
KONCEPCJA MODERNIZACJI I OPTIMALIZACJI POMIARÓW DEPOZYCJI W POLSCE

Zadanie 1. Wykonanie analizy polskich i zagranicznych dokumentów i opracowań oraz systemów monitoringu i danych Państwowego Monitoringu Środowiska pod kątem zaprojektowania nowego systemu prowadzenia badań i ocen depozycji atmosferycznej

Raport wykonany na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska na potrzeby realizacji projektu **"Wzmocnienie oceny depozycji atmosferycznej w Polsce w oparciu o doświadczenia norweskie"** w ramach programu „Środowisko, Energia i Zmiany Klimatu”, obszaru „Łagodzenie zmian klimatu i adaptacja do ich skutków”, finansowanego ze środków Mechanizmu Finansowego Europejskiego Obszaru Gospodarczego na lata 2014-2021

Opracowanie wykonano w Instytucie Meteorologii i Gospodarki Wodnej – Państwowym Instytucie Badawczym przez zespół w składzie: Julita Biszczuk-Jakubowska, Magdalena Bogucka, Beata Danowska, Agnieszka Kolanek, Mikołaj Kowal, Ewa Liana, Michał Pobudejski, Tamara Zalewska

WARSZAWA, 2022

Spis treści

Spis tabel	3
Spis rysunków	5
1. Wstęp	7
2. Cel projektu	8
3. Podstawa opracowania	8
4. Zakres opracowania	8
4.1 Informacje na temat funkcjonowania obecnego systemu monitoringu chemizmu opadów atmosferycznych (opad mokry i całkowity), w tym stacji EMEP, na podstawie dokumentów i opracowań Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska (raporty roczne krajowe i wojewódzkie, raporty syntetyczne, sprawozdania z badań monitoringowych) 8	
Monitoring chemizmu opadów atmosferycznych i ocena depozycji zanieczyszczeń do podłoża	9
Pobór próbek opadu mokrego	12
Pomiar parametrów meteorologicznych	14
Analizy składu chemicznego	14
Metody analityczne stosowane do wykonywania przez Centralne Laboratorium Badawcze GIOŚ	16
Opracowanie wyników pomiarów i wykonywanie obliczeń	19
Monitoring tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce dla potrzeb programów EMEP, GAW/WMO, HELCOM i Komisji Europejskiej	26
Program GAW/WMO	26
Program EMEP	27
Polska sieć stacji EMEP i GAW/WMO	29
Program badań EMEP w Polsce	31
Stacje tła regionalnego, prowadzące pomiary całkowitej depozycji metali ciężkich, w tym rtęci oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych	40
4.2 Informacje o monitoringu chemizmu opadów prowadzonym w krajach europejskich na podstawie informacji i badań zagranicznych uzyskanych przez wykonawcę oraz informacji o norweskich doświadczeniach w tym zakresie przygotowanych przez Norweski Instytut Badań Powietrza (NILU)	48
Informacje o norweskich doświadczeniach w tym zakresie przygotowanych przez Norweski Instytut Badań Powietrza (NILU)	48
Monitoring chemizmu opadów w wybranych krajach nadbałtyckich	58
Monitoring chemizmu opadów w wybranych krajach sąsiadujących z Polską	80
4.3 Wytyczne i wymagania dotyczące monitorowania chemizmu opadów atmosferycznych opracowane w ramach Konwencji w sprawie transgranicznego zanieczyszczania powietrza na dalekie odległości, w tym EMEP i powiązanych	

międzynarodowych programów współpracy (International Cooperative Programmes - ICP's, tj. ICP Forest i ICP Integrated Monitoring).....	97
Międzynarodowe programy współpracy ICP's	107
4.4. Wytyczne i wymagania dyrektyw UE w zakresie monitorowania depozycji atmosferycznej.	110
4.5. Wymagania w zakresie monitorowania chemizmu opadów atmosferycznych wynikających z Konwencji o ochronie środowiska morskiego obszaru Morza Bałtyckiego (HELCOM).....	122
4.6. Wytyczne dotyczące monitoringu w ramach programów Światowej Organizacji Meteorologicznej GAW/WMO	124
Wymagania dodatkowe w miejscu usytuowania stacji.....	131
Opis stacji chemizmu opadów i depozycji mokrej GAW	133
4.7 Informacje dotyczące metod analiz chemicznych depozycji atmosferycznej pod kątem ich wykorzystania w realizacji projektu.....	142
5. Podsumowanie.....	145
6. Wnioski	147
7. Literatura	149

Spis tabel

Tabela 4.1 Zestawienie danych o położeniu geograficznym stacji monitoringowych krajowego monitoringu chemizmu opadów atmosferycznych i oceny depozycji zanieczyszczeń do podłoża	10
Tabela 4.2 Program pomiarowy na stacjach monitoringu chemizmu opadów atmosferycznych oraz zakres analiz fizyko-chemicznych	15
Tabela 4.3 Metody analiz fizyko-chemicznych próbek opadów atmosferycznych stosowane do wykonywania oznaczeń przez Centralne Laboratorium Badawcze GIOŚ – aktualizacja na dzień 23.01.2022	16
Tabela 4.4 Informacje o stacjach monitoringu tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce	30
Tabela 4.5 Metody pomiarowe stosowane na stacjach monitoringu tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce do badania chemizmu opadów w 2020 roku	32
Tabela 4.6 Podstawowe informacje o stacjach tła regionalnego w Polsce, wykonujących pomiary WWA i metali ciężkich w opadzie całkowitym	43
Tabela 4.7 Informacje o metodach pobierania próbek depozycji rtęci na stacjach tła regionalnego w Polsce	47
Tabela 4.8 Informacje metodach pomiaru depozycji rtęci na stacjach tła regionalnego w Polsce	48
Tabela 4.9 Program pomiarowy na norweskich stacjach bazowych w 2020 r., z wyłączeniem pomiarów gazów klimatycznych i warstwy ozonowej. Stacje zaznaczone kursywą nie są stacjami reprezentatywnymi dla regionu	52
Tabela 4.10 Wykaz stacji HELCOM w krajach nadbałtyckich	59
Tabela 4.11 Zakres monitoringu HELCOM realizowanego na stacji Hailuoto II (Finlandia).	62
Tabela 4.12 Zakres monitoringu HELCOM realizowanego na stacji Hyytiälä (Finlandia).	64
Tabela 4.13 Zakres monitoringu HELCOM realizowanego na stacji Utö (Finlandia)	65
Tabela 4.14 Zakres monitoringu HELCOM realizowanego na stacji Virolahti III (Finlandia)	66
Tabela 4.15 Zakres monitoringu HELCOM realizowanego na stacji Hallahus (Szwecja)	69
Tabela 4.16 Zakres monitoringu HELCOM realizowanego na stacji Norunda Stenen (Szwecja)	70
Tabela 4.17 Zakres monitoringu HELCOM realizowanego na stacji Råö (Szwecja)	71
Tabela 4.18 Zakres monitoringu HELCOM realizowanego na stacji Rickleå (Szwecja)	72
Tabela 4.19 Zakres monitoringu HELCOM realizowanego na stacji Neuglobsow (Niemcy)	75
Tabela 4.20 Zakres monitoringu HELCOM realizowanego na stacji Schauinsland (Niemcy)	76
Tabela 4.21 Zakres monitoringu HELCOM realizowanego na stacji Schmücke (Niemcy)	77
Tabela 4.22 Zakres monitoringu HELCOM realizowanego na stacji Waldhof (Niemcy)	78
Tabela 4.23 Zakres monitoringu HELCOM realizowanego na stacji Zingst (Niemcy)	79
Tabela 4.24 Wykaz stacji pomiarowych monitoringu chemizmu opadów na terenie Słowacji	80
Tabela 4.25 Stacje badania opadu atmosferycznego w Czechach uczestniczące w programie EMEP	82

Tabela 4.26 Stacje badania opadu atmosferycznego w Czechach uczestniczące w programach ICP Forests, GAW/WMO i programach krajowych.....	84
Tabela 4.27 Stacje badania opadu atmosferycznego w Niemczech uczestniczące w międzynarodowych programach EMEP i HELCOM	96
Tabela 4.28 Poziom 1. 'zmienne, które należy mierzyć na wszystkich stacjach podstawowych sieci EMEP'	99
Tabela 4.29 Poziom 2 - 'zmienne, które należy mierzyć na wybranych stacjach EMEP, w uzupełnieniu poziomu 1, stacje EMEP poziomu 2'	100
Tabela 4.30 Zakres obowiązkowy i dobrowolny monitoringu zanieczyszczeń w opadzie atmosferycznym zgodnie ze Strategią EMEP (matryca: opad mokry)	101
<i>Tabela 4.31 Wytyczne dla stacji EMEP dotyczące minimalnej odległości od źródeł zanieczyszczeń.....</i>	<i>103</i>
Tabela 4.32 Program pomiarowy EMEP i zalecane metody.....	105
Tabela 4.33 Podprogram ICP IM - program chemizmu opadów	108
Tabela 4.34 Obowiązkowe parametry pobierania próbek depozycji na standardowych powierzchniach podstawowych	110
Tabela 4.35 Zakres pomiarów.....	113
Tabela 4.36 Zakres obowiązkowy i dobrowolny monitoringu zanieczyszczeń w opadzie atmosferycznym zgodnie z Rekomendacją HELCOM 37-38/2.....	123
Tabela 4.37 Zakres obowiązkowy i dobrowolny monitoringu zanieczyszczeń atmosfery zgodnie z Rekomendacją HELCOM 37-38/2.....	124
Tabela 4.38 Wytyczne dotyczące minimalnych odległości dla stacji chemizmu opadów GAW	128
Tabela 4.39 Wykaz substancji przewidzianych do analiz chemicznych zalecanych przez GAW, wraz z preferowaną metodą analityczną.....	141
Tabela 4.40 Preferowane i alternatywne (jeżeli występują) metody analiz chemicznych depozycji atmosferycznej.	142

Spis rysunków

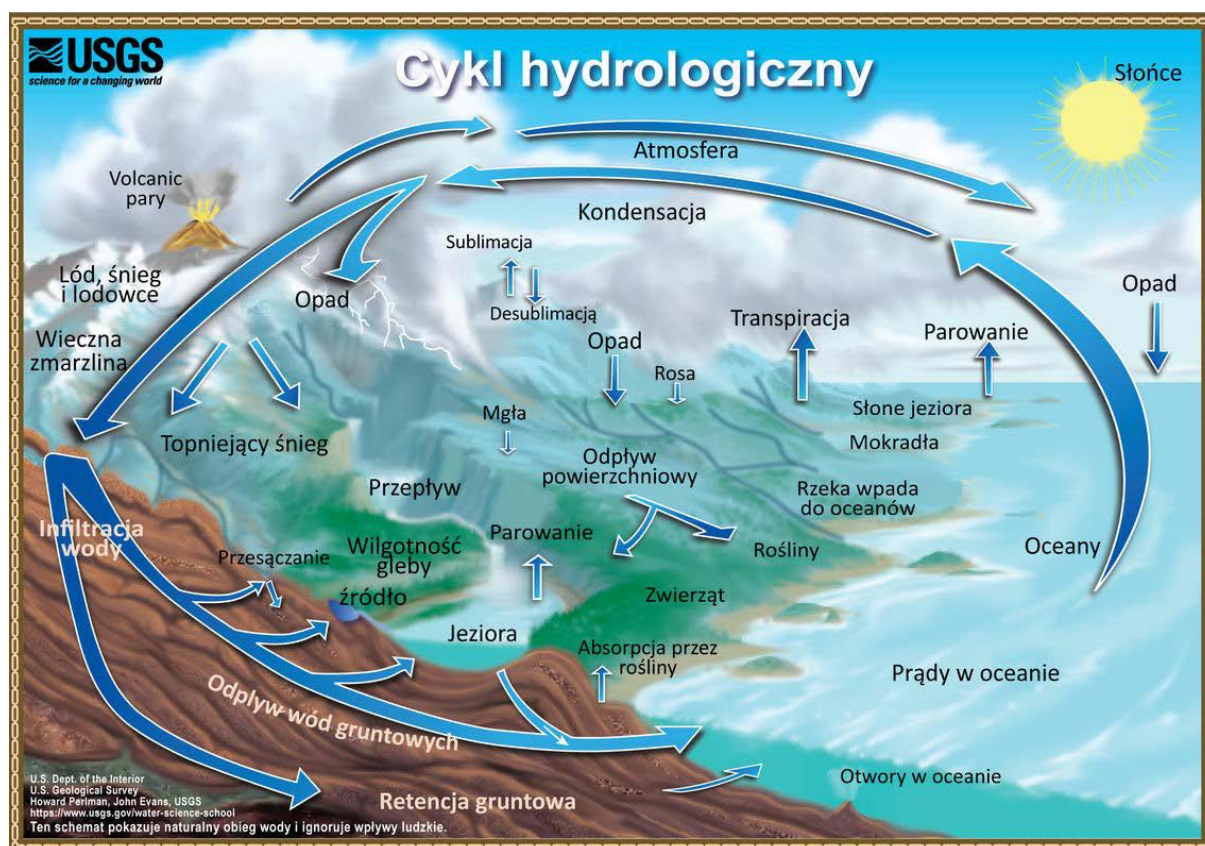
Rysunek 1.1 Cykl hydrologiczny	7
Rysunek 4.1 Lokalizacja stacji monitoringowych krajowego monitoringu chemizmu opadów atmosferycznych i oceny depozycji zanieczyszczeń do podłoża oraz sieć posterunków opadowych reprezentujących pole średnich sum opadów na obszarze Polski	10
Rysunek 4.2 Automatyczny kolektor zbierania opadów mokrych z otwartą pokrywą podczas trwania opadu, w tle mały kolektor zbierania opadu do pomiaru pH	12
Rysunek 4.3 Automatyczny kolektor zbierania opadów mokrych z zamkniętą pokrywą podczas braku opadu	13
Rysunek 4.4 Zapasowy kolektor manualny	13
Rysunek 4.5 Średnie ważone stężenia (waga – wysokość opadów) przykładowych wskaźników zanieczyszczeń w opadach zebranych w latach badań 1999-2020 na tle średnich rocznych wysokości opadów [mm]	22
Rysunek 4.6 Średnia roczna depozycja w opadach oraz średnie sumy roczne wysokości opadów na 22 stacjach monitoringowych w latach badań 1999-2020	23
Rysunek 4.7 Rozkład przestrzenny stężeń azotu azotynowego i azotanowego [mg/l N] w opadach atmosferycznych oraz obciążenie powierzchniowe na obszarze Polski depozycją azotu azotynowego i azotanowego [kg/ha N] wniesionymi przez opady w I 2020 oraz w całym 2020 roku (górna część). Depozycją azotu azotynowego i azotanowego [kg/ha N] na obszary województw i na powierzchnię wybranych rzek Polski.....	25
Rysunek 4.8 Rozkład przestrzenny sum rocznych wysokości opadów atmosferycznych [mm].....	25
Rysunek 4.9 <i>Wielkości depozycji rocznej związków biogennych w opadach na powierzchnię poszczególnych zlewni wybranych rzek Polski oraz sumy wysokości opadów w 2020 r.</i>	26
Rysunek 4.10 Lokalizacja stacji monitoringu tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce .	29
Rysunek 4.11 Wskaźnik pH opadów atmosferycznych na stacjach tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce w latach 1994-2020	38
Rysunek 4.12 Częstość występowania pH wody opadowej na stacjach tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce w latach 1994-2020	39
Rysunek 4.13 Mokra depozycja jonów wodorowych, siarki siarczanowej, związków azotu i jonów chlorkowych na stacjach tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce w latach 1994-2020.....	40
Rysunek 4.14 Lokalizacja stacji tła regionalnego wykonujących badania WWA i metali ciężkich w opadzie całkowitym w Polsce	42
Rysunek 4.15 Wskaźniki depozycji metali ciężkich na stacjach tła regionalnego w roku 2020.....	46
Rysunek 4.16 Wskaźniki depozycji WWA na stacjach tła regionalnego w roku 2020.....	46
Rysunek 4.17 Przegląd norweskich stanowisk monitoringu depozycji atmosfery.....	51
Rysunek 4.18 Mokra depozycja siarczanów (po lewej), suma azotanów i amonu (po prawej) na norweskich stacjach bazowych w 2020 r. bez obserwacji na Spitsbergenie.	54
Rysunek 4.19 Całkowite depozycje (mokre + suche) siarki-S (SO_2 , SO_4^{2-}) i azotu-N (NO_2 , NH_4^+ , NH_3 , NO_3^- , HNO_3) na norweskich stacjach bazowych 2020	55
Rysunek 4.20 Przegląd miejsc wykorzystywanych do szacowania depozycji siarki i azotu w latach 2012-2016.....	56
Rysunek 4.21 Trend depozycji siarki z soli niemorskich w Norwegii ($\text{mgS/m}^2\text{rok}$), obliczony przy użyciu metody opartej na obserwacji.....	56

Rysunek 4.22 Porównanie całkowitej depozycji siarki (linie czerwone) i azotu (linie niebieskie) na podstawie obserwacji opadów i stężeń w powietrzu (dla depozycji mokrej + suchej) z pomiarem opadu w połączeniu z modelem budżetowym korony (CBM) w Birkenes	57
Rysunek 4.23 Lokalizacja stacji EMEP i HELCOM w państwach nadbałtyckich	60
Rysunek 4.24 Lokalizacja stacji HELCOM w Finlandii, Szwecji, Niemczech i Polsce ...	61
Rysunek 4.25 Sieci stacji monitorowania jakości opadów atmosferycznych i depozycji atmosferycznej w Czechach, 2020.....	82
Rysunek 4.26 Wytyczne dotyczące lokalizacji urządzenia do poboru opadów i deszczomierza względem pobliskich obiektów.....	132

1. Wstęp

Ocena depozycji suchej i mokrej w ujęciu regionalnym oraz międzynarodowym jest bardzo istotnym zadaniem podejmowanym przez różne jednostki organizacyjne i naukowe na całym świecie. Prowadzenie badań jakości wód opadowych pozwala na ocenę składu chemicznego atmosfery, jak również przyczynia się do poznania źródeł jej zanieczyszczenia czy też sposobu przemieszczania się związków chemicznych pod wpływem czynników meteorologicznych czy antropogenicznych. W procesie planowania systemu monitorowania depozycji atmosfery, konieczne jest również uwzględnienie czynników związanych ze zmianami klimatu, mającymi wpływ na wielkość deponowanych substancji.

Opad atmosferyczny, będący istotnym elementem cyklu hydrologicznego, co przedstawiono na rysunku 1.1, może być czynnikiem oddziałującym na ekosystemy, ze względu na zmienny skład chemiczny opadów atmosferycznych i wysokość depozycji.



Rysunek 1.1 Cykl hydrologiczny, źródło: <https://www.usgs.gov/media/images/cykl-hydrologiczny-natural-water-cycle-polish>

Chemizm opadów atmosferycznych w Polsce jest badany na poziomie krajowym i międzynarodowym w ramach następujących programów:

- 1) Państwowy Monitoring Środowiska (PMŚ);
- 2) Konwencja w sprawie transgranicznego zanieczyszczania powietrza na dalekie odległości z dnia 13 listopada 1979 roku, zwana Konwencją Genewską oraz protokół do konwencji w sprawie EMEP (*European Monitoring and Evaluation Programme*);

- 3) Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2004/107/WE z dnia 15 grudnia 2004 r. w sprawie arsenu, kadmu, niklu, rtęci i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w otaczającym powietrzu;
- 4) Konwencja o ochronie środowiska morskiego obszaru Morza Bałtyckiego (HELCOM).

2. Cel projektu

Celem przedsięwzięcia jest opracowanie koncepcji modernizacji i optymalizacji pomiarów depozycji atmosferycznej w Polsce, z wykorzystaniem doświadczeń norweskich w ramach realizacji projektu pn. „Wzmocnienie oceny depozycji atmosferycznej w Polsce w oparciu o doświadczenia norweskie” w ramach programu „Środowisko, Energia i Zmiany Klimatu”, obszar „Łagodzenie zmian klimatu i adaptacja do ich skutków”, finansowanego ze środków Mechanizmu Finansowego Europejskiego Obszaru Gospodarczego na lata 2014-2021.

3. Podstawa opracowania

Podstawą opracowania jest Umowa nr GIOŚ/ZP/380/2021/DMŚ/MFEOG, zawarta w dniu 22 grudnia 2021 r. pomiędzy Skarbem Państwa – Głównym Inspektoratem Ochrony Środowiska a Instytutem Meteorologii i Gospodarki Wodnej – Państwowym Instytutem Badawczym.

4. Zakres opracowania

Opracowanie obejmuje wykonanie analizy polskich i zagranicznych dokumentów i opracowań oraz systemów monitoringu i danych Państwowego Monitoringu Środowiska, pod kątem zaprojektowania nowego systemu prowadzenia badań i ocen depozycji atmosferycznej. Na potrzeby realizacji pracy omówione zostały elementy obecnego krajowego monitoringu chemizmu opadów atmosferycznych oraz programy międzynarodowe.

4.1 Informacje na temat funkcjonowania obecnego systemu monitoringu chemizmu opadów atmosferycznych (opad mokry i całkowity), w tym stacji EMEP, na podstawie dokumentów i opracowań Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska (raporty roczne krajowe i wojewódzkie, raporty syntetyczne, sprawozdania z badań monitoringowych)

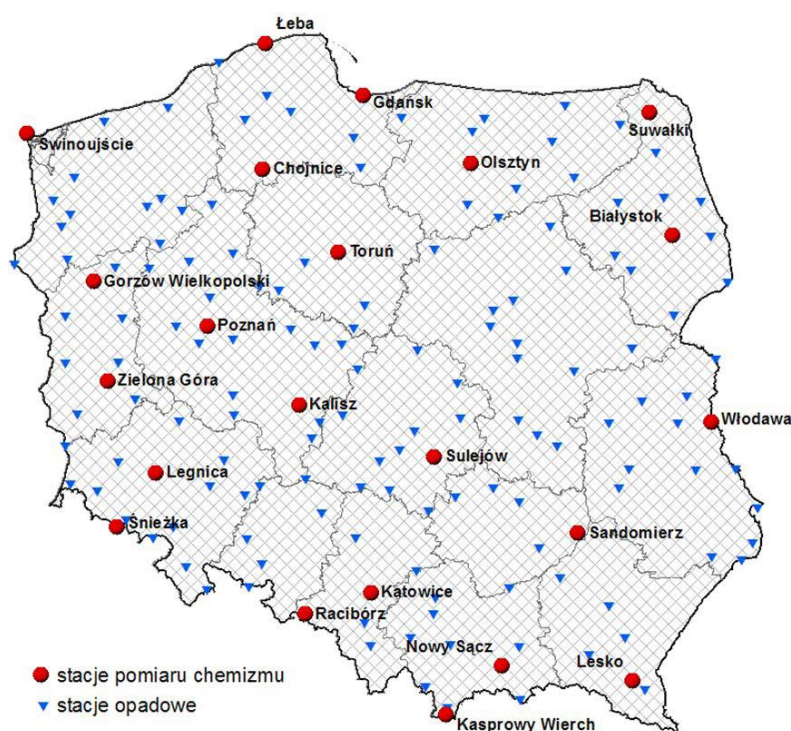
Obecny system monitoringu chemizmu opadów atmosferycznych w Polsce, składa się ze stacji prowadzących pomiary w ramach: monitoringu chemizmu opadów atmosferycznych i oceny depozycji zanieczyszczeń do podłoża; monitoringu tła zanieczyszczenia atmosfery dla potrzeb EMEP, GAW/WMO, HELCOM i Komisji Europejskiej oraz stacji tła regionalnego prowadzących pomiary całkowitej depozycji metali ciężkich, w tym rtęci, oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, zgodnie z zapisami art. 4 ust.9 Dyrektywy 2004/107/WE.

Monitoring chemizmu opadów atmosferycznych i ocena depozycji zanieczyszczeń do podłoża

Program monitoringu chemizmu opadów atmosferycznych i ocena depozycji zanieczyszczeń do podłoża jest elementem Państwowego Monitoringu Środowiska. Został wdrożony w 1999 roku w celu określania w skali kraju, rozkładu ładunków zanieczyszczeń wprowadzanych z mokrym opadem do podłoża w ujęciu przestrzennym i czasowym. Informacje o obciążeniu obszarów leśnych, gleb i wód powierzchniowych związkami zakwaszającymi, biogennymi i metalami ciężkimi deponowanymi z powietrza, mogą stanowić podstawę do wykorzystania przy tworzeniu i ocenie skuteczności programów redukcji emisji zanieczyszczeń do powietrza, a także przy opracowywaniu bilansu nawozowego w gospodarce wodnej i leśnej. Interpretacja wyników depozycji w powiązaniu z typami cyrkulacji, umożliwia oszacowanie udziału i wpływu źródeł zanieczyszczeń spoza terytorium Polski na depozycję w kraju.

Badania monitoringowe są realizowane przez Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej – Państwowy Instytut Badawczy (IMGW-PIB), na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska (GIOŚ), w ramach umów finansowanych ze środków Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej (NFOŚiGW). W ramach realizacji programu monitoringowego są opracowywane raporty roczne z badań chemizmu opadów atmosferycznych w Polsce oraz roczne raporty wojewódzkie. Dla potrzeb monitoringu przygotowywane są zestawienia sektorów napływu mas powietrza i występowania opadów, z uwzględnieniem ich genezy na 22 stacjach monitoringowych oraz zestawienia danych dotyczących napływów mas powietrza zwrotnikowego nad obszar Polski.

Program pomiarowy monitoringu chemizmu opadów atmosferycznych na początku był realizowany na 25 stacjach monitoringowych zlokalizowanych na stacjach synoptycznych IMGW-PIB. W okresie 23 lat prowadzenia badań, ilość stacji monitoringowych i zakres badanych wskaźników ulegały modyfikacji. Obecnie system monitoringu funkcjonuje na 22 stacjach monitoringowych, reprezentujących obszar całej Polski, zarówno rejony nadmorskie, jak i nizinne centralnej Polski oraz tereny pogórza i górskie (rysunek 4.1).



Rysunek 4.1 Lokalizacja stacji monitoringowych krajowego monitoringu chemizmu opadów atmosferycznych i oceny depozycji zanieczyszczeń do podłoża oraz sieć posterunków opadowych reprezentujących pole średnich sum opadów na obszarze Polski [Raport roczny "Monitoring chemizmu opadów atmosferycznych i ocena depozycji zanieczyszczeń do podłoża w latach 2020-2021", 2021]

Tabela 4.1 Zestawienie danych o położeniu geograficznym stacji monitoringowych krajowego monitoringu chemizmu opadów atmosferycznych i oceny depozycji zanieczyszczeń do podłoża [Raport roczny "Monitoring chemizmu opadów atmosferycznych i ocena depozycji zanieczyszczeń do podłoża w latach 2020-2021", 2021]

Lp.	lokalizacja/ stacja monitoringowa	Szerokość geograficzna	Długość geograficzna	wysokość [m] n.p.m.
1.	Świnoujście	53°55'24,0"N	14°14'32,3"E	6
2.	Łeba	54°45'13,0"N	17°32'05,3"E	2
3.	Gdańsk-Świbno	54°20'01,2"N	18°56'03,5"E	7
4.	Suwałki	54°07'51,1"N	22°56'56,2"E	184
5.	Chojnice	53°42'54,7"N	17°31'57,4"E	165

Lp.	lokalizacja/ stacja monitoringowa	Szerokość geograficzna	Długość geograficzna	wysokość [m] n.p.m.
6.	Olsztyn	53°46'06,7"N	20°25'16,9"E	133
7.	Gorzów Wlkp.	52°44'28,2"N	15°16'38,1"E	72
8.	Toruń	53°02'31,6"N	18°35'42,6"E	69
9.	Białystok	53°06'26,2"N	23°09'44,1"E	148
10.	Zielona Góra	51°55'48,0"N	15°31'28,9"E	192
11.	Poznań	52°24'59,5"N	16°50'04,6"E	83
12.	Kalisz	51°46'52,4"N	18°04'51,3"E	138
13.	Sulejów	51°21'11,4"N	19°51'58,4"E	188
14.	Włodawa	51°33'12,8"N	23°31'45,1"E	177
15.	Legnica	51°11'33,2"N	16°12'27,6"E	122
16.	Śnieżka	50°44'10,7"N	15°44'23,1"E	1603
17.	Racibórz	50°03'39,7"N	18°11'26,9"E	205
18.	Katowice	50°14'26,3"N	19°01'57,8"E	284
19.	Nowy Sącz	49°37'37,8"N	20°41'19,0"E	292
20.	Sandomierz	50°41'47,8"N	21°42'57,2"E	217
21.	Kasprowy Wierch	49°13'57,0"N	19°58'54,4"E	1991
22.	Lesko	49°27'59,4"N	22°20'30,2"E	420

Spośród 22 stacji, reprezentujących obszar Polski, wyróżniamy dwie stacje wysokogórskie (Śnieżka, Kasprowy Wierch). Są to stacje oddalone od siedzib ludzkich, dlatego można wnioskować, że przez większą część roku wyniki pomiarowe dają informacje o zanieczyszczeniach przenoszonych na dalekie odległości. Zakłócają je jedynie okresowe prace ratraków na trasach narciarskich i sporadyczne remonty infrastruktury zabudowań schronisk górskich oraz obserwatorium wysokogórskiego z drogami dojazdowymi. Podobnie stacje nadmorskie, w pewnych okresach, w zależności od kierunku napływu mas powietrza, mogą być również źródłem informacji o zanieczyszczeniach przenoszonych na dalekie odległości. Pozostałe stanowiska poboru próbek opadu atmosferycznego mokrego, znajdują się najczęściej na obszarach miast w rejonach podmiejskich lub pozamiejskich o niskiej zabudowie oddalonej od stanowisk

pomiarowych w przypadku 11 stacji o min. 100 m, w przypadku 6 stacji od 50 do 100 m. Stacje rozmieszczone są zarówno w rejonach o niskich zanieczyszczeniach pochodzących z przemysłu i niskim zaludnieniu na m² (północno-wschodnia i wschodnia część kraju) jak i w rejonach silnie uprzemysłowionych na południu kraju z gęstym zaludnieniem (np. Górny Śląsk) oraz z wyższą emisją zanieczyszczeń z udziałem lokalnych źródeł.

Pobór próbek opadu mokrego

Na stacjach monitoringowych, poza stacjami wysokogóorskimi, prace prowadzone są na bazie automatycznych kolektorów zbierania opadów mokrych firmy ELMECO (rysunek 4.2, 4.3). Kolektory zbierają tylko opad mokry (wet only), naczynie zbiorcze jest eksponowane jedynie w czasie trwania opadów. W przypadku awarii kolektora automatycznego opad jest zbierany przez zapasowy kolektor ręczny zainstalowany w pobliżu kolektora automatycznego (rysunek 4.4). Na stacjach wysokogóorskich, ze względu na ich położenie i trudne warunki atmosferyczne, opad zbierany jest za pomocą kolektorów ręcznych. Zabezpieczeniem poprawności zbierania prób jest dozór pracowników na stacjach synoptycznych, wykonujących pobór prób tylko w przypadku wystąpienia opadu. Dodatkowo w oddzielnych kolektorach (rysunek 4.2) zbierane są również próbki dobowe opadów do pomiaru pH, wykonywanego bezpośrednio na stacjach.



*Rysunek 4.2 Automatyczny kolektor zbierania opadów mokrych z otwartą pokrywą podczas trwania opadu, w tle mały kolektor zbierania opadu do pomiaru pH
[fot. J. Biszczuk-Jakubowska]*



Rysunek 4.3 Automatyczny kolektor zbierania opadów mokrych z zamkniętą pokrywą podczas braku opadu [fot. J. Biszczuk-Jakubowska]



Rysunek 4.4 Zapasowy kolektor manualny [fot. z archiwum IMGW-PIB]

Opady atmosferyczne są zbierane w sposób ciągły. Kolektory automatyczne samoczynnie otwierają pokrywę, eksponując naczynie zbiorcze w czasie zaistnienia opadu i zamykają po jego ustaniu. W okresie ujemnych temperatur (poniżej 0°C) ogrzewają naczynie zbierające. Wody opadowe są zlewane zaraz po każdym opadzie do butelek polietylenowych i przechowywane w lodówce przez okres 1 doby opadowej. Doba opadowa trwa od 6:00 UTC danego dnia do 6:00 UTC dnia następnego, czyli godziny 8:00 w okresie obowiązywania urzędowego czasu letniego i godziny 7:00 czasu zimowego. Po upływie doby mierzona jest objętość opadu i próbka z opadem jest zamrażana w temperaturze poniżej -20°C, zapewniając trwałość składu fizykochemicznego próbek do końca miesiąca, to jest do czasu przekazania próbek do analiz do Oddziałów Centralnych Laboratoriów Badawczych (CLB) GIOŚ. Zamrożone próbki w butelkach polietylenowych, są odbierane przez pracowników CLB po każdym cyklu

pomiarowym, w pierwszych dniach następnego miesiąca. Próbkę do laboratoriów są przewożone w termicznych pojemnikach (torbach).

Próbki opadów dobowych do pomiaru wartości pH są zbierane za pomocą osobnego stacjonarnego kolektora, złożonego z litrowej polietylenowej butelki i umieszczonego na niej lejka o średnicy zapewniającej zebranie odpowiedniej ilości wody opadowej do pomiaru wartości pH, gdy suma dobowy opadu wyniesie minimum 1 mm. Pomiar wartości pH jest wykonywany bezpośrednio na stacji, po dobie opadowej, pH-metrem z funkcją autokalibracji oraz rejestracji wyników.

Pomiar parametrów meteorologicznych

Równolegle z poborem próbek opadu mokrego, obsługa stacji prowadzi pomiary i obserwacje parametrów meteorologicznych, niezbędne do oceny i interpretacji wyników badań monitoringowych. Pomiary i obserwacje prowadzone są w następującym zakresie:

- data i godzina wystąpienia opadu oraz przedział czasowy trwania opadu (06-12, 12-18, 18-24, 00-06),
- czterokrotny pomiar w dobie opadowej wysokości opadu (wg czasu GMT, w godzinach: 12, 18, 24, 06),
- przeważający kierunek wiatru w czasie występowania opadu,
- dobowy wysokość i objętość zebranego opadu,
- średnia dobowy temperatura powietrza w dobie z występującym opadem.

Pomiary meteorologiczne wykonywane są przy użyciu standardowych urządzeń i przyrządów stosowanych w sieci stacji IMGW-PIB. Wysokość opadu mierzona jest automatycznie urządzeniem firmy Seba lub Astra oraz przy użyciu deszczomierza Hellmanna. Wskazania deszczomierzy Hellmanna traktowane są jako pomiary kontrolne, ze względu na opady śniegu. Kierunki i prędkość wiatru mierzone są ultradźwiękowym wiatromierzem Vaisala, a temperatura powietrza czujnikiem Vaisala. Na stacjach wysokogórskich mierzone są następujące parametry: wysokość opadu – przy użyciu deszczomierza Hellmanna, prędkość wiatru – anemorumbometrem, temperatura powietrza – termometrem rtęciowym.

Rejestracja wyżej wymienionych danych wraz z danymi pomiaru wartości pH dobowych próbek opadów, prowadzona jest na bieżąco w arkuszu obserwatora i po zakończeniu miesięcznego cyklu przedstawiana w zestawieniu miesięcznym.

Analizy składu chemicznego

Analizy składu chemicznego próbek, zebranych w ramach prowadzonego na 22 stacjach monitoringu opadów atmosferycznych, wykonywane są w laboratoriach Centralnego Laboratorium Badawczego GIOŚ. Zakres pomiarowy oraz zakres wykonywanych analiz został przedstawiony w tabeli 4.2.

Tabela 4.2 Program pomiarowy na stacjach monitoringu chemizmu opadów atmosferycznych oraz zakres analiz fizyko-chemicznych [opracowanie własne na podst. Raport roczny "Monitoring chemizmu opadów atmosferycznych i ocena depozycji zanieczyszczeń do podłoża w latach 2021-2022, 2021]

Lp.	lokalizacja/ stacja monitoringowa	cykl pomiarowy 6-cio godzinny	cykl pomiarowy dobowy	cykl pomiarowy miesięczny*	inne programy
1.	Świnoujście	wysokość opadów (mm), przeważający kierunek wiatru w czasie opadu (stopnie),	wysokość opadów (mm), objętość próbki (cm ³), temperatura średnia dobową powietrza, pH,	pH, przewodność, Cl ⁻ SO ₄ ⁻⁻ N- (NO ₂ ⁻ i NO ₃ ⁻) N- NH ₄ ⁺ Na ⁺ K ⁺ Ca ⁺⁺ Mg ⁺⁺ Zn Cu Pb Cd Ni Cr N _(ogólny) P _(ogólny)	-
2.	Łeba				EMEP
3.	Gdańsk-Świbno				-
4.	Suwałki				-
5.	Chojnice				-
6.	Olsztyn				-
7.	Gorzów Wlkp.				-
8.	Toruń				-
9.	Białystok				-
10.	Zielona Góra				-
11.	Poznań				-
12.	Kalisz				-
13.	Sulejów				-
14.	Włodawa				-
15.	Legnica				-
16.	Śnieżka				EMEP
17.	Racibórz				-
18.	Katowice				-
19.	Nowy Sącz				-
20.	Sandomierz				-

Lp.	lokalizacja/ stacja monitoringowa	cykl pomiarowy 6-cio godzinny	cykl pomiarowy dobowy	cykl pomiarowy miesięczny*	inne programy
21.	Kasprowy Wierch				-
22.	Lesko				-

* dodatkowo, pomocniczo: N_(Kjeldahla), jon H⁺ i zasadowość

Metody analityczne stosowane do wykonywania przez Centralne Laboratorium Badawcze GIOŚ

Zakres stosowanych metod analitycznych w roku 2022 zestawiono w tabeli 4.3.

Tabela 4.3 Metody analiz fizyko-chemicznych próbek opadów atmosferycznych stosowane do wykonywania oznaczeń przez Centralne Laboratorium Badawcze GIOŚ – aktualizacja na dzień 23.01.2022 [źródło: opracowanie własne na podst. Raport roczny "Monitoring chemizmu opadów atmosferycznych i ocena depozycji zanieczyszczeń do podłoża w latach 2021-2022, 2021]

wskaźnik	metoda
odczyn	PN-EN ISO 10523:2012 - wersja niemiecka
przewodność elektryczna właściwa	metoda konduktometryczna PN-EN 27888:1999 - wersja polska, – pomiar w temperaturze 25°C
zasadowość	a) oznaczanie zasadowości ogólnej i zasadowości wobec fenoloftaleiny - PN-EN ISO 9963-1:2001/Ap1:2004P - wersja polska b) oznaczanie zasadowości węglanowej - PN-EN ISO 9963-2:2001- wersja polska
chlorki	chromatografia jonowa PN-EN ISO 10304-1:2009/AC:2012E; - wersja angielska
siarczany	chromatografia jonowa PN-EN ISO 10304-1:2009/AC:2012E; - wersja angielska
azot azotanowy	a) chromatografia jonowa PN-EN ISO 10304-1:2009/AC:2012E; - wersja angielska b) metoda analizy przepływowej (CFA i FIA) z detekcją spektrometryczną PN-EN ISO 13395:2001 - wersja polska

wskaźnik	metoda
azot azotynowy	a) metoda absorpcyjnej spektrometrii cząsteczkowej PN-EN 26777:1999; - wersja polska b) chromatografia jonowa PN-EN ISO 10304-1:2009/AC:2012E; - wersja angielska c) metoda analizy przepływowej (CFA i FIA) z detekcją spektrometryczną PN-EN ISO 13395:2001 - wersja polska
azot amoniowy	a) metoda bezpośredniej nessleryzacji PN-C-04576-4:1994 - wersja polska b) manualna metoda spektrometryczna PN ISO 7150-1:2002 - wersja polska c) metoda analizy przepływowej (CFA i FIA) z detekcją spektrometryczną PN-EN ISO 11732:2007 - wersja polska d) chromatografia jonowa PN-EN ISO 14911:2002 - wersja polska
sód	a) metody absorpcyjnej spektrometrii atomowej PN-ISO 9964-1:1994 + Akt 1997 + Ap1:2009 - wersja polska b) metoda spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES) PN-EN ISO 11885:2009 wersja angielska c) spektrometria mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) PN-EN ISO 17294-2:2016-11 - wersja angielska d) chromatografia jonowa PN-EN ISO 14911:2002 - wersja polska
potas	a) metody absorpcyjnej spektrometrii atomowej PN-ISO 9964-2:1994 +Ak:1997P - wersja polska b) metoda spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES) PN-EN ISO 11885:2009 - wersja angielska c) spektrometria mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) PN-EN ISO 17294-2:2016-11 - wersja angielska d) chromatografia jonowa PN-EN ISO 14911:2002 - wersja polska
wapń	a) metoda absorpcyjnej spektrometrii atomowej PN-EN ISO 7980:2002- wersja polska b) metoda spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES) PN-EN ISO 11885:2009 - wersja angielska c) spektrometria mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) PN-EN ISO 17294-2:2016-11 - wersja angielska

wskaźnik	metoda
	d) chromatografia jonowa PN-EN ISO 14911:2002 - wersja polska
magnez	a) metoda absorpcyjnej spektrometrii atomowej PN-EN ISO 7980:2002 - wersja polska b) metoda spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES) PN-EN ISO 11885:2009 - wersja angielska c) spektrometria mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) PN-EN ISO 17294-2:2016-11 - wersja angielska d) chromatografia jonowa PN-EN ISO 14911:2002 - wersja polska
cynk	a) metoda spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES) PN-EN ISO 11885:2009 - wersja angielska b) metoda atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu PN-EN ISO 8288:2002 - wersja polska c) spektrometria mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) PN-EN ISO 17294-2:2016-11 - wersja angielska
miedź	a) metoda atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym PN-EN ISO 15586:2005 - wersja polska b) metoda spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES) PN-EN ISO 11885:2009 - wersja angielska c) spektrometria mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) PN-EN ISO 17294-2:2016-11 - wersja angielska d) metoda atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu PN-EN ISO 8288:2002 - wersja polska
ołów	a) metoda atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym PN-EN ISO 15586:2005 - wersja polska b) metoda spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES) PN-EN ISO 11885:2009 - wersja angielska c) spektrometria mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) PN-EN ISO 17294-2:2016-11 - wersja angielska
kadm	a) metoda atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym PN-EN ISO 15586:2005 - wersja polska b) spektrometria mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) PN-EN ISO 17294-2:2016-11 - wersja angielska

wskaźnik	metoda
	c) metoda atomowej spektrometrii absorpcyjnej PN-EN ISO 5961:2001 - wersja polska
nikiel	a) metoda atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym PN-EN ISO 15586:2005 - wersja polska b) metoda spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES) PN-EN ISO 11885:2009 - wersja angielska c) spektrometria mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) PN-EN ISO 17294-2:2016-11 - wersja angielska
chrom	a) metoda atomowej spektrometrii absorpcyjnej PN-EN 1233:2000 - wersja polska b) metoda atomowej spektrometrii absorpcyjnej piecem grafitowym PN-EN ISO 15586:2005 - wersja polska c) metoda spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES) PN-EN ISO 11885:2009 - wersja angielska d) spektrometria mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) PN-EN ISO 17294-2:2016-11 - wersja angielska
azot Kjeldahla	metody instrumentalne po mineralizacji PN-EN 25663:2001 - wersja polska, PN-EN ISO 11905-1:2001 - wersja polska
azot ogólny	metody instrumentalne po mineralizacji PN-EN 25663:2001 - wersja polska; PN-EN ISO 11905-1:2001 - wersja polska
fosfor ogólny	metoda spektrometryczna PN-EN ISO 6878:2006, p.7+ Ap1:2010 +Ap2:2010 zalecany pomiar fotometryczny przy długości fali 880 nm; - wersja polska

Ostatnia aktualizacja norm 23.01.2022

Sprawdzono zgodność z dokumentem:

ROZPORZĄDZENIE MINISTRA INFRASTRUKTURY z dnia 25 czerwca 2021 r. w sprawie klasyfikacji stanu ekologicznego, potencjału ekologicznego i stanu chemicznego oraz sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych, a także środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz.U. 2021, poz. 1475)

Opracowanie wyników pomiarów i wykonywanie obliczeń

Wiedza o zanieczyszczeniach powietrza transportowanych z dalekich odległości i ze źródeł lokalnych, ma duże znaczenie dla oceny zagrożeń zdrowia i jakości życia ludzi, a także stanu środowiska przyrodniczego wodnego i lądowego. Wiedza o parametrach zmian jakości opadów atmosferycznych, identyfikacja źródeł zanieczyszczeń

oraz kierunku ich napływu związanego z obserwowanym napływem mas powietrza, połączona z wiedzą dotyczącą źródeł lokalnych ma istotne znaczenie dla oceny stanu środowiska. Pomiary prowadzone w ramach monitoringu chemizmu opadów atmosferycznych mokrych, dają informację o uśrednionym składzie chemicznym opadów atmosferycznych mokrych w okresach miesięcznych.

Podstawę do analizy stanowią zbiory danych miesięcznych. Dla rocznych okresów wyznaczane są wartości średnie. Średnie wartości stężeń badanych wskaźników w opadach mokrych obliczono jako średnie ważone, gdzie wagą jest wysokość opadu w danym okresie uśredniania, na podstawie zależności:

$$C_{sr} = \frac{\sum C_i \cdot h_i}{\sum h_i}$$

gdzie:

C_{sr} – średnie ważne stężenie danego składnika [mg/l, µg/l]

C_i – poszczególne stężenia, dla których obliczana jest wartość średnia [mg/l, µg/l]

h_i – poszczególne wysokości opadów odpowiadające ww. stężeniom [mm]

$\sum h_i$ – suma wysokości opadów, dla których wykonano oznaczenie i-tego składnika, w okresie, dla którego obliczana jest wartość średnia [mm].

W praktyce oznacza to, że średnie ważne stężenie danego składnika jest obliczane jako iloraz sumy ładunków z poszczególnych opadów i sumy wysokości tych opadów, dla którego wykonane są analizy ilościowe danego składnika.

Przy obliczaniu średniej wartości odczynu (pH) wykorzystane są stężenia jonów wodorowych. Wartość pH przelicza się na stężenie jonów wodorowych wg wzoru:

$$\begin{aligned} [H^+] &= 10^{3-pH} & \text{gdzie: } [H^+] &\text{ – stężenie jonów wodorowych [mg/l]} \\ \text{lub } [H^+] &= 10^{6-pH} & \text{gdzie: } [H^+] &\text{ – stężenie jonów wodorowych [µg/l]} \end{aligned}$$

Następnie obliczana jest średnia ważona ze stężeń jonów wodorowych wg wzoru podanego powyżej i przeliczona jest na średnią wartość pH wg wzoru:

$$pH_{sr} = 3 - \log[H^+]_{sr}$$

Dane stężeń poszczególnych wskaźników w zestawieniu z danymi meteorologicznymi o wysokości miesięcznych opadów w punktach pomiarowych, dają możliwość obliczenia wielkości depozycji z opadem atmosferycznym na 22 stacjach monitoringowych.

Na podstawie danych uzyskanych w procesie badawczym o wartościach stężeń poszczególnych substancji w próbkach opadów mokrych zebranych w konkretnych przedziałach czasowych oraz danych z pomiarów wysokości opadu z tych samych okresów czasowych obliczona zostaje depozycja poszczególnych substancji wprowadzonych z opadami. Wielkość depozycji substancji wprowadzanych z opadem atmosferycznym mokrym do podłoża, na daną powierzchnię terenu obliczana jest jako iloczyn stężeń substancji zawartych w opadach i wysokości opadu wg wzoru:

$$Di = Ci' * h/100$$

gdzie:

Di – depozycja i-tej substancji do podłoża z opadem w danym okresie pomiarowym [kg/ha]

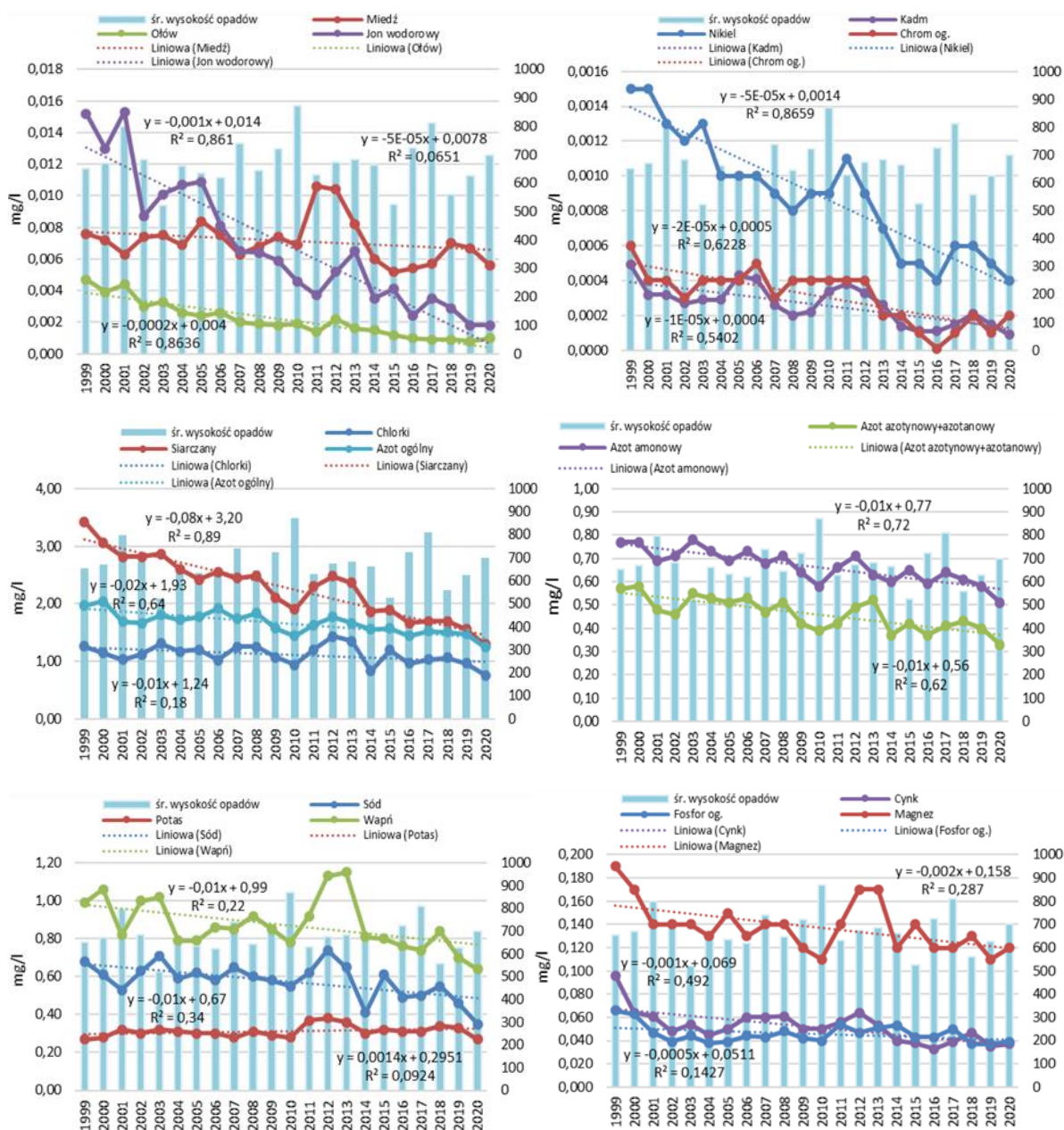
Ci' – stężenie i-tej substancji w próbce opadu zebranej w danym okresie pomiarowym [mg/l]

h – suma wysokości opadu w danym okresie pomiarowym, dla którego obliczany jest ładunek [mm]; wysokość opadu w [mm] odpowiada liczbie litrów wody przypadających na 1m² powierzchni.

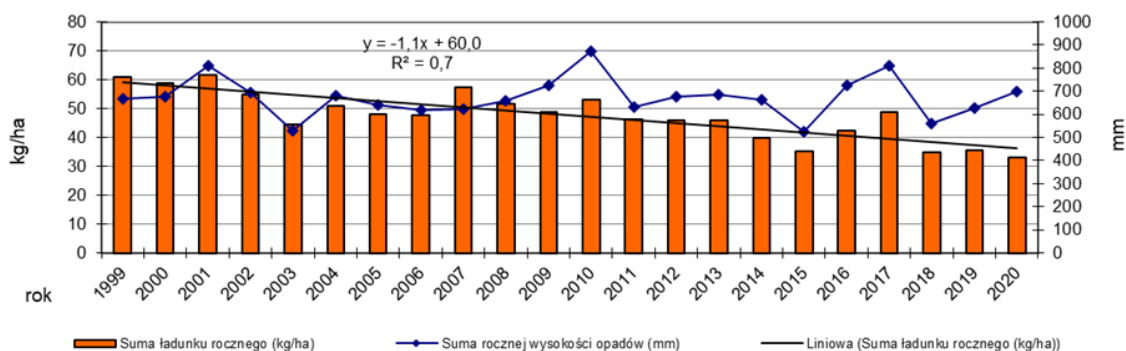
Wielkość depozycji zanieczyszczenia z opadami, określana za okres roku, jest obliczana jako suma depozycji miesięcznych. W przypadku braku depozycji w jednym miesiącu składowym (np. z powodu zbyt małej objętości próbki opadu do wykonania analiz wszystkich badanych składników – siła wyższa – wystąpił brak danych o stężeniach badanych substancji), dla uzyskania przybliżonej sumy depozycji rocznej, w celu oszacowania brakującej wielkości depozycji, brakujące stężenie zastąpione jest średnim ważonym stężeniem, obliczonym za oczekiwany okres na podstawie danych z pozostałych miesięcy, uzyskując tą metodą lepsze przybliżenie szacunkowe depozycji za dany okres.

Wyniki badań monitoringowych za dany rok, są prezentowane na tle danych z lat poprzednich, w celu ukazania tendencji zmian wielkości stężeń zanieczyszczeń w opadach atmosferycznych mokrych oraz depozycji z opadem do podłoża w kolejnych latach. Wyniki prowadzonych badań chemizmu opadów atmosferycznych są udostępnione na stronie internetowej GIOŚ na „Portalu Jakości Powietrza”: http://powietrze.gios.gov.pl/pjp/content/chemistry_of_atmospheric_precipitation

Przykładowe wyniki badań zamieszczone w raporcie rocznym za 2020 rok zaprezentowane są na rysunku 4.5 i 4.6.



Rysunek 4.5 Średnie ważone stężenia (waga – wysokość opadów) przykładowych wskaźników zanieczyszczeń w opadach zebranych w latach badań 1999-2020 na tle średnich rocznych wysokości opadów [mm] [Raport roczny "Monitoring chemizmu opadów atmosferycznych i ocena depozycji zanieczyszczeń do podłoża w latach 2021-2022, 2021]



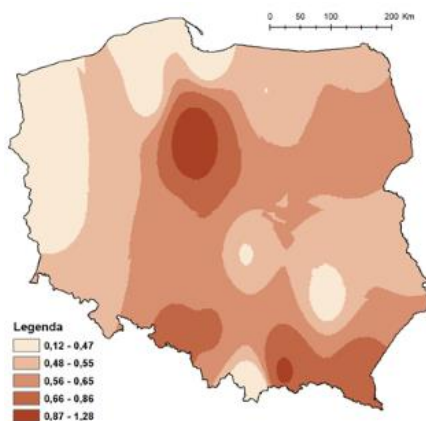
Rysunek 4.6 Średnia roczna depozycja w opadach oraz średnie sumy roczne wysokości opadów na 22 stacjach monitoringowych w latach badań 1999-2020 [Raport roczny "Monitoring chemizmu opadów atmosferycznych i ocena depozycji zanieczyszczeń do podłoża w latach 2021-2022, 2021]

W celu uzyskania możliwości oceny wpływu depozycji mokrej na inne rejony kraju, nie tylko w lokalizacji stacji monitoringowych, konieczna stała się interpolacja i obliczenie depozycji z wysoką rozdzielczością $2,5 \times 2,5 \text{ km}^2$ ($4 \times 4 \text{ km}^2$ - dane na potrzeby stron internetowych). W tym celu wykorzystuje się interpolację IDW z zastosowaniem przez IMGW-PIB oprogramowania ArcGIS. Do interpolacji niezbędne są dane meteorologiczne IMGW-PIB – dane o wielkości sum miesięcznych opadów z krajowej sieci obserwacji meteorologicznej w ilości 162 posterunków wytypowanych jako reprezentujące pole średnich sum opadów na obszarze Polski (rysunek 4.2).

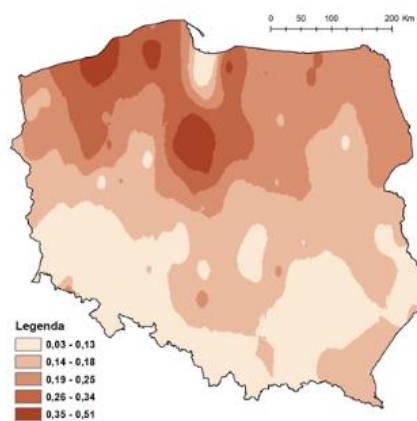
Metoda obliczeniowa polega na pobraniu danych o stężeniach w punktach pomiarowych i interpolacji danych z tych punktów do regularnej siatki $2,5 \times 2,5 \text{ km}^2$ zwanej rastrami. Podobnie z danymi opadowymi ze 162 posterunków opadowych, które pobrane ze swych lokalizacji, zostają interpolowane do regularnej siatki $2,5 \times 2,5 \text{ km}^2$. Uzyskane w ten sposób dwa zestawy danych, służą do obliczenia depozycji mokrej poprzez pomnożenie danych z każdej komórki siatki (rastra), tj. interpolowanej ilości opadów z interpolowanym stężeniem odpowiadającym każdej kolejnej komórce siatki dla każdego badanego wskaźnika osobno. Taka metoda obliczeniowa, pozwala na zwizualizowanie rozkładu depozycji na obszarze całego kraju, dla każdego miesiąca oraz sumy rocznej depozycji. Pozwala też, na obliczenie jednostkowej depozycji na powierzchnię podziału administracyjnego: województwa, powiatu lub gminy oraz podziału hydrograficznego: zlewni wybranych rzek lub większych akwenów wodnych. Przykładem ilustrującym możliwości obliczeniowe i graficzne przedstawienia danych są rysunki 4.7, 4.8 i 4.9.

AZOT (AZOTYNOWY I AZOTANOWY)

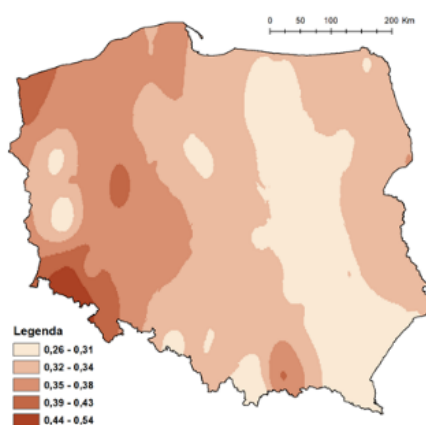
STĘŻENIE [mg/l N] - STYCZEŃ 2020



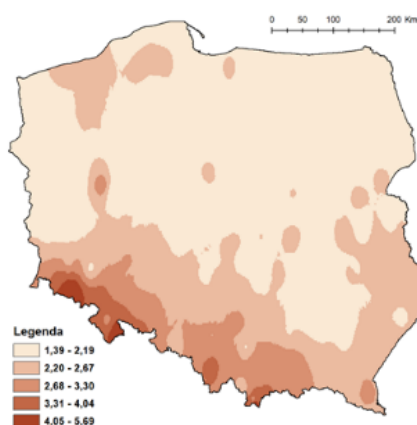
DEPOZYCJA [kg/ha N] - STYCZEŃ 2020



STĘŻENIE [mg/l N] - ROK 2020



DEPOZYCJA [kg/ha N] - ROK 2020

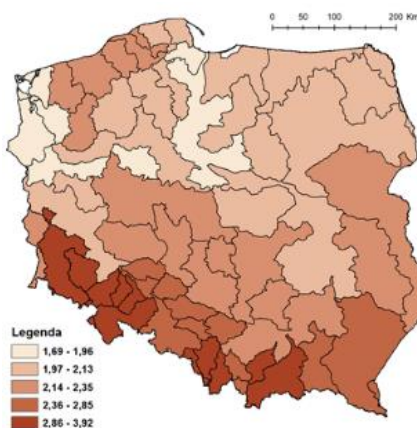
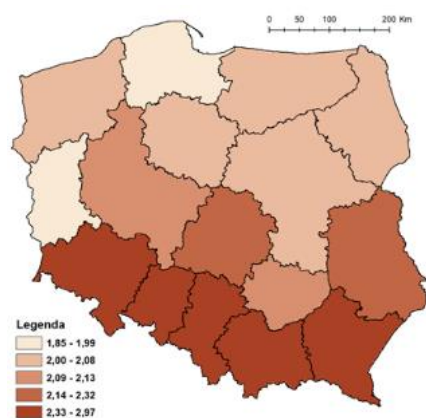


DEPOZYCJA [kg/ha N] - 2020 r.

DEPOZYCJA [kg/ha N] - 2020 r.

WOJEWÓDZTWA

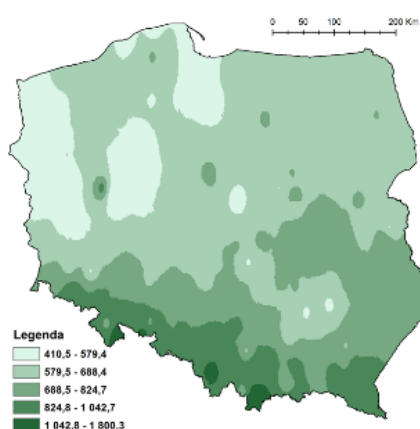
ZLEWNIE WYBRANYCH RZEK



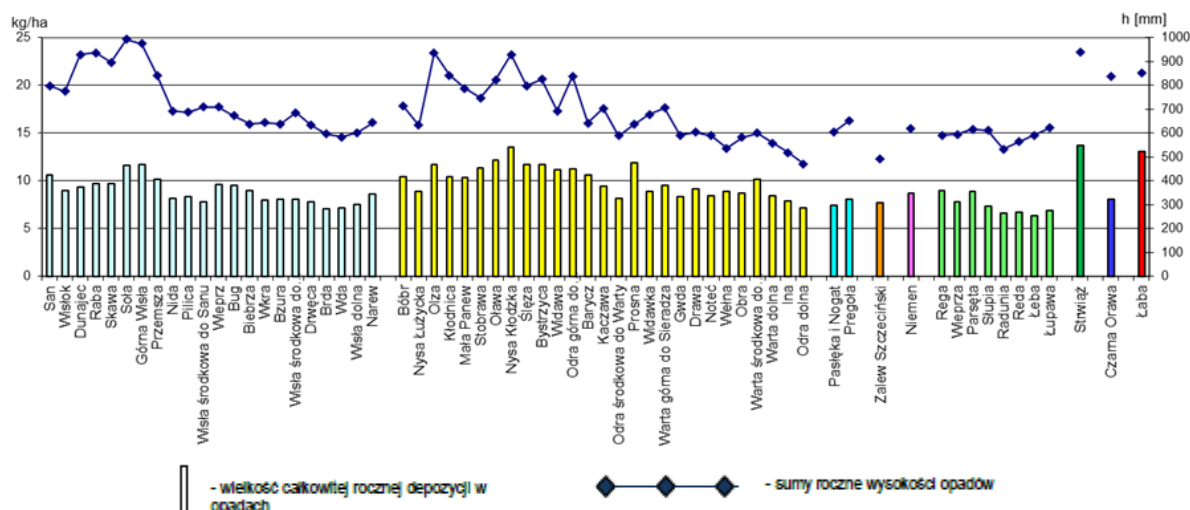
Rysunek 4.7 Rozkład przestrzenny stężeń azotu azotynowego i azotanowego [mg/l N] w opadach atmosferycznych oraz obciążenie powierzchniowe na obszarze Polski depozycją azotu azotynowego i azotanowego [kg/ha N] wniesionymi przez opady w I 2020 oraz w całym 2020 roku (górna część). Depozycją azotu azotynowego i azotanowego [kg/ha N] na obszary województw i na powierzchnię wybranych rzek Polski [opracowanie własne na podst. Raport roczny za 2020 rok, Monitoring chemizmu opadów atmosferycznych..., 2021]

WYSOKOŚĆ OPADÓW ATMOSFERYCZNYCH

(mm)



Rysunek 4.8 Rozkład przestrzenny sum rocznych wysokości opadów atmosferycznych [mm] [opracowanie własne na podst. Raport roczny za 2020 rok, Monitoring chemizmu opadów atmosferycznych..., 2021]



Rysunek 4.9 Wielkości depozycji rocznej związków biogennych w opadach na powierzchnię poszczególnych zlewni wybranych rzek Polski oraz sumy wysokości opadów w 2020 r. [opracowanie własne na podst. Raport roczny za 2020 rok, Monitoring chemizmu opadów atmosferycznych..., 2021]

Monitoring tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce dla potrzeb programów EMEP, GAW/WMO, HELCOM i Komisji Europejskiej

Program monitoringu tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce jest realizowany celem wypełnienia jednego ze zobowiązań Polski, wynikających z „Konwencji w sprawie transgranicznego zanieczyszczania powietrza na dalekie odległości”, zwanej Konwencją Genewską oraz Protokołu do tej Konwencji w sprawie finansowania EMEP (Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long Range Transmission of Air Pollutants in Europe, roboczo - **E**uropean **M**onitoring and **E**valuation **P**rogramme), którego zadaniem jest dostarczanie informacji o stężeniach i strumieniach wybranych zanieczyszczeń docierających do podłoża. Należą do nich przede wszystkim zanieczyszczenia powodujące zakwaszanie i eutrofizację środowiska, ale również inne substancje, których potrzeba badania w ramach programu pojawiała się w miarę upływu czasu, w związku z ich rosnącą rolą w oddziaływaniu na człowieka i ekosystemy.

Wyniki badań są wykorzystywane w ocenie transgranicznego przepływu zanieczyszczeń na obszarze kontynentu oraz do badania rozkładu stężeń i depozycji w Europie. Z uwagi na to, że zakres prowadzonych badań pozwala na jednoczesny udział w pracach prowadzonych w ramach systemu GAW/WMO (Global Atmosphere Watch/World Meteorological Organization) uzyskane dane mogą zostać wykorzystane do analizy stężeń zanieczyszczeń w skali globalnej. Uzyskane wyniki umożliwiają również realizację zobowiązań wobec Komisji Helsińskiej (HELCOM) w zakresie badań jakości powietrza i opadów w strefie brzegowej Bałtyku (dotyczy tylko Łeby).

Program GAW/WMO

Światowa Organizacja Meteorologiczna (WMO) zaczęła realizować program badania chemizmu atmosfery w latach 50. ubiegłego wieku. Bezpośrednim powodem takich badań był znaczny wzrost zanieczyszczenia atmosfery obserwowany po drugiej

wojnie światowej w związku z dynamicznym rozwojem przemysłu. Stwierdzono zakwaszanie jezior i terenów leśnych w niektórych rejonach Ameryki Północnej i w Europie, pojawiły się problemy związane z ubytkiem ozonu w stratosferze, a ponadto w następstwie obecności w atmosferze coraz większej ilości gazów cieplarnianych należało się liczyć z możliwym globalnym ociepleniem i zmianami klimatu. Już w latach 50. XX wieku utworzono Globalny System Obserwacji Ozonu (GO3OS), a w latach 60. powstała Sieć Monitoringu Tła Zanieczyszczenia Atmosfery (Background Air Pollution Monitoring Network – BAPMoN). Realizowała ona szeroki program pomiarowy, miała na celu śledzenie długookresowych zmian składu chemicznego atmosfery oraz badanie ich wpływu na klimat i środowisko. W ramach sieci BAPMoN jako pierwsza w Polsce rozpoczęła swoją działalność stacja w Suwałkach, uruchomiona 1 listopada 1975 roku, zamknięta w marcu 1994 roku. Kolejnymi stacjami były stacje na Śnieżce (1981), w Jarczewie (1984) i w Łebie (1989). W roku 1989 Światowa Organizacja Meteorologiczna skonsolidowała oba systemy, tworząc Globalny Nadzór Atmosfery (Global Atmosphere Watch - GAW), w którego skład weszły m.in. GO3OS i BAPMoN. Misją programu GAW było i nadal jest monitorowanie wieloletnich zmian składu chemicznego i właściwości atmosfery w skali globalnej i regionalnej, aby ocenić jej wpływ na zmiany klimatu i inne kwestie środowiskowe, przy uwzględnieniu transportu zanieczyszczeń na duże odległości oraz warunków w rejonach zurbanizowanych.

W chwili obecnej program GAW jest realizowany na 30 stacjach globalnych (w Europie 8), ponad 400 stacjach regionalnych i około 100 współpracujących.

W Polsce działa 6 stacji regionalnych realizujących w różnym zakresie program GAW¹:

- Jarczew, Legionowo, Łeba, Śnieżka - prowadzone przez IMGW-PIB,
- Diabla Góra/Puszcza Borecka - prowadzona przez Instytut Ochrony Środowiska – Państwowy Instytut Badawczy (IOŚ-PIB),
- Belsk - prowadzona przez Instytut Geofizyki PAN.

Cztery z nich, a mianowicie Jarczew, Łeba, Puszcza Borecka i Śnieżka, prowadzą monitoring tła zanieczyszczenia atmosfery.

Program EMEP

Uwarunkowania historyczne ze strony programu EMEP również sięgają połowy ubiegłego wieku. Tutaj u podstawy znalazły się problemy państw skandynawskich, kiedy naukowcy szwedzcy i norwescy zaobserwowali zjawisko kwaśnych opadów, prowadzące do zakwaszenia wód powierzchniowych. Zauważyli oni poważne szkody w zasobach rybnych i sugerowali, że winne temu jest zanieczyszczenie dwutlenkiem siarki, napływające z odległych krajów – z Wielkiej Brytanii, Niemiec i Europy Wschodniej. W 1976 r. skandynawscy ministrowie środowiska zaproponowali europejską konwencję w sprawie transgranicznego zanieczyszczenia powietrza, zwłaszcza związkami siarki. Konwencja w sprawie transgranicznego zanieczyszczania powietrza na dalekie odległości

¹ bliższe informacje o stacjach regionalnych w Polsce i realizowanym tam programie pomiarowym można znaleźć na stronie internetowej: www.empa.ch/gaw/gawsis.

(LRTAP, Convention on **L**ong-**R**ange **T**ransboundary **A**ir **P**ollution), podpisana w listopadzie 1979 r. przez 32 kraje europejskie oraz Stany Zjednoczone i Kanadę, jest jednym z głównych środków ochrony naszego środowiska. Ustanawia ona szerokie ramy dla współpracy w zakresie ograniczania wpływu zanieczyszczenia powietrza i ustanawia proces negocjowania konkretnych środków kontroli emisji zanieczyszczeń powietrza poprzez prawnie wiążące protokoły. W tym procesie, głównym celem programu EMEP jest regularne dostarczanie rządów i organom pomocniczym w ramach Konwencji LRTAP rzetelnych informacji naukowych w celu wspierania rozwoju i dalszej oceny efektów międzynarodowych protokołów dotyczących redukcji emisji wynegocjowanych w ramach Konwencji.

Początkowo program EMEP koncentrował się na ocenie transgranicznego transportu związków siarki, a następnie – w wyniku podpisania kolejnych siedmiu protokołów do Konwencji, zakres substancji poszerzył się o związki azotu, powstawanie ozonu w warstwie przyziemnej, lotne związki organiczne, metale ciężkie, trwałe zanieczyszczenia organiczne i pył zawieszony.

Program EMEP opiera się na trzech głównych elementach:

- gromadzeniu danych dotyczących emisji,
- pomiarach jakości powietrza i opadów atmosferycznych,
- modelowaniu transportu atmosferycznego i depozycji zanieczyszczeń do podłoża.

Dzięki połączeniu tych trzech elementów EMEP dokonuje wymaganej oceny i regularnie sporządza raporty na temat emisji, stężeń i depozycji zanieczyszczeń powietrza, ilości i znaczenia transgranicznych strumieni zanieczyszczeń oraz związanych z nimi przekroczeń ładunków krytycznych i poziomów progowych. Połączenie tych elementów stanowi również dobrą podstawę do oceny i kwalifikacji szacunków EMEP.

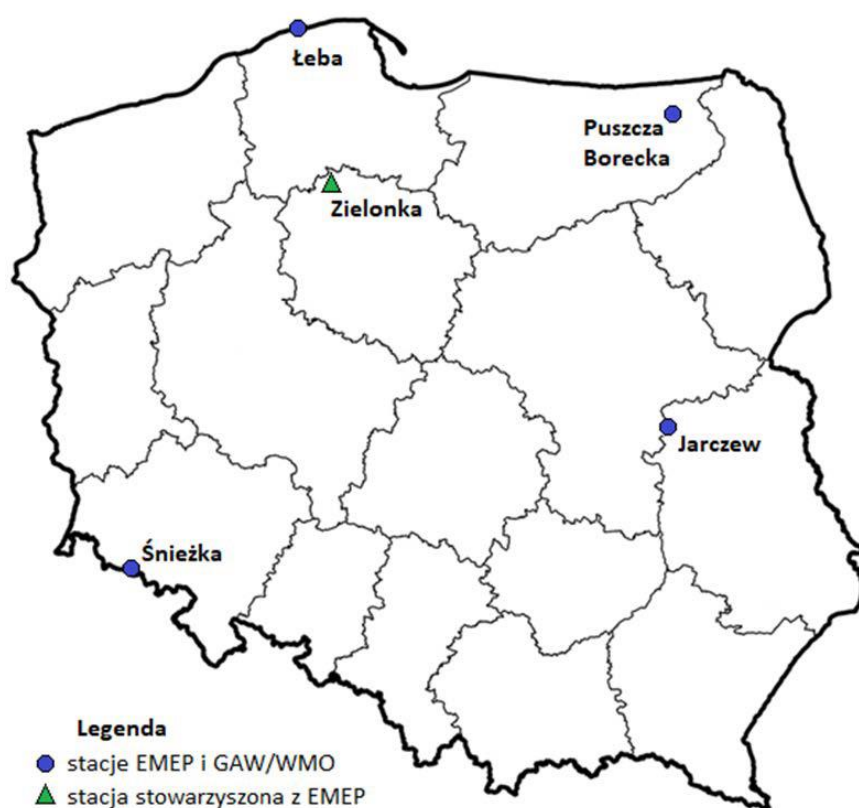
Łącznie w 2019 roku² aktywnie w ramach sieci działało blisko 200 stacji. W 2019 roku do bazy danych EBAS w NILU (Norweski Instytut Badań Powietrza), w której gromadzone są dane EMEP, przekazały swoje dane pomiarowe 33 kraje, łącznie ze 168 stacji. Spośród nich 120 stacji raportowało dane dotyczące jonów nieorganicznych w opadach i/lub głównych składników w powietrzu; 73 stacje prowadziły pomiary zarówno w powietrzu jak i w opadach (EMEP Status Report 1/2021). Sieć danych o ozonie w przyziemnej warstwie atmosfery składała się ze 138 stacji, dane o pyle zawieszonym przekazało 78 stacji. Ponadto 56 punktów z 21 krajów przekazało dane o co najmniej jednym z komponentów obowiązkowych w zaawansowanym programie EMEP (poziom 2). Niewiele stacji wypełniło pełen zakres pomiarowy poziomu 2, tj. tylko 12 stacji realizowało badania wszystkich obowiązkowych parametrów aerozolu.

² Raporty z danymi pomiarowymi zgromadzonymi w bazie EMEP ukazują się z blisko dwuletnim opóźnieniem, tyle bowiem trwa proces weryfikacji, przetwarzania i opracowania danych przekazanych do EBAS.

Polska sieć stacji EMEP i GAW/WMO

Sieć EMEP i GAW/WMO w Polsce obejmuje w chwili obecnej cztery stacje regionalnego tła zanieczyszczenia atmosfery (rysunek 4.10):

1. stację w Łebie (IMGW-PIB), położoną w rejonie nadmorskim (województwo pomorskie),
2. stację w Jarczewie (IMGW-PIB – reprezentującą rejon nizinny rolniczy Polski środkowo-wschodniej (województwo lubelskie),
3. stację na Śnieżce (IMGW-PIB) – najwyższym szczycie Karkonoszy, reprezentującą rejon wysokogórski (województwo dolnośląskie),
4. stację Puszcza Borecka (IOŚ-PIB) – posterunek pomiarowy zlokalizowany w Diablej Górze, która reprezentuje rejon pojezierny Polski północno-wschodniej (województwo warmińsko-mazurskie).



Rysunek 4.10 Lokalizacja stacji monitoringu tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce
[Raport Syntetyczny 2020]

Jako pierwsza do sieci włączona została w 1978 r., obsługiwana przez IMGW-PIB, ale niedziałająca już stacja w Suwałkach, a następnie sukcesywnie kolejne stacje: Jarczew (od 1985 r.), Śnieżka (od 1992 r.), Puszcza Borecka (od 1992 r.) oraz Łeba (od 1993 r.). W roku 2015 dołączyła do nich - jako stowarzyszona z EMEP - stacja tła regionalnego Zielonka – Bory Tucholskie, położona w rejonie pojeziernym leśnym Polski północnej (województwo kujawsko-pomorskie), należąca do Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska (GIOŚ).

Stacja nadmorska w Łebie, oprócz programów EMEP i GAW/WMO realizuje program BMP/HELCOM - Międzynarodowy Program Monitoringu Bałtyku na potrzeby

Komisji Helsińskiej. Dane ze stacji EMEP wykorzystywane są również dla potrzeb Komisji Europejskiej.

Wszystkie stacje wykonują zadania wskazane w Programie Państwowego Monitoringu Środowiska, na podstawie umów z GIOŚ, finansowanych ze środków Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej.

Podstawowe informacje o stacjach monitoringu tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce zamieszczono w tabeli 4.4, a ich rozmieszczenie zaprezentowano na załączonej mapie (rysunek 4.10).

Tabela 4.4 Informacje o stacjach monitoringu tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce [źródło: Raport syntetyczny 2020]

Stacja	Jarczew	Śnieżka	Łeba	Puszcza Borecka	Zielonka*
φ	51°48'51,87" N	50°44'11,07"N	54°45'14,02"N	54°07'29,52" N	53°39'00,00"N
λ	21°58'20,71" E	15°44'23,70"E	17°32'03,35"E	22°02 '17,08" E	17°55'59,90" E
Wysokość n.p.m. [m]	180	1603	2	153	121
Położenie stacji	region środkowowschodni; nizinny, rolniczy	region południowo-zachodni; wysokogórski (park narodowy)	region nadmorski (park narodowy)	region północno-wschodni; pojezierze	region północny; pojezierze; leśny
Instytucja prowadząca pomiary	IMGW-PIB	IMGW-PIB	IMGW-PIB	IOŚ-PIB	RWMŚ GIOŚ Bydgoszcz
Początek realizacji programu BAPMON/GAW	01.01.1984	01.01.1981	01.01.1993	01.01.1993	-
Początek realizacji programu EMEP	01.10.1985	01.01.1991	01.01.1993	01.07.1992	01.01.2010 /01.01.2015*
Kod stacji opadowej GAW/WMO	PL4500101 Q08	PL5000101 Q08	PL4000101 Q08	PL5500101 Q08	-

Stacja	Jarczew	Śnieżka	Łeba	Puszcza Borecka	Zielonka*
Indeks WDCGG	JCZ651N00	SNZ650N00	LEB654N00	DIG654N00	-
Symbol EMEP	PL02	PL03	PL04	PL05	PL09

*stacja stowarzyszona z EMEP od 2015 roku

Zgromadzone w każdym roku dane o zanieczyszczeniu atmosfery są przekazywane, do bazy danych EMEP, a za jej pośrednictwem zasilają programy GAW/WMO i HELCOM. Ponadto dane wykorzystywane są do wspomagania oceny jakości powietrza w zakresie działań prowadzonych przez Główny Inspektorat Ochrony Środowiska oraz na potrzeby Komisji Europejskiej.

Program badań EMEP w Polsce

Program badań w zakresie tła zanieczyszczenia atmosfery na stacjach w Łebie, w Jarczewie, na Śnieżce i stacja Puszcza Borecka obejmuje pomiar zanieczyszczeń powietrza i opadów atmosferycznych. W ramach monitoringu chemizmu opadów atmosferycznych wszystkie cztery stacje wykonują podstawowe badania składu chemicznego opadów atmosferycznych. W Łebie i Puszczy Boreckiej mierzy się także zawartość metali ciężkich w wodzie opadowej – w Łebie w opadzie mokrym, na stacji Puszcza Borecka – w opadzie całkowitym. Na stacji Puszcza Borecka badana jest zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w opadzie całkowitym, a od niedawna również zawartość rtęci w opadzie całkowitym. Na czterech stacjach program pomiarów zanieczyszczenia atmosfery jest zgodny z poziomem 1 EMEP. Na stacji Puszcza Borecka realizowano dodatkowo pewne elementy poziomu 2.

Pomiary opadów w zakresie makroskładników i wskaźników opadu na istniejących stacjach rozpoczęły się od 1984 roku na Śnieżce i w Jarczewie, choć do 1988 pobierano próby miesięczne. Pobór prób dobowych rozpoczął się w Łebie i w Jarczewie od 1988 roku, na Śnieżce od 1991 roku, a na stacji Puszcza Borecka w 1993 roku.

Pomiary metali ciężkich w opadzie mokrym najwcześniej rozpoczęto na stacji w Łebie – od 1991 roku oznaczano cztery metale (ołów, kadm, cynk i miedź), a od 1999 roku dwa dodatkowe (chrom i nikiel). Pomiary metali ciężkich w opadzie mokrym: arsenu, kadmu, chromu, miedzi, niklu, ołowiu, cynku na stacji Puszcza Borecka wprowadzono do programu w 2003 roku.

Pomiary w opadzie całkowitym wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i metali ciężkich, w tym rtęci, zgodnie z wymaganiami *Dyrektywy 2004/107/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 15 grudnia 2004 r. w sprawie arsenu, kadmu, rtęci, niklu i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w otaczającym powietrzu* (2004/107/WE), wprowadzono do programu monitoringu tła jedynie na stacji Puszcza Borecka. Od 2004 roku w opadzie całkowitym badana jest zawartość rtęci, od 2008 roku benzo(a)pirenu, benzo(a)antracenu, benzo(b)fluorantenu, benzo(j)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, dibenzo(a,h)antracenu, indeno(1,2,3-cd)pirenu,

a od 2010 roku również stężenia pozostałych metali ciężkich określone są w opadach całkowitych, celem określenia ich całkowitej depozycji.

W tabeli 4.5 zestawiono szczegółowe informacje o programie pomiarowym realizowanym na stacjach monitoringu tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce w zakresie badań chemizmu opadu, wraz z metodami poboru i stosowanymi technikami oznaczania substancji w wodzie opadowej.

Tabela 4.5 Metody pomiarowe stosowane na stacjach monitoringu tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce do badania chemizmu opadów w 2020 roku [źródło: Raport syntetyczny 2020]

Składnik/ wskaźnik	Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej - PIB		Instytut Ochrony Środowiska - PIB	
	Metoda poboru	Metoda oznaczania	Metoda poboru	Metoda oznaczania
wysokość opadu	deszczomierz Hellmana*	objętościowa	deszczomierz Hellmana	objętościowa
pH	kolektor opadu typu bulk**, próba dobowa	elektrometria	kolektor opadu mokrego (wet only), próba dobowa	elektrometria
przew. elektr.		elektrometria		elektrometria
SO ₄ ²⁻		chromatografia jonowa***		chromatografia jonowa
NO ₃ ⁻		chromatografia jonowa***		chromatografia jonowa
NH ₄ ⁺		spektrofotometria		spektrofotometria
Cl ⁻		chromatografia jonowa**		chromatografia jonowa
Na ⁺		FAAS		ICP-AES
Mg ²⁺		FAAS		ICP-AES
Ca ²⁺		FAAS		ICP-AES
K ⁺		FAAS		ICP-AES
Pb	kolektor opadu mokrego (wet only), próba	GF-AAS	kolektor opadu całkowitego, próbka miesięczna	GF-AAS
Cd		GF-AAS		GF-AAS
Cu		GF-AAS		GF-AAS

Składnik/ wskaźnik	Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej - PIB		Instytut Ochrony Środowiska - PIB	
	Metoda poboru	Metoda oznaczania	Metoda poboru	Metoda oznaczania
Zn	dwutygodnio wa (Łeba)	FAAS	zlewana z tygodniowych	FAAS
Cr		GF-AAS		GF-AAS
Ni		GF-AAS		GF-AAS
As				GF-AAS
Hg			kolektor opadu całkowitego, próbka tygodniowa	CV-AFS
benzo(a)piren			kolektor opadu całkowitego, próbka miesięczna zlewana z tygodniowych	HPLC
benzo(a)antrac en				HPLC
benzo(b)fluora nten				HPLC
benzo(j)fluoran ten				HPLC
benzo(k)fluora nten				HPLC
dibenzo(a,h)an tracen				HPLC
indeno(1,2,3- cd)piren				HPLC

*) Łeba - tylko w okresie występowania opadów stałych (np. śnieg, grad); tu przyrządem obowiązującym od 1.I.2014 r. jest deszczomierz automatyczny SEBA,

**) opad, mimo że pobierany do otwartego pojemnika, należy traktować jako opad mokry; opis znajduje się poniżej w tekście,

***) Śnieżka: spektrofotometria,

FAAS - płomieniowa spektrometria atomowa absorpcyjna,

ICP-AES – plazmowa spektrometria atomowa emisyjna,
GF-AAS - spektrometria atomowa z kuwetą grafitową,
CV-AFS - atomowa spektrometria fluorescencyjna z techniką zimnych par,
HPLC - wysokosprawna chromatografia cieczowa.

Pobór prób w programie EMEP

Próbki opadów atmosferycznych na oznaczanie makroskładników pobierane są w cyklu doby opadowej. Doba opadowa trwa od godziny 6:00 UTC danego dnia do godziny 6:00 UTC dnia następnego, czyli godziny 8:00 w okresie obowiązywania urzędowego czasu letniego i godziny 7:00 czasu zimowego. Próbki pobierane są codziennie, również w dni ustawowo wolne od pracy.

Na stacjach IMGW-PIB pobór prób opadów odbywa się metodą bulk. Metoda bulk polega na zbieraniu próbek opadów do otwartego pojemnika. Każdego dnia o godzinie 6:00 UTC, obserwator wykonuje czynności wymiany pojemnika do poboru opadu, niezależnie od tego czy opad wystąpił czy nie. Pojemnik z próbą za poprzednią dobę przenosi, przykrywając go szczelnie pokrywą, do laboratorium. Zawartość pojemnika, po zważeniu pojemnika zgodnie z procedurami, zlewana jest następnie do butelek cienkim strumieniem, przy jak najmniejszym kontakcie próby ze ściankami pojemnika, aby do próby przedostała się jak najmniejsza ilość suchego depozytu. Po zlaniu opadu pojemnik na opad jest bardzo dokładnie myty wodą dejonizowaną. Procedura jest pilnie przestrzegana, a opad, mimo że pobierany do otwartego pojemnika jest traktowany jak opad mokry.

Na stacji Puszcza Borecka próby na oznaczanie makroskładników pobierane są do kolektora opadu mokrego.

Zawartość rtęci w opadach, która jest oznaczana w miesięcznych próbkach opadów na stacji Puszcza Borecka zbierano do osobnego kolektora wg wzoru IVL (czas ekspozycji – 1 tydzień). Próbki opadów całkowitych, do oznaczania pozostałych metali ciężkich i WWA na stacji Puszcza Borecka zbierano do dwóch oddzielnych kolektorów w cyklach tygodniowych i zlewano do próbek miesięcznych.

Metale ciężkie w opadach na stacji w Łebie pobrane metodą wet only oznaczano w próbkach miesięcznych, zlewanych z dwutygodniowych.

Oznaczanie substancji w wodzie opadowej w programie EMEP

Analizy chemiczne próbek opadów atmosferycznych z stacji EMEP wykonywane są przez kilka laboratoriów. Próbki pobrane na stacjach IMGW-PIB oznaczane są w:

- laboratorium Wydziału Monitorowania Jakości Powietrza IMGW-PIB w Warszawie,
- laboratorium Wysokogórskiego Obserwatorium Meteorologicznego IMGW-PIB na Śnieżce,
- laboratorium Zakładu Oceanografii i Monitoringu Bałtyku IMGW-PIB w Gdyni.

Oznaczenia próbek opadu ze stacji Puszcza Borecka wykonywane są w:

- laboratorium Stacji Kompleksowego Monitoringu Środowiska Puszcza Borecka IOŚ-PIB w Diablej Górze,
- Laboratorium Monitoringu Środowiska IOŚ-PIB,
- Centralne Laboratorium Analiz Środowiskowych CentLab IOŚ-PIB w Warszawie,
- laboratorium Instytutu Oceanologii Polskiej Akademii Nauk w Sopocie.

Jakość pracy laboratoriów podlega stałej kontroli ze strony programów międzynarodowych. Laboratoria IMGW-PIB w Warszawie i w Gdyni oraz laboratoria IOŚ-PIB biorą udział w międzylaboratoryjnych badaniach porównawczych oznaczania zanieczyszczeń w powietrzu i opadach atmosferycznych, organizowanych raz do roku przez Chemiczne Centrum Koordynacyjne EMEP (EMEP/CCC/NILU). Ponadto dwukrotnie w ciągu roku laboratoria IMGW-PIB w Warszawie i na Śnieżce oraz laboratoria IOŚ-PIB uczestniczą w międzylaboratoryjnych badaniach porównawczych oznaczania składników opadu atmosferycznego, przeprowadzanych przez Amerykańskie Centrum ds. Zapewnienia Jakości (WMO/QA/SAC).

Należy podkreślić, że zarówno Stacja Kompleksowego Monitoringu Środowiska Puszcza Borecka, jak i Centralne Laboratorium Analiz Środowiskowych CentLab IOŚ-PIB wykonały w 2020 roku większość badań dla potrzeb EMEP, GAW/WMO i Komisji Europejskiej metodami akredytowanymi przez Polskie Centrum Akredytacji. Od 2001 roku Stacja Kompleksowego Monitoringu Środowiska Puszcza Borecka posiada na pobór próbek opadów atmosferycznych (norma PN-ISO-5667-8:2003) i oznaczenia pH (norma PN-EN ISO 10523:2012) i przewodności (norma PN-EN 27888:1999) wód, akredytację Polskiego Centrum Akredytacji PCA (Certyfikat AB 337). Podobnie jest w przypadku Centralnego Laboratorium Analiz Środowiskowych CentLab Instytutu Ochrony Środowiska – Państwowego Instytutu Badawczego w Warszawie, posiadającego akredytację PCA m. in. na wykonywanie oznaczeń SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- (norma PN-EN ISO 10304-1:2009), NH_4^+ (procedura BL-PB-21), Na, K, Mg, Ca, Fe, Al, Mn, P (procedura BL-PB-10) w próbkach opadów atmosferycznych.

Warto zaznaczyć, że pobór próbek opadu atmosferycznego na stacjach w Łebie i na Śnieżce na rzecz monitoringu tła zanieczyszczenia atmosfery jest wykonywany innymi metodami niż w ramach programu monitoringu chemizmu opadów atmosferycznych i oceny depozycji do podłoża. Analizy chemiczne są również wykonywane w innych laboratoriach. W związku z tym stanowią odrębne badania i generują całkiem inne zbiory danych. Powoduje to uzyskiwanie różniących się wyników pomiędzy programami. Należy podkreślić, że do bazy danych EMEP, a za pośrednictwem EMEP do bazy GAW/WMO i do zbiorów HELCOM przekazywane są dane uzyskane w ramach pomiarów monitoringu tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce, a nie wyniki uzyskane z pomiarów systemu działającego pod nazwą Monitoring chemizmu opadów atmosferycznych i ocena depozycji do podłoża.

Dane meteorologiczne do analiz w programie EMEP

Stacje tła zanieczyszczenia atmosfery, na których badania prowadzi IMGW-PIB są zlokalizowane w obrębie stacji meteorologicznych należących do IMGW-PIB, stacje w Łebie i na Śnieżce na stacjach synoptycznych, gdzie pomiary meteorologiczne odbywają się w trybie 24-godzinny, a w Jarczewie na stacji klimatologicznej – pomiary

o godz. 6, 12 i 18 UTC. Stacja Puszcza Borecka prowadzi własne pomiary meteorologiczne na posterunku zlokalizowanym w Diablej Górze, z których korzysta do celów interpretacji danych, a sporadycznie i do niektórych analiz wykorzystuje dane meteorologiczne ze stacji meteorologicznej IMGW-PIB w Suwałkach.

Dane meteorologiczne, które są wykorzystywane do interpretacji wyników, poza sumą opadu, obejmują przede wszystkim takie parametry, jak temperatura powietrza, prędkość i kierunek wiatru, czy uśłonecznienie. Nadto wykorzystywane są informacje o kierunku napływu mas powietrza nad obszar Polski i dobowym typie cyrkulacji wg Lityńskiego, przygotowane przez IMGW-PIB, oraz inne dane, np. dane o 48-godzinnych trajektoriach cząstek powietrza z poziomu 850 hPa z godziny 00:00, 06:00, 12:00 i 18:00 UTC, dla każdego z czterech punktów pomiarowych. Przy weryfikacji danych bardzo pomocne są też trajektorie Flextra - Air mass trajectories, <https://projects.nilu.no/ccc/trajectories/>, czy trajektorie HYSPLIT <https://www.ready.noaa.gov/HYSPLIT.php>

Opracowanie danych i wykonywanie obliczeń na potrzeby danych EMEP

Podstawę do analizy stanowią zbiory danych dobowych, a w przypadku niektórych elementów tygodniowe i dwutygodniowe. Dla dłuższych okresów wyznaczane są wartości średnie.

Średnie miesięczne wartości stężenia składników wody opadowej podawane są jako **średnie arytmetyczne ważone**, $\hat{c}$, gdzie wagą jest dobową sumą opadu.

Oblicza się je ze wzoru:

$$\hat{c} = \frac{1}{\sum_i p_i} \cdot \sum_i c_i \cdot p_i$$

gdzie:

p_i jest sumą opadu zmierzonego w dobie i ,

c_i - stężeniem danego składnika wody opadowej.

W przypadku pobierania próbek tygodniowych na stacji Puszcza Borecka średnie miesięczne stężenie obliczano na ich podstawie. Do danego miesiąca włączano tygodnie, w których większość dni zaliczyć można było do tego miesiąca.

Przy poborze próbek dwutygodniowych dla stacji w Łebie przyjęto, że pierwsze dwa tygodnie obejmują okres do 1. do 15. dnia danego miesiąca, a następne dwa tygodnie trwają od 16. dnia do końca miesiąca, niezależnie od tego, czy jest to miesiąc trwający 28 czy 31 dni. Różnicę tę uwzględniano przy wyliczeniu średniej miesięcznej, z uwagi na zastosowanie średniej ważonej, gdzie wagą jest suma opadu, liczonej wg przedstawionego powyżej wzoru.

Wskaźnik pH stanowiący miarę kwasowości roztworu jest definiowany jako ujemny logarytm stężenia wolnych jonów wodorowych (w molach na litr):

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+].$$

Średnie pH, dla okresów innych niż doba, wyznaczane jest ze stężenia jonów wodorowych. Najpierw pH przelicza się na stężenie jonów wodorowych, z zależności:

$$[H^+] = 10^{-pH}$$

gdzie:

$$[H^+] \text{ – stężenie jonów wodorowych [g/dm}^3\text{]}$$

lub

$$[H^+] = 10^{(6,0 - pH)}$$

gdzie:

$$[H^+] \text{ – stężenie jonów wodorowych [}\mu\text{g/dm}^3\text{]}$$

Następnie oblicza się średnie ważone stężenie jonów wodorowych w opadzie za cały okres uśredniania:

$$\overline{[H^+]} = \frac{1}{\sum_i p_i} \cdot \sum_i [H^+]_i \cdot p_i$$

Ostatnim krokiem jest ponowne przeliczenie uśrednionego stężenia jonów wodorowych na pH:

$$pH = -\log_{10}[\overline{H^+}]$$

Mokra depozycja obliczana jest jako iloczyn średniego ważonego stężenia danej substancji i całkowitej sumy opadu w analizowanym okresie:

$$WD = \hat{c} \cdot \sum_i p_i$$

gdzie:

WD – mokra depozycja (*wet deposition*) dla danego okresu, [mg/m²]

$\hat{c}$ - średnie ważone (wagą – suma opadów) stężenie substancji w wodzie opadowej dla tego okresu [mg/dm³],

$\sum_i p_i$ - całkowita suma opadów zmierzona w tym okresie [mm]; wysokość opadów w [mm] odpowiada objętości opadu w dm³ spadłego na 1 m² powierzchni.

Do obliczania średniej depozycji w dłuższym okresie obserwacyjnym uwzględniano średnie stężenie substancji w opadzie za cały okres, biorąc pod uwagę również dni, w których opad wystąpił, ale z różnych powodów dane nie zostały włączone do analizy (np. próbki zdyskwalifikowane – *invalid*, bądź zbyt mała objętość lub utrata opadu – *missing samples*).

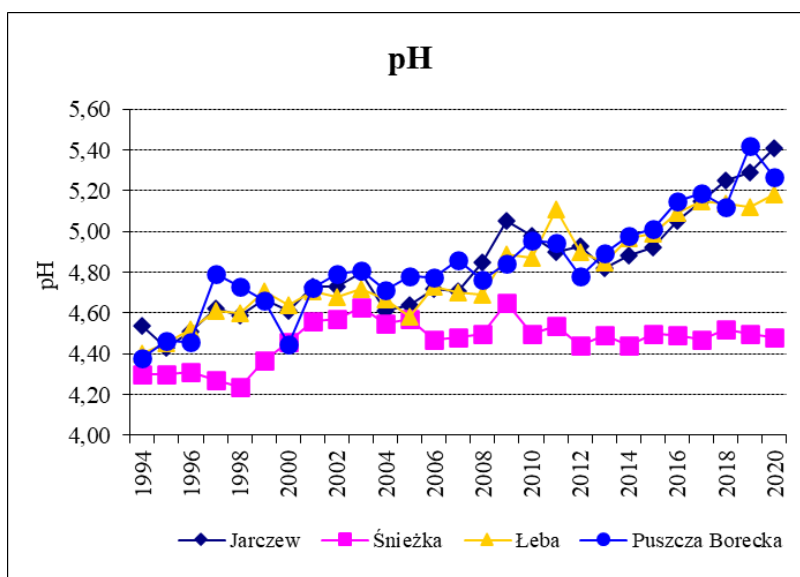
W sytuacji, gdy dostępne były wszystkie dane, sumaryczna depozycja z poszczególnych próbek była równa depozycji obliczonej ze średniego stężenia przemnożonego przez sumę opadu w całym okresie. W przypadku, gdy np. nie wykonano oznaczeń jakiegoś składnika we wszystkich próbkach zebranych w danym okresie (z różnych powodów, chociażby z powodu zbyt małej objętości próby) posługiwano się

średnim stężeniem w tym okresie. Taki sposób wykonania obliczeń pozwolił nadać brakującym wartościom w danym okresie wartość średniego stężenia i uzyskać lepsze przybliżenie sumarycznej depozycji. Gdy dostępne były wszystkie wyniki, sumaryczny ładunek obliczony taką metodą był równy sumie ładunków obliczonych dla poszczególnych próbek w danym okresie.

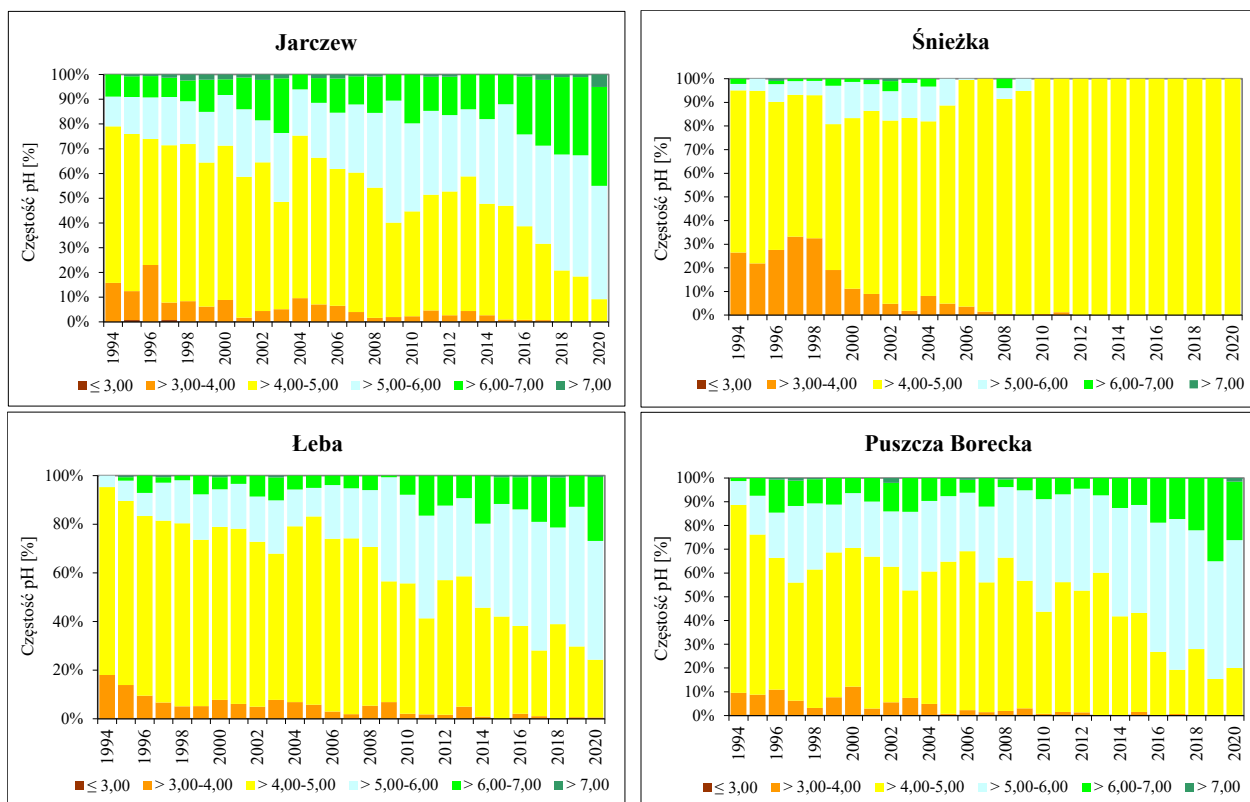
W obliczeniach depozycji posługiwano się wysokością opadu zmierzoną przy użyciu deszczomierza Hellmanna.

Na podstawie uzyskanych danych, co roku w IMGW-PIB i w IOŚ-PIB, przygotowywane są raporty roczne, zawierające omówienie wyników badań tła zanieczyszczenia atmosfery wraz z zestawieniami danych za dany rok oraz z tabelami zawierającymi dane roczne od 1994 (rok równoczesnej aktywności wszystkich czterech stacji) do ostatniego roku włącznie. Oprócz raportów rocznych obie instytucje, naprzemiennie, przygotowują opracowanie „Monitoring tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce dla potrzeb EMEP, GAW/WMO i Komisji Europejskiej – Raport Syntetyczny”, które zawiera omówienie wyników badań za poprzedni rok ze wszystkich stacji EMEP w Polsce, z uwzględnieniem zmian stanu zanieczyszczenia atmosfery na tle wielolecia i ukazujący sytuację Polski na tle Europy. Raporty te prezentowane są na stronie internetowej GIOŚ: <http://powietrze.gios.gov.pl/pjp/maps/measuringstation/E>

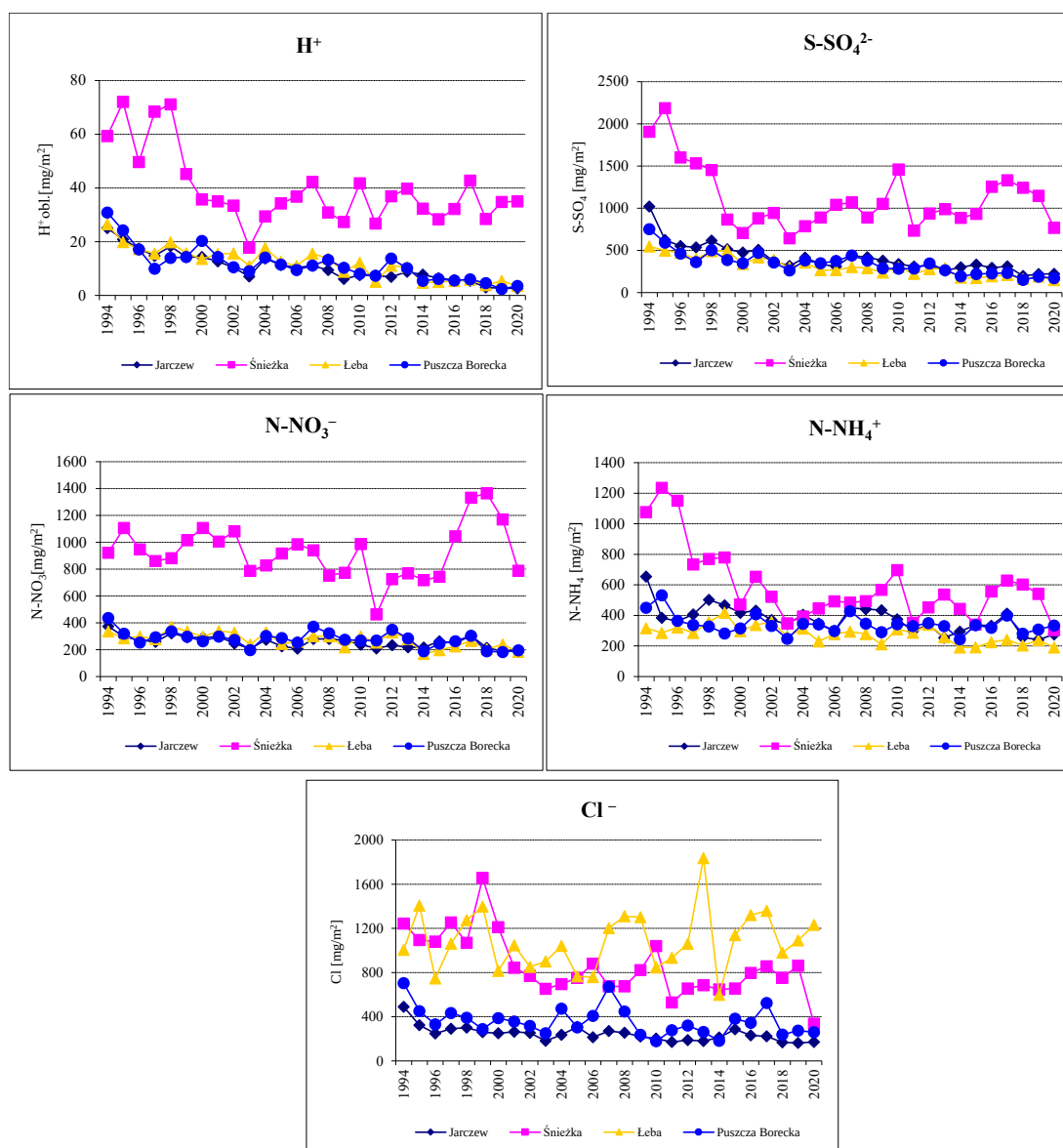
Przykładowe wyniki badań z raportu syntetycznego za 2020 rok przedstawiono na rysunkach 4.11, 4.12 i 4.13.



Rysunek 4.11 Wskaźnik pH opadów atmosferycznych na stacjach tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce w latach 1994-2020 [źródło: Raport syntetyczny 2020]



Rysunek 4.12 Częstość występowania pH wody opadowej na stacjach tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce w latach 1994-2020 (źródło: Raport syntetyczny 2020)



Rysunek 4.13 Mokra depozycja jonów wodorowych, siarki siarczanowej, związków azotu i jonów chlorkowych na stacjach tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce w latach 1994-2020 (źródło: Raport syntetyczny 2020)

Stacje tła regionalnego, prowadzące pomiary całkowitej depozycji metali ciężkich, w tym rtęci oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych

Na wybranych stacjach tła regionalnego, funkcjonujących w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska prowadzone są pomiary ładunków zanieczyszczeń z powietrza deponowanych z opadem do podłoża. Realizacja zadań jest związana z badaniem i oceną stanu zanieczyszczenia powietrza, wykonywanych zgodnie z zapisami ustawy – POŚ³ transponującej wymagania Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/50/WE z dnia 21 maja 2008 roku w sprawie jakości powietrza i czystsze powietrze dla Europy

³ Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. - Prawo ochrony środowiska (Dz.U. 2019 poz. 1396, z późn. zm.)

(Dz. Urz. UE L 152 z 11.06.2008, str.1), 2008/50/WE⁴ i Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2004/107/WE z dnia 15 grudnia 2004 r. w sprawie arsenu, kadmu, niklu, rtęci i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w otaczającym powietrzu (Dz. Urz. UE L 23 z 26.01.2005, str.3), 2004/107/WE⁵. Dyrektywa 2004/107/WE obejmuje m.in. monitoring depozycji metali ciężkich i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych na stacjach monitoringu tła regionalnego w Polsce.

Rozporządzenie Ministra Klimatu i Środowiska z dnia 11 grudnia 2020 r. w sprawie dokonywania oceny poziomów substancji w powietrzu (Dz.U. 2020 poz. 2279) w zakresie swojej regulacji wdraża: Dyrektywę Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/50/WE z dnia 21 maja 2008 r. w sprawie jakości powietrza i czystsze powietrze dla Europy (2008/50/WE), Dyrektywę 2004/107/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 15 grudnia 2004 r. w sprawie arsenu, kadmu, rtęci, niklu i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w otaczającym powietrzu (2004/107/WE) oraz Dyrektywę Komisji (UE) 2015/1480 z dnia 28 sierpnia 2015 r. zmieniającą niektóre załączniki do dyrektyw Parlamentu Europejskiego i Rady 2004/107/WE i 2008/50/WE, ustanawiających przepisy dotyczące metod referencyjnych, zatwierdzania danych i lokalizacji punktów pomiarowych do oceny jakości powietrza (2015/1480/WE). Zgodnie z wymaganiami określonymi w *Rozporządzeniu Ministra Klimatu i Środowiska z dnia 11 grudnia 2020 r. w sprawie dokonywania oceny poziomów substancji w powietrzu*, w wyniku zapisów Dyrektywy 2008/50/WE oraz Dyrektywy 2004/107/WE, pomiary depozycji całkowitej metali ciężkich i WWA, prowadzi się w co najmniej trzech punktach pomiarowych tła regionalnego kraju.

Celem tych pomiarów jest wypełnianie obowiązków wynikających z wymagań Dyrektywy, a także wspomaganie oceny jakości powietrza w kraju.

Załącznik 6 do *Rozporządzenia Ministra Klimatu i Środowiska z dnia 11 grudnia 2020 r. w sprawie dokonywania oceny poziomów substancji w powietrzu* definiuje zakres pomiarów zanieczyszczeń w punktach pomiarowych tła regionalnego pod kątem depozycji całkowitej zanieczyszczeń na tych obszarach. Są to pomiary depozycji całkowitej wymienionych w tytule Dyrektywy 2004/107/WE metali ciężkich, tj. kadmu, arsenu, niklu i rtęci oraz depozycji całkowitej wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA): benzo(a)pirenu, benzo(b)antracenu, benzo(a)fluorantenu, benzo(j)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, indeno(1,2,3-cd)pirenu, dibenzo(a,h)antracenu.

Do realizacji zadań w tym zakresie Główny Inspektorat Ochrony Środowiska wytypował trzy stacje z pełnym programem pomiarowym, obejmującym badania depozycji całkowitej metali ciężkich, w tym rtęci oraz WWA, a są to: Osieczów, Puszcza Borecka i Zielonka (rysunek 4.14).

⁴ Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/50/WE z dnia 21 maja 2008 roku w sprawie jakości powietrza i czystsze powietrze dla Europy (Dz. Urz. UE L 152 z 11.06.2008, str.1)

⁵ Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2004/107/WE z dnia 15 grudnia 2004 r. w sprawie arsenu, kadmu, niklu, rtęci i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w otaczającym powietrzu (Dz. Urz. UE L 23 z 26.01.2005, str.3)



Rysunek 4.14 Lokalizacja stacji tła regionalnego wykonujących badania WWA i metali ciężkich w opadzie całkowitym w Polsce [źródło danych: PMŚ/IMGW-PIB/IOŚ-PIB]

Wszystkie trzy stacje są stacjami pozamiejskimi, znajdują się w rejonach naturalnych, leśnych. Stacja w Osieczowie leży na terenie rolniczym w województwie dolnośląskim. Jednostką prowadzącą pomiary na stacji w Osieczowie i analizy chemiczne dla tej stacji jest CLB GIOŚ Oddział we Wrocławiu. Stacja Zielonka znajduje się w obrębie kompleksu leśnego Bory Tucholskie, w województwie kujawsko-pomorskim. Jednostką prowadzącą pomiary w Zielonce i wykonującą oznaczenia jest CLB GIOŚ Oddział w Bydgoszczy. Stacja Puszcza Borecka, usytuowana jest w rejonie leśnym, obok niewielkiego jeziora i leży na zachodnim skraju Puszczy Boreckiej, w województwie warmińsko-mazurskim. Pomiary na stacji Puszcza Borecka prowadzone są przez IOŚ-PIB, a analizy wykonywane w laboratoriach Stacji Kompleksowego Monitoringu Środowiska Puszcza Borecka oraz Laboratorium Monitoringu Środowiska IOŚ-PIB w Warszawie.

Podstawowe dane o stacjach zamieszczono w tabeli 4.6, wskazując ich lokalizację, jednostkę, do której należą, kody w Państwowym Monitoringu Środowiska i europejskiej bazie danych AirBase, oraz wykaz substancji mierzonych w opadzie całkowitym. Podano również informacje o tym, która stacja synoptyczna IMGW-PIB została wybrana, jako stacja osłonna dla każdej ze stacji tła regionalnego. Z danych z tych stacji korzystano przy interpretacji wyników pomiarów metali ciężkich, w tym również rtęci oraz WWA.

Tabela 4.6 Podstawowe informacje o stacjach tła regionalnego w Polsce, wykonujących pomiary WWA i metali ciężkich w opadzie całkowitym (źródło danych: PMŚ/IMGW-PIB/IOŚ-PIB)

	Osieczów	Puszcza Borecka	Zielonka
Województwo	dolnośląskie	warmińsko-mazurskie	kujawsko-pomorskie
Współrzędne	15°25'54" E	22°02'17" E	17°56'00" E
	51°09'04" N	54°07'30" N	53°39'00" N
Właściciel stacji	GIOŚ CLB Oddział we Wrocławiu	IOŚ-PIB w Warszawie	GIOŚ CLB Oddział w Bydgoszczy
Kod w SI Ekoinfonet (od 2015 roku)	DsOsieczow21	WmPuszczaBor	KpZielBoryTu
Nazwa w SI Ekoinfonet	Osieczów	KMŚ Puszcza Borecka	Bory Tucholskie
Kod w EIONET	PL0505A	PL0005R	PL0077A
Stacja osłonowa	Legnica	Suwałki	Chojnice
Ni	+	+	+
As	+	+	+
Cd	+	+	+
Hg	+	+	+
B(a)P	+	+	+
B(a)A	+	+	+
B(b)F	+	+	+
B(j)F	+	+	+
B(k)F	+	+	+
I(1,2,3-cd)P	+	+	+
D(a,h)A	+	+	+

Na wymienionych stacjach, zgodnie z programem, wykonywane są pomiary zawartości w opadzie całkowitym metali ciężkich: kadmu, niklu i arsenu oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych WWA: benzo(a)pirenu - B(a)P, benzo(b)antracenu - B(a)A, benzo(a)fluorantenu - B(a)F, benzo(j)fluorantenu - B(j)F, benzo(k)fluorantenu - B(k)F, indeno(1,2,3-cd)pirenu - I(1,2,3-cd)P oraz dibenzo(a,h)antracen - D(a,h)A. Wspólne badania prowadzone są od 2010 roku.

Pobór prób WWA i metali ciężkich

Na stacji w Zielonce od maja 2015 roku przez 2 tygodnie w miesiącu były pobierane próbki do oznaczania metali, a przez kolejne dwa – do oznaczania WWA. Wskaźniki dla tej stacji wyznaczono na podstawie danych z tych okresów, kiedy były pobierane próbki do oznaczania każdej z grup zanieczyszczeń.

Na stacji w Osieczowie w 2015 roku w ciągu trzech miesięcy – w lutym, sierpniu i grudniu zebrano na tyle małe próbki opadów, że nie było możliwości wykonania oznaczeń WWA. Wskaźniki dla WWA obliczono zatem na podstawie wyników z 9 miesięcy. W Osieczowie ostatnią próbkę w roku 2018 pobierano przez 2 miesiące i na tej podstawie obliczono wskaźniki depozycji zanieczyszczeń. Wysokość opadu podzielono arbitralnie na dwie równe części i jedną z nich zaliczono do 2018 roku. W Osieczowie do czerwca 2019 próbki do oznaczania metali ciężkich i WWA były pobierane do jednej butli, a następnie rozdzielane, a od lipca pobierano próbki do osobnych butli.

Na stacji Puszcza Borecka wykorzystywano dwa kolektory, do których pobierano osobno próbki do oznaczania metali ciężkich i WWA.

W 2020 roku na wszystkich stacjach próbki do oznaczania metali ciężkich i WWA pobierano do dwóch osobnych kolektorów. Integralną część programu stanowiły pomiary ilości opadów.

Informacje meteorologiczne

Podstawą oceny warunków meteorologicznych w Polsce są wyniki obserwacji temperatury, wysokości opadu atmosferycznego, wilgotności względnej powietrza oraz prędkości i kierunku wiatru. Osłonę meteorologiczną do badań stanowią stacje synoptyczne IMGW-PIB: w Chojnicach, w Legnicy i w Suwałkach, zlokalizowane w regionach, w których funkcjonują omawiane stacje PMŚ i z tego powodu uznano je za reprezentatywne dla rejonów stacji monitoringu. Dane meteorologiczne z tych stacji służą do interpretacji wyników w całym okresie badań, z wyjątkiem roku 2015, kiedy z powodu niekompletnych serii pomiarowych (dobowych) ze stacji osłonowej w Legnicy (reprezentatywnej dla stacji Osieczów), do badań wzięto dane ze stacji meteorologicznej IMGW-PIB w Jeleniej Górze. W ocenie uwzględniono zmiany temperatury, wysokości opadu całkowitego oraz kierunku napływu mas powietrza nad Polskę (na podstawie dobowych kierunków cyrkulacji dla Polski wg klasyfikacji Lityńskiego, liczonych w IMGW-PIB) oraz udziału liczby dni z wiatrem silnym (≥ 10 m/s).

Zauważono (Skotak K. i in. 2021), że o ile reprezentatywność przestrzenna wybranych stacji osłonowych pod względem temperatury jest bardzo dobra, bowiem różnice w stosunku do wyników pomiarów prowadzonych na stacjach PMŚ z reguły nie przekraczają poziomu błędów pomiarów, o tyle reprezentatywność wysokości opadów jest dużo mniejsza, gdyż opady należą do najbardziej zmiennych w przestrzeni i czasie

elementów meteorologicznych. Stąd też wysokości opadów na stacjach osłonowych i na stacjach tła mogą się różnić od siebie. Różnice te mogą być pogłębione z powodu stosowania innej metody pomiaru. Na stacjach meteorologicznych IMGW-PIB stosowane są deszczomierze typu Hellmanna, umieszczone na wysokości 1 m n.p.g., natomiast na stacjach tła - jedynie stacja Puszcza Borecka dysponuje standardowym deszczomierzem Hellmanna, na pozostałych dwóch stacjach są tylko kolektory opadu o większej średnicy komory wlotu opadu, umieszczone na wysokości 1,5 m n.p.g. Dlatego też przy analizie uzyskanych wyników dane o opadach z meteorologicznych stacji osłonowych służą tylko do oceny skali i tendencji zmian warunków opadowych w rejonach stacji tła regionalnego. Wielkość depozycji zanieczyszczeń do podłoża jest obliczana na podstawie wyników pomiarów wysokości opadu atmosferycznego pochodzących z kolektorów zlokalizowanych na poszczególnych stacjach tła regionalnego.

Opracowanie wyników

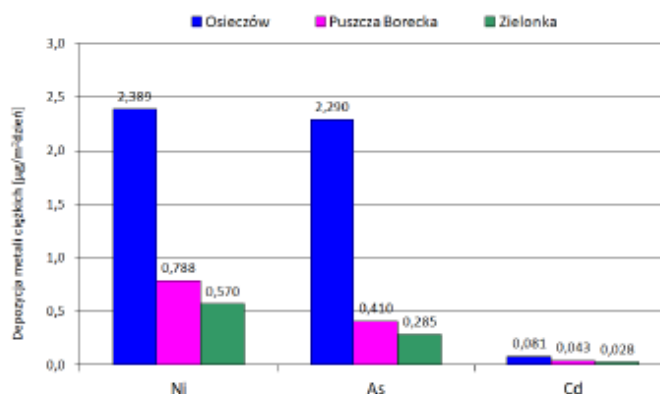
Wartość depozycji jest szacowana na podstawie stężeń badanych składników i wysokości opadu (obliczanej na podstawie masy/objętości zebranych opadów).

W raportach obejmujących okres do 2014 roku przeprowadzono analizy dla rocznych wartości depozycji uzyskanych na wymienionych stacjach oraz przedstawiono wskaźniki depozycji metali ciężkich i WWA wyrażone w $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{dzień}$. Od 2015 roku analiza prowadzona jest z wykorzystaniem wskaźników.

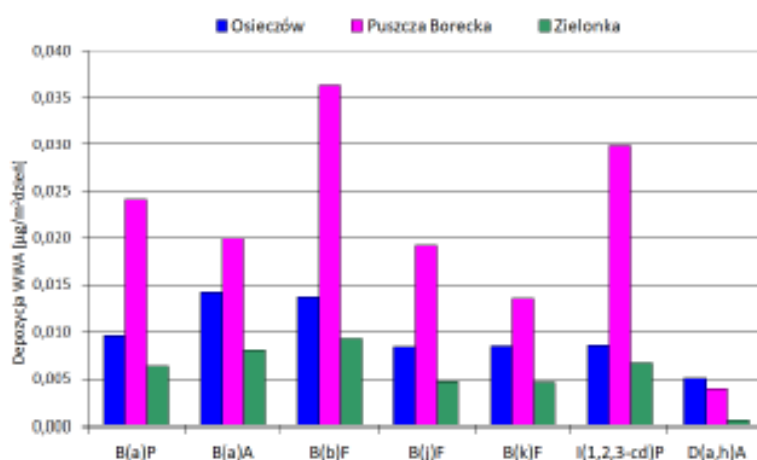
Na podstawie wyników pomiarów od 2012 roku w Instytucie Ochrony Środowiska – Państwowym Instytucie Badawczym są przygotowywane roczne raporty z badań, obejmujące okres od 2010 roku do roku poprzedzającego rok bieżący. Są to cykliczne opracowania zawierające analizę wyników pomiarów prowadzonych na stacjach tła regionalnego w Polsce, funkcjonujących w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska. Zakres opracowań obejmuje wszystkie badania prowadzone na stacji, a więc ocenę dla pyłu zawieszonego i oznaczanych w nim zanieczyszczeń (składników), wraz z odniesieniami do obowiązujących norm w zakresie jakości powietrza, a także – to co jest najbardziej interesujące z punktu widzenia niniejszego raportu, ocenę ładunków zanieczyszczeń z powietrza deponowanych z opadem do podłoża.

Głównym celem opracowania jest przedstawienie wyników oceny stopnia zanieczyszczenia powietrza i opadów na wybranych stacjach tła regionalnego w Polsce w danym wieloleciu. Uzyskane wyniki, tam gdzie to możliwe, przedstawia się na tle obserwowanych stężeń i wskaźników depozycji uzyskiwanych na stacjach pozamiejskich tła w Europie. Opracowania prezentowane są na stronie: <https://powietrze.gios.gov.pl/pjp/maps/measuringstation/U>

Poniżej przedstawiono przykładowe wyniki badań: wskaźniki depozycji metali ciężkich i WWA na stacjach tła regionalnego w roku 2020 (rysunek 4.15, 4.16).



Rysunek 4.15 Wskaźniki depozycji metali ciężkich na stacjach tła regionalnego w roku 2020; źródło: PMŚ



Rysunek 4.16 Wskaźniki depozycji WWA na stacjach tła regionalnego w roku 2020; źródło: PMŚ

Pomiary rtęci w opadzie całkowitym

Zgodnie z wymaganiami określonymi w *Rozporządzeniu Ministra Klimatu i Środowiska z dnia 11 grudnia 2020 r. w sprawie dokonywania oceny poziomów substancji w powietrzu*, transponującym zapisy *Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/50/WE w sprawie jakości powietrza i czystsze powietrze dla Europy* oraz *Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2004/107/WE z dnia 15 grudnia 2004 r. w sprawie arsenu, kadmu, niklu, rtęci i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w otaczającym powietrzu*, jak również *Dyrektywy Komisji (UE) 2015/1480 z dnia 28 sierpnia 2015 r. zmieniającej niektóre załączniki do dyrektyw Parlamentu Europejskiego i Rady 2004/107/WE i 2008/50/WE ustanawiających przepisy dotyczące metod referencyjnych, zatwierdzania danych i lokalizacji punktów pomiarowych do oceny jakości powietrza*, pomiary depozycji całkowitej rtęci (podobnie jak metali ciężkich i WWA) są prowadzone w Polsce na wybranych stacjach pomiarowych tła regionalnego.

Pomiary depozycji rtęci w ramach programu PMŚ wykonuje się w Polsce w trzech lokalizacjach, na tych samych stacjach, na których prowadzony jest monitoring pozostałych metali ciężkich i WWA w opadzie całkowitym: Osieczów, Zielonka i Puszcza Borecka. Program pomiarowy realizowany jest od początku 2010 r.

W obecnym kształcie spełnia on wymagania w/w Rozporządzenia, zarówno w odniesieniu do liczby uruchomionych stanowisk i realizowanego zakresu pomiarów, jak i stosowanych metodyk pomiarowych, co do ich zasady.

Pobór prób i analiza chemiczna

Do pobierania próbek depozycji rtęci wykorzystuje się dwa rodzaje kolektorów o konstrukcji otwartej (depozycja całkowita) – Eigenbrodt na stacjach GIOŚ (czas ekspozycji – 1 miesiąc), a na stacji IOŚ-PIB kolektor wg wzoru IVL (czas ekspozycji – 1 tydzień).

Rozporządzenie Ministra Klimatu i Środowiska z dnia 11 grudnia 2020 r. w sprawie dokonywania oceny poziomów substancji w powietrzu (RMŚ, 2020), zgodnie z postanowieniami Dyrektywy 2004/107/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 15 grudnia 2004 r. w sprawie arsenu, kadmu, rtęci, niklu i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w otaczającym powietrzu wskazuje metodyki referencyjne poboru próbek i analiz, dla depozycji rtęci zgodnie z normą PN-EN 15853: *Jakość powietrza atmosferycznego. Standardowa metoda oznaczania depozycji rtęci*.

W tabeli 4.7 przedstawiono podstawowe informacje o metodach pobierania próbek opadu całkowitego do pomiaru wielkości depozycji rtęci.

Tabela 4.7 Informacje o metodach pobierania próbek depozycji rtęci na stacjach tła regionalnego w Polsce (źródło danych: GIOŚ, IOŚ-PIB)

Informacja	Osieczów	Puszcza Borecka	Zielonka
Typ urządzenia	kolektor opadu całkowitego	kolektor opadu całkowitego	kolektor opadu całkowitego
Nazwa urządzenia	NSA 181/KD	IVL	NSA 181/KD
Producent urządzenia	Eigenbrodt	IVL	Eigenbrodt
Rok produkcji	2019	2002	2019
Objętość butli	5 dm ³	0,5 dm ³	5 dm ³
Materiał, z którego wykonane są butle i lej	szkło kwarcowe	szkło borokrzemowe	szkło kwarcowe
Temperatura próbek w aparacie	+4 do +6 °C	otoczenia (zimą ok. +5°C)	+4 do +6 °C
Opcja podgrzewania leja	tak	tak	tak
Częstotliwość zmiany butli	co 4-5 tygodni	co 1 tydzień	co 2 tygodnie
Metoda określania wysokości opadu	obliczeniowa na podstawie masy próbki	obliczeniowa na podstawie masy próbki + deszczomierz Hellmanna	obliczeniowa na podstawie objętości próbki
Sposób zabezpieczania próbek	utrwalanie HNO ₃	utrwalanie HCl	utrwalanie HCl+bromek-bromian potasu

Zebrane na stacjach GIOŚ próbki opadów poddawane są mineralizacji i oznaczane metodą CV-AFS z użyciem analizatora Millennium Merlin w Centralnym Laboratorium Badawczym GIOŚ. W przypadku stacji Puszcza Borecka oznaczenia są wykonywane metodą CV-AFS z użyciem analizatora Tekran 2600 w Instytucie Oceanologii Polskiej Akademii Nauk w Sopocie (tabela 4.8).

Tabela 4.8 Informacje metodach pomiaru depozycji rtęci na stacjach tła regionalnego w Polsce (źródło danych: GIOŚ, IOŚ-PIB)

Informacja	Osieczów	Puszcza Borecka	Zielonka
Metoda oznaczania	system fluorescencji atomowej	system fluorescencji atomowej	system fluorescencji atomowej
Nazwa urządzenia	Millennium Merlin	Tekran	Millennium Merlin
Typ urządzenia	PSA 10.025	Model 2600	PSA 10.025
Rok produkcji	2009		2010

Opracowanie wyników i raporty

Wartości depozycji obliczane są na podstawie stężenia rtęci i wysokości opadu (obliczanej na podstawie masy/objętości zebranych opadów). Zmienność depozycji rtęci na poszczególnych stacjach monitoringu wykonujących oznaczenia tego zanieczyszczenia w Polsce analizowana jest na podstawie wyników miesięcznych.

Opracowywane raporty z wynikami badań prezentowane są na stronie: <https://powietrze.gios.gov.pl/pjp/maps/measuringstation/U>

4.2 Informacje o monitoringu chemizmu opadów prowadzonym w krajach europejskich na podstawie informacji i badań zagranicznych uzyskanych przez wykonawcę oraz informacji o norweskich doświadczeniach w tym zakresie przygotowanych przez Norweski Instytut Badań Powietrza (NILU).

Monitoring chemizmu opadów atmosferycznych jest prowadzony w wielu krajach europejskich. Podobnie jak Polska, inne kraje europejskie uczestniczą w programach międzynarodowych takich jak: EMEP, GAW/WMO i HELCOM oraz prowadzą programy krajowe. Analizując monitoring chemizmu opadów atmosferycznych w wybranych krajach europejskich skupiono się na wieloprogramowych doświadczeniach norweskich, analizie krajów nadbałtyckich w celu określenia optymalnego programu monitoringu chemizmu atmosfery na potrzeby ocen wpływu atmosferycznej substancji do Morza Bałtyckiego oraz analizie programów monitoringowych wybranych krajów sąsiadujących z Polską, ze względu na podobieństwo warunków geograficznych.

Informacje o norweskich doświadczeniach w tym zakresie przygotowanych przez Norweski Instytut Badań Powietrza (NILU)

Przykładem wieloparametrowego monitoringu, który zapewnia wypełnienie krajowych i międzynarodowych ustaleń oraz zapotrzebowanie na dane pomiarowe, z uwzględnieniem długoterminowych zobowiązań jest norweski program monitorowania jakości powietrza oraz depozycji.

Transport atmosferyczny na dalekie odległości znacząco przyczynia się do depozycji zanieczyszczeń powietrza w Norwegii. Emisje siarki na kontynencie europejskim oraz w Wielkiej Brytanii spowodowały depozycję związków kwasotwórczych w Norwegii, co ma duże konsekwencje dla środowiska wodnego i lądowego. Aby udokumentować związek między dalekim transportem zanieczyszczeń powietrza, depozycją i skutkami, NILU rozpoczęło rutynowe pobieranie próbek opadów

atmosferycznych i powietrza na obszarach tła w 1971 roku, z punktami pomiarowymi zlokalizowanymi w najbardziej wysuniętych na południe częściach Norwegii. Obserwacje te były koordynowane w ramach projektu finansowanego przez Organizację Współpracy Gospodarczej i Rozwoju (OECD, 1977), w ramach którego w latach 1972-1977 prowadzono skoordynowane badania nad transportem zanieczyszczeń powietrza na duże odległości.

Krajowy program monitoringu opracowany przez Norweską Agencję Środowiska został zainicjowany w 1980 roku, a po zakończeniu projektu OECD stał się również częścią Programu Monitoringu i Oceny EMEP. Obserwacje EMEP obejmują pomiary substancji związanych z zakwaszeniem, eutrofizacją, utleniaczami fotochemicznymi, metalami ciężkimi, trwałymi zanieczyszczeniami organicznymi (TZO) i pyłem zawieszonym. Większość substancji objętych programem monitorowania EMEP ma również fundamentalne znaczenie dla poszerzenia wiedzy na temat zmian klimatycznych oraz jakości powietrza zarówno lokalnego, jak i miejskiego. W ciągu 40 lat trwania programu monitoringu miało miejsce kilka zmian w treści programu pomiarowego, a także w liczbie i rozmieszczeniu punktów monitoringu. Od około 2010 roku nastąpiły stosunkowo niewielkie zmiany. Obecny program monitoringu jest przedstawiony w tabeli 4.9 i dane są corocznie raportowane do Norweskiej Agencji Ochrony Środowiska.

Uzyskane wyniki badań stanowią istotną bazę danych do monitorowania zgodności względem wymagań różnych programów, jak również stanowią dane wejściowe do badań oddziaływania jakości powietrza na zdrowie, środowisko lądowe, wodne, klimat i warstwę ozonową. Prowadzone badania również są szeroko wykorzystywane przez społeczność naukową, krajowe organy ochrony środowiska oraz mogą stanowić podstawę wyznaczania podstaw do prawnych aspektów w polityce środowiskowej.

W Norwegii regionalny i globalny monitoring składu i depozycji atmosfery zorganizowany jest zgodnie z wymaganiami w ramach programów krajowych, głównie finansowanych przez Norweską Agencję Środowiska oraz przy wsparciu Ministerstwa Klimatu i Środowiska. Za codzienną eksploatację i raportowanie wyników tego monitoringu jest odpowiedzialny NILU – Norweski Instytut Badań Powietrza.

Monitoring ma na celu spełnienie kilku powiązanych ze sobą celów i jest podzielony na cztery główne programy: przepływy transgraniczne, zanieczyszczenia (w tym nowe związki wzbudzające obawy), zmiany klimatu oraz warstwa ozonowa. Ponadto istnieje program monitorowania przeznaczony do oceny zanieczyszczenia w pobliżu granicy norwesko-rosyjskiej. Wyniki monitoringu dostarczają też dane do badań efektów (tj. LRTAP ICP) i oceny procesów atmosferycznych.

Norweskie programy monitorowania opierają się na zobowiązaniach międzynarodowych określonych w kilku konwencjach, protokołach, ramach i dyrektywach, oprócz priorytetów krajowych, ze szczególnym uwzględnieniem wrażliwego środowiska Arktyki, i realizują następujące programy:

- program monitorowania i oceny przenoszenia zanieczyszczeń powietrza na dalekie odległości w Europie (EMEP) w ramach Konwencji EKG ONZ w sprawie transgranicznego zanieczyszczania powietrza na dalekie odległości (LRTAP),

- program współpracy w zakresie oceny i monitorowania wpływu zanieczyszczenia powietrza na lasy (ICP Forests) oraz zintegrowany monitoring (ICP-IM) w ramach EKG ONZ-LRTAP,
- Kompleksowy Program Monitoringu Atmosfery (CAMP) w ramach OSPAR (Konwencja o Ochronie Środowiska Morskiego Północno-Wschodniego Atlantyku),
- program monitorowania i oceny Arktyki (AMAP),
- program Global Atmosphere Watch (GAW) Światowej Organizacji Meteorologicznej (WMO),
- Europejska Agencja Środowiska (EEA) i różne dyrektywy UE dotyczące jakości powietrza,
- Infrastruktura badawcza aerozoli, chmur i gazów śladowych (ACTRIS),
- Zintegrowany System Obserwacji Węgla (ICOS),
- Zaawansowany Globalny Eksperyment Gazów Atmosferycznych (AGAGE),
- Konwencja z Minamaty w sprawie rtęci w ramach UNEP,
- Globalny Program Monitorowania (GMP) Konwencji Sztokholmskiej w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO) w ramach UNEP,
- Protokół montrealwski w sprawie substancji zubożających warstwę ozonową w ramach UNEP.

Oprócz stałego monitoringu prowadzone są w Norwegii również regularne kampanie i projekty, przy depozycji ważne są zwłaszcza dwa programy:

- Badanie mchu na pierwiastki śladowe i zanieczyszczenia organiczne;
- Całkowita depozycja siarki i azotu do wykorzystania w 5-letnich ocenach średniego obciążenia krytycznego.

Cele różnych programów monitoringowych oparte są na odpowiedniej rozdzielczości przestrzennej i czasowej, właściwych parametrach badawczych oraz złożoności technik monitorowania. Ogólna strategia oparta została na połączeniu pomiarów wielu różnych komponentów na kilku stanowiskach w celu dogłębnego zrozumienia procesów atmosferycznych. Jest to wspierane przez kilka stacji, na których prowadzony jest monitoring w zakresie podstawowym tylko niektórych substancji, które ma na celu zebranie informacji o zróżnicowaniu regionalnym, szczególnie ważnych w Norwegii z dość dużą zmiennością meteorologiczną w całym kraju. Przegląd stacji regionalnych i programów pomiarowych znajduje się na rysunku 4.17.

Atmospheric composition (regional and global sites)



Rysunek 4.17 Przegląd norweskich stanowisk monitoringu depozycji atmosfery
[Monitoring (...), NILU 2021]

Wszystkie stanowiska z pomiarami składu chemicznego atmosfery znajdują się na obszarach wiejskich i uważa się, że generalnie dają one dobre oszacowanie zanieczyszczeń przenoszonych na dalekie odległości (rysunek 4.17). W regionach z lokalnymi źródłami zanieczyszczeń, takimi jak emisje z przemysłu, ruchu drogowego lub rolnictwa, poziomy zanieczyszczeń mogą być znacznie wyższe. Istnieje tendencja do monitorowania jakości powietrza na obszarach miejskich i przemysłowych w Norwegii, tam gdzie występuje największe zanieczyszczenie. Stacje te prowadzą głównie obserwacje pyłu zawieszonego (PM) i tlenku azotu (NO), które w Norwegii budzą największe obawy pod względem skutków zdrowotnych. Monitorowanie jakości powietrza jest prowadzone przez różne gminy, raportowane do krajowego repozytorium danych i kontrolowane przez krajowe laboratorium referencyjne (zlokalizowane w NILU).

Wszystkie norweskie dane regionalne są ogólnodostępne pod adresem <http://ebas.nilu.no>. Jest to odpowiednio opracowana infrastruktura bazodanowa dla kilku sieci: EMEP, ACTRIS, WMO GAW, AMAP, HELCOM, OSPAR i innych. Obserwacje miejskie, wraz z danymi o ozonie troposferycznym, są dostępne na stronie <http://www.luftkvalitet.info>, dane te są również raportowane i udostępniane przez EEA.

Tabela 4.9 Program pomiarowy na norweskich stacjach bazowych w 2020 r., z wyłączeniem pomiarów gazów klimatycznych i warstwy ozonowej. Stacje zaznaczone kursywą nie są stacjami reprezentatywnymi dla regionu [Monitoring..., NILU 2021].

Pomiar Stanowisko	Powietrze							Opady				Dane raportowane do programów
	godzinowy		dobowy		tygodniowy		2 razy na tydzień /na miesiąc	dobowy	tygodniowy			
	meteo.	O ₃	p. główne	NO ₂	PM _{2,5+10} + EC/OC	MC	TZO	p. główne	P. główne	MC	TZO	
Birkenes	X	X	X	X	X	X ^{b,c}	X ^d	X		X ^b	X ^e	EMEP, ICPs, CAMP
Vatnedalen									X			
Treungen									X			
<i>Haukenes</i>		X										
Prestebakke		X										EMEP
Løken									X			
Hurdal	X	X	X	X	X			X		X ^a		EMEP, ICP-Forest
Brekkebygda									X			ICP-IM
Vikedal									X			CAMP
Sandve		X										EMEP
Nausta									X			CAMP
Kårvatn		X	X	X	X			X		X ^a		EMEP, ICP-IM, CAMP
Høylandet									X			
Tustervatn		X	X	X				X				EMEP
Andøya*						X ^{b,c}	X ^f					EMEP, AMAP, CAMP
<i>Karpbukt</i>						X ^{b,c}			X	X ^b		
<i>Svanvik</i>						X ^{b,c}				X ^b		
Zeppelin	X	X	X			X ^{b,c}	X ^g					EMEP, AMAP, GAW
Ny-Ålesund									X			CAMP
Suma stanowisk	3 ⁺	7+1	5	4	3	3+2	3	4	9	3+2	1	

Legenda:

* stacja zostanie zamknięta w 2022 r.

+ norweska służba meteorologiczna prowadzi ściśle obserwacje w kilku miejscach

Pomiary:

meteo. - pomiary meteorologiczne (kierunek wiatru, ciśnienie i temperatura);

p. główne - opad: pomiary główne w opadzie: ilość (mm), pH, przewodność, SO_4 , NO_3 , Cl, NH_4 , Ca, K, Mg;

p. główne - powietrze: pomiary główne w powietrzu: SO_2 , SO_4 , $\text{HNO}_3 + \text{NO}_3$, $\text{NH}_4 + \text{NH}_3$, Ca, K, Mg, Na, Cl;

$\text{PM}_{2,5+10} + \text{EC/OC}$ - pomiar pyłu $\text{PM}_{2,5}$ i PM_{10} oraz węgla elementarnego (EC) i organicznego (OC);

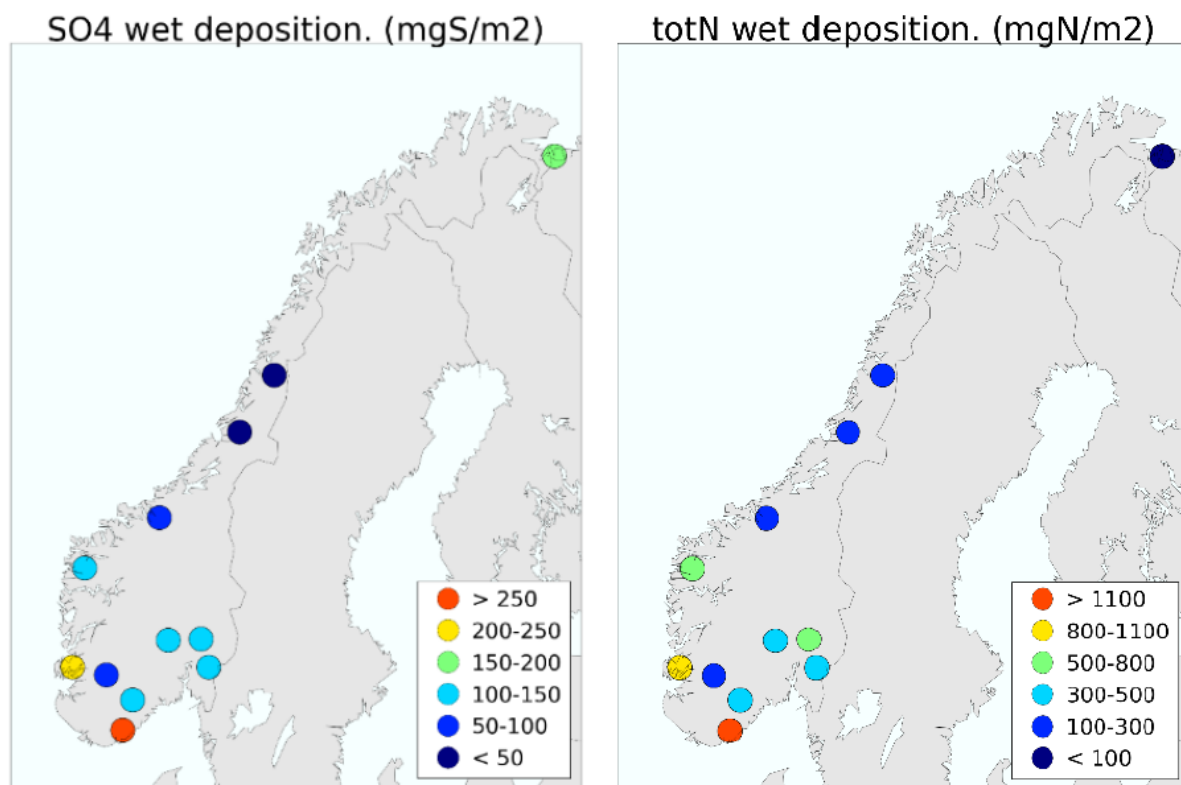
MC- metale ciężkie, grupy:

- a - Pb, Cd i Zn (Hg badana od 2021 r.),
- b - As, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Mn, Ni, V, Zn i Hg (nie Hg w Karpuk i Svanvik),
- c - Al, Fe, Ti.

TZO – trwałe zanieczyszczenia organiczne, grupy:

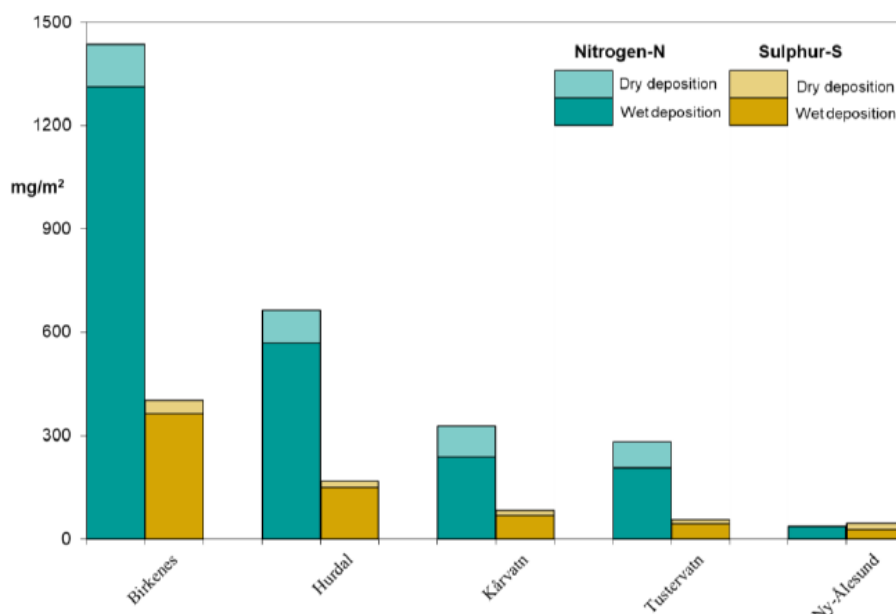
- d - α - og γ -HCH, HCB, DDT, PCB, PBDE, HBCD, WWA, PFAS, Siloksany, SCCP, MCCP,
- e - α - og γ -HCH, HCB, PCB,
- f - HCB, PFAS,
- g - α - og γ -HCH, HCB, DDT, chlordan, PCB, BDE, HBCD, WWA, PFAS, siloksany, SCCP.

W Norwegii istnieje trzynaście stanowisk monitoringowych, w których prowadzi się badania chemizmu opadów atmosferycznych. W pięciu z nich, pomiary głównych jonów są wykonywane nie tylko w opadzie, ale również w powietrzu. Cztery stanowiska są zlokalizowane na stałym lądzie (tabela 4.9, rysunek 4.18, 4.19). Na tych czterech stacjach monitoringowych pobór próbek prowadzony jest codziennie zgodnie z zaleceniami programu EMEP. Pomiary na pozostałych stacjach prowadzone są w cyklach tygodniowych i dane z tych stacji nie są raportowane do EMEP. Dwa stanowiska pomiarowe są częścią programu CAMP, w ramach którego wystarczające są pomiary w cyklach tygodniowych. Niektóre stanowiska są również częścią programów GAW/WMO, AMAP i dwóch programów ICP (tabela 4.9). Wszystkie stanowiska są jednak częścią krajowego programu depozycji atmosferycznej związków siarki i azotu, a dane są przekazywane i dostępne w tej samej bazie danych (EBAS).



Rysunek 4.18 Mokra depozycja siarczanów (po lewej), suma azotanów i amonu (po prawej) na norweskich stacjach bazowych w 2020 r. bez obserwacji na Spitsbergenie [Monitoring..., NILU 2021].

Prowadzone obserwacje wykorzystywane do oszacowania całkowitej suchej depozycji związków siarki i azotu oraz zmierzonej mokrej depozycji na stanowiskach z pomiarami zarówno opadów atmosferycznych, jak i powietrza, co przedstawiono na rysunku 4.19.



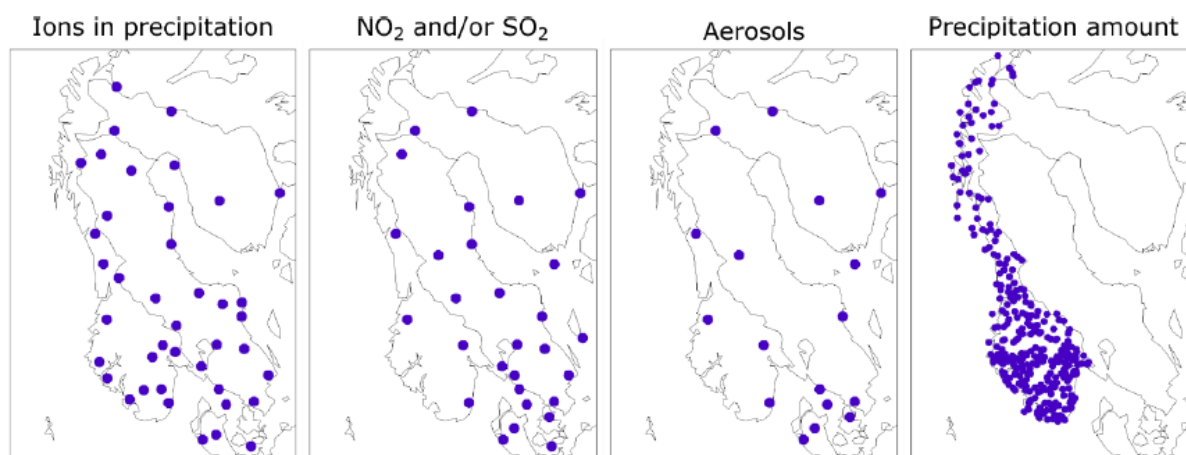
Rysunek 4.19 Całkowite depozycje (mokre + suche) siarki-S (SO_2 , SO_4^{2-}) i azotu-N (NO_2 , NH_4^+ , NH_3 , NO_3^- , HNO_3) na norweskich stacjach bazowych 2020 [Monitoring..., NILU 2021].

W celu oceny przekroczenia obciążeń krytycznych ekosystemów depozycje te nie są wystarczające. Konieczna jest interpolacja i oszacowanie depozycji z wysoką rozdzielczością przestrzenną w celu odzwierciedlenia dostępnych informacji o przestrzennej zmienności powierzchni ziemi (roślinność, gleba i środowisko wodne). W Norwegii stosowane są dwa różne podejścia:

- 1) na podstawie pomiarów chemizmu powietrza i opadów w połączeniu z interpolacją statystyczną,
- 2) na podstawie połączenia obserwacji i obliczenia modeli atmosferycznych, często nazywane asymilacją danych lub fuzją modeli danych.

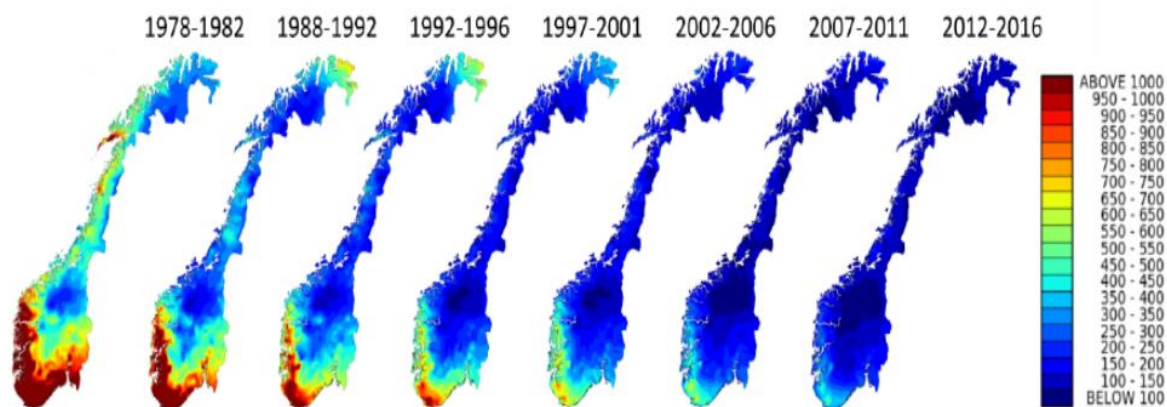
Depozycje są łączone w celu uzyskania średniej z pięciu lat, aby zmniejszyć wpływ rocznych wahań.

W przypadku obu metod dane z regularnej norweskiej sieci monitoringu (tabela 4.9) są łączone ze stężeniami w opadach i powietrzu ze szwedzkich, duńskich, fińskich i rosyjskich stacji EMEP, aby uzyskać lepsze informacje o depozycji wzdłuż granicy. Dane o ilości opadów wykorzystane do obliczeń mokrej depozycji pochodzą z krajowej sieci obserwacji meteorologicznych (MET) oraz ze stacji NILU. Dane pochodzą łącznie z 300 automatycznych stacji meteorologicznych. Rysunek 4.20 przedstawia przegląd stanowisk wykorzystywanych w tej ocenie wykonanej w pięcioletnich interwałach.



Rysunek 4.20 Przegląd miejsc wykorzystywanych do szacowania depozycji siarki i azotu w latach 2012-2016 [Monitoring..., NILU 2021].

W metodzie pierwszej stężenia w opadach i powietrzu są interpolowane ze stałych miejsc do regularnej siatki o rozdzielczości $50 \times 50 \text{ km}^2$ za pomocą liniowego „krigingu”. Roczną moką depozycję obliczono w każdym miejscu w odniesieniu do właściwej ilości opadów pomnożonej przez interpolowane stężenie w odpowiednim węźle siatki. A suchą depozycję obliczono na siatce 50×50 z oszacowaną prędkością suchej depozycji dla każdej powierzchni jednostkowej w zależności od typu powierzchni pomnożonej przez interpolowane stężenie w siatce. Całkowita depozycja oszacowana w każdej ze stacji meteorologicznych jest wizualizowana przy użyciu standardowych procedur interpolacji, co przykładowo zilustrowano dla depozycji siarki na rysunku 4.21.



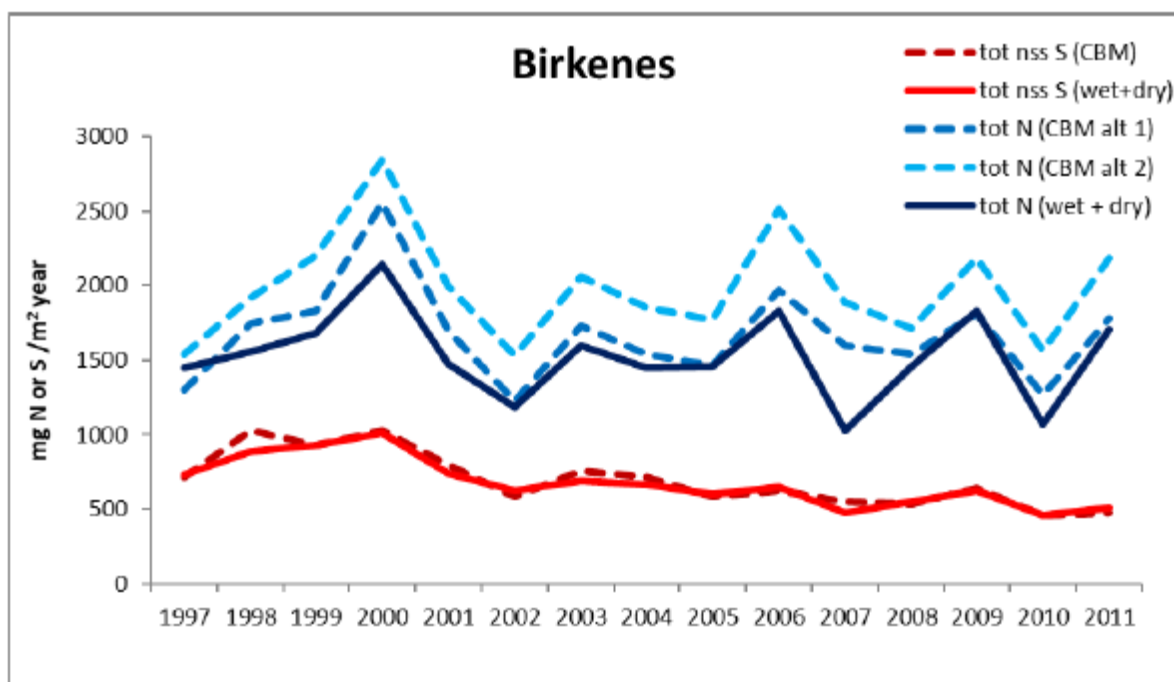
Rysunek 4.21 Trend depozycji siarki z soli niemorskich w Norwegii ($\text{mgS/m}^2/\text{rok}$), obliczony przy użyciu metody opartej na obserwacji [Monitoring..., NILU 2021].

Istnieją dwa główne ograniczenia tej metody. Po pierwsze - na kontynencie norweskim znajduje się obecnie tylko 12 stacji regionalnych z pomiarami chemizmu opadów i cztery z pomiarami gazów i aerozoli. W związku z tym istnieją duże obszary Norwegii, dla których stacje te niekoniecznie są reprezentatywne, a niepewność co do interpolacji między tymi lokalizacjami jest duża. Po drugie - suchej depozycji nie mierzy się bezpośrednio i konieczne jest oszacowanie prędkości depozycji na podstawie wartości literaturowych w połączeniu z informacjami dotyczącymi warunków klimatycznych i rodzajami pokrycia terenu. Są to bardzo prymitywne szacunki, zarówno przestrzenne, jak i czasowe, i nie uwzględniają interakcji między związkami, tj. współdepozycji.

Modele transportu chemicznego w atmosferze mają zwykle znacznie większy zasięg przestrzenny i czasowy i mogą potencjalnie wypełnić luki i ograniczenia metody opartej na obserwacjach. W Norwegii zastosowano model dyspersji opracowany przez Norweski Instytut Meteorologiczny (MET) w ramach programu współpracy dla monitorowania i oceny przenoszenia zanieczyszczeń powietrza na dalekie odległości w Europie (EMEP). Obliczenia modelowe zostały połączone z obserwacjami z okresu 2012-2017.

W metodzie drugiej wyniki modelu są korygowane przez obserwacje nadając dużą wagę wartościom obserwowanym w pobliżu stacji i wykorzystując wartości modelowane na obszarach bez obserwacji. Wskaźniki suchej depozycji są pobierane z modelu EMEP przy użyciu średnich miesięcznych dla każdej substancji określonej dla każdego węzła siatki.

Innym sposobem pomiaru depozycji jest zastosowanie metody "throughfall" (opad podkoronowy), jak to jest wykonywane w ramach ICP Forest. W Norwegii istnieją trzy obszary leśne ICP: Birkenes, Hurdal i Osen. Depozycja siarki z opadu podkoronowego jest dość porównywalna z szacunkami na podstawie depozycji mokrej i suchej na stanowiskach norweskich. Dla depozycji azotu są większe różnice, prawdopodobnie ze względu na trudności w oszacowaniu interakcji między azotem a koroną drzew, tj. wchłanianiem i przepuszczaniem, co przedstawiono na rysunku 4.22.



Rysunek 4.22 Porównanie całkowitej depozycji siarki (linie czerwone) i azotu (linie niebieskie) na podstawie obserwacji opadów i stężeń w powietrzu (dla depozycji mokrej + suchej) z pomiarem opadu w połączeniu z modelem budżetowym korony (CBM) w Birkenes [Monitoring..., NILU 2021].

Jak przedstawiono w raporcie [Monitoring..., NILU 2021] norweskie programy monitoringu miały (i nadal mają) perspektywę długoterminową, co sprawia, że prowadzone obserwacje mają wartość znacznie wykraczającą poza interesy krajowe. Zaangażowanie w międzynarodowe programy było niezwykle ważne, aby opracować ustandaryzowaną

metodologię i dzielić się wiedzą na temat składu i depozycji atmosfery. Warunkiem koniecznym była polityka otwartego udostępniania danych.

Oprócz perspektyw długoterminowych, bliska współpraca między sektorem badawczym i regulacyjnym w Norwegii pozwala na ciągłe odnawianie programu monitorowania, tj. przeniesienie pomiaru danych zanieczyszczeń z poziomu badań przesiewowych/nowatorskich na poziom monitoringu pozwala na szybki rozwój znormalizowanych metod, a dane stanowią ważny wkład dla organów regulacyjnych.

Różne programy monitoringowe czerpią korzyści ze współdzielenia infrastruktury (obserwatoria, laboratoria i bazy danych). Jest to opłacalne i tworzy synergię między różnymi zagadnieniami środowiskowymi.

Aby zrozumieć skutki oraz źródła zanieczyszczenia powietrza i depozycji, należy zmierzyć i zderzyć ze sobą wiele różnych składników. W przypadku depozycji atmosferycznej wyzwaniem jest posiadanie wystarczającej reprezentatywnej liczby stacji, co jest szczególnie trudne w Norwegii, gdzie występują duże różnice geograficzne. Aby uzyskać pogłębioną analizę i lepsze szacowanie depozycji, dokonano interesującego rozwoju różnych narzędzi do fuzji modeli pomiarowych, które mogą stać się częścią bardziej rutynowych produktów monitorowania w przyszłości.

Monitoring chemizmu opadów w wybranych krajach nadbałtyckich

W celu określenia optymalnego programu monitoringu chemizmu atmosfery na potrzeby ocen dopływu atmosferycznego substancji do Morza Bałtyckiego, przeprowadzono analizę zakresu badań realizowanych w poszczególnych państwach nadbałtyckich. Analizie poddano 13 stanowisk pomiarowych zlokalizowanych w Finlandii, Szwecji, Niemczech (tabela 4.10, rysunek 4.23). Jednocześnie, ponieważ część monitorowanych parametrów może być wykorzystywana zarówno na potrzeby realizacji programu HELCOM, jak i EMEP, przeprowadzono analizę wykorzystania danych EMEP dla celów HELCOM na poszczególnych stacjach i wspólne stacje wskazano na mapie (rysunek 4.24). W analizie uwzględniono również badane parametry w powietrzu w ramach obu programów.

Tabela 4.10 Wykaz stacji HELCOM w krajach nadbałtyckich [opracowanie własne na podstawie bazy danych EBAS]

Lp	Kraj	Kod stacji	Nazwa stacji	Współrzędne geograficzne		Program
				Długość E	Szerokość N	
1	Finlandia	FI0053R	Hailuoto II	24.69417	65.00000	HELCOM, EMEP
2	Finlandia	FI0050R	Hyytiälä	24.28333	61.85000	HELCOM, EMEP
3	Finlandia	FI0009R	Utö	21.37722	59.77917	HELCOM, EMEP
4	Finlandia	FI0018R	Virolahti III	27.66754	60.53002	HELCOM, EMEP
5	Niemcy	DE0007R	Neuglobsow	13.03333	53.16667	HELCOM, EMEP
6	Niemcy	DE0003R	Schauinsland	7.90861	47.91472	HELCOM, EMEP
7	Niemcy	DE0008R	Schmücke	10.76667	50.65000	HELCOM, EMEP
8	Niemcy	DE0002R	Waldhof	10.75944	52.80222	HELCOM, EMEP
9	Niemcy	DE0009R	Zingst	12.72490	54.43680	HELCOM, EMEP
10	Szwecja	SE0020R	Hallahus	13.14800	56.04290	HELCOM, EMEP
11	Szwecja	SE0022R	Norunda Stenen	17.50528	60.08580	HELCOM, EMEP
12	Szwecja	SE0014R	Råö	11.91400	57.39400	HELCOM, EMEP
13	Szwecja	SE0053R	Rickleå	20.93333	64.16667	HELCOM



Rysunek 4.23 Lokalizacja stacji EMEP i HELCOM w państwach nadbałtyckich
[opracowanie własne na podstawie bazy danych EBAS]



Rysunek 4.24 Lokalizacja stacji HELCOM w Finlandii, Szwecji, Niemczech i Polsce
[opracowanie własne na podstawie bazy danych EBAS]

Finlandia

W Finlandii pomiary chemizmu atmosfery dla potrzeb ocen dopływu atmosferycznych substancji do Morza Bałtyckiego w ramach HELCOM prowadzone są na 4 stacjach.

Na stacji Hailuoto II w ramach HELCOM prowadzone są badania zanieczyszczeń w opadzie atmosferycznym (tabela 4.11). Spośród 5 parametrów obowiązkowych na stacji badany jest kadm, ołów, azotany oraz wysokość opadu. Oprócz wymienionych parametrów obowiązkowych, na stacji badane są również parametry dobrowolne takie jak: miedź, żelazo, nikiel, arsen, cynk, jon wapnia, jon chloru, jon potasu, jon magnezu, jon sodu, jon siarczanowy, przewodność oraz pH. Badania parametrów wykonywane są z wykorzystaniem kolektora opadów typu bulk z częstotliwością od 1 tygodnia do 1 miesiąca.

Na stacji Hyytiälä badania prowadzone są w ramach programu HELCOM oraz EMEP (tabela 4.12). W ramach HELCOM badania prowadzone są tylko w opadzie atmosferycznym. Spośród 5 parametrów obowiązkowych w opadzie badany jest kadm i ołów oraz wysokość opadu. Oprócz wymienionych parametrów obowiązkowych, na stacji badane są również parametry dobrowolne takie jak: chrom, miedź, żelazo, nikiel, arsen i cynk. Badania te wykonywane są z wykorzystaniem kolektora typu bulk z częstotliwością 1 miesiąca. Ponadto w ramach programu EMEP, w opadzie wykonywane są pomiary rtęci, azotanów, kationu amonowego, jonu wapnia, jonu chloru, jonu potasu, jonu magnezu, jonu sodu, jonu siarczanowego, przewodność, pH oraz benzo(a)pirenu.

Zanieczyszczenia w powietrzu badane są w ramach programu EMEP i obejmują wszystkie wymagane przez HELCOM zanieczyszczenia biogenne takie jak: kwas azotowy, amoniak, kation amonowy, azotany i azotyny, suma kwasu azotowego i azotanów oraz suma amoniaku i kationu amonowego. Ponadto na stacji w ramach programu EMEP, w powietrzu badane są parametry takie jak: kadm, ołów, chrom, miedź, żelazo, nikiel, arsen, rtęć oraz benzo(a)piren.

Na stacji Utö w ramach programu HELCOM prowadzone są tylko badania parametrów obowiązkowych w powietrzu takich jak: kwas azotowy, amoniak, kation amonowy, azotany i azotyny, sumy kwasu azotowego i azotanów oraz amoniaku i kationu amonowego (tabela 4.13). Badania parametrów wykonywane są w próbkach zbieranych na filtrach z częstotliwością od 1 godziny do 1 dnia.

Na stacji Virolahti III badania prowadzone są w ramach programu HELCOM oraz EMEP zarówno w opadzie atmosferycznym, jak również w powietrzu (tabela 4.14). W opadzie atmosferycznym, w ramach HELCOM spośród 5 parametrów obowiązkowych badane są 3 parametry takie jak kation amonowy i azotany, a także wysokość opadu. Oprócz wymienionych parametrów obowiązkowych, na stacji w opadzie badane są również parametry dobrowolne takie jak: jon wapnia, jon chloru, jon potasu, jon magnezu, jon sodu, jon siarczanowy, przewodność oraz pH. Badania te wykonywane są z wykorzystaniem kolektora typu bulk z częstotliwością 1 tygodnia. W ramach programu EMEP, w opadzie atmosferycznym wykonywane są badania kadmu i ołowiu, które są parametrami obowiązkowo wymaganymi przez HELCOM oraz dodatkowo badania rtęci, chromu, miedzi, żelaza, niklu, arsenu i cynku, a także benzo(a)pirenu.

W powietrzu, w ramach programu HELCOM badane są następujące parametry obowiązkowe: kwas azotowy, amoniak, kation amonowy, azotany i azotyny, suma kwasu azotowego i azotanów oraz amoniaku i kationu amonowego. Próbki zbierane są na filtrach z częstotliwością 1 dnia. W ramach programu EMEP, w powietrzu badane są metale takie jak: kadm, ołów, chrom, miedź, żelazo, nikiel, arsen i cynk.

Tabela 4.11 Zakres monitoringu HELCOM realizowanego na stacji Hailuoto II (Finlandia).

Hailuoto II (Finlandia)							
HELCOM Recommendation 37-38/2 for Air Monitoring Programme for monitoring of the pollution of air and precipitation				PROGRAM HELCOM			UWAGI
Matryca	Rodzaj zanieczyszczeń	Parametr	Maksymalny czas pobierania	Metoda pomiarowa/ pobierania	Rodzaj matrycy	Częstotliwość pobierania	
		Obowiązkowy Dobrowolny					
Zanieczyszczenia w opadzie	Metale	Cd	1 miesiąc	bulk	opad	1 miesiąc	
		Pb		bulk	opad	1 miesiąc	
		Hg					
		Cr					
		Cu		bulk	opad	1 miesiąc	
		Fe		bulk	opad	1 miesiąc	
		Ni		bulk	opad	1 miesiąc	
		As		bulk	opad	1 miesiąc	
		Zn		bulk	opad	1 miesiąc	
	Biogeny	NH ₄ ⁺					
		NO ₃ ⁻		bulk	opad	1 tydzień	
		fosfor całkowity					
	Jony	Ca ²⁺		bulk	opad	1 tydzień	
		Cl ⁻		bulk	opad	1 tydzień	
		pH		bulk	opad	1 tydzień	
		przewodność		bulk	opad	1 tydzień	
		SO ₄ ²⁻ (całkowite)		bulk	opad	1 tydzień	
		K ⁺		bulk	opad	1 tydzień	
		Mg ²⁺		bulk	opad	1 tydzień	
		Na ⁺		bulk	opad	1 tydzień	
	Opad	wysokość opadu		bulk	opad	1 tydzień/1 miesiąc	
	TZO	γ-HCH (lindan)					
	PCB	Kongenery 28,52,101,118,138,153,180					
	WWA	BaP					
Zanieczyszczenia w powietrzu	Metale	Cd	1 tydzień				
		Pb					
		Hg					
		Cr					
		Cu					
		Fe					
		Ni					
		As					
		Zn					
	Biogeny	HNO ₃	24 godziny				
		NH ₃					
		NH ₄ ⁺					
		NO ₂					
		NO ₃ ⁻					
		suma HNO ₃ i NO ₃ ⁻					
		suma NH ₃ i NH ₄ ⁺					
	fosfor całkowity	1 tydzień					
	TZO	γ-HCH (lindan)	1 tydzień				
	PCB	Kongenery 28,52,101,118,138,153,180	1 tydzień				
	WWA	BaP	1 tydzień				

Tabela 4.12 Zakres monitoringu HELCOM realizowanego na stacji Hyytiälä (Finlandia).

Hyytiälä (Finlandia)							
HELCOM Recommendation 37-38/2 for Air Monitoring Programme for monitoring of the pollution of air and precipitation				PROGRAM HELCOM			UWAGI
Matryca	Rodzaj zanieczyszczeń	Parametr Obowiązkowy Dobrowolny	Maksymalny czas pobierania	Metoda pomiarowa/ pobierania	Rodzaj matrycy	Częstotliwość pobierania	
Zanieczyszczenia w opadzie	Metale	Cd	1 miesiąc	bulk	opad	1 miesiąc	
		Pb		bulk	opad	1 miesiąc	
		Hg					EMEP
		Cr		bulk	opad	1 miesiąc	
		Cu		bulk	opad	1 miesiąc	
		Fe		bulk	opad	1 miesiąc	
		Ni		bulk	opad	1 miesiąc	
		As		bulk	opad	1 miesiąc	
		Zn		bulk	opad	1 miesiąc	
	Biogeny	NH ₄ ⁺					EMEP
		NO ₃ ⁻					EMEP
		fosfor całkowity					
	Jony	Ca ²⁺					EMEP
		Cl ⁻					EMEP
		pH					EMEP
		przewodność					EMEP
		SO ₄ ²⁻ (całkowite)					EMEP
		K ⁺					EMEP
		Mg ²⁺					EMEP
		Na ⁺					EMEP
	Opad	wysokość opadu		bulk	opad	1 miesiąc	
	TZO	γ-HCH (lindan)					
	PCB	Kongenery 28,52,101,118, 138,153,180					
	WWA	BaP					EMEP
Zanieczyszczenia w powietrzu	Metale	Cd	1 tydzień				EMEP
		Pb					EMEP
		Hg					
		Cr					EMEP
		Cu					EMEP
		Fe					EMEP
		Ni					EMEP
		As					EMEP
		Zn					EMEP
	Biogeny	HNO ₃	24 godziny				EMEP
		NH ₃					EMEP
		NH ₄ ⁺					EMEP
		NO ₂					EMEP
		NO ₃ ⁻					EMEP
		suma HNO ₃ i NO ₃ ⁻					EMEP
		suma NH ₃ i NH ₄ ⁺					EMEP
		fosfor całkowity	1 tydzień				
	TZO	γ-HCH (lindan)	1 tydzień				
	PCB	Kongenery 28,52,101,118, 138,153,180	1 tydzień				
	WWA	BaP	1 tydzień				EMEP

Tabela 4.13 Zakres monitoringu HELCOM realizowanego na stacji Utö (Finlandia)

Utö (Finlandia)							
HELCOM Recommendation 37-38/2 for Air Monitoring Programme for monitoring of the pollution of air and precipitation				PROGRAM HELCOM			UWAGI
Matryca	Rodzaj zanieczyszczeń	Parametr Obowiązkowy Dobrowolny	Maksymalny czas pobierania	Metoda pomiarowa/ pobierania	Rodzaj matrycy	Częstotliwość pobierania	
Zanieczyszczenia w opadzie	Metale	Cd	1 miesiąc				
		Pb					
		Hg					
		Cr					
		Cu					
		Fe					
		Ni					
		As					
		Zn					
	Biogeny	NH ₄ ⁺					
		NO ₃ ⁻					
		fosfor całkowity					
	Jony	Ca ²⁺					
		Cl ⁻					
		pH					
		przewodność					
		SO ₄ ²⁻ (całkowite)					
		K ⁺					
		Mg ²⁺					
		Na ⁺					
	Opad	wysokość opadu					
	TZO	γ-HCH (lindan)					
	PCB	Kongenery 28,52,101,118, 138,153,180					
	WWA	BaP					
Zanieczyszczenia w powietrzu	Metale	Cd	1 tydzień				
		Pb					
		Hg					
		Cr					
		Cu					
		Fe					
		Ni					
		As					
		Zn					
	Biogeny	HNO ₃	24 godziny	filtry	powietrze	1 dzień	
		NH ₃		filtry	powietrze	1 dzień	
		NH ₄ ⁺		filtry	aerozol	1 dzień	
		NO ₂		chemil- uminescencj a fotolityczna	powietrze	1 godzina	
		NO ₃ ⁻		filtry	aerozol	1 dzień	
		suma HNO ₃ i NO ₃ ⁻		filtry	powietrze+ aerozol	1 dzień	
		suma NH ₃ i NH ₄ ⁺		filtry	powietrze+ aerozol	1 dzień	
		fosfor całkowity	1 tydzień				
	TZO	γ-HCH (lindan)	1 tydzień				
	PCB	Kongenery 28,52,101,118, 138,153,180	1 tydzień				
	WWA	BaP	1 tydzień				

Tabela 4.14 Zakres monitoringu HELCOM realizowanego na stacji Virolahti III (Finlandia)

Virolahti III (Finlandia)							
HELCOM Recommendation 37-38/2 for Air Monitoring Programme for monitoring of the pollution of air and precipitation				PROGRAM HELCOM			UWAGI
Matryca	Rodzaj zanieczyszczeń	Parametr Obowiązkowy Dobrowolny	Maksymalny czas pobierania	Metoda pomiarowa/ pobierania	Rodzaj matrycy	Częstotliwość pobierania	
Zanieczyszczenia w opadzie	Metale	Cd	1 miesiąc				EMEP
		Pb					EMEP
		Hg					EMEP
		Cr					EMEP
		Cu					EMEP
		Fe					EMEP
		Ni					EMEP
		As					EMEP
		Zn					EMEP
	Biogeny	NH ₄ ⁺		bulk	opad	1 tydzień	
		NO ₃ ⁻		bulk	opad	1 tydzień	
		fosfor całkowity					
	Jony	Ca ²⁺		bulk	opad	1 tydzień	
		Cl ⁻		bulk	opad	1 tydzień	
		pH		bulk	opad	1 tydzień	
		przewodność		bulk	opad	1 tydzień	
		SO ₄ ²⁻ (całkowite)		bulk	opad	1 tydzień	
		K ⁺		bulk	opad	1 tydzień	
		Mg ²⁺		bulk	opad	1 tydzień	
		Na ⁺		bulk	opad	1 tydzień	
	Opad	wysokość opadu		bulk	opad	1 tydzień	
	TZO	γ-HCH (lindan)					
	PCB	Kongenery 28,52,101,118, 138,153,180					
	WWA	BaP					EMEP
Zanieczyszczenia w powietrzu	Metale	Cd	1 tydzień				EMEP
		Pb					EMEP
		Hg					
		Cr					EMEP
		Cu					EMEP
		Fe					EMEP
		Ni					EMEP
		As					EMEP
		Zn					EMEP
	Biogeny	HNO ₃	24 godziny	filtry	powietrze	1 dzień	
		NH ₃		filtry	powietrze	1 dzień	
		NH ₄ ⁺		filtry	aerozol	1 dzień	
		NO ₂					EMEP
		NO ₃ ⁻		filtry	aerozol	1 dzień	
		suma HNO ₃ i NO ₃ ⁻		filtry	powietrze+ aerozol	1 dzień	
		suma NH ₃ i NH ₄ ⁺		filtry	powietrze+ aerozol	1 dzień	
		fosfor całkowity	1 tydzień				
	TZO	γ-HCH (lindan)	1 tydzień				
	PCB	Kongenery 28,52,101,118, 138,153,180	1 tydzień				
	WWA	BaP	1 tydzień				

Szwecja

W Szwecji pomiary chemizmu atmosfery dla potrzeb ocen dopływu atmosferycznej substancji do Morza Bałtyckiego w ramach HELCOM prowadzone są na 4 stacjach.

Na stacji Hallahus badania prowadzone są w ramach programu HELCOM oraz EMEP zarówno w opadzie atmosferycznym, jak również w powietrzu (tabela 4.15). W ramach programu HELCOM, w opadzie spośród 5 parametrów obowiązkowych badane są: kation amonowy, azotany oraz wysokość opadu. Jako parametry dobrowolne badane są: rtęć, jon wapnia, jon chloru, jon potasu, jon magnezu, jon sodu, jon siarczanowy, przewodność oraz pH. Badania te wykonywane z wykorzystaniem kolektora typu wet only oraz kolektora typu bulk z częstotliwością od 2 tygodni do 1 miesiąca. Ponadto w opadzie, w ramach programu EMEP badane są metale takie jak: ołów, chrom, miedź, nikiel i cynk.

W powietrzu w ramach programu HELCOM badane są wszystkie obowiązkowe parametry: kwas azotowy, amoniak, kation amonowy, azotany i azotyny, suma kwasu azotowego i azotanów oraz suma amoniaku i kationu amonowego. Próbki zbierane są na filtrach i z zastosowaniem tuby absorpcyjnej z częstotliwością 1 dzień. W ramach programu EMEP, w powietrzu wykonywane są pomiary metali takich jak: kadm, ołów, rtęć, chrom, miedź, nikiel, arsen i cynk.

Na stacji Norunda Stenen badania prowadzone są w ramach programu HELCOM oraz EMEP zarówno w opadzie atmosferycznym, jak również w powietrzu (tabela 4.16). W ramach programu HELCOM, w opadzie spośród 5 parametrów obowiązkowych badane są: kation amonowy, azotany i wysokość opadu. Jako parametry dobrowolne badane są: jon wapnia, jon chloru, jon potasu, jon magnezu, jon sodu, jon siarczanowy, przewodność oraz pH. Badania te wykonywane są z wykorzystaniem kolektora typu wet only z częstotliwością 1 miesiąca. Ponadto w opadzie, w ramach programu EMEP badane są parametry takie jak: kadm i ołów będące w grupie parametrów obowiązkowych według HELCOM oraz chrom, miedź, nikiel, cynk, γ -HCH (lindan), kongenery 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180 i benzo(a)piren.

W powietrzu w ramach programu HELCOM badane są wszystkie obowiązkowe parametry: kwas azotowy, amoniak, kation amonowy, azotany i azotyny, suma kwasu azotowego i azotanów oraz suma amoniaku i kationu amonowego. Próbki zbierane są na filtrach i z zastosowaniem tuby absorpcyjnej z częstotliwością 1 dzień. W ramach programu EMEP, w powietrzu wykonywane są pomiary metali takich jak: kadm, ołów, chrom, miedź, nikiel, arsen i cynk oraz γ -HCH (lindan), kongenery 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180 i benzo(a)piren.

Na stacji Råö badania prowadzone są w ramach programu HELCOM oraz EMEP zarówno w opadzie atmosferycznym, jak również w powietrzu (tabela 4.17). W ramach programu HELCOM, w opadzie spośród 5 parametrów obowiązkowych badane są: kation amonowy, azotany i wysokość opadu. Jako parametry dobrowolne badane są: jon wapnia, jon chloru, jon potasu, jon magnezu, jon sodu, jon siarczanowy, przewodność, pH i rtęć. Badania te wykonywane są z wykorzystaniem kolektora typu wet only i kolektora typu bulk z częstotliwością od 1 dnia do 2 tygodni. Ponadto w opadzie, w ramach programu EMEP badane są parametry takie jak: ołów będący w grupie parametrów obowiązkowych według

HELCOM oraz chrom, miedź, nikiel, cynk, γ -HCH (lindan), kongenery 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180.

W powietrzu, w ramach programu HELCOM badane są wszystkie obowiązkowe parametry: kwas azotowy, amoniak, kation amonowy, azotany i azotyny, suma kwasu azotowego i azotanów oraz suma amoniaku i kationu amonowego. Jako parametr dobrowolny badana jest rtęć. Próbki zbierane są na filtrach i z zastosowaniem tuby absorpcyjnej z częstotliwością 1 dzień. W ramach programu EMEP, w powietrzu wykonywane są pomiary metali takich jak: kadm, ołów, chrom, miedź, nikiel, arsen i cynk oraz γ -HCH (lindan), kongenery 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180 i benzo(a)piren.

Na stacji Rickleå badania prowadzone są tylko w ramach programu HELCOM i dotyczą zanieczyszczeń w opadzie atmosferycznym (tabela 4.18). Spośród 5 parametrów obowiązkowych badane są: kation amonowy, azotany, jon wapnia, jon chloru, jon potasu, jon magnezu, jon sodu, jon siarczanowy, przewodność i pH. Badania te wykonywane są z wykorzystaniem kolektora typu bulk z częstotliwością 1 miesiąca.

Tabela 4.15 Zakres monitoringu HELCOM realizowanego na stacji Hallahus (Szwecja)

Hallahus (Szwecja)							
HELCOM Recommendation 37-38/2 for Air Monitoring Programme for monitoring of the pollution of air and precipitation				PROGRAM HELCOM			UWAGI
Matryca	Rodzaj zanieczyszczeń	Parametr Obowiązkowy Dobrowolny	Maksymalny czas pobierania	Metoda pomiarowa/ pobierania	Rodzaj matrycy	Częstotliwość pobierania	
Zanieczyszczenia w opadzie	Metale	Cd	1 miesiąc				
		Pb					EMEP
		Hg		bulk	opad	2 tygodnie	
		Cr					EMEP
		Cu					EMEP
		Fe					
		Ni					EMEP
		As					
		Zn					EMEP
	Biogeny	NH ₄ ⁺		wet only	opad	1 miesiąc	
		NO ₃ ⁻		wet only	opad	1 miesiąc	
		fosfor całkowity					
	Jony	Ca ²⁺		wet only	opad	1 miesiąc	
		Cl ⁻		wet only	opad	1 miesiąc	
		pH		wet only	opad	1 miesiąc	
		przewodność		wet only	opad	1 miesiąc	
		SO ₄ ²⁻ (całkowite)		wet only	opad	1 miesiąc	
		K ⁺		wet only	opad	1 miesiąc	
		Mg ²⁺		wet only	opad	1 miesiąc	
		Na ⁺		wet only	opad	1 miesiąc	
	Opad	wysokość opadu		bulk / wet only	opad	2 tygodnie/ 1 miesiąc	
	TZO	γ-HCH (lindan)					
	PCB	Kongenery 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180					
	WWA	BaP					
Zanieczyszczenia w powietrzu	Metale	Cd	1 tydzień				EMEP
		Pb					EMEP
		Hg					EMEP
		Cr					EMEP
		Cu					EMEP
		Fe					
		Ni					EMEP
		As					EMEP
		Zn					EMEP
	Biogeny	HNO ₃	24 godziny	filtry	powietrze	1 dzień	
		NH ₃		filtry	powietrze	1 dzień	
		NH ₄ ⁺		filtry	aerozol	1 dzień	
		NO ₂		tuba absorpcyjna	powietrze	1 dzień	
		NO ₃ ⁻		filtry	aerozol	1 dzień	
		suma HNO ₃ i NO ₃ ⁻		filtry	powietrze+ aerozol	1 dzień	
		suma NH ₃ i NH ₄ ⁺		filtry	powietrze+ aerozol	1 dzień	
		fosfor całkowity	1 tydzień				
	TZO	γ-HCH (lindan)	1 tydzień				
	PCB	Kongenery 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180	1 tydzień				
	WWA	BaP	1 tydzień				EMEP

Tabela 4.16 Zakres monitoringu HELCOM realizowanego na stacji Norunda Stenen (Szwecja)

Norunda Stenen (Szwecja)							
HELCOM Recommendation 37-38/2 for Air Monitoring Programme for monitoring of the pollution of air and precipitation				PROGRAM HELCOM			UWAGI
Matryca	Rodzaj zanieczyszczeń	Parametr Obowiązkowy Dobrowolny	Maksymalny czas pobierania	Metoda pomiarowa/ pobierania	Rodzaj matrycy	Częstotliwość pobierania	
Zanieczyszczenia w opadzie	Metale	Cd	1 miesiąc				EMEP
		Pb					EMEP
		Hg					
		Cr					
		Cu					
		Fe					
		Ni					EMEP
		As					EMEP
		Zn					EMEP
	Biogeny	NH ₄ ⁺		wet only	opad	1 miesiąc	
		NO ₃ ⁻		wet only	opad	1 miesiąc	
		fosfor całkowity					
	Jony	Ca ²⁺		wet only	opad	1 miesiąc	
		Cl ⁻		wet only	opad	1 miesiąc	
		pH		wet only	opad	1 miesiąc	
		przewodność		wet only	opad	1 miesiąc	
		SO ₄ ²⁻ (całkowite)		wet only	opad	1 miesiąc	
		K ⁺		wet only	opad	1 miesiąc	
		Mg ²⁺		wet only	opad	1 miesiąc	
		Na ⁺		wet only	opad	1 miesiąc	
	Opad	wysokość opadu		wet only	opad	1 miesiąc	
	TZO	γ-HCH (lindan)					EMEP
	PCB	Kongenery 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180					EMEP
	WWA	BaP					EMEP
Zanieczyszczenia w powietrzu	Metale	Cd	1 tydzień				EMEP
		Pb					EMEP
		Hg					
		Cr					EMEP
		Cu					EMEP
		Fe					
		Ni					EMEP
		As					EMEP
		Zn					EMEP
	Biogeny	HNO ₃	24 godziny	filtry	powietrze	1 dzień	
		NH ₃		filtry	powietrze	1 dzień	
		NH ₄ ⁺		filtry	aerozol	1 dzień	
		NO ₂		tuba absorpcyjna	powietrze	1 dzień	
		NO ₃ ⁻		filtry	aerozol	1 dzień	
		suma HNO ₃ i NO ₃ ⁻		filtry	powietrze+ aerozol	1 dzień	
		suma NH ₃ i NH ₄ ⁺		filtry	powietrze+ aerozol	1 dzień	
		fosfor całkowity	1 tydzień				
	TZO	γ-HCH (lindan)	1 tydzień				EMEP
	PCB	Kongenery 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180	1 tydzień				EMEP
	WWA	BaP	1 tydzień				EMEP

Tabela 4.17 Zakres monitoringu HELCOM realizowanego na stacji Råö (Szwecja)

Råö (Szwecja)							
HELCOM Recommendation 37-38/2 for Air Monitoring Programme for monitoring of the pollution of air and precipitation				PROGRAM HELCOM			UWAGI
Matryca	Rodzaj zanieczyszczeń	Parametr Obowiązkowy Dobrowolny	Maksymalny czas pobierania	Metoda pomiarowa/ pobierania	Rodzaj matrycy	Częstotliwość pobierania	
Zanieczyszczenia w opadzie	Metale	Cd	1 miesiąc				
		Pb					EMEP
		Hg		bulk	opad	2 tygodnie	
		Cr					EMEP
		Cu					EMEP
		Fe					
		Ni					EMEP
		As					
		Zn					EMEP
	Biogeny	NH ₄ ⁺		wet only	opad	1 dzień	
		NO ₃ ⁻		wet only	opad	1 dzień	
		fosfor całkowity					
	Jony	Ca ²⁺		wet only	opad	1 dzień	
		Cl ⁻		wet only	opad	1 dzień	
		pH		wet only	opad	1 dzień	
		przewodność		wet only	opad	1 dzień	
		SO ₄ ²⁻ (całkowite)		wet only	opad	1 dzień	
		K ⁺		wet only	opad	1 dzień	
		Mg ²⁺		wet only	opad	1 dzień	
		Na ⁺		wet only	opad	1 dzień	
	Opad	wysokość opadu		bulk/ wet only	opad	2 tygodnie/ 1 dzień	
	TZO	γ-HCH (lindan)					EMEP
	PCB	Kongenery 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180					EMEP
	WWA	BaP					
Zanieczyszczenia w powietrzu	Metale	Cd	1 tydzień				EMEP
		Pb					EMEP
		Hg		rurka denuderowa/ tuba amal- gamatowa	powietrze+ aerozol	4 dni	
		Cr					EMEP
		Cu					EMEP
		Fe					
		Ni					EMEP
		As					EMEP
		Zn					EMEP
	Biogeny	HNO ₃	24 godziny	filtry	powietrze	1 dzień	
		NH ₃		filtry	powietrze	1 dzień	
		NH ₄ ⁺		filtry	aerozol	1 dzień	
		NO ₂		tuba absorpcyjna	powietrze	1 dzień	
		NO ₃ ⁻		filtry	aerozol	1 dzień	
		suma HNO ₃ i NO ₃ ⁻		filtry	pow. + aeróz.	1 dzień	
		suma NH ₃ i NH ₄ ⁺		filtry	pow. + aeróz.	1 dzień	
		fosfor całkowity	1 tydzień				
	TZO	γ-HCH (lindan)	1 tydzień				EMEP
	PCB	Kongenery 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180	1 tydzień				EMEP
	WWA	BaP	1 tydzień				EMEP

Tabela 4.18 Zakres monitoringu HELCOM realizowanego na stacji Rickleå (Szwecja)

Rickleå (Szwecja)							
HELCOM Recommendation 37-38/2 for Air Monitoring Programme for monitoring of the pollution of air and precipitation				PROGRAM HELCOM			UWAGI
Matryca	Rodzaj zanieczyszczeń	Parametr	Maksymalny czas pobierania	Metoda pomiarowa/ pobierania	Rodzaj matrycy	Częstotliwość pobierania	
		Obowiązkowy					
		Dobrowolny					
Zanieczyszczenia w opadzie	Metale	Cd	1 miesiąc				
		Pb					
		Hg					
		Cr					
		Cu					
		Fe					
		Ni					
		As					
		Zn					
	Biogeny	NH ₄ ⁺		bulk	opad	1 miesiąc	
		NO ₃ ⁻		bulk	opad	1 miesiąc	
		fosfor całkowity					
	Jony	Ca ²⁺		bulk	opad	1 miesiąc	
		Cl ⁻		bulk	opad	1 miesiąc	
		pH		bulk	opad	1 miesiąc	
		przewodność		bulk	opad	1 miesiąc	
		SO ₄ ²⁻ (całkowite)		bulk	opad	1 miesiąc	
		K ⁺		bulk	opad	1 miesiąc	
		Mg ²⁺		bulk	opad	1 miesiąc	
		Na ⁺		bulk	opad	1 miesiąc	
	Opad	wysokość opadu		bulk	opad	1 miesiąc	
	TZO	γ-HCH (lindan)					
	PCB	Kongenery 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180					
	WWA	BaP					
Zanieczyszczenia w powietrzu	Metale	Cd	1 tydzień				
		Pb					
		Hg					
		Cr					
		Cu					
		Fe					
		Ni					
		As					
		Zn					
	Biogeny	HNO ₃	24 godziny				
		NH ₃					
		NH ₄ ⁺					
		NO ₂					
		NO ₃ ⁻					
		suma HNO ₃ i NO ₃ ⁻					
		suma NH ₃ i NH ₄ ⁺					
		fosfor całkowity	1 tydzień				
	TZO	γ-HCH (lindan)	1 tydzień				
	PCB	Kongenery 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180	1 tydzień				
	WWA	BaP	1 tydzień				

Niemcy

W Niemczech pomiary chemizmu atmosfery dla potrzeb ocen dopływu atmosferycznej substancji do Morza Bałtyckiego w ramach HELCOM prowadzone są w 5 stacjach.

Na stacji Neuglobsow w ramach programu HELCOM badania wykonywane są w opadzie atmosferycznym (tabela 4.19). Ponadto na stacji tej w ramach programu EMEP prowadzone są pomiary zanieczyszczeń w powietrzu. W ramach programu HELCOM, w opadzie atmosferycznym badane są wszystkie parametry obowiązkowe takie jak: kadm, ołów, kation amonowy, azotany oraz wysokość opadu. Ponadto wykonywane są także badania parametrów dobrowolnych takich jak: chrom, miedź, żelazo, nikiel, arsen, cynk, jon wapnia, jon chloru, jon potasu, jon magnezu, jon sodu, jon siarczanowy, przewodność oraz pH. Badania te wykonywane są z wykorzystaniem kolektora typu wet only z częstotliwością od 1 dnia do 1 tygodnia. Ponadto w ramach programu EMEP, w opadzie wykonywane są badania rtęci.

Badania w powietrzu wykonywane są w ramach programu EMEP i obejmują także parametry wymagane przez HELCOM takie jak: kwas azotowy, kation amonowy, azotany i azotyny. W powietrzu, w ramach programu EMEP badane są także metale takie jak: kadm, ołów, miedź, żelazo, nikiel, arsen i cynk.

Na stacji Schauinsland w ramach programu HELCOM badania wykonywane są w opadzie atmosferycznym (tabela 4.20). Ponadto na stacji tej prowadzone są pomiary zanieczyszczeń w opadzie i powietrzu, w ramach programu EMEP. W ramach programu HELCOM, w opadzie atmosferycznym badane są wszystkie parametry obowiązkowe takie jak: kadm, ołów, kation amonowy, azotany oraz wysokość opadu. Ponadto wykonywane są także badania parametrów dobrowolnych takich jak: chrom, miedź, żelazo, nikiel, arsen, cynk, jon wapnia, jon chloru, jon potasu, jon magnezu, jon sodu, jon siarczanowy, przewodność oraz pH. Badania te wykonywane są z wykorzystaniem kolektora typu wet only z częstotliwością od 1 dnia do 1 tygodnia. Badania rtęci w opadzie realizowane są w ramach programu EMEP.

Badania w powietrzu wykonywane są w ramach programu EMEP i obejmują także parametry wymagane przez HELCOM takie jak: amoniak, amon, azotany i azotyny. Ponadto w powietrzu w ramach programu EMEP badane są metale takie jak: kadm, ołów, miedź, żelazo, nikiel, arsen i cynk.

Na stacji Schmücke w ramach programu HELCOM badania wykonywane są w opadzie atmosferycznym (tabela 4.21). Ponadto na stacji tej prowadzone są pomiary zanieczyszczeń w opadzie i powietrzu, w ramach programu EMEP. W ramach programu HELCOM, w opadzie atmosferycznym badane są wszystkie parametry obowiązkowe: kadm, ołów, kation amonowy, azotany oraz wysokość opadu. Ponadto wykonywane są także badania parametrów dobrowolnych takich jak: chrom, miedź, żelazo, nikiel, arsen, cynk, jon wapnia, jon chloru, jon potasu, jon magnezu, jon sodu, jon siarczanowy, przewodność oraz pH. Badania te wykonywane są z wykorzystaniem kolektora typu wet only z częstotliwością 1 tygodnia. Badania rtęci w opadzie realizowane są w ramach programu EMEP.

Badania w powietrzu wykonywane są w ramach programu EMEP i obejmują także parametry wymagane przez HELCOM takie jak: amoniak, amon, azotany i azotyny. Ponadto w powietrzu w ramach programu EMEP badane są metale: kadm, ołów, miedź, żelazo, nikiel, arsen i cynk.

Na stacji Waldhof w ramach programu HELCOM badania wykonywane są w opadzie atmosferycznym (tabela 4.22). Na stacji tej prowadzone są również pomiary zanieczyszczeń w opadzie i powietrzu, w ramach programu EMEP. W ramach programu HELCOM, w opadzie atmosferycznym badane są wszystkie parametry obowiązkowe: kadm, ołów, kation amonowy, azotany oraz wysokość opadu. Ponadto wykonywane są także badania parametrów dobrowolnych takich jak: chrom, miedź, żelazo, nikiel, arsen, cynk, jon wapnia, jon chloru, jon potasu, jon magnezu, jon sodu, jon siarczanowy, przewodność oraz pH. Badania te wykonywane są z wykorzystaniem kolektora typu wet only z częstotliwością od 1 dnia do 1 tygodnia. Badania parametrów takich jak: rtęć, γ -HCH (lindan) i kongenery 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180 w opadzie realizowane są w ramach programu EMEP.

W powietrzu badania wykonywane są w ramach programu EMEP i obejmują także parametry wymagane przez HELCOM takie jak: amoniak, kation amonowy, azotany i azotyny. Ponadto w powietrzu w ramach programu EMEP badane są także metale takie jak: kadm, ołów, miedź, żelazo, nikiel, arsen i cynk.

Na stacji Zingst w ramach programu HELCOM badania wykonywane są w opadzie atmosferycznym oraz w powietrzu (tabela 4.23). Ponadto na stacji w opadzie atmosferycznym prowadzone są także badania w ramach programu EMEP. Badania w ramach HELCOM, w opadzie atmosferycznym obejmują wszystkie parametry obowiązkowe: kadm, ołów, kation amonowy, azotany oraz wysokość opadu. Ponadto wykonywane są także badania parametrów dobrowolnych takich jak: rtęć, chrom, miedź, żelazo, nikiel, arsen, cynk, jon wapnia, jon chloru, jon potasu, jon magnezu, jon sodu, jon siarczanowy, przewodność oraz pH. Badania te wykonywane są z wykorzystaniem kolektora typu wet only z częstotliwością od 1 tygodnia do 1 miesiąca. Badania parametrów takich jak: rtęć, γ -HCH (lindan) i kongenery 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180 w opadzie realizowane są w ramach programu EMEP.

W powietrzu, w ramach programu HELCOM badane są następujące parametry obowiązkowe: amoniak, kation amonowy, azotany i azotyny oraz suma kwasu azotowego i azotanów oraz amoniaku i amonu. Wśród parametrów dobrowolnych w powietrzu badane są także metale: kadm, ołów, miedź, żelazo, nikiel, arsen i cynk oraz benzo(a)piren. Badania parametrów w powietrzu wykonywane są z wykorzystaniem próbnika niskoobjętościowego (LVS), denudera i chemiluminescencji fotolitycznej z częstotliwością od 1 godziny do 1 miesiąca.

Tabela 4.19 Zakres monitoringu HELCOM realizowanego na stacji Neuglobsow (Niemcy)

Neuglobsow (Niemcy)							
HELCOM Recommendation 37-38/2 for Air Monitoring Programme for monitoring of the pollution of air and precipitation				PROGRAM HELCOM			UWAGI
Matryca	Rodzaj zanieczyszczeń	Parametr Obowiązkowy Dobrowolny	Maksymalny czas pobierania	Metoda pomiarowa/ pobierania	Rodzaj matrycy	Częstotliwość pobierania	
Zanieczyszczenia w opadzie	Metale	Cd	1 miesiąc	wet only	opad	1 tydzień	
		Pb		wet only	opad	1 tydzień	
		Hg					
		Cr		wet only	opad	1 tydzień	
		Cu		wet only	opad	1 tydzień	
		Fe		wet only	opad	1 tydzień	
		Ni		wet only	opad	1 tydzień	
		As		wet only	opad	1 tydzień	
		Zn		wet only	opad	1 tydzień	
	Biogeny	NH ₄ ⁺		wet only	opad	1 dzień	
		NO ₃ ⁻		wet only	opad	1 dzień	
		fosfor całkowity					
	Jony	Ca ²⁺		wet only	opad	1 dzień	
		Cl ⁻		wet only	opad	1 dzień	
		pH		wet only	opad	1 dzień	
		przewodność		wet only	opad	1 dzień	
		SO ₄ ²⁻ (całkowite)		wet only	opad	1 dzień	
		K ⁺		wet only	opad	1 dzień	
		Mg ²⁺		wet only	opad	1 dzień	
		Na ⁺		wet only	opad	1 dzień	
	Opad	wysokość opadu		wet only	opad	1 tydzień/1 dzień	
	TZO	γ-HCH (lindan)					
	PCB	Kongenery 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180					
	WWA	BaP					
Zanieczyszczenia w powietrzu	Metale	Cd	1 tydzień				EMEP
		Pb					EMEP
		Hg					
		Cr					
		Cu					EMEP
		Fe					EMEP
		Ni					EMEP
		As					EMEP
		Zn					EMEP
	Biogeny	HNO ₃	24 godziny				EMEP
		NH ₃					
		NH ₄ ⁺					EMEP
		NO ₂					EMEP
		NO ₃ ⁻					EMEP
		suma HNO ₃ i NO ₃ ⁻					
		suma NH ₃ i NH ₄ ⁺					
		fosfor całkowity	1 tydzień				
	TZO	γ-HCH (lindan)	1 tydzień				
	PCB	Kongenery 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180	1 tydzień				
	WWA	BaP	1 tydzień				

Tabela 4.20 Zakres monitoringu HELCOM realizowanego na stacji Schauinsland (Niemcy)

Schauinsland (Niemcy)								
HELCOM Recommendation 37-38/2 for Air Monitoring Programme for monitoring of the pollution of air and precipitation				PROGRAM HELCOM			UWAGI	
Matryca	Rodzaj zanieczyszczeń	Parametr	Maksymalny czas pobierania	Metoda pomiarowa/ pobierania	Rodzaj matrycy	Częstotliwość pobierania		
		Obowiązkowy Dobrowolny						
Zanieczyszczenia w opadzie	Metale	Cd	1 miesiąc	wet only	opad	1 tydzień		
		Pb		wet only	opad	1 tydzień		
		Hg						EMEP
		Cr		wet only	opad	1 tydzień		
		Cu		wet only	opad	1 tydzień		
		Fe		wet only	opad	1 tydzień		
		Ni		wet only	opad	1 tydzień		
		As		wet only	opad	1 tydzień		
		Zn		wet only	opad	1 tydzień		
	Biogeny	NH ₄ ⁺		wet only	opad	1 dzień		
		NO ₃ ⁻		wet only	opad	1 dzień		
		fosfor całkowity						
	Jony	Ca ²⁺		wet only	opad	1 dzień		
		Cl ⁻		wet only	opad	1 dzień		
		pH		wet only	opad	1 dzień		
		przewodność		wet only	opad	1 dzień		
		SO ₄ ²⁻ (całkowite)		wet only	opad	1 dzień		
		K ⁺		wet only	opad	1 dzień		
		Mg ²⁺		wet only	opad	1 dzień		
		Na ⁺		wet only	opad	1 dzień		
		Opad		wysokość opadu	wet only	opad	1 dzień/1 tydzień	
	TZO	γ-HCH (lindan)						
	PCB	Kongenery 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180						
	WWA	BaP						
Zanieczyszczenia w powietrzu	Metale	Cd	1 tydzień				EMEP	
		Pb					EMEP	
		Hg						
		Cr						
		Cu					EMEP	
		Fe					EMEP	
		Ni					EMEP	
		As					EMEP	
		Zn					EMEP	
	Biogeny	HNO ₃	24 godziny					
		NH ₃					EMEP	
		NH ₄ ⁺					EMEP	
		NO ₂					EMEP	
		NO ₃ ⁻					EMEP	
		suma HNO ₃ i NO ₃ ⁻						
		suma NH ₃ i NH ₄ ⁺						
	fosfor całkowity	1 tydzień						
	TZO	γ-HCH (lindan)	1 tydzień					
	PCB	Kongenery 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180	1 tydzień					
	WWA	BaP	1 tydzień				EMEP	

Tabela 4.21 Zakres monitoringu HELCOM realizowanego na stacji Schmücke (Niemcy)

Schmücke (Niemcy)							
HELCOM Recommendation 37-38/2 for Air Monitoring Programme for monitoring of the pollution of air and precipitation				PROGRAM HELCOM			UWAGI
Matryca	Rodzaj zanieczyszczeń	Parametr Obowiązkowy Dobrowolny	Maksymalny czas pobierania	Metoda pomiarowa/ pobierania	Rodzaj matrycy	Częstotliwość pobierania	
Zanieczyszczenia w opadzie	Metale	Cd	1 miesiąc	wet only	opad	1 tydzień	
		Pb		wet only	opad	1 tydzień	
		Hg					EMEP
		Cr		wet only	opad	1 tydzień	
		Cu		wet only	opad	1 tydzień	
		Fe		wet only	opad	1 tydzień	
		Ni		wet only	opad	1 tydzień	
		As		wet only	opad	1 tydzień	
		Zn		wet only	opad	1 tydzień	
	Biogeny	NH ₄ ⁺		wet only	opad	1 tydzień	
		NO ₃ ⁻		wet only	opad	1 tydzień	
		fosfor całkowity					
	Jony	Ca ²⁺		wet only	opad	1 tydzień	
		Cl ⁻		wet only	opad	1 tydzień	
		pH		wet only	opad	1 tydzień	
		przewodność		wet only	opad	1 tydzień	
		SO ₄ ²⁻ (całkowite)		wet only	opad	1 tydzień	
		K ⁺		wet only	opad	1 tydzień	
		Mg ²⁺		wet only	opad	1 tydzień	
		Na ⁺		wet only	opad	1 tydzień	
	Opad	wysokość opadu		wet only	opad	1 tydzień	
	TZO	γ-HCH (lindan)					
	PCB	Kongenery 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180					
	WWA	BaP					
Zanieczyszczenia w powietrzu	Metale	Cd	1 tydzień				EMEP
		Pb					EMEP
		Hg					
		Cr					
		Cu					EMEP
		Fe					EMEP
		Ni					EMEP
		As					EMEP
		Zn					EMEP
	Biogeny	HNO ₃	24 godziny				
		NH ₃					EMEP
		NH ₄ ⁺					EMEP
		NO ₂					EMEP
		NO ₃ ⁻					EMEP
		suma HNO ₃ i NO ₃ ⁻					
		suma NH ₃ i NH ₄ ⁺					
		fosfor całkowity	1 tydzień				
	TZO	γ-HCH (lindan)	1 tydzień				
	PCB	Kongenery 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180	1 tydzień				
	WWA	BaP	1 tydzień				EMEP

Tabela 4.22 Zakres monitoringu HELCOM realizowanego na stacji Waldhof (Niemcy)

Waldhof (Niemcy)								
HELCOM Recommendation 37-38/2 for Air Monitoring Programme for monitoring of the pollution of air and precipitation				PROGRAM HELCOM			UWAGI	
Matryca	Rodzaj zanieczyszczeń	Parametr	Maksymalny czas pobierania	Metoda pomiarowa/ pobierania	Rodzaj matrycy	Częstotliwość pobierania		
		Obowiązkowy Dobrowolny						
Zanieczyszczenia w opadzie	Metale	Cd	1 miesiąc	wet only	opad	1 tydzień		
		Pb		wet only	opad	1 tydzień		
		Hg						EMEP
		Cr		wet only	opad	1 tydzień		
		Cu		wet only	opad	1 tydzień		
		Fe		wet only	opad	1 tydzień		
		Ni		wet only	opad	1 tydzień		
		As		wet only	opad	1 tydzień		
		Zn		wet only	opad	1 tydzień		
	Biogeny	NH ₄ ⁺		wet only	opad	1 dzień		
		NO ₃ ⁻		wet only	opad	1 dzień		
		fosfor całkowity						
	Jony	Ca ²⁺		wet only	opad	1 dzień		
		Cl ⁻		wet only	opad	1 dzień		
		pH		wet only	opad	1 dzień		
		przewodność		wet only	opad	1 dzień		
		SO ₄ ²⁻ (całkowite)		wet only	opad	1 dzień		
		K ⁺		wet only	opad	1 dzień		
		Mg ²⁺		wet only	opad	1 dzień		
		Na ⁺		wet only	opad	1 dzień		
		Opad		wysokość opadu	wet only	opad	1 dzień/1 tydzień	
	TZO	γ-HCH (lindan)					EMEP	
	PCB	Kongenery 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180					EMEP	
	WWA	BaP					EMEP	
Zanieczyszczenia w powietrzu	Metale	Cd	1 tydzień				EMEP	
		Pb					EMEP	
		Hg						
		Cr						
		Cu					EMEP	
		Fe					EMEP	
		Ni					EMEP	
		As					EMEP	
		Zn					EMEP	
	Biogeny	HNO ₃	24 godziny					
		NH ₃					EMEP	
		NH ₄ ⁺					EMEP	
		NO ₂					EMEP	
		NO ₃ ⁻					EMEP	
		suma HNO ₃ i NO ₃ ⁻						
		suma NH ₃ i NH ₄ ⁺						
	fosfor całkowity	1 tydzień						
	TZO	γ-HCH (lindan)	1 tydzień					
	PCB	Kongenery 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180	1 tydzień					
	WWA	BaP	1 tydzień				EMEP	

Tabela 4.23 Zakres monitoringu HELCOM realizowanego na stacji Zingst (Niemcy)

Zingst (Niemcy)							
HELCOM Recommendation 37-38/2 for Air Monitoring Programme for monitoring of the pollution of air and precipitation				PROGRAM HELCOM			UWAGI
Matryca	Rodzaj zanieczyszczeń	Parametr	Maksymalny czas pobierania	Metoda pomiarowa/ pobierania	Rodzaj matrycy	Częstotliwość pobierania	
		Obowiązkowy					
		Dobrowolny					
Zanieczyszczenia w opadzie	Metale	Cd	1 miesiąc	wet only	opad	1 tydzień	
		Pb		wet only	opad	1 tydzień	
		Hg		wet only	opad	1 miesiąc	
		Cr		wet only	opad	1 tydzień	
		Cu		wet only	opad	1 tydzień	
		Fe		wet only	opad	1 tydzień	
		Ni		wet only	opad	1 tydzień	
		As		wet only	opad	1 tydzień	
		Zn		wet only	opad	1 tydzień	
	Biogeny	NH ₄ ⁺		wet only	opad	1 tydzień	
		NO ₃ ⁻		wet only	opad	1 tydzień	
		fosfor całkowity					
	Jony	Ca ²⁺		wet only	opad	1 tydzień	
		Cl ⁻		wet only	opad	1 tydzień	
		pH		wet only	opad	1 tydzień	
		przewodność		wet only	opad	1 tydzień	
		SO ₄ ²⁻ (całkowite)		wet only	opad	1 tydzień	
		K ⁺		wet only	opad	1 tydzień	
		Mg ²⁺		wet only	opad	1 tydzień	
		Na ⁺		wet only	opad	1 tydzień	
	Opad	wysokość opadu		wet only	opad/ opad całkowity	1 tydzień/	
	TZO	γ-HCH (lindan)					EMEP
	PCB	Kongenery 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180					EMEP
WWA	BaP	wet only	opad całkowity	1 miesiąc			
Zanieczyszczenia w powietrzu	Metale	Cd	1 tydzień	niskoobjętościowy próbnik	pm10	1 tydzień	
		Pb		niskoobjętościowy próbnik	pm10	1 tydzień	
		Hg					
		Cr					
		Cu		niskoobjętościowy próbnik	pm10	1 tydzień	
		Fe		niskoobjętościowy próbnik	pm10	1 tydzień	
		Ni		niskoobjętościowy próbnik	pm10	1 tydzień	
		As		niskoobjętościowy próbnik	pm10	1 tydzień	
		Zn		niskoobjętościowy próbnik	pm10	1 tydzień	
	Biogeny	HNO ₃	24 godziny				
		NH ₃		denuder	powietrze	1 tydzień	
		NH ₄ ⁺		niskoobjętościowy próbnik	pm25	6 dni	
		NO ₂		chemiluminescencja fotolityczna	powietrze	1 godzina	
		NO ₃ ⁻		niskoobjętościowy próbnik	pm25	6 dni	
		suma HNO ₃ i NO ₃ ⁻					
		suma NH ₃ i NH ₄ ⁺					
		fosfor całkowity		1 tydzień			
	TZO	γ-HCH (lindan)	1 tydzień				
	PCB	Kongenery 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180	1 tydzień				
	WWA	BaP	1 tydzień	wysokoobjętościowy próbnik	powietrze +pm10	1 miesiąc	

Monitoring chemizmu opadów w wybranych krajach sąsiadujących z Polską

Słowacja

Na Słowacji monitoringiem jakości powietrza w tym również monitoringiem chemizmu opadów atmosferycznych zajmuje się Słowacki Instytut Hydrometeorologiczny – SHMI.

Jakość opadów atmosferycznych jest monitorowana na czterech stacjach EMEP: Chopok, Starina, Topoľníky, Stará Lesná oraz na stacji Bratislava, Jeséniova, będącej stacją tła miejskiego, która służy do porównań z wartościami zmierzonymi na stacjach regionalnych.

Jakość opadów (pH, przewodność, siarczany, azotany, chlorki, amoniak i jony alkaliczne) analizuje się z próbek pobranych na stacjach EMEP pracujących w trybie poboru dziennego (Chopok, Starina) oraz tygodniowego (Topoľníky, Stará Lesná). Na stacji Bratislava, Jeséniova próbki opadu atmosferycznego pobierane są w trybie miesięcznym. Wynikami analiz są wartości średnie dzienne lub tygodniowe, w zależności od interwału próbkowania. Pobór próbek do oznaczeń metali ciężkich wykonuje się w trybie miesięcznym, poza stacją EMEP Starina, gdzie interwał próbkowania jest cotygodniowy. Do pobierania próbek opadów stosuje się kolektory opadowe dwóch typów: „wet only” do zbierania opadu tylko mokrego oraz „bulk” zbierający opad suchy i mokry. Pobranie próbek metodą „wet only” jest podstawą do obliczeń i oceny mokrej depozycji. Pobieranie próbek tylko metodą „bulk” odbywa się na stacji Chopok, gdzie pobieranie próbek opadów odbywa się do otwartego wiadra z powodu lokalizacji stacji i niesprzyjających warunków atmosferycznych występujących w tej lokalizacji.

Wyniki pomiarów chemizmu opadów wraz z wynikami monitoringu jakości powietrza są publikowane w raportach rocznych, dostępnych na stronie: <https://www.shmu.sk/en/?page=997>

W tabeli 4.24 przedstawiono informacje o stacjach, badanych wskaźnikach i parametrach oraz o częstotliwości poboru próbek i wykonywania pomiarów.

Tabela 4.24 Wykaz stacji pomiarowych monitoringu chemizmu opadów na terenie Słowacji [Opracowanie własne na podstawie załącznika A do Raport SHMU, 2021]

Nazwa Stacji	Stara Lesna	Starina	Chopak	Topolniki	Bratislava, Jeseniova
Długość geogr.	20°17'22"E	22°15'36"E	19°35'21"E	17°51'37"E	17°06'22"E
szerokość geogr.	49°09'05"N	49°02'34"N	48°56'37"N	47°57'34"N	48°10'05"N
Wysokość n. p.m.	808 m	345 m	2008 m	113 m	287 m
metoda poboru	wet only	wet only	bulk	wet only	wet only bulk
program	EMEP, GAW/WMO	EMEP, GAW/WMO	EMEP, GAW/WMO	EMEP, GAW/WMO	ŠÚ SR Stacja tła miejskiego

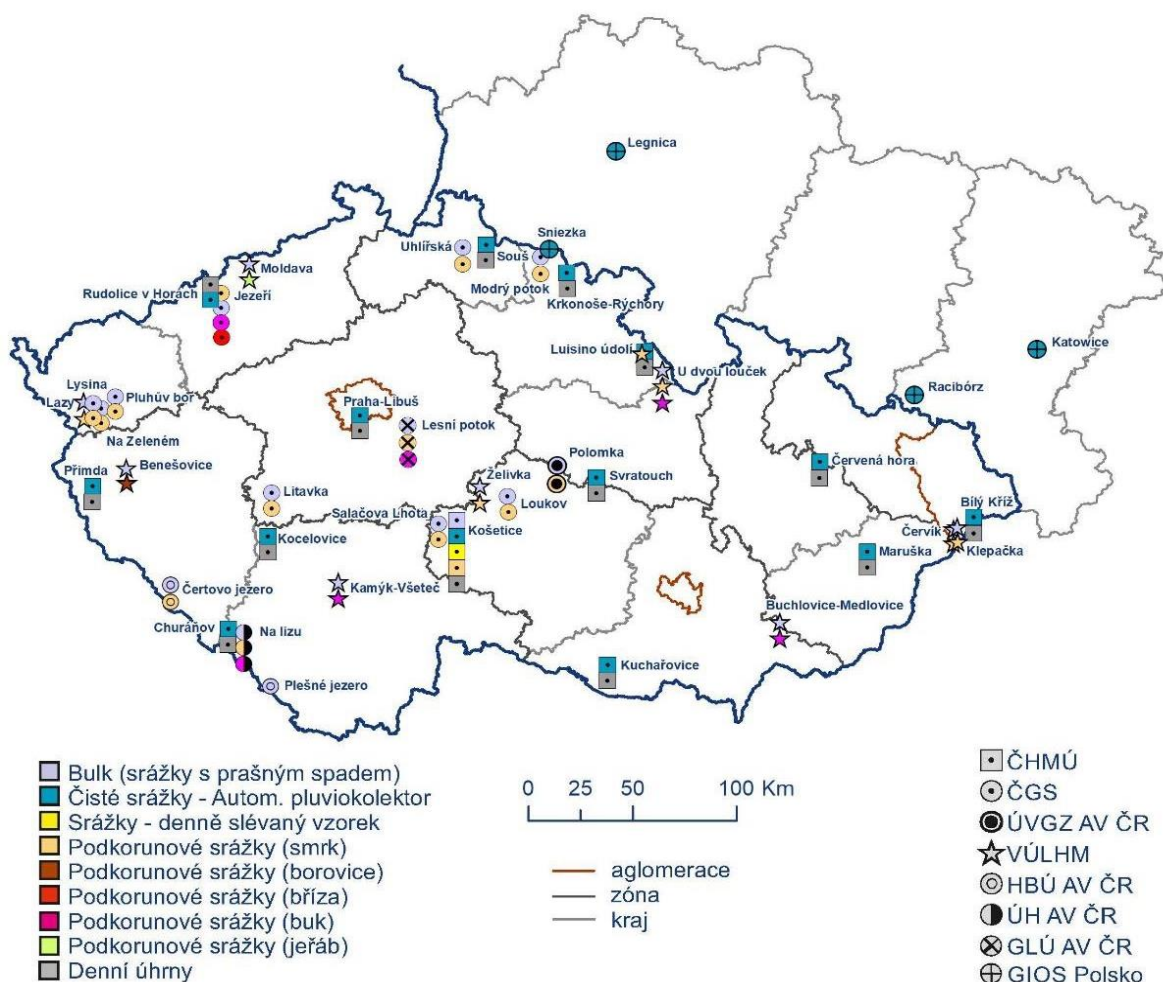
Nazwa Stacji	Stara Lesna	Starina	Chopak	Topolniki	Bratislava, Jeseniova
Składnik /parametr	Częstość poboru	Częstość poboru	Częstość poboru	Częstość poboru	Częstość poboru
NH ₄ ⁺	tygodniowa	dzienna	dzienna	tygodniowa	miesięczna
NO ₃ ⁻					
SO ₄ ²⁻					
Cl ⁻					
Na ⁺					
K ⁺					
Ca ²⁺					
Mg ²⁺					
przewodność					
pH					
Cu	miesięczna	tygodniowa	miesięczna	miesięczna	miesięczna
Cr					
Pb					
Ni					
Cd					
As					
Zn					

Czechy

W Czechach pomiarami składu chemicznego opadów atmosferycznych zajmuje się kilka instytucji: Czeski Instytut Hydrometeorologiczny (CHMU), Czeska Służba Geologiczna (CGS), Instytut Badawczy Leśnictwa i Łowiectwa (VULHM), Instytut Hydrobiologii Akademii Nauk Republiki Czeskiej (HBÚ AV CR), Instytut Hydrobiologii (UH AV CR), Instytut Badań Zmian Globalnych - CzechGlobe (UVGZ AV CR) oraz Instytut Geologii (GLÚ AS CR). W sumie system monitoringu chemizmu opadów składa się kilkudziesięciu stacji. W 2020 roku zostały zebrane dane z 39 lokalizacji: CHMU – 14 stacji; CGS – 10 stacji; VULHM – 10 stacji; HBU AV CR – 2 stacje; UH AV CR, UVGZ AV CR i GLU AV CR – po 1 stacji. 3 stacje należące do CHMU są stacjami EMEP: Kosetice, Churanov i Svratouch, pozostałe stanowią część międzynarodowych programów: GAW/WMO, ICP Forests oraz krajowych programów monitoringu depozycji atmosferycznej oraz monitoringu geochemicznego.

Na stacjach CHMU pomiary opadów atmosferycznych są wykonywane tylko metodą „wet only” (opad mokry) i są zbierane w trybie tygodniowym. Wyjątkiem jest Narodowe Obserwatorium Atmosfery w Koseticach, gdzie opady zbierane są metodami „wet only”, „bulk” (opad suchy i mokry) i „throughfall” (opad podkoronowy) w trybach dziennych, tygodniowych i miesięcznych. Na stacjach należących do pozostałych

Instytucji pomiary są wykonywane w trybie miesięcznym lub nieregularnie metodami „bulk” i „throughfall”. Na wszystkich stacjach wykonywane są analizy metali ciężkich. Poniższa mapa (rysunek 4.25) przedstawia sieć stacji monitoringu chemizmu opadów w Czechach. W tabeli 4.25 przedstawiono zakres pomiarowy 3 stacji EMEP. W tabeli 4.26 przedstawiono zakres pomiarowych pozostałych stacji badających jakość opadów w Czechach.



Rysunek 4.25 Sieci stacji monitorowania jakości opadów atmosferycznych i depozycji atmosferycznej w Czechach, 2020

Tabela 4.25 Stacje badania opadu atmosferycznego w Czechach uczestniczące w programie EMEP [opracowania własne na podstawie danych CHMU: https://www.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/web_generator/locality/precipitation_locality/index_GB.html]

Nazwa Stacji	Kosetice (NOAK)	Churanov	Svratouch
Długość geogr.	15° 4' 49,782"E	13° 36' 53,285"E	16° 2' 3,109"E
Szerokość geogr.	49° 34' 24,825"N	49° 4' 6,368"N	49° 44' 6,304"N

Nazwa Stacji	Kosetice (NOAK)			Churanov	Svratouch
Wysokość n. p.m.	535 m			1118 m	735 m
metoda poboru	wet only	bulk	throughfall	wet only	wet only
program	EMEP, GAW/WMO, ICP IM			EMEP	EMEP, GAW/WMO
Składnik /parametr	Częstość poboru			Częstość poboru	Częstość poboru
pH	dzień	miesiąc	miesiąc	7 dni	7 dni
przewodność					
Na ⁺					
K ⁺					
NH ₄ ⁺					
Mg ²⁺					
Ca ²⁺					
Fe		-	-		
Zn		miesiąc	miesiąc		
Mn					
Pb					
Cd					
Ni					
As					
Cu		-	-		
Co		-	-		
Cr		-	-		
V		-	-		
Se		-	-		
F ⁻		miesiąc	miesiąc		
Cl ⁻					
NO ₃ ⁻					
SO ₄ ²⁻					
Hg	-	7 dni	-	-	-
Sr	-	miesiąc	miesiąc	-	-
DOC	-			-	-
P-sum	-			-	-
DN	-			-	-

Objaśnienia:

DOC – rozpuszczony węgiel organiczny,

DN – rozpuszczony azot.

Tabela 4.26 Stacje badania opadu atmosferycznego w Czechach uczestniczące w programach ICP Forests, GAW/WMO i programach krajowych [opracowania własne na podstawie danych CHMU: https://www.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/web_generator/locality/precipitation_locality/index_GB.html]

Nazwa Stacji	Praha – Libus	Lesni Potok	Litavka 1	Litavka 2	Kamyk-Vsetec
Długość geogr.	14° 26' 49,401"E	14° 46' 40"E	13° 52' 7,990"E	13° 52' 10,201"E	14° 18' 0,001"E
Szerokość geogr.	50° 0' 28,400"N	49° 58'	49° 39'	49° 39'	49° 13'
Wysokość n. p.m.	301 m	400 m	700 m	710 m	593 m
Właściciel stacji	CHMU	AV CR	CGS	CGS	VULHM
Program pomiarowy	monitoring depozycji atmosferycznej	monitoring geochemiczny		monitoring geochemiczny	ICP Forests
Metoda poboru	wet only	bulk	through fall	bulk	through fall
Składnik	Częstość poboru				
pH	7 dni	miesiąc	miesiąc	miesiąc	miesiąc
przewodność					
Na ⁺					
K ⁺					
NH ₄ ⁺					
Mg ²⁺					
Ca ²⁺					
Fe					
Zn					
Mn					
Pb					
Cd					
Ni					
As					
Cu		-	-	-	miesiąc
Co		-	-	-	-
Cr		-	-	-	-
V		-	-	-	-
Se		-	-	-	-
F ⁻		miesiąc	miesiąc		
Cl ⁻					

NO ₃ ⁻				miesiąc	miesiąc	miesiąc	miesiąc
SO ₄ ²⁻							
Hg	-	-	-	-	-	-	-
Sr	-					-	-
DOC	-	miesiąc	miesiąc	miesiąc	miesiąc	miesiąc	miesiąc
P-sum	-					-	-
DN	-					-	-
Al.	-	-	-	-	-		
N-sum	-	-	-	-	-	miesiąc	miesiąc
P_PO4	-	-	-	-	-		
zasadowość	-	-	-	-	-		
Cox	-	-	-	-	-	-	-
Nazwa Stacji	Na lizu	Plesne Jezero 1	Plesne Jezero 2	Plesne Jezero 3	Kocelovice		
Długość geogr.	13° 41' 3,001"E	13° 52' 15,000"E	13° 52' 4,800"E	13° 51' 16,999"E	13° 50' 17,642"E		
Szerokość geogr.	49° 4' 0,999"N	48° 47'	48° 46'	48° 46' 36,007"N	49° 28' 2,076"N		
Wysokość n. p.m.	828 m	1087 m	1122 m	1334 m	519 m		
Właściciel stacji	AV CR	HBU AV CR	HBU AV CR	HBU AV CR	CHMU		
Program pomiarowy	Monitoring geochemiczny	GAW/WMO	GAW/WMO		Monitoring depozycji atmosferycznej		
Metoda poboru	bulk	through fall	bulk	bulk	bulk	wet only	
Składnik	Częstość poboru						
pH							
przewodność							
Na ⁺							
K ⁺							
NH ₄ ⁺							
Mg ²⁺							
Ca ²⁺							
Fe							
Zn							
Mn							
Pb							
Cd							
Ni							
As							

Cu	-	-	-	-	-		
Co	-	-	-	-	-		
Cr	-	-	-	-	-		
V	-	-	-	-	-		
Se	-	-	-	-	-		
F ⁻	miesiąc	miesiąc	nieregularnie		nieregularnie		
Cl ⁻							
NO ₃ ⁻				nieregularnie			
SO ₄ ²⁻							
Hg	-	-	-	-	-	-	
Sr	miesiąc	miesiąc	-	-	-	-	
DOC			nieregularnie	nieregularnie	nieregularnie	-	
P-sum			-	-	-	-	
DN			-	-	-	-	
Al	-	-	nieregularnie	nieregularnie	nieregularnie	-	
N-sum	-	-	-	-	-	-	
P_PO4	-	-	-	-	-	-	
zasadowość	-	-	-	-	-	-	
Cox	-	-	-	-	-	-	
Nazwa Stacji	Certovo jezero 1	Certovo jezero 2	Benesonice	Primda	Laży		
Długość geogr.	13° 11´ 56,000"E	13° 11´ 57,002"E	12° 51´ 41,001"E	12° 40´ 40,383"E	12° 37´ 30,000"E		
Szerokość geogr.	49° 10´	49° 9´ 45,997"N	49° 44´	49° 40´ 10,497"N	50° 2´ 35,992"N		
Wysokość n. p.m.	1180 m	1057 m	535 m	740 m	875 m		
Właściciel stacji	HBU AV CR	HBU AV CR	VULHM	CHMU	VULHM		
Program pomiarowy	GAW/WMO	GAW/WMO	ICP Forests	Monitoring depozycji atmosferycznej	ICP Forests		
Metoda poboru	bulk	throughfall	bulk	through fall	wet only	bulk	through fall
Składnik	Częstość poboru						
pH	nieregularnie	nieregularnie					
przewodność							
Na ⁺							
K ⁺			miesiąc	miesiąc			
NH ₄ ⁺						miesiąc	miesiąc
Mg ²⁺							
Ca ²⁺							

Fe					7 dni			
Zn	-	-						
Mn	nieregularnie	nieregularnie						
Pb	-	-	-	-		-	-	
Cd	-	-	-	-		-	-	
Ni	-	-	-	-		-	-	
As	-	-	-	-		-	-	
Cu	-	-	miesiąc	miesiąc		miesiąc	Miesiąc	
Co	-	-	-	-		-	-	
Cr	-	-	-	-		-	-	
V	-	-	-	-		-	-	
Se	-	-	-	-		-	-	
F ⁻	nieregularnie					miesiąc	miesiąc	
Cl ⁻								
NO ₃ ⁻		nieregularnie						
SO ₄ ²⁻			miesiąc	miesiąc				
Hg	-	-	-	-	-	-		
Sr	-	-	-	-	-	-		
DOC	nieregularnie	nieregularnie	miesiąc	miesiąc	-	miesiąc	miesiąc	
P-sum	-	-	-	-	-	-	-	
DN	-	-	-	-	-	-	-	
Al	nieregularnie	nieregularnie	miesiąc	miesiąc	-		miesiąc	
N-sum	-	-			-	miesiąc		
P_PO4	-	-			-			
zasadowość	-	-			-			
Cox	-	-	-	-	-	-	-	
Nazwa Stacji	Lysina 1	Lysina 2	Na zelenem 1	Na zelenem 2	Pluhuv bor 1			
Długość geogr.	12° 40´ 14,002"E	12° 40´ 14,002"E	12° 42´ 32,000"E	12° 42´ 32,399"E	12° 47´ 21,998"E			
Szerokość geogr.	50° 2´ 7,002"N	50° 2´ 7,002"N	49° 59´46,006"N	49° 59´50,305"N	50° 3´47,005"N			
Wysokość n. p.m.	867 m	836 m	773 m	750 m	753 m			
Właściciel stacji	CGS	CGS	CGS	CGS	CGS			
Program pomiarowy	monitoring geochemiczny	monitoring geochemiczny			monitoring geochemiczny			
Metoda poboru	bulk	throughfall	bulk	throughfall	bulk			
Składnik	Częstość poboru							
pH								

przewodność					
Na ⁺					
K ⁺					
NH ₄ ⁺					
Mg ²⁺					
Ca ²⁺					
Fe					
Zn					
Mn					
Pb					
Cd					
Ni					
As					
Cu	-		-	-	-
Co	-		-	-	-
Cr	-		-	-	-
V	-		-	-	-
Se	-		-	-	-
F ⁻					
Cl ⁻	miesiąc	miesiąc	miesiąc	miesiąc	miesiąc
NO ₃ ⁻					
SO ₄ ²⁻					
Hg	-	-	-	-	-
Sr					
DOC	miesiąc	miesiąc	miesiąc	miesiąc	miesiąc
P-sum					
DN					
Al.	-	-	-	-	-
N-sum	-	-	-	-	-
P_PO4	-	-	-	-	-
zasadowość	-	-	-	-	-
Cox	-	-	-	-	-
Nazwa Stacji	Pluhuv bor 2	Jezeri	Rudolice v Hor.	Sous	Moldava
Długość geogr.	12° 47' 21,998"E	13° 28' 42,001"E	13° 25' 10,222"E	15° 19' 10,859"E	13° 39' 23,485"E
Szerokość geogr.	50° 3' 47,005"N	50° 32'	50° 34'	50° 47'	50° 43'
Wysokość n. p.m.	714 m	820 m	840 m	771 m	805 m

Właściciel stacji	CGS	CGS		CHMU	CHMU	VULHM			
Program pomiarowy	monitoring geochemiczny	monitoring geochemiczny		Monitoring depozycji atmosferycznej	Monitoring depozycji atmosferycznej				
Metoda poboru	throughfall	bulk	throughfall	Wet only	Wet only	bulk	throughfall		
Składnik	Częstość poboru								
pH	miesiąc	miesiąc	miesiąc	7 dni	7 dni	miesiąc	miesiąc		
przewodność									
Na ⁺									
K ⁺									
NH ₄ ⁺									
Mg ²⁺									
Ca ²⁺									
Fe									
Zn									
Mn									
Pb						-	-		
Cd						-	-		
Ni						-	-		
As						-	-		
Cu	-	-	-			miesiąc	miesiąc		
Co	-	-	-			-	-		
Cr	-	-	-			-	-		
V	-	-	-			-	-		
Se	-	-	-			-	-		
F ⁻	miesiąc	miesiąc	miesiąc			miesiąc	miesiąc		
Cl ⁻									
NO ₃ ⁻									
SO ₄ ²⁻									
Hg	-	-	-			-	-	-	-
Sr	miesiąc	miesiąc	miesiąc			-	-	-	-
DOC						-	-		
P-sum						-	-		
DN						-	-		
Al.						-	-	-	-
N-sum	-	-	-			-	-		
P PO4	-	-	-			-	-		

zasadowość	-	-	-	-	-	
Cox	-	-	-	-	-	
Nazwa Stacji	Uhlirska	Luisino udoli	Luisino udoli	U dvou Loucek	Krkonose-Rychory	
Długość geogr.	15° 8'53,997"E	16° 23'18,862"E	16°23'26,998"E	16° 29' 56,004"E	15° 51'0,324"E	
Szerokość geogr.	50°49'31,005"N	50°17'13,292"N	50°17'36,995"N	50°13'16,001"N	50°39'37,579"N	
Wysokość n. p.m	780 m	875 m	940 m	880 m	1001 m	
Właściciel stacji	CGS	CHMU	VULHM	VULHM	CHMU	
Program pomiarowy	monitoring geochemiczny	Monitoring depozycji atmosferycznej	ICP Forests	Monitoring geochemiczny	Monitoring depozycji atmosferycznej	
Metoda poboru	bulk	through fall	Wet only	throudhfall	bulk	through fall
Składnik	Częstość poboru					
pH	miesiąc	miesiąc	7 dni	miesiąc	miesiąc	miesiąc
przewodność						
Na ⁺						
K ⁺						
NH ₄ ⁺						
Mg ²⁺						
Ca ²⁺						
Fe					-	-
Zn					miesiąc	miesiąc
Mn						
Pb						
Cd						
Ni						
As						
Cu	-	-		miesiąc	-	-
Co	-	-		-	-	-
Cr	-	-		-	-	-
V	-	-		-	-	-
Se	-	-		-	-	-
F ⁻	miesiąc	miesiąc	7 dni	miesiąc	miesiąc	miesiąc
Cl ⁻						
NO ₃ ⁻						
SO ₄ ²⁻						
Hg	-	-	-	-	-	-

Sr			-		-			-		
DOC	miesiąc	miesiąc	-		miesiąc		miesiąc	miesiąc	-	
P-sum			-		-				-	
DN			-		-				-	
Al	-	-	-				-	-	-	
N-sum	-	-	-		miesiąc		-	-	-	
P_PO4	-	-	-				-	-	-	
zasadowość	-	-	-		miesiąc		-	-	-	
Cox	-	-	-		-		-	-	-	
Nazwa Stacji	Modry potok		Polomka		Salacova Lhota		Loukov		Zelivka	
Długość geogr.	15° 42' 48,998"E		15° 46' 10,000"E		15° 0' 0,000"E		15° 20' 46,001"E		15° 13' 46,999"E	
Szerokość geogr.	50° 42' 47,999"N		49° 47' 29,002"N		49° 32' 0,000"N		49° 38' 10,004"N		49° 40' 31,000"N	
Wysokość n. p.m.	1010 m		512 m		557 m		500 m		440 m	
Właściciel stacji	CGS		CGS		CGS		CGS		VOULHM	
Program pomiarowy	Monitoring geochemiczny		Monitoring geochemiczny		Monitoring geochemiczny		Monitoring geochemiczny		ICP Forests	
Metoda poboru	bulk	through fall	bulk	through fall	bulk	through fall	bulk	through fall	bulk	through fall
Składnik	Częstość poboru									
pH										
przewodność										
Na ⁺										
K ⁺										
NH ₄ ⁺	miesiąc	miesiąc	miesiąc	miesiąc	miesiąc	miesiąc	miesiąc	miesiąc	miesiąc	miesiąc
Mg ²⁺										
Ca ²⁺										
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-		
Zn										
Mn										
Pb									-	-
Cd	miesiąc	miesiąc	miesiąc	miesiąc	miesiąc	miesiąc	miesiąc	miesiąc	-	-
Ni									-	-
As									-	-
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-	miesiąc	miesiąc
Co	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
V	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Se	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

F ⁻	miesiąc	miesiąc	miesiąc	miesiąc	miesiąc	miesiąc	miesiąc	miesiąc	miesiąc	miesiąc
Cl ⁻										
NO ₃ ⁻										
SO ₄ ²⁻										
Hg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sr	miesiąc	miesiąc	miesiąc	miesiąc	miesiąc	miesiąc	miesiąc	miesiąc	-	-
DOC									miesiąc	miesiąc
P-sum									-	-
DN									-	-
Al	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N-sum	-	-	-	-	-	-	-	-	miesiąc	miesiąc
P_PO4	-	-	-	-	-	-	-	-		
zasadowość	-	-	-	-	-	-	-	-		
Cox	-	-	-	-	-	-	-	-		
Nazwa Stacji	Kucharovice		Buchlovice-Med.		Maruska		Bily Kriz		Cervik	
Długość geogr.	16° 5´ 8,709"E		17°16´20,997"E		17°49´39,925"E		18°32´18,819"E		18°23´0,000"E	
Szerokość geogr.	48°52´52,810"N		49°4´20,005"N		49°21´56,629"N		49°30´9,393"N		49°27´0,003"N	
Wysokość n. p.m.	334 m		350 m		664 m		890 m		640 m	
Właściciel stacji	CHMU		VULHM		CHMU		CHMU		VULHM	
Program pomiarowy	Monitoring depozycji atmosferycznej		ICP Forests				Monitoring depozycji atmosferycznej		Monitoring geochemiczny	
Metoda poboru	wet only		bulk	through fall	wet only		wet only		bulk	through fall
Składnik	Częstość poboru									
pH	7 dni	miesiąc	miesiąc	7 dni	7 dni	miesiąc	miesiąc			
przewodność										
Na ⁺										
K ⁺										
NH ₄ ⁺										
Mg ²⁺										
Ca ²⁺										
Fe								-	-	
Zn								miesiąc	miesiąc	
Mn										
Pb										
Cd										
Ni	-	-								

As		-	-				
Cu		miesiąc	miesiąc			-	-
Co		-	-			-	-
Cr		-	-			-	-
V		-	-			-	-
Se		-	-			-	-
F ⁻		miesiąc	miesiąc				
Cl ⁻						miesiąc	miesiąc
NO ₃ ⁻							
SO ₄ ²⁻						miesiąc	miesiąc
Hg	-	-	-	-	-	-	
Sr	-	-	-	-	miesiąc	miesiąc	
DOC	-	miesiąc	miesiąc	-			-
P-sum	-	-	-	-			
DN	-	-	-	-			
Al	-	miesiąc	miesiąc	-	-	-	-
N-sum	-			-	-	-	-
P_PO4	-			-	-	-	-
zasadowość	-			-	-	-	-
Cox	-	-	-	-	-	-	-
Nazwa Stacji	Klepacka		Cervena hora				
Długość geogr.	18°23'51,999"E		17°32'31,007"E				
Szerokość geogr	49°27'12,994"N		49°46'37,710"N				
Wysokość n. p.m.	650 m		749 m				
Właściciel stacji	VULHM		CHMU				
Program pomiarowy	ICP Forests		Monitoring depozycji atmosferycznej				
Metoda poboru	bulk	through fall	Wet only				
Składnik	Częstość poboru						
pH	miesiąc	miesiąc					
przewodność							
Na ⁺							
K ⁺							
NH ₄ ⁺							
Mg ²⁺							
Ca ²⁺							

Fe			7 dni
Zn			
Mn			
Pb	-	-	
Cd	-	-	
Ni	-	-	
As	-	-	
Cu	miesiąc	miesiąc	
Co	-	-	
Cr	-	-	
V	-	-	
Se	-	-	
F ⁻	miesiąc	miesiąc	
Cl ⁻			
NO ₃ ⁻			
SO ₄ ²⁻			
Hg	-	-	-
Sr	-	-	-
DOC	miesiąc	miesiąc	-
P-sum	-	-	-
DN	-	-	-
Al	miesiąc	miesiąc	-
N-sum			-
P_PO4			-
zasadowość			-
Cox	-	-	-

Objaśnienia:

DOC – rozpuszczony węgiel organiczny,

DN – rozpuszczony azot,

Cox - utleniający się węgiel.

Czeski system monitoringu chemizmu opadów jest przykładem bardzo rozbudowanego systemu badania jakości opadów atmosferycznych. W ramach monitoringu depozycji atmosferycznej poza metalami rekomendowanymi w programie EMEP (Cd, Pb, Cu, Zn, As, Cr, Ni) oznaczane są również takie metale jak: Fe, Mn, Co, V i Se. W ramach monitoringu geochemicznego oznaczane są: Zn, Mn, Pb, Cd, Ni, As i Sr. Na potrzeby programu ICP Forests oznacza się Fe, Zn, Mn, Cu.

Poza pomiarami metodami „wet only” i „bulk” na stacjach czeskich stosuje się metodę „throughfall”. Metodą tą zbierany jest opad podkoronowy. Opad podkoronowy jest uważany za najlepszy możliwy do oszacowania całkowitej depozycji atmosferycznej.

Korony drzew skutecznie „przefiltrowują” suche zanieczyszczenia, które następnie wraz z mokrym składnikiem trafiają do pojemników. Dotyczy to jednak tylko tych zanieczyszczeń, które nie podlegają znaczącej interakcji z koronami drzew takich jak siarka, ale nie azot.

Wyniki pomiarów chemizmu opadów wraz z wynikami monitoringu jakości powietrza są publikowane w raportach rocznych, dostępnych na stronie CHMU. Do opracowań wyników pomiarów, poza danymi ze stacji czeskich wykorzystywane są dane z polskich stacji monitoringowych GIOŚ oraz stacji niemieckich. Raport za rok 2020: https://www.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/grafroc/20groc/gr20cz/20_rocenka_UKO_v4_WEB_ISBN.pdf

Niemcy

W Niemczech pomiary w ramach programu EMEP prowadzone są przez Niemiecką Federalną Agencję Środowiska (UBA) oraz Instytut Badań Troposfery w Lipsku (TROPOS) na 7 stacjach. Na 6 z tych stacji zarządzanych przez Niemiecką Agencję Środowiska (Westerland, Waldhof, Schauinsland, Neuglobsow, Schmücke, Zingst) pobierane są próbki opadu atmosferycznego w celu określenia ich parametrów (tabela 4.27). Na 5 stacjach: Waldhof, Schauinsland, Neuglobsow, Schmücke, Zingst, o czym wspomniano przy analizie krajów nadbałtyckich, realizowane są pomiary w ramach programu HELCOM.

Na wszystkich wymienionych stacjach badane są stężenia jonów nieorganicznych (siarczany, azotany, chlorki, jony amonowe, magnez, sód, wapń, potas), a także pH, przewodność oraz ilość opadów. Do tego celu pobierane są próbki opadu mokrego, przy czym na stacjach Waldhof, Schauinsland oraz Neuglobsow pobór odbywa się w trybie dziennym, natomiast na pozostałych stacjach w trybie tygodniowym. Pomiar pH wykonywany jest przy użyciu pH-metru, przewodność przy użyciu czujnika konduktometrycznego, ilość opadu oznaczana jest metodą grawimetryczną, a pozostałe składniki za pomocą chromatografii jonowej (IC).

Na tych stacjach pobierane są również próbki na oznaczanie metali ciężkich w opadzie atmosferycznym. Na wszystkich stacjach oznaczane są stężenia arsenu, kadmu, chromu, kobaltu, miedzi, żelaza, ołowiu, manganu, molibdenu, niklu, antymonu, selenu, tytanu, talu, wanadu oraz cynku. Rtęć oznaczana jest na wszystkich stacjach, z wyjątkiem stacji Neuglobsow. Do oznaczeń powyższych składników pobierane są tygodniowe próbki opadu mokrego, w których zawartość poszczególnych składników oznaczana jest metodą spektrometrii mas sprzężonej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS), z wyjątkiem rtęci, w przypadku której wykorzystywana jest metoda atomowej spektrometrii absorpcyjnej z techniką zimnych par (CV-AFS).

Dodatkowo na wybranych stacjach wykonywany jest pobór miesięcznych próbek opadu mokrego w celu oznaczania zawartości trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO). W próbkach pobieranych na stacjach Westerland, Waldhof oraz Zingst oznaczane są stężenia WWA, PCB, HCB, DDT, HCH, PCO, natomiast na stacjach Schauinsland i Schmücke tylko WWA. Zawartość powyższych składników oznaczana jest w próbkach metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS).

Tabela 4.27 Stacje badania opadu atmosferycznego w Niemczech uczestniczące w międzynarodowych programach EMEP i HELCOM [opracowania własne na podstawie danych bazodanowych EBAS]

Stacja	Westerland	Waldhof	Schauinsland	Neuglobsow	Schmücke	Zingst
Długość geograficzna	08°18'35"E	10°45'34"E	07°54'31"E	13°02'00"E	10°46'00"E	12°44'00"E
Szerokość geograficzna	54°55'32"N	52°48'08"N	47°54'53"N	53°10'00"N	50°39'00"N	54°26'00"N
Wysokość n.p.m.	12 m	74 m	1205 m	62 m	937 m	1 m
Program pomiarowy	EMEP	EMEP, HELCOM	EMEP GAW/WMO HELCOM ICOS	EMEP GAW/WMO HELCOM ICP-Forest	EMEP, HELCOM	EMEP, HELCOM
Metoda poboru	opad mokry	opad mokry	opad mokry	opad mokry	opad mokry	opad mokry
Składnik/ parametr	Częstotliwość poboru					
Ilość opadu	tygodniowy	dobowy	dobowy	dobowy	tygodniowy	tygodniowy
pH						
Przewodność						
SO ₄ ²⁻						
NO ₃ ⁻						
NH ₄ ⁺						
Cl ⁻						
Na ⁺						
Mg ²⁺						
K ⁺						
Ca ²⁺						
As	tygodniowy	tygodniowy	tygodniowy	tygodniowy	tygodniowy	tygodniowy
Cd						
Cr						
Co						
Cu						
Fe						
Pb						
Mn						
Mo						
Ni						
Sb						
Se						
Ti						
Tl						
V						

Stacja	Westerland	Waldhof	Schauinsland	Neuglobsow	Schmücke	Zingst
Zn						
Hg				-		
WWA			miesięczny		miesięczny	
PCB						
HCB						
DDT	miesięczny	miesięczny	-	-	-	miesięczny
HCH						
PCO						

4.3 Wytyczne i wymagania dotyczące monitorowania chemizmu opadów atmosferycznych opracowane w ramach Konwencji w sprawie transgranicznego zanieczyszczania powietrza na dalekie odległości, w tym EMEP i powiązanych międzynarodowych programów współpracy (International Cooperative Programmes - ICP's, tj. ICP Forest i ICP Integrated Monitoring)

Obowiązujące obecnie wytyczne dla sieci EMEP zawarte zostały w dokumencie *Strategia monitoringu dla Wspólnego Programu Monitoringu i Oceny Przenoszenia Zanieczyszczeń Powietrza na Dalekie Odległości w Europie na lata 2020-2029 (EMEP, 2019: Decision 2019/1)*, który zastąpił poprzedni dokument obowiązujący w latach 2010–2019.

Celem prac w ramach EMEP jest wypełnienie zapisów protokołu 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).

W szczególności zaś do zadań programu należą:

- dostarczanie danych obserwacyjnych i modelowych dotyczących stężeń zanieczyszczeń powietrza, wskaźników depozycji, emisji i przepływów transgranicznych w skali regionalnej oraz określanie ich tendencji w czasie;
- identyfikacja źródeł stężeń i depozycji zanieczyszczeń oraz ocena reakcji na zmiany emisji;
- poprawa zrozumienia procesów chemicznych i fizycznych istotnych dla oceny wpływu zanieczyszczeń powietrza na ekosystemy, zdrowie ludzkie, materiały i klimat w celu wsparcia rozwoju opłacalnych strategii redukcji emisji;
- badanie w środowisku stężenia nowych substancji chemicznych, które mogą wymagać uwagi Konwencji w przyszłości.

Na poziomie europejskim obserwacje EMEP mają fundamentalne znaczenie w odniesieniu do *Dyrektywy Unii Europejskiej w sprawie jakości powietrza i czystszej jakości powietrza dla Europy* (Dyrektywa 2008/50/WE, tzw. dyrektywa CAFE) oraz *Dyrektywy w sprawie krajowych pułapów emisji* (Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2016/2284 z dnia 14 grudnia 2016 r. w sprawie redukcji krajowych emisji niektórych rodzajów zanieczyszczeń atmosferycznych, zmiany dyrektywy 2003/35/WE oraz uchylenia dyrektywy 2001/81/WE, tzw. dyrektywa NEC) i istnieją ścisłe powiązania między wymogami monitorowania EMEP, a tymi Dyrektywami. Ponadto obserwacje

EMEP są wykorzystywane jako część ocen sytuacji w zakresie jakości powietrza w Europie dokonywanej przez Europejską Agencję Środowiska (EEA), a ponadto stacje EMEP zwykle przekazują część swoich danych do bazy danych Europejskiej Agencji Środowiska.

Strategia monitoringu na lata 2020-2029 konsoliduje przyjęte metody i dążenia działań monitoringowych w celu zapewnienia spójnych i adekwatnych danych obserwacyjnych wspierających cele EMEP. Ponadto wprowadza pewne drobne zmiany do szczegółowych wymagań w celu zaspokojenia potrzeb EMEP na nadchodzącą dekadę.

EMEP formułuje wymagania, polegające na zróżnicowaniu zakresów programu pomiarowego, dla różnych poziomów stacji określonych w strategii monitoringu.

Poziom 1. Głównym celem stacji monitoringu na poziomie 1 jest dostarczenie wieloletnich pomiarów fizycznych i chemicznych głównych parametrów EMEP. Działania na poziomie 1 powinny być priorytetem przy rozszerzaniu sieci monitoringu na obszarach o niewielkiej liczbie stacji, takich jak Europa Wschodnia, Kaukaz oraz Azja Środkowa i Europa Południowo-Wschodnia. Pomiary na poziomie 1 obejmują parametry wymagane do opisanie podstawowych aspektów chemii troposfery i szybkości depozycji substancji biorących udział w cyrkulacji w atmosferze: pyłu zawieszonego (PM), utleniaczy fotochemicznych, związków zakwaszających i eutrofizujących oraz metali ciężkich. Wymagania obejmują również standardowe parametry meteorologiczne, które można pozyskać z pobliskiej stacji meteorologicznej, o ile są reprezentatywne.

Poziom 2. Pomiary parametrów poziomu 2 powinny być wykonywane na stacjach, na których wykonywane są pomiary na poziomie 1. Potencjalne dodatkowe parametry obejmują: większą rozdzielczość czasową; wiarygodne informacje o dystrybucji gazu/cząstek dla związków pólnotnych; specjację/pomiar prekursorów utleniaczy fotochemicznych (tlenków azotu (NO_x) i lotnych związków organicznych (LZO); fizyczne i optyczne własności aerozoli (w tym sadza, ang. *black carbon*); grubość optyczną aerozolu; dalszą specjację chemiczną cząstek (węgiel elementarny i organiczny w PM_{10} , pył mineralny); znaczniki do określenia pochodzenia masy powietrza i roli wpływów antropogenicznych vs. naturalnych, metanu (CH_4) i halowęglowodorów. W przypadku metali ciężkich program poziomu 2 obejmuje stężenia w powietrzu kadmu (Cd) i ołowiu (Pb), które są pierwszym priorytetem (oraz miedzi (Cu), cynku (Zn), arsenu (As), chromu (Cr) i niklu (Ni) jako drugi priorytet), a także rtęci (Hg) w opadach atmosferycznych i powietrzu (całkowita rtęć w stanie gazowym, TGM). Monitorowanie trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO) na poziomie 2 powinno w idealnym przypadku obejmować pomiary kongenerów lub izomerów, zarówno w powietrzu, jak i w opadzie (wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), polichlorowane bifenyle (PCB), heksachlorobenzen (HCB), chlordan, heksachlorocykloheksany (HCH) dichlorodifenyldichloroetan i dichlorodifenyldichloroetylen (DDT/DDE). Pełne wdrożenie wszystkich wymienionych powyżej parametrów nie jest jednak wymagane w celu zapewnienia zgodności ze strategią monitoringu; zaleca się, by program stacji poziomu 1 stopniowo aktualizować w celu uwzględnienia zmiennych obowiązkowych dla poziomu 2.

Celem programu jest funkcjonowanie co najmniej 30 stacji dostarczających dane poziomu 2 w całej domenie EMEP. Zmienne poziomu 2 są definiowane zgodnie z zagadnieniami, które państwa-strony prowadzące tam pomiary mogą wybrać, przy czym

mogą skoncentrować się na rozważeniu swoich własnych priorytetów krajowych, pamiętając, że o ile nie jest to dla nich ważne, nie wszystkie pomiary muszą zostać uwzględnione w programie badań. Stacja, która rozszerzy swój program o wymagania zarówno poziomu 1, jak i poziomu 2, będzie określana mianem „superstacji EMEP”.

Poziom 3 – pomiary poziomu 3 opierają się na krótkoterminowych badaniach i kampaniach pomiarowych i mogą być prowadzone w innych miejscach niż stacje pomiarowe dostarczające dane poziomu 1 i 2. Interesujące parametry dla stacji poziomu 3 EMEP to: pomiary strumienia suchej depozycji (siarka, azot, ozon, LZO, Hg, inne); pionowe profile ozonu i aerozoli (SODAR lub LiDAR), obserwacje TZO i Hg w środowisku innym niż atmosfera; specjacja chemiczna węgla organicznego (OC) w aerozolach, pomiary dwutlenku węgla (CO₂) i podtlenku azotu (N₂O) wykonane na stacjach EMEP w powiązaniu z innymi systemami monitorowania oraz informacje o izotopach węgla organicznego i LZO. Lista nie jest kompletna i mogą być do niej dodane inne parametry, gdy staną się one istotne dla EMEP. Obserwacje poziomu 3 są dobrowolną częścią działań monitoringowych i realizowane we współpracy z szerszą społecznością naukową.

W poniższych tabelach (tabela 4.28, 4.29) przedstawiono zestawienie zmiennych, które należy mierzyć na podstawowych stacjach EMEP, w ramach badania chemizmu opadów atmosferycznych.

Tabela 4.28 Poziom 1. ‘zmienne, które należy mierzyć na wszystkich stacjach podstawowych sieci EMEP’ [opracowanie własne na podstawie Monitoring strategy..., EMEP 2019].

Poziom 1. ‘zmienne, które należy mierzyć na wszystkich stacjach podstawowych sieci EMEP’		Zalecana rozdzielczość czasowa
Związki nieorganiczne w opadach	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , H ⁺ (pH), Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Cl ⁻ , suma opadu	24 godziny
Metale ciężkie w opadach	Cd, Pb (pierwszy priorytet), Cu, Zn, As, Cr, Ni (drugi priorytet)	7 dni
Meteorologia	suma opadu (RR), temperatura powietrza (T), kierunek wiatru (dd), prędkość wiatru (ff), wilgotność względna (rh), ciśnienie atmosferyczne (pr)	24 godziny (RR), pozostałe 1 godzina

Tabela 4.29 Poziom 2 - 'zmienne, które należy mierzyć na wybranych stacjach EMEP, w uzupełnieniu poziomu 1, stacje EMEP poziomu 2' [opracowanie własne na podstawie Monitoring strategy..., EMEP 2019].

Poziom 2 - 'zmienne, które należy mierzyć na wybranych stacjach EMEP, w uzupełnieniu poziomu 1, stacje EMEP poziomu 2'		Zalecana rozdzielczość czasowa
Rtęć w opadzie	Hg	7 dni
TZO w opadzie	związki WWA, związki PCB, HCB, chlordan, związki HCH, DDT/DDE	7 dni

Na stacjach poziomu 3. EMEP nie są przewidziane badania chemizmu opadów.

Informacje na temat metod referencyjnych do stosowania w ramach sieci EMEP znajdują się w podręczniku *EMEP Manual for Sampling and Chemical Analysis* (Manual EMEP, 2014) oraz w sekcji *Zapewnienie jakości/Kontrola jakości* (*Quality Assurance/Quality Control, QA/QC*), dostępnej na stronie internetowej Centrum Koordynacji ds. Chemii EMEP (CCC/EMEP): www.emep.int; <https://projects.nilu.no/ccc/index.html>

Wytyczne zestawiono w tabeli 4.30.

Rozdzielczość czasowa pomiarów zasadniczo nie powinna przekraczać 24 godzin. Jeśli istnieją odpowiednie metody, zaleca się wyższą rozdzielczość czasową. Jednak poszczególne kraje mogą zobowiązać się do monitorowania z niższą rozdzielczością czasową (maksymalnie 7 dni), gdy czynność pomiarowa wymaga znacznych nakładów finansowych, przez co ciągle, zintegrowane w czasie pobieranie próbek w rozdzielczości 24-godzinnej jest niemożliwe do przeprowadzenia.

Podobnie, należy rozważyć dłuższe czasy pobierania próbek, jeśli poziomy stężenia są tak niskie, że mogą pojawić się problemy z granicami wykrywalności. Należy też zachować szczególną ostrożność, by uniknąć próbkowania w rozdzielczości czasowej wpływającej na jakość danych, na przykład, jeśli metody są narażone na artefakty próbkowania. W takich przypadkach zaleca się kontynuowanie dotychczasowej praktyki ograniczania się do poboru kilku krótkoterminowych zintegrowanych próbek w tygodniu w miejsce długich okresów poboru (na przykład nie zaleca się poboru prób tygodniowych i miesięcznych w przypadku TZO i LZO).

W zakresie rozdzielczości przestrzennej zaleca się, w przypadku zmiennych poziomu 1, aby na 100 000 km² przypadała co najmniej jedna do dwóch stacji, a w krajach o powierzchni większej niż 10 000 km² - co najmniej jeden punkt pomiarowy. Zaleca się, aby małe kraje o dużym zróżnicowaniu geograficznym i klimatycznym dodatkowo zwiększały gęstość sieci stacji, biorąc pod uwagę fakt, że należy również prowadzić monitoring w regionach górskich.

W przypadku zmiennych poziomu 2 w państwach o powierzchni większej niż 50 000 km² powinna działać co najmniej jedna taka stacja. Strony mają jednak możliwość wyboru i skoncentrowania się na zmiennych odzwierciedlających ich krajowe priorytety. Jeżeli istnieją przeszkody lub ograniczenia finansowe dotyczące wdrażania programów monitoringu, należy zbadać możliwości współpracy regionalnej w zakresie

eksploatacji stacji. Większość istniejących stacji poziomu 2 EMEP stanowi obecnie część infrastruktury badawczej sieci ACTRIS (*Aerosol, Clouds and Trace Gases Research Infrastructure*), to jest sieci aerozoli, chmur i gazów śladowych, która to sieć w swoim zakresie prac skupia się wyłącznie na gazach i aerozolach.

Pomiary poziomu 3 są dobrowolne i nie są określone żadne szczególne wymagania w odniesieniu do gęstości stacji.

Kluczową sprawą dla sieci EMEP jest dopilnowanie, by pomiary spełniały wymagania dotyczące zapewnienia jakości, kontroli jakości i raportowania danych. Formaty raportowania, jak również kryteria dotyczące oprzyrządowania i metod analitycznych są również zdefiniowane i dostępne na stronie internetowej Chemical Coordinating Centre (CCC EMEP) <https://ebas-submit.nilu.no/SOPs>

Dopuszcza się stosowanie innych metod poboru i analiz pod warunkiem, że można udowodnić, że jakość uzyskanych danych jest równoważna.

Tabela 4.30 Zakres obowiązkowy i dobrowolny monitoringu zanieczyszczeń w opadzie atmosferycznym zgodnie ze Strategią EMEP (matryca: opad mokry) [opracowanie własne na podstawie Monitoring strategy..., EMEP 2019].

Poziom	Grupa parametrów	Parametr	Częstość pobierania próbki
Poziom 1 - "zmienne do pomiaru we wszystkich podstawowych lokalizacjach EMEP"	Związki nieorganiczne w opadzie	SO ₄ ²⁻	24 godziny
		NO ₃ ⁻	24 godziny
		NH ₄ ⁺	24 godziny
		H ⁺ (pH)	24 godziny
		Na ⁺	24 godziny
		K ⁺	24 godziny
		Ca ²⁺	24 godziny
		Mg ²⁺	24 godziny
		Cl ⁻	24 godziny
	Metale ciężkie w opadzie	Cd	7 dni
		Pb	7 dni
		Cu	7 dni
		Zn	7 dni
		As	7 dni
		Cr	7 dni
		Ni	7 dni
	Meteorologiczne	Wysokość opadów	24 godziny
		temperatura (T)	1 godzina

Poziom	Grupa parametrów	Parametr	Częstość pobierania próbki
		kierunek wiatru (dd)	1 godzina
		prędkość wiatru (ff)	1 godzina
		wilgotność względna (rh)	1 godzina
		ciśnienie atmosferyczne (pr)	1 godzina
Poziom 2 - "dodatkowe zmiennie do pomiaru w podzbiorze stanowisk - stanowiska EMEP poziomu 2"	Rtęć w opadzie	Hg	7 dni
	POPs (TZO) w opadzie	WWA	7 dni
		PCB (polichlorowane bifenyle)	7 dni
		HCB (heksachlorobenzen)	7 dni
		chlordan	7 dni
		HCH	7 dni
		DDT/DDE (dichlorodifenylotrichloroetan/ dichlorodifenyldichloroetylen)	7 dni

EMEP Manual tj. *Podręcznik pobierania próbek i analizy chemicznej* (Manual EMEP, 2014) jest dokumentem, w którym opisano standardowe zalecane metody pobierania próbek i analizy chemicznej dla sieci pomiarowej EMEP. Nie jest aktualizowana jego wersja papierowa, natomiast stale zmieniana i uzupełniana jest wersja online podręcznika, znajdująca się na stronie EMEP www.nilu.no/projects/ccc/manual/

Na przestrzeni lat zmieniały się zarówno metody poboru prób, jak i metody oznaczania substancji, wiele zostało zastąpionych nowymi i lepszymi metodami, ponadto wciąż pojawia się szereg nowych związków chemicznych, które nie znajdowały się dotąd w kręgu zainteresowania programu, a wymagających monitorowania, dla których należy dostosować metodyki. Podręcznik rozszerzono o rozdział dotyczący zapewnienia jakości. W nadchodzących latach spodziewane są również inne poprawki i rozszerzenia w podręczniku.

Reprezentatywność stacji jest bardzo istotną, o ile nie najistotniejszą kwestią dla sieci pomiarowej, takiej jak EMEP. W przypadku EMEP stacja musi być zlokalizowana w taki sposób, aby jakość powietrza i opadów były reprezentatywne dla większego obszaru. Aby warunek był spełniony, należy unikać wpływów i zanieczyszczeń ze źródeł lokalnych. W rozdziale 2 Manualu (Manual EMEP, 2014) podano odległości od potencjalnych źródeł, w jakich powinna znajdować się stacja. W praktyce należy unikać źródeł emisji dwutlenku siarki i tlenków azotu w promieniu najbliższych 100 m, a emisja w promieniu najbliższych 2 km powinna być mniejsza niż 100 kg/rok, w promieniu najbliższych 20 km mniejsza niż 1000 kg/rok. Ponadto należy wziąć pod uwagę lokalne

warunki meteorologiczne, takie jak przeważające kierunki wiatru czy tworzenie się zastoisk powietrza. W przypadku opadów atmosferycznych lokalne źródła emisji dwutlenku siarki lub tlenków azotu mają zwykle mniejsze znaczenie, natomiast należy unikać źródeł pyłu i amoniaku. Wytyczne określające minimalne odległości od źródeł emisji przytoczono w poniższej tabeli.

Lokalizacja kolektora powinna być zgodna z wymaganiami lokalizacyjnymi WMO dla deszczomierzy. Nie powinno być żadnych przeszkód, takich jak drzewa, powyżej 30° od obrzeża kolektora opadów, należy unikać budynków, żywopłotów lub elementów topograficznych, które mogą powodować wstępujące/zstępujące ruchy powietrza. Przy lokalizacji próbnika zaleca się uwzględnienie kierunków wiatru dominujących podczas opadów atmosferycznych.

Szczególny niepokój budzi sedymentacja cząstek pyłu glebowego z najbliższego otoczenia. Należy unikać dróg żwirowych, podwórek i pól uprawnych w najbliższej okolicy w odległości od 100 m do 1 km. Innymi potencjalnymi lokalnymi źródłami zanieczyszczenia mogą być domy opalane drewnem, torfem lub węglem. Wskaźnikiem takiego zanieczyszczenia jest potas. Należy również unikać lokalnych wysokich źródeł amoniaku pochodzących z działalności rolniczej (tabela 4.31).

Do pracy próbników opadu mokrego niezbędne jest zasilanie w energię elektryczną. Do obsługi miejsca pobierania próbek potrzebne jest małe pomieszczenie w budynku lub kontener do przechowywania próbek, sprzętu i dokumentów. Konieczne jest wyposażenie takiej minipracowni w lodówkę do przechowywania zebranych próbek opadów.

Tabela 4.31 Wytyczne dla stacji EMEP dotyczące minimalnej odległości od źródeł zanieczyszczeń (wg EMEP manual for sampling and chemical analysis. (Manual EMEP, 2014); aktualna wersja dostępna na stronie <https://projects.nilu.no/ccc/manual/index.html>)

Typ	Minimalna odległość	Komentarz
Duże źródła zanieczyszczeń (miasta, elektrownie, główne autostrady)	50 kilometrów	W zależności od panujących kierunków wiatru
Ogrzewanie domów na małą skalę węglem, olejem opałowym lub drewnem	100 metrów	Tylko jedno źródło emisji w minimalnej odległości
Mniejsze drogi	100 metrów	Do 50 pojazdów na dobę
Główne drogi	500 metrów	Do 500 pojazdów na dobę
Stosowanie obornika, pomieszczenia dla zwierząt	2 km	W zależności od liczby zwierząt i wielkości pastwiska lub nawożonego pola

Typ	Minimalna odległość	Komentarz
Wypas zwierząt domowych na pastwiskach, lub nawożone pola	500 metrów	W zależności od liczby zwierząt i wielkości pastwisk lub nawożonego pola

Kolejnym, istotnym elementem zapewniającym poprawność poboru prób jest usytuowanie stacji badawczej w terenie. Teren musi być również reprezentatywny w odniesieniu do ekspozycji na masy powietrza. Należy unikać dolin lub miejsc, w których mogą tworzyć się zastoiska powietrza w warunkach inwersji, a także szczytów górskich i przełęczy. Najlepsze są dobrze oświetlone miejsca na umiarkowanym połać terenie lub, jeśli nie można uniknąć dolin, po stronie doliny powyżej najbardziej wyraźnej nocnej warstwy inwersji. Nie zaleca się również lokalizacji nadmorskich z wyraźnymi zmianami wiatru w ciągu dnia, spowodowanymi efektem bryzy lądowo-morskiej. Ponieważ roślinność pochłania wiele zanieczyszczeń powietrza, należy również unikać sytuacji, w których osłonięcie przez roślinność, np. szpaler drzew, powoduje zmniejszenie stężenia, gdy wiatr wieje z określonego kierunku.

Należy również mieć na uwadze, że korelacja przestrzenna pomiędzy zmierzonymi stężeniami zanieczyszczeń powietrza w Europie jest wysoce anizotropowa. Zależy od położenia i siły źródeł emisji, kierunków wiatru, topografii oraz właściwości chemicznych i fizycznych różnych zanieczyszczeń, zatem zaleca się by odległość między stanowiskami w centralnych częściach Europy wynosiła 150-200 km.

Celem pobierania próbek i analizy chemicznej opadów atmosferycznych w sieci EMEP jest zasadniczo uzyskanie dokładnych wartości stężenia poszczególnych składników opadu, by móc je potem wykorzystać do oszacowania depozycji po pomnożeniu stężenia przez wysokość opadów, zarówno dla krótkich (dzień-miesiąc), jak i dłuższych okresów.

W przypadku dalekiego transportu zanieczyszczeń i ich depozycji szczególnie ważne są stężenia jonów siarczanowych, amonowych i azotanowych w opadach atmosferycznych. Jednakże oznaczanie jednego lub więcej składników soli morskiej (Na, Cl, Mg) jest również konieczne w celu określenia frakcji stężenia siarczanów, spowodowanej obecnością aerozolu morskiego; natomiast oznaczanie głównych kationów zasadowych Ca, K i Mg jest pożądane w celu wskazania depozycji substancji zasadowych na dużą skalę, co jest potrzebne w związku z określeniem ładunków krytycznych.

Bardzo ważnym jest określenie pH i przewodności w celu wskazania ogólnego składu próbek i sprawdzenia spójności analiz chemicznych.

Należy pamiętać, by naczynie do poboru prób było zbudowane z materiału, który nie zmienia składu chemicznego próbki. Zarówno naczynie do poboru próby, jak również wszystkie materiały mające kontakt z próbką muszą być chemicznie obojętne. Wskazanie to nabiera szczególnego znaczenia przy poborze prób opadu i oznaczaniu metali ciężkich.

Próbki należy pobierać codziennie, o tej samej godzinie, o której w danej sieci pomiarowej odczytywane są wskazania deszczomierza. Zwykle będzie to godzina 08:00 czasu lokalnego. Codzienne pobieranie próbek obejmuje takie czynności jak przeniesienie próbki do butelki do przechowywania i transportu próbek, pomiar objętości próbki oraz dokładne umycie i wyczyszczenie używanego sprzętu. Dla każdej stacji musi zostać opracowana szczegółowa, pisemna standardowa procedura operacyjna, która powinna znajdować się na stacji w łatwo dostępnym miejscu.

Manual zawiera również informacje o zalecanych przez EMEP metodach analiz chemicznych. Większość głównych jonów w próbkach opadów można oznaczyć metodą chromatografii jonowej, która jest ogólnie zalecaną metodą dla anionów, takich jak chlorki, azotany i siarczany. Tabela 4.31 poniżej zawiera listę zalecanych i alternatywnych metod, z odesłaniem do rozdziału 4 podręcznika (Manual EMEP, 2014), gdzie poszczególne procedury są szczegółowo opisane.

Poniżej, w tabeli 4.32, zestawiono program pomiarowy EMEP i zalecane metody opisane w instrukcji *EMEP Manual for sampling and chemical analysis*. (Manual EMEP, 2014) (link: <https://projects.nilu.no/ccc/manual/index.html>).

Tabela 4.32 Program pomiarowy EMEP i zalecane metody (wg EMEP Manual for sampling and chemical analysis. (Manual EMEP, 2014); aktualna wersja dostępna na stronie <https://projects.nilu.no/ccc/manual/index.html>)

Opady atmosferyczne				
Składniki	Okres pomiaru	Częstość pomiaru	Metody pomiaru w terenie	Metody laboratoryjne
Ilość opadów	24 godziny / tygodniowa	dobowa / tygodniowa	deszczomierz	wagowo
SO ₄ ²⁻	24 godziny / tygodniowa	dobowa / tygodniowa	wet only	IC
H ⁺	24 godziny / tygodniowa	dobowa / tygodniowa	wet only	miareczkowanie
pH	24 godziny / tygodniowa	dobowa / tygodniowa	wet only	pH-metr
NH ₄ ⁺	24 godziny / tygodniowa	dobowa / tygodniowa	wet only	IC / indofenolowa
NO ₃ ⁻	24 godziny / tygodniowa	dobowa / tygodniowa	wet only	IC / Griess po redukcji
Na ⁺	24 godziny / tygodniowa	dobowa / tygodniowa	wet only	IC / AES
Mg ²⁺	24 godziny / tygodniowa	dobowa / tygodniowa	wet only	IC / AAS
Cl ⁻	24 godziny / tygodniowa	dobowa / tygodniowa	wet only	IC / Thiocyanate
Ca ²⁺	24 godziny / tygodniowa	dobowa / tygodniowa	wet only	IC / AAS

Opady atmosferyczne				
Składniki	Okres pomiaru	Częstość pomiaru	Metody pomiaru w terenie	Metody laboratoryjne
K ⁺	24 godziny / tygodniowa	dobowa / tygodniowa	wet only	IC / AES
przewodność	24 godziny / tygodniowa	dobowa / tygodniowa	wet only	czujnik konduktometryczny
Cd, Pb (w pierwszej kolejności)	tygodniowa	tygodniowa	wet only	ICP-MS / GF-AAS
Cu, Zn, As, Cr, Ni (w drugiej kolejności)	tygodniowa	tygodniowa		
Hg ²⁺	tygodniowa (1 pobornik) lub miesięczna (2 poborniki)	tygodniowa lub miesięczna	wet only kolektor IVL	CV-AFS
TZO (WWA, PCB, HCB, chlordan, lindan, α-HCH, DDT/DDE)	do decyzji	do decyzji	wet only	

IC (*Ion Chromatography*) – chromatografia jonowa

(*Indophenol*) – metoda indofenolowa

(Griess after reduction) - metoda spektrofotometryczna Griessa po redukcji

AES (Atomic Emission Spectrometry) - atomowa spektrometria emisyjna

AAS (Atomic Absorption Spectrometry) - atomowa spektrometria absorpcyjna

Thiocyanate - metoda spektrofotometryczna z rodankiem rtęci (II)

ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry*) - spektrometria mas sprzężona z plazmą wzbudzaną indukcyjnie

GF-AAS (*Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*) – absorpcyjna spektrometria atomowa z atomizacją w piecu grafitowym

CV-AFS (*Cold Vapour Atomic Fluorescence Spectroscopy*) - atomowa spektrometria fluorescencyjna z techniką zimnych par

Na stronie EBAS, stanowiącej bank danych dla programu EMEP, znajduje się wiele użytecznych narzędzi, np. opisane są standardowe procedury operacyjne (SOPs) dotyczące większości substancji badanych w programie EMEP <https://ebas-submit.nilu.no/SOPs>

Na stronie EBAS zawarte są również szczegółowe instrukcje dotyczące sprawdzania i przygotowywania danych pomiarowych, celem ich wysyłki, w wymaganym terminie, do EMEP. EBAS Data Submission Manual (Instrukcja raportowania danych do EBAS) zawiera schematy i formularze oraz szczegółowe informacje i wskazówki. Od kilku lat raportowanie odbywa się online za pośrednictwem i przy wykorzystaniu narzędzi umieszczonych pod adresem <https://ebas-submit.nilu.no/>

Międzynarodowe programy współpracy ICP's

Międzynarodowe programy współpracy ICP's (*International Cooperative Programmes*) zostały uruchomione na mocy Konwencji w sprawie transgranicznego zanieczyszczania powietrza na dalekie odległości (CLRTAP) w 1985 r.

ICP IM – Zintegrowany Monitoring

Międzynarodowy program współpracy w zakresie zintegrowanego monitorowania wpływu zanieczyszczenia powietrza na ekosystemy ICP IM (*International Cooperative Programme on Integrated Monitoring of Air Pollution Effects on Ecosystems*), podobnie jak inne ICP, jest programem naukowym, który koordynowany jest przez Grupę Zadań (TF). Centrum Programowe ICP IM zlokalizowane jest w Helsinkach w Fińskim Instytucie Środowiska (*Finnish Environment Institute*). Natomiast koordynacja zadań (TF) mieści się w Szwecji. Należy dodać, że aktualnie ważnym zadaniem funkcjonowania ICP IM są badania naukowe w zakresie wpływu tzw. megatrendów, przede wszystkim zmian klimatu, na ekosystemy i bioróżnorodność. Taki kierunek badań, a przede wszystkim jego rezultaty, mają być przydatne dla ramowej konwencji Narodów Zjednoczonych ws. zmian klimatu i konwencji o różnorodności biologicznej. Powyższe podejście badawcze jest zbliżone do założeń programu prowadzonego w Polsce programu ZMŚP, tj. Zintegrowanego Monitoringu Środowiska Przyrodniczego, w którym w oparciu o szczegółowe badania poszczególnych elementów środowiska przyrodniczego określany jest stan środowiska geoekosystemu, w powiązaniu ze zmianami klimatu i różnokierunkową antropopresją, wskazywane są kierunki zagrożeń, przedstawiane propozycje ochrony. System pomiarowy zlokalizowany jest przeważnie w zasięgu zlewni rzecznych lub jeziornych uznanych za reprezentatywne dla określonego regionu fizyczno-geograficznego. Zgodnie z wymogami ICP IM, w zlewniach eksperymentalnych ZMŚP możliwe jest określenie bilansu energetycznego i materialnego. W ramach ZMŚP prowadzone są systematyczne obserwacje zmian użytkowania terenu. Wszelkie zmiany związane z zarządzaniem obszarem zlewni, zgodnie z zaleceniami ICP IM, są odpowiednio dokumentowane.

Jednym z podprogramów ICP IM (źródło: Manual ICP IM) jest program chemizmu opadów (tabela 4.33). Celem podprogramu jest ilościowe określenie wpływu opadów i jonów w opadach (depozycja mokra) do zintegrowanego obszaru monitorowania. Osadzanie się zanieczyszczeń w ekosystemach przez opady atmosferyczne jest uważane za podstawowy czynnik wpływający na naturalne procesy zachodzące w środowisku. Głównym celem podprogramu chemizmu opadów jest pobieranie próbek i analiza chemiczna opadów, ze szczególnym uwzględnieniem związków zakwaszających i składników odżywczych.

Tabela 4.33 Podprogram ICP IM - program chemizmu opadów [źródło: Manual ICP IM]

Podprogram: Chemizm opadów	
Parametr obowiązkowy	Parametr dobrowolny
Ilość opadów	
pH i przewodność przy 25°C	
Na, K, Mg, Ca, NH ₄ ⁺	Al, Mn, Fe, As, Cd, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Zn
Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	P_całk, PO ₄ ³⁻
Zasadowość	
	S_całk, N_całk

Częstość poboru prób zależy od badanego elementu. Pobierane są próby opadów dobowe, tygodniowe lub miesięczne.

Celem badań jest uzyskanie prawidłowych wartości miesięcznych. Z uwagi na potrzebę zachowania jakości próby powinny być pobierane jak najczęściej, zalecana jest częstość co tydzień, w miarę możliwości codziennie.

Zalecana jest kontrola opadów standardowym deszczomierzem.

Większość wymagań i zaleceń programu jest zbieżna z programem EMEP. Dotyczy to np. kryteriów lokalizacyjnych, samej procedury pobierania próbek. W wielu punktach Manualu ICP IM następują odesłania do Manualu EMEP (Manual EMEP, 2014).

Opisany jest zalecany sposób przygotowania prób do analizy. Zwraca się uwagę, że próbki tygodniowe mogą być analizowane w takiej postaci, w jakiej są pobierane lub, w celu zaoszczędzenia wydatków, łączone w próby miesięczne. Jeżeli próbki są łączone, muszą być zmieszane proporcjonalnie do całkowitej objętości próbki. Należy zachować szczególną ostrożność podczas procedury łączenia, aby uniknąć zanieczyszczenia i błędów.

Zalecaną metodą oznaczania głównych jonów jest np. chromatografia jonowa. Odpowiednimi metodami alternatywnymi są na przykład atomowa spektrometria absorpcyjna dla Na, K, Ca, Mg i metody spektrometryczne dla jonów amonowych. Zalecaną metodą oznaczania pH, mocnych i słabych kwasów jest potencjometria, natomiast alternatywną określania mocnych i słabych kwasów jest metoda miareczkowania kulometrycznego (zmodyfikowane miareczkowanie Gran). Zalecaną metodą określania przewodności jest konduktometria. W przypadku wszystkich zalecanych metod analitycznych następuje odesłanie do metod zaprezentowanych w Manualu EMEP (Manual EMEP, 2014).

[ICP Forests - Międzynarodowy program współpracy w zakresie oceny i monitorowania wpływu zanieczyszczenia powietrza na lasy](#)

Międzynarodowy program współpracy w zakresie oceny i monitorowania wpływu zanieczyszczenia powietrza na lasy (ICP Forests) jest jedną z największych sieci

biomonitoringu. Jego wyniki dostarczają informacji na temat stanu lasów, zanieczyszczenia powietrza, zmian klimatu i różnorodności biologicznej.

ICP Forests monitoruje stan lasów na dwóch poziomach intensywności monitorowania (tabela 4.34):

- poziom I, którego celem jest zapewnienie okresowego przeglądu przestrzennych i czasowych zmian stanu lasów w odniesieniu do antropogenicznych i naturalnych czynników stresowych (w szczególności zanieczyszczenia powietrza) za pomocą ogólnoeuropejskiego i krajowego reprezentatywnego monitorowania na dużą skalę w ramach systematycznej sieci,
- poziom II, którego zadaniem jest lepsze zrozumienie związków przyczynowo-skutkowych między stanem ekosystemów leśnych a antropogenicznymi i naturalnymi czynnikami stresowymi (w szczególności zanieczyszczeniem powietrza) poprzez intensywne monitorowanie szeregu wybranych stałych powierzchni obserwacyjnych rozsianych po Europie oraz badanie rozwoju ważnych ekosystemów leśnych w Europie.

Monitorowanie depozycji prowadzi się dla konkretnych punktów. Pomiary należy przeprowadzać w taki sposób, aby były one dobrze rozplanowane przestrzennie w danym kraju, o ile to konieczne na wszystkich powierzchniach II rzędu. Pomiary depozycji opadów na powierzchni gruntu należy przeprowadzać na samej powierzchni. Jeżeli nie jest to możliwe, pomiary należy przeprowadzać w pobliżu powierzchni i w tym samym drzewostanie. Pomiary nie mogą w żaden sposób zakłócać innych pomiarów dotyczących gleby i roślinności. Należy zachować ostrożność, aby nie spowodować żadnych szkód na powierzchni.

Tabela 4.34 Obowiązkowe parametry pobierania próbek depozycji na standardowych powierzchniach podstawowych [ICP Forests, 2020]

Parametr obowiązkowy	Parametr dobrowolny
Ilość opadów atmosferycznych	
pH i przewodność przy 25°C	
Na, K, Mg, Ca, NH_4^+	Al, Mn, Fe i inne metale ciężkie, np. Cu, Zn, Hg, Pb, Cd, Co, Ni, Cr
Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}	P_całk, PO_4^{3-} , NO_2^-
Zasadowość całkowita, obowiązkowo dla pojedynczych próbek, jeżeli $\text{pH} > 5$	
rozpuszczony węgiel organiczny DOC, N_całk (N_całk nie jest obowiązkowy, ale jest wysoce rekomendowany)	S_całk, HCO_3^- , N_org, C_całk Stężenie HCO_3^- można otrzymać bądź z obliczeń (z pH, zasadowości całkowitej, temperatury i siły jonowej), bądź z bezpośrednich pomiarów

4.4. Wytyczne i wymagania dyrektyw UE w zakresie monitorowania depozycji atmosferycznej.

Podstawowym aktem prawnym obowiązującym w krajach Unii Europejskiej w zakresie jakości powietrza jest Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/50/WE z dnia 21 maja 2008 roku w sprawie jakości powietrza i czystsze powietrze dla Europy (Dz. Urz. UE L 152 z 11.06.2008, str.1), popularnie określana jako Dyrektywa CAFE (Clean Air for Europe= Czyste Powietrze dla Europy).

Drugim aktem prawnym równie istotnym jest Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2004/107/WE z dnia 15 grudnia 2004 r. w sprawie arsenu, kadmu, niklu, rtęci i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w otaczającym powietrzu (Dz. Urz. UE L 23 z 26.01.2005, str.3).

Ponadto znaczenie ma Decyzja Wykonawcza Komisji Wspólnot Europejskich z dnia 12 grudnia 2011 r. ustanawiająca zasady stosowania dyrektyw 2004/107/WE i 2008/50/WE Parlamentu Europejskiego i Rady w odniesieniu do systemu wzajemnej wymiany informacji oraz sprawozdań dotyczących jakości otaczającego powietrza (2011/850/EU).

Należy wspomnieć, że Dyrektywa 2008/50/WE skonsolidowała i zastąpiła przepisy wcześniejszej Dyrektywy Rady 96/62/WE z dnia 27 września 1996 r. w sprawie oceny i zarządzania jakością otaczającego powietrza (1996/62/WE), oraz trzech z jej czterech dyrektyw pochodnych: pierwszej dyrektywy pochodnej tj. dyrektywy Rady 1999/30/WE z dnia 22 kwietnia 1999 r. odnoszącej się do wartości dopuszczalnych dla dwutlenku siarki,

dwutlenku azotu i tlenków azotu oraz pyłu i ołowiu w otaczającym powietrzu (1999/30/WE), drugiej dyrektywy pochodnej 2000/69/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 16 listopada 2000 r. dotyczącej wartości dopuszczalnych benzenu i tlenku węgla w otaczającym powietrzu (2000/69/WE) oraz trzeciej dyrektywy pochodnej 2002/3/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 12 lutego 2002 r. odnoszącej się do ozonu w otaczającym powietrzu (2002/3/WE), jak również decyzję 97/101/WE. Czwarta dyrektywa pochodna, wspomniana wcześniej Dyrektywa 2004/107/WE, pozostała w mocy z zastrzeżeniem, że gdy zgromadzone zostanie wystarczające doświadczenie związane z jej wdrożeniem można będzie rozważyć połączenie jej przepisów z przepisami dyrektywy 2008/50/WE.

W preambule do Dyrektywy CAFE, już w pierwszym punkcie przytacza się, że szósty wspólnotowy program działań w zakresie środowiska naturalnego, przyjęty na mocy decyzji nr 1600/2002/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 22 lipca 2002 r. stwierdza konieczność redukcji zanieczyszczeń do poziomów, które minimalizują skutki ich szkodliwego działania na zdrowie ludzkie, ze szczególnym uwzględnieniem populacji wrażliwych oraz środowiska jako całości, potrzebę poprawy monitorowania i oceny jakości powietrza, w tym również depozycji zanieczyszczeń, a także potrzebę informowania społeczeństwa.

Dalej w preambule zaznacza się, by w celu zapewnienia odpowiedniej reprezentatywności i porównywalności danych dotyczących jakości powietrza w obrębie całej Wspólnoty do oceny jakości powietrza stosowano znormalizowane techniki pomiaru i wspólne kryteria zarówno w odniesieniu do liczby, jak i rozmieszczenia stacji pomiarowych. Do celów oceny jakości powietrza można zastosować metody inne niż pomiary i dlatego konieczne jest określenie kryteriów stosowania i wymaganego stopnia dokładności takich metod. Szczegółowe pomiary zanieczyszczenia powietrza, zwłaszcza w zakresie drobnego pyłu zawieszonego należy prowadzić na stacjach monitoringu tła pozamiejskiego. Pomiary te powinny być przeprowadzane zgodnie z programem współpracy w zakresie monitoringu i oceny przenoszenia na dalekie odległości zanieczyszczeń powietrza w Europie (EMEP), ustanowionym na mocy Konwencji z 1979 roku w sprawie transgranicznego zanieczyszczania powietrza na dalekie odległości.

W art. 2 ust. 3 Dyrektywy zdefiniowano sformułowanie „poziom”, który oznacza tu stężenie zanieczyszczenia w powietrzu lub jego depozycję na powierzchniach w określonym czasie. Zatem w Dyrektywie każde użyte słowo „poziom” może oznaczać depozycję.

W myśl Dyrektywy 2008/50/WE państwa członkowskie gwarantują, że na całym obszarze ich stref i aglomeracji poziom dwutlenku siarki, pyłu zawieszonego PM 10, ołowiu i tlenku węgla w powietrzu nie przekracza wartości określonych dyrektywą; że w odniesieniu do dwutlenku azotu i benzenu wartości dopuszczalne nie mogą być przekroczone po upływie określonych terminów; podobne rozwiązania dotyczą pyłu zawieszonego PM 2,5 (art. 13 i 15).

W art. 3 Dyrektywa formułuje zakres obowiązków państw członkowskich, które ponoszą odpowiedzialność za ocenę jakości powietrza, akceptację systemów pomiarowych (w tym metod, sprzętu, sieci i laboratoriów), zapewnienie właściwości pomiarów, analizę metod oceny, koordynację na swoim terytorium wspólnotowych

programów zapewniania jakości oraz współpracę z innymi państwami członkowskimi oraz z Komisją.

Szczególne znaczenie Dyrektywa CAFE przywiązuje do pyłu zawieszonego w powietrzu. W art. 6 ust. 5 na terenach tła pozamiejskiego oddalonych od istotnych źródeł zanieczyszczeń zaleca prowadzenie pomiarów w celu uzyskania średnich rocznych informacji, co najmniej na temat całkowitego stężenia wagowego i składu chemicznego drobnego pyłu zawieszonego (PM_{2,5}), a pomiary te mają być prowadzone zgodnie z następującymi kryteriami:

- a) na każde 100 000 km² przypada jeden punkt pomiarowy;
- b) każde państwo członkowskie zakłada co najmniej jedną stację pomiarową lub, w celu uzyskania koniecznego rozmieszczenia przestrzennego, może założyć, w porozumieniu z sąsiadującymi państwami członkowskimi, jedną lub więcej wspólnych stacji pomiarowych, obejmujących sąsiednie strefy graniczących państw członkowskich;
- c) w stosownych przypadkach system monitorowania powinien być skoordynowany ze strategią monitorowania oraz programem pomiarów w ramach wspólnego programu monitoringu i oceny przenoszenia zanieczyszczeń powietrza na dalekie odległości w Europie (EMEP).

O przyjętych metodach oraz wynikach pomiarów państwa członkowskie mają informować Komisję.

W załączniku III Dyrektywy 2008/50 ustala się zasady lokalizacji w makro- i mikroskali punktów pomiarowych, w szczególności służących do oceny jakości powietrza w zakresie obecności w nim dwutlenku siarki, dwutlenku azotu i tlenków azotu oraz pyłu zawieszonego (PM₁₀ i PM_{2,5}), ołowiu, benzenu i tlenku węgla. W przypadku oceny poziomów tła pozamiejskiego, a takie warunki reprezentować mają z założenia stacje przyjęte pod rozwałę do oceny chemizmu opadów atmosferycznych w Polsce, na punkt pomiarowy nie powinny mieć wpływu aglomeracje lub obiekty przemysłowe znajdujące się w pobliżu, np. obiekty w odległości mniejszej niż pięć kilometrów. Ponadto w załączniku III sformułowano zalecenia dla punktów pomiarowych mających na celu ochronę roślinności i ekosystemów naturalnych, które mają się znajdować w odległości ponad 20 km od aglomeracji lub ponad 5 km od innych obszarów zabudowanych, instalacji przemysłowych lub autostrad, lub głównych dróg o natężeniu ruchu przekraczającym 50 000 samochodów dziennie, co oznacza, że punkt pomiarowy musi być zlokalizowany w taki sposób, aby badane powietrze było reprezentatywne dla jakości powietrza na otaczającym obszarze nie mniejszym niż 1 000 km². Państwo członkowskie może zdecydować o zlokalizowaniu punktu pomiarowego w mniejszej odległości lub o wykorzystywaniu go do badania jakości powietrza na mniejszym obszarze, biorąc pod uwagę warunki geograficzne lub możliwości ochrony szczególnie wrażliwych obszarów. Procedury wyboru miejsca poparte być muszą pełną dokumentacją zebraną na etapie klasyfikacji, zawierającą w szczególności fotografie — z odczytem kompasu — otaczającego obszaru i szczegółową mapę. Miejsca poddawane są okresowym przeglądom przy użyciu tej samej dokumentacji w celu sprawdzenia, czy nadal spełniają kryteria wyboru.

W Załączniku IV wyszczególniono, jakie pomiary należy wykonywać w punktach pomiarowych tła pozamiejskiego, niezależnie od stężenia. Zasadniczym celem tych pomiarów jest dostarczenie rzetelnej informacji o poziomie tła. Informacje te są niezbędne do oceny podwyższonych poziomów na bardziej zanieczyszczonych obszarach, takich jak obszary miejskie, przemysłowe, czy rejonry związane z ruchem drogowym, jak również do oceny wpływu transportu zanieczyszczeń powietrza na dalekie odległości, wspierania analizy podziału źródeł zanieczyszczeń czy zrozumienia konkretnych zanieczyszczeń, takich jak pył zawieszony. Zgodnie z zasadami przedstawionymi w załączniku III pomiary PM_{2,5}, w celu opisanego jego składu chemicznego muszą obejmować przynajmniej całkowite stężenie wagowe i stężenia odpowiednich związków chemicznych, przynajmniej zaś następujących substancji (tabela 4.35):

Tabela 4.35 Zakres pomiarów

SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	wolny węgiel (EC)
NO ₃ ⁻	K ⁺	Cl ⁻	Mg ²⁺	węgiel organiczny (OC)

Załącznik VIII Dyrektywy zawiera kryteria klasyfikowania i lokalizacji punktów pomiarowych do oceny stężeń ozonu. Zawiera on zasady dotyczące lokalizacji punktów pomiarowych w skali makro, w tym warunków lokalizacyjnych stacji tła pozamiejskiego. Reprezentatywność tych stacji ma obejmować poziom regionu/kraju/kontynentu i obszar od 1000 do 10 000 km². Stacje te mają być zlokalizowane na obszarach o mniejszej gęstości zaludnienia, np. z naturalnymi ekosystemami, lasami, oddalone o przynajmniej 20 km od ośrodków miejskich i przemysłowych oraz z dala od lokalnych emisji. Należy unikać miejsc, gdzie lokalnie może wystąpić zjawisko inwersji przy gruncie oraz szczytów wyższych gór. Odradza się lokalizacje nadmorskie z przewagą dziennych cykli wiatru w skali lokalnej. Zgodnie z Załącznikiem IX jedna stacja tła pozamiejskiego powinna przypadać na 50 000 km², z zastrzeżeniem, że na obszarach o urozmaiconym ukształtowaniu terenu jedna stacja powinna przypadać na 25 000 km². Minimalna liczba stacji tła pozamiejskiego wynosi 1 na 100 000 km².

Choć kryteria te nie we wszystkich przypadkach dotyczą punktów służących do pomiaru depozycji, należy je wziąć pod uwagę z uwagi na opłacalność lokowania punktów pomiarowych w miejscach odpowiednich do pomiaru zanieczyszczeń powietrza, których monitorowanie jest wymagane na potrzeby międzynarodowych sieci obserwacyjnych.

Kolejnym ważnym dokumentem jest Dyrektywa 2004/107/WE odnosząca się do arsenu, kadmu, rtęci, niklu i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w otaczającym powietrzu.

W preambule Dyrektywy 2004/107/WE zauważono, że wpływ arsenu, kadmu, rtęci, niklu i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych na zdrowie ludzkie, w tym poprzez łańcuch pokarmowy, oraz na środowisko jako całość, występuje poprzez stężenia

w otaczającym powietrzu oraz poprzez depozycję; należy uwzględnić akumulację tych substancji w glebie oraz ochronę wód gruntowych. W celu ułatwienia oceny skuteczności niniejszej dyrektywy, w 2010 r. Komisja i państwa członkowskie powinny rozważyć promowanie badań nad wpływem arsenu, kadmu, rtęci, niklu i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych na zdrowie ludzkie i środowisko, w szczególności wskutek depozycji.

Dowody naukowe wskazują, że arsen, kadm, nikiel i niektóre wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne są genotoksycznymi czynnikami rakotwórczymi dla człowieka oraz że nie istnieje żaden możliwy do określenia próg, poniżej którego substancje te nie stanowią zagrożenia dla zdrowia człowieka. Rtęć jest substancją bardzo niebezpieczną dla zdrowia ludzkiego i środowiska. Jest ona obecna w całym środowisku i w postaci metylortęci ma zdolność kumulowania się w organizmach, a w szczególności koncentrowania się w organizmach znajdujących się wyżej w łańcuchu pokarmowym. Rtęć uwolniona do atmosfery może być przenoszona na duże odległości.

Zauważa się również, że ważne jest zapewnienie referencyjnych metod pomiaru, a także stwierdza, że informacje dotyczące stężeń i depozycji zanieczyszczeń będących przedmiotem regulacji powinny być przekazywane Komisji jako podstawa dla sprawozdań okresowych. Opinia publiczna powinna mieć łatwy dostęp do aktualnych informacji dotyczących stężeń w otaczającym powietrzu i depozycji zanieczyszczeń będących przedmiotem regulacji.

W art. 8 Dyrektywy zapisano, że w celu oceny zawartości benzo(a)pirenu w otaczającym powietrzu każde Państwo Członkowskie monitoruje inne odpowiednie wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w ograniczonej liczbie punktów pomiarowych. Związki te obejmują co najmniej: benzo(a)antracen, benzo(b)fluoranten, benzo(j)fluoranten, benzo(k)fluoranten, indeno(1,2,3-cd)piren i dibenzo(a,h)antracen. Punkty pomiarowe tych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych znajdują się obok miejsc poboru próbek benzo(a)pirenu i są wybierane w taki sposób, aby można było określić zmiany geograficzne i długoterminowe trendy.

Art. 9 ust. 4 dyrektywy 2004/107/WE stanowi, że niezależnie od poziomów stężenia, jeden punkt pomiarowy do monitoringu tła umieszcza się co 100 000 km² dla pomiarów wskaźnikowych w otaczającym powietrzu arsenu, kadmu, niklu, całkowitej rtęci w stanie gazowym, benzo(a)pirenu i innych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, o których mowa w ust. 8 i całkowitej depozycji arsenu, kadmu, rtęci, niklu, benzo(a)pirenu i innych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, o których mowa w ust. 8. Każde państwo członkowskie zakłada co najmniej jedną stację pomiarową; jednakże państwa członkowskie mogą założyć jedną lub więcej wspólnych stacji pomiarowych, obejmujących sąsiednie strefy graniczących ze sobą państw członkowskich, tak aby osiągnąć odpowiedni rozkład przestrzenny. Kryteria lokalizacji dla takich wspólnych stacji pomiarowych sprawiają, że są one odpowiednie również jako wspólne stacje pomiarowe PM_{2,5} zgodnie z art. 6 ust. 5 dyrektywy 2008/50/WE. Zaleca się także pomiar rtęci dwuwartościowej w postaci pyłu i par. Tam, gdzie to wskazane, monitoring należy skoordynować z programem monitoringu i oceną przenoszenia zanieczyszczenia powietrza na dalekie odległości w Europie (EMEP).

Punkty pomiarowe tych zanieczyszczeń wybiera się w taki sposób, aby można było określić zmiany geograficzne i długoterminowe tendencje.

W art. 12 mówi się, że znormalizowane, dokładne techniki pomiarowe i wspólne kryteria lokalizacji stacji pomiarowych są ważnymi elementami oceny jakości powietrza atmosferycznego, tak aby uzyskane informacje były porównywalne w całej Wspólnocie.

Szczegółowe kryteria lokalizacji stacji mierzącej substancje obowiązujące w ramach Dyrektywy 2004/107/WE zawarto w Załączniku III część 1 Dyrektywy. Tutaj również figuruje zapis, że w przypadku, gdy celem jest ocena poziomów tła, punkt poboru próbek powinien być wolny od wpływu aglomeracji lub terenów przemysłowych znajdujących się w jego sąsiedztwie, tj. miejsc położonych bliżej niż kilka kilometrów.

Znajdują się tu również zalecenia co do częstości wykonywania pomiarów oraz uzysku danych. W szczególności, całodobowy pobór próbek jest niezbędny dla pomiaru benzo(a)pirenu i innych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Pojedyncze próbki pobrane w okresie do jednego miesiąca mogą być — z zachowaniem należytej ostrożności — łączone i analizowane jako próbka łączna, pod warunkiem, że użyta metoda gwarantuje stabilność próbek przez ten czas. Trzy odmiany substancji — benzo(b)fluoranten, benzo(j)fluoranten, benzo(k)fluoranten — mogą być trudne do rozdzielenia w trakcie badania. W takim przypadku mogą być one raportowane jako suma. Całodobowy pobór próbek jest również zalecany w przypadku pomiarów stężeń arsenu, kadmu i niklu. Pobór próbek musi być rozłożony równomiernie w ciągu dni tygodnia i na przestrzeni całego roku. Do pomiarów wskaźników depozycji zaleca się pobór próbek miesięcznych lub tygodniowych w ciągu całego roku. Państwa członkowskie mogą pobierać próbki jedynie depozycji mokrej zamiast próbek depozycji całkowitej, jeżeli są w stanie wykazać, że różnica między nimi nie przekracza 10%. Wskaźniki depozycji powinny być zasadniczo podawane w $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{dzień}$.

Powyższe zdanie w oryginalnym tekście Dyrektywy brzmi: *'Member States may use wet only instead of bulk sampling if they can demonstrate that the difference between them is within 10 %.'* Natomiast w polskiej wersji Dyrektywy zamieszczonej zarówno w Bazie aktów prawnych Unii Europejskiej na stronie <https://eur-lex.europa.eu/>, jak i na stronie GIOŚ <https://powietrze.gios.gov.pl/pjp/publications/card/> fragment ten został przetłumaczony nieprawidłowo: „Państwa Członkowskie mogą pobierać próbki jedynie depozycji mokrej zamiast próbek depozycji suchej, jeżeli są w stanie wykazać, że różnica między nimi nie przekracza 10 %.” Należy skorygować wadliwy zapis w polskich dokumentach.

W załączniku IV pt. Cele i wymogi dotyczące jakości danych dla modeli jakości powietrza zawarto sformułowania, co do niepewności metod. Niepewność metod stosowanych do oceny stężeń w otaczającym powietrzu (wyrażona na 95% poziomie ufności) zostanie oceniona zgodnie z zasadami zawartymi w przewodniku CEN w sprawie wyrażania niepewności pomiaru (ENV 13005-1999), metodologią ISO 5725:1994 oraz wskazówkami zawartymi w sprawozdaniu CEN "Jakość powietrza - Podejście do szacowania niepewności w referencyjnych metodach pomiaru otaczającego powietrza" (CR 14377:2002E). Wartości procentowe niepewności są podane dla poszczególnych pomiarów, które są uśrednione dla typowych czasów pobierania próbek, dla 95% przedziału ufności. Niepewność pomiarów powinna być interpretowana jako mająca

zastosowanie w regionie odpowiedniej wartości docelowej. Pomiary stałe i wskaźnikowe muszą być równomiernie rozłożone w ciągu roku, aby uniknąć zniekształcenia wyników.

W załączniku V podano natomiast referencyjne metody oceny m.in. wskaźników depozycji.

Referencyjna metoda pobierania próbek depozycji arsenu, kadmu, rtęci, niklu i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych opiera się na ekspozycji cylindrycznych przyrządów do pomiaru depozycji o znormalizowanych wymiarach.

Zgodnie z wymaganiami określonymi w aktualnym Rozporządzeniu Ministra Klimatu i Środowiska z dnia 11 grudnia 2020 r. w sprawie dokonywania oceny poziomów substancji w powietrzu⁶, transponującym zapisy Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/50/WE w sprawie jakości powietrza i czystsze powietrze dla Europy⁷ oraz Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2004/107/WE z dnia 15 grudnia 2004 r. w sprawie arsenu, kadmu, niklu, rtęci i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w otaczającym powietrzu⁸ i Dyrektywy Komisji (UE) 2015/1480 z dnia 28 sierpnia 2015 r. zmieniającej niektóre załączniki do dyrektyw Parlamentu Europejskiego i Rady 2004/107/WE i 2008/50/WE ustanawiających przepisy dotyczące metod referencyjnych, zatwierdzania danych i lokalizacji punktów pomiarowych do oceny jakości powietrza⁹) pomiary depozycji całkowitej metali ciężkich i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, prowadzi się w Polsce w co najmniej trzech punktach pomiarowych tła regionalnego.

Również zgodnie z wymaganiami określonymi w wyżej wspomnianym Rozporządzeniu pomiary zanieczyszczenia powietrza rtęcią i depozycji całkowitej (podobnie jak metali ciężkich i WWA) prowadzi się w Polsce na wybranych stacjach pomiarowych tła regionalnego. Wynika to z faktu, że rtęć jest substancją bardzo niebezpieczną dla zdrowia ludzkiego (posiada zdolność kumulowania się w organizmach) i występuje w całym środowisku. Obowiązek ten, jako odrębne zadanie, został również uwzględniony w obowiązującym w okresie dokonywanej oceny Programie Państwowego Monitoringu Środowiska. Podstawowe cele wykonywania tych pomiarów to monitorowanie transgranicznego przenoszenia zanieczyszczeń oraz opracowywanie ocen jakości powietrza na stacjach tła regionalnego.

Decyzja wykonawcza Komisji z dnia 12 grudnia 2011 r. ustanawiająca zasady stosowania dyrektyw 2004/107/WE i 2008/50/WE Parlamentu Europejskiego i Rady w odniesieniu do systemu wzajemnej wymiany informacji oraz sprawozdań dotyczących jakości otaczającego powietrza (notyfikowana jako dokument nr C(2011) 9068) (2011/850/UE) nakłada obowiązek monitorowania substancji, których wykaz

⁶ Rozporządzenie Ministra Klimatu i Środowiska z dnia 11 grudnia 2020 r. w sprawie dokonywania oceny poziomów substancji w powietrzu (Dz. U. z 2020 r. poz. 2279)

⁷ Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/50/WE z dnia 21 maja 2008 roku w sprawie jakości powietrza i czystsze powietrze dla Europy (Dz. Urz. UE L 152 z 11.06.2008, str. 1 oraz Dz. Urz. UE L 226 z 29.08.2015, str. 4);

⁸ Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2004/107/WE z dnia 15 grudnia 2004 r. w sprawie arsenu, kadmu, niklu, rtęci i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w otaczającym powietrzu (Dz. Urz. UE L 23 z 26.01.2005, str. 3, Dz. Urz. UE L 87 z 31.03.2009, str. 109 oraz Dz. Urz. UE L 226 z 29.08.2015, str. 4);

⁹ Dyrektywa Komisji (UE) 2015/1480 z dnia 28 sierpnia 2015 r. zmieniająca niektóre załączniki do dyrektyw Parlamentu Europejskiego i Rady 2004/107/WE i 2008/50/WE ustanawiających przepisy dotyczące metod referencyjnych, zatwierdzania danych i lokalizacji punktów pomiarowych do oceny jakości powietrza (Dz. Urz. UE L 226 z 29.08.2015, str. 4)

przedstawiono w Załączniku I części C Decyzji. Lista zawiera wszystkie zanieczyszczenia wymagające monitorowania, o których mowa w dyrektywach 2004/107/WE oraz 2008/50/WE. Europejska Agencja Środowiska prowadzi listę zanieczyszczeń, których dotyczy wzajemna wymiana danych pomiędzy państwami członkowskimi.

Zgodnie z wykazem wymagane jest monitorowanie depozycji mokrej/całkowitej metali ciężkich: ołowiu, kadmu, arsenu, niklu i rtęci ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{dzień}$) oraz depozycji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA): benzo(a)pirenu, benzo(a)antracenu, benzo(b)fluorantenu, benzo(j)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, indeno(1,2,3-cd)pirenu i dibenzo(a,h)antracenu ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{dzień}$).

Obowiązkiem monitorowania objęte są również stężenia metali ciężkich – ołowiu, kadmu, arsenu i niklu w pyłe PM₁₀ (Pb w $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Cd, As i Ni w ng/m^3), stężenie rtęci w postaci: gazowej rtęci pierwiastkowej, całkowitej rtęci gazowej, gazowej rtęci reaktywnej i rtęci stałej (wszystkie postaci w ng/m^3) oraz stężenia wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (w ng/m^3) w pyłe PM₁₀ - benzo(a)pirenu, benzo(a)antracenu, benzo(b)fluorantenu, benzo(j)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, indeno(1,2,3-cd)pirenu i dibenzo(a,h)antracenu. Lista zawiera jeszcze inne składniki wymagające monitorowania, w tym pięć z grupy nieorganicznych zanieczyszczeń gazowych (SO₂, NO₂, NO_x, O₃, CO), stężenie pyłu zawieszonego PM₁₀ i PM_{2,5}, skład pyłu PM_{2,5}, lotne związki organiczne.

Dyrektywa Komisji (UE) 2015/1480 z dnia 28 sierpnia 2015 r. zmieniająca niektóre załączniki do dyrektyw Parlamentu Europejskiego i Rady 2004/107/WE i 2008/50/WE ustanawiających przepisy dotyczące metod referencyjnych, zatwierdzania danych i lokalizacji punktów pomiarowych do oceny jakości powietrza, uwzględniając dyrektywę 2004/107/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 15 grudnia 2004 r. w sprawie arsenu, kadmu, rtęci, niklu i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w otaczającym powietrzu, w szczególności jej art. 4 ust. 15 oraz uwzględniając dyrektywę Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/50/WE z dnia 21 maja 2008 r. w sprawie jakości powietrza i czystsze powietrze dla Europy, w szczególności jej art. 28 ust. 1, zmienia w Załączniku 1 zapisy dotyczące metod referencyjnych poboru próbek i analizy zawartości: arsenu, kadmu i niklu w otaczającym powietrzu, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w otaczającym powietrzu, rtęci w otaczającym powietrzu oraz referencyjną metodę poboru próbek i analizy depozycji arsenu, kadmu, rtęci, niklu i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Ponadto w Załączniku 2 wyszczególnia zmienione zapisy dotyczące zapewniania jakości w zakresie oceny jakości powietrza przy zatwierdzaniu danych, jak również zapisy wskazujące metody referencyjne oceny stężenia dwutlenku siarki, dwutlenku azotu i tlenków azotu, pyłu zawieszonego (PM₁₀ i PM_{2,5}), ołowiu, benzenu, tlenku węgla i ozonu.

W Dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady 2016/2284 z dnia 14 grudnia 2016 r. w sprawie redukcji krajowych emisji niektórych rodzajów zanieczyszczeń atmosferycznych, zmiany dyrektywy 2003/35/WE oraz uchylenia dyrektywy 2001/81/WE, zwanej Dyrektywą Pułapową (NEC, National Emission Ceilings), określone zostały pułapy emisji do powietrza podstawowych zanieczyszczeń gazowych, będących jednocześnie prekursorami pyłu wtórnego.

Dyrektywa NEC nakłada na państwa członkowskie Unii Europejskiej zobowiązania w zakresie redukcji emisji antropogenicznych zanieczyszczeń do atmosfery: dwutlenku siarki (SO_2), tlenków azotu (NO_x), niemetanowych lotnych związków organicznych (NMLZO), amoniaku (NH_3) i pyłu drobnego ($\text{PM}_{2,5}$), a także zawiera m.in. wymóg sporządzania, przyjmowania i wdrażania krajowych programów ograniczania zanieczyszczenia powietrza oraz monitorowania emisji tych zanieczyszczeń i ich skutków. Zobowiązania Polski w zakresie redukcji emisji odnoszą się do dwóch okresów, które obejmują lata: od 2020 do 2029 roku oraz od 2030 roku. Zobowiązania redukcyjne ustala się poprzez odniesienie do emisji w roku referencyjnym 2005. W przypadku dwutlenku siarki (SO_2) wynoszą one 59% każdego roku w latach 2020 - 2029 oraz 70% każdego roku począwszy od 2030 r., dla tlenków azotu (NO_x) – odpowiednio 30% i 39%, dla NMLZO odpowiednio 25% i 26%, dla amoniaku (NH_3) odpowiednio 1% i 17%, a pyłu drobnego $\text{PM}_{2,5}$ o 16% i 58%.

Dyrektywa pułapowa zobowiązała państwa członkowskie do sporządzania, przyjmowania i wdrażania krajowych programów ograniczania zanieczyszczenia powietrza oraz monitorowania emisji zanieczyszczeń, do których zredukowania są obowiązane państwa członkowskie, a także innych zanieczyszczeń, wymienionych w załączniku I Dyrektywy, oraz ich skutków, jak również przekazywania na ten temat informacji.

Zanieczyszczenia 'inne', wymienione w załączniku I Dyrektywy NEC to: tlenek węgla CO; pył zawieszony PM_{10} ; metale ciężkie: Cd (kadm), Hg (rtęć), Pb (ołów); trwałe zanieczyszczenia organiczne TZO ogółem, w tym: wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne WWA: benzo(a)piren, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, indeno (1,2,3-cd)piren; oraz dioksyny / furany, polichlorowane bifenyle PCB, heksachlorobenzen HCB; ostatnim wskazanym w załączniku zanieczyszczeniem wymagającym monitorowania jest sadza (*black carbon*).

Dyrektywa w swoim pierwotnym założeniu obejmuje substancje powodujące zakwaszenie i eutrofizację, oraz powstawanie ozonu przyziemnego.

Poniżej omówiono pokrótce te substancje. Wśród wymienionych w pierwszej kolejności, czyli jako obowiązkowe bezpośrednio wynikające z Dyrektywy mamy:

- SO_2 , dwutlenek siarki, substancja przyczyniająca się do zakwaszenia środowiska, w procesie przemian fizykochemicznych SO_2 jest utleniany do siarczanu i kwasu siarkowego, SO_2 i produkty jego utleniania są usuwane z atmosfery pod postacią suchej i mokrej depozycji; pomimo tych procesów przemiany i usuwania, dwutlenek siarki może być transportowany na duże odległości, powodując zanieczyszczenia transgraniczne - czas życia w atmosferze w odniesieniu do utleniania wynosi zazwyczaj kilka dni; na podstawie stężenia SO_2 i SO_4^{2-} wyliczana jest sucha depozycja siarki tlenowej, a z SO_2 depozycja jonów wodorowych, pochodzących z suchej depozycji SO_2 ; na stacjach tła mierzy się SO_2 i SO_4^{2-} w powietrzu i należy te substancje wliczyć do obowiązkowych w zestawie wskaźników badanych; są obowiązkowe w programie EMEP (1 poziom) i GAW/WMO,
- NO_x , tlenki azotu, należą do nich tlenek azotu NO i dwutlenek azotu NO_2 , NO_2 jest substancją przyczyniającą się do zakwaszenia, eutrofizacji i powstawania ozonu

przyziemnego, tlenki azotu mają czas życia około jednego dnia; w procesie przemian fizykochemicznych NO_2 przekształca się w jony azotanowe, które dostają się na powierzchnię pod postacią mokrej i suchej depozycji; tlenki azotu biorą udział w reakcji z węglowodarami (NMLZO) w reakcji powstawania ozonu w przyziemnej warstwie atmosfery; tlenowe postaci azotu w powietrzu na stacjach tła mierzy się: NO_x na stacji Puszcza Borecka, NO_2 na stacjach IMGW-PIB w Łebie, Jarczewie i na Śnieżce, sumy gazów i aerozoli ($\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$) na wszystkich czterech stacjach, oraz jako aerozol NO_3 (tylko) na stacjach IMGW-PIB - w Łebie, Jarczewie i na Śnieżce; na podstawie stężenia NO_2 i NO_3^- i sumy ($\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$) wyliczana jest sucha depozycja azotu tlenowego; pomiar wymienionych substancji w powietrzu należy wliczyć do obowiązkowych w zestawie wskaźników badanych przyszłej sieci; NO_2 , NO_3^- i ($\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$) obowiązkowe w programie EMEP (1 poziom) i GAW/WMO,

- niemetanowe lotne związki organiczne (NMLZO), NMLZO w reakcjach z tlenkami azotu przyczyniają się do powstawania ozonu w przyziemnej warstwie atmosfery, lotne związki organiczne nie są mierzone na stacjach tła, ale pomiarami niektórych NMLZO objętych jest wiele stacji działających w strukturze PMS pod nadzorem GIOŚ,
- amoniak (NH_3) – substancja przyczyniająca się do zakwaszenia i eutrofizacji; do powietrza dostaje się z głównie w wyniku działalności rolniczej; amoniak ulega przemianom fizykochemicznym i dociera do podłoża pod postacią suchej i mokrej depozycji NH_4^+ ; na wszystkich czterech stacjach tła mierzone są jako suma gazów i aerozoli ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$), a jako aerozol NH_4^+ tylko na stacjach IMGW-PIB w Łebie, Jarczewie i na Śnieżce; obowiązkowe pomiary NH_4^+ i ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$) w programie EMEP (1 poziom), zarówno jako aerozol jak i jako suma gazu i aerozolu,
- pył zawieszony $\text{PM}_{2,5}$ – pył bardzo drobny, o średnicy aerodynamicznej cząstek $< 2,5 \mu\text{m}$; ważnym źródłem pyłu $\text{PM}_{2,5}$ jest proces jego powstawania w atmosferze w wyniku przemian chemicznych, w których udział biorą prekursorzy pyłu, którymi są, m.in. tlenki siarki, tlenki azotu, lotne związki organiczne czy amoniak; pył $\text{PM}_{2,5}$ i jego prekursorzy mogą być transportowane na dalekie odległości i tym samym emisje z odległych emitorów (oprócz emisji lokalnych) mogą mieć wpływ na poziom stężeń $\text{PM}_{2,5}$ w powietrzu w rejonach oddalonych od źródeł emisji; mierzony na stacji Puszcza Borecka, obowiązkowy w programie EMEP (1 poziom); na stacji Puszcza Borecka mierzy się ponadto zawartość jonów i węgla w pyłe $\text{PM}_{2,5}$.

Składnikiem powietrza stanowiącym jedną z podstaw wprowadzenia uchylonej Dyrektywy 2001/81/WE, zastąpionej przez Dyrektywę 2016/2084 jest ozon przyziemny. Ozon przy powierzchni ziemi jest zanieczyszczeniem wtórnym i powstaje, jak wcześniej zauważono, w wyniku reakcji fotochemicznych tlenków azotu i lotnych związków organicznych znajdujących się w powietrzu. Reakcje te są przyspieszane przez warunki meteorologiczne, w tym przez wysoką temperaturę powietrza i słoneczną pogodę, a także przez warunki cyrkulacyjne. Ozon ma zdolność przenoszenia się na duże odległości. Pomiar ozonu w przyziemnej warstwie atmosfery jest obowiązkowym elementem programów EMEP (poziom 1) i GAW/WMO. Obowiązkowy pomiar tego elementu zapisany jest również w Dyrektywach UE.

Pozostałe substancje podlegające obowiązkowi inwentaryzacji emisji, wymienione w Dyrektywie NEC to:

- tlenek węgla CO - tlenek węgla jest emitowany do atmosfery w wyniku procesów spalania, jak i powstaje w wyniku utleniania węglowodorów i innych związków organicznych. Jego czas życia w atmosferze wynosi około jednego miesiąca, przy czym ulega on dalszemu utlenieniu do postaci dwutlenku węgla.
- pył zawieszony PM₁₀ (pył drobny, o średnicy aerodynamicznej cząstek < 10 µm); pomiary zawartości w powietrzu pyłu drobnego PM₁₀ oraz zawartych w nim metali ciężkich (w tym As, Cd i Ni) oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych prowadzone są na stacji Puszcza Borecka, na stacji Puszcza Borecka mierzy się również zawartość w powietrzu rtęci w postaci gazowej, zgodnie z Dyrektywą 2004/107/WE; pył PM₁₀ należy do elementów obowiązkowych programu EMEP (poziom 1),
- metale ciężkie: Cd (kadm), Hg (rtęć), Pb (ołów) – metale ciężkie kadm i ołów mierzone są jako składniki pyłu PM₁₀, rtęć w postaci gazowej, jak wspomniano poprzednio; zawartość metali w pyle mierzona jest na stacji Puszcza Borecka i na stacji Zielonka; kadm i ołów w pyle PM₁₀ wymienione są jako elementy poziomu 2 EMEP jako metale pierwszego priorytetu, rtęć gazowa (TGM) również znajduje się na liście parametrów mierzonych na 2 poziomie EMEP.
- trwałe zanieczyszczenia organiczne TZO ogółem, a w tym:
- wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne WWA - węglowodory (i inne związki organiczne) są uwalniane do atmosfery z różnych źródeł związanych z działalnością człowieka (np. spalanie paliw kopalnych, parowanie rozpuszczalników) oraz z niektórych źródeł naturalnych (np. roślinność). Niektóre węglowodory stanowią bezpośrednie zagrożenie dla zdrowia, na przykład benzen i 1,3-butadien są substancjami rakotwórczymi; chociaż poziom większości węglowodorów obserwowane zazwyczaj nie stanowią zagrożenia dla zdrowia, są one utleniane, tworząc tlenowe produkty organiczne (niektóre z nich mogą być szkodliwe) i tlenek węgla. Ze względu na różnorodność ich struktury i różnice w ich reaktywności, szybkość i produkty utleniania węglowodorów są bardzo zróżnicowane. W obecności tlenków azotu, utlenianie węglowodorów prowadzi również do powstawania ozonu; WWA deponowane są pod postacią depozycji mokrej i depozycji suchej; pomiar WWA zawartych w pyle PM₁₀, m.in. benzo(a)pirenu, benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu i indeno (1,2,3-cd)pirenu prowadzony jest na stacji Puszcza Borecka i na stacji Zielonka; pomiary te są elementem 2 poziomu EMEP,
- dioksyny/furany i polichlorowane bifenyle PCB oraz heksachlorobenzen HCB znajdują się na liście EMEP w zakresie stacji 2 poziomu; nie ma ich w zakresie badań wymienionych w raporcie stacji tła.

Ostatnim z parametrów wymagających monitorowania jest sadza (*black carbon*, BC); aerozole w atmosferze zawierają dużą część materii węglowej, która generalnie składa się z dwóch komponentów: węgla organicznego (OC) i czarnego węgla (BC), aerozol BC skutecznie absorbuje promieniowanie słoneczne i ogrzewa atmosferę; na stacji Puszcza Borecka i na stacji Zielonka mierzona jest zawartość węgla

organicznego (OC) i węgla elementarnego (EC) w pyłe PM_{2,5}; elementy te są obowiązkowe w programie EMEP poziom 1.

Ponadto Dyrektywa Pułapowa nakłada na państwa członkowskie obowiązek monitorowania negatywnego wpływu zanieczyszczenia powietrza na ekosystemy w oparciu o reprezentatywną sieć stacji monitoringowych.

W organizacji monitoringu należy wziąć pod uwagę regionalizację biogeograficzną, stosowaną w Unii Europejskiej, według której Polska znajduje się w strefach typu kontynentalnego i alpejskiego. W obrębie analizowanych regionów biogeograficznych należy uwzględnić sześć kategorii użytkowania – łąki, tereny uprawne, lasy, wrzosowiska i zakrzaczenia, tereny podmokłe, rzeki i jeziora. Załącznik V dyrektywy NEC proponuje wprowadzenie kategorii zintegrowanego monitoringu, który dotyczy kompleksowych obserwacji parametrów fizycznych, chemicznych i biologicznych w zasięgu zlewni rzecznej i jeziornej. Efektem realizowanego monitoringu winna być możliwość określenia związków przyczynowo-skutkowych pomiędzy atmosferą, glebą, wodą i środowiskiem ożywionym.

Przedstawione cele i zadania monitoringu wpływu zanieczyszczeń powietrza w ramach dyrektywy NEC są w dużym stopniu zbliżone do programu Zintegrowanego Monitoringu Środowiska Przyrodniczego, ZMŚP. W takim systemie działają w Europie sieci w ramach ICP IM – Zintegrowany Monitoring oraz ICP Forests, których program badawczy wynika z realizacji postanowień Konwencji LRTAP.

Zgodnie z zapisami Dyrektywy NEC, jeżeli chodzi o parametry zanieczyszczenia powietrza, każde państwo członkowskie powinno uwzględnić przynajmniej obszary o wysokim poziomie (w skali krajowej) depozycji substancji powodujących zakwaszanie i eutrofizację oraz o wysokich stężeniach ozonu. Ponadto w przypadku porównań długoterminowych należy dobrać również lokalizacje referencyjne charakteryzujące się niskimi wartościami depozycji/stężeń. Niskimi stężeniami charakteryzują się właśnie rejony, w których zlokalizowane są stacje tła zanieczyszczenia atmosfery, na których prowadzi się pomiary na rzecz EMEP i GAW/WMO.

Rezolucja Parlamentu Europejskiego z dnia 25 marca 2021 r. w sprawie wdrażania dyrektyw w sprawie jakości powietrza: dyrektywy 2004/107/WE i dyrektywy 2008/50/WE (2020/2091(INI)) (2021/C 494/07) (Dz.U. UE C z dnia 8 grudnia 2021 r.), z uwagi na to, że depozycja związków azotu, emitowanych do powietrza jako NO_x i NH₃, może powodować eutrofizację, czyli nadpodaż składników odżywczych, a związki siarki i związki azotu działają zakwaszająco, a oba te czynniki mają szkodliwy wpływ na ekosystemy lądowe oraz to że zanieczyszczenie metalami toksycznymi, takimi jak ołów (Pb), rtęć (Hg) czy kadm (Cd), może szkodliwie wpływać na rośliny i zwierzęta, jak również ludzi, i choć ich stężenie w atmosferze może być niskie, nadal przyczyniają się one do depozycji i akumulacji metali toksycznych w glebie, osadach i organizmach, wzywa państwa członkowskie, aby usprawniły sieci monitorowania na ich terytorium oraz prowadziły badania w tym zakresie. Ponadto zwraca uwagę, na potrzebę zmiany norm jakości powietrza i by wymóg monitorowania objął swym zakresem również inne nieuregulowane zanieczyszczenia, które wykazują negatywny wpływ na zdrowie i środowisko w UE, takie jak cząstki ultradrobne, sadza, rtęć i amoniak, i wzywa państwa członkowskie, aby usprawniły sieci monitorowania na ich terytorium oraz prowadziły badania w tym

zakresie. Badania mają objąć ocenę przestrzenną i czasową danych oraz ocenę wpływu na jakość życia i na ekosystemy. Rezolucja zaleca również informowanie społeczeństwa w corocznych sprawozdaniach dostępnych publicznie o wynikach uzyskanych z sieci monitoringu.

4.5. Wymagania w zakresie monitorowania chemizmu opadów atmosferycznych wynikających z Konwencji o ochronie środowiska morskiego obszaru Morza Bałtyckiego (HELCOM).

Aktualne wytyczne dotyczące prowadzenia monitoringu zanieczyszczeń pochodzenia atmosferycznego docierających do Morza Bałtyckiego i tym samym wpływających na ich poziom w wodzie morskiej, organizmach i osadach dennych zostały zawarte w Rekomendacji HELCOM 37-38/2, która weszła w życie 16 czerwca 2016, zastępując poprzednią. Rekomendacja odnosi się do zapisów Konwencji o ochronie środowiska morskiego obszaru Morza Bałtyckiego, 1992 (Konwencja Helsińska), w którym Państwa Strony zobowiązują się do prowadzenia pomiarów i oceny emisji zanieczyszczeń docierających do Bałtyku ze źródeł punktowych i rozproszonych z wykorzystaniem wspólnie wypracowanych metodyk bazujących na badaniach naukowych. Rekomendacja odnosi się również do zapisów Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/56/WE z dnia 17 czerwca 2008 r. ustanawiająca ramy działań Wspólnoty w dziedzinie polityki środowiska morskiego (dyrektywy ramowej w sprawie strategii morskiej), która nakłada na państwa członkowskie UE obowiązek opracowania strategii mających na celu osiągnięcie dobrego stanu środowiska morskiego w obszarach pozostających pod ich jurysdykcją. W tym kontekście istotnym elementem jest określenie rodzaju i wielkości presji (w tym przypadku dopływu atmosferycznego zanieczyszczeń) i opracowanie na tej podstawie planów działań redukujących presję (ograniczenie emisji). Kierunki i plany działań mające na celu ograniczenie eutrofizacji i zanieczyszczenia substancjami niebezpiecznymi, do których odnosi się Rekomendacja, określone są również w Bałtyckim Planie Działań. Zgodnie z Rekomendacją programy monitorowania zanieczyszczeń atmosferycznych docierających do Morza Bałtyckiego powinny uwzględniać rekomendacje EMEP w zakresie monitorowania i modelowania zanieczyszczeń atmosferycznych, zapewnienia jakości, raportowania danych oraz zarządzania i sporządzania inwentaryzacji emisji.

Rekomendacja zaleca Państwom - Stronom Konwencji Helsińskiej, aby każde z państw w sposób ciągły gromadziło dane w zakresie zanieczyszczeń powietrza i opadów, które umożliwią:

- jakościową i ilościową ocenę dopływu zanieczyszczeń atmosferycznych do Morza Bałtyckiego i jego zlewni,
- walidację modeli wykorzystywanych do obliczeń ładunków zanieczyszczeń oraz do oceny presji na środowisko morskie wynikającej z ich dopływu,
- wspomaganie decyzji o działaniach zmierzających do redukcji emisji zanieczyszczeń,
- być stosowane w połączeniu z modelami do weryfikacji skuteczności podejmowanych w kierunku redukcji emisji działań.

Zgodnie z Rekomendacją, każde z państw powinno posiadać co najmniej jedną stację monitoringu na wybrzeżu lub na wyspie z jednoczesnym pobieraniem próbek i pomiarami zanieczyszczeń powietrza i opadów atmosferycznych zgodnie z wymaganiami programu monitorowania zamieszczonymi w tabeli 4.36. Zaleca się, aby program monitoringu w każdym z państw obejmował obligatoryjnie parametry i zanieczyszczenia wskazane jako program obowiązkowy (tabela 4.36, 4.37). Dodatkowe zanieczyszczenia mogą być monitorowane dobrowolnie na niektórych stacjach. Monitoring zanieczyszczeń powinien obejmować zarówno opad atmosferyczny (tabela 4.36), jak i powietrze i aerozole (tabela 4.37).

Każde z państw powinno corocznie raportować zebrane dane w uzgodnionych terminach w uzgodnionym formacie elektronicznym. Każda zmiana w zadeklarowanym zakresie prowadzonego monitoringu, analiz i procedur powinna zostać zgłoszona i powinien być wskazany potencjalny wpływ tych zmian na informację o ładunkach zanieczyszczeń i jakości danych

Każde z państw na koniec każdego roku powinno aktualizować szacunki emisji wybranych zanieczyszczeń zgodnie ze Wspólnym Przewodnikiem Inwentaryzacji Emisji do Atmosfery EMEP/CORINAIR i uzgodnionymi formatami raportowania danych w ustalonych terminach

Rekomendacja zaleca również, aby instytucje odpowiedzialne w poszczególnych państwach za zbieranie próbek i analizy, stosowały ujednolicone procedury: pobierania próbek, analizy oraz zapewnienia i kontroli jakości ze szczególnym uwzględnieniem wytycznych w Podręczniku EMEP oraz procedur uzgodnionych i zalecanych na poziomie międzynarodowym.

Zgodnie z Rekomendacją państwa powinny współpracować w celu wypracowania najlepszych metodyk zbierania próbek, metod analiz, modeli transportu zanieczyszczeń oraz metod ocen presji związanych z dopływem zanieczyszczeń atmosferycznych do Morza Bałtyckiego.

Tabela 4.36 Zakres obowiązkowy i dobrowolny monitoringu zanieczyszczeń w opadzie atmosferycznym zgodnie z Rekomendacją HELCOM 37-38/2

Zanieczyszczenia w opadzie		
Rodzaj zanieczyszczeń	Program obligatoryjny	Dobrowolne programy krajowe lub wspólne
Maksymalny czas pobierania próbek	1 miesiąc	1 miesiąc
Opad	Wysokość opadu	
Biogeny	NO ₃ ⁻ ; NH ₄ ⁺	fosfor całkowity
Główne jony		Na ⁺ ; Mg ²⁺ ; Cl ⁻ ; K ⁺ ; Ca ²⁺ ; SO ₄ ⁻ ; pH; przewodność
Metale	Cd; Pb	Cr; Ni; Cu; Zn; As; Hg and Fe
Trwałe zanieczyszczenia organiczne		γ-HCH (lindan).
Polichlorowane bifenyle (PCB)		Kongenery 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180.

Zanieczyszczenia w opadzie		
Rodzaj zanieczyszczeń	Program obligatoryjny	Dobrowolne programy krajowe lub wspólne
Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)		Benzo(a)piren

Parametrem nieuwjętym w Rekomendacji do oznaczania w opadzie atmosferycznym, ale istotnym o ocenie środowiska morskiego są bromowane difenyloetery PBDE (kongenery 28, 47, 99, 100, 153, 154). Wskaźnik ten może być rozważany jako warunkowy na stacjach HELCOM.

Tabela 4.37 Zakres obowiązkowy i dobrowolny monitoringu zanieczyszczeń atmosfery zgodnie z Rekomendacją HELCOM 37-38/2

Zanieczyszczenia w powietrzu i aerozolach		
Rodzaj zanieczyszczeń	Program obligatoryjny	Dobrowolne programy krajowe lub wspólne
Maksymalny czas pobierania próbek	24 godziny	1 tydzień
Biogeny		
powietrze – gaz	NO ₂	
powietrze – gaz	HNO ₃ ; NH ₃ .	
powietrze – cząstki	NO ₃ ⁻ ; NH ₄ ⁺ .	
lub alternatywnie		
suma faz	(HNO ₃ + NO ₃ ⁻)	
suma faz	(NH ₃ + NH ₄ ⁺).	fosfor całkowity
Metale		
powietrze		Hg
cząstki		Cr; Ni; Cu; Zn; As; Cd; Pb; Hg i Fe
Trwałe zanieczyszczenia organiczne		γ-HCH (lindan).
Polichlorowane bifenylo (PCB)		Kongenery 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180.
Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)		Benzo(a)piren

4.6. Wytyczne dotyczące monitoringu w ramach programów Światowej Organizacji Meteorologicznej GAW/WMO

Jednym z głównych aspektów misji GAW/WMO jest organizowanie, uczestniczenie w działaniach oraz koordynowanie oceny składu chemicznego atmosfery w skali globalnej. Tym samym GAW dostarcza wiarygodnych informacji naukowych dla decydentów, wspierając międzynarodowe konwencje i przyczyniając się do lepszego zrozumienia zmian klimatu i transgranicznego zanieczyszczenia powietrza na dalekie odległości.

Podstawą programu GAW jest sieć stacji pomiarowych, składająca się z globalnych i regionalnych stacji pomiarowych, uzupełnianych pomiarami ze stacji współpracujących. Zarówno stacje globalne, jak i regionalne są obsługiwane przez krajowe służby meteorologiczne lub inne krajowe organizacje naukowe państw-gospodarzy. Na całym świecie stacje GAW działają w ponad 80 krajach. Obecnie GAW koordynuje działania i obsługę danych z 30 stacji globalnych, ponad 400 stacji regionalnych i około 100 stacji współpracujących obsługiwanych przez sieci współpracujące. Wykaz stacji oraz wszelkie informacje związane z ich lokalizacją i funkcjonowaniem można znaleźć na stronie GAWSIS <https://gawsis.meteoswiss.ch/GAWSIS/#/> .

Stacje globalne GAW przede wszystkim mają za zadanie obserwację zmiennych w warunkach tła, tj. bez stałego istotnego wpływu lokalnych źródeł zanieczyszczeń. Stacje te poza wypełnianiem wymagań stawianych regionalnym stacjom GAW muszą spełniać następujące warunki:

- prowadzić pomiar co najmniej dwóch zmiennych w przynajmniej trzech z sześciu głównych obszarów GAW, przy pełnym wdrożeniu systemu zapewnienia jakości GAW.
- posiadać silny program badawczy wspierający program GAW, doświadczenie w dziedzinie analizy danych i ich interpretacji w swoim kraju, i jeśli możliwe, wsparcie więcej niż jednej agencji, przy czym muszą wykazać się doświadczeniem w zakresie kampanii badawczych i/lub produktów naukowych w ciągu ostatnich przynajmniej trzech lat działalności jako regionalne stacje GAW, posiadać udokumentowaną jakość badań potwierdzoną audytami, a dane przynajmniej dwóch zmiennych z przynajmniej trzech głównych obszarów zainteresowania GAW przekazać do odpowiednich Światowych Centrów Danych (World Data Center(s), WDC) w ciągu ostatnich przynajmniej trzech lat w terminie roku po zakończeniu pomiarów.

Stacje regionalne GAW w szczególności mają spełniać następujące wymagania:

- mają być zlokalizowane tak, by mierzone zmienne były reprezentatywne dla regionu i pozbawione wpływu istotnych lokalnych źródeł zanieczyszczeń lub przynajmniej by z głównych kierunków najczęstszej adwekcji napływały jak najmniejsze ilości zanieczyszczeń,
- należy w nich prowadzić długoterminowe obserwacje przynajmniej dwóch zmiennych spośród sześciu głównych obszarów zainteresowania GAW (ozon, aerozole, gazy cieplarniane, gazy reaktywne, promieniowanie UV, chemizm opadów/depozycja całkowita); aby dane były możliwe do wykorzystania do wielu celów, wskazane jest prowadzenie badań więcej niż jednego ze wspomnianych elementów,
- prowadzone na nich standardowe obserwacje meteorologiczne in situ, niezbędne do dokładnego określenia i interpretacji zmiennych GAW, a więc przynajmniej pomiary temperatury, wilgotności, ciśnienia atmosferycznego, prędkości i kierunku wiatru, były wykonywane ze znaną dokładnością i precyzją,
- muszą być zapewnione warunki, a mianowicie odpowiednie zasilanie elektryczne, klimatyzacja, warunki lokalowe i środki komunikacji, umożliwiające stałe

pozyskiwanie serii danych o kompletności wynoszącej ponad 90% (tzn. mniej niż 10% danych utraconych).

- dysponować kadrą wyszkoloną w obsłudze technicznej wyposażenia stacji,
- prowadzone w niej obserwacje na potrzeby GAW były znanej jakości, spełniały zasady jakości pomiarów GAW (GAW Quality Assurance) i procedury, powiązane z GAW Primary Standard,
- dane i związane z nimi metadane były przekazywane do jednego ze Światowych Centrów Danych GAW nie później niż rok po dokonaniu obserwacji; zmiany metadanych, w tym przyrządów pomiarowych i ich lokalizacji, procedur obserwacyjnych i laboratoryjnych, były zgłaszane do odpowiedzialnego światowego centrum danych (WDC) w odpowiednim czasie (zgodnie ze standardami metadanych WIGOS <https://community.wmo.int/activity-areas/wigos>),
- w razie specjalnej potrzeby dane były przesyłane do wyznaczonego systemu dystrybucji danych w czasie zbliżonym do rzeczywistego,
- charakterystyka stacji i program obserwacyjny mają być regularnie aktualizowane w Systemie Informacji Stacji GAW (GAWSIS),
- dziennik stacji (*station logbook*), w którym znajduje się zapis dokonanych obserwacji i działań, które mogą mieć wpływ na obserwacje, był prowadzony i wykorzystywany w procesie walidacji danych.

W Strategii określono także warunki dla stacji mobilnych i stacji lokalnych. Zadaniem stacji lokalnych jest wspieranie lokalnych badań związanych ze środowiskiem miejskim i w miejscach narażonych na nieodległą emisję (np. ze spalania biomasy). Stacje lokalne GAW spełniają te same wymagania co stacje regionalne, poza wymaganiami lokalizacyjnymi.

Zakres pomiarów rekomendowany przez GAW w zakresie badania chemizmu opadów (GAW WMO No. 228, WMO GAW Implementation Plan, s. 57) obejmuje depozycję całkowitą, definiowaną jako suma depozycji mokrej i suchej. Bezpośrednie pomiary suchej depozycji są trudne do wykonania ze względu na wymagania dotyczące wysoce zaawansowanych metod i oprzyrządowania zatem (Wesely i Hicks, 2000) najlepszą obecnie dostępną metodą określania wielkości suchej depozycji jest technika szacowania, która polega na pomiarze w powietrzu stężeń gazów i cząstek oraz pomnożeniu ich przez uzyskane z modelu ich prędkości opadania (Vet i in., 2014). Pomiary całkowitej depozycji w atmosferze obejmują:

- pH mokrej depozycji,
- przewodność mokrej depozycji,
- zasadowość mokrej depozycji,
- skład chemiczny mokrej depozycji (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , kwasy organiczne, NO_2^- , F^- , PO_4^{3-}).

Zaktualizowany podręcznik dla programu GAW Precipitation Chemistry Programme, opublikowany w listopadzie 2004 r. (GAW Report No. 160,

<https://www.qasac-americas.org/manual>) zawiera szczegółowe wytyczne, jakie mają spełniać stacje realizujące program chemizmu opadów w ramach GAW.

Po pierwsze zawiera wytyczne dotyczące lokalizacji stacji programu chemizmu opadów.

Wybór lokalizacji stanowisk pomiarowych mających służyć poborowi opadów w celu zbadania ich ilości i składu chemicznego ma fundamentalne znaczenie przy projektowaniu sieci stacji chemizmu opadów. Przede wszystkim miejsca wybrane do pobierania próbek opadów powinny być reprezentatywne dla większych obszarów.

Pomiary wykonywane przez stacje globalne mają dostarczyć pomiarów w celu rozwiązywania problemów globalnych, takich jak zmiany klimatu czy ubytek ozonu stratosferycznego, jak również pomiarów innych podstawowych parametrów. Stacje globalne są zwykle położone w odległych miejscach i mają poziomy zanieczyszczenia bardzo niskie lub na poziomie tła, reprezentatywnego dla procesów atmosferycznych w dużej skali.

Natomiast stacje regionalne dostarczają pomiarów atmosferycznych do rozwiązywania regionalnych problemów środowiska, takich jak mokra i sucha kwaśna depozycja, daleki transport zanieczyszczeń, cykle biogeochemiczne, spalanie biomasy, biogeniczne źródła i miejsca pochłaniania gazów cieplarnianych i inne. Stacje regionalne są położone w miejscach mniej odległych niż stacje globalne i charakteryzują się poziomem zanieczyszczenia reprezentatywnym dla obszaru rzędu kilkuset kilometrów.

W szczególności:

1) Stacje globalne powinny znajdować się na obszarach oddalonych, np. na wyspach, pasmach górskich, rezerwatach leśnych:

- a) gdzie nie przewiduje się znaczących zmian w sposobie użytkowania ziemi w promieniu 30-50 km we wszystkich kierunkach przez okres do 50 lat;
- b) z dala od głównych skupisk ludności, ośrodków przemysłowych, głównych autostrad i lotnisk;
- c) w miejscach, gdzie nie występują lub występują bardzo rzadko skutki poważnych zjawisk naturalnych, takich jak wybuchy wulkanów, pożary lasów i burze pyłowe;
- d) gdzie można w sposób uzasadniony założyć, że powietrze atmosferyczne:
 - jest wolne od lokalnych zanieczyszczeń,
 - jest wolne od wpływu zanieczyszczeń regionalnych przez co najmniej 60% czasu, równomiernie rozłożonego w ciągu roku, oraz
 - zawiera jedynie rozcieńczone ślady substancji chemicznych przenoszonych w to miejsce w wyniku dalekiego transportu zanieczyszczeń ze źródeł oddalonych o co najmniej 30-50 km;
- e) gdzie dostępny jest pełen zestaw pomiarów z naziemnych stacji meteorologicznych.

2) Stacje regionalne powinny być zlokalizowane:

- a) na obszarach wiejskich, dostatecznie oddalonych od skupisk ludności i ośrodków przemysłowych, aby wpływ tych źródeł zanieczyszczenia powietrza był nieobecny przez większą część roku;
- b) na obszarach zwykle wolnych od pobliskich źródeł rolniczych lub innych źródeł związanych z użytkowaniem gruntów, np. autostrad i dróg nieutwardzonych, działalności budowlanej, działalności górniczej i wydobywania minerałów;
- c) na stacjach meteorologicznych/klimatologicznych lub w ich pobliżu, na których są prowadzone obserwacje naziemne i być może także pomiary radiosondażowe bądź radarowe.

Należy zwrócić szczególną uwagę, by i stacje globalne i stacje regionalne reprezentowały dany region w zakresie emisji naturalnych i antropogenicznych i warunków topograficznych. Należy założyć, że stacje będą działać przez przynajmniej dziesięć lat.

Wspomniany dokument (GAW Report No. 160) określa również szczegółowe zalecenia i wymagania dotyczące pomiarów składu chemicznego opadów i mokrej depozycji.

Miejsca wybrane do pomiarów chemizmu opadów i mokrej depozycji powinny reprezentować region, w którym się znajdują. Należy unikać lokalizacji znajdujących w bezpośrednim sąsiedztwie obszarów miejskich i przemysłowych. Tabela 4.38 zawiera szczegółowe zalecenia dotyczące minimalnych odległości od różnych źródeł emisji antropogenicznych i naturalnych, w jakich powinny znajdować się stacje globalne i regionalne. Informacje te należy potraktować jako wytyczne.

Tabela 4.38 Wytyczne dotyczące minimalnych odległości dla stacji chemizmu opadów GAW (źródło: GAW Report No. 160)

Potencjalne zakłócenia	Minimalna odległość od stacji (km)		Przykłady, uwagi i względy lokalne
	globalnej	regionalnej	
Punktowe źródło SO ₂ lub NO _x			Jeśli źródła emisji (takie jak elektrownie, rafinerie, zakłady chemiczne, huty lub inne duże obiekty przemysłowe) znajdują się w kierunku nawietrznym od kolektora odległości należy podwoić
>100 ton rocznie	50	20	
>1000 ton rocznie	100	50	
Duży kompleks przemysłowy	150	50	
Miasto, ludność 1,000-10,000	25	10	Przyszły wzrost liczby ludności i związane z nim zagospodarowanie terenu powinny być starannie rozważone, szczególnie w przypadku miast i wsi w pobliżu stacji. Jeśli
Miasto, ludność 10,000-25,000	50	20	

Potencjalne zakłócenia	Minimalna odległość od stacji (km)		Przykłady, uwagi i względy lokalne
	globalnej	regionalnej	
Miasto, ludność 25,000-100,000	100	50	skupiska ludności znajdują się w kierunku nawietrznym od kolektora odległości należy podwoić.
Miasto, ludność >100,000	200	100	
Główna autostrada, lotnisko, kolej, szlak żeglugowy, port	25	5	Mobilne źródła zanieczyszczeń, takie jak ruch lotniczy, naziemny lub wodny lub droga, po której się poruszają (np. pas startowy, droga kołowania, ulica, tory lub żeglowna rzeka) nie powinny znajdować się w odległości do 500 m od kolektora.
Droga drugorzędna, mocno uczęszczana	5	1	Przedmiotem szczególnej troski jest lokalna sieć drogowa wokół stanowiska pomiarowego. Natężenie i rodzaj ruchu, a także nawierzchnia drogi w dużej mierze mają wpływ na stację.
Droga drugorzędna, słabo uczęszczana	1	0,5	
Farmy hodowlane/tuczarnie	50	2	Dopuszczalne odległości będą się znacznie różnić w zależności od rozmiarów gospodarstwa. Nawet małe skupiska zwierząt powinny być trzymane w odległości nie mniejszej niż 500 m. Jeśli w kolektorze wyczuwalny jest zapach paszarni, obory, czy odpadów zwierzęcych to oznacza, że gospodarstwo rolne znajduje się zbyt blisko.
Intensywna działalność rolnicza	10	2	Otwarte składowiska produktów rolnych, paliw, pojazdów lub innych materiałów powinny znajdować się w odległości nie mniejszej niż 500 m od kolektora.
Ograniczona działalność rolnicza	1	0,4	Małe przechowalnie produktów rolnych, paliw lub innych materiałów powinny znajdować się w odległości co najmniej 200 m od kolektora i być szczelne

Potencjalne zakłócenia	Minimalna odległość od stacji (km)		Przykłady, uwagi i względy lokalne
	globalnej	regionalnej	
Parking lub duży utwardzony teren	0,5	0,2	Parkingi i place manewrowe nie mogą się znajdować bliżej niż w odległości 300 m od kolektora.
Budynek ze spalaniem paliwa	1	0,4	
Oczyszczalnia ścieków	20	2	
Aktywne wulkany, fumarole, itp.	100	20	Należy unikać stref aktywności geotermalnej - gejzery i źródła mogą być źródłem emisji.
Naturalne źródła soli, pyłu, alkaliów	2	2	Próbki mogą zostać zanieczyszczone przez materiały niesione wiatrem z równin słonych i alkalicznych, jak również przez aerozol morski z wybrzeża.
Linia drzew, budynek	0,05	0,05	

Idealnie byłoby, gdyby przed zlokalizowaniem stacji GAW przeprowadzono rygorystyczną ocenę wpływu lokalnych emisji na skład chemiczny powietrza i opadów atmosferycznych w danym miejscu. W tej ocenie należałoby wziąć pod uwagę warunki meteorologiczne i topograficzne, a także szacowane emisje z miejsc wymienionych w tabeli 4.37. W praktyce taka ocena może być przeprowadzona z wykorzystaniem danych zgromadzonych na stacji w ciągu co najmniej roku, w celu oceny reprezentatywności stacji.

Oto kilka ogólnych uwag:

- bardzo istotna jest reprezentatywna ekspozycja na masy powietrza. Stacja winna być usytuowana na płaskim lub umiarkowanie pofałdowanym terenie. Należy unikać dolin. Jeśli nie można uniknąć dolin, stacja powinna znajdować się powyżej warstwy nocnej inwersji, która zwykle tworzy się w dolinach. Nie są zalecane stanowiska przybrzeżne z wyraźną w ciągu doby zmianą kierunku wiatru spowodowaną efektem bryzy lądowo-morskiej. Należy także unikać miejsc zlokalizowanych zbyt blisko drzew lub wież, które nie tylko mogą zmieniać prędkość/kierunek wiatru wpływając na pobór opadów, ale także mogą emitować lub pochłaniać niektóre zanieczyszczenia powietrza.

- stacje nie powinny znajdować się w pobliżu źródeł emisji. Należy unikać naturalnych źródeł emisji, takich jak obszary geotermalne, wulkany i obszary narażone na nawiewanie nadmiernej ilości pyłów przez wiatr. Należy unikać aerozoli morskich, lokalizując stację wystarczająco w głębi lądu od linii brzegowej.
- szczególną uwagę należy zwrócić na działalność przemysłową i źródła związane z rejonami podmiejskimi i miejskimi. Elektrownie, zakłady chemiczne i zakłady produkcyjne powinny znajdować się co najmniej 50 km od stacji, najlepiej dalej. Odległości te należy zwiększyć do 100 km, jeśli obiekty znajdują się od strony, z której najczęściej wieje wiatr. Te same kryteria dotyczą obszarów podmiejskich/miejskich o liczbie ludności 25 000. Stacja nie powinna znajdować się bliżej niż 100 km lub 200 km od skupisk ludzkich większych niż 100 000, jeśli znajduje się po stronie nawietrznej. Zakłada się, że położone w odległości od 100 km do 200 km źródła przemysłowe i miejskie są w wystarczającym stopniu wytłumione przez masy powietrza charakterystyczne dla danego regionu.

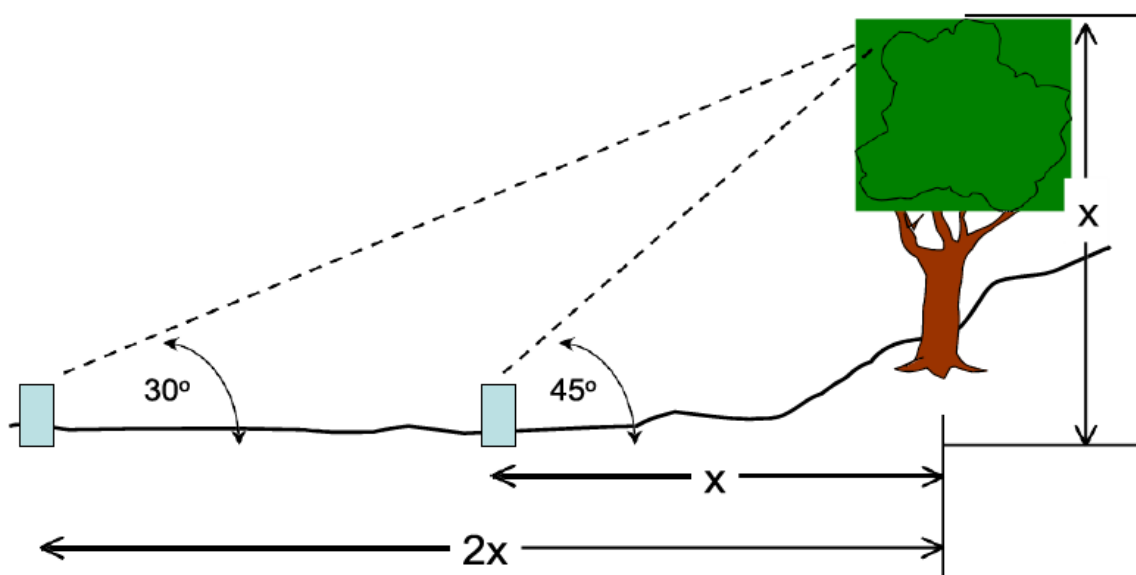
Wymagania dodatkowe w miejscu usytuowania stacji

Stacja powinna być dostępna zarówno latem, jak i zimą i znajdować się w miejscu, gdzie ryzyko wandalizmu jest niewielkie. Umieszczenie pojemnika do poboru opadu i standardowego deszczomierza powinno w jak największym stopniu spełniać następujące kryteria (rysunek 4.36):

1. Należy zainstalować pojemnik do poboru i deszczomierz na niezmiennym naturalnym podłożu. Preferowane są naturalnie porośnięte roślinnością, poziome tereny, ale dopuszczalne są obszary pokryte trawą i zbocza do $\pm 15\%$. Należy unikać nagłych zmian nachylenia w promieniu 30 m od pojemnika na opad. W promieniu około 30 m od kolektora powinna znajdować się okrywa gruntowa. Na użytkach rolnych należy zapewnić pas pokryty roślinnością wokół urządzenia do poboru opadu, w odległości od upraw lub gleby uprawnej co najmniej 30 m.
2. Roślinność na terenie stacji nie powinna sięgać wyżej niż 0,5 m i nie wyżej niż do połowy wysokości zbiornika do poboru opadów lub deszczomierza, mierząc od ziemi do otworu wlotowego pojemnika na opad.
3. Należy upewnić się, że obiekty znajdujące się w pobliżu (przeszkody, konstrukcje, budynki) nie rzutują na zbiornik na opad lub deszczomierz pod kątem większym niż 45° od powierzchni, tzn. kąt tworzony przez powierzchnię, zbiornik do poboru opadu i szczyt obiektu nie jest większy niż 45° ; 30° jest ustawieniem optymalnym, ale 45° największym dopuszczalnym. Jak pokazano na rysunku 4.26, odległość od zbiornika na opad do obiektu musi być przynajmniej równa wysokości obiektu, a najlepiej równa jego dwukrotnej wysokości. Zabudowania powinny być również dwukrotnie wyższe od zbiornika na opad i nie powinny znajdować się bliżej niż 30 m od zbiornika, gdy znajdują się w przeważającym kierunku pod wiatr (od strony nawietrznej). Wieże anemometryczne, słupy i przewody napowietrzne są uważane za konstrukcje i muszą spełniać te same wymagania.
4. Aby zmniejszyć turbulencje wiatru, nie należy obudowywać podstawy zbiornika na opad. Żaden obiekt o wysokości powyżej 1 m, który może odchylać wiatr,

nie powinien znajdować się w odległości mniejszej niż 5 m od próbnika lub deszczomierza.

5. Deszczomierz należy zainstalować w odległości od 5 do 30 m od zbiornika do poboru próbek opadów zgodnie z normami służby hydrologiczno-meteorologicznej (służby h-m), przy czym powierzchnia wlotowa deszczomierza powinna znajdować się nie wyżej niż powierzchnia wlotowa zbiornika na opad.
6. Na obszarach, gdzie ponad 20% rocznych opadów ma postać śniegu, należy wyposażyć deszczomierz w odpowiednią osłonę przed wiatrem. Zaleca się, aby osłona przeciwwietrzna była instalowana przez eksperta meteorologicznego.
7. Na obszarach gdzie pokrywa śnieżna sięga do wysokości ponad 0,5 m zbiornik na opad i deszczomierz mogą być postawione na platformie (lub platformach). Platformy nie powinny być wyższe niż maksymalna przewidywana grubość pokrywy śnieżnej. Należy wyposażyć zbiornik na opad w odpowiednio przeciwważony dach śniegowy w rejonach, w których śnieg stanowi 10% lub więcej rocznej wysokości opadów. Jeśli jest już zainstalowany, można go pozostawić na dachu na cały rok.
8. Jeśli to konieczne, należy zainstalować ogrodzenie, aby ograniczyć wandalizm lub ingerencję zwierząt. Zalecane jest otwarte ogrodzenie z siatki ocynkowanej. Ogrodzenie musi spełniać wymagania zawarte w punktach 3) i 4) powyżej.



Rysunek 4.26 Wytyczne dotyczące lokalizacji urządzenia do poboru opadów i deszczomierza względem pobliskich obiektów (źródło: GAW Report No. 160)

Zaleca się, aby stacja chemizmu opadów atmosferycznych była zlokalizowana przy standardowej stacji meteorologicznej, o ile stacja ta spełnia wymagania dotyczące lokalizacji określone w niniejszym rozdziale. Zwiększa to wartość danych dotyczących chemizmu opadów poprzez udostępnienie pomiarów meteorologicznych z tej samej lokalizacji do interpretacji danych. Dane meteorologiczne są szczególnie przydatne, gdy zgłaszane są nietypowe wyniki pomiarów opadów.

Zapis, dokumentujący każdą stację, która uczestniczy w pomiarach chemizmu opadów i depozycji mokrej, powinien być dostępny w aktach instytucji, której podlega.

Jako załącznik B do GAW Report No. 160 zamieszczono opis stacji chemizmu opadów i mokrej depozycji, zawierający formularze, służące do udokumentowania informacji o położeniu stacji GAW w skali regionalnej, lokalnej i w obrębie samej stacji. Okresowe wypełnianie tych formularzy pozwala na dokumentowanie historii stacji, która może być przydatna przy interpretacji danych. Śledzenie zmian umożliwia również agencji sponsorującej ocenę, czy spełniane są kryteria lokalizacji.

[Opis stacji chemizmu opadów i depozycji mokrej GAW](#)

(GAW PRECIPITATION CHEMISTRY and WET DEPOSITION STATION DESCRIPTION) “B”

Niniejszy dodatek zawiera formularze do opisywania stacji pomiarowych GAW do pomiaru chemizmu opadów atmosferycznych i mokrej depozycji. Chociaż nie ma wymogu korzystania z tych konkretnych formularzy, dokumentacja każdej stacji powinna być dostępna w NMHS lub innej agencji sponsorującej. Formularze te mogą służyć jako wskazówki przy okresowym przeglądzie lub audycie istniejących stacji, przy wyborze nowej lub przy zmianie lokalizacji stacji. Okresowa dokumentacja charakterystyki stacji zawiera chronologię zmian, które mogą być ważne dla zrozumienia danych ze stacji. Zachęca się każdą NMHS lub inną agencję sponsorującą do przyjęcia tych formularzy jako części swojego programu QC lub stworzenia podobnych, dostosowanych do ich specyficznych potrzeb.

OPIS STACJI CHEMIZMU OPADÓW I MOKREJ DEPOZYCJI

Data (rrrr/mm/dd)

(zakreślić) Nowy obiekt Zmiana obiektu

Aktualizacja

1. OPIS OGÓLNY

Identyfikacja:	Nazwa	Kod stacji (nadany przez GAW):
Adres		
Klasyfikacja	(zakreślić) Globalna Regionalna Inna (podać)	
Współrzędne	Szerokość geograficzna N/S (w stopniach dziesiętnych)	Długość geograficzna E/W (w stopniach dziesiętnych)
Wysokość (m nad poziomem morza)		

2. ADMINISTRACJA

Osoba upoważniona do kontaktu na stacji	
Adres pocztowy	
Telefon	E-mail:
Osoba upoważniona do kontaktu z laboratorium	E-mail:
Adres pocztowy laboratorium	
Telefon laboratorium	E-mail:
Właściciel stacji	
Podmiot zarządzający	
Czy stacja jest częścią innej sieci?	jakiej

3. PRZYRZĄDY

Przyrząd	Typ/Model	Wysokość kołnierza nad podłożem (m)
Zbiornik do poboru prób opadów atmosferycznych		
Przyrząd do pomiaru opadów atmosferycznych		

4. OPIS REGIONALNY STACJI (10 km - 50 km)

Należy dołączyć mapę. Nie zostawiać wolnych miejsc, zaznaczyć brak lub nieznane

Pozycja	Kierunek północny (NW-NE)	Kierunek wschodni (NE-SE)	Kierunek południowy (SE-SW)	Kierunek zachodni (SW-NW)
Źródła zanieczyszczenia powietrza >10 ton rocznie (SOX, NOX, NH3, HCl, itp.) W przypadku stacji globalnej należy uwzględnić źródła zanieczyszczeń powietrza >1000 ton rocznie w odległości do 150 km				
Główne drogi z liczbą >5,000 pojazdów dziennie (szacunkowe natężenie ruchu)				
Miasta z liczbą mieszkańców > 10 000 osób W przypadku stacji globalnej należy uwzględnić miasta o liczbie ludności > 100 000 w odległości do 200 km. Podać przybliżoną liczbę ludności				

5. OPIS LOKALNY STACJI (150 m - 10 km)

Pozycja	Kierunek północny (NW-NE)	Kierunek wschodni (NE-SE)	Kierunek południowy (SE-SW)	Kierunek zachodni (SW-NW)
Drogi, o szacunkowym natężeniu ruchu >1000 pojazdów na dobę				
Porty lotnicze, linie kolejowe lub szlaki żeglugowe, szacunkowa gęstość ruchu				
Nawadniane pola, gospodarstwa rolne (rodzaj upraw i/lub gatunki zwierząt/ zwierząt hodowlanych), obiekty do przetrzymywania zwierząt				
Źródła zanieczyszczenia powietrza >10 ton rocznie (SO _x , NO _x , NH ₃ , HCl itd.)				
Miasta lub miejscowości z liczbą mieszkańców > 1000 osób				

6. OPIS STACJI (w promieniu 150 m)

Dołączyć szkic. Nie zostawiać pustych miejsc, zaznaczyć brak lub nieznane

Pozycja	Kierunek północny (NW-NE)	Kierunek wschodni (NE-SE)	Kierunek południowy (SE-SW)	Kierunek zachodni (SW-NW)
Obecne drzewa, słupy, ogrodzenia, budynki (oszacować wysokość)				
Pokrycie terenu stacji (oszacować procent żwiru, trawy, gołej ziemi, skał itp.)				
Nachylenie terenu stacji (podać w stopniach)				
W sąsiedztwie stacji: spalarnie, ogrzewanie domowe, parkingi, składy paliw lub produktów rolnych, chów drobiu lub zwierząt gospodarskich				
Pokrycie terenu wokół stacji: las, strumienie, rzeka, jezioro, bagno, gospodarstwa rolne, pola, tundra, pustynia, użytki zielone itp.				
Drogi (w tym szacunkowa ocena gęstości ruchu*)				

*Opisać drogi z >100 pojazdami dziennie w przypadku stacji globalnych oraz drogi z >1000 pojazdami dziennie w przypadku stacji regionalnych.

Poniższy wykaz zawiera dodatkową cenną dokumentację, uzupełniającą opis zawarty w załączniku B:

1) Mapa regionu, najlepiej mapa topograficzna (skala 1:24 000 lub podobna), z lokalizacją stacji oznaczoną na mapie znakiem x w kółku. Należy uwzględnić sąsiednie mapy, jeśli stacja znajduje się w pobliżu granicy mapy. Jeśli mapa nie jest dostępna, należy przygotować szkice regionu i rejonu stacji. Szkice powinny pokazywać lokalizację źródeł zanieczyszczenia powietrza oraz użytkowanie gruntów oraz pokrycie terenu otaczającego stację.

2) Szkic samej stacji pokazujący rozmieszczenie wszystkich instrumentów oraz lokalizację konstrukcji, ogrodzeń i innych rzeczywistych lub potencjalnych przeszkód w przepływie powietrza i swobodnym docieraniu opadów do umieszczonych na stacji przyrządów pomiarowych.

3) Kolorowe lub czarno-białe fotografie terenu pokazujące obszar otaczający kolektor w ośmiu kierunkach (tj. zdjęcia wykonane stojąc twarzą w kierunku N, NE, E, SE, S, SW, W, NW). Zdjęcia należy wykonać od 5 do 7 m od próbnika z próbnikiem i deszczomierzem na pierwszym planie. Należy oznaczyć tył każdego zdjęcia nazwą stacji, datą i kierunkiem.

Personel stacji powinien przechowywać kopie tych materiałów we własnej dokumentacji i do wykorzystania przy okresowej ocenie terenu.

System Informacji Stacji GAW (GAWSIS) zawiera oficjalny katalog stacji GAW i sieci współpracujących. GAWSIS oferuje użytkownikom otwartą bazę danych, która dokumentuje:

1. stacje, w tym opisy i ich status,
2. wykaz programów pomiarowych i dostępności danych,
3. osoby upoważnione do kontaktu,
4. odesłania bibliograficzne i dokumenty pomocnicze.

Informacje o nowopowstałych lub zamkniętych stacjach powinny być zgłaszane również do GAWSIS.

WDCPC (World Data Centre for Precipitation Chemistry) nie prowadzi rejestru dokumentów sieci stacji pomiarowej chemizmu opadów i depozycji mokrej GAW, tj. zdjęć, map i szkiców, historii terenu, informacji o zapewnieniu jakości terenu itp. Obowiązkiem każdej służby h-m czy agencji sponsorującej jest prowadzenie archiwum tej dokumentacji i udostępnianie odpowiednich informacji zainteresowanym użytkownikom danych.

Zaleca się, żeby każda stacja była kontrolowana przez personel sieci co roku i niezależnie audytowana co 5 lat (Martini i Mohnen, 1994). Wszelkie zmiany powinny być udokumentowane, a formularze opisowe stacji, mapy i szkice (jak opisano wcześniej) zaktualizowane. Kopie oryginalnej i zaktualizowanej dokumentacji należy przechowywać w archiwach służby h-m (instytucji prowadzącej/sponsorującej pomiary). Dotyczy to zmian w skali regionalnej i lokalnej, a także na samej stacji. Przykłady zmian, które powinny być udokumentowane obejmują: budowę nowego kompleksu przemysłowego w odległości wielu kilometrów; rozwój miast i przedmieść w niedużej odległości od stacji; rozpoczęcie nowej działalności rolniczej w pobliżu stacji; oraz umieszczenie nowych (zakłócających)

wież przyrządów w pobliżu zbiornika do poboru opadów lub deszczomierza. W przypadku gdy uznaje się, że zmiany zagroziły chemicznej i przestrzennej reprezentatywności terenu, należy podjąć działania naprawcze w celu przywrócenia zgodności terenu z przepisami. Jeśli nie jest to możliwe, może zajść konieczność pozbawienia stacji statusu stacji globalnej lub regionalnej, a w skrajnym przypadku nawet zakończenie jej uczestnictwa w programie GAW.

Podczas dokumentowania zmian na stacji należy postępować zgodnie z następującymi wskazówkami:

- przeniesienie pojemnika na opad lub deszczomierza o więcej niż 30 m od poprzedniej lokalizacji wymaga nowych szkiców i zdjęć terenu. Nowe miejsce należy zaznaczyć na mapie topograficznej terenu stacji.
- jeśli stacja zostanie przeniesiona o więcej niż 1 km, jest uważana za stację nową. Zostanie jej przypisany nowy identyfikator stacji. Należy podać nowe współrzędne stacji i daty rozpoczęcia pomiarów.
- Przyczyny zmian w rozmieszczeniu sprzętu lub przenosinach stacji powinny być udokumentowane na piśmie.

Dokumentacja wszystkich zmian na stacji musi być przechowywana przez służbę h-m czy agencję sponsorującą i udostępniana zainteresowanym użytkownikom danych na żądanie. Informacje o zmianach lub zamknięciu stacji należy zgłaszać do WDCPC i GAWSIS.

Do celów pomiarów chemizmu opadów atmosferycznych zaleca się pobór prób metodą wet only. GAW zaleca 24-godzinny okres pobierania próbek, przy czym pobieranie próbek powinno odbywać się o stałej porze każdego dnia, najlepiej o godz. 9.00 czasu lokalnego. W przypadku gdy koszt wizyt w terenie i usług analitycznych sprawia, że codzienne pobieranie próbek staje się niepraktyczne, zaleca się wielodniowy okres pobierania próbek, maksymalnie 7 dni (tj. pobieranie próbek tygodniowych). Program GAW zdecydowanie odradza pobieranie próbek ponad siedmiodniowych, ponieważ wraz z wydłużaniem się okresu pobierania próbek zmienia się ich skład chemiczny.

Niezależnie od tego, czy próbki są pobierane codziennie czy co tydzień, ważne jest, aby unikać pobierania próbek podczas opadów atmosferycznych. Zmniejsza to wysokie prawdopodobieństwo skażenia próbki podczas deszczu lub śniegu. W takiej sytuacji najlepiej poczekać na przerwę w opadach, a jeśli opady nie ustały po kilku godzinach, należy pobrać próbkę i odnotować to w formularzu historii próbki.

Dla każdego okresu pobierania próbek należy podać co najmniej dwa pomiary: objętość próbki z kolektora i wielkość opadu ze standardowego deszczomierza. Pomiary te należy porównać ze sobą w celu rutynowego sprawdzenia działania kolektora i deszczomierza. Znaczne różnice mogą oznaczać, że w jednym lub obu przyrządach wystąpił błąd pomiarowy lub awaria.

Objętość próbki musi być mierzona grawimetrycznie, ponieważ ta metoda jest skuteczna, dokładna i mniej podatna na zanieczyszczenia i rozlanie niż pomiary objętościowe.

Niezależnie od długości okresu pobierania próbek, zawsze istnieje możliwość chemicznej degradacji próbki w terenie podczas pobierania próbki, podczas transportu z terenu do laboratorium i przed analizą w laboratorium. Zalecaną praktyką jest chłodzenie próbek w laboratorium w temperaturze poniżej 4°C przed analizą.

Oprócz pomiarów objętości próbki i wysokości opadu z deszczomierza, niektóre programy, np. EMEP, rejestrują pomiary pH i przewodności w terenie. Wartości te są porównywane z pomiarami laboratoryjnymi w celu oceny zmian chemicznych, które mogą wystąpić między terenem a laboratorium. GAW nie zaleca wykonywania pomiarów chemizmu w terenie, chyba że są one wspierane przez kompleksowy program QA/QC, dzięki któremu można zweryfikować pomiary.

GAW zaleca jako obowiązkową analizę następujących substancji w próbkach opadów atmosferycznych: siarczany, azotany, chlorki, sól, potas, magnez, wapń, jony amonowe, pH i przewodność. Węglan wodoru (dawniej jon wodorowęglanowy) musi być albo analizowany, albo obliczany. Azot całkowity i fosfor całkowity również mogą być ważne w niektórych regionach, ale ich analizy nie są obecnie wymagane przez GAW. Analizy mrówczanów i octanów są zalecane dla obszarów podejrzewanych o wysokie stężenia kwasów organicznych, a pomiary szczawianów mogą być wykorzystane do śledzenia spalania biomasy.

Wykaz substancji przewidzianych do analiz chemicznych zalecanych przez GAW, wraz z preferowaną metodą analityczną przedstawiono w poniższej tabeli 4.39.

Tabela 4.39 Wykaz substancji przewidzianych do analiz chemicznych zalecanych przez GAW, wraz z preferowaną metodą analityczną (źródło: GAW Report No. 160)

Składnik	Status	Metoda preferowana	Metoda alternatywna
siarczany, azotany, chlorki (Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻)	obowiązkowe	IC	
amoniak NH ₄ ⁺	obowiązkowe	FIA	IC
wapń, magnez, sól, potas (Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , K ⁺)	obowiązkowe	ICP-AES	IC, FAA
pH	obowiązkowe	elektroda	
przewodność	obowiązkowe	czujnik konduktometryczny	
wodorowęglany HCO ₃ ⁻	obowiązkowe	IC (rekomendowane dla pH>6)	obliczane z pH

Składnik	Status	Metoda preferowana	Metoda alternatywna
azot całkowity	dobrowolne	FIA – z trawieniem	
fosfor całkowity	dobrowolne	FIA – z trawieniem	
kwasy organiczne	dobrowolne	IC	IEC

IC (*ion chromatography*) - chromatografia jonowa

ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry*) - plazmowa spektrometria atomowa emisyjna,

FIA (*Flow Injection Analysis colorimetry*) - wstrzykowa analiza przepływowa kolorymetryczna,

IEC (*Ion Exclusion Chromatography*) - chromatografia wykluczania jonowego,

FAA (*Flame Atomic Absorption*) - płomieniowa absorpcja atomowa

W przypadku wodorowęglanów (HCO_3^-) stosowanie metody IC jest zalecane dla stacji, gdzie pH opadów jest większe niż 6, natomiast kiedy pH opadów jest mniejsze niż 6 może być wyliczane.

Manual GAW zawiera również szczegółowe omówienie postępowania z próbkami w laboratorium oraz zalecanych metod analitycznych.

Zawiera również informacje o postępowaniu z danymi, ich analizie i raportowaniu. Od kilku już lat, by uniknąć podwójnego raportowania, dane do GAW, ale również do HELCOM przekazywane są za pośrednictwem systemu EMEP.

4.7 Informacje dotyczące metod analiz chemicznych depozycji atmosferycznej pod kątem ich wykorzystania w realizacji projektu

W poniższej tabeli 4.40 przedstawiono metody analiz chemicznych depozycji atmosferycznej rekomendowane do wykorzystania w realizacji projektu.

Tabela 4.40 Preferowane i alternatywne (jeżeli występują) metody analiz chemicznych depozycji atmosferycznej. [opracowanie własne na podstawie dokumentów EMEP, GAW/WMO i HELCOM]

Parametr	Metoda preferowana	Metoda alternatywna
wysokość opadów	deszczomierz	
ilość opadów	grawimetryczna	
SO_4^{2-}	IC	

Parametr	Metoda preferowana	Metoda alternatywna
NO ₃ ⁻	IC	metoda spektrofotometryczna Griessa po redukcji
NH ₄ ⁺	FIA	IC, CFA, indofenolowa
H ⁺ (pH)	potencjometryczna	
Na ⁺	FAAS, ICP-OES	IC, ICP-MS
K ⁺	FAAS, ICP-OES	IC, ICP-MS
Ca ²⁺	FAAS, ICP-OES	IC, ICP-MS
Mg ²⁺	FAAS, ICP-OES	IC, ICP-MS
Cl ⁻	IC	metoda spektrofotometryczna z rodankiem rtęci (II)
Przewodność elektryczna właściwa	konduktometryczna	
Pb	ICP-MS, GF-AAS/FAAS	ICP-OES
Cd	ICP-MS, GF-AAS/FAAS	ICP-OES
Cu	ICP-MS, GF-AAS/FAAS	ICP-OES
Zn	ICP-MS, GF-AAS/FAAS	ICP-OES
As	ICP-MS, GF-AAS/FAAS	ICP-OES
Cr	ICP-MS, GF-AAS/FAAS	ICP-OES
Ni	ICP-MS, GF-AAS/FAAS	ICP-OES
HCO ₃ ⁻ przy pH>6 (wyluczane z pH przy pH<6)	IC (rekomendacja dla pH>6)	obliczane z pH (dla pH<6), miareczkowanie
Hg	CV-AFS	ICP-MS, CV-AAS
WWA	GC-MS	HPLC, GC-MS/MS
PCBs (polichlorowane bifenyle)	GC-MS	GC-ECD, GC-MS/MS
fosfor całkowity	FIA – z trawieniem próbki	metoda spektrofotometryczna, CFA
azot całkowity	FIA – z trawieniem próbki	metoda obliczeniowa (suma NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , azot Kjeldahla), CFA
HCB (heksachlorobenzen)	GC-MS	GC-ECD, GC-MS/MS

Parametr	Metoda preferowana	Metoda alternatywna
DDT/DDE	GC-MS	GC-ECD, GC-MS/MS
HCHs	GC-MS	GC-ECD, GC-MS/MS
Chlordan	GC-MS	GC-ECD, GC-MS/MS

Objaśnienia:

CFA (*Continuous Flow Analysis*) - przepływowa analiza ciągła z detekcją spektrofotometryczną

CV-AAS (*Cold Vapor-Atomic Absorption Spectrometry*) - absorpcyjna spektrometria atomowa w układzie zimnych par

CV-AFS (*Cold Vapour - Atomic Fluorescence Spectroscopy*) - atomowa spektrometria fluorescencyjna w układzie zimnych par

FAAS (*Flame Atomic Absorption Spectrometry*) – płomieniowa absorpcyjna spektrometria atomowa

FIA (*Flow Injection Analysis*) – wstrzykowa analiza przepływowa

GC-ECD (*Gas Chromatography with Electron Capture Detector*) - chromatografia gazowa z detektorem wychwytu elektronów;

GC-MS (*Gas Chromatography–Mass Spectrometry*) - chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas

GC-MS/MS (*Gas Chromatography–Mass Spectrometry*) - chromatografia gazowa z tandemową spektrometrią mas

GF-AAS (*Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*) – absorpcyjna spektrometria atomowa z atomizacją w piecu grafitowym

HPLC (*High-Performance Liquid Chromatography*) - wysokosprawna chromatografia cieczowa

IC (*Ion Chromatography*) – chromatografia jonowa

ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry*) - spektrometria masowa sprzężona z plazmą wzbudzaną indukcyjnie

ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*) – spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej

5. Podsumowanie

W ramach niniejszego opracowania dokonano analizy polskich i zagranicznych dokumentów i opracowań oraz systemów monitoringu i danych Państwowego Monitoringu Środowiska pod kątem zaprojektowania nowego systemu prowadzenia badań i ocen depozycji atmosferycznej.

Opisano aktualny system monitoringu chemizmu opadów atmosferycznych w Polsce składający się ze stacji prowadzących pomiary w ramach monitoringu chemizmu opadów atmosferycznych i oceny depozycji do podłoża, monitoringu tła zanieczyszczenia atmosfery dla potrzeb EMEP, GAW/WMO, HELCOM i Komisji Europejskiej oraz stacji tła regionalnego prowadzących pomiary całkowitej depozycji metali ciężkich, w tym rtęci, oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, zgodnie z zapisami art. 4 ust.9 Dyrektywy 2004/107/WE.

Dokonano analizy systemów monitoringu chemizmu opadów atmosferycznych w wybranych krajach europejskich skupiając się na wieloprogramowych doświadczeniach norweskich, analizie krajów nadbałtyckich w celu określenia optymalnego programu monitoringu chemizmu atmosfery na potrzeby ocen dopływu atmosferycznego substancji do Morza Bałtyckiego oraz analizie programów monitoringowych wybranych krajów sąsiadujących z Polską, ze względu na podobieństwo warunków geograficznych.

Opisano wymagania dotyczące stacji monitorowania chemizmu opadów atmosferycznych w ramach programów EMEP, ICP Integrated Monitoring, ICP Forests, GAW/WMO i HELCOM oraz Dyrektyw Europejskich.

Prezentowano metody analiz chemicznych depozycji atmosferycznej rekomendowane do wykorzystania w realizacji projektu.

Przeprowadzona analiza ujawniła wiele dobrych praktyk, które warto wykorzystać w projektowanym nowym systemie.

1. NILU:

- Norweskie programy monitoringu miały (i nadal mają) perspektywę długoterminową, co sprawia, że prowadzone obserwacje mają wartość znacznie wykraczającą poza interesy krajowe. Zaangażowanie w międzynarodowe programy jest niezwykle ważne, aby opracować ustandaryzowane procedury działań i dzielić się wiedzą na temat składu i depozycji atmosfery. Warunkiem koniecznym jest polityka otwartego udostępniania danych.
- Oprócz perspektyw długoterminowych, bliska współpraca między sektorem badawczym i regulacyjnym w Norwegii pozwala na ciągłe odnawianie programu monitorowania. Pozwala to szybkie przeniesienie pomiaru danych zanieczyszczeń z poziomu badań przesiewowych/nowatorskich na poziom monitoringu, a dane stanowią ważny wkład dla organów regulacyjnych.
- Różne programy monitoringowe czerpią korzyści ze współdzielenia infrastruktury (obserwatoria, laboratoria i bazy danych). Jest to opłacalne i tworzy synergię między różnymi zagadnieniami środowiskowymi.
- Aby zrozumieć skutki oraz źródła zanieczyszczenia powietrza i depozycji, należy zmierzyć i zderzyć ze sobą wiele różnych składników. W przypadku depozycji

atmosferycznej wyzwaniem jest posiadanie wystarczającej reprezentatywnej liczby stacji, co jest szczególnie trudne w Norwegii, gdzie występują duże różnice geograficzne.

2. ČHMÚ:

- Aby sprawdzić dane dotyczące jakości opadów, rutynowo stosuje się obliczenia bilansu jonów wykonywane przez odpowiednie laboratorium analizujące pobraną próbkę opadów. Różnica między ilością kationów a ilością anionów w próbce musi spełniać dozwolone kryteria, które różnią się nieznacznie w zależności od organizacji. Ponadto stosuje się kontrolę poprzez porównanie obliczonej i zmierzonej przewodności, która również musi spełniać dozwolone kryteria (metoda stosowana dotychczas również w ramach monitoringu chemizmu opadów atmosferycznych i oceny depozycji do podłoża w Polsce).
- Kontrola odbywa się również poprzez analizę ślepych próbek laboratoryjnych, a ślepe próbki terenowe są stale monitorowane i oceniane, co umożliwia kontrolę pracy podczas pobierania próbek oraz kontrolę zachodzących zmian związanych z transportem, obsługą, przechowywaniem i obróbką próbek przed właściwą analizą chemiczną.

3. SHMU:

- Na stacji wysokogórskiej Chopok z powodu występujących niesprzyjających warunków atmosferycznych pobieranie próbek odbywa się tylko metodą bulk.

6. Wnioski

Tworząc nowy system prowadzenia badań i ocen depozycji atmosferycznej w Polsce należy uwzględnić wytyczne międzynarodowych programów pomiarowych oraz skorzystać z dobrych praktyk stosowanych w innych krajach europejskich.

Większość wymagań i zaleceń programów międzynarodowych dotyczących kryteriów lokalizacyjnych i procedur pobierania próbek jest zbieżna z programem EMEP. W podręcznikach (manualach) programów, jak np. ICP IM występują odesłania do Manualu EMEP (Manual EMEP, 2014).

We wszystkich programach międzynarodowych bardzo ważne są odpowiednio dobrane lokalizacje punktów pomiarowych, aby były reprezentatywne dla większego obszaru i nie były pod bezpośrednim wpływem działania lokalnych źródeł emisji lub zakłóceń wynikających z topografii terenu. Bardzo ważnym jest również samo posadowienie kolektora opadów, które powinno być zgodne z wymaganiami lokalizacyjnymi WMO dla deszczomierzy.

Kolejnym ważnym zaleceniem wspomnianym w rekomendacjach programu GAW dotyczącym lokalizacji stacji chemizmu opadów atmosferycznych jest jej umiejscowienie przy standardowej stacji meteorologicznej, o ile stacja ta spełnia wymagania lokalizacyjne określone w niniejszym opracowaniu. Prowadzone na niej standardowe obserwacje meteorologiczne (przede wszystkim temperatura, wilgotność, ciśnienie atmosferyczne, prędkość i kierunek wiatru) pozwalają na dokładniejszą ocenę i interpretację wyników badań monitoringowych, co zwiększa wartość otrzymanych danych. Dane meteorologiczne są szczególnie przydatne, gdy zgłaszane są nietypowe wyniki analiz próbek opadów.

Istotną kwestią dotyczącą funkcjonowania punktu poboru próbek opadów atmosferycznych jest zapewnienie odpowiednich warunków technicznych, które umożliwią prawidłowy i bezproblemowy pobór i przechowywanie próbek na stacji. Wybór lokalizacji punktu poboru powinien również uwzględniać dostępność do niej o każdej porze roku, co jest szczególnie istotne w przypadku konieczności odbioru próbek do laboratorium lub wykonania naprawy urządzeń przez ekipy serwisowe.

Bardzo ważnym, przy projektowaniu nowego systemu monitoringu chemizmu, jest fakt, że głównym celem strategii EMEP na poziomie 1 jest dostarczenie wieloletnich pomiarów fizycznych i chemicznych parametrów atmosferycznych. Zgodnie z jej zapisami działania na poziomie 1 powinny być priorytetem przy rozszerzaniu sieci monitoringu na obszarach o niewielkiej liczbie stacji. Mając na uwadze ten fakt, tworząc nowy system monitoringu chemizmu opadów w Polsce należy uwzględnić dotychczasowe stacje, spełniające wymagania reprezentatywności, mające wieloletnie serie pomiarowe. Przy wyborze nowych lokalizacji należy wybrać takie, co do których będzie pewność zapewnienia realizacji pomiarów w ciągu najbliższych minimum 10 lat. Prowadzenie pomiarów monitoringowych w perspektywie długoterminowej sprawia, że wykonywane obserwacje mają znaczącą międzynarodową wartość.

Kolejnym istotnym punktem projektowania sieci monitoringu chemizmu opadów atmosferycznych są metody i częstotliwość pobierania próbek opadu. Zalecaną metodą poboru próbek opadu do analiz fizyko-chemicznych podstawowych parametrów

opisujących jakość opadów jest metoda poboru opadu mokrego. Dopuszcza się pobór próbek opadu całkowitego, jeżeli zachodzą okoliczności, które uniemożliwiają użycie kolektora opadu mokrego lub powodują, że staje się ono niepraktyczne. W takim przypadku punkt poboru powinien być zlokalizowany w miejscu dostatecznie oddalonym od źródeł zanieczyszczeń, a rekomendowana częstotliwość poboru próbek to 24 godziny. W przypadku wysokich kosztów lub problemów z dobowym poborem próbek okres ten może być rozszerzony maksymalnie do 7 dni. Do oznaczania dodatkowych składników takich jak metale ciężkie okres poboru prób może wynosić 1 miesiąc.

Do podstawowych parametrów określających jakość opadów atmosferycznych należą pH i przewodność. Dają one informację o ogólnym składzie danej próbki i są ważne przy sprawdzeniu spójności wykonanych analiz chemicznych. Wskaźnik pH jest parametrem wykorzystywanym w przypadku obliczania bilansu jonowego, który służy do kontroli poprawności przeprowadzonych analiz. Nie ma konieczności pomiaru tego parametru bezpośrednio na stacji monitoringowej, jak to obecnie jest praktykowane na stacjach monitoringu chemizmu w Polsce, może być on wykonany w późniejszym terminie w laboratorium. Ewentualne prowadzenie pomiarów pH w terenie, powinno być wspierane przez kompleksowy program QA/QC, który zapewnia kontrolę jakości prowadzonych pomiarów.

Współpraca państw w programach międzynarodowych powinna zostać wykorzystana do wypracowania wspólnych, ujednoliconych metod poboru i analizy próbek opadów atmosferycznych oraz procedur zapewnienia i kontroli jakości, a także dzielenia się wiedzą na temat składu i depozycji atmosfery.

7. Literatura

Aas W., Bohlin-Nizzetto P., 2021, Heavy metals and POP measurements, 2019; EMEP/CCC-Report 3/2021; NILU 2021
https://projects.nilu.no/ccc/reports/EMEP_CCCReport_3_2021_HM_and_POP_measurements_2019.pdf

CHMU, praca zbiorowa: Znečištění ovzduší na území České republiky v roce 2020, Cesky Hydrometeorologicky Ustav, Praha 2021, ISBN 978-80-7653-024-9;
https://www.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/grafroc/20groc/gr20cz/20_rocenka_UKO_v4_WEB_ISBN.pdf

(2004/107/WE): Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2004/107/WE z dnia 15 grudnia 2004 r. w sprawie arsenu, kadmu, niklu, rtęci i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w otaczającym powietrzu (Dz. Urz. UE L 23 z 26.01.2005, str.3) (2004/107/WE)

(2008/50/WE): Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/50/WE z dnia 21 maja 2008 roku w sprawie jakości powietrza i czystszej powietrza dla Europy (Dz. Urz. UE L 152 z 11.06.2008, str.1) (2008/50/WE)

EMEP, 2019: Decision 2019/1, *Monitoring strategy for the Cooperative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission–2029 of Air Pollutants in Europe for the period 2020-2029,*
https://unece.org/fileadmin/DAM/env/documents/2019/AIR/EB_Decisions/Decision_2019_1.pdf

EMEP Status Report 1/2021, Transboundary particulate matter, photo-oxidants, acidifying and eutrophying components" Joint MSC-W & CCC & CEIP Report EMEP Status Report 1/2021

GAW Report No. 160: GAW Guidelines for Precipitation Chemistry Measurements (updated Manual for the GAW Precipitation Chemistry Programme, Published in November 2004). <https://www.gasac-americas.org/manual>

GAW Report No. 197, 2011: Addendum for the Period 2012 – 2015 to the WMO Global Atmosphere Watch (GAW) Strategic Plan 2008 – 2015). <https://wccap.wmo-gaw-wcc-aerosol-physics.org/files/gaw-197.pdf>

GAW Report No. 228: WMO Global Atmosphere Watch (GAW) Implementation Plan: 2016-2023 World Meteorological Organization (WMO), Published by: WMO; 2017

Główny Inspektorat Ochrony Środowiska 2011, Wykonawca IMGW-PIB: Monitoring chemizmu opadów atmosferycznych i ocena depozycji zanieczyszczeń do podłoża w latach 2010-2012. Raport roczny z badań monitoringowych w 2010 roku, Warszawa 2011

Główny Inspektorat Ochrony Środowiska 2011, Wykonawca IMGW-PIB: Monitoring tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce dla potrzeb EMEP, GAW/WMO i Komisji Europejskiej - Raport syntetyczny za 2010, Warszawa 2011

Główny Inspektorat Ochrony Środowiska 2012, Wykonawca IMGW-PIB: Monitoring chemizmu opadów atmosferycznych i ocena depozycji zanieczyszczeń do podłoża w latach 2010-2012. Raport roczny z badań monitoringowych w 2011 roku, Warszawa 2012

Główny Inspektorat Ochrony Środowiska 2012, Wykonawca IOŚ-PIB: Monitoring tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce dla potrzeb EMEP, GAW/WMO i Komisji Europejskiej - Raport syntetyczny za 2011, Warszawa 2012

Główny Inspektorat Ochrony Środowiska 2013, Wykonawca IMGW-PIB: Monitoring chemizmu opadów atmosferycznych i ocena depozycji zanieczyszczeń do podłoża w latach 2013-2015. Raport roczny z badań monitoringowych w 2012 roku, Warszawa 2013

Główny Inspektorat Ochrony Środowiska 2013, Wykonawca IMGW-PIB: Monitoring tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce dla potrzeb EMEP, GAW/WMO i Komisji Europejskiej - Raport syntetyczny za 2012, Warszawa 2013

Główny Inspektorat Ochrony Środowiska 2014, Wykonawca IMGW-PIB: Monitoring chemizmu opadów atmosferycznych i ocena depozycji zanieczyszczeń do podłoża w latach 2013-2015. Raport roczny z badań monitoringowych w 2013 roku, Warszawa 2014

Główny Inspektorat Ochrony Środowiska 2014, Wykonawca IOŚ-PIB: Monitoring tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce dla potrzeb EMEP, GAW/WMO i Komisji Europejskiej - Raport syntetyczny za 2013, Warszawa 2014

Główny Inspektorat Ochrony Środowiska 2015, Wykonawca IMGW-PIB: Monitoring chemizmu opadów atmosferycznych i ocena depozycji zanieczyszczeń do podłoża w latach 2013-2015. Raport roczny z badań monitoringowych w 2014 roku, Warszawa 2015

Główny Inspektorat Ochrony Środowiska 2015, Wykonawca IMGW-PIB: Monitoring tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce dla potrzeb EMEP, GAW/WMO i Komisji Europejskiej - Raport syntetyczny za 2014, Warszawa 2015

Główny Inspektorat Ochrony Środowiska 2016, Wykonawca IMGW-PIB: Monitoring chemizmu opadów atmosferycznych i ocena depozycji zanieczyszczeń do podłoża w latach 2016-2019. Raport roczny z badań monitoringowych w 2015 roku, Warszawa 2016

Główny Inspektorat Ochrony Środowiska 2016, Wykonawca IOŚ-PIB: Monitoring tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce dla potrzeb EMEP, GAW/WMO i Komisji Europejskiej - Raport syntetyczny za 2015, Warszawa 2016

Główny Inspektorat Ochrony Środowiska 2017, Wykonawca IMGW-PIB: Monitoring chemizmu opadów atmosferycznych i ocena depozycji zanieczyszczeń do podłoża w latach 2016-2019. Raport roczny z badań monitoringowych w 2016 roku, Warszawa 2017

Główny Inspektorat Ochrony Środowiska 2017, Wykonawca IMGW-PIB: Monitoring tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce dla potrzeb EMEP, GAW/WMO i Komisji Europejskiej - Raport syntetyczny za 2016, Warszawa 2017

Główny Inspektorat Ochrony Środowiska 2018, Wykonawca IMGW-PIB: Monitoring chemizmu opadów atmosferycznych i ocena depozycji zanieczyszczeń do podłoża w latach 2016-2019. Raport roczny z badań monitoringowych w 2017 roku, Warszawa 2018

Główny Inspektorat Ochrony Środowiska 2018, Wykonawca IOŚ-PIB: Monitoring tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce dla potrzeb EMEP, GAW/WMO i Komisji Europejskiej - Raport syntetyczny za 2017, Warszawa 2018

Główny Inspektorat Ochrony Środowiska 2019, Wykonawca IMGW-PIB: Monitoring chemizmu opadów atmosferycznych i ocena depozycji zanieczyszczeń do podłoża w latach 2019-2020. Raport roczny z badań monitoringowych w 2018 roku, Warszawa 2019

Główny Inspektorat Ochrony Środowiska 2019, Wykonawca IMGW-PIB: Monitoring tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce dla potrzeb EMEP, GAW/WMO i Komisji Europejskiej - Raport syntetyczny za 2018, Warszawa 2019

Główny Inspektorat Ochrony Środowiska 2020, Wykonawca IMGW-PIB: Monitoring chemizmu opadów atmosferycznych i ocena depozycji zanieczyszczeń do podłoża w latach 2019-2020. Raport roczny z badań monitoringowych w 2019 roku, Warszawa 2020

Główny Inspektorat Ochrony Środowiska 2020, Wykonawca IOŚ-PIB: Monitoring tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce dla potrzeb EMEP, GAW/WMO i Komisji Europejskiej - Raport syntetyczny za 2019, Warszawa 2020

Główny Inspektorat Ochrony Środowiska 2021, Wykonawca IMGW-PIB: Monitoring chemizmu opadów atmosferycznych i ocena depozycji zanieczyszczeń do podłoża w latach 2021-2022. Raport roczny z badań monitoringowych w 2020 roku, Warszawa 2021

Główny Inspektorat Ochrony Środowiska 2021, Wykonawca IMGW-PIB: Monitoring tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce dla potrzeb EMEP, GAW/WMO i Komisji Europejskiej - Raport syntetyczny za 2020, Warszawa 2021

Hjellbrekke A-G., 2021, Data Report 2019, Particulate matter, carbonaceous and inorganic compounds, EMEP/CCC-Report 1/2021, NILU 2021: https://projects.nilu.no/ccc/reports/EMEP_CCC-Report_1_2021_Data_Report_2019.pdf

Hermanni B. i in. 2009: HELCOM Baltic Sea Action Plan – A regional programme of measure for the marine environment based on the Ecosystem Approach, Elsevier 2009

<https://raport.togetair.eu/czlowiek/ludzie-swiat-klimat/aerazol-w-atmosferze-a-zmiany-klimatu>, dostęp 15.02.2022]

ICP Forests, 2020: Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests. International Cooperative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests (ICP-Forests). Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution (LRTAP). UN-ECE., Hamburg, Prague. Manual Part IX. Meteorological Measurements. Manual Part XIV. Sampling and Analysis of Deposition. Manual Part XV. Monitoring of Air Quality.

ICP IM Manual, 1998: Manual for Integrated Monitoring. 1998. Finnish Environment Institute, ICP IM Programme Centre, Helsinki, Finland: <https://helda.helsinki.fi/handle/10138/242414>

Inspekcja Ochrony Środowiska 2012, Wykonawca IOŚ-PIB: Ocena zanieczyszczenia powietrza metalami ciężkimi i WWA oraz ocena składu pyłu PM_{2,5} na stacjach tła regionalnego w Polsce w latach 2010-2011, Warszawa 2012

Inspekcja Ochrony Środowiska 2013, Wykonawca IOŚ-PIB: Ocena zanieczyszczenia powietrza na stacjach monitoringu tła regionalnego w Polsce w roku 2012 w zakresie składu PM₁₀ i PM_{2,5} oraz depozycji metalami ciężkimi i WWA, Warszawa 2013

Inspekcja Ochrony Środowiska 2013, Wykonawca IPIŚ PAN w Zabrzu: Ocena zanieczyszczenia powietrza rtęcią na stacjach tła regionalnego w Polsce w latach 2010-2012, Zabrze 2013

Inspekcja Ochrony Środowiska 2014, Wykonawca IOŚ-PIB: Ocena zanieczyszczenia powietrza na stacjach monitoringu tła regionalnego w Polsce w roku 2013 w zakresie składu PM10 i PM2,5 oraz depozycji metalami ciężkimi i WWA, Warszawa 2014

Inspekcja Ochrony Środowiska 2014, Wykonawca IO UG: Zanieczyszczenie powietrza rtęcią na stacjach tła regionalnego – ocena za rok 2013, Gdańsk 2014

Inspekcja Ochrony Środowiska 2015, Wykonawca IOŚ-PIB: Ocena zanieczyszczenia powietrza na stacjach monitoringu tła regionalnego w Polsce w roku 2014 w zakresie składu PM10 i PM2,5 oraz depozycji metalami ciężkimi i WWA, Warszawa 2015

Inspekcja Ochrony Środowiska 2015, Wykonawca IOŚ-PIB: Zanieczyszczenie powietrza rtęcią na stacjach tła regionalnego – ocena za rok 2014, Warszawa 2015

Inspekcja Ochrony Środowiska 2016, Wykonawca IOŚ-PIB: Ocena zanieczyszczenia powietrza na stacjach monitoringu tła regionalnego w Polsce w roku 2015 w zakresie składu PM10 i PM2,5 oraz depozycji metalami ciężkimi i WWA, Warszawa 2016

Inspekcja Ochrony Środowiska 2016, Wykonawca IO UG: Ocena zanieczyszczenia powietrza rtęcią na stacjach tła regionalnego w Polsce za rok 2015, Gdańsk 2016

Inspekcja Ochrony Środowiska 2017, Wykonawca IOŚ-PIB: Ocena zanieczyszczenia powietrza na stacjach monitoringu tła regionalnego w Polsce w roku 2016 w zakresie składu PM10 i PM2,5 oraz depozycji metalami ciężkimi i WWA, Warszawa 2017

Inspekcja Ochrony Środowiska 2017, Wykonawca IOŚ-PIB: Ocena zanieczyszczenia powietrza rtęcią na stacjach tła regionalnego w Polsce za rok 2016, Warszawa 2017

Inspekcja Ochrony Środowiska 2018, Wykonawca IOŚ-PIB: Ocena zanieczyszczenia powietrza na stacjach monitoringu tła regionalnego w Polsce w roku 2017 w zakresie składu PM10 i PM2,5 oraz depozycji metalami ciężkimi i WWA, Warszawa 2018

Inspekcja Ochrony Środowiska 2018, Wykonawca IOŚ-PIB: Ocena zanieczyszczenia powietrza rtęcią na stacjach tła regionalnego w Polsce za rok 2017, Warszawa 2018

Inspekcja Ochrony Środowiska 2019, Wykonawca IOŚ-PIB: Ocena zanieczyszczenia powietrza na stacjach monitoringu tła regionalnego w Polsce w roku 2018 w zakresie składu PM10 i PM2,5 oraz depozycji metalami ciężkimi i WWA, Warszawa 2019

Inspekcja Ochrony Środowiska 2019, Wykonawca IOŚ-PIB: Ocena zanieczyszczenia powietrza rtęcią na stacjach tła regionalnego w Polsce za rok 2018, Warszawa 2019

Inspekcja Ochrony Środowiska 2020, Wykonawca IOŚ-PIB: Ocena zanieczyszczenia powietrza na stacjach monitoringu tła regionalnego w Polsce w roku 2019 w zakresie składu PM10 i PM2,5 oraz depozycji metalami ciężkimi i WWA, Warszawa 2020

Inspekcja Ochrony Środowiska 2020, Wykonawca IOŚ-PIB: Ocena zanieczyszczenia powietrza rtęcią na stacjach tła regionalnego w Polsce za rok 2019, Warszawa 2020

Inspekcja Ochrony Środowiska 2021, Wykonawca IOŚ-PIB: Ocena zanieczyszczenia powietrza na stacjach monitoringu tła regionalnego w Polsce w roku 2020 w zakresie składu PM₁₀ i PM_{2,5} oraz depozycji metalami ciężkimi i WWA, Warszawa 2021

Inspekcja Ochrony Środowiska 2021, Wykonawca IOŚ-PIB: Ocena zanieczyszczenia powietrza rtęcią na stacjach tła regionalnego w Polsce za rok 2020, Warszawa 2021

Keresztesi et al. Assessing the neutralisation, wet deposition and source contributions of the precipitation chemistry over Europe during 2000–2017 Environ Sci Eur (2019) 31:50 <https://doi.org/10.1186/s12302-019-0234-9>

Klimat Polski 2020. IMGW-PIB, 2021 [<https://www.imgw.pl/sites/default/files/2021-04/imgw-pib-klimat-polski-2020-opracowanie-final-rozkladowki-min.pdf>]. dostęp 15.02.2022]

Manual EMEP, 2014: EMEP manual for sampling and chemical analysis, <https://projects.nilu.no/ccc/manual/index.html>

Program PMŚ 2022: Wykonawczy Program Państwowego Monitoringu Środowiska na rok 2022 Monitoring Jakości Powietrza, Warszawa 2021, <https://powietrze.gios.gov.pl/pjp/content/monitoring> dostęp: 29.01.2022

Projekcje klimatu, zanieczyszczenia powietrza i ładunki krytyczne w regionie granicznym Polski i Saksonii S. Schwarzak, A. Völlings, M. Surke, M. Szymanowski, M. Błaś, M. Sobik, K. Migala, M. Werner, M. Kryza, B. Miszuk, I. Otop, E. Liana, M. Strońska, A. Kolanek, H. Nagel, T. Scheuschner, A. Schlutow, R. Weigelt-Kirchner. Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie, Berlin, 2014. <https://www.umwelt.sachsen.de/umwelt/klaps/publikacje.htm>, dostęp 03.01.2022

Raport NILU: Monitoring atmospheric composition and deposition in Norway. Wenche Aas, Pernilla Bohlin-Nizzetto, Claudia Hak, Katrine Aspmo Pfaffhuber, Hilde Uggerud, NILU - Norwegian Institute for Air Research, Kjeller, Norwegia, 2021 – <https://powietrze.gios.gov.pl/pjp/content/show/1003001>,

SHMU, praca zbiorowa: AIR POLLUTION IN THE SLOVAK REPUBLIC 2020, ANNEX A, ANNEX B, ANNEC, Slovak Hydrometeorological Institute, Air quality department, Jeséniova 17, 833 15 Bratislava, 2021 https://www.shmu.sk/File/oko/rocenky/2020_Air_Pollution_in_the_SR_v1.pdf

Skotak K. i in. 2020: Ocena zanieczyszczenia powietrza na stacjach monitoringu tła regionalnego w Polsce w roku 2020 w zakresie składu pyłu PM₁₀ i PM_{2,5} oraz depozycji metali ciężkich i WWA, Inspekcja Ochrony Środowiska Warszawa 2021

Torseth et al. 2012: Tørseth, K., Aas, W., Breivik, K., Fjæraa, A. M., Fiebig, M., Hjellbrekke, A. G., Lund Myhre, C., Solberg, S., and Yttri, K. E.: Introduction to the European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) and observed atmospheric

composition change during 1972–2009, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 5447–5481, <https://doi.org/10.5194/acp-12-5447-2012>, 2012.

Vet R., 2014: Vet, R., Artz, R.S., Carou, S., Shaw, M., Ro, C., Aas, W., Baker, A., Bowersox, V.C., Dentener, F., Galy-Lacaux, C., Hou, A., Pienaar, J.J., Gillett, R., Forti, M.C., Gromov, S., Hara, H., Khodzer, T., Mahowald, N.M., Reid, N (2014). A global assessment of precipitation chemistry and deposition of sulfur, nitrogen, sea salt, base cations, organic acids, acidity and pH, and phosphorus. *Atmos. Environ.* doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.10.060.

Wesely M.L., Hicks B.B., 2000: A review of the current status of knowledge on dry deposition, *Atmospheric Environment* 34 (2000) 2261-2282. <http://www.kenrahn.com/DustClub/Articles/Wesely%202000%20Rev%20of%20dry%20d%20ep.pdf>

WMO, 2017: Global Atmosphere Watch (GAW) Implementation Plan: 2016-2023, GAW Report No. 228. https://library.wmo.int/doc_num.php?explnum_id=3395