - Austria” w Bartnicki J., Lovblad G. (red.) “EMEP Assessment. Part II. National Contributions”. Oslo 2004
- Stein A.F., Lamb D. 2000. „The sensitivity of sulfur wet deposition to atmospheric oxidants”; *Atmospheric Environment* 34 (2000); 1861-1690
- Stockwell W. R., Watson J.G, Robinson N.F., Steiner W., Sylte W.W. 2000. „The ammonium nitrate particle equivalent of NO_x emissions for wintertime conditions in Central California’s San Joaquin Valley”; *Atmospheric Environment* 34 (2000); 4711-4717
- Stohl A. 1998. „Computation, accuracy and applications of trajectories – a review and bibliography”. *Atmospheric Environment* Vol. 32 No6;947-966
- Sutton M.A., Asman W.A.H., Ellermann T., van Jaarsveld J.A. Acker K., Aneja V., Duyzer J., Horwath L., Paramonov S., Mitisinkowa M., Tang S.Y., Achermann B., Gauger T., Bartnicki J., Nefel A., Erisman J.W. 2003. “Establishing the link between ammonia emission control and measurements of reduced nitrogen concentrations and deposition”. *Environmental Monitoring and Assessment* 82; 149-185

- Szczurek A., Maciejewska M., Zwoździak J. 2002. „Pomiar i obróbka danych jako źródło informacji o stanie zanieczyszczenia powietrza” w “Człowiek, środowisko, zagrożenie”; red. Zwoździak J.; Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2002
- Śnieżek T. 1997. “Charakterystyka Stacji KMŚ Puszcza Borecka” w “Zintegrowany Monitoring Środowiska Przyrodniczego. Stacja Bazowa Puszcza Borecka”; Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 1997
- Tarrasón L., Benedictow A., Benestad R., Jonson J.E., Hanssen-Bauer I., Langner J., Andersson C., Bergstrom R. 2005. “Meteorological years available for use under the review of the National Emission Ceilings Directive (NECD) and the Gothenburg Protocol” w “Transboundary Acidification, Eutrophication and Ground Level Ozone in Europe in 2003”. EMEP Status Report 1/2005
- Tarrasón L. 2005a. „Meteorological years available for use in IAM for the review of the NEC Directive”. 6th TFMM Meeting, Zagreb 2005; www.nilu.no/projects/ccc/tfmm
- Tarrasón L. 2005b. “Introduction to main developments with the Unified EMEP model in 2004-2005” . 6th TFMM Meeting, Zagreb 2005; www.nilu.no/projects/ccc/tfmm
- Trzeciak A. 1995. “Wstęp do chemii nieorganicznej środowiska”; Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego, 1995
- Ustawa – Prawo ochrony środowiska dn. 27 kwietnia 2001; Dz.U. Nr 62 poz. 627 z późniejszymi poprawkami
- Vana M., Dejmal K., Machalek P., Holoubek I. 2004. „EMEP Assessment Report – Czech Republic” w Bartnicki J., Lovblad G. (red.) “EMEP Assessment. Part II. National Contributions”. Oslo 2004
- Van Loon M., Wind P., Tarrasón L. 2005. “Meteorological variability in source allocation: Transboundary contributions across Europe” w “Transboundary Acidification, Eutrophication and Ground Level Ozone in Europe in 2003”. EMEP Status Report 1/2005
- Van Pul W.A.J., de Leeuw F.A.A.M., van Jaarsveld J.A., van der Gaag M.A., Sliggers C.J. 1998. „The potential for long-range transboundary atmospheric transport”. Chemosphere Vol.37, No1: 113-141
- Vestreng V., Klein H. 2002. „Emission data reported to UNECE/EMEP: Quality assurance and trend analysis & Presentation of WebDab”. MSC-W Status Report 2002. EMEP/MSW Note 1/2002
- Vestreng, V. 2003. EMEP/MSW Technical report. Review and Revision. Emission data reported to CLRTAP. MSC-W Status Report 2003. EMEP/MSW Note 1/2003.
- Vestreng, V. et al. 2004. Inventory Review 2004. Emission data reported to CLRTAP and the NEC Directive, EMEP/EEA Joint Review Report, EMEP/MSW Note 1, July 2004
- Vestreng, V., K. Breivik, M. Adams, A. Wagener, J. Goodwin, O. Rozovskaya, J. M. Pacyna. 2005. “Inventory Review 2005, Emission Data reported to LRTAP Convention and NEC Directive, Initial review of HMs and POPs”, Technical report MSC-W 1/2005

- Vestreng et al. 2006. "Inventory Review 2006. Emission data reported to the LRTAP Convention and NEC directive. Stage 1, 2 and 3 review. Evaluation of inventories of HMs and POPs" <http://webdab.emep.int>
- Vestreng V., Tarrasón L., Rigler E., Klein H., Benedictow A. 2006. „Emissions: progress towards the emission ceilings in Gothenburg Protocol“ w "Transboundary Acidification, Eutrophication and Ground Level Ozone in Europe since 1990 to 2004". EMEP Status Report 1/2006 to support the Review of Gothenburg Protocol
- Vidic S. 2004. „Transboundary Air pollution in Croatia. National Contribution to the EMEP Assessment Report“ w Bartnicki J., Lovblad G. (red.) "EMEP Assessment. Part II. National Contributions". Oslo 2004
- Walczewski J. (red.) 2000. "Wykorzystanie danych meteorologicznych w monitoringu jakości powietrza (podstawy fizyczne i wskazówki metodyczne)". Warszawa 2000
- Walker J.T., Aneja V.P., Dickey D.A. 2000. 'Atmospheric transport and wet deposition of ammonium in North Carolina'. Atmospheric Environment 34; 3407-3418
- <http://webdab.emep.int> "UNECE/EMEP activity data and emission database"
- „Wyrażanie niepewności pomiaru. Przewodnik”. 1999. Główny Urząd Miar, 1999. Wydanie polskie przewodnika „Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement”; ISO, 1993
- Zannetti P. 1990. „Air pollution modeling: theories, computational methods and available Software”; Computational Mechanics Publications, 1990
- Zhuang H., Chan Ch. K., Fang M., Wexler A. S. 1999. „Formation of nitrate and non-sea-salt sulfate on coarse particles”; Atmospheric Environment 33 (1999); 4215-4240
- Zwoździak J. 1995. "Metody prognozy i analizy stężeń zanieczyszczeń w powietrzu w regionie Czarnego Trójkąta"; Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 1995
- Zwoździak J., Zwoździak A., Kmiec G., Kasperczyk K., 1995. „Some observations of pollutant fluxes over the Sudeten, south-western Poland". Water, Air and Soil Pollution. 85; 2009-2013
- Zwoździak J., Gzella A., Zwoździak A. 2000. „Tendencje zmian stężeń SO₂ w powietrzu w Górach Izerskich". Archiwum Ochrony Środowiska. 2000 vol. 26, nr 4; 7-19,

Literatura dotycząca Konwencji

- Convention on Long-range Transboundary Air Pollution
www.unece.org/env/lrtap/full%20text/1979.CLRTAP.e.pdf
- Konwencja w sprawie transgranicznego zanieczyszczania powietrza na dalekie odległości, sporządzona w Genewie dnia 13 listopada 1979 r. (Dz. U. nr 60 poz. 311 z dnia 28.12.1985 r.) www.ekoportal.pl/jetspeed/portal/portal/Konwencje
- Protokół do Konwencji z 1979 r. w sprawie transgranicznego zanieczyszczania powietrza na dalekie odległości, dotyczący długofalowego finansowania wspólnego programu monitoringu i oceny przenoszenia zanieczyszczeń

powietrza na dalekie odległości w Europie (EMEP), sporządzony w Genewie dnia 28 września 1984 r. (Dz. U. nr 40 poz. 313 z dn. 27.12.1988 r.)

www.ekoportal.pl/jetspeed/portal/portal/Konwencje/wspolpraca_wielostronna

1984; Protocol on Long-term Financing of the Cooperative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe (EMEP); www.unece.org/env/lrtap/status/lrtap_s.htm

1985; Protocol on the Reduction of Sulphur Emissions or their Transboundary Fluxes by at least 30 per cent; www.unece.org/env/lrtap/status/lrtap_s.htm

1988; Protocol concerning the Control of Nitrogen Oxides or their Transboundary Fluxes; www.unece.org/env/lrtap/status/lrtap_s.htm

1991; Protocol concerning the Control of Emissions of Volatile Organic Compounds or their Transboundary Fluxes; www.unece.org/env/lrtap/status/lrtap_s.htm

1994; Protocol on Further Reduction of Sulphur Emissions; www.unece.org/env/lrtap/status/lrtap_s.htm

1998; Protocol on Heavy Metals; www.unece.org/env/lrtap/status/lrtap_s.htm

1998; Protocol on Persistent Organic Pollutants (POPs); www.unece.org/env/lrtap/status/lrtap_s.htm

1999; Protocol to Abate Acidification, Eutrophication and Ground-level Ozone; www.unece.org/env/lrtap/status/lrtap_s.htm