

VILNIAUS UNIVERSITETAS
EKOLOGIJOS IR APLINKOTYROS CENTRAS

SANDRA VADAKOJYTĖ

**Sunkieji metalai (Fe, Pb, Cd, Cu)
Saimaa ežero (Suomija)
hidrosistemos atskirose litoralės
zonose**

Magistrinis darbas
(Ekologija)

Moksliniai vadovai:
Dr., J.Virkutytė
Doc., S.Sinkevičius

VILNIUS, 2006

Turinys

Įvadas.....	3
1. Darbo tikslas ir uždaviniai.....	4
2. Literatūros apžvalga.....	5
2.1 Sunkieji metalai – bendroji apžvalga.....	5
2.1.1 Švinas.....	10
2.1.2 Geležis.....	12
2.1.3 Varis.....	13
2.1.4 Kadmis.....	14
2.2 Sunkiųjų metalų tyrimai Lietuvoje.....	15
2.3 Suomija.....	19
3. Tyrimų medžiaga ir metodai.....	21
4. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas.....	25
Išvados.....	41
Summary.....	42
Literatūra.....	43
Priedai.....	46

Ivadas

Mūsų gyvenamoji aplinka - gyvoji ir negyvoji gamta yra labai trapi ir pažeidžiama. Grimsta praeitin vadinamasis „laukinis turizmas“, skatinęs užkariauti gamtą, šiandienos žmogus turėtų įprasti lankytis ir gyventi gamtoje nedarydamas jai žalos, keliaudamas mokytis iš pačios gamtos. Gamtinei aplinkai turi įtakos transporto, pramonės įmonių, šiluminių bei atominių elektrinių ir katilinių tarša, bei iš visur atnešami rūgštūs lietūs, buitinės atliekos. Žemdirbiai augindami augalus tręšia dirvą mineralinėmis ir organinėmis trąšomis, o nuo augalų ligų ir kenkėjų naudoja pesticidus. Šios priemonės ne tik didina žemės ūkio augalų derlių, bet ir teršia aplinką. Tarp daugelio cheminių teršalų ypatingą vietą užima sunkieji metalai. Jie pasižymi ilgalaikiu ir įvairiapusišku toksiniu poveikiu, keliančiu rimtą grėsmę gyvajai gamtai ir žmonių sveikatai, o jų migracijos aplinkoje kasmet didėja. Dalyvaudami vandens apytakos rate, jie daro tiesioginį poveikį augalams, patekdami į jų audinius, o vėliau su augaliniu maistu tiesiogiai arba su gyvūlininkystės produkcija - į žmogaus organizmą sukeldami mažakraujystę, hepatitą, encefalopatiją, paralyžių, sutrikdo kvėpavimą ir kt. Sunkiųjų metalų neigiamas poveikis dažnai nepastebimas, nes pokyčiai organizme išryškėja po kelerių ar net kelių dešimčių metų, kartais jie pasireiškia tik kitoms kartoms. Dažniausiai, dėl tokių pasėkmių sunkiųjų metalų tarša susirūpinama per vėlai. Nors šių dienų pramonėje taikomos naujausios apsaugos ir valymo sistemos, bet tokio tipo užterštumas gana dažnas, ypač teritorijose, kuriose įsikūrę metalurgijos, medienos perdirbimo ar kitos įmonės.

1. Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas – nustatyti Saimaa ežero (Suomija) hidrosistemos atskirų litoralės zonų užterštumą sunkiaisiais metalais (Fe, Pb, Cd, Cu), jų sklaidą ir galimą pavojų ekosistemos būklei.

Darbo uždaviniai:

1. Nustatyti sunkiųjų metalų (Fe, Pb, Cd, Cu) kiekį litoralės zonose;
2. Įvertinti jų išsiplovimo galimybes;
3. Įvertinti jų keliamą pavojų.

2. Literatūros apžvalga

2.1 Sunkieji metalai – bendroji apžvalga

Sunkieji metalai - grupė periodinės elementų lentelės elementų nuo vario iki švino, kurių atominė masė yra tarp 63,546 ir 200,590, o tankis didesnis nei 4 g/cm³. Gyviems organizmams yra reikalingi labai maži kai kurių (kobalto, vario, mangano, stroncio ir cinko) sunkiųjų metalų kiekiai, tačiau dideli šių metalų kiekiai gali būti žalingi. Kiti sunkieji metalai - gyvsidabris, švinas ir kadmis neturi žinomo gyvybiškai svarbaus ar naudingo poveikio organizmams, o jų sankaupos žinduolių organizmuose gali sukelti sunkias ligas (http://lt.wikipedia.org/wiki/Sunkusis_metalas).

Ilgą laiką manyta, kad į orą ar vandenį patenkantys teršalai prasiskiedžia ir jų kenksmingumas sumažėja. Tačiau taip nėra. Biologiškai neskaidomi arba sunkiai skaidomi teršalai, kaip antai, radioaktyvios medžiagos, sunkieji metalai, pesticidai, su maistu patekę į gyvus organizmus, įsijungia į ekosistemos mitybinį tinklą ir kaupiasi mitybos grandinėse. Oro, vandens ar maisto užterštumas (taršos laipsnis) nustatomas lyginant juose rastą teršalo kieki su didžiausia leistina koncentracija (DLK). Kadangi vienos cheminės medžiagos, teršiančios aplinką, yra labiau pavojingos, kitos - mažiau, jų didžiausios leistinos koncentracijos skiriasi. Jų dydį nustato mokslininkai, tiriantys skirtingų teršalo koncentracijų poveikį gyviems organizmams - augalams, žuvims, žiurkėms, vėžiukams ir kt. Teršalo kiekis, kuris jau nebesukelia neigiamų pakitimų tiriamuose organizmuose, yra didžiausia leistina koncentracija (Ovčnikovas, Šichanova, 1987).

Pagal pavojingumą gyvam organizmui sunkieji metalai yra išsidėstę taip: Hg, As, Cu, Cd, Zn, Cr, Mn, Fe, Ti, Pb, o kancerogeninis bei mutageninis jų poveikis priklauso nuo koncentracijos ir gali pasireikšti ne iš karto, bet po tam tikro laiko. Mikroelementų stygius ar perteklius dirvožemyje sąlygoja vandens ir augalų cheminę sudėtį. Dėl to žmonėms ir gyvūnams gali atsirasti būdingų ligų, pasireiškiančių medžiagų apykaitos sutrikimais. Pvz., švinas pažeidžia nervų sistemą, stroncis sukelia kremzlinio ir kaulinio audinio distrofiją. Šiuo metu sukaupta pakankamai duomenų, bylojančių apie užteršto dirvožemio neigiamą įtaką augalams, gyvūnams ir žmogui. Šis poveikis perduodamas per mitybines grandines: per augalus, auginamus užterštame dirvožemyje, vandenį, gyvūnų mėsą arba pieną, kurie buvo šeriami

užterštais augalais arba girdomi užterštu vandeniu. Įrodymui pakaktų vieno pavyzdžio; tiriant sunkiųjų metalų kiekį dirvožemyje aplink spalvotosios metalurgijos įmonę, buvo rasti padidėję švino, vario, cinko ir kitų metalų kiekiai. Gyvulių, besiganiusių šioje teritorijoje, kauluose švino kiekis viršijo leistiną 20 kartų, kepenyse – 18 kartų, o raumenyse – 27 kartus. Sunkiaisiais metalais užterštų regionų dirvožemyje šių metalų koncentracija gali būti labai didelė.

Pasaulyje pastaraisiais metais sunkiaisiais metalais itin susidomėta, kadangi, padidėjus jų koncentracijai dirvožemyje, buvo įrodyti gyventojų apsinuodijimo ir net mirties faktai. Atskleista daug apsinuodijimų dėl aplinkos užteršimo švinu, gyvsidabriu, kadmiumu. Pavyzdžiui, Japonijoje ryžių laukai buvo užteršti rūdymo, kuriame buvo kasamos švino, kadmio, cinko rūdos, vandenimis. Dėl to kadmio kiekis gyventojų paros maisto racione padidėjo 10 kartų. Be to, Japonijoje dar nepamiršta sunkaus laikmečio, kai dėl didelio gyvsidabrio ir kadmio kiekio, išmesto pramonės įmonių į Manomatos įlanką bei Agono upę, žuvyse susikaupė jų kiekiai, tūkstančius kartų viršijantys leistiną foną. Pasėkmės liūdnos – sunkiai apsinuodijo 1200 žmonių. Sunki nelaimė įvyko ir Irake, kai suvalgę duonos, kuri buvo iškepta iš grūdų, apdorotų gyvsidabrio fungicidais (į kurių sudėtį įėjo ir švinas), į ligoninę pateko 6500 žmonių, iš jų 495 mirė.

Sunkieji metalai į aplinką patenka ir kartu su pramonės įmonių atmosferos teršalais ir kietomis atliekomis. Itin daug atliekų susikaupia galvaninių cechų šlame, kuris paprastai išvežamas į sąvartynus. Tokį šlamą reikia išdžiovinti ir, jei galima, sudeginti. Jeigu to padaryti negalima, jį reikia saugoti specialiai įrengtose talpose. Kitaip sunkieji metalai lengvai praeina molio ir kitus sluoksnius ir gali patekti į gruntinius ir požeminius vandenis. Jų plitimą palengvina pavasario polaidžio vandenys ir rūgštūs lietūs. Tik esant nedidelėms sunkiųjų metalų koncentracijoms, atliekas leidžiama naudoti rekultivacijai.

Baisi rykštė yra autotransporto išmetamos kenksmingos medžiagos. Intensyvaus eismo keliai, įskaitant ir abipus jų esančią teršalų veikiamą zoną, sudaro apie 10% mūsų respublikos teritorijos, kurią intensyviai teršia transportas. Išilgai automagistralių ir didesnių kelių dirvoje kaupiasi autotransporto išmetamas švinas ir kiti sunkieji metalai. Jie daugiau negu trečdaliu sumažina pakelėse augančių žemės ūkio kultūrų derlių ir pablogina kokybę. Automobilio išmestas švinas į žmogaus

organizmą patenka ne tik su oru, daržovėmis, augančiomis prie kelio, bet ir su karvės, ėdančios pakelės žolę, pienu. Šio metalo, kaip ir pesticidų sankaupos mitybos grandinėse ir žmogaus audiniuose gali pasiekti mirtinas dozes. Švinas jungiasi su hemoglobinu, todėl žmogaus organizmas blogiau aprūpinamas deguonimi, sutrinka jo medžiagų apykaita, virškinimo organų ir nervų sistemos veikla. Nustatyta, kad vairuotojų, automechanikų ir autoinspektorių audiniuose švino aptinkama net 1,5 karto daugiau negu kitų miesto gyventojų organizmuose (Ovčnikovas, Šichanova, 1987). Tam tikrose Žemės regionuose jų koncentracija dirvožemyje yra nuo 100 iki 1000 kartų didesnė už gamtinį foną. JAV atlikti tyrimai parodė, kad kadmio, nikelio, švino ir cinko koncentracija dirvožemyje 32 m atstumu nuo automagistralių net 10 – 15 cm gylyje gerokai viršydavo leistiną lygį. Tokiame dirvožemyje augančioje žolėje taip pat susikaupia labai daug švino ir cinko. Lenkų mokslininkų duomenimis, 1 kg pakelėse augančios žolės randama net 250 mg švino (http://lt.wikipedia.org/wiki/Wikipedia:Naudingi_resursai/Sunki%C5%B3j%C5%B3_metal%C5%B3_poveikis_%C5%BEmogaus_organizmu).

Sunkiųjų metalų patekimą į žmogaus organizmą sąlygoja ne tik dirvožemio, oro bei vandens šaltinių užteršimas. Žmonės dažnai kontaktuoja su retais metalais tiesiog savo darbo vietoje, nes radiotechnika, puslaidininkų gamyba, laivų statyba, chemijos pramonė reikalauja vis naujų metalų lydinių bei medžiagų, atsparių aukštos temperatūros, korozijos, agresyvių cheminių junginių poveikiui. Specifišku lėtiniu poveikiu pasižymi gyvsidabris, kadmio, manganas, švinas ir kt. Ūmūs klinikiniai reiškiniai paprastai atsiranda paveikus dideliame teršalų kiekiui. Esant nedideliame sunkiųjų metalų koncentracijai, pasireiškia lėtinis nespecifinis veikimas. Žmonėms ir gyvūnams pažeidžiama centrinė ir periferinė nervų sistemos, sutrinka kraujodaros organų bei vidaus sekrecijos liaukų ir kt., veikla. Nustatyta, kad, be nuodingo poveikio, sunkieji metalai sutrikdo ir lytinę funkciją. Jie pagreitina aterosklerozę, piktybinių navikų atsiradimą, pažeidžia genetinį aparatą. Lytines ląsteles veikia kadmio, cinkas, chromas, nikelis, švinas, gyvsidabris. Sunkiųjų metalų neigiamas poveikis dažnai nepastebimas, nes pokyčiai organizme išryškėja po kelerių ar net kelių dešimčių metų, kartais jie pasireiškia tik kitoms kartoms. Taigi daugelis metalų kaupiasi organizme ir vėliau pasireiškia kancerogeniniu, mutageniniu, gonadotropiniu ir embriotoksiniu veikimu.

Sunkiųjų metalų poveikis organizmui priklauso ne tik nuo jų koncentracijos aplinkoje, bet ir nuo tarpusavio santykio, migracinės formos ir kiek jų lengvai įsisavinama. Dabar laikomasi nuomonės, kad sunkieji metalai yra patvarūs teršalai. Jeigu daugelis organinių teršalų, fotooksidų gamtoje suira, tai minėtų metalų natūrali gamtinė aplinka suskaldyti ir sunaikinti negali. Jie gali būti arba tik praskiedžiami, arba įjungiami į laikinus santykinai nepavojingus kompleksus. Suirus tokiems kompleksams, sunkieji metalai vėl pasklinda aplinkoje ir tampa pavojingi gyviems organizmams. Todėl svarbu, kad jie į aplinką iš viso nepatektų, priešingu atveju vienokiu ar kitokiu keliu pateks į žmogaus organizmą (http://lt.wikipedia.org/wiki/Wikipedia:Naudingi_resursai/Sunki%C5%B3j%C5%B3_metal%C5%B3_poveikis_%C5%BEmogaus_organizmui).

Mažai teršiamose teritorijose sunkiųjų metalų kiekis dirvožemyje priklauso nuo dirvožemio uolienu mineraloginės sudėties, jų kilmės, sunkiųjų dalelių kiekio, įvairių dirvožemio savybių (dirvožemio reakcijos, humusingumo, kalkingumo ir kt.).

Augalija - vienas iš svarbiausių biosferos komponentų: saugo dirvožemį nuo erozijos, teikia žaliavą ūkiui, reguliuoja vandens apytaką dirvoje ir atmosferoje, palaiko rekreacinę pusiausvyrą ir atlieka daugybę smulkesnių funkcijų. Tyrinėtojai mano, kad augalai iš dirvožemio kaupia ir reikalingus, ir nereikalingus elementus, vadinamus potencialiai toksiškais. Pagal kiekį augalinėje medžiagoje sunkieji metalai skirstomi į 4 grupes: padidintos koncentracijos elementai – Fe, Sr, Mn, Zn, vidutinės – Cu, Ni, Pb, Cr, mažos – Mo, Cd, Se, Co ir labai mažos – Hg. Ypač aktyvi kadmio bioakumuliacija augaluose aiškinama jo dideliu judrumu ir cheminių savybių panašumu į cinką. Kadmio, kaip cheminis cinko analogas, dalyvauja daugelyje biocheminių procesų (Mažvila, 2001). Metalai toksiški augalams: didelės koncentracijos sutrikdo augimą. Jų fitotoksiškumas priklauso nuo daugelio sąlygų, dirvožemio veiksnių: pH, organinės medžiagos kiekio, mainų katijonų gebos, kritulių, augalo biologinių savybių ir kt. (Eriksson et al., 1990). Sunkiųjų metalų kaupimuisi augaluose didžiausią įtaką turi jų rūšis, taip pat augimo sąlygos ir išsivystymo tarpsnis. Augalų geriausiai pasisavinama sunkiųjų metalų forma – mainų. Iširta, kad sunkiųjų metalų patekimas į augalus didėja šia tvarka: Cd>Pb>Zn>Cu ir priklauso nuo jų judrumo ir kiekio dirvožemyje, tačiau patikimo ryšio tarp jų kiekio dirvožemyje ir augaluose nerasta. Pagal turimą informaciją, kalkinimą šiuo metu

galima laikyti viena iš efektyviausių ir realiausiai įvykdomų dirvožemių užterštumo sunkiaisiais metalais detoksikacijos priemonių. Tyrinėtojų teigimu, daugiausiai sunkiųjų metalų į daržovių šaknis patenka iš dirvožemio, o į jų lapus – iš atmosferos (Van Hullebusch et al., 2005; Das et al., 1995).

Dirvožemyje leidžiamas toks teršiančios medžiagos kiekis, kuris tiesioginiame kontakte su žmogumi ar vienu iš migracijos kelių (kaip dirvožemis – augalas – žmogus ir t.t.) neturi neigiamo poveikio žmogaus sveikatai. Dirvožemiai pagal užterštumo cheminėmis medžiagomis laipsnį skirstomi į: 1) labai užterštus, 2) vidutiniškai užterštus, 3) mažai užterštus. Labai užteršti yra tokie, kuriuose leidžiamo elemento kiekiai viršija DLK 3-4 kartus. Vidutiniškai užterštuose – elementų kiekis DLK viršija 2 kartus, mažai užterštuose – kiekis neviršija DLK, bet yra didesnis už foną. Taip pat pastebėta, kad esant dideliam ar vidutiniam užterštumui vienu metalu, vyksta lengvesnė bei intensyvesnė ir kitu metalų absorbcija (1 lent.). Tačiau šis dėsniumas taip pat priklauso nuo dirvožemio ir klimato sąlygų, ko pasekoje išryškėja sunkiųjų metalų tarpusavio sąveikos.

1 lentelė. Sunkiųjų metalų tarpusavio sąveika („+“ - sinergizmas, „-“, - antagonizmas, „±“ - gali būti sinergizmas arba antagonizmas, „?“ - gali būti antagonizmas, „x“ - sąveika nežinoma).

x	Cd	Pb	Cu	Fe	Zn
Cd	x	+	±	±	+
Pb	+	x	x	±	?
Cu	±	±	x	+	-
Fe	±	+	±	x	?
Zn	+	?	x	-	x

Sinergizmas – tai, kada esant aplinkoje dviems arba daugiau elementų vienas padeda kitam patekti į augalus ir jų poveikis būna stipresnis negu vieno iš jų. Tai kadmio ir švino, kadmio ir cinko, švino – kadmio, švino – geležies, geležies – vario ir cinko – kadmio. Antagonistų tarp sunkiųjų metalų, kurie trukdo vienas kitam patekti į augalus ir slopina jų neigiamą poveikį, yra nedaug: geležis – cinkas, cinkas – varis. Tarp kai kurių sunkiųjų metalų gali būti nevienoda sąveika, tai priklauso nuo aplinkos sąlygų (Eriksson, 1988; Mažvila, 2001).

Sunkieji metalai nustatomi šiais metodais: kolorimetriniais, elektrocheminiais, radioaktyvaciniais, spektriniais. Pastarieji ypač populiarūs – emisinė spektrinė analizė, optinė emisinė spektrometrija bei atominė absorbcinė spektrometrija. Atominė absorbcinė spektrometrija yra vienas iš labiausiai paplitusių instrumentinių metodų, naudojamų sunkiesiems metalams nustatyti dirvožemyje ir augaluose. Atominės absorbcijos spektrometrijos metodo esmė yra atitinkamo bangos ilgio spinduliavimo rezonansinio sugėrimo efektas, kuomet pereinant spinduliavimui per tiriamojo mėginio atomų garus nustatomojo elemento laisvieji atomai sugeria dalį spinduliavimo. Šis metodas buvo pasiūlytas 1955 m austrų mokslininko Alano Uolšemo, o 1962 m jo įkūrta firma „Techtron“ jau pagamino pirmą seriją atominės absorbcijos spektrometrų AA-2 (Mossop et al., 2003; Mažvila, 2001).

2.1.1 Švinas

Švinas - melsvai baltas, minkštas sunkusis metalas. Ore greitai pasidengia plonu oksido sluoksniu, kuris apsaugo nuo tolimesnės oksidacijos. Švinas su vandeniu nereaguoja, bet kartu veikiant vandeniui ir orui švinas ardomas ir susidaro švino hidroksidas. Praskiestose druskose ar sieros rūgštyje švinas beveik netirpsta, nes švino druskos labai mažai tirpios. Bet gerai tirpsta azoto rūgštyje, o esant oro ir acto rūgštyje. Be to, švinas tirpsta šarmuose sudarydamas plumbatus. Visi švino junginiai yra nuodingi (Mažvila, 2001).

Vidutiniškai 20 tūkstančių tonų švino kasmet sunaudojama gaminti akumuliatoriams arba švino suriko forma krištolo pramonėje. Gaminamas bei perdirbamas ir kaip prieškorozinis pigmentas. Švino suriko dažai yra reikalingi tik kai kuriais atvejais, pavyzdžiui, apsaugoti nuo korozijos ilgalaikiams plieno statiniams (tiltams ir panašiai). Aplinka teršiama ir per šiukšlių deginimo įrenginius, kur deginamos švino turinčios atliekos (kapsulės, tūbelės, kai kurios sintetinės medžiagos, prieškoroziniai dažai ir kt.). Metalurgijos pramonės, šviną perdirbančios įmonės ir kuro įrenginiai irgi prisideda prie aplinkos teršimo švinu bei švino junginiais. Dulkių pavidalo arba tirpios formos švinas ir jo junginiai yra ypač stiprus aplinkos nuodas. Sanuojant senus plieno statinius, juose gali susidaryti didelis kiekis švino dulkių.

Kitas švino taršos šaltinis yra automobilių transportas. Benzinui švinas naudojamas kaip antidetonuojanti priemonė (tetraetilo švinas). 75 proc. esančio

benzine švino kartu su automobilio išmetamomis dujomis patenka į aplinką. Be to, švino į aplinką patenka, skaičiuojant 1 kg sausųjų medžiagų, su nuotekomis – 50 – 3000 mg, fosforo trąšomis – 7 – 225 mg, kalkinėmis medžiagomis – 20- 1250 mg, azoto trąšomis – 2-27 mg, organinėmis trąšomis – 6,6 – 15 mg, pesticidais – 60 mg. Ore aptinkama 0,2 – 13000 mg/m³ (Mažvila, 2001). Ypač išsiskiria švino kiekiu šalys, kur išvystyta metalurgijos pramonė (Rusija, Japonija, Suomija, Vokietija ir kt.).

Švinas kaip ir kiti sunkieji metalai susikaupia dumblėse, nuosėdose ir tokiu būdu kenkia aplinkai. Senuose statiniuose, kuriuose geriamasis vanduo dar tiekiamas švininiais vamzdžiais, švino kiekis gali viršyti leistiną normą.

Kaip jau minėta, dirvožemyje švinas mažai judrus oksidacinėje neutralioje – šarminėje terpėje, nes esant pH>6,0 iškrenta švino hidroksido pavidalu. Redukcinėmis sąlygomis yra inertiškas. Švinas su humusu sudaro pastovius kompleksinius junginius. Judriosios švino formos dirvožemyje tesudaro tik apie 1,5 %, o potencialiai judriosios – iki 10 – 18 %.

Švinas augalams pradeda kenkti kai susikaupia dideli jo kiekiai – 100 - 200 mg/kg⁻¹. Ypač jis kenksmingas rūgščiuose (pH<5,0), neužmirkusiuose dirvožemiuose (Kadūnas ir kt., 1999; Mažvila, 2001). Į augalus, gyvūnus bei žmonių organizmus švinas patenka per maistą. Sąlygiškai aukšta koncentracija aptinkama vidaus organuose. Be to, daugiau švino yra daržovėse, kurių didelis lapų paviršius. Švinas gali sukelti chronišką poveikį kraujui ir nervų sistemai. Chroniškas apsinuodijimas švinu iki šiol buvo pastebimas darbo vietose ir pasireiškia mažakraujyste, apetito pablogėjimu, virškinimo ir inkstų sutrikimais. Rizikos grupei priskiriami ir vaikai, kuriems žaidžiant lauke iškyla pavojus, kad į organizmą pateks švino turinčių transporto dulkių. Tai grupei priskiriamos ir nėščios moterys dėl embrionui daromos žalos. Jau dabar dėl aplinkoje esančios koncentracijos atitinkamų grupių žmonių (policininkų, autobusų vairuotojų ir kitų su transportu susijusių asmenų) kraujyje nustatytas švino kiekio padidėjimas. Švino kiekis kraujyje priklauso nuo gyvenamosios vietos, miesto ar kaimo gyventojams vidutiniškai 10 ug 100 ml kraujo. Aukščiausia riba, neturinti poveikio sveikatai, galima: vaikams ir moterims 15 ug 100 ml, ir vyrams 20 ug 100 ml (Baltrėnas ir kt., 1996).

Švinas priskiriamas I - ajai toksiškumo klasei. DLK – 0.04 mg/l (<http://www.lenntech.com/WHO's-standards.htm>). Sukelia žmogaus ir gyvulių organizmuose mažakraujystę, hepatitą, encefalopatiją, paralyžių, nukenčia kaulai (Kadūnas ir kt., 1999).

2.1.2 Geležis

Geležis - sidabriškai pilkas, blizgus metalas. Jis - didžiausią Žemės dalį pagal masę sudarantis elementas (34,6 %), taip pat sudaro 4,65 % Žemės plutos masės. Iki 769 °C geležis yra feromagnetikas, o kai temperatūra aukštesnė – paramagnetikas. Tai plastiškas metalas, kalus, lengvai štampuojamas ir valcuojamas. Svarbiausi mineralai magnetitas ir hematitas sudaro geležies rūdos telkinius. Geležis ir jos lydiniai yra plačiausiai naudojamas metalas (jie sudaro 95 % visų metalinių gaminių masės). Toks populiarumas susijęs su geležies santykinu pigumu ir tvirtumu, dėl kurio ją galima panaudoti įvairiose srityse, įskaitant automobilių pramonę, laivų statybą, statybinių konstrukcijų gamybą (<http://lt.wikipedia.org/wiki/Gele%C5%BEis>). Ne tik pramonėje geležis plačiai naudojama, ji taip pat yra neatsiejama gyvojo pasaulio dalis. Šis metalas – būtina sąlyga chlorofilui susidaryti augaluose. Tačiau ir chlorofilo neturintiems augalams geležis taip pat reikalinga, nes ji dalyvauja augalų oksidaciniuose – redukciniuose, taip pat kvėpavimo procesuose – įeina į kai kurių fermentų sudėtį. Pačiuose augaluose geležis mažai judri, nes įeina į didelio molekulingumo junginius. Dauguma augalų gerai auga, kai jų sausų lapų 1 kg geležies būna 150 – 300 mg, o susikaupus daugiau nei 400 – 500 mg kg⁻¹, geležis pradeda kenkti (Bergman, 1986). Didžiausia leistina geležies koncentracija augaluose 100 - 120 mg/l (http://www.ukmarinesac.org.uk/activities/water-quality/wq1_3.htm; http://www.env-health.org/a/1008?var_recherche=standarts+heavy+metals).

Žmogaus organizme geležies randama apie 4 – 5 g, iš to apie 65 – 70 % geležies įeina į hemoglobino sudėtį ir dalyvauja deguonies apykaitoje, oksidacijos reakcijose; 20 - 25 % geležies yra susijungę su baltymais ir kaip geležies atsarga būna kepenyse. Geležis geriau įsisavinama iš gyvulinių maisto produktų (iki 30 %), blogiau (iki 10 %) – iš augalinių. Paros norma vyrui apie 10 mg, moteriai – apie 15 mg geležies (<http://www.lenntech.com/WHO's-standards.htm>).

2.1.3 Varis

Varis yra raudonai rusvas, plona plėvelė - žalsvai melsva. Yra minkštas (kietumas pagal Brinelį HB 35), kalus. Geras šilumos ir elektros laidininkas, todėl daugiau kaip 50 % vario suvartojama elektrotechnikos pramonėje (folija, laidai, kabeliai, elektriniai kontaktai, iš vario daromos šaldytuvų, šilumokaičių, vakuuminių prietaisų detalės (geras šilumos laidininkas, atsparus korozijai). Varis vartojamas papuošalams gaminti ir dekoratyvinei apdailai. Vario junginiai vartojami pigmentų, insekticidų, mikrotrąšų, katalizatorių gamyboje. Pagal vartojimą varis yra trečias metalas (po geležies ir aliuminio). Chemiškai nelabai aktyvus ir jo neveikia druskos rūgštis bei praskiesta sieros rūgštis, bet esant oro deguonies, jose tirpsta. Labai gerai tirpsta azoto rūgštyje. Sausame ore beveik nesikeičia, drėgname apsitraukia patina — žalia bazinio vario karbonato danga. Kaitinamas ore, sudaro vario oksidus. Varis lengvai jungiasi su halogenais, siera ir selenu. Reaguodamas su cianidais arba amoniaku, sudaro kompleksinius junginius. Visos vario druskos yra nuodingos, kai kurios jų naudojamos augalų apsaugai.

Varis gamtoje vienas iš judresnių elementų, ypač rūgščioje ir oksidacinėje terpėje. Šarminėje redukciniėje terpėje jis yra nejudrus. Geriausiai jį sorbuoja dirvožemio molio dalelės ir dirvožemyje esančios huminės ir fulvorūgštys. Esant dirvožemio pH 5,4 – 6,1 varis iškrenta hidroksidų ir fosfatų pavidalu (Mažvila, 2001). Varis gaunamas, pirometalurgijos būdu perdurbant sulfidines vario rūdas. Sulfidinis vario koncentratas – 12 - 45 % vario, 20 - 40 % sieros ir 10 - 35 % geležies.

Varis yra būtinas daugelio organizmų, tarp jų ir žmonių, gyvybinėms funkcijoms. Kaip ir geležis, varis prisideda prie raudonųjų kraujo kūnelių gamybos ir kraujotakos sistemos, nervų, imuninės sistemos ir kaulų formavimosi. Augalai ima jį iš dirvožemio, žmogus ir gyvūnai gauna su maistu. Žmogui per parą reikia ~ 0,9 - 2 mg vario. Ląstelėse varis jungiasi su baltymais, kai kuriomis organinėmis rūgštimis, yra kai kurių fermentų, hemocianino, hemokupreino, nukleoproteidų komponentas, svarbus oksidacijai ir redukcijai, deguonies apykaitai, skatina kraujodarą kaulų čiulpuose. Dėl vario stokos varpiniai augalai serga chloroze, džiūsta vaismedžių šakų viršūnės, mažėja augalų atsparumas šalčiui, žmogaus ir gyvūnų organizme sutrinka geležies apykaita, kai kurios kitos fiziologinės funkcijos. Didelės vario dozės (DLK – 2 mg/l (http://www.env-health.org/a/1008?var_recherche=standarts+heavy+metals))

stuburiniams gyvūnams sukelia viduriavimą, sutrikdo kvėpavimą, širdies, kepenų darbą, sukelia anemiją (<http://lt.wikipedia.org/wiki/Varis>).

2.1.4 Kadmis

Kadmis - minkštas ir tšsus sunkusis metalas, lengvai tirpstantis azoto rūgštyje ir kiek sunkiau sieros ir druskos rūgštyje. Tai vienas plačiausiai naudojamų metalų. Jis naudojamas atominėje pramonėje, šarminių akumuliatorių gamyboje, įvairių lydinių, dažų, liuminoforų gamyboje, galvaniniuose padengimuose. Ypatingai paplitę švino ir kadmio lydiniai, kurie plačiai naudojami automobilių pramonėje, o taip pat alavo ir berilio lydiniai su kadmiu, kurių lydymosi temperatūra labai maža, bei nepaprastai patvarūs kadmio ir vario lydiniai.

Kadmis į aplinką patenka įvairiais būdais. Su nutekamuoju vandeniu 1 kg sausųjų medžiagų Cd patenka 2 - 150 mg, su fosforo trąšomis 0,1 - 170 mg, azoto trąšomis 0,05 - 8,5 mg. Ore jo yra apie 0,5620 mg/m³ (Gray et al., 1999).

Kadmis priskiriamas mikroelementams, kurie pastoviai randami gyvūnų bei žmogaus organizmuose. Manoma, kad kadmio kaupimasis tam tikruose organuose yra susijęs su jų funkcijomis. Nepaisant to, kad šis elementas būtinas organizmo metaboliniams procesams, didelis jo kiekio patekimas į organizmą nepageidautinas ir veda prie apsinuodijimo. Kadmis priskiriamas I toksiškumo klasei (pasižymi ypač dideliu kancerogeniškumu ir mutageniškumu) ir jo oksidai yra labai toksiškos medžiagos, todėl jų aukščiausia leistina koncentracija jokiu būdu negali viršyti:

- 0,0001 mg/l kadmio oksido (CdO)
- 0,001 mg/l kadmio.

Kitų šaltinių duomenimis kadmio koncentracija negali viršyti 0.003 mg/l (<http://www.lenntech.com/WHO's-standards.htm>; http://www.env-health.org/a/1008?var_recherche=standarts+heavy+metals). Ilgalaikis kadmio ir jo junginių patekimas į organizmą per kvėpavimo takus gali sukelti galvos skausmus, svaigulį, susierzinimą, nemigą, blogą apetitą, pykinimą bei vėmimą, uoslės jautrumo sutrikimus, nosies kraujagyslių trūkinėjimus (kraujavimą), rečiau, sunkų kvėpavimą, kosulį bei skausmus krūtinės srityje. Sveikatos sutrikimai atsiranda todėl, kad kadmis bei jo

oksidai smarkiai sulėtina baltymų apykaitos procesus organizme. Taip pat yra duomenų, kad kadmio poveikis žmogaus organizmui pasireiškia ir tuo, kad žmogus nesugeba įsisavinti B - grupės ir C vitaminų. Kadmio kaupimosi organizme įrodymu galima laikyti kadmio vainikėlius aplink dantų kakliukus - dantys nudažyti šviesiai geltona arba ruda spalva. Tai taip pat gali rodyti lėtinį apsinuodijimą kadmiu (<http://lt.wikipedia.org/wiki/Kadmis>).

Tiriant kadmio patekimą į kviečių grūdus, šiaudus, šaknis nustatyta, kad pačiame augale kaupiasi jo mažai, nes dauguma jo susilaiko šaknyse. Augalai, kurie yra atsparesni Cd pertekliui, sukaupia jo net 2 kartus daugiau nei yra dirvožemyje. Gausėjant Cd - nuo 15,5 iki 50 mg/kg⁻¹ tiesioginio augaluose poveikio nebuvo, tačiau sumažėjo Cu, Fe, Ca koncentracijos (Mažvila, 2001), o padidinus bendrojo kadmio koncentraciją iki 100 - 300 mg/kg⁻¹ sumažėjo kviečių derlius, o cukriniai runkeliai beveik visai sunyko.

2.2 Sunkiųjų metalų tyrimai Lietuvoje

Lietuvoje didžiausias dėmesys skiriamas oro bei vandens taršai sunkiaisiais metalais bei kitomis cheminėmis medžiagomis, tačiau pastarąjį dešimtmetį imta domėtis dirvožemio bei augalijos užterštumu sunkiaisiais metalais. Dirvų tarša labai susijusi su oro užteršimu. Pramonės įmonių zonose ir dideliuose miestuose iš oro nusėdę arba su krituliais iškritę sunkieji metalai, radioaktyvios dulkės, rūgštys keičia dirvos struktūrą, chemines savybes, žudo joje gyvenančius organizmus. Aplink Jonavos gamybini susivienijimą „Achema“ 2 - 4 kilometrų spinduliu išnykę dirvos mikroorganizmai, o 10 - 15 kilometrų zonoje skursta augmenija. Taip pat didelio susidomėjimo sulaukė teritorijos esančios šalia automagistralių, didieji urbanizacijos centrai, kariniai poligonai ir t.t. Mažiau urbanizuotose teritorijose, kurių tiesiogiai neveikia pagrindiniai taršos objektai (pramonė, transportas, buitinės atliekos ir kt.) sunkiųjų metalų kiekis dirvožemyje priklauso nuo dirvožemio uolienu mineraloginės sudėties, jų kilmės, sunkiųjų dalelių kiekio, įvairių dirvožemio savybių (dirvožemio reakcijos, humusingumo, kalkingumo ir kt.). 1999 m sudaryta ir suderinta su tarptautine pagal FAO – UNESKO ISRIC sistematika ir nomenklatūra Lietuvos dirvožemio klasifikacija (Buivydatė, Motuzas, Vaičys, 2001; Buivydatė, Vaičys, Juodis, 1997). Dirvožemio agrocheminės savybės turi netik nemažos įtakos augalų

derliui ir jo kokybei, bet ir sąlygojo sunkiųjų metalų susikaupimą. Dirvožemio rūgštingumas didina sunkiųjų metalų judrumą, organinė medžiaga (humusas turi įtakos sunkiųjų metalų kiekiams). Dirvožemio rūgštėjimas skatina sunkiųjų metalų judriųjų formų pagausėjimą (Bučienė, Antanaitis, Šlepetienė, 2000; Mažvila, 2001). Aplinkos ministerijos Jungtinio tyrimo centro, o intensyvaus karsto regione – viešosios įstaigos „Tatulos programa“ užsakymu 1993 m pradėti naujos agromonitoringų sistemos darbai agrostacionaruose (integruotas monitoringas) – vyraujančių lietuvoje dirvožemių tyrimai. Tiriamos įvairios dirvožemio savybės, nustatomi tirpių 2M NH_4OH sunkiųjų metalų (Cd, Pb, Cu, Fe ir kt.) kiekiai, stebimi pasikeitimai (Bučienė, Antanaitis, Šlepetienė, 2000). Per penkis metus šalies 15-oje dirvožemio rajonų buvo ištirta ir parinkta tolesniems stebėjimams 75 apie 200 ha dydžio plotai su 20 × 20 m dydžio aikštelėmis, iš kurių buvo parinkta apie 170 dirvožemio bandinių tirpių 2M NH_4OH sunkiųjų metalų kiekiams nustatyti. Pagal šiuos duomenis sudaryti Cd, Pb, Cu, Fe ir kt., pasiskirstymo lietuvių dirvožemiuose žemėlapiai.

Sunkiųjų metalų tyrimai Nemuno žemaslėnio polderių pievose yra pirmas Lietuvoje toks išsamus ir kryptingas mokslinis darbas. Tyrimo darbai buvo atlikti 1993 – 1995 metais. Tai dalis mokslinio kompleksinio darbo, kurio tikslas buvo paruošti ekonomiškai ir ekologiškai pagrįstą Nemuno žemaslėnio polderių naudojimo programą. Keturiolikoje Nemuno žemaslėnio vasaros ir šešiuose žiemos polderiuose buvo imami dirvožemio ir žolės mėginiai. Paėmimo vietos buvo su skirtingomis potvynio nešmenų ir migracijos sąlygomis. Žolės mėginiai buvo paimti prieš jų žydėjimą ir, pagal galimybę, vienodos rūšinės sudėties. Dirvožemio ir žolės mėginių paėmimas buvo atliekamas birželio mėnesio pradžioje 2 dienų laikotarpyje. Dirvožemio mėginiai buvo imami iki 2 – 3 cm gylio; kai kur 10 – 12 cm gylio. Žemės ūkio produktų užteršimo nustatymui buvo paimti kopūstų, bulvių, burokų, miežių ir pieno mėginiai. Dirvožemio, žolės, daržovių, pieno mėginiuose buvo nustatyti Cr, Cd, Pb, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe, Co bendri kiekiai (mg/kg). Sunkiųjų metalų nustatymas buvo atliktas Lietuvos agrocheminių tyrimų centre. Jis parodė, kad sunkiųjų metalų užliejamų pievų dirvožemiuose yra 1.5 karto daugiau, nei neužliejamų pievų dirvožemiuose; taip pat iki 2.5 karto daugiau, nei nuo seno ariamose dirvose. Gamtinės kilmės metalai dėl mineralų dūlėjimo išplaunami iš dirvožemių (Fe, Mn ir iš dalies Zn) ir sudaro didžiąją dalį metalų koncentracijos potvynio nešmenyse (95 %

ir daugiau). Realiausią pavojų tokiam užteršimui turi švinas. Pakalnės polderio užliejamoje pievoje jo rasta jau daugiau už DLK. Kituose polderiuose – virš pusės leistino lygio ir tik nedideliame plote mažiau nei trečdalis DLK. Kitų metalų nustatyta daug mažiau. Tarp žolėje ir dirvožemyje susikaupusių metalų yra koreliacinis ryšys. Daržovėse ir piene iš nustatytų sunkiųjų metalų virš normos buvo tik Pb ir Cd koncentracijos (<http://66.249.93.104/search?q=cache:GpuYy6AgZMAJ:www.geo.lt/metrastis/29/PDF/36-0.pdf+sunkieji+metalai&hl=lt&gl=lt&ct=clnk&cd=4>).

Iš technogeninių taršos šaltinių į gamtines ekosistemas patenka dideli kiekiai įvairių teršalų. Vienos pavojingiausių ir ilgalaikį neigiamą poveikį miškų ekosistemoms turinčių medžiagų, kaip žinia, yra sunkieji metalai (SM). Jų sukeltas medžių ligas, miškų sunykimo mastą ar produktyvumo sumažėjimą lengviau nustatyti, tiriant SM kaupimąsi metinėse medžių rievėse. Tyrimo rezultatai parodė, kad SM koncentracija beržo ir pušies medienoje kinta pagal metus ir, kad beržo žievėje SM koncentracijos didesnės nei pušies žievėje. Nagrinėjant SM koncentracijas skirtinguose dirvožemio aplink medžius gyliuose, nustatyta, kad didesnė Pb koncentracija yra paviršiniuose dirvožemio sluoksniuose. Priešvėjinėje pušies pusėje po laja SM koncentracija dirvožemyje didesnė nei pavėjinėje ir didėja, artėjant prie pušies kamieno. Ištyrus SM koncentracijas skirtinguose pušies kamieno aukščiuose pastebėta, kad SM koncentracija didėja nuo šaknų viršūnės link (Butkus ir kt., 2002). Tai pat buvo tyrta, kaip sunkieji metalai kaupiasi karklų audiniuose, juos auginant artimomis natūralioms sąlygomis bei laistant sąvartyno filtratu. Tiriamos sąvartyno filtrato charakteristikos, sunkiųjų metalų koncentracijos dirvožemyje prieš laistymą filtratu ir po laistymo bei sunkiųjų metalų kiekiai karkluose, laistytuose 25 %, vėliau 50 % koncentracijos sąvartyno filtratu. Kairių sąvartyno filtrato pH, BDS5, ChDS beveik nesiskyrė nuo panašių sąvartynų (Suomijoje) filtrato charakteristikų. Tuo tarpu sunkiaisiais metalais Kairių sąvartyno filtratas yra labiau užterštas. Karklų, laistytų sąvartyno filtratu, audinių cheminė analizė parodė, jog ir auginami laboratorinėmis sąlygomis, ir šio eksperimento metu tirtieji karklai Cu, Ni, Pb ir Cr daugiausia kaupė šaknyse. Didžiausi kaupimosi efektyvumo skirtumai, palyginti su kontrole, pastebėti lapuose – 1,3 – 2,1 karto, šaknyse didžiausias skirtumas – 1,5 – nustatytas Cu atveju, tuo tarpu ūgliuose šie skirtumai nėra statistiškai reikšmingi. Taigi, laistant tirtus karklus sąvartyno filtratu, galima auginti palyginti švarią medieną – didžioji dalis metalų sulaikoma šaknyse arba su lapija grįžta į plantaciją. Tačiau reikia atkreipti dėmesį į tai, kad, naudojant karklų plantacijas kaip filtrato išgarinimo bei valymo

metodą, būtina numatyti šaknų pašalinimą iš plantacijos bei užteršto grunto rekultivaciją (Kaunelienė ir kt., 2003).

Lietuvos žemdirbystės instituto Agrocheminių tyrimų centras tyrė sunkiuosius metalus: kadmį (Cd), šviną (Pb), varį (Cu), cinką (Zn), manganą (Mn), geležį (Fe) įvairiuose šalies dirbamų laukų, Kauno ir Panevėžio miestų, prie kai kurių pramonės įmonių, pakelių, Nemuno užliejamų pievų, ilgą laiką skirtingai tręšiamų ir intensyviai pesticidais purškiamų plotų dirvožemiuose (2M HNO₃ ištraukoje), o kai kur ir augaluose bei maisto produktuose (bendrieji kiekiai). Bandyta išaiškinti, kokia yra dirvožemio granulimetrinės sudėties, dirvodarinių uolienu kilmės, humuso kiekio, dirvožemio reakcijos, kalingumo, fosforingumo, karbonatingumo, glėjėjimo bei antropogeninio poveikio įtaka sunkiųjų metalų kiekiams dirvožemyje. Nustatyta, kad šalies dirbamų laukų dirvožemių humusingajame sluoksnyje (0 - 20 cm) Cr yra vidutiniškai 10,7, Cd – 0,46, Pb – 11,9, Cu – 6,9, Zn – 28,5, Mn – 253, Fe – 8209 mg/kg. Jų kiekiai labiausiai priklauso nuo fizinio molio dalelių (< 0,01 mm) kiekio, kiek mažiau – nuo uolienos kilmės, mažiau – nuo reakcijos, humuso bei kalio kiekių. Pramoninių sodų (Pasvalio r. Naradavos ir Aukštikalnių) dirvožemyje vario ir cinko yra žymiai daugiau negu aplinkiniame panašios granulimetrinės sudėties dirbamų laukų dirvožemyje – 0-5 cm sluoksnyje vario kiekis siekė 46,8 - 84,2 mg/kg. Net gausiai kasmet tręšiant mineralinėmis trąšomis (N₂₄₀, PK₁₉₂ kg/ha), sunkiųjų metalų kiekis dirvožemyje bei ganyklų žolėje po 23 metų mažai pasikeitė. Miestuose auginamose daržovėse sunkieji metalai gausiausiai kaupiasi krapuose, bulvėse, burokėliuose ir svogūnuose. Prie autostrados Kaunas - Klaipėda sunkieji metalai daugiausiai kaupiasi skiriamosios žaliosios juostos ir iki 15 - 25 m atstumu abipus kelkraščio medžiuose bei žolėje. Akmenės cemento ir Mažeikių naftos perdirbimo gamyklų poveikio zonoje Pb, Cd, bei Cu labiausiai kaupėsi jų teritorijų ir 5 - 10 km atstumu nuo taršos šaltinių dirvožemiuose, Cd, Pb – jų teritorijų žolėje. Lietuvoje pagamintuose maisto produktuose sunkiųjų metalų kiekiai įvairūs, tačiau daugeliu atvejų neviršija didžiausių leistinų koncentracijų (DLK). Tik 8 - 11 proc. tirtų pieno ir sūrio bandinių pranoko švino bei penktadalyje pieno bandinių – kadmio leistinas normas (Mažvila ir kt., 2001; <http://www.lzi.lt/tomai/73TomasINTREN.html>).

2.3 Suomija

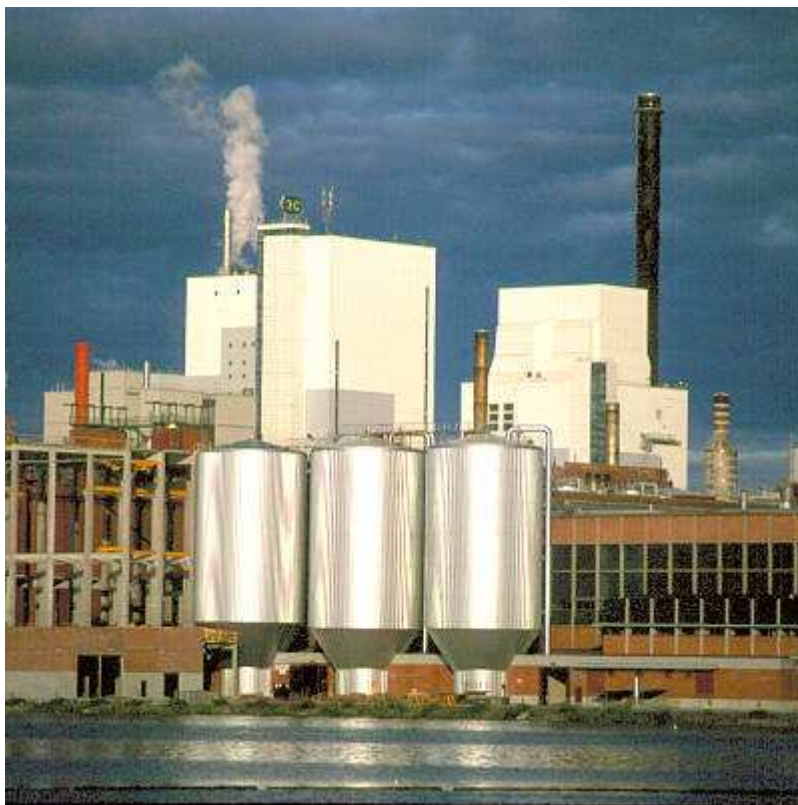
Suomija - miškų ir ežerų, baltųjų naktų (vasarą) bei šiaurės pašvaisčių (žiema) kraštas. Paviršiaus pamatą sudaro Baltijos skydas, kurį daug kartų ardė eroziniai reiškiniai. Kraštas turtingas iškasamų žemės turtų. Yra geležies rūdos, vario, nikelio, titano, volframo, urano, alavo, cinko, aukso ir sidabro. Daug asbesto, grafito ir talko. Suomijos pietryčiuose, netoli Baltijos jūros, yra nuostabi vieta — Suomijos ežerynas. Trečdalyje paviršiaus ploto ten tyvuliuoja ežerai, nors yra vietų, kur vandens daugiau nei sausumos. Šio ežeringojo krašto pietinėje dalyje yra didžiausias Suomijos ežeras Saimaa (1760 km²)(1pav.).



1 paveikslas. Didžiausias Suomijos ežeras – Saimaa.

Miško pramonė sudaro 25 % Suomijos ūkio. Medienos paruošos nuo seno yra vienas pagrindinių jos gyventojų verslų. Mediena naudojama celiuliozės ir popieriaus pramonėje, faneros ir medžio plaušo plokščių gamyboje, taip pat baldų pramonėje. Iš žievės ir atliekų gaminami kuro briketai, juos naudoja chemijos pramonė. Pagal popieriaus ir celiuliozės gamybą Suomija yra tarp pirmaujančių pasaulio valstybių, apie 50 % eksporto sudaro medžio gaminiai. Suomiško plieno bei kitų metalų lydinių produkcija (stogų dengimo lakštai, plakiravimo reikmenys, plieno vamzdžiai, suvirinimo reikmenys ir t.t.) yra sulaukusi pasaulinio pripažinimo, kad net 70 % produkcijos yra eksportuojama į daugiau kaip 60 pasaulio šalių. Kita eksportuojama

produkcija - kėlimo mašinos, elektros ir elektronikos gaminiai, įvairiašakė chemijos pramonės produkcija (Dijokienė, 2002; Januškis, 1998). Chemijos pramonės sektorius Suomijoje yra trečias pagal dydį, po miškų, metalurgijos ir inžinerijos sektorių. Ji gamina milžiniškus kiekius produkcijos, kurią naudoja kiti sektoriai, ypač miškų pramonė ir žemės ūkis. Taip pat kitus produktus – plastiką, chemikalus, dažus, alyvas, farmacines priemones, kurą. Naujos biotechnologijos susilaukia didžiulio dėmesio, todėl jų vystymasis spartus. Daugiau kaip 90 % Suomijos biocheminių kompanijų įsikūrė po 1990 m, o net 10 % geriausių biochemine veikla užsiimančių kompanijų Europos mastu yra būtent Suomijoje (<http://www.maptown.com/geos/finland.html#Econ>). Didžiosios geležies apdorojimo bei medienos apdirbimo įmonės įsikūrė dar 19 amžiaus pradžioje, vietose, nenutolusiose nuo pigios energijos šaltinių. Tuo laiku pastatytos pajėgios hidroelektrinės, šalia kurių įsikūrė pramonės grandai (tokie kaip UPM-Kymmene Lapenrante ir Stora-Enso Imatroje įsikūrusios ant pietinio Saimos kranto), kurios yra vienos iš didžiausių Europoje iki šiol (2 pav.). Pastaraisiais dešimtmečiais ypač susidomėta pramonine tarša ežeringiausiuose Suomijos rajonuose. Nors apribota gamyba, įrengtos moderniausios valymo sistemos, tačiau tarša (ypač sunkiaisiais metalais) daugelyje vietų vistiek viršija leistinas normas ([http://66.249.93.104/search?q=cache:0FkLYPsmtS4J:sea.helcom.fi:15037/dps/docs/documents/Land-ased%2520Pollution%2520Group%2520\(HELCOM%2520LAND\)/LAND%25207/6-9%2520BAT%2520by%2520Fin.pdf+industry+finland+steel&hl=lt&gl=lt&ct=clnk&cd=5](http://66.249.93.104/search?q=cache:0FkLYPsmtS4J:sea.helcom.fi:15037/dps/docs/documents/Land-ased%2520Pollution%2520Group%2520(HELCOM%2520LAND)/LAND%25207/6-9%2520BAT%2520by%2520Fin.pdf+industry+finland+steel&hl=lt&gl=lt&ct=clnk&cd=5)).



2 paveikslas. Stora-Enso popieriaus gamykla Imatroje ant Saimos ežero kranto.

3. Tyrimų medžiaga ir metodai

Magistrinio darbo medžiaga buvo surinkta Saimos ežero pakrantėse, šalia urbanizacijos centų (Anttola, Astuvansalmi, Ristina, Imatra, Savonlinna, Orijärni, Mikkeli, Puumala) 2004 m rudenį (spalio, lapkričio mėn.) ir 2005 m vasarą (birželio mėn.). Tyrimai laboratorijoje atlikti 2006 m sausio, vasario, kovo mėnesiais. Buvo nustatyti sunkiųjų metalų (Fe, Pb, Cd, Cu) kiekiai (mg) organinėje medžiagoje - samanose, kerpėse, spygliuose, lapuose bei mineralinėje - smėlyje. Surinkta medžiaga laikyta plastikiniuose maišeliuose reguliuojamos temperatūros kameroje (+ 5 °C) iki tyrimų pradžios. Po to, ji buvo sudėta į stiklines (250 ml, 200 ml, 150 ml, 100 ml, 50 ml), pasverta (naudotos svarstyklės Acculab PP62 – paklaida $\pm 0,001$ g) ir 5 h patalpinta į termostatą (+ 105 °C). Po 2.5 h ir 5 h tyrimų medžiaga pakartotinai pasverta. Gauti duomenys buvo lyginami tarpusavyje ir skaičiuojamas drėgmės pokytis. Tolesniems tyrimams naudota Eric D. van Hullebusch 2004 m, metodika –

modifikuota A. Tessier metodika (Tessier et al., 1979; Zauyah et al., 2004; van Hullebusch, 2005). Ji naudojama sunkiesiems metalams išgauti iš augalų ir grybų.

Totalusis sunkiųjų metalų išgavimas: išdžiovinta medžiaga susmulkinta – sutrinta keramikinėse grūstuvėse. Po to, atsveriau jos po 0,5 g ir subėriau į mėgintuvėlius TEFLON[®] PFA, užpyliau 1,25 ml - HNO₃ ir 3,75 ml HCl (aqua regia – naudoju tik pusę reikiamo kiekio). Paruoštus mėginius dėjau į mikrobangų krosnelę (Microwave sample preparation system) “Paar Physica – 1998m”. Naudojau metoda “USER 002M” – pastovi temperatūra 170 °C ir maksimali galia 1000 W. Jei temperatūra viename iš 6 indų viršija ar yra žemesnė už užprogramuota vertę, galia reguliuojama automatiškai ir temperatūra yra suvienodinama. Šildymo periodas buvo 26 min., po to 30 min., vyksta aušinimas. Po viso šito tirpalas buvo nufiltruotas. Naudotas filtravimo popierius “415 VWR international”. Mėginėliai su tirpalais patalpinti kontroliuojamos temperatūros patalpoje – 8 °C.

Valandinės frakcijos:

0,1 – 0,5 g, grybų, lapų, spyglių;

F1. 20 ml H₂O (Milli – Q), 1h, 20 °C;

F2. 10 ml NH₄CH₃COO (1M, pH – 7), 1h, 20 °C;

F3. 5 ml H₂O₂ (30%, pH – 2), 3 h, 35°C;

F4. 10 ml vandens ir 10 ml., aqua regia (HCl/HNO₃, 3:1), 26 min. (metodas truputi pakeistas: 5 ml aqua regia (HCl/HNO₃, 3:1)).

Frakcijos (1 valandos): išdžiovinta medžiaga susmulkinta – sutrinta keramikinėse grūstuvėse. Po to, jos atsveriau po 0,5 g ir subėriau į stiklinius indus (100 ml). Kiekvieną mėginį atskiedžiau 20 ml distiliuoto (Milli – Q) vandens ir patalpinau į kratyklę vienai valandai. Kratyklės greitis pasirinktas maksimalus - 150 rpm. Po nustatyto laiko tirpalas nufiltruotas. Naudotas filtravimo popierius “415 VWR international”. Mėginėliai su tirpalais patalpinti kontroliuojamos temperatūros patalpoje – 8 °C, o eksperimentinės medžiagos liekanos užpiltos 10 ml amonio

acetato ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) ir 1 valandai patalpintos į kratyklę. Toks pat procesas kartojamas ir su peroksidu (H_2O_2). Paskutinis vienvalandinių frakcijų etapas - į mėgintuvėlius TEFLON[®] PFA sudėjau tai kas liko po ankstesnių frakcijų, užpyliau 10 ml H_2O ir 5 ml aqua regia (HCl/HNO_3 , 3:1), ir į mikrobangų krosnelę (Microwave sample preparation system) “Paar Physica – 1998 m”. Naudojau metodą “USER 002M”. Gauti tirpalai laikyti kontroliuojamos temperatūros patalpoje – 8 °C.

16 - valandinės frakcijos:

0,1 – 0,5 g., grybų, lapų, spyglių;

F1. 20 ml H_2O (Milli – Q), 16 h, 20 °C;

F2. 40 ml CH_3COOH (0,11 M, pH - 7), 16h, 20 °C.

F3. 40 ml $\text{NH}_4\text{OH} - \text{HCl}$ (0,5 M, pH – 1,5), 16 h, 20 °C.

F4. 20 ml H_2O_2 (30%, pH – 2) ir po to 50 ml $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (1M, pH – 2), 1h – 20 °C, 2 h – 80 °C, 16 h - 85 °C (metodas truputi pakeistas: 1 h - 30 °C, 2 h – 85 °C ir 16 h – 20 °C).

F5. 10 ml H_2O ir 10 ml. aqua regia (HCl/HNO_3 , 3:1) 26 min. (metodas truputi pakeistas: 5 ml aqua regia (HCl/HNO_3 , 3:1)).

Frakcijos (16 valandų): išdžiovinta medžiaga susmulkinta – sutrinta keramikinėse grūstuvėse. Po to, jos atsverta po 0,5 g ir suberta į stiklinius indus (100 ml). Kiekvieną mėginį atskiedžiau 20 ml distiliuoto (Milli – Q) vandens ir patalpinau į kratyklę () šešiolikai valandų. Kratyklės greitis pasirinktas 30 rpm. Po nustatyto laiko tirpalas nufiltuotas. Naudotas filtravimo popierius “415 VWR international”. Mėginėliai su tirpalais patalpinti kontroliuojamos temperatūros patalpoje – 8 °C, o eksperimentinės medžiagos liekanos užpiltos 40 ml acto rūgštimi (CH_3COOH) ir vėl 16 valandų patalpintos į kratyklę. Tirpalas vėl nufiltruojamas, o likusieji pavyzdžiai užpilami 40 ml $\text{NH}_4\text{OH} - \text{HCl}$ – 16 valandų į kratyklę. Po šio proceso nufiltruotos liekanos užpiltos 20 ml peroksido (H_2O_2) ir patalpintos į termovonią “Termarks SM

25". 1 valandą laikyta 30 °C, tada 2 valandas 85 °C, po to, užpyliau 50 ml amonio acetato ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) ir 16 valandų patalpinau į kratyklę (30 rpm). Praėjus šiam laikui tirpalai vėl nufiltruoti. Paskutinis nuoseklaus išgavimo frakcijų etapas - į mėgintuvėlius TEFLON[®] PFA sudėjau tai, kas liko po ankstesnių frakcijų, užpyliau 10 ml distiliuotu vandeniu (Milli – Q) ir 5 ml aqua regia (HCl/HNO_3 , 3:1) ir į mikrobangų krosnelę (Microwave sample preparation system) "Paar Physica – 1998m". Naudojau metoda "USER 002M". Gauti tirpalai laikyti kontroliuojamos temperatūros patalpoje – 8 °C.

Sunkiųjų metalų kiekiams tirpaluose nustatyti naudotas atominės absorbcijos spektrometras „AAAnalyst 800“.

Sunkiųjų metalų kiekiams tirpaluose nustatyti taip pat buvo naudotas ir voltimetras „MERTOHM 797 VA COMPUTRACE“ (3 pav.).

3 paveikslas. Voltimetras (MERTOHM 797 VA COMPUTRACE).



Matuojant voltimetru sunkiųjų metalų kiekius substratuose pasirinkau metodą "VO86_ Cd, Pb, Cu in drinking water 2006. mth". Deja, voltimetru nebuvo nustatomas geležies kiekis mėginiuose. Pavyzdžius (substratus) atsveriau po 0,5 g ir

subėriau į mėgintuvėlius TEFLON[®] PFA , užpyliau 1,25 ml - HNO₃ ir 3,75 ml HCl (aqua regia). Paruoštus mėginius patalpinau į mikrobangų krosnelę (Microwave sample preparation system) “Paar Physica – 1998m”. Naudojau metoda “USER 002M”. Po viso šito tirpalas buvo nufiltruotas (naudojau filtravimo popierių “415 VWR international”). Gautus tirpalus supyliau į plastikinius mėgintuvėlius, papildžiau juos distiliuotu vandeniu iki 10 ml bei pridėjau 0,5 ml acetate buferio ir 0,1 ml KCl tirpalo. Kontrolinis tirpalas buvo gaminamas: 200 ml distiliuoto (Milli – Q) vandens + 50×10^{-6} mg Pb + 50×10^{-6} mg Cd + 200×10^{-6} mg Cu. Tai minimalios sunkiųjų metalų koncentracijos – nuo šių reikšmių skaičiuojami jų kiekiai pavyzdžiuose.

Koreliacijoms, vidutiniams, maksimalies bei minimaliems sunkiųjų metalų kiekiams paskaičiuoti buvo naudojama kompiuterinė programa “ Microsoft Excel – 2003”.

4. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimai

Išdžiovinus surinktą medžiagą matome, kad daugiausia drėgmės neteko kerpės - 91.36 %, o mažiausiai kempinė - 13.18 % (2 lent.) – 2004 metų pavyzdžiai, o 2005 metų pavyzdžiuose - kerpės - 94.36 % ir spygliai - 1.08 % (3 lent.). Džiovinimo tikslas buvo sumažinti iki minimumo surinktų pavyzdžių drėgmę, tam, kad tolimesni tyrimai būtų tikslesni.

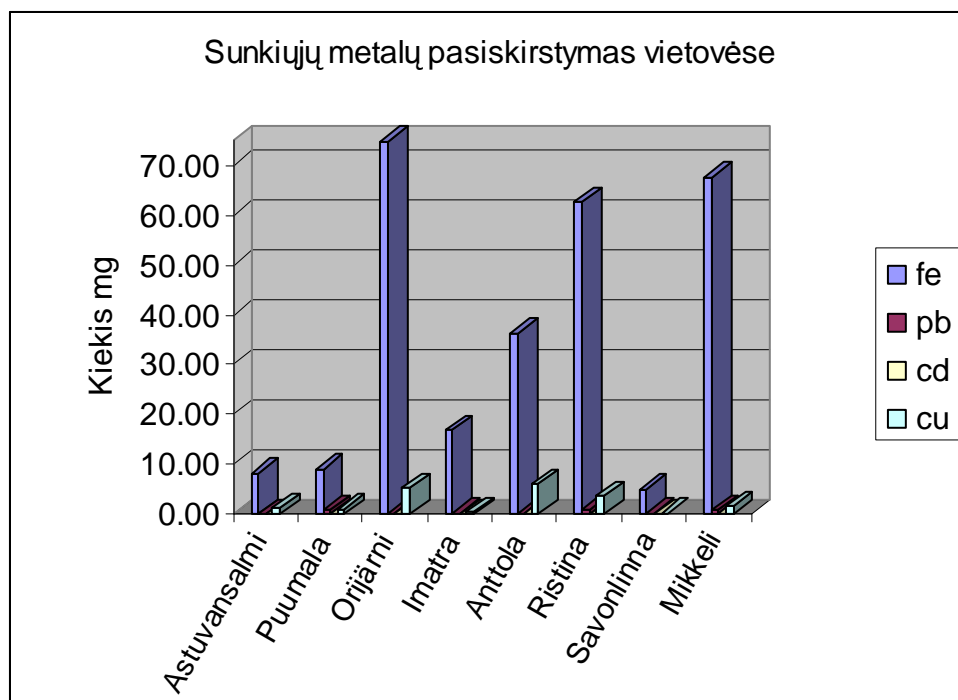
2 lent. 2004 m rudens mėginiai.

Nr.	Svoris eksperimento pradžioje (g)	Svoris po 2.5 h (g)	Svoris po 5 h (g)	Grynas svoris (g) pradžioje	Grynas svoris (g) pabaigoje	Išgaravusi drėgmė %
1	73.07	66.3	66.3	7.41	0.64	91.36
2	73.67	68.13	68	8.01	2.34	70.79
3	76.92	70	70	11.26	4.34	61.46
4	107.37	92.4	78.53	41.71	12.87	69.15
5	100.03	86.44	78.16	34.37	12.5	63.64
6	135.4	122.24	112.5	69.74	46.84	32.84
7	116.73	101.8	90.3	51.08	24.64	51.77
8	136.34	122.58	114.4	37.79	15.85	58.06
9	86.896	75.87	75.4	21.23	9.74	54.13
10	139.84	134.4	134.4	41.29	35.85	13.18
11	141.97	133.7	133.7	43.42	35.15	19.05

3 lent. 2005 m vasaros mėginiai.

Nr.	Svoris eksperimento pradžioje (g)	Svoris po 2.5 h (g)	Svoris po 5 h (g)	Grynas svoris (g) pradžioje	Grynas svoris (g) pabaigoje	Išgaravusi drėgmė %
1	147.5	139.8	138.7	41.2	32.4	21.35
2	150.07	120.6	116.98	43.77	10.68	75.59
3	147.06	136.8	131.8	38.76	25.5	34.2
4	137.06	117.29	116.5	30.76	10.2	66.8
5	136.88	119.9	118.3	30.58	12	60.7
6	113.24	107.38	107.38	6.94	1.08	84.4
7	134.61	119.39	119.3	28.31	13	54.07
8	127.48	116.44	107.44	21.18	1.14	94.6
9	109.83	101.49	101.49	44.17	35.83	18.88
10	124.82	112.12	111.65	18.52	5.3	71.38
11	121.65	115.05	115	15.35	8.7	43.32
12	58.59	57.59	57.58	9.49	8.48	10.64
13	107.25	105.5	105.5	37.65	36.2	3.85
14	113.01	107.1	107.1	6.71	0.8	88
15	117.39	110.95	107.8	11.09	1.5	86.47
16	106.16	99.63	99.4	57.06	50.3	11.84
17	125.16	118.76	118.65	18.86	12.35	34.51
18	112.81	108.43	106.49	43.51	37.19	14.5
19	110.36	108.43	108	4.06	1.7	58.12
20	124.76	116.7	111.64	18.46	5.34	71.07
21	113.28	110.59	110.55	6.98	4.25	39.11
22	62.62	60.79	60.78	27.49	25.65	6.6
23	63.73	60.1	60.1	28.6	24.9	12.93
24	65.45	60.5	52.53	11.4	3.4	70.17
25	52.65	50.8	50.7	15.67	15.5	1.08
26	79.93	74.93	74.23	25.83	25.1	2.82
27	76.98	66.71	66.7	27.88	17.6	35.79

Totaliojo sunkiųjų metalų išgavimo metodo metu gautuose rezultatuose matome, kad daugiausia geležies rasta Orijarini (74.866 mg/0,5 g), Mikkeli (67.571 mg/0,5 g), Ristina (62.522 mg/0,5 g) ir Anttola (36.364 mg/0,5 g), o mažiausiai Savonlinna (4.966 mg/ 0,5) ir Astuvansalmi (8.100 mg/0,5 g)(4 pav.). Viena priežasčių tokio didelio geležies kiekio augaluose bei grybuose gali būti dirvožemis, bet kita, labiau mus dominanti priežastis yra tai, kad šiuose miesteliuose (Orijarini, Ristina, Mikkeli ir Anttola) yra įsikūrę chemijos fabrikai (pvz. Kemira - Orijarini), plieno lydimo (Ristina) bei medžio perdirbimo įmonės (Mikkeli, Anttola).



4 paveikslas. Sunkiųjų metalų pasiskirstymas vietovėse.

Kitų sunkiųjų metalų – Pb, Cd, Cu - kiekiai taip pat viršija didžiausios leistinos koncentracijos (DLK) ribas. Švinas pavyzdžiuose surinktuose Anttoloje bei Mikkelii leistina riba viršija 3 – 4 kartus (4 lent.), kitose vietovėse jo koncentracija mažesnė – spėjama, kad to priežastis yra intensyvus transportas (ypač šiltuoju metų laiku), įvairios trąšos bei fabrikų kaminų išmetami dūmai. Daugumoje mėginių kadmio koncentracija viršija leistina normą 2 – 3 kartus (DLK - 0,003 mg/l Cd) – tai jau kelia grėsmę augalams. Varis tik keliuose mėginiuose – samanose iš Anttolos (46.03 mg/0,5 g), spygliuose iš Orijärni (28.9 mg/ 0,5 g) bei smėlyje iš Ristinos (28.1 mg/ 0,5 g) viršija leistinas ribas (5 lent., priede).

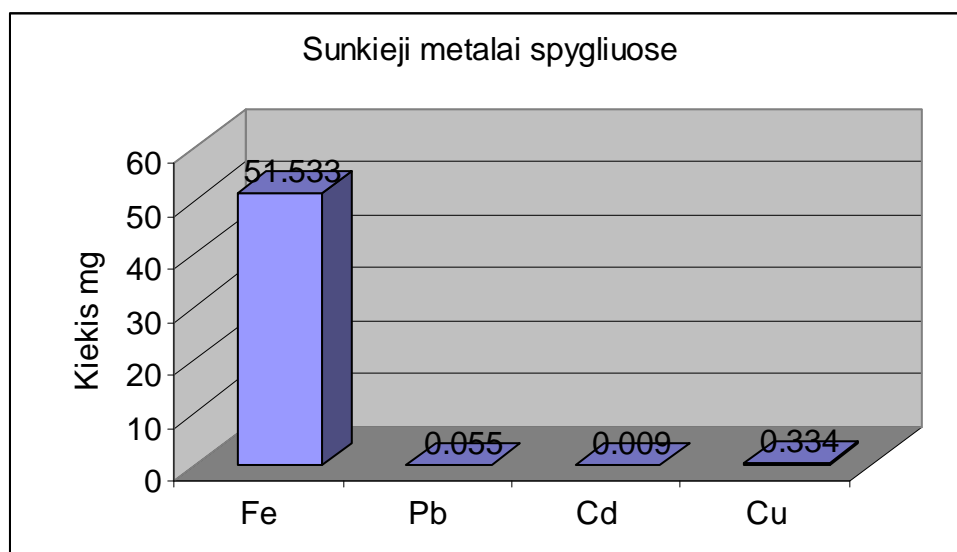
4 lent. Totaliojo sunkiųjų metalų išgavimo metodo rezultatai.

Nr.	Fe kiekis mg/0,5 g	Pb kiekis mg/0,5 g	Cd kiekis mg/0,5 g	Cu kiekis mg/0,5 g	Substratas	Vietovė
1	10.2	0.007	0.0031	0.107	spygliai	Astuvansalmi
2	12.1	0.088	0.0038	0.247	spygliai	Imatra
3	445.5	0.0068	0.0066	0.306	spygliai	Ristina
4	5.9	0.0055	0.0052	0.256	spygliai	Anttola

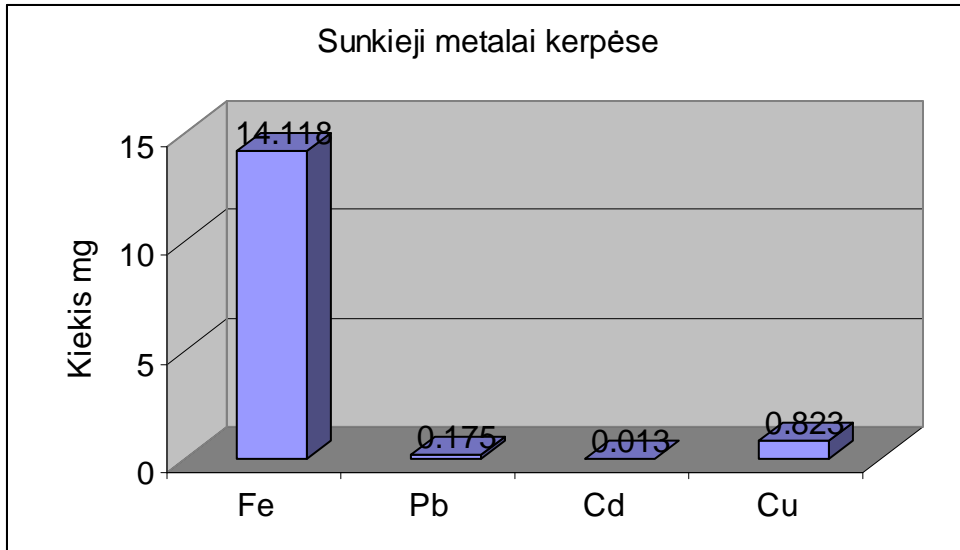
5	8	0.0033	0.0068	0.273	kerpēs	Savonlinna
6	6	0.001	0.0144	0.186	kerpēs	Astuvansalmi
7	1.5	0.0004	0.0014	0.285	spygliai	Savonlinna
8	2.5	0.0074	0.0166	0.732	spygliai	Anttola
9	11.1	0.0047	0.0092	0.27	spygliai	Puumala
10	5.4	0.0901	0.0201	0	kerpēs + šakelēs	Savonlinna
11	61.2	0.3776	0.0103	46.03	samos	Anttola
12	16	0.0554	0.0287	0.515	kerpēs + šakelēs	Imatra
13	34.2	0.0003	0.0309	0.421	lapai	Ristina
14	281.5	0.0701	0.0131	0.346	samos	Orijärni
15	6.3	0.0005	0.0062	28.1	smēlis	Ristina
16	11.1	0.0005	0.003	0.2	smēlis	Orijärni
17	7.6	0.0004	0.0237	0.536	spygliai	Orijärni
18	1.6	0.0271	0.0073	0.248	lapai	Ristina
19	2.8	0.2488	0.0012	0.369	smēlis	Anttola
20	16.1	0.0164	0.0175	0.515	spygliai + lapai	Mikkeli
21	22.8	0.0955	0.0183	28.9	spygliai + lapai	Orijärni
22	2.3	0.219	0.0516	3.304	samos	Anttola
23	13.8	0.0543	0.0129	1.429	kerpēs	Mikkeli
24	17.18	0.1013	0.0121	0.952	kerpēs	Anttola
25	302.3	0.1138	0.0454	2.398	smēlis	Mikkeli
26	7.4	0.0242	0.0064	0.3	spygliai	Orijärni
27	4.8	0.0177	0.0084	0.822	lapai	Anttola
28	118.8	0.1558	0.0147	0.963	smēlis	Orijärni
29	45.1	0.3456	0.0086	0.814	samos	Anttola
30	19.4	0.1698	0.0152	3.471	kerpēs + tošis	Mikkeli
31	2.2	0.0115	0.0109	0.251	spygliai	Ristina
32	12.3	0.0894	0.0055	0.366	kerpēs + šakelēs	Puumala
33	3.7	0.1352	0.0276	1.987	smēlis	Puumala
34	176.5	0.0099	0.129	0.24	smēlis	Anttola
35	22.2	0.007	0.0046	0.185	smēlis	Imatra
36	5.7	0.0413	0.0069	0.207	smēlis	Ristina

37	88.3	0.0005	0.0152	0.306	spygliai	Mikkeli
38	39.8	0.0014	0.0062	0.385	kerpės	Ristina
39	32.3	0.0041	0.0111	0.365	kerpės+samanos	Mikkeli
40	3.3	1.18	0.0106	0.651	kempinė	Ristina
41	0.8	4.89	0.0792	1.417	lapai	Mikkeli
42	24.1	0.5	0.0053	0.41	spygliai	Ristina

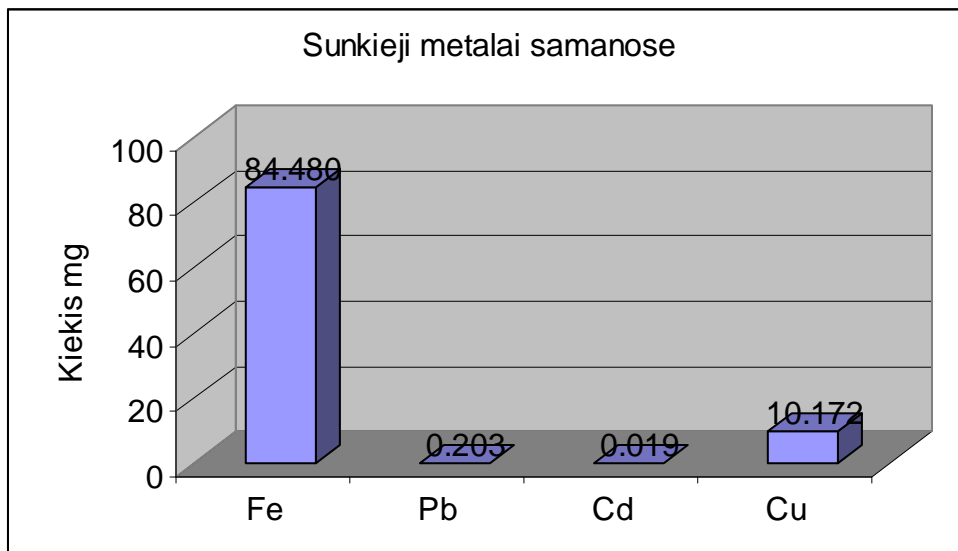
Iš gautu rezultatų paaiškėjo, kad tyrimi metalai įvairiuose substratuose kaupiasi nevienodai. Paskaičiavus vidutinius sunkiųjų metalų kaupimosi skirtinguose substratuose kiekius (6 lent., žr., priedai), matome, kad daugiausia geležies rasta samanose ir smėlyje, atitinkamai 84.480 mg/0.5 g ir 72.156 mg/ 0.5 g. Šviną linkę kaupti lapai (0.841 mg/0,5 g), samanos (0.203 mg/ 0,5 g) ir kerpės (0.175 mg/ 0,5 g). Smėlyje ir lapuose po 0,027 mg rasta kadmio, o varis labiausiai kaupiasi samanose bei lapuose – atitinkamai 10.172 ir 5.387 mg/0.5 g (5, 6, 7, 8, 9 pav.).



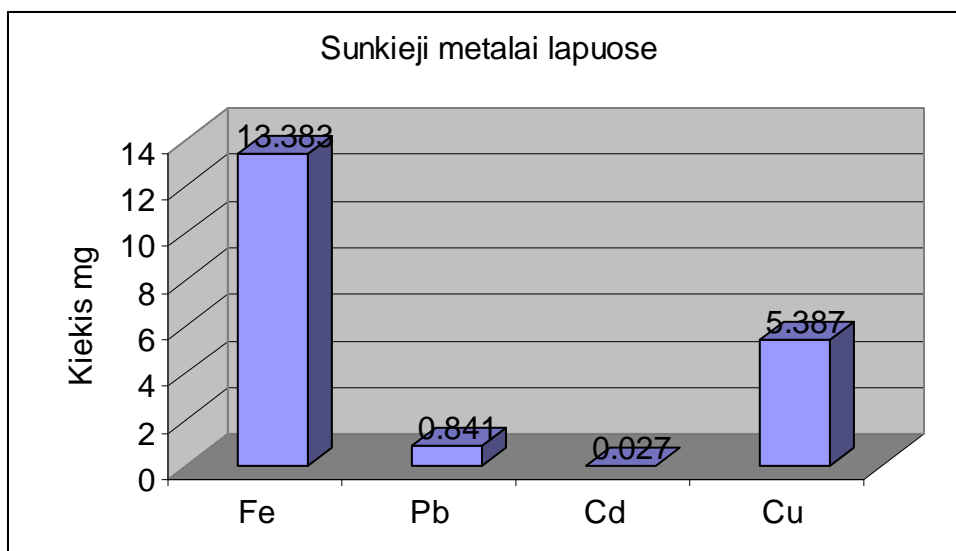
5 paveikslas. Sunkiųjų metalų kaupimasis spygliuose.



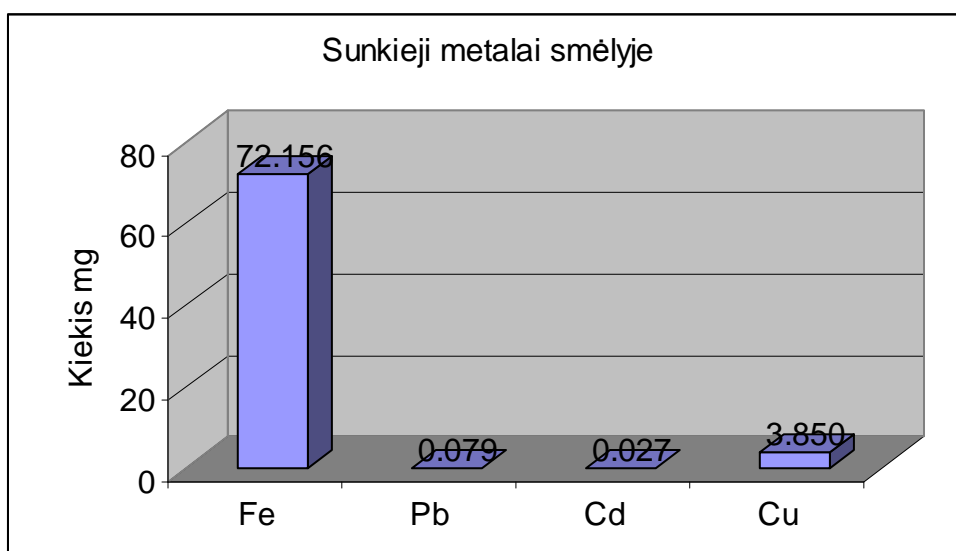
6 paveikslas. Sunkiųjų metalų kaupimasis kerpėse.



7 paveikslas. Sunkiųjų metalų kaupimasis samanose.



8 paveikslas. Sunkiųjų metalų kaupimasis lapuose.



9 paveikslas. Sunkiųjų metalų kaupimasis smėlyje.

Labai svarbus rodiklis yra koreliacijos koeficientas, kuris parodo priklausomybę tarp dviejų nagrinėjamų elementų. Ryšys, kai didėjant vienam elementui didėja ir kitas vadinamas teigiamu. Kai didėjant vienam kitas mažėja, ryšys neigiamas. 7 lentelėje pateikta visų tyrimų sunkiųjų metalų (Fe, Pb, Cd, Cu) koreliacija. Nustatyta reikšminga teigiama koreliacija tarp kadmio ir švino (0.3954), kadmio ir geležies (0.2163). Teigiama nedidelė koreliacija tarp vario ir švino (0.0083). Neigiama, maža koreliacija nustatyta tarp vario ir geležies (-0.025). Kitų

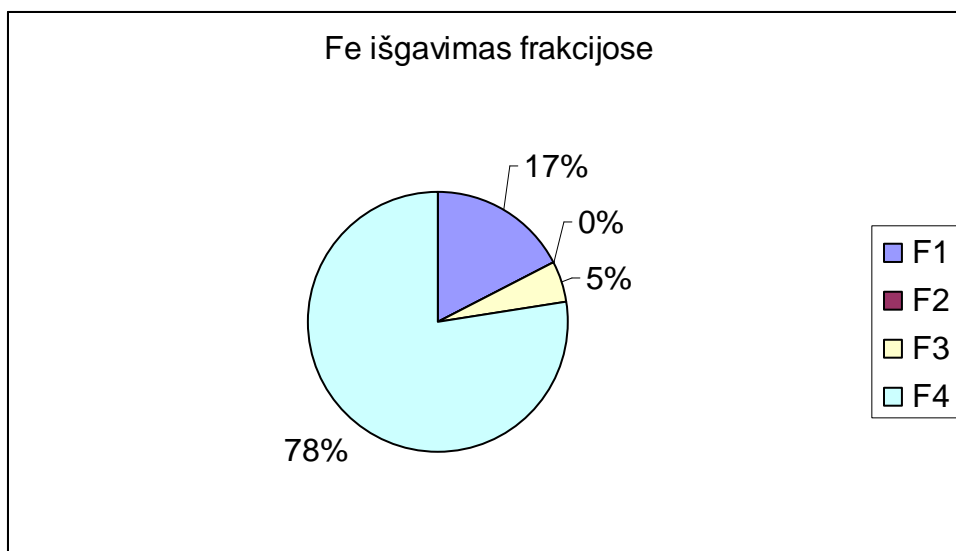
sunkiųjų metalų koreliacijos labai mažos: vario ir kadmio (-0.047), švino ir geležies (-0.092). Labiausiai teigiamai koreliuojantis su kitais elementais yra kadmio.

7 lentelė. Sunkiųjų metalų (Fe, Pb, Cd, Cu) koreliacija.

	Fe	Pb	Cd	Cu
Fe	X			
Pb	-0.092	X		
Cd	0.2163	0.3954	X	
Cu	-0.025	0.0083	-0.047	X

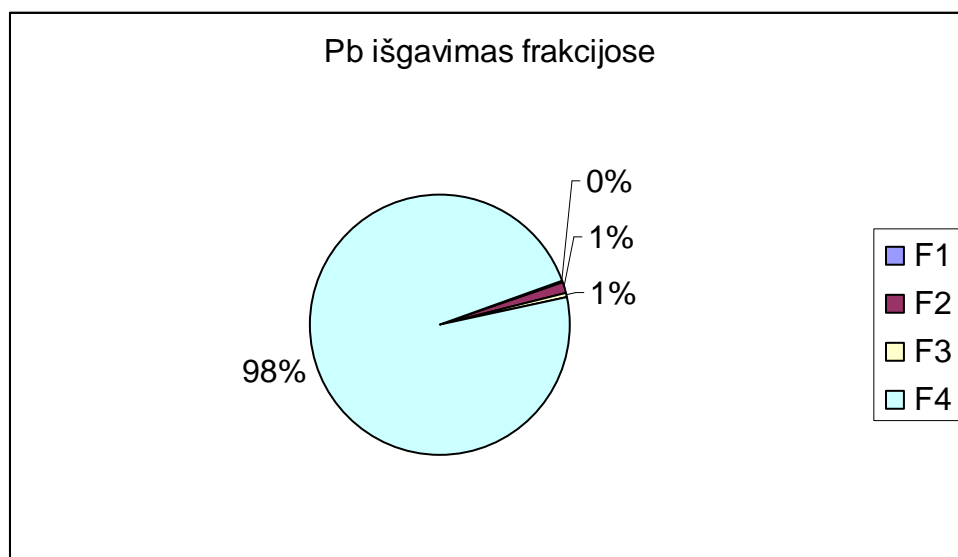
Sunkiųjų metalų išgavimo valandinių frakcijų metu rezultatai pateikti 8, 9, 10, 11 lentelėse (žr., priedai). Skirtingų frakcijų metu išlaisvinti skirtingi sunkiųjų metalų kiekiai. Jie priklauso nuo metalų mobilumo, dalyvavimo apykaitos ir medžiagų cikluose ir nuo to kaip lengvai jie patenka į augalus ar grybus ir kaip pašalinami iš jų.

Daugiausia geležies – 78 % išsiskyrė F4 frakcijos metu (10 pav.). To priežastimi, gali būti aukšta aqua regia koncentracija (HCl – 35 %, HNO₃ – 65 %) bei tinkamas temperatūros ir slėgio santykis išgavimo proceso metu. Tokios sąlygos natūralioje aplinkoje nepasiekiamos, todėl staigus geležies išlaisvinimas iš substratų yra nebūdingas. Iš nukritusių lapų ar spyglių, bepūvančių kerpių, samanų jis išlaisvinamas tik visiškai suskaidžius substratą. Dėl tokio lėto šio metalo atsikratymo būdo, jo koncentracija augaluose yra labai didelė. Kitų frakcijų metu geležis išsiskyrė gana mažais kiekiais – 17 % F1 frakcijos metu ir 5 % - F3. Mažiausiai šio metalo išgauta F2 frakcijos metu.



10 paveikslas. Geležies kiekiai (%) išgauti skirtingų valandinių frakcijų metu.

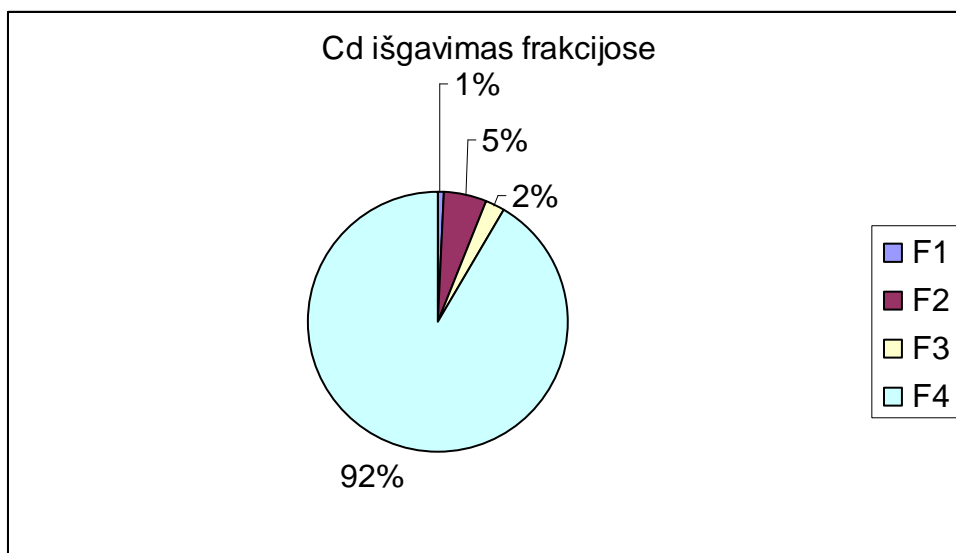
Daugiausia švino – net 98 % išsiskyrė F4 frakcijos metu (11 pav.). Mažiausiai šio metalo - tik po 1 % išgautas F2 ir F3 frakcijoje. Ko pasekoje aiškėja, kad ir gamtoje vanduo negali išplauti didelių kiekių švino iš jį kaupiančių augalų ar grybų, o skaidytojai išskirdami įvairias rūgštis išlaisvina šį elementą iš junginių. Kadangi frakcijų laikas gana trumpas (1 h) – todėl didžiausias elemento kiekis išgaunamas paskutiniojoje frakcijoje, kurioje substratai veikiami aukštos temperatūros ir slėgio.



11 paveikslas. Švino kiekiai (%) išgauti skirtingų valandinių frakcijų metu.

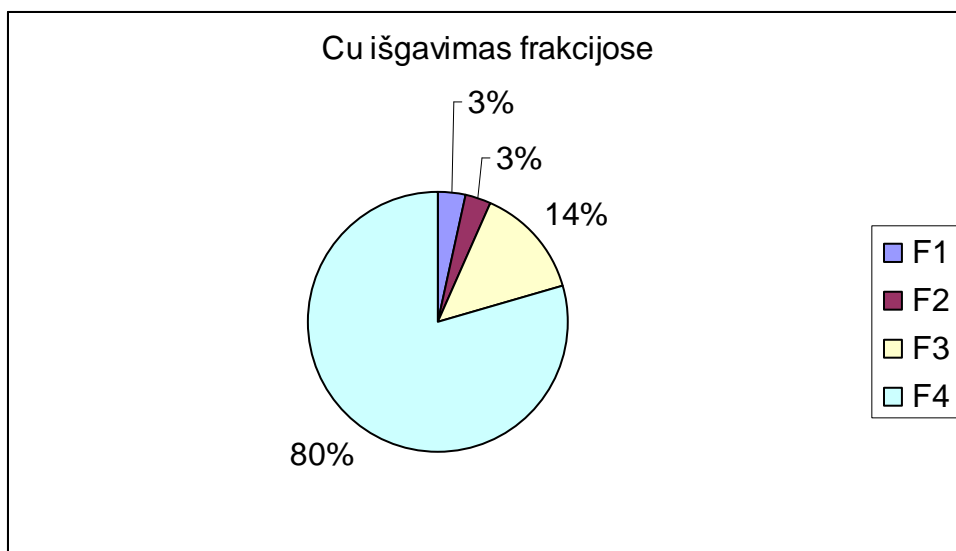
Kadmis taip pat nevienodai pasiskirstęs frakcijose. Didžiausias kiekis (92 %) jo tapo laisvu F4 frakcijos metu (12 pav.). Šios frakcijos metu kadmis stiprių rūgščių,

slėgio bei aukštos temperatūros veikiamas atsipalaiduoja iš junginių. F2 ir F3 frakcijose šio metalo kiekiai išgauti gana vienodi, atitinkamai 5 % ir 2 %. Mažiausiai šio metalo - tik 1 % išgautas F1 frakcijoje. Iš šių rezultatų matome, kad vanduo sunkiai išplauna kadmį iš jį kaupiančių augalų ar grybų, o skaidytojai išskirdami įvairias rūgštis išlaisvina šį elementą iš junginių, ko pasekoje kadmis tampa mobilus.



12 paveikslas. Kadmio kiekiai (%) išgauti skirtingų valandinių frakcijų metu.

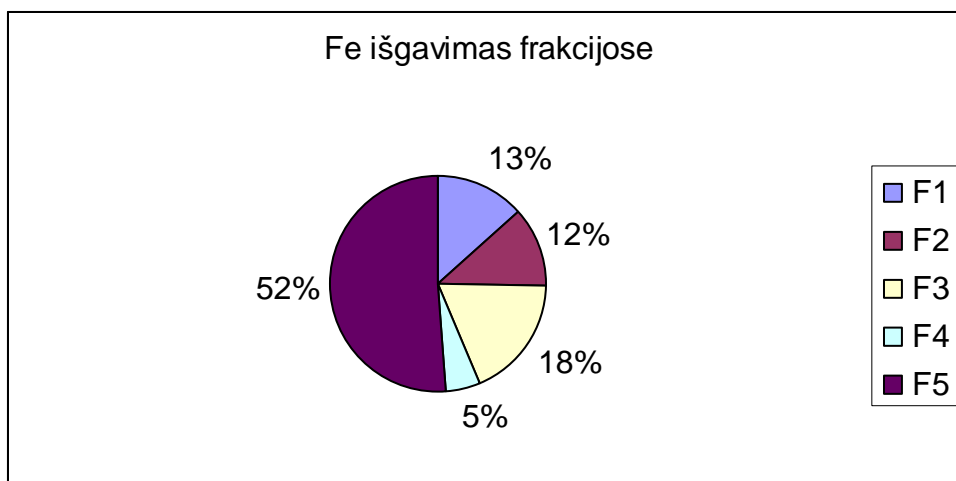
Vario išgavimas valandinių frakcijų metu taip pat labai nevienodas, pastebimi dideli atotrūčiai tarp frakcijų. Daugiausia vario atsipalaidavo F4 frakcijos metu – 80 % (13 pav.). Šis sunkusis elementas gana lengvai išplaunamas vandens - 3 % – todėl jis gali lengvai judėti medžiagų apykaitos cikle. Stebint F3 frakcijos rezultatus galima teigti, kad gana dideli vario kiekiai būna sukaupti organikoje, kurią paveikus peroksidu šis sunkusis metalas lengvai išlaisvinamas.



13 paveikslas. Vario kiekiai (%) išgauti skirtingu valandinių frakcijų metu.

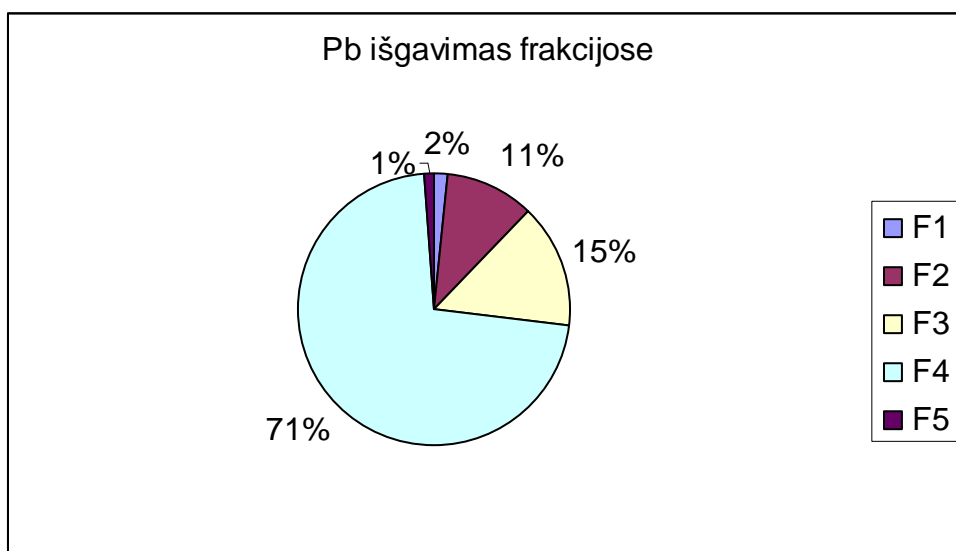
Taikant sunkiųjų metalų išgavimą 16 – valandinių frakcijų metu, gauti rezultatai pateikti 12, 13, 14, 15, 16 lentelėse (žr., priedai). Skirtingų frakcijų metu išlaisvinti skirtingi sunkiųjų metalų kiekiai. Lyginant su valandinėmis frakcijomis, 16 – valandinėse frakcijose išgauti metalų kiekiai pasiskirsto vienodžiau.

Daugiausia geležies – 52 % išsiskyrė F5 frakcijos metu (14 pav.). To priežastimi, gali būti aukšta aqua regia koncentracija (HCl – 35 %, HNO₃ – 65 %) bei tinkamas temperatūros ir slėgio santykis išgavimo proceso metu. Tokios sąlygos natūralioje aplinkoje nepasiekiamos, todėl staigus geležies išlaisvinimas iš substratų yra nebūdingas. Kitų frakcijų metu geležis išsiskyrė gana pastovių kiekiu – 12 % - 13% - 18%. Mažiausiai šio metalo išgauta F4 frakcijos metu – tik 5 % viso kiekio.



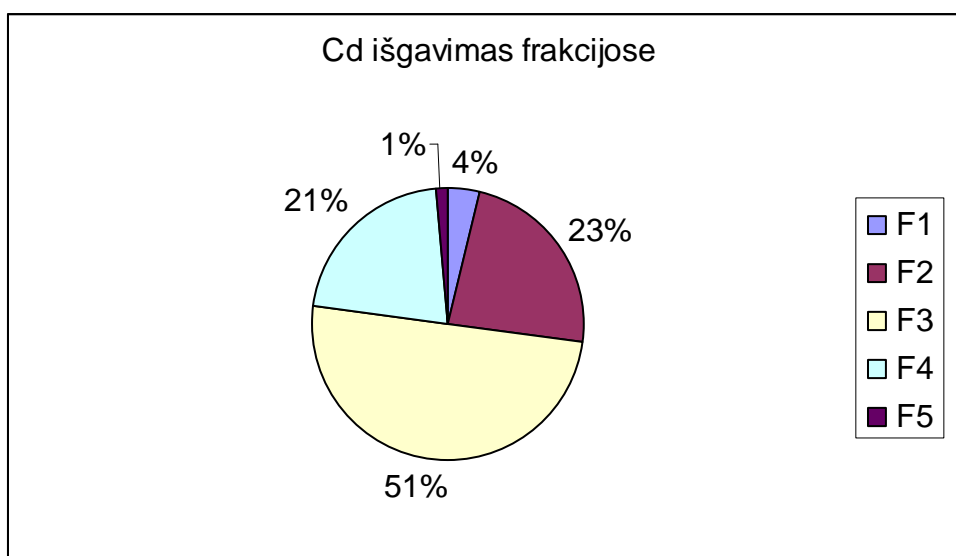
14 paveikslas. Geležies kiekiai (%) išgauti skirtingu frakcijų metu.

Daugiausia švino – net 71 % išsiskyrė F4 frakcijos metu (15 pav.). F4 frakcijos metu galutinai suskaidoma organika ir sulfidai peroksido ir amonio acetato dėka. Todėl galima teigti, kad švinas labiausiai kaupiasi organiniuose junginiuose. Mažiausiai šio metalo - tik 1 % išgautas F5 frakcijoje ir 2 % F1. Ko pasekoje aiškėja, kad ir gamtoje vanduo negali išplauti didelių kiekių švino iš jį kaupiančių augalų ar grybų, o skaidytojai išskirdami įvairias rūgštis išlaisvina šį elementą iš junginių. Analogišku poveikiu pasižymi rūgštūs lietūs bei rūgštėjantis dirvožemis.



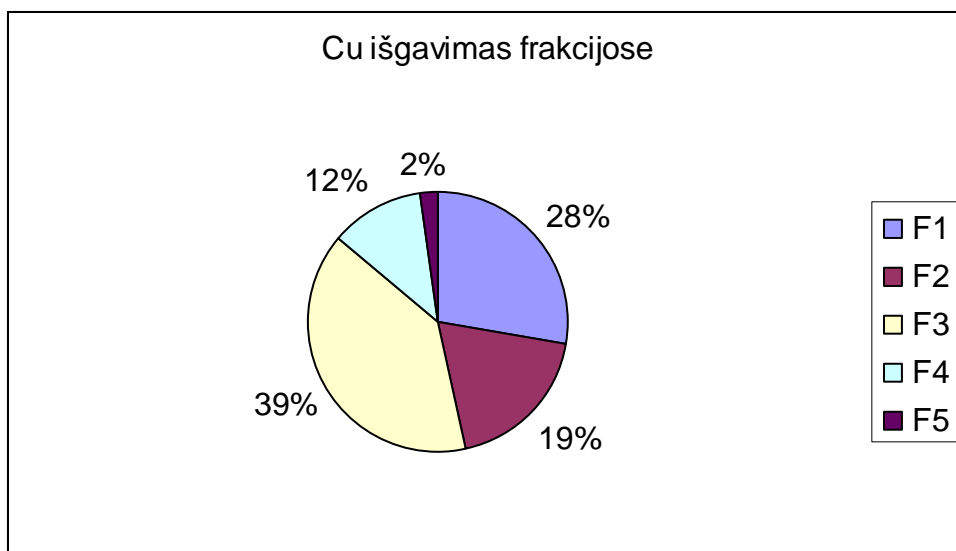
15 paveikslas. Švino kiekiai (%) išgauti skirtingu frakcijų metu.

Kadmis taip pat nevienodai pasiskirstęs frakcijose. Didžiausias kiekis (51 %) jo tapo laisvu F3 frakcijos metu (16 pav.). Šios frakcijos metu kadmis išstumiamas iš oksidų $\text{NH}_4\text{OH} - \text{HCl}$ dėka. F2 ir F4 frakcijose šio metalo kiekiai išgauti gana vienodi, atitinkamai 23 % ir 21 %. Mažiausiai šio metalo - tik 1 % išgautas F5 frakcijoje ir 4 % F1. Iš šių rezultatų matome, kad vanduo sunkiai išplauna kadmį iš jį kaupiančių augalų ar grybų, o skaidytojai išskirdami įvairias rūgštis išlaisvina šį elementą iš junginių, ko pasekoje kadmis tampa mobilus. Paskutiniosios frakcijos (F5) metu išgautas galutinis šio sunkiojo metalo kiekis.



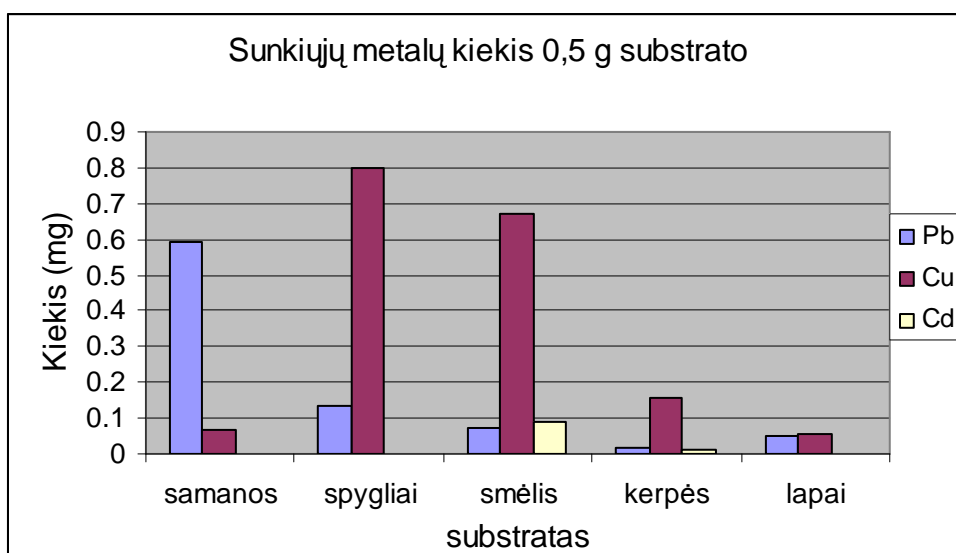
16 paveikslas. Kadmio kiekiai (%) išgauti skirtingu frakcijų metu.

Vario išgavimas pasiskirstęs gana vienodai, nėra didelio atotrūkio tarp frakcijų. Daugiausia vario atsipalaidavo F1 ir F3 frakcijų metu – atitinkamai 28 % ir 39 % (17 pav.). Matome, kad šis sunkusis elementas lengvai išplaunamas vandens – todėl jis gali lengvai judėti medžiagų apykaitos cikle. Vienur lengvai sukeldamas savo stygių, kitur perteklių. Varis taip pat lengvai dalyvauja mainų reakcijose, tai patvirtina F2 – F3 frakcijų rezultatai.



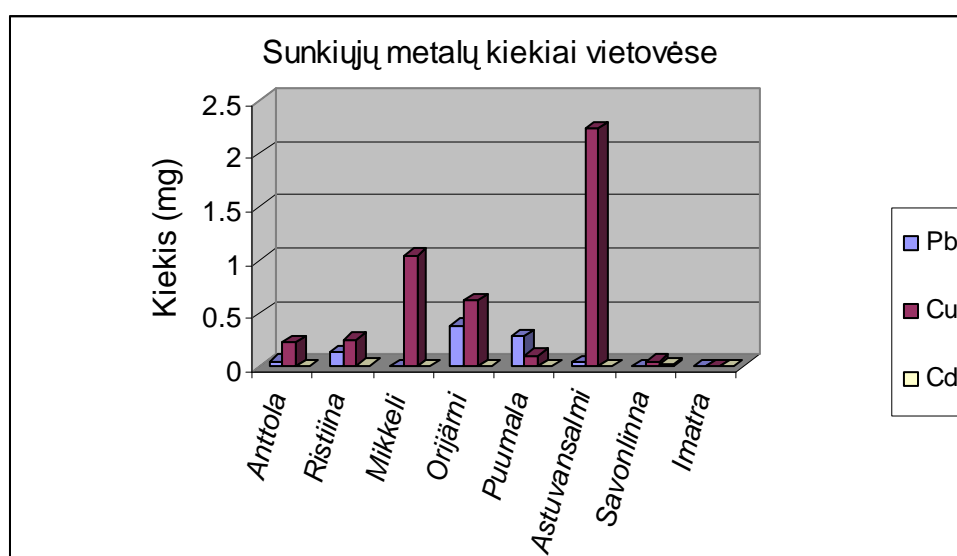
17 paveikslas. Vario kiekiai (%) išgauti skirtingu frakcijų metu.

Iš rezultatų, gautų voltimetru nustatant sunkiųjų metalų kiekius substratuose, matome, kad skirtinguose substratuose jų kiekiai ryškiai skiriasi. Paskaičiavus vidutines jų reikšmes (žr. 17 lent., priede) pastebime, kad švino daugiausia rasta samanose (0.594 mg/ 0,5 g) ir spygliuose (0.134 mg/ 0,5 g). Spygliuose ir smėlyje rasta daug vario – atitinkamai 0.801 ir 0.671 mg/0.5 g , o kadmio daugiausia rasta smėlyje (0.089 mg/0.5 g) ir kerpėse (0,0089 mg/0,5 g) (18 pav.).



18 paveikslas. Sunkiųjų metalų kiekiai skirtinguose substratuose.

Pavyzdžiuose, surinktuose Orijärni, Puumala, Ristiina, gausiai rasta švino – atitinkamai 0.383 mg/0,5 g, 0.282 mg/0,5 g ir 0.134 mg/ 0,5 g (19 pav.). Daugiausia vario rasta substratuose surinktuose Astuvansalmi (2,233 mg/0,5 g), Mikkelii (1,044 mg/ 0,5 g), Orijärni (0,621 mg/ 0,5 g), DLK viršijama net 5 kartus. Kadmio pavyzdžiuose aptikta netaisiai. Tik Ristiina (0.012 mg/ 0,5 g) ir Savonlinna (0,018 mg/ 0,5 g) jo kiekiai viršija didžiausią leistiną koncentraciją (DLK – 0,003 mg/l). Maloniai nustebino tai, kad pavyzdžiuose surinktuose Imatra, sunkiųjų metalų kiekis minimalus (18 lent., žr., priedai). Bet , tai turbūt išimtis nes remiantis ankstesniais rezultatais užterštumas Imatra pastebimas, ypač šalia medienos perdirbimo įmonių.



19 paveikslas. Sunkiųjų metalų kiekiai skirtingose vietovėse.

Sunkiųjų metalų kiekiai šio tyrimo metu buvo skaičiuoti dviem skirtingais prietaisais, bet AAS gauti duomenys yra tokie pat reikšmingi kaip ir voltimetru (<http://metrohm.co.uk/article.php?id=16>). Tiesa, gauti rezultatai truputi skiriasi: totaliojo sunkiųjų metalų išgavimo metodo metu (skaičiuojant AAS) gautuose rezultatuose matome, kad daugiausia švino rasta pavyzdžiuose surinktuose Anttoloje bei Mikkelii, o skaičiuojant voltimetru Orijärni ir Puumala. Vario bei kadmio kiekiai nelabai skiriasi skaičiuojant abiem prietaisais. Šių nesutapimų pagrindine priežastimi laikoma tai, kad nors tyrimams naudoti substratai iš tos pačios vietovės surinkti vienu metu, bet reikia įvertinti tai, kad substratas nėra vienalytis. Žinome, kad kiekvienas substratas kaip individas turi unikalias savo savybes, kurios kinta laike: ant tos pačios šakelės esantys spygliai yra skirtingo amžiaus, todėl senesniuose sunkiųjų metalų bus

žymiai daugiau negu jaunuose spygliuose, taip pat ir su lapais. Dėl tokių netikslumų duomenys nėra identiški.

Apibendrinant gautus duomenis, pastebime, kad visose tirtose vietovėse sunkiųjų metalų kiekis viršija leistinas ribas (DLK – Fe – 120 mg/l, Pb – 0,04 mg/l, Cu – 2 mg/l, Cd – 0,003 mg/l). Viena priežastčių tokio didelio sunkiųjų metalų kiekio augaluose bei grybuose gali būti dirvožemis, bet kita, labiau mus dominanti priežasttis yra tai, kad šiuose miesteliuose (Orijärni, Ristina, Mikkeli ir Anttola) yra įsikūrę chemijos fabrikai (pvz. Kemira - Orijärni), plieno lydimo (Ristina) bei medžio perdirbimo įmonės (Mikkeli, Anttola, Imatra). Nors diegiamos naujausios technologijos apsaugai bei valymui nuo sunkiųjų metalų, bet, kaip parodė tyrimai ši problema išlieka labai aktuali.

Išvados

1. Sunkieji metalai skirtinguose substratuose kaupiasi nevienodai: organiniuose substratuose – lapuose – labiausiai kaupiasi Cu (5.387 mg/0,5 g), Pb (0.841 mg/0,5 g), samanose – Fe (84.480 mg/0,5 g) ir Cu (10.172 mg/0,5 g), kerpėse – Pb (0.175 mg/0,5 g), o mineraliniuose – smėlyje – Fe (72.156 mg/0,5 g), Cd (0,027 mg/0,5 g).
2. Didžiausias užterštumas sunkiaisiais metalais teritorijose šalia trašų ir plieno fabrikų (Orijarini - Fe (74.866 mg/0,5 g), Cu (5.207 mg/0,5 g), Ristina – Fe (62.522 mg/0,5 g), Pb (0.965 mg/0,5 g), Cu (3.442 mg/0,5 g)) bei medžio apdirbimo įmonių ((Anttola – Fe (36.364 mg/0,5 g), Pb (0.148 mg/0,5 g), Cu (5.946 mg/0,5 g), Mikkeli – Fe (67.571 mg/0,5 g), Pb (0.749 mg/0,5 g), Cd (0.028 mg/0,5 g)).
3. Valandinių frakcijų metu didžiausi kiekiai sunkiųjų metalų (Fe, Pb, Cd, Cu) išskiriami paskutiniosios fazės (10 ml H₂O ir 10 ml aqua regia (HCl/HNO₃) metu, o 16 – valandinių metu metalų išskirimo kiekiai pasiskirsto gana vienodai – tai lemia ilgesnis poveikio laikas.
4. Nustatyta reikšminga teigiama koreliacija tarp kadmio ir švino (0.3954), kadmio ir geležies (0.2163). Neigiamą, mažą koreliaciją nustatyta tarp vario ir geležies (-0.025). Kitų sunkiųjų metalų koreliacijos labai mažos: vario ir kadmio (-0.047), švino ir geležies (-0.092).
5. Voltimetru nustatyti sunkiųjų metalų kiekiai patvirtina ankstesnius rezultatus – su nedidelėmis išimtimis ((Imatra - Cu (0 mg/0,5 g), Pb (0 mg/0,5 g), Cd (0 mg/0,5 g) ($p = \pm 0,001$)). Didelis užterštumas sunkiaisiais metalais teritorijose šalia trašų ir plieno fabrikų (Orijarini – Pb (0,383 mg/0,5 g), Cu (0,621 mg/0,5 g), Ristina – Pb (0,134 mg/0,5 g), Cu (0,260 mg/0,5 g), Cd (0,012 mg/0,5 g)), bei medžio apdirbimo įmonių (Anttola – Cu (0,227 mg/0,5 g), Puumala – Pb (0,282 mg/0,5 g), Cu (0,105 mg/0,5 g)).

Summary

Heavy metals (Fe, Pb, Cd, Cu) in separate littoral's zones in the Saimaa (Finland) lake

Our living environment – the living nature and inanimate nature are extremely fragile and vulnerable. Among the various chemical pollutants the most prevalent are heavy metals. They are defined as the ones with permanent and various toxic effects, which endangers living nature and human health the most. The migration of this pollutant in the atmosphere is increasing every year.

The samples were taken from the Saimaa lakeside near urban centres (Anttola, Astuvansalmi, Ristina, Imatra, Savonlinna, Orijärni, Mikkeli, Puumala) in autumn 2004 (October, November) and summer 2005 (June). The materials were analyzed by using Eric D. van Hullebusch 2004 method – modified by A. Tessier methods. The quantity of heavy metals was measured by using a voltmeter and AAS. It was diagnosed that heavy metals are accumulating unevenly in the various substratum. And the biggest impurities were found in the territory around manufacturing of the chemical fertilizers and steel factories (Orijärni, Ristina), also wood processing factories(Anttola, Mikkeli).

Literatūra

1. Baltrėnas P., ir kt., 1996: Aplinkos apsauga: - Vilnius.
2. Bergman W., 1986: Farbatlas. Ernahrungsstorungen bei Kulturpflanzen. VEB Gustav Fischer Verlag: - Jena.
3. Buėienė A., Antanaitis Š., Šlepetienė A., ir kt., 2000: Maisto medžiagų ir sunkiųjų metalų migracija bei transformacija sistemoje dirvožemis – vanduo – augalas skirtingo chemizavimo lygio sąlygomis: mokslinė ataskaita už 1995 - 1999m: – Dotnuva – Akademija.
4. Buivydaite V., Motuzas A., Vaičys M., 2001: Naujoji Lietuvos dirvožemių klasifikacija: - Akademija.
5. Buivydaite V., Vaičys M., Juodis J., 1997: Lietuvos dirvožemių klasifikacija, suderinta su FAO – UNESCO pasaulio dirvožemių žemėlapiu (1990) legenda. - Dirvotyros ir agrochemijos pasiekimai ir uždaviniai žemės reformos bei perėjimo į rinkos ekonomiką metu: - Kaunas.
6. Butkus D., Baltrėnaitė E., Kaziukonienė D., 2002: Sunkiųjų metalų kaupimosi medžio rievėse įvertinimas. - Environmental Engineering. 4: - Vilnius.
7. Canepari S., Cardarelli E., Ghighi S., Scimonelli L., 2005: Ultrasound and microwave – assisted extraction of metals from sediment: a comparison with the BCR procedure. – Talanta. 66: - Italy: 122 - 130.
8. Das A.K., Chakraborty R., Cervera M.L., Guardia M., 1995: Metal speciation in solid matrices. – Talanta. 42: - Spain.
9. Dijokienė S., ir kt., 2002: Europa- mūsų žemynas. - Vilnius
10. Eriksson J.E., 1988: Water, air and soil pollut.
11. Eriksson J.E., Andersson A., Wenblad A., 1990: Cd, Ni and Zn contents of cat grain as related to soil factors and precipitation.
12. Gray C.M., McLaren R.G., Roberts A.H.C., Condon L.M., 1999: Effect of soil pH on cadmium phytoavailability in some New Zealand soils. – New Zealand journal of crop and horticultural science: - New Zealand.
13. Januškis V., 1998: Europa. – Vilnius.

14. Kadūnas V., Budavičius R., Gregorauskienė V., Katinas V., Kliaugienė E., Radzevičius A., Taraškevičius R., 1999: Lietuvos geocheminis atlasas: - Vilnius.
15. Kaunelienė V., Mačiulytė L., 2003: Sunkiųjų metalų kaupimasis karklų žilvičių (*Salix viminalis*), laistomų sąvartyno filtratu, audiniuose. - Aplinkos tyrimai, inžinerija ir vadyba. 3(25): - Kaunas: 62 – 70.
16. Mažvila J., 2001: Sunkieji metalai Lietuvos dirvožemiuose: - Kaunas.
17. Mažvila J., Adomaitis T., Eitminavičius L, Lubytė J., Antanaitis A., Matusėvičius K., 2001: Sunkieji metalai Lietuvos dirvožemiuose ir augaluose. – Kaunas: 73 – 90.
18. Mossop K.F., Davidson C.M., 2003: Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments. – *Analytica chimica acta*. 478: - UK.
19. Ovčnikovas N., Šichanova N., 1987: Žaliosis mūsų planetos skydas: – Vilnius.
20. Roman L., Florean E., Sandulescu R., Mirel S., 1996: Preconcentration of Pb (II), Cd (II), Cu (II) and Hg (II) with 2 mercapto – 5 – phenylamino – 1,3,4 – thiadizole impregnated on silica gel. – *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*. 14: - Romania.
21. Syrek D., Weiner W.M., Wojtylak M., Olszowska G., Kwapis Z., 2006: Species abundance distribution of collembolan communities in forest soils polluted with heavy metals. – *Applied soil ecology*. 31: - Poland.
22. Ščančar J., Milačič R., Stražar M., Burica O., 2000: Total metal concentration and partitioning of Cd, Cr, Cu, Fe, Ni and Zn in sewage sludge. - *The science of the total environment*. 250: - Slovenia.
23. Tessier A., Campbell P., Bisson M., 1979: Sequential Extraction procedure for the speciation of particulate trace. - *Analytical Chemistry*. 51.
24. Van Hullebusch E.D., Utomo S., Zandvoort M.H., Lens P.N.L., 2005: Comparison of three sequential extraction procedures to describe metal fractionation in anaerobic granular sludges. – *Talanta*. 65: - Netherlands: 549 – 558.
25. Zauyah S., Juliana B., Noorhafizah R., Fauziah C.I., Rosenani A.B., 2004: Concentration and speciation of heavy metals in some cultivated and

uncultivated ultisols and unceptisols in Peninsular Malaysia. - Faculty of Agriculture. - Malaysia.

26. <http://lt.wikipedia.org/wiki/Gele%C5%BEis>
27. http://lt.wikipedia.org/wiki/Sunkusis_metalas
28. <http://lt.wikipedia.org/wiki/Kadmis>
29. <http://lt.wikipedia.org/wiki/Varis>
30. http://lt.wikipedia.org/wiki/Wikipedia:Naudingi_resursai/Sunki%C5%B3j%C5%B3_metal%C5%B3_poveikis_%C5%BEmogaus_organizmu.
31. <http://www.maptown.com/geos/finland.html#Econ>
32. <http://www.lzi.lt/tomai/73TomasINTREN.html>
33. <http://66.249.93.104/search?q=cache:GpuYy6AgZMAJ:www.geo.lt/metrastis/29/PDF/36-40.pdf+sunkieji+metalai&hl=lt&gl=lt&ct=clnk&cd=4>
34. <http://www.lenntech.com/WHO's-standards.htm>
35. http://www.ukmarinesac.org.uk/activities/water-quality/wq1_3.htm
36. http://www.envhealth.org/a/1008?var_recherche=standarts+heavy+metals
37. <http://metrohm.co.uk/article.php?id=16>

Priedai

5 lentelė. Vidutiniai sunkiųjų metalų kiekiai skirtingose teritorijose ($p = \pm 0.001$).

	Fe (mg/0,5 g)	Pb (mg/0,5 g)	Cd (mg/0,5 g)	Cu (mg/0,5 g)
Astuvansalmi	8.1	0.004	0.008	1.146
Puumala	9.033	0.764	0.014	0.874
Orijärni	74.866	0.057	0.013	5.207
Imatra	16.766	0.050	0.012	0.315
Anttola	36.364	0.148	0.027	5.946
Ristina	62.522	0.965	0.010	3.442
Savonlinna	4.966	0.031	0.009	0.186
Mikkeli	67.571	0.749	0.028	1.414

6 lentelė. Vidutiniai sunkiųjų metalų kiekiai skirtingose substratuose (matuota AAS, $p = \pm 0.001$).

Vid. Fe kiekis (mg/0,5 g)	Vid. Pb kiekis (mg/0,5 g)	Vid. Cd kiekis (mg/0,5 g)	Vid. Cu kiekis (mg/0,5 g)	Substratas
72.156	0.079	0.026	3.849	smėlis
72.156	0.079	0.026	3.849	spygliai
56.051	0.054	0.038	1.293	lapai
43.052	0.051	0.016	2.022	samos
92.173	0.075	0.035	1.663	kerpės

8 lentelē. Valandinēs frakcijas F1 fazē.

Nr.	Fe kiekis mg 10 ⁻³	Pb kiekis mg 10 ⁻³	Cd kiekis mg 10 ⁻³	Cu kiekis mg 10 ⁻³	Substratas	Vietovē
1	41.3	0.127	0.1627	17.2	kerpēs	Imatra
2	1.4	0.603	0.2603	18.9	lapai	Orijarni
3	4.4	0.14	0.114	20.8	spygliai	Puumala
4	104.8	0.45	0.305	27.6	kerpēs + samos	Ristina
5	24.9	0.781	0.4781	17.1	lapai	Ristina
6	8.8	0.34	0.3414	34.9	spygliai	Ristina
7	23.7	0.366	0.4884	57.5	spygliai	Savonlinna
8	18.4	5.31	5.031	46.7	kempinē	Anttola
9	57130	0.22	0.2412	10.4	smēlis	Puumala
10	11.1	0.073	0.0884	43.4	smēlis	Orijarni
11	14.2	0.116	0.1216	3.4	kerpēs + samos	Anttola
12	2	0.394	0.1973	92.1	spygliai	Imatra
13	27.2	0.577	0.2128	25.2	kerpēs	Mikkeli
14	20.3	0.002	0.2697	16.3	kerpēs + šakelēs	Anttola
15	31.4	0.0225	0.5998	41.1	spygliai	Anttola
16	130.1	0.193	0.1734	12.1	samos	Mikkeli
17	112.4	0.73	0.3273	21.6	kerpēs	Ristina
18	4.3	0.294	0.303	23.6	spygliai	Puumala

9 lentelē. Valandinēs frakcijas F2 fazē.

Nr.	Fe kiekis mg 10 ⁻³	Pb kiekis mg 10 ⁻³	Cd kiekis mg 10 ⁻³	Cu kiekis mg 10 ⁻³	Substratas	Vietovē
1	29	3.022	2.882	41	kerpēs	Imatra
2	21	3.169	6.964	47	lapai	Orijarni
3	11	0.348	0.7688	36	spygliai	Puumala

4	36	4.087	4.087	36	kerpės + samos	Ristina
5	16	4.616	4.616	57	lapai	Ristina
6	6	1.364	1.364	23	spygliai	Ristina
7	9	1.694	1.432	37	spygliai	Savonlinna
8	7	23.02	20.52	23	kempinė	Anttola
9	38	4.361	3.937	18	smėlis	Puumala
10	8	0.063	0.3601	13	smėlis	Orijarni
11	3	0.357	0.2739	7	kerpės + samos	Anttola
12	83	2.361	1.769	21	spygliai	Imatra
13	14	1.94	4.88	29	kerpės	Mikkeli
14	65	5.81	5.81	34	kerpės + šakelės	Anttola
15	6	3.258	2.41	14	spygliai	Anttola
16	45	2.35	2.836	43	samos	Mikkeli
17	35	4.68	4.852	37	kerpės	Ristina
18	8	0.531	0.6299	31	spygliai	Puumala

10 lentelė. Valandinės frakcijos F3 fazė.

Nr.	Fe kiekis mg 10 ⁻³	Pb kiekis mg 10 ⁻³	Cd kiekis mg 10 ⁻³	Cu kiekis mg 10 ⁻³	Substratas	Vietovė
1	48.9	0.863	0.9636	92	kerpės	Imatra
2	84	0.8241	2.823	98	lapai	Orijarni
3	46	0.76	0.7342	78	spygliai	Puumala
4	1410	1.63	1.59	250	kerpės + samos	Ristina
5	96	1.39	1.093	251	lapai	Ristina
6	45	0.731	0.7331	90	spygliai	Ristina
7	86	0.84	0.8485	104	spygliai	Savonlinna
8	54	1.09	11.09	91	kempinė	Anttola

9	13770	0.36	3.352	481	smēlis	Puumala
10	270	1.369	0.1811	33	smēlis	Orijarni
11	104	0.961	0.1203	14	kerpēs + samos	Anttola
12	56	1.32	0.517	71	spygliai	Imatra
13	42	1.29	0.7101	60	kerpēs	Mikkeli
14	165	0.9823	0.7534	62	kerpēs + šakelēs	Anttola
15	328	1.369	2.455	115	spygliai	Anttola
16	270	1.01	1.041	70	samos	Mikkeli
17	26.2	3.425	2.165	212	kerpēs	Ristina
18	137	4.139	0.518	57	spygliai	Puumala

11 lentelē. Valandinēs frakcijas F4 fazē.

Nr.	Fe kiekis mg 10 ⁻³	Pb kiekis mg 10 ⁻³	Cd kiekis mg 10 ⁻³	Cu kiekis mg 10 ⁻³	Substratas	Vietovē
1	83440	132.5	33.25	880	kerpēs	Imatra
2	1550	132.7	30.66	630	lapai	Orijarni
3	960	731.1	18.97	660	spygliai	Puumala
4	23330	405	35.43	670	kerpēs + samos	Ristina
5	23380	26.2	260.4	1020	lapai	Ristina
6	1310	512	27.19	360	spygliai	Ristina
7	2350	124.7	12.27	610	spygliai	Savonlinna
8	1760	332.14	601.6	770	kempinē	Anttola
9	214	102.5	12.66	170	smēlis	Puumala
10	580	161.7	18.27	70	smēlis	Orijarni
11	41340	132.45	6.39	800	kerpēs + samos	Anttola
12	6110	401	26.32	840	spygliai	Imatra
13	2100	716.4	50.58	700	kerpēs	Mikkeli

14	9850	602.3	16.87	700	kerpēs + šakelēs	Anttola
15	2500	25.4	15.77	620	spygliai	Anttola
16	11040	7.3	0.68	620	samos	Mikkeli
17	2290	11.12	11.74	1170	kerpēs	Ristina
18	43040	11.4	11.75	1490	spygliai	Puumala

12 lentelē. 16 - valandinēs frakcijas F1 fazē.

Nr.	Fe kiekis mg 10 ⁻³	Pb kiekis mg 10 ⁻³	Cd kiekis mg 10 ⁻³	Cu kiekis mg 10 ⁻³	Substratas	Vietovē
1	376	0.56	0.1326	57	kerpēs	Imatra
2	64	0.41	0.0864	31	lapai	Orijarni
3	7	0.11	0.049	29	spygliai	Puumala
4	585	1.34	0.1868	41	kerpēs + samos	Ristina
5	2	0.75	0.2023	22	lapai	Ristina
6	8	0.67	0.0864	52	spygliai	Ristina
7	5	0.19	0.0436	43	spygliai	Savonlinna
8	13	0.77	1.347	26	kempinē	Anttola
9	523	1.8	0.1372	45	smēlis	Puumala
10	364	3.52	0.0219	2	smēlis	Orijarni
11	233	0.65	0.0452	35	kerpēs + samos	Anttola
12	2	1.72	0.1052	99	spygliai	Imatra
13	21	0.00075	0.0847	28	kerpēs	Mikkeli
14	69	0.53	0.0456	13	kerpēs + šakelēs	Anttola
15	3	0.28	0.1454	40	spygliai	Anttola
16	384	2.13	0.0408	16	samos	Mikkeli
17	6	8.79	0.1181	16	kerpēs	Ristina
18	24	0.21	0.1109	38	spygliai	Puumala

13 lentelē. 16 - valandinēs frakcijas F2 fazē.

Nr.	Fe kiekis mg 10 ⁻³	Pb kiekis mg 10 ⁻³	Cd kiekis mg 10 ⁻³	Cu kiekis mg 10 ⁻³	Substratas	Vietovē
1	290	0.88	0.3541	22	kerpēs	Imatra
2	140	1.09	0.7941	26	lapai	Orijarni
3	90	0.79	0.753	10	spygliai	Puumala
4	170	1.41	0.4683	13	kerpēs + samanos	Ristina
5	50	1.86	1.038	21	lapai	Ristina
6	60	1.23	1.036	14	spygliai	Ristina
7	19	0.95	0.2538	5	spygliai	Savonlinna
8	14	1.65	3.303	10	kempinē	Anttola
9	28	1.94	5.153	7	smēlis	Puumala
10	110	48.11	0.5636	32	smēlis	Orijarni
11	110	73.36	0.0775	16	kerpēs + samanos	Anttola
12	17	3.89	0.2105	13	spygliai	Imatra
13	24	3.89	0.5864	25	kerpēs	Mikkeli
14	230	2.97	0.8126	43	kerpēs + šakelēs	Anttola
15	2.5	2.11	0.6383	36	spygliai	Anttola
16	15	6.42	0.4271	19	samanos	Mikkeli
17	11	5.56	0.5802	95	kerpēs	Ristina
18	1010	0.57	0.4158	21	spygliai	Puumala

14 lentelē. 16 - valandinēs frakcijas F3 fazē.

Nr.	Fe kiekis mg 10 ⁻³	Pb kiekis mg 10 ⁻³	Cd kiekis mg 10 ⁻³	Cu kiekis mg 10 ⁻³	Substratas	Vietovē
1	673	3.9281	0.9281	69	kerpēs	Imatra
2	37	13.391	3.391	74	lapai	Orijarni
3	14	10.825	0.825	85	spygliai	Puumala
4	162	1.7449	0.7449	24	kerpēs + samanos	Ristina
5	7	8.94	8.594	27	lapai	Ristina

6	16	9.943	0.9943	28	spygliai	Ristina
7	65	6.081	0.6081	45	spygliai	Savonlinna
8	56	9.206	9.206	38	kempinė	Anttola
9	766	2.8	2.871	46	smėlis	Puumala
10	158	32.1	0.1939	51	smėlis	Orijarni
11	3	6.23	0.23	76	kerpės + samanės	Anttola
12	51	15.89	0.989	47	spygliai	Imatra
13	47	2.949	2.49	51	kerpės	Mikkeli
14	165	2.3	2.137	115	kerpės + šakelės	Anttola
15	142	12.32	1.222	45	spygliai	Anttola
16	1072	50.244	0.5244	7	samanės	Mikkeli
17	75	11.45	1.45	18	kerpės	Ristina
18	147	23.25	0.2609	48	spygliai	Puumala

15 lentelė. 16 - valandinės frakcijos F4 fazė.

Nr.	Fe kiekis mg 10 ⁻³	Pb kiekis mg 10 ⁻³	Cd kiekis mg 10 ⁻³	Cu kiekis mg 10 ⁻³	Substratas	Vietovė
1	86	0.199	0.968	17.2	kerpės	Imatra
2	25	11.1	1.569	3.8	lapai	Orijarni
3	11	8.6	0.879	1.8	spygliai	Puumala
4	132	9.9	0.564	34.9	kerpės + samanės	Ristina
5	67	16	1.524	0.7	lapai	Ristina
6	10	235	0.321	0.5	spygliai	Ristina
7	3	243.3	0.667	1	spygliai	Savonlinna
8	6	213	2.164	0.7	kempinė	Anttola
9	362	106	1.078	1.8	smėlis	Puumala
10	4	124.6	1.245	1.3	smėlis	Orijarni
11	27	2.34	0.714	0.7	kerpės + samanės	Anttola
12	197	5.48	0.544	34.9	spygliai	Imatra
13	31	46.8	0.478	57.5	kerpės	Mikkeli

14	68	56.9	0.75	46.7	kerpēs + šakelēs	Anttola
15	11	2.5	1.168	7.6	spygliai	Anttola
16	4	0.895	0.895	3.4	samos	Mikkeli
17	2	0.441	0.441	10.4	kerpēs	Ristina
18	2.5	0.22	0.064	43.4	spygliai	Puumala

16 lentelē. 16 - valandinēs frakcijas F5 fazē.

Nr.	Fe kiekis mg 10-3	Pb kiekis mg 10-3	Cd kiekis mg 10-3	Cu kiekis mg 10-3	Substratas	Vietovē
2	148.7	2.39	0.0097	4	lapai	Orijarni
3	4.2	0.34	0.0028	1.5	spygliai	Puumala
5	18.4	0.62	0.0317	4.4	lapai	Ristina
6	13.4	1.65	0.0792	6,7	spygliai	Ristina
7	10.3	0.69	0.1946	1.8	spygliai	Savonlinna
10	322	0.095	0.0851	0.9	smēlis	Orijarni
11	5463	0.053	0.0607	0.55	kerpēs + samos	Anttola
12	5.1	0.942	0.0816	5.3	spygliai	Imatra
13	84.9	2.287	0.0287	3.3	kerpēs	Mikkeli
15	158	0.123	0.1098	1.1	spygliai	Anttola
18	7.2	0.699	0.0265	5.3	spygliai	Puumala

17 lentelė. Vidutiniai sunkiųjų metalų kiekiai skirtingose substratuose (matuota voltimetru, $p = \pm 0.001$).

Substratas	Vid., Pb kiekis (mg/0,5 g)	Vid., Cu kiekis (mg/0,5 g)	Vid., Cd kiekis (mg/0,5 g)
samos	0.594	0.067	0
spygliai	0.134	0.801	0
smėlis	0.073	0.671	0.089
kerpės	0.019	0.154	0.009
lapai	0.047	0.056	0

18 lentelė. Vidutiniai sunkiųjų metalų kiekiai skirtingose vietovėse (matuota voltimetru, $p = \pm 0.001$).

	Pb (mg/0,5 g)	Cu (mg/0,5 g)	Cd (mg/0,5 g)
Anttola	0.049	0.227	0.001
Ristiina	0.134	0.260	0.012
Mikkeli	0	1.043	0
Orijärni	0.383	0.621	0
Puumala	0.282	0.105	0
Astuvansalmi	0.040	2.232	0
Savonlinna	0	0.054	0.018
Imatra	0	0	0

