

Tvirtinu:  
Fizikos instituto direktorius

Vidmantas Remeikis  
2008 m. vasario mėn. d.

APLINKOS MONITORINGO UŽSAKOMOJO DARBO  
„ORO IR KOMPLEKSIŠKAS EKOSISTEMŲ MONITORINGAS“  
2007 m. gegužės mėn. 22 d. Sutarties Nr. 4F07-46 (500S599)

ATASKAITA

**SUNKIŲJŲ METALŲ IR POLICIKLINIŲ AROMATINIŲ ANGLIAVANDENILIŲ  
ORE BEI ATMOSFEROS IŠKRITOSE TYRIMAI**

Fizikos instituto  
Atmosferos užterštumo tyrimų laboratorija  
Savanorių pr. 231  
02300 Vilnius

Temos vadovas dr. K. Kvietkus  
Vykdytojai: dr. D. Valiulis  
dr. J. Šakalys  
dr. A. Milukaitė  
inž. L. Burneikaitė

Vilnius - 2008

## Įvadas

Aplinkos teršalų sudėtinė dalis yra policikliniai aromatiniai angliavandeniliai ir sunkieji metalai. Daugelis jų pasižymi toksinėmis savybėmis, yra pavojingi žmogui ir gyvajai gamtai, todėl svarbūs ne vien tik jų sklidimo ir nusėdimo procesų tyrimai, bet taip pat svarbu nustatyti ir jų koncentracijos atmosferoje bei iškritusių ant žemės paviršiaus kiekių kitimo tendencijas.

Policikliniai aromatiniai angliavandeniliai (PAA), tarp jų stipriausias kancerogenas benz(a)pirenas (B(a)P), yra išmetami į atmosferą organinio kuro (medienos, akmens anglies, naftos ir jos produktų, dujų, skalūnų ir kt.) degimo procesų metu. Šiuos teršalus gali išmesti įvairūs pramonės objektai, tokie kaip, elektros energijos stotys, savivaldybių šiukšlių deginimo įmonės, naftos perdirbimo įmonės, be to, individualių namų šildymo įranga bei automobiliai. [1,2]. Atmosferoje benz(a)pirenas yra susijęs su smulkiomis aerolinėmis dalelėmis. Apie 90 % B(a)P yra susiję su dalelėmis, kurių aerodinaminis diametras yra mažesnis nei  $3\mu\text{m}$  miesto aplinkoje ir daugiau nei 70% benz(a)pireno yra susiję su aerolio submikronine frakcija ( $< 0,3\mu\text{m}$ ) foninėse vietovėse [3,4]. Atitinkamai benz(a)pireno gyvavimo laikas atmosferoje gali svyruoti nuo 19 iki 77 dienų, ko pasekoje jis gali būti transportuojamas dideliais atstumais, išplisdamas didelėse teritorijose [4].

Iki šiol sisteminiai policiklinių aromatinių angliavandenilių tyrimai nebuvo plačiai vykdomi. Tik keliose Europos monitoringo stotyse buvo matuojamas benz(a)pirenas, o vėliau buvo atliekami ir kitų PAA tyrimai. Taigi, benz(a)pireno koncentracijų lygių analizė gali būti padaryta tik iš duomenų, gautų įvairiose šalyse, įvairiais tyrimų periodais. Buvo nustatyta, kad 1990-1991 metais benz(a)pireno koncentracija vakarinėje Švedijos dalyje kito nuo  $0,02$  iki  $1,7\text{ ng/m}^3$  ir nuo  $1,8$  iki  $42,3\text{ ng/m}^3$  Silezijos regione, Lenkijoje 1989 metais [5,6]. Sisteminiai benz(a)pireno tyrimai Preilos foninių tyrimų stotyje parodė, kad benz(a)pireno vidutinė mėnesinė koncentracija kito nuo  $0,02$  iki  $1,72\text{ ng/m}^3$  šilto sezono metu (gegužė-rugsėjis) ir nuo  $0,18$  iki  $3,30\text{ ng/m}^3$  šalto sezono metu (spalis-balandis) 1980-2002 metų laikotarpyje. Be to, nustatyta, kad benz(a)pireno paros koncentracija iki  $0,5\text{ ng/m}^3$  dažniausiai pasikartodavo metų šalto periodo metu ir iki  $0,2\text{ ng/m}^3$  šilto sezono metu [7]. Pagrindinė dalis ekstremaliai didelių koncentracijų buvo nustatyta Preilos foninėje stotyje ateinant oro masėms iš Juodojo trikampio ir Pietinės Lenkijos dalies (Silezijos regiono) [7,8]. Lyginant benz(a)pireno koncentracijas Preilos foninių tyrimų stotyje su jo koncentracijomis, nustatytomis nuo 1994 metų, kitose šalyse, pasirodė, kad jų reikšmės yra beveik eile didesnės nei Skandinavijos šalyse ir panašiam

lygyje kaip Čekijos respublikoje. Tačiau benz(a)pireno koncentracijos kitimo tendencijos yra labai panašios į nustatytas Švedijos foninėse stotyse su ryškaus mažėjimo tendencija nuo 1999 metų [7].

Metalai į atmosferą patenka emisijos iš pramonės įmonių bei transporto priemonių, vulkaninės veiklos, dirvų erozijos, miškų gaisrų ir garavimo pasėkoje. Patekę į atmosferą metalai aerozolio dalelių sudėtyje su oro srautais sklinda įvairiais atstumais ir sauso ar šlapio nusėdimo būdu patenka į žemės bei vandens paviršių, kur vyksta tolimesnė jų sklaida. Toliau jie migruoja dirvožemyje, patenka į gruntinius vandenis, su upėmis nunešami į jūras ir vandenynus, nusėda vandens telkinių dugne. Ypatingas susidomėjimas sunkiaisiais metalais atsirado todėl, kad metalai gamtoje turi savybę kauptis, migruodami iš vienos gamtinės sistemos į kitą. Susikaupę metalai neigiamai veikia gyvų organizmų gyvybines sistemas. Sunkiųjų metalų poveikis dažniausiai yra kumuliatyvinio pobūdžio dėl jų savybės kauptis gyvuosiuose organizmuose. Daugelis metalų pasižymi toksinėmis savybėmis, o kai kurie pasižymi ir kancerogeninėmis savybėmis, todėl yra pavojingi žmogui ir gyvajai gamtai. Tai sąlygoja jų sklaidimo aplinkoje ir nusėdimo procesų tyrimų svarbą globaliniu mastu.

Anksčiau atlikti stebėjimai ir skaičiavimai parodė, kad antropogeninės kilmės metalų emisija pačioje Lietuvos teritorijoje yra nedidelė. Maždaug 70 - 90 % teršalų yra atnešama tolimosios oro masių pernašos keliu iš Vakarų bei Centrinės Europos ir tik apie 10-30 % teršalų kiekio yra išplaunama krituliais Lietuvos teritorijoje [9,10,11,12]. Nuo 1987 metų Europoje (kiek vėliau, maždaug nuo 1993 metų, ir Lietuvoje) palaiapsniui pereita prie bešvinio benzino. Tai turėjo lemiamos įtakos oro užterštumo sumažėjimui švino junginiais. Todėl, nors autotransporto srautai ir sparčiai didėjo, bet per pastaruosius penkiolika metų švino emisija į aplinką ryškiai sumažėjo. Paminėtų priemonių Vakarų Europoje įgyvendinimas turėjo didelės įtakos švino koncentracijos sumažėjimui Lietuvos oro baseine. Tai tik dar kartą patvirtino faktą, kad didžioji teršalų dalis atkeliauja į Lietuvą su oro masėmis iš Vakarų ir Pietų Europos..

Sunkiųjų metalų monitoringas krituliuose yra svarbesnis žemės ekosistemai už sunkiųjų metalų monitoringą ore. Krituliai dėl savo nereguliarumo nors ir ne visiškai, bet iš dalies atspindi ir atmosferos užterštumą sunkiaisiais metalais. Tačiau tiriant sunkiųjų metalų koncentraciją krituliuose, galima žymiai tiksliau nei iš jų koncentracijos ore įvertinti sunkiųjų metalų srautą į žemės paviršių. Taip yra todėl, kad iš bendro

antropogeninės kilmės sunkiųjų metalų kiekio, nusėdusio ant žemės paviršiaus, 70 ÷ 90 % jų nusėda su krituliais [13].

### **Darbo metodika**

Kritulių bandiniai Aukštaitijos ir Žemaitijos IM stotyse buvo renkami 2007 metų laikotarpyje. Aukštaitijos IM stotis yra išsidėsčiusi rytų Lietuvoje tarp 26°03'20" ir 26°04'50" rytų ilgumos bei 55°26'00" ir 55°26'53" šiaurės platumos. Žemaitijos IM stotis yra šiaurės vakarų Lietuvoje tarp 21°51'56" ir 21°53'10" rytų ilgumos bei 56°00'19" ir 56°01'05" šiaurės platumos. Šiose stotyse buvo įrengta po tris rinktuvų laikiklius. Kiekvienam ruošama pamaina. Kritulių bandiniai iš rinktuvų buvo imami kas savaitę ir kaupiami trijuose lygiagrečiuose, kiekvienam rinktuvų laikikliui priskirtuose induose visą mėnesį – t.y. kas mėnesį per abi stotis susidarė po šešis bandinius.. Laikikliui buvo skirta po du rinktuvus – vienas eksponuojamas savaitę, o kitas ruošiamas. Taip buvo surinkti 72 kritulių bandiniai ir juose nustatyta Pb, Zn, Cr, Ni, Cu, Mn, Cd, As, Fe ir Hg koncentracija. Išanalizavus bandinius, matavimo iš lygiagrečių indų duomenys, atmetus išsišokusias vertes, buvo vidurkinami. Tai buvo daroma siekiant išvengti atsitiktinių užterštumų įtakos analizės rezultatams.

Kritulių rinktuvus sudarė 1000 ml plastmasiniai buteliai, į kuriuos buvo įsukti 8.15 cm skersmens (52.15 cm<sup>2</sup> ploto) piltuvėliai. Prieš naudojimą tiek piltuvėliai, tiek ir buteliai buvo pamerkti į 5% HNO<sub>3</sub> vandeninį tirpalą ir laikomi tris paras, po to pamerkiami į 1% HNO<sub>3</sub> vandeninį tirpalą ir laikomi savaitę, po ko praplaunami dejonizuotu vandeniu. Po ekspozicijos rinktuvai laikikliuose buvo keičiami. Nuėmus rinktuvus, į juos buvo įpilama ypatingai švarios HNO<sub>3</sub> tiek, kad rūgšties koncentracija bandinyje būtų lygi 0,2%. Rinktuvai laikomi parą, o po to bandiniai supilami į kiekvienam laikikliui priskirtą butelį. Rinktuvai buvo sveriami su krituliais ir išpylus kritulių vandenį – iš masių skirtumo buvo įvertinamas kritulių tūris. Vėliau buteliai buvo dedami į šaldytuvą ir laikomi ne aukštesnėje kaip 5°C temperatūroje. Panaudoti rinktuvai buvo ruošiami eilinei pamainai: dviems paroms pamerkiami į 5% HNO<sub>3</sub> vandeninį tirpalą, po to trims paroms į 1% HNO<sub>3</sub> vandeninį tirpalą, ir praplaunami dejonizuotu vandeniu.

Atmosferos aerozolio dalelių bandiniai buvo renkami siurbiant orą pro Whatman filtrus, esant 1m<sup>3</sup>/val. siurbimo greičiui. Filtrai buvo keičiami kas 3 – 4 dienos.

Surinkti už mėnesį kritulių bandiniai ir Whatman filtrai buvo analizuojami Perkin-Elmer firmos atominiu absorbciniu spektrofotometru Zeeman/3030 pagal metodiką, aprašytą darbe [9].

Benz(a)pireno analizei aerolio dalelės buvo renkamos ant stiklo pluošto filtrų (Gelman Science Inc, Type A/E), esant  $1\text{m}^3/\text{val.}$  siurbimo greičiui. Filtrai buvo keičiami kas 3 - 4 dienos. Eksponuoti filtrai buvo saugomi šaldytuve ne ilgiau kaip 2 mėnesius prieš atliekant analizę, kad išvengtų tiriamų junginių degradacijos. Buvo nustatoma mėnesinė benz(a)pireno koncentracija, sumuojant keletą mėnesio filtrų.

Benz(a)pireno analizė iš aerolinių filtrų buvo atliekama trimis etapais: 1) organinių junginių ekstrakcija vibraciniu aparatu (8Hz) laike 1 valandos, 2) chromatografinio frakcionavimo ant  $\text{Al}_2\text{O}_3$  heksano dietilo eterio mišiniu 10:1, 3) benz(a)pireno koncentracijos nustatymo chromatografijos eliuatuose spektrofluorescencinės analizės metodu skysto azoto temperatūroje ( $77^\circ\text{K}$ ). Fluorescencijos sužadinimas prie  $\lambda = 298\text{ nm}$  ir emisijos prie  $\lambda = 403\text{ nm}$ . Metodo jautrumas  $0,1\text{ ng/ml}$  eliuato [7,14].

## Tyrimų rezultatai

Sunkiųjų metalų koncentracijos krituliuose vertės gautos 2007 m. Aukštaitijos ir Žemaitijos IM stotyse yra pateiktos 1 lentelėje. Iš lentelės matyti, kad sunkiųjų metalų koncentracija krituliuose didesnė Žemaitijos nei Aukštaitijos IM stotyje. Tai iš dalies galima paaiškinti tuo, kad žymią dalį teršalų Lietuva su oro masėmis gauna iš pramoninių vakarų ir centrinės Europos rajonų – dalis sunkiųjų metalų iš oro yra išplaunama vakarinėje Lietuvos dalyje, o į rytinę šalies dalį patenka jau švaresnės, iš dalies išplautos oro masės. Iš kitos pusės, oro masių pasiskirstymas pagal kryptis nors ir nedaug, bet skiriasi – toliau nuo jūros patenka mažesnė dalis drėgnesnių, lietu nešančių oro masių.

Sunkiųjų metalų įtaką žemės ekosistemai svarbiau yra vertinti pagal iškritusį su krituliais sunkiųjų metalų kiekį. Lentelėje 2 yra pateikti kritulių kiekiai ir su krituliais ant žemės paviršiaus iškritę sunkiųjų metalų kiekiai per mėnesį. Kritulių kiekiai buvo įvertinti iš surinkto kritulių tūrio piltuve dalinant jį iš piltuvo ploto. Paskutinėje eilutėje pateikti procentiniai kritulių bei sunkiųjų metalų kiekių skirtumai tarp Aukštaitijos ir Žemaitijos IM stočių, Žemaitijos IM stoties vertes laikant šimtaprocentinėmis.

1 lentelė. Vidutinė mėnesinė sunkiųjų metalų koncentracija krituliuose.

Metai, mėnuo	Pb	Zn	Cr	Ni	Cu	Mn	Cd	As	Fe	Hg
	C, $\mu$ g/l									C, ng/l
Žemaitijos IM stotis										
2007 01	1,26	2,71	0,036	0,014	0,23	1,11	0,0127	0,0859	14,6	
2007 02	2,44	52,1	0,220	0,427	1,06	1,80	0,0465	0,0590	33,5	
2007 03	1,82	15,4	0,140	0,102	0,544	2,02	0,0216	0,162	25,9	
2007 04	1,21	551	0,638	1,31	7,17	10,6	0,171	0,0756	49,5	
2007 05	5,18	54,5	0,306	1,55	4,80	16,8	0,122	0,228	58,6	
2007 06	14,1	32,6	0,154	0,992	2,52	5,55	0,0741	0,293	111	7,76
2007 07	9,73	34,0	0,242	1,85	2,35	3,54	0,273	0,0439	27,5	8,22
2007 08	10,2	24,9	0,212	0,931	2,31	1,19	0,323	0,0967	6,02	6,04
2007 09	19,8	78,1	0,184	0,754	1,91	1,69	0,245	0,0353	20,9	3,52
2007 10	13,2	48,1	0,236	1,33	2,69	2,74	0,601	0,159	27,5	4,61
2007 11	31,9	44,6	0,291	2,17	2,98	1,54	0,540	0,188	22,0	3,54
2007 12	8,67	92,3	0,458	10,2	9,30	3,93	1,31	1,65	44,5	5,19
<b>Vidurkis*</b>	<b>12,1</b>	<b>44,6</b>	<b>0,226</b>	<b>1,78</b>	<b>2,66</b>	<b>3,12</b>	<b>0,326</b>	<b>0,208</b>	<b>31,6</b>	<b>6,18</b>
Aukštaitijos IM stotis										
2007 01	1,22	6,45	0,026 7	0,0180	0,494	1,74	0,189	0,083	23,4	
2007 02	2,44	5,77	0,17 6	0,174	2,39	3,51	0,128	0,129	56,8	
2007 03	2,22	18,6	0,30 4	1,12	2,88	5,31	0,228	0,0617	44,6	
2007 04	1,91	21,7	0,29 9	0,506	4,26	10,5	0,0769	0,270	75,9	
2007 05	2,94	33,9	0,35 8	0,621	4,94	14,6	0,111	0,179	121	
2007 06	1,91	13,8	0,18 4	0,227	2,51	7,22	0,140	0,206	54,3	8,55
2007 07	1,06	10,9	0,13 8	0,442	1,32	2,24	0,351	0,0643	68,0	9,92
2007 08	0,974	9,46	0,11 9	0,369	2,08	2,39	0,204	0,0523	94,5	7,52
2007 09	1,76	10,6	0,11 6	0,246	1,25	4,63	0,0811	0,127	72,0	5,12
2007 10	0,959	12,3	0,11 3	0,291	1,32	0,847	0,213	0,564	40,0	2,39
2007 11	2,63	25,9	0,17 8	0,955	1,76	0,847	0,425	1,60	40,9	4,59
2007 12	3,22	39,6	0,26 2	1,19	3,63	1,19	0,563	1,84	54,5	8,04
<b>Vidurkis*</b>	<b>1,87</b>	<b>17,3</b>	<b>0,17 5</b>	<b>0,498</b>	<b>2,18</b>	<b>4,22</b>	<b>0,250</b>	<b>0,461</b>	<b>60,8</b>	<b>6,88</b>

\*vidurkiai skaičiuoti atsižvelgiant į kritulių kiekius.

Iš duomenų 2 lentelėje matyti, kad rytinėje Lietuvos dalyje, kuri toliau jūros, kritulių iškrito mažiau negu vakarinėje Lietuvos dalyje. Kritulių kiekio pokyčio absoliutinė procentinė vertė mažesnė už sunkiųjų metalų kiekio procentines pokyčio vertes, o tai rodo, kad oro masė vakarinėje Lietuvos dalyje yra labiau užteršta. Kad oro masės vakarinėje Lietuvos dalyje labiau užterštos rodo ir 1 lentelės duomenys. Šios dvi priežastys ir lemia, kad žemės paviršiaus apkrova sunkiaisiais metalais vakarų Lietuvoje didesnė nei rytų Lietuvoje.

Iš 3 lentelės duomenų matyti, kad stebimas teigiamas koreliacinis ryšys tarp kritulių kiekio bei iškritusio sunkiųjų metalų kiekio. Tai rodo, kad krituliai įtakoja metalų nusėdimą ant žemės paviršiaus. Nors ir silpnas, tačiau atvirkštinis koreliacinis ryšys tarp kritulių kiekio ir sunkiųjų metalų koncentracijos krituliuose rodo, kad esant didesniai kritulių kiekiui oro masė yra labiau išplauta ir krituliai surenka mažesnę sunkiųjų metalų kiekį, todėl ir vidutinė koncentracija yra mažesnė.

2 lentelė. Kritulių kiekiai ir sunkiųjų metalų, iškritusių su krituliais, kiekiai į kvadratinį metrą per mėnesį.

Metai, mėnuo	h, mm	Pb	Zn	Cr	Ni	Cu	Mn	Cd	As	Fe	Hg
		Iškritęs kiekis, $\mu$ g/m <sup>2</sup> mėn.									
Aukštaitijos IM stotis											
2007 01	74,7	91,2	482	2,00	1,34	36,9	130	14,1	6,20	1750	
2007 02	24,7	60,3	143	4,35	4,31	59,0	86,9	3,18	3,20	1406	
2007 03	28,9	64,3	538	8,78	32,4	83,4	153	6,58	1,78	1288	
2007 04	14,6	27,9	317	4,38	7,40	62,4	154	1,13	3,95	1110	
2007 05	67,4	198	2286	24,1	41,8	332	984	7,49	12,1	8129	
2007 06	67,9	130	939	12,5	15,4	170	490	9,48	14,0	3689	0,580
2007 07	94,5	100	1032	13,0	41,7	124	211	33,1	6,08	6427	0,937
2007 08	45,1	43,9	426	5,34	16,6	93,8	108	9,18	2,36	4259	0,339
2007 09	25,8	45,3	272	3,00	6,34	32,2	119	2,09	3,28	1854	0,132
2007 10	49,9	47,8	615	5,62	14,5	66,0	42,2	10,6	28,1	1996	0,119
2007 11	86,7	228	2244	15,5	82,8	153	73,5	36,9	9	3551	0,398
2007 12	34,6	111	1369	9,05	41,2	126	41,3	19,5	63,7	1886	0,278
<b>Σ =</b>	<b>614,7</b>	<b>1149</b>	<b>10663</b>	<b>108</b>	<b>306</b>	<b>1339</b>	<b>2593</b>	<b>153</b>	<b>28</b>	<b>37345</b>	<b>2,78</b>
Žemaitijos IM stotis											
2007 01	208	262	564	7,40	2,92	48,9	232	2,65	17,9	3037	
2007 02	64,8	158	3378	14,2	27,7	68,6	117	3,02	3,82	2170	
2007 03	29,3	53,3	451	4,11	3,00	16,0	59,2	0,635	4,77	761	
2007 04	22,9	27,6	12631	14,6	30,1	164	243	3,91	1,73	1135	
2007 05	54,1	281	2950	16,5	83,9	260	911	6,58	12,3	3173	
2007 06	154	2175	5009	23,6	153	387	853	11,4	45,0	17033	1,19
2007 07	436	4240	14825	105	806	1022	1543	119	19,1	11970	3,58
2007 08	251	2561	6235	53,2	233	580	300	81,1	24,2	1509	1,51





Tamsiau pažymėtos vertės rodo patikimesnį nei 95% koreliacinį ryšį.

Lentelėse 4 ir 5 yra pateiktos tarpusavio koreliacijos koeficientų vertės tarp sunkiųjų metalų koncentracijos krituliuose bei iškritusių su krituliais sunkiųjų metalų kiekiuose. Iš 4 lentelės matyti, kad labiau koreliuoja sunkiųjų metalų koncentracija krituliuose Aukštaitijos IMS, negu Žemaitijos IMS. Tai galima paaiškinti tuo, kad didesnė priemaišų dalis yra išplaunama vakarų Lietuvoje, o rytų Lietuvą pasiekia jau švaresnė oro masė, iš kurios sunkieji metalai išplaunami vienodžiau. Išplovimo intensyvumas priklauso nuo aerozolio dalelių dydžio [15]. Metalai šiose dalelėse pasiskirstę nevienodai, todėl ir koreliacinis ryšys tarp elementų koncentracijos pakinta. Oro masei keliaujant toliau skirtingų metalų santykinis išplovimas turėtų vienodėti, nes didžioji dalis stambiausių aerozolio dalelių būna išplauta ir lieka smulkesnės dalelės. Tai patvirtina ir 5 lentelės duomenys – iškritę su krituliais metalų kiekiai truputį labiau koreliuoja Aukštaitijos IMS.

5 lentelė. Koreliacijos koeficientų tarp iškritusių su krituliais sunkiųjų metalų kiekių vertės.

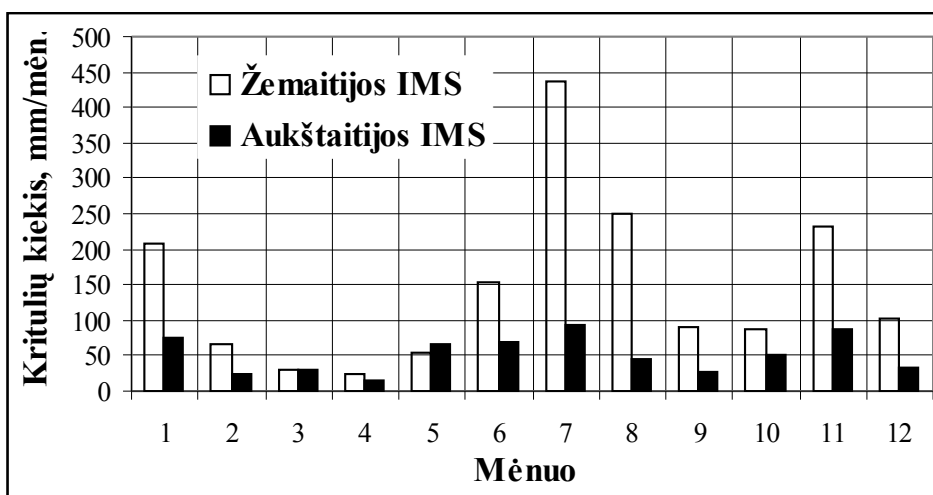
Žemaitijos IMS										
	Pb	Zn	Cr	Ni	Cu	Mn	Cd	As	Fe	Hg
Pb	1,000	0,534	<b>0,764</b>	0,468	<b>0,622</b>	0,342	<b>0,696</b>	0,106	0,386	0,327
Zn		1,000	<b>0,746</b>	<b>0,644</b>	<b>0,717</b>	0,460	<b>0,643</b>	0,250	0,292	0,700
Cr			1,000	<b>0,783</b>	<b>0,908</b>	<b>0,659</b>	<b>0,857</b>	0,287	0,444	<b>0,835</b>
Ni				1,000	<b>0,945</b>	0,474	<b>0,907</b>	<b>0,788</b>	0,357	0,368
Cu					1,000	<b>0,607</b>	<b>0,928</b>	<b>0,644</b>	0,464	0,607
Mn						1,000	0,337	0,081	<b>0,738</b>	<b>0,908</b>
Cd							1,000	<b>0,633</b>	0,219	0,321
As								1,000	0,215	-0,229
Fe									1,000	0,508
Hg										1,000
Aukštaitijos IMS										
	Pb	Zn	Cr	Ni	Cu	Mn	Cd	As	Fe	Hg
Pb	1,000	<b>0,942</b>	<b>0,834</b>	<b>0,796</b>	<b>0,767</b>	0,514	<b>0,607</b>	<b>0,680</b>	<b>0,586</b>	0,323
Zn		1,000	<b>0,893</b>	<b>0,854</b>	<b>0,835</b>	0,533	<b>0,595</b>	<b>0,674</b>	<b>0,653</b>	0,258
Cr			1,000	<b>0,710</b>	<b>0,958</b>	<b>0,773</b>	0,393	0,340	<b>0,818</b>	0,693
Ni				1,000	0,541	0,129	<b>0,785</b>	<b>0,806</b>	0,440	0,301
Cu					1,000	<b>0,873</b>	0,204	0,211	<b>0,823</b>	0,610
Mn						1,000	-0,164	-0,206	<b>0,745</b>	0,546
Cd							1,000	<b>0,701</b>	0,361	0,586
As								1,000	0,014	-0,123
Fe									1,000	<b>0,916</b>
Hg										1,000

Tamsiau pažymėtos vertės rodo patikimesnį nei 95% koreliacinį ryšį.

Paveiksle 1 pateikta sunkiųjų metalų koncentracijos krituliuose metinė eiga, o paveiksle 2 pateikta sunkiųjų metalų kiekių  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  per mėnesį, iškritusių su krituliais, metinė eiga. Matyti, kad atskiriems elementams sunkiųjų metalų kiekių  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  per mėnesį vertės išsidėsčiusios gana netolygiai tiek laiko, tiek ir stočių atžvilgiu, kai, tuo tarpu, toks



Pav. 2. Iškritę Pb, Zn, Cr, Ni, Cu, Mn, Cd, As, Fe ir Hg mėnesiniai kiekiai į žemės paviršiaus kvadratinį metrą Žemaitijos ir Aukštaitijos integruoto monitorinio stotyse 2007 m.



Pav. 3. Vidutiniai mėnesiniai kritulių kiekiai Aukštaitijos ir Žemaitijos IMS.

Koreliacijos koeficientų vertės tarp sunkiųjų metalų koncentracijos ore ir krituliuose Žemaitijos ir Aukštaitijos IMS pateiktos 6 lentelėje. Matyti, kad daugumai sunkiųjų metalų atotykis yra tarp jų koncentracijos Lietuvoje didesnis, nei tarp iškritusių jų kiekių.

6 lentelė. Koreliacijos koeficientai tarp sunkiųjų metalų koncentracijos ore ir krituliuose Žemaitijos ir Aukštaitijos IMS.

Elementas	Pagal koncentraciją	Pagal iškritusią
-----------	---------------------	------------------

	<b>krituliuose</b>	<b>masę</b>
<b>Pb</b>	0,054	0,546
<b>Zn</b>	0,210	0,180
<b>Cr</b>	<b>0,587</b>	0,310
<b>Ni</b>	<b>0,599</b>	<b>0,583</b>
<b>Cu</b>	<b>0,677</b>	0,267
<b>Mn</b>	<b>0,905</b>	0,511
<b>Cd</b>	<b>0,799</b>	<b>0,811</b>
<b>As</b>	<b>0,743</b>	0,480
<b>Fe</b>	0,149	<b>0,807</b>
<b>Hg</b>	0,391	<b>0,923</b>

Atliktų sunkiųjų metalų ir benzp(a)ireno koncentracijos matavimų duomenys Aukštaitijos IMS ore pateikti 7 lentelėje. Matyti, kad sunkiųjų metalų koncentracija ore vasaros laikotarpiu yra mažesnė, nei šaltuoju laikotarpiu.

7 lentelė. Sunkiųjų metalų ir benzpireno vidutinė mėnesinė koncentracija Aukštaitijos IMS ore 2007 metais.

<b>Aukštaitijos IMS</b>								
	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Cd</b>	<b>As</b>	<b>BP</b>
<b>mėn.</b>	<b>C, ng/m<sup>3</sup></b>							
6	1,64	3,33	0,104	0,188	0,488	0,076	0,134	0,010
7	1,54	4,53	0,096	0,214	0,510	0,073	0,129	0,007
8	2,53	5,38	0,151	0,187	0,635	0,147	0,210	0,010
9	4,98	11,3	0,206	0,227	1,24	0,305	0,433	0,022
10	6,03	12,4	0,233	0,239	1,02	0,245	0,480	0,177
11	4,24	11,5	0,126	0,134	0,691	0,190	0,284	0,250
12	5,13	13,9	0,167	0,092	1,11	0,186	0,381	0,212

Kaip matome iš pateiktų duomenų benz(a)pireno koncentracija atmosferos ore Rūgšteliškyje šiltu metų periodu (birželis-rugsėjis) kito 0,007-0,022 ng/m<sup>3</sup> intervale, esant vidutinei reikšmei 0,012±0,006 ng/m<sup>3</sup>, o kūrenimo sezono metu (spalis-balandis) kito 0,18-0,25 ng/m<sup>3</sup> intervale, esant vidutinei reikšmei 0,214±0,035 ng/m<sup>3</sup>. Tyrimų duomenys rodo, kad B(a)P koncentracija šaltu metų periodu Rūgšteliškyje buvo didesnė net visa dydžių eile nei šilto sezono metu. Toks koncentracijų skirtumas yra pirmiausiai sąlygotas žymiai didesniu kuro ir energijos sunaudojimu žiemos metu pastatų apšiltinimui. Lygiagrečiai benz(a)pireno tyrimai buvo atlikti ir Preilos foninių tyrimų stotyje. Benz(a)pireno koncentracija atmosferos ore Preiloje kito nuo 0,03-0,05 ng/m<sup>3</sup>, esant vidutinei reikšmei 0,035± 0,013 ng/m<sup>3</sup>, šilto sezono metu ir nuo 0,2 iki 0,41 ng/m<sup>3</sup>, esant vidutinei reikšmei 0,293±0,106 ng/m<sup>3</sup>, šalto sezono metu. Didesnės benz(a)pireno koncentracijos Preiloje gali būti sąlygotos vis didėjančiu autotransporto intensyvumu

Kuršių Nerijoje, ypatingai vasaros metu, o žiemos metu, palyginus, dažnesnėmis terminėmis inversijomis pajūrio zonoje nei Rūgšteliškio monitoringo stotyje [17]. Nežymūs benz(a)pireno koncentracijų svyravimai žiemos ir vasaros metu Rūgšteliškyje byloja apie benz(a)pireno šaltinių, įtakojančių atmosferos taršą, pastovumą šioje tyrimų stotyje. Panašūs benz(a)pireno koncentracijos skirtumai buvo nustatyti tarp Preilos ir Rucavos monitoringo stočių 1994 metais [18].

### **Išvados**

Žemės paviršiaus apkrova sunkiaisiais metalais yra didesnė vakarinėje Lietuvos dalyje (Žemaitijos IMS) nei rytinėje Lietuvos dalyje (Aukštaitijos IMS). Didesnę žemės paviršiaus apkrovą vakarų Lietuvoje sunkiaisiais metalais lėmė šios priežastys: 1) oro masės, iš kurių krituliais išplaunami sunkieji metalai, vakarų Lietuvoje yra labiau užterštos nei rytų Lietuvoje ir 2) vakarų Lietuvoje iškrito žymiai daugiau kritulių, o kartu su jais ir daugiau sunkiųjų metalų.

Sunkiųjų metalų koncentracija ore turi sezoninę eigą: koncentracija mažesnė šiltuoju ir didesnė šaltuoju metų periodu.

Nustatyta, kad benz(a)pireno koncentracija atmosferos ore Aukštaitijos monitoringo stotyje turi aiškiai išreikštą sezoninę eigą: šilto sezono metu (birželis-rugsėjis) benz(a)pireno koncentracija kito nuo 0,007 iki 0,022 ng/m<sup>3</sup>, o šalto sezono metu (spalis-balandis) kito nuo 0,18 iki 0,25 ng/m<sup>3</sup>.

Gauti rezultatai neviršija Direktyvoje (19) nurodytų arseno, kadmio, nikelio ir benzo(a)pireno siektinų verčių

### *Literatūra*

1. M.L.Lee, M.V. Novotny, K.D.Bartle (1981) Analytical chemistry of polycyclic aromatic compounds. Academic Press, New York.
2. A.Milukaite, V.Ulevicius (2004). Evaluation of traffic influence on wide aerosol particle spectrum and polycyclic aromatic hydrocarbons concentration in city atmosphere. *J. Environmental and Chemical Physics*, 26, 3, p. 90-98.
3. S.O.Baek, M.E.Goldstone, P.W.Kirk, J.N.Lester, R.Perry (1991) Phase distribution and particle size dependency of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere. *Chemosphere*, 22, 503-520.
4. А.А. Милукаите (1989). распределение бенз(а)пирена по размерам атмосферных аэрозолей и время его пребывания в атмосфере. В сб.: Физика атмосферы. Вып. 13, Вильнюс, "Мокслас", с. 170-174.
5. Borstrom-Lunden E., Lindskog A., Mowrer J. (1994). Concentrations and fluxes of organic compounds in the atmosphere of the Swedish west coast. *Atmospheric Environment*, 28, 22, 3605-3615.
6. Bodzek D., Luks-Betlej K., Warzecha L. (1993). Determination of particle – associated polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air samples from the upper Silesia region of Poland. *Atmospheric Environment*, 27A, 5, 759-764.
7. A.Milukaite (2006). Long-term trends of benzo(a)pyrene concentration on the eastern coast of the Baltic Sea.. *Atmospheric Environment*, 40, 2046-2057.

8. A. Milukaitė, A. Mikelinskienė B. Giedraitis (2001). Characteristics of NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, benzo(a)pyrene and soot concentration variation at the eastern coast of the Baltic sea. *J. Water Air and Soil Pollution*, **130**, 1553-1558.
9. D. Čeburnis. (1997) Qualitative and quantitative estimation of atmospheric trace metal deposition. PhD thesis, Institute of Physics, Vilnius, Lithuania.
10. D.Čeburnis. (1999) Atmospheric trace metal deposition in Lithuania: methods and estimation // Ed. D. A. Lovejoy. *Heavy Metals in the Environment: an Integrated Approach*, Vilnius, Lithuania, 5-15.
11. D.Čeburnis, D.Valiulis, J.Šakalys. (1999) The influence of local processes on trace metal concentrations in long-range transported air masses. *Environmental and Chemical Physics*, (Vilnius), **21** (1), 31-36.
12. Čeburnis D., Ruhling A. and Kvietkus K. (1997) Extended study of atmospheric heavy metal deposition in Lithuania based on moss analysis. *Environmental Monitoring & Assessment*, **47**, 135-152.
13. W. Salomons, U. Förster. (1984) *Metals in the hydrocycle*. Springer-Verlag. 352 p.
14. А.А. Милукайте. Тонкоструктурная спектрофлуориметрия. Метод добавок. В кн.: Унифицированные методы мониторинга фоновое загрязнение природной среды. Совет экономической взаимопомощи. Москва, "Гидрометеиздат", 1986, с. 103-112.
15. J.Šakalys, J.Švedkauskaitė and D.Valiulis. (2003) Estimation of heavy metal wash-out from the atmosphere. *Environmental and Chemical Physics* (Vilnius), **25** (1), 16-22.
16. J.Šakalys, K.Kvietkus, D.Valiulis. (2004) Variation tendencies of heavy metal concentrations in the air and precipitation. *Environmental and Chemical Physics*, (Vilnius), **26** (2), 61-67.
17. A. Bukantis (1994). *Lietuvos klimatas*. Vilnius, VU, 187 p.
18. A. Milukaite, A. Mikelinskiene, I. Lyulko, M. Frolova (2004). Differences in benzo(a)pyrene concentration in atmospheric air on a regional scale. *J.Environmental and Chemical Physics*, 26, 1, p. 14-21.
19. 2004 m. gruodžio 15 d. Europos Parlamento ir Tarybos direktyva 2004/107/EB dėl arseno, kadmio, gyvsidabrio, nikelio ir policiklinių aromatinių angliavandenilių aplinkos ore.



