

Tvirtinu:
Fizikos instituto direktorius

Vidmantas Remeikis

2009 m. mėn. d.

APLINKOS MONITORINGO UŽSAKOMOJO DARBO

ORO IR KOMPLEKSIŠKAS EKOSISTEMŲ MONITORINGAS

2008 m. birželio mėn. 16 d. Sutarties Nr. 4F08-72

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
Vykdotojai: dr. D. Valiulis
dr. J. Šakalys
dr. A. Milukaitė
inž. L. Burneikaitė

Vilnius 2009

Ivadas

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.

Elektros energijos stotys, šiukšlių deginimo įmonės, naftos perdirbimo įmonės, individualių namų šildymas bei įvairios transporto priemonės yra pagrindiniai, aplinkos taršos benz(a)pirenu, šaltiniai. [1]. 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. Atitinkamai benz(a)pireno gyvavimo laikas atmosferoje gali svyruoti nuo 19 iki 77 dienų, ko pasekoje jis gali būti transportuojamas dideliais atstumais [2]. Nežiūrint į benz(a)pireno stipriai išreikštą kancerogeninį poveikį ir plačiai paplitusius emisijos šaltinius, jo sisteminiai tyrimai Europoje buvo atliekami tik keliuose monitoringo stotyse. Benz(a)pireno koncentracijos aplinkoje, jo šaltinių ir jo tolimojo pernešimo galimybių tyrimai buvo pradėti nuo 1995 metų ir, pagrįste, buvo susiję su tarptautinėmis programomis (EMEP; HELCOM;EUROTRAC) [3,4] . Šių tyrimų rezultatai buvo panaudoti priimant Patvarių organinių teršalų tolimojo pernešimo Stokholmo konvenciją 2001 metais. Pradžioje benz(a)pireno koncentracijos monitoringas buvo atliekama 5-iose foninio monitoringo vietovėse, o po 2001 metų jis yra tiriamas jau 14 foninio monitoringo stotyse , įtrauktose į EMEP tinklą. Šie tyrimo duomenys yra pateikti tinklalapyje: <http://www.EMEP.int>.

Sisteminiai benz(a)pireno tyrimai atlikti Preilos foninių tyrimų stotyje nuo 1980 metų parodė, kad benz(a)pireno vidutinė mėnesinė koncentracija kito nuo 0,02 iki 1,72 ng/m^3 šilto sezono metu (gegužė-rugsėjis) ir nuo 0,18 iki 3,30 ng/m^3 šalto sezono metu (spalis-balandis), žymiai mažėjant kancerogeno koncentracijai nuo 1999 metų [5]. Nuo 2004 metų benz(a)pireno mėnesinė koncentracija Preilos foninių tyrimų stotyje kito 0.02 - 0.98 ng/m^3 intervale (vidutinė metinė koncentracija 0.35 ng/m^3) , o kaimyninėje Latvijos foninio monitoringo stotyje, Rucavoje kito 0.01 - 1.18 ng/m^3 intervale (vidutinė metinė koncentracija 0.26 ng/m^3). Pagrindinė dalis ekstremaliai didelių koncentracijų abiejose foninėje stotyse buvo nustatyta, ateinant oro masėms iš Juodojo trikampio (Čekijos, Vokietijos ir Lenkijos pasienio zonos) ir Pietinės Lenkijos dalies (Silezijos regiono) [6,7].

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 panašiose lygyje kaip Čekijos respublikoje. Tačiau benz(a)pireno koncentracijos kitimo tendencijos yra labai panašios ir nustatytas Švedijos foninėse stotyse su ryškaus mažėjimo tendencija nuo 1999 metų [5].

Metalai į atmosferą patenka tiek iš antropogeninių šaltinių – pramonės įmonių, šiluminių jėgainių bei transporto priemonių, tiek ir iš natūralių šaltinių – vulkanų, dėl dirvų erozijos, miškų gaisrų. Patekę į atmosferą metalai aerolio dalelių sudėtyje su oro srautais sklinda įvairiais atstumais ir sauso ar šlapio nusėdimo būdu patenka į žemės bei vandens paviršių, iš kur jie toliau migruoja dirvožemyje, patenka į gruntinius vandenis, su upėmis nunešami į jūras ir vandenynus, nusėda vandens telkinių dugne. Sunkieji metalai gamtoje turi savybę kauptis, migruodami iš vienos gamtinės sistemos į kitą, o susikaupę neigiamai veikia gyvų organizmų gyvybines sistemas. Daugelis metalų pasižymi toksinėmis savybėmis, o kai kurie pasižymi ir kancerogeninėmis savybėmis, todėl yra pavojingi žmogui ir gyvajai gamtai. Tai sąlygoja jų sklidimo aplinkoje ir nusėdimo procesų tyrimų svarbą globaliniu mastu.

Anksčiau atlikti sunkiųjų metalų koncentracijos ore bei krituliuose, o taip pat ir samanose stebėjimai parodė, kad antropogeninės kilmės metalų emisija pačioje Lietuvos teritorijoje yra nedidelė. Skaičiavimai parodė, kad 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 [8,9,10,11]. Nuo 1987 metų Europoje (kiek vėliau, maždaug nuo 1993 metų, ir Lietuvoje) palaipsniui pereita prie bešvinio benzino, todėl nors autotransporto srautai ir sparčiai didėjo, bet per pastaruosius penkiolika metų švino emisija į aplinką sumažėjo apie 5 – 6 kartus. Pažangesnių technologijų bei valymo įrenginių gamyboje įdiegimas Vakarų Europoje turėjo didelės įtakos teršalų koncentracijos sumažėjimui Lietuvos oro baseine, ką rodo ir sunkiųjų metalų koncentracijos samanose mažėjimo tendencijos [12]. 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 2008 metų laikotarpyje. Aukštaitijos IM stotis yra išsidėsčiusi rytų Lietuvoje tarp 26⁰03'20" ir 26⁰04'50" rytų ilgumos bei 55⁰26'00" ir 55⁰26'53" šiaurės platumos. Žemaitijos IM stotis yra šiaurės vakarų Lietuvoje tarp 21⁰51'56" ir 21⁰53'10" rytų ilgumos bei 56⁰00'19" ir 56⁰01'05" 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 surinktuose bandiniuose buvo 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 cm² ploto) piltuvėliai. Prieš naudojimą tiek piltuvėliai, tiek ir buteliai buvo pamerkti į 5% HNO₃ vandeninį tirpalą ir laikomi tris paras, po to pamerkiami 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 5⁰C temperatūroje. Panaudoti rinktuvai buvo ruošiami eilinei pamainai: dviems paroms pamerkiami į 5% HNO₃ vandeninį tirpalą, po to trims paroms į 1% HNO₃ vandeninį tirpalą, ir praplaunami dejonizuotu vandeniu.

Atmosferos aerozolio dalelių bandiniai buvo renkami siurbiant orą pro Whatman filtrus, esant 1m³/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 [8].

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 Al_2O_3 heksano dietilo eterio mišiniu 10:1, 3) benz(a)pireno koncentracijos nustatymo chromatografijos eliuatuose spektrofluorescencinės analizės metodu skysto azoto temperatūroje (77°K). Fluorescencijos sužadimas prie $\lambda = 298\text{ nm}$ ir emisijos prie $\lambda = 403\text{ nm}$. Metodo jautrumas $0,1\text{ ng/ml}$ eliuato [5,14].

Tyrimų rezultatai

Sunkiųjų metalų koncentracijos krituliuose vertės gautos 2008 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 išplaukama 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. 2 lentelėje yra pateikti kritulių kiekiai ir su krituliais ant žemės paviršiaus iškritę sunkiųjų metalų kiekiai per mėnesį. Kritulių kiekiai buvo įvertinti iš surinkto kritulių tūrio inde su piltuvu 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	Cd	As	Fe	Mn	Hg
	C, $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$									
Aukštaitijos IM stotis										
2008 01	3,19	12,9	0,207	0,453	2,65	0,0605	0,427	136	5,11	0,0290
2008 02	5,84	21,4	0,232	0,929	2,98	0,140	0,316	124	0,874	0,0127
2008 03	3,04	14,2	0,233	0,544	2,12	0,0702	0,138	183	0,218	0,0160
2008 04	2,67	25,4	0,355	1,48	2,66	0,131	0,199	206	2,20	0,0240
2008 05	2,38	59,7	0,306	1,10	6,69	0,104	0,235	406	6,81	0,0156
2008 06	1,22	29,8	0,269	0,764	2,95	0,0424	0,230	265	4,04	0,0153
2008 07	1,99	26,5	0,323	0,588	3,57	0,0380	0,517	330	9,49	0,0102
2008 08	2,04	26,8	0,166	0,688	1,89	0,0548	0,320	124	3,90	0,0176
2008 09	2,05	52,9	0,360	1,68	2,94	0,111	0,306	187	3,94	0,0168
2008 10	3,18	25,3	0,323	0,994	2,28	0,0858	0,190	91,3	1,46	0,0191
2008 11	2,34	14,3	0,325	0,802	1,45	0,0612	0,108	106	2,40	0,0138
2008 12	2,35	15,7	0,272	0,642	1,56	0,0470	0,426	113	2,83	0,0232
Vidurkis*	3,05	25,2	0,279	0,928	2,71	0,090	0,257	171	2,72	0,0185
Žemaitijos IM stotis										
2008 01	4,04	72,5	0,338	4,12	10,8	0,134	0,873	92,7	3,31	
2008 02	4,62	71,9	0,394	2,68	10,2	0,131	0,824	120	1,40	
2008 03	6,94	66,0	0,395	2,15	6,65	0,369	0,970	138	3,30	
2008 04	11,4	54,6	0,362	2,34	8,29	0,210	0,282	105	4,65	
2008 05	6,51	67,1	0,364	4,17	8,70	0,111	0,1633	640	7,28	
2008 06	6,58	13,9	1,02	0,791	4,84	0,0554	0,0551	168	4,62	
2008 07	2,83	11,9	0,653	0,614	3,29	0,0316	0,0521	176	3,10	
2008 08	1,32	6,26	0,295	0,333	1,41	0,0294	0,0062	47,1	1,68	
2008 09	1,51	7,71	0,346	0,315	0,146	0,0337	0,0683	82,0	1,90	
2008 10	0,323	11,5	0,269	0,530	1,57	0,0498	0,0086	98,0	2,25	
2008 11	3,80	24,7	0,330	1,92	3,98	0,114	0,0974	33,1	3,56	
2008 12	3,37	64,3	0,380	3,71	13,9	0,0727	0,0776	37,5	2,18	
Vidurkis*	3,88	46,6	0,376	2,21	7,02	0,121	0,430	107	2,68	

*vidurkiai skaičiuoti atsižvelgiant į kritulių kiekius.

Iš duomenų 2 lentelėje matyti, kad rytinėje Lietuvos dalyje, kuri toliau jūros, kritulių išskrito 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 daugumos sunkiųjų metalų koncentracijos krituliuose rodo, kad esant didesniai kritulių kiekiui oro masė yra labiau išplauta ir krituliai surenka mažesni sunkiųjų metalų kieki, 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	Cd	As	Fe	Mn	Hg
		Iškritęs kiekis, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{mėn.}^{-1}$									
Aukštaitijos IM stotis											
2008 01	42,7	136	550	8,82	19,3	113	2,58	18,2	5801	218	1,24
2008 02	73,3	429	1570	17,0	68,2	219	10,3	23,2	9124	64,1	0,931
2008 03	58,7	178	834	13,7	31,9	124	4,12	8,08	10756	12,8	0,939
2008 04	80,5	215	2043	28,6	119	214	10,6	16,0	16585	177	1,93
2008 05	33,4	79,5	1993	10,2	36,6	223	3,46	7,84	13557	227	0,520
2008 06	28,7	34,9	853	7,71	21,9	84,5	1,22	6,60	7611	116	0,439
2008 07	11,5	22,9	305	3,71	6,76	41,1	0,437	5,95	3801	109	0,117
2008 08	37,0	75,4	994	6,14	25,4	69,9	2,03	11,8	4607	144	0,651
2008 09	23,2	47,5	1227	8,36	39,0	68,3	2,58	7,10	4343	91,5	0,390
2008 10	75,8	241	1918	24,5	75,4	173	6,50	14,4	6923	111	1,45
2008 11	29,4	69,0	420	9,57	23,6	42,6	1,80	3,16	3112	70,5	0,406
2008 12	28,9	67,9	454	7,85	18,5	44,9	1,36	12,3	3271	81,7	0,670
Σ =	523	1596	13161	146	486	1417	47,0	135	89491	1423	9,68
Žemaitijos IM stotis											
2008 01	181	732	13115	61,2	745	1956	24,2	158	16786	600	
2008 02	265	1226	19073	105	712	2699	34,6	219	31892	371	
2008 03	105	726	6906	41,3	225	696	38,6	102	14435	346	
2008 04	47,9	546	2618	17,4	112	397	10,1	13,5	5020	223	
2008 05	24,9	162	1672	9,06	104	217	2,76	4,07	15946	181	
2008 06	40,5	266	563	41,1	32,0	196	2,24	2,23	6792	187	
2008 07	29,5	83,6	352	19,3	18,1	97,1	0,93	1,54	5183	91,5	
2008 08	65,2	86,4	408	19,2	21,7	91,6	1,92	0,41	3071	110	
2008 09	43,5	65,6	335	15,0	13,7	6,32	1,46	2,97	3565	82,8	
2008 10	201	64,7	2297	53,9	106	315	9,98	1,73	19661	451	
2008 11	109	416	2704	36,1	210	436	12,5	10,7	3626	390	
2008 12	103	347	6631	39,1	382	1428	7,49	8,00	3867	224	
Σ =	1216	4722	56674	457	2682	8536	147	523	129843	3256	
Δ, %	57,0	66,2	76,8	68,1	81,9	83,4	68,0	74,3	31,1	56,3	

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

Elementas	Pb	Zn	Cr	Ni	Cu	Cd	As	Fe	Mn	Hg
Kritulių kiekis su iškritusių metalų kiekiu										
Aukštaitijos IMS	0,865	0,674	0,919	0,853	0,765	0,912	0,700	0,626	-0,035	0,883
Žemaitijos IMS	0,662	0,819	0,925	0,778	0,794	0,692	0,756	0,788	0,777	
Kritulių kiekis su su metalų koncentracija krituliuose										
Aukštaitijos IMS	0,656	-0,268	-0,053	0,221	-0,153	0,646	-0,446	-0,389	-0,705	0,288
Žemaitijos IMS	-0,259	0,364	-0,359	0,227	0,294	0,132	0,545	-0,334	-0,512	

Šioje trečioje ir kitose lentelėse tamsiau pažymėtos vertės rodo patikimesnį nei 95% koreliacinį ryšį ($r > 0,576$, kai $n = 12$).

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

Aukštaitijos IMS										
	Pb	Zn	Cr	Ni	Cu	Cd	As	Fe	Mn	Hg
Pb	1,000	-0,278	-0,256	-0,022	-0,032	0,613	-0,011	-0,372	-0,473	-0,009
Zn		1,000	0,410	0,654	0,770	0,362	-0,033	0,648	0,418	-0,264
Cr			1,000	0,682	0,214	0,299	-0,209	0,290	0,147	-0,169
Ni				1,000	0,257	0,736	-0,298	0,130	-0,121	-0,013
Cu					1,000	0,299	0,084	0,859	0,565	-0,237
Cd						1,000	-0,308	-0,014	-0,378	0,024
As							1,000	0,138	0,629	0,132
Fe								1,000	0,707	-0,362
Mn									1,000	-0,178
Hg										1,000
Žemaitijos IMS										
	Pb	Zn	Cr	Ni	Cu	Cd	As	Fe	Mn	
Pb	1,000	0,526	0,239	0,415	0,460	0,643	0,335	0,295	0,628	
Zn		1,000	-0,263	0,915	0,899	0,627	0,735	0,283	0,263	
Cr			1,000	-0,262	-0,061	-0,178	-0,172	0,104	0,258	
Ni				1,000	0,900	0,381	0,492	0,389	0,416	
Cu					1,000	0,360	0,492	0,154	0,204	
Cd						1,000	0,745	0,048	0,219	
As							1,000	-0,036	-0,079	
Fe								1,000	0,802	
Mn									1,000	

Tamsiau pažymėtos vertės rodo patikimesnį nei 95% koreliacinį ryšį.

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 tiek Aukštaitijos IMS, tiek ir Žemaitijos IMS stebimos trys koreliuojančios metalų grupės: Zn-Ni-Cu, Pb-Cd ir Mn-Fe. Mn ir Fe koreliacinis ryšys rodo, kad šie metalai yra gamtinės kilmės ir jų patekimo į atmosferą bei išplovimo iš jos mechanizmai yra vienodi. Išplovimo intensyvumas priklauso nuo aerozolio dalelių dydžio [15]. Metalai šiose dalelėse pasiskirstę nevienodai, todėl ir koreliacinis ryšys tarp elementų koncentracijos pakinta. Tikėtina, kad Zn-Ni-Cu bei Pb-Cd grupėse šie metalai turi bendrus šaltinius ir jų pasiskirstymas pagal aerozolio dalelių dydį yra panašus. 5 lentelės duomenys

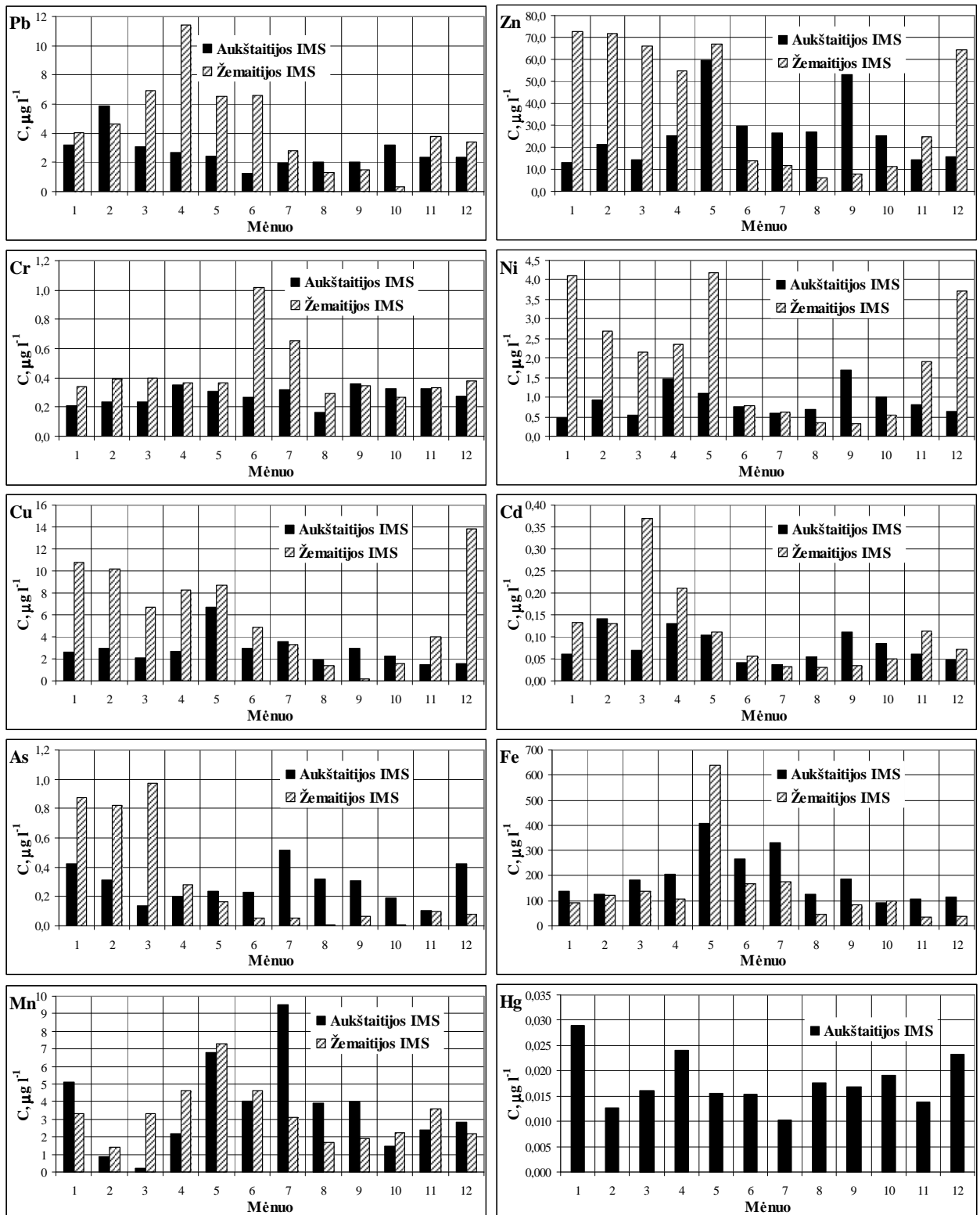
rodo, kad beveik visiems metalams iškritę su krituliais jų kiekiai gerai koreliuoja ir ypač Žemaitijos IMS, kur iškritusių kritulių kiekis didesnis.

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

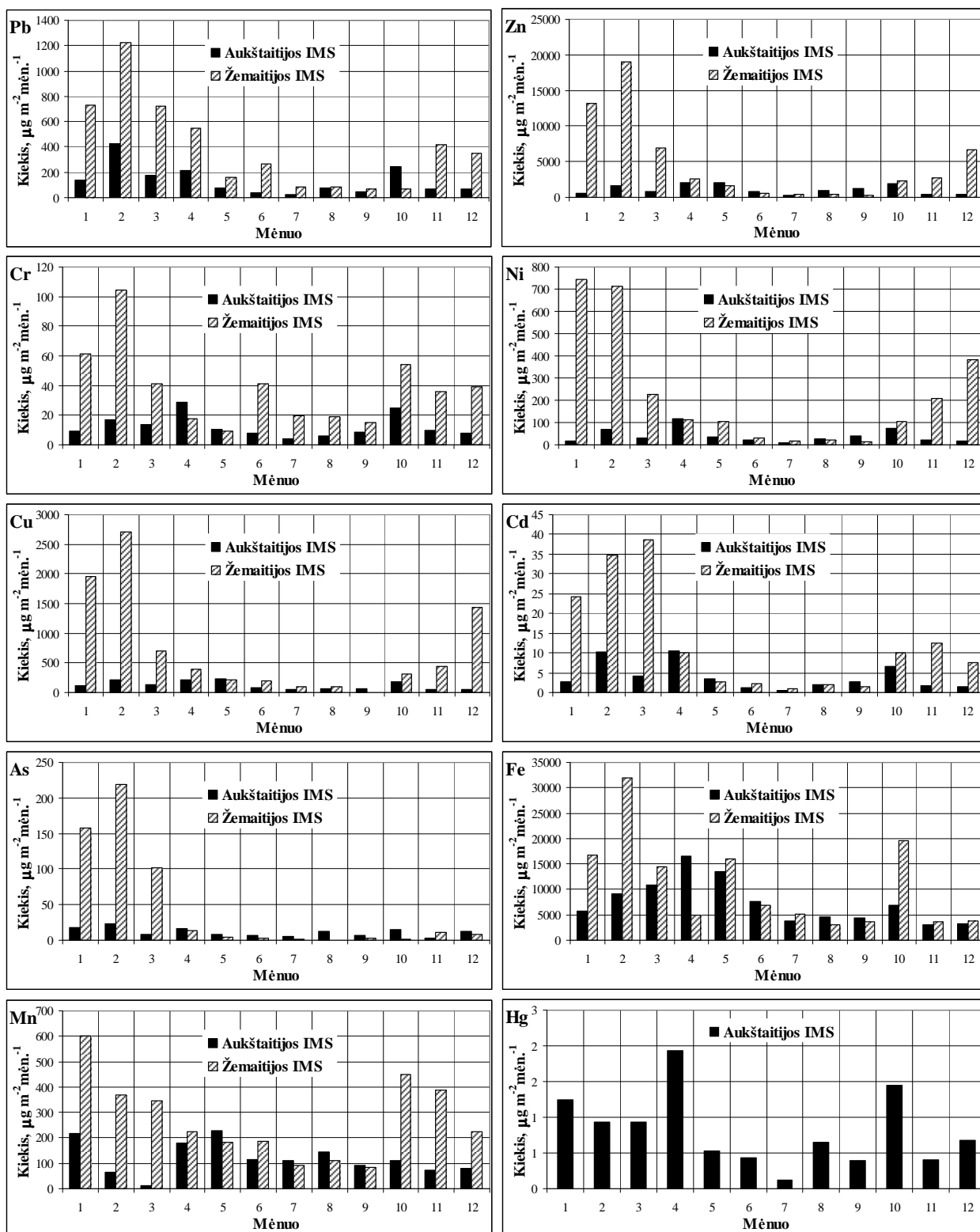
Aukštaitijos IMS										
	Pb	Zn	Cr	Ni	Cu	Cd	As	Fe	Mn	Hg
Pb	1,000	0,525	0,692	0,662	0,721	0,884	0,809	0,426	-0,181	0,615
Zn		1,000	0,749	0,819	0,878	0,751	0,392	0,749	0,338	0,566
Cr			1,000	0,951	0,731	0,883	0,507	0,664	0,042	0,878
Ni				1,000	0,749	0,921	0,527	0,701	0,127	0,813
Cu					1,000	0,832	0,583	0,850	0,344	0,632
Cd						1,000	0,711	0,687	0,018	0,764
As							1,000	0,285	0,195	0,672
Fe								1,000	0,332	0,594
Mn									1,000	0,250
Hg										1,000
Žemaitijos IMS										
	Pb	Zn	Cr	Ni	Cu	Cd	As	Fe	Mn	
Pb	1,000	0,910	0,775	0,823	0,856	0,878	0,913	0,645	0,561	
Zn		1,000	0,875	0,956	0,979	0,808	0,955	0,759	0,636	
Cr			1,000	0,800	0,857	0,716	0,832	0,790	0,665	
Ni				1,000	0,970	0,709	0,882	0,639	0,724	
Cu					1,000	0,706	0,885	0,676	0,603	
Cd						1,000	0,862	0,671	0,666	
As							1,000	0,775	0,612	
Fe								1,000	0,578	
Mn									1,000	

Tamsiau pažymėtos vertės rodo patikimesnį nei 95% koreliacinį ryšį.

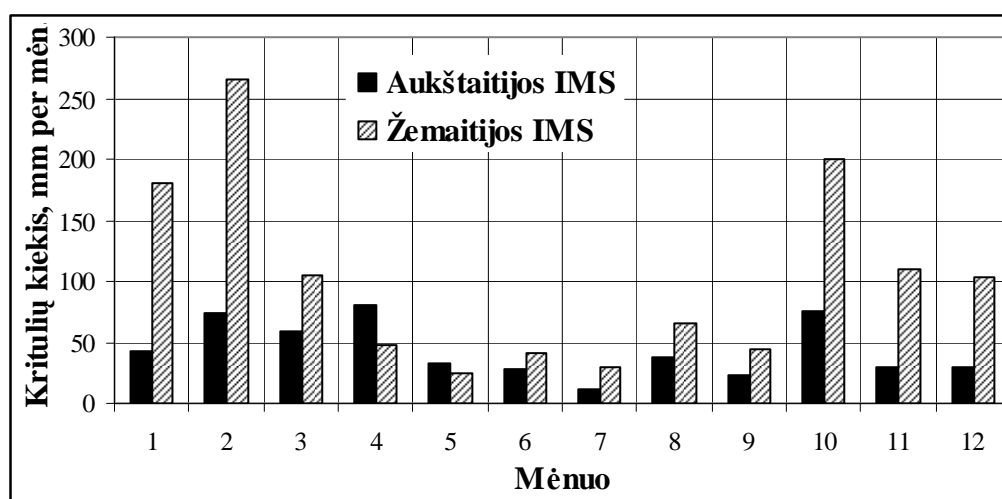
Paveiksle 1 pateikta sunkiųjų metalų koncentracijos krituliuose metinė eiga., o paveiksle 2 pateikta sunkiųjų metalų kiekių μm^2 per mėnesį, iškritusių su krituliais, metinė eiga. Matyti, kad atskiriems elementams sunkiųjų metalų koncentracijos krituliuose mėnesinės vertės išsidėsčiusios gana netolygiai tiek laiko, tiek ir stočių atžvilgiu, kai, tuo tarpu, toks nesutapimas tarp sunkiųjų metalų kiekių, iškritusių μm^2 per mėnesį yra žymiai mažesnis. Paveikslėlyje 3 yra pateikti vidutiniai mėnesiniai kritulių kiekiai abiejose stotyse. Iš 2 ir 3 pav. matyti, kad sunkiųjų metalų kiekiai, iškritę μm^2 per mėnesį abiejose stotyse pasiskirstę panašiai, kaip ir kritulių kiekiai. Iš 5 lentelės duomenų ir 2 bei 3 pav. matyti, kad lemiamą įtaką žemės paviršiaus apkrovai turi krituliai, ką rodo ir darbo [16] duomenys.



Pav.1. Vidutinė mėnesinė Pb, Zn, Cr, Ni, Cu, Cd, As, Fe, Mn ir Hg koncentracija ($C, \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) krituliuose Žemaitijos ir Aukštaitijos integruoto monitorinio stotyse 2008 m..



Pav. 2. Iškritę Pb, Zn, Cr, Ni, Cu, Cd, As, Fe, Mn ir Hg mėnesiniai kiekiai (μg) į žemės paviršiaus kvadratinį metrą Žemaitijos ir Aukštaitijos integruoto monitorinio stotyse 2008 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 stebimas Fe ir Mn tarp jų koncentracijos Lietuvoje ir Cd tarp iškritusių jų kiekių atotykis.

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

Elementas	Pagal koncentraciją krituliuose	Pagal iškritusią masę
Pb	0,313	0,376
Zn	-0,044	0,440
Cr	0,166	0,132
Ni	0,317	0,361
Cu	0,043	0,368
Cd	0,535	0,584
As	0,076	0,465
Fe	0,651	0,213
Mn	0,577	0,447

Atliktų sunkiųjų metalų ir benzp(a)ireno koncentracijos matavimų duomenys Aukštaitijos IMS ore pateikti 7 lentelėje ir 4 pav. Matyti, kad daugumos sunkiųjų metalų ir benzp(a)ireno koncentracija ore turi sezoninę eigą – Zn, Pb, As, Cd, Cu, B(a)P vasaros laikotarpiu yra mažesnė, nei šaltuoju laikotarpiu, o Fe ir Mn – šaltuoju laikotarpiu mažesnė nei šiltuoju, t.y. atvirkščiai. Ni ir Zn koncentracijai ore ryškios sezoninės eigos nėra. Fe ir

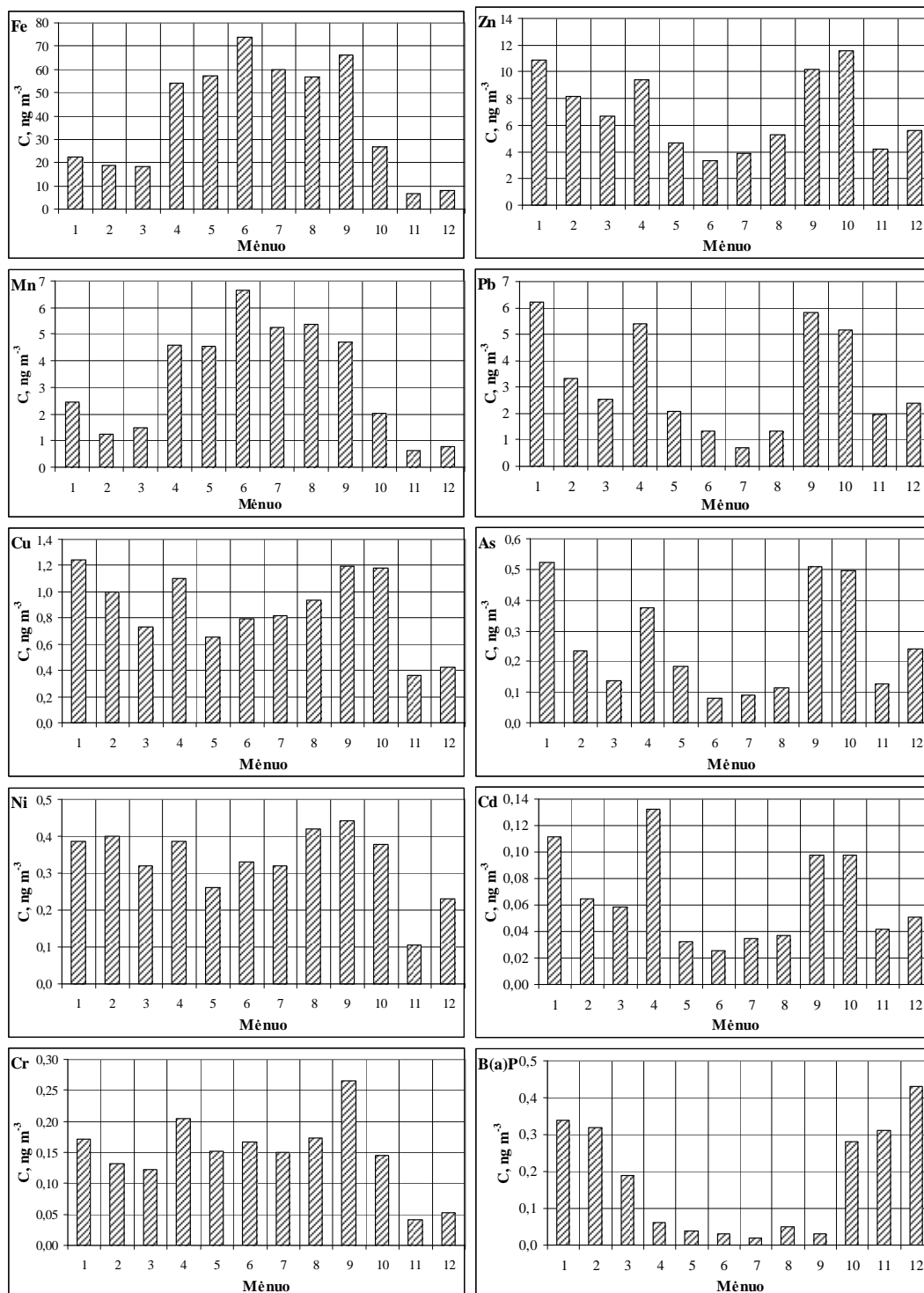
Mn yra gamtinės kilmės, šaltuoju metų periodu žemės paviršius yra drėgnas arba uždenktas sniegu, todėl ir šių elementų patekimas į atmosferą yra apsunkintas.

7 lentelė. Vidutinė mėnesinė sunkiųjų metalų ir benz(a)pireno koncentracija ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) Aukštaitijos IMS ore 2008 m.

Metai, mėnuo	Pb	Zn	Cr	Ni	Cu	Cd	As	Fe	Mn	B(a)P
2008 01	6,22	10,92	0,17	0,39	1,25	0,11	0,52	22,19	2,46	0,34
2008 02	3,32	8,14	0,13	0,40	1,00	0,06	0,23	18,93	1,26	0,32
2008 03	2,55	6,70	0,12	0,32	0,73	0,06	0,14	18,40	1,48	0,19
2008 04	5,39	9,42	0,20	0,39	1,10	0,13	0,38	54,21	4,59	0,06
2008 05	2,07	4,63	0,15	0,26	0,65	0,03	0,18	57,13	4,57	0,04
2008 06	1,34	3,38	0,17	0,33	0,79	0,03	0,08	73,87	6,65	0,03
2008 07	0,69	3,86	0,15	0,32	0,82	0,03	0,09	59,97	5,24	0,02
2008 08	1,33	5,32	0,17	0,42	0,94	0,04	0,11	56,56	5,35	0,05
2008 09	5,81	10,21	0,27	0,44	1,19	0,10	0,51	66,21	4,72	0,03
2008 10	5,16	11,60	0,14	0,38	1,18	0,10	0,50	26,75	2,03	0,28
2008 11	1,94	4,21	0,04	0,10	0,37	0,04	0,13	6,80	0,63	0,31
2008 12	2,37	5,60	0,05	0,23	0,43	0,05	0,24	7,88	0,76	0,43
Vidurkis	3,18	6,99	0,148	0,331	0,870	0,065	0,259	39,1	3,32	0,175

Benz(a)pireno mėnesinė koncentracija Aukštaitijos IMS rodo ryškiai išreikštą sezoniskumą: jo koncentracija yra visa dydžių eile didesnė kūrenimo sezono metu. Tokia sezoninė eiga yra būdinga benz(a)pirenui dėl jo, kaip organinio kuro degimo produkto, prigimties. Šiltuoju metų laikotarpiu (balandžio- rugsėjo mėnesiais) BaP koncentracija kito nuo $0.02 \text{ ng}/\text{m}^3$ iki $0.05 \text{ ng}/\text{m}^3$, o šaltuoju metų laikotarpiu (spalio-kovo mėnesiais) kito nuo $0.19 \text{ ng}/\text{m}^3$ iki $0.43 \text{ ng}/\text{m}^3$. Vidutinė metinė benz(a)pireno koncentracija 2008 m. buvo lygi $0.175 \text{ ng}/\text{m}^3$. Lyginant 2008 m. ir 2007 m. benz(a)pireno koncentracijos duomenis Aukštaitijos IMS atmosferos ore, reikia pažymėti, kad ypatingo skirtumo nepastebėta. Panašios benz(a)pireno koncentracijos buvo nustatytos ir Preilos foninių tyrimų stoties atmosferos ore 2008 metais.

Koreliacijos koeficientų tarp sunkiųjų metalų ir benz(a)pireno koncentracijos ore vertės pateiktos 8 lentelėje. Kaip ir buvo galima tikėtis, labai gerai tarpusavyje koreliuoja Fe ir Mn koncentracija, o su jų koncentracija antikoreliuoja benz(a)pireno koncentracija. Išsiskiria tarpusavyje koreliuojančių elementų grupė, tai As-Zn-Pb-Cu-Cd. Matyti, kad šie elementai turi bendrus antropogeninės kilmės šaltinius. Nors yra ir daugiau tarpusavyje koreliuojančių elementų, bet ryškesnių grupių nebestebima.



Pav. 4. Vidutinė mėnesinė sunkiųjų metalų ir benz(a)pireno koncentracija (ng·m⁻³) Aukštaitijos IMS ore 2008 m.

8 lentelė. Koreliacijos koeficientai tarp sunkiųjų metalų ir benz(a)pireno koncentracijos ore.

	Pb	Zn	Cr	Ni	Cu	Cd	As	Fe	Mn	B(a)P
Pb	1,000	0,950	0,487	0,488	0,732	0,946	0,964	-0,122	-0,188	0,228
Zn		1,000	0,453	0,594	0,798	0,911	0,940	-0,185	-0,250	0,275
Cr			1,000	0,829	0,800	0,461	0,467	0,753	0,690	-0,674
Ni				1,000	0,896	0,491	0,477	0,458	0,426	-0,343
Cu					1,000	0,719	0,723	0,330	0,299	-0,208
Cd						1,000	0,879	-0,111	-0,157	0,173
As							1,000	-0,100	-0,168	0,247
Fe								1,000	0,980	-0,935
Mn									1,000	-0,906
B(a)P										1,000

Daugiau informacijos galima gauti tik detaliai analizuojant trumpalaikius sunkiųjų metalų koncentracijos ore svyravimus, rišant juos su oro masių pernašomis bei meteorologiniais parametrais. Koncentracijos dydžius lemiančių faktorių įvairovę sunku, o dažniausiai ir neįmanoma nustatyti iš vidutinių mėnesinių koncentracijų verčių analizės. Tam būtų reikalingi ilgamečiai stebėjimai.

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 daugumai metalų turi sezoninę eigą: – Zn, Pb, As, Cd, Cu koncentracija vasaros laikotarpiu yra mažesnė, nei šaltuoju laikotarpiu, o Fe ir Mn – šaltuoju laikotarpiu mažesnė nei šiltuoju.

Nustatyta, kad benz(a)pireno koncentracija atmosferos ore Aukštaitijos IMS turi aiškiai išreikštą sezoninę eigą; šilto sezono metu (balandis-rugsėjis) benz(a)pireno koncentracija kito nuo 0,02 iki 0,05 ng/m³, o šalto sezono metu (spalis-kovas) kito nuo 0,19 iki 0,43 ng/m³. Vidutinė metinė benz(a)pireno koncentracija 2008 m. buvo lygi 0.175 ng/m³.

Lyginant 2008 m. ir 2007 m. benz(a)pireno ir sunkiųjų metalų koncentracijos duomenis Aukštaitijos IMS atmosferos ore ypatingo skirtumo nepastebėta.

Literatūra

1. M.L.Lee, M.V. Novotny, K.D.Bartle (1981) Analytical chemistry of polycyclic aromatic compounds. Academic Press, New York.
2. А.А. Милукайте (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.
3. Расуна J.M. et al., 1999. Technical Report. Appendix 1 to executive final summary report. Environmental cycling of selected persistent organic pollutants (POPs) in the Baltic region (Popcycling-Baltic project). Contract No ENV4-CT96-0214. CD-Rom.
4. Shatalov V., Malanichev A., Vulykh N., Berg T., Mano S., 2001. Assessment of POPs transport and accumulation in the environment. EMEP Report 2001/4. Meteorological synthesizing centre-East, Moscow.
5. A.Milukaite (2006). Long-term trends of benzo(a)pyrene concentration on the eastern coast of the Baltic Sea.. *Atmospheric Environment*, 40, 2046-2057.
6. Milukaite, A. Mikelinskiene, I. Lyulko, M. Frolova. Differences in benzo(a)pyrene concentration in atmospheric air on a regional scale. *J.Environmental and Chemical Physics*, 2004, **26**, 1, p. 14-21.
7. Milukaitė, A. Mikelinskienė B. Giedraitis (2001). Characteristics of NO₂, SO₂, benzo(a)pyrene and soot concentration variation at the eastern coast of the Baltic sea. *J. Water Air and Soil Pollution*, **130**, 1553-1558.
8. D. Čeburnis. (1997) Qualitative and quantitative estimation of atmospheric trace metal deposition. PhD thesis, Institute of Physics, Vilnius, Lithuania.
9. 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.
10. 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.

11. 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.
12. J. Šakalys, K.Kvietkus, D.Čeburnis and D.Valiulis. (2004) The method of determination of heavy metals background concentration in the moss. *Environmental and Chemical Physics (Vilnius)*, 26 (3), 109-117.
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 фоновго загрязнения природной среды. Совет экономической взаимопомощи. Москва, "Гидрометеоиздат", 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.