



Główny Inspektorat Ochrony Środowiska

**MONITORING TŁA ZANIECZYSZCZENIA
ATMOSFERY W POLSCE DLA POTRZEB EMEP,
GAW/WMO I KOMISJI EUROPEJSKIEJ
RAPORT SYNTETYCZNY 2021**



Praca wykonana na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska w ramach umowy GIOŚ/ZP/6/2021/DMŚ/NFOŚ z dnia 29.01.2021 r. i sfinansowana ze środków Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej.

Warszawa, 2022

Opracowano w Instytucie Ochrony Środowiska Państwowym Instytucie Badawczym, na podstawie Raportów rocznych 2021, przygotowanych w IOŚ PIB i IMGW PIB, wykonanych przez poniżej wymienionych autorów:

Anna Degórska
Zdzisław Prządka
Krzysztof Skotak
Marcin Syrzycki

Instytut Ochrony Środowiska
Państwowy Instytut Badawczy
Zakład Zintegrowanego Monitoringu Środowiska

Magdalena Bogucka

Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej
Państwowy Instytut Badawczy
Zakład Monitorowania Jakości Powietrza

Przy cytowaniu danych należy podawać źródło danych:
Państwowy Monitoring Środowiska, Inspekcja Ochrony Środowiska

Spis treści

1. Wstęp	3
2. Stacje monitoringu tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce.....	3
3. Program pomiarowy.....	6
4. Warunki meteorologiczne w 2021 roku na tle wielolecia.....	11
5. Zanieczyszczenie powietrza w 2021 roku na tle wielolecia	15
5.1. Odniesienie wyników do poziomów dopuszczalnych i docelowych	15
5.2. Główne zanieczyszczenia powietrza	18
5.3. Dwutlenek węgla	26
5.4. Rtęć gazowa.....	27
5.5. Pył zawieszony.....	28
5.5.1. Stężenie pyłu	28
5.5.2. Metale ciężkie w pyłe PM10.....	30
5.5.3. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w pyłe PM10.....	32
5.5.4. Składniki w pyłe PM2,5.....	35
6. Zanieczyszczenie opadów atmosferycznych w 2021 roku na tle wielolecia.....	36
6.1. Odczyn wody opadowej	36
6.2. Stężenia i ładunki głównych jonów	41
6.3. Metale ciężkie w opadzie	55
6.4. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w opadzie	61
7. Depozycja zanieczyszczeń do podłoża w 2021 roku na tle wielolecia	63
8. Ocena trendów.....	71
8.1. Metoda analizy trendów	71
8.2. Trendy emisji	73
8.3. Trendy wyników pomiarów z lat 1994-2021.....	73
8.3.1. Związki siarki.....	73
8.3.2. Tlenowe związki azotu.....	74
8.3.3. Beztlenowe związki azotu	75
9. Sytuacja w Polsce na tle Europy	76
9.1. Zmiany emisji zanieczyszczeń powietrza.....	76
9.2. Udział transgranicznego transportu w depozycji wybranych zanieczyszczeń powietrza w Polsce	83
9.3. Wyniki pomiarów wybranych zanieczyszczeń powietrza i opadów na stacjach EMEP ...	87
9.3.1. Zanieczyszczenia powietrza.....	87
9.3.2. Zanieczyszczenia opadów.....	91
10. Podsumowanie wyników.....	95
Bibliografia	97

1. Wstęp

Program pomiarowy monitoringu tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce jest wypełnieniem zobowiązań, jakie nakłada na nas *Konwencja w sprawie transgranicznego zanieczyszczenia powietrza na dalekie odległości* oraz Protokół do tej Konwencji w sprawie finansowania EMEP (Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long Range Transmission of Air Pollutants in Europe, roboczo - European Monitoring and Evaluation Programme), którego celem jest dostarczanie informacji o stężeniach i strumieniach wybranych zanieczyszczeń docierających do podłoża. Zbierane w ramach tego programu wyniki badań zanieczyszczenia atmosfery są przekazywane i zasilają programy GAW/WMO (Global Atmosphere Watch/World Meteorological Organization) i HELCOM Komisji Helsińskiej oraz wykorzystywane są przez Regionalne Wydziały Monitoringu Środowiska do wspomagania oceny jakości powietrza w kraju oraz na potrzeby Komisji Europejskiej.

Raport syntetyczny 2021 został przygotowany w Instytucie Ochrony Środowiska Państwowym Instytucie Badawczym (IOŚ-PIB) na podstawie raportów rocznych IOŚ-PIB i Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej Państwowego Instytutu Badawczego (IMGW-PIB) za 2021 rok, wykonanych na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska, finansowanych ze środków Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej. Wykorzystano również Sprawozdanie z badań jakości powietrza przeprowadzonych na stacji tła regionalnego Zielonka w roku 2021 opracowane w Centralnym Laboratorium Badawczym Oddział w Bydgoszczy.

W Raporcie przedstawiono wyniki pomiarów zanieczyszczenia atmosfery w roku 2021 na tle wyników z wielolecia 1994 – 2020 (lub krótszego okresu, w zależności od długości serii pomiarowej). Uzupełniono je oceną sytuacji w Polsce na tle Europy.

W opracowaniu wykorzystano wyniki badań prowadzonych na czterech polskich stacjach sieci EMEP i GAW/WMO oraz stacji stowarzyszonej z EMEP w ramach monitoringu realizowanego na potrzeby tych sieci oraz Komisji Europejskiej.

2. Stacje monitoringu tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce

Sieć stacji EMEP i GAW/WMO obejmuje obecnie cztery stacje w Polsce:

- Stacje: *Jarczew* (od roku 1984), *Śnieżka* (od roku 1981) i *Łeba* (od roku 1993), gdzie pomiary prowadzone są przez Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej - PIB;
- Stację Kompleksowego Monitoringu Środowiska *Puszcza Borecka* (Stacja Puszcza Borecka) z siedzibą w Diablej Górze, gdzie pomiary prowadzone są przez Instytut Ochrony Środowiska - PIB na rzecz tych sieci od roku 1993.

W roku 2016 dołączyła do nich, jako stacja stowarzyszona z EMEP, stacja *Zielonka*, gdzie pomiary prowadzone są przez Centralne Laboratorium Badawcze Oddział w Bydgoszczy. Do bazy danych EMEP przekazano dane uzyskiwane od roku 2015.

Stacja w Diablej Górze położona jest na terenie województwa warmińsko-mazurskiego, stacja w Łebie na terenie województwa pomorskiego, stacja w Jarczewie na terenie województwa lubelskiego, stacja na Śnieżce na terenie województwa dolnośląskiego, a stacja w Zielonce na terenie województwa kujawsko-pomorskiego. Każda z tych stacji położona jest

w odmiennym geosystemie: Jarczew na terenie nizinnym rolniczym, Śnieżka to stacja w terenie wysokogórskim, Łeba położona jest w regionie nadmorskim, Puszcza Borecka i Zielonka na terenach pojezierzy.

Położenie stacji na mapie Polski pokazano na rysunku 2.1, natomiast podstawowe informacje o nich zaprezentowano w tabeli 2.1.



Rys. 2.1. Lokalizacja stacji monitoringu tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce

Tab. 2.1. Charakterystyka stacji monitoringu tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce, pracujących w sieci EMEP

Stacja	ϕ	λ	Wysokość n.p.m. [m]	Położenie stacji	Instytucja prowadząca pomiary	Początek realizacji programu BAPMON/GAW	Początek realizacji programu EMEP	Kod stacji opadowej GAW/WMO	Indeks WDCGG	Symbol EMEP
Jarczew	51°48'51,87" N	21°58'20,71" E	180	region środkowoschodni; nizinny, rolniczy	IMGW-PIB	01.01.1984	01.10.1985	PL4500101Q08	JCZ651N00	PL02
Śnieżka	50°44'11,07" N	15°44'23,70" E	1603	region południowo- zachodni; wysokogórski (park narodowy)	IMGW-PIB	01.01.1981	01.01.1991	PL5000101Q08	SNZ650N00	PL03
Łeba	54°45'14,02" N	17°32'03,35" E	2	region nadmorski (park narodowy)	IMGW-PIB	01.01.1993	01.01.1993	PL4000101Q08	LEB654N00	PL04
Puszcza Borecka	54°07'29,52" N	22°02'17,08" E	153	region północno- wschodni; pojezierze	IOŚ-PIB	01.01.1993	01.07.1992	PL5500101Q08	DIG654N00	PL05
Zielonka*	53°39'00,00" N	17 ° 55'59,90" E	121	region północny; pojezierze; leśny	CLB Oddział Bydgoszcz	-	01.01.2015*	-	-	PL09

*stacja stowarzyszona z EMEP; pierwsza seria danych przekazanych do bazy danych EMEP pochodzi z roku 2015

Oznaczenia symboli:

BAPMON/GAW – Background Air Pollution Monitoring Network/Global Atmosphere Watch

EMEP – Co-Operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long Range Transmission of Air Pollutants in Europe

GAW/WMO - Global Atmosphere Watch/World Meteorological Organization

WDCGG - World Data Centre for Greenhouse Gases

3. Program pomiarowy

Wykonywany na czterech stacjach w 2021 roku program pomiarów zanieczyszczenia atmosfery był zgodny z poziomem 1 EMEP. Na stacji Puszcza Borecka realizowano dodatkowo wybrane elementy poziomu 2. Stacja Zielonka została stowarzyszona z EMEP jako realizująca elementy poziomu 2. Jednocześnie na czterech stacjach prowadzony był program regionalnych stacji GAW/WMO. Ponadto na stacji nadmorskiej w Łebie, oprócz wyżej wymienionych, realizowany był program BMP/HELCOM (Międzynarodowy Program Monitoringu Bałtyku dla potrzeb Komisji Helsińskiej). Wszystkie omawiane stacje realizowały zadania wskazane w Programie Państwowego Monitoringu Środowiska, a dane zostały też wykorzystane dla potrzeb Komisji Europejskiej.

W 2021 r. we wszystkich rejonach badań (poza Zielonką) program obejmował pomiary gazowych zanieczyszczeń powietrza, aerozoli oraz sum związków gazowych i aerozoli, jak również pomiar składu chemicznego opadów atmosferycznych. Program pomiarowy na stacji Puszcza Borecka obejmował w 2021 roku dodatkowo pył zawieszony PM10 oraz zawarte w nim metale ciężkie i wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (siedemnasty rok pomiarów) jak również pył zawieszony PM2,5 (trzynasty rok pomiarów stężenia) oraz zawarte w nim wybrane jony, węgiel elementarny i węgiel organiczny (jedenasty rok badania składu). Na stacji tej badano również wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w opadzie całkowitym. W Łebie i Puszczy Boreckiej mierzono także zawartość metali ciężkich w opadach atmosferycznych. Elementy programu pomiarowego stacji Zielonka, które realizowano na potrzeby EMEP, to badania pyłu zawieszonego PM10 i zawartych w nim metali ciężkich i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych oraz pyłu zawieszonego PM2,5, zawartych w nim jonów i węgla.

Nowe elementy programu zostały wprowadzone na stacji Puszcza Borecka oraz na stacji Zielonka zgodnie z wymaganiami *Dyrektywy 2008/50/WE w sprawie jakości powietrza i czystsze powietrze dla Europy* [Dyrektywa 2008/50/WE...] oraz *Dyrektywy 2004/107/WE w sprawie arsenu, kadmu, rtęci, niklu i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w otaczającym powietrzu* [Dyrektywa 2004/107/WE...], przetransponowanych do polskiego prawa [Ustawa *Prawo ochrony środowiska* i jej rozporządzenia wykonawcze].

Stosowane były w większości manualne metody pobierania próbek do oznaczeń laboratoryjnych, za wyjątkiem ozonu i dwutlenku węgla, których stężenie mierzone było przy użyciu automatycznych analizatorów. Od roku 2017 na stacji Puszcza Borecka także stężenie dwutlenku siarki i tlenków azotu, a od 2020 również rtęci gazowej mierzono automatycznymi analizatorami.

Analizy próbek pobranych na stacjach wykonywane były częściowo na stacjach, a częściowo w wymienionych laboratoriach:

- Centralnym Laboratorium Analiz Środowiskowych Cent-Lab IOŚ-PIB w Warszawie,
- Laboratorium Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska PAN w Zabrze,
- laboratorium w Instytucie Oceanologii Polskiej Akademii Nauk w Sopocie,
- laboratorium Zakładu Monitorowania Jakości Powietrza IMGW-PIB w Warszawie (przed X.2019 r. - Działu Monitoringu Jakości Powietrza IMGW-PIB),
- laboratorium Zakładu Oceanografii i Monitoringu Bałtyku IMGW-PIB w Gdyni (przed X.2019 r. - Działu Oceanografii i Monitoringu Bałtyku IMGW-PIB)

- laboratorium Wysokogórskiego Obserwatorium Meteorologicznego im. Tadeusza Hołdysa na Śnieżce,
- Centralnym Laboratorium Badawczym Oddział w Bydgoszczy,
- Centralnym Laboratorium Badawczym Oddział we Wrocławiu, Pracownia w Jeleniej Górze.

Pobieranie próbek zanieczyszczeń gazowych i aerozolu metodami manualnymi oraz opadów atmosferycznych dokonywane było w tzw. dobach opadowych, czyli wymiana filtrów, na które pobierane były zanieczyszczenia powietrza i kolektorów opadów dokonywana była o godzinie 6:00 UTC (tzn. o 8:00 w okresie obowiązywania w Polsce urzędowego czasu letniego i o 7:00 czasu zimowego). Pomiary stężenia ozonu, a na stacji Puszcza Borecka także dwutlenku siarki, tlenków azotu (od 2017 r.), dwutlenku węgla i rtęci gazowej (od 2020 r.) prowadzone były przy użyciu automatycznych analizatorów w sposób ciągły. W przypadku pyłu (Puszcza Borecka i Zielonka), doba ekspozycji filtrów obejmowała okres od godziny 00:00 do 00:00 CET. Próbkę dobowe opadów atmosferycznych na oznaczenie głównych jonów pobierane były także w tzw. dobach opadowych - od 6:00 do 6:00 UTC dnia następnego. Do oznaczania stężenia metali ciężkich i WWA w opadach pobierano próbki tygodniowe zlewane/uśredniane do miesięcznych (Puszcza Borecka) oraz dwutygodniowe zlewane do miesięcznych (Łeba – bez WWA).

Jakość pracy laboratoriów podlega stałej kontroli ze strony programów międzynarodowych. Raz do roku laboratoria IMGW-PIB w Warszawie i w Gdyni oraz laboratorium i stacja IOŚ-PIB biorą udział w międzylaboratoryjnych badaniach porównawczych oznaczania zanieczyszczeń w powietrzu i w opadach atmosferycznych, organizowanych przez Chemiczne Centrum Koordynacyjne EMEP (EMEP/CCC/NILU). Dwukrotnie w ciągu roku laboratoria IMGW-PIB w Warszawie i na Śnieżce oraz laboratorium i stacja IOŚ-PIB uczestniczą w międzylaboratoryjnych badaniach porównawczych oznaczania składników opadu atmosferycznego Amerykańskiego Centrum ds. Zapewnienia Jakości (QA/SAC). Ponadto raz w roku odbywa się wzorcowanie kalibratorów ozonu, wykorzystywanych do sprawdzania analizatorów pracujących na polskich stacjach w Czeskim Instytucie Hydrologiczno-Meteorologicznym w Pradze zgodnie ze standardem atestowanym przez National Bureau of Standards, USA. Analizatory ozonu ze stacji prowadzonych przez IOŚ-PIB i IMGW-PIB, a także analizatory SO₂ i NO_x oraz poborniki pyłu ze stacji IOŚ-PIB biorą udział w badaniach porównawczych organizowanych przez Krajowe Laboratorium Referencyjne ds. jakości powietrza atmosferycznego GIOŚ w Krakowie.

Stacja Kompleksowego Monitoringu Środowiska Puszcza Borecka posiada akredytację Polskiego Centrum Akredytacji (nr AB 337) na pobieranie próbek zanieczyszczeń powietrza, pomiar stężenia ozonu i pobieranie próbek opadów atmosferycznych oraz na oznaczanie w próbkach opadów przewodności elektrolitycznej i pH. Centralne Laboratorium Analiz Środowiskowych CentLab IOŚ-PIB posiada akredytację PCA (nr AB 336), m.in. na oznaczenia zanieczyszczeń powietrza: SO₄²⁻, NH₃+NH₄⁺, HNO₃+NO₃⁻, opadów atmosferycznych: Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, As, Cd, Pb, Zn (przy czym pozostałe metale ciężkie w opadach oznaczane są metodą spektrometrii atomowej z kuetwą grafitową GF-AAS, która jest włączona do zakresu akredytacji jako metoda oznaczania As, Pb i Cd).

Oddział w Bydgoszczy Centralnego Laboratorium Badawczego posiada akredytację Polskiego Centrum Akredytacji (nr AB 201) na oznaczanie WWA w pyłe PM₁₀.

W tabelach 3.1, 3.2 i 3.3 przedstawiono szczegółowo program pomiarowy realizowany na omawianych stacjach monitoringu tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce oraz metody poboru i oznaczania substancji stosowane na stacjach instytucji uczestniczących w tych pomiarach.

Tabela 3.1. Metody pomiarowe stosowane na stacjach monitoringu tła zanieczyszczenia atmosfery (EMEP) w Polsce w 2021 roku. Powietrze

Substancja	Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej - PIB		Instytut Ochrony Środowiska - PIB	
	metoda poboru	metoda oznaczania	metoda poboru	metoda oznaczania
POWIETRZE				
SO ₂	filtr Whatman-40 impregnowany KOH	thorinowa	analizator Thermo Scientific 439i	fluorescencja UV
NO ₂	roztwór absorbujący TGS: trójetanoloamina + gwajakol+ Na ₂ S ₂ O ₅	NEDA Griess-Ylosway	analizator Thermo Scientific 42i	chemiluminescencja
NO _x			analizator Thermo Scientific 42i	chemiluminescencja
NO			analizator Thermo Scientific 42i	chemiluminescencja
O ₃	analizator Thermo Scientific 49i	absorpcja UV	analizator Thermo Scientific 49i	absorpcja UV
CO ₂			analizator Thermo Scientific 410i	absorpcja promieniowania podczerwonego
Hg			analizator Lumex RA-915AM	Zeeman AAS
SO ₄ ²⁻	filtr Whatman-40	thorinowa	filtr teflonowy	elektroforeza kapilarna
NO ₃ ⁻	filtr Whatman-40	redukcja hydrazyną		
NH ₄ ⁺	filtr Whatman-40	gwajakol - chloramina T		
Cl ⁻	filtr Whatman-40	rodanek rtęci - żelazo		
(HNO ₃ + NO ₃ ⁻)	filtr Whatman-40 impregnowany NaF	redukcja hydrazyną	HNO ₃ - filtr Whatman 40 impregnowany KOH NO ₃ ⁻ - filtr teflonowy	elektroforeza kapilarna
(NH ₃ + NH ₄ ⁺)	filtr Whatman-40 impregnowany H ₂ C ₂ O ₄	gwajakol - chloramina T	NH ₃ - filtr Whatman 40 impregnowany H ₂ C ₂ O ₄ , NH ₄ ⁺ - filtr teflonowy	spektrofotometria

Tabela 3.2. Metody pomiarowe stosowane na stacjach monitoringu tła zanieczyszczenia atmosfery (EMEP) w Polsce w 2021 roku. Pył zawieszony

Substancja	Instytut Ochrony Środowiska - PIB		Oddział CLB w Bydgoszczy	
	metoda poboru	metoda oznaczania	metoda poboru	metoda oznaczania
pył zawieszony PM10	pobornik wysokoobjętościowy HVS, filtr kwarcowy	wagowa	pobornik wysokoobjętościowy HVS, filtr kwarcowy	wagowa
As w PM10		GF-AAS		GF-AAS
Cd w PM10		GF-AAS		GF-AAS
Cr w PM10		ICP-AES		
Cu w PM10		ICP-AES		
Ni w PM10		GF-AAS		GF-AAS
Pb w PM10		GF-AAS		GF-AAS
Zn w PM10		ICP-AES		
benzo(a)piren w PM10		pobornik wysokoobjętościowy HVS, filtr kwarcowy		HPLC
benzo(a)antracen w PM10	HPLC		HPLC	
benzo(b)fluoranten w PM10	HPLC		HPLC	
benzo(j)fluoranten w PM10	HPLC		HPLC	
benzo(k)fluoranten w PM10	HPLC		HPLC	
dibenzo(a,h)antracen w PM10	HPLC		HPLC	
indeno(1,2,3-cd)piren w PM10	HPLC		HPLC	
pył zawieszony PM2,5	pobornik wysokoobjętościowy HVS, filtr kwarcowy	wagowa	pobornik wysokoobjętościowy HVS, filtr kwarcowy	wagowa
SO ₄ ²⁻ w PM2,5		IC		IC
NO ₃ ⁻ w PM2,5		IC		IC
Cl ⁻ w PM2,5		IC		IC
NH ₄ ⁺ w PM2,5		IC		IC
Na ⁺ w PM2,5		ICP-AES		IC
K ⁺ w PM2,5		ICP-AES		IC
Ca ²⁺ w PM2,5		ICP-AES		IC
Mg ²⁺ w PM2,5		ICP-AES		IC
węgiel elementarny EC w PM2,5		termooptyczna		termooptyczna
węgiel organiczny OC w PM2,5		termooptyczna		termooptyczna

ICP-AES – plazmowa spektrometria atomowa emisyjna

GF-AAS - spektrometria atomowa z kuetwą grafitową

IC – chromatografia jonowa

HPLC- wysokosprawna chromatografia cieczowa

Tabela 3.3. Metody pomiarowe stosowane na stacjach monitoringu tła zanieczyszczenia atmosfery (EMEP) w Polsce w 2021 roku. Opady

Substancja	Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej - PIB		Instytut Ochrony Środowiska - PIB	
	metoda poboru	metoda oznaczania	metoda poboru	metoda oznaczania
pH	kolektor opadu całkowitego, próbka dobowa	elektrometria	kolektor opadu mokrego, próbka dobowa	elektrometria
przew.elekt.		elektrometria		elektrometria
SO ₄ ²⁻		chromatografia jonowa*		elektroforeza kapilarna
NO ₃ ⁻		chromatografia jonowa**		elektroforeza kapilarna
NH ₄ ⁺		spektrofotometria		spektrofotometria
Cl ⁻		chromatografia jonowa***		elektroforeza kapilarna
Na ⁺		FAAS		ICP-AES
K ⁺		FAAS		ICP-AES
Ca ²⁺		FAAS		ICP-AES
Mg ²⁺		FAAS		ICP-AES
Cd	kolektor opadu mokrego, próbka miesięczna zlewana z dwutygodniowych (łeba)	GF-AAS	kolektor opadu całkowitego, próbka miesięczna zlewana z tygodniowych	GF-AAS
Cu		GF-AAS		GF-AAS
Cr		GF-AAS		GF-AAS
Ni		GF-AAS		GF-AAS
Pb		GF-AAS		GF-AAS
Zn		FAAS		FAAS
As				GF-AAS
Hg		kolektor opadu całkowitego, próbka tygodniowa	CV-AFS	
benzo(a)piren			kolektor opadu całkowitego, próbka miesięczna zlewana z tygodniowych	HPLC
benzo(a)antracen				HPLC
benzo(b)fluoranten				HPLC
benzo(j)fluoranten				HPLC
benzo(k)fluoranten				HPLC
dibenzo(a,h)antracen				HPLC
indeno(1,2,3-cd)piren				HPLC
wysokość opadu	deszczomierz Hellmana****	Instrukcja dla posterunków meteorologicznych	deszczomierz Hellmana	Instrukcja dla posterunków meteorologicznych

*) Śnieżka: spektrofotometria (thorinowa)

**) Śnieżka: spektrofotometria (redukcja hydrazyną)

***) Śnieżka: spektrofotometria (rodanek rtęci - żelazo)

****) Łeba: tylko w okresie występowania gradu, śniegu; od 2014 r. - deszczomierz automatyczny SEBA

FAAS - płomieniowa spektrometria atomowa emisyjna

ICP-AES – plazmowa spektrometria atomowa emisyjna

GF-AAS - spektrometria atomowa z kuetwą grafitową

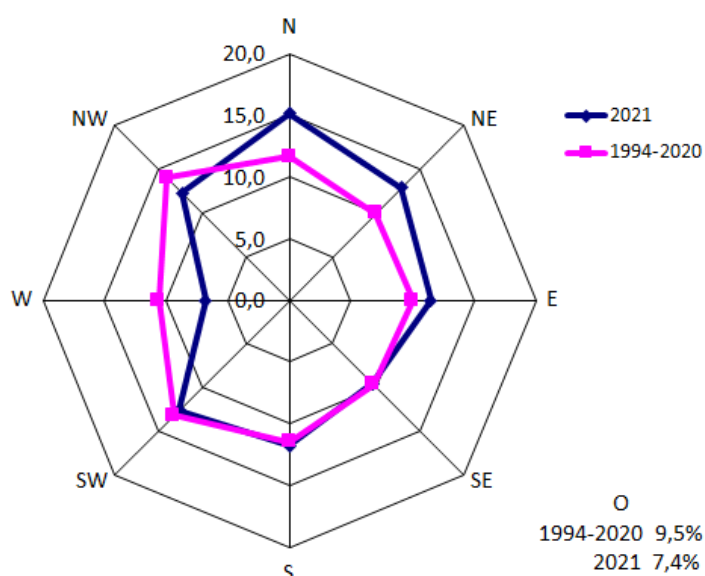
CV-AFS – fluorescencja atomowa

HPLC- wysokosprawna chromatografia cieczowa

4. Warunki meteorologiczne w 2021 roku na tle wielolecia

Warunki meteorologiczne scharakteryzowano na podstawie danych meteorologicznych uzyskanych z materiałów Służby Hydrologiczno-Meteorologicznej IMGW-PIB [Bogucka 2022]. Wykorzystano również informacje o kierunkach napływu mas powietrza nad obszar Polski i dobowym typie cyrkulacji, opracowanych w IMGW-PIB na podstawie klasyfikacji typów cyrkulacji wg J. Lityńskiego [Lityński 1969, Pawłowska i in. 2000]. Do interpretacji stanu zanieczyszczenia atmosfery na Stacji Puszcza Borecka w roku 2021 posłużono się wybranymi elementami meteorologicznymi, mierzonymi na Stacji w ramach programu Zintegrowanego Monitoringu Środowiska Przyrodniczego.

Rozkład częstości kierunków napływu mas powietrza w Polsce w 2021 roku na tle wartości uśrednionych dla wielolecia 1994-2020 przedstawia rysunek 4.1. W 2021 roku przeważały dni z napływem powietrza z sektora północnego, obejmując po 40,3% dni w roku. Dominował napływ z kierunku północnego (15,1% przypadków), a następnie z północnego wschodu (12,9% przypadków), południowego zachodu (12,6%) i północnego zachodu (12,3%). Najmniejszą frekwencję (8,2%) obserwowano dla zachodniego kierunku napływu mas powietrza (6,8%) i sytuacji braku wyróżnionego kierunku (7,4%). Obraz ten odbiega od uśrednionego dla wielolecia 1994-2020, w którym dominował napływ mas powietrza z sektora zachodniego (kierunki SW, W i NW - w sumie 37,8% przypadków) z największym udziałem kierunków północno-zachodniego i południowo-zachodniego (odpowiednio 14,0% i 13,2% dni w roku). Zaznaczyło się wyraźnie większe znaczenie kierunków północnego i północno-wschodniego, a mniejsze zachodniego w roku 2021 niż w wieloleciu 1994-2020. Najbardziej w wieloleciu powietrze napływało nad Polskę z sektora wschodniego (kierunki NE, E i SE – w sumie 29,6% czasu).

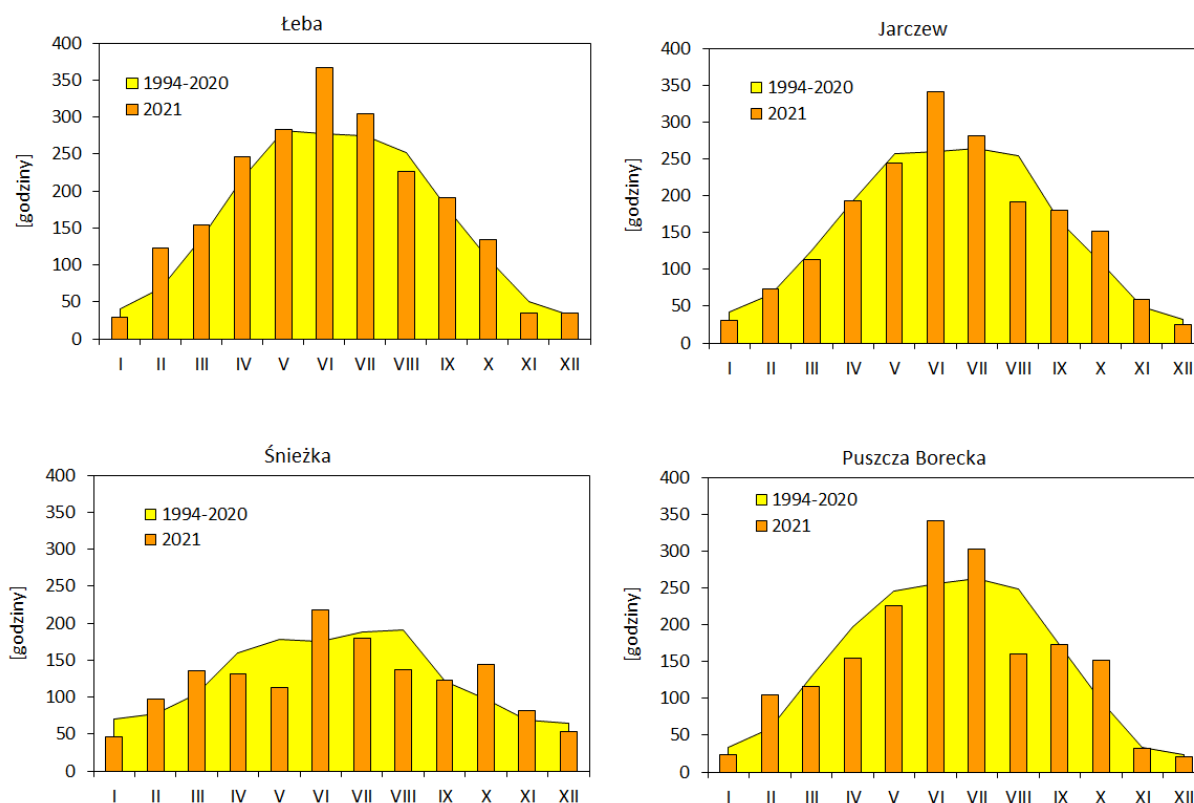


Rys. 4.1. Rozkład częstości kierunków cyrkulacji atmosferycznej¹ w Polsce w 2021 roku na tle wartości średnich z wielolecia 1994-2020. Źródło danych: IMGW-PIB

¹ Kierunek napływu mas powietrza oceniano na podstawie dobowych typów cyrkulacji wg J. Lityńskiego (1969)

Roczna suma usłonecznienia w 2021 roku wyniosła od 1458 godzin na Śnieżce do 2127 godzin w Łebie. Sumy usłonecznienia były większe od średnich wieloletnich (1994-2020) na stacjach nizinnych, gdzie różnice względne wyniosły od 2,8% w Puszczy Boreckiej do 11% w Łebie, a mniejszą wartość odnotowano na Śnieżce (o 2,6%).

Rozkład usłonecznienia w skali roku przedstawiono na rysunku 4.2. W 2021 roku najwięcej godzin ze słońcem odnotowano na wszystkich stacjach w czerwcu, na kolejnych miejscach znajdowały się: lipiec – na wszystkich stacjach i maj – na stacjach nizinnych. We wszystkich przypadkach w czerwcu były to wartości znacząco wyższe od średnich wieloletnich, a w lipcu – wyższe tylko na nizinach. Na wszystkich stacjach mniejsze niż średnie w wieloleciu lub zbliżone wartości usłonecznienia odnotowano w sierpniu, styczniu, listopadzie i grudniu, na Śnieżce i w Puszczy Boreckiej także w kwietniu i maju. Największe wzrosty w stosunku do wartości średnich odnotowano wszędzie w czerwcu i październiku, a także w lipcu na stacjach położonych na nizinach. Najmniejsze usłonecznienie miało miejsce w styczniu, listopadzie i grudniu, przy czym w większości wartości były zbliżone do średnich z wielolecia 1994-2020 lub od nich mniejsze.

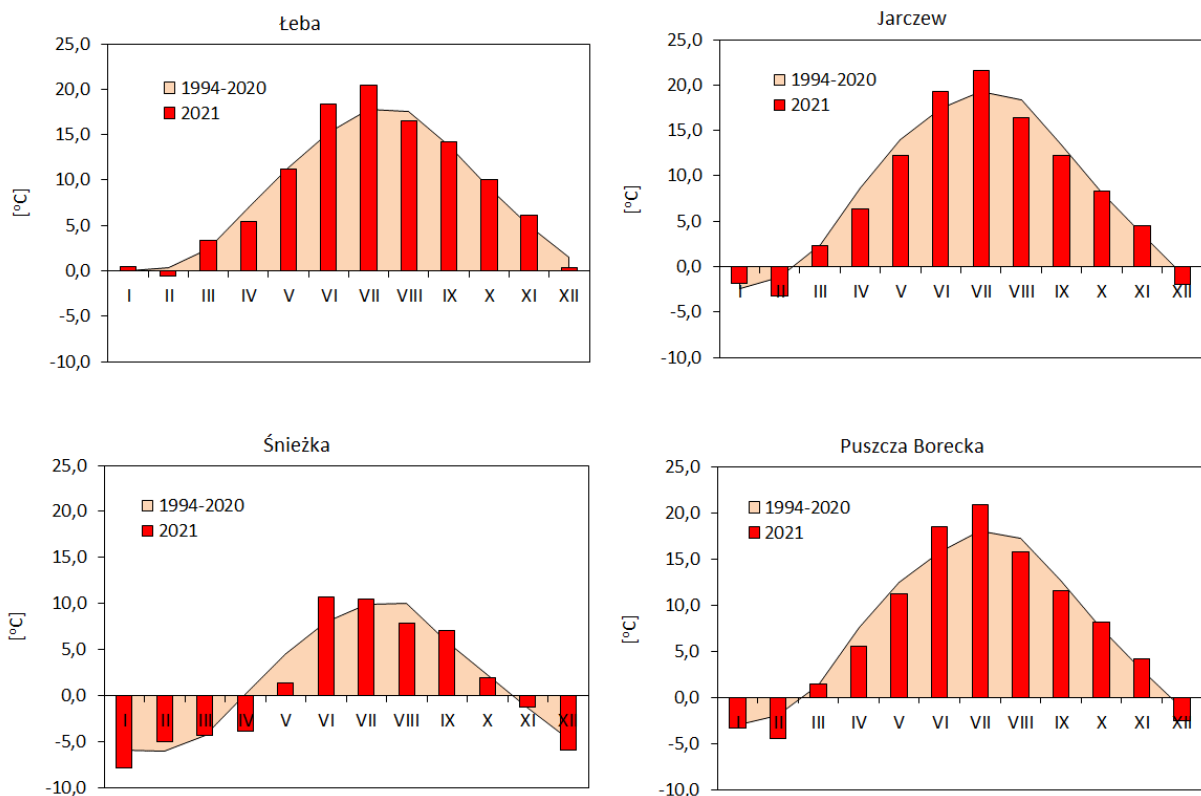


Rys. 4.2. Przebieg roczny miesięcznych sum usłonecznienia na stacjach monitoringu tła zanieczyszczenia atmosfery w 2021 roku na tle przebiegu średniego wieloletniego. Źródło danych: IMGW-PIB i PMŚ

Według klasyfikacji termicznej H. Lorenc [Lorenc i in., 1995, Lorenc, 2000], rok 2021 na tle średniej dla klimatologicznego okresu normalnego 1991-2020 został sklasyfikowany w rejonie Polski środkowej jako normalny, w rejonie nadmorskim jako lekko ciepły, a w rejonie wysokogórskim (Śnieżka) jako lekko chłodny. Średnia roczna temperatura na stacjach tła zanieczyszczenia atmosfery w 2021 roku wyniosła od 0,9°C na Śnieżce, przez 7,2°C w Puszczy

Boreckiej, 8,0°C w Jarczewie do 8,8°C w Łebie. W porównaniu do średniej z wielolecia 1994-2020, rok 2021 był chłodniejszy w rejonach wszystkich stacji, za wyjątkiem Łeby. Różnice wyniosły -0,6°C na Śnieżce, -0,4°C w Jarczewie, -0,2°C w Puszczy Boreckiej i 0,4°C w Łebie.

Roczny przebieg średnich miesięcznych wartości temperatury był zbliżony do przebiegu wieloletniego 1994-2020, chociaż w większości miesięcy notowano wartości różne od średniej (Rys. 4.3). Temperaturę wyższą lub równą średniej wieloletniej notowano w Łebie w ciągu 8 miesięcy, a Jarczewie i na Śnieżce w ciągu 9, a w Puszczy Boreckiej – w ciągu 5 miesięcy. Chłodniejsze niż średnio w wieloleciu były wszędzie luty, kwiecień, sierpień i grudzień oraz styczeń w Puszczy Boreckiej i na Śnieżce. Najcieplejszym miesiącem roku na wszystkich stacjach – poza Łebą - był czerwiec, przy czym średnia miesięczna temperatura w tym miesiącu była na wszystkich stacjach większa od średniej z wielolecia 1994-2020 i była to na ogół największa różnica spośród wszystkich miesięcy. Najchłodniejsze były luty, grudzień i styczeń, gdy notowano ujemne średnie temperatury w wszędzie poza Łebą (w styczniu i grudniu). Ujemne wartości średnie miesięczne odnotowano na Śnieżce jeszcze w marcu, kwietniu i listopadzie. Tym samym na tej stacji odnotowano 6 miesięcy ze średnią temperaturą poniżej zera, a najchłodniejsze były styczeń i grudzień. W miesiącach zimowych zaobserwowano na ogół wartości mniejsze od średnich w wieloleciu. A zatem można stwierdzić, że w większości przypadków w ciepłej połowie 2001 roku (poza sierpniem) wystąpiły średnie temperatury wyższe niż średnie, a w chłodnej połowie – niższe.



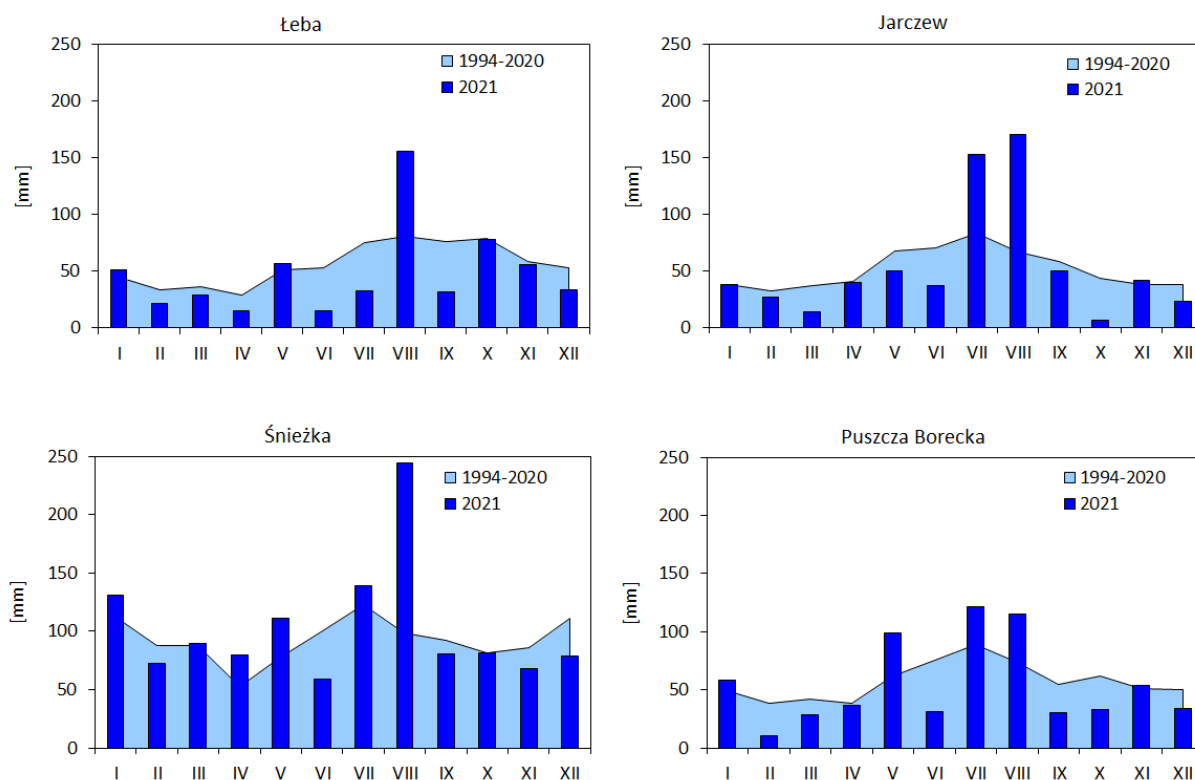
Rys. 4.3. Przebieg roczny miesięcznych wartości temperatury powietrza na stacjach monitoringu tła zanieczyszczenia atmosfery w 2021 roku na tle przebiegu średniego wieloletniego. Źródło danych: IMGW-PIB i PMS

Roczne sumy opadów atmosferycznych w 2021 roku wyniosły od 573,6 mm w Łebie, przez 642,6 mm w Jarczewie i 650,8 mm Puszczy Boreckiej do 1233,6 mm na Śnieżce. W stosunku do wartości średnich z wielolecia 1994-2020 były to mniejsze sumy opadów na dwóch stacjach

– w rejonach północnych, a większe odnotowano w Jarczewie i na Śnieżce. Względne różnice pomiędzy sumami opadów w 2021 roku i w wieloleciu osiągnęły od -14,4% Łebie i -5,0% w Puszczy Boreckiej do 5,5% w Jarczewie i 11,3% na Śnieżce.

Według klasyfikacji Z. Kaczorowskiej (Kaczorowska 1962) rok 2021 sklasyfikowano jako normalny. Rok 2021 we wschodniej części Polski został uznany za wilgotny, miejscami bardzo wilgotny, natomiast na części Pomorza jako suchy, lokalnie nawet bardzo suchy, a na przeważającym obszarze kraju głównie jako normalny [Bogucka, 2022].

W 2021 roku sumy opadów wykazywały znaczną zmienność z miesiąca na miesiąc (Rys. 4.4). Najwyższe sumy wystąpiły na większości stacji – poza Puszcza Borecką – sierpniu. W rejonach północno-wschodnim i środkowo-wschodnim – w lipcu i sierpniu odnotowano sumy miesięczne opadu powyżej 100 mm i były to miesiące najbogatsze w opady. W rejonie wysokogórskim takie opady wystąpiły jeszcze w lipcu, styczniu i maju (a maksymalna suma w sierpniu znacznie przekroczyła 200 mm). Najmniej opadów w rejonie wysokogórskim spadło w czerwcu i listopadzie, na stacji nadmorskiej – w czerwcu i kwietniu, na stacji w Polsce północno-wschodniej – w lutym i marcu, a środkowo-wschodniej – w październiku i marcu. Najwyższe sumy opadów w 2021 roku wystąpiły w tych samych miesiącach, w których przypadają maksima w wieloleciu tylko w Puszczy Boreckiej (lipiec) i Łebie (sierpień). W Jarczew i na Śnieżce nastąpiło przesunięcie z lipca na sierpień.



Rys. 4.4. Przebieg roczny miesięcznych sum opadów atmosferycznych na stacjach monitoringu tła zanieczyszczenia atmosfery w 2021 roku na tle przebiegu średniego wieloletniego. Źródło danych: IMGW-PIB i PMS

Na stacjach nizinnych, utrzymała się w 2021 roku obserwowana w wieloleciu przewaga opadów w ciepłej połowie roku nad opadami w chłodnej połowie roku. Na Śnieżce opady w ciepłej połowie tego roku były większe niż w chłodnej (głównie za sprawą maksimum w sierpniu), ale w wieloleciu opady zimowe były większe niż letnie.

W ujęciu sezonowym, w skali całego kraju, 2021 rok pod względem opadów atmosferycznych charakteryzował się normalną zimą, normalną wiosną, wilgotnym latem i bardzo suchą jesienią [Bogucka, 2022].

Najwyższe sumy opadów związane były w rejonie nadmorskim z napływem mas powietrza z kierunku północno-zachodniego (23% sumy rocznej), a w rejonach Śnieżki, Jarczewa i Puszczy Boreckiej z kierunku północno-wschodniego (17-29% sumy rocznej opadów) [Bogucka, 2022], [Degórska i in., 2022].

5. Zanieczyszczenie powietrza w 2021 roku na tle wielolecia

W Raporcie przedstawiono wyniki pomiarów stężenia zanieczyszczeń powietrza na stacjach monitoringu tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce (pracujących w sieci EMEP) w roku 2021 w odniesieniu do okresu 1994–2020 (za wyjątkiem tych zanieczyszczeń, dla których serie pomiarowe są krótsze). Stężenia poszczególnych zanieczyszczeń podane zostały jako wartości średnie (arytmetyczne w przypadku zanieczyszczeń powietrza i depozycji, a ważone w przypadkach stężeń zanieczyszczeń i parametrów w opadach) roczne i średnia z okresu 1994-2020 (lub krótszego, w zależności od długości serii pomiarowej). W przypadku stacji Zielonka przedstawiono tylko wyniki z lat 2015-2021.

5.1. Odniesienie wyników do poziomów dopuszczalnych i docelowych

Stężenia zanieczyszczeń powietrza w roku 2021 odniesiono do wymagań zapisanych w *Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 24 sierpnia 2012 r. w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu [Dz. U. z 2021 r. poz. 845]* do ustawy z dnia 27 kwietnia 2001 r. *Prawo ochrony środowiska [Dz. U. z 2022 r. poz. 1079]* (Tab. 5.1 i 5.2).

W roku 2021 na żadnej ze stacji tła zanieczyszczenia atmosfery nie stwierdzono przekroczeń wartości dopuszczalnych stężenia dwutlenku azotu określonych dla kryterium ochrony zdrowia – największe stężenie średnie roczne miało miejsce w Jarczewie, gdzie osiągnęło 20% poziomu dopuszczalnego, a najmniejsze na Śnieżce i w Puszczy Boreckiej, gdzie stanowiło 10% poziomu dopuszczalnego. Maksymalne wartości 24-godzinne stężenia dwutlenku siarki osiągnęły 5-6% poziomu dopuszczalnego na poszczególnych stacjach (Tab. 5.1).

Maksymalne z ośmiogodzinnych średnich kroczących stężeń ozonu nie przekroczyły dopuszczalnej liczby przypadków ponad poziom docelowy określony dla kryterium ochrony zdrowia (którego termin osiągnięcia ustalono dla roku 2010) równy $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dla średniej z okresu 3-letniego, na żadnej ze stacji (było to od 1 do 15 dni przy dopuszczalnej częstotliwości przekroczeń 25 dni). W roku 2021 na żadnej stacji nie został przekroczony próg informowania społeczeństwa o niebezpieczeństwie wystąpienia alarmu ozonowego, wynoszący $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dla wartości 1-godzinnych ani tym bardziej poziom alarmowy ($240 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Na dwóch stacjach odnotowano przekroczenie poziomu celu długoterminowego (na rok 2020), równego $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dla 8-godzinnych średnich kroczących, przy czym przekroczenie było większe, nietypowo – w Łebie (o 33%), a mniejsze na Śnieżce (o 15%). Poziom ten nie został przekroczony w Puszczy Boreckiej i Jarczewie. Zmieniła się - obserwowana we wcześniejszych

latach sytuacja - największe stężenia ozonu notowano na stacji nadmorskiej (Łeba) a nie na stacji wysokogórskiej (Śnieżka).

Tabela 5.1. Zanieczyszczenie powietrza na stacjach monitoringu tła zanieczyszczenia atmosfery (EMEP) w Polsce w 2021 roku na tle poziomów dopuszczalnych i docelowych. Kryterium: ochrona zdrowia ludzi. Źródło danych: PMŚ

Składnik	Okres uśredniania	Poziom dopuszczalny	Dopuszczalna częstość przekroczeń w roku	Łeba	Puszcza Borecka	Jarczew	Śnieżka	Zielonka
dwutlenek azotu	rok kalendarzowy	40 µg/m ³	-	4,6	3,9	7,9	3,9	
dwutlenek siarki	24 godziny	125 µg/m ³	3 razy	5,8*	7,2*	5,8*	6,2*	
pył zawieszony PM10	rok kalendarzowy	40 µg/m ³	-		13,6			15,7
pył zawieszony PM10	24 godziny	50 µg/m ³	35 razy		1 raz			7 razy
ołów w pyłe zawieszonym	rok kalendarzowy	0,5 µg/m ³	-		0,002			0,003
pył zawieszony PM2,5	rok kalendarzowy	25 µg/m ³	-		9,7			8,7
Składnik	Okres uśredniania	Poziom docelowy	Dopuszczalna częstość przekroczeń w roku	Łeba	Puszcza Borecka	Jarczew	Śnieżka	Zielonka
ozon	8 godzin**	120 µg/m ³ ****	25 dni	12 dni	5 dni	1 dzień	15 dni	
arsen w pyłe zawieszonym PM10	rok kalendarzowy	6 ng/m ³ ****	-		0,2			0,4
kadm w pyłe zawieszonym PM10	rok kalendarzowy	5 ng/m ³ ****	-		0,04			0,1
nikiel w pyłe zawieszonym PM10	rok kalendarzowy	20 ng/m ³ ****	-		0,3			0,7
benzo(a) piren w pyłe zawieszonym PM10	rok kalendarzowy	1 ng/m ³ ****	-		0,6			0,9
Składnik	Okres uśredniania	Poziom celu dłużej terminowego	Termin osiągnięcia	Łeba	Puszcza Borecka	Jarczew	Śnieżka	Zielonka
ozon	8 godzin**	120 µg/m ³	rok 2020	160	120	110	138	

* maksymalna wartość 24-godzinna

** maksymalna średnia godzinna spośród średnich krocących obliczanych ze średnich godzinnych w ciągu doby; każdą tak obliczoną średnią 8-godzinną przypisuje się dobie, w której się ona kończy; pierwszym okresem obliczeniowym dla każdej doby jest okres od godziny 17:00 dnia poprzedniego do godziny 01:00 danego dnia; ostatnim okresem obliczeniowym dla każdej doby jest okres od godziny 16:00 do 24:00 tego dnia

*** osiągnięcie poziomu docelowego rok 2010; liczba dni z przekroczeniem poziomu docelowego w roku kalendarzowym uśredniona w ciągu kolejnych trzech lat

**** osiągnięcie poziomu docelowego rok 2013

Stężenie pyłu zawieszonego i zawartych w nim metali ciężkich badane było – spośród omawianych stacji – na stacji Puszcza Borecka i Zielonka. Średnie dobowe stężenie pyłu zawieszonego PM10 przekroczyło poziom dopuszczalny w Puszczy Boreckiej w ciągu 1 dnia, a w Zielonce w ciągu 7 dni, przy dopuszczalnej częstości przekroczeń w ciągu roku 35 dni. Średnia roczna wartość stężenia pyłu stanowiła na tych stacjach 34-39% poziomu dopuszczalnego (40 µg/m³). Średnie roczne stężenie ołowiu w pyłe zawieszonym PM10

stanowiło na tych stacjach 0,4-0,6 % wartości dopuszczalnej. Dla trzech innych metali ciężkich oznaczanych w pyłe zawieszonym PM10 – arsenu, kadmu i niklu – określone zostały poziomy docelowe (na rok 2013). Rezultaty uzyskane w 2021 roku na stacjach Puszcza Borecka i Zielonka stanowiły odpowiednio: 4 i 6% poziomu docelowego dla arsenu, 1 i 2% dla kadmu oraz 2-3% dla niklu.

Na stacji w Puszczy Boreckiej i w Zielonce średnie roczne stężenie benzo(a)pirenu stanowiło odpowiednio 56 i 88% poziomu docelowego (na rok 2013). Średnie roczne stężenie pyłu PM2,5 osiągnęło w Puszczy Boreckiej 39%, a w Zielonce 35% wartości dopuszczalnej.

W tabeli 5.2 przedstawiono odniesienie wyników uzyskanych na stacjach do poziomów dopuszczalnych, poziomu docelowego i poziomu celu długoterminowego ustanowionych dla kryterium ochrony roślin.

Tabela 5.2. Zanieczyszczenie powietrza na stacjach monitoringu tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce w 2021 roku na tle wartości dopuszczalnych. Kryterium: ochrona roślin. Źródło danych: PMŚ

Składnik	Okres uśredniania	Poziom dopuszczalny	Łeba	Puszcza Borecka	Jarczew	Śnieżka	Jednostka
tlenki azotu*	rok kalendarzowy	30	4,6	4,2	7,9	3,9	µg/m ³
dwutlenek siarki	rok kalendarzowy	20	1,2	0,6	1,4	2,4	µg/m ³
dwutlenek siarki	pora zimowa (1.X-31.III)	20	1,2	0,7	1,4	2,2	µg/m ³
Składnik	Okres uśredniania	Poziom docelowy	Łeba	Puszcza Borecka	Jarczew	Śnieżka	Jednostka
		rok 2010	2017-2021	2017-2021	2017-2021	2017-2021	
ozon	okres wegetacyjny (1.V-31.VII), średnia z okresu 5 kolejnych lat	18000**	9843	7673	5726	11359	µg/m ³ h
Składnik	Okres uśredniania	Poziom celu długoterminowego	Łeba	Puszcza Borecka	Jarczew	Śnieżka	Jednostka
		rok 2020	2021	2021	2021	2021	
ozon	okres wegetacyjny (1.V-31.VII)	6000**	15890	6529	4686	8754	µg/m ³ h

* dla Puszczy Boreckiej tlenki azotu, dla pozostałych dwutlenek azotu

** wyrażony jako AOT40, które oznacza sumę różnic między stężeniem średnim jednogodzinnym wyrażonych w µg/m³ a wartością 80µg/m³ dla każdej godziny w ciągu doby pomiędzy godziną 8:00 a 20:00 czasu środkowoeuropejskiego, dla której stężenie jest większe niż 80 µg/m³.

Średnie roczne stężenie SO₂ w roku 2021 zawierało się w granicach od 3% (Puszcza Borecka) do 12% (Śnieżka) wartości stężenia dopuszczalnego określonego dla kryterium ochrony roślin. Dla pory zimowej (kryterium ochrony roślin w okresie 1.X – 31.III) największe stężenie zanotowane na Śnieżce stanowiło 11% poziomu dopuszczalnego, a najmniejsze – zanotowane w Puszczy Boreckiej – 4%. Stężenie dwutlenku azotu (dla Puszczy Boreckiej tlenków azotu, dla pozostałych dwutlenku azotu) stanowiło od 13% (Śnieżka) do 26% (Jarczew) stężenia dopuszczalnego dla kryterium ochrony roślin.

Ustanowiony w celu ochrony roślin wskaźnik AOT40 z okresu wegetacyjnego (średnia z okresu kolejnych 5 lat) nie przekroczył poziomu docelowego (dla roku 2010) na żadnej stacji i stanowił od 32% tego poziomu w Jarczewie do 63% na Śnieżce. Jednak poziom celu długoterminowego,

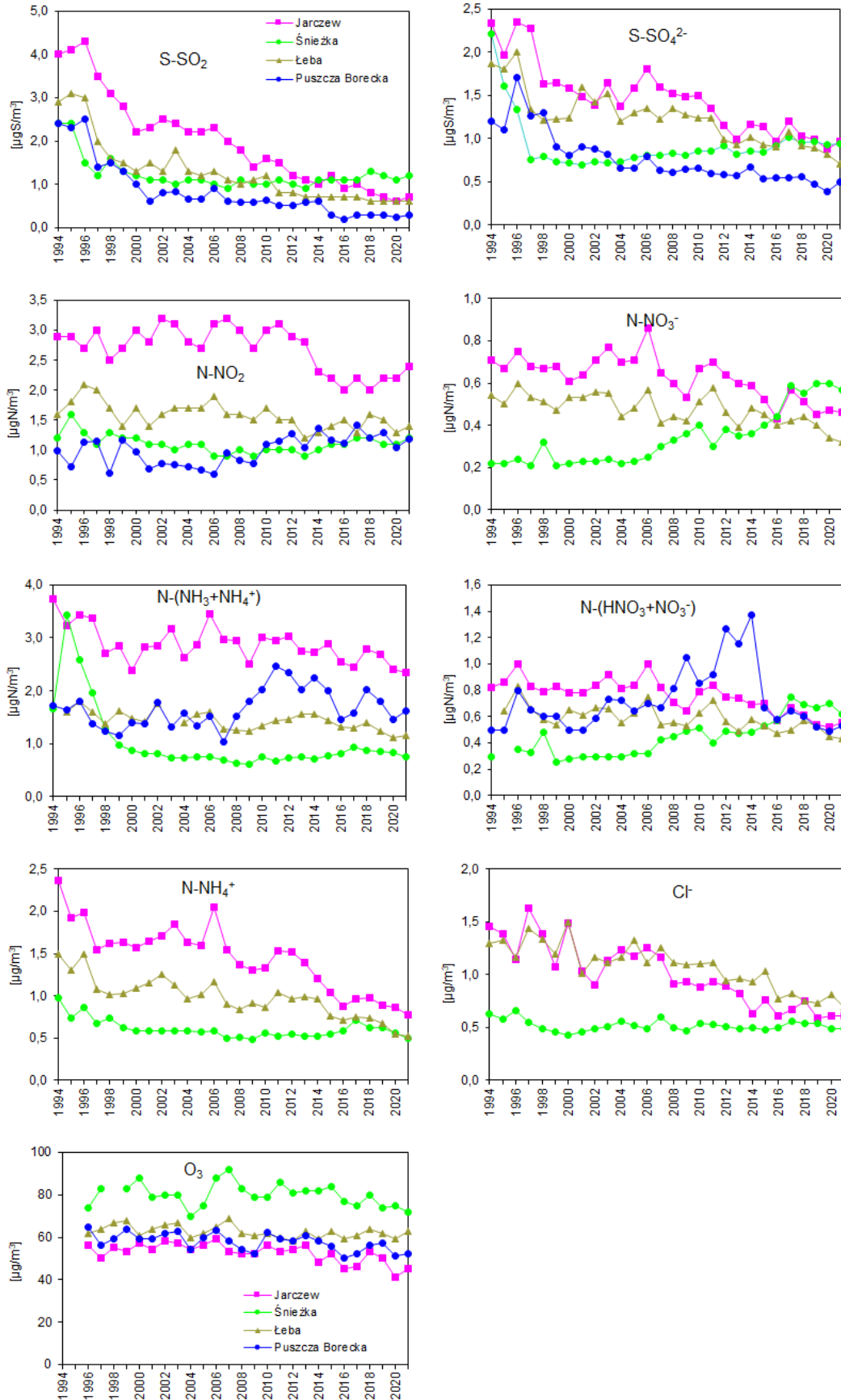
określony na rok 2020, został przekroczony na wszystkich stacjach, poza Jarczewem. Największe przekroczenie dotyczyło stacji nadmorskiej (wyniosło 165%).

5.2. Główne zanieczyszczenia powietrza

Średnie (arytmetyczne) roczne stężenia zanieczyszczeń powietrza i ich zmienność w okresie 1994-2021 przedstawiono na rysunku 5.1.

Stężenie dwutlenku siarki w okresie 1994-2021 wykazuje wyraźny spadek, przy czym w ostatnich latach zmiany z roku na rok były mniej znaczące niż na początku analizowanego okresu, nastąpiła stabilizacja stężeń. Stężenia średnie roczne osiągnęły wartości od $0,3 \mu\text{gS}/\text{m}^3$ w Puszczy Boreckiej do $1,2 \mu\text{gS}/\text{m}^3$ na Śnieżce. W roku 2021 w Jarczewie i w Łebie stężenie stanowiło jedynie 18-21% najwyższej wartości stężenia z początku omawianego okresu, na Śnieżce – 50%, natomiast w Puszczy Boreckiej wartość ta kształtowała się na poziomie 12% (największy spadek względny wśród stacji EMEP w Polsce). Średnie z wielolecia 1994 – 2020 stężenie dwutlenku siarki było najniższe na stacji Puszcza Borecka i wynosiło $0,9 \mu\text{gS}/\text{m}^3$, natomiast najwyższe na stacji w Jarczewie i wynosiło $2,0 \mu\text{gS}/\text{m}^3$. Stężenia dwutlenku siarki w wieloleciu osiągały podobne wartości na stacjach w Puszczy Boreckiej, Łebie i na Śnieżce. Na stacji w Jarczewie stężenia w początkowych latach były widocznie wyższe niż na pozostałych stacjach. W ostatnich dziesięciu latach stężenie dwutlenku siarki na wszystkich stacjach zbliżyło się do podobnego poziomu, a w ostatnich sześciu latach wartości na Śnieżce były wyższe niż w Jarczewie.

Stężenie jonu siarczanowego, pochodzącego z przemian dwutlenku siarki, na stacjach Śnieżka i Puszcza Borecka wykazywało od roku 2000 jedynie niewielkie wahania, z nieznaną tendencją wzrostową na Śnieżce i malejącą w Puszczy Boreckiej. Od 2003 roku przebiegi stężeń na tych stacjach osiągnęły jednakową wartość, a potem zaczęły się od siebie oddalać. W Jarczewie nastąpił wyraźny spadek stężenia tego zanieczyszczenia od roku 2006 do 2013, a potem wzrost na podobny poziom w latach 2014 i 2015, kolejny spadek w 2016 i wzrost w 2017, a następnie spadek w latach 2018, 2019 i 2020 i wzrost w 2021. Podobny obraz odnotowano dla stacji w Łebie, przy czym zmiana była wyraźna dopiero od roku 2011, a w ostatnim roku stężenie spadło, osiągając wartość minimalną w wieloleciu. Najniższe średnie stężenie jonu siarczanowego w okresie 1994-2020 zaobserwowano na stacji Puszcza Borecka ($0,8 \mu\text{gS}/\text{m}^3$), zaś najwyższe na stacji w Jarczewie ($1,5 \mu\text{gS}/\text{m}^3$). Przebiegi stężeń jonu siarczanowego były podobne w poszczególnych latach na stacjach Łeba i Jarczew (wyższe wartości niż na stacjach Śnieżka (do roku 2012) i Puszcza Borecka).



Rys. 5.1. Stężenie głównych zanieczyszczeń powietrza mierzonych na stacjach tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce w latach 1994-2021. Źródło danych: PMŚ

Od roku 2010 obserwuje się wzrost stężenia dwutlenku azotu na stacji Puszcza Borecka, a od 2012 - spadek w Jarczewie, ostatnio zatrzymany. Stężenia NO_2 układały się w wieloleciu podobnie na stacjach Puszcza Borecka, Śnieżka (od 2011 większe w Puszczy Boreckiej) i Łeba, a zawsze wyższe były na stacji w Jarczewie. Stężenia jonu azotanowego (nie mierzone indywidualnie w Puszczy Boreckiej) wykazywały w wieloleciu niewielkie wahania. Najniższe wartości średnie roczne były do roku 2015 notowane na Śnieżce, gdzie od roku 1999 wykazywały lekką tendencję wzrostową (zachwianą spadkiem stężenia w roku 2011), a najwyższe w Jarczewie, gdzie od roku 2006 zaobserwowano znaczny spadek stężenia do roku 2009 a następnie jego krótkotrwały wzrost, spadek w następnych pięciu latach i kolejny wzrost w 2017 r. i spadki w dwóch latach i stabilizację na końcu analizowanego okresu. W latach 2016, 2017 i 2018 wartości stężenia w Jarczewie i na Śnieżce były niemal identyczne, a w latach 2018-2021 najwyższe wartości notowano na Śnieżce.

Stężenie $\text{N}-(\text{NO}_3^- + \text{HNO}_3)$ w wieloleciu wykazywało niewielką zmienność, poza stacją Puszcza Borecka, gdzie od roku 2008 notowano znaczący wzrost i najwyższe stężenia spośród mierzonych na stacjach tła regionalnego; w ostatnich siedmiu latach wartości na tej stacji zrównały się z notowanymi w Jarczewie i zbliżyły się do obserwowanych na Śnieżce. Na stacji w Jarczewie do roku 2008 stężenia były największe, a w latach 2008-2014 największe stężenia notowano w Puszczy Boreckiej. Od roku 2015 wartości z Jarczewa i Puszczy Boreckiej zrównały się (po znaczącym spadku na stacji Puszcza Borecka). W latach 1995-2007 stężenia mierzone w Łebie i Puszczy Boreckiej były bardzo zbliżone. Najniższe stężenia w wieloleciu występowały na Śnieżce, a od roku 2013 i 2015 zrównały się stężenia $\text{N}-(\text{NO}_3^- + \text{HNO}_3)$ na Śnieżce i w Łebie; w latach 2016, 2017, 2020 i 2021 to na stacji w Łebie były najniższe stężenia. Natomiast w roku 2019 równe wartości odnotowano na trzech stacjach: Puszcza Borecka, Jarczew i Łeba, a wyższy od nich był wynik ze Śnieżki.

Stężenie $\text{N}-(\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+)$ wykazuje mniejsze wahania roczne na stacjach Łeba i Śnieżka, a większe na stacjach o większym oddziaływaniu rolnictwa – w Jarczewie i w Puszczy Boreckiej. Stężenia na stacji Puszcza Borecka w latach 1995-2007 były zbliżone do notowanych w Łebie, a następnie zaczęły zdecydowanie wzrastać, by w kolejnych latach zmaleć, potem znowu wyraźnie wzrosnąć i w ostatnich dwóch latach znowu osiągnąć mniejsze wartości. W Jarczewie utrzymuje się od wielu lat najwyższe spośród omawianych stacji stężenie sumy tych związków (średnia z wielolecia $2,9 \mu\text{gN}/\text{m}^3$), a na Śnieżce najniższe - $1,0 \mu\text{gN}/\text{m}^3$ (przy bardzo znaczącym spadku na tej stacji w początkowych latach pomiarów).

Stężenie jonu amonowego NH_4^+ , wyznaczone na stacjach IMGW-PIB, wykazuje niewielkie zmiany z roku na rok. Podobnie jak dla innych zanieczyszczeń, widać tu wpływ nietypowego roku 2006, gdy stężenia tego jonu na stacjach w Jarczewie i Łebie wzrosły. Najmniejszą zmienność w wieloleciu wykazują stężenia na stacji na Śnieżce. Najwyższe stężenia jonu amonowego odnotowano w Jarczewie (średnia z okresu 1994-2020 wyniosła $1,5 \mu\text{gN}/\text{m}^3$), niższe w Łebie (średnia $1,0 \mu\text{gN}/\text{m}^3$), a najniższe na Śnieżce ($0,6 \mu\text{gN}/\text{m}^3$).

Stężenie jonów chlorkowych Cl^- w aerozolu atmosferycznym, badane tylko na stacjach IMGW-PIB, wykazuje w przebiegu wieloletnim tendencję spadkową na stacjach nizinnych - w Jarczewie i Łebie, i praktycznie brak zmienności na stacji wysokogórskiej - na Śnieżce. W okresie 1994 – 2020 średnie stężenie jonu chlorkowego na Śnieżce ($0,52 \mu\text{g}/\text{m}^3$) było ponad dwukrotnie niższe niż w Jarczewie ($1,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$) i Łebie ($1,08 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Średnie roczne wartości stężenia ozonu wykazują nieznaczne zmiany z roku na rok. Od roku 2004 do 2007 obserwowano wyraźny wzrost stężenia ozonu na Śnieżce, który jednak został

zahamowany w następnych latach. Na pozostałych trzech stacjach poziom i zmienność stężenia ozonu są bardzo podobne. W wieloleciu 1996-2020 najwyższe średnie stężenie ozonu obserwowano na Śnieżce ($80 \mu\text{g}/\text{m}^3$), niższe w Łebie ($63 \mu\text{g}/\text{m}^3$) i Puszczy Boreckiej ($58 \mu\text{g}/\text{m}^3$), natomiast najniższe w Jarczewie ($53 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

W tabelach 5.3a - 5.3d przedstawiono wartości średnich rocznych stężeń zanieczyszczeń gazowych i aerozolowych na stacjach sieci EMEP w Polsce, uzyskane w latach 1994 - 2021.

Tabela 5.3. Zanieczyszczenie powietrza na stacjach tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce w okresie 1994-2021 (wartości średnie arytmetyczne). Źródło danych: PMŚ
 Objasnienia: 'x' – brak pomiarów, '-' - niepełna seria roczna (<75% wartości), uniemożliwiająca obliczenie średniej.

a) Jarczew

Rok	Jarczew								
	S-SO ₂	N-NO ₂	O ₃	S-SO ₄ ²⁻	N-NO ₃ ⁻	N-(HNO ₃ +NO ₃ ⁻)	N-NH ₄ ⁺	N-(NH ₃ +NH ₄ ⁺)	Cl ⁻
	stężenie średnie roczne [µg/m ³]								
1994	4,0	2,9	x	2,34	0,71	0,82	2,36	3,73	1,46
1995	4,1	2,9	x	1,97	0,67	0,86	1,92	3,23	1,39
1996	4,3	2,7	56	2,35	0,75	1,00	1,99	3,43	1,15
1997	3,5	3,0	50	2,27	0,68	0,83	1,54	3,37	1,63
1998	3,1	2,5	55	1,63	0,67	0,79	1,62	2,70	1,39
1999	2,8	2,7	53	1,64	0,68	0,83	1,63	2,85	1,07
2000	2,2	3,0	57	1,58	0,61	0,78	1,57	2,38	1,49
2001	2,3	2,8	54	1,48	0,64	0,78	1,65	2,83	1,03
2002	2,5	3,2	58	1,39	0,71	0,84	1,71	2,85	0,90
2003	2,4	3,1	57	1,65	0,77	0,92	1,85	3,17	1,14
2004	2,2	2,8	54	1,37	0,70	0,81	1,63	2,63	1,24
2005	2,2	2,7	56	1,58	0,71	0,84	1,59	2,86	1,18
2006	2,3	3,1	59	1,81	0,86	1,00	2,05	3,45	1,26
2007	2,0	3,2	53	1,60	0,65	0,82	1,55	2,97	1,17
2008	1,8	3,0	52	1,52	0,60	0,71	1,37	2,95	0,91
2009	1,4	2,7	52	1,48	0,53	0,64	1,30	2,50	0,93
2010	1,6	3,0	56	1,49	0,67	0,79	1,33	3,00	0,88
2011	1,5	3,1	53	1,35	0,70	0,84	1,53	2,94	0,93
2012	1,2	2,9	54	1,15	0,64	0,75	1,52	3,04	0,89
2013	1,1	2,8	56	0,99	0,60	0,74	1,39	2,74	0,82
2014	1,0	2,3	48	1,16	0,59	0,69	1,20	2,73	0,63
2015	1,2	2,2	52	1,14	0,52	0,70	1,04	2,88	0,76
2016	0,9	2,0	45	0,96	0,43	0,57	0,88	2,54	0,61
2017	1,0	2,2	46	1,20	0,57	0,67	0,96	2,44	0,67
2018	0,8	2,0	53	1,03	0,51	0,61	0,98	2,78	0,75
2019	0,7	2,2	50	0,99	0,45	0,54	0,89	2,68	0,59
2020	0,6	2,2	41	0,88	0,47	0,52	0,87	2,41	0,61
2021	0,7	2,4	45	0,97	0,46	0,55	0,78	2,34	0,61
1994-2020	2,0	2,7	53	1,48	0,63	0,77	1,48	2,89	1,02

Tabela 5.3. Zanieczyszczenie powietrza na stacjach tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce w okresie 1994-2021 (wartości średnie arytmetyczne). Źródło danych: PMŚ
 Objasnienia: 'x' – brak pomiarów, '-' - niepełna seria roczna (<75% wartości), uniemożliwiająca obliczenie średniej.

b) Śnieżka

Rok	Śnieżka								
	S-SO ₂	N-NO ₂	O ₃	S-SO ₄ ²⁻	N-NO ₃ ⁻	N-(HNO ₃ +NO ₃ ⁻)	N-NH ₄ ⁺	N-(NH ₃ +NH ₄ ⁺)	Cl ⁻
	stężenie średnie roczne [µg/m ³]								
1994	2,4	1,2	x	2,21	0,22	0,29	0,98	1,67	0,63
1995	2,4	1,6	x	1,61	0,22	-	0,74	3,44	0,58
1996	1,5	1,3	74	1,34	0,24	0,35	0,87	2,58	0,66
1997	1,2	1,1	83	0,75	0,21	0,33	0,68	1,96	0,55
1998	1,6	1,3	-	0,79	0,32	0,48	0,74	1,27	0,49
1999	1,3	1,2	83	0,73	0,21	0,25	0,63	0,98	0,46
2000	1,2	1,2	88	0,72	0,22	0,28	0,58	0,87	0,43
2001	1,1	1,1	79	0,69	0,23	0,29	0,58	0,82	0,46
2002	1,1	1,1	80	0,73	0,23	0,29	0,59	0,82	0,49
2003	1,0	1,0	80	0,72	0,24	0,29	0,58	0,74	0,51
2004	1,1	1,1	70	0,73	0,22	0,29	0,59	0,73	0,56
2005	1,1	1,1	75	0,78	0,23	0,32	0,57	0,75	0,52
2006	1,0	0,9	88	0,80	0,25	0,32	0,58	0,75	0,49
2007	0,9	0,9	92	0,80	0,30	0,42	0,50	0,70	0,60
2008	1,1	1,0	83	0,83	0,33	0,45	0,51	0,64	0,50
2009	1,0	0,9	79	0,81	0,36	0,49	0,48	0,61	0,47
2010	1,0	1,0	79	0,86	0,40	0,51	0,56	0,75	0,54
2011	1,1	1,0	86	0,85	0,30	0,40	0,52	0,67	0,53
2012	1,0	1,0	81	0,92	0,38	0,49	0,55	0,73	0,51
2013	0,9	0,9	82	0,82	0,35	0,47	0,52	0,75	0,49
2014	1,1	1,0	82	0,85	0,36	0,48	0,52	0,71	0,50
2015	1,1	1,1	84	0,84	0,40	0,53	0,55	0,77	0,48
2016	1,1	1,1	77	0,92	0,44	0,57	0,58	0,81	0,50
2017	1,1	1,2	75	1,01	0,59	0,75	0,71	0,94	0,56
2018	1,3	1,2	80	0,95	0,55	0,69	0,63	0,88	0,54
2019	1,2	1,1	74	0,96	0,60	0,67	0,62	0,85	0,54
2020	1,1	1,1	75	0,93	0,60	0,70	0,56	0,83	0,49
2021	1,2	1,2	72	0,94	0,57	0,62	0,50	0,76	0,49
1994-2020	1,2	1,1	80	0,92	0,33	0,44	0,61	1,04	0,52

Tabela 5.3. Zanieczyszczenie powietrza na stacjach tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce w okresie 1994-2021 (wartości średnie arytmetyczne). Źródło danych: PMŚ
 Objasnienia: 'x' – brak pomiarów, '-' - niepełna seria roczna (<75% wartości), uniemożliwiająca obliczenie średniej.

c) Łeba

Rok	Łeba								
	S-SO ₂	N-NO ₂	O ₃	S-SO ₄ ²⁻	N-NO ₃ ⁻	N-(HNO ₃ +NO ₃ ⁻)	N-NH ₄ ⁺	N-(NH ₃ +NH ₄ ⁺)	Cl ⁻
stężenie średnie roczne [µg/m ³]									
1994	2,9	1,6	x	1,87	0,54	x	1,50	x	1,30
1995	3,1	1,8	x	1,81	0,50	0,64	1,31	1,59	1,33
1996	3,0	2,1	62	2,00	0,60	0,83	1,50	1,81	1,17
1997	2,0	2,0	64	1,33	0,53	0,66	1,08	1,60	1,44
1998	1,6	1,7	67	1,21	0,51	0,58	1,01	1,37	1,34
1999	1,5	1,4	68	1,22	0,47	0,54	1,03	1,61	1,20
2000	1,3	1,7	61	1,24	0,53	0,65	1,09	1,47	1,50
2001	1,5	1,4	64	1,59	0,53	0,61	1,15	1,42	1,01
2002	1,3	1,6	66	1,42	0,56	0,67	1,25	1,76	1,17
2003	1,8	1,7	67	1,52	0,55	0,66	1,13	-	1,12
2004	1,3	1,7	60	1,20	0,44	0,55	0,97	1,39	1,17
2005	1,2	1,7	62	1,30	0,48	0,63	1,02	1,56	1,33
2006	1,3	1,9	65	1,35	0,57	0,75	1,17	1,60	1,11
2007	1,1	1,6	69	1,23	0,41	0,54	0,90	1,28	1,26
2008	1,0	1,6	62	1,35	0,44	0,55	0,84	1,25	1,12
2009	1,1	1,5	61	1,27	0,42	0,53	0,91	1,24	1,09
2010	1,2	1,7	62	1,24	0,51	0,63	0,86	1,34	1,10
2011	0,8	1,5	60	1,24	0,58	0,72	1,04	1,43	1,12
2012	0,8	1,5	58	0,99	0,46	0,56	0,96	1,46	0,94
2013	0,7	1,2	63	0,93	0,39	0,49	0,99	1,55	0,96
2014	0,7	1,3	59	1,01	0,48	0,58	0,97	1,56	0,93
2015	0,7	1,4	63	0,93	0,45	0,53	0,76	1,43	1,03
2016	0,7	1,5	59	0,90	0,40	0,47	0,71	1,32	0,77
2017	0,7	1,3	61	1,08	0,42	0,50	0,75	1,29	0,82
2018	0,6	1,6	64	0,92	0,44	0,57	0,74	1,39	0,75
2019	0,6	1,5	62	0,89	0,40	0,53	0,67	1,23	0,73
2020	0,6	1,3	59	0,82	0,34	0,45	0,55	1,12	0,81
2021	0,6	1,4	63	0,71	0,32	0,43	0,52	1,15	0,69
1994-2020	1,3	1,6	63	1,23	0,47	0,59	0,98	1,43	1,08

Tabela 5.3. Zanieczyszczenie powietrza na stacjach tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce w okresie 1994-2017 (wartości średnie arytmetyczne). Źródło danych: PMŚ

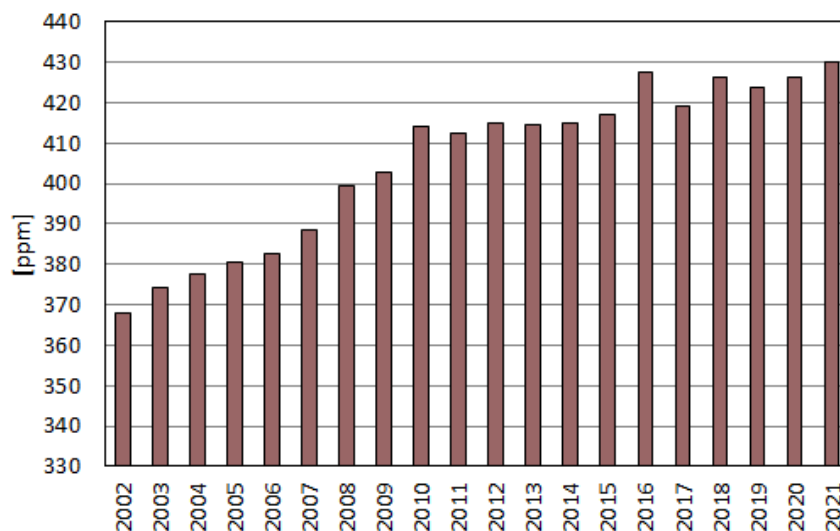
Objaśnienia: 'x' – brak pomiarów, '-' - niepełna seria roczna (<75% wartości), uniemożliwiająca obliczenie średniej. *wyniki pomiarów automatycznych

d) Puszcza Borecka

Rok	Puszcza Borecka								
	S-SO ₂	N-NO ₂	O ₃	S-SO ₄ ²⁻	N-NO ₃ ⁻	N-(HNO ₃ +NO ₃ ⁻)	N-NH ₄ ⁺	N-(NH ₃ +NH ₄ ⁺)	Cl ⁻
	stężenie średnie roczne [µg/m ³]								
1994	2,4	1,0	x	1,20	x	0,50	x	1,72	x
1995	2,3	0,7	x	1,10	x	0,50	x	1,65	x
1996	2,5	1,1	65	1,70	x	0,80	x	1,80	x
1997	1,4	1,1	56	1,26	x	0,65	x	1,37	x
1998	1,5	0,6	59	1,30	x	0,60	x	1,24	x
1999	1,3	1,2	64	0,90	x	0,60	x	1,16	x
2000	1,0	1,0	59	0,80	x	0,50	x	1,39	x
2001	0,6	0,7	59	0,90	x	0,50	x	1,37	x
2002	0,8	0,8	62	0,88	x	0,58	x	1,78	x
2003	0,8	0,8	63	0,81	x	0,74	x	1,31	x
2004	0,7	0,7	54	0,66	x	0,72	x	1,58	x
2005	0,7	0,7	60	0,66	x	0,64	x	1,33	x
2006	0,9	0,6	63	0,80	x	0,70	x	1,51	x
2007	0,6	1,0	58	0,63	x	0,67	x	1,03	x
2008	0,6	0,8	54	0,61	x	0,81	x	1,52	x
2009	0,6	0,8	52	0,65	x	1,05	x	1,80	x
2010	0,6	1,1	62	0,66	x	0,85	x	2,01	x
2011	0,5	1,2	59	0,60	x	0,92	x	2,47	x
2012	0,5	1,3	58	0,58	x	1,27	x	2,34	x
2013	0,6	1,0	61	0,57	x	1,15	x	2,03	x
2014	0,6	1,4	58	0,67	x	1,37	x	2,25	x
2015	0,3	1,2	56	0,53	x	0,67	x	2,00	x
2016	0,2	1,1	50	0,54	x	0,58	x	1,45	x
2017*	0,3	1,4	52	0,54	x	0,64	x	1,59	x
2018*	0,3	1,2	56	0,56	x	0,60	x	2,03	x
2019*	0,3	1,3	57	0,47	x	0,52	x	1,80	x
2020*	0,2	1,0	51	0,39	x	0,49	x	1,46	x
2021*	0,3	1,2	52	0,49	x	0,53	x	1,62	x
1994-2020	0,9	1,0	58	0,78	x	0,73	x	1,67	x

5.3. Dwutlenek węgla

Spośród analizowanych stacji, pomiary stężenia dwutlenku węgla prowadzone są tylko na stacji Puszcza Borecka. Są one wykonywane analizatorem automatycznym. Przebiegi stężeń średnich rocznych dwutlenku węgla w latach 2002 - 2021 przedstawiono na rysunku 5.2.



Rys. 5.2. Średnie roczne stężenie dwutlenku węgla na stacji Puszcza Borecka w latach 2002-2021. Źródło danych: PMŚ

Stężenie dwutlenku węgla wykazywało stałą tendencję wzrostową w okresie 2002-2010, a następnie ustabilizowało się na najwyższym w analizowanym okresie poziomie. W ostatnim roku średnie roczne stężenie dwutlenku węgla osiągnęło najwyższą wartość w historii pomiarów na Stacji – 430 ppm (po 428 ppm w 2016 i 426 ppm w latach 2018 i 2020). Ostatni analizowany rok wzmocnił wzrostową tendencję stężenia CO₂ w latach 2002-2021.

Średnie roczne stężenie dwutlenku węgla w roku 2021 było wyższe od średniej wartości dla okresu 2002-2020 (404,5 ppm), a różnica ta osiągnęła 6% i wyższe o 17% od wartości z roku 2002 (Tab. 5.4). Przyczyniły się do tego coraz wyższe z roku na rok stężenia zarówno w okresie letnim (V-IX), jak i jesienno-zimowym (X-XII).

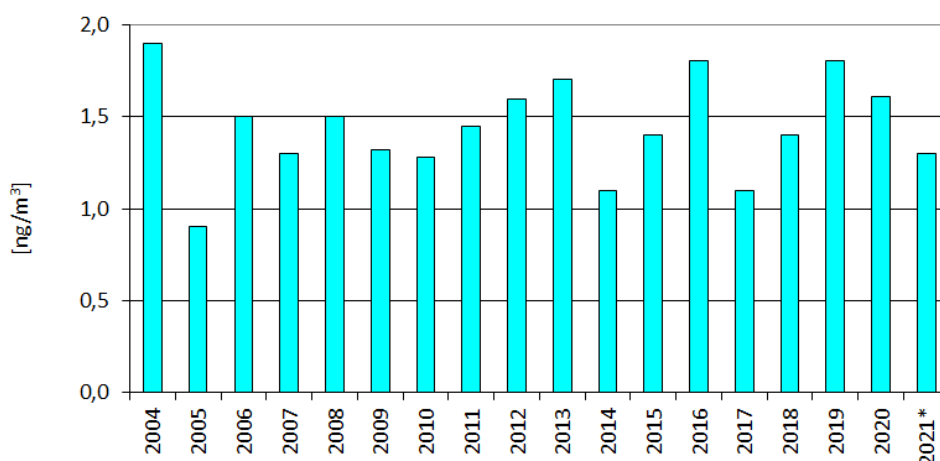
Tabela 5.4. Średnie roczne stężenie dwutlenku węgla na stacji Puszcza Borecka w latach 2002-2021. Źródło danych: PMŚ

Rok	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	
ppm	367,9	374,4	377,5	380,4	382,7	388,5	399,6	402,9	413,9	412,5	
Rok	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2002-2020
ppm	414,8	414,7	414,8	417,2	427,7	419,1	426,4	423,6	426,4	430,1	404,5

5.4. Rtęć gazowa

W ramach programu EMEP, pomiary rtęci gazowej wykonywane są jedynie na stacji Puszcza Borecka. Stężenie rtęci gazowej mierzone było w latach 2004-2020 metodą manualną poprzez pochłanianie Hg na drobinach złota (tzw. metoda złotej pułapki). W roku 2021 pomiary prowadzono metodą automatyczną, przy użyciu analizatora rtęci gazowej.

Przebieg stężeń średnich rocznych rtęci gazowej w latach 2004-2021 pokazano na rysunku 5.3.



Rys. 5.3. Średnie roczne stężenie rtęci gazowej w powietrzu na stacji Puszcza Borecka w latach 2004 – 2021. * 2021 – na podstawie pomiarów automatycznych. Źródło danych: PMŚ

Średnie roczne stężenie rtęci gazowej w powietrzu, mierzone od roku 2004, wahało się od 0,9 ng/m³ (w 2005 roku) do 1,9 ng/m³ (w 2004 roku). W 2021 roku wyniosło 1,3 ng/m³ i była to wartość mniejsza od średniej z okresu 2004-2020 o 10%.

Tabela 5.5. Średnie roczne stężenie rtęci gazowej na stacji Puszcza Borecka w latach 2004-2021.

* 2021 – na podstawie pomiarów automatycznych. Źródło danych: PMŚ

Rok	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	
ng/m ³	1,9	0,9	1,5	1,3	1,5	1,3	1,3	1,4	1,6	
Rok	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021*	2004-2020
ng/m ³	1,7	1,1	1,4	1,8	1,1	1,4	1,8	1,6	1,3	1,4

5.5. Pył zawieszony

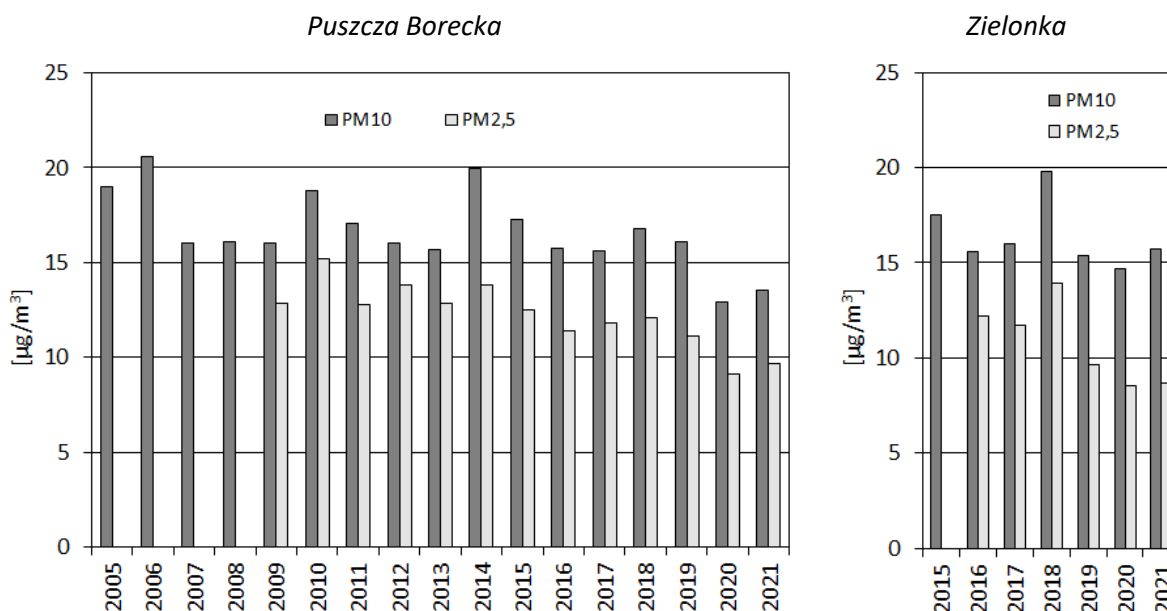
5.5.1. Stężenie pyłu

Badania stężenia pyłu zawieszonego PM₁₀ i PM_{2,5} spośród rozważanych stacji prowadzone są na stacji Puszcza Borecka (pomiar PM₁₀ rozpoczęto w 2005 roku, a PM_{2,5} – w 2009 roku), jak również na stacji Zielonka (w ramach stowarzyszenia z EMEP od 2015 roku, przy czym seria dla PM_{2,5} z roku 2015 została unieważniona z powodu zbyt niskiej kompletności).

Na rysunku 5.4 i w tabeli 5.6 przedstawiono wartości średnie roczne stężeń pyłu zawieszonego PM₁₀ i PM_{2,5} na obu stacjach (dla dostępnych serii pomiarowych). Od roku 2008 wyniki podawane są dla warunków otoczenia (w poprzednich latach w odniesieniu do 20°C i 101,3 kPa).

Średnie roczne stężenie pyłu PM₁₀ w Puszczy Boreckiej w roku 2021 było o 19% mniejsze od średniej z okresu 2005-2020. Średnie roczne wartości stężenia pyłu PM₁₀ osiągnęły największe wartości w latach 2005, 2006, 2010 i 2014 (ok. 20 µg/m³). W krótszym okresie pomiarowym (2016-2021) najwyższą wartość średnią roczną pyłu zawieszonego PM₁₀ na stacji w Zielonce zanotowano w 2018 roku, a najniższą w 2020 r.

W latach 2009-2021 średnie roczne wartości stężenia pyłu PM_{2,5} układały się podobnie, jak pyłu PM₁₀ (poza rokiem 2012 na stacji Puszcza Borecka, gdy awaria pobornika pyłu PM₁₀ w okresie występowania wysokich stężeń pyłu mogła doprowadzić do zaniżenia wartości średniej rocznej). W roku 2021 stężenie pyłu PM_{2,5} osiągnęło wartość mniejszą niż średnia z lat 2009-2020 (o 22%). Była to jedna z mniejszych wartości we wszystkich analizowanych latach. Podobnie w Zielonce – najniższe wartości obserwowano w dwóch ostatnich latach.



Rys. 5.4. Średnie roczne stężenie pyłu zawieszonego PM₁₀ i PM_{2,5} na stacjach Puszcza Borecka i Zielonka.
Źródło danych: PMS

W roku 2021 poziom dopuszczalny dla wartości 24-godzinnej pyłu PM₁₀ (50 µg/m³) został przekroczony w ciągu 1 dnia w Puszczy Boreckiej i 7 dni w Zielonce. Najwięcej dni z przekroczeniami poziomu dopuszczalnego stężenia pyłu PM₁₀ w Puszczy Boreckiej

wystąpiło w 2006 roku (12); w kolejnych latach takich dni było po kilka. W Zielonce najczęściej przekroczeń notowano w latach 2017 i 2018 (13).

Udział pyłu PM_{2,5} w PM₁₀ był na ogół większy w Puszczy Boreckiej niż w Zielonce. Średni udział dla wspólnego okresu badań (2016-2021) wynosi 71,8% w Puszczy Boreckiej i 67,9% w Zielonce.

Tabela 5.6. Średnie roczne stężenie pyłu zawieszonego PM₁₀ i PM_{2,5} na stacji Puszcza Borecka i na stacji Zielonka. Źródło danych: PMS

Rok	pył PM ₁₀	pył PM _{2,5}	udział PM _{2,5} w PM ₁₀
	µg/m ³	µg/m ³	%
Puszcza Borecka			
2005	19,0	x	x
2006	20,6	x	x
2007	16,0	x	x
2008	16,1	x	x
2009	16,0	12,8	80,2
2010	18,8	15,2	81,2
2011	17,0	12,8	75,1
2012	16,0	13,8	86,3
2013	15,7	12,8	81,8
2014	20,0	13,8	69,3
2015	17,3	12,5	72,3
2016	15,7	11,4	72,6
2017	15,6	11,8	75,6
2018	16,8	12,1	72,0
2019	16,1	11,1	68,9
2020	12,9	9,1	70,7
2021	13,6	9,7	71,2
średnia	16,8	12,4	73,9
Zielonka			
2015	17,5	-	-
2016	15,6	12,2	78,1
2017	16,0	11,7	73,1
2018	19,8	13,9	70,3
2019	15,4	9,6	62,6
2020	14,7	8,6	58,4
2021	15,7	8,7	55,3
średnia	16,5	11,2	67,9

5.5.2. Metale ciężkie w pyłe PM10

W tabeli 5.7 oraz na rysunkach 5.5 i 5.6 przedstawiono średnie roczne stężenia metali ciężkich oznaczanych w pyłe PM10 w latach 2005-2021 na stacji Puszcza Borecka i w latach 2015-2021 na stacji Zielonka (dla tej stacji tylko As, Cd, Ni i Pb).

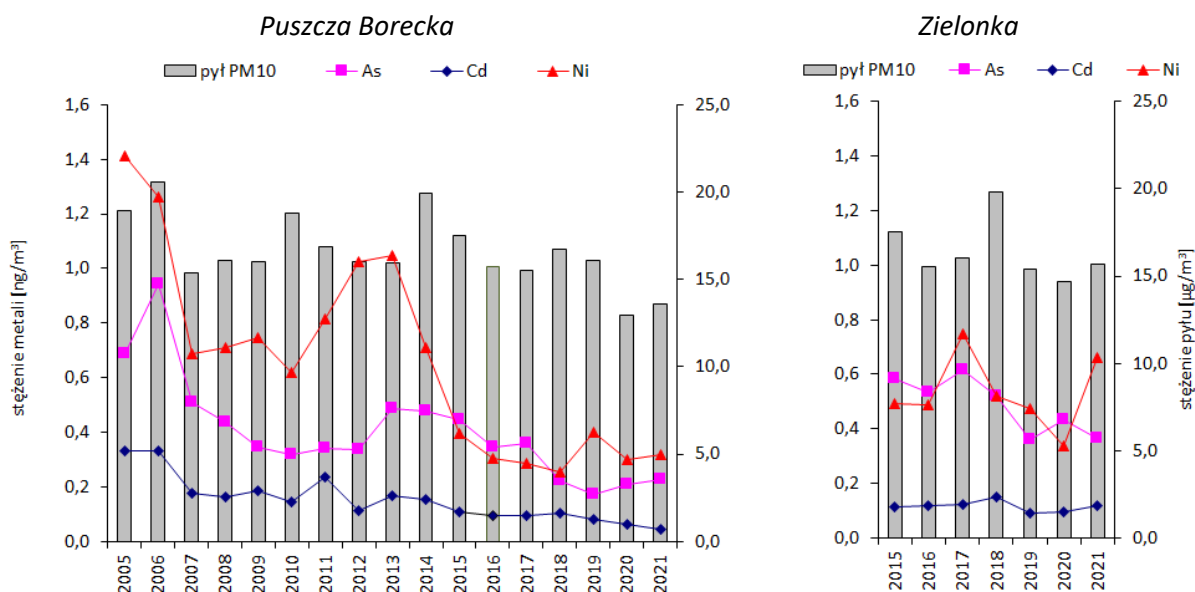
W największych ilościach w pyłe zawieszonym PM10 występują cynk i ołów. Najmniejszą zmienność i najniższe wartości średnie roczne w wieloleciu zanotowano dla arsenu i kadmu.

Tabela 5.7. Średnie roczne stężenia metali ciężkich w pyłe PM10 na stacji Puszcza Borecka w latach 2005-2021 i na stacji Zielonka w latach 2015-2021. Źródło danych: PMŚ

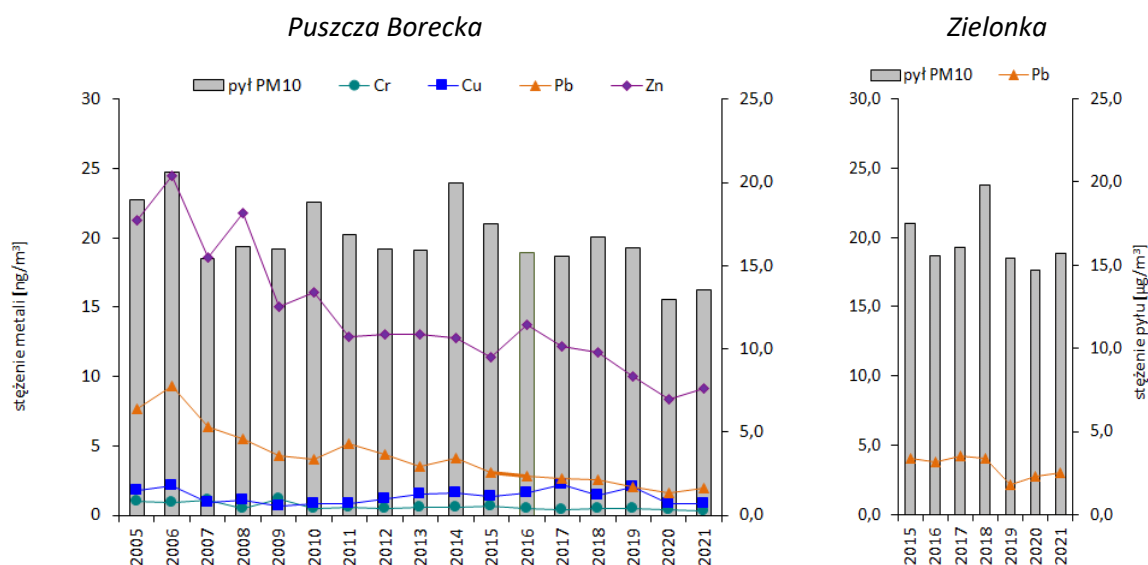
Rok	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	pył PM10
	[ng/m ³]	[ng/m ³]	[ng/m ³]	[ng/m ³]	[ng/m ³]	[ng/m ³]	[ng/m ³]	[μg/m ³]
Puszcza Borecka								
2005	0,69	0,33	1,05	1,79	1,41	7,67	21,27	19,0
2006	0,94	0,33	0,88	2,14	1,26	9,32	24,50	20,6
2007	0,51	0,18	1,08	0,90	0,69	6,39	18,55	15,4
2008	0,44	0,16	0,45	1,11	0,71	5,48	21,76	16,1
2009	0,34	0,19	1,18	0,68	0,75	4,32	15,03	16,0
2010	0,32	0,14	0,48	0,86	0,62	4,04	16,10	18,8
2011	0,34	0,23	0,55	0,80	0,81	5,16	12,91	16,9
2012	0,34	0,11	0,46	1,21	1,02	4,39	13,02	16,0
2013	0,48	0,17	0,61	1,56	1,05	3,54	13,04	15,9
2014	0,48	0,15	0,60	1,61	0,71	4,14	12,79	19,9
2015	0,44	0,11	0,63	1,34	0,40	3,04	11,38	17,5
2016	0,35	0,09	0,51	1,62	0,30	2,85	13,78	15,8
2017	0,36	0,10	0,38	2,23	0,29	2,64	12,15	15,5
2018	0,22	0,10	0,45	1,41	0,25	2,60	11,76	16,7
2019	0,17	0,08	0,45	2,08	0,40	2,01	9,97	16,1
2020	0,21	0,06	0,39	0,84	0,30	1,63	8,35	12,9
2021	0,23	0,04	0,29	0,81	0,32	1,99	9,13	13,6
2005-2020	0,41	0,16	0,64	1,39	0,69	4,33	14,77	16,8
Zielonka								
2015	0,58	0,12	x	x	0,49	4,02	x	17,5
2016	0,53	0,12	x	x	0,49	3,77	x	15,6
2017	0,62	0,12	x	x	0,75	4,24	x	16,0
2018	0,52	0,15	x	x	0,52	4,06	x	19,8
2019	0,36	0,09	x	x	0,47	2,15	x	15,4
2020	0,43	0,10	x	x	0,34	2,72	x	14,7
2021	0,37	0,12	x	x	0,66	3,00	x	15,7
2015-2020	0,51	0,12	x	x	0,51	3,49	x	16,5

W stosunku do wartości średnich z wielolecia 2005-2020 w roku 2021 na stacji Puszcza Borecka średnie stężenia wszystkich metali były mniejsze. Spadek wyniósł od 73% (Cd) do 38% (Zn), przy zmniejszeniu średniego rocznego stężenia pyłu PM10 o 19% w stosunku do wartości średniej z wielolecia. Największe wartości stężenia większości badanych metali miały miejsce w latach 2005 i 2006, co korelowało z maksymalną wartością średniego rocznego stężenia pyłu zawieszonego.

W krótszej serii pomiarowej dla Zielonki można zaobserwować spadek stężeń arsenu (o 28%) i ołowiu (o 14%) w stosunku do wartości średnich z lat (2015-2020) i wzrost stężeń kadmu (o 4%) i niklu (o 29%) przy spadku stężenia pyłu o 5%.



Rys. 5.5. Średnie roczne stężenia arsenu, kadmu i niklu w pyłe na tle stężenia pyłu PM10 na stacji Puszcza Borecka w latach 2005-2021 i na stacji Zielonka w latach 2015-2021. Źródło danych: PMŚ



Rys. 5.6. Średnie roczne stężenia chromu, miedzi, ołowiu i cynku w pyłe na tle stężenia pyłu PM10 na stacji Puszcza Borecka w latach 2005-2019 oraz stężenie ołowiu na tle stężenia pyłu na stacji Zielonka w latach 2015-2019. Źródło danych: PMŚ

Największe stężenia w pyłe PM10 zanotowano w wieloleciu i w roku 2021 na stacji Puszcza Borecka dla cynku i ołowiu (po kilka ng/m³), najmniejsze zaś dla kadmu (poniżej 0,1 ng/m³). Były to wartości mniejsze niż w pierwszych latach badania zawartości metali ciężkich w pyłe zawieszonym PM10 (Tab. 5.7). W latach 2015-2021 na stacji Zielonka uzyskano bardzo zbliżone (nieznacznie wyższe) poziomy arsenu, kadmu, niklu i ołowiu do obserwowanych na stacji Puszcza Borecka.

5.5.3. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w pyłe PM10

Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) była badana w pyłe zawieszonym PM10 na stacji Puszcza Borecka okresie 2008 – 2021, a na stacji Zielonka w okresie 2015-2021. W tabeli 5.8 i na rysunku 5.7 przedstawiono wartości liczbowe stężeń średnich rocznych siedmiu węglowodorów aromatycznych ze stacji Puszcza Borecka i Zielonka.

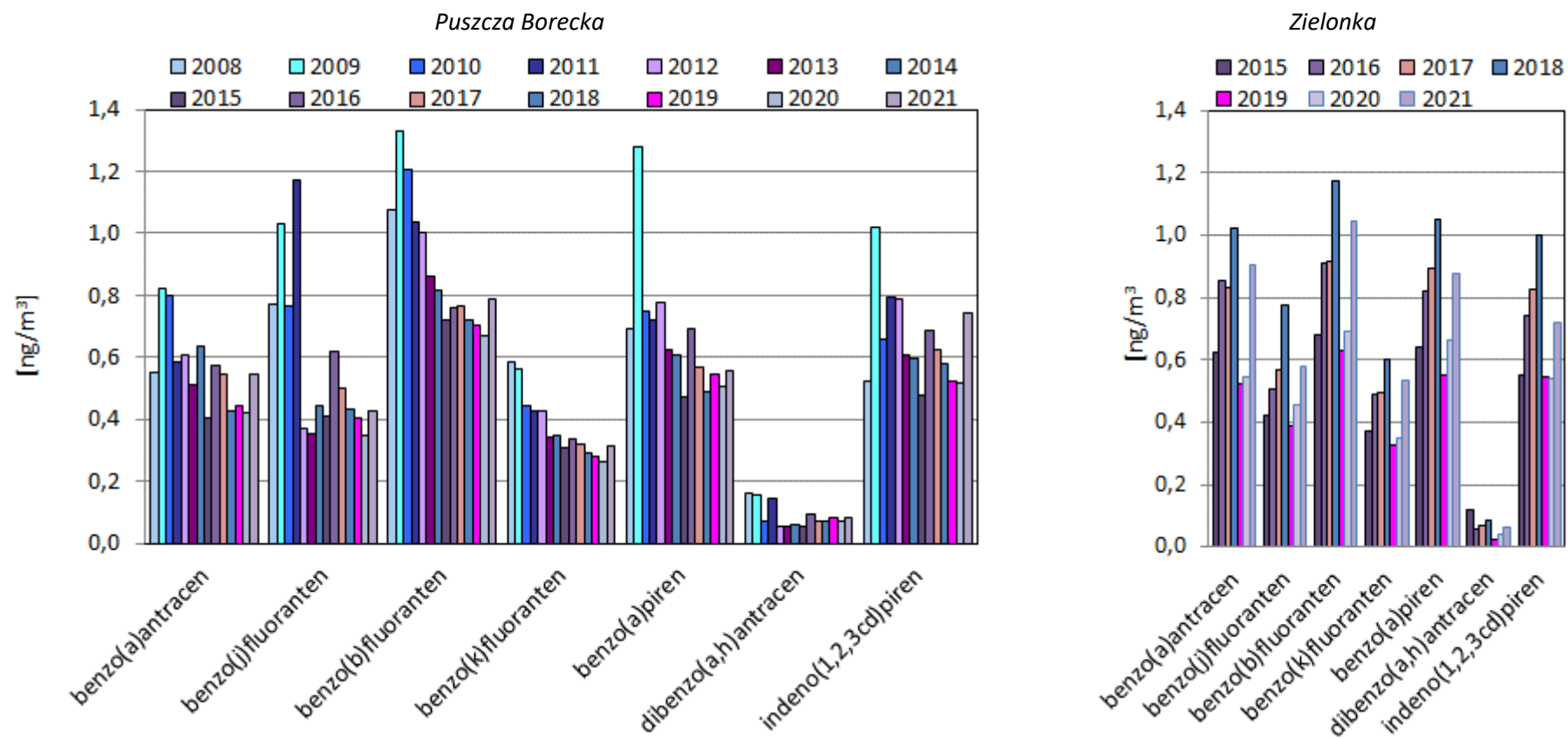
W największych ilościach w pyłe PM10 na stacji Puszcza Borecka występowały na ogół benzo(b)fluoranten, indeno(1,2,3-cd)piren i benzo(a)piren, a w najmniejszych – dibenzo(a,h)antracen. W stosunku do wartości średniej z trzynastu poprzednich lat (2008-2020) stężenie sumy WWA na stacji Puszcza Borecka było o 8% mniejsze. Odnotowano zmniejszenie średnich rocznych wartości stężenia wszystkich badanych WWA, za wyjątkiem indeno(1,2,3-cd)pirenu - Rys. 6.7. Względne różnice stężeń osiągnęły od -27% dla benzo(j)fluorantenu, przez -17% dla benzo(k)fluorantenu i benzo(a)pirenu do -3% dla benzo(a)antracenu i wreszcie do 15% dla indeno(1,2,3-cd)pirenu.

W 2021 r. stacji w Zielonce na pierwszych trzech miejscach odnotowano benzo(b)fluoranten, benzo(a)piren i benzo(a)antracen, a na ostatnim – dibenzo(a,h)antracen, a w wieloleciu 2015-2020: na pierwszych trzech miejscach: benzo(b)fluoranten, benzo(a)antracen i benzo(a)piren, a na ostatnim bez zmian. W Zielonce odnotowano w roku 2021 większe stężenia badanych węglowodorów niż w dwóch poprzednich latach, zbliżone do obserwowanych w latach 2016, 2017 i 2018.

Bardzo wyraźnie, na obydwu uwzględnionych w ocenie stacjach, zaznaczała się zmienność sezonowa stężeń poszczególnych WWA w pyłe – znacząco większe wartości notowano w pyłe PM10 zbieranym w chłodnej połowie roku niż w próbkach pyłu pochodzących z cieplej połowy roku.

Tabela 5.8. Średnie roczne wartości stężenia badanych WWA w pyłe PM10 na stacji Puszcza Borecka w latach 2008-2021 i na stacji Zielonka w latach 2015-2021. Źródło danych: PMŚ

Składnik [ng/m ³]	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2008-2020	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2015-2020
	Puszcza Borecka														Zielonka								
benzo(a)antracen	0,55	0,82	0,80	0,58	0,60	0,51	0,64	0,40	0,57	0,54	0,43	0,44	0,42	0,54	0,56	0,62	0,85	0,83	1,02	0,52	0,55	0,91	0,73
benzo(j)fluoranten	0,77	1,03	0,77	1,17	0,37	0,35	0,44	0,41	0,62	0,50	0,43	0,41	0,35	0,43	0,59	0,42	0,51	0,57	0,77	0,39	0,46	0,58	0,52
benzo(b)fluoranten	1,08	1,33	1,20	1,03	1,00	0,86	0,81	0,72	0,76	0,77	0,72	0,70	0,67	0,79	0,90	0,68	0,91	0,91	1,18	0,63	0,69	1,04	0,83
benzo(k)fluoranten	0,58	0,56	0,44	0,43	0,43	0,34	0,35	0,31	0,34	0,32	0,29	0,28	0,26	0,31	0,38	0,37	0,49	0,50	0,60	0,33	0,35	0,53	0,44
benzo(a)piren	0,69	1,28	0,75	0,72	0,78	0,63	0,61	0,47	0,69	0,57	0,49	0,55	0,51	0,56	0,67	0,64	0,82	0,89	1,05	0,55	0,66	0,88	0,77
dibenzo(a,h)antracen	0,16	0,16	0,07	0,14	0,06	0,05	0,06	0,05	0,09	0,07	0,07	0,08	0,07	0,08	0,09	0,12	0,06	0,07	0,09	0,03	0,04	0,06	0,07
indeno(1,2,3cd)piren	0,52	1,02	0,66	0,79	0,79	0,61	0,60	0,48	0,69	0,62	0,58	0,52	0,51	0,74	0,64	0,55	0,74	0,83	1,00	0,54	0,54	0,72	0,70
suma WWA	4,35	5,94	4,52	4,33	4,00	3,35	3,50	2,85	3,76	3,39	3,00	2,98	2,79	3,45	3,75	3,41	4,39	4,60	5,71	2,99	3,28	4,73	4,06
PM10 [µg/m ³]	16,1	16,3	18,8	17,0	16,0	15,7	19,9	17,4	15,8	15,6	16,8	16,1	12,9	13,6	16,5	17,5	15,6	16,0	19,8	15,4	14,7	15,7	16,5



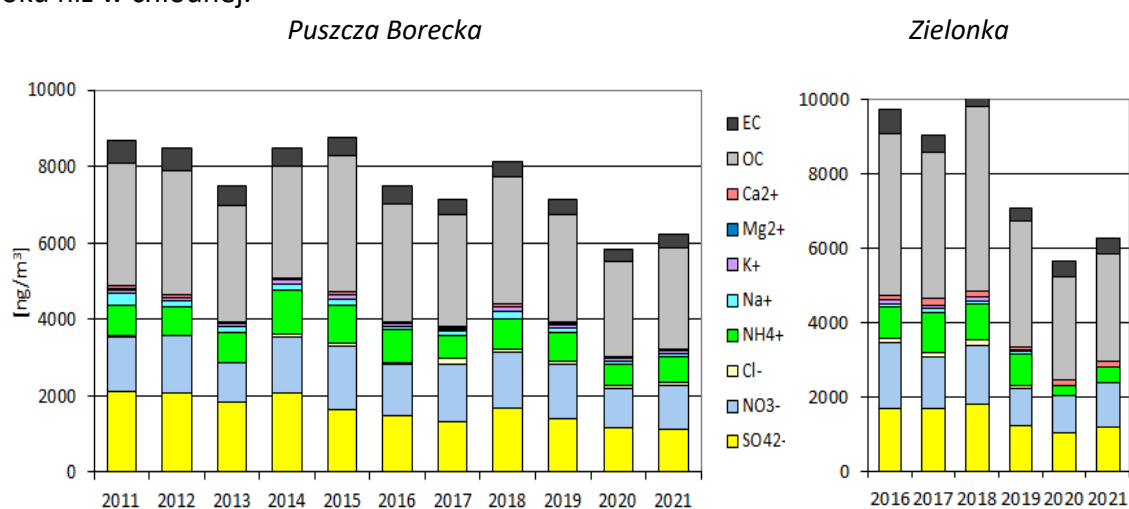
Rys. 5.7. Średnie roczne wartości stężenia badanych WWA w pyłe na stacji Puszcz Borecka w latach 2008-2021 i na stacji Zielonka w latach 2015 -2021.
 Źródło danych: PMS

5.5.4. Składniki w pyłe PM_{2,5}

Podobnie jak pył PM₁₀, również pył PM_{2,5} badany był tylko na stacjach Puszcza Borecka i Zielonka (z Zielonki prezentowane są dane z lat 2016-2021, gdyż seria pomiarowa z 2015 roku nie miała wymaganej kompletności). W pyłe PM_{2,5} oznaczane są wybrane jony: SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ oraz węgiel elementarny (EC) i organiczny (OC). Badania składu pyłu PM_{2,5} to najnowszy element programu pomiarowego, wprowadzany na stacjach europejskich zgodnie z wymaganiami *Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/50/WE z dnia 21 maja 2008 r. w sprawie jakości powietrza i czystszej powietrza dla Europy*. Dlatego serie pomiarowe są najkrótsze spośród omawianych w tym raporcie.

W największych ilościach w pyłe PM_{2,5} obserwowane są: węgiel organiczny, siarczany, azotany (jako zanieczyszczenia wtórne, stanowiące produkty przemiany tlenków siarki i azotu), a w najmniejszych – jony chlorkowe i magnezowe (Rys. 5.8). W kolejnych latach zmieniały się relacje pomiędzy stężeniami siarczanów i azotanów zarówno w Puszczy Boreckiej, jak i w Zielonce – raz jedno raz drugie jony odgrywały większą rolę w sumie kształtowaniu składu pyłu. Wszystkie składniki wykazały w Puszczy Boreckiej mniejsze stężenie średnie roczne w 2021 roku od wartości średnich z okresu 2011-2020. W Zielonce dla siarczanów, azotanów, jonu amonowego, potasu i obu form węgla stwierdzono mniejsze stężenia od średnich z lat 2016-2020. Zmiany te były związane ze zmianami stężenia pyłu zawieszonego PM_{2,5}.

Substancje oznaczone stanowiły w poszczególnych latach ok. 60-70% zebranego pyłu zawieszonego PM_{2,5}. Udział składników niewiadomych był zwykle większy w ciepłej połowie roku niż w chłodnej.



Rys. 5.8. Średnie roczne wartości stężenia badanych składników w pyłe PM_{2,5} na stacji Puszcza Borecka w latach 2011-2021 i na stacji Zielonka w latach 2016-2021. Źródło danych: PMŚ

W ciągu lat, w których wykonywano badania składu chemicznego pyłu PM_{2,5} nie zauważono jednoznacznych tendencji zmian średnich rocznych wartości stężeń składników badanych w pyłe zawieszonym PM_{2,5} – zmieniają się one z roku na rok, przyjmując raz większe, raz mniejsze wartości niż w poprzednich latach (Tab. 5.9).

Tabela 5.9. Średnie roczne wartości stężenia składników badanych w pyłe PM_{2,5} na stacji Puszcza Borecka w latach 2011-2021 i na stacji Zielonka w latach 2015-2021. Źródło danych: PMŚ

Rok	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	OC*	EC*	PM _{2,5}
	[ng/m ³]								[μg/m ³]	[μg/m ³]	
Puszcza Borecka											
2011	2104,7	1433,5	54,8	779,4	294,3	109,1	17,7	80,4	3,2	0,6	12,8
2012	2073,4	1482,9	29,5	741,0	149,3	92,7	13,8	52,8	3,3	0,6	13,8
2013	1831,1	1032,4	16,9	792,5	134,0	78,9	11,4	40,9	3,0	0,5	12,8
2014	2090,8	1438,3	81,8	1135,3	168,7	107,6	15,0	61,5	2,9	0,5	13,8
2015	1649,1	1660,7	56,3	1011,5	151,1	112,5	16,4	82,9	3,5	0,5	12,6
2016	1468,4	1356,9	52,8	850,9	99,8	73,0	8,4	36,3	3,1	0,5	11,3
2017	1333,2	1509,6	126,6	596,8	118,2	64,4	9,5	40,2	2,9	0,4	11,8
2018	1674,9	1448,5	88,7	813,0	185,2	100,1	14,6	78,2	3,3	0,4	12,1
2019	1393,6	1422,0	103,7	745,8	127,5	71,5	10,3	55,4	2,8	0,4	11,1
2020	1171,7	1016,1	86,8	537,7	99,8	63,7	12,6	47,8	2,5	0,3	9,2
2021	1103,2	1181,1	47,2	709,0	56,2	69,0	9,9	32,5	2,7	0,3	9,7
2011-2020	1679,1	1380,1	69,8	800,4	152,8	87,3	13,0	57,6	3,1	0,5	12,1
Zielonka											
2015	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2016	1701,5	1747,3	131,9	834,4	91,5	93,0	9,8	103,0	4,4	0,7	12,2
2017	1672,9	1407,4	119,0	1074,7	89,4	85,7	13,5	176,0	3,9	0,4	11,7
2018	1804,5	1583,1	137,2	980,4	82,3	89,1	9,0	159,6	5,0	0,4	13,9
2019	1222,0	993,5	100,9	819,7	73,0	58,4	4,3	87,0	3,4	0,3	9,6
2020	1034,4	990,2	120,8	281,8	93,2	66,3	11,1	156,5	2,8	0,4	8,6
2021	1173,0	1187,1	133,7	443,9	150,4	68,2	10,3	151,2	2,9	0,4	8,7
2016-2020	1487,1	1344,3	122,0	798,2	85,9	78,5	9,5	136,4	3,9	0,5	11,2

* oznaczenia dla Puszczy Boreckiej wykonane w Instytucie Podstaw Inżynierii Środowiska PAN w Zabrze dla Zielonki w Centralnym Laboratorium Badawczym Oddział we Wrocławiu, Pracowni w Jeleniej Górze

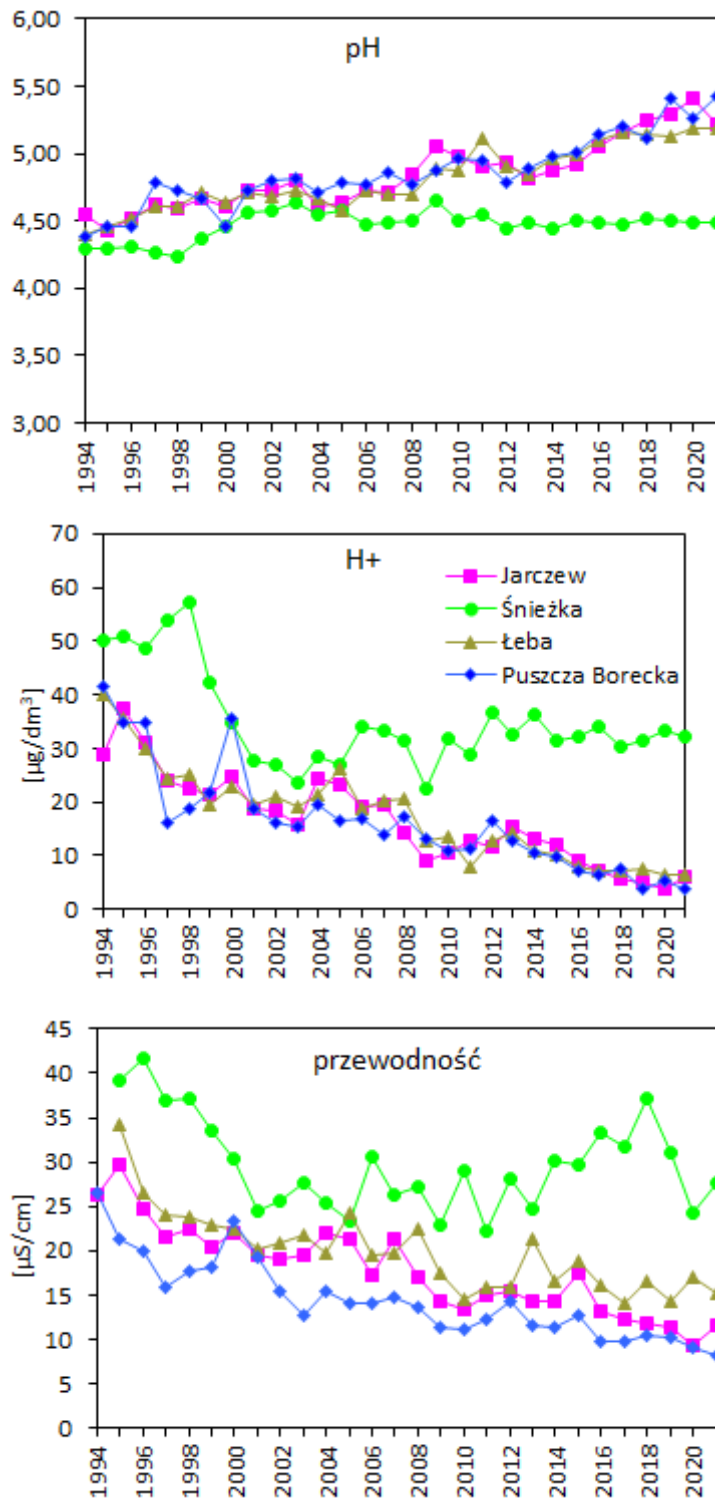
6. Zanieczyszczenie opadów atmosferycznych w 2021 roku na tle wielolecia

6.1. Odczyn wody opadowej

Jednym z zasadniczych czynników charakteryzujących właściwości zakwaszające opadów atmosferycznych jest zawartość i dopływ jonów wodorowych do podłoża, których miarę stanowi odczyn opadu (pH).

Od wielu lat, na skutek obecności substancji zakwaszających w atmosferze, odczyn opadów jest kwaśny (pH poniżej 5,6). W latach 80-tych na niektórych stacjach wartość odczynu pH oscylowała wokół 4. W latach 90-tych w wyniku zmniejszania emisji gazów zawierających dwutlenek siarki i dwutlenek azotu pH opadu zaczęło bardzo wyraźnie wzrastać. W roku 2021 wartość średnia roczna tego wskaźnika wahała się od 4,49 na Śnieżce do 5,42 w Puszczy Boreckiej, przy wartościach 5,18 w Łebie i 5,21 w Jarczewie. Średnie wartości pH w roku 1994 mieściły się w granicach od 4,30 na Śnieżce do 4,54 w Jarczewie (Rys. 6.1, Tab. 6.2). Po okresie spadku pH w latach 2003 – 2005 nastąpił wzrost wartości – najwyraźniejszy w Jarczewie. Na tej stacji przekroczona została po raz pierwszy w dziejach pomiarów prowadzonych na stacjach EMEP w Polsce granica pH=5 (w 2009 roku). Następnie, po obniżeniu wartości pH

na stacjach nizinnych w roku 2012, w kolejnych latach znów wykazywało ono tendencję rosnącą, osiągając zbliżone wartości na tych trzech stacjach. Odczyn opadu na stacji wysokogórskiej utrzymywał się na niższym poziomie i nie wykazywał takiej tendencji rosnącej, wskutek czego w ostatnich latach wzrosły różnice pomiędzy wartościami pH opadu w górach i na nizinach.

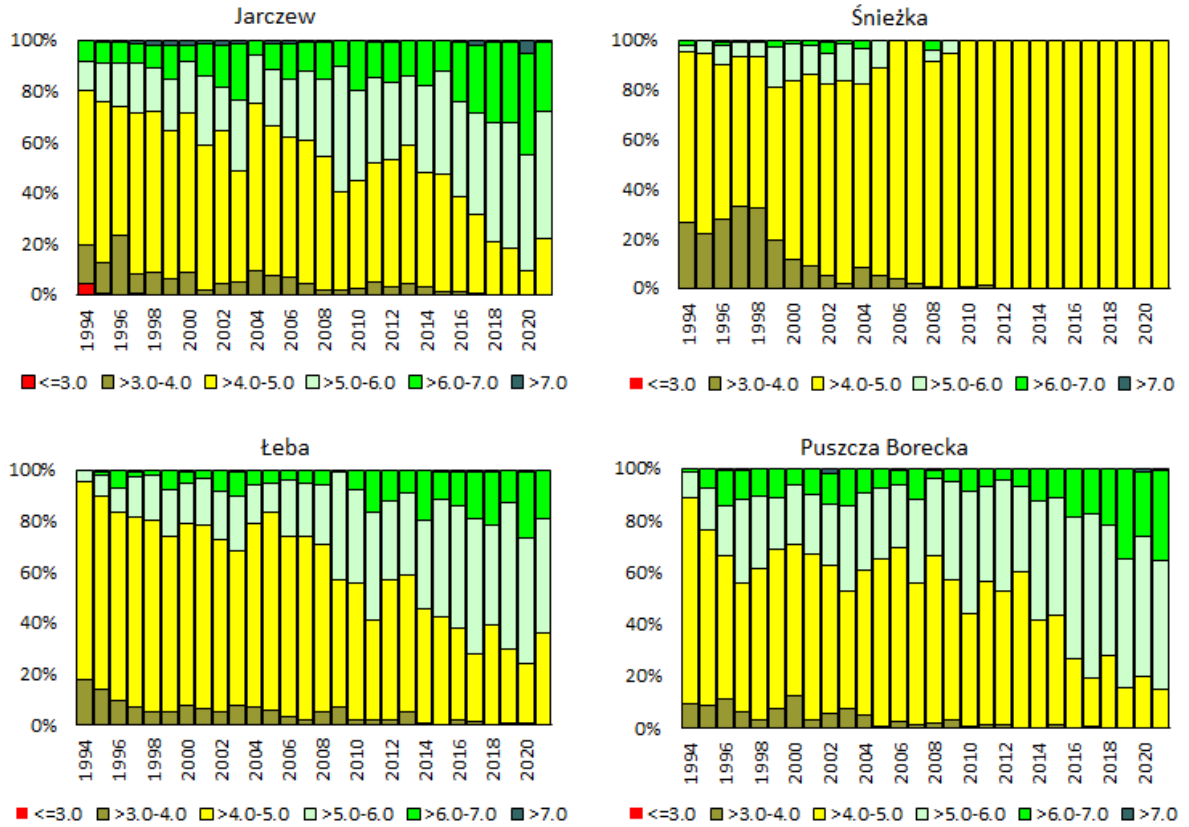


Rys. 6.1. Wskaźnik pH, stężenie jonów wodorowych i przewodność elektrolityczna opadów atmosferycznych na stacjach tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce w latach 1994-2021. Źródło danych: PMS

Odpowiadające tym wskaźnikom stężenia jonów wodorowych były największe na Śnieżce, przy czym znacząco malały od roku 1998 do roku 2005, by w kolejnych latach pozostawać na zbliżonym poziomie. Podobną tendencję widać również na stacjach nizinnych, przy czym po roku 2005 utrzymała się tendencja malejąca stężenia jonów wodorowych.

Widoczny na rysunku 6.1 wyraźny spadek wartości średnich rocznych przewodności elektrolitycznej właściwej opadów świadczy o mniejszej mineralizacji opadów wskutek mniejszej zawartości m.in. związków będących prekursorami silnych kwasów. Wartość przewodności elektrolitycznej właściwej obniżała się konsekwentnie na wszystkich stacjach nizinnych do roku 2010 (najniższa wartość w Puszczy Boreckiej 11,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$) po czym w roku 2011 zanotowano jej niewielki wzrost w Jarczewie i Puszczy Boreckiej, a w 2012 roku - w Łebie. W roku 2015 nastąpił na wszystkich stacjach nizinnych wzrost wartości przewodności w stosunku do wartości z roku poprzedniego, a w dwóch kolejnych latach wszędzie na nizinach zanotowano spadki. W latach 2018, 2019 i 2020 w Jarczewie i Puszczy Boreckiej wartości były niemal identyczne, a w Łebie nieco wyższe, zwłaszcza w roku 2018 i 2020. Od 2005 roku na stacji wysokogórskiej przewodność opadów systematycznie wzrastała, przy skokowych zmianach z roku na rok. W stosunku do wartości maksymalnych z początku lat 90-tych średnie roczne wartości przewodności były w roku 2021 mniejsze o 69% w Puszczy Boreckiej, 56% w Łebie i Jarczewie i 29% na Śnieżce. Najniższe wartości przewodności w całym okresie 1994 – 2021 miały miejsce na stacji Puszcza Borecka, a najwyższe na Śnieżce.

Rozkład częstości opadów o pH w określonych przedziałach na stacjach (Rys.6.2, Tab.6.1) wskazuje w większości lat, zwłaszcza na początku analizowanego wielolecia, na największy udział próbek o odczynie z przedziału 4,0-5,0. W okresie 1994-2021 widoczne jest wyraźne przesunięcie na histogramach dla wszystkich stacji w kierunku wyższych wartości pH – zwiększała się systematycznie częstość opadów w przedziałach 5,0-6,0 i 6,0-7,0 na stacjach nizinnych i 4,0-5,0 na stacji wysokogórskiej. W rezultacie w roku 2021 odczynem z przedziału 4,0-5,0 charakteryzowało się 100% próbek opadów na Śnieżce (taka sama sytuacja od 2012 roku), 36,2% próbek z Łeby, 22,0% próbek z Jarczewa i 14,9% z Puszczy Boreckiej. Na stacjach nizinnych najwięcej próbek w tym roku odnotowano w przedziale pH 5,0-6,0 – odpowiednio 44,7% w Łebie, 49,6% w Puszczy Boreckiej i 50,0% w Jarczewie. Warto zauważyć, że na stacji wysokogórskiej na Śnieżce malał też udział próbek o najwyższych wartościach odczynu - w latach 1994-2009 występowały opady o pH z zakresu 3,0-7,0, a w latach 2010-2021 – tylko z zakresu 4,0-5,0. W 2021 roku nie odnotowano próbek opadów o odczynie z przedziału 3,0-4,0 po raz jedenasty na Śnieżce (w roku 2009, a następnie w latach 2012-2021); taka sytuacja miała miejsce po dwa razy w Łebie i Jarczewie oraz pięć razy w Puszczy Boreckiej. Opady o $\text{pH} > 7$ występowały sporadycznie, najczęściej i najwcześniej na stacji Jarczew. W 2021 roku odnotowano ich wystąpienie tylko w Jarczewie i Puszczy Boreckiej (po 0,8% przypadków).



Rys. 6.2. Częstość występowania pH wody opadowej na stacjach tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce w latach 1994-2021. Źródło danych: PMŚ

Tabela 6.1. Częstość występowania pH wody opadowej (%) na stacjach tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce w latach 1994-2021. Źródło danych: PMS

Stacja	Przedział wartości pH	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021
Jarczew	≤ 3,00	4,7	0,7		0,7																								
	> 3,00-4,00	15,8	11,7	23,1	7,1	8,4	6,2	8,9	1,7	4,4	5,1	9,6	7,1	6,5	4,0	1,6	2,0	2,3	4,6	2,7	4,4	2,7	1,0	0,8	0,7				
	> 4,00-5,00	63,3	63,6	51,3	63,6	63,5	58,2	62,4	57,0	60,1	43,4	65,7	59,3	55,3	56,4	52,7	38,2	42,4	46,8	50,0	54,4	45,1	46,0	37,9	30,9	20,8	18,4	9,2	22,2
	> 5,00-6,00	12,0	14,9	16,9	19,5	17,3	20,5	20,4	27,3	17,0	27,9	18,7	22,2	22,8	27,5	30,2	49,3	35,6	33,9	30,9	27,2	34,2	41,0	37,1	39,7	46,9	49,0	45,8	50,0
	> 6,00-7,00	8,9	8,4	8,7	7,8	8,4	13,0	6,4	12,8	16,3	22,1	6,0	10,0	13,8	11,4	14,7	10,5	19,7	13,8	15,5	14,0	18,0	12,0	23,4	26,5	31,3	31,6	40,0	27,0
	> 7,00		0,7	0,6	1,3	2,4	2,1	1,9	1,2	2,2	1,5		1,4	1,6	0,7	0,8			0,9	0,9				0,8	2,2	1,0	1,0	5,0	0,8
Śnieżka	≤ 3,00																												
	> 3,00-4,00	26,5	21,9	27,6	33,2	32,5	19,1	11,2	9,0	4,8	1,8	8,1	4,9	3,6	1,5	0,5		0,5	1,2										
	> 4,00-5,00	68,6	73,0	62,6	60,0	60,5	61,7	72,1	77,4	77,5	81,6	73,9	83,8	95,9	98,5	91,0	94,8	99,5	98,8	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	> 5,00-6,00	2,7	5,1	7,5	5,8	6,1	16,2	15,3	11,3	12,4	14,8	14,7	11,3	0,5		4,5	5,2												
	> 6,00-7,00	2,2		1,4	1,0	0,9	3,0	1,4	1,8	4,3	1,8	3,3				4,0													
	> 7,00			0,9					0,5	1,0																			
Łeba	≤ 3,00																												
	> 3,00-4,00	18,0	13,9	9,5	6,7	5,1	5,2	7,8	6,1	5,0	7,8	6,9	5,8	3,0	1,9	5,4	6,9	2,1	1,8	1,7	5,0	0,9		2,1	1,1		0,7	0,6	
	> 4,00-5,00	77,3	75,7	73,9	74,8	75,3	68,4	71,1	72,1	67,8	60,1	72,3	77,4	71,0	72,3	65,3	49,7	53,6	39,5	55,3	53,6	44,8	42,1	36,1	27,0	38,9	29,1	23,7	36,2
	> 5,00-6,00	4,7	8,3	9,5	15,6	17,7	18,7	15,5	18,4	18,6	21,9	15,1	11,7	22,1	20,6	23,4	42,8	36,4	42,2	30,7	32,1	34,5	46,2	47,9	52,9	39,7	57,4	48,8	44,7
	> 6,00-7,00		1,4	7,1	2,2	1,9	7,7	4,9	3,4	8,6	9,4	5,7	5,1	3,9	5,2	6,0	0,7	7,9	16,5	12,3	9,3	19,8	11,0	13,2	18,4	20,6	12,8	26,3	19,1
	> 7,00		0,7		0,7			0,7			0,8													0,7	0,7	0,6	0,8		0,6
Puszcza Borecka	≤ 3,00																												
	> 3,00-4,00	9,5	8,8	10,9	6,2	3,2	7,7	12,2	2,9	5,6	7,4	4,9	0,7	2,3	1,4	1,9	3,0	0,7	1,5	1,3			1,5		0,6				
	> 4,00-5,00	79,1	67,4	55,5	49,8	58,3	61,0	58,3	64,0	57,1	45,3	55,7	64,1	66,9	54,6	64,6	53,7	43	54,6	51,3	60,2	41,7	41,7	26,8	18,6	28,0	15,4	20,0	14,9
	> 5,00-6,00	10,1	16,3	19,0	32,2	27,8	20,1	23,1	23,2	23,2	33,1	29,7	27,6	24,6	31,9	29,7	38,1	47,4	36,9	42,9	32,5	45,6	45,5	54,3	63,5	50,0	49,6	53,8	49,6
	> 6,00-7,00	1,3	7,5	13,9	10,7	10,2	11,2	6,4	9,9	12,0	14,2	9,7	7,6	5,4	12,1	3,2	5,2	8,9	6,9	4,5	7,32	12,6	11,4	18,8	17,3	22,0	35,0	24,6	34,7
	> 7,00			0,7	1,1	0,5					2,1				0,8		0,6												1,5
Stacja	Przedział wartości pH	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021

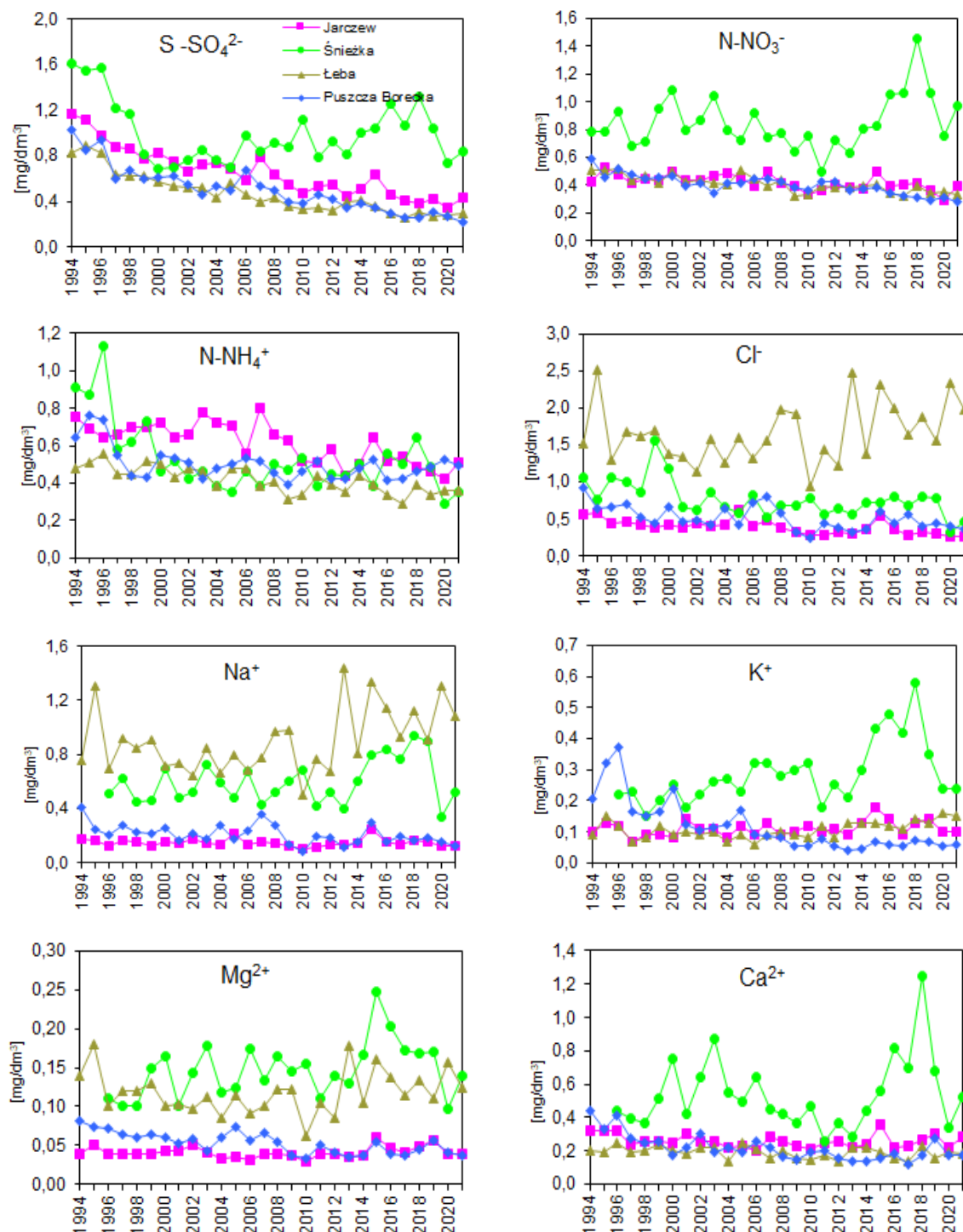
6.2. Stężenia i ładunki głównych jonów

Stężenie jonów siarczanowych w opadach malało stopniowo od roku 1994 na stacjach nizinnych. Na stacji wysokogórskiej spadek został zahamowany w roku 2000 i w następnych latach notowano wahania stężenia SO_4^{2-} , z tendencją wzrostową po roku 2005 i zmianami z roku na rok w okresie 2015-2021 (szczególnie zarysowanymi w latach 2019-2020). Stężenia siarczanów na stacjach nizinnych były zbliżone, a w ostatnich 9 latach w Łebie i w Puszczy Boreckiej wartości były bardzo zbliżone lub wręcz równe. We wcześniejszych latach najniższe wartości notowano na ogół w Łebie (Rys. 6.3; Tab. 6.2). Najwyższe stężenia notowano na Śnieżce. Średnie roczne stężenie SO_4^{2-} w roku 2021 było mniejsze niż w roku 1994 o 79% w Puszczy Boreckiej, o 65% w Łebie, o 63% w Jarczewie i o 48% na Śnieżce. Na wszystkich stacjach stężenie jonów siarczanowych w roku 2021 było mniejsze niż wartość średnia z lat 1994-2020. Ładunki jonu siarczanowego (Rys. 6.4) docierające do podłoża były od roku 1995 bardzo podobnej wielkości na wszystkich stacjach, poza Śnieżką. Na Śnieżce, ze względu na dużo większe opady niż w rejonie pozostałych stacji i wyższe stężenia, ładunki docierające do podłoża były znacznie większe niż na nizinach. W Jarczewie, Łebie i Puszczy Boreckiej obserwuje się spadki, szczególnie w pierwszej połowie analizowanego wielolecia. Ładunki siarczanów wniesione do podłoża z opadami były w roku 2021 na wszystkich stacjach mniejsze niż średnie w wieloleciu, a względne różnice wyniosły od -32% w Jarczewie, -47% w Łebie i -58% w Puszczy Boreckiej; na Śnieżce zanotowano w 2019 roku ładunek niższy o 7% od średniego w wieloleciu.

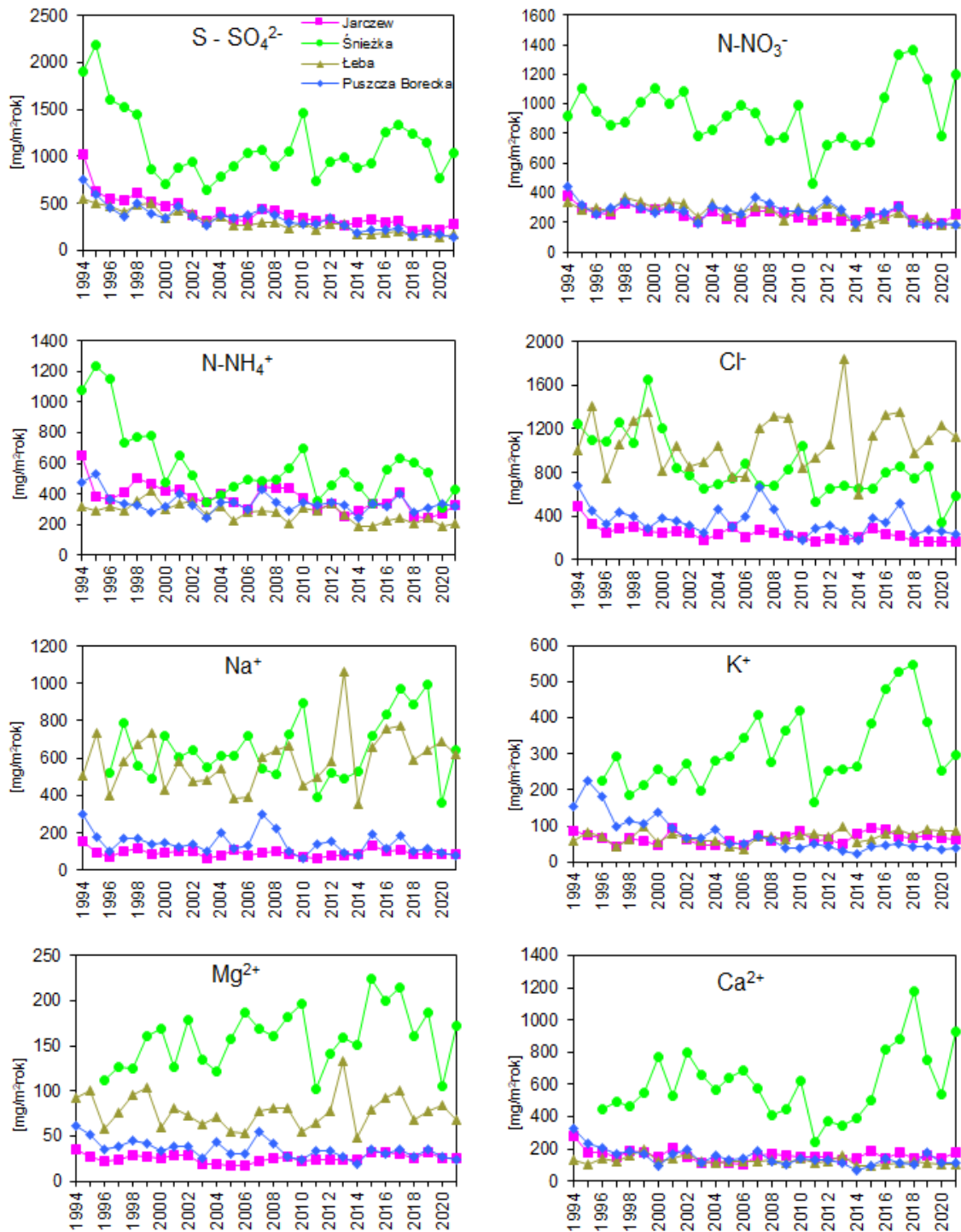
Przebiegi stężeń jonu azotanowego w większym stopniu uwidoczniają różnice pomiędzy stacją na Śnieżce i pozostałymi stacjami. Stężenia na Śnieżce w ciągu wielolecia wahały się z roku na rok, osiągając najniższą wartość w 2011 roku, a największe w latach 2000, 2017, 2018 i 2019. Zmienność stężenia jonu azotanowego na Śnieżce w kolejnych latach była dużo większa niż na pozostałych stacjach, gdzie wartości były niższe i bardzo do siebie zbliżone w poszczególnych latach. Podobny obraz przedstawiają ładunki docierające do podłoża, a różnica pomiędzy stacją na Śnieżce a stacjami nizinnymi jest jeszcze większa ze względu na wyższe opady w rejonie Karkonoszy. Na pozostałych stacjach ładunki azotanów docierające do podłoża były bardzo podobne i mniej zróżnicowane z roku na rok. W stosunku do wartości średniej z wielolecia 1994-2020 ładunki azotanów wniesione do podłoża w roku 2021 były mniejsze o 2% w Jarczewie, o 31% w Łebie i o 35% w Puszczy Boreckiej, a większy o 29% zaobserwowano na Śnieżce.

Inaczej kształtowała się zmienność jonu amonowego w okresie 1994–2021. Od roku 2000 do 2009 oraz w latach 2013, 2015 i 2017 najwyższe stężenia tego jonu obserwowano na stacji w Jarczewie. Na pozostałych stacjach w tym okresie były one na ogół nieco niższe i zbliżone do siebie. W latach 2012-2014 niemal identyczne stężenia NH_4^+ odnotowano na Śnieżce i w Puszczy Boreckiej, a nieco niższe – w Łebie. W 2015 roku wzrosło stężenie w Puszczy Boreckiej, a w Łebie i na Śnieżce było prawie takie samo. W kolejnych dwóch latach stężenia w Jarczewie i na Śnieżce były zbliżone do siebie i większe od notowanych w Puszczy Boreckiej i Łebie, gdzie były najmniejsze. W latach 2018 i 2019 wartości notowane w Puszczy Boreckiej i Jarczewie były bardzo zbliżone do siebie; w 2019 dołączyła do nich wartość ze Śnieżki; w kolejnych dwóch latach notowano zarówno wzrosty, jak i spadki – w zależności od stacji, by w 2021 zrównać się parami - na Śnieżce i w Łebie, jako najmniejsze oraz w Jarczewie i Puszczy Boreckiej, jako nieco większe. W większości analizowanych lat najmniejsze było stężenie NH_4^+ w Łebie. Wartości te w stosunku do lat, gdy były największe (1994-1996), były

w 2021 roku o 23-32% mniejsze na stacjach nizinnych i o 62% mniejsze na stacji wysokogórskiej. Inaczej kształtowały się ładunki jonu amonowego. Były one na ogół zawsze najwyższe na Śnieżce, gdzie między rokiem 1994 a rokiem 1999 znacznie przewyższały wartości notowane na pozostałych stacjach. W okresie późniejszym ładunki roczne na wszystkich stacjach były podobne (z wyjątkiem lat 2010, 2013, 2016 - 2019 na Śnieżce). Najwyższy ładunek roczny zaobserwowano na Śnieżce (w roku 1995), natomiast najniższy w Łębie (2017). W stosunku do średnich z wielolecia wartości z roku 2021 były mniejsze: na Śnieżce o 28%, w Łębie o 26%, w Jarczewie o 13% i w Puszczy Boreckiej o 7%.



Rys. 6.3. Stężenia głównych jonów w wodzie opadowej na stacjach tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce w latach 1994-2021. Źródło danych: PMŚ



Rys. 6.4. Ładunki głównych jonów w wodzie opadowej na stacjach tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce w latach 1994-2021. Źródło danych: PMS

Największe stężenia chlorków i największą zmienność wartości z roku na rok obserwowano w całym okresie na stacji w Łebie (wpływ aerozolu morskiego), a najniższe w Jarczewie, a w kilku latach także w Puszczy Boreckiej, gdy zrównały się wartości notowane na tych dwóch stacjach. W Jarczewie i w Puszczy Boreckiej przebiegi stężenia chlorków były podobne – mało zróżnicowane z roku na rok. Najwyższe stężenia zanotowano w latach 1995, 2013, 2015 i 2020 w Łebie, a najniższe w roku 2021 w Puszczy Boreckiej. Inny charakter miał przebieg ładunków rocznych. Były one bardziej zmienne z roku na rok i wyższe na stacjach w Łebie i na Śnieżce niż na pozostałych dwóch stacjach. W stosunku do wartości średniej z wielolecia 1994-2020 ładunek chlorków wniesiony do podłoża z opadami był w roku 2021 mniejszy o 28% w Jarczewie, o 32% na Śnieżce i o 35% w Puszczy Boreckiej, a większy o 4% w Łebie.

Podobny obraz widać dla sodu – stężenia i ładunki układały się inaczej na stacjach w Łebie i na Śnieżce, a inaczej w Jarczewie i Puszczy Boreckiej. Na stacji nadmorskiej i wysokogórskiej wartości stężeń były wyższe, a zmienność większa niż na pozostałych stacjach. W 2021 roku odnotowano większe stężenia sodu od średniej wieloletniej tylko w Łebie (o 18%), a mniejsze w Puszczy Boreckiej (o 43%), w Jarczewie (o 15%) i na Śnieżce (o 8%). Podobne do przebiegów stężeń były przebiegi ładunków Na^+ , przy czym nastąpiło większe zbliżenie wartości ze Śnieżki i Łeby. Średnie stężenie sodu w wieloleciu było największe w Łebie, a ładunek – na Śnieżce.

W przypadku kationu magnezu (także w dużym stopniu pochodzenia morskiego) najwyższe wartości i największą zmienność stężeń notowano na Śnieżce, a nieco mniejsze stężenia i zmienność w Łebie. Tylko w Puszczy Boreckiej widać powolny spadek stężenia jonu magnezowego w wieloleciu, zahamowany w ostatnich 7 latach. Wartości w roku 2021 były większe od średniej z okresu 1994-2020 o 2% na Śnieżce, o 7% w Łebie i mniejsze o 4% w Jarczewie i o 29% w Puszczy Boreckiej. Najwyższe ładunki i ich największą zmienność zanotowano na Śnieżce. Tam też widać wzrost ładunków w wieloleciu (do roku 2010 i w latach 2015-2017, po krótkotrwałym spadku). Ładunki Mg^{2+} w Łebie były mniejsze i mniej zróżnicowane z roku na rok niż na Śnieżce. Najmniejsze ładunki w wieloleciu notowano w Jarczewie i były one zbliżone do obserwowanych w Puszczy Boreckiej, zwłaszcza w ostatnich dziewięciu latach.

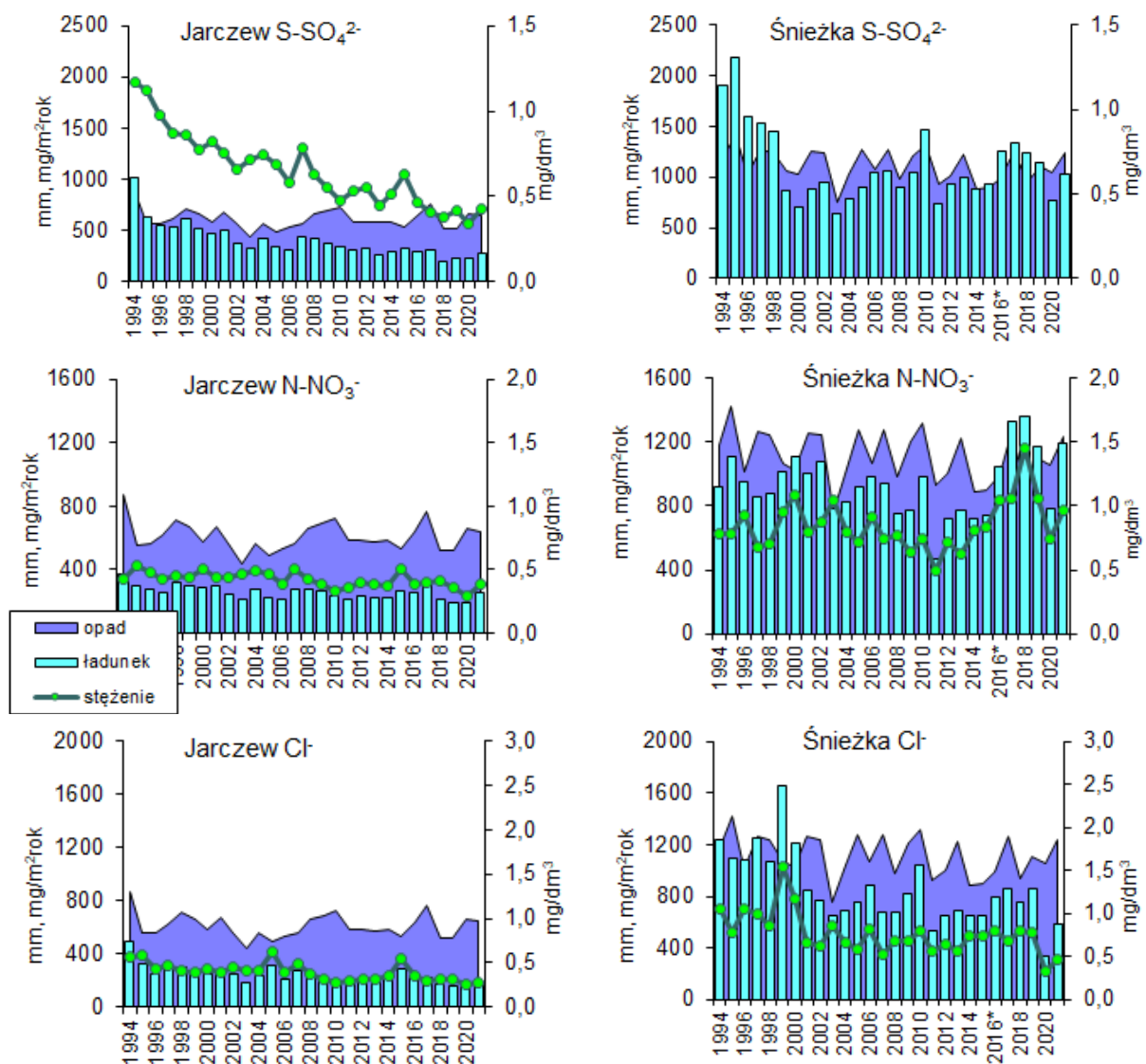
Stężenie kationu potasowego rosło powoli od roku 1996 (z zahamowaniem w latach 2011-2013) na stacji na Śnieżce, a malało wyraźnie na stacji w Puszczy Boreckiej (od wartości największych w pierwszych trzech latach do najmniejszych w ostatnich trzynastu latach). W Jarczewie i w Łebie zmienność stężenia tego kationu w wieloleciu była niewielka, a stężenia niskie i bliskie sobie. Jedno z najwyższych (w roku 1996) i najniższe (w 2013) stężenie kationu potasowego zanotowano w Puszczy Boreckiej. Względna różnica wyniosła w tych latach 90%. Na innych stacjach różnice pomiędzy wartościami maksymalnymi i minimalnymi były mniejsze. W ostatnich latach znacząco wzrosło stężenie potasu na Śnieżce, gdzie w 2018 roku odnotowano maksimum, ale w 2020 i 2021 roku stężenia wróciły do wartości z początkowego okresu. Ładunki potasu docierające do podłoża były w okresie wielolecia, a szczególnie w ostatnich latach, znacznie większe na Śnieżce niż na pozostałych trzech stacjach. Na Śnieżce obserwowano wzrost ładunków kationu K^+ (z zahamowaniem w latach 2011 - 2014), a na stacji Puszcza Borecka powolny spadek. Na dwóch pozostałych stacjach ładunki były niskie i nie zmieniały się wiele w poszczególnych latach.

Wartości i zmienność stężenia kationów wapnia Ca^{2+} na Śnieżce były przez niemal wszystkie lata wyższe niż na pozostałych stacjach, gdzie obserwowano stężenia niższe i podobne do siebie. Stężenie na Śnieżce w latach 1998 - 2003 wzrastało, wykazując dużą zmienność, a na pozostałych stacjach nieznacznie malało. Od roku 2003 na Śnieżce obserwowano

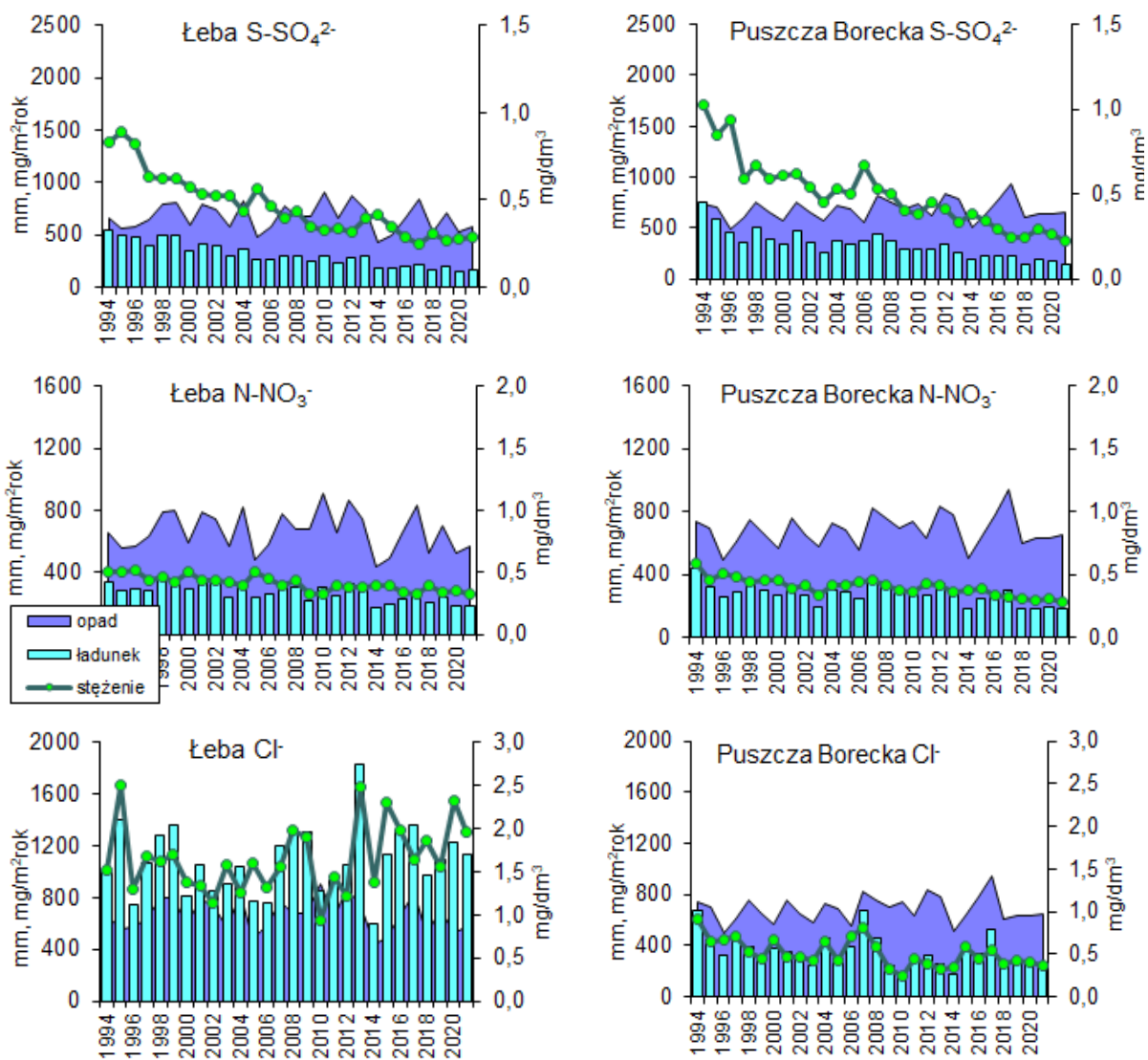
konsekwentny spadek stężenia wapnia aż do poziomu pozostałych stacji w roku 2011 i 2013, a następnie wzrost w latach 2014-2018 i spadek w 2019 do poziomu z roku 2017 i w 2020 do niemal najniższego, a potem wzrost w 2021 r. W stosunku do wartości średniej z wielolecia uzyskano w roku 2021 roku wartości stężeń niższe o 29% w Puszczy Boreckiej i o 4% w Łebie, równe na Śnieżce, a wyższe o 8% w Jarczewie. Na wszystkich stacjach, poza Śnieżką, ładunki Ca^{2+} docierające do ziemi miały podobne wartości i wykazywały powolny trend malejący.

Podsumowując powyższe informacje o stężeniach i ładunkach jonów docierających z opadami do podłoża w wieloleciu można zauważyć, że dwie stacje – zlokalizowane na Śnieżce i w Łebie – wyróżniają się często wyższymi wartościami stężeń i ładunków niż dwie pozostałe stacje. Wyraźnie zaznacza się tu wpływ masywu górskiego w przypadku Śnieżki i obszaru morskiego w przypadku Łeby.

Tę odmienność - szczególnie stacji na Śnieżce - zauważyć można analizując rysunki 6.5 i 6.6. Przedstawiono na niej przebiegi stężeń i ładunków trzech anionów: siarczanowego, azotanowego i chlorkowego na tle rocznych sum opadów.



Rys. 6.5. Zmienność stężeń i ładunków głównych anionów w wieloleciu na stacjach tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce (Jarczew i Śnieżka) w latach 1994-2021. Źródło danych: PMS



Rys. 6.6. Zmienność stężeń i ładunków głównych anionów w wieloleciu na stacjach tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce (Łeba i Puszcza Borecka) w latach 1994-2021. Źródło danych: PMŚ

Tabela 6.2. Stężenie składników wody opadowej i mokra depozycja na stacjach tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce w latach 1994-2021. Źródło danych: PMS

Rok	Jarczew											
	h	S-SO ₄ ²⁻	N-NO ₃ ⁻	N-NH ₄ ⁺	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	pH	H _{obl} ⁺	przew.
	mm	stężenie średnie roczne [mg/dm ³]									μg/dm ³	μS/cm
1994	873,1	1,17	0,43	0,75	0,56	0,18	0,10	0,040	0,32	4,54	28,7	26,4
1995	557,6	1,12	0,53	0,69	0,58	0,17	0,13	0,050	0,32	4,43	37,3	29,6
1996	564,2	0,98	0,48	0,64	0,44	0,13	0,12	0,040	0,32	4,51	30,9	24,6
1997	616,4	0,87	0,42	0,66	0,47	0,17	0,07	0,040	0,24	4,62	23,9	21,6
1998	718,0	0,86	0,45	0,70	0,42	0,16	0,09	0,040	0,26	4,59	22,4	22,4
1999	667,3	0,77	0,44	0,70	0,39	0,13	0,09	0,040	0,26	4,67	21,4	20,5
2000	579,7	0,82	0,50	0,72	0,43	0,16	0,08	0,043	0,25	4,61	24,6	21,9
2001	675,2	0,75	0,44	0,64	0,39	0,15	0,14	0,043	0,30	4,73	18,7	19,5
2002	560,4	0,66	0,44	0,66	0,45	0,18	0,11	0,050	0,26	4,73	18,4	19,1
2003	440,2	0,72	0,47	0,78	0,41	0,15	0,11	0,042	0,26	4,80	15,9	19,6
2004	561,5	0,74	0,49	0,72	0,42	0,14	0,08	0,033	0,22	4,61	24,4	22,1
2005	489,2	0,69	0,46	0,71	0,63	0,22	0,12	0,036	0,23	4,64	23,2	21,4
2006	534,2	0,58	0,39	0,56	0,40	0,14	0,09	0,032	0,20	4,72	19,3	17,3
2007	562,4	0,78	0,50	0,80	0,48	0,16	0,13	0,040	0,28	4,71	19,6	21,2
2008	664,9	0,63	0,42	0,66	0,38	0,15	0,09	0,039	0,26	4,85	14,2	17,0
2009	690,1	0,55	0,39	0,63	0,32	0,12	0,10	0,037	0,23	5,05	8,9	14,4
2010	722,1	0,47	0,33	0,52	0,28	0,10	0,12	0,029	0,21	4,98	10,4	13,3
2011	585,6	0,53	0,36	0,51	0,29	0,11	0,10	0,039	0,25	4,90	12,6	14,9
2012	585,9	0,55	0,40	0,58	0,32	0,14	0,11	0,040	0,26	4,93	11,8	15,4
2013	576,9	0,45	0,38	0,44	0,31	0,14	0,09	0,036	0,22	4,82	15,2	14,4
2014	588,2	0,51	0,37	0,50	0,36	0,15	0,13	0,038	0,24	4,88	13,2	14,3
2015	527,1	0,63	0,50	0,64	0,54	0,25	0,18	0,060	0,36	4,92	12,1	17,4
2016	639,5	0,46	0,39	0,52	0,36	0,16	0,14	0,046	0,22	5,05	8,9	13,1
2017	762,6	0,41	0,40	0,54	0,29	0,14	0,09	0,042	0,23	5,15	7,1	12,2
2018	523,8	0,38	0,41	0,49	0,32	0,17	0,13	0,049	0,27	5,25	5,6	11,7
2019	524,5	0,42	0,36	0,46	0,31	0,16	0,14	0,057	0,30	5,29	5,1	11,4
2020	657,0	0,34	0,29	0,42	0,26	0,13	0,1	0,039	0,22	5,41	3,9	9,3
2021	642,6	0,43	0,39	0,51	0,27	0,13	0,1	0,040	0,28	5,21	6,1	11,6
1994-2020	609,2	0,67	0,42	0,62	0,40	0,15	0,11	0,042	0,26	4,77	17,2	18,0

Rok	Jarczew									
	h	S-SO ₄ ²⁻	N-NO ₃ ⁻	N-NH ₄ ⁺	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	H ⁺
	mm	ładunek roczny [mg/m ² rok]								
1994	873,1	1021,5	375,4	654,8	488,9	157,2	87,3	34,9	279,4	25,1
1995	557,6	624,5	295,5	384,7	323,4	94,8	72,5	27,9	178,4	20,8
1996	564,2	552,9	270,8	361,1	248,2	73,3	67,7	22,6	180,5	17,4
1997	616,4	536,3	258,9	406,8	289,7	104,8	43,1	24,7	147,9	14,7
1998	718,0	617,5	323,1	502,6	301,6	114,9	64,6	28,7	186,7	16,1
1999	667,3	513,8	293,6	467,1	260,2	86,7	60,1	26,7	173,5	14,3
2000	579,7	475,4	289,9	417,4	249,3	92,8	46,4	24,9	144,9	14,3
2001	675,2	506,4	297,1	432,1	263,3	101,3	94,5	29,0	202,6	12,6
2002	560,4	369,9	246,6	369,9	252,2	100,9	61,6	28,0	145,7	10,3
2003	440,2	316,9	206,9	343,4	180,5	66,0	48,4	18,5	114,5	7,0
2004	561,5	415,5	275,1	404,3	235,8	78,6	44,9	18,5	123,5	13,7
2005	489,2	337,5	225,0	347,3	308,2	107,6	58,7	17,6	112,5	11,3
2006	534,2	309,8	208,3	299,2	213,7	74,8	48,1	17,1	106,8	10,3
2007	562,4	438,7	281,2	449,9	270,0	90,0	73,1	22,5	157,5	11,0
2008	664,9	419,1	280,0	441,4	254,5	99,4	60,1	25,7	171,6	9,4
2009	690,1	379,6	269,1	434,8	220,8	82,8	69,0	27,6	158,7	6,1
2010	722,1	339,4	238,3	375,5	202,2	72,2	86,7	21,7	151,6	7,5
2011	585,6	310,4	210,8	298,7	169,8	64,4	58,6	23,4	146,4	7,4
2012	585,9	322,2	234,4	339,8	187,5	82,0	64,4	23,4	152,3	6,9
2013	576,9	259,6	219,2	253,8	178,8	80,8	51,9	23,1	126,9	8,8
2014	588,2	300,0	217,6	294,1	211,8	88,2	76,5	23,5	141,2	7,8
2015	527,1	332,1	263,6	337,3	284,6	131,8	94,9	31,6	189,8	6,4
2016	639,5	294,2	249,4	332,5	230,2	102,3	89,5	32,0	140,7	5,7
2017	762,6	312,7	305,0	411,8	221,2	106,8	68,6	30,5	175,4	5,4
2018	523,8	199,0	214,8	256,7	167,6	89,0	68,1	26,2	141,4	2,9
2019	524,5	220,3	188,8	241,3	162,6	83,9	73,4	31,5	157,4	2,7
2020	657,0	223,4	190,5	275,9	170,8	85,4	65,7	26,3	144,5	2,6
2021	642,6	276,3	250,6	327,7	173,5	83,5	64,3	25,7	179,9	3,9
1994-2020	609,2	405,5	256,6	375,3	242,5	93,1	66,6	25,5	157,5	10,1

Rok	Śnieżka											
	h	S-SO ₄ ²⁻	N-NO ₃ ⁻	N-NH ₄ ⁺	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	pH	H _{obl} ⁺	przew.
	mm	stężenie średnie roczne [mg/dm ³]									µg/dm ³	µS/cm
1994	1183,6	1,61	0,78	0,91	1,05					4,30	50,1	
1995	1420,1	1,54	0,78	0,87	0,77					4,30	50,7	39,1
1996	1019,4	1,57	0,93	1,13	1,06	0,51	0,22	0,110	0,44	4,31	48,7	41,6
1997	1265,9	1,21	0,68	0,58	0,99	0,62	0,23	0,100	0,39	4,27	54,0	37,0
1998	1242,8	1,17	0,71	0,62	0,86	0,45	0,15	0,100	0,37	4,24	57,2	37,2
1999	1068,7	0,81	0,95	0,73	1,55	0,46	0,20	0,150	0,51	4,37	42,3	33,6
2000	1025,8	0,69	1,08	0,46	1,18	0,70	0,25	0,165	0,75	4,46	34,8	30,3
2001	1258,2	0,70	0,80	0,52	0,67	0,48	0,18	0,100	0,42	4,56	27,8	24,5
2002	1243,6	0,76	0,87	0,42	0,62	0,52	0,22	0,144	0,64	4,57	26,8	25,5
2003	757,7	0,85	1,04	0,46	0,86	0,73	0,26	0,178	0,87	4,63	23,5	27,6
2004	1035,9	0,76	0,80	0,38	0,67	0,59	0,27	0,118	0,55	4,55	28,4	25,3
2005	1273,3	0,70	0,72	0,35	0,59	0,48	0,23	0,124	0,50	4,57	26,9	23,3
2006	1072,3	0,97	0,92	0,46	0,82	0,67	0,32	0,174	0,64	4,47	34,2	30,5
2007	1272,5	0,84	0,74	0,38	0,53	0,43	0,32	0,133	0,45	4,48	33,2	26,3
2008	982,5	0,91	0,77	0,50	0,69	0,52	0,28	0,164	0,42	4,50	31,4	27,2
2009	1208,4	0,87	0,64	0,47	0,68	0,60	0,30	0,146	0,37	4,65	22,6	23,0
2010	1316,2	1,11	0,75	0,53	0,79	0,68	0,32	0,154	0,47	4,50	31,7	29,0
2011	927,7	0,79	0,50	0,38	0,57	0,42	0,18	0,111	0,26	4,54	28,8	22,3
2012	1008,1	0,93	0,72	0,45	0,65	0,52	0,25	0,140	0,37	4,44	36,6	28,2
2013	1221,5	0,81	0,63	0,44	0,56	0,40	0,21	0,130	0,28	4,49	32,5	24,8
2014	887,0	1,00	0,81	0,50	0,73	0,60	0,30	0,167	0,44	4,44	36,4	30,1
2015	897,1	1,04	0,83	0,38	0,73	0,80	0,43	0,247	0,56	4,50	31,6	29,6
2016*	995,3	1,26	1,05	0,56	0,80	0,84	0,48	0,203	0,82	4,49	32,3	33,4
2017	1257,7	1,06	1,06	0,50	0,68	0,77	0,42	0,173	0,70	4,47	34,0	31,7
2018	941,2	1,32	1,45	0,64	0,80	0,94	0,58	0,168	1,25	4,52	30,2	37,2
2019	1103,8	1,04	1,06	0,49	0,78	0,90	0,35	0,170	0,68	4,50	31,5	31,1
2020	1051,8	0,73	0,75	0,29	0,32	0,34	0,24	0,098	0,34	4,48	33,3	24,3
2021	1233,6	0,84	0,97	0,35	0,47	0,52	0,24	0,140	0,52	4,49	32,3	27,6
1994-2020	1108,8	1,01	0,84	0,54	0,77	0,56	0,27	0,138	0,52	4,43	37,0	28,6

*w roku 2016 wartość obliczona na podstawie danych z niepełnego okresu

Rok	Śnieżka									
	h	S-SO ₄ ²⁻	N-NO ₃ ⁻	N-NH ₄ ⁺	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	H ⁺
	mm	ładunek roczny [mg/m ² rok]								
1994	1183,6	1905,6	923,2	1077,1	1242,8					59,3
1995	1420,1	2187,0	1107,7	1235,5	1093,5					72,0
1996	1019,4	1600,5	948,0	1151,9	1080,6	519,9	224,3	112,1	448,5	49,6
1997	1265,9	1531,7	860,8	734,2	1253,2	784,9	291,2	126,6	493,7	68,4
1998	1242,8	1454,1	882,4	770,5	1068,8	559,3	186,4	124,3	459,8	71,1
1999	1068,7	865,6	1015,3	780,2	1656,5	491,6	213,7	160,3	545,0	45,2
2000	1025,8	707,8	1107,9	471,9	1210,4	718,1	256,5	169,3	769,4	35,7
2001	1258,2	880,7	1006,6	654,3	843,0	603,9	226,5	125,8	528,4	35,0
2002	1243,6	945,1	1081,9	522,3	771,0	646,7	273,6	179,1	795,9	33,3
2003	757,7	644,0	788,0	348,5	651,6	553,1	197,0	134,9	659,2	17,8
2004	1035,9	787,3	828,7	393,6	694,1	611,2	279,7	122,2	569,7	29,4
2005	1273,3	891,3	916,8	445,7	751,2	611,2	292,9	157,9	636,7	34,3
2006	1072,3	1040,1	986,5	493,3	879,3	718,4	343,1	186,6	686,3	36,7
2007	1272,5	1068,9	941,7	483,6	674,4	547,2	407,2	169,2	572,6	42,3
2008	982,5	891,6	754,0	493,7	674,9	515,6	278,1	161,3	412,3	30,9
2009	1208,4	1051,3	773,4	567,9	821,7	725,0	362,5	181,3	447,1	27,3
2010	1316,2	1461	987,2	697,6	1039,8	895,0	421,2	197,4	618,6	41,7
2011	927,7	732,9	463,9	352,5	528,8	389,6	167,0	102,0	241,2	26,7
2012	1008,1	937,5	725,8	453,6	655,3	524,2	252,0	141,1	373,0	36,9
2013	1221,5	989,4	769,5	537,5	684,0	488,6	256,5	158,8	342,0	39,7
2014	887,0	887,0	718,5	443,5	647,5	532,2	266,1	150,8	390,3	32,3
2015	897,1	933,0	744,6	340,9	654,9	717,7	385,8	224,3	502,4	28,4
2016	995,3	1254,1	1045,1	557,4	796,2	836,1	477,7	199,1	816,1	32,2
2017	1257,7	1333,2	1333,2	628,8	855,2	968,4	528,2	213,8	880,4	42,8
2018	941,2	1242,4	1364,7	602,4	753,0	884,7	545,9	160,0	1176,5	28,4
2019	1103,8	1148,0	1170,0	540,9	861,0	993,4	386,3	187,6	750,6	34,8
2020	1051,8	767,8	788,9	305,0	336,6	357,6	252,4	105,2	536,4	35,0
2021	1233,6	1036,2	1196,6	431,8	579,8	641,5	296,1	172,7	925,2	39,9
1994-2020	1108,8	1116,3	927,2	595,7	858,5	647,5	310,3	158,6	599,1	39,5

*w roku 2016 wartość obliczona na podstawie danych z niepełnego okresu

Rok	Łeba											
	h	S-SO ₄ ²⁻	N-NO ₃ ⁻	N-NH ₄ ⁺	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	pH	H _{obl} ⁺	przew.
	mm	stężenie średnie roczne [mg/dm ³]									µg/dm ³	µS/cm
1994	660,9	0,83	0,51	0,48	1,52	0,76	0,09	0,140	0,20	4,40	40,0	
1995	560,5	0,89	0,51	0,51	2,51	1,31	0,15	0,180	0,19	4,45	35,4	34,2
1996	574,2	0,82	0,52	0,56	1,30	0,69	0,12	0,100	0,25	4,52	30,0	26,5
1997	635,9	0,63	0,44	0,45	1,67	0,92	0,07	0,120	0,19	4,61	24,5	24,1
1998	791,7	0,62	0,47	0,45	1,61	0,85	0,08	0,120	0,20	4,60	25,0	23,7
1999	803,6	0,62	0,42	0,52	1,69	0,91	0,12	0,130	0,24	4,71	19,5	23,0
2000	594,3	0,57	0,50	0,50	1,37	0,72	0,09	0,100	0,20	4,64	22,9	22,4
2001	786,6	0,53	0,43	0,43	1,33	0,74	0,10	0,102	0,18	4,71	19,6	20,2
2002	746,0	0,52	0,44	0,48	1,14	0,64	0,09	0,098	0,22	4,68	20,9	20,8
2003	569,6	0,52	0,42	0,46	1,58	0,85	0,10	0,112	0,22	4,72	19,3	21,8
2004	826,5	0,43	0,40	0,38	1,26	0,66	0,07	0,086	0,14	4,67	21,3	19,8
2005	478,6	0,56	0,51	0,48	1,60	0,80	0,09	0,115	0,25	4,58	26,3	24,3
2006	579,3	0,46	0,45	0,48	1,31	0,68	0,06	0,091	0,21	4,73	18,7	19,6
2007	775,2	0,39	0,39	0,38	1,55	0,78	0,09	0,101	0,16	4,70	20,1	19,8
2008	674,2	0,43	0,44	0,41	1,98	0,97	0,10	0,123	0,20	4,69	20,6	22,4
2009	681,7	0,35	0,32	0,31	1,91	0,98	0,09	0,122	0,16	4,89	12,9	17,5
2010	909,0	0,33	0,33	0,34	0,93	0,50	0,08	0,063	0,15	4,87	13,4	14,6
2011	652,1	0,34	0,39	0,44	1,43	0,77	0,12	0,104	0,17	5,11	7,8	15,8
2012	868,4	0,32	0,38	0,39	1,22	0,67	0,08	0,086	0,14	4,90	12,7	15,8
2013	740,2	0,39	0,38	0,35	2,48	1,44	0,13	0,178	0,22	4,85	14,3	21,2
2014	433,1	0,41	0,39	0,44	1,38	0,81	0,13	0,105	0,22	4,97	10,8	16,6
2015	493,2	0,35	0,40	0,39	2,31	1,34	0,13	0,160	0,19	4,99	10,1	18,9
2016	663,4	0,29	0,34	0,34	1,99	1,14	0,12	0,138	0,16	5,09	8,1	16,2
2017	832,9	0,25	0,32	0,29	1,63	0,93	0,11	0,115	0,14	5,15	7,0	14,1
2018	523,5	0,31	0,39	0,39	1,87	1,12	0,14	0,134	0,23	5,14	7,3	16,6
2019	704,1	0,27	0,34	0,34	1,55	0,91	0,13	0,110	0,16	5,12	7,7	14,3
2020	528,6	0,28	0,35	0,36	2,33	1,31	0,16	0,157	0,19	5,18	6,6	16,9
2021	573,6	0,29	0,33	0,36	1,97	1,08	0,15	0,124	0,18	5,18	6,6	15,2
1994-2020	669,9	0,46	0,41	0,42	1,62	0,91	0,10	0,116	0,19	4,74	18,0	19,1

Rok	łeba									
	h	S-SO ₄ ²⁻	N-NO ₃ ⁻	N-NH ₄ ⁺	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	H ⁺
	mm	ładunek roczny [mg/m ² rok]								
1994	660,9	548,5	337,1	317,2	1004,6	502,3	59,5	92,5	132,2	26,4
1995	560,5	498,8	285,9	285,9	1406,9	734,3	84,1	100,9	106,5	19,8
1996	574,2	470,8	298,6	321,6	746,5	396,2	68,9	57,4	143,6	17,2
1997	635,9	400,6	279,8	286,2	1062,0	585,0	44,5	76,3	120,8	15,6
1998	791,7	490,9	372,1	356,3	1274,6	672,9	63,3	95,0	158,3	19,8
1999	803,6	498,2	337,5	417,9	1358,1	731,3	96,4	104,5	192,9	15,7
2000	594,3	338,8	297,2	297,2	814,2	427,9	53,5	59,4	118,9	13,6
2001	786,6	416,9	338,2	338,2	1046,2	582,1	78,7	80,2	141,6	15,4
2002	746,0	387,9	328,2	358,1	850,4	477,4	67,1	73,1	164,1	15,6
2003	569,6	296,2	239,2	262,0	900,0	484,2	57,0	63,8	125,3	11,0
2004	826,5	355,4	330,6	314,1	1041,4	545,5	57,9	71,1	115,7	17,6
2005	478,6	268,0	244,1	229,7	765,8	382,9	43,1	55,0	119,7	12,6
2006	579,3	266,5	260,7	278,1	758,9	393,9	34,8	52,7	121,7	10,8
2007	775,2	302,3	302,3	294,6	1201,6	604,7	69,8	78,3	124,0	15,6
2008	674,2	290,6	300,3	279	1310,2	646,8	68,8	81,7	131,9	13,8
2009	681,7	238,6	218,1	211,3	1302	668,1	61,4	81,1	109,1	8,8
2010	909,0	300,0	300,0	309,1	845,4	454,5	72,7	54,5	136,4	12,2
2011	652,1	221,7	254,3	286,9	932,5	502,1	78,3	65,2	110,9	5,1
2012	868,4	277,9	330,0	338,7	1059,4	581,8	69,5	78,2	121,6	11,0
2013	740,2	288,7	281,3	259,1	1835,7	1065,9	96,2	133,2	162,8	10,6
2014	433,1	177,6	168,9	190,6	597,7	350,8	56,3	47,6	95,3	4,7
2015	493,2	172,6	197,3	192,3	1139,3	660,9	64,1	78,9	93,7	5,0
2016	663,4	192,4	225,6	225,6	1320,2	756,3	79,6	92,9	106,1	5,4
2017	832,9	208,2	266,5	241,5	1357,6	774,6	91,6	99,9	116,6	5,8
2018	523,5	162,3	204,2	204,2	978,9	586,3	73,3	68,1	120,4	3,8
2019	704,1	190,1	239,4	239,4	1091,4	640,7	91,5	77,5	112,7	5,4
2020	528,6	148,0	185,0	190,3	1231,6	692,5	84,6	84,6	100,4	3,5
2021	573,6	166,3	189,3	206,5	1130,0	619,5	86,0	68,6	103,2	3,8
1994-2020	669,9	311,4	274,9	278,7	1082,7	590,0	69,1	77,9	126,0	11,6

Rok	Puszcza Borecka											
	h	S-SO ₄ ²⁻	N-NO ₃ ⁻	N-NH ₄ ⁺	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	pH	H _{obl} ⁺	przew.
	mm	stężenie średnie roczne [mg/dm ³]									µg/dm ³	µS/cm
1994	739,7	1,03	0,59	0,64	0,91	0,41	0,21	0,082	0,44	4,38	41,7	26,6
1995	699,1	0,85	0,46	0,76	0,64	0,25	0,32	0,073	0,33	4,46	34,7	21,2
1996	494,1	0,94	0,51	0,74	0,67	0,20	0,37	0,072	0,42	4,46	34,7	19,9
1997	611,0	0,59	0,48	0,55	0,71	0,28	0,16	0,064	0,28	4,79	16,2	15,8
1998	749,2	0,67	0,45	0,44	0,52	0,22	0,15	0,060	0,25	4,73	18,6	17,6
1999	653,1	0,59	0,46	0,43	0,44	0,21	0,16	0,064	0,25	4,66	21,9	18,1
2000	571,8	0,61	0,46	0,55	0,66	0,25	0,24	0,060	0,17	4,45	35,5	23,4
2001	756,5	0,62	0,39	0,53	0,46	0,16	0,13	0,052	0,22	4,72	18,9	19,2
2002	654,4	0,54	0,42	0,51	0,47	0,21	0,10	0,059	0,30	4,79	16,0	15,4
2003	580,4	0,45	0,34	0,43	0,43	0,18	0,11	0,044	0,20	4,81	15,5	12,8
2004	723,9	0,53	0,42	0,48	0,65	0,28	0,13	0,061	0,22	4,71	19,5	15,4
2005	690,2	0,50	0,42	0,50	0,43	0,17	0,17	0,073	0,19	4,78	16,6	14,0
2006	557,3	0,67	0,45	0,53	0,71	0,24	0,09	0,056	0,25	4,78	16,8	14,0
2007	827,2	0,53	0,45	0,52	0,81	0,36	0,09	0,066	0,22	4,86	13,9	14,8
2008	760,8	0,50	0,42	0,45	0,59	0,28	0,08	0,054	0,17	4,77	17,2	13,7
2009	695,7	0,40	0,38	0,40	0,33	0,14	0,05	0,038	0,15	4,88	13,2	11,4
2010	741,2	0,38	0,36	0,47	0,23	0,09	0,05	0,033	0,19	4,96	11,0	11,0
2011	629,0	0,45	0,43	0,52	0,44	0,19	0,08	0,051	0,20	4,94	11,4	12,3
2012	831,0	0,42	0,42	0,42	0,38	0,19	0,05	0,041	0,15	4,78	16,5	14,4
2013	786,3	0,34	0,36	0,42	0,33	0,11	0,04	0,035	0,14	4,89	12,8	11,6
2014	509,2	0,38	0,37	0,48	0,35	0,15	0,04	0,038	0,14	4,98	10,5	11,4
2015	637,6	0,35	0,39	0,53	0,60	0,30	0,07	0,055	0,15	5,02	9,7	12,8
2016	776,0	0,29	0,34	0,41	0,44	0,15	0,058	0,040	0,181	5,15	7,1	9,8
2017	940,0	0,25	0,32	0,42	0,56	0,20	0,054	0,038	0,121	5,19	6,4	9,7
2018	601,8	0,25	0,31	0,47	0,40	0,17	0,073	0,044	0,178	5,12	7,6	10,6
2019	631,9	0,30	0,29	0,49	0,43	0,19	0,069	0,056	0,273	5,42	3,8	10,2
2020	636,7	0,27	0,31	0,53	0,41	0,15	0,056	0,041	0,170	5,27	5,4	9,1
2021	650,8	0,22	0,28	0,49	0,36	0,12	0,057	0,037	0,170	5,42	3,8	8,2
1994-2020	684,6	0,50	0,41	0,50	0,52	0,21	0,11	0,052	0,22	4,78	16,6	14,6

Rok	Puszcza Borecka									
	h	S-SO ₄ ²⁻	N-NO ₃ ⁻	N-NH ₄ ⁺	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	H ⁺
	mm	ładunek roczny [mg/m ² rok]								
1994	739,7	762,2	436,9	474,0	674,6	300,6	152,8	60,6	328,1	30,8
1995	699,1	592,7	320,6	532,8	449,1	175,2	225,1	51,2	232,3	24,2
1996	494,1	463,3	253,8	364,9	329,8	100,8	182,8	35,7	206,0	17,1
1997	611,0	361,4	293,7	337,6	432,6	169,0	99,8	39,2	168,4	9,9
1998	749,2	501,7	336,5	327,9	389,5	166,8	113,9	44,9	186,3	14,0
1999	653,1	385,7	299,1	282,5	287,9	138,6	106,4	41,6	165,0	14,3
2000	571,8	348,3	264,3	316,0	378,8	144,4	136,8	34,1	97,3	20,3
2001	756,5	470,7	298,8	402,7	349,9	121,6	94,9	39,2	167,1	14,3
2002	654,4	356,6	274,0	331,4	308,9	138,9	67,7	38,4	195,8	10,5
2003	580,4	263,5	197,4	246,9	249,5	104,8	66,3	25,4	113,4	9,0
2004	723,9	379,9	302,2	345,0	464,8	200,2	90,2	43,9	163,0	14,1
2005	690,2	345,1	289,9	345,1	296,8	118,0	50,4	29,7	133,9	11,5
2006	557,3	373,4	250,8	295,4	395,7	131,5	49,6	31,2	141,0	9,5
2007	827,2	438,4	372,2	430,1	670,0	301,1	71,1	54,6	184,5	11,6
2008	760,8	380,3	328,7	342,1	464,2	223,8	62,2	42,3	124,3	13,2
2009	695,7	291,0	277,6	286,2	238,6	98,3	36,9	27,3	104,7	10,3
2010	741,2	285,6	272,9	346,1	175,6	63,9	40,5	24,5	138,1	8,0
2011	629,0	286,0	272,3	327,1	285,6	138,0	50,0	33,4	126,7	7,3
2012	831,0	345,0	349,1	350,4	319,3	156,0	44,0	34,4	126,3	13,7
2013	786,3	265,5	284,9	330,7	260,8	90,2	30,1	27,7	109,0	10,1
2014	509,2	194,3	189,5	243,6	181,8	77,0	22,6	18,9	68,9	5,4
2015	637,6	221,2	245,9	337,2	381,1	190,1	44,4	35,3	97,1	6,1
2016	776,0	226,0	264,3	319,4	343,6	116,7	45,0	31,0	140,6	5,5
2017	940,0	233,7	304,5	399,4	524,0	186,7	50,6	35,6	113,3	6,0
2018	601,8	150,1	189,3	280,7	237,7	99,8	43,6	26,8	107,2	4,6
2019	631,9	189,2	183,5	307,6	272,8	119,1	43,5	35,6	172,5	2,4
2020	636,7	171,6	196,2	334,4	259,4	97,1	35,9	26,3	108,3	3,5
2021	650,8	144,1	182,5	319,1	231,7	80,0	37,2	24,2	110,9	2,5
1994-2020	684,6	343,8	279,6	342,1	356,4	147,0	76,2	35,9	148,9	11,4

6.3. Metale ciężkie w opadzie

Wybrane metale ciężkie przez wiele lat były oznaczane w próbkach opadów w ramach sieci EMEP w Polsce na stacji w Łebie (od 1991 roku), a od 2003 roku badania prowadzone są także na stacji Puszcza Borecka. W latach 2003-2009 oznaczane były na Stacji Puszcza Borecka w próbkach opadu mokrego, a od 2010 roku oznaczane są w próbkach opadu całkowitego. Zmiana sposobu oznaczania wynika z wymagań postawionych przez *Dyrektywę 2004/107/WE*. Przebiegi wartości stężeń w poszczególnych latach zilustrowano na rysunkach 6.7 i 6.8; dane o stężeniach metali ciężkich oraz ładunkach wprowadzanych do podłoża zawarto w tabelach 6.3 i 6.4.

Pośród badanych metali ciężkich w największej ilości występują w opadzie cynk, a następnie miedź, ołów i nikiel, najmniej jest w wodzie opadowej arsenu, chromu i kadmu.

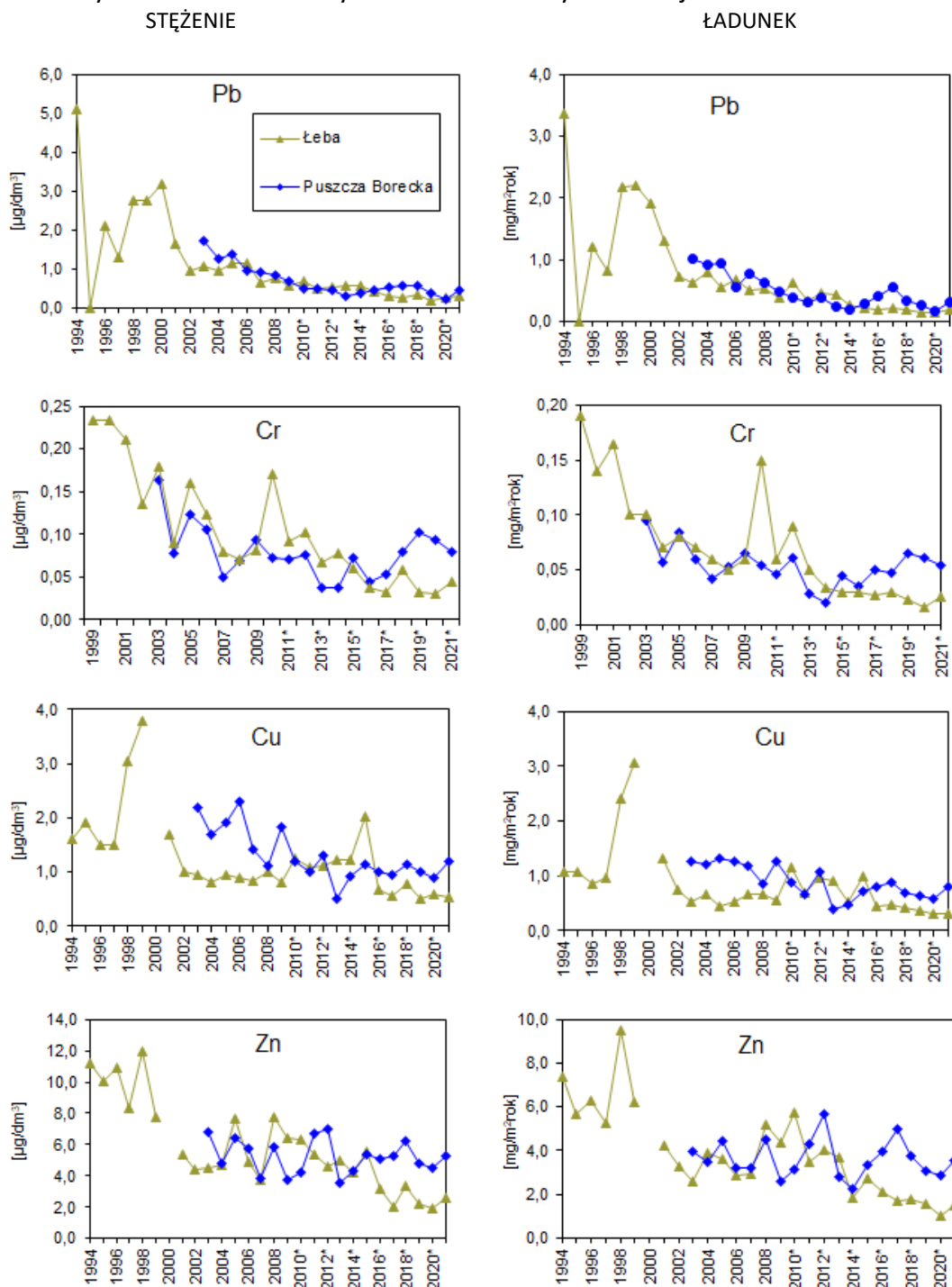
Stężenia ołowiu na stacji w Łebie po obniżeniu w latach 1996, 1997 i znacznym wzroście w latach 1998-2000 od roku 2002 ustabilizowały się na pięć lat na stałym poziomie ok. $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, a następnie systematycznie, choć powoli malały. Stężenia na podobnym poziomie występowały na stacji Puszcza Borecka od roku 2004, przy czym w latach 2014-2017 tendencja spadkowa została odwrócona i odnotowano powolny wzrost stężeń Pb, a w latach 2018-2020 znów zaczęły one spadać, by się zrównać w 2020, a następnie znów wzrosły w ostatnim roku. Do roku 2015 podobny przebieg na obu stacjach przedstawiały także ładunki ołowiu wprowadzane do ekosystemu, a w dwóch kolejnych latach odnotowano wzrosty, następnie spadki i kolejny wzrost w ostatnim roku na stacji Puszcza Borecka. W odniesieniu do wartości średnich stężenia ołowiu na obu stacjach były w roku 2021 mniejsze, a różnice względne wyniosły -73% w Łebie (w odniesieniu do wartości z wielolecia 1999-2020) i -28% w Puszczy Boreckiej (w odniesieniu do wielolecia 2003-2020); ładunek ołowiu w Łebie był o 77% mniejszy od średniego w wieloleciu, a w Puszczy Boreckiej był o 39% mniejszy.

Obserwuje się spadkową tendencję stężeń i ładunków chromu na stacjach w Łebie i Puszczy Boreckiej. Poza rokiem 2009 (wyższe wartości w Łebie) stężenia i ładunki tego metalu były na obydwu stacjach bardzo zbliżone. W ostatnich trzech latach nieco wyższe wartości notowano w Puszczy Boreckiej. Stężenie Cr w Łebie było w 2021 roku o 53% mniejsze od średniego z lat 1999-2020, a w Puszczy Boreckiej o 9% większe od średniego z lat 2003-2020. Dla ładunków zaobserwowano wartość mniejszą o 67% w Łebie i większą o 3% w Puszczy Boreckiej.

Stężenie miedzi było dosyć zróżnicowane w kolejnych latach. W Łebie, po zbliżonych wartościach notowanych w pierwszych czterech latach, w latach 1998-1999 zaobserwowano znaczący wzrost stężeń. W okresie 2002-2009 stężenie miedzi w opadach ustabilizowało się na poziomie ok. $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, by wzrosnąć w roku 2010, a następnie w 2015; w latach 2016-2021 odnotowano najniższe wartości. Nieco wyższe stężenia obserwowane były na stacji Puszcza Borecka, ale od roku 2010 znacznie się zbliżyły do wartości z Łeby, a w 2013 były o ponad połowę niższe niż na tej stacji, w 2014 roku znowu się zbliżyły, by w 2015 różnić się po raz kolejny (niższe niż w Łebie) i zbliżyć w latach 2016-2021 (wyższe niż w Łebie). W roku 2021 zanotowano stężenie i ładunek Cu mniejsze od średniego w wieloleciu zarówno w Puszczy Boreckiej (odpowiednio o 3% w przypadku stężenia i o 15% w przypadku ładunku), jak i w Łebie (stężenie o 58%, a ładunek o 66%).

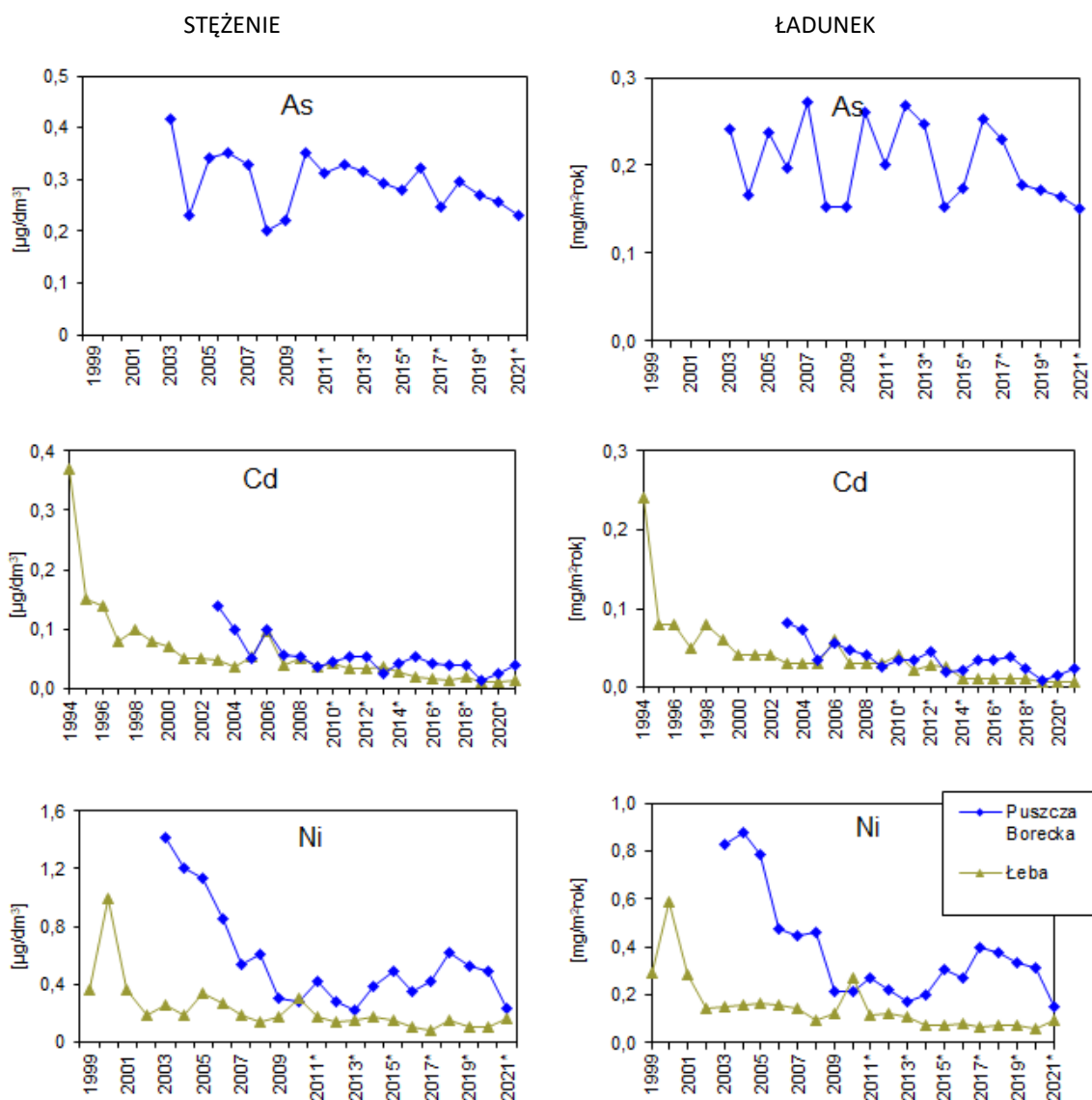
Stężenie cynku na stacji w Łebie było większe w pierwszych pięciu latach, a mniejsze w kolejnych, przyjmując wartości minimalne w latach 2017, 2019 i 2020. Stężenia

obserwowane na obu stacjach od roku 2003 były zbliżone, a w czterech ostatnich latach zmalały tylko w Łębie. Wykazywały one jednak w niektórych latach skokowe zmiany. W stosunku do średniej wieloletniej wartości z dostępnych serii pomiarowych stężenie cynku w roku 2021 było o 54% mniejsze w Łębie, ale o 7% większe w Puszczy Boreckiej. Ze względu na podobną zmienność rocznych wysokości opadów na obu stacjach zmienność ładunków z roku na rok i tendencje zmian w wieloleciu były zbliżone do zmienności stężeń. Jednak roczny ładunek w roku 2021 był mniejszy od średniego obliczonego na podstawie dostępnych serii pomiarowych o 63% w Łębie i tylko o 5% w Puszczy Boreckiej.



* od 2010 roku na stacji Puszcza Borecka stężenia metali ciężkich oznaczane są w opadzie

Rys. 6.7. Stężenia i ładunki wybranych metali ciężkich w opadach atmosferycznych w rejonach badań tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce (Łęba i Puszcza Borecka). Źródło danych: PMS



* od 2010 roku na stacji Puszcza Borecka stężenia metali ciężkich oznaczone są w opadzie całkowitym

Rys. 6.8. Stężenia i ładunki wybranych metali ciężkich w opadach atmosferycznych w rejonach badań tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce (Łeba i Puszcza Borecka). Źródło danych: PMŚ

Stężenia i ładunki arsenu, mierzonego tylko na Stacji Puszcza Borecka, w początkowym okresie nie wykazywały większej prawidłowości, wahając się w poszczególnych latach dość znacznie, szczególnie w przypadku ładunków. Stężenie As w roku 2021 było mniejsze od średniego w okresie 2003-2020 o 18%, a ładunek o 29% od średniego w tych latach.

Stężenia kadmu na stacji w Łebie spadły o 96% w roku 2021 w stosunku do wartości z roku 1994 i o 79% w stosunku do średniej z lat 1994-2020, a w Puszczy Boreckiej o 90% w roku 2021 w stosunku do wartości z roku 2003 i o 21% w stosunku do średniej z lat 2003-2020. Na obydwu stacjach od roku 2005 stężenia i ładunki były bardzo zbliżone, z nieznacznym wzrostem w Puszczy Boreckiej w latach 2014-2015 i spadkiem w kolejnych latach do zrównania wartości na obu stacjach, a potem doszło do wzrostu w latach 2020 i 2021.

Zawartość niklu w opadach w Puszczy Boreckiej w początkowym okresie była znacząco większa niż w Łebie, a następnie wyraźnie spadła i zbliżyła się do wartości notowanych w Łebie, w kolejnych siedmiu latach znowu nieco wzrosła, oddalając się lekko od poziomu obserwowanego - na stacji nadmorskiej, by w 2021 zrównać się. Zmienność stężeń z roku

na rok w Łebie była niewielka (poza pikiem odnotowanym w 2000 roku). Stężenie Ni w Łebie w 2021 roku było o 17% mniejsze od średniego z okresu 1999-2020, a stężenie Ni w Puszczy Boreckiej było o 58% mniejsze od średniego z okresu 2003-2020. Natomiast ładunki były mniejsze odpowiednio o 42% w Łebie i o 63% w Puszczy Boreckiej.

Tabela 6.3. Stężenie metali ciężkich w wodzie opadowej na stacjach tła zanieczyszczenia atmosfery w Łebie i Puszczy Boreckiej. Źródło danych: PMŚ

Objaśnienia: 'x' – brak pomiarów, '-' - niepełna seria roczna (<75% wartości), uniemożliwiająca obliczenie średniej

Rok	Łeba							Rok	Puszcza Borecka							
	h	Pb	Cd	Cu	Zn	Cr	Ni		h	Pb	Cd	Cu	Zn	As	Cr	Ni
	mm	stężenie roczne [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]							mm	stężenie roczne [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]						
1994	660,9	5,10	0,370	1,60	11,20	x	x	1994	739,7	x	x	x	x	x	x	x
1995	560,5	-	0,150	1,90	10,10	x	x	1995	699,1	x	x	x	x	x	x	x
1996	574,2	2,10	0,140	1,50	10,90	x	x	1996	494,1	x	x	x	x	x	x	x
1997	635,9	1,30	0,080	1,50	8,30	x	x	1997	611,0	x	x	x	x	x	x	x
1998	791,7	2,76	0,100	3,03	12,01	x	x	1998	749,2	x	x	x	x	x	x	x
1999	803,6	2,75	0,080	3,80	7,75	0,233	0,36	1999	653,1	x	x	x	x	x	x	x
2000	594,3	3,19	0,070	-	-	0,233	0,99	2000	571,8	x	x	x	x	x	x	x
2001	786,6	1,66	0,052	1,68	5,4	0,210	0,36	2001	756,5	x	x	x	x	x	x	x
2002	746,0	0,96	0,051	0,99	4,41	0,136	0,19	2002	654,4	x	x	x	x	x	x	x
2003	569,6	1,08	0,048	0,95	4,55	0,180	0,26	2003	580,4	1,73	0,14	2,18	6,85	0,42	0,16	1,42
2004	826,5	0,96	0,036	0,80	4,73	0,090	0,19	2004	723,9	1,26	0,10	1,68	4,78	0,23	0,08	1,21
2005	478,6	1,16	0,055	0,94	7,62	0,160	0,34	2005	690,2	1,38	0,05	1,92	6,42	0,34	0,12	1,14
2006	579,3	1,15	0,097	0,90	4,94	0,123	0,27	2006	557,3	0,97	0,10	2,28	5,75	0,35	0,11	0,85
2007	775,2	0,65	0,039	0,84	3,77	0,080	0,19	2007	827,2	0,92	0,06	1,43	3,89	0,33	0,05	0,54
2008	674,2	0,78	0,051	0,99	7,72	0,071	0,14	2008	763,6	0,83	0,05	1,12	5,88	0,20	0,07	0,60
2009	681,7	0,56	0,038	0,82	6,38	0,082	0,18	2009	695,8	0,69	0,04	1,83	3,70	0,22	0,09	0,31
2010	909,0	0,68	0,044	1,25	6,31	0,170	0,30	2010*	743,4	0,50	0,05	1,19	4,24	0,35	0,07	0,29
2011	652,1	0,51	0,034	1,08	5,37	0,091	0,17	2011*	643,9	0,48	0,05	1,02	6,69	0,31	0,07	0,42
2012	868,4	0,54	0,034	1,10	4,62	0,102	0,14	2012*	813,0	0,46	0,05	1,31	7,00	0,33	0,08	0,28
2013	740,2	0,59	0,036	1,21	4,98	0,067	0,15	2013*	786,2	0,31	0,02	0,51	3,53	0,32	0,04	0,22
2014	433,1	0,58	0,028	1,21	4,22	0,078	0,18	2014*	522,4	0,37	0,04	0,92	4,36	0,29	0,04	0,38
2015	493,2	0,42	0,019	2,01	5,60	0,060	0,15	2015*	623,7	0,47	0,05	1,15	5,41	0,28	0,07	0,49
2016	663,4	0,30	0,016	0,67	3,14	0,038	0,11	2016*	784,8	0,52	0,04	1,01	5,05	0,32	0,04	0,35
2017	832,9	0,25	0,013	0,57	2,01	0,033	0,08	2017*	935,7	0,59	0,04	0,94	5,32	0,25	0,05	0,43
2018	523,5	0,35	0,021	0,78	3,33	0,058	0,15	2018*	601,3	0,58	0,04	1,13	6,23	0,29	0,08	0,62
2019	704,1	0,20	0,010	0,50	2,24	0,032	0,10	2019*	635,8	0,40	0,01	1,00	4,78	0,27	0,10	0,53
2020	528,6	0,25	0,011	0,59	1,92	0,030	0,11	2020*	643,0	0,02	0,02	0,90	4,49	0,26	0,09	0,49
2021	574,1	0,32	0,013	0,53	2,63	0,044	0,16	2021*	667,4	0,04	0,04	1,19	5,29	0,23	0,08	0,23
1994-2020**	669,9	1,17	0,063	1,27	5,78	0,091	0,19	2003-2020	698,4	0,66	0,05	1,22	4,96	0,28	0,07	0,54

*) od 2010 roku na stacji Puszcza Borecka stężenia metali ciężkich oznaczane są w opadzie całkowitym **) 1999-2020 dla Cr i Ni na stacji w Łebie ***) trzy kwartały

Tabela 6.4. Depozycja metali ciężkich w wodzie opadowej na stacjach tła zanieczyszczenia atmosfery w Łebie i Puszczy Boreckiej. Źródło danych: PMŚ

Objaśnienia: 'x' – brak pomiarów, '-' - niepełna seria roczna (<75% wartości), uniemożliwiająca obliczenie średniej

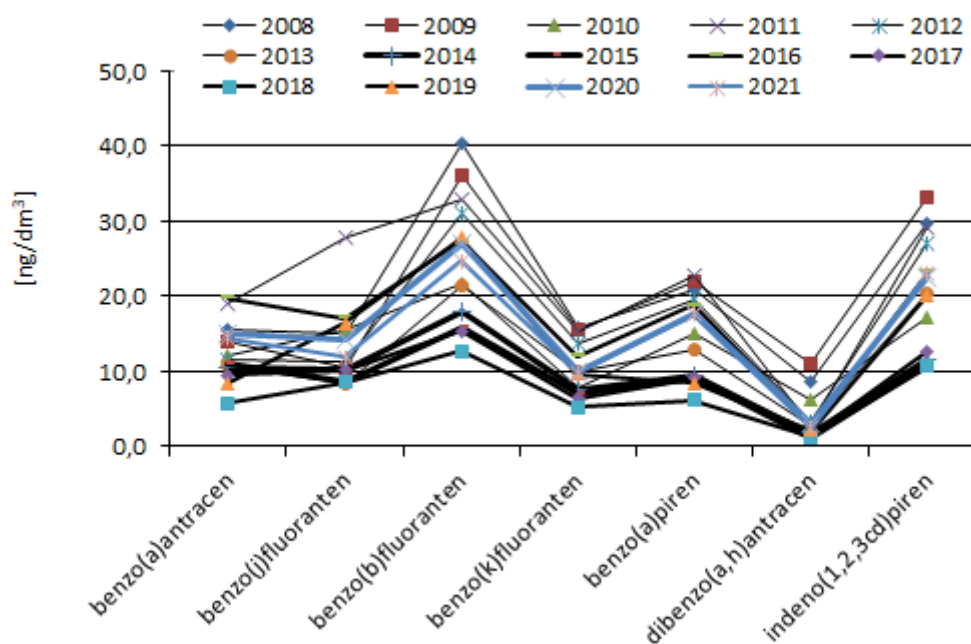
Rok	Łeba							Rok	Puszcza Borecka								
	h	Pb	Cd	Cu	Zn	Cr	Ni		h	Pb	Cd	Cu	Zn	As	Cr	Ni	Hg
	mm	depozycja roczna [mg/m ² rok]							mm	depozycja roczna [mg/m ² rok]							[μg/m ² rok]
1994	660,9	3,37	0,240	1,06	7,4	x	x	1994	739,7	x	x	x	x	x	x	x	x
1995	560,5	-	0,080	1,06	5,66	x	x	1995	699,1	x	x	x	x	x	x	x	x
1996	574,2	1,21	0,080	0,86	6,26	x	x	1996	494,1	x	x	x	x	x	x	x	x
1997	635,9	0,83	0,050	0,95	5,28	x	x	1997	611,0	x	x	x	x	x	x	x	x
1998	791,7	2,19	0,080	2,4	9,51	x	x	1998	749,2	x	x	x	x	x	x	x	x
1999	803,6	2,21	0,060	3,05	6,23	0,190	0,289	1999	653,1	x	x	x	x	x	x	x	x
2000	594,3	1,90	0,040	-	-	0,140	0,588	2000	571,8	x	x	x	x	x	x	x	x
2001	786,6	1,30	0,041	1,32	4,24	0,165	0,283	2001	756,5	x	x	x	x	x	x	x	x
2002	746,0	0,72	0,040	0,74	3,29	0,100	0,142	2002	654,4	x	x	x	x	x	x	x	x
2003	569,6	0,62	0,030	0,54	2,59	0,100	0,148	2003	580,4	1,00	0,08	1,27	3,98	0,241	0,095	0,825	x
2004	826,5	0,79	0,030	0,66	3,91	0,070	0,157	2004	723,9	0,91	0,07	1,22	3,46	0,167	0,056	0,875	20,7
2005	478,6	0,56	0,030	0,45	3,65	0,080	0,163	2005	690,2	0,95	0,03	1,33	4,43	0,237	0,085	0,787	9,6
2006	579,3	0,67	0,060	0,52	2,86	0,070	0,156	2006	557,3	0,54	0,06	1,27	3,20	0,196	0,059	0,475	8,7
2007	775,2	0,50	0,030	0,65	2,92	0,060	0,147	2007	827,2	0,76	0,05	1,18	3,22	0,272	0,042	0,446	59,7
2008	674,2	0,53	0,030	0,67	5,20	0,050	0,094	2008	763,6	0,63	0,04	0,85	4,49	0,153	0,053	0,462	31,0
2009	681,7	0,38	0,030	0,56	4,35	0,060	0,123	2009	695,8	0,48	0,03	1,27	2,57	0,153	0,065	0,214	47,7
2010	909,0	0,62	0,040	1,14	5,74	0,150	0,273	2010*	743,4	0,37	0,03	0,88	3,15	0,260	0,054	0,213	9,1
2011	652,1	0,33	0,022	0,70	3,50	0,059	0,113	2011*	643,9	0,31	0,03	0,65	4,31	0,201	0,045	0,273	19,6
2012	868,4	0,46	0,029	0,95	4,01	0,089	0,121	2012*	813,0	0,37	0,04	1,06	5,69	0,268	0,061	0,225	34,8
2013	740,2	0,44	0,026	0,90	3,69	0,050	0,110	2013*	786,2	0,25	0,02	0,40	2,77	0,248	0,029	0,172	32,0
2014	433,1	0,25	0,012	0,52	1,83	0,034	0,077	2014*	522,4	0,19	0,02	0,48	2,28	0,153	0,019	0,199	2,9***
2015	493,2	0,21	0,010	0,99	2,76	0,030	0,073	2015*	623,7	0,29	0,03	0,72	3,37	0,173	0,045	0,308	4,1***
2016	663,4	0,20	0,010	0,45	2,08	0,030	0,080	2016*	784,8	0,41	0,03	0,79	3,96	0,253	0,034	0,273	2,4
2017	832,9	0,21	0,011	0,47	1,68	0,027	0,067	2017*	935,7	0,55	0,04	0,88	4,98	0,231	0,049	0,399	5,4
2018	523,5	0,18	0,011	0,41	1,74	0,030	0,077	2018*	601,3	0,35	0,02	0,68	3,75	0,177	0,048	0,374	1,5
2019	704,1	0,14	0,007	0,35	1,58	0,023	0,073	2019*	635,8	0,25	0,01	0,63	3,04	0,172	0,065	0,337	1,2
2020	528,6	0,13	0,006	0,31	1,02	0,016	0,058	2020*	643,0	0,16	0,02	0,58	2,88	0,165	0,061	0,314	6,5
2021	574,1	0,19	0,007	0,30	1,51	0,025	0,093	2021*	667,4	0,32	0,02	0,79	3,53	0,151	0,054	0,150	3,9
1994-2020**	674,2	0,83	0,043	0,89	4,08	0,077	0,160	2003-2020	702,8	0,52	0,04	0,93	3,73	0,211	0,053	0,407	20,5

*) od 2010 roku na stacji Puszcza Borecka stężenia metali ciężkich oznaczane są w opadzie całkowitym **) 1999-2020 dla Cr i Ni na stacji w Łebie ***) trzy kwartały

6.4. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w opadzie

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w opadach badane są na stacji Puszcza Borecka od 2008 roku w myśl Dyrektywy 2004/107/WE.

W największych ilościach w opadach występował benzo(b)fluoranten i indeno(1,2,3-cd)piren, a w najmniejszych – dibenzo(a,h)antracenu. Jest to obraz ukształtowany w wieloletniu 2008-2021, notowany regularnie w poszczególnych latach (Rys. 6.9).



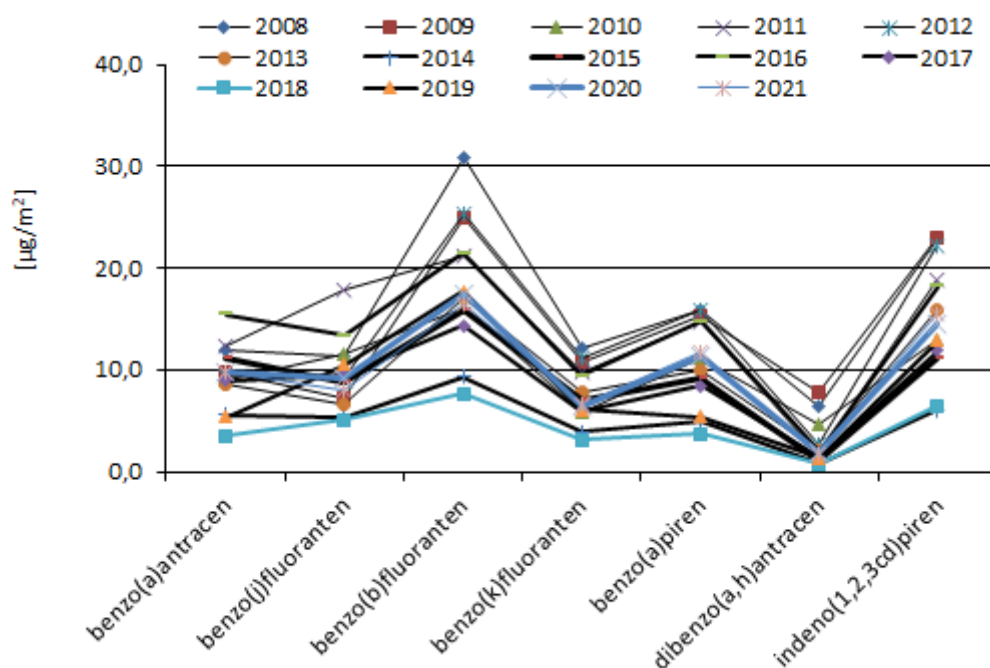
Rys. 6.9. Średnie roczne stężenia WWA w opadach całkowitych na Stacji Puszcza Borecka w latach 2008 – 2021. Źródło danych: PMŚ

Stężenie sumy WWA oznaczanych w opadach osiągnęło w roku 2021 wartość niemal identyczną, jak średnia z lat 2008-2020 (Tab. 6.5). Stężenia większości badanych WWA, oprócz benzo(a)antracenu i indeno(1,2,3-cd)pirenu były w roku 2021 mniejsze od średniej z trzynastu poprzednich lat. Względne różnice wyniosły od -37% dla dibenzo(a,h)antracenu do 11% dla benzo(a)antracenu.

Tabela 6.5. Wartości średnich rocznych stężeń WWA w opadach atmosferycznych na Stacji Puszcza Borecka w latach 2008 – 2021. Źródło danych: PMŚ

Składnik	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2008-2020
	[ng/dm ³]														
B(a)A	15,6	14,0	12,2	19,1	11,5	10,8	10,6	11,1	19,7	9,5	5,8	8,5	15,0	14,5	13,1
B(j)F	15,0	10,4	15,6	27,8	11,3	8,4	10,2	8,7	17,1	10,2	8,5	16,5	14,2	11,8	13,2
B(b)F	40,5	36,1	21,6	32,8	31,1	21,6	17,9	15,8	27,4	15,3	12,7	27,8	27,0	24,7	26,0
B(k)F	15,8	15,5	7,8	15,2	13,7	9,9	7,5	7,0	12,0	6,4	5,2	9,6	10,1	9,8	10,8
B(a)P	20,9	22,0	15,0	22,9	19,5	12,8	9,3	9,2	18,8	9,0	6,1	8,4	17,7	17,6	15,7
D(a,h)A	8,5	11,1	6,3	2,7	3,3	2,7	1,6	1,2	2,6	1,5	1,2	2,2	2,9	2,4	3,8
I(1,2,3cd)P	29,8	33,1	17,3	29,3	27,2	20,3	11,5	11,1	23,2	12,7	10,7	20,2	22,4	23,0	21,4
suma WWA	144,9	147,4	95,7	135,2	116,5	91,7	70,8	64,2	120,8	64,6	50,3	93,1	109,4	103,8	104,2

Układ stężeń WWA przełożył się na układ ładunków – największe dla benzo(b)fluorantenu, indeno(1,2,3-cd)pirenu, a w najmniejsze – dibenzo(a,h)antracenu (Rys. 6.10).



Rys. 6.10. Roczne ładunki WWA wniesione do podłoża na Stacji Puszcza Borecka w latach 2008 – 2021. Źródło danych: PMŚ

Utrzymanie stężenia WWA na poziomie średnim wraz ze zmniejszeniem rocznej wysokości opadów spowodowało, że roczny ładunek sumy WWA był o 6% mniejszy od wartości uśrednionej z lat 2008-2020 (Tab. 6.6). Wartości ładunków poszczególnych WWA były na ogół mniejsze od średnich z okresu 2008-2020, a względne różnice pomiędzy depozycją w roku 2021 a średnią z wielolecia dla tych związków wyniosły od -41% dla dibenzo(a,h)antracenu do 6% dla benzo(a)pirenu. Do obliczania wielkości depozycji WWA wykorzystywano wysokość opadu zmierzoną deszczomierzem Hellmanna.

Tabela 6.6. Wartości rocznych ładunków WWA na Stacji Puszcza Borecka w latach 2008 – 2021. Źródło danych: PMŚ

Składnik	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2008-2020
	[µg/m²rok]														
B(a)A	11,9	9,7	9,0	12,3	9,4	8,5	5,5	11,1	15,5	8,9	3,5	5,4	9,7	9,7	9,3
B(j)F	11,4	7,2	11,6	17,9	9,2	6,6	5,3	8,7	13,4	9,5	5,1	10,5	9,2	7,9	9,4
B(b)F	30,8	25,0	16,1	21,2	25,3	16,9	9,3	15,8	21,5	14,3	7,6	17,7	17,4	16,5	18,4
B(k)F	12,0	10,7	5,8	9,8	11,1	7,8	3,9	7,0	9,4	6,0	3,1	6,1	6,5	6,5	7,6
B(a)P	15,9	15,2	11,2	14,8	15,9	10,0	4,9	9,2	14,7	8,5	3,7	5,4	11,4	11,8	11,1
D(a,h)A	6,5	7,7	4,7	1,8	2,7	2,1	0,8	1,2	2,0	1,4	0,7	1,4	1,9	1,6	2,7
I(1,2,3cd)P	22,7	22,9	12,9	18,9	22,1	15,9	6,0	11,1	18,2	11,9	6,5	12,8	14,4	15,4	15,1
suma WWA	110,2	102,1	71,1	87,2	94,7	72,1	37,0	64,2	94,7	60,5	30,2	59,2	70,3	69,3	73,6

7. Depozycja zanieczyszczeń do podłoża w 2021 roku na tle wielolecia

Roczną suchą depozycję tlenowych związków siarki i azotu określono, podobnie jak w latach ubiegłych, mierząc stężenia tych związków w powietrzu oraz zakładając prędkość ich osiadania [Lehmhaus i in., 1986]. Oszacowano również roczną depozycję jonu wodorowego związaną z depozycją dwutlenku siarki. Mokłą depozycję związków siarki, azotu oraz jonu wodorowego przyjęto na podstawie pomiarów i obliczeń (jon wodorowy z pH opadu) (Tabela 6.2). Na rysunku 7.1 przedstawiono udziały suchej i mokrej depozycji tlenowych związków siarki i azotu oraz jonu wodorowego w depozycji całkowitej dla wszystkich stacji sieci EMEP w Polsce.

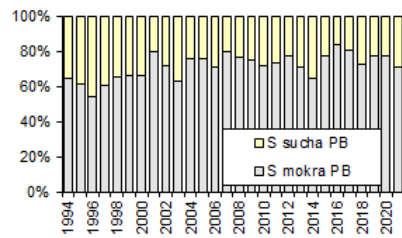
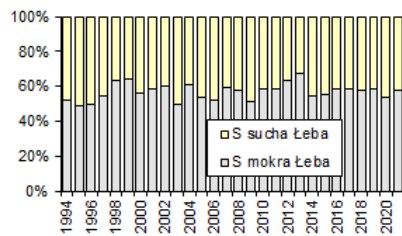
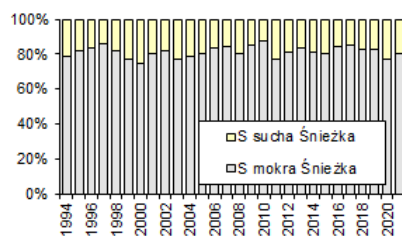
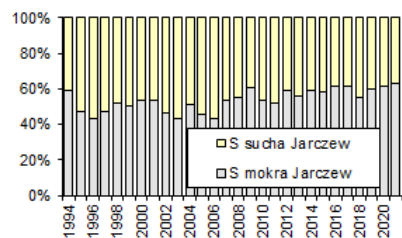
W Jarczewie udziały suchej i mokrej depozycji związków siarki w depozycji całkowitej były w okresie wielolecia dla kolejnych lat bliskie 50% (z tendencją wzrostową udziału mokrej depozycji w całkowitej w ostatnich latach). Podobne jak w Jarczewie, udziały suchej i mokrej depozycji związków siarki obserwowano na stacji w Łebie. Tutaj jednak wyraźną przewagę miała depozycja mokra nad depozycją suchą.

Zdecydowana przewaga depozycji mokrej związków siarki nad depozycją suchą występowała w okresie wielolecia na stacjach: Puszcza Borecka oraz szczególnie, na Śnieżce. Na tej ostatniej stacji średnio nieco ponad 80% związków siarki docierało do podłoża z opadem atmosferycznym, a tylko ok. 20% w wyniku suchego osiadania.

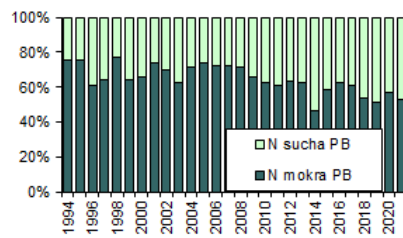
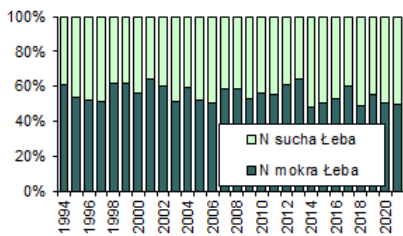
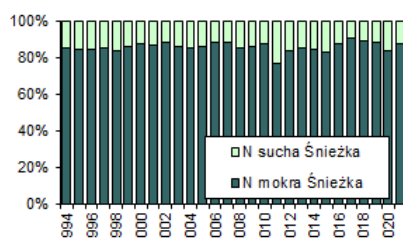
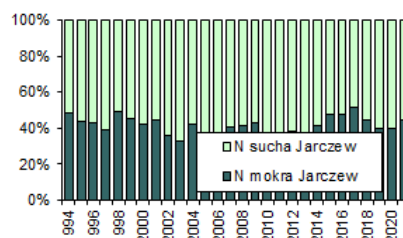
Tlenowe związki azotu docierały do podłoża na stacji w Jarczewie w większej ilości w wyniku suchej depozycji (poza rokiem 2017). Na stacji w Łebie udział suchej i mokrej depozycji tych związków w depozycji całkowitej był prawie równy w okresie wielolecia, ze wzrostem udziału mokrej depozycji w całkowitej w ostatnich latach (poza rokiem 2014 i 2018, gdy dominowała sucha i 2021, gdy się zrównały). Przewaga depozycji mokrej nad suchą miała miejsce na stacji w Puszczy Boreckiej (poza rokiem 2014), a w szczególności była ona widoczna na Śnieżce.

Jon wodorowy docierał do podłoża w przeważającej ilości w wyniku suchej depozycji na stacji w Jarczewie. Średnio 67% depozycji tego jonu w wieloleciu odbywało się tą drogą. Na stacjach w Łebie i w Puszczy Boreckiej depozycja jonu wodorowego rozłożona była bardziej równomiernie. Można stwierdzić, że w Puszczy Boreckiej średnio ok. 40% stanowiła depozycja sucha, a kolejne 60% depozycja mokra, zaś w Łebie średnio było to po ok. 50% dla obu procesów, przy zmienności z roku na rok zależnej głównie od sum opadów. Podobnie jak dla związków siarki i azotu, na Śnieżce jon wodorowy dostarczany był średnio w 74% w depozycji mokrej.

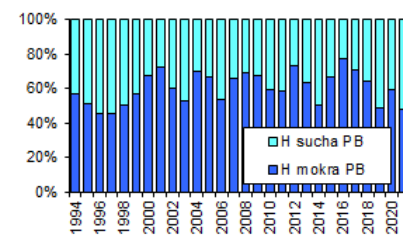
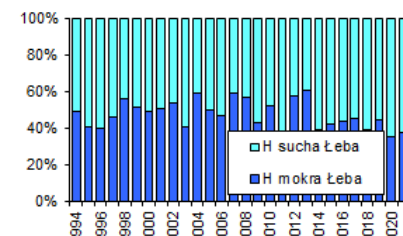
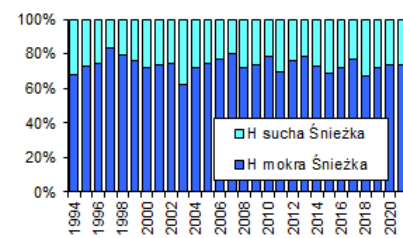
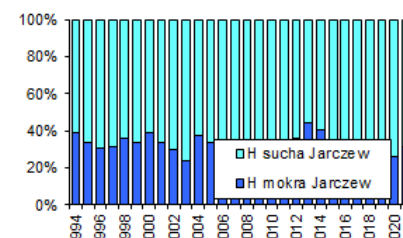
Depozycja siarki



Depozycja azotu tlenowego



Depozycja jonów wodoru



sucha depozycja S – S-SO₂ oraz S-SO₄²⁻ (aerozol)

sucha depozycja N – N-NO₂ oraz N-NO₃ (aerozol)

sucha depozycja H⁺ - z suchej S-SO₂

Rys. 7.1. Udział suchej i mokrej depozycji w całkowitej w rejonach monitoringu tła zanieczyszczenia atmosfery w latach 1994-2021. Źródło danych: PMŚ

Na rysunku 7.2 przedstawiono przebiegi bezwzględnych wartości rocznych suchej i mokrej depozycji związków siarki, azotu i jonu wodorowego dla wielolecia.

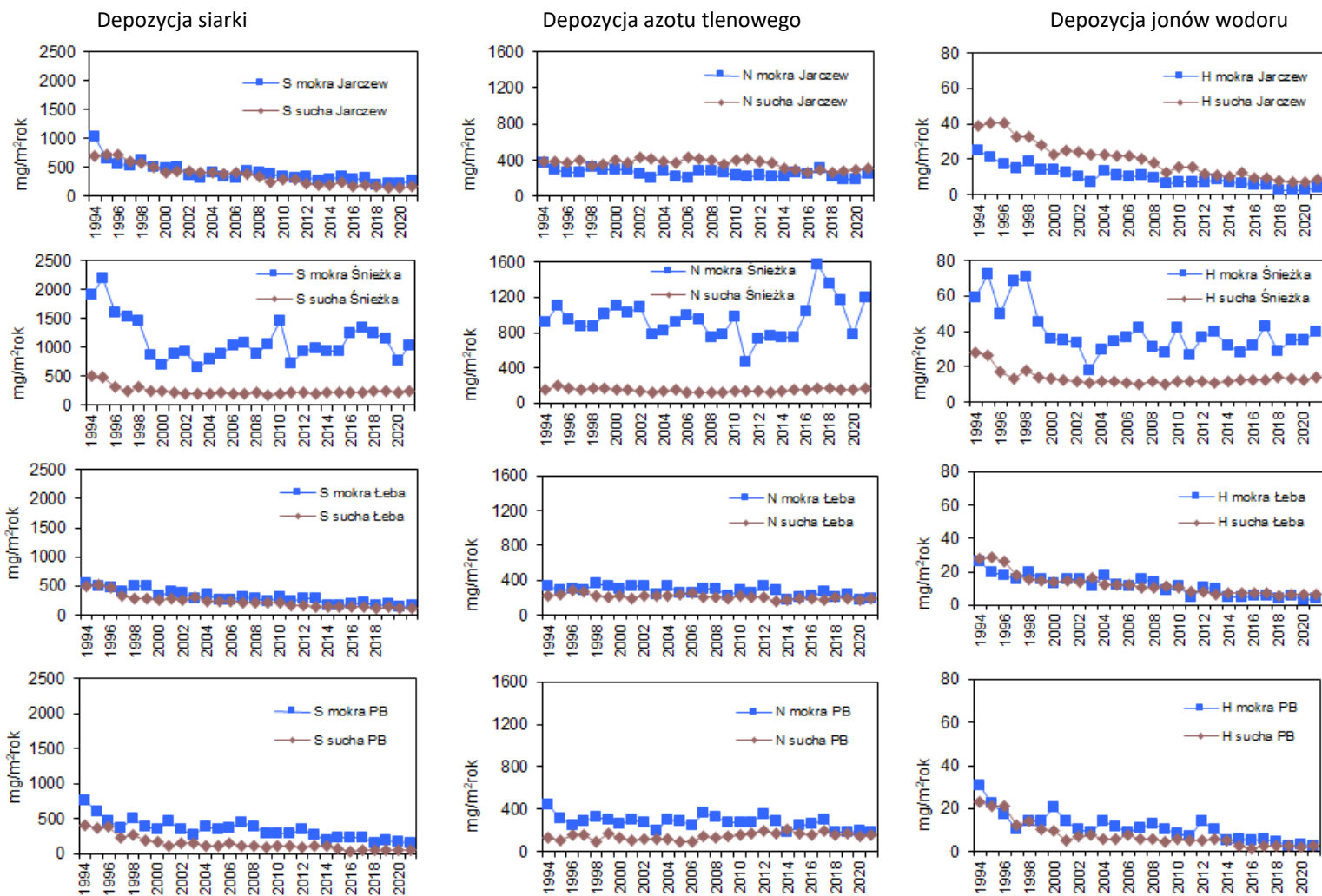
W Jarczewie miał miejsce spadek zarówno suchej, jak i mokrej depozycji związków siarki oraz jonu wodorowego, natomiast dostawa związków azotu w wyniku suchej depozycji była w okresie wielolecia prawie niezmienna, a nieznacznie zmniejszała się mokra depozycja tego składnika.

Na Śnieżce w okresie 1994 – 2000 nastąpił wyraźny spadek mokrej depozycji związków siarki oraz jonu wodorowego, a następnie zaczęła ona wzrastać aż do roku 2010, po czym w roku 2011 nastąpił spadek, a w kolejnym roku – wzrost, po którym nastąpiła stabilizacja w latach 2012-2015 dla związków siarki i spadek dla jonu wodorowego i kolejny wzrost dla obu składników w latach 2016-2017, spadek w latach 2018-2020 i wzrost w 2021 r. Sucha depozycja związków siarki, azotu i jonu wodorowego bardzo wolno malała, chociaż w ostatnich latach zaczęła wzrastać. Mokra depozycja związków azotu wykazywała w kolejnych latach znaczną zmienność, zależną bardzo od sum opadów, przy lekkiej tendencji spadkowej w skali wielolecia 1994-2015, wzroście w kolejnych dwóch latach, spadku w następnych trzech i kolejnym wzroście na końcu analizowanego okresu (2021 r.).

Na stacji w Łebie depozycja sucha i mokra związków siarki i jonu wodorowego w ciągu wielolecia nieznacznie malała. Mokra depozycja związków azotu była zmienna z roku na rok, wykazując tendencję malejącą w wieloleciu, natomiast sucha depozycja tego zanieczyszczenia pozostawała nieomal niezmienna.

Na stacji Puszcza Borecka sucha i mokra depozycja jonów siarki i wodoru malała intensywniej w latach 1994 – 2000, a następnie jej spadek zmniejszył się i w ostatnim okresie można mówić o braku zmienności z roku na rok. Mokra depozycja azotu wykazała niewielką tendencję spadkową w całym okresie pomiarowym, natomiast dopływ azotu w wyniku suchej depozycji w ostatnich latach wykazał nieznaczną tendencję rosnącą.

W tabelach 7.1 - 7.4 przedstawiono wartości depozycji tlenowych związków siarki, tlenowych związków azotu i jonów wodorowych w rejonach monitoringu tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce w latach 1994-2021.



sucha depozycja S – S-SO₂ oraz S-SO₄²⁻ (aerozol)

sucha depozycja N – N-NO₂ oraz N-NO₃ (aerozol)

sucha depozycja H⁺ - z suchej S-SO₂

Rys. 7.2. Sucha i mokra depozycja siarki, azotu i jonów wodorowych w rejonach monitoringu tła zanieczyszczenia atmosfery w latach 1994-2021.
Źródło danych: PMS

Tabela 7.1. Depozycja tlenowych związków siarki, tlenowych związków azotu i jonów wodorowych w rejonach monitoringu tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce w latach 1994-2021. Źródło danych: PMŚ

Objaśnienia: *) S-SO₂ oraz S-SO₄²⁻ (aerozol), **) N-NO₂ oraz N-NO₃⁻ (aerozol), ***) z depozycji SO₂

Depozycje roczne obliczone jako sumy wartości miesięcznych.

Jarczew

Rok	Depozycja siarki			Depozycja azotu tlenowego			Depozycja jonów wodorowych		
	sucha*	mokra	całkowita	sucha**	mokra	całkowita	z suchej S-SO ₂ ***	mokra	całkowita
	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²
1994	698,5	1025,6	1724,1	385,4	363,6	749,0	39,1	25,3	64,4
1995	713,0	639,7	1352,7	388,8	301,0	689,8	40,7	21,0	61,7
1996	721,0	554,8	1275,8	364,8	270,8	635,6	40,3	17,6	57,9
1997	595,8	537,8	1133,6	405,4	260,0	665,4	33,0	14,9	47,9
1998	571,6	616,2	1187,8	333,0	323,3	656,3	32,5	18,5	51,0
1999	502,4	510,7	1013,1	358,6	295,0	653,6	28,2	14,3	42,5
2000	411,1	474,7	885,8	396,6	290,8	687,4	22,50	14,20	36,70
2001	441,9	504,1	946,0	372,5	295,0	667,5	24,90	12,60	37,50
2002	428,1	370,7	798,8	431,4	244,2	675,6	24,00	10,30	34,30
2003	415,5	316,0	731,5	416,3	205,9	622,2	22,70	7,00	29,70
2004	405,4	419,4	824,8	381,6	277,0	658,6	22,60	13,70	36,30
2005	399,9	335,9	735,8	366,9	223,0	589,9	21,90	11,30	33,20
2006	410,9	310,9	721,8	424,8	209,1	633,9	22,10	10,30	32,40
2007	380,0	439,1	819,1	421,3	284,0	705,3	20,59	11,02	31,61
2008	337,6	419,1	756,7	396,2	280,0	676,2	18,09	9,43	27,52
2009	249,9	385,2	635,1	355,9	270,9	626,8	12,69	6,11	18,80
2010	295,5	336,9	632,4	401,8	237,1	638,9	15,55	6,96	22,51
2011	288,1	312,0	600,1	413,2	213,0	626,2	15,34	7,32	22,66
2012	226,9	332,2	559,1	388,5	237,3	625,8	11,90	6,76	18,66
2013	201,6	258,0	459,6	365,1	212,8	577,9	10,65	8,46	19,11
2014	205,3	300,2	505,5	312,9	218,9	531,8	10,54	7,24	17,78
2015	237,2	331,9	569,1	289,1	260,3	549,4	12,58	6,31	18,89
2016	185,6	293,4	479,0	262,6	241,6	504,2	9,70	5,35	15,05
2017	194,5	312,1	506,6	289,9	309,1	599,0	9,78	5,36	15,14
2018	164,2	205,3	369,5	268,4	214,5	482,9	8,22	2,79	11,01
2019	149,6	221,2	370,9	286,3	187,5	474,0	7,41	2,62	10,03
2020	139,7	222,5	362,2	289,2	190,6	479,8	6,99	2,50	9,49
2021	163,4	275,5	438,9	313,5	247,7	561,2	8,30	3,82	12,12
1994-2020	369,3	406,9	776,2	361,7	256,2	617,9	20,17	10,34	30,51

Tabela 7.2. Depozycja tlenowych związków siarki, tlenowych związków azotu i jonów wodorowych w rejonach monitoringu tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce w latach 1994-2021. Źródło danych: PMŚ

Objaśnienia: *) S-SO₂ oraz S-SO₄²⁻ (aerozol), **) N-NO₂ oraz N-NO₃⁻ (aerozol), ***) z depozycji SO₂

Depozycje roczne obliczone jako sumy wartości miesięcznych.

Śnieżka

Rok	Depozycja siarki			Depozycja azotu tlenowego			Depozycja jonów wodorowych		
	sucha*	mokra	całkowita	sucha**	mokra	całkowita	z suchej S-SO ₂ ***	mokra	całkowita
	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²
1994	517,7	1909,6	2427,3	155,9	917,9	1073,8	28,10	59,10	87,20
1995	476,9	2194,1	2671,0	206,5	1101,5	1308,0	26,60	72,30	98,90
1996	317,3	1605,3	1922,6	174,6	951,9	1126,5	17,10	49,80	66,90
1997	242,1	1531,6	1773,7	152,7	865,9	1018,6	13,60	68,60	82,20
1998	312,3	1458,7	1771,0	174,2	878,1	1052,3	18,10	70,80	88,90
1999	252,8	867,2	1120,0	165,1	1018,2	1183,3	14,40	45,00	59,40
2000	241,0	703,6	944,6	157,6	1109,7	1267,3	13,60	35,70	49,30
2001	220,4	900,5	1120,9	150,2	1020,4	1170,6	12,40	35,20	47,60
2002	207,5	945,1	1152,6	142,4	1085,5	1227,9	11,60	33,40	45,00
2003	192,9	645,2	838,1	126,2	785,5	911,7	10,70	17,80	28,50
2004	209,2	790,7	999,9	140,2	828,5	968,7	11,60	29,40	41,00
2005	215,4	898,0	1113,4	149,1	923,3	1072,4	11,90	34,20	46,10
2006	201,1	1038,3	1239,4	128,4	989,7	1118,2	11,00	36,72	47,72
2007	193,8	1072,2	1266,0	127,1	949,1	1076,2	10,52	42,35	52,87
2008	218,6	891,6	1110,2	131,6	754,0	885,6	12,03	30,88	42,91
2009	187,0	1059,4	1246,4	128,0	774,1	902,1	10,04	28,03	38,07
2010	210,8	1459,4	1670,2	139,6	983,5	1123,1	11,47	41,80	53,27
2011	217,3	735,6	952,9	139,9	468,6	608,5	11,91	26,84	38,75
2012	216,3	938,2	1154,5	141,6	728,4	870,0	11,71	36,98	48,69
2013	197,9	986,5	1184,4	129,8	765,4	895,2	10,75	39,73	50,48
2014	220,4	932,7	1153,1	139,6	747,4	887,0	12,11	32,19	44,30
2015	228,5	930,0	1158,5	149,3	745,0	894,3	12,62	28,09	40,71
2016	228,3	1255,2	1483,5	152,9	1049,2	1202,1	12,45	32,18	44,63
2017	235,9	1335,8	1571,7	165,9	1567,5	1733,4	12,76	42,80	55,56
2018	254,2	1239,1	1493,3	170,6	1359,1	1529,7	14,03	28,51	42,54
2019	244,3	1147,2	1391,5	159,5	1173,0	1332,5	13,40	34,85	48,25
2020	228,9	764,2	993,1	155,1	785,2	940,3	12,47	35,08	47,55
2021	255,5	1032,2	1287,7	169,6	1200,2	1369,8	14,09	39,88	53,97
1994-2020	247,7	1119,8	1367,5	150,1	938,0	1088,1	13,67	39,57	53,23

Tabela 7.3. Depozycja tlenowych związków siarki, tlenowych związków azotu i jonów wodorowych w rejonach monitoringu tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce w latach 1994-2021. Źródło danych: PMS

Objaśnienia: *) S-SO₂ oraz S-SO₄²⁻ (aerozol), **) N-NO₂ oraz N-NO₃⁻ (aerozol), ***) z depozycji SO₂
 Depozycje roczne obliczone jako sumy wartości miesięcznych.

tła

Rok	Depozycja siarki			Depozycja azotu tlenowego			Depozycja jonów wodorowych		
	sucha*	mokra	całkowita	sucha**	mokra	całkowita	z suchej S-SO ₂ ***	mokra	całkowita
	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²
1994	502,5	551,0	1053,5	216,8	338,4	555,2	27,70	26,50	54,20
1995	521,6	496,5	1018,1	244,1	285,9	530,0	28,90	19,90	48,80
1996	481,6	476,3	957,9	279,0	303,9	582,9	26,20	17,60	43,80
1997	335,1	404,7	739,8	268,7	281,2	549,9	18,30	15,50	33,80
1998	287,2	490,9	778,1	229,3	368,7	598,0	15,50	19,80	35,30
1999	279,4	500,6	780,0	209,2	339,9	549,1	15,00	15,90	30,90
2000	264,1	339,2	603,3	230,6	294,9	525,5	14,00	13,40	27,40
2001	287,5	413,2	700,7	189,0	340,0	529,0	14,80	15,40	30,20
2002	261,2	391,1	652,3	218,9	327,8	546,7	13,60	15,60	29,20
2003	303,5	297,9	601,4	227,4	242,1	469,5	16,00	11,00	27,00
2004	230,4	358,3	588,7	227,1	334,8	561,9	12,00	17,60	29,60
2005	239,0	273,7	512,7	231,3	250,5	481,8	12,40	12,50	24,90
2006	242,6	266,9	509,5	253,8	261,6	515,4	12,50	11,00	23,50
2007	208,3	303,8	512,1	212,5	300,6	513,1	10,60	15,53	26,13
2008	209,4	290,6	500,0	214,0	300,3	514,3	10,40	13,79	24,19
2009	223,1	237,9	461,0	197,8	222,6	420,4	11,45	8,65	20,10
2010	212,4	299,2	511,6	222,7	288,4	511,1	10,83	11,73	22,56
2011	165,1	231,0	396,1	204,9	254,5	459,4	7,89	4,77	12,66
2012	160,3	279,1	439,4	208,4	328,7	537,1	8,06	10,94	19,00
2013	135,7	285,5	421,2	158,3	284,2	442,5	6,66	10,12	16,78
2014	146,7	176,4	323,1	182,0	169,5	351,5	7,16	4,65	11,81
2015	139,0	171,9	310,9	192,6	199,7	392,3	6,86	4,98	11,84
2016	138,4	194,3	332,7	196,1	222,9	419,0	6,87	5,32	12,19
2017	146,3	205,1	351,4	173,7	263,2	436,9	7,01	5,86	12,87
2018	121,9	165,3	287,2	213,3	205,4	418,7	5,79	3,77	9,56
2019	134,3	187,0	321,7	198,6	244,6	443,2	6,65	5,36	12,01
2020	128,6	148,9	277,5	179,6	183,7	363,3	6,42	3,48	9,90
2021	121,7	167,6	289,3	189,2	189,1	378,3	6,22	3,75	9,97
1994-2020	240,9	312,5	553,4	214,1	275,5	489,5	12,58	11,88	24,45

Tabela 7.4. Depozycja tlenowych związków siarki, tlenowych związków azotu i jonów wodorowych w rejonach monitoringu tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce w latach 1994-2021. Źródło danych: PMŚ

Objaśnienia: *) S-SO₂ oraz S-SO₄²⁻ (aerazol), **) N-NO₂ oraz N-NO₃⁻ (aerazol), ***) z depozycji SO₂
 Depozycje roczne obliczone jako sumy wartości miesięcznych.

Puszcza Borecka

Rok	Depozycja siarki			Depozycja azotu tlenowego			Depozycja jonów wodorowych		
	sucha*	mokra	całkowita	sucha**	mokra	całkowita	z suchej S-SO ₂ ***	mokra	całkowita
	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²
1994	412,9	762,1	1175,0	139,5	438,7	578,1	23,4	31,0	54,4
1995	374,9	592,6	967,4	104,4	318,8	423,2	21,2	22,2	43,4
1996	390,8	463,7	854,4	163,7	253,8	417,5	21,0	17,3	38,4
1997	233,1	362,1	595,2	163,9	292,1	456,0	12,1	10,1	22,2
1998	263,1	499,5	762,6	97,6	333,7	431,3	13,9	14,0	27,9
1999	197,4	388,2	585,6	167,5	299,7	467,2	10,6	14,1	24,7
2000	177,4	347,8	525,2	136,1	264,7	400,8	9,6	20,3	29,9
2001	116,0	469,9	585,9	102,5	297,0	399,5	5,5	14,5	20,0
2002	141,4	356,1	497,5	116,6	275,4	392,0	7,1	10,6	17,7
2003	153,8	263,8	417,6	119,0	197,9	316,8	8,0	8,9	16,9
2004	119,2	379,9	499,1	121,7	302,2	424,0	6,1	14,1	20,2
2005	109,4	347,4	456,8	102,0	287,7	389,7	5,7	11,5	17,2
2006	151,2	370,1	521,3	97,1	249,8	346,9	8,1	9,4	17,5
2007	113,9	442,2	556,1	142,2	369,4	511,6	5,8	11,1	16,9
2008	117,2	380,3	497,5	128,4	328,7	457,1	6,0	13,2	19,2
2009	97,6	291,0	388,6	142,0	277,6	419,6	4,9	10,3	15,2
2010	111,4	285,6	397,1	164,9	272,9	437,8	5,7	8,3	14,0
2011	102,5	286,0	388,7	176,1	272,3	448,4	5,3	7,4	12,7
2012	99,5	344,2	443,7	201,4	351,5	552,9	5,1	14,1	19,2
2013	110,4	265,5	376,2	167,8	286,4	454,4	5,8	10,2	16,0
2014	107,5	194,3	301,6	215,6	189,5	405,1	5,4	5,4	10,8
2015	64,7	222,2	286,8	172,2	246,2	418,3	3,0	6,1	9,1
2016	42,7	226,7	269,5	159,8	265,9	425,7	1,6	5,5	7,1
2017	55,8	233,5	289,3	193,4	306,1	499,4	2,5	6,0	8,5
2018	57,6	151,4	209,1	166,3	191,7	358,3	2,6	4,7	7,3
2019	55,9	189,64	245,5	175,5	186,6	362,1	2,7	2,6	5,3
2020	50,2	171,4	221,7	145,7	195,9	341,6	2,3	3,4	5,7
2021	58,9	144,6	203,5	165,7	185,0	350,7	2,6	2,4	5,0
1994-2020	149,2	344,0	493,1	147,5	279,7	427,2	7,8	11,3	19,2

8. Ocena trendów

W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki analizy zmian stężeń w powietrzu i opadach oraz depozycji związków siarki, azotu utlenionego i azotu zredukowanego przy użyciu narzędzia stosowanego przez Grupę Zadaniową ds. Pomiarów i Modelowania EMEP.

Analizie, której wyniki przedstawiono w dalszej części rozdziału, poddano wyniki pomiarów stężeń w powietrzu i opadach oraz depozycji związków zakwaszających i eutrofizujących (siarki i azotu) uzyskane na polskich stacjach EMEP.

8.1. Metoda analizy trendów

Do wykrywania i analizy trendów w rocznych seriach danych charakteryzujących stężenie i depozycję zanieczyszczeń opadów zastosowano nieparametryczny test Manna-Kendalla, który służy do wykrycia istnienia malejącego lub rosnącego trendu w serii danych, a następnie nieparametryczną metodę Sena do szacowania wielkości trendu - nachylenia linii trendu (Gilbert, 1997). Testy te służą do analizy danych, w których nie występują cykle sezonowe lub inne (zatem nadają się do wartości rocznych lub wartości średnich dla sezonów). Dopuszczają braki danych i nie wymagają, by analizowane serie charakteryzowały się konkretnym rozkładem (Gibbons i in., 2001).

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

$$x_i = f(t_i) + \varepsilon_i \quad (8.1)$$

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

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

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

$$S = \sum_{k=1}^{n-1} \sum_{j=k+1}^n \text{sgn}(x_j - x_k) \quad (8.2)$$

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

$$\begin{aligned} \text{sgn}(x_j - x_k) &= 1 \text{ jeśli } x_j - x_k > 0 \\ \text{sgn}(x_j - x_k) &= 0 \text{ jeśli } x_j - x_k = 0 \\ \text{sgn}(x_j - x_k) &= -1 \text{ jeśli } x_j - x_k < 0 \end{aligned} \quad (8.3)$$

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

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

zakładającą brak istnienia trendu. Poziom 0,001 istotności oznacza, że istnienie trendu jest bardzo prawdopodobne (***) . Poziom 0,01 oznakowano (**), 0,05 (*) a 0,1 – oznaczający 10% prawdopodobieństwa, że błędem jest odrzucenie hipotezy o braku trendu – oznakowano (+). Dla testowanej liczby danych większej niż 10 używana jest zwykła postać testu (Salmi i in., 2002). W pierwszej kolejności oblicza się wariancję S według wzoru, który uwzględnia możliwość istnienia grup danych:

$$VAR(S) = \frac{1}{18} \left[n(n-1)(2n+5) - \sum_{p=1}^q t_p(t_p-1)(2t_p+5) \right] \quad (8.4)$$

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

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

$$\begin{aligned} Z &= \frac{S-1}{\sqrt{VAR(S)}} \quad \text{jeśli } S > 0 \\ Z &= 0 \quad \text{jeśli } S = 0 \\ Z &= \frac{S+1}{\sqrt{VAR(S)}} \quad \text{jeśli } S < 0 \end{aligned} \quad (8.5)$$

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

Do określenia właściwego nachylenia istniejącego trendu stosowana jest nieparametryczna metoda Senna. Metoda ta jest używana, gdy trend można uznać za liniowy. Oznacza to, że $f(t)$ w równaniu (8.6) jest określone jako:

$$f(t) = Q(t) + B \quad (8.6)$$

gdzie Q jest współczynnikiem nachylenia, a B stałą.

Aby uzyskać współczynnik nachylenia Q w równaniu (8.7) na wstępie oblicza się nachylenie dla wszystkich par wyników według wzoru:

$$Q_i = \frac{x_j - x_k}{j - k} \quad (8.7)$$

gdzie $j > k$

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

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

lub

$$Q = \frac{1}{2} (Q_{|N/2|} + Q_{|(N+2)/2|}) \quad \text{jeśli } N \text{ jest parzyste} \quad (8.8)$$

Aby uzyskać wartość stałej B w równaniu (8.6) oblicza się n wartości różnic $x_i - Qt_i$. Mediana tych wartości daje oszacowanie B (Salmi i in., 2002).

W dalszej części rozdziału w tabelach przedstawiających wyniki obliczeń wskazano wartość Z charakterystyczną dla tego testu, która świadczy o istnieniu statystycznie istotnego trendu ($Z > 0$ wskazuje na trend rosnący a $Z < 0$ na trend malejący), poziom istotności (oznakowanie ***)

świadczy, że istnienie trendu jest bardzo prawdopodobne, mniejsza ilość gwiazdek i znak + oznaczają, że istnienie trendu jest dla każdego przypadku mniej prawdopodobne, a puste pole świadczy o braku trendu), współczynniki nachylenia (Q) i przesunięcia (B) linii trendu (Salmi i in., 2002). Przy interpretacji wyników brano pod uwagę wielkość Z, poziom istotności i nachylenie linii trendu.

8.2. Trendy emisji

Zmiany stężeń zanieczyszczeń w powietrzu i opadach są zależne od zmian emisji, dlatego analizę rozpoczęto od zbadania trendów emisji. Emisje związków siarki i azotu w Polsce w okresie 1994-2020 charakteryzował wyraźny trend malejący, co wykazały testy statystyczne. Świadczą o tym ujemne wartości Z i Q (nachylenie linii trendu) oraz duże prawdopodobieństwo istnienia trendu (istotność ***), przedstawione w Tabeli 8.1. Trend emisji siarki był bardziej znaczący niż trend emisji azotu (utlenionego NO_x i zredukowanego NH₃), co wskazała większa wartość bezwzględna Z oraz przebieg linii trendu.

Tabela 8.1. Trendy emisji związków siarki i azotu w Polsce w latach 1994-2020. Źródło danych: CEIP EMEP

	Początek	Koniec	Test Z	Istotność	Q	B
SO ₂	1994	2020	-7,05	***	-57,27	1837,85
NO _x	1994	2020	-5,80	***	-17,19	1067,68
NH ₃	1994	2020	-4,88	***	-3,13	367,71

8.3. Trendy wyników pomiarów z lat 1994-2021

Wyniki pomiarów stężeń w powietrzu oraz depozycji związków zakwaszających i eutrofizujących (siarki i azotu) z polskich stacji EMEP wykazują zróżnicowanie zarówno czasowe, jak i przestrzenne, przy czym jest ono różne dla poszczególnych składników.

8.3.1. Związki siarki

Wyniki pomiarów związków siarki (stężenia dwutlenku siarki i siarczanów w powietrzu oraz depozycji siarczanów) dobrze odzwierciedlają zmiany emisji w Polsce – na wszystkich stacjach nizinnych odnotowano istotny trend malejący (Tab. 8.2). Na Śnieżce nie odnotowano trendu w przypadku siarczanów w opadach i depozycji, a dla stężenia siarczanów w powietrzu obserwuje się trend rosnący.

Tabela 8.2. Trendy stężeń w powietrzu, opadach i depozycji związków siarki na stacjach EMEP w Polsce w latach 1994-2021. Źródło danych: PMŚ

	Seria	Początek	Koniec	Test Z	Istotność	Q	B
Jarczew PLO2	powietrze S-SO ₂	1994	2021	-6,65	***	-0,11	3,46
	powietrze S-SO ₄ ²⁻	1994	2021	-5,54	***	-0,04	2,04
	opad S-SO ₄ ²⁻	1994	2021	-6,15	***	-0,02	0,95
	depozycja S-SO ₄ ²⁻	1994	2021	-5,59	***	-14,23	582,96
Śnieżka PLO3	powietrze S-SO ₂	1994	2021	-1,91	+	-0,01	1,22
	powietrze S-SO ₄ ²⁻	1994	2021	2,73	**	0,01	0,70
	opad S-SO ₄ ²⁻	1994	2021	-0,04		0,00	0,92
	depozycja S-SO ₄ ²⁻	1994	2021	-0,65		-8,00	1138,77
Łeba PLO4	powietrze S-SO ₂	1994	2021	-6,47	***	-0,06	1,91
	powietrze S-SO ₄ ²⁻	1994	2021	-5,02	***	-0,04	1,72
	opad S-SO ₄ ²⁻	1994	2021	-6,19	***	-0,02	0,69
	depozycja S-SO ₄ ²⁻	1994	2021	-5,91	***	-12,98	485,26
Puszcza Borecka PLO5	powietrze S-SO ₂	1994	2021	-6,04	***	-0,05	1,40
	powietrze S-SO ₄ ²⁻	1994	2021	-6,11	***	-0,02	1,06
	opad S-SO ₄ ²⁻	1994	2021	-6,14	***	-0,02	0,75
	depozycja S-SO ₄ ²⁻	1994	2021	-5,47	***	-12,88	505,64

Stężenie dwutlenku siarki na wszystkich stacjach malało równie szybko jak stężenie siarczanów, co może świadczyć o podobnym ograniczeniu wpływu bliskich i dalekich źródeł emisji na kształtowanie imisji w rejonach reprezentowanych przez stacje. Zarówno parametry Z, jak i nachylenie linii trendu dla stacji nizinnych są niemal identyczne. Natomiast redukcja emisji SO₂ w rejonie Śnieżki znajduje mniejsze odbicie w wartościach stężenia mierzonych na stacji wysokogórskiej.

Linie trendu opisujące zmiany depozycji siarczanów z opadami są bardzo zbliżone dla stacji nizinnych i bardziej strome niż w przypadku Śnieżki. Świadczy to o tym, że stacje nizinne w podobny sposób odzwierciedlają zmiany emisji siarki z dalekich źródeł, podlegającej transformacji w czasie transportu transgranicznego. Wartości depozycji siarczanów na stacji górskiej były znacząco większe niż na stacjach nizinnych w wyniku występowania większych sum opadów w rejonie górskim, ale nie odnotowano na tej stacji istotnego statystycznie trendu zmian depozycji siarczanów.

8.3.2. Tlenowe związki azotu

Zupełnie inaczej przedstawiają się tendencje stężenia tlenowych związków azotu w powietrzu oraz depozycja tych zanieczyszczeń do podłoża.

Tylko na stacjach w Łebie i w Jarczewie stwierdzono istnienie malejącego trendu (poziom istotności ** w Jarczewie i *** w Łebie) dla stężenia dwutlenku azotu w powietrzu. Natomiast na Śnieżce trendu dla NO₂ nie wykryto (tylko tendencję malejącą), a w Puszczy Boreckiej - trend rosnący (**) (Tab. 8.3). Serie wyników pomiarów sumy kwasu azotowego i azotanów pochodzące z Łeby i Jarczewa wykazały znaczący trend malejący ***). Na Śnieżce trend był rosnący (***), a w Puszczy Boreckiej brak trendu. Wiąże się to z faktem, iż emisja NO_x w Polsce i w Europie pochodzi w największym stopniu z transportu, a w drugiej kolejności z procesów spalania przy produkcji i transformacji energii. Źródła emisji związane z transportem to w większości niskie źródła o mniejszym zasięgu oddziaływania, zatem stężenie NO₂ mierzone na stacjach w większym stopniu niż w przypadku SO₂ pochodzi ze źródeł lokalnych (o mniejszej skali oddziaływania niż kraj). Źródła związane z produkcją i transformacją energii to na ogół te same źródła emisji, z których pochodzi SO₂ i ich zasięg oddziaływania jest

podobny. Jednak spadek emisji azotu utlenionego był mniej znaczący niż spadek emisji siarki. Znalazło to odzwierciedlenie w stężeniach związków azotu utlenionego mierzonych na stacjach.

Tabela 8.3. Trendy stężeń w powietrzu, opadach i depozycji tlenowych związków azotu na stacjach EMEP w Polsce w latach 1994-2021. Źródło danych: PMŚ

	Seria	Początek	Koniec	Test Z	Istotność	Q	B
Jarczew PLO2	powietrze N-NO ₂	1994	2021	-2,59	**	-0,03	3,02
	powietrze N-(HNO ₃ +NO ₃ ⁻)	1994	2021	-4,45	***	-0,01	0,91
	opad N-NO ₃ ⁻	1994	2021	-3,17	**	0,00	0,47
	depozycja N-NO ₃ ⁻	1994	2021	-3,14	**	-3,09	294,31
Śnieżka PLO3	powietrze N-NO ₂	1994	2021	-1,47		0,00	1,12
	powietrze N-(HNO ₃ +NO ₃ ⁻)	1994	2021	4,96	***	0,02	0,19
	opad N-NO ₃ ⁻	1994	2021	0,87		0,00	0,78
	depozycja N-NO ₃ ⁻	1994	2021	-0,22		-2,29	947,31
Łeba PLO4	powietrze N-NO ₂	1994	2021	-3,51	***	-0,02	1,81
	powietrze N-(HNO ₃ +NO ₃ ⁻)	1995	2021	-3,63	***	-0,01	0,68
	opad N-NO ₃ ⁻	1994	2021	-4,58	***	-0,01	0,49
	depozycja N-NO ₃ ⁻	1994	2021	-3,62	***	-4,67	330,97
Puszcza Borecka PLO5	powietrze N-NO ₂	1994	2021	2,90	**	0,02	0,76
	powietrze N-(HNO ₃ +NO ₃ ⁻)	1994	2021	0,89		0,00	0,59
	opad N-NO ₃ ⁻	1994	2021	-5,14	***	-0,01	0,50
	depozycja N-NO ₃ ⁻	1994	2021	-3,02	**	-4,09	329,55

Depozycja azotanów wykazała istotny trend malejący w rejonach reprezentowanych przez stacje nizinne (przy podobnym trendzie dla stężenia azotanów w opadach). Na Śnieżce stwierdzono bardzo nieznaczną tendencję rosnącą dla stężenia azotanów w opadach, a nieznacznie malejącą dla depozycji (kształtowanej zarówno przez stężenia, jak i wysokości opadów).

8.3.3. Beztlenowe związki azotu

Badania zawartości związków azotu zredukowanego w powietrzu reprezentowane są przez stężenia sumy amoniaku i jonów amonowych NH₃+NH₄⁺. Stwierdzono istnienie malejącego trendu na stacjach w Jarczewie i Łebie (***) i na stacji górskiej (istotność *) (Tab. 8.4). W Puszczy Boreckiej wykryto nieznaczną tendencję rosnącą (+). Malą stężenie azotu amonowego w opadach na wszystkich stacjach, przy czym w Jarczewie i Łebie trend malejący był bardziej istotny (***) niż na Śnieżce i w Puszczy Boreckiej (istotność *). Malą również depozycja, z tym że trend bardziej znaczący charakteryzował serie pomiarowe depozycji pochodzące z Jarczewa i Łeby (***), mniej ze Śnieżki (**), a najmniej z Puszczy Boreckiej (+).

Tabela 8.4. Trendy stężeń w powietrzu, opadach i depozycji bez tlenowych związków azotu na stacjach EMEP w Polsce w latach 1994-2021. Źródło danych: PMŚ

	Seria	Początek	Koniec	Test Z	Istotność	Q	B
Jarczew PŁ02	powietrze N-(NH ₃ +NH ₄ ⁺)	1994	2021	-3,04	**	-0,03	3,26
	opad N-NH ₄ ⁺	1994	2021	-4,10	***	-0,01	0,74
	depozycja N-NH ₄ ⁺	1994	2021	-3,77	***	-6,42	455,66
Śnieżka PŁ03	powietrze N-(NH ₃ +NH ₄ ⁺)	1994	2021	-2,08	*	-0,01	1,00
	opad N-NH ₄ ⁺	1994	2021	-2,50	*	-0,01	0,61
	depozycja N-NH ₄ ⁺	1994	2021	-2,67	**	-12,45	748,01
Łeba PŁ04	powietrze N-(NH ₃ +NH ₄ ⁺)	1995	2021	-3,35	***	-0,01	1,62
	opad N-NH ₄ ⁺	1994	2021	-4,15	***	-0,01	0,51
	depozycja N-NH ₄ ⁺	1994	2021	-3,73	***	-4,93	338,44
Puszcza Borecka PŁ05	powietrze N-(NH ₃ +NH ₄ ⁺)	1994	2021	1,86	+	0,01	1,39
	opad N-NH ₄ ⁺	1994	2021	-2,35	*	0,00	0,55
	depozycja N-NH ₄ ⁺	1994	2021	-1,72	+	-1,70	362,52

Przeprowadzona analiza wykazała, że wyniki pomiarów na stacjach tła regionalnego w Polsce, pracujących w sieci EMEP, dość dobrze odzwierciedlają zmiany emisji zakwaszających i eutrofizujących zanieczyszczeń powietrza. Im dłuższa seria podlegająca ocenie, tym bardziej znaczące zmiany.

Trendy malejące odnotowano przede wszystkim dla związków siarki, dla których redukcja emisji jest najbardziej znacząca.

Wyniki są mniej jednoznaczne dla związków azotu, gdyż zmiany emisji są mniej widoczne i większe znaczenie odgrywają lokalne źródła emisji tlenków azotu czy amoniaku.

9. Sytuacja w Polsce na tle Europy

9.1. Zmiany emisji zanieczyszczeń powietrza

Do Konwencji w sprawie transgranicznego zanieczyszczania powietrza na dalekie odległości wynegocjowano i podpisano siedem protokołów dotyczących ograniczania emisji zanieczyszczeń, które transportowane na dalekie odległości powodują niekorzystne skutki dla zdrowia ludzi i środowiska [www.unece.org]. Cztery z nich już wygasły, a trzy pozostają w mocy:

- *Protokół w sprawie przeciwdziałania zakwaszeniu, eutrofizacji i powstawaniu ozonu przyziemnego* tzw. *Protokół z Göteborga - Göteborg, 1999 i rewizja w 2012 r.* Podstawowym celem tego protokołu jest osiągnięcie takich poziomów ładunków kwasowości i eutrofizacji, które będą niższe od wartości krytycznych oraz stężeń ozonu troposferycznego nieprzekraczających stężeń krytycznych zarówno z punktu widzenia ochrony zdrowia ludzi, jak i ekosystemów. Cel ten może zostać osiągnięty dzięki przestrzeganiu pułapów emisyjnych dwutlenku siarki, tlenków azotu, lotnych związków organicznych i amoniaku. Największe ograniczenia powinny wprowadzić te kraje, których emisje powodują największe szkody dla zdrowia lub środowiska, a podejmowane przez nie działania będą stosunkowo tanie [Jagusiewicz, 2004]. W pierwotnej wersji Protokół ten ustalał wymagania redukcji emisji na rok 2010, następnie określono poziomy redukcji emisji dla poszczególnych krajów do roku 2020 (przy przyjęciu roku 2005, jako bazowego) [www.unece.org];

- *Protokół w sprawie metali ciężkich - Aarhus, 1998*. Celem tego protokołu jest ograniczenie emisji szczególnie niebezpiecznych dla zdrowia ludzi i środowiska metali ciężkich: kadmu, ołowiu i rtęci poniżej poziomu z roku 1990 lub innego roku pomiędzy 1985 a 1995 (bez podania roku docelowego);
- *Protokół w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych - Aarhus, 1998*. Celem tego protokołu jest nie tylko ograniczenie emisji trwałych związków organicznych (TZO), ale również eliminacja lub ograniczenie produkcji i użytkowania niektórych substancji, jak np. aldryny, DDT, PCB i WWA. Nie wskazano roku docelowego, ale dla konkretnych TZO zostały określone terminy eliminacji i ograniczeń, licząc od daty wejścia w życie protokołu, czyli od roku 2003 [Jagusiewicz, 2004]. Strony zobligowano również do redukcji emisji dioksyn, furanów, PAH i HCB poniżej poziomu z roku 1990 (lub dowolnego z okresu 1985-1995).

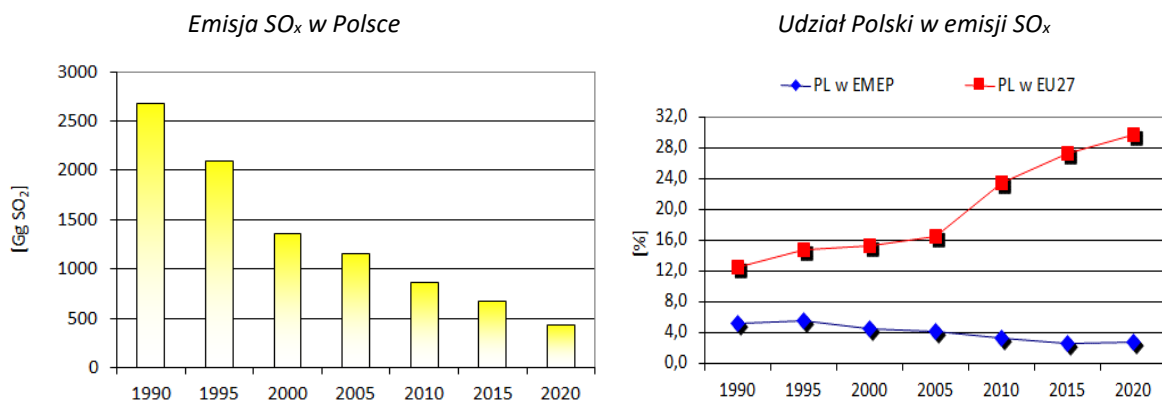
Polska nie ratyfikowała tych protokołów, jednak ich stroną jest Unia Europejska, co nakłada na nasz kraj zobowiązanie przestrzegania przyjętych zapisów.

W niniejszym rozdziale przedstawiono wielkości emisji wybranych zanieczyszczeń powietrza z polskich źródeł w okresie 1990-2020 w odstępach 5-cio letnich. Rok 2020 jest ostatnim, dla którego dostępne są dane o emisji. Są to dane wykorzystywane przez EMEP do obliczeń modelowych i pochodzą z bazy danych EMEP, do której przekazywane są wyniki przez państwa członkowskie i weryfikowane przez ekspertów (<http://www.ceip.at/webdab-emission-database/emissions-as-used-in-emep-models/>). Wykorzystano dane zweryfikowane w 2022 roku. Dla metali ciężkich i benzo(a)pirenu w bazie danych dostępne są tylko dane od roku 2013 w nowej siatce obliczeniowej (oraz dla b(a)p z 1990), więc zaprezentowano dane dla lat 2015 i 2020 zweryfikowane w 2022 roku.

Dla kolejnych lat w odstępach 5-cio letnich (a dla metali ciężkich i benzo(a)pirenu dla lat 2015 i 2020) obliczono udziały emisji zanieczyszczeń ze źródeł polskich w całkowitej emisji ze źródeł antropogenicznych z całego obszaru EMEP i w emisji z 27 krajów - obecnych członków Unii Europejskiej (EU27).

Tlenki siarki

Na obszarze EMEP pułapy emisji SO_x określone w *Protokole z Göteborga* dla roku 2010 zostały osiągnięte już w 2004 roku. Są jednak duże różnice w osiąganiu celów określonych w tym protokole przez różne państwa [Vestreng, 2006]. Emisja siarki w Polsce w okresie 1990-2020 systematycznie malała (Rys. 9.1), w konsekwencji czego emisja SO_x została zmniejszona o 71% w stosunku do roku 1990 (przy wymaganej redukcji na poziomie 56%). Według kolejnych wymagań *Protokołu z Göteborga* emisja SO_x w Polsce w 2020 roku powinna zostać zredukowana o 59 % w stosunku do roku 2005.

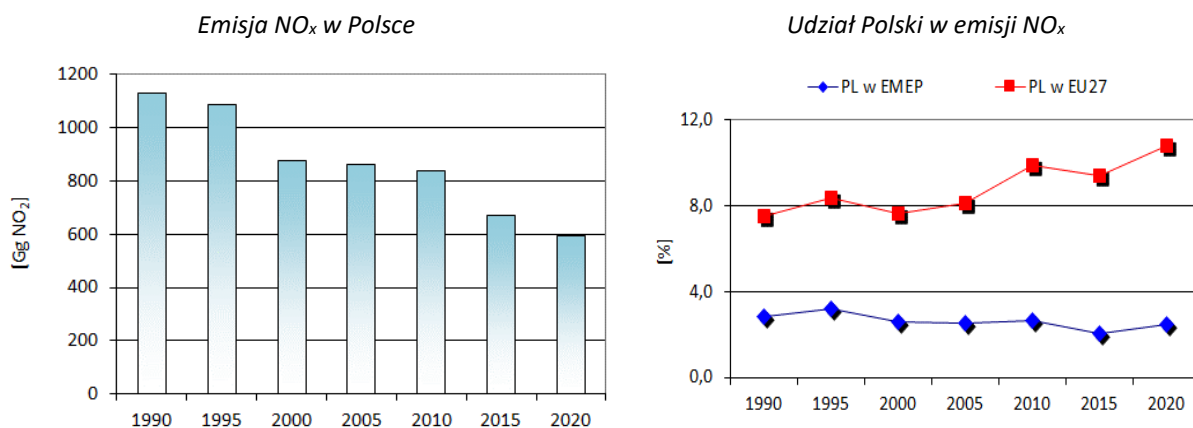


Rys. 9.1. Zmiany emisji tlenków siarki z polskich źródeł w okresie 1990-2020
 Źródło danych EMEP: <http://www.ceip.at/webdab-emission-database>

Udział polskich źródeł w emisji z całego EMEP osiągnął ponad 5% w roku 1990, a następnie systematycznie malał - do 2,7% w 2020 roku. Inaczej zmieniał się udział tych źródeł w emisji z 27 krajów obecnie tworzących UE, systematycznie wzrastając – od 12,5% w 1990 do 29,7% w roku 2020 (Rys. 9.1). Oznacza to, że spadek emisji w Polsce jest wolniejszy niż w innych krajach europejskich. Warto zauważyć, że w roku 1990 emisja z 27 krajów, które obecnie wchodzi w skład Unii Europejskiej stanowiła 41,3% emisji z obszaru EMEP i zmalała w 2020 roku do 9,2%.

Tlenki azotu

W przypadku tlenków azotu widoczne jest w Europie najmniejsze zaawansowanie w redukcji emisji spośród zanieczyszczeń objętych *Protokołem z Göteborga*. Obserwowany w latach 90-tych spadek emisji NO_x w Polsce został zahamowany – w latach 2000-2010 emisja utrzymywała się na zbliżonym poziomie, następnie zmalała latach 2015 i w 2020 (Rys. 9.2). Zgodnie z aktualnymi wymaganiami *Protokołu z Göteborga* emisja NO_x w Polsce w 2020 roku powinna zostać zredukowana o 30% w stosunku do roku 2005.



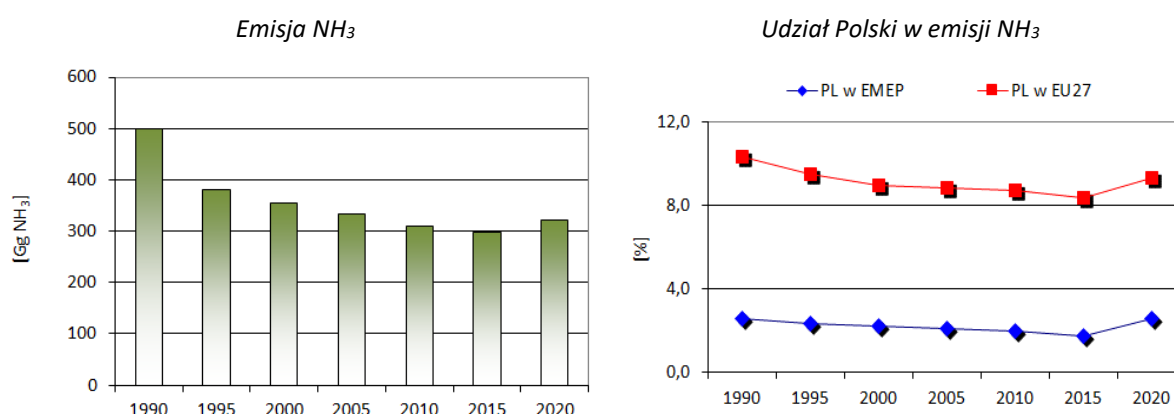
Rys. 9.2. Zmiany emisji tlenków azotu z polskich źródeł w okresie 2000-2020
 Źródło danych EMEP: <http://www.ceip.at/webdab-emission-database>

Udział emisji tlenków azotu z polskich źródeł w całkowitej emisji z obszaru EMEP wykazywał niewielkie zmiany w latach 1990-2020 (wynosił ok. 2-3% emisji z domeny EMEP). W odniesieniu do emisji z UE27 udział ten zwiększył się z 7,5% w 1990 do 10,8% w 2020 roku.

Udział emisji NO_x z 27 krajów wchodzących obecnie w skład Unii Europejskiej wynosił w 1990 roku 37,9% emisji z obszaru EMEP i zmalał do 23,0% w 2020 roku.

Amoniak

Liczba państw - stron *Konwencji*, które osiągnęły swój pułap emisji przewidziany na rok 2010 jest dla amoniaku większa niż dla jakiegokolwiek innego zanieczyszczenia zamieszczonego w *Protokole z Göteborga*. Prawie 65% wszystkich krajów osiągnęło pułapy emisyjne dla amoniaku już w roku 2004 [Vestreng, 2006]. W latach 1990-2015 w Polsce emisja NH₃ systematycznie malała, ale w 2020 odnotowano wzrost do poziomu bliższego temu z roku 2005 (Rys. 9.3).



Rys. 9.3. Zmiany emisji amoniaku z polskich źródeł w okresie 2000-2020

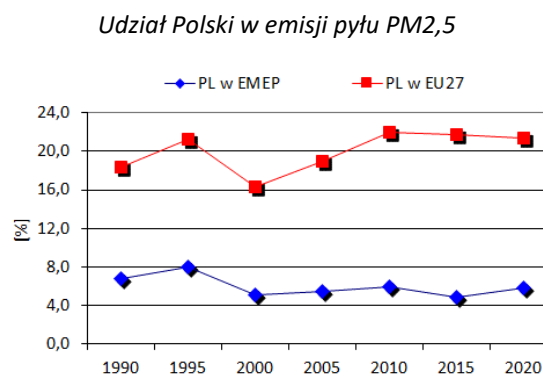
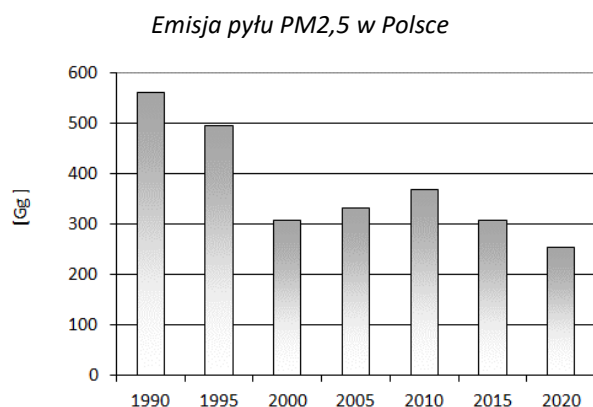
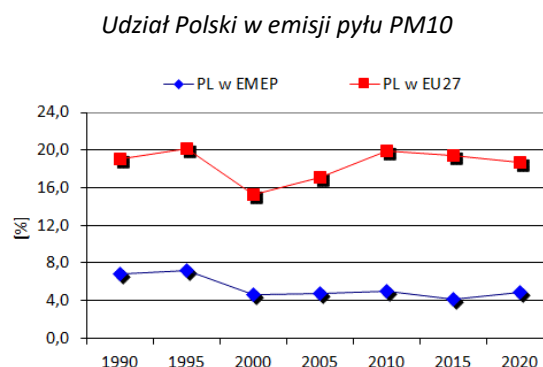
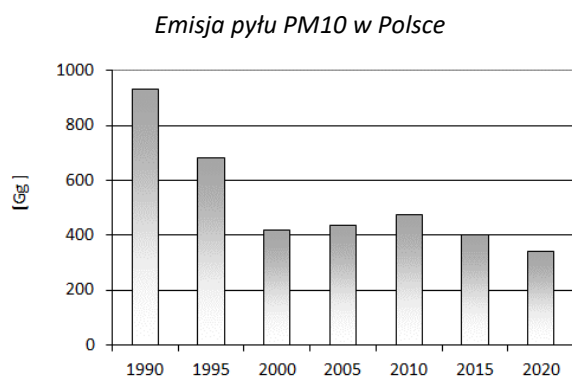
Źródło danych EMEP: <http://www.ceip.at/webdab-emission-database>

Emisja z polskich źródeł została zredukowana w roku 2010 o 38% w stosunku do wartości z roku 1990 (z *Protokołu* wynika redukcja na poziomie 8%). Według wymagań *Protokołu z Göteborga* emisja NH₃ w Polsce w 2020 roku nie powinna przekraczać 267 Gg (redukcja o 1% w stosunku do roku 2005).

W przypadku emisji amoniaku udział polskich źródeł w emisji sumarycznej utrzymywał się na poziomie ok. 3% emisji z obszaru EMEP w latach 1990 – 2010, a następnie zmniejszył się do 2,0% w roku 2015 i 1,7% w 2018. Udział Polski w emisji z 27 krajów wchodzących obecnie w skład Unii Europejskiej wynosił początkowo nieco ponad 10%, a następnie pozostawał przez kolejne lata na poziomie ok. 8- 9% (Rys. 8.3). Emisja amoniaku w krajach tworzących obecnie Unię Europejską w roku 1990 stanowiła 24,8%, a w 2020 27,2% emisji z obszaru EMEP.

Pył zawieszony

Poziom stężenia pyłu zawieszony w powietrzu kształtowany jest zarówno przez emisję pierwotną pyłu, jak i przemiany jego prekursorów. Poniżej przedstawiono informacje o emisji pierwotnej dwóch frakcji pyłu: PM₁₀ i PM_{2,5}. Emisja w okresie 1990-1995 była na wyższym poziomie niż w latach późniejszych. W latach 2000-2020 utrzymywała się na zbliżonym poziomie, z nieznacznym wzrostem w 2010 roku (Rys. 9.4).

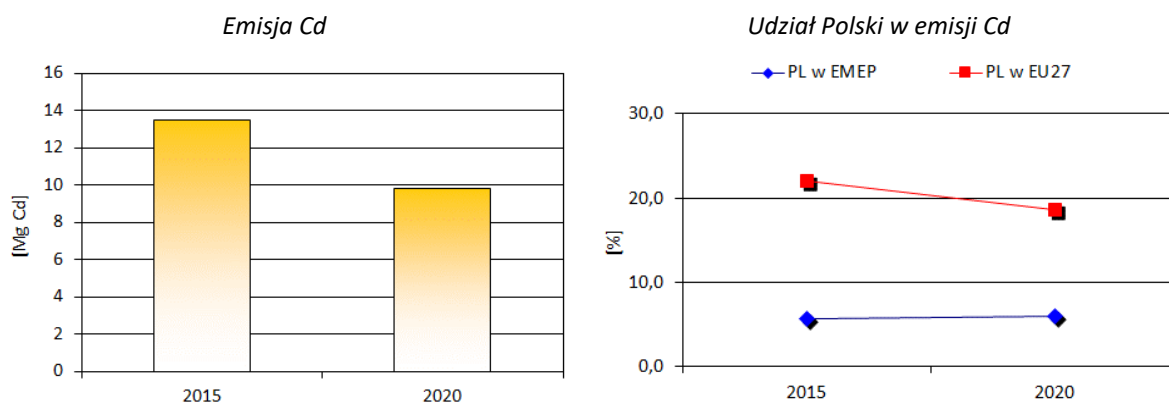


Rys. 9.4. Zmiany emisji pierwotnej pyłu zawieszonego z polskich źródeł w okresie 2000-2020
 Źródło danych EMEP: <http://www.ceip.at/webdab-emission-database>

Udział emisji pyłu PM10 z polskich źródeł w emisji z całego obszaru EMEP wyniósł 6,9% w 1990 roku, a w roku 2020 zmniejszył się do 4,9%. Udział Polski w emisji z UE27 wynosił od 19,1% w roku 1990 do 18,7% w roku 2020, zmieniając się w tym czasie w kolejnych latach. 27 krajów Unii Europejskiej wniosło do emisji z całego obszaru EMEP 36,0% w 1990 roku i udział ten malał w kolejnych latach, osiągając 26,0% w 2020 roku. Polska wносиła do emisji pierwotnej pyłu PM2,5 na obszarze EMEP 6,8% w roku 1990 i 5,8% w 2020. W emisji na obszarze UE27 udział Polski wynosił od 18,4% w roku 1990 do 21,4% w 2020 roku. Według uzgodnień *Protokołu z Göteborga* emisja pyłu PM2,5 w Polsce w roku 2020 powinna zostać zredukowana o 16% w stosunku do wartości z roku 2005.

Kadm

W emisji kadmu w Polsce zaobserwowano spadek wartości w latach 2015-2020 (Rys. 9.5). Różnica względna emisji w roku 2020 wyniosła -27% w stosunku do wartości z roku 2015.

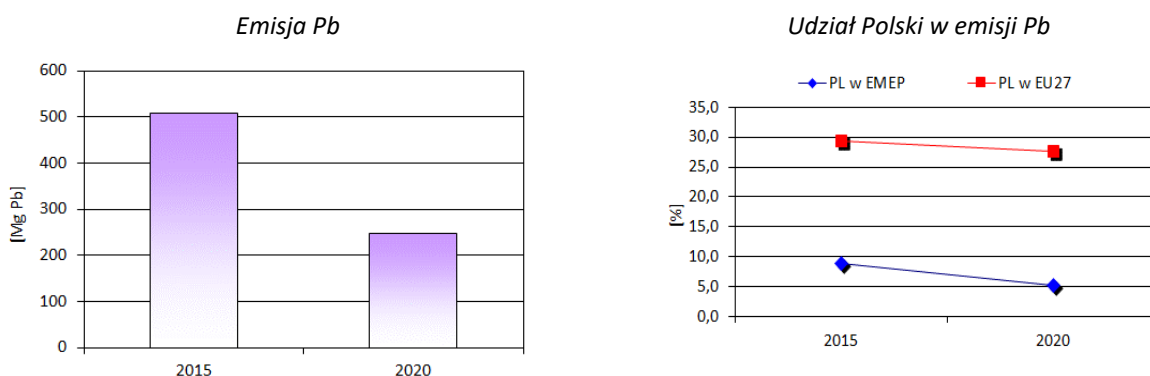


Rys. 9.5. Zmiany emisji kadmu z polskich źródeł w latach 2015-2020
Źródło danych EMEP: <http://www.ceip.at/webdab-emission-database>

Udział polskich źródeł w emisji sumarycznej z obszaru EMEP był nieco mniejszy w roku 2015, gdy wyniósł 5,7%, niż w roku 2020 - 6,0% (Rys. 9.5). Udział Polski w emisji z 27 krajów wchodzących w skład Unii Europejskiej osiągnął w roku 2015 poziom 22,0%, a w roku 2020 - 18,7%. Emisja kadmu w krajach Unii Europejskiej stanowiła w 2015 roku 25,9% emisji z obszaru EMEP, a następnie udział ten uległ zmianie i w roku 2020 wyniósł 32,3%.

Ołów

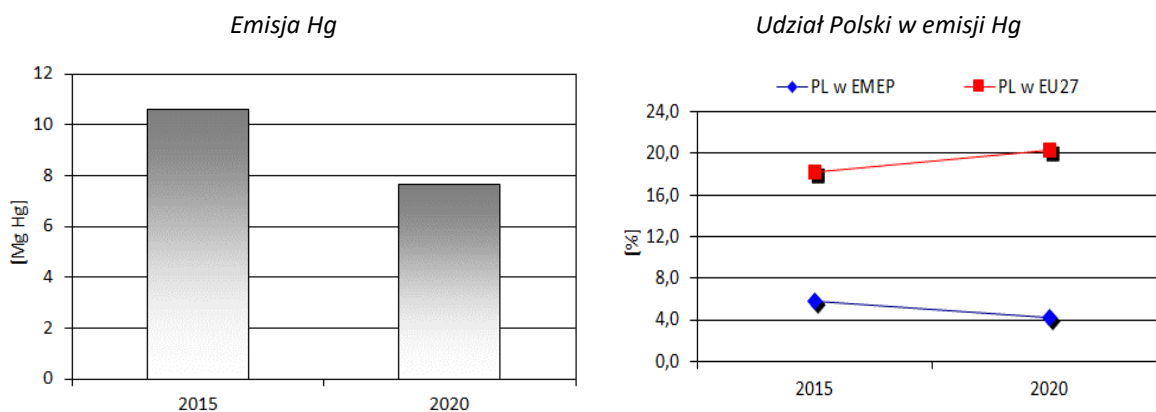
Emisja ołowiu w Polsce zmalała w roku 2020 o 51% w stosunku do poziomu z roku 2015 (Rys. 8.6). Udział polskich źródeł w emisji sumarycznej z obszaru EMEP również uległ zmniejszeniu - od 8,9% w 2015 roku do 5,2% w 2020 roku. Udział Polski w emisji z 27 krajów wchodzących w skład Unii Europejskiej nieznacznie spadł - z 29,3% w 2015 do 27,6% w 2020 roku (Rys. 8.6). Emisja Pb w krajach UE27 w latach 2015 i 2020 wносиła odpowiednio 30,3% i 18,9% emisji z obszaru EMEP.



Rys. 9.6. Zmiany emisji ołowiu z polskich źródeł w latach 2015-2020
Źródło danych EMEP: <http://www.ceip.at/webdab-emission-database>

Rtęć

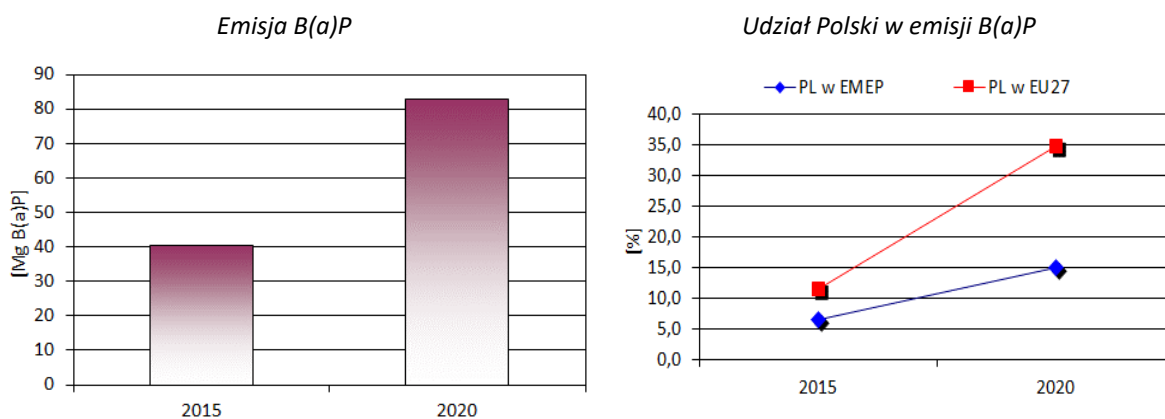
W roku 2020 wielkość emisji rtęci w Polsce była mniejsza o 28% niż w 2015 (Rys. 9.7). Udział emisji rtęci z polskich źródeł w całkowitej emisji z obszaru EMEP zmienił się z 5,8% w 2015 roku do 4,2% w 2020 roku. Udział Polski w emisji z 27 krajów wchodzących w skład Unii Europejskiej wynosił 18,3% w 2015 roku i 20,3% w 2020 roku. Kraje tworzące Unię Europejską w roku 2015 wniósł 31,9% do całkowitej emisji rtęci z obszaru EMEP, a w 2020 – 20,9%.



Rys. 9.7. Zmiany emisji rtęci z polskich źródeł w latach 2015-2020
Źródło danych EMEP: <http://www.ceip.at/webdab-emission-database>

Benzo(a)piren

Emisja benzo(a)pirenu w okresie 2015-2020 wykazała tendencją wzrostową (była wyższa w 2020 r. o 105%) (Rys. 8.8). Z polskich źródeł emisji pochodziło od 6,6% benzo(a)pirenu na obszarze EMEP w 2015 roku do 14,9% w roku 2020. Podobnie układał się udział emisji z polskich źródeł w emisji ze źródeł w krajach Unii Europejskiej – mniejszy był w roku 2015 (11,6%), a większy w roku 2020 (34,9%). W 2015 r. ponad połowa emisji benzo(a)pirenu na obszarze EMEP pochodziła z krajów UE27 – 57,1%, a w 2018 roku – 42,7%.



Rys. 8.8. Zmiany emisji benzo(a)pirenu z polskich źródeł w latach 2015-2020
Źródło danych EMEP: <http://www.ceip.at/webdab-emission-database>

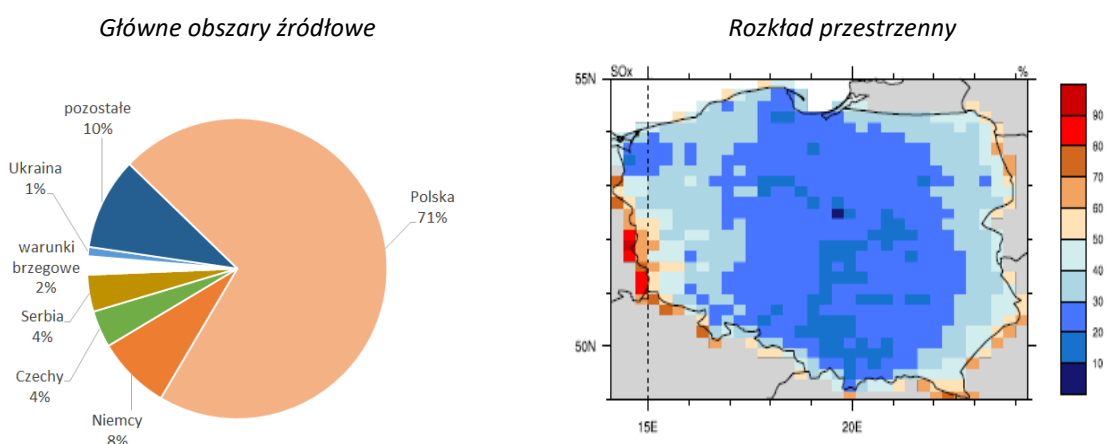
9.2. Udział transgranicznego transportu w depozycji wybranych zanieczyszczeń powietrza w Polsce

W niniejszym rozdziale przeanalizowano udział krajowych i zagranicznych źródeł emisji w kształtowaniu depozycji wybranych zanieczyszczeń w Polsce. Posłużono się rezultatami obliczeń modelowych źródło-receptor wykonanych przez Meteorologiczne Centrum Syntetyzujące – Zachód (MSC-W) i Meteorologiczne Centrum Syntetyzujące – Wschód (MSC-E) EMEP. Przedstawiono udział procentowy polskich źródeł, pięciu największych obszarów źródłowych i pozostałych (potraktowanych sumarycznie) w depozycji wybranych zanieczyszczeń w Polsce w 2020 roku. Pokazano również na mapach udział transportu transgranicznego w depozycji wybranych zanieczyszczeń w Polsce.

Siarka

W kształtowaniu depozycji siarki w Polsce największy był udział własnych źródeł emisji – wyniósł on w 2020 roku 71% (Rys. 8.9). Następne w kolejności były głównie kraje sąsiadujące z Polską: Niemcy z udziałem 8%, Czechy i Serbia z udziałami po 4%, Ukraina 1%; udział pozostałych obszarów w kształtowaniu depozycji siarki w Polsce wyniósł w 2020 roku 10%. Wpływ warunków brzegowych modelu oceniono na 2%.

W rozkładzie przestrzennym widoczna jest pewna prawidłowość – udział transportu transgranicznego w kształtowaniu wielkości depozycji w kwadratach w głębi kraju (10-30%) jest mniejszy niż na obrzeżach (60-80% przy zachodniej granicy) - Rys. 9.9.

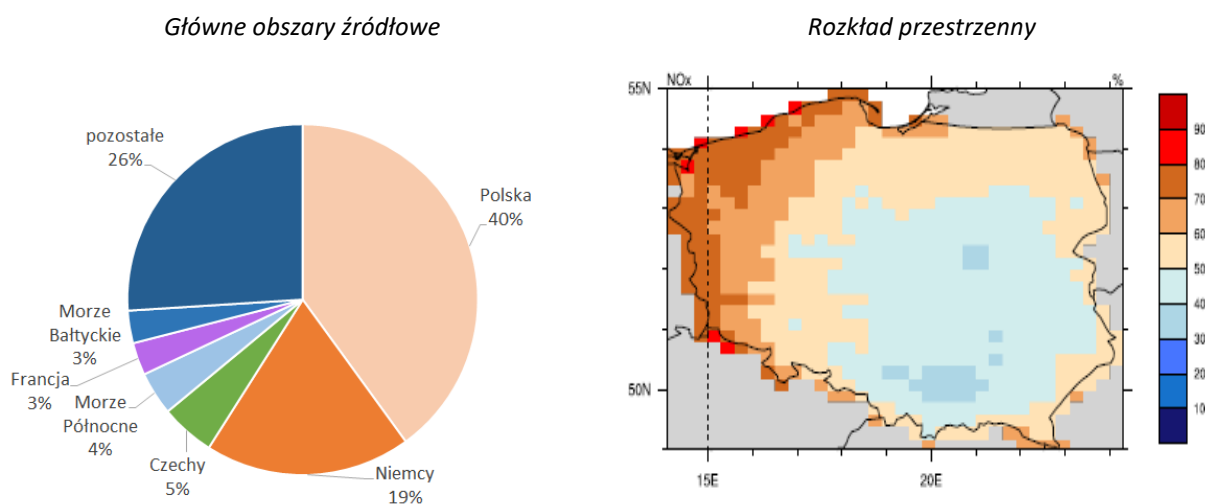


Rys. 9.9. Udział transgranicznego transportu w depozycji siarki w Polsce w 2020 roku
Źródło: EMEP [Klein i in., 2022]

Azot utleniony

Udział krajowych źródeł emisji NO_x w kształtowaniu depozycji azotu utlenionego w Polsce był znacznie mniejszy niż w przypadku siarki i wynosił w 2020 roku 40% (Rys. 9.10). Udział kolejnego kraju w kształtowaniu depozycji azotu - Niemiec - wyniósł 19%, a następnego - Czech - 5%. Ruch statków na Morzu Północnym i Bałtyckim przyczynił się w 2020 roku do depozycji odpowiednio 4 i 3% azotu utlenionego w Polsce, a źródła zlokalizowane we Francji – do 3%. Na uwagę zasługuje znaczący udział pozostałych krajów, świadczący o dużym rozdrobnieniu źródeł emisji poza granicami, mających wpływ na wielkość depozycji azotu utlenionego w Polsce – 26% w 2020 roku (Rys. 9.10).

W rozkładzie przestrzennym udziału transgranicznych źródeł w depozycji azotu utlenionego w Polsce potwierdza się znaczący udział źródeł położonych na zachód i północ od granic kraju – w oczkach siatki zlokalizowanych na północy i zachodzie udział zagranicznych źródeł był w 2020 roku większy od 60%, a w niektórych nawet od 70%. Udział ten był najmniejszy w województwach: małopolskim, świętokrzyskim i części mazowieckiego.

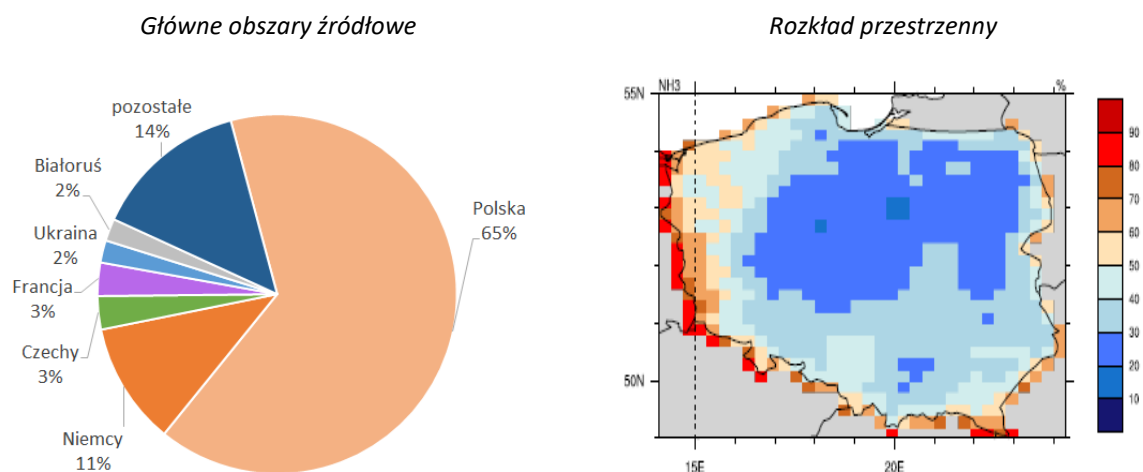


Rys. 9.10. Udział transgranicznego transportu w depozycji azotu utlenionego w Polsce w 2020 roku
Źródło: EMEP [Klein i in., 2022]

Azot zredukowany

Depozycja azotu zredukowanego była kształtowana w 2020 roku przez własne źródła emisji w 65%. Poza polskimi źródłami znaczącą rolę odgrywały źródła niemieckie – 11%, czeskie i francuskie (po 3%), a także ukraińskie i białoruskie (po 2%) (Rys. 9.11). Reszta krajów w domenie EMEP dostarczyła 14% azotu zredukowanego zdeponowanego w 2020 roku na terenie Polski.

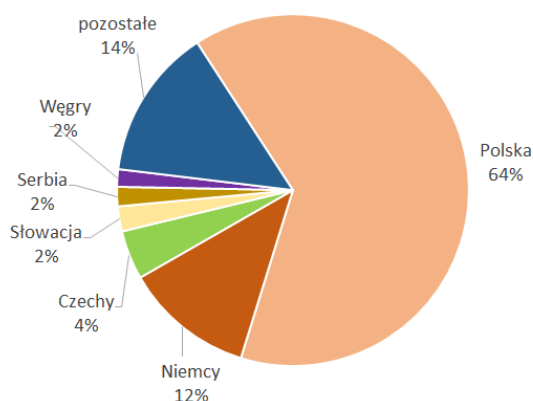
Odwierciedlenie tej sytuacji stanowi rozkład przestrzenny, w którym oczka siatki o największym udziale transportu transgranicznego w depozycji azotu zredukowanego położone są przy granicach Polski, zwłaszcza zachodniej i południowej, a w miarę oddalania się od granic i zbliżania do centrum kraju rośnie udział własnych źródeł w kształtowaniu depozycji tego zanieczyszczenia (Rys. 9.11).



Rys. 9.11. Udział transgranicznego transportu w depozycji azotu zredukowanego w Polsce w 2020 roku
 Źródło: EMEP [Klein i in., 2022]

Kadm

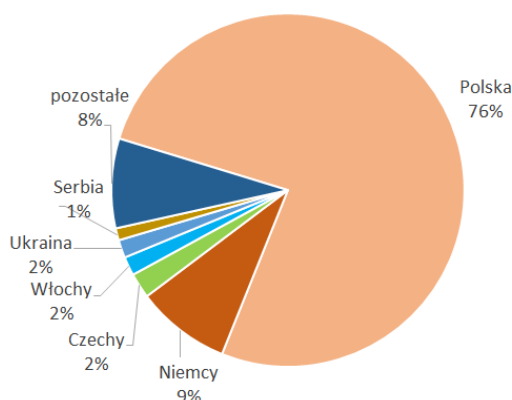
Zgodnie z rezultatami obliczeń modelowych MSC-E depozycja kadmu w Polsce była w 2020 roku zdominowana przez krajowe źródła emisji – 64% depozycji pochodziło z własnych źródeł antropogenicznych. 12% przypadało na Niemcy, 4% na Czechy, po 2% na Słowację, Serbię i Węgry, a 14% na pozostałe kraje w sumie (Rys. 9.12).



Rys. 9.12. Główne obszary źródlowe dla depozycji Cd w Polsce ze źródeł antropogenicznych w 2020 r.
 Źródło: EMEP [Strizhkina, i in. 2022]

Ołów

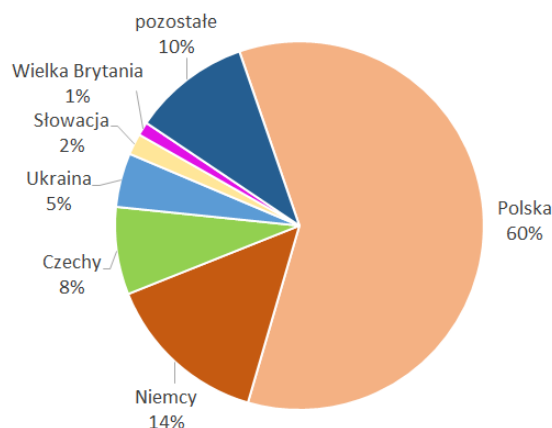
Ze źródeł krajowych (antropogenicznych) pochodziło 76% ołowiu zdeponowanego na terenie Polski w 2020 roku. Kraje sąsiednie wniosły po kilka procent depozycji ołowiu w kraju: 9% Niemcy, po 2% Czechy, Włochy i Ukraina, 1% Serbia. 8% przypadło na źródła w innych krajach na obszarze EMEP (Rys. 9.13).



Rys. 9.13. Główne obszary źródłowe dla depozycji Pb w Polsce ze źródeł antropogenicznych w 2020 r.
Źródło: EMEP [Strizhkina. i in. 2022]

Rtęć

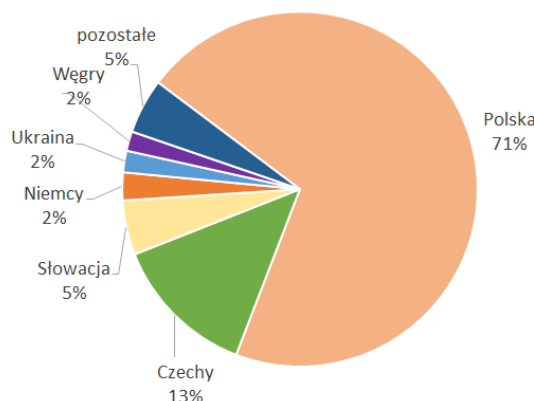
Depozycja antropogeniczna rtęci była kształtowana w 2020 roku przez własne źródła emisji w 60%. Poza polskimi źródłami ważną rolę odgrywały źródła niemieckie – 14%, czeskie – 8%, ukraińskie – 5%, słowackie – 2% i brytyjskie - 1% (Rys. 9.14). Reszta krajów w domenie EMEP dostarczyła 10% rtęci zdeponowanej w 2020 roku na terenie Polski.



Rys. 9.14. Główne obszary źródłowe dla depozycji Hg w Polsce ze źródeł antropogenicznych w 2020 r.
Źródło: EMEP [Strizhkina. i in. 2022]

Benzo(a)piren

W 2020 roku depozycję benzo(a)pirenu w Polsce ukształtowały głównie własne źródła antropogeniczne (71%). Z Czech pochodziło 13% B(a)P w Polsce, ze Słowacji 5%, a z Niemiec, Ukrainy i Węgier po 2%. Z pozostałych krajów pochodziło zaledwie 5% benzo(a)pirenu zdeponowanego na obszarze Polski (Rys. 9.15).



Rys. 9.15. Główne obszary źródłowe dla depozycji benzo(a)pirenu w Polsce ze źródeł antropogenicznych w 2020 roku

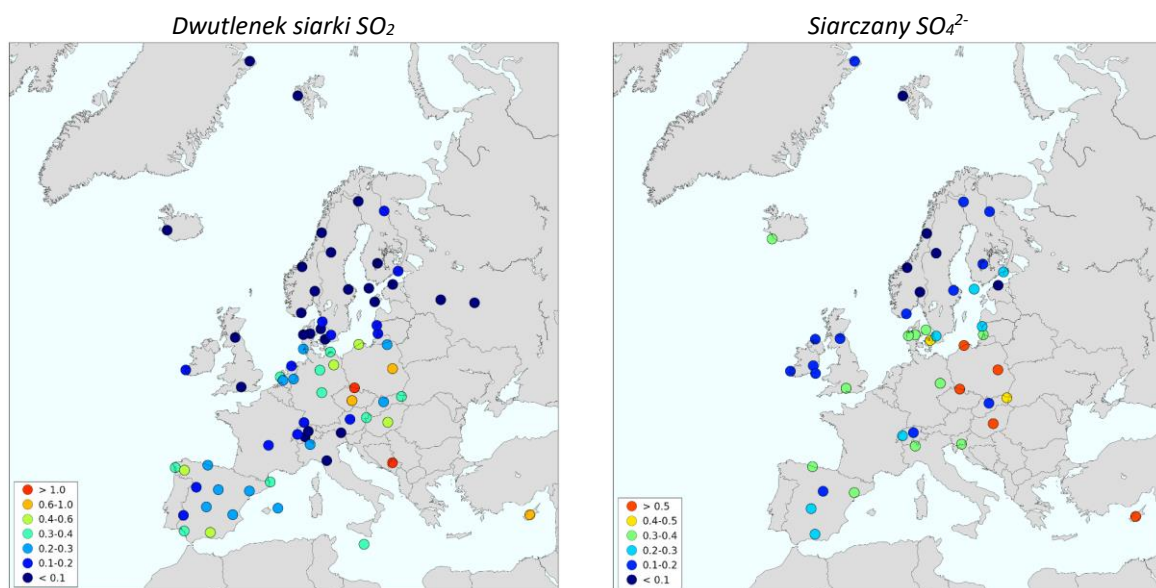
Źródło: EMEP [Strizhkina. i in. 2022]

9.3. Wyniki pomiarów wybranych zanieczyszczeń powietrza i opadów na stacjach EMEP

Prezentację wyników pomiarów wybranych zanieczyszczeń powietrza i opadów atmosferycznych na stacjach EMEP oparto na danych z Chemicznego Centrum Koordynacyjnego CCC EMEP, prezentowanych w raportach: *Data Report 2020: Particulate matter, carbonaceous and inorganic compounds* [Hjellbrekke, 2022] i *EMEP Status Report 2/2022: Assessment of heavy metal and POP pollution on global, regional and national scales*.

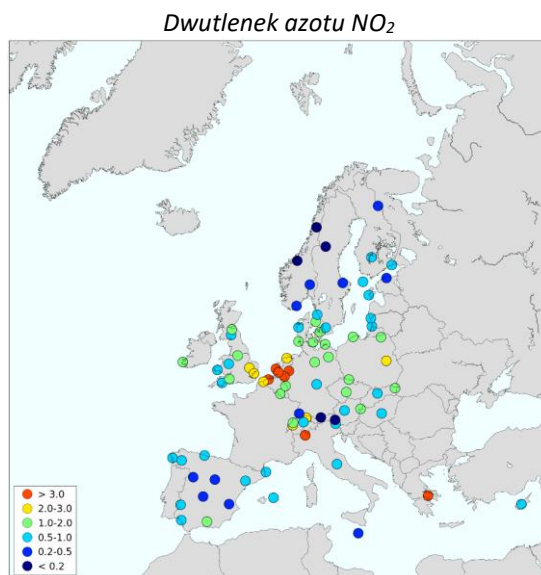
9.3.1. Zanieczyszczenia powietrza

Najmniejsze stężenia dwutlenku siarki na terenach pozamiejskich w Europie (reprezentowanych przez stacje EMEP) notowane były w 2020 roku w Skandynawii, Rosji, na Półwyspie Iberyjskim i w Alpach (w przedziale 0,1-0,3 $\mu\text{gS}/\text{m}^3$, a nawet poniżej 0,1 $\mu\text{gS}/\text{m}^3$). W miarę przesuwania się na wschód stężenia rosły, osiągając wartości z przedziału 0,6-1 $\mu\text{gS}/\text{m}^3$, a nawet ponad 1 $\mu\text{gS}/\text{m}^3$ na stacjach w Polsce (Śnieżka) oraz Bośni i Hercegowinie. W Europie środkowej – w tym w Polsce i krajach ościennych – a także w Hiszpanii wartości stężenia SO_2 wahały się od 0,3 do 1 $\mu\text{gS}/\text{m}^3$ i powyżej 1 $\mu\text{gS}/\text{m}^3$ na Śnieżce (Rys. 9.16). Stężenia siarczanów w powietrzu były w roku 2020 najmniejsze w środkowej Norwegii i Szwecji (poniżej 0,1 $\mu\text{gS}/\text{m}^3$). Na większości stacji w Skandynawii oraz w północnej części Wielkiej Brytanii i Irlandii stężenie siarczanów znajdowało się w przedziale 0,1-0,2 $\mu\text{gS}/\text{m}^3$. W środkowej części kontynentu – w tym w Polsce – jak również na Cyprze i Węgrzech notowano wartości wyższe od 0,5 $\mu\text{gS}/\text{m}^3$.



Rys. 9.16. Wyniki pomiarów stężenia związków siarki w powietrzu [$\mu\text{g S}/\text{m}^3$] na stacjach EMEP w 2020 roku
 Źródło: EMEP [Hjellbrekke, 2022]

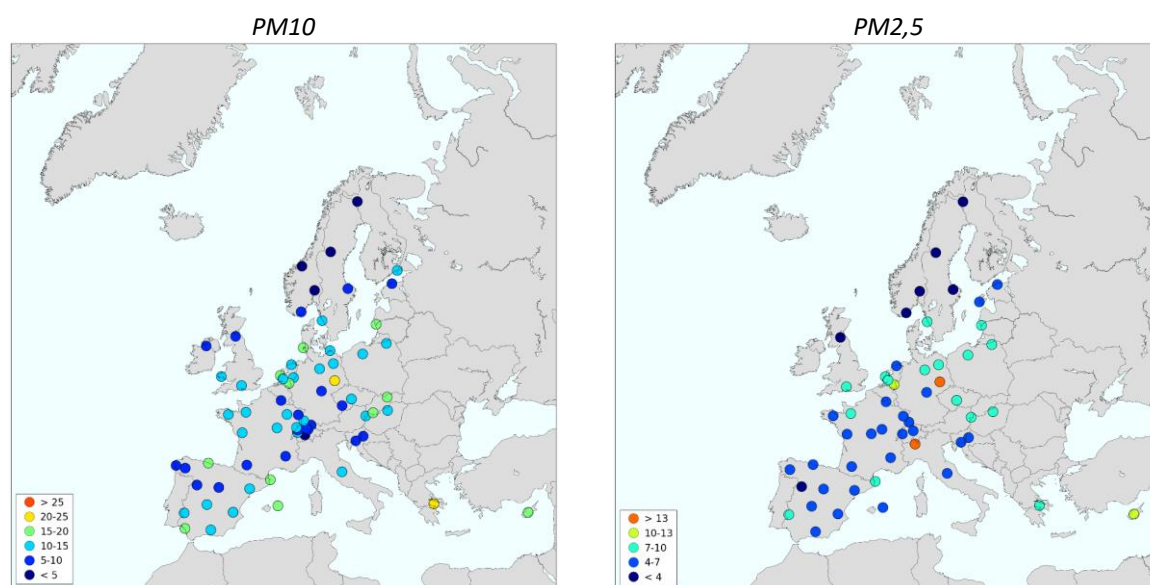
W zachodniej części Półwyspu Skandynawskiego odnotowano najmniejsze stężenie dwutlenku azotu - w roku 2020 wartości średniego rocznego stężenia w przedziale $0,2-0,5 \mu\text{gN}/\text{m}^3$ i mniejsze. Wartości te rosły w kierunku wschodnim i południowym. W centralnej Europie (w tym na stacjach polskich) osiągały plasowały się w przedziale $1-3 \mu\text{gN}/\text{m}^3$, w Niemczech, krajach BeNeLuxu, w północnych Włoszech oraz Grecji osiągały wartości powyżej $3 \mu\text{gN}/\text{m}^3$ (Rys. 9.17).



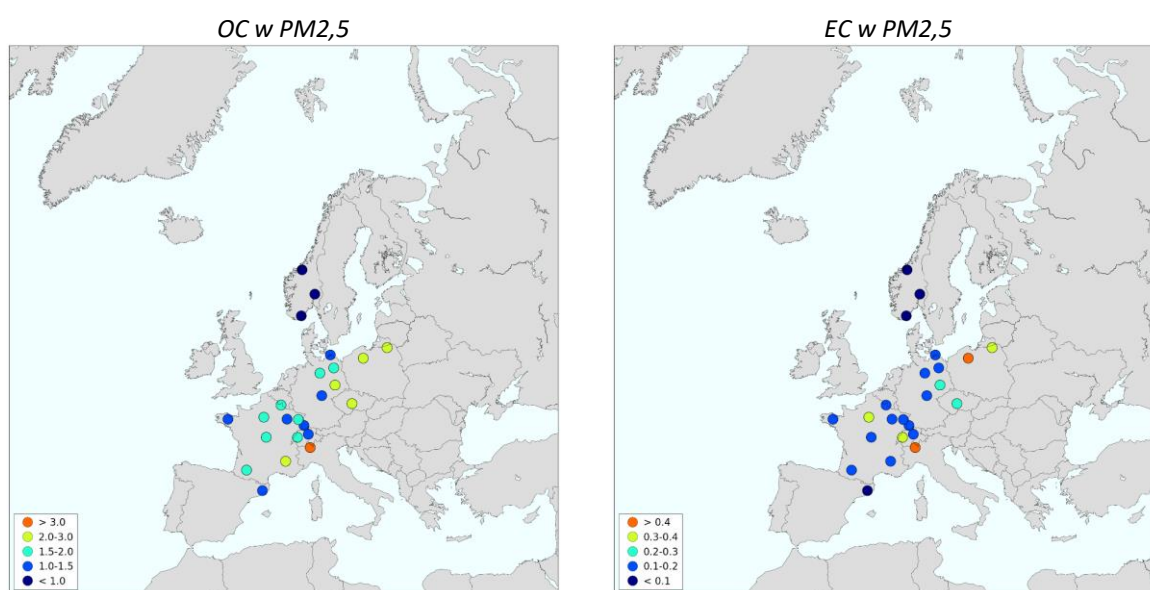
Rys. 9.17. Wyniki pomiarów stężenia dwutlenku azotu w powietrzu [$\mu\text{gN}/\text{m}^3$] na stacjach EMEP w 2020 roku
 Źródło: EMEP [Hjellbrekke, 2022]

Największe stężenia pyłu zawieszonego PM10 na obszarach pozamiejskich zmierzono w 2020 roku na stacjach EMEP w Niemczech i Grecji (średnie roczne z przedziału $20-25 \mu\text{g}/\text{m}^3$), a nieco mniejsze ($15-20 \mu\text{g}/\text{m}^3$) w krajach Europy środkowej – Słowacja, Węgry oraz na Litwie, w Danii, Hiszpanii oraz na Cyprze. Na pozostałym obszarze, w tym na polskich stacjach Puszcza Borecka

i Zielonka, dominowały wartości z przedziałów 10-15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Rys. 9.18). Mniejsze poziomy stężenia PM10 odnotowano na stacjach wysokogórskich. Stacje na północy Wysp Brytyjskich i w Irlandii, w północnej części Półwyspu Iberyjskiego i w Szwajcarii wskazały stężenia średnie roczne pyłu PM10 w przedziale 5-10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, a na Półwyspie Skandynawskim poniżej 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Wyniki pomiarów stężenia pyłu PM2,5 uzyskano z nieco mniejszej liczby stacji. Rozkład przestrzenny stężeń był podobny, jak dla PM10 – większe wartości w środkowej części Europy, a mniejsze na jej krańcach, zwłaszcza północnych. Stężenie pyłu PM2,5 na stacjach Puszcza Borecka i Zielonka było na poziomie obserwowanym na kilku stacjach w krajach sąsiednich (7- 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Najwyższe wartości odnotowano na jednej stacji w Niemczech i w północnych Włoszech (>13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) oraz na jednej stacji w Holandii (10-13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) (Rys. 9.18).



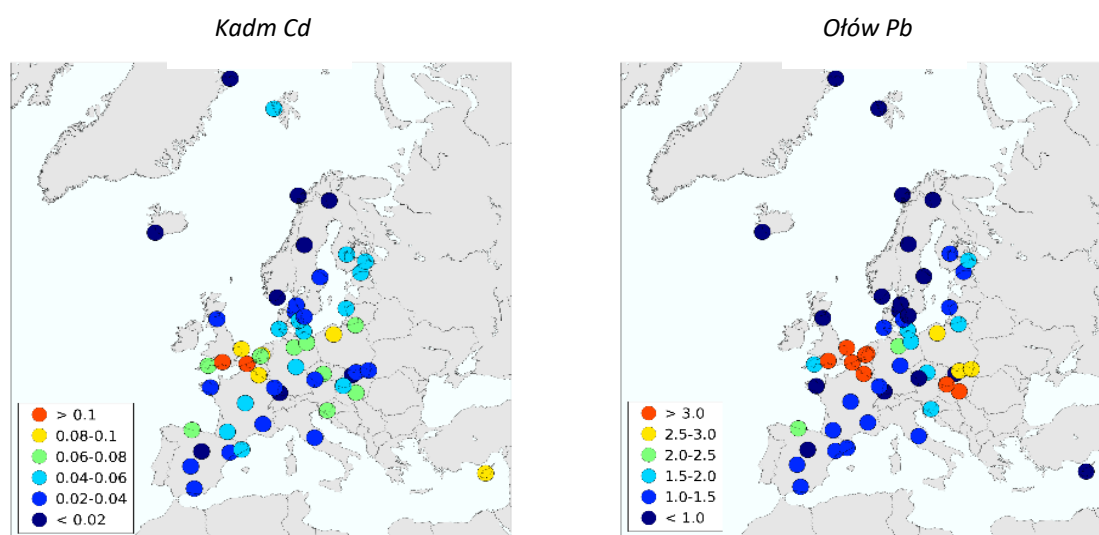
Rys. 9.18. Wyniki pomiarów stężenia pyłu zawieszonego w powietrzu [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] na stacjach EMEP w 2020 roku
 Źródło: EMEP [Hjellbrekke, 2022]



Rys. 9.19. Wyniki pomiarów stężenia węgla organicznego i elementarnego w pyłe zawieszonym PM2,5 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] na stacjach EMEP w 2020 roku
 Źródło: EMEP [Hjellbrekke, 2022]

Na niektórych stacjach mierzących stężenie pyłu PM_{2,5} oznaczana była również zawartość węgla organicznego i elementarnego w pyle (Rys. 9.19). Jego zawartość w pyle koresponduje ze stężeniami PM_{2,5} – na stacjach, gdzie odnotowano największe stężenia pyłu zawieszonego PM_{2,5} również stężenia węgla były na ogół wysokie. W Skandynawii i w zachodniej części Europy obserwowano mniejsze stężenia obu postaci węgla (a szczególnie EC) niż w środkowej części kontynentu. Stężenie węgla organicznego na najwyższym poziomie – powyżej 3 µg/m³ – zmierzono na stacji w północnych Włoszech, mniejsze wartości obserwowano na stacjach w Polsce (Puszcza Borecka i Zielonka) we wschodnich Niemczech, w Czechach i na południu Francji, a węgla elementarnego – powyżej 0,4 µg/m³ – w Polsce (Zielonka) i w północnych Włoszech.

Na północy Europy i w środkowej Hiszpanii stężenie kadmu w powietrzu w 2020 roku nie przekroczyło 0,02 ng/m³ (Rys. 9.20). Niskie wartości (0,03-0,06 ng/m³) obserwowano także na południu Półwyspu Skandynawskiego, Iberyjskiego i Apenińskiego oraz na stacjach górskich. Wartości zbliżone do obserwowanych w Polsce (Puszcza Borecka) zmierzyły stacje w północnych Niemczech, na południu Wielkiej Brytanii, w Holandii, Belgii, w Czechach, Słowenii i na Węgrzech. Największe wartości, powyżej 0,1 ng/m³, wystąpiły w krajach BeNeLuxu, na Cyprze i w Polsce (Zielonka). Stężenia ołowiu w powietrzu były największe na Węgrzech, krajach BeNeLuxu i w południowej części Wielkiej Brytanii (powyżej 3 ng/m³), a najmniejsze na północy i zachodzie Skandynawii, na Islandii, Grenlandii i na Cyprze (poniżej 1 ng/m³). Na większości stacji w Hiszpanii, Francji, Włoszech, Finlandii stężenia średnie roczne Pb w 2020 roku miały wartości 1-1,5 ng/m³ (Rys. 9.20). Na pozostałych stacjach wartości stężenia ołowiu znajdowały się w przedziałach 1,5-3 ng/m³. Polskie wyniki były w klasie wyższych wartości na obszarze Europy i podobne wartości obserwowano na stacjach sąsiednich (szczególnie Puszcza Borecka).

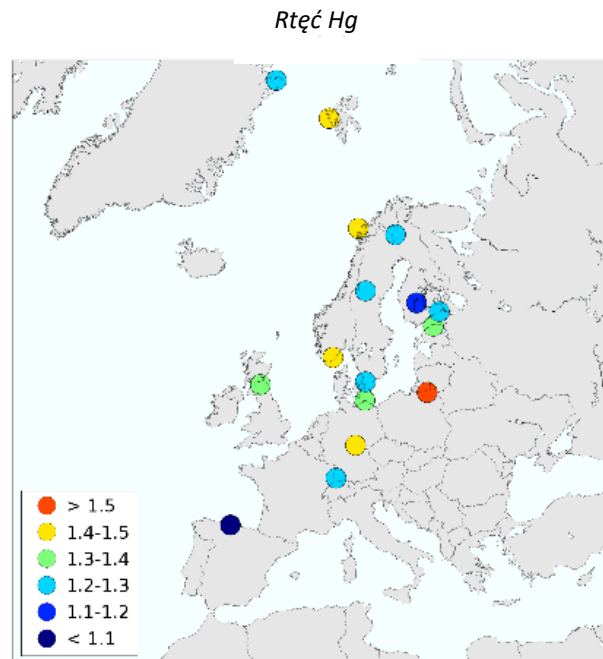


Rys. 9.20. Wyniki pomiarów stężenia wybranych metali ciężkich w powietrzu [ng/m³] na stacjach EMEP w 2020 roku

Źródło: EMEP [Assessment..., 2022]

Badania stężenia rtęci gazowej w powietrzu wykonywane były na nielicznych stacjach EMEP, głównie zlokalizowanych w transekcie północ-południe, od Grenlandii i Norwegii po Szwajcarię i północną Hiszpanię (Rys. 9.21). Na tych stacjach stężenie rtęci gazowej wynosiło 1,1-1,5 ng/m³, a w Polsce >1,5 ng/m³. Tylko dla tego zanieczyszczenia wartości

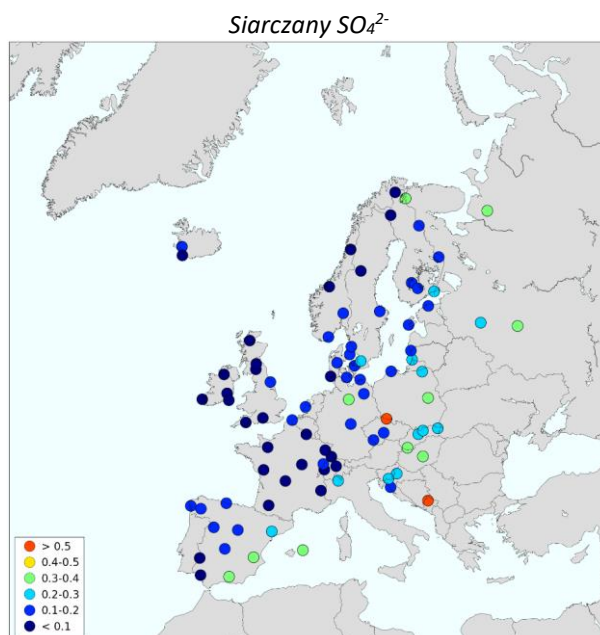
stężenia notowane w Norwegii nie były najniższe w Europie (możliwa emisja Hg z wody morskiej). Najniższą wartość odnotowano na stacji w północnej Hiszpanii (poniżej 1,1 ng/m³).



Rys. 9.21. Wyniki pomiarów stężenia rtęci w powietrzu [ng/m³] na stacjach EMEP w 2020 roku Źródło: EMEP [Assessment..., 2022]

9.3.2. Zanieczyszczenia opadów

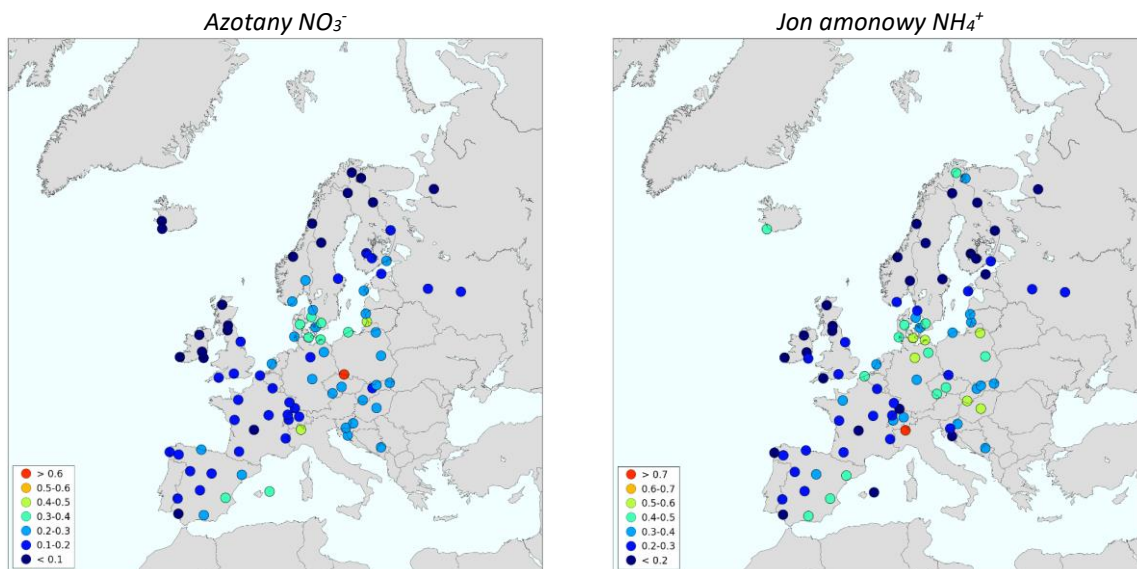
Najmniejsze stężenia siarczanów (po redukcji aerozolu morskiego) notowano w 2020 roku na stacjach w Europie zachodniej i północnej (0,1-0,2 mg/dm³ i mniej), szczególnie we Francji, Wielkiej Brytanii i Norwegii; wartości te rosły w miarę przesuwania się na wschód, ale większe stężenia były także notowane w Hiszpanii, szczególnie na wybrzeżu Morza Śródziemnego (Rys. 9.22).



Rys. 9.22. Wyniki pomiarów stężenia siarczanów w opadach [mgS/dm³] (po korekcji aerozolu morskiego) na stacjach EMEP w 2020 roku Źródło: EMEP [Hjellbrekke, 2022]

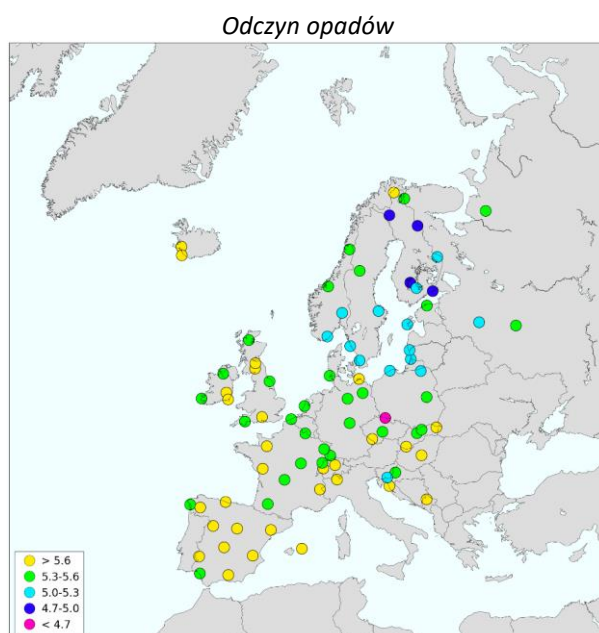
Najwięcej było siarczanów w opadach na stacjach w Bośni i Hercegowinie i w Polsce – na Śnieżce (powyżej 0,5 mgS/dm³). Na pozostałych polskich stacjach notowano poziom siarczanów zbliżony do obserwowanego na stacjach w basenie Morza Bałtyckiego – w Niemczech, Danii, Litwie i Łotwie (0,2-0,3 mgS/dm³) w przypadku stacji położonych na północy kraju i bliżej krajów Europy środkowej w przypadku Jarczewa (0,3-0,4 mgS/dm³).

Rozkład stężeń związków azotu - jonów azotanowych i amonowych - w opadach na obszarze Europy był podobny (Rys. 9.23). Najmniejsze wartości stężenia azotanów (0,2-0,3 mgN/dm³ i poniżej 0,2 mgN/dm³) były charakterystyczne dla stacji położonych na północnych, zachodnich i południowych (poza częścią stacji hiszpańskich) krańcach Europy i wzrastały ku centrum. Stężenie jonów amonowych odzwierciedla lokalizację obszarów rolniczych, będących głównym źródłem emisji amoniaku – większe wartości notowały stacje położone w takich rejonach i w ich sąsiedztwie. Największe stężenia azotanów (powyżej 0,6 mgN/dm³) w 2020 roku wystąpiły w Polsce – na Śnieżce, a jonów amonowych (powyżej 0,7 mgN/dm³) – w północnych Włoszech. Były to pojedyncze przypadki.



Rys. 9.23. Wyniki pomiarów stężenia związków azotu w opadach [mg N/dm³] na stacjach EMEP w 2020 roku
Źródło: EMEP [Hjellbrekke, 2022]

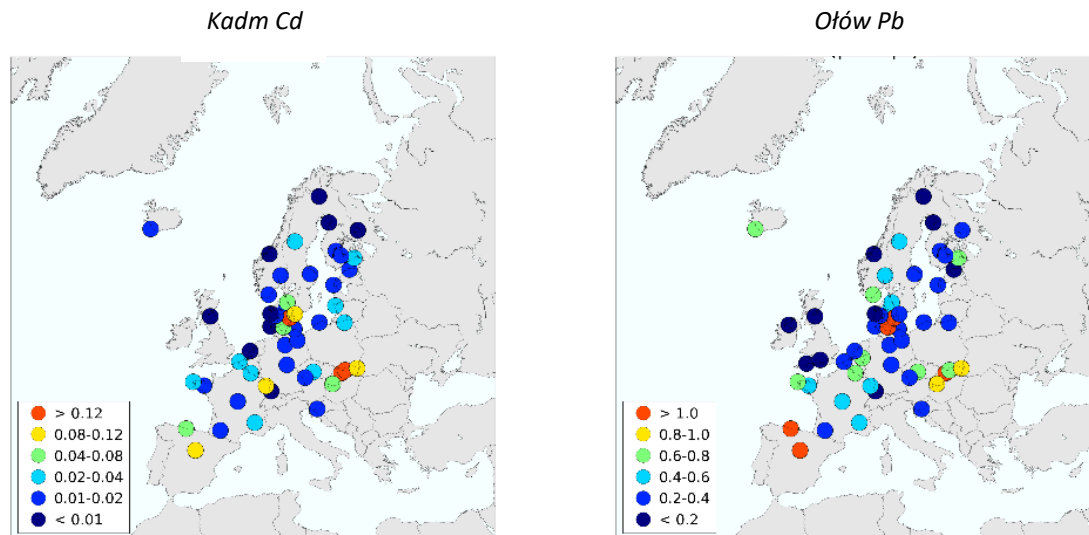
W 2020 roku najbardziej kwaśne opady (średnia roczna wartość pH poniżej 4,7) wystąpiły na stacji w Polsce - na Śnieżce. Na pozostałych polskich stacjach odczyn opadów był zbliżony do notowanego na stacjach w regionie – na stacjach w Polsce północnej (Łeba i Puszcza Borecka) taki, jak na innych stacjach w basenie Morza Bałtyckiego, niższy od obserwowanego na stacjach w zachodniej części kontynentu, a na stacji w Jarczewie, jak na większości stacji w Niemczech, Francji, w Czechach i na Słowacji. Najwyższe wartości pH opadów (powyżej 5,6) obserwowane były na niektórych stacjach w Hiszpanii, we Francji, Wielkiej Brytanii, na Węgrzech i na Bałkanach (Rys. 9.24).



Rys. 9.24. Wyniki pomiarów pH opadów na stacjach EMEP w 2020 roku Źródło: EMEP [Hjellbrekke, 2022]

Najmniejsze wartości stężenia kadmu w opadach w roku 2020 wskazały stacje zlokalizowane w zachodniej Skandynawii, na Wyspach Brytyjskich, w Danii. Największe wartości odnotowano w Danii i na Słowacji i Węgrzech, w środkowej Hiszpanii i na granicy niemiecko-francuskiej (Rys. 9.25). Stężenia kadmu na polskich stacjach były na takim poziomie, jak na sąsiednich stacjach.

Największe stężenia ołowiu w opadach ($>1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) stwierdzono na stacjach w Danii, Hiszpanii i na Słowacji. Najmniejsze wartości odnotowały stacje na Wyspach Brytyjskich i w Skandynawii. Stężenia ołowiu w opadach na polskich stacjach były zbliżone do odnotowanych na stacjach sąsiednich.



Rys. 9.25. Wyniki pomiarów stężenia metali ciężkich w opadach [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$] na stacjach EMEP w 2020 roku
Źródło: EMEP [Assessment..., 2022]

10. Podsumowanie wyników

Porównując wyniki badań zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego i opadów można dla roku 2021 ocenianego na tle wielolecia 1994-2020 sformułować następujące wnioski:

- w odniesieniu do zapisów *Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 24 sierpnia 2012 r. w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu (Dz. U. z 2021 r., poz. 845)* do *Ustawy Prawo ochrony środowiska (Dz. U. z 2022 r. poz. 1079, z późn. zm.)* przekroczony został poziom celu długoterminowego (na rok 2020) dla ozonu – dla ochrony zdrowia w Łebie i na Śnieżce, a dla ochrony roślin – na wszystkich stacjach poza Jarczewem;
- średnie roczne stężenia SO_2 utrzymały na wszystkich stacjach nizinnych tendencję malejącą, osiągając wartości minimalne lub zbliżone do minimalnych w wieloleciu; na Śnieżce obserwuje się nieznaczny wzrost w ostatnich 10 latach;
- średnie roczne stężenia dwutlenku azotu NO_2 utrzymywały się w ostatnich latach na zbliżonym poziomie, na większości stacji nieznacznie mniejszym niż w latach 90-tych (z niewielką tendencją wzrostową w Puszczy Boreckiej i na Śnieżce, a malejącą w Jarczewie, odwróconą w latach 2019-2021);
- stężenia wszystkich głównych zanieczyszczeń w powietrzu w okresie wielolecia (poza chlorkami i ozonem, a także azotem azotanowym w ostatnich latach) były najwyższe na stacji w Jarczewie;
- stężenia siarczanów wykazywały tendencję malejącą na wszystkich stacjach (poza Śnieżką, gdzie od 1997 roku poziom zanieczyszczenia nieznacznie rośnie), ale w ostatnich latach tendencja ta osłabła;
- średnie roczne stężenia azotu azotanowego (oznaczanego w sumie $\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$) wykazywały tendencję wzrostową w okresie wielolecia, ale w 2015 roku została ona zahamowana na wszystkich stacjach, poza Śnieżką; na stacji Puszcza Borecka odnotowano spektakularny spadek stężenia w 2015 roku w stosunku do wartości z wcześniejszych siedmiu lat i stężenie utrzymuje się na tym niższym poziomie;
- średnie roczne stężenie azotu amonowego oznaczanego w postaci sumy $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ wykazywało do roku 2009 tendencję spadkową (w stosunku do wartości z lat 90-tych), a następnie lekką tendencję wzrostową na stacji Śnieżka i małą zmienność na stacji Łeba; w Jarczewie stężenie tych składników wahało się z roku na rok; na stacji Puszcza Borecka stężenia zaczęły zdecydowanie wzrastać od roku 2007, ale w ostatnich latach uległy stabilizacji i zmniejszeniu;
- wartości średnie roczne stężenia ozonu przyziemnego były zbliżone na stacjach nizinnych, a wyższe na stacji górskiej, wykazując nieznaczne zmiany z roku na rok w ostatnich latach; w roku 2021 średnie roczne stężenie O_3 na większości stacji było nieco wyższe, a na stacji na Śnieżce niższe niż w poprzednim roku; po raz pierwszy w 2021 roku wartości maksymalne stężenia ozonu i wartość wskaźnika AOT40 odnotowano w Łebie, a nie na Śnieżce;
- stężenie średnie roczne dwutlenku węgla (badanego na stacji Puszcza Borecka) systematycznie rosło od roku 2002 i w 2021 roku osiągnęło największą wartość;
- stężenia rtęci gazowej na stacji Puszcza Borecka charakteryzowały się niewielką zmiennością w czasie w okresie 2004-2021 i oscylowały wokół wartości $1,5 \text{ ng/m}^3$;

w 2021 roku wartość średnia była jedną z najniższych i wyniosła 1,3 ng/m³ (po zmianie metody pomiarowej);

- średnie roczne stężenie pyłu PM₁₀ na stacji Puszcza Borecka w roku 2021 osiągnęło wartość niższą od średniej z wcześniejszego okresu objętego badaniami 2005-2020; stężenie pyłu PM_{2,5} (wykazując podobne prawidłowości, jak PM₁₀) osiągnęło drugą najniższą wartość spośród wszystkich uzyskanych w okresie, gdy je badano (2009-2021); w raporcie po raz siódmy uwzględniono dane ze stacji Zielonka – stowarzyszonej z EMEP – gdzie średnie roczne stężenia pyłu PM₁₀ były w 2021 roku nieznacznie wyższe od notowanych w Puszczy Boreckiej, a PM_{2,5} – nieznacznie niższe;
- wybrane metale ciężkie oznaczane w pyłe PM₁₀ wykazywały niejednakową zmienność z roku na rok, chociaż dla większości obserwowano tendencję malejącą w skali wielolecia; stężenia As, Cd, Ni i Pb zaobserwowane na stacji w Zielonce w 2021 roku były wyższe od obserwowanych w Puszczy Boreckiej;
- w stosunku do wartości średniej z poprzednich lat badań (2008-2020), stężenie sumy WWA w Puszczy Boreckiej w roku 2021 było mniejsze; odnotowano zmniejszenie średnich rocznych wartości stężenia wszystkich badanych WWA (poza I(123-cd)P); spadek dla sumy WWA odnotowano również w Zielonce (w stosunku do średniej z wielolecia 2015-2020);
- na wszystkich stacjach rok 2021 był przeciętny pod względem ilości opadów – roczne sumy były mniejsze od średniej z lat 1994-2020 odpowiednio o 14% w Łebie i o 5% w Puszczy Boreckiej a większe o 11% na Śnieżce i o 5% w Jarczewie;
- w większości lat obserwowano największy udział próbek opadów o odczynie z przedziału 4,0-5,0; w okresie 1994-2021 widoczne jest wyraźne przesunięcie na wszystkich stacjach w kierunku wyższych wartości pH – zwiększała się systematycznie częstość opadów w przedziałach 5,0-6,0 i 6,0-7,0 na stacjach Jarczew, Puszcza Borecka i Łeba i 4,0-5,0 na stacji Śnieżka; w ostatnich 10 latach pH wody opadowej wzrastało w podobnym tempie na stacjach nizinnych, a na wysokogórskiej utrzymywało się na jednakowym poziomie;
- na wszystkich stacjach nizinnych ładunki jonów wodorowych dostarczane do podłoża z opadami malały w wieloleciu; na Śnieżce malały w początkowym okresie badań, a od roku 2006 wahały się z roku na rok bez wyraźnej tendencji;
- stężenie jonów siarczanowych w opadach malało stopniowo od roku 1994 na stacjach nizinnych; na stacji wysokogórskiej spadek został zahamowany w roku 2000 i w następnych latach notowano wahania stężenia SO₄²⁻ z tendencją wzrostową;
- przebiegi stężeń jonu azotanowego w opadach w większym niż w przypadku jonu siarczanowego stopniu uwidoczniają różnice pomiędzy stacją na Śnieżce i pozostałymi; największe wartości notowano na stacji wysokogórskiej, a niższe i zbliżone do siebie na stacjach nizinnych;
- od roku 2000 najwyższe stężenia jonu amonowego w opadach obserwowano na stacji w Jarczewie; w ostatnich latach wartości z Jarczewa zrównały się jednak z wartościami z reszty stacji;
- największe stężenia chlorków w opadach obserwowano w całym okresie na stacji w Łebie, a najmniejsze w Jarczewie (zbliżone były też wartości w Puszczy Boreckiej);
- stężenia i ładunki metali ciężkich badanych w opadach na stacjach Łeba i Puszcza Borecka zmalały w roku 2021 w stosunku do wartości średnich z wcześniejszych lat, za wyjątkiem chromu w Puszczy Boreckiej.

Podsumowując można stwierdzić, że zmiany stężeń zanieczyszczeń powietrza i opadów odzwierciedlają dotychczasową tendencję spadkową emisji dwutlenku siarki, dwutlenku azotu i amoniaku oraz metali ciężkich w Polsce i w Europie.

Bibliografia

Assessment of heavy metal and POP pollution on global, regional and national scales. EMEP Status Report 2/2022

Bogucka M., 2022: Monitoring tła zanieczyszczenia atmosfery na stacjach w Łebie, Jarczewie i na Śnieżce. Raport roczny 2021. Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej Państwowy Instytut Badawczy. (praca wykonana na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska), maszynopis

Bogucka M., 2021: Monitoring tła zanieczyszczenia atmosfery na stacjach w Łebie, Jarczewie i na Śnieżce. Raport roczny 2020. Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej Państwowy Instytut Badawczy. (praca wykonana na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska), maszynopis

Degórska A., Skotak K., 2020: Monitoring tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce dla potrzeb EMEP, GAW/WMO i Komisji Europejskiej, Raport syntetyczny 2019. (praca wykonana na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska), <http://powietrze.gios.gov.pl/pjp/maps/measuringstation/E>

Degórska A., Prządka Z., Skotak K., Syrzycki M. 2022: Monitoring tła zanieczyszczenia atmosfery na stacji „Puszcza Borecka”. Raport roczny 2021. Instytut Ochrony Środowiska Państwowy Instytut Badawczy. (praca wykonana na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska), maszynopis

Degórska A., Prządka Z., Skotak K., Syrzycki M. 2021: Monitoring tła zanieczyszczenia atmosfery na stacji „Puszcza Borecka”. Raport roczny 2020. Instytut Ochrony Środowiska Państwowy Instytut Badawczy. (praca wykonana na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska), maszynopis

Dyrektywa 2004/107/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 15 grudnia 2004 r. w sprawie arsenu, kadmu, rtęci, niklu i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w otaczającym powietrzu. (Dz. U. UE L23/3 z dnia 26.01.2005)

Dyrektywa 2008/50/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 21 maja 2008 r. w sprawie jakości powietrza i czystszej powietrza dla Europy. (Dz. U. UE L152/1 z dnia 11.06.2008)

Dyrektywa Komisji (UE) 2015/1480 z dnia 28 sierpnia 2015 r. zmieniającej niektóre załączniki do dyrektyw Parlamentu Europejskiego i Rady 2004/107/WE i 2008/50/WE

Gibbons R.D, Coleman D.E. 2001. “Statistical Methods for Detection and Quantification of Environmental Contamination”

Gilbert R.O. 1987 “Statistical Methods for Environmental Pollution Monitoring”

Hjellbrekke A.-G.: Data Report 2020. Particulate matter, carbonaceous and inorganic compounds. EMEP/CCC-Report 1/2022

Jagusiewicz A. 2004. "Historia rozwoju polityki i strategii ochrony powietrza w regionie EKG ONZ w ramach implementacji Konwencji w sprawie transgranicznego zanieczyszczenia powietrza na dalekie odległości" w „25 lat implementacji Konwencji EKG ONZ w sprawie transgranicznego zanieczyszczenia powietrza na dalekie odległości”; Biblioteka Monitoringu Środowiska, 2004

Kaczorowska Z., 1962, Opady w Polsce w przekroju wieloletnim; tendencje, okresowość oraz prawdopodobieństwo występowania niedoboru i nadmiaru opadów. Polska Akademia Nauk. Instytut Geografii. Prace Geograficzne, 33

Klein H., Gauss M., Tsyro S., Nyiri A., Heinesen D., Fagerli H.: Transboundary air pollution by Sulphur, nitrogen, ozone and particulate matter in 2020. Poland; MSC-W Data Note 1/2022; Norwegian Meteorological Institute

Konwencja w sprawie transgranicznego zanieczyszczenia powietrza na dalekie odległości, sporządzona w Genewie dnia 13 listopada 1979 r. (Dz. U. nr 60 poz. 311 z dnia 28.12.1985 r.)

Lehmhaus J., Saltbones J., Eliassen A., 1986, A Modified Sulphur Budget for Europe for 1990. The Norwegian Meteorological Institute, EMEP/MSW Report 3/86

Lityński J., 1969, Liczbowa klasyfikacja typów cyrkulacji i typów pogody dla Polski. Prace PIHM, z. 91

Lorenc, H., 2000: Studia nad 220-letnią (1779-1998) serią temperatury powietrza w Warszawie oraz ocena jej wiekowych tendencji. Materiały Badawcze 31, Seria: Meteorologia. Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej, Warszawa

Lorenc H., Suwalska-Bogucka M., 1995: Tendencje termiczne zim w Polsce jako wskaźnik oceny zmienności klimatu. Wiad. IMGW, 18, 1.

Pawłowska J., Jankowska A., Pindor T., 2000: Kalendarz typów cyrkulacji atmosferycznej wg J. Lityńskiego: 1991-1999, Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej, Warszawa

Rozporządzenie Ministra Środowiska dnia 24 sierpnia 2012 r. w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu (Dz. U. z 2012 r. poz. 845)

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

Salmi T., Maatta A., Antilla P., Ruoho-Airola T., Amnell T. 2002. „Detecting trends of annual values of atmospheric pollutants by the Mann-Kendall test and Sen’s slope estimates – the Excel template application MAKESENS”. Publications on air quality No. 31. Finnish Meteorological Institute, Helsinki 2002

Sprawozdanie z badań jakości powietrza przeprowadzonych na stacji tła regionalnego Bory Tucholskie, Zielonka w roku 2021, Centralne Laboratorium Badawcze, Oddział w Bydgoszczy

Strizhkina I. i in: Assessment of heavy metal and POP pollution on global, regional and national scales. Part I Supplementary materials for heavy metals. EMEP/MSC-E Data Report 1/2022

Strizhkina I. i in: Assessment of heavy metal and POP pollution on global, regional and national scales. Part I Supplementary materials for POPs. EMEP/MSC-E Data Report 2/2022

Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. – Prawo ochrony środowiska (Dz. U. z 2022 r. poz. 1079, z późn. zm.)

Vestreng V., Tarrasón L., Rigler E., Klein H., Benedictow A. 2006. „ Emissions: progress towards the emission ceilings in Gothenburg Protocol“ w “Transboundary Acidification, Eutrophication and Ground Level Ozone in Europe since 1990 to 2004”. EMEP Status Report 1/2006 to support the Review of Gothenburg Protocol