
KONCEPCJA MODERNIZACJI I OPTYMALIZACJI POMIARÓW DEPOZYCJI W POLSCE

Zadanie 2. Określenie optymalnego zakresu substancji
i parametrów, które należałoby badać w ramach chemizmu
opadów atmosferycznych (opad mokry)

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, Piotr Krzaczkowski, Ewa Liana, Michał Pobudejski, Tamara Zalewska

WARSZAWA, 2022

Spis treści

Spis tabel	2
Spis rysunków	2
1. Wstęp	3
2. Cel projektu	3
3. Podstawa opracowania	3
4. Zakres opracowania	3
5. Wytyczne mające wpływ na zaproponowany zakres pomiarów i analiz fizykochemicznych	4
5.1. Informacje o zmianach mokrej depozycji wybranych substancji na obszarze całej Polski i śledzenia trendów w tym zakresie i określania ładunków substancji deponowanych do podłoża	4
5.2. Informacje o mokrej depozycji substancji dla potrzeb gospodarki wodnej	4
5.3. Informacje o mokrej depozycji substancji na potrzeby Konwencji o ochronie środowiska morskiego obszaru Morza Bałtyckiego (HELCOM)	8
5.4. Powiązania między chemizmem opadów atmosferycznych a zmianami klimatu	8
5.5. Informacje o depozycji zanieczyszczeń, o których mowa w dyrektywie NEC (Dyrektywie 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 uchylecia dyrektywy 2001/81/WE)	16
5.6. Informacje o integracji badań chemizmu opadów atmosferycznych z badaniami wykonywanymi na potrzeby programu EMEP, realizowanego w ramach Konwencji w sprawie transgranicznego zanieczyszczenia powietrza na dalekie odległości.	17
6. Zakres substancji i parametrów zaproponowanych do badania w ramach chemizmu opadów	18
Metody poboru próbek do badań monitoringu chemizmu opadów atmosferycznych	18
Częstotliwość poboru próbek do badań monitoringu chemizmu opadów atmosferycznych	18
Metody analityczne badań chemizmu opadów	20
Metody poboru i analiz prób do badań gazów i aerozoli	22
Metody analityczne badań aerozolu	22
Zestawienie wybranych parametrów i analiz fizykochemicznych wraz z uzasadnieniem	23
Proponowany tryb poboru prób i tryb prowadzenia analiz fizyko-chemicznych	35
7. Podsumowanie	37
8. Wnioski	37
9. Literatura	38

Spis tabel

Tabela 6.1 Metody poboru próbek oraz ich częstotliwość rekomendowana do badań monitoringu chemizmu opadów atmosferycznych	19
Tabela 6.2 Zestawienie proponowanych metod analitycznych stosowanych do badań chemizmu opadów	20
Tabela 6.3 Zakres pomiarów, metody poboru próbek i analiz rekomendowany do badań gazów i aerozoli potrzebnych do szacowania depozycji suchej	22
Tabela 6.4 Metody pomiarowe oraz analityczne rekomendowane do badań gazów i aerozoli potrzebnych do szacowania depozycji suchej	23
Tabela 6.5 Zestawienie proponowanych parametrów dla stacji podstawowych i specjalistycznych monitoringu chemizmu	32
Tabela 6.6 Zestawienie proponowanych parametrów dla stacji podstawowych monitoringu chemizmu w połączeniu ze stacjami EMEP 1 i 2 poziomu	33
Tabela 6.7 Zestawienie proponowanych parametrów dla stacji podstawowych monitoringu chemizmu w połączeniu ze stacjami EMEP poziomu 1 i 2 i/lub stacjami HELCOM	34

Spis rysunków

Rysunek 5.1 Kalendarz indeksu cyrkulacji w Polsce, w 2020 roku.....	10
Rysunek 5.2 Rozkład sum opadu w Polsce dla wielolecia 1991-2020	12
Rysunek 5.3 Rozkład liczby dni z opadem ≥ 50 mm w odniesieniu do wielolecia 1971-2002 i 1991-2002	13
Rysunek 5.4 Obieg zanieczyszczeń w środowisku	14
Rysunek 6.1 Przykładowy schemat blokowy priorytetów oznaczeń wykonywanych w laboratorium	36

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.

Ocena składu fizykochemicznego opadów w Polsce, stanowi jeden z podsystemów monitoringu jakości powietrza. Zadanie to prowadzone jest przez Główny Inspektorat Ochrony Środowiska (GIOŚ), w oparciu o *Wykonawczy Program Państwowego Monitoringu Środowiska na rok 2022 Monitoring Jakości Powietrza (Wykonawczy Program...2022)*.

2. Cel projektu

Celem przedsięwzięcia jest opracowanie koncepcji modernizacji i optymalizacji 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 22.12.2021 r. pomiędzy Skarbem Państwa – Głównym Inspektoratem Ochrony Środowiska a Instytutem Meteorologii i Gospodarki Wodnej – Państwowym Instytutem Badawczym.

4. Zakres opracowania

Raport zawiera proponowany zakres pomiarów i analiz fizykochemicznych wraz z informacjami na temat metod pobierania próbek opadów atmosferycznych depozycji mokrej, pomiarów aerozolu (istotnych dla szacowania depozycji suchej) oraz metod analiz fizykochemicznych, dla każdej substancji z osobna, a także propozycję trybu poboru prób i trybu prowadzenia analiz fizykochemicznych.

5. Wytyczne mające wpływ na zaproponowany zakres pomiarów i analiz fizykochemicznych

5.1. Informacje o zmianach mokrej depozycji wybranych substancji na obszarze całej Polski i śledzenia trendów w tym zakresie i określania ładunków substancji deponowanych do podłoża

Opracowana propozycja zakresu pomiarowego zapewnia dostarczenie informacji o zmianach mokrej depozycji wybranych substancji na obszarze całej Polski i śledzenie trendów w tym zakresie oraz określanie ładunków substancji deponowanych do podłoża. Warunkiem koniecznym zapewnienia takich informacji są jednorodne serie danych uzyskane z pomiarów spełniających następujące warunki:

- jednolita metodyka zbierania próbek,
- jak najmniejsza liczba laboratoriów wykonujących analizy składu jakościowego i ilościowego pobranych próbek dla zachowania jakości i porównywalności analiz,
- jednolite metodyki analityczne,
- uniwersalne urządzenia poboru próbek dostosowane do warunków środowiskowych punktów poboru: kolektory automatyczne wet only lub kolektory manualne bądź kolektory bulk w lokalizacji o szczególnie trudnych warunkach klimatycznych (występowania wysokich opadów śniegu i silnego wiatru w warunkach górskich oraz silnego wiatru w warunkach nadmorskich),
- stała jednoosobowa opieka i odpowiedzialność za pobór próbek w punkcie pomiarowym (wg zaleceń NILU).

Dla zapewnienia informacji o zmianach mokrej depozycji wybranych substancji na obszarze całej Polski konieczne jest odpowiednie dobranie lokalizacji, z uwzględnieniem:

- wytypowania punktów pomiarowych tła zanieczyszczenia atmosfery na obszarach o najmniejszych wpływach zanieczyszczeń antropogenicznych różnego pochodzenia (wg zaleceń NILU),
- wytypowania punktów pomiarowych, które zapewnią jakościową i ilościową ocenę dopływu zanieczyszczeń atmosferycznych do Morza Bałtyckiego i jego zlewiska,
- wytypowania punktów pomiarowych pozamiejskich i podmiejskich o najmniejszych wpływach zanieczyszczeń antropogenicznych pochodzących ze źródeł komunikacyjnych i ciepłowniczych,

Do śledzenia trendów w zakresie wyników pomiarów mokrej depozycji konieczne są istotnie statystycznie długie serie pomiarowe. Doświadczenia norweskie NILU wskazują na potrzebę uzyskiwania średnich z przynajmniej pięcioletnich okresów badań, aby zmniejszyć wpływ rocznych wahań (Raport NILU, 2021). Stacje pomiarowe powinny być tak zlokalizowane, aby zapewnić realizację pomiarów w perspektywie przynajmniej dziesięcioletniej.

5.2. Informacje o mokrej depozycji substancji dla potrzeb gospodarki wodnej

Gospodarka wodna obejmuje wody podziemne i wody powierzchniowe, wśród których rozróżniamy śródlądowe wody powierzchniowe (stojące i płynące), wody morza terytorialnego i morskie wody wewnętrzne, wody przejściowe i wody przybrzeżne, będące

główną jednostką przestrzenną gospodarowania wodami (Dz.U. poz.2233 z dn.03.12.2021 Prawo wodne). Szczególnym nadzorem obejmuje:

- jednolite części wód przeznaczone do poboru wody na potrzeby zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi,
- jednolite części wód przeznaczone do celów rekreacyjnych (kąpieliska),
- obszary wrażliwe na eutrofizację wywołaną zanieczyszczeniami pochodzącymi ze źródeł komunalnych, rozumianą jako wzbogacanie wód biogenami, w szczególności związkami azotu lub fosforu, powodującymi przyspieszony wzrost glonów oraz wyższych form życia roślinnego, w wyniku którego następują niepożądane zakłócenia biologicznych stosunków w środowisku wodnym oraz pogorszenie jakości tych wód,
- obszary przeznaczone do ochrony siedlisk lub gatunków, o których mowa w przepisach ustawy z dnia 16 kwietnia 2004 r. o ochronie przyrody, dla których utrzymanie lub poprawa stanu wód jest ważnym czynnikiem w ich ochronie,
- obszary przeznaczone do ochrony gatunków zwierząt wodnych o znaczeniu gospodarczym.

Depozycja zanieczyszczeń z opadem mokrym stanowi jedno ze źródeł zanieczyszczeń obszarowych i może negatywnie oddziaływać na środowisko wodne. Różnorodność reakcji ekosystemów na depozycję kwaśną powoduje, że bardzo trudno jest ocenić zmianę stanu środowiska spowodowaną zakwaszeniem. W związku z tym, proponowany jako wymagany zestaw pomiarowy określający mineralizację opadów mokrych: pH, przewodność, Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} oraz azot całkowity i fosfor całkowity jest bardzo istotny w rejonach dużych akwenów wodnych.

Opady atmosferyczne charakteryzują się dużym stopniem mineralizacji. Kwaśne deszcze są wynikiem zanieczyszczeń powietrza emitowanych do atmosfery, przede wszystkim kwasotwórczych związków siarki i azotu. Emitowane gazy: dwutlenek siarki, tlenki azotu, amoniak ulegają w atmosferze reakcjom chemicznym z wodą, przekształcając się w odpowiednie kwasy mineralne. Stanowią one zagrożenie nie tylko dla środowiska naturalnego i wywołują negatywne zmiany w strukturze oraz funkcjonowaniu ekosystemów lądowych i wodnych, ale także dla infrastruktury technicznej (np. budowle wodne, urządzenia hydrotechniczne, linie energetyczne). Opisując związki kwasotwórcze w opadach atmosferycznych wymieniamy jony wodorowe H^+ , tlenowe związki siarki i azotu (siarczany, azotyny i azotany) oraz chlorki. Omawiając kwasowość opadów atmosferycznych mówimy o stężeniu zawartych w nich wolnych jonów wodorowych. Jednym z zasadniczych czynników charakteryzujących właściwości zakwaszające opadów atmosferycznych jest obecność i dopływ jonów wodorowych do podłoża. Parametrem określającym odczyn wód opadowych jest wskaźnik pH. Od wielu lat, na skutek obecności substancji zakwaszających w atmosferze, wody opadowe w Polsce są przeciętnie wodami o odczynie kwaśnym (pH poniżej 5,6). Występowanie zakwaszenia wód opadowych potwierdzają prace badawcze na potrzeby Państwowego Monitoringu Środowiska, Inspekcji Ochrony Środowiska (*Monitoring chemizmu opadów atmosferycznych i oceny depozycji do podłoża w latach 2021-2022, Raport roczny za 2020*).

Wartości i zmienność najistotniejszych parametrów gleby i wód, zależnych od depozycji substancji zakwaszających, między innymi występujących w wodach opadowych, są wypadkową skomplikowanych procesów zachodzących w zlewniach.

Wpływ zmniejszenia depozycji siarki i azotu na wody powierzchniowe jest przedmiotem wielu badań. Kierunki zmian składu chemicznego (pH i alkaliczność) wód nie zawsze są zgodne z przewidywaniami. Jednak wiele rzek i jezior, szczególnie słabiej zakwaszonych, nie wykazuje tak szybkich oznak cofania się zmian chemicznych lub nie wykazuje ich wcale. Może mieć to związek ze zjawiskiem równoczesnego obniżenia stężeń kationów zasadowych wraz z obniżeniem stężeń siarczanów i azotanów, co w rezultacie nie skutkuje zmniejszeniem zakwaszenia. Na zmiany chemiczne w glebach i wodach zlewni spowodowane obniżaniem się depozycji kwaśnej mają wpływ także inne czynniki związane z obiegiem pierwiastków w przyrodzie i intensyfikacją niektórych elementów. Należą do nich np. zmiany w cyklu przemian azotowych poprzez wzrost poboru azotu przez roślinność i mikroorganizmy zlewni, związane z poprawiającymi się warunkami środowiskowymi. Coraz częściej bierze się pod uwagę wpływ globalnych zmian klimatycznych na zmienność parametrów chemicznych środowiska. Ważnym elementem prac badawczych jest ocena tendencji zmian chemicznych i biologicznych w wodach. Jest to istotne dla ustalenia koniecznego stopnia redukcji emisji zanieczyszczeń do atmosfery i pozwala na prognozowanie zmian w zlewniach w zależności od zmian wielkości depozycji. Wody powierzchniowe na terenach w niewielkim stopniu narażonych na emisje lokalne są bardzo dobrymi wskaźnikami zmian globalnych, reagują na nie szybciej i wyraźniej niż gleby lub ekosystemy leśne (Rzychoń D., 2009).

Innym ważnym czynnikiem istotnym dla gospodarki wodnej jest eutrofizacja, czyli przeżyźnienie. Eutrofizacja polega na wzbogaceniu się akwenów wodnych w substancje odżywcze, pierwiastki biogenne, głównie azot i fosfor, ale również potas i sód, które powodują nadmierną produkcję biomasy glonów lub sinic, co objawia się na przykład zakwitaniem sinic. Na podstawie troficzności określa się jakość wody. Wzrost troficzności wiąże się ze wzrostem organizmów wodnych. Przyspieszenie wzrostu organizmów wodnych jest skutkiem wysokiego stężenia fosforu i azotu, trafiających do zbiorników wodnych w postaci mineralnej lub jako materia organiczna. Eutrofizacja jest przyczyną wymierania organizmów, zatem ważne jest, by móc ocenić oddziaływanie różnych źródeł zanieczyszczeń, w tym z mokrej depozycji atmosferycznej. Z doświadczeń wieloletnich badań "monitoringu chemizmu opadów atmosferycznych i oceny depozycji zanieczyszczeń do podłoża" wynika, że depozycja azotu z opadów mokrych na obszary zlewni wybranych rzek w 2020 r. osiągnęła lub przekroczyła dopuszczalne obciążenie dla azotu (wg Vollenweidera $1 \text{ g/m}^2 \cdot \text{r} \text{ N} = 10 \text{ kg/ha} \cdot \text{r}$) w przypadku 18 zlewni (28% wybranych zlewni), zlokalizowanych głównie na południu kraju.

Liczba zlewni, które osiągnęły lub przekroczyły dopuszczalne obciążenie, wskazuje na poprawę warunków dla środowiska wodnego w stosunku do 2019 roku (29 zlewni – 45% zlewni) i jednocześnie dużą poprawę w stosunku do wielkości depozycji z opadem w 2017 r. (w 2017 r. 98% zlewni przekroczyło dopuszczalne roczne obciążenie powierzchniowe azotem). Gdyby cały ładunek azotu, deponowany z opadami atmosferycznymi mokrymi, dostawał się do wód powierzchniowych, to w niektórych

zlewniach same deszcze mogłyby stanowić zagrożenie eutrofizacją dla naturalnych zbiorników wód stojących, sztucznych akwenów oraz dla wód retencjonowanych w zbiornikach zaporowych (*Monitoring chemizmu opadów atmosferycznych i oceny depozycji do podłoża w latach 2021-2022, Raport roczny za 2020*).

Dla gospodarki rybnej, będącej ważnym elementem gospodarki wodnej, poza eutrofizacją, największym problemem są metale ciężkie: Cd, Cu, Pb, Zn, Fe, Hg, dostarczane do akwenów wodnych również z opadami atmosferycznymi mokrymi. Ze względu na zdolność akumulowania się metali ciężkich w tkankach zwierząt wodnych, konieczne okazały się badania, które wykazały zróżnicowanie zawartości metali w poszczególnych narządach w zależności od gatunku. U ryb najwyższa zawartość metali ciężkich jest skumulowana w skrzelach, kościach i wątrobie. Kumulacja metali w tkankach zwierzęcych związana jest bezpośrednio z ich zawartością w środowisku (Formicki G., 2010). Stwierdzenie ich obecności w próbkach tkanek ryb uniemożliwia konsumpcję ryb, a więc i prowadzenie gospodarki rybnej.

Sumaryczne roczne ładunki metali ciężkich wnoszone z opadami atmosferycznymi stanowią zaledwie około 1% ich średniej zawartości w glebie. Większość metali ciężkich to mikroelementy, które w bardzo małych ilościach są niezbędne do prawidłowego przebiegu procesów życiowych. Jednocześnie jednak są one substancjami toksycznymi, o dużej zdolności do akumulowania się, czyli gromadzenia w organizmach żywych. Są łatwo wchłaniane przez organizmy żywe już bezpośrednio z powietrza.

Metale ciężkie stanowią również zagrożenie dla produkcji rolniczej (w uprawach warzyw) przede wszystkim na terenach uprzemysłowionych. Rośliny mogą ulegać skażeniu nie tylko przez glebę, ale także przez części nadziemne, łatwo zatrzymujące na swojej powierzchni metale. Problemem dla gospodarki wodnej są również nawozy zawierające związki biogenne i metale ciężkie oraz środki ochrony roślin, które w okresach występowania opadów, splukiwane są z pól zasilając akweny wodne. Metale ciężkie stanowią również zagrożenie na obszarach zlewni wodociągowych. Zagrożenie dla zlewni wodociągowych jest największe wiosną, gdyż w sezonie zimowym metale w opadzie gromadzone są w pokrywie śnieżnej i transportowane dopiero w okresie topnienia, zwiększając ich zawartość w wodach roztopowych.

Wielkość depozycji metali ciężkich z opadem atmosferycznym mokrym jest istotną informacją dla gospodarki wodnej ze względu na obecność metali (Cd, Ni, Pb, Hg) na liście substancji priorytetowych ramowej dyrektywy wodnej (RDW). Informacja ta jest ujęta w polskim prawie - Prawo wodne, które zostało ustalone w Dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/105/WE z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie środowiskowych norm jakości w dziedzinie polityki wodnej i zmieniającej ją Dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady 2013/39/UE z dnia 12 sierpnia 2013 r. w prawodawstwie europejskim ochrony wód.

Na liście substancji priorytetowych znajdujemy również składniki TZO. Są to substancje syntetyczne, obce dla środowiska naturalnego. Informacja, jaka część tych substancji obecnych w wodach powierzchniowych pochodzi z opadów atmosferycznych, może mieć znaczenie dla ustalania programów naprawczych.

Działalność państwa w dziedzinie ochrony środowiska przyrodniczego, przy jednoczesnym racjonalnym korzystaniu z jego zasobów, powinna polegać na ograniczaniu wprowadzania przez człowieka jakichkolwiek substancji do ekosystemów naturalnych. Przede wszystkim takich, które zaburzają ich funkcjonowanie (np. biogenów przyspieszających eutrofizację). W przypadku substancji priorytetowych polityka państwa powinna być ostrzejsza i polegać na stopniowej (zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju) redukcji. W przypadku priorytetowych substancji niebezpiecznych, powinna polegać na całkowitym zakazie wprowadzania ich do ekosystemów, tak aby w końcowym efekcie doprowadzić do stanu, w którym ich stężenie odpowiada naturalnemu stężeniu tła, a w przypadku substancji syntetycznych jest bliskie zera. Wiedza o poziomie naturalnym tła jest bardzo istotna i jest punktem odniesienia dla aktualnych badań w różnych lokalizacjach punktów pomiarowych.

Zaproponowany w opracowaniu zakres pomiarowy depozycji atmosferycznej zawiera wskaźniki mające duże znaczenie dla gospodarki wodnej, czyli pH, przewodność, Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} oraz azot całkowity, fosfor całkowity i metale ciężkie Cd, Cu, Pb, Zn, Hg.

5.3. Informacje o mokrej depozycji substancji na potrzeby Konwencji o ochronie środowiska morskiego obszaru Morza Bałtyckiego (HELCOM)

Zgodnie z Rekomendacją HELCOM 37-38/2, która weszła w życie 16 czerwca 2016 roku i odnosi się do zapisów Konwencji o ochronie środowiska morskiego obszaru Morza Bałtyckiego, jak również do zapisów Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/56/WE z dnia 17 czerwca 2008 r. ustanawiającej 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, określone są również w Bałtyckim Planie Działań. Zgodnie z tą Rekomendacją programy monitorowania zanieczyszczeń atmosferycznych docierających do Morza Bałtyckiego powinny uwzględniać rekomendacje EMEP w zakresie monitorowania i modelowania zanieczyszczeń atmosferycznych, zapewnienia jakości oraz raportowania danych.

Zaproponowany w opracowaniu zakres pomiarowy depozycji atmosferycznej zawiera wskaźniki będące obowiązkowymi do monitorowania zgodnie z Rekomendacją HELCOM 37-38/2: biogeny NO_3^- , NH_4^+ oraz metale ciężkie Cd i Pb. Dodatkowo obejmuje również zanieczyszczenia dobrowolne, takie jak: fosfor całkowity, Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , K^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , pH, przewodność, Cu, Zn, As, Cr, Ni, WWA i polichlorowane bifenyle.

Więcej informacji dotyczących programu HELCOM zawartych jest w Raporcie pn. „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”, w rozdziale 4.5.

5.4. Powiązania między chemizmem opadów atmosferycznych a zmianami klimatu

Związek między chemizmem opadów atmosferycznych a zmianami klimatu można rozpatrywać na dwa sposoby:

- zmiany klimatu mogą wpływać na chemizm opadów atmosferycznych zarówno pod względem wielkości, jak i układu przestrzennego z powodu zmian warunków meteorologicznych. Dlatego, w tym kontekście, ważne jest uzyskiwanie długich serii pomiarowych do analizy trendów,
- monitorowanie w ramach chemizmu opadów atmosferycznych składników mających wpływ również na zmiany klimatyczne (np. węgiel pierwiastkowy - EC) lub pełniących rolę w łagodzeniu zmian klimatu, ale co ważne, emitowanych ze źródeł antropogenicznych, takich jak: transport, przemysł, rolnictwo i ogrzewanie domowe, które emitują również inne gazy cieplarniane. Zmiany emisji z tych źródeł będą miały wpływ zarówno na jakość powietrza, depozycję atmosferyczną, jak i na klimat.

Klimat jest zasobem naturalnym, istotnie wpływającym na rozwój cywilizacyjny. Jego zmiany, pod wpływem czynników antropogenicznych i naturalnych, wyrażone przez poszczególne elementy klimato- i pogodotwórcze, mogą mieć różnorodne konsekwencje. Obserwowana zmiana klimatu może doprowadzić do wyczerpania cywilizacyjnych zasobów klimatu, co wymusza konieczność systematycznego monitorowania systemu klimatycznego, podejmowanie działań spowalniających lub nawet eliminujących przyczyny współczesnej zmiany klimatu, jak również prognozowanie scenariuszy zmian systemu klimatycznego i opracowywanie strategii dostosowania się, czyli podejmowanie działań adaptacyjnych (Klimat Polski 2020, 2021). Działania adaptacyjne mogą wyrazić się poprzez modyfikację życia gospodarczego, społecznego czy też aktualizację założeń systemu monitoringu środowiska naturalnego, w tym depozycji atmosfery.

Jednym z najistotniejszych czynników pogodotwórczych oraz klimatotwórczych jest cyrkulacja atmosferyczna. Dzięki niej pogoda na danym obszarze zmienia się z dnia na dzień, a nawet kilkakrotnie w ciągu doby. Jedną z częstych metod opisu cyrkulacji atmosferycznej jest scharakteryzowanie jej poprzez podanie kierunku adwekcji mas powietrza nad wybranym obszarem oraz poprzez określenie charakteru ruchu powietrza (cyklonalny lub antycyklonalny). W danej porze roku te parametry pozwalają określić cechy termiczne i wilgotnościowe napływających nad badany teren mas powietrza, co jest również istotne dla kierunku napływu zanieczyszczeń nad dany obszar (Klimat Polski 2020, 2021).

Zmienność warunków klimatycznych można rozpatrywać w ujęciu globalnym, regionalnym czy lokalnym w różnych ramach czasowych. Aby określić zmienność termiczną analizie należy poddać dane z 30-lecia.

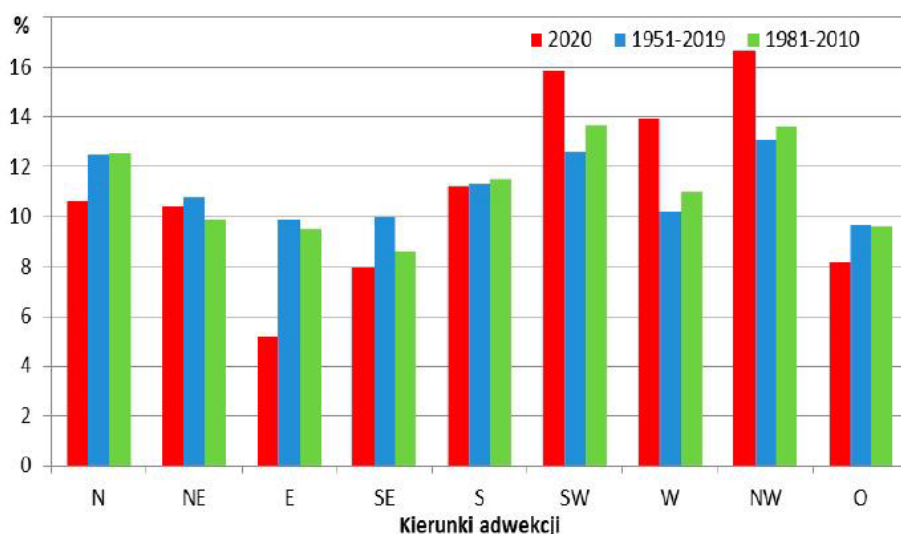
Średnie wartości temperatury powietrza w poszczególnych dekadach okresu 1951-2020 zawierają się między 7,1°C w dekadzie 1961-1970 a 9,3°C w ostatniej dekadzie 2011-2020. Podobnie wygląda sytuacja analizowana z punktu widzenia średnich wartości dla okresów 30-letnich (tzw. normalnych okresów klimatologicznych). W tym przypadku wzrost jest jednoznaczny, od 7,2°C w okresie 1951-1980 aż do 8,7°C dla ostatniego okresu 30-letniego, tj. 1991-2020. Oznacza to wzrost, w ujęciu norm 30-letnich, o 1,5°C. Ostatnie 20-lecie to najcieplejszy okres od połowy XX wieku. W ostatnim 20-leciu tylko raz, w 2010 roku, średnia roczna temperatura powietrza była niższa od średniej wartości wieloletniej dla okresu 1981-2010. Anomalia wynosiła -0,8°C

i była konsekwencją ekstremalnie zimnego początku roku (styczeń-luty) oraz zimnego grudnia.

Badania pokazują, że tempo ocieplania systematycznie rośnie. Współczynniki trendów obliczone dla okresu 1901-2020 są wyższe od tych dla okresu 1851-2020, a te obliczone dla okresu od 1951 – jeszcze wyższe. Wartości współczynników trendu gwałtownie wzrosły w okresie po 1980 roku.

Postępujące ocieplenie widoczne jest także na poszczególnych stacjach meteorologicznych, zlokalizowanych w różnych regionach fizjogeograficznych Polski i charakteryzujących się odmiennymi cechami lokalizacji (stacja brzegowa, stacja wielkowiejska, stacja wysokogórska, stacja w małej miejscowości) (Klimat Polski 2020, 2021).

Analiza kalendarza indeksu cyrkulacji pozwala stwierdzić, że w 2020 roku przeważały masy powietrza napływające z zachodu (od SW do NW). Ich łączny udział wynosił blisko 47%. W ocenie zmienności tej cyrkulacji w stosunku do okresu normalnego częstość spływu mas powietrza z zachodu była o blisko 8% większa niż w wieloleciu 1981-2010 i prawie o tyle samo większa niż w okresie od 1951 roku. Duży był udział spływu mas powietrza z sektorów północnych (od NW do NE). Wynosił on bowiem 38%. Częstość występowania adwekcji z południa (od SE do SW) wynosiła blisko 35% (rysunek 5.1) (Klimat Polski 2020, 2021).



Rysunek 5.1 Kalendarz indeksu cyrkulacji w Polsce, w 2020 roku (Klimat Polski 2020, <https://www.imgw.pl/index.php/badania-nauka/klimat>, 2021)

Zmiany cyrkulacji wpływają na kierunek napływu, z uwzględnieniem układu wyż-niż, przy którym występuje stagnacja powietrza bądź nie i następuje utrzymywanie się bądź nie zanieczyszczenia na danym terenie. Związki chemiczne jako jądra kondensacji mogą przyczyniać się do zwiększenia wysokości opadu na dany obszar. Analiza zależności depozycji od wielkości opadu wskazuje na możliwe zjawisko rozcieńczania lub kumulacji zanieczyszczeń w zależności od długości okresu poprzedzającego opad.

Przy wyższym opadzie następuje rozcieńczenie zanieczyszczeń, ale duży opad to duża depozycja. Należy mieć też na uwadze, że zgodnie z badaniami najwięcej

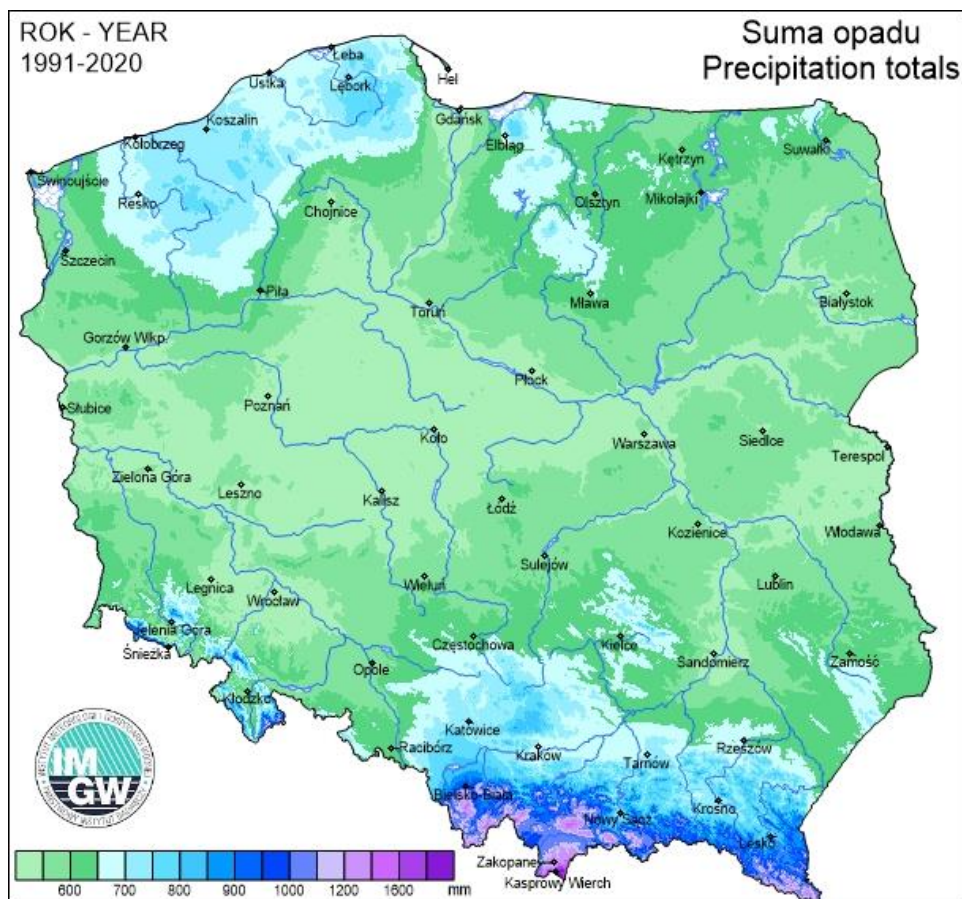
zanieczyszczeń dostaje się do podłoża z opadem w pierwszych kilku minutach. Im dłużej trwa opad tym woda jest czystsza. Jedynie w sytuacji, gdy występuje długi okres bezopadowy, np. suszy, następuje kumulacja zanieczyszczeń w powietrzu i w wyniku opadu może nastąpić oczyszczanie się atmosfery kosztem zanieczyszczenia ekosystemów. Zatem konieczne jest analizowanie stanu środowiska poprzez ocenę, m.in. wielkości ładunków krytycznych, co prowadzone było w projekcie KLAPS pt. "Zmiany klimatu, zanieczyszczenia powietrza i przekroczenia ładunków krytycznych w regionie granicznym Polska – Saksonia" realizowanym w Programie Operacyjnym Współpracy Transgranicznej Polska-Saksonia 2008-2014.

W wyniku projektu stwierdzono, że w okresie 2000-2010 nastąpiła znacząca redukcja depozycji związków siarki oraz tlenków azotu. Stwierdzono również, że depozycja azotu amonowego pozostaje praktycznie na tym samym poziomie. Azot amonowy jest obecnie głównym źródłem depozycji azotu do ekosystemów na obszarze pogranicza Polski i Saksonii. W przyszłości spodziewane jest utrzymanie tych trendów. Zmiany klimatu, określone w ujęciu regionalnym, w szczególności zmniejszenie sum opadu atmosferycznego, przyczynią się do dalszej, nieznacznej redukcji depozycji związków siarki i azotu w obszarze badań.

Poprzez analizę ładunków krytycznych oceniono maksymalną wielkość depozycji związków siarki i azotu, która nie powoduje szkodliwych efektów w ekosystemach. Współczesne zmiany w emisji i depozycji zanieczyszczeń atmosferycznych mają odzwierciedlenie także w pozytywnych zmianach w przekroczeniach ładunków krytycznych. W przypadku zakwaszenia, tylko ok. 10% obszarów leśnych i innych ekosystemów naturalnych jest zagrożona nadmierną depozycją. Analizy dla przyszłych scenariuszy zmian emisji wskazują, że problem ten zostanie w całości wyeliminowany do 2030 r. Dużym problemem jest natomiast eutrofizacja, którą w 2010 r zagrożonych było 60% ekosystemów. Redukcja emisji tlenków azotu do roku 2030 tylko nieznacznie zmniejszy ten problem. Ocena wpływu zmienności warunków klimatycznych na ładunki krytyczne dla eutrofizacji wykazała, że wpłyną one negatywnie, co powinno być uwzględniane przy kształtowaniu polityki ochrony powietrza (https://www.umwelt.sachsen.de/umwelt/klaps/wyniki_projektu.htm, dostęp 15.02.2022).

Przeprowadzone badania wskazują na konieczność wykonywania oceny zmienności mokrej depozycji opadów opartej na zmianach klimatu wyrażonej przez zmienność wysokości opadu i jego charakteru, czyli zwiększenie się częstości okresów bezopadowych i intensywności deszczy nawalnych.

Zmienność opadowa w Polsce wynika między innymi z różnorodności ukształtowania terenu. Charakterystykę rozkładu sumy opadu dla wielolecia 1991-2020 przedstawia rysunek 5.2.



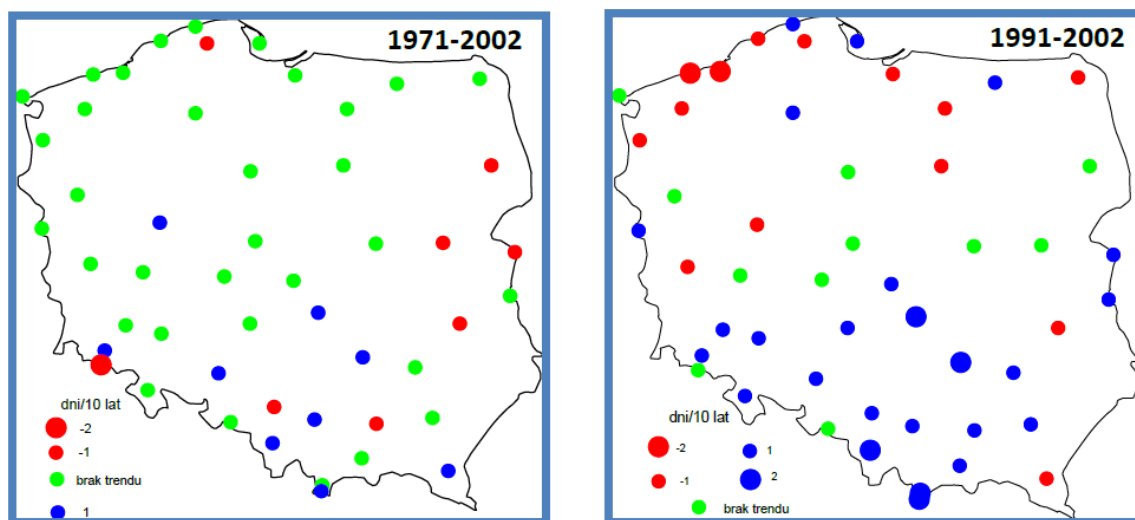
Rysunek 5.2 Rozkład sum opadu w Polsce dla wielolecia 1991-2020
<http://klimat.imgw.pl>

Na potrzeby oceny zmienności opadowej wykonano analizę danych na stacjach meteorologicznych w Polsce m.in. w ramach opracowania "Strategiczny plan adaptacji dla sektorów i obszarów wrażliwych na zmiany klimatu do roku 2020 z perspektywą do roku 2030" badano okres do 2002 (SPA 2020).

W wyniku analiz stwierdzono, że na większości obszaru Polski nastąpiła zmiana struktury opadów. Zaobserwowano między innymi wzrost liczby dni z opadem o dużym natężeniu (opad dobowy ≥ 50 mm), szczególnie w południowych regionach. Najdłuższe ciągi opadowe w okresie 1961-2000 wahały się średnio od 11 do ponad 40 dni. Tendencję wzrostową liczby dni z opadem ≥ 50 mm oznaczono na poniższym rysunku (rysunek 5.3) niebieskimi kropkami, których wielkość wskazuje na stopień nasilania się zmian. Kolorem czerwonym oznaczono tendencję spadkową, kolorem zielonym natomiast brak trendu. Opady ulewne o natężeniach przekraczających 5 mm/min, z prawdopodobieństwem sezonowym (V-IX) $\geq 10\%$ występują najczęściej w całym pasie Podkarpacia, Gór Świętokrzyskich, południkowo ułożonego pasa od Opola i Częstochowy po rejon Olsztyna, zachodniej części Roztocza oraz obejmują fragment dorzecza Nysy Kłodzkiej (w okresie 1966-1985).

Natomiast ocena długości okresów bezopadowych (liczba dni bez opadu lub z opadem poniżej 1 mm) wskazuje, że w okresie ostatnich 12 lat (1991-2002), w całej Polsce wschodniej (od Wisły na wschód), wydłuża się okres bezdeszczowy, nawet o 5 dni/dekadę. Jest to rejon kraju, który w okresie 1991-2002 był najczęściej nawiedzany

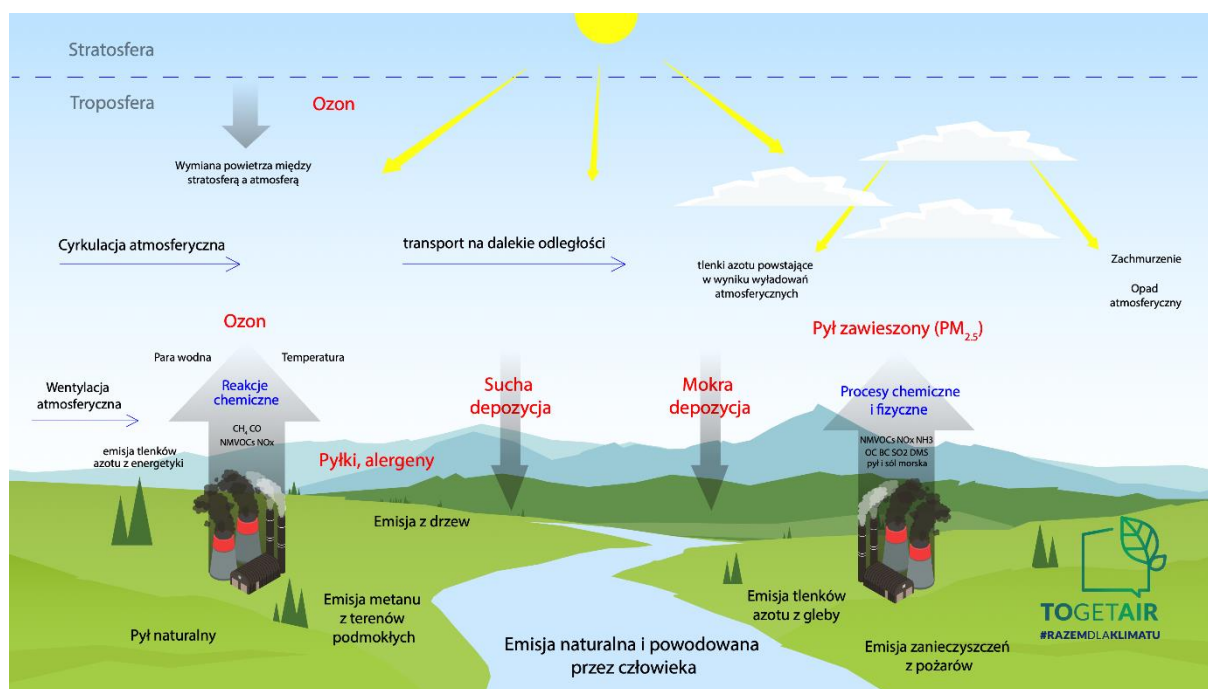
klęską suszy (w tym suszy hydrologicznej). Okresowe pojawianie się susz jest cechą charakterystyczną klimatu Polski. W XX wieku wystąpiły one już 24 razy, a od początku XXI wieku tj. w latach 2001–2011, susze wystąpiły 9 razy w różnych okresach roku (SPA 2020).



Rysunek 5.3 Rozkład liczby dni z opadem ≥ 50 mm w odniesieniu do wielolecia 1971-2002 i 1991-2002 (SPA 2020)

W przypadku mokrej depozycji głównym elementem determinującym jej wysokość jest wielkość opadów, natomiast należy również uwzględnić zmienność stężenia składników zanieczyszczenia powietrza.

Interakcje pomiędzy zanieczyszczeniem powietrza i klimatem mają charakter złożony. Zarówno emisja zanieczyszczeń do atmosfery ma wpływ na zmiany klimatu jak i zmiany klimatu wpływają na jakość powietrza, a istotną rolę w tym procesie odgrywają aerozole (<https://raport.togetair.eu/czlowiek/ludzie-swiat-klimat/aerazol-w-atmosferze-a-zmiany-klimatu>, dostęp 15.02.2022).



Rysunek 5.4 Obieg zanieczyszczeń w środowisku
 (<https://raport.togetair.eu/czlowiek/ludzie-swiat-klimat/aerazol-w-atmosferze-a-zmiany-klimatu>, dostęp 15.02.2022)

W projekcie Klimada 2.0 podkreślono, że dobrze rozpoznany proces jest ocena emisji zanieczyszczeń do atmosfery mających wpływ na efekt cieplarniany, gdzie głównie mówi się o tzw. gazach cieplarnianych, czyli dwutlenku węgla czy metanie. Natomiast na zmiany klimatu, w sposób bezpośredni i pośredni, mają wpływ także aerozole, emitowane do atmosfery ze źródeł naturalnych jak i antropogenicznych. Wśród źródeł naturalnych wymienia się: erupcje wulkanów, parowanie słonej wody z oceanów, emisje lotnych związków organicznych z roślin. Natomiast za główne źródła antropogeniczne uznaje się spalanie paliw kopalnych przy generowaniu energii elektrycznej, w przemyśle i gospodarstwach domowych oraz spalanie paliw płynnych w transporcie (rysunek 5.4) (<https://raport.togetair.eu/czlowiek/ludzie-swiat-klimat/aerazol-w-atmosferze-a-zmiany-klimatu>, dostęp 15.02.2022).

To właśnie niektóre z nich powodują zatrzymanie ciepła w atmosferze, zaś inne rozpraszają i odbijają docierające do Ziemi promieniowanie słoneczne. Efekt ten w literaturze nazywany jest „wymuszeniami radiacyjnymi”, które decydują o występowaniu efektu cieplarnianego przyczyniając się do obserwowanych obecnie tendencji zmian temperatury i opadu. Co więcej, zmiany klimatu mogą powodować pętlę sprzężenia zwrotnego, sprzyjając w niektórych regionach tworzeniu się lub zanikaniu aerozolu w atmosferze (K. Juda-Rezler, B. Toczko 2016). Głównymi składnikami aerozolu atmosferycznego są związki nieorganiczne (takie jak siarczany, azotany, amoniak, sól morską), związki organiczne (często nazywane aerozolem organicznym), sadza (cząsteczki pyłu zawierającego znaczne ilości węgla powstałe w wyniku niepełnego spalania paliw stałych i biomasy), frakcji mineralnych (głównie pyłu pustynnego i unoszonego z terenów suchych) i cząstek biologicznych pochodzących z roślin. Badania wskazują, że za obecność sadzy, siarczanów, azotanów i amoniaku w atmosferze

odpowiadają źródła antropogeniczne, podczas gdy sól morską, większość pyłów mineralnych i związków organicznych jest głównie pochodzenia naturalnego.

Ilość danego rodzaju aerozoli w atmosferze (stężenie) oraz ich właściwości (pochłaniające lub odbijające promieniowanie) mają wpływ na klimat danego regionu. Trudność w ocenie wpływu poszczególnych rodzajów aerozoli na klimat wynika głównie z niepełnego poznania złożonych procesów pomiędzy naturalnymi i antropogenicznymi źródłami emisji oraz ich interakcji z cyklem termicznym i hydrologicznym (<https://raport.togetair.eu/czlowiek/ludzie-swiat-klimat/aerazol-w-atmosferze-a-zmiany-klimatu>, dostęp 15.02.2022).

Zmiany klimatu mogą wpływać na aerozol w atmosferze poprzez (<https://raport.togetair.eu/czlowiek/ludzie-swiat-klimat/aerazol-w-atmosferze-a-zmiany-klimatu>, dostęp 15.02.2022):

- zmiany temperatury powietrza, co wpływa na szybkość reakcji chemicznych w atmosferze i tworzenia się aerozoli wtórnych,
- zmiany wilgotności powietrza, co oddziałuje na rodzaj i szybkość reakcji chemicznych w atmosferze oraz redukcję ozonu troposferycznego,
- zmiany częstotliwości i intensywności wyładowań atmosferycznych, w wyniku czego następuje oddziaływanie na prekursorzy ozonu oraz wzrost prawdopodobieństwa naturalnych pożarów,
- zmiany zachmurzenia atmosfery mające wpływ na skład i bilans energetyczny atmosfery oraz szybkość reakcji chemicznych zachodzących w atmosferze,
- zmiany w częstotliwości i intensywności opadów (wpływ na wymywanie zanieczyszczeń z atmosfery i zmiany depozycji ładunków zanieczyszczeń docierających do podłoża),
- zmiany temperatury oceanów (wpływ na cyrkulację atmosfery, tworzenie się aerozolu morską i aerozoli siarczanowych),
- zmiany w ogólnej cyrkulacji atmosfery (wpływ na rozpraszanie i transport zanieczyszczeń w atmosferze).

Podobnie jak analizowano wpływ na aerozole, analizowano wpływ warunków atmosferycznych na zanieczyszczenie powietrza pyłem pochodzenia naturalnego jak również antropogenicznego. Za naturalne źródła uznaje się zanieczyszczenia biologiczne, sól morską, emisje wulkaniczne, procesy prekursorów gazowych lub pylenie wtórne naturalnych powierzchni podłoża. Z kolei źródłem pyłu pochodzenia antropogenicznego jest spalanie biomasy, pyły ze spalania paliw kopalnych i wtórne pylenie z powierzchni obszarów przekształconych antropogenicznie.

Jak wyżej wspomniano zmienność stężeń pyłu w atmosferze jest wynikiem procesów fizycznych i chemicznych, które zachodzą pod wpływem kompleksu czynników meteorologicznych. Nie wnikając w mechanizm formowania się takich zależności można wskazać pojedyncze elementy meteorologiczne, które przynajmniej intuicyjnie mają wpływ na stężenie pyłu w atmosferze. W wyniku wieloletnich obserwacji stwierdzono, że poza warunkami stabilności termiczno-dynamicznej atmosfery są to: promieniowanie słoneczne; temperatura powietrza; wilgotność powietrza i opad atmosferyczny; warunki anemologiczne.

Zatem wielkość depozycji należy rozpatrywać jako ciąg zależności łączący zmienność warunków meteorologicznych wynikających z warunków lokalnych będących pod wpływem zmian klimatu oraz zmienność wielkości zanieczyszczeń w powietrzu wynikającą z procesów fizykochemicznych zachodzących w atmosferze.

5.5. Informacje o depozycji zanieczyszczeń, o których mowa w dyrektywie NEC (Dyrektywie 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 uchylecia dyrektywy 2001/81/WE).

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 uchylecia 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.

W myśl Dyrektywy inwentaryzacja emisji w skali kraju objęła następujące zanieczyszczenia i ich grupy:

- dwutlenek siarki, tlenki azotu, amoniak, tlenek węgla,
- pył zawieszony (całkowity - TSP, oraz frakcje drobne: PM10, PM2.5 i BC),
- metale ciężkie (w tym raportowane obowiązkowo do EKG ONZ/EMEP: kadm, rtęć i ołów oraz raportowane dotychczas na zasadzie dobrowolności: arsen, chrom, cynk, miedź i nikiel),
- niemetanowe lotne związki organiczne (NMLZO),
- trwałe zanieczyszczenia organiczne - TZO (w tym dioksyny i furany, polichlorowane bifenyle, heksachlorobenzen, benzo(a)piren oraz trzy inne wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), a mianowicie: benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten i indeno(1,2,3-cd)piren.

W celu podania wartości depozycji całkowitej, należy prowadzić pomiar parametrów umożliwiających obliczenie suchej depozycji. Depozycja sucha wyliczana jest na podstawie wartości stężenia danej substancji w powietrzu przemnożonej przez prędkość osiadania tej substancji.

Spośród wymienionych substancji do pomiarów zaproponowano:

- SO₂, dwutlenek siarki, substancja przyczyniająca się do zakwaszenia środowiska, na podstawie stężenia SO₂ wyliczana jest sucha depozycja siarki tlenowej oraz jonów wodorowych, pochodzących z suchej depozycji SO₂; na stacjach tła zanieczyszczenia atmosfery mierzy się SO₂ i należy tę substancję włączyć do obowiązkowego zestawu badanych wskaźników; składnik mierzony obowiązkowo w programach EMEP (1 poziom) i GAW WMO,
- SO₄²⁻, jony siarczanowe to substancja przyczyniająca się do zakwaszenia środowiska, na podstawie stężenia SO₄²⁻ wyliczana jest sucha depozycja siarki tlenowej; na stacjach tła zanieczyszczenia atmosfery mierzy się SO₄²⁻ w powietrzu i należy tę substancję włączyć do obowiązkowych badanych wskaźników; składnik mierzony obowiązkowo w programach EMEP (1 poziom) i GAW WMO,
- NO_x, tlenki azotu, należą do nich tlenek azotu NO i dwutlenek azotu NO₂, NO₂ jest substancją przyczyniającą się do zakwaszenia, eutrofizacji i powstawania ozonu

przyziemnego, na podstawie stężenia NO_2 wyliczana jest sucha depozycja azotu tlenowego; pomiar należy włączyć do obowiązkowych w zestawie wskaźników przyszłej sieci; NO_2 jest parametrem obowiązkowym w programach EMEP (1 poziom) i GAW WMO,

- aerozol NO_3^- jest substancją przyczyniającą się do zakwaszenia, eutrofizacji i powstawania ozonu przyziemnego, na podstawie stężenia NO_3^- wyliczana jest sucha depozycja azotu tlenowego; pomiar należy wliczyć do obowiązkowych w zestawie wskaźników przyszłej sieci; NO_3^- jest obowiązkowe w programach EMEP (1 poziom) i GAW WMO,
- ($\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$), suma związków azotanowych w powietrzu, przyczynia się do zakwaszenia, eutrofizacji i powstawania ozonu przyziemnego; na podstawie stężenia ($\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$) wyliczana jest sucha depozycja azotu tlenowego; pomiar należy wliczyć do obowiązkowych w zestawie wskaźników przyszłej sieci; pomiar ($\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$) jest obowiązkowy w programach EMEP (1 poziom) i GAW WMO,
- NH_4^+ , jony amonowe – przyczyniają się do eutrofizacji; do powietrza dostają się z głównie w wyniku działalności rolniczej; amoniak NH_3 ulega przemianom fizykochemicznym i dociera do podłoża pod postacią suchej i mokrej depozycji NH_4^+ ; jako obowiązkowe pomiary NH_4^+ w programach EMEP (1 poziom) i GAW WMO należy włączyć do zestawu wskaźników przyszłej sieci,
- ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$), suma związków amonowych w powietrzu, przyczynia się do eutrofizacji; amoniak (NH_3) ulega przemianom fizykochemicznym i dociera do podłoża pod postacią suchej i mokrej depozycji NH_4^+ ; pomiar ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$) jako parametr obowiązkowy programów EMEP (1 poziom) i GAW WMO należy włączyć do zestawu wskaźników przyszłej sieci.

Więcej informacji dotyczących dyrektywy NEC zawartych jest w Raporcie pn. „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”, w rozdziale 4.4.

5.6. Informacje o integracji badań chemizmu opadów atmosferycznych z badaniami wykonywanymi na potrzeby programu EMEP, realizowanego w ramach Konwencji w sprawie transgranicznego zanieczyszczenia powietrza na dalekie odległości.

Zaproponowany dobór wskaźników, metod i częstotliwości pobierania próbek opadu atmosferycznego do badania w ramach monitoringu chemizmu jest zintegrowany z programem EMEP. Na wszystkich stacjach zostały zaproponowane do oznaczania związki nieorganiczne w opadzie oraz metale ciężkie będące pierwszym priorytetem w strategii EMEP, czyli: SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , pH, przewodność oraz Cd i Pb. Na wybranych stacjach, w zależności od charakterystyki danego regionu, będą mierzone metale ciężkie będące drugim priorytetem EMEP: Cu, Zn, As, Cr i Ni. Dla stacji oznaczonych jako stacje EMEP 1 lub 2 poziomu zaproponowano pełen program pomiarowy dotyczący opadów wymagany w programie. Dodatkowo zaleca się aby na stacjach EMEP wykonywany był pomiar azotu całkowitego i fosforu całkowitego, wytypowanych jako parametry wymagane dla stacji monitoringu chemizmu opadów atmosferycznych dla potrzeb gospodarki wodnej.

Próbki opadu będą pobierane jako opad mokry, z zastrzeżeniem, że dopuszcza się pobór próbek opadu całkowitego, jeżeli zachodzą okoliczności, które uniemożliwiają użycie kolektora opadu mokrego lub powodują, że staje się ono niepraktyczne. Zalecana częstotliwość poboru próbek to 24 godziny z możliwością, w przypadkach wysokich kosztów lub problemów z dobowym poborem próbek, rozszerzenia maksymalnie do 7 dni.

Więcej informacji dotyczących programu EMEP zawartych jest w Raporcie pn. „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”, w rozdziałach 4.1 i 4.3.

6. Zakres substancji i parametrów zaproponowanych do badania w ramach chemizmu opadów

Po przeanalizowaniu polskich i zagranicznych dokumentów i opracowań oraz systemów monitoringu, w tym wymagań programów międzynarodowych, jak również danych Państwowego Monitoringu Środowiska opracowano zestawienie metod poboru próbek, zakresów pomiarów i analiz rekomendowanych do badań monitoringu chemizmu opadów atmosferycznych nowego systemu prowadzenia badań i ocen depozycji atmosferycznej.

Metody poboru próbek do badań monitoringu chemizmu opadów atmosferycznych

Rekomenduje się pobór próbek 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 zanieczyszczeń i lokalnych źródeł pyłu, a częstotliwość poboru próbek powinna wynosić 24 godziny (Źródło: Manual GAW No. 160 3.2.1.1).

Kolektor opadu całkowitego może być zastosowany do poboru próbek opadów atmosferycznych na oznaczanie metali ciężkich, jeżeli udowodniono, że jest ilościowo równoważny z zalecaną metodą. Kolektory tego typu mogą powodować zawyżanie stężeń metali z powodu dostarczania do próbki składników depozycji suchej, jednak na wielu obszarach nie występują różnice między wykorzystaniem tych dwóch typów kolektorów (Źródło: Manual EMEP 3.10.3.1).

Częstotliwość poboru próbek do badań monitoringu chemizmu opadów atmosferycznych

Zgodnie z zaleceniami i wymogami programu GAW rekomendowana częstotliwość poboru próbek to 24 godziny. W przypadku wysokich kosztów lub problemów z dobowym poborem próbek okres ten można rozszerzyć maksymalnie do 7 dni, co uwzględniono w tabeli 6.1. (Źródło: Manual GAW No. 160, 3.2.2.).

Zalecane metody i częstotliwość poboru próbek opadów w ramach chemizmu opadów atmosferycznych przedstawiono w tabeli 6.1.

Tabela 6.1 Metody poboru próbek oraz ich częstotliwość rekomendowana do badań monitoringu chemizmu opadów atmosferycznych (opracowanie własne na podstawie EMEP i GAW-WMO)

Parametr	Częstotliwość poboru zalecana / (dopuszczalna)	Metody poboru
wysokość opadów	dobowa	deszczomierz
ilość opadów	dobowa (tygodniowa)	opad mokry (opad całkowity)
SO ₄ ²⁻	dobowa (tygodniowa)	opad mokry (opad całkowity)
NO ₃ ⁻	dobowa (tygodniowa)	opad mokry (opad całkowity)
Cl ⁻	dobowa (tygodniowa)	opad mokry (opad całkowity)
NH ₄ ⁺	dobowa (tygodniowa)	opad mokry (opad całkowity)
Na ⁺	dobowa (tygodniowa)	opad mokry (opad całkowity)
Mg ²⁺	dobowa (tygodniowa)	opad mokry (opad całkowity)
Ca ²⁺	dobowa (tygodniowa)	opad mokry (opad całkowity)
K ⁺	dobowa (tygodniowa)	opad mokry (opad całkowity)
HCO ₃ ⁻	dobowa (tygodniowa)	opad mokry (opad całkowity)
H ⁺ (pH)	dobowa (tygodniowa)	opad mokry (opad całkowity)
Przewodność elektryczna właściwa	dobowa (tygodniowa)	opad mokry (opad całkowity)
fosfor całkowity	dobowa (tygodniowa)	opad mokry (opad całkowity)
azot całkowity	dobowa (tygodniowa)	opad mokry (opad całkowity)
Hg	tygodniowa	opad całkowity
Cd, Pb (pierwszy priorytet), Cu, Zn, As, Cr, Ni (drugi priorytet)	tygodniowa (1 kolektor) lub 1 miesiąc (2 kolektory)	opad mokry (opad całkowity)
TZO (WWA, PCBs, HCB, chlordan, HCHs, DDT/DDE)	tygodniowa	opad mokry

W przypadku pomiarów jonu wodorowęglanowego dodatkowo należy pamiętać, że jego analiza jest zalecana, jeżeli wartość pH próbki opadów jest większa niż 6, natomiast jego stężenie może być obliczane, kiedy wartość pH próbki jest mniejsze niż 6 (źródło: Manual GAW No. 160, 4.1).

Metody analityczne badań chemizmu opadów

Propozycję metod analitycznych opadów do badań monitoringu chemizmu opadów atmosferycznych przedstawiono w tabeli 6.2.

Tabela 6.2 Zestawienie proponowanych metod analitycznych stosowanych do badań chemizmu opadów (opracowanie własne na podstawie EMEP i GAW-WMO)

Parametr	Metoda preferowana	Metoda alternatywna
wysokość opadów	deszczomierz	
ilość opadów	gravimetryczna	
SO ₄ ²⁻	IC	
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

Parametr	Metoda preferowana	Metoda alternatywna
HCO ₃ ⁻ przy pH>6 (wyliczane 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
DDT/DDE (dichlorodifenylotrichloroetan / dichlorodifenyldichloroetylen)	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

Metody poboru i analiz próbek do oznaczania gazów i aerozoli

Obowiązkowy jest pobór próbek w cyklu dobowym. Próbki na oznaczanie SO₂ i SO₄²⁻, aerozolu azotanowego i amonowego oraz sum gazu i aerozolu związków azotanowych i amonowych pobierane są na filtry. Próbki na oznaczanie NO₂ pobierane są na frycie szklanej impregnowanej NaI. Inną rekomendowaną metodą poboru SO₂ i NO_x jest pomiar automatyczny w trybie ciągłym.

Tabela 6.3 Zakres pomiarów, metody poboru próbek i analiz rekomendowany do badań gazów i aerozoli potrzebnych do szacowania depozycji suchej (opracowanie własne na podstawie EMEP i GAW-WMO)

Parametr	Okres pomiaru	Częstotliwość poboru
Gaz		
SO ₂	24 godziny	dobowa
NO ₂	24 godziny	dobowa
Aerozol		
SO ₄ ²⁻	24 godziny	dobowa
NO ₃ ⁻	24 godziny	dobowa
NH ₄ ⁺	24 godziny	dobowa
Gaz + aerozol		
HNO ₃ (g)+NO ₃ ⁻ (a),	24 godziny	dobowa
NH ₃ (g)+NH ₄ ⁺ (a)	24 godziny	dobowa

Metody analityczne badań aerozolu

Na podstawie przeprowadzonych analiz zestawiono propozycję zalecanych parametrów pomiarowych gazów i aerozoli, które zamieszczono w tabeli 6.3 oraz metod pomiarowych i analitycznych, które zamieszczono w tabeli 6.4.

Zgodnie z przeprowadzoną wcześniej analizą należą do nich:

- tlenowe związki siarki – w postaci gazu i aerozolu, tj. SO₂ i SO₄²⁻,
- tlenowe związki azotu - w postaci gazu i aerozolu i/lub sumy gazu i aerozolu, tj. NO₂ i NO₃⁻ oraz (HNO₃+NO₃⁻),
- azot beztlenowy, w postaci aerozolu i sumy związków amonowych, tj. NH₄⁺ oraz (NH₃+NH₄⁺).

Zalecaną metodą do oznaczeń gazów i aerozoli jest metoda IC, alternatywnymi dla SO₂ i SO₄²⁻ metoda torinowa, dla NO₂, NO₃⁻ i sum związków azotanowych metody odpowiednio Griessa i spektrometryczna Griessa po redukcji, a w przypadku jonów

amonowych – pojedynczego składnika oraz sumy związków amonowych - metoda indofenolowa.

Tabela 6.4 Metody pomiarowe oraz analityczne rekomendowane do badań gazów i aerozoli potrzebnych do szacowania depozycji suchej (opracowanie własne na podstawie EMEP)

Parametr	Metody poboru prób w terenie	Metody laboratoryjne
Gaz		
SO ₂	filtry impregnowane KOH	IC / metoda torinowa
NO ₂	fryta szklana impregnowana NaI	IC / metoda Griessa
Aerozol		
SO ₄ ²⁻	filtr aerozolu	IC / (torinowa)
NO ₃ ⁻	filtr aerozolu po denuderze	IC / metoda spektrometryczna Griessa po redukcji
NH ₄ ⁺	filtr aerozolu po denuderze	IC / indofenolowa
Gaz + aerozol		
HNO ₃ (g)+NO ₃ ⁻ (a),	pakiet filtrów	IC / metoda spektrofotometryczna Griessa po redukcji
NH ₃ (g)+NH ₄ ⁺ (a)	pakiet filtrów	IC / indofenolowa

IC = chromatografia jonowa

Zestawienie wybranych parametrów i analiz fizykochemicznych wraz z uzasadnieniem

Uzasadnienie proponowanego zakresu pomiarów i analiz fizykochemicznych próbek opadów atmosferycznych mokrych (całkowitych) w ramach monitoringu chemizmu opadów:

1. Jony: SO₄²⁻ - parametr analizowany obowiązkowo w ramach EMEP i GAW/WMO, rekomendowane jako dobrowolne w programie HELCOM; w przypadku połączenia stacji EMEP z HELCOM mogą być wykorzystywane jako informacja uzupełniająca, rekomendowane w monitoringu regionalnym przy każdej lokalizacji i dla każdego rodzaju stacji. W celu wykonania analiz poleca się preferowaną przez GAW/WMO i EMEP metodę IC – chromatografii jonowej.
2. Jony: Cl⁻ - parametr analizowany obowiązkowo w ramach EMEP i GAW/WMO, rekomendowany jako dobrowolny w programie HELCOM; w przypadku połączenia stacji EMEP z HELCOM może być wykorzystywany jako informacja uzupełniająca, rekomendowany w monitoringu regionalnym przy każdej lokalizacji i dla każdego rodzaju stacji. W celu wykonania analiz poleca się preferowaną przez GAW/WMO i EMEP metodę IC – chromatografii jonowej lub metodę alternatywną metodę spektrofotometryczną z rodankiem rtęci (II).
3. Jony: Na⁺ K⁺ Ca²⁺ Mg²⁺ - parametry analizowane obowiązkowo w ramach EMEP i GAW/WMO, rekomendowane jako dobrowolne w programie HELCOM; w przypadku połączenia stacji EMEP z HELCOM mogą być wykorzystywane jako informacja uzupełniająca, rekomendowane w monitoringu regionalnym przy każdej lokalizacji i dla każdego rodzaju stacji. W celu wykonania analiz poleca się

preferowane przez GAW/WMO i EMEP metody FAAS – płomieniowa absorpcyjna spektrometria atomowa lub ICP-OES – spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej, bądź metody alternatywne: IC – chromatografii jonowej, ICP-MS – spektrometria masowa sprzężona z plazmą wzbudzaną indukcyjnie.

4. Jony: HCO_3^- parametr analizowany w celu zapewnienia jakości wykonywanych analiz chemicznych poprzez kontrolę bilansu jonowego dla próbek opadu; zalecany w programach międzynarodowych EMEP i HELCOM. W celu wykonania analiz (dla wartości pH powyżej 6) poleca się preferowaną przez GAW/WMO i EMEP metodę IC – chromatografii jonowej. W przypadku pH poniżej 6 jego stężenie może być obliczone z wartości pH. Jako metodę alternatywną można stosować miareczkowanie.
5. Odczyn pH – podstawowy parametr analizowany jako obowiązkowy w ramach EMEP i GAW/WMO, rekomendowany jako dobrowolny w programie HELCOM; w przypadku połączenia stacji EMEP z HELCOM może być wykorzystywany jako informacja uzupełniająca, rekomendowany w monitoringu regionalnym przy każdej lokalizacji i dla każdego rodzaju stacji. Jest to parametr obowiązkowy, niezbędny do oceny mineralizacji wody opadowej, jej zakwaszenia, do określenia stopnia zanieczyszczenia próbki oraz do celu zapewnienia jakości wykonywanych analiz chemicznych poprzez kontrolę bilansu jonowego dla próbek opadu. W celu wykonania pomiaru preferowaną przez GAW/WMO i EMEP metodą jest metoda potencjometryczna.
6. Przewodność elektryczna właściwa - parametr obowiązkowy w ramach GAW/WMO, preferowany jako dobrowolny w programie HELCOM; w przypadku połączenia stacji EMEP z HELCOM może być wykorzystywany jako informacja uzupełniająca, preferowana w monitoringu regionalnym przy każdej lokalizacji i dla każdego rodzaju stacji. Jest to parametr obowiązkowy, niezbędny do oceny mineralizacji wody opadowej, do określenia stopnia zanieczyszczenia próbki oraz do celu zapewnienia jakości wykonywanych analiz chemicznych poprzez kontrolę bilansu jonowego dla próbek opadu. W celu wykonania pomiaru preferowaną przez GAW/WMO i EMEP metodą jest metoda konduktometryczna.
7. NO_3^- (jony azotanowe) - parametr analizowany obowiązkowo w ramach EMEP i GAW/WMO; poziom azotanów w wodach morskich wpływa na procesy eutrofizacji i z tego względu ocena depozycji ma podstawowe znaczenie dla oceny presji związanej z emisją azotanów; jest to parametr wykorzystywany do weryfikacji modelu określającego depozycję azotanów do Morza Bałtyckiego (np. MSC-W Technical Report 3/2020), preferowany w monitoringu regionalnym przy każdej lokalizacji i dla każdego rodzaju stacji. Jest to parametr obowiązkowy, niezbędny do oceny mineralizacji wody opadowej, jej zakwaszenia oraz wpływu na procesy eutrofizacji. W celu wykonania analiz poleca się preferowaną przez GAW/WMO i EMEP metodę IC – chromatografia jonowa lub metodę alternatywną metodę spektrofotometryczną Griessa po redukcji.
8. NH_4^+ (jony amonowe) - parametr analizowany obowiązkowo w ramach EMEP i GAW/WMO; poziom jonów amonowych w wodach morskich wpływa na procesy eutrofizacji i z tego względu ocena depozycji ma podstawowe znaczenie do oceny presji związanej z emisją azotanów; jest to parametr wykorzystywany do weryfikacji modelu określającego depozycję jonu amonowego do Morza Bałtyckiego (np. MSC-W Technical Report 3/2020), rekomendowany w monitoringu

regionalnym przy każdej lokalizacji i dla każdego rodzaju stacji. Jest to parametr obowiązkowy, niezbędny do oceny mineralizacji wody opadowej, jej zakwaszenia oraz wpływu na procesy eutrofizacji. W celu wykonania analiz poleca się preferowaną przez GAW/WMO i EMEP metodę FIA lub jedną z metod alternatywnych: IC – chromatografii jonowej, CFA - przepływowa analiza ciągła z detekcją spektrofotometryczną bądź metodę indofenolową.

9. Fosfor całkowity – parametr dobrowolny w ramach GAW/WMO, poziom fosforu w wodach morskich wpływa na procesy eutrofizacji, podobnie w akwenach słodkowodnych i z tego względu ocena jego depozycji ma podstawowe znaczenie dla oceny presji związanej z emisją, rekomendowany w monitoringu regionalnym przy każdej lokalizacji i dla każdego rodzaju stacji. W celu wykonania analiz poleca się preferowaną przez GAW/WMO i EMEP metodę FIA – wstrzykowa analiza przepływowa z trawieniem próbki lub jedną z metod alternatywnych – metodę spektrofotometryczną bądź CFA – przepływową analizę ciągłą z detekcją spektrofotometryczną.
10. Azot całkowity – parametr rekomendowany w ramach ICP Forests, dobrowolny w ramach GAW/WMO; poziom związków azotu w wodach morskich wpływa na procesy eutrofizacji, podobnie w akwenach słodkowodnych i z tego względu ocena jego depozycji ma podstawowe znaczenie dla oceny presji związanej z emisją; rekomendowany w monitoringu regionalnym przy każdej lokalizacji i dla każdego rodzaju stacji. W celu wykonania analiz poleca się preferowaną przez GAW/WMO i EMEP metodę FIA – wstrzykowa analiza przepływowa z trawieniem próbki lub jedną z metod alternatywnych - metodę obliczeniową (suma NO_3^- , NH_4^+ , NO_2^- ; azot Kjeldahla) bądź CFA - przepływowa analiza ciągła z detekcją spektrofotometryczną.
11. Cd (kadm) – metal ciężki uznawany za bardzo szkodliwy. Parametr analizowany obowiązkowo w ramach EMEP, obowiązek monitorowania depozycji całkowitej kadmu wynika też z Dyrektywy 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). W ramach monitoringu środowiska morskiego Cd jest badany w różnych elementach ekosystemu: rybach, małżach, osadach dennych i wodzie morskiej. Jest włączony jako wskaźnik podstawowy w ocenach stanu środowiska morskiego (<https://helcom.fi/wp-content/uploads/2019/08/Metals-HELCOM-core-indicator-2018.pdf>); jest to parametr wykorzystywany do weryfikacji modelu określającego depozycję kadmu do Morza Bałtyckiego (np. MSC-W Technical Report 3/2020), rekomendowany w monitoringu regionalnym przy każdej lokalizacji i dla każdego rodzaju stacji. Parametr znajduje się na liście substancji priorytetowych zgodnie z Prawem wodnym jako substancja niebezpieczna. Jest zagrożeniem dla gospodarki rybnej. Źródłem w powietrzu i zarazem w opadach atmosferycznych jest przemysł hutniczy (głównie huty cynku), chemiczny, fabryki baterii i akumulatorów. Źródłem skażenia kadmem mogą być np. pyły z elektrowni opalanych węglem brunatnym. Pośrednim źródłem kadmu mogą być między innymi fosforany stosowane jako dodatek mineralny do pasz. Kadm jest łatwo wchłaniany, przy czym dotyczy to roślin, jak zwierząt i ludzi. W celu

wykonania analiz poleca się jedną z preferowanych przez GAW/WMO i EMEP metod: ICP-MS - spektrometria masowa sprzężona z plazmą wzbudzaną indukcyjnie, GF-AAS – absorpcyjna spektrometria atomowa z atomizacją w piecu grafitowym, bądź FAAS – płomieniowa absorpcyjna spektrometria atomowa lub metodę alternatywną ICP-OES – spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej.

12. Pb (ołów) – metal ciężki uznawany za bardzo szkodliwy; parametr analizowany obowiązkowo w ramach EMEP, w ramach monitoringu środowiska morskiego jest badany w różnych elementach ekosystemu: rybach, małżach, osadach dennych i wodzie morskiej. Jest włączony jako wskaźnik podstawowy w ocenach stanu środowiska morskiego (<https://helcom.fi/wp-content/uploads/2019/08/Metals-HELCOM-core-indicator-2018.pdf>); jest to parametr wykorzystywany do weryfikacji modelu określającego depozycję ołowiu do Morza Bałtyckiego (np. MSC-W Technical Report 3/2020), rekomendowany w monitoringu regionalnym przy każdej lokalizacji i dla każdego rodzaju stacji. Parametr znajduje się na liście substancji priorytetowych zgodnie z Prawem wodnym jako substancja niebezpieczna. Jest zagrożeniem dla gospodarki rybnej. Związki ołowiu są emitowane do atmosfery, dlatego na zanieczyszczenie narażone są głównie części nadziemne roślin. Głównym źródłem jest działalność człowieka - kopalnie, huty, motoryzacja, przemysł, a także rolnictwo (nawozy i pestycydy). Ołów, pochodzący głównie z opadów atmosferycznych, odkłada się w powierzchniowych warstwach gleby i wodach powierzchniowych. W celu wykonania analiz poleca się jedną z preferowanych przez GAW/WMO i EMEP metod: ICP-MS – spektrometria masowa sprzężona z plazmą wzbudzaną indukcyjnie, GF-AAS – absorpcyjna spektrometria atomowa z atomizacją w piecu grafitowym bądź FAAS – płomieniowa absorpcyjna spektrometria atomowa lub metodę alternatywną ICP-OES – spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej.
13. Cu (miedź) - metal ciężki uznawany za bardzo szkodliwy; parametr analizowany obowiązkowo w ramach EMEP, w ramach monitoringu środowiska morskiego jest badany w różnych elementach ekosystemu: rybach, małżach, osadach dennych i wodzie morskiej. Od 2021 jest włączony jako wskaźnik podstawowy w ocenach stanu środowiska morskiego i dlatego poszerzenie informacji o depozycji miedzi do Morza Bałtyckiego może mieć bardzo istotne znaczenie dla oceny presji, rekomendowany w monitoringu regionalnym dla wybranej grupy stacji w zależności od regionu Polski, np. części zachodniej Polski, gdzie występuje zagłębienie miedziowe. W celu wykonania analiz poleca się jedną z preferowanych przez GAW/WMO i EMEP metod: ICP-MS – spektrometria masowa sprzężona z plazmą wzbudzaną indukcyjnie, GF-AAS – absorpcyjna spektrometria atomowa z atomizacją w piecu grafitowym bądź FAAS – płomieniowa absorpcyjna spektrometria atomowa lub metodę alternatywną ICP-OES – spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej.
14. Zn (cynk) - parametr analizowany obowiązkowo w ramach EMEP, rekomendowany jako dobrowolny w programie HELCOM; w przypadku połączenia stacji EMEP z HELCOM może być wykorzystywany jako informacja uzupełniająca i wspierająca ocenę stanu środowiska Morza Bałtyckiego, rekomendowany w monitoringu

regionalnym dla wybranej grupy stacji w zależności od regionu Polski. W środowisku podniesiona zawartość cynku występuje głównie w bezpośredniej bliskości zakładów przemysłowych przerabiających ten metal, który wydalany jest do atmosfery pod postacią drobnych cząstek tlenku cynku. Cynk, podobnie jak kadm, towarzyszy zazwyczaj w zanieczyszczeniach ołowiu. W celu wykonania analiz poleca się jedną z preferowanych przez GAW/WMO i EMEP metod: ICP-MS – spektrometria masowa sprzężona z plazmą wzbudzoną indukcyjnie, GF-AAS – absorpcyjna spektrometria atomowa z atomizacją w piecu grafitowym bądź FAAS – płomieniowa absorpcyjna spektrometria atomowa lub metodę alternatywną ICP-OES – spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej.

15. As (arsen) - parametr analizowany w ramach EMEP, obowiązek monitorowania depozycji całkowitej arsenu wynika też z Dyrektywy 2004/107/WE; parametr rekomendowany jako dobrowolny w programie HELCOM; w przypadku połączenia stacji EMEP z HELCOM może być wykorzystywany jako informacja uzupełniająca i wspierająca ocenę stanu środowiska Morza Bałtyckiego, uwzględniając, że został obligatoryjnie wprowadzony do monitoringu Morza Bałtyckiego w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska jako wskaźnik potencjalnego skażenia bojowymi środkami trującymi z zatopionej broni chemicznej (badany w rybach i osadach dennych), rekomendowany w monitoringu regionalnym dla wybranej grupy stacji w zależności od regionu Polski. Antropogeniczna emisja arsenu do powietrza pochodzi przede wszystkim z hutnictwa miedzi (ok. 50%) i przetwórstwa innych metali kolorowych (10%) oraz spalania węgla, szczególnie niskiej jakości węgla brunatnego (ok. 20%). Jest rakotwórczy. Niekorzystny wpływ przemysłowej emisji arsenu na człowieka i środowisko wiąże się nie tylko z bezpośrednim narażeniem inhalacyjnym (czyli wdychaniem pyłu zawierającego arsen), ale również z jego kumulacją w glebie czy wodach, związaną z opadem zanieczyszczonego pyłu. W celu wykonania analiz poleca się jedną z preferowanych przez GAW/WMO i EMEP metod: ICP-MS – spektrometria masowa sprzężona z plazmą wzbudzoną indukcyjnie, GF-AAS – absorpcyjna spektrometria atomowa z atomizacją w piecu grafitowym bądź FAAS – płomieniowa absorpcyjna spektrometria atomowa lub metodę alternatywną ICP-OES – spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej.
16. Cr (chrom) - parametr analizowany obowiązkowo w ramach EMEP, rekomendowany jako dobrowolny w programie HELCOM; w przypadku połączenia stacji EMEP z HELCOM może być wykorzystywany jako informacja uzupełniająca i wspierająca ocenę stanu środowiska Morza Bałtyckiego, rekomendowany w monitoringu regionalnym dla wybranej grupy stacji w zależności od regionu Polski. Obecność chromu w powietrzu atmosferycznym jest wynikiem docierania do ziemi pyłu radioaktywnego, działalności wulkanicznej oraz emisji ze źródeł przemysłowych (elektrownie opalane węglem zawierającym chrom, cementownie, chłodnie wodne, w których chromiany stosowane są jako inhibitory rdzy). Przyczyną zanieczyszczenia chromem wód i gleby są opady atmosferyczne, wmywanie i wietrzenie skał, odprowadzanie ścieków przemysłowych, itp. Wchłaniany jest do organizmu człowieka w układzie oddechowym, pokarmowym oraz przez skórę. Istotny wpływ na wielkość absorpcji

ma rozpuszczalność związków w wodzie oraz wielkość cząstek aerozolu. W celu wykonania analiz poleca się jedną z preferowanych przez GAW/WMO i EMEP metod: ICP-MS – spektrometria masowa sprzężona z plazmą wzbudzaną indukcyjnie, GF-AAS – absorpcyjna spektrometria atomowa z atomizacją w piecu grafitowym bądź FAAS lub metodę alternatywną ICP-OES – spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej.

17. Ni (nikiel) - parametr analizowany obowiązkowo w ramach EMEP, obowiązek monitorowania depozycji całkowitej niklu wynika też z Dyrektywy 2004/107/WE; rekomendowany jako dobrowolny w programie HELCOM; w przypadku połączenia stacji EMEP z HELCOM może być wykorzystywany jako informacja uzupełniająca i wspierająca ocenę stanu środowiska Morza Bałtyckiego, rekomendowany w monitoringu regionalnym dla wybranej grupy stacji w zależności od regionu Polski. Parametr znajduje się na liście substancji priorytetowych zgodnie z Prawem wodnym jako substancja niebezpieczna. Wchłanianie niklu do organizmu odbywa się przede wszystkim przez układ oddechowy. Nikiel ma tendencję do kumulowania się w tkance płucnej i chłonnej. Nikiel jest pierwiastkiem metalicznym śladowym, powszechnie obecnym w przyrodzie. Do gleby i wód gruntowych przedostaje się wraz z wiatrem i opadami deszczu. Głównym źródłem niklu w środowisku jest spalanie paliwa stałego, szczególnie węgla oraz spalanie ropy, odpadów, a także produkcja stali i procesy galwanizacyjne. W powietrzu zanieczyszczonym związkami niklu metal ten występuje w postaci siarczanów, siarczków oraz tlenków niklu. W celu wykonania analiz poleca się jedną z preferowanych przez GAW/WMO i EMEP metod: ICP-MS – spektrometria masowa sprzężona z plazmą wzbudzaną indukcyjnie, GF-AAS – absorpcyjna spektrometria atomowa z atomizacją w piecu grafitowym bądź FAAS – płomieniowa absorpcyjna spektrometria atomowa lub metodę alternatywną ICP-OES – spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej.
18. Hg (rtęć) – metal ciężki uznawany za bardzo szkodliwy, parametr analizowany w ramach poziomu 2 EMEP; obowiązek monitorowania depozycji całkowitej rtęci wynika też z Dyrektywy 2004/107/WE; w ramach monitoringu środowiska morskiego jest badany w różnych elementach ekosystemu: rybach, małżach, osadach dennych i wodzie morskiej. Jest włączony jako wskaźnik podstawowy w ocenach stanu środowiska morskiego (<https://helcom.fi/wp-content/uploads/2019/08/Metals-HELCOM-core-indicator-2018.pdf>); jest to parametr wykorzystywany do weryfikacji modelu określającego depozycję rtęci do Morza Bałtyckiego (np. MSC-W Technical Report 3/2020); parametr przewidziany dla poziomu 2 programu EMEP, zdecydowanie konieczny do uwzględnienia w pomiarach realizowanych na stacjach HELCOM, rekomendowany w monitoringu regionalnym dla wybranej grupy stacji w zależności od regionu Polski. Parametr znajduje się na liście substancji priorytetowych zgodnie z Prawem wodnym jako substancja niebezpieczna. Rtęć jest uwalniana do atmosfery przez elektrownie węglowe i działalność wydobywczą. Szkodliwa substancja przybiera następnie różne formy chemiczne, krążąc między powietrzem, glebą i wodą w złożonym cyklu. Rtęć jest szczególnie niebezpieczna w morzu, gdzie gromadzi się w rybach w postaci bardzo toksycznej metylortęci. Jest dużym zagrożeniem dla gospodarki wodnej w tym gospodarki rybnej. W celu

wykonania analiz poleca się preferowaną przez GAW/WMO i EMEP metodę CV-AFS – atomowa spektrometria fluorescencyjna w układzie zimnych par lub wybraną metodę alternatywną ICP-MS – spektrometria masowa sprzężona z plazmą wzbudzaną indukcyjnie, bądź CV-AAS – absorpcyjna spektrometria atomowa w układzie zimnych par.

19. PCBs (polichlorowane bifenylo) – kongenery 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180 - parametr przewidziany dla poziomu 2 programu EMEP, rekomendowany jako dobrowolny w programie HELCOM; w przypadku połączenia stacji EMEP z HELCOM może być wykorzystywany jako informacja uzupełniająca i wspierająca ocenę stanu środowiska Morza Bałtyckiego; jest włączony jako wskaźnik podstawowy w ocenach stanu środowiska morskiego (<https://helcom.fi/wp-content/uploads/2019/08/Polychlorinated-biphenyls-PCBs-dioxin-and-furan-HELCOM-core-indicator-2018.pdf>); kongener PCB 153 jest parametrem wykorzystywanym do weryfikacji modelu określającego jego depozycję do Morza Bałtyckiego (np. MSC-W Technical Report 3/2020), rekomendowany w monitoringu dla wybranej grupy lokalizacji i dla wybranego rodzaju stacji połączonych ze stacjami EMEP programu 2. PCB – 118 (i inne) znajduje się na liście substancji priorytetowych, zidentyfikowana jako priorytetowa substancja niebezpieczna zgodnie z załącznikiem do Rozporządzenia Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 1 marca 2019 r. w sprawie wykazu substancji priorytetowych na podstawie art. 114 ustawy z dnia 20 lipca 2017 r. - Prawo wodne (Dz. U. z 2018 r. poz. 2268 oraz z 2019 r. poz. 125). W celu wykonania analiz poleca się preferowaną przez GAW/WMO i EMEP metodę GC-MS - chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas lub wybraną metodę alternatywną GC-ECD – chromatografia gazowa z detektorem wychwytu elektronów bądź GC-MS/MS – chromatografia gazowa z tandemową spektrometrią mas.
20. WWA (wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne) - parametr przewidziany dla poziomu 2 programu EMEP, obowiązek monitorowania depozycji całkowitej WWA wynika też z Dyrektywy 2004/107/WE oraz z Dyrektywy NEC (2016/2284/WE); rekomendowany jako dobrowolny w programie HELCOM; w przypadku połączenia stacji EMEP z HELCOM może być wykorzystywany jako informacja uzupełniająca i wspierająca ocenę stanu środowiska Morza Bałtyckiego; jest włączony jako wskaźnik podstawowy w ocenach stanu środowiska morskiego (<https://helcom.fi/wp-content/uploads/2019/08/Polyaromatic-hydrocarbons-PAHs-and-their-metabolites-HELCOM-core-indicator-2018.pdf>); rekomendowany dla stacji EMEP poziom 2 i stacji HELCOM. Pomiar obowiązkowym należy objąć benzo(a)piren. Bezo(a)piren jest parametrem wykorzystywanym do weryfikacji modelu określającego jego depozycję do Morza Bałtyckiego (np. MSC-W Technical Report 3/2020), rekomendowany w monitoringu regionalnym dla wybranej grupy lokalizacji i dla wybranego rodzaju stacji. Parametr znajduje się na liście substancji priorytetowych zgodnie z Prawem wodnym jako substancja niebezpieczna. Jest to substancja toksyczna, rakotwórcza, mutagenna, działająca na rozrodczość i niebezpieczna dla środowiska. Może powodować raka, dziedziczne wady genetyczne, może upośledzać płodność. Może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki. Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne; może powodować długo utrzymujące się niekorzystne zmiany w środowisku wodnym. Na stacjach

EMEP poziomu 2 poza benzo(a)pirenem, powinny być mierzone inne WWA, a mianowicie benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten i indeno(1,2,3-cd)piren, oraz benzo(a)antracen, benzo(j)fluoranten i dibenzo(a,h)antracen. Jako że trzy odmiany substancji — benzo(b)fluoranten, benzo(j)fluoranten, benzo(k)fluoranten mogą być trudne do rozdzielania w trakcie badania, zgodnie z Dyrektywą 2004/107/WE, mogą być raportowane jako suma. W celu wykonania analiz poleca się preferowaną przez GAW/WMO i EMEP metodę GC-MS - chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas lub wybraną metodę alternatywną HPLC – wysokosprawna chromatografia cieczowa bądź GC-MS/MS – chromatografia gazowa z tandemową spektrometrią mas.

21. DDT/DDE (dichlorodifenylotrichloroetan i dichlorodifenyldichloroetylen) - parametr przewidziany dla poziomu 2 programu EMEP, znajduje się na liście substancji priorytetowych zgodnie z Prawem wodnym jako substancja niebezpieczna. Powszechnie stosowany w połowie XX wieku. Jest szczególnie niebezpieczny dla organizmów żywych, ponieważ jego łatwa rozpuszczalność w tłuszczach przyczynia się do kumulacji w organizmie. Rekomendowany w monitoringu dla stacji EMEP 2 poziomu. W celu wykonania analiz poleca się preferowaną przez GAW/WMO i EMEP metodę GC-MS - chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas lub wybraną metodę alternatywną GC-ECD – chromatografia gazowa z detektorem wychwytu elektronów bądź GC-MS/MS – chromatografia gazowa z tandemową spektrometrią mas.
22. HCB (heksachlorobenzen) - parametr przewidziany dla poziomu 2 programu EMEP, znajduje się na liście substancji priorytetowych zgodnie z Prawem wodnym jako substancja niebezpieczna. Rekomendowany w monitoringu dla stacji EMEP 2 poziomu. Parametr stosowany był jako środek grzybobójczy, jako półprodukt w syntezie organicznej i środek do impregnacji drewna. Stosowanie tego fungicydu jest zabronione na mocy międzynarodowej konwencji sztokholmskiej jako trwałe zanieczyszczenie organiczne (Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs)). W celu wykonania analiz poleca się preferowaną przez GAW/WMO i EMEP metodę GC-MS - chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas lub wybraną metodę alternatywną GC-ECD – chromatografia gazowa z detektorem wychwytu elektronów bądź GC-MS/MS – chromatografia gazowa z tandemową spektrometrią mas.
23. HCHs (heksachlorocykloheksan) - parametr znajduje się na liście substancji priorytetowych zgodnie z Prawem wodnym jako substancja niebezpieczna, przewidziany dla poziomu 2 programu EMEP, gdzie preferowaną metodą analizy jest GC-MS – chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas. Rekomendowany w monitoringu dla stacji EMEP 2 poziomu. W celu wykonania analiz poleca się preferowaną przez GAW/WMO i EMEP metodę GC-MS - chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas lub wybraną metodę alternatywną GC-ECD – chromatografia gazowa z detektorem wychwytu elektronów bądź GC-MS/MS – chromatografia gazowa z tandemową spektrometrią mas.
24. Chlordan - parametr przewidziany dla poziomu 2 programu EMEP, znajduje się na liście substancji priorytetowych zgodnie z Prawem wodnym jako substancja niebezpieczna. Rekomendowany w monitoringu dla stacji EMEP 2 poziomu.

W celu wykonania analiz poleca się preferowaną przez GAW/WMO i EMEP metodę GC-MS - chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas lub wybraną metodę alternatywną GC-ECD – chromatografia gazowa z detektorem wychwytu elektronów bądź GC-MS/MS – chromatografia gazowa z tandemową spektrometrią mas.

Dodatkowy parametr nieuwzględniony w rekomendacjach:

1. Bromowane difenyletery PBDE (kongenery 28, 47, 99, 100, 153, 154) – parametr wykorzystywany w ocenie stanu środowiska morskiego i jednolitych części wód. Aktualne stężenia sumy kongenerów pozostają powyżej obowiązującej wartości progowej, która jest bardzo niska (planowana jest rewizja wartości progowej). Biorąc pod uwagę, że poziomy PBDE wskazują na zły stan środowiska, należy rozważyć badania tych związków w próbkach opadu atmosferycznego celem określenia wielkości depozycji atmosferycznej. Wskaźnik ten może być rozważany jako warunkowy na stacjach HELCOM. W celu wykonania analiz poleca się chromatografię gazową.

W tabelach 6.5, 6.6, 6.7 przedstawiono zestawienia parametrów dla określonego rodzaju stacji monitoringu chemizmu: stacji podstawowych, stacji specjalistycznych (monitoring regionalny), stacji podstawowych w połączeniu ze stacjami EMEP 1 i 2 poziomu oraz stacji podstawowych w połączeniu ze stacjami EMEP 1 i 2 poziomu i/lub stacjami HELCOM.

Tabela 6.5 Zestawienie proponowanych parametrów dla stacji podstawowych i specjalistycznych monitoringu chemizmu, monitoring regionalny (opracowanie własne)

Stacje podstawowe monitoringu chemizmu	Stacje specjalistyczne monitoringu chemizmu
SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
NO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻
NH ₄ ⁺	NH ₄ ⁺
H ⁺ (pH)	H ⁺ (pH)
Na ⁺	Na ⁺
K ⁺	K ⁺
Ca ²⁺	Ca ²⁺
Mg ²⁺	Mg ²⁺
Cl ⁻	Cl ⁻
przewodność	przewodność
Pb	Pb
Cd	Cd
azot całkowity	azot całkowity
fosfor całkowity	fosfor całkowity
	Cu*
	Zn*
	As*
	Cr*
	Hg*
	WWA*

* dane parametry w zależności od regionu Polski

Tabela 6.6 Zestawienie proponowanych parametrów dla stacji podstawowych monitoringu chemizmu w połączeniu ze stacjami EMEP 1 i 2 poziomu (opracowanie własne)

Stacje podstawowe monitoringu chemizmu + EMEP poziom 1	Stacje podstawowe monitoringu chemizmu + EMEP poziom 2
SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
NO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻
NH ₄ ⁺	NH ₄ ⁺
H ⁺ (pH)	H ⁺ (pH)
Na ⁺	Na ⁺
K ⁺	K ⁺
Ca ²⁺	Ca ²⁺
Mg ²⁺	Mg ²⁺
Cl ⁻	Cl ⁻
przewodność	przewodność
Pb	Pb
Cd	Cd
azot całkowity	azot całkowity
fosfor całkowity	fosfor całkowity
Cu	Cu
Zn	Zn
As	As
Cr	Cr
Ni	Ni
HCO ₃ ⁻ , przy pH>6 (wyliczone z pH przy pH<6)	HCO ₃ ⁻ , przy pH>6 (wyliczone z pH przy pH<6)
	Hg
	WWA*
	PCBs (polichlorowane bifenyle)
	HCB (heksachlorobenzen)
	chlordan (chlordan)
	HCHs (heksachlorocykloheksan)
	DDT/DDE (dichlorodifenylotrichloroetan/ dichlorodifenyldichloroetylen)

WWA* - obowiązkowo benzo(a)piren, w miarę możliwości również benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten i indeno(1,2,3-cd)piren, oraz benzo(a)antracen, benzo(j)fluoranten i dibenzo(a,h)antracen.

Tabela 6.7 Zestawienie proponowanych parametrów dla stacji podstawowych monitoringu chemizmu w połączeniu ze stacjami EMEP poziomu 1 i 2 i/lub stacjami HELCOM (opracowanie własne)

Stacje podstawowe monitoringu chemizmu + EMEP poziom 1 + HELCOM	Stacje podstawowe monitoringu chemizmu + EMEP poziom 2 + HELCOM	Stacje podstawowe monitoringu chemizmu + HELCOM
SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
NO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻
NH ₄ ⁺	NH ₄ ⁺	NH ₄ ⁺
H ⁺ (pH)	H ⁺ (pH)	H ⁺ (pH)
Na ⁺	Na ⁺	Na ⁺
K ⁺	K ⁺	K ⁺
Ca ²⁺	Ca ²⁺	Ca ²⁺
Mg ²⁺	Mg ²⁺	Mg ²⁺
Cl ⁻	Cl ⁻	Cl ⁻
przewodność	przewodność	przewodność
Pb	Pb	Pb
Cd	Cd	Cd
azot całkowity	azot całkowity	azot całkowity
fosfor całkowity	fosfor całkowity	fosfor całkowity
Cu	Cu	Cu
Zn	Zn	Zn
As	As	As
Cr	Cr	Cr
Ni	Ni	Ni
HCO ₃ ⁻ , przy pH>6 (wyliczane z pH przy pH<6)	HCO ₃ ⁻ , przy pH>6 (wyliczane z pH przy pH<6)	-
Hg	Hg	Hg
WWA*	WWA**	WWA*
PCBs (polichlorowane bifenylo)	PCBs (polichlorowane bifenylo)	PCBs (polichlorowane bifenylo)
PBDE***	HCB (heksachlorobenzen) chlordan HCHs (heksachlorocykloheksan) DDT/DDE (dichlorodifenyloetrichloroetan i dichlorodifenylo dichloroetylen) PBDE***	PBDE***

WWA* - obowiązkowo benzo(a)piren

WWA** - benzo(a)piren, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, indeno(1,2,3-cd)piren, benzo(a)antracen, benzo(j)fluoranten i dibenzo(a,h)antracen

PBDE*** - bromowane difenyletery PBDE (kongenery 28, 47, 99, 100, 153, 154) - dodatkowy parametr nie ujęty w rekomendacjach, rozważany jako warunkowy

Proponowany tryb poboru próbek i tryb prowadzenia analiz fizyko-chemicznych

Jak zostało wspomniane wcześniej rekomenduje się pobór próbek opadu mokrego. Dopuszcza się pobór próbek opadu całkowitego, jeżeli zachodzą okoliczności, które uniemożliwiają użycie kolektora opadu mokrego lub powodują, że staje się ono niepraktyczne. Zgodnie z zaleceniami i wymogami programu GAW rekomendowana częstotliwość poboru próbek to 24 godziny. W przypadku wysokich kosztów lub problemów z dobowym poborem próbek okres ten można rozszerzyć maksymalnie do 7 dni.

W związku z tym zalecamy dla stacji podstawowych i specjalistycznych monitoringu chemizmu (monitoring regionalny) tygodniowy tryb poboru opadów atmosferycznych, a w przypadku stacji EMEP i HELCOM, tryb dobowy.

Z doświadczenia ze stacji tła regionalnego Osieczów, Puszcza Borecka i Zielonka wynika, że pobór próbek przeznaczonych do oznaczania całkowitej depozycji metali ciężkich i całkowitej depozycji WWA należy prowadzić do dwóch osobnych kolektorów. Te dwie grupy składników mają różne uwarunkowania metodyczne, różne wymagania co do przygotowania kolektora do badań, a doświadczenie pokazało, że próbki opadu całkowitego są niejednorodne, co utrudnia właściwe rozdzielenie próbek do oznaczeń WWA i metali ciężkich. Dodatkowo metale ciężkie mają tendencję do osiadania na ściankach i przy zlewaniu próby pozostają na nich. Chcąc korzystać z próbek zebranych do jednego kolektora można by najpierw odlać część próby do oznaczenia WWA, a pozostałą część zakwasić i wykorzystać do oznaczenia metali ciężkich, ale zachodzi obawa, że żadna część próby nie będzie właściwie reprezentować rzeczywistych zawartości metali ciężkich i WWA. W związku z tym, w przypadku stacji EMEP poziomu 2 i stacji HELCOM zaleca się pobieranie próbek do dwóch oddzielnych kolektorów.

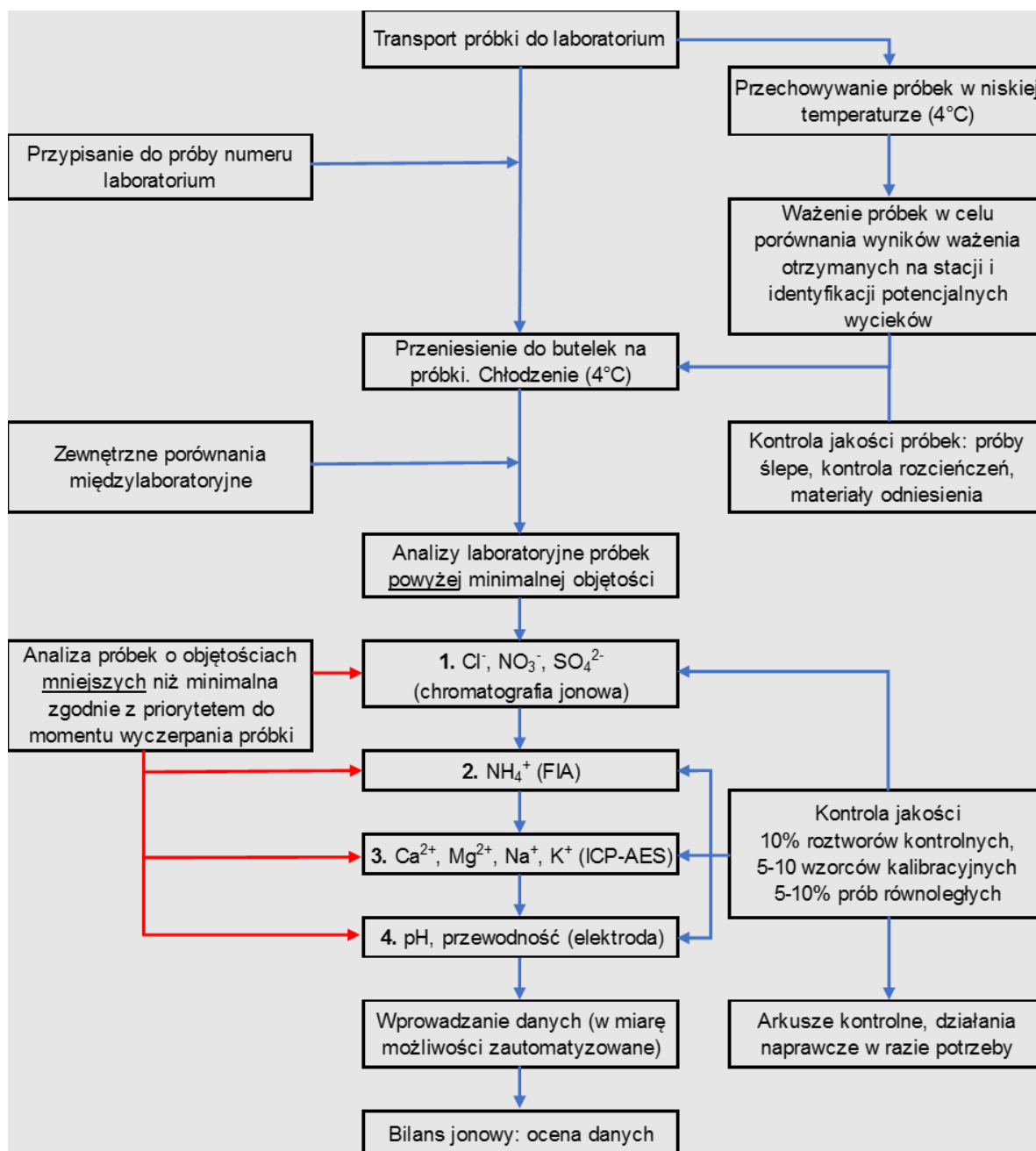
Zaleca się miesięczny tryb przekazywania próbek do laboratoriów, który będzie możliwy w przypadku stacji ze stałą obsługą i możliwością przechowywania pobranych próbek tygodniowych w urządzeniach chłodniczych. W przypadku stacji bez stałej obsługi próby powinny być odbierane częściej, w zależności od rodzaju i możliwości technicznych używanych na stacjach kolektorów.

Zaleca się miesięczny tryb prowadzenia analiz próbek tygodniowych w laboratoriach. W celu zapewnienia wysokiej jakości wykonanych analiz zaleca się wytypowanie jak najmniejszej liczby laboratoriów do analiz próbek ze stacji monitoringu chemizmu.

Celem laboratorium jest pomiar wszystkich wymaganych składników dla każdej próbki. Konieczne jest wcześniejsze określenie minimalnej objętości wymaganej do wykonania pełnego zestawu oznaczeń. W przypadku próbek o objętości mniejszej niż wymagana, laboratorium musi kierować się określonymi priorytetami ważności oznaczeń. Rekomendowana przez GAW/WMO kolejność ich wykonywania została przedstawiona na rysunku 6.1.

Tam, gdzie jest to możliwe, analizy należy przeprowadzać bez długich opóźnień między poszczególnymi pomiarami, minimalizując możliwość zmian chemicznych i pogorszenia jakości próbki. Najlepiej byłoby, gdyby aniony i jony amonowe były mierzone

tego samego dnia, a tuż po nich wykonywany był pomiar pH. Jon amonowy jest zwykle najmniej stabilnym z wymaganych składników i powinien być analizowany tak szybko, jak to możliwe. Tam, gdzie metale można analizować tylko pojedynczo, sugerowanym porządkiem jest wapń, magnez, sód i potas. W dalszej kolejności powinny być oznaczane następujące parametry: fosfor całkowity i azot całkowity, metale ciężkie lub WWA oraz TZO.



Rysunek 6.1 Przykładowy schemat blokowy priorytetów oznaczeń wykonywanych w laboratorium (źródło Manual GAW No. 160, 4.1)

7. Podsumowanie

W ramach niniejszego opracowania przedstawiono zakres pomiarów i analiz fizykochemicznych wraz z informacjami na temat metod pobierania próbek opadów atmosferycznych depozycji mokrej, pomiarów gazów i aerozoli (istotnych dla szacowania depozycji suchej) oraz metod analiz fizykochemicznych dla sieci stacji monitoringu chemizmu opadów. Dla każdej substancji przedstawiono uzasadnienie wyboru w oparciu o informacje o zmianach mokrej depozycji wybranych substancji na obszarze Polski i śledzenia trendów w tym zakresie oraz określenia ładunków substancji deponowanych do podłoża, informacje o mokrej depozycji na potrzeby gospodarki wodnej, na potrzeby HELCOM oraz informacje o depozycji zanieczyszczeń, o których mowa w dyrektywie NEC. Prześledzono powiązania między chemizmem opadów a zmianami klimatu oraz integrację badań chemizmu z badaniami na potrzeby programu EMEP. Zaproponowano także tryb poboru prób i tryb prowadzenia analiz fizykochemicznych.

8. Wnioski

W efekcie dogłębnej analizy dokumentów krajowych i międzynarodowych w zakresie badań składu chemicznego powietrza i opadów, ze szczególnym uwzględnieniem chemizmu opadów, zawartych w raporcie pn. „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”, uzyskano zakres parametrów niezbędnych do prowadzenia monitoringu chemizmu mokrej depozycji na terenie Polski.

Rekomendowana lista parametrów wraz z zakresem metod badań analitycznych oraz metodyki pomiarów gwarantuje wypełnienie przez Polskę wymagań w zakresie udziału w realizacji zadań badawczych w ramach programów międzynarodowych.

Odpowiedni wybór lokalizacji stanowisk monitoringowych będzie stanowić uzupełnienie zakresu pomiarowego chemizmu opadów.

9. 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_CCC_Report_3_2021_HM_and_POP_measurements_2019.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)

Biblioteka Monitoringu Środowiska, 2016. Pyły drobne w atmosferze. Kompendium wiedzy o zanieczyszczeniu powietrza pyłem zawieszonym w Polsce (red. Katarzyna Juda-Rezler i Barbara Toczko), Warszawa, 2016 <https://powietrze.gios.gov.pl/pjp/documents/download/102507>

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

Formicki G., Metale ciężkie w środowisku wodnym właściwości toksyczne, biologiczne dostępność i kumulacja w tkankach zwierząt, 2010, Metale ciężkie w środowisku wodnym właściwości toksyczne, biologiczne dostępność i kumulacja w tkankach zwierząt, Uniwersytet Pedagogiczny im. Komisji Edukacji Narodowej w Krakowie Prace Monograficzne nr 558, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Pedagogicznego Kraków 2010 <https://rep.up.krakow.pl/xmlui/bitstream/handle/11716/1973/PM558--Metale-ciężkie--Formicki.pdf?sequence=1>

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-GAW WMO Global Atmosphere Watch (GAW) Implementation Plan: 2016-2023 World Meteorological Organization (WMO), Published by: WMO; 2017

GAW Report No. 143 Global Atmosphere Watch Measurements Guide, WMO TD No. 1073 z 2001 r.

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 Autor: Krzysztof Skotak, IOŚ-PIB, Materiał pochodzi z Instytutu Ochrony Środowiska – Państwowego Instytutu Badawczego, organizatora projektu Klimada 2.0

<https://www.statisticssolutions.com/dissertation-resources/sample-size-calculation-and-sample-size-justification/sample-size-formula/> dostęp 18.02.2022

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

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 Zabrze: 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 PM_{2,5} 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, Gdańska 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 PM_{2,5} 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 PM_{2,5} 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 PM_{2,5} 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 PM_{2,5} 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 PM2,5 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>

Klimada 2.0, IOŚ-PIB, 2020, Baza wiedzy o zmianach klimatu i adaptacji do ich skutków oraz kanałów jej upowszechniania w kontekście zwiększania odporności gospodarki, środowiska i społeczeństwa na zmiany klimatu oraz przeciwdziałania i minimalizowania skutków nadzwyczajnych zagrożeń, Warszawa 2020, <https://klimada2.ios.gov.pl/>

Klimat Polski 2020, IMGW-PIB, 2021 (<https://www.imgw.pl/index.php/badania-nauka/klimat>, dostęp 15.02.2022)

Łupikasza E., Małarzewski Ł.: Precipitation Change – In: Falarz, M. (Ed.): Climate Change in Poland. Springer Climate. Springer, Cham. 275–330, DOI: 10.1007/978-3-030-70328-8_11, 2021.

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

Manual GAW No. 160: GAW Guidelines for Precipitation Chemistry Measurements GAW <https://www.qasac-america.org/manual>

MSC-W Technical Report 3/2020, Atmospheric Supply of Nitrogen, Cadmium, Lead, Mercury, PCDD/Fs, PCB-153, and B(a)P to the Baltic Sea EMEP/MSW Report for HELCOM, Michael Gauss, Alexey Gusev, Wenche Aas, Anne Hjellbrekke, Ilia Ilyin, Heiko Klein, Agnes Nyiri, Olga Rozovskaya, Victor Shatalov, Irina Strijkina, Oleg Travnikov

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

Prawo wodne 2017. Ustawa z dnia 20 lipca 2017 r. Prawo wodne, t.j. Dz.U. 2021, poz. 2233

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>, dostęp: 3.01.2022

Raport Syntetyczny 2020: Monitoring tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce dla potrzeb EMEP, GAW/WMO i Komisji Europejskiej. Raport Syntetyczny ze stacji EMEP w Polsce za 2020 r. Główny Inspektorat Ochrony Środowiska. Warszawa 2021. <https://powietrze.gios.gov.pl/pjp/maps/measuringstation/E>

Rzychoń D., Worsztynowicz A., Liana E., "Wpływ depozycji z atmosfery na zmiany chemiczne wód wybranych jezior tatrzańskich w latach 1992–2005", Guzik M. (red.), 2009. W. Długookresowe zmiany w przyrodzie i użytkowaniu TPN, Wydawnictwa Tatrzańskiego Parku Narodowego, Zakopane, ISBN 978-83-61788-08-9 https://tpn.pl/filebrowser/files/5_RZYCHON_WORSZTYNOWICZ_LIANA.pdf

SPA 2020: "Strategiczny plan adaptacji dla sektorów i obszarów wrażliwych na zmiany klimatu do roku 2020 z perspektywą do roku 2030" Ministerstwo Środowiska

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

Ustrnul, Z., A. Wypych, D. Czekierda: Air Temperature Change. – In: Falarz, M. (Ed.): *Climate Change in Poland*. Springer Climate. Springer, Cham. 275–330, DOI: 10.1007/978-3-030-70328-8_11, 2021

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.

Vollenweijer, R. A. "Water management research. Scientific fundamentals of the eutrophication of lakes and flowing waters with particular reference to nitrogen and phosphorus as factors in eutrophication. Organization for Economic Co-operation and Development. Directorate for Scientific Affairs. Paris, 1968.

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%20dep.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