

Tvirtinu:
Fizikos instituto direktorius

dr. Vidmantas Remeikis
2007 m. mėn. d.

APLINKOS MONITORINGO UŽSAKOMOJO DARBO

ORO IR KOMPLEKSIŠKAS EKOSISTEMŲ MONITORINGAS
2006 m. lapkričio mėn. 27 d. Sutarties Nr. 4F06-112

ATASKAITA

**SUNKIŲJŲ METALŲ ATMOSFEROS IŠKRITOSE TYRIMAI PAGAL EMEP IR
ICP IM PROGRAMAS**

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

Temos vadovas dr. K. Kvietkus
Vykdotojai: dr. D. Valiulis
dr. J. Šakalys
inž. L. Burneikaitė

Vilnius 2007

Įvadas

Aplinkos teršalų sudėtinė dalis yra ir sunkieji metalai. Daugelis metalų 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.

Ypatingas susidomėjimas sunkiaisiais metalais atsirado todėl, kad metalai gamtoje turi savybę kauptis, migruodami iš vienos gamtinės sistemos į kitą. Metalų migraciją gamtoje užtikrina vandens terpė, nes dauguma metalų junginių yra tirpūs. Susikaupę metalai neigiamai veikia gyvų organizmų gyvybines sistemas. Dėl sunkiųjų metalų kancerogeninių savybių net ir labai mažos jų koncentracijos gali sukelti nepageidaujamų ar net nepataisomų pokyčių gamtoje. Sunkiųjų metalų poveikis dažniausiai yra kumuliatyvinio pobūdžio dėl jų savybės kauptis gyvuosiuose organizmuose. Visos išvardintos priežastys lemia tai, kad metalų tyrimai įgavo labai platų mastą pasaulyje. Lietuvoje metalai daugiausia buvo tyrinėjami atmosferos ore ir dirvožemyje. Tačiau dėl šių tyrimų vienpusiškumo, t.y. apsiribojant tik viena gamtine sistema, nebuvo įmanoma gauti kompleksinio metalų elgesio gamtoje vaizdo. Dar daugiau, praeityje metalų tyrimai atmosferos ore daugiausia apsiribojo kelių elementų tyrimais, neatkreipiant dėmesio į tokius aplinkos teršalus, kaip kadmis (Cd), cinkas (Zn), varis (Cu). Daugiausia problemų iškildavo dėl pažangios aparatūros trūkumo Lietuvoje. Tai buvo pagrindinė priežastis, dėl kurios kompleksiniai metalų tyrimai ilgą laiką praktiškai nebuvo vykdomi.

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 [1].

Darbo metodika

Kritulių bandiniai Aukštaitijos ir Žemaitijos IM stotyse buvo renkami 2006 m. t.y. 12 mėnesių. 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" 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 Cd, Cu, Pb, Ni, Mn, Fe, Cr, ir Zn koncentracija. Išanalizavus bandinius, matavimo iš lygiagrečių indų duomenys, atmetus išsišokusias vertes, buvo vidurkinami. Tai buvo daroma siekiant atmesti atsitiktinių užterštumų įtaką analizės rezultatams.

Kritulių rinktuvus sudarė 1000 ml plastmasiniai buteliai, į kuriuos buvo įsukti 8.15 cm skersmens (52.15 cm² ploto) piltuvėliai. Prieš naudojimą tiek piltuvėliai, tiek ir buteliai buvo pamerkti į 5% HNO₃ vandeninį tirpalą ir laikomi tris paras, po to pamerkami į 1% HNO₃ vandeninį tirpalą ir laikomi savaitę, po ko praplaunami dejonizuotu vandeniu. Po ekspozicijos rinktuvai laikikliuose buvo keičiami. Nuėmus rinktuvus, į juos buvo įpilama ypatingai švarios HNO₃ 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 pamerkami į 5% HNO₃ vandeninį tirpalą, po to trims paroms į 1% HNO₃ vandeninį tirpalą, po ko praplaunami dejonizuotu vandeniu.

Surinkti už mėnesį kritulių bandiniai buvo analizuojami Perkin-Elmer firmos atominiu absorbciniu spektrofotometru Zeeman/3030 pagal metodiką, aprašytą darbe [2].

Tyrimų rezultatai

Anksčiau atlikti stebėjimai ir skaičiavimai parodė, kad antropogeninės kilmės metalų emisija Lietuvos teritorijoje yra nedidelė. Lietuvoje vyrauja vakarų-šiaurės vakarų oro masių pernašos [3]. Šios oro masės, praėjusios virš vandenyno ir jūrų plotų, prisisotina drėgmės ir yra pagrindiniai kritulių šaltiniai. Lietuvos teritoriją, iš esmės, teršia iš tolimų šaltinių atnešti teršalai. Maždaug 70 - 90 % teršalų yra atnešama tolimųjų oro masių pernašų būdu iš Vakarų bei Centrinės Europos. Matavimų bei jų rezultatų analizė parodė,

kad apie 10-30 % teršalų yra išplaunama Lietuvos teritorijoje [4,5,6,7]. Sunkiųjų metalų koncentracijos krituliuose vertės gautos 2006 m. Aukštaitijos ir Žemaitijos IM stotyse yra pateiktos 1 lentelėje.

1 lentelė. Sunkiųjų metalų koncentracija krituliuose.

Metai, mėnuo	Pb	Zn	Ni	Cu	Cr	Fe	Mn	Cd
	C, μ g/l							
Aukštaitijos IM stotis								
2006 01	1,55	11,7	0,681	2,81	0,180	224	1,58	0,090
2006 02	1,35	10,9	0,886	2,79	0,216	116	1,79	0,091
2006 03	8,70	11,6	0,248	0,64	0,101	126	1,80	0,077
2006 04	11,10	16,3	0,088	0,97	0,163	150	2,30	0,080
2006 05	7,20	14,0	0,136	1,30	0,249	171	6,90	0,081
2006 06	8,90	18,8	0,133	1,28	0,249	365	12,30	0,133
2006 07	6,60	19,8	0,130	0,70	0,163	221	7,50	0,107
2006 08	5,20	8,7	0,052	0,36	0,063	113	5,50	0,058
2006 09	3,60	6,1	0,053	0,31	0,061	142	3,00	0,057
2006 10	4,40	7,7	0,059	0,40	0,050	69	2,30	0,053
2006 11	12,90	12,3	0,085	0,41	0,076	123	2,60	0,126
2006 12	14,1	13,2	0,940	0,56	0,084	142	3,10	0,143
Vidurkis*	6,38	10,4	0,153	0,63	0,099	131	4,35	0,075
Žemaitijos IM stotis								
2006 01	5,15	70,2	1,417	1,99	0,595	1227	2,99	0,136
2006 02	4,39	39,7	1,325	2,04	0,650	691	2,87	0,122
2006 03	15,7	21,0	0,129	0,88	0,175	112	2,30	0,089
2006 04	22,4	48,3	0,634	2,18	0,253	216	8,40	0,130
2006 05	11,7	26,2	0,089	1,01	0,099	165	16,10	0,100
2006 06	5,00	13,0	0,155	0,38	0,089	115	7,80	0,057
2006 07	6,80	62,6	0,296	4,58	0,108	244	27,60	0,230
2006 08	7,00	20,8	0,091	0,68	0,069	137	7,90	0,093
2006 09	10,00	37,3	0,127	1,06	0,111	466	14,70	0,110
2006 10	9,90	9,3	0,077	0,33	0,050	83	3,50	0,063
2006 11	12,80	10,2	0,073	0,28	0,050	54	1,30	0,117
2006 12	11,3	12,4	0,640	0,22	0,064	48	1,70	0,093
Vidurkis*	11,6	25,8	0,310	1,07	0,114	187	8,33	0,120

*vidurkiai skaičiuoti atsižvelgiant į kritulių kiekius.

Iš lentelės matyti, kad sunkiųjų metalų koncentracija krituliuose didesnė Žemaitijos 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 iškritusių su krituliais sunkiųjų metalų kieki. 2 lentelėje yra pateikti kritulių kiekiai ir su krituliais ant žemės paviršiaus iškritę sunkiųjų metalų kiekiai per mėnesį.

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

Metai, mėnuo	h, mm	Pb	Zn	Ni	Cu	Cr	Fe	Mn	Cd
		$\mu \text{ g/m}^2 \text{ mėn}$							
Aukštaitijos IM stotis									
2006 01	6,1	9,5	72	4,18	17,2	1,10	1374	9,7	0,554
2006 02	17,8	24,1	195	15,80	49,7	3,85	2067	31,9	1,63
2006 03	23,5	204	271	5,84	15,0	2,38	2966	42	1,81
2006 04	24,4	271	397	2,14	23,6	3,98	3650	56	1,95
2006 05	45,9	332	640	6,23	59,7	11,44	7848	316	3,72
2006 06	11,8	105	222	1,57	15,1	2,94	4306	145	1,57
2006 07	24,1	158	478	3,14	16,8	3,92	5334	182	2,57
2006 08	199,9	1038	1745	10,47	72,4	12,62	22532	1089	11,69
2006 09	66,3	238	405	3,54	20,5	4,06	9395	199	3,79
2006 10	71,6	313	554	4,25	28,9	3,58	4904	167	3,78
2006 11	37,2	480	456	3,17	15,2	2,83	4569	96	4,70
2006 12	26,0	367	343	24,44	14,6	2,18	3692	80,6	3,72
Σ =	554,6	3540	5778	84,77	348,7	54,88	72637	2414,2	41,48
Žemaitijos IM stotis									
2006 01	11,3	58,3	794	16,04	22,5	6,73	13883	33,8	1,539
2006 02	15,4	67,8	613	20,45	31,5	10,04	10663	44,3	1,878
2006 03	33,0	517	693	4,26	29,1	5,76	3706	74	2,93
2006 04	22,0	493	1062	13,93	47,8	5,56	4739	185	2,86
2006 05	37,8	442	992	3,36	38,1	3,75	6234	607	3,78
2006 06	24,7	122	321	3,83	9,4	2,21	2833	193	1,40
2006 07	63,1	426	3947	18,67	289,0	6,81	15428	1740	14,53
2006 08	136,9	959	2848	12,41	93,7	9,40	18731	1080	12,75
2006 09	58,9	589	2194	7,51	62,4	6,55	27414	866	6,49
2006 10	131,1	1296	1215	10,13	42,9	6,54	10843	459	8,31
2006 11	100,0	1278	1024	7,26	27,5	5,05	5417	130	11,65
2006 12	144,8	1636	1795	92,67	31,9	9,27	6950	246	13,47
Σ =	779,0	7884	17498	210,5	725,8	77,67	126840	5658	81,59
Δ, %	28,8	55,1	67,0	59,7	52,0	29,3	42,7	57,3	49,2

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.

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 netiesiogiai rodo ir 1 lentelės duomenys. Šios dvi priežastys ir lemia, kad žemės paviršiaus apkrova sunkiaisiais metalais vakarų Lietuvoje didesnė nei rytų Lietuvoje.

3 lentelėje yra pateiktos koreliacijos koeficientų vertės tarp mėnesinių kritulių kiekių ir iškritusių metalų kiekių bei tarp kritulių kiekių ir vidutinės mėnesinės sunkiųjų metalų koncentracijos juose.

3 lentelė. Koreliacijos tarp mėnesinių kritulių kiekių, iškritusių sunkiųjų metalų kiekių ir vidutinės mėnesinės sunkiųjų metalų koncentracijos krituliuose koeficientų vertės.

Elementas	Pb	Zn	Ni	Cu	Cr	Fe	Mn	Cd
su kiekiais								
Aukštaitijos IMS	0,902	0,961	0,088	0,689	0,749	0,960	0,950	0,958
Žemaitijos IMS	0,920	0,449	0,468	0,121	0,397	0,184	0,295	0,829
su koncentracija								
Aukštaitijos IMS	-0,172	-0,502	-0,394	-0,452	-0,504	-0,403	0,043	-0,532
Žemaitijos IMS	-0,013	-0,573	-0,436	-0,417	-0,628	-0,541	-0,148	-0,221

Tamsiau pažymėtos vertės rodo patikimesnį nei 95% koreliacinį ryšį.

Iš duomenų lentelėje matyti, kad stebimas teigiamas koreliacinis ryšys tarp kritulių kiekio bei iškritusio sunkiųjų metalų kiekio ir nors ir silpnas, tačiau atvirkštinis koreliacinis ryšys tarp kritulių kiekio ir sunkiųjų metalų koncentracijos krituliuose. Tai paaiškinama tuo, kad esant didesniai kritulių kiekiui oro masė yra labiau išplauta ir krituliai surenka mažesnį sunkiųjų metalų kiekį, todėl ir vidutinė koncentracija yra mažesnė. 4 ir 5 lentelėse 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 Žemaitijos IMS, negu Aukštaitijos IMS. Tai galima paaiškinti tuo, kad didesnė priemaišų dalis yra išplaunama vakarų Lietuvoje, o rytų Lietuvą pasiekia jau švaresnė oro masė. Išplovimo intensyvumas priklauso nuo aerozolio dalelių dydžio [8]. 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 labiau koreliuoja Aukštaitijos IMS.

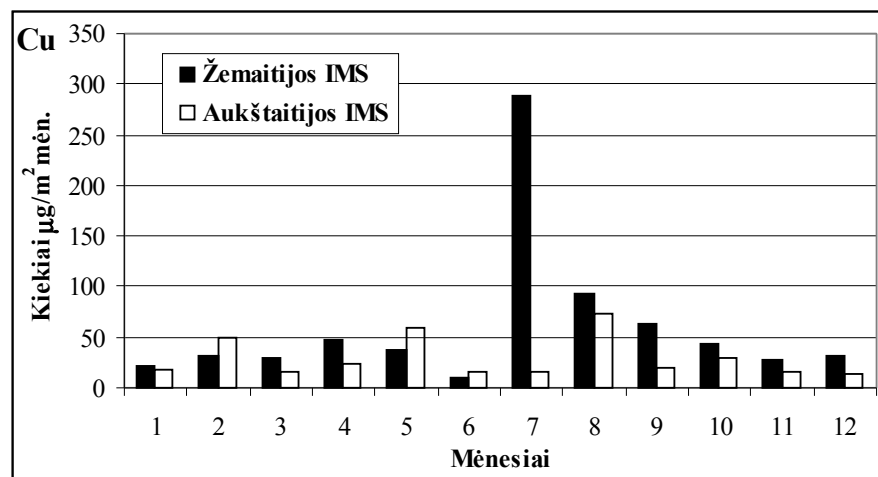
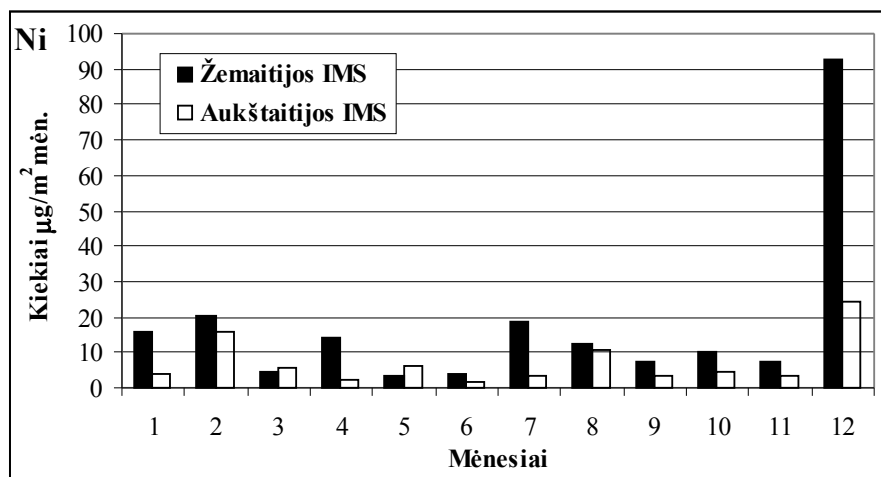
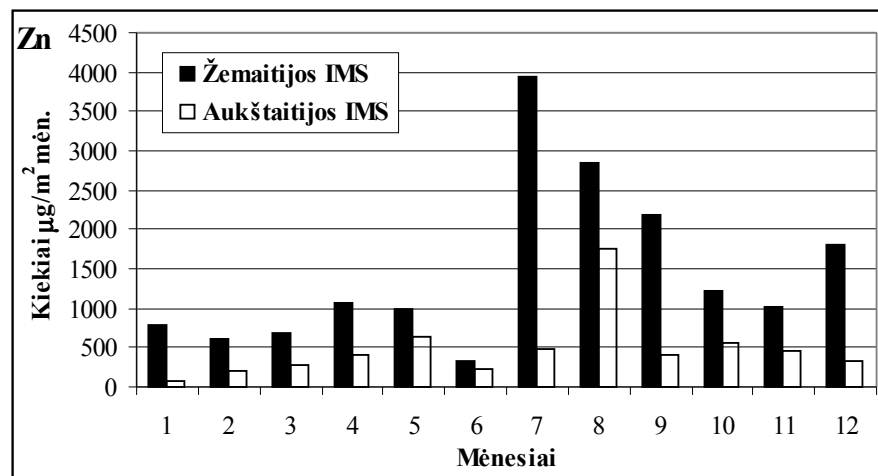
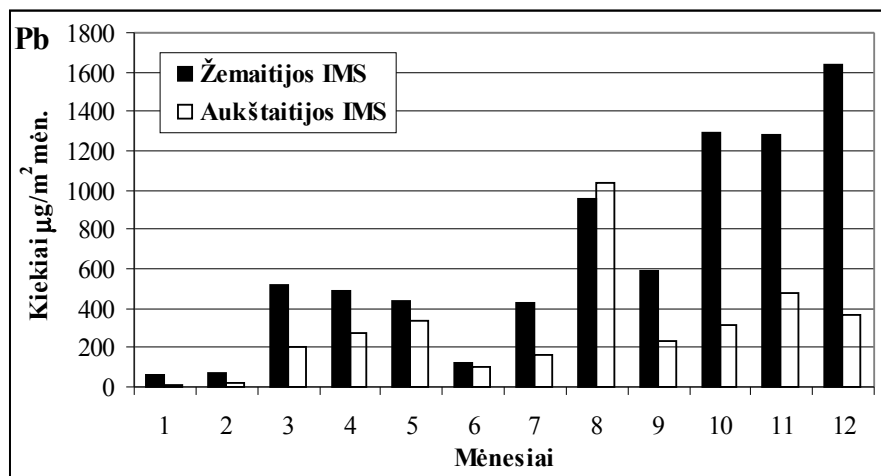
4 lentelė. Koreliacijos koeficientų tarp sunkiųjų metalų koncentracijos krituliuose vertės.

Aukštaitijos IMS								
	Pb	Zn	Ni	Cu	Cr	Fe	Mn	Cd
Pb	1,000	0,424	-0,092	-0,531	-0,155	0,056	0,134	0,617
Zn		1,000	-0,023	0,133	0,639	0,700	0,611	0,641
Ni			1,000	0,620	0,198	-0,032	-0,345	0,410
Cu				1,000	0,687	0,289	-0,110	0,106
Cr					1,000	0,663	0,504	0,307
Fe						1,000	0,776	0,521
Mn							1,000	0,351
Žemaitijos IMS								
	Pb	Zn	Ni	Cu	Cr	Fe	Mn	Cd
Pb	1,000	-0,126	-0,266	-0,107	-0,286	-0,423	-0,108	-0,060
Zn		1,000	0,610	0,844	0,624	0,748	0,446	0,771
Ni			1,000	0,346	0,924	0,815	-0,293	0,273
Cu				1,000	0,361	0,366	0,682	0,923
Cr					1,000	0,863	-0,263	0,233
Fe						1,000	-0,080	0,300
Mn							1,000	0,645
Cd								1,000

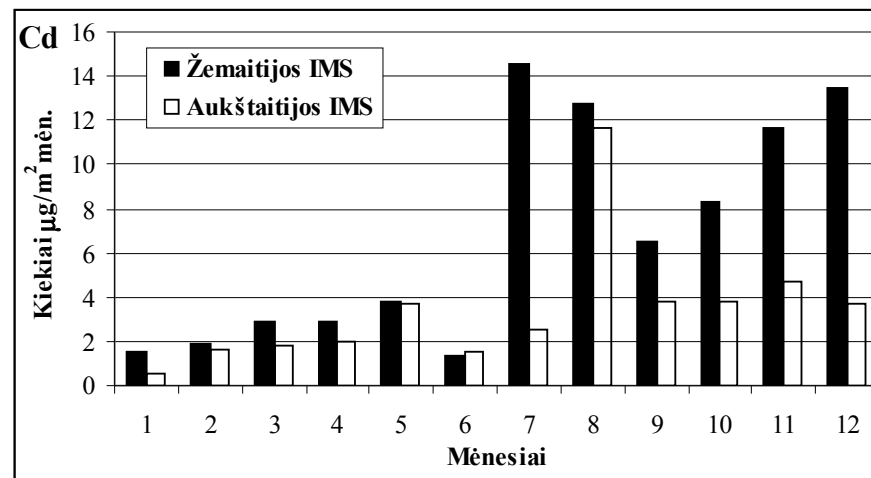
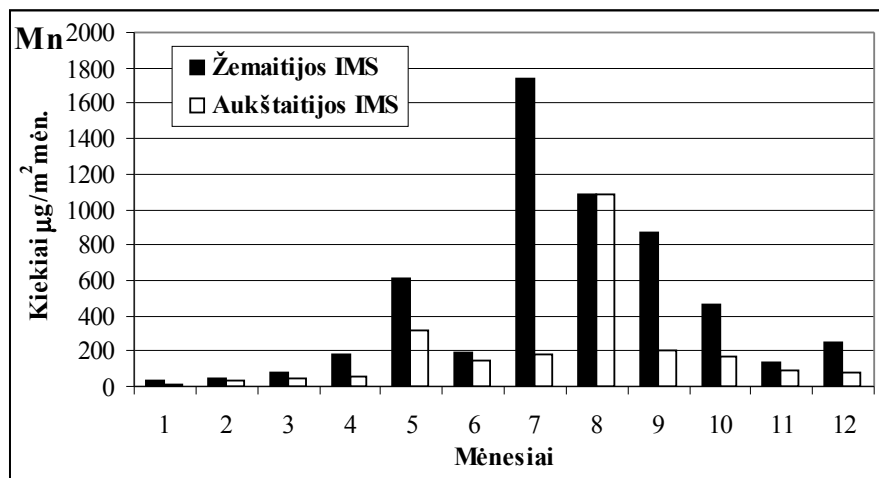
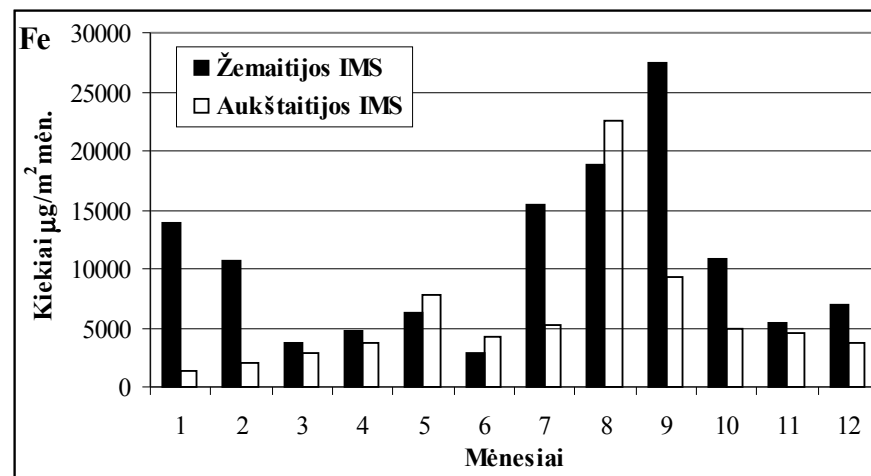
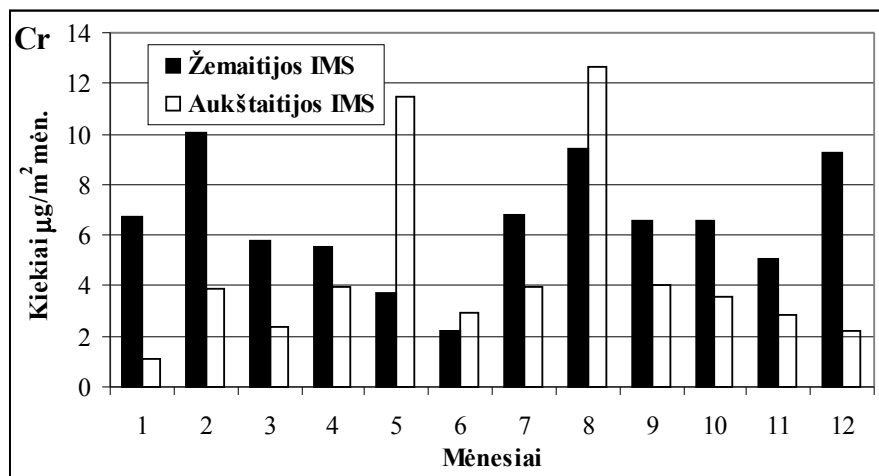
5 lentelė. Koreliacijos koeficientų tarp iškritusių su krituliais sunkiųjų metalų kiekių vertės.

Aukštaitijos IMS								
	Pb	Zn	Ni	Cu	Cr	Fe	Mn	Cd
Pb	1,000	0,936	0,170	0,562	0,700	0,876	0,875	0,971
Zn		1,000	0,085	0,725	0,834	0,956	0,974	0,964
Ni			1,000	0,226	0,046	0,042	0,078	0,192
Cu				1,000	0,897	0,688	0,743	0,641
Cr					1,000	0,818	0,842	0,741
Fe						1,000	0,979	0,940
Mn							1,000	0,933
Žemaitijos IMS								
	Pb	Zn	Ni	Cu	Cr	Fe	Mn	Cd
Pb	1,000	0,242	0,525	-0,056	0,270	-0,034	0,053	0,729
Zn		1,000	0,183	0,879	0,384	0,620	0,930	0,784
Ni			1,000	-0,008	0,533	-0,077	-0,081	0,437
Cu				1,000	0,179	0,388	0,890	0,580
Cr					1,000	0,435	0,137	0,391
Fe						1,000	0,592	0,290
Mn							1,000	0,623
Cd								1,000

Tamsiau pažymėtos vertės rodo patikimesnį nei 95% koreliacinį ryšį.

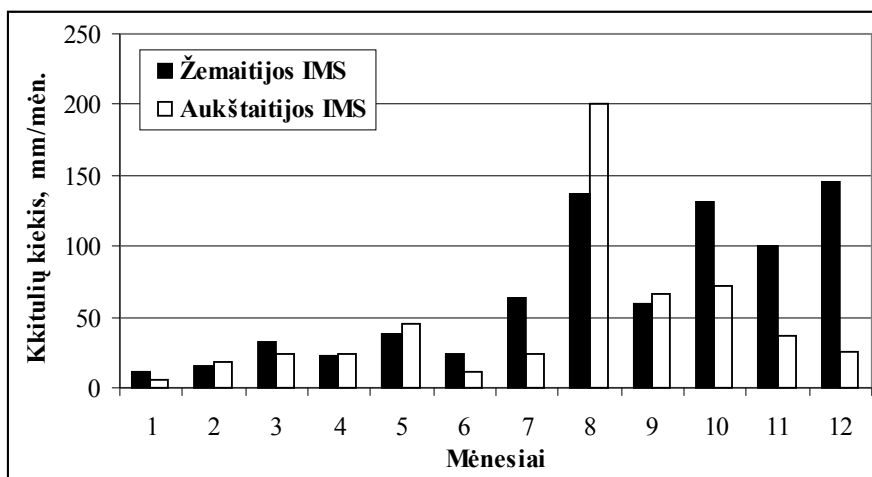


Pav. 1a. Iškritę Pb, Zn, Ni ir Cu mėnesiniai kiekiai Žemaitijos ir Aukštaitijos IM stotyse 2006 m.



Pav. 1b. Iškritę Cr, Fe, Mn ir Cd mėnesiniai kiekiai Žemaitijos ir Aukštaitijos IM stotyse 2006 m.

Paveikslėliuose 1a ir 1b pateikta sunkiųjų metalų kiekių $\mu\text{g}/\text{m}^2$ per mėnesį, iškritusių su krituliais metinė eiga. Matyti, kad atskiriems elementams vertės išsidėsčiusios gana netolygiai tiek laiko, tiek ir stočių atžvilgiu. Paveikslėlyje 2 yra pateikti vidutiniai mėnesiniai kritulių kiekiai abiejose stotyse.



Pav. 2. Vidutiniai mėnesiniai kritulių kiekiai Aukštaitijos ir Žemaitijos IMS.

Matyti, kad krituliai pasiskirstę nereguliariai tiek laiko, tiek ir vietovės atžvilgiu, dėl ko ir iškritę sunkiųjų metalų kiekiai pasiskirstę nereguliariai, nors jų vidutinė mėnesinė koncentracija ore kinta ne taip stipriai [6].

Išvados

Didesnę žemės paviršiaus apkrovą vakarų Lietuvoje sunkiaisiais metalais lemia šios priežastys: 1) oro masės, iš kurių krituliais išplaunami sunkieji metalai, vakarų Lietuvoje yra labiau užterštos nei rytų Lietuvoje ir 2) vakarų Lietuvoje iškrenta daugiau kritulių, o kartu su jais ir daugiau sunkiųjų metalų.

Literatūra

1. W. Salomons, U. Förster. (1984) *Metals in the hydrocycle*. Springer-Verlag. 352 p.
2. D. Čeburnis. (1997) *Qualitative and quantitative estimation of atmospheric trace metal deposition*. PhD thesis, Institute of Physics, Vilnius, Lithuania.
3. D. Šopauskienė and D. Jasinevičienė. (2004) Time series and trends in atmospheric concentrations of sulphur and nitrogen dioxides in Lithuania in 1981-2001. *Environmental and Chemical Physics*, (Vilnius), **26** (3), 100-107.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. D. Šopauskienė, D. Jasinevičienė. (2006) Changes in precipitation chemistry in Lithuania for 1981-2004. *Journal of Environmental Monitoring*. 8, 347—352.
8. 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.