

Tvirtinu:
VMTI Fizinių ir technologijos
mokslų centro direktorius

Vidmantas Remeikis

2011 m. mėn. d.

APLINKOS MONITORINGO UŽSAKOMOJO DARBO
ORO IR KOMPLEKSIŠKAS EKOSISTEMŲ MONITORINGAS
2010 m. birželio mėn. 11 d. Sutarties Nr. 4F10-71 (205-S023)

ATASKAITA

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

Temos vadovas dr. K. Kvietkus
Atmosferos užterštumo
tyrimų laboratorija
Savanorių pr. 231
LT-02300 Vilnius

Vilnius 2011

Vykdytojai: dr. D. Valiulis

dr. J. Šakalys

dr. A. Milukaitė

inž. L. Burneikaitė

SANTRAUKA

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.

Benz(a)pireno srautas į žemės paviršių tiek Lietuvoje, tiek ir pasaulyje, iki praėjusio dešimtmečio, buvo tiriamas gana epizodiškai. Paskutiniaisiais dešimtmečiais šie tyrimai suintensyvėjo, kas leido nustatyti jo išsivalymo iš atmosferos kai kuriuos ypatumus, bei įvertinti žemės paviršiaus apkrovas kancerogeniškai aktyviais junginiais netgi regioninėje plotmėje.

Krituliai dėl savo nereguliarumo nors ir ne visiškai, bet iš dalies atspindi ir atmosferos užterštumą, tačiau tiriant teršalų koncentraciją krituliuose, galima žymiai tiksliau nei iš jų koncentracijos ore įvertinti jų srautą į žemės paviršių.

Darbe nustatyta, kad benz(a)pireno srautas į žemės paviršių kito nuo 0,09 iki 0,75 $\mu\text{g m}^{-2} \text{m}^{-1}$ Aukštaitijos IMS ir nuo 0,428 $\mu\text{g m}^{-2} \text{m}^{-1}$ iki 0,857 $\mu\text{g m}^{-2} \text{m}^{-1}$ Žemaitijos IMS. Abiejose stotyse benz(a)pireno koncentracija krituliuose ir jo srautas į žemės paviršių turėjo išreikštą sezoniškumą. Benz(a)pireno koncentracija krituliuose ir jo srautas į žemės paviršių buvo didesnis Žemaitijos IMS, kas rodo intensyvesnių benz(a)pireno šaltinių įtaką šios stoties aplinkai.

Žemės paviršiaus apkrova sunkiaisiais metalais buvo didesnė vakarinėje Lietuvos dalyje (Platelių IMS) nei rytinėje Lietuvos dalyje (Rūgšteliškio IMS). Didesnę žemės paviršiaus apkrovą vakarų Lietuvoje sunkiaisiais metalais lėmė oro masės, iš kurių krituliais išplaunami sunkieji metalai, vakarų Lietuvoje yra labiau užterštos nei rytų Lietuvoje. Žemės paviršiaus apkrova gyvsidabriu didesnė vakarinėje Lietuvos dalyje – tai nulėmė didesnis kritulių kiekis.

Lyginant 2008-2010 metų benz(a)pireno ir sunkiųjų metalų koncentracijos duomenis Aukštaitijos IMS atmosferos ore ypatingo skirtumo nepastebėta.

IVADAS

Sparčiai vystantis pasaulinei industrijai ir energijos gamybai didėja ir susidariusių atmosferos teršalų kiekis. Emituojami teršalai nusėda sausu būdu arba yra išplaunami krituliais į žemės ir vandens paviršių, patenka į gilesnius dirvos ir vandenų dugno nuosėdų sluoksnius, dėl ko išskyla atmosferos teršalų koncentracijos kaitos ir jų pasiskirstymo tarp įvairių biosferos objektų problema, nes daugelis teršalų 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. Tarp labiausiai paplitusių aplinkoje toksinių teršalų, svarbią vietą užima sunkieji metalai ir policikliniai aromatiniai angliavandeniliai (PAA).

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 vandenų 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, todėl yra pavojingi žmogui ir gyvajai gamtai. Tai sąlygoja jų sklidimo aplinkoje ir nusėdimo procesų tyrimų svarbą globaliniu mastu. Buvo nustatyta, kad didžiąją metalų dalį iš atmosferos išplauna lietus bei sniegas, o likusi metalų dalis iš atmosferos pašalinama sauso nusėdimo būdu. Iš bendro antropogeninės kilmės sunkiųjų metalų kiekio, nusėdusio ant žemės paviršiaus, 70 ÷ 90 % jų nusėda su krituliais [1]. Metalai atmosferos iškritose yra gana gerai ištirti foninėse vietovėse [2,3,4,5] ir kiek mažiau tirti miesto sąlygomis [6, 7].

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]. 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.

Praktiškai visi sunkieji metalai, išskyrus gyvsidabrij, atmosferoje būna aerozolio dalelių sudėtyje. Didžioji gyvsidabrio dalis atmosferoje yra dujinėje būsenoje. Kiek mažesnė dalis (apie 5 – 10 %) yra aerozolio dalelių sudėtyje. Gyvsidabrio antropogeniniai šaltiniai sudaro daugiau nei 70% visų šaltinių, likusi dalis yra vulkaninės bei foninės kilmės [13]. Atmosferoje aptinkamos įvairios gyvsidabrio formos: elementinis gyvsidabris ($\text{Hg}(0)$), neorganiniai (HgCl_2) bei organiniai gyvsidabrio junginiai (CH_3Hg). Nuo to, kokioje formoje atmosferoje yra gyvsidabris, priklauso jo išsiplovimo iš atmosferos ypatumai.

Benz(a)pirenas (B(a)P) yra stipriausias kancerogenas PAA junginių grupėje, todėl jo migracijos dėsnų ir koncentracijų žinojimas įvairiuose biosferos objektuose tarnauja gyvų organizmų vėžinių susirgimų profilaktikai [14,15]. Benz(a)pireno koncentracija atmosferos ore Lietuvoje yra tiriama nuo 1980 metų Fizikos instituto Aplinkos tyrimo stotyje Preiloje. Šie tyrimai buvo atliekami nenutrūkstamai, kas leido išnagrinėti benz(a)pireno kitimo tendencijas ir priežastis atmosferos ore foninėje stotyje 22 metų laikotarpyje [16]. Benz(a)pireno srautas į žemės paviršių tiek Lietuvoje, tiek ir pasaulyje, iki praėjusio dešimtmečio, buvo tiriamas gana epizodiškai [17,18,19]. Paskutiniaisiais dešimtmečiais šie tyrimai suintensyvėjo, kas leido nustatyti jo išsivalymo iš atmosferos ypatumus, bei įvertinti žemės paviršiaus apkrovas kancerogeniškai aktyviais junginiais netgi regioninėje plotmėje [20,21,22]. Nustatyta, kad Preilos foninėje stotyje 1993-1995 metais benz(a)pireno srautas kito nuo 0.4 iki 3.0 $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{mėn.}$, o Švedijos foninėje stotyje Rorvik kito nuo 0.15 iki 2.1 $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{mėn.}$ [18,19,20]. Paryžiaus priemiestyje 1999-2000 metais 6 PAHs sumos srautas kito nuo 2.1 iki 27.7 $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{mėn.}$ [22].

Policikliniai aromatiniai angliavandeniliai yra priskiriami prie pusiau lakių junginių, todėl yra išmetami iš šaltinių į atmosferą tiek dujiniame, tiek ir aerozoliniame pavidale. Mažesnio molekulinio svorio PAA (fenantrenas, fluorantenas, pirenas, chrizenas ir kt.) atmosferoje aptinkami dažniausia dujiniame stovyje, o didesnio molekulinio svorio PAA (benz(a)pirenas, dibenz(a,h)antracenas, koronenas) aptinkami atmosferoje dažniausia kietame pavidale, t.y. susiję su aerozolinėmis dalelėmis [23], dėl ko PAA junginių išsiplovimo iš atmosferos mechanizmai ir greičiai yra skirtingi. Vidutinis nusėdimo greitis 0.01 cm s^{-1} buvo nustatytas fenantrenui bei 0.06 cm s^{-1} fluorantenui ir pirenui [24] ir net 0.99 cm s^{-1} indeno(1,2,3-c,d)pirenui ir benz(g,h,i)perilenui [25]. Vykdam Tarptautinę teršalų transporto ir transformacijos tyrimo programą EUROTRAC, buvo nustatyta, kad benz(a)pireno nusėdimo iš atmosferos į žemės paviršių greitis gali kisti 0.03-0.38 m/s intervale vasaros metu ir 0.02-0.26 žiemos metu.

Nustatyta, kad benz(a)pireno išsivalymo iš atmosferos procesui didelę įtaką turi atmosferos oro temperatūra ir kritulių pobūdis bei intensyvumas [26].

Teršalų monitoringas krituliuose yra svarbesnis žemės ekosistemai už jų monitoringą ore. Krituliai dėl savo nereguliarumo nors ir ne visiškai, bet iš dalies atspindi ir atmosferos užterštumą, tačiau tiriant teršalų koncentraciją krituliuose, galima žymiai tiksliau nei iš jų koncentracijos ore įvertinti jų srautą į žemės paviršių.

Darbo metodika

Kritulių bandiniai Aukštaitijos ir Žemaitijos IM stotyse buvo renkami 2010 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. Tiriant sunkiuosius metalus šiose stotyse buvo įrengta po tris atmosferos iškritų rinktuvus. 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: dviem paroms pamerkiami į 5% HNO₃ vandeninį tirpalą, po to trims paroms į 1% HNO₃ vandeninį tirpalą, ir praplaunami dejonizuotu vandeniu. Sunkiųjų metalų analizės kokybė užtikrinama naudojant etaloninius "Merck" firmos standartus.

Surinkti už mėnesį kritulių bandiniai buvo analizuojami Perkin-Elmer firmos atominiu absorbciniu spektrofotometru Zeeman/3030 bei ISP masių spektrometru "Element 2". pagal metodiką, aprašytą darbe [8].

Benz(a)pireno srautui i žemės paviršių įvertinimui suminiai atmosferos krituliai (sausos iškritos, lietus bei sniegas) buvo renkami į 5 litrų talpos 0.024m² paviršiaus ploto polietileninį indą. Indas buvo keičiamas kas mėnesį. Suminės iškritos buvo filtruojamos per popierinį filtrą "Filtrak" (smulčiausioms nuosėdoms). Benz(a)pirenas buvo nustatomas skystoje (vandenyje) ir kietoje fazėje (filtre). Filtrai su kietomis nuosėdomis buvo džiovinami kambario temperatūroje (20°C), vėliau užpilami 25 ml n-heksenu ir paliekami mirkti 12-15 val. Benz(a)pireno ekstrakcija iš nuosėdų buvo atliekama vibracijos aparatu, esant 8Hz dažnumui, 1 val. Laikotarpyje. Gautas ekstraktas buvo chromatografiškai frakcionuojamas ir kiekybinė B(a)P analizė atlikta spektrofluorescensiniu metodu, skysto azoto temperatūroje (77°K), fluorescensijos sužaditimui taikant 298 nm, o fluorescensijos registracijai 403nm šviesos bangos ilgi. Suminių iškritų filtratas buvo padalintas į kelias porcijas po 0.5 l. ir ekstrahuojamas 3 kartus 20 ml. n-hekseno. Tyrimo procedūros yra detalios aprašytos straipsnyje [20].

Benz(a)pireno analizei spektrofluorescensiniu metodu buvo naudotas spektrometras DFS-12, kuris buvo kalibruotas paruoštais standartiniais benz(a)pireno tirpalais 1ng ml⁻¹ ir 10 ng ml⁻¹ (96% HPLC, Sigma, Vokietija).

Tyrimų rezultatai

Sunkiųjų metalų koncentracijos krituliuose vertės gautos 2010 m. Aukštaitijos ir Žemaitijos IM stotyse yra pateiktos 1 lentelėje. Iš lentelės matyti, kad sunkiųjų metalų koncentracija krituliuose, išskyrus Pb, Cr, 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.

1 lentelė. Vidutinė mėnesinė sunkiųjų metalų ir benz(a)pireno koncentracija krituliuose.

Metai, mėnuo	Pb	Zn	Cr	Ni	Cu	Cd	As	Fe	Mn	Hg	B(a)P
	C, $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$										
Aukštaitijos IM stotis											
2010 01	6,72	5,64	2,11	0,701	4,66	0,0422	0,0478	19,2	2,14	0,0180	0,015
2010 02	7,31	9,27	1,58	0,992	4,32	0,0936	0,0945	31,9	3,55	0,0098	0,012
2010 03	4,35	6,73	0,919	0,848	3,03	0,0661	0,0882	26,0	3,49	0,0103	0,006
2010 04	2,44	11,3	0,930	1,08	3,10	0,130	0,470	79,8	7,12	0,0190	0,030
2010 05	1,63	4,59	0,511	0,567	1,78	0,0751	0,144	60,6	6,73	0,0039	0,002
2010 06	1,59	3,06	0,463	0,536	1,86	0,0289	0,121	48,7	5,41	0,0062	0,003
2010 07	1,31	3,90	0,361	0,443	1,63	0,0710	0,125	52,2	5,13	0,0113	0,002
2010 08	8,24	15,8	1,46	2,28	3,30	0,217	0,135	58,3	6,48	0,0080	0,002
2010 09	1,54	5,05	0,459	0,618	1,52	0,0745	0,0470	26,9	2,32	0,0058	0,003
2010 10	1,42	10,8	0,498	0,942	2,32	0,108	0,133	53,5	5,95	0,0127	0,004
2010 11	0,711	9,30	0,488	0,504	1,27	0,0441	0,0662	34,6	2,51	0,0068	0,030
2010 12	0,700	11,0	0,300	1,30	6,60	0,129	0,115	53,2	8,95	0,0100	0,011
Vidurkis*	2,87	7,67	0,698	0,928	2,60	0,0936	0,124	48,3	5,31	0,0087	0,0068
Žemaitijos IM stotis											
2010 01	3,27	4,10	1,45	0,869	1,97	0,0501	0,0467	28,8	2,53	0,0214	–
2010 02	3,05	22,8	0,975	4,09	11,6	0,158	0,129	62,0	6,89	0,0131	–
2010 03	3,25	15,3	0,637	2,32	7,21	0,122	0,0819	37,0	4,11	0,0135	–
2010 04	4,77	98,5	2,64	16,7	34,9	0,372	1,29	520	57,8	0,0122	–
2010 05	5,61	15,1	0,563	3,34	5,75	0,116	0,349	140	17,4	0,0184	–
2010 06	5,78	57,7	0,807	8,07	15,9	0,374	0,820	307	35,3	0,0149	–
2010 07	1,07	7,65	0,316	1,59	3,03	0,0694	0,151	48,3	5,84	0,0184	–
2010 08	0,896	6,66	0,393	1,93	2,78	0,0884	0,241	80,9	8,99	0,0147	–
2010 09	0,847	19,3	0,602	4,40	6,34	0,200	0,229	108	11,4	0,0118	–
2010 10	0,853	12,5	0,349	2,46	5,16	0,0787	0,143	57,3	6,37	0,0074	–
2010 11	0,266	8,76	0,161	1,61	2,93	0,0601	0,0779	33,3	3,70	0,0118	–
2010 12	0,843	9,70	0,449	4,22	4,68	0,116	0,207	89,1	9,23	0,0050	–
Vidurkis*	1,87	15,75	0,506	3,148	5,79	0,1256	0,231	91,6	10,32	0,0133	–

*vidurkiai skaičiuoti atsižvelgiant į kritulių kiekius.

Teršalų 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 (per parą 2a lentelėje). 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.

Iš duomenų pateiktų 2 lentelėje matyti, kad rytinėje Lietuvos dalyje, kuri toliau jūros, kritulių iškrito mažiau negu vakarinėje Lietuvos dalyje. Sunkiųjų metalų bei benz(a)pireno kiekio procentinės pokyčio vertės 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.

2 lentelė. Kritulių kiekiai ir sunkiųjų metalų ir benz(a)pireno, iškritusių su krituliais, kiekiai į kvadratinį metrą per mėnesį.

Metai, mėnuo	h, mm	Pb	Zn	Cr	Ni	Cu	Cd	As	Fe	Mn	Hg	B(a)P
		Iškritęs kiekis, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{mėn.}^{-1}$										
Aukštaitijos IM stotis												
2010 01	11,6	77,7	65,2	24,4	8,1	53,9	0,488	0,553	222	24,7	0,208	0,550
2010 02	29,8	218	277	47,2	29,6	129	2,79	2,82	953	106	0,293	0,437
2010 03	39,8	173	267	36,5	33,7	121	2,63	3,50	1035	139	0,410	0,337
2010 04	26,0	63,5	293	24,1	28,0	80,5	3,38	12,2	2073	185	0,493	0,312
2010 05	68,7	112	315	35,1	39,0	122	5,16	9,90	4165	463	0,269	0,055
2010 06	125	200	383	58,1	67,2	233	3,63	15,2	6108	679	0,772	0,210
2010 07	125	164	489	45,3	55,6	204	8,91	15,7	6546	644	1,42	0,090
2010 08	115	948	1817	167	262	379	24,9	15,5	6707	745	0,917	0,075
2010 09	67,3	104	340	30,9	41,6	102	5,01	3,16	1811	156	0,391	0,237
2010 10	43,6	61,8	470	21,7	41,1	101	4,71	5,81	2336	260	0,555	0,225
2010 11	54,3	38,6	505	26,5	27,4	68,8	2,39	3,59	1878	136	0,369	0,550
2010 12	59,9	41,9	656	18,0	77,9	395	7,73	6,89	3184	536	0,600	0,750
Σ =	767	2202	5877	535	711	1990	71,8	94,8	37018	4073	6,70	3,83
Žemaitijos IM stotis												
2010 01	17,9	58,4	73,3	25,9	15,5	35,3	0,897	0,835	515	45,3	0,382	–
2010 02	36,7	112	838	35,8	150	424	5,81	4,74	2275	253	0,479	–
2010 03	147	478	2247	93,7	342	1061	18,0	12,1	5439	604	1,99	–
2010 04	25,8	123	2544	68,2	431	901	9,60	33,4	13443	1494	0,315	0,463
2010 05	140	784	2116	78,7	467	804	16,2	48,8	19618	2432	2,58	0,514
2010 06	77,0	445	4441	62,2	622	1221	28,8	63,1	23668	2717	1,15	0,566
2010 07	184	196	1409	58,3	294	559	12,8	27,8	8907	1076	3,39	0,428
2010 08	234	209	1557	91,9	452	650	20,7	56,4	18916	2102	3,43	0,633
2010 09	224	190	4331	135	985	1422	44,9	51,3	24252	2545	2,65	0,718
2010 10	143	122	1786	49,9	351	738	11,3	20,4	8193	910	1,06	0,771
2010 11	212	56,4	1856	34,2	341	621	12,7	16,5	7060	784	2,51	0,814
2010 12	81,7	68,9	793	36,7	345	382	9,49	16,9	7282	755	0,409	0,857
Σ =	1523	2844	23992	770	4795	8820	191	352	139669	15717	20,3	5,76
Δ, %	49,7	22,6	75,5	30,5	85,2	77,4	62,5	73,1	73,5	74,1	67,1	33,6

2a lentelė. Sunkiųjų metalų bei benz(a)pireno kiekiai, iškritę ant žemės paviršiaus, į kvadratinį metrą per parą.

Metai, mėnuo	Pb	Zn	Cr	Ni	Cu	Cd	As	Fe	Mn	Hg	B(a)P
	Iškritęs kiekis, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{para}^{-1}$										
Aukštaitijos IM stotis											
2010 01	2,51	2,10	0,787	0,261	1,74	0,0157	0,0178	7,2	0,796	0,0067	0,0177
2010 02	7,79	9,88	1,69	1,06	4,61	0,100	0,101	34,0	3,78	0,0105	0,0156
2010 03	5,57	8,62	1,18	1,09	3,89	0,0848	0,113	33,4	4,48	0,0132	0,0109
2010 04	2,12	9,77	0,805	0,934	2,68	0,113	0,406	69,1	6,17	0,0164	0,0104
2010 05	3,61	10,2	1,13	1,26	3,94	0,166	0,319	134	14,9	0,0087	0,0018
2010 06	6,66	12,8	1,94	2,24	7,77	0,121	0,506	204	22,6	0,0257	0,0070
2010 07	5,30	15,8	1,46	1,79	6,59	0,288	0,505	211	20,8	0,0459	0,0029
2010 08	30,6	58,6	5,40	8,46	12,2	0,804	0,501	216	24,0	0,0296	0,0024
2010 09	3,46	11,3	1,03	1,39	3,41	0,167	0,105	60,4	5,21	0,0130	0,0079
2010 10	1,99	15,2	0,701	1,33	3,27	0,152	0,187	75,3	8,37	0,0179	0,0073
2010 11	1,29	16,8	0,882	0,912	2,29	0,080	0,120	62,6	4,55	0,0123	0,0183
2010 12	1,35	21,2	0,580	2,51	12,7	0,249	0,222	103	17,3	0,0193	0,0242
Vidurkis	6,03	16,1	1,47	1,95	5,45	0,197	0,260	101	11,2	0,0184	0,0105
Žemaitijos IM stotis											
2010 01	1,89	2,36	0,834	0,501	1,14	0,0289	0,0269	16,6	1,46	0,0123	–
2010 02	4,00	29,9	1,28	5,36	15,2	0,207	0,169	81,2	9,03	0,0171	–
2010 03	15,42	72,5	3,02	11,0	34,2	0,581	0,389	175	19,5	0,0641	–
2010 04	4,11	84,8	2,27	14,4	30,0	0,320	1,11	448	49,8	0,0105	0,0154
2010 05	25,31	68,3	2,54	15,1	25,9	0,523	1,58	633	78,4	0,0831	0,0166
2010 06	14,84	148	2,07	20,7	40,7	0,961	2,10	789	90,6	0,0382	0,0189
2010 07	6,34	45,5	1,88	9,48	18,0	0,413	0,896	287	34,7	0,109	0,0138
2010 08	6,76	50,2	2,96	14,6	21,0	0,667	1,82	610	67,8	0,111	0,0204
2010 09	6,33	144	4,50	32,8	47,4	1,50	1,71	808	84,8	0,0885	0,0239
2010 10	3,94	57,6	1,61	11,3	23,8	0,363	0,657	264	29,4	0,0342	0,0249
2010 11	1,88	61,9	1,14	11,4	20,7	0,425	0,550	235	26,1	0,0836	0,0271
2010 12	2,22	25,6	1,18	11,1	12,3	0,306	0,545	235	24,3	0,0132	0,0276
Vidurkis	7,79	65,7	2,11	13,1	24,2	0,524	0,965	382	43,1	0,0557	0,0210

Koreliacijos tarp mėnesinių kritulių kiekių, iškritusių sunkiųjų metalų bei benz(a)pireno kiekių ir vidutinės mėnesinės sunkiųjų metalų bei benz(a)pireno koncentracijos krituliuose koeficientų vertės pateiktos 3 lentelėje.

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	B(a)P
Kritulių kiekis su iškritusių metalų ir B(a)P kiekiu											
Aukštaitijos IMS	0,488	0,535	0,562	0,581	0,601	0,593	0,798	0,946	0,894	0,805	-0,573
Žemaitijos IMS	0,128	0,293	0,558	0,500	0,380	0,570	0,409	0,407	0,390	0,904	0,234
Kritulių kiekis su metalų ir B(a)P koncentracija krituliuose											
Aukštaitijos IMS	-0,190	-0,171	-0,436	0,095	-0,398	0,127	-0,138	0,288	0,270	-0,546	-0,557
Žemaitijos IMS	-0,593	-0,477	-0,711	-0,470	-0,524	-0,394	-0,396	-0,420	-0,412	-0,078	–

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 bei benz(a)pireno koncentracijos krituliuose vertės.

Aukštaitijos IMS											
	Pb	Zn	Cr	Ni	Cu	Cd	As	Fe	Mn	Hg	B(a)P
Pb	1,000	0,369	0,916	0,571	0,374	0,383	-0,114	-0,277	-0,249	0,242	-0,081
Zn		1,000	0,247	0,865	0,400	0,858	0,321	0,367	0,392	0,228	0,292
Cr			1,000	0,357	0,416	0,164	-0,053	-0,346	-0,364	0,478	0,161
Ni				1,000	0,470	0,933	0,204	0,328	0,452	0,100	-0,086
Cu					1,000	0,346	0,015	-0,057	0,340	0,411	0,125
Cd						1,000	0,368	0,534	0,579	0,106	-0,091
As							1,000	0,803	0,533	0,506	0,451
Fe								1,000	0,844	0,120	0,089
Mn									1,000	0,027	-0,126
Hg										1,000	0,470
B(a)P											1,000
Žemaitijos IMS											
	Pb	Zn	Cr	Ni	Cu	Cd	As	Fe	Mn	Hg	
Pb	1,000	0,596	0,554	0,518	0,566	0,620	0,606	0,604	0,625	0,438	
Zn		1,000	0,791	0,979	0,982	0,922	0,965	0,973	0,969	-0,089	
Cr			1,000	0,798	0,835	0,613	0,730	0,759	0,745	0,169	
Ni				1,000	0,978	0,888	0,958	0,973	0,965	-0,193	
Cu					1,000	0,866	0,924	0,939	0,933	-0,125	
Cd						1,000	0,899	0,901	0,900	-0,108	
As							1,000	0,997	0,998	-0,043	
Fe								1,000	0,999	-0,060	
Mn									1,000	-0,042	
Hg										1,000	

Tamsiau pažymėtos vertės rodo patikimesnį nei 95% koreliacinį ryšį.

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

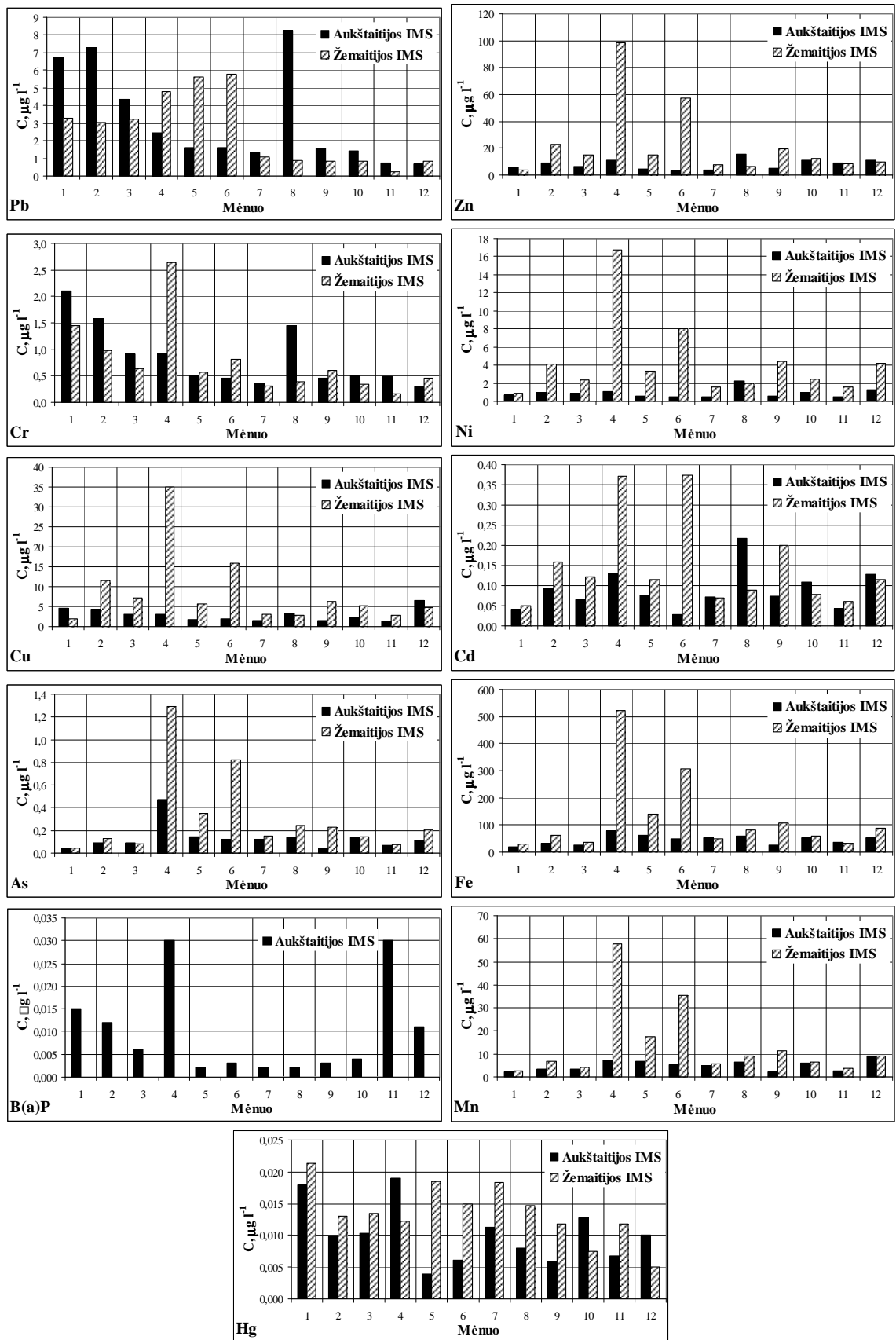
žemės paviršiaus. Atvirkštinis koreliacinis ryšys tarp kritulių kiekio ir daugumos sunkiųjų metalų koncentracijos krituliuose rodo, kad esant didesniai kritulių kiekiui oro masė yra labiau išplauta ir krituliai surenka mažesnę teršalų kiekį.

4 ir 5 lentelėse yra pateiktos tarpusavio koreliacijos koeficientų vertės tarp sunkiųjų metalų bei benz(a)pireno koncentracijos krituliuose bei iškritusių su krituliais sunkiųjų metalų kiekiuose. Iš 4 lentelės matyti, kad stipresni koreliaciniai ryšiai stebimi Žemaitijos IMS, o tiek Aukštaitijos IMS, tiek ir Žemaitijos IMS stebimas Mn-Fe. koreliacinis ryšys. Tai patvirtino ir ankstesni pernykščiai duomenys. 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 [27]. Metalai aerozolio dalelėse pasiskirstę nevienodai, todėl ir koreliacinis ryšys tarp elementų koncentracijos pakinta. Tikėtina, kad Zn-Ni-Cd grupėje šie metalai turi bendrus šaltinius ir jų pasiskirstymas pagal aerozolio dalelių dydį yra panašus. 5 lentelės duomenys rodo, kad daugumai metalų iškritę su krituliais jų kiekiai gerai koreliuoja tiek Žemaitijos IMS, tiek ir Aukštaitijos IMS.

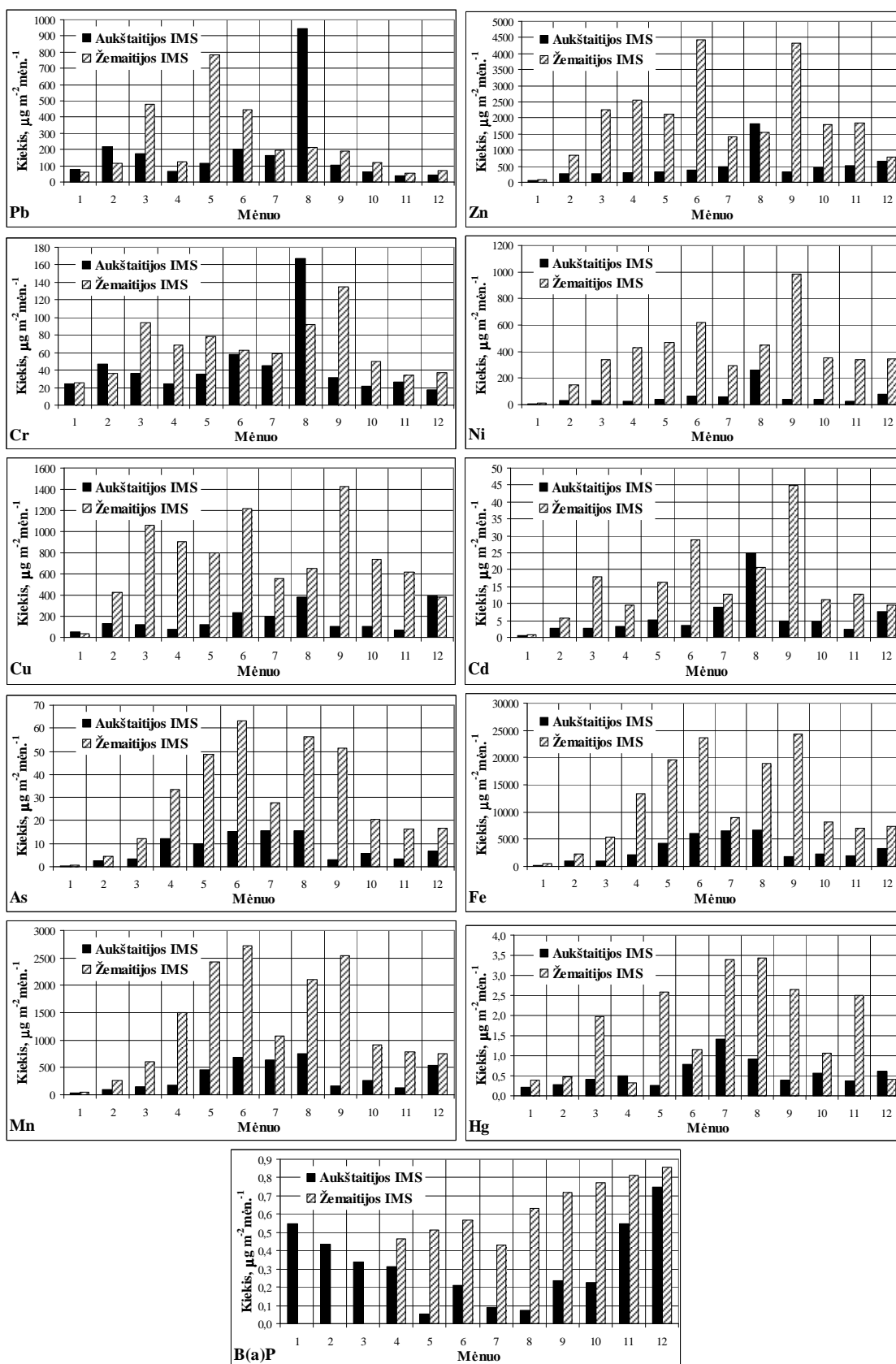
5 lentelė. Koreliacijos koeficientų tarp iškritusių su krituliais sunkiųjų metalų kiekių vertės.

Aukštaitijos IMS											
	Pb	Zn	Cr	Ni	Cu	Cd	As	Fe	Mn	Hg	B(a)P
Pb	1,000	0,888	0,993	0,938	0,577	0,901	0,474	0,546	0,531	0,379	-0,441
Zn		1,000	0,885	0,976	0,733	0,967	0,510	0,614	0,636	0,469	-0,286
Cr			1,000	0,937	0,580	0,895	0,535	0,613	0,584	0,420	-0,476
Ni				1,000	0,766	0,973	0,561	0,656	0,687	0,474	-0,353
Cu					1,000	0,741	0,537	0,660	0,807	0,545	0,002
Cd						1,000	0,587	0,683	0,696	0,557	-0,419
As							1,000	0,919	0,867	0,779	-0,621
Fe								1,000	0,965	0,818	-0,607
Mn									1,000	0,761	-0,459
Hg										1,000	-0,440
B(a)P											1,000
Žemaitijos IMS											
	Pb	Zn	Cr	Ni	Cu	Cd	As	Fe	Mn	Hg	B(a)P
Pb	1,000	0,388	0,419	0,284	0,449	0,312	0,487	0,482	0,548	0,330	-0,484
Zn		1,000	0,678	0,888	0,954	0,871	0,742	0,820	0,798	0,235	-0,186
Cr			1,000	0,816	0,798	0,844	0,638	0,712	0,679	0,546	-0,226
Ni				1,000	0,879	0,951	0,780	0,880	0,840	0,383	0,031
Cu					1,000	0,865	0,670	0,756	0,732	0,303	-0,191
Cd						1,000	0,740	0,827	0,785	0,483	0,030
As							1,000	0,977	0,982	0,476	-0,439
Fe								1,000	0,995	0,431	-0,325
Mn									1,000	0,443	-0,397
Hg										1,000	-0,224
B(a)P											1,000

Tamsiau pažymėtos vertės rodo patikimesnę nei 95% koreliacinę ryšį.



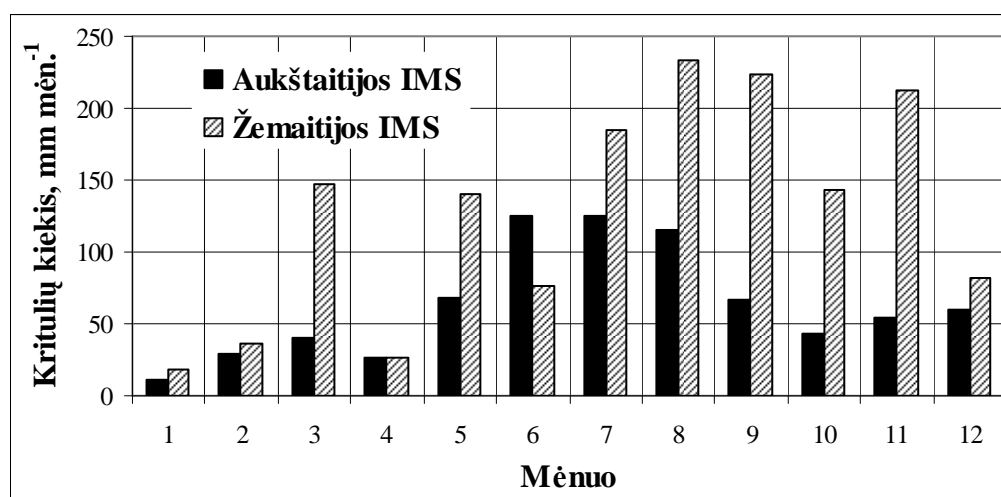
Pav.1. Vidutinė mėnesinė Pb, Zn, Cr, Ni, Cu, Cd, As, Fe, Mn, Hg ir B(a)P koncentracija ($C, \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) krituliuose Žemaitijos ir Aukštaitijos integruoto monitorinio stotyse 2010 m.



Pav. 2. Iškritę Pb, Zn, Cr, Ni, Cu, Cd, As, Fe, Mn, Hg ir B(a)P mėnesiniai kiekiai (μg) į žemės paviršiaus kvadratinį metrą Žemaitijos ir Aukštaitijos integruoto monitorinio stotyse 2010 m.

Paveiksle 1 pateikta sunkiųjų metalų bei benz(a)pireno koncentracijos krituliuose metinė eiga., o paveiksle 2 pateikta sunkiųjų metalų bei benz(a)pireno 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 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 sunkiaisiais metalais turi krituliai, ką rodo ir darbo [5] duomenys.



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

6 lentelė. Koreliacijos koeficientai tarp sunkiųjų metalų bei benz(a)pireno kiekių iškritusių su krituliais bei koncentracijos krituliuose verčių.

Elementas	Žemaitijos IMS	Aukštaitijos IMS
Pb	0,641	0,649
Zn	0,471	0,684
Cr	-0,075	0,313
Ni	0,272	0,841
Cu	0,333	0,432
Cd	0,356	0,816
As	0,469	0,450
Fe	0,438	0,532
Mn	0,459	0,634
Hg	0,294	-0,041
B(a)P	-0,145	0,639

Koreliacijos koeficientų tarp sunkiųjų metalų bei benz(a)pireno kiekių iškritusių su krituliais bei koncentracijos krituliuose verčių dydžiai pateikti 6 lentelėje.

Kaip matoma iš atliktų tyrimų rezultatų benz(a)pireno koncentracija Aukštaitijos IMS krituliuose kito intervale nuo 0,002 $\mu\text{g.l}^{-1}$ iki 0,030 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Benz(a)pireno srautas į žemės paviršių buvo didesnis Žemaitijos IMS. Jis kito nuo 0,428 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ mėn}^{-1}$ iki 0,857 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ mėn}^{-1}$. Benz(a)pireno srautas Aukštaitijos IMS monitoringo stotyje kito nuo 0,09 iki 0,75 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ mėn}^{-1}$. Atitinkamai metinė žemės paviršiaus apkrova benz(a)pirenu Aukštaitijos IMS buvo lygi 3,83 $\mu\text{g m}^{-2}$, o Žemaitijos monitoringo stotyje ji buvo 33,6% didesnė ir lygi 5,76 $\mu\text{g m}^{-2}$. Abiejose stotyse buvo išreikštas teršalų kaitos sezoniškumas: mažiausios benz(a)pireno koncentracijos krituliuose ir jo srautas į žemės paviršių buvo nustatyti vasaros metu (gegužės-rugsėjo mėnesiais), o didžiausios žiemos metu (spalio-balandžio mėnesiais), kas yra susiję su policiklinių aromatinių angliavandenilių taršos šaltinių suintensyvėjimu kūrenimo sezono metu. Benz(a)pireno srauto į žemės paviršių kaita priklausomai nuo sezoniškumo yra pateikta 7 lentelėje. Matoma, kad Aukštaitijos IMS benz(a)pireno mėnesinis srautas, o tuo pačiu ir žemės paviršiaus apkrova dėl namų šildymo šalto sezono metu yra padidėjusi apie 70,5%, o Žemaitijos IMS tik apie 21,3%, kas rodo tų stočių neadekvatą išsidėstymą policiklinių aromatinių angliavandenilių taršos šaltinių atžvilgiu.

7 lentelė. Benz(a)pireno srautas į žemės paviršių ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{mėn}^{-1}$) šaltu ir šiltu metų periodu.

Šaltas periodas (spalis- balandis)		Šiltas periodas (gegužė-rugsėjis)	
Aukštaitijos IMS	Žemaitijos IMS	Aukštaitijos IMS	Žemaitijos IMS
0,452±0,179	0,726±0,179	0,133±0,084	0,572±0,111

Matyti, kad Žemaitijos IMS yra pakankamai intensyviai įtakojama įvairių taršos šaltinių, net ir šilto sezono metu. Tokie šaltiniai, susiję su organinio kuro deginimu, kaip autotransportas, gyvenamųjų namų apšiltinimas, įvairi kita ūkinė veikla, galėtų įtakoti aplinkos taršą Žemaitijos IMS. Neatmetama galimybė Mažeikių ir Akmenės gamyklų įtakos, formuojant padidintą taršos foną šioje vietovėje.

Nagrinėjant benz(a)pireno išsivalymo iš atmosferos dėsnį, reikia pabrėžti, kad dauguma organinių junginių tame tarpe ir didesnio molekulinio svorio PAA yra aerosoliniai, atmosferoje susiję su dalelėmis mažesnėmis nei 1 μm , be to, aerosoliniai PAA yra praktiškai netirpūs vandenyje. Jų išsivalymo iš atmosferos mechanizmai yra sudėtingi ir dar menkai ištirti. Apie tai, kad organiniai junginiai yra blogai išplaunami krituliais parodė tyrimai atlikti Vakarų Saksonijoje, o kad nėra koreliacinio ryšio tarp atmosferos kritulių kiekio ir PAA depozicijos

buvo nustatyta amerikiečių, tiriant PAA iškritas Masačiuosetio įlankoje [28]. Kai kuriuose darbuose yra nustatyta, kad šlapias PAA nusėdimas sudaro mažesniąją viso atmosferos srauto dalį, apie 13-16% [29]. Mūsų 3-jų metų B(a)P iškritų tyrimas Preilos foninių tyrimų stotyje parodė, kad atmosferos kritulių kiekis neturi esminės įtakos benz(a)pireno srauto į žemės paviršių intensyvumui, išskyrus liūtinį lietų ir sniegą [26]. Lyginant 2007, 2008 ir 2009 m. benz(a)pireno srauto duomenis Preilos foninių tyrimų stotyje pastebimų esminių skirtumų nenustatyta, tas rodo benz(a)pireno srauto į žemės paviršių stabilumą Lietuvoje pastaraisiais metais.

Išvados

Žemės paviršiaus apkrova sunkiaisiais metalais buvo didesnė vakarinėje Lietuvos dalyje (Žemaitijos IMS) nei rytinėje Lietuvos dalyje (Aukštaitijos IMS). Didesnę žemės paviršiaus apkrovą vakarų Lietuvoje sunkiaisiais metalais 2010 m. lėmė tai, kad oro masės, iš kurių krituliais išplaunami sunkieji metalai, vakarų Lietuvoje yra labiau užterštos nei rytų Lietuvoje.

Žemės paviršiaus apkrova gyvsidabriu dėl didesnio kritulių kiekio didesnė vakarinėje Lietuvos dalyje.

Analizuojant 2007 ir 2008 metų benz(a)pireno ir sunkiųjų metalų koncentracijos duomenis Aukštaitijos IMS atmosferos ore buvo stebima ryški sezoninė eiga. Šios eigos praktiškai nebuvo arba buvo tik silpnai stebima analizuojant 2009–2010 m kritulių duomenis. Pagrindinė priežastis – didelė oro masių trajektorijų kaita bei kritulių nereguliarumas.

Nustatyta, kad benz(a)pireno srautas į žemės paviršių kito nuo 0,09 iki 0,75 $\mu\text{g m}^{-2}\text{mėn}^{-1}$ Aukštaitijos IMS ir nuo 0,428 $\mu\text{g m}^{-2}\text{mėn}^{-1}$ iki 0,857 $\mu\text{g m}^{-2}\text{mėn}^{-1}$ Žemaitijos IMS. Abiejose stotyse benz(a)pireno koncentracija krituliuose ir jo srautas į žemės paviršių turėjo išreikštą sezoniškumą.

Benz(a)pireno koncentracija krituliuose ir jo srautas į žemės paviršių buvo didesnis Žemaitijos IMS, kas rodo intensyvesnių benz(a)pireno šaltinių įtaką šios stoties aplinkai.

Rekomendacija

Atsižvelgiant į sunkiųjų metalų ir benz(a)pireno atliktus tyrimus Žemaitijos ir Aukštaitijos integruoto monitoringo stotyse 2006-2010 m. rekomenduojame juos tęsti abiejose stotyse analizuojant šiuos teršalus tiek atmosferos iškritose, tiek ir ore, vertinant mėnesinius matavimo rodiklius. Abi stotys yra skirtingose Lietuvos dalyse ir abi vietovės dažnai yra įtakojamos skirtingų taršos šaltinių bei meteorologinių sąlygų.

Literatūra

1. W. Salomons, U. Förster. (1984) *Metals in the hydrocycle*. Springer-Verlag. 352 p.
2. Heaton R. W., Rahn K. A., Lowenthal D. H. (1992). Regional apportionment of sulfate and trace elements in Rhode Island precipitation. *Atmospheric Environment*, 26A, 1529-1543.
3. Nriagu J. O., Pacyna J. M. (1988). Quantitation assessment of worldwide contamination of air, water and soil by trace elements. *Nature*, 333, 134-139.
4. Berg T., Royset O., Steinnes E. (1994). Trace elements in atmospheric precipitation at Norwegian background stations (1989-1990) measured by ICP-MS. *Atmospheric Environment*, 28, 21, 1537-1549.
5. Šakalys J., Kvietkus K. and Valiulis D. (2004). Variation tendencies of heavy metal concentration in the air and precipitation. *Environmental and Chemical Physics*, 26, 2, 61-67.
6. Georgn H. W., Perseke C., Rohbock E. (1984). Deposition of acidic components and heavy metals in the Federal Republic of Germany for the period 1979-1981. *Atmospheric Environment*, 18, 581-589.
7. German J., Svensson G. (2002). Metal content and particle size distribution of street sediments and street sweeping waste. *Water Science and Technology* 46, 6-7, 191-198.
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, J.Sucharova, I.Suchara, D.Valiulis. (2009) Changes in total concentrations and assessed background concentrations of heavy metals in moss in Lithuania and the Czech Republic between 1995 and 2005. *Chemosphere*, Vol. 76(1), 91-97.

13. P.Schuster, D.Krabbenhoft, D.Naftz et al. (2002) Atmospheric mercury deposition during the last 270 years: a Glacial ice core record of natural and anthropogenic sources.
14. L.Griciute, 1979. Carcinogenicity of polycyclic aromatic hydrocarbons. –Environmental carcinogens-selected methods of analysis. Red. N. Egan, IARC, Lyon, pp.3-15.
15. A.Milukaite, L. Griciute, 2004. Differential assessment of population health risk due to appearance of polycyclic aromatic hydrocarbons in the human environment and meal. *Fresenius Environmental Bulletin*, **13**, p. 21-24.
16. A.Milukaite, 2006. Long-term trends of benzo(a)pyrene concentration on the eastern coast of the Baltic Sea. *Atmospheric Environment*, **40**, 2046-2057.
17. E. Matzner, 1984. Annual rates of deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in different forest ecosystems. *Water, Air and Soil Pollution*, **21**,425-434.
18. E.Brorstrom-Lunden, A. Lindskog, J.Mowrer, 1994. Concentrations and fluxes of organic compounds in the atmosphere of the Swedish west coast. *Atmospheric Environment*, **28**, 3605-3615.
19. A.Milukaite, A.Galvonaite, 1991. Benz(a)pireno iškritų monitoringas ir jo koncentracijų įvertinimas atmosferos ore. *Atmosferos Fizika*, **15**, 89-96 (rusu k.)
20. Milukaitė. Flux of benzo(a)pyrene to the ground surface and its distribution in the ecosystem. - *J. Water, Air and Soil Pollution*, 1998, **105**, p. 471-480.
21. 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.
22. D.Ollivon, H.Blomchoud, A.Motelay-Massei, B.Garban, 2002. Atmospheric deposition of PAHs to an urban sites, Paris, France. *Atmospheric Environment*, **36**, 17, 2891-2900.
23. H.Yamasaki, K.Kuwata, H.Miyamoto,1982. Effects of temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology*, **16**,4 189-194.
24. W. T. Farmer, T.Wade, 1986. Relationship of ambient atmospheric hydrocarbons (C12-C32) concentrations to deposition. *Water Air and Soil Pollution*, **29**, 439-452.
25. B.D. McVeety, R.A.Hites, 1988. Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to water surfaces: a mass balance approach. *Atmospheric Environment*, **22**, 3, 511-536.
26. Milukaitė, A. Mikelinšienė, 1999. The influence of meteorological and physico-chemical factors on benzo(a)pyrene washout from the atmosphere.- *Proceedings of EUROTRAC Symposium'98*, Garmisch-Partenkirchen, Germany, p. 390-394 .

27. 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.
28. D.Golomb, E.Barry, G.Fisher, P.Varanusupakul, M.Koleda, T.Rooney, 2001. Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons near New England coastal waters. *Atmospheric Environment*, 35, 6245-6258.
29. Atmospheric deposition: PCBs, PAHs, organochlorine, pesticides and heavy metals. NJADN report-[http://www..state.nj.us/dep/dsr/index.html](http://www.state.nj.us/dep/dsr/index.html).