

Tvirtinu:  
Fizikos instituto direktorius

Vidmantas Remeikis

2010 m.                      mėn.    d.

**APLINKOS MONITORINGO UŽSAKOMOJO DARBO**

**ORO IR KOMPLEKSIŠKAS EKOSISTEMŲ MONITORINGAS**

2009 m. balandžio mėn. 8 d. Sutarties Nr. 4F09-20

**ATASKAITA**

**SUNKIŲJŲ METALŲ IR POLICIKLINIŲ AROMATINIŲ ANGLIAVANDENILIŲ  
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 2010

## 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 0,075 iki 0,875  $\mu\text{g m}^{-2}\text{mėn}^{-1}$  Aukštaitijos IMS ir nuo 0,384 iki 1,153  $\mu\text{g m}^{-2}\text{mėn}^{-1}$  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.

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 rytinėje Lietuvos dalyje, ką patvirtina ir gyvsidabrio koncentracijos samanose matavimai.

Lyginant 2008 ir 2009 metų benz(a)pireno ir sunkiųjų metalų koncentracijos duomenis Aukštaitijos IMS atmosferos ore ypatingo skirtumo nepastebėta.

## IVADAS

Sparčiai vystantis pasaulinei industrijai ir energijos gamybai, kasmet sudeginant milijonus tonų organinio kuro, didėja susidariusių atmosferos teršalų kiekis. Emituojami teršalai nusėda, veikiami gravitacijos arba krituliais yra išplaunami į žemės ir vandens paviršių, infiltruojasi į gilesnius dirvos ir dugno nuosėdų sluoksnius, dėl ko iškyla atmosferos teršalų koncentracijų kaitos ir jų pasiskirstymo tarp įvairių biosferos objektų problema, nes daugelis teršalų 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. 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 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. Buvo nustatyta, kad metalus iš atmosferos gana gerai išsiplauna lietus bei sniegas – į žemės paviršių iš atmosferos yra išplaunama apie 70% Pb, 30% Cu ir 50% Zn, o likusi metalų dalis iš atmosferos pasišalina sauso nusėdimo būdu.. Metalai atmosferos iškritose yra gana gerai ištirti foninėse vietovėse [1–4 ] ir kiek mažiau tirti miesto sąlygomis [5, 6 ].

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 [7-10]. Nuo 1987 metų Europoje 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 [11]. 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 atmosferoje būna aerolio dalelių sudėtyje. Vienintelis unikalus šio požiūriu elementas yra gyvsidabris, kurio didžioji dalis atmosferoje yra dujinėje būsenoje. Kiek mažesnė dalis (apie 5 – 10 %) yra aerolio dalelių sudėtyje. Gyvsidabrio antropogeniniai šaltiniai sudaro daugiau nei 70%, be to, jis dar gali būti vulkaninės bei foninės kilmės [12]. Dešimtmečių eigoje Hg koncentracija labai staigiai augo, o dėl matavimo technikos stokos jis buvo tiriamas tik pavienėse laboratorijose [13]. Gyvsidabris, randamas atmosferoje ir krituliuose, gali turėti trejopą prigimtį. Atmosferoje aptinkamos įvairios gyvsidabrio formos: elementinis gyvsidabris (Hg (0)), neorganiniai (HgCl<sub>2</sub>) bei organiniai gyvsidabrio junginiai (CH<sub>3</sub>Hg). 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 nenutrūkstamai buvo atliekami kiekvieną parą, ko pasėkoje, išnagrinėtos benz(a)pireno kitimo tendencijos ir priežastys atmosferos ore foninėje stotyje 22 metų laikotarpyje [16]. Tuo tarpu 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 kai kuriuos 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 μg/m<sup>2</sup>mėn., o Švedijos foninėje stotyje Rorvik kito nuo 0.15 iki 2.1 μg/m<sup>2</sup>mėn. [18,20]. Paryžiaus priemiestyje 1999-2000 metais 6 PAHs sumos srautas kito nuo 2.1 iki 27.7 μg/m<sup>2</sup>mėn. [22].

Policikliniai aromatiniai angliavandeniliai yra priskiriami prie pusiau lakių junginių, todėl yra išmetami iš šaltinių į atmosferą tiek dujiniame, tiek ir aeroliniame 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 aerolinėmis dalelėmis [23]. Ko pasėkoje, PAA junginių išsiplovimo iš atmosferos mechanizmai ir greičiai yra skirtingi. Vidutinis nusėdimo greitis 0.01 cm s<sup>-1</sup> buvo

nustatytas fenantrenui bei  $0.06 \text{ cm s}^{-1}$  fluorantenui ir pirenui [24] ir net  $0.99 \text{ cm s}^{-1}$  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  $0.03\text{-}0.38 \text{ m/s}$  intervale vasaros metu ir  $0.02\text{-}0.26$  žiemos metu. Nustatyta, kad benz(a)pireno išsivalymo iš atmosferos procesui didelę įtaką turi tokie meteorologiniai faktoriai kaip atmosferos oro temperatūra, 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. Pavyzdžiui – iš bendro antropogeninės kilmės sunkiųjų metalų kiekio, nusėdusio ant žemės paviršiaus,  $70 \div 90 \%$  jų nusėda su krituliais [27].

### **Darbo metodika**

Kritulių bandiniai Aukštaitijos ir Žemaitijos IM stotyse buvo renkami 2009 metų laikotarpyje. Aukštaitijos IM stotis yra išsidėsčiusi rytų Lietuvoje tarp  $26^{\circ}03'20''$  ir  $26^{\circ}04'50''$  rytų ilgumos bei  $55^{\circ}26'00''$  ir  $55^{\circ}26'53''$  šiaurės platumos. Žemaitijos IM stotis yra šiaurės vakarų Lietuvoje tarp  $21^{\circ}51'56''$  ir  $21^{\circ}53'10''$  rytų ilgumos bei  $56^{\circ}00'19''$  ir  $56^{\circ}01'05''$  šiaurės platumos. Tiriant sunkiuosius metalus šiose stotyse buvo įrengta po tris atmosferos įškritų 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  $8.15 \text{ cm}$  skersmens ( $52.15 \text{ cm}^2$  ploto) piltuvėliai. Prieš naudojimą tiek piltuvėliai, tiek ir buteliai buvo pamerkti į  $5\% \text{ HNO}_3$  vandeninį tirpalą ir laikomi tris paras, po to pamerkiami į  $1\% \text{ HNO}_3$  vandeninį tirpalą ir laikomi savaitę, po ko praplaunami dejonizuotu vandeniu. Po ekspozicijos rinktuvai laikikliuose buvo keičiami. Nuėmus rinktuvus, į juos buvo įpilama ypatingai švarios  $\text{HNO}_3$  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<sup>0</sup>C temperatūroje. Panaudoti rinktuvai buvo ruošiami eilinei pamainai: dviem paroms pamerkami į 5% HNO<sub>3</sub> vandeninį tirpalą, po to trims paroms į 1% HNO<sub>3</sub> 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 [7].

Benz(a)pireno srautui i žemės paviršių įvertinimui suminiai atmosferos krituliai (sausos iškritos, lietus bei sniegas) buvo renkami į 5 litrų talpos 0.024m<sup>2</sup> paviršiaus ploto polietileninį indą. Indas buvo keičiamas kas mėnesį. Suminės iškritos buvo filtruojamos per popierinį filtrą “Filtrak” (smulkausioms nuosėdoms). Benz(a)pirenas buvo nustatomas skystoje (vandenyje) ir kietoje fazėse (filtre). Filtrai su kietomis nuosėdomis buvo džiovinami kambario temperatūroje (20<sup>0</sup>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<sup>0</sup>K), fluorescensijos sužadinimui taikant 298 nm, o fluorescensijos registracijai 403nm šviesos bangos ilgį. 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<sup>-1</sup> ir 10 ng ml<sup>-1</sup> (96% HPLC, Sigma, Vokietija).

### **Tyrimų rezultatai**

Sunkiųjų metalų koncentracijos krituliuose vertės gautos 2009 m. Aukštaitijos ir Žemaitijos IM stotyse yra pateiktos 1 lentelėje. Iš lentelės matyti, kad sunkiųjų metalų koncentracija krituliuose, išskyrus Cd, Fe ir Hg, 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, nors 2009 m. kritulių kiekiai praktiškai nesiskyrė.

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. 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	B(a)P
	C, $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$										
Aukštaitijos IM stotis											
2009 01	4,21	29,2	0,998	2,34	3,86	0,309	0,374	67,4	1,94	0,0063	0,012
2009 02	2,84	14,9	0,847	1,85	2,68	0,131	0,215	61,8	2,54	0,0051	0,013
2009 03	2,49	4,26	0,770	0,770	1,60	0,0889	0,136	176	9,53	0,0101	0,011
2009 04	6,23	16,2	1,89	0,945	5,23	0,661	0,901	224	22,1	0,0088	0,047
2009 05	1,98	10,5	0,587	1,02	2,98	0,169	0,113	51,3	11,7	0,0058	0,002
2009 06	1,90	6,93	0,344	0,411	2,21	0,102	0,076	34,6	8,72	0,0115	0,001
2009 07	2,61	8,82	0,814	0,816	2,61	0,114	0,076	31,6	5,00	0,0138	0,001
2009 08	0,947	11,7	0,294	0,527	2,17	0,113	0,272	34,3	3,48	0,0109	0,003
2009 09	1,95	11,6	0,600	0,951	2,40	0,0501	0,121	57,8	4,40	0,0067	0,002
2009 10	2,10	10,1	0,357	0,657	1,63	0,0686	0,161	51,4	2,40	0,0063	0,003
2009 11	2,63	4,60	0,348	0,352	1,29	0,0700	0,100	24,6	1,54	0,0078	0,010
2009 12	3,45	6,23	0,5	0,397	1,75	0,0546	0,105	29,9	2,09	0,0070	0,012
<b>Vidurkis*</b>	<b>2,34</b>	<b>9,28</b>	<b>0,529</b>	<b>0,726</b>	<b>2,17</b>	<b>0,101</b>	<b>0,133</b>	<b>50,2</b>	<b>5,19</b>	<b>0,00903</b>	<b>0,005</b>
Žemaitijos IM stotis											
2009 01	4,46	20,7	1,40	5,72	15,1	0,0687	0,466	73,4	14,9	0,0051	0,010
2009 02	6,25	14,9	1,15	4,14	18,5	0,0616	0,271	83,1	7,23	0,0047	0,046
2009 03	27,6	6,49	1,45	1,25	6,14	0,0653	0,125	76,9	5,52	0,0071	0,009
2009 04	2,81	17,3	0,960	1,69	12,6	0,0692	0,529	107	26,5	0,0070	0,123
2009 05	1,71	7,80	0,555	1,28	5,16	0,0591	0,275	56,5	26,9	0,0052	0,015
2009 06	2,41	14,5	0,300	1,11	5,42	0,0904	0,0982	53,6	27,4	0,0084	0,006
2009 07	2,94	9,30	0,449	0,697	4,68	0,176	0,0851	46,6	10,0	0,0105	0,005
2009 08	1,10	8,33	0,602	3,31	7,23	0,0999	0,115	26,0	6,86	0,0109	0,005
2009 09	2,35	14,2	0,849	4,67	12,5	0,0801	0,0946	43,5	8,73	0,0054	0,009
2009 10	3,00	12,9	0,750	2,30	8,35	0,115	0,100	46,0	5,60	0,0061	0,004
2009 11	4,64	14,6	0,548	2,68	7,76	0,0896	0,104	32,7	5,52	0,0083	0,009
2009 12	3,56	13,8	0,45	2,81	5,62	0,0851	0,0951	23,5	3,21	0,0062	0,018
<b>Vidurkis*</b>	<b>4,60</b>	<b>13,0</b>	<b>0,720</b>	<b>2,67</b>	<b>8,55</b>	<b>0,0972</b>	<b>0,150</b>	<b>47,6</b>	<b>9,82</b>	<b>0,0075</b>	<b>0,009</b>

\*vidurkiai skaičiuoti atsižvelgiant į kritulių kiekius.

Iš duomenų pateiktų 2 lentelėje matyti, kad rytinėje Lietuvos dalyje, kuri toliau jūros, kritulių iškrito maždaug tiek pat, kiek ir vakarinėje Lietuvos dalyje. Sunkiųjų metalų kiekio, išskyrus Hg, procentines 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. Gyvsidabris, kaip buvo minėta anksčiau yra unikalus elementas, todėl, matyt, ir išsiskiria iš kitų elementų. Mūsų atlikti 2005 m. Hg koncentracijos samanose analizės duomenys rodo, kad vakarinėje Lietuvos dalyje Hg koncentracija samanose yra mažesnė negu rytinėje šalies dalyje, o elementai į samaną patenka su krituliais.

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 mažesnį sunkiųjų metalų kiekį, todėl ir vidutinė koncentracija yra mažesnė.

2 lentelė. Kritulių kiekiai ir sunkiųjų metalų bei 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												
2009 01	37,6	115	801	27,4	64,3	106	8,47	10,3	1848	53,3	0,235	0,441
2009 02	28,3	58,7	309	17,5	38,3	55,5	2,70	4,45	1281	52,6	0,144	0,375
2009 03	53,9	103	177	32,0	32,0	66,5	3,70	5,67	7338	397	0,545	0,583
2009 04	8,0	22,7	59,0	6,86	3,43	19,0	2,40	3,27	815	80,3	0,070	0,375
2009 05	34,8	52,9	281	15,7	27,2	79,8	4,53	3,03	1373	314	0,201	0,075
2009 06	173,1	292	1067	53,0	63,2	340	15,7	11,6	5317	1342	1,99	0,175
2009 07	115,8	228	772	71,2	71,4	229	10,0	6,65	2761	438	1,60	0,075
2009 08	49,1	34,4	426	10,7	19,2	79,0	4,12	9,90	1247	127	0,536	0,125
2009 09	99,4	159	942	48,8	77,3	195	4,07	9,85	4702	357	0,668	0,150
2009 10	118,0	204	979	34,7	63,8	158	6,65	15,7	4990	233	0,742	0,360
2009 11	83,2	170	296	22,4	22,7	82,8	4,51	6,47	1583	99,1	0,652	0,812
2009 12	73,0	184	332	26,7	21,2	93,1	2,91	5,57	1596	112	0,514	0,875
<b>Σ =</b>	<b>874,2</b>	<b>1625</b>	<b>6442</b>	<b>3605</b>	<b>367</b>	<b>504</b>	<b>1503</b>	<b>34850</b>	<b>69,8</b>	<b>92,4</b>	<b>7,89</b>	<b>3,98</b>
Žemaitijos IM stotis												
2009 01	74,0	285	1325	89,5	366	970	4,40	29,8	4702	953	0,374	0,769
2009 02	11,8	290	688	53,4	192	857	2,85	12,5	3848	335	0,056	0,538
2009 03	64,3	1201	282	62,8	54,3	267	2,84	5,45	3342	240	0,459	0,576
2009 04	5,0	34,7	214	11,9	20,9	156	0,86	6,54	1324	328	0,0348	0,615
2009 05	25,8	50,7	232	16,5	38,0	153	1,75	8,15	1675	797	0,135	0,384
2009 06	77,9	158	945	19,6	72,4	354	5,90	6,41	3503	1792	0,651	0,500
2009 07	105,7	281	889	43,0	66,7	447	16,80	8,13	4451	960	1,11	0,576
2009 08	81,5	77,7	587	42,4	234	510	7,05	8,11	1836	484	0,891	0,432
2009 09	65,6	162	981	58,6	322	861	5,53	6,53	3001	602	0,355	0,621
2009 10	164,6	374	1608	93,5	287	1041	14,34	12,5	5734	698	1,01	0,730
2009 11	109,9	755	2378	89,2	436	1263	14,58	17,0	5330	899	0,916	1,028
2009 12	63,7	212	821	27,1	167	335	5,08	5,67	1402	192	0,398	1,153
<b>Σ =</b>	<b>849,8</b>	<b>3881</b>	<b>10950</b>	<b>8279</b>	<b>607</b>	<b>2256</b>	<b>7213</b>	<b>40149</b>	<b>82,0</b>	<b>127</b>	<b>6,38</b>	<b>7,92</b>
<b>Δ, %</b>	<b>-2,9</b>	<b>58,1</b>	<b>41,2</b>	<b>56,5</b>	<b>39,6</b>	<b>77,7</b>	<b>79,2</b>	<b>13,2</b>	<b>14,9</b>	<b>27,1</b>	<b>-23,7</b>	<b>49,7</b>



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 kiekiu											
Aukštaitijos IMS	<b>0,939</b>	<b>0,782</b>	<b>0,794</b>	<b>0,647</b>	<b>0,926</b>	<b>0,764</b>	<b>0,639</b>	0,563	<b>0,769</b>	<b>0,915</b>	-0,153
Žemaitijos IMS	0,276	<b>0,699</b>	<b>0,635</b>	0,475	0,526	<b>0,851</b>	0,204	<b>0,697</b>	0,330	<b>0,898</b>	0,308
Kritulių kiekis su su metalų koncentracija krituliuose											
Aukštaitijos IMS	-0,489	-0,460	<b>-0,585</b>	-0,501	-0,532	-0,559	<b>-0,599</b>	-0,514	-0,318	0,430	<b>-0,601</b>
Žemaitijos IMS	-0,068	-0,107	-0,286	-0,078	-0,402	<b>0,638</b>	<b>-0,596</b>	<b>-0,594</b>	-0,460	0,362	<b>-0,646</b>

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	Mn	Cr	Ni	Cu	Fe	Cd	As	Hg	B(a)P
Pb	1,000	0,463	0,534	<b>0,889</b>	0,353	<b>0,751</b>	<b>0,653</b>	<b>0,849</b>	<b>0,804</b>	-0,165	<b>0,902</b>
Zn		1,000	0,019	0,493	<b>0,867</b>	<b>0,708</b>	0,152	0,552	0,533	-0,357	0,299
Mn			1,000	<b>0,711</b>	-0,085	<b>0,670</b>	<b>0,783</b>	<b>0,763</b>	<b>0,680</b>	0,178	<b>0,676</b>
Cr				1,000	0,440	<b>0,879</b>	<b>0,803</b>	<b>0,909</b>	<b>0,863</b>	-0,033	<b>0,874</b>
Ni					1,000	0,536	0,148	0,339	0,287	-0,459	0,171
Cu						1,000	0,564	<b>0,928</b>	<b>0,851</b>	-0,084	0,707
Fe							1,000	<b>0,722</b>	<b>0,740</b>	0,028	<b>0,795</b>
Cd								1,000	<b>0,958</b>	-0,032	<b>0,880</b>
As									1,000	-0,075	<b>0,910</b>
Hg										1,000	-0,125
B(a)P											1,000
Žemaitijos IMS											
	Pb	Zn	Mn	Cr	Ni	Cu	Fe	Cd	As	Hg	B(a)P
Pb	1,000	-0,374	-0,294	<b>0,619</b>	-0,195	-0,082	0,320	-0,261	-0,098	-0,076	-0,086
Zn		1,000	0,173	0,223	<b>0,594</b>	<b>0,663</b>	0,311	-0,248	0,558	-0,426	0,375
Mn			1,000	-0,171	-0,329	-0,048	0,474	-0,248	0,531	-0,096	0,419
Cr				1,000	0,459	<b>0,640</b>	<b>0,658</b>	-0,497	0,520	-0,489	0,233
Ni					1,000	<b>0,746</b>	-0,024	-0,362	0,273	-0,456	-0,076
Cu						1,000	0,555	-0,442	<b>0,595</b>	-0,567	0,439
Fe							1,000	-0,428	<b>0,782</b>	-0,397	<b>0,727</b>
Cd								1,000	-0,483	0,673	-0,327
As									1,000	-0,422	<b>0,723</b>
Hg										1,000	-0,193
B(a)P											1,000

Tamsiau pažymėtos vertės rodo patikimesnį nei 95% koreliacinį ryšį.

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 tiek Aukštaitijos IMS, tiek ir Žemaitijos IMS stebimos koreliuojančios

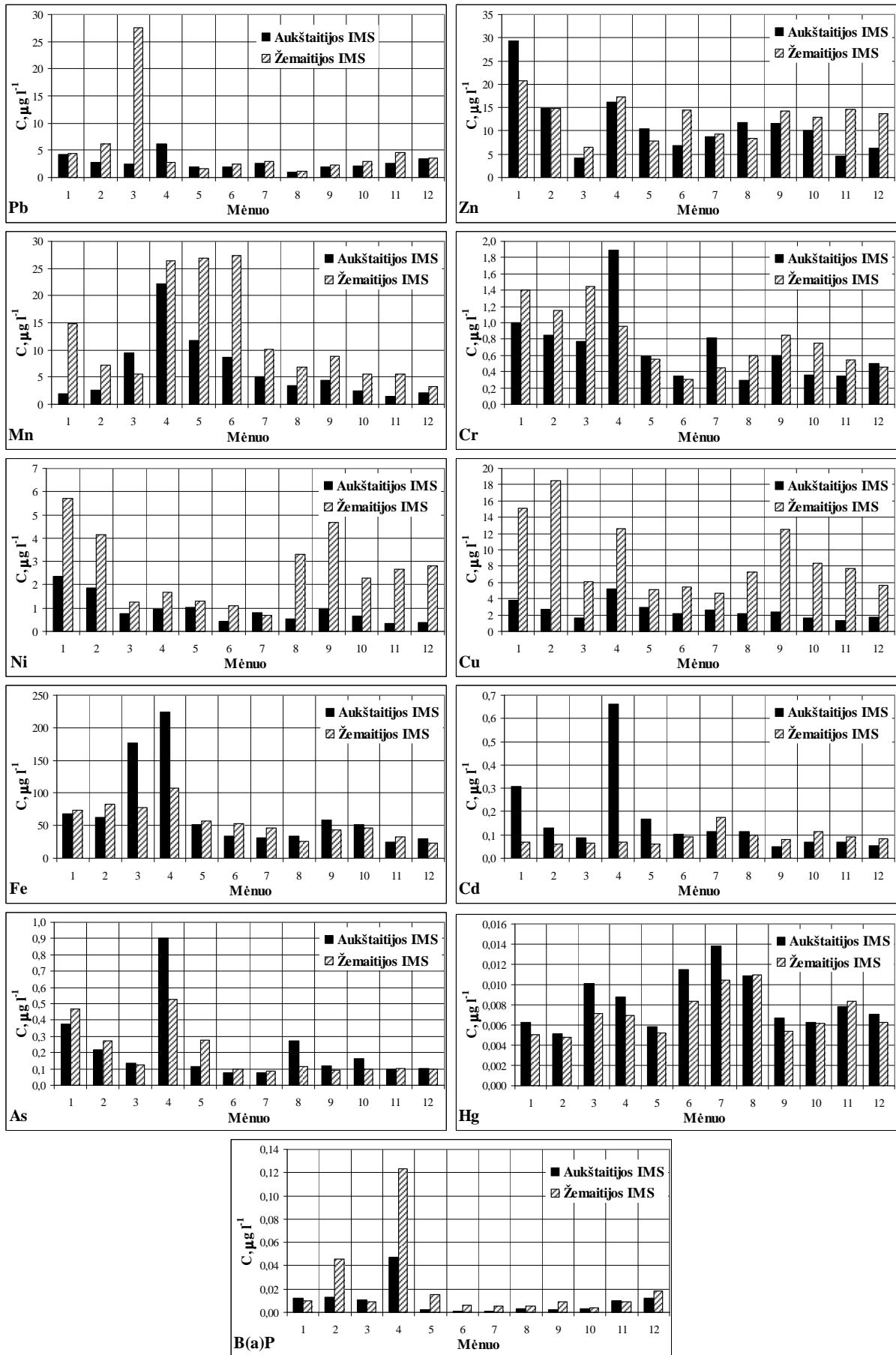
metalų grupės: Zn-Ni-Cu ir Mn-Fe. Tai patvirtino ir ankstesni pernykščiai duomenys. Mn ir Fe koreliacinis ryšys rodo, kad šie metalai yra gamtinės kilmės ir jų patekimo į atmosferą bei išplovimo iš jos mechanizmai yra vienodi. Išplovimo intensyvumas priklauso nuo aerozolio dalelių dydžio [28]. Metalai 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 daugumai metalų iškritę su krituliais jų kiekiai gerai koreliuoja ir ypač Aukštaitijos IMS.

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

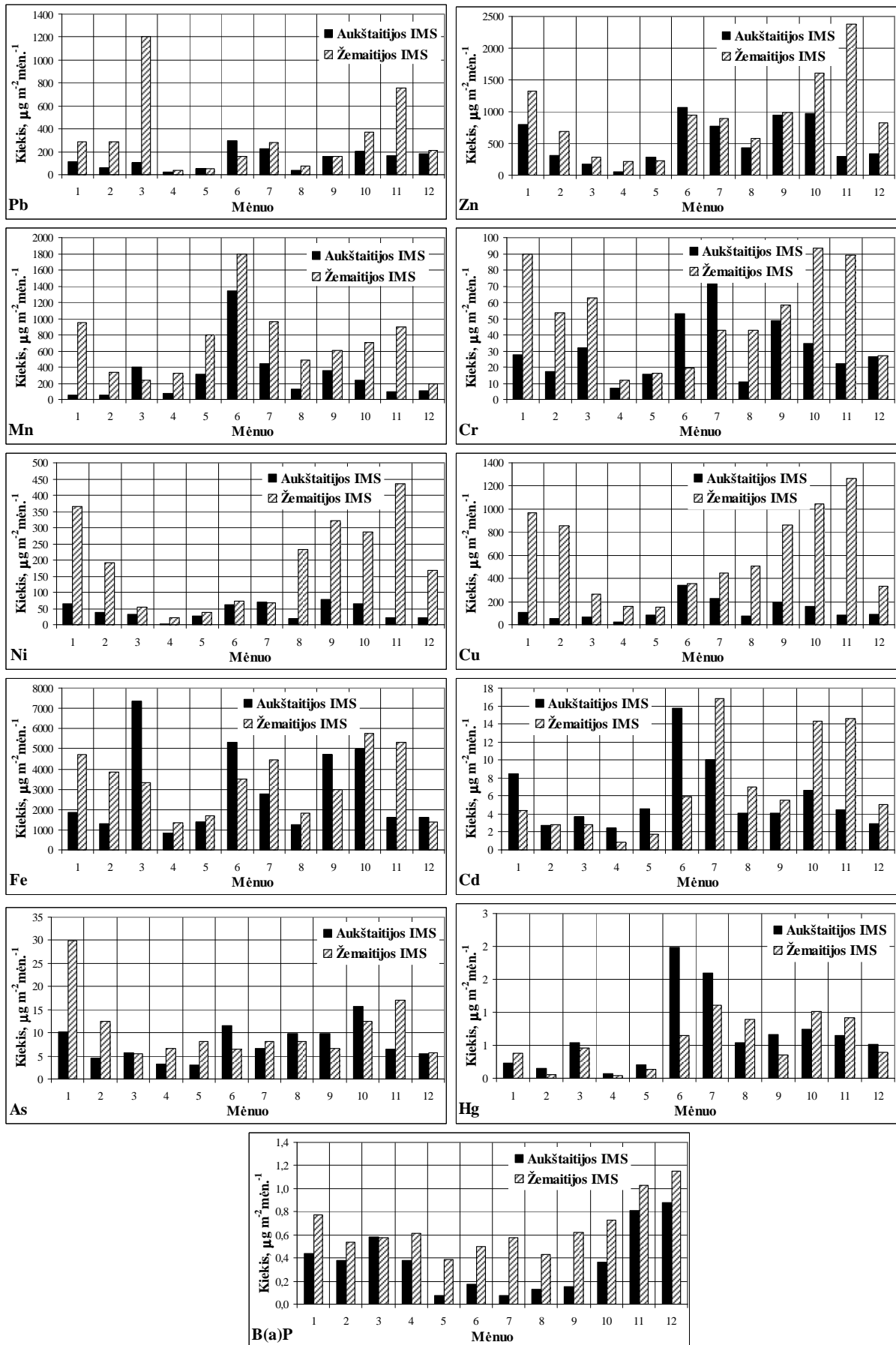
Aukštaitijos IMS											
	Pb	Zn	Mn	Cr	Ni	Cu	Fe	Cd	As	Hg	B(a)P
Pb	1,000	<b>0,722</b>	<b>0,658</b>	<b>0,818</b>	<b>0,641</b>	<b>0,857</b>	0,491	<b>0,740</b>	0,536	<b>0,855</b>	0,069
Zn		1,000	0,540	<b>0,716</b>	<b>0,906</b>	<b>0,852</b>	0,433	<b>0,740</b>	<b>0,832</b>	<b>0,650</b>	-0,447
Mn			1,000	<b>0,602</b>	0,427	<b>0,851</b>	0,574	<b>0,817</b>	0,315	<b>0,835</b>	-0,366
Cr				1,000	<b>0,816</b>	<b>0,844</b>	0,546	<b>0,676</b>	0,376	<b>0,829</b>	-0,293
Ni					1,000	<b>0,755</b>	0,500	<b>0,622</b>	<b>0,631</b>	0,553	-0,458
Cu						1,000	0,491	<b>0,879</b>	0,569	<b>0,920</b>	-0,413
Fe							1,000	0,354	0,460	0,469	-0,047
Cd								1,000	0,516	<b>0,848</b>	-0,399
As									1,000	0,435	-0,205
Hg										1,000	-0,282
B(a)P											1,000
Žemaitijos IMS											
	Pb	Zn	Mn	Cr	Ni	Cu	Fe	Cd	As	Hg	B(a)P
Pb	1,000	0,245	-0,183	0,530	0,135	0,215	0,442	0,182	0,077	0,223	0,252
Zn		1,000	0,359	<b>0,740</b>	<b>0,824</b>	<b>0,868</b>	<b>0,772</b>	<b>0,708</b>	0,557	0,568	<b>0,603</b>
Mn			1,000	-0,007	0,046	0,122	0,392	0,322	0,213	0,368	-0,196
Cr				1,000	<b>0,802</b>	<b>0,871</b>	<b>0,831</b>	0,492	<b>0,673</b>	0,418	0,363
Ni					1,000	<b>0,924</b>	0,557	0,390	<b>0,659</b>	0,302	0,504
Cu						1,000	<b>0,781</b>	0,516	<b>0,659</b>	0,349	0,405
Fe							1,000	<b>0,689</b>	0,574	0,557	0,210
Cd								1,000	0,142	<b>0,907</b>	0,297
As									1,000	0,046	0,272
Hg										1,000	0,153
B(a)P											1,000

Tamsiau pažymėtos vertės rodo patikimesnį nei 95% koreliacinį ryšį.

Paveiksle 1 pateikta sunkiųjų metalų bei benz(a)pireno koncentracijos krituliuose metinė eiga., o paveiksle 2 pateikta sunkiųjų metalų bei benz(a)pireno kiekių į m<sup>2</sup> per mėnesį, iškritusių su krituliais, metinė eiga.

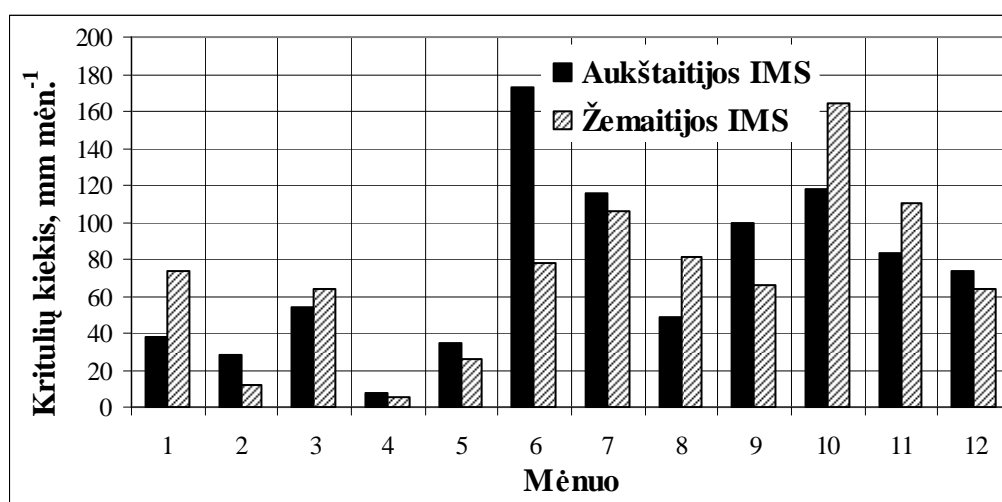


Pav.1. Vidutinė mėnesinė Pb, Zn, Cr, Ni, Cu, Cd, As, Fe, Mn, Hg ir B(a)P koncentracija ( $C, \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ )  
<sup>1)</sup> krituliuose Žemaitijos ir Aukštaitijos integruoto monitorinio stotyse 2009 m.



Pav. 2. Iškritę Pb, Zn, Cr, Ni, Cu, Cd, As, Fe, Mn, Hg ir B(a)P mėnesiniai kiekiai ( $\mu\text{g}$ ) į žemės paviršiaus kvadratinį metrą Žemaitijos ir Aukštaitijos integruoto monitorinio stotyse 2009 m.

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 į m<sup>2</sup> 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 į m<sup>2</sup> 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 [4] duomenys.



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

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

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

Elementas	Žemaitijos IMS	Aukštaitijos IMS
<b>Pb</b>	<b>0,870</b>	-0,278
<b>Zn</b>	0,394	0,136
<b>Mn</b>	0,498	0,155
<b>Cr</b>	0,417	-0,262
<b>Ni</b>	<b>0,732</b>	0,243
<b>Cu</b>	0,436	-0,267
<b>Fe</b>	-0,083	0,153
<b>Cd</b>	<b>0,840</b>	-0,167
<b>As</b>	0,433	-0,261
<b>Hg</b>	<b>0,717</b>	<b>0,714</b>
<b>B(a)P</b>	-0,063	0,308

Kaip matoma iš atliktų tyrimų rezultatų benz(a)pireno koncentracija kito plačiame intervale 0,010-0,047 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  Aukštaitijos IMS krituliuose, bei intervale 0,04-0,123 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  Žemaitijos IMS krituliuose. Vidutinė benz(a)pireno koncentracija, paskaičiuota pagal kritulių kiekį, Aukštaitijos IMS buvo nustatyta lygi 0,010  $\pm$  0,013 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ , o Žemaitijos IMS - 0,022  $\pm$  0,034 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ . Benz(a)pireno srautas į žemės paviršių buvo didesnis Žemaitijos IMS. Jis kito nuo 0,384 $\mu\text{g m}^{-2}$  mėn<sup>-1</sup> iki 1,153 $\mu\text{g m}^{-2}$ mėn<sup>-1</sup>, esant vidutinei mėnesinei vertei 0,660  $\pm$  0,230 $\mu\text{g m}^{-2}$  mėn<sup>-1</sup>. Benz(a)pireno srautas Aukštaitijos IMS monitoringo stotyje kito nuo 0,075 iki 0,875  $\mu\text{g m}^{-2}$  mėn<sup>-1</sup>, esant vidutinei srauto vertei 0,368  $\pm$ 0,273  $\mu\text{g m}^{-2}$ mėn<sup>-1</sup>. Atitinkamai metinė žemės paviršiaus apkrova benz(a)pirenu Aukštaitijos IMS buvo lygi 4,421 $\mu\text{g m}^{-2}$ , o Žemaitijos monitoringo stotyje ji buvo 44,2% didesnė ir lygi 7,922  $\mu\text{g m}^{-2}$ . 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-kovo 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 78%, o Žemaitijos IMS tik apie 35%, kas rodo tų stočių neadekvatų išsidėstymą policiklinių aromatinių angliavandenilių taršos šaltinių atžvilgiu.

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

Šaltas periodas (spalis- balandis)		Šiltas periodas (gegužė-rugsėjis)	
Aukštaitijos IMS	Žemaitijos IMS	Aukštaitijos IMS	Žemaitijos IMS
0,546 $\pm$ 0,218	0,773 $\pm$ 0,235	0,120 $\pm$ 0,045	0,503 $\pm$ 0,098

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 dėsninumus, reikia pabrėžti, kad dauguma organinių junginių tame tarpe ir didesnio molekulinio svorio PAA yra aeroliniai, atmosferoje susiję su dalelėmis mažesnėmis nei 1 $\mu\text{m}$ , be to, aeroliniai PAA yra praktiškai netirpūs vandenyje. Jų išsivalymo iš atmosferos mechanizmai yra sudėtingi ir dar menkai ištirti. Šis tyrimas parodė, kad nėra koreliacinio ryšio tarp benz(a)pireno srauto į žemės paviršių ir kritulių kiekio ( $r = -0,168 \div 0,310$ , kai  $n=12$ ). 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 Masačusetos įlankoje [29]. Kai kuriuose darbuose yra nustatyta, kad šlapias PAA nusėdimas sudaro mažesniąją viso atmosferos srauto dalį, apie 13-16% [30]. 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]. Panašus benz(a)pireno srautas į žemės paviršių, kaip ir Aukštaitijos IMS monitoringo stotyje, buvo nustatytas ir Preilos foninių tyrimų stotyje 2009 metais, čia jis kito nuo  $0,100\mu\text{g m}^{-2}\text{ mėn}^{-1}$  iki  $0,854\mu\text{g m}^{-2}\text{ mėn}^{-1}$ , esant vidutinei reikšmei  $0,377\pm 0,261\mu\text{g m}^{-2}\text{ mėn}^{-1}$ . Lyginant 2007, 2008 ir 2009m. 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 2009 m. lėmė tai, kad oro masės, iš kurių krituliais išplaunami sunkieji metalai, vakarų Lietuvoje yra labiau užterštos nei rytų Lietuvoje.

Žemės paviršiaus apkrova gyvsidabriu didesnė rytinėje Lietuvos dalyje, ką patvirtina ir gyvsidabrio koncentracijos samanose matavimai.

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 2007–2009 m kritulių duomenis. Pagrindinė priežastis – didelė oro masių trajektorijų kaita bei kritulių nereguliarumas.

Nustatyta, kad benz(a)pireno srautas į žemės paviršių kito nuo  $0,075$  iki  $0,875\mu\text{g m}^{-2}\text{ mėn}^{-1}$  Aukštaitijos IMS ir nuo  $0,384$  iki  $1,153\mu\text{g m}^{-2}\text{ mėn}^{-1}$  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 2006-2009 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 (atsakant į techninės užduoties 4 punktą).



## *Literatūra*

1. 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.
2. Nriagu J. O., Pacyna J. M. (1988). Quantitation assessment of worldwide contamination of air, water and soil by trace elements. *Nature*, 333, 134-139.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. D. Čeburnis. (1997) Qualitative and quantitative estimation of atmospheric trace metal deposition. PhD thesis, Institute of Physics, Vilnius, Lithuania.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. P.Schuster, D.Krabbenhof, D.Naftz et al. (2002) Atmospheric mercury deposition during the last 270 years: a Glacial ice core record of natural and anthropogenic sources.

13. N.Pirrone (2001) Mercury research in Europe: towards the preparation of the air quality directive. *Atmospheric Environment* 35, 2979-2986.
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. Mikelinskienė, 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. W. Salomons, U. Förster. (1984) Metals in the hydrocycle. Springer-Verlag. 352 p.
28. 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.
29. 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.
30. 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).