



**VILNIAUS UNIVERSITETAS  
ŠIAULIŲ AKADEMIJA**

GAMTINIŲ SISTEMŲ VALDYMO MAGISTRANTŪROS STUDIJŲ PROGRAMA

**DONATAS RIŠKUS**

**Magistro darbas**

**DIRVOŽEMIO UŽTERŠTUMAS SUNKIAISIAIS METALAIS BUVUSIŲ  
PESTICIDŲ SANDĖLIŲ TERITORIJOSE**

Darbo vadovė dr. Ilona Kerienė

Šiauliai, 2022

**Studijuojančiojo, teikiančio baigiamąjį  
darbą, GARANTIJA**

**WARRANTY of Final Thesis**

Vardas, pavardė <i>Name, Surname</i>	<b>Donatas Riškus</b>
Padalinys <i>Faculty</i>	<b>Šiaulių akademija Šiauliai Academy</b>
Studijų programa <i>Study Programme</i>	<b>Gamtinių sistemų valdymas Natural Systems Management</b>
Darbo pavadinimas <i>Thesis topic</i>	<b>Dirvožemio užterštumas sunkiaisiais metalais buvusių pesticidų sandėlių teritorijose Soil contamination by heavy metals in the areas of former pesticide storage facilities</b>
Darbo tipas <i>Thesis type</i>	<b>Baigiamasis darbas Final Thesis</b>

Garantuojau, kad mano baigiamasis darbas yra parengtas sąžiningai ir savarankiškai, kitų asmenų indėlio į parengtą darbą nėra. Jokių neteisėtų mokėjimų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

*I guarantee that my thesis is prepared in good faith and independently, there is no contribution to this work from other individuals. I have not made any illegal payments related to this work.*

Šiame darbe tiesiogiai ar netiesiogiai panaudotos kitų šaltinių citatos yra pažymėtos literatūros nuorodose.

*Quotes from other sources directly or indirectly used in this thesis, are indicated in literature references.*

**Aš, Donatas Riškus, pateikdamas (-a) šį darbą, patvirtinu (pažymėti)**



**Embargo laikotarpis  
Embargo Period**

Prašau nustatyti šiam baigiamajam darbui toliau nurodytos trukmės embargo laikotarpį:  
*I am requesting an embargo of this thesis for the period indicated below:*

- \_\_\_\_\_ mėnesių / *months*  
(embargo laikotarpis negali viršyti 60 mėn. / *an embargo period shall not exceed 60 months*).
- Embargo laikotarpis nereikalingas / *no embargo requested*.

Embargo laikotarpio nustatymo priežastis / *Reason for embargo period:*

## TURINYS

TURINYS.....	3
ĮVADAS.....	4
1. LITERATŪROS APŽVALGA .....	5
1.1. Sunkieji metalai dirvožemyje ir vandenyje .....	5
1.2. Pesticidų sandėliai sovietmečiu ir dabar.....	6
1.3. Tarša iš buvusių pesticidų sandėlių .....	6
1.4. Sunkiųjų metalų žala žmogui ir aplinkai .....	7
1.5. Dirvožemio ir paviršinio vandens užterštumo reglamentavimas .....	8
2. TYRIMO OBJEKTAS IR METODAI .....	9
2.1. Sunkiųjų metalų tyrimo teritorijos prie buvusių pesticidų sandėlių.....	9
2.2. Tyrimo metodika .....	11
2.2.1 Mėginių paėmimas .....	11
2.2.2. Mėginių paruošimas analizei.....	11
2.2.3. Sunkiųjų metalų nustatymas optinės emisinės spektrometrijos metodu .....	12
2.2.4. Duomenų statistinė analizė.....	13
3. TYRIMO REZULTATAI IR APTARIMAS .....	15
3.1. Sunkiųjų metalų koncentracijos dirvožemyje ir paviršiniame vandenyje.....	15
3.2. Sunkiųjų metalų dirvožemyje ir paviršiniame vandenyje palyginamoji analizė...33	
IŠVADOS.....	39
SANTRAUKA .....	40
SUMMARY .....	41
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	42
PRIEDAI .....	45

## IVADAS

Sovietmečiu cheminių medžiagų naudojimas žemės ūkyje buvo plačiai paplitęs, beveik kiekvienas kolūkis turėjo savo pesticidų ir trąšų sandėlius. Žlugus santvarkai, dauguma pesticidų sandėlių buvo palikti be priežiūros arba privatizuoti su juose likusiomis cheminėmis medžiagomis. Europos sąjungos lėšomis didelė dalis tokių sandėlių su istorine tarša buvo sutvarkyta, agrocheminės atliekos buvo išvežtos utilizuoti. Lietuvos geologijos tarnyba (LGT) 2009 m. atliko pesticidų atliekomis užterštų teritorijų tyrimą (Grunto ir požeminio vandens taršos patvariais organiniais teršalais (POT) apžvalga). Tyrimo metu buvo inventorizuoti buvę sandėliai, pasirinktinai nustatyta tarša patvariais organiniais teršalais (aldrinas, DDT, chlordanas, dieldrinas, endrinas, HCB, heptachloras, HCH) t.y. pesticidais. Didžioji dalis buvusių pesticidų sandėlių teritorijų yra nenaudojamos, neprižiūrimos ir jose nevykdoma jokia ūkinė veikla. Istoriskai taršių teritorijų nenaudojimas ar nepritaikymas ūkinei ar rekreacinei veiklai nėra naudingas nei valstybei nei privatiems asmenims. Tikslinga ir tvaru tokias teritorijas ištirti, aptikus taršą jas galutinai sutvarkyti ir pagal vietą pritaikyti veiklai. Magistro darbo tyrimas buvo pristatytas jaunųjų tyrėjų tarptautinėje mokslinėje konferencijoje „Jaunasis tyrėjas išmaniajai visuomenei“ (2 priedas).

**Tikslas** – įvertinti dirvožemio bei vandens telkinių užterštumą sunkiaisiais metalais buvusių pesticidų sandėlių teritorijose ir pateikti rekomendacijas taršos valdymui.

### **Uždaviniai:**

1. Ištirti sunkiųjų metalų koncentracijas dirvožemyje ir vandens telkiniuose keturiose teritorijose;
2. Išanalizuoti sunkiųjų metalų pasiskirstymą skirtingo gylio dirvožemyje, paviršiniame vandenyje;
3. Įvertinti dirvožemio būklę buvusių pesticidų sandėlių teritorijoje ir pateikti rekomendacijas taršos valdymui.

### **Tyrimo naujumas ir aktualumas:**

Sunkiųjų metalų tyrimas dirvožemyje ir paviršiniame vandenyje potencialiai užterštuose teritorijose suteiks naujos informacijos teritorijų valdytojams ir šalia teritorijų ūkinę veiklą vykdančiams asmenims. Tirtose teritorijose anksčiau nebuvo nustatomas sunkiųjų metalų koncentracijos dirvožemyje ir paviršiniame vandenyje. Darbas yra aktualus, nes informacija apie teritorijų užterštumą, padės spręsti tolimesnio jų naudojimo klausimus.

# 1. LITERATŪROS APŽVALGA

## 1.1. Sunkieji metalai dirvožemyje ir vandenyje

Sunkieji metalai apibrėžiami kaip metaliniai elementai, kurių tankis palyginti su vandeniu yra didelis. Sunkieji metalai, tokie kaip chromas (Cr), kadmis (Cd), gyvsidabris (Hg), švinas (Pb), nikelis (Ni) ir talis (Tl), gali būti pavojingi kombinuotu arba elementiniu pavidalu. Kai kurių sunkiųjų metalų druskos yra tirpios vandenyje, todėl metalų jonus lengvai pasisavina gyvi organizmai, (Kinuthia et al., 2020). Sunkieji metalai dirvožemyje atsiranda iš dviejų reikšmingų šaltinių: natūralių (dirvožemio sudėtis) ir antropogeniniai (transportas, pramoninės veikla ir žemės ūkio veikla) (Chuanghong et al., 2022). Skirtinguose pasaulio vietose atliktų tyrimų rezultatai parodė, kad smulkiagrūdė dirvožemio frakcija pasižymi didesne sunkiųjų metalų adsorbcija nei stambiagrūdė dirvožemis, nes joje yra dirvožemio dalelių su dideliais paviršiaus plotais, tokiais kaip molio mineralai (Dragovic et al., 2008).

Dirvožemio užterštumas sunkiaisiais metalais atsiranda dėl dirvožemio gebėjimo sorbuoti jų jonus. Ši sorbcija priklauso nuo fizikinių ir cheminių dirvožemio parametrų bei metalų savybių ir formų (Szyzewski et al., 2009). Metalų sorbcija dirvožemyje gali kelti pavojų, nes galima migracijai į gruntinius vandenis. Dirvožemio profilis ir atmosferos poveikis turi įtakos sunkiųjų metalų pasiskirstymui dirvožemyje (Zhang et al., 2020). Pagrindiniai uolienu elementai, yra pagrindiniai sunkiųjų metalų šaltiniai dirvožemyje. Tyrimai rodo, kad vietovėse, kuriose žmogaus sukelta tarša yra mažesnė, sunkiųjų metalų kiekį dirvožemyje lemia pamatinės uolienos (Taoran et al., 2018). Dirvožemio sudėties skirtumai regionuose, gali turėti įtakos sunkiųjų metalų pasiskirstymui dirvožemyje.

Sunkieji metalai gali prasiskverbti per dirvožemį ir užteršti požeminį vandenį bei netoliese esančius paviršinius vandens telkinius. Kai kritulių ar sniego tirpsmo vanduo prasiskverbia į užterštą dirvą, ji gali pasisavinti vandenyje ištirpusius sunkiųjų metalų mikroelementus. Tada užterštas vanduo prasiskverbia per dirvožemį į požeminį vandenį, kuris patenka į teritorijos drenažo baseiną. Šio reiškinių sunkumas skiriasi priklausomai nuo dirvožemio savybių (pralaidumo, rūgštingumo ir kt.) ir sunkiųjų metalų rūšių. Paviršiniame dirvožemio sluoksnyje susikaupę sunkieji metalai gali migruoti į gilesnius sluoksnius ir dėl to kelti grėsmę gruntinio vandens užteršimui. Didžiausia rizika yra susijusi su gruntu, kuris turi nuolatinę sąveiką su antropogeninės kilmės teršalais, tokiais kaip nuotekų rezervuarai ar chemijos pramonės objektai. Teršalų transportavimo greitis ir kiti parametrai priklauso nuo dirvožemio tipo ir jo savybių (Szyzewski et al., 2009).

## 1.2. Pesticidų sandėliai sovietmečiu ir dabar

Sovietmečiu beveik kiekvienas kolūkis turėjo nuosava trąšų ir pesticidų sandėlį kuriame buvo sandėliuojamos pavojingos cheminės medžiagos naudojamos žemės ūkyje. 2007-2013 m. Lietuvos geologijos tarnyba (LGT) Lietuvos teritorijoje inventorizavo 1363 pesticidų ar jų atliekų saugojimo vietas. Tokie sandėliai buvo menkai prižiūrimi, nebuvo nustatyti griežti reikalavimai sandėlių įrengimui, todėl sandėlių teritorijos neišvengė užterštumo cheminėmis medžiagomis kurios buvo sudėtinės pesticidų ir trąšų dalis.

Šiuo metu situacija yra žymiai geresnė, trąšų ar pesticidų saugojimo įmonėms keliami griežtesni reikalavimai, yra nuolat tikrinami atsakingų institucijų ir prižiūrima ar laikomasi reglamentuotos tvarkos. Sandėliai turi būti įrengti taip, kad išsiliejusios trąšos nepatektų į aplinką, teritorijos griežtai prižiūrimos ir apsaugotos nuo pašalinių asmenų.

## 1.3. Tarša iš buvusių pesticidų sandėlių

Lietuvos geologijos tarnyba (LGT) 2009 m. atliko pesticidų atliekomis užterštų teritorijų tyrimą (Grunto ir požeminio vandens taršos patvariais organiniais teršalais (POT) apžvalga). Tyrimo metu inventorizuota 140 veikiančių, 255 neveikiančių ir 785 kitokios būklės (sugriauti, rekultivuoti, gaisravietės ir t. t.) objektų. Duomenys apie visus inventorizuotus su pesticidų atliekų saugojimu susijusius objektus yra perkelti į vieningą Geologinės aplinkos taršos židinių informacinę sistemą. Apžvalgoje pateikta apibendrinta informacija apie buvusių pesticidų 11 saugojimo vietų aplinkoje tirtus patvarius organinius teršalus (POT) pesticidus, kurios rezultatas pateiktas lentelėje (1 lentelė).

1 lentelė

### Grunto ir požeminio vandens tarša pesticidais (Grunto ir požeminio vandens taršos patvariais organiniais teršalais (POT) apžvalga).

POT	Gruntas, %		Požeminis vanduo, %	
	Aptikta	Užteršta	Aptikta	Užteršta
Aldrinas	0	0	8,5	8,5
DDT	<b>68</b>	<b>47</b>	<b>23,7</b>	<b>18,6</b>
Chlordanas	6,8	3,4	10,2	10,2
Dieldrinas	5,1	5,1	8,5	8,5
Endrinas	6,8	1,2	5,1	5,1
HCB	<b>79,7</b>	<b>32</b>	<b>25,4</b>	<b>11,9</b>
Heptachloras	5,1	1,7	10,2	10,2
HCH	<b>45,8</b>	<b>39</b>	<b>50,8</b>	<b>37,3</b>

Lentelėje paryškinti tie POT, kurie dažniausiai sutinkami buvusių pesticidų sandėlių teritorijų grunte ir požeminiame vandenyje. (Grunto ir požeminio vandens taršos patvariais organiniais teršalais (POT) apžvalga). Remiantis atliktais tyrimais buvo pasirinktos teritorijos atliekamiems sunkiųjų metalų tyrimams grunte ir paviršiniame vandenyje. Pasirinktose teritorijose Akmenės rajone Mergeluičių k. ir Šiaulių rajone Sauginių k. pagal apžvalgos duomenis buvo nustatytos, įrašytos į draudžiamų naudoti cheminių medžiagų sąrašą, DDT (Dichloro-Difenil-Trichloroetanas) koncentracijos.

Lietuvos geologijos tarnyba inventorizavo ir atliko tyrimus ieškant pesticidų pėdsakų, tačiau nebuvo atlikti sunkiųjų metalų koncentracijų tyrimai dirvožemyje ir vandenyje buvusių pesticidų sandėlių teritorijose. Įvairiose neorganinėse trąšose ir pesticiduose, insekticiduose galima aptikti sunkiųjų metalų (Analia Alvarez et al., 2017). Todėl aktualu išsiaiškinti tokių teritorijų užterštumą ir sunkiaisiais metalais bei įvertinti ar yra sunkiųjų metalų daromos žalos aplinkai grėsmė.

#### **1.4. Sunkiųjų metalų žala žmogui ir aplinkai**

Didelė sunkiųjų metalų koncentracija turi įtakos tiek dirvožemiui, tiek augalams. PSO rekomendavo leistinas jų koncentracijas dirvožemyje ir augaluose. Dirvožemyje Pb leistinos ribos yra didžiausios, po to Zn ir Cu, o Cd leistinos ribos yra žemiausios. Reiškia, kad Cd kaupimasis dirvožemyje, net ir esant mažesnei koncentracijai, yra toksiškesnis nei Cu, Zn ir Pb. Augaluose Cu riba yra didžiausia, po to seka Pb, Zn ir Cd. Priešingai nei dirvožemyje, Cu turi saugiausias ribas, po to seka Pb ir Zn, o Cd kaupimasis augaluose yra rimčiausias (Alengebawy et al., 2021).

Sunkiųjų metalų, ypač arseno (As), kadmio (Cd), chromo (Cr), vario (Cu), švino (Pb), gyvsidabrio (Hg), nikelio (Ni), seleno, kaupimasis dirvožemyje ir augaluose. Selenas (Se) ir cinkas (Zn) kelia daug pavojų žmonių ir ekosistemų sveikatai. Pavojus žmonėms gali kilti per mitybos grandinę (dirvožemis-augalas-žmogus arba dirvožemis-augalas-gyvūnas-žmogus) arba tiesioginis sąlytis su oda arba prarijus dirvožemio teršalus (dirvožemis-žmogus arba dirvožemis-vanduo). Rizika aplinkai išreiškiama kaip fitotoksiškumas arba ekotoksiškumas dirvožemio florai ir faunai (McLaughlin et al., 2000).

Dauguma sunkiųjų metalų pasižymi bent keliomis neigiamo poveikio sveikatai savybėmis: kancerogeniniu, mutageniniu, teratogeniniu, o taip pat ir neurotoksiniu poveikiu. Sunkieji metalai yra amžini teršalai. Jie nesuyra, o tik keliauja iš vienos ekologinės nišos į kitą. Pavojingas ne tik atskirų pavojingų cheminių teršalų, bet ir jų bendras - sinergetinis veikimas.

Sunkieji metalai laikomi dirvožemio dalimi, tačiau didelės koncentracijos daro žalą dirvožemio biotai, augalams ir gyvūnams. Mikroskopiniu mastu daro neigiamą poveikį bakterijų

populiacijoms, kurios turi įtakos ekosistemos funkcionavimui (Sall ML et al., 2020). Buvo įrodyta, kad atsiranda daugelis žalingų fiziologinių poveikių žinduoliams, paukščiams, ropliams, varliagyviams, vėžiagyviams ir žuvims dėl labai mažų sunkiųjų metalų koncentracijų viršijimų, pvz., kadmio, vario, nikelio, švino ir gyvsidabrio, taip pat sunkiųjų metalų koncentracijų padidėjimas sukelia sėklų daigumo ir augalų metabolizmo, augimo ir atsparumo mechanizmų sutrikimus (Sall ML et al., 2020).

### 1.5. Dirvožemio ir paviršinio vandens užterštumo reglamentavimas

Remiantis dirvožemio užterštumo cheminėmis medžiagomis duomenimis, Lietuvos respublikos aplinkos ministro patvirtintu įsakymu dėl cheminėmis medžiagomis užterštų teritorijų tvarkymo aplinkos apsaugos reikalavimų (3 priedas - cheminių medžiagų ribinės vertės dirvožemyje, grunte ir požeminiame vandenyje), nurodytomis ribinėmis vertėmis (Aplinkos ministerija 2018), gamtinės aplinkos teritorijos skirstomos į keturias grupes pagal jautrumą taršai.

2 lentelė

Teritorijų skirstymas pagal jautrumą taršai

I (labai jautri)	II (jautri)	III (vidutiniškai jautri)	IV (mažai jautri)
Geriamojo ir natūralaus mineralinio požeminio vandens šaltinių sanitarinės apsaugos zonos (toliau – SAZ) griežto režimo, taršos apribojimo ir bakteriologinės taršos apribojimo juostos, nustatytos vadovaujantis Lietuvos higienos norma HN 44:2006; Paviršinio vandens telkinių pakrantės apsaugos juostos; Saugomos teritorijos, nurodytos Lietuvos Respublikos saugomų teritorijų įstatyme išskyrus nacionalinius ir regioninius parkus; Kitos panašaus tipo teritorijos.	Žemės ūkio kultūrų auginimo teritorijos; Rekreacinės; Gyvenamosios paskirties; Geriamojo ir natūralaus mineralinio požeminio vandens šaltinių SAZ cheminės taršos apribojimų juostos 3a sektorius, nustatytas vadovaujantis Lietuvos higienos norma HN 44:2006; Kitos panašaus tipo teritorijos.	Miško teritorijos; Geriamojo ir natūralaus mineralinio požeminio vandens šaltinių SAZ cheminės taršos apribojimo juostos 3b sektorius, nustatytas vadovaujantis Lietuvos higienos norma HN 44:2006; Paviršinio vandens telkinių apsaugos zonos; Komercinės (prekybos centrai ir kt.) paskirties teritorijos; Kitos panašaus tipo teritorijos.	Pramoninės ir industrinės paskirties teritorijos; Automobilių keliai; Naftos gavybos (naftos gręžinių aikštelės) ir kt.; Naftos ir skystų NP sandėliavimo, perdirbimo ir krovos vietos (saugyklos, degalinės, terminalai ir kt.); Geležinkelio keliai sankasos ribose; Naftotiekio siurblinių teritorijos; Kitos panašaus tipo teritorijos.

Įvertinus kiekvienos grupės jautrumą taršai, nustatytos skirtingos didžiausios ribinės leistinos sunkiųjų metalų ir kitų teršalų koncentracijos.



## 2. TYRIMO OBJEKTAS IR METODAI

Tyrimo objektas - dirvožemis ir vandens telkiniai teritorijose prie buvusių ir veikiančio pesticidų sandėlio. Mėginiai surinkti keturiose teritorijose: 2 teritorijos, kuriose sovietmečiu veikė pesticidų sandėliai pagal Lietuvos geologijos tarnyba 2009 m., viena teritorija prie šiuo metu veikiančio trąšų sandėlio, ir viena teritorija, kurioje jokia ūkinė veikla nebuvo vykdyta, aplink šienaujama pieva (foninė aplinka).

### 2.1. Sunkiųjų metalų tyrimo teritorijos prie buvusių pesticidų sandėlių

Akmenės rajone Mergelūičių kaime buvusi pesticidų sandėlio teritorija (toliau - Akmenės rajonas) viso tyrimo metu pasirodė neprižiūrima, nešienaujama pieva, aplinkui dirbama žemė. Teritorijoje dar likę sandėlio grindinio kontūrai tačiau visa buvusi sandėlio teritorija apaugusi žolėmis. (1 pav.).



1 pav. a) Akmenės rajone buvusio pesticidų sandėlio teritorija. b) Šiaulių rajone buvusio pesticidų sandėlio teritorija.

Teritorijos plotas apie 0,8 ha teritorijoje yra apie 80 m<sup>2</sup> tvenkinys, galima manyti buvo naudojamas gaisro atveju. Aplinkinių gyventojų teigimu teritorija ir aplinkiniai dirbami laukai dabar priklauso privačiam asmeniui.

Šiaulių rajone Sauginių kaime buvusi pesticidų sandėlio teritorija (toliau – Šiaulių rajonas) tyrimo metu nešienaujama pieva (1 pav.), netoliese veikianti įmonė, kurios veikla nesusijusi su cheminėmis medžiagomis, teritorijoje yra privačioms reikmėms naudojamas bunkeris, anksčiau priklausęs kolūkiui. Teritorijos plotas apie 0,6 ha teritorijoje yra apie 800 m<sup>2</sup> tvenkinys, galima manyti buvo naudojamas gaisro atveju.

Šiaulių rajone Gražuolių kaime sodybos teritorija (toliau – foninė teritorija) tyrimo metu šienaujama pieva (2 pav.). Sodyboje nevykdoma komercinė ūkinė veikla. Aplink sodybą žemės ūkio bendrovių dirbami laukai. Aplinkinėse teritorijose nėra jokių sandėlių ar kitų verslo subjektų.



2 pav. a) Šiaulių rajono šienaujama pieva (teritorija kurioje nebuvo pesticidų sandėlių).

b) Šiaulių rajono įmonės teritorija, kurioje sandėliuojamos trąšos.

Teritorijos plotas apie 0,2 ha teritorijoje yra apie 250 m<sup>2</sup> tvenkinys, tvenkinys iškastas rekreacijai, tačiau senai nenaudojamas.

Šiaulių rajone Micaičių kaime veiklą vykdančios įmonės (toliau – veikianti įmonė) teritorija tyrimo metu nešienaujama pieva (2 pav.). Šalia teritorijos matosi veikiančio geležinkelio vėžės ir asfaltuotas rajoninės reikšmės kelias. Įmonėje sandėliuojamos ir pardavinėjamos trąšos ir pesticidai. Įmonės teritorija aptverta tvora ir stebima vaizdo kameromis. Sandėlių ir sandėliavimo vietų įmonės plotas užima apie 5,7 ha. Teritorijos plotas apie 9,7 ha teritorija ribojasi su melioracijos grioviais kuriuose tyrimo metu buvo vandens. Visuose teritorijose buvo įvertinta dirvožemio granulimetrinė sudėtis (3 pav.) iškasant apžiūros duobes nustatant dirvožemio profilį.



3 pav. Dirvožemio profilis tirtuose teritorijose. a) Akmenės rajonas. b) foninė teritorija

c) Šiaulių rajonas.

Visose pasirinktose teritorijose dirvožemis panašus: apie 50 cm nuo paviršiaus priemolis, žemiau prasideda molio sluoksnis. Dirvožemio profilis atitinka regionui būdingą dirvožemį. Šiaulių ir Akmenės rajonų dirvožemių susiformavimą lemia smulki dirvožemį sudarančių nuogulų granulimetrinė sudėtis bei lygūs ir banguoti paviršiai (Buivydaitė et al., 2001).

## **2.2. Tyrimo metodika**

### **2.2.1 Mėginių paėmimas**

Dirvožemio mėginiai buvo imami 2021 – 2022 m., 4 skirtingose vietose „Ejkelkamp“ rankiniu gražtu. Dirvožemio mėginiai buvo imami dviejuose gyliuose: 0-20 cm, 20-40 cm pagal Liang et al. (2011). Lygiagrečiai tyrimui paimtas paviršinis vanduo iš teritorijose ar šalia jų esančių paviršinių vandens telkinių. Kiekvienoje mėginių ėmimo vietoje buvo paimti 6 grunto mėginiai po 2 mėginius iš skirtingų gylių trimis pakartojimais ir 3 paviršinio vandens mėginiai iš teritorijoje esančio vandens telkinio skirtingų vietų. Tyrimai buvo kartoti kiekvienu sezonu, išskyrus komercinės įmonės teritorijoje, mėginiai buvo imami 2021 m. rudenį ir 2022 m. žiemą. Iš kiekvieno sluoksnio kiekviename taške buvo paimta  $900 \pm 100$  g dirvožemio ir  $900 \pm 100$  ml paviršinio vandens mėginių.

### **2.2.2. Mėginių paruošimas analizei**

Grunto mėginių paruošimas analizei sunkiųjų metalų nustatymui: su analitinėmis svarstyklėmis atsveriamas tiriamasis mėginys. Mėginio kiekis atsveriamas iki  $2,0 \pm 0,1$  g. Atsvertas mėginys suberiamas į mineralizavimo indą ir užpilamas 10 ml  $\text{HNO}_3$  (azoto rūgštimi). Vėliau paruoštas tiriamasis mėginys mineralizavimui yra įstatomas į mineralizatorių ir  $180^\circ\text{C}$  temperatūroje, 1 valandą yra tirpinamas azoto rūgštyje. Paskui, kai mineralizavimo procesas baigiasi, tiriamasis mėginys yra atvėsintas, supilamas į 100 ml kolbą ir praskiedžiamas dejonizuotu vandeniu iki kolboje nurodytos žymos. Mėginiai tiriami optinės emisijos spektrometru (LST EN ISO 11885:2009).

Skystų mėginių paruošimas analizei sunkiųjų metalų nustatymui: į matavimo cilindrą yra įpilama 20 ml tiriamojo mėginio, po to tiriamasis mėginys yra supilamas į mineralizavimo indą ir užpilamas karališkuoju vandeniu (azoto ir druskos rūgšties mišinys, 4 ml  $\text{HNO}_3$  + 12 ml HCl). Paruoštas tiriamasis mėginys mineralizavimui yra įstatomas į mineralizatorių ir  $180^\circ\text{C}$  temperatūroje, 1 valandą yra tirpinamas azoto ir druskos rūgščių mišinyje. Mineralizuotas

mėginys yra atvėsinamas, supilamas į 100 ml kolbą ir praskiedžiamas dejonizuotu vandeniu iki žymos. Paruoštas mėginys tiriamas optinės emisijos spektrometru (LST EN ISO 11885:2009).

### 2.2.3. Sunkiųjų metalų nustatymas optinės emisinės spektrometrijos metodu

Spektrinė analizė atlikta prietaisu iCAP7400 Duo. Analizei naudojamas optinės emisinės spektrometrijos metodas, pritaikytas atrinktų elementų dirvožemyje, grunte, dumble ir atliekose analizei bei kiekio nustatymui taikant induktyviai susietą plazmą.

#### Metodo esmė

Mineralizuoti karališkuoju vandeniu mėginiai analizuojami optinės emisinės spektrometrijos metodu, taikant induktyviai susietą plazmą. Atominės emisinės spektrinės analizės metodas pagrįstas sužadintųjų atomų elektromagnetinės spinduliuotės kvantų emisija.

Atominio spektro panaudojimas kokybinei ir kiekybinei analizei pagrįstas tuo, kad cheminių elementų linijiniai spektrai yra saviti. Be to, tam tikromis sąlygomis, tarp elemento koncentracijos bandinyje ir spektro linijos intensyvumo šio elemento spektre yra tiesinė priklausomybė. Atominė emisinė spektrinė analizė skirta metalų savybėmis pasižymintiems metalams aptikti ir nustatyti jų koncentraciją. Šiuo metodu ypač efektyviai nustatomos priemaišos, kurių koncentracija bandinyje dažniausiai būna labai maža. Metodas tinka ir pėdsakų analizei.

#### Darbinių kalibravimo tirpalų paruošimas

Darbiniai kalibravimo tirpalai ruošiami skirtingų koncentracijų: 0,1 ppm, 1 ppm ir 5 ppm. Nulinis tirpalas ruošiamas lygiagrečiai. Iš darbinių kalibravimo tirpalų sudaromos kalibracinės kreivės (3 lentelė, 1 priedas).

3 lentelė

**Kalibracinių kreivių duomenys**

$f(x)=b \times x+a$			
	b	a	R <sup>2</sup>
As (arsenas)	962,384	1,927	1,000
Ba (baris)	1,061	639,915	0,991
Pb (švinas)	1,643	-1,010	1,000
Cd (kadmis)	14,395	10,959	1,000
Cr (chromas)	21,760	58,710	1,000
Cu (varis)	27,084	89,574	1,000
Ni (nikelis)	9,647	4,062	1,000
Mo (molibdenas)	1,979	-1,043	1,000
Hg (gyvsidabris)	2,587	-0,156	1,000
Sb (stibis)	1,030	3,159	1,000
Se (selenas)	641,681	0,132	1,000
Zn (cinkas)	12,033	18,401	1,000

Sn (alavas)	21,287	1,014	0,995
Mn (manganas)	88,748	10,821	1,000
Fe (geležis)	14,142	33,444	0,999
Tl (talas)	568,180	-0,023	1,000
Co (kobaltas)	10,114	-1,213	1,000

### Prietaiso paruošimas darbui.

Naudojama kompiuterinė programa “**Qtegra**”. Junginių analizei naudojamos argono (Ar) dujos, palaikant 5 – 5,5 bar slėgį. Sistema valoma azoto (N<sub>2</sub>) dujomis, palaikant 2 – 3 bar slėgį. Programoje “**Qtegra LabBook**” įvedami parametrai, prietaisas konfigūruojamas prietaisas darbui. Analizuojami medžiagų mėginiai, tuščias mėginys, kalibravimo standartų mėginiai, kokybės kontrolės patikrinimo mėginys.

### Rezultatų išraiška ir skaičiavimas

Elementų koncentracija mineralizuotame mėginyje apskaičiuojama pagal formulę:

- $W_i = [(\rho_1 - \rho_0) * f * V * C] m$ ;
- $C = \frac{100}{W_{dm}}$  ;
- $W_i$  – elemento masės dalis mėginyje, išreikšta mg/kg;
- $\rho_1$  – elemento koncentracija mėginyje, išreikšta mg/l;
- $\rho_0$  - elemento koncentracija mėginio nuliniame tirpale, išreikšta mg/l;
- $f$  – mėginio skiedimo faktorius;
- $V$  – mineralizuoto mėginio tūris po paruošimo (vadovaujantis LST EN 16173 arba LST EN 16174), išreikšta L;
- $m$  – mineralizavimui paimto mėginio kiekis, išreikšta kg;
- $C$  – sausos dalies korekcijos faktorius;
- $W_{dm}$  – sausos masės frakcija mėginyje (nustatyta pagal LST EN 15934), išreikšta %.

### 2.2.4. Duomenų statistinė analizė

Sunkiųjų metalų duomenims iš grunto ir vandens apdoroti buvo taikoma statistinės programos R ir RStudio paketai. Buvo vertinama, ar yra reikšmingų skirtumų tarp metalo koncentracijos ir mėginio paėmimo gylio grunte. Analizuojami reikšmingi skirtumai tarp metalo koncentracijos ir metų sezoniškumo grunte ir vandenyje.

Nustatant ar yra reikšmingų skirtumų tarp gautos metalo koncentracijos ir mėginio paėmimo gylio grunte buvo nustatomas Spearman koreliacijos koeficientas ir atliekamas Wilcoxon testas. Koreliacija laikoma statistiškai reikšminga, kai  $p < 0,05$ . Atlikus Wilcoxon testą, jei  $p > 0,05$  laikome, kad duomenų imtys yra panašios, reikšmingų skirtumų tarp metalo koncentracijos ir ėminio gylio nėra.

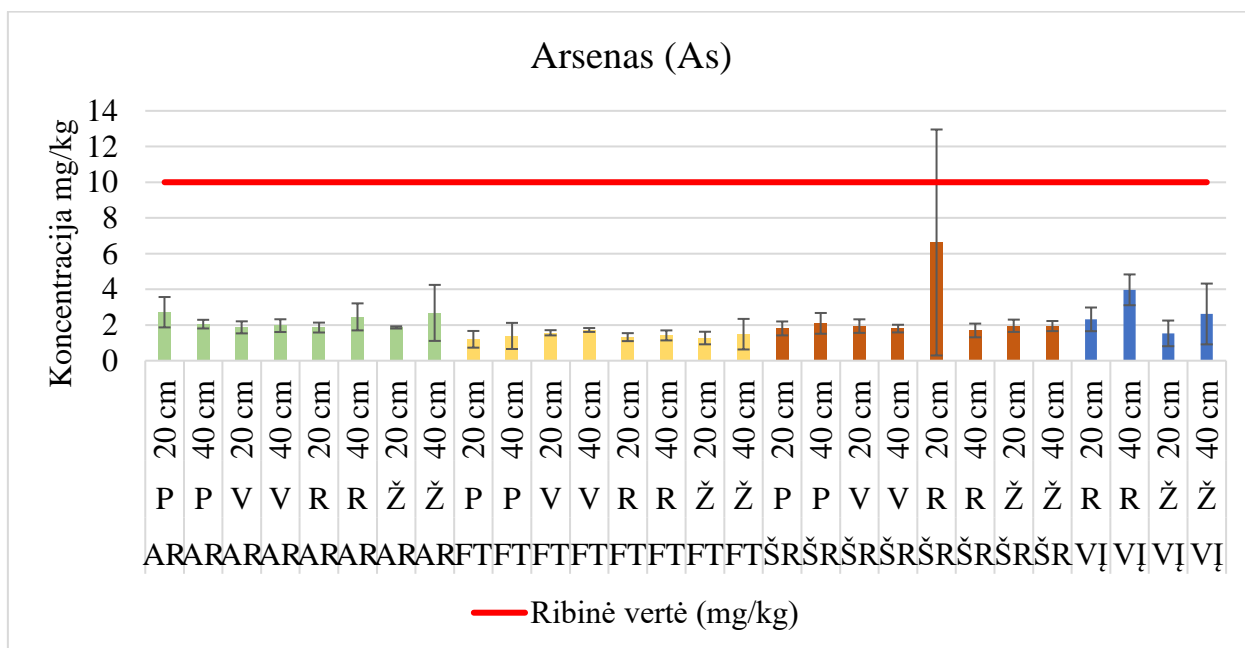
Nustatant ryšį tarp metalo koncentracijos grunte, vandenyje ir metų sezono, buvo atliekamas Bartlett's testas ir atliekamas Kruskal-Wallis testas. Atliekant Bartlett's testą patikrinamas duomenų homogeniškumas. Jei  $p < 0,05$ , yra pakankamai įrodymų, leidžiančių teigti, kad keturi sezonai skiriasi, tokiu atveju negalime naudoti ANOVA testo. Atlikus Bartlett's testą visos  $p$  reikšmės buvo mažiau negu 0,05. Pasirinkta atlikti Kruskal-Wallis testą, jei  $p < 0,05$  galima daryti išvadą, kad yra reikšmingi skirtumai tarp metalo koncentracijos grunte ir sezonų.

### 3. TYRIMO REZULTATAI IR APTARIMAS

Tyrimo metu buvo nustatoma 17 sunkiųjų metalų (Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Tl, Zn, Mo, Hg, As, Sb, Sn, Se) koncentracijos dirvožemyje ir paviršiniame vandenyje. Gauti sunkiųjų metalų rezultatai registruoti lentelėse. Kiekvienoje tyrimo vietoje buvo paimti trys mėginiai iš jų rezultatų skaičiuojamas vidurkis. Dirvožemio užterštumo sunkiaisiais metalais rezultatai buvo palyginti su Lietuvos respublikos aplinkos ministro įsakyme dėl cheminėmis medžiagomis užterštų teritorijų tvarkymo aplinkos apsaugos reikalavimų patvirtinimo, 3 priedas - cheminių medžiagų ribinės vertės dirvožemyje, grunte ir požeminiame vandenyje, nurodytomis ribinėmis vertėmis (Aplinkos ministerija 2018).

#### 3.1. Sunkiųjų metalų koncentracijos dirvožemyje ir paviršiniame vandenyje

**Arseno koncentracija dirvožemyje** visose tyrimo objektuose neviršijo cheminių medžiagų ribinės vertės, nustatytos I kategorijos jautrių taršai teritorijų grupei (4 pav.). Matosi tendencija, kad foninėje teritorijoje arseno koncentracijos yra mažesnės negu kitose tirtuose teritorijose. Akmenės rajone ir veikiančios įmonės teritorijoje galima pastebėti, kad šaltesniu metų laikotarpiu, rudenį ir žiemą arseno koncentracija didesnė 40 cm gylyje. Akmenės rajone arseno koncentracija svyruoja nuo 1,9 iki 2,9 mg/kg, foninėje teritorijoje nuo 1,2 iki 1,7 mg/kg, Šiaulių rajone nuo 1,7 iki 6,6 mg/kg, veikiančioje įmonėje nuo 1,5 iki 4,0 mg/kg.



AR – Akmenės rajonas (Akmenės rajone buvusio pesticidų sandėlio teritorija)

FT – Foninė teritorija (Šiaulių rajono šienaujama pieva (teritorija kurioje nebuvo pesticidų sandėlių))

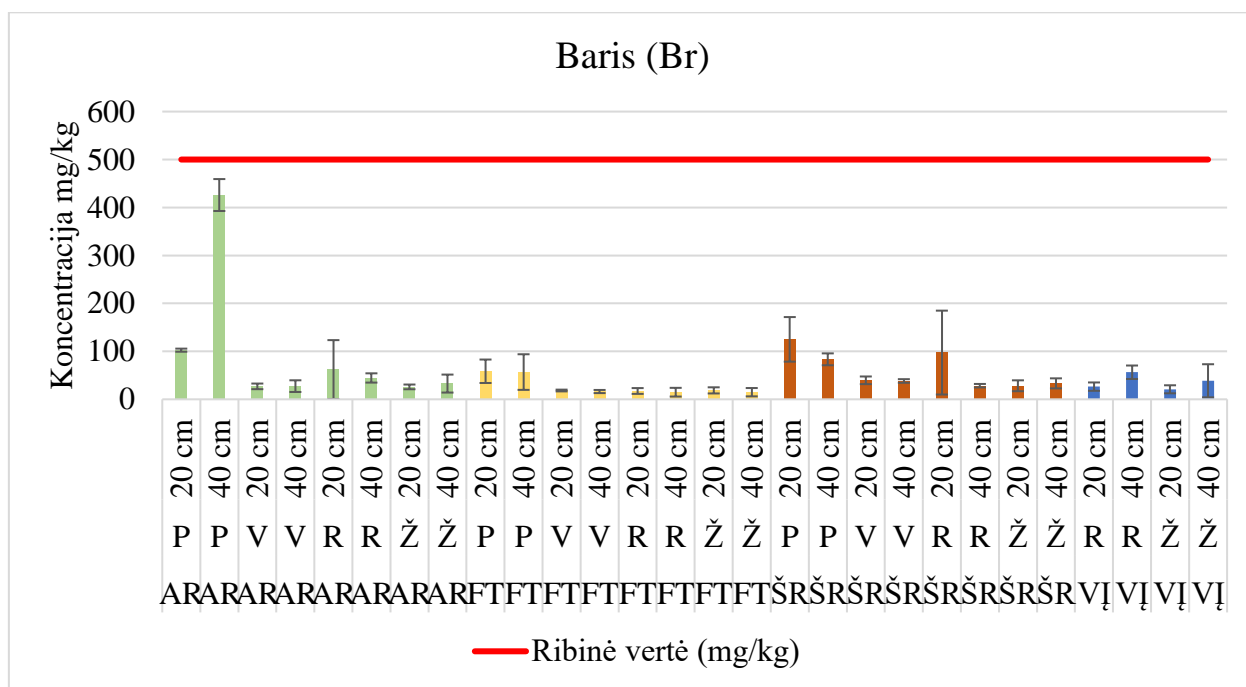
ŠR – Šiaulių rajonas (Šiaulių rajone buvusio pesticidų sandėlio teritorija)

VĮ – Veikianti įmonė (Šiaulių rajono įmonės teritorija, kurioje sandėliuojamos trąšos)

#### 4 pav. Arseno koncentracijos dirvožemyje.

**Arseno koncentracija paviršinio vandens mėginiuose** buvo žemiau analitės aptikimo ribos.

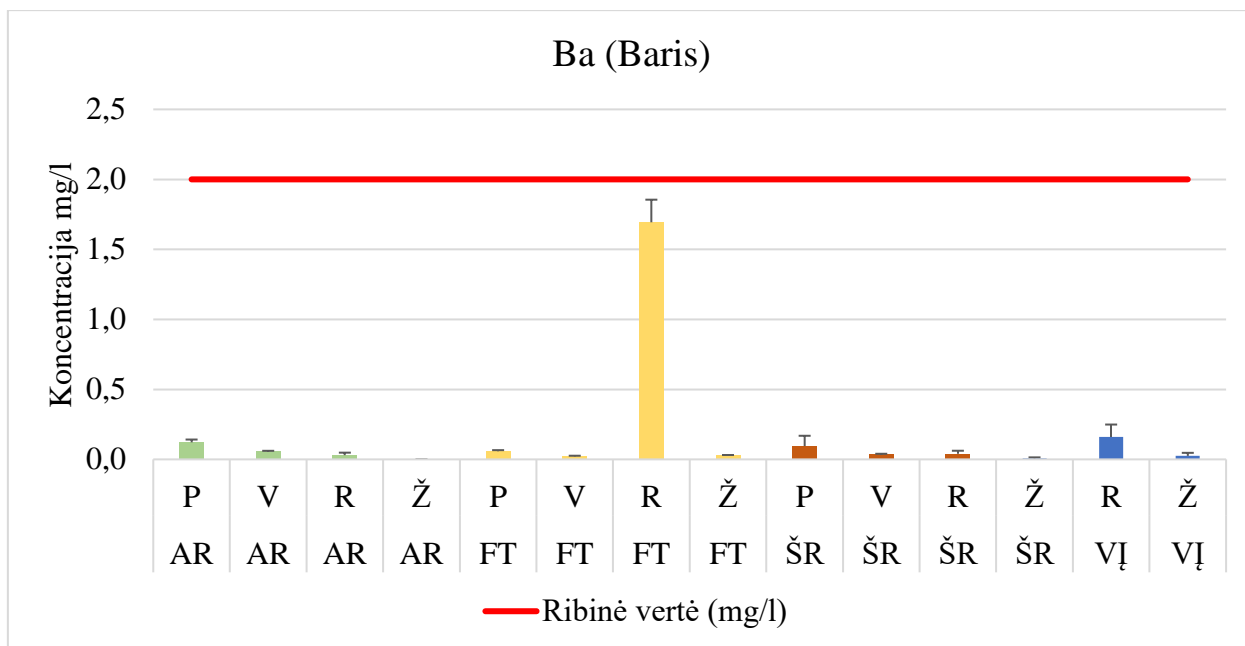
**Bario koncentracija dirvožemyje** visose tyrimo objektuose neviršijo cheminių medžiagų ribinės vertės, nustatytos I kategorijos jautrių taršai teritorijų grupės dirvožemyje (5 pav.). Matosi tendencija, kad tirtose teritorijose pavasarį bario koncentracijos nuo 68 iki 81 % didesnės, lyginant su kitais metų sezonais. Foninėje teritorijoje bario koncentracijos yra mažesnės negu kitose tirtose teritorijose. Akmenės rajone bario koncentracija svyruoja nuo 25,9 iki 425,9 mg/kg, foninėje teritorijoje nuo 14,9 iki 58,5 mg/kg, Šiaulių rajone nuo 28,2 iki 125,0 mg/kg, veikiančioje įmonėje nuo 20,9 iki 56,4 mg/kg.



5 pav. Bario koncentracijos dirvožemyje.

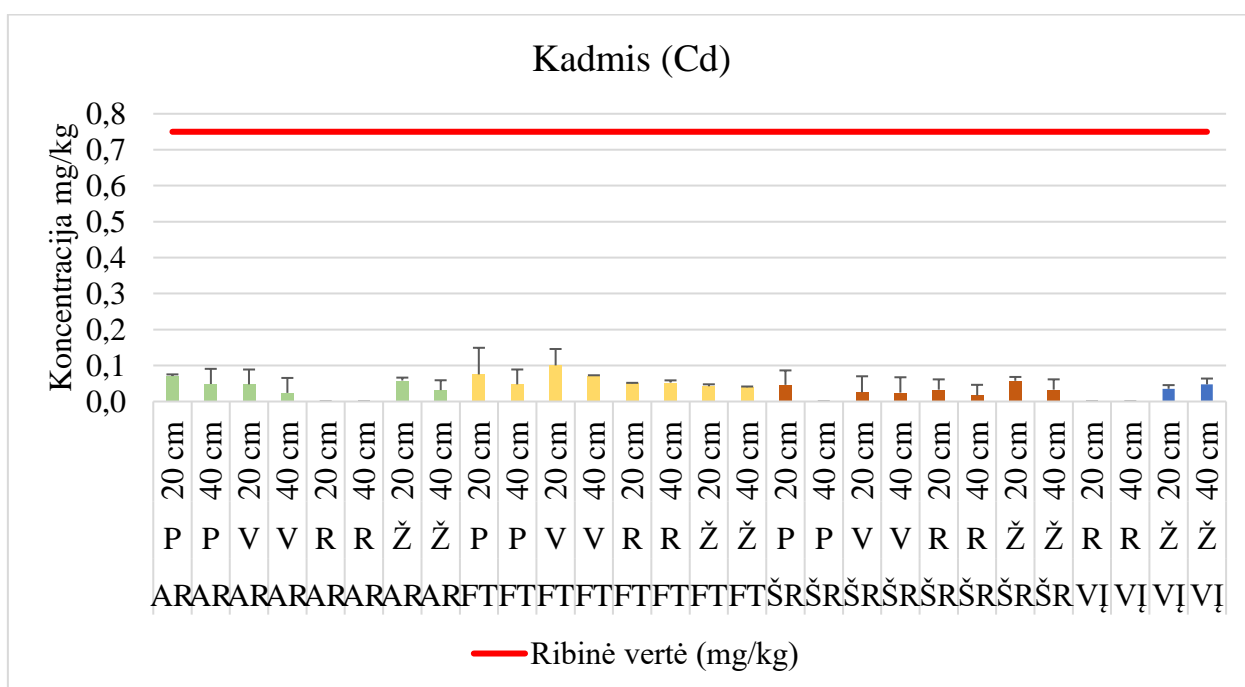
**Bario koncentracija paviršiniame vandenyje** visose tyrimo objektuose neviršijo cheminių medžiagų ribinės vertės, nustatytos II, III, IV kategorijos jautrių taršai teritorijų grupėms (6 pav.). Sąsajos tarp dirvožemyje ir paviršiniame vandenyje aptiktų koncentracijų nebuvo. Paviršiniame vandenyje užfiksuoti tik bario pėdsakai, išskyrus foninėje teritorijoje, kai rudens sezonu bario koncentracija siekė 1,7 mg/l.





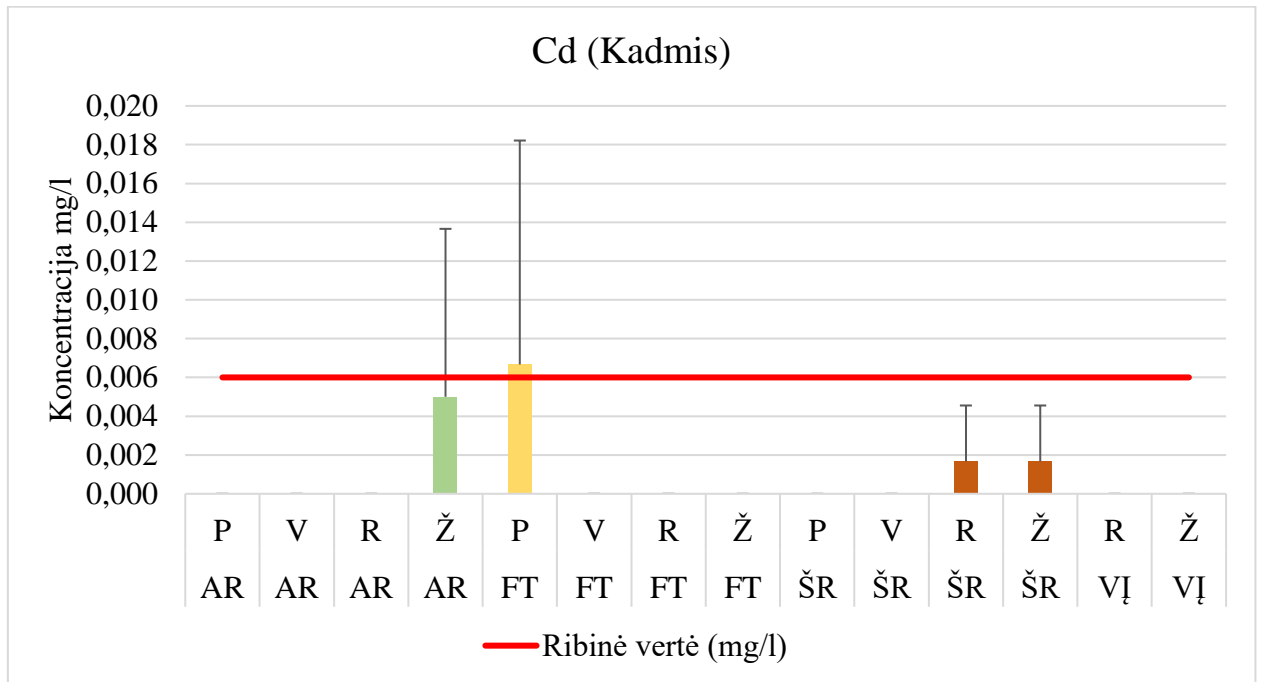
6 pav. Bario koncentracijos paviršiniame vandenyje.

**Kadmio koncentracija dirvožemyje** visuose tyrimo objektuose neviršijo cheminių medžiagų ribinės vertės, nustatytos I kategorijos jautrių taršai teritorijų grupės dirvožemiui (7 pav.). Matosi tendencija, kad rudenį kadmio koncentracija mažesnė negu kitais sezonais. Kadmio koncentracijų vidurkis pavasarį – 0,048 mg/kg vasarą – 0,049 mg/kg rudenį – 0,019 mg/kg žiemą – 0,043 mg/kg. Akmenės rajone kadmio koncentracija svyruoja nuo 0,00 iki 0,07 mg/kg, foninėje teritorijoje nuo 0,04 iki 0,10 mg/kg, Šiaulių rajone nuo 0,03 iki 0,06 mg/kg, veikiančioje įmonėje nuo 0,00 iki 0,05 mg/kg.



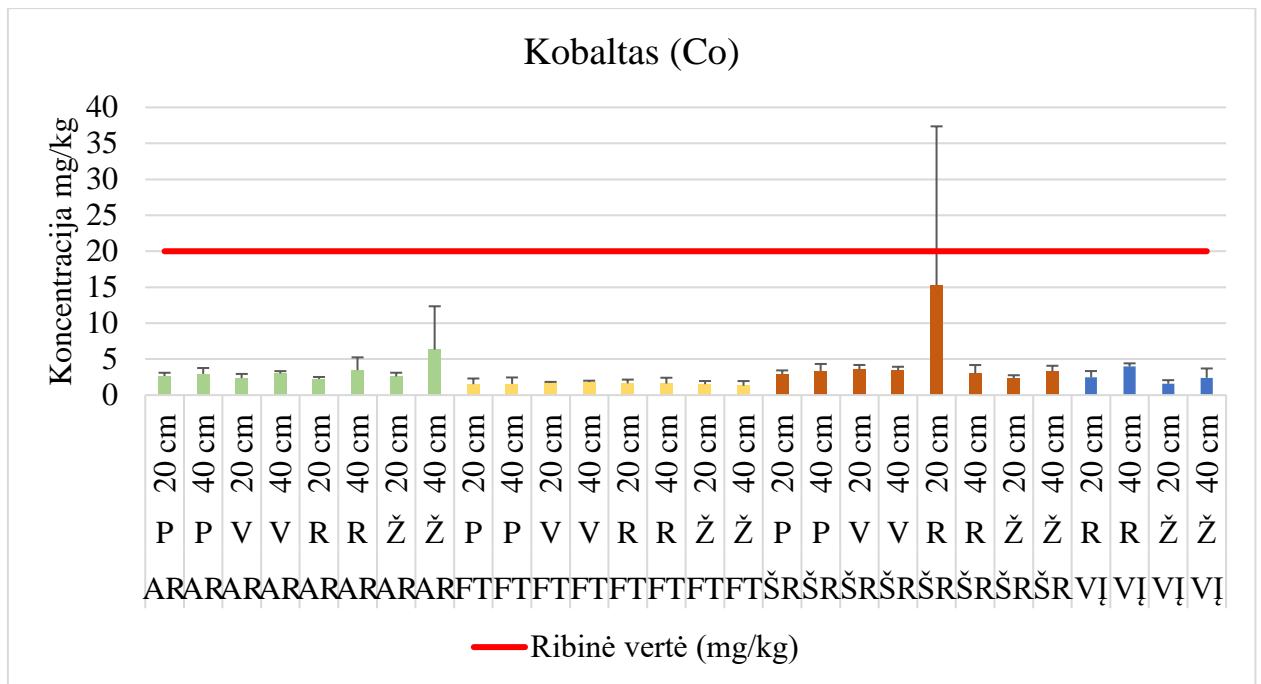
7 pav. Kadmio koncentracijos dirvožemyje.

**Kadmio koncentracija paviršiniame vandenyje** foninėje teritorijoje pavasarį imtame mėginyje viršija ribines vertes, nustatytas cheminių medžiagų I, II, III, IV kategorijos jautrių taršai teritorijų grupės vandenyje (8 pav.). Kadmio koncentracijos vandenyje užfiksuotos visuose tyrimo vietose, išskyrus veikiančios įmonės teritorijoje. Foninėje teritorijoje kadmio 0,001 mg/l viršija nustatytą ribinę vertę. Aiškiai pastebimos sąsajos tarp dirvožemyje ir paviršiniame vandenyje aptiktų kadmio koncentracijų nėra.



8 pav. Kadmio koncentracijos paviršiniame vandenyje.

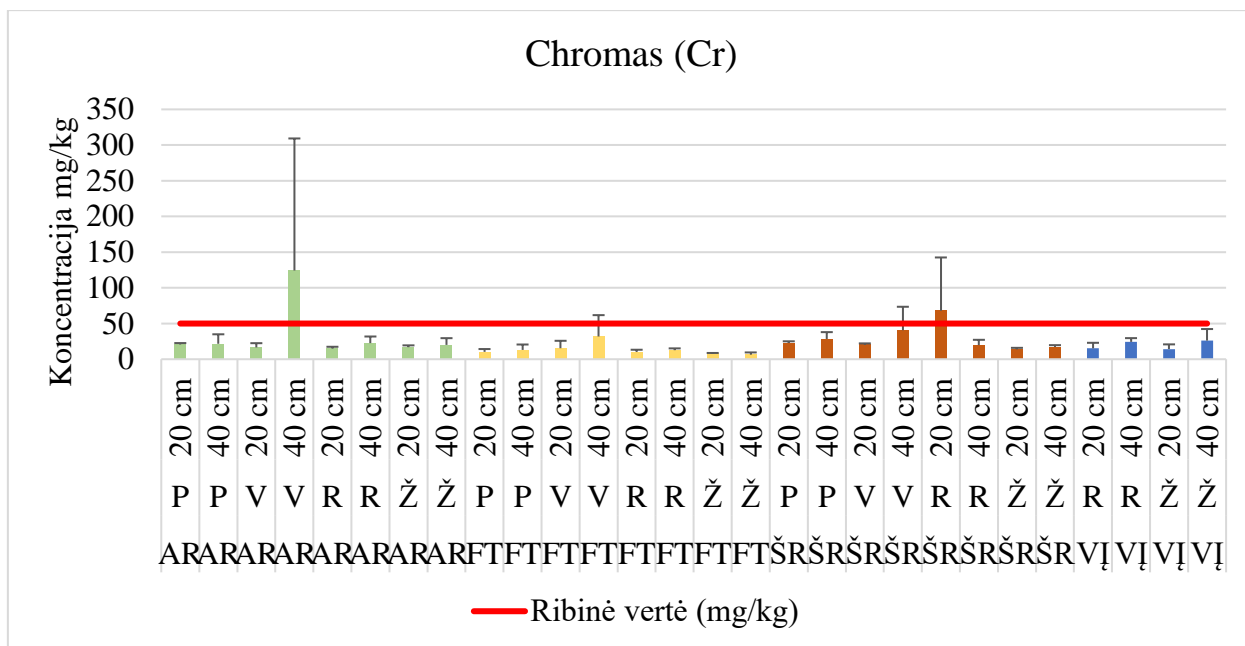
**Kobalto koncentracija dirvožemyje** visose tyrimo objektuose neviršijo cheminių medžiagų ribinės vertės, nustatytos I kategorijos jautrių taršai teritorijų grupės dirvožemyje (9 pav.). Iš gautų duomenų matosi, kad foninėje teritorijoje kobalto koncentracijos yra mažesnės. Akmenės rajone matosi tendencija, kad 40 cm gylyje koncentracijos yra didesnės negu 20 cm gylyje, taip pat matosi koncentracijų padidėjimas šaltesniu sezonu. Akmenės rajone kobalto koncentracija svyruoja nuo 2,3 iki 6,3 mg/kg, foninėje teritorijoje nuo 1,3 iki 1,8 mg/kg, Šiaulių rajone nuo 2,3 iki 15,3 mg/kg, veikiančioje įmonėje nuo 2,4 iki 4,0 mg/kg.



9 pav. Kobalto koncentracijos dirvožemyje.

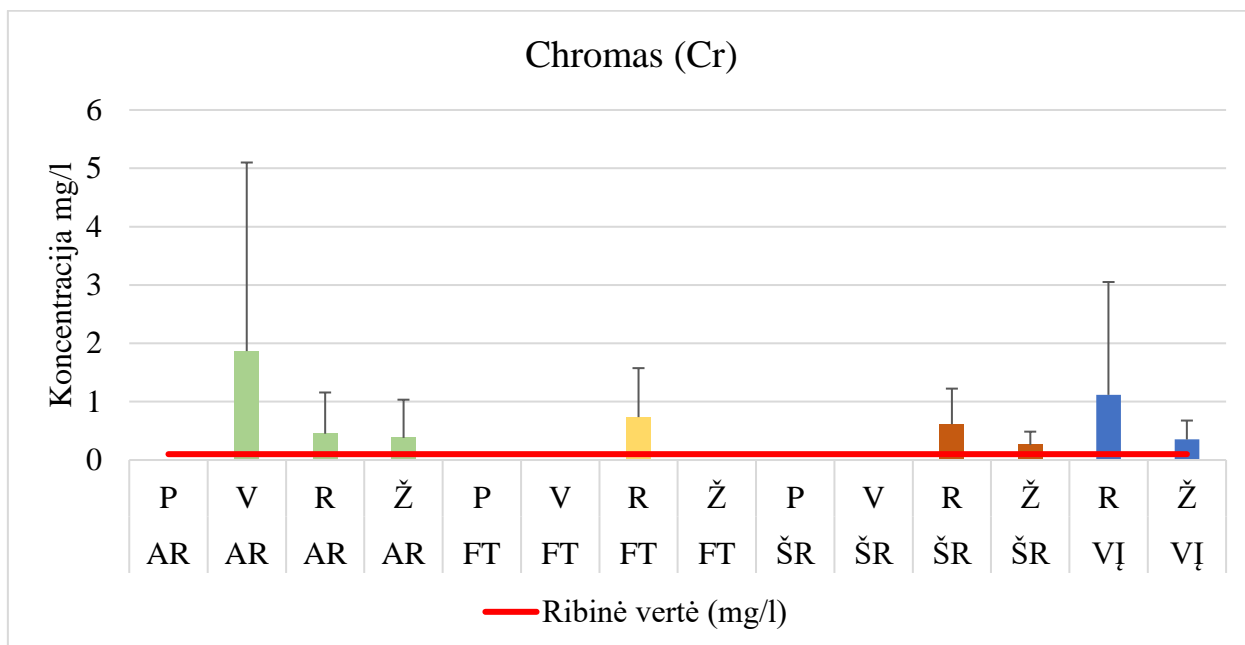
**Kobalto koncentracija paviršinio vandens mėginiuose** buvo žemiau analitės aptikimo ribos.

**Chromo koncentracija dirvožemyje** Akmenės rajone vasarą imtame 40 cm gylyje ir Šiaulių rajone rudenį imtame 20 cm mėginyje viršija cheminių medžiagų ribines vertes, nustatytas I ir II kategorijos jautrių taršai teritorijų grupės dirvožemiui (10 pav.). Tačiau patenka į III ir IV kategorijos jautrių taršai teritorijų grupės dirvožemiui nustatytos ribinės vertės intervalą, kuris yra 300 ir 600 mg/kg. Gauti duomenys rodo, kad foninėje teritorijoje chromo koncentracijos yra mažesnės. Matosi tendencija, kad visose teritorijose chromo koncentracija yra didesnė 40 cm gylyje. Kitose moksliniuose tyrimuose duomenys rodo, kad chromo koncentracijos nuo 0 cm iki 70 cm gylio mažėja (Liang et al. 2011). Tikėtina, kad duomenys gali skirtis dėl dirvožemio profilio. Akmenės rajone chromo koncentracija svyruoja nuo 14,8 iki 124,3 mg/kg, foninėje teritorijoje nuo 6,3 iki 31,9 mg/kg, Šiaulių rajone nuo 13,8 iki 68,0 mg/kg, veikiančioje įmonėje nuo 14,3 iki 26,1 mg/kg.



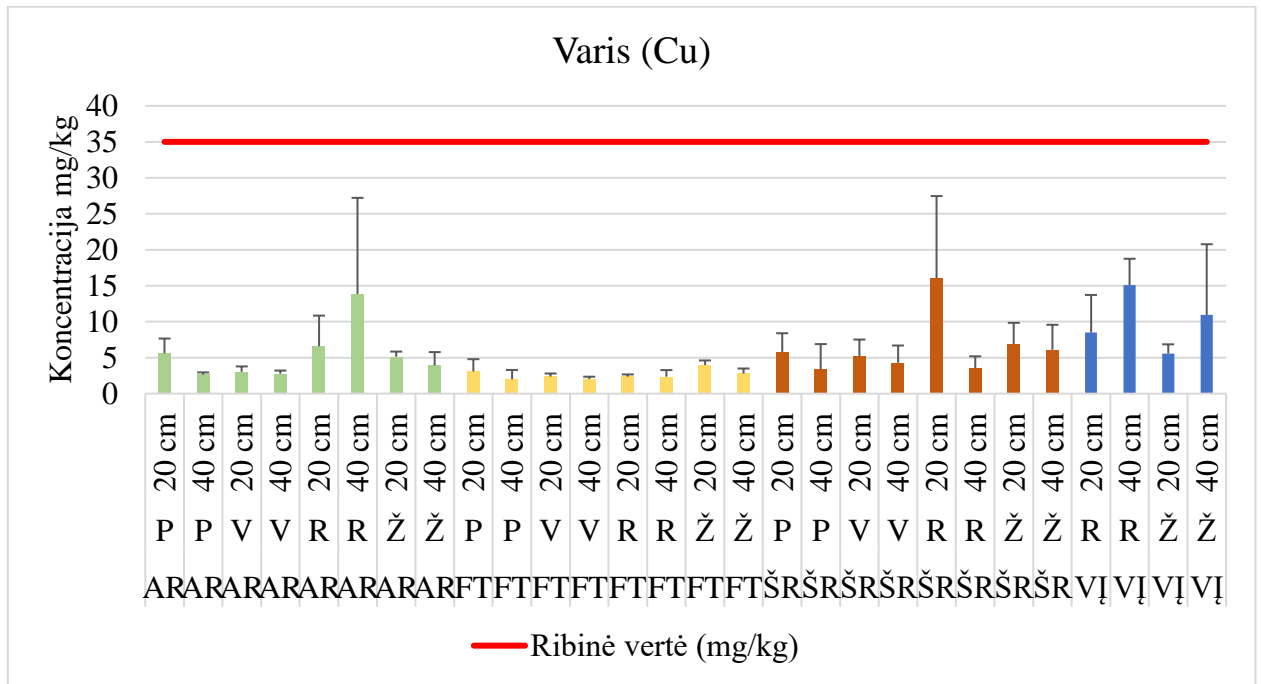
10 pav. Chromo koncentracijos dirvožemyje.

**Chromo koncentracija paviršiniame vandenyje** Akmenės rajone vasarą ir rudenį, foninėje teritorijoje rudenį, Šiaulių rajone rudenį ir veikiančioje įmonėje rudenį imtuose mėginiuose viršija ribines vertes, nustatytas cheminių medžiagų I, II, III, IV kategorijos jautrių taršai teritorijų grupės vandenyje (11 pav.). Grunte užfiksuotoms didesnėms chromo koncentracijoms įtakos galėjo turėti vandens užterštumas chromu. Chromo koncentracijų ribos vandenyje yra labai mažos, lyginant su ribinėmis vertėmis dirvožemyje, todėl net ir nedidelis padidėjimas grunte, gali lemti chromo padidėjimą artimiausiuose paviršiniuose telkiniuose.



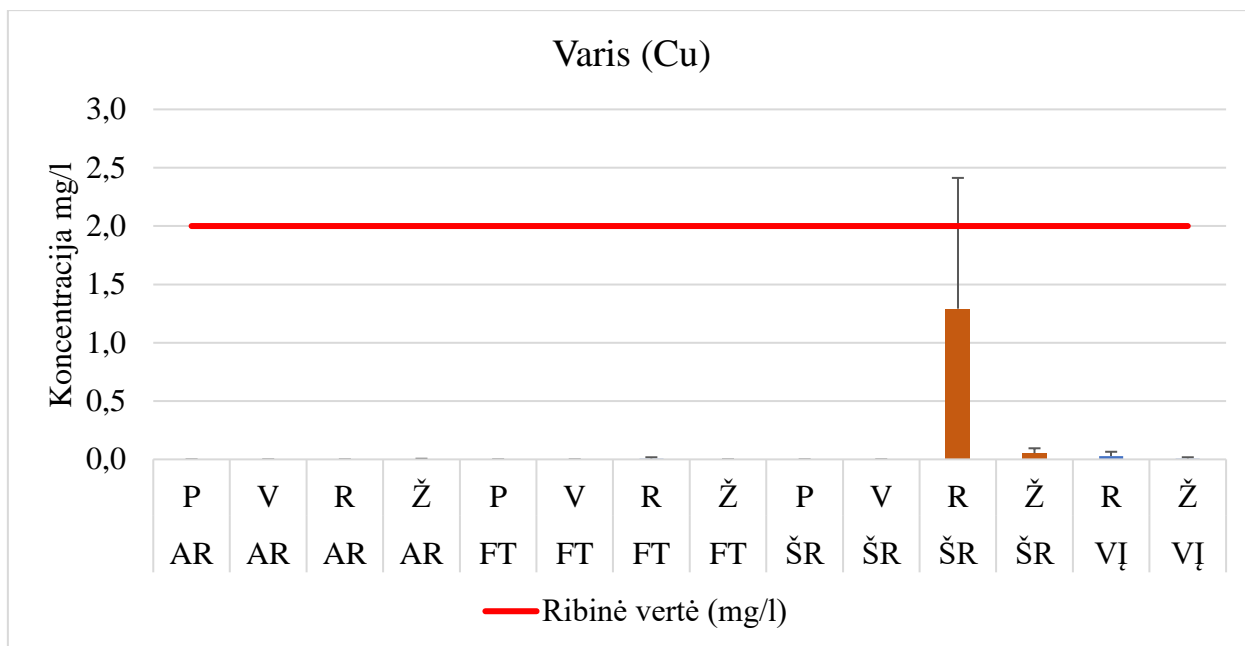
11 pav. Chromo koncentracijos paviršiniame vandenyje.

**Vario koncentracija dirvožemyje** visuose tyrimo objektuose neviršijo cheminių medžiagų ribinės vertės, nustatytos I kategorijos jautrių taršai teritorijų grupės dirvožemyje (12 pav.). Gauti duomenys rodo, kad foninėje teritorijoje vario koncentracijos yra mažesnės. Matosi tendencija, kad šaltesniu sezonu, rudenį vario koncentracijos yra didesnės. Akmenės rajone vario koncentracija svyruoja nuo 2,6 iki 13,8 mg/kg, foninėje teritorijoje nuo 2,0 iki 4,0 mg/kg, Šiaulių rajone nuo 3,4 iki 16,0 mg/kg, veikiančioje įmonėje nuo 5,6 iki 15,1 mg/kg.



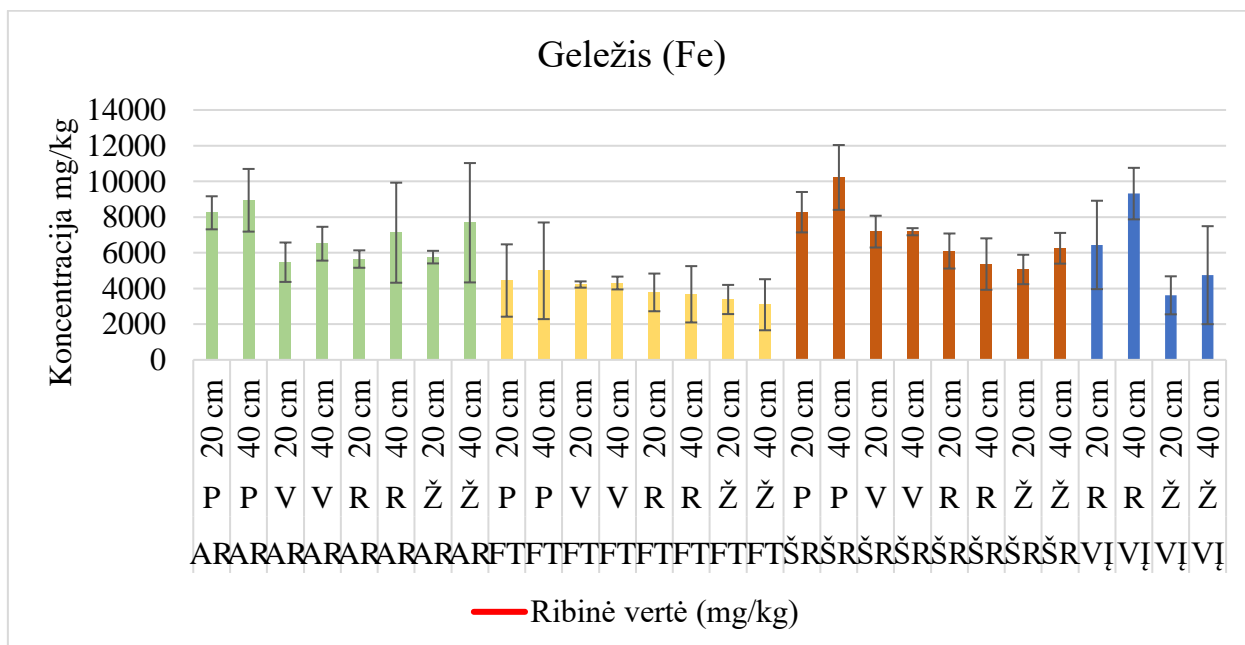
12 pav. Vario koncentracijos dirvožemyje.

**Vario koncentracija paviršiniame vandenyje** visuose tyrimo objektuose neviršijo cheminių medžiagų ribinių verčių, nustatytų II, III, IV kategorijos jautrių taršai teritorijų grupės vandenyje (13 pav.). Išryškėjo tendencija, kad paviršiniame vandenyje vario koncentracijos padidėjimas gali būti susijęs su dirvožemyje aptiktu kiekiu: užfiksuotas didesnis vario kiekis Šiaulių rajone rudenį tiek vandenyje tiek ir dirvožemyje tuo pačiu sezonu.



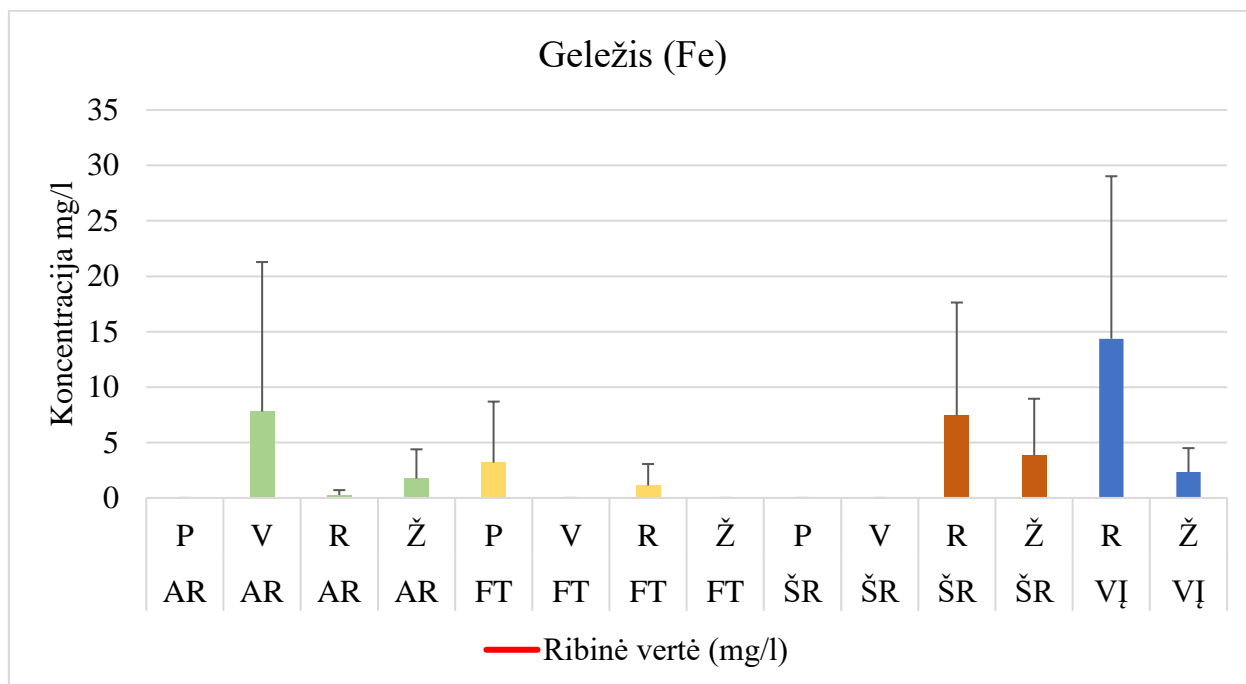
13 pav. Vario koncentracijos paviršiniame vandenyje.

**Geležies koncentracija dirvožemyje** nėra reglamentuota LR teisės aktuose. Vidutiniai geležies kiekiai Lietuvos dirvožemyje 14500 mg/kg (Mažvila, 2001). Pagal gautus duomenis galime matyti, kad geležies koncentracijos neviršija Lietuvos dirvožemio vidutinių koncentracijų (14 pav.). Gauti duomenys rodo, kad foninėje teritorijoje geležies koncentracijos yra mažesnės. Akmenės rajone geležies koncentracija svyruoja nuo 5471 iki 8940 mg/kg, foninėje teritorijoje nuo 3087 iki 4989 mg/kg, Šiaulių rajone nuo 5064 iki 10219 mg/kg, veikiančioje įmonėje nuo 3615 iki 9314 mg/kg.



14 pav. Geležies koncentracijos dirvožemyje.

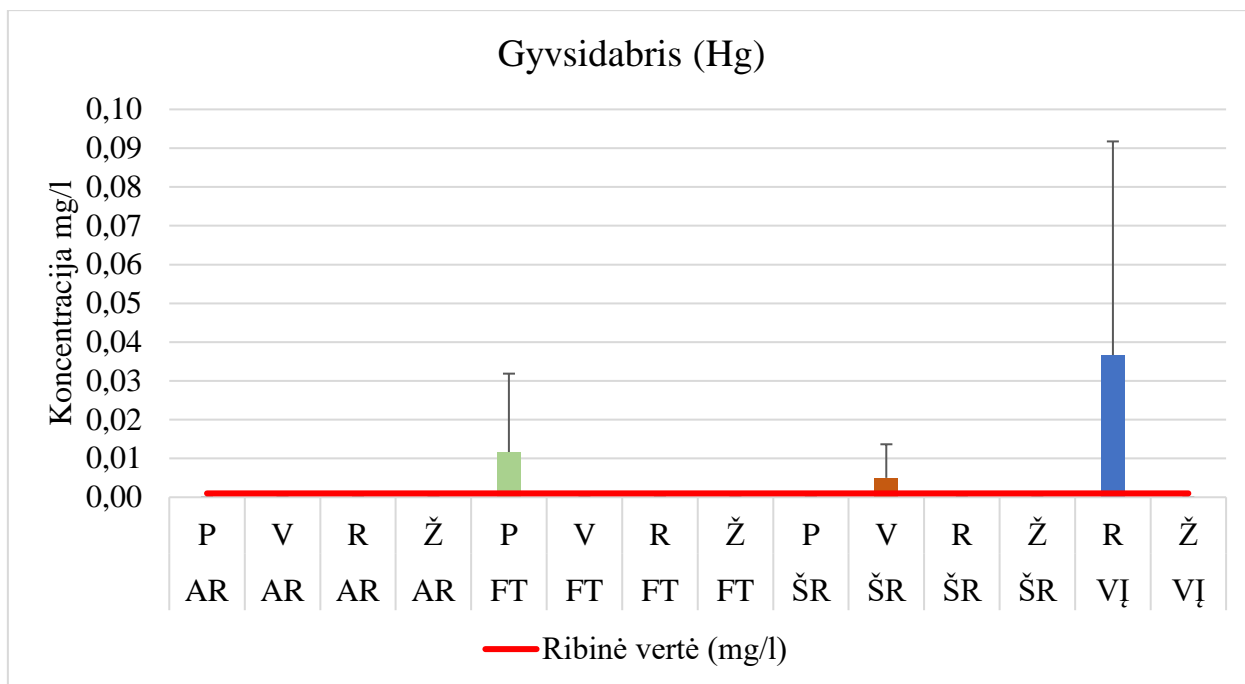
**Geležies koncentracija paviršiniame vandenyje** (15 pav.) nėra reglamentuota LR teisės aktuose.



15 pav. Geležies koncentracijos paviršiniame vandenyje.

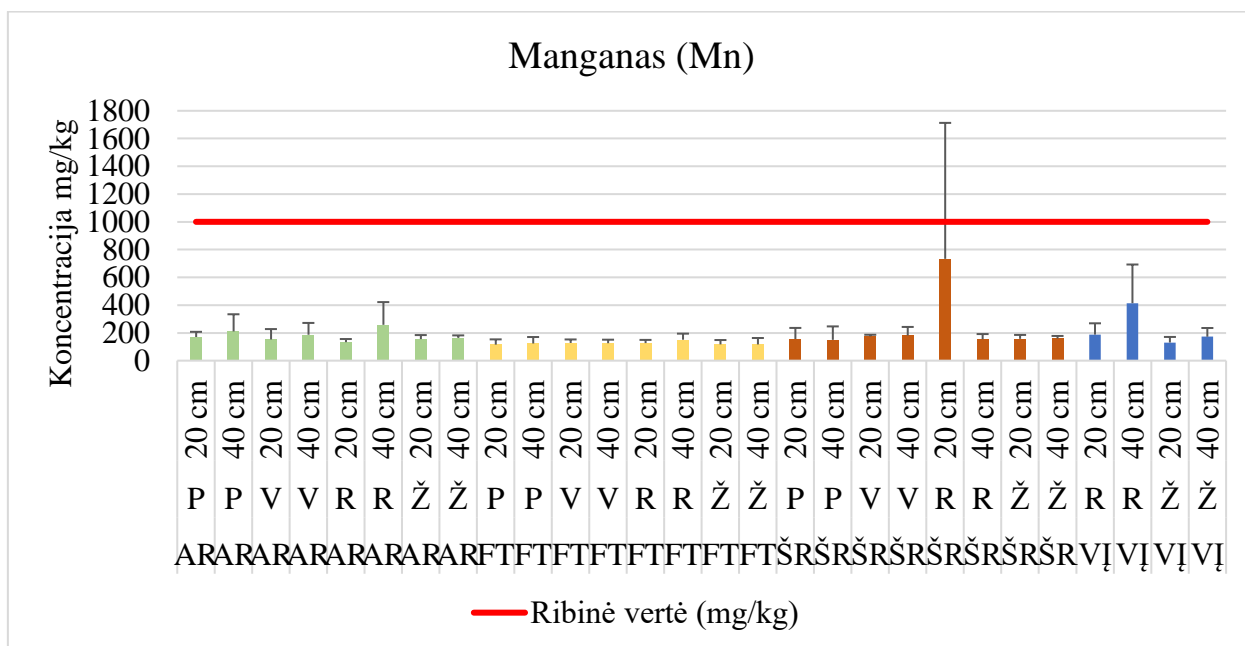
**Gyvsidabrio koncentracija dirvožemio mėginiuose** buvo žemiau analitės aptikimo ribos.

**Gyvsidabrio koncentracija paviršiniame vandenyje** foninėje teritorijoje pavasarį, Šiaulių rajone rudenį, ir veikiančioje įmonėje rudenį imtuose mėginiuose viršija cheminių medžiagų ribines vertes, nustatytas I, II, III, IV kategorijos jautrių taršai teritorijų grupės vandenyje (16 pav.). Tikėtina, kad nustatytos gyvsidabrio koncentracijos vandenyje yra atsitiktinės, kurios galėjo būti dėl pašalinių ar atmosferinių veiksnių Gyvsidabris natūraliai randamas žemės plutoje. Tačiau patekęs į orą kasant ir deginant iškastinį kurą, nusėda ant žemės ir vandens paviršiaus, kur mikroorganizmai paverčia jį toksiškesniu ir biologiškai aktyvesniu metilo gyvsidabriu (Chemical Institute of Canada 2022).



16 pav. Gyvsidabrio koncentracijos paviršiniame vandenyje.

**Mangano koncentracija dirvožemyje** visuose tyrimo objektuose neviršijo cheminių medžiagų ribinės vertės, nustatytos I kategorijos jautrių taršai teritorijų grupės dirvožemyje (17 pav.). Gauti duomenys rodo, kad foninėje teritorijoje mangano koncentracijos yra mažesnės. Matosi tendencija, kad rudenį mangano koncentracija dirvožemyje didesnė negu kitais sezonais. Akmenės rajone mangano koncentracija svyruoja nuo 132 iki 258 mg/kg, foninėje teritorijoje nuo 115 iki 150 mg/kg, Šiaulių rajone nuo 149 iki 733 mg/kg, veikiančioje įmonėje nuo 130 iki 413 mg/kg.

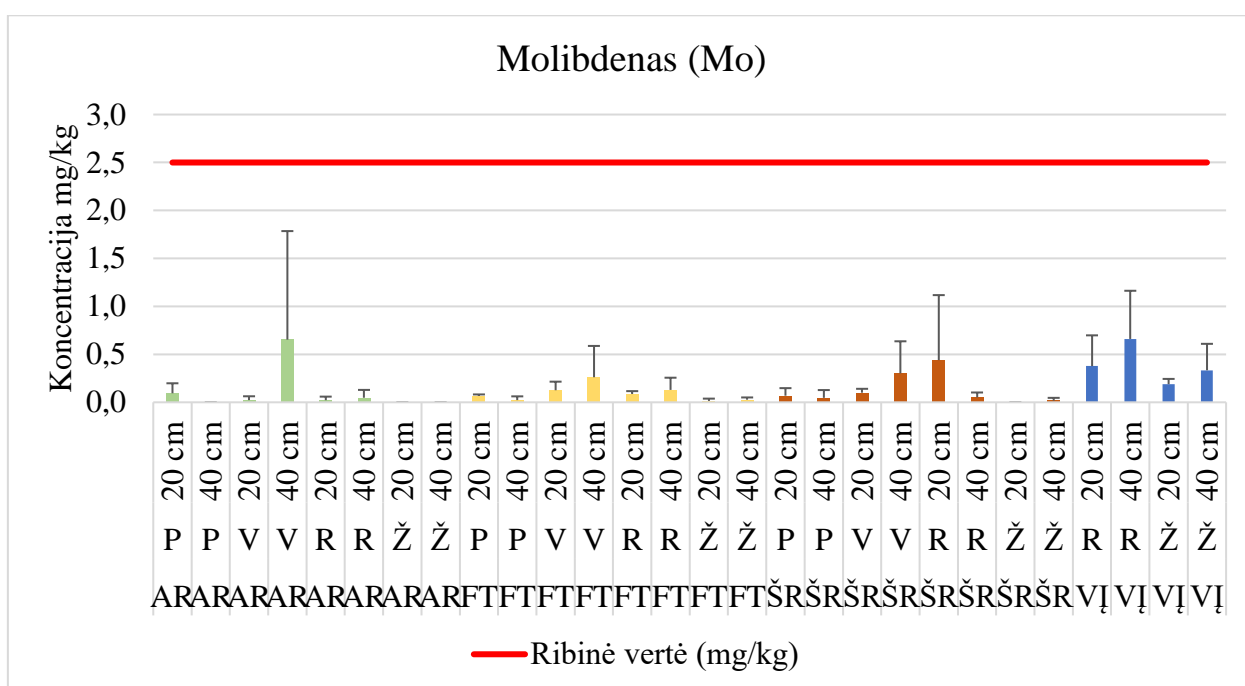


17 pav. Mangano koncentracijos dirvožemyje.



**Mangano koncentracija paviršinio vandens mėginiuose** buvo žemiau analitės aptikimo ribos.

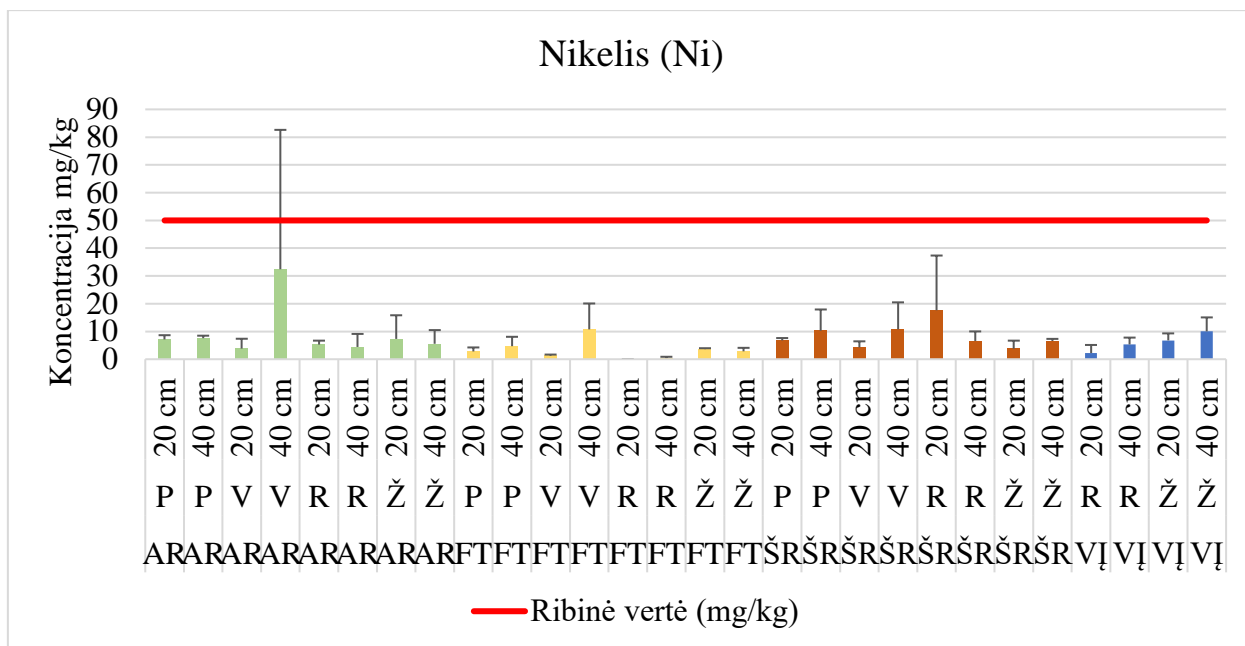
**Molibdeno koncentracija dirvožemyje** visuose tyrimo objektuose neviršijo cheminių medžiagų ribinės vertės, nustatytos I kategorijos jautrių taršai teritorijų grupės dirvožemyje (18 pav.). Iš gautų duomenų matosi, kad molibdeno koncentracija Akmenės rajone ir foninėje teritorijoje didesnė vasaros sezonu, o Šiaulių rajone ir veikiančios įmonės teritorijoje molibdeno koncentracija didesnė rudens sezonu. Akmenės rajone molibdeno koncentracija svyruoja nuo 0,00 iki 0,65 mg/kg, foninėje teritorijoje nuo 0,01 iki 0,26 mg/kg, Šiaulių rajone nuo 0,00 iki 0,44 mg/kg, veikiančioje įmonėje nuo 0,19 iki 0,66 mg/kg.



18 pav. Molibdeno koncentracijos dirvožemyje.

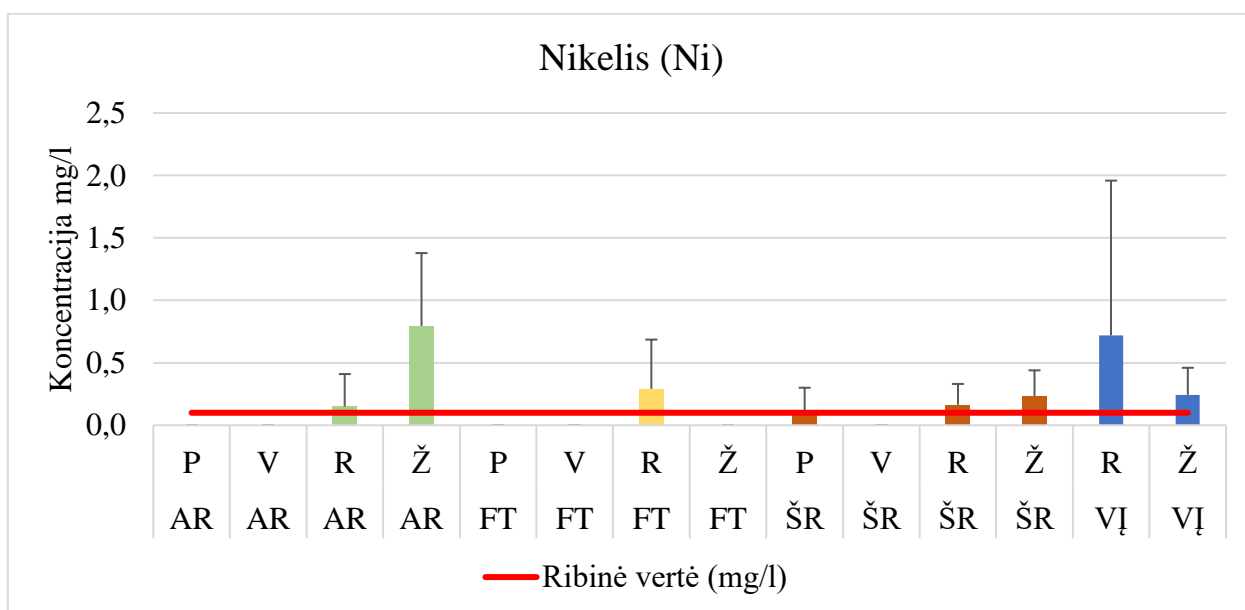
**Molibdeno koncentracija paviršinio vandens mėginiuose** buvo žemiau analitės aptikimo ribos.

**Nikelio koncentracija dirvožemyje** visuose tyrimo objektuose neviršijo cheminių medžiagų ribinės vertės, nustatytos I kategorijos jautrių taršai teritorijų grupės dirvožemyje (19 pav.).



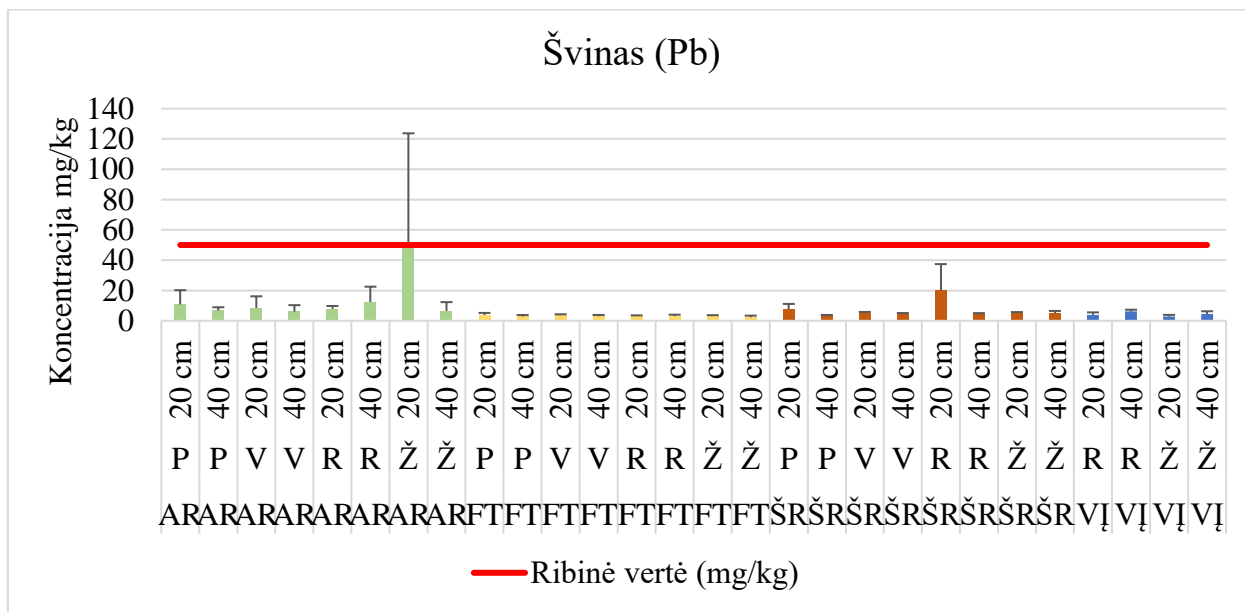
19 pav. Nikelio koncentracijos dirvožemyje.

**Nikelio koncentracija paviršiniame vandenyje** Akmenės rajone rudenį, foninėje teritorijoje rudenį, Šiaulių rajone pavasarį, Šiaulių rajone rudenį ir veikiančioje įmonėje rudenį imtuose mėginiuose viršija cheminių medžiagų ribines vertes, nustatytas I, II, III, IV kategorijos jautrių taršai teritorijų grupės vandenyje (20 pav.). Pastebėta tendencija, kad didesnės nikelio koncentracijos paviršiniame vandenyje gali būti susijusios su dirvožemio užterštumu. Visose tirtose teritorijose skirtingais sezonais buvo užfiksuotas nikelio padidėjimas dirvožemyje. Tikėtina, kad nikelis iš dirvožemio yra lengvai išplaunamas į paviršinius vandenis (El-Naggar et al. 2021).



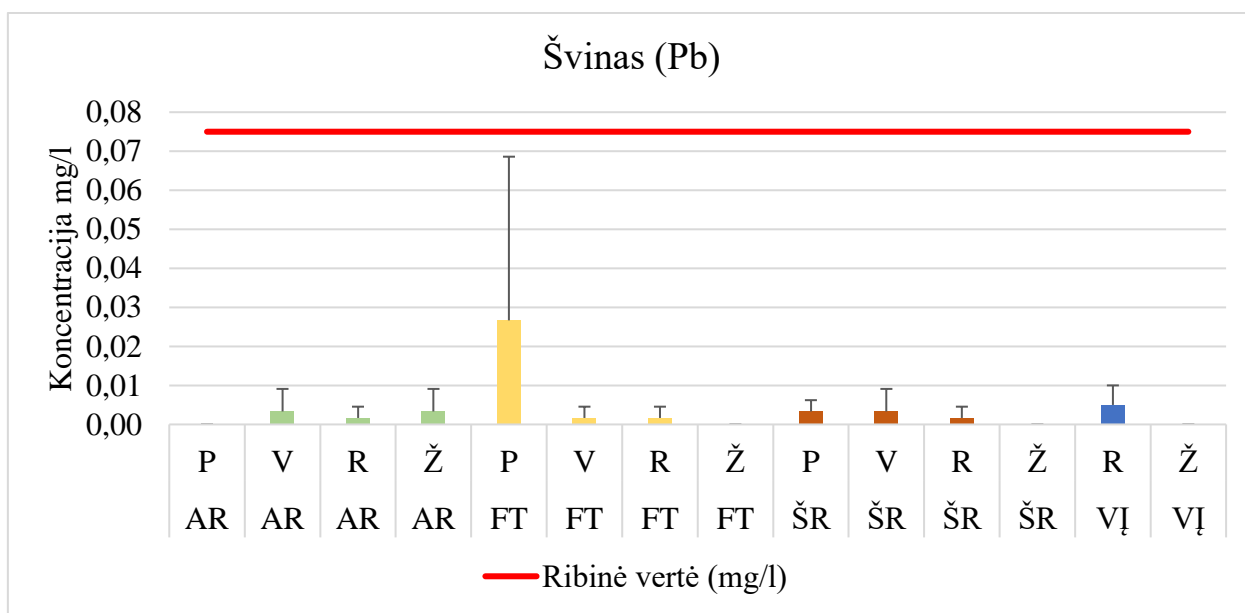
20 pav. Nikelio koncentracijos paviršiniame vandenyje.

**Švino koncentracija dirvožemyje** visuose tyrimo objektuose neviršijo cheminių medžiagų ribinės vertės, nustatytos I kategorijos jautrių taršai teritorijų grupės dirvožemyje (21 pav.). Gauti duomenys rodo, kad foninėje teritorijoje švino koncentracijos yra mažesnės. Didesnės švino koncentracijos užfiksuotos Akmenės rajone. Akmenės rajone švino koncentracija svyruoja nuo 6,1 iki 48,0 mg/kg, foninėje teritorijoje nuo 2,3 iki 3,8 mg/kg, Šiaulių rajone nuo 3,6 iki 20,3 mg/kg, veikiančioje įmonėje nuo 2,8 iki 6,1 mg/kg.



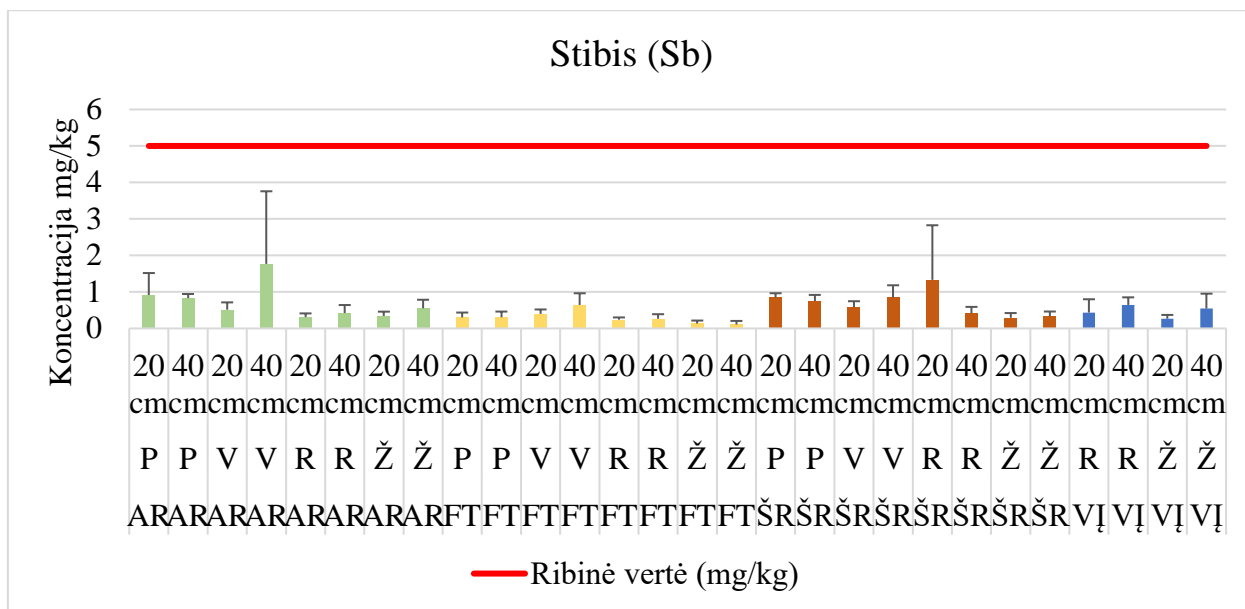
21 pav. Švino koncentracijos dirvožemyje.

**Švino koncentracija paviršiniame vandenyje** visuose tyrimo objektuose neviršijo cheminių medžiagų ribinės vertės, nustatytos II, III, IV kategorijos jautrių taršai teritorijų grupės vandenyje (22 pav.). Padidėjusi švino koncentracija užfiksuota foninėje teritorijoje.



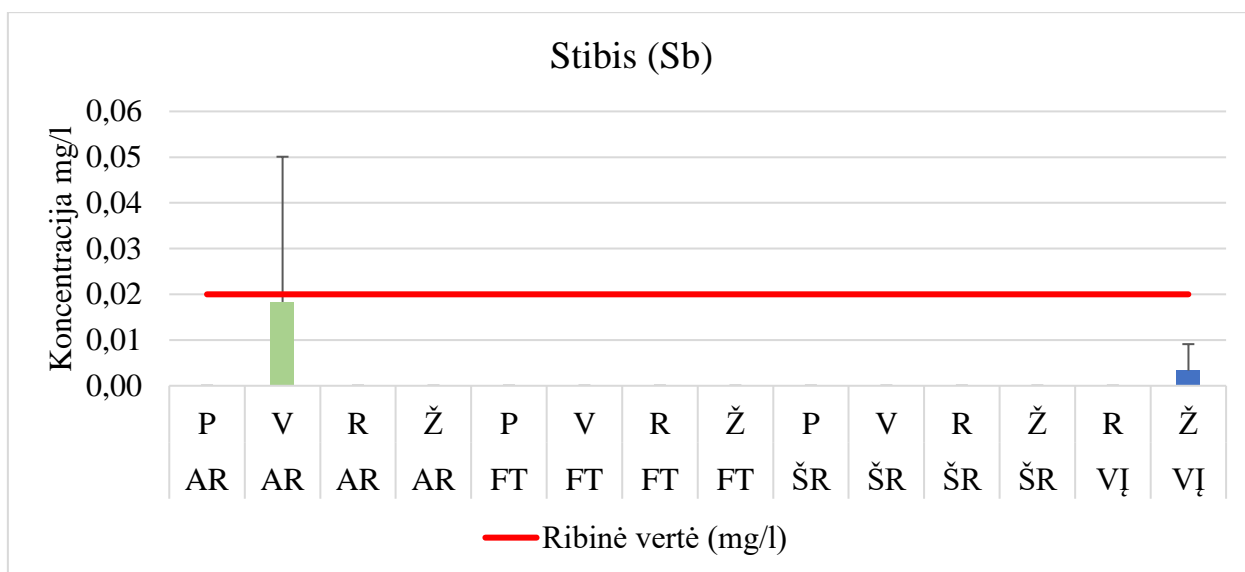
22 pav. Švino koncentracijos paviršiniame vandenyje.

**Stibio koncentracija dirvožemyje** visuose tyrimo objektuose neviršijo cheminių medžiagų ribinės vertės, nustatytos I kategorijos jautrių taršai teritorijų grupės dirvožemiui (23 pav.). Gauti duomenys rodo, kad foninėje teritorijoje stibio koncentracijos yra mažesnės. Akmenės rajone stibio koncentracija svyruoja nuo 0,3 iki 1,8 mg/kg, foninėje teritorijoje nuo 0,1 iki 0,6 mg/kg, Šiaulių rajone nuo 0,3 iki 1,3 mg/kg, veikiančioje įmonėje nuo 0,3 iki 0,6 mg/kg.



23 pav. Stibio koncentracijos dirvožemyje.

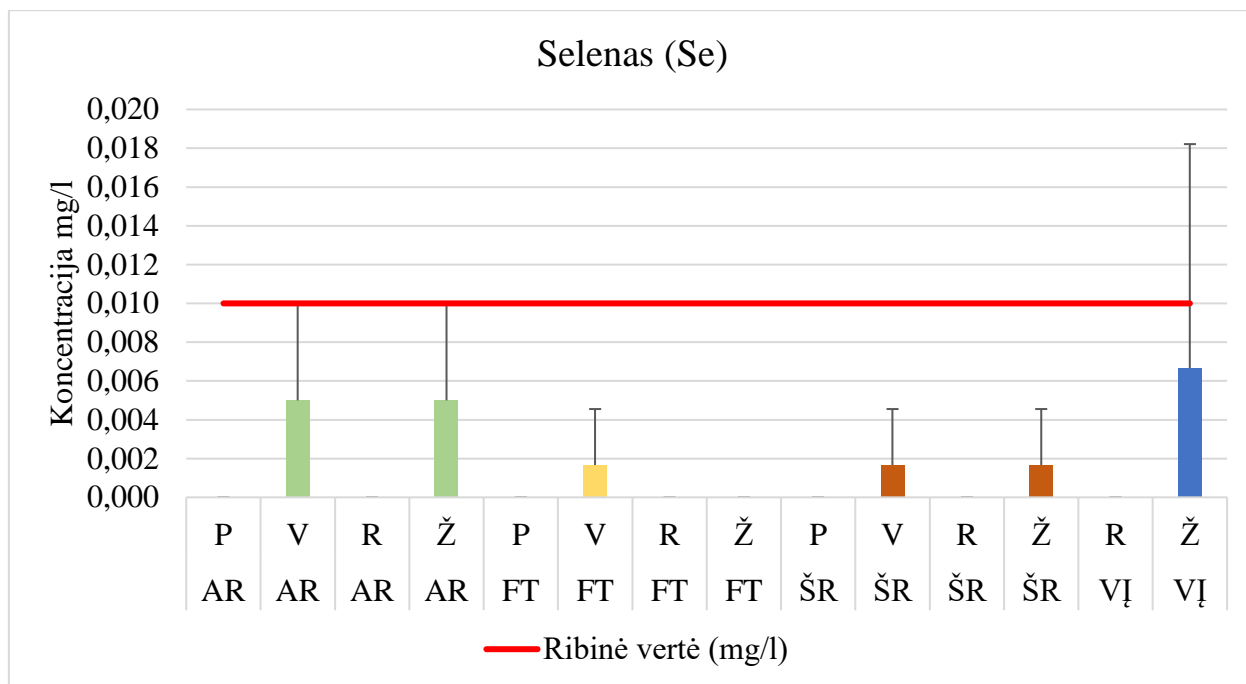
**Stibio koncentracija paviršiniame vandenyje** visuose tyrimo objektuose stibio koncentracija neviršijo cheminių medžiagų ribinės vertės požeminiame vandenyje II, III, IV kategorijos jautrių taršai teritorijų grupės nustatytas ribines vertes (24 pav.). Užfiksuota padidėjusi stibio koncentracija paviršiniame vandenyje atitinka su užfiksuota padidėjusia stibio koncentracija dirvožemyje.



24 pav. Stibio koncentracijos paviršiniame vandenyje.

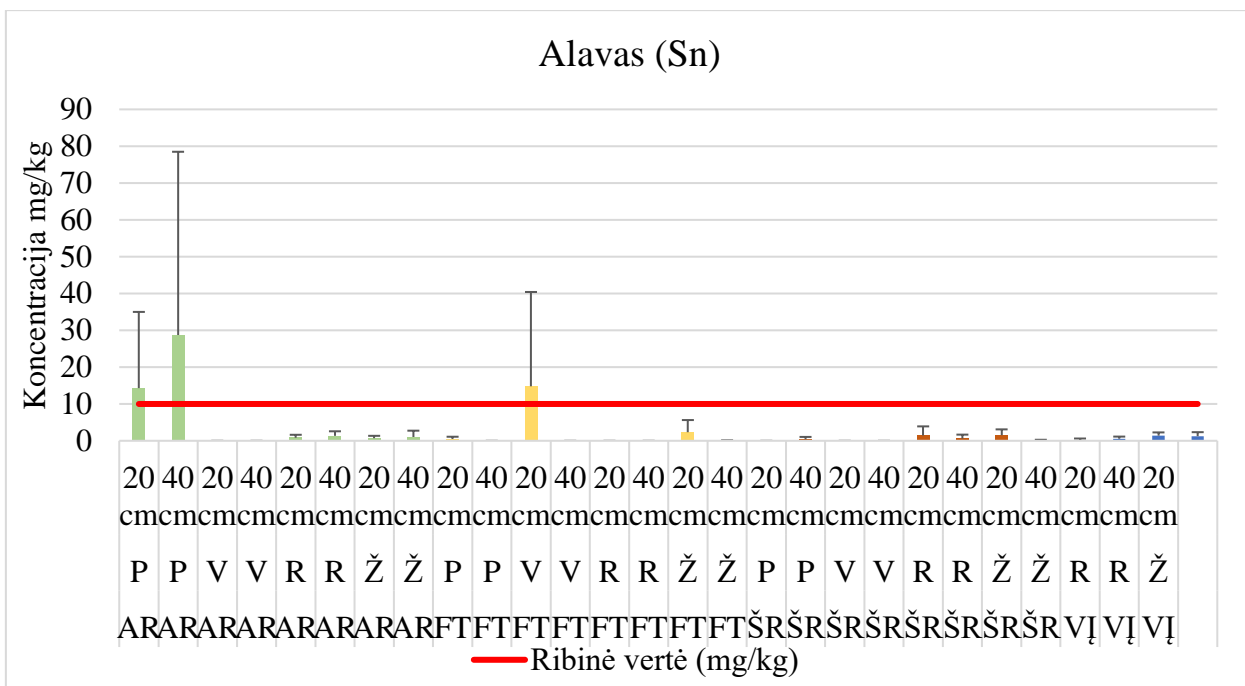
**Seleno koncentracija dirvožemio** mėginiuose buvo žemiau analizės aptikimo ribos.

**Seleno koncentracija paviršiniame vandenyje** visose tyrimo objektuose neviršijo cheminių medžiagų ribinės vertės, nustatytos II, III, IV kategorijos jautrių taršai teritorijų grupės vandenyje (25 pav.). Didžiausia seleno koncentracija užfiksuota veikiančios įmonės teritorijoje.



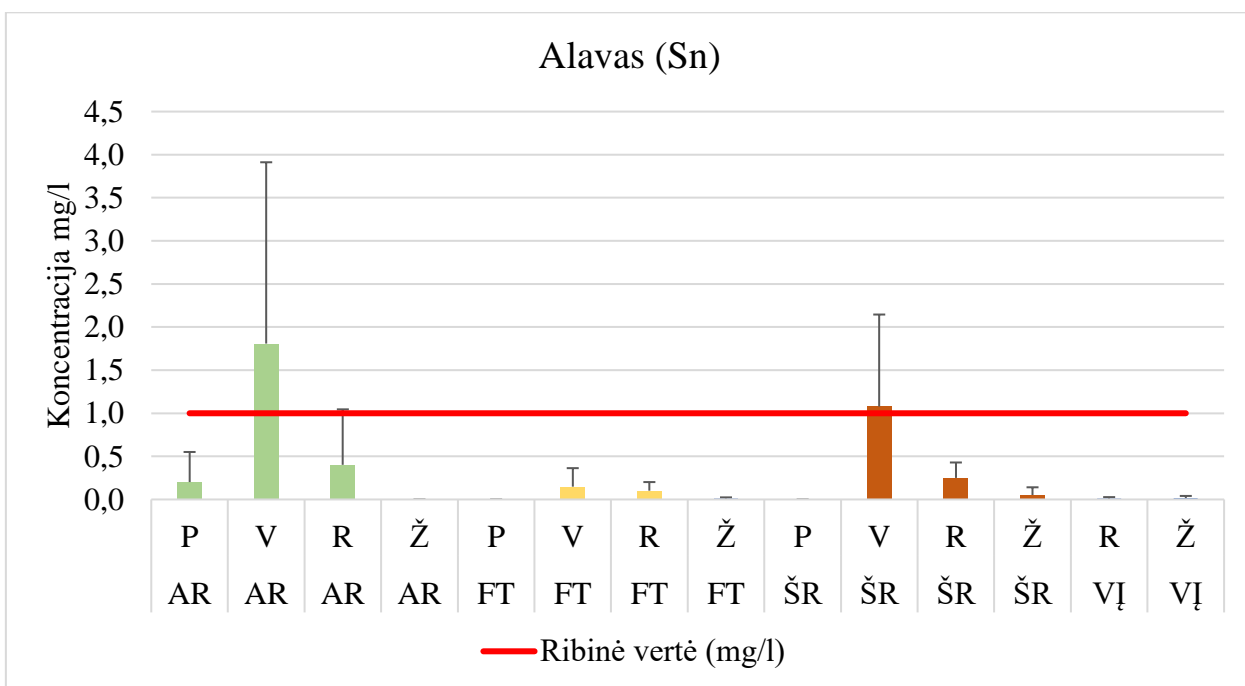
25 pav. Seleno koncentracijos paviršiniame vandenyje.

**Alavo koncentracija dirvožemyje** Akmenės rajone pavasarį imtame 20 cm ir foninėje teritorijoje vasarą imtame 20 cm gylyje mėginiuose viršija cheminių medžiagų ribines vertes, nustatytas I kategorijos jautrių taršai teritorijų grupės dirvožemiui (26 pav.), bet patenka į II, III ir IV kategorijos jautrių taršai teritorijų grupės ribinių verčių intervalą, kurios yra 20, 30 ir 40 mg/kg. Akmenės rajone pavasarį imtame 40 cm mėginyje viršija cheminių medžiagų ribinės vertes, nustatytas I ir II kategorijos jautrių taršai teritorijų grupės dirvožemiui, bet patenka į III ir IV kategorijos jautrių taršai teritorijų grupės nustatytas ribines vertes. Alavo koncentracija Akmenės rajone 40 cm gylyje 49 % didesnė negu 20 cm, tačiau dirvožemio mėginių pakartojimuose, alavo koncentracija labai kito, intervale nuo 0,000 iki 86,187 mg/kg.



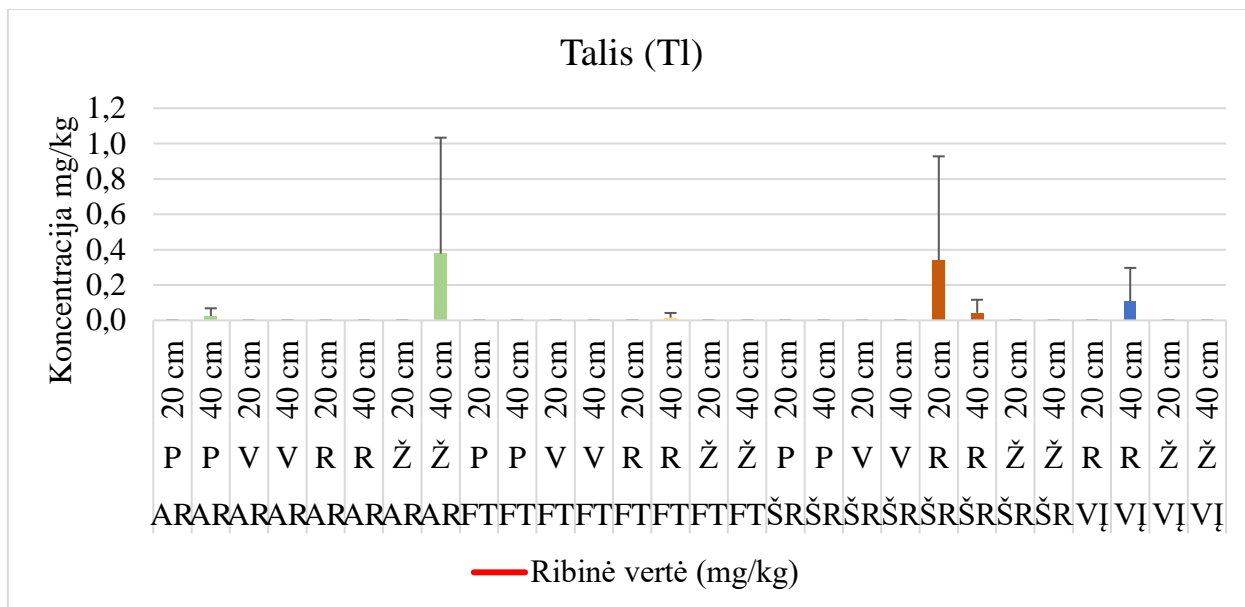
26 pav. Alavo koncentracijos dirvožemyje.

**Alavo koncentracija paviršiniame vandenyje** Akmenės rajone vasarą, ir Šiaulių rajone vasarą imtuose mėginiuose viršija ribines vertes, nustatytas cheminių medžiagų I, II, III, IV kategorijos jautrių taršai teritorijų grupės vandenyje. (27 pav.). Užfiksuotos padidėjusios alavo koncentracijos paviršiniame vandenyje pagal sezonus, neatitinka su padidėjusiomis koncentracijomis dirvožemyje.



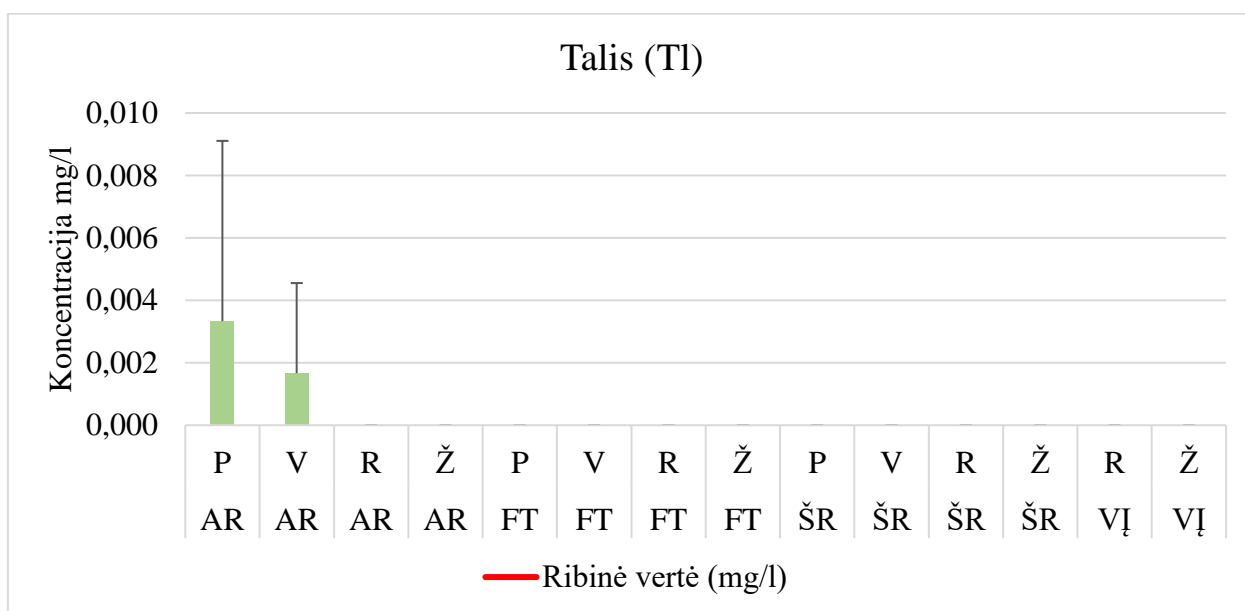
27 pav. Alavo koncentracijos paviršiniame vandenyje.

**Talio dirvožemyje** buvo aptikta, tačiau nėra teisės aktų reglamentuojančių talio kiekį grunte (28 pav.). Pavyzdžiui, Čekijos Respublikoje miško dirvožemiuose buvo užfiksuotos 0,56–1,65 mg/kg, o pievose – 1,11–2,06 mg/kg talio koncentracijos (Zhuanxi et al., 2020). Pagal gautus duomenis, talio koncentracijos didesnės šaltesniais sezonais rudenį ir žiemą.



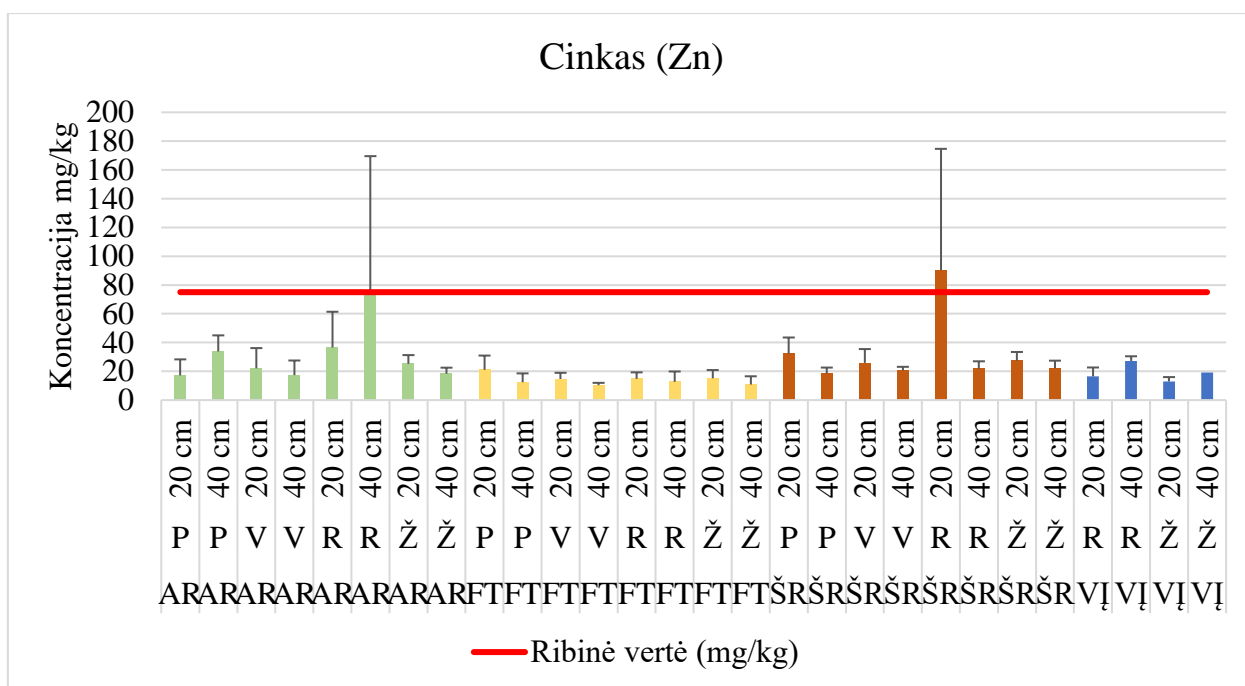
28 pav. Talio koncentracijos dirvožemyje.

**Talio koncentracija paviršiniame vandenyje** buvo užfiksuota (29 pav.) Akmenės rajone, tačiau taip pat nėra teisės aktų, reglamentuojančių talio kiekį vandenyje. Užfiksuotos padidėjusios talio koncentracijos paviršiniame vandenyje pagal sezonus, neatitinka su padidėjusiomis koncentracijomis dirvožemyje.



29 pav. Talio koncentracijos paviršiniame vandenyje.

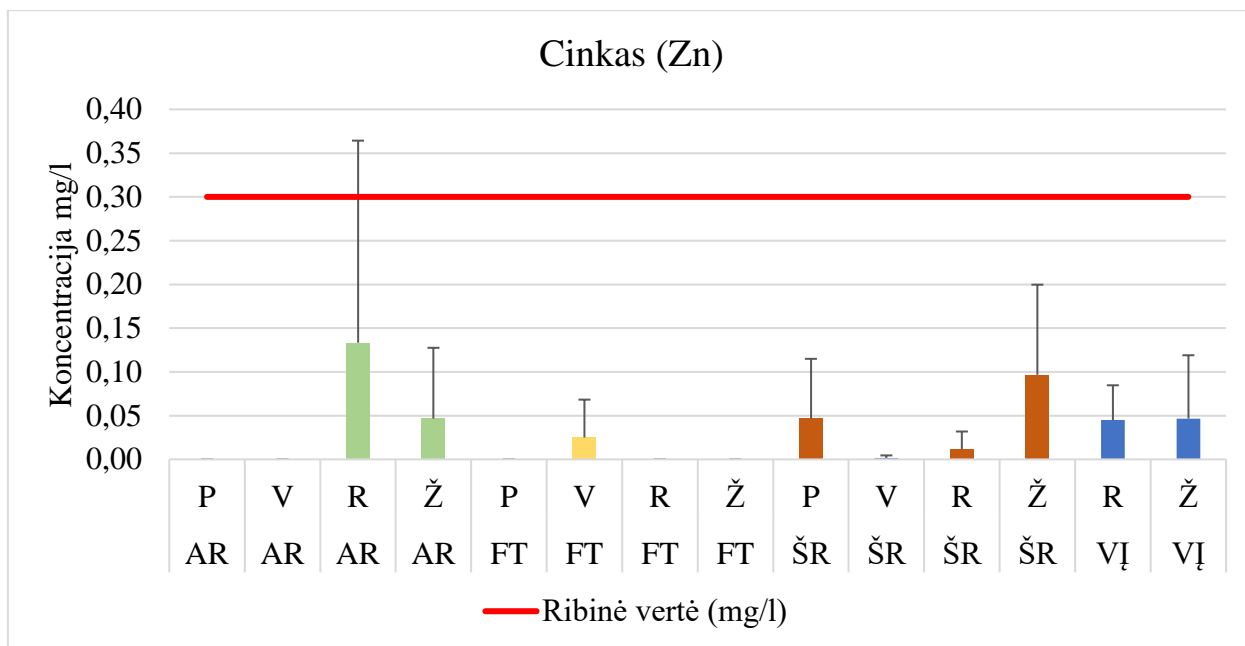
**Cinko koncentracija dirvožemyje** Akmenės rajone rudenį imtame 40 cm ir Šiaulių rajone rudenį imtame 20 cm gylyje mėginiuose viršija cheminių medžiagų ribinės vertės, nustatytos I kategorijos jautrių taršai teritorijų grupės dirvožemyje (30 pav.), bet patenka į II, III ir IV kategorijos jautrių taršai teritorijų grupės nustatytas ribinės vertės kurios yra 300, 600 ir 1200g/kg. Gauti duomenys rodo, kad foninėje teritorijoje cinko koncentracijos yra mažesnės. Didžiausios cinko koncentracijos užfiksuotos Akmenės rajone ir Šiaulių rajone rudenį. Akmenės rajone cinko koncentracija svyruoja nuo 17,1 iki 76,1 mg/kg, foninėje teritorijoje nuo 10,3 iki 21,0 mg/kg, Šiaulių rajone nuo 18,4 iki 90,2 mg/kg, veikiančioje įmonėje nuo 12,9 iki 27,2 mg/kg.



30 pav. Cinko koncentracijos dirvožemyje.

**Cinko koncentracija paviršiniame vandenyje** visuose tyrimo objektuose neviršijo cheminių medžiagų ribines vertes, nustatytas cheminių medžiagų I, II, III, IV kategorijos jautrių taršai teritorijų grupės vandenyje (31 pav.). Užfiksuota didesnė cinko koncentracija Akmenės rajone rudens sezonu sutampa su užfiksuota didesne koncentracija dirvožemyje, tačiau sąsaja neturi pasikartojimo tendencijos.





31 pav. Cinko koncentracijos paviršiniame vandenyje.

### 3.2. Sunkiųjų metalų dirvožemyje ir paviršiniame vandenyje palyginamoji analizė

Nustatant ryšį tarp metalo koncentracijos ir ėminio dirvožemyje gylio 20 cm ir 40 cm, buvo nustatomas Spearman koreliacijos koeficientas ir atliekamas Wilcoxon testas.

4 lentelė.

#### Ryšys tarp metalo koncentracijos ir ėminio dirvožemyje gylio 20 cm ir 40 cm

Metalas	Spearman koreliacijos koeficientas		Wilcoxon testas	
	p	$r_s$	p	W
As (arsenas)	0,26	0,12	0,13	755
Ba (baris)	0,94	-0,01	0,53	890
Pb (švinas)	0,26	-0,12	0,87	1008
Cd (kadmis)	0,08	-0,19	0,96	1070
Cr (chromas)	<b>0,04</b>	0,22	<b>0,02</b>	655
Cu (varis)	0,06	-0,21	0,97	1095
Ni (nikelis)	<b>0,05</b>	0,22	<b>0,02</b>	661
Mo (molibdenas)	0,76	-0,03	0,62	915
Sb (stibis)	0,12	0,17	0,06	709
Zn (cinkas)	0,12	-0,17	0,94	1055
Sn (alavas)	0,24	-0,13	0,88	1000
Mn (manganas)	0,20	0,14	0,10	737
Fe (geležis)	0,15	0,16	0,07	721
Tl (talas)	0,10	0,18	<b>0,05</b>	799
Co (kobaltas)	<b>0,05</b>	0,21	<b>0,03</b>	664

Gauti duomenys rodo, kad yra reikšmingi skirtumai tarp **chromo** koncentracijos dirvožemyje ir ėminio gylio. Chromo koncentracijos reikšmingai (kai  $p < 0,05$ ) didesnės 40 cm gylyje. Įtakos galėjo turėti dirvožemio fizikinės ir cheminės savybės (Szyzewski et al., 2009). Chromo koncentracijų vidurkis 20 cm gylyje – 19,070 mg/kg, 40 cm gylyje - 29,206 mg/kg. Buvo užfiksuoti reikšmingi **nikelio** koncentracijų skirtumai dirvožemyje tarp ėminio gylio. Beveik visose (86 %) tyrimo vietose nikelio koncentracijos reikšmingai didesnės 40 cm gylyje. Nikelio koncentracijų vidurkis 20 cm gylyje – 2,206 mg/kg, 40 cm gylyje - 8,444 mg/kg. Buvo užfiksuoti reikšmingi **kobalto** koncentracijų skirtumai dirvožemyje tarp ėminio gylio. Kobalto koncentracijos didesnės 40 cm gylyje, išskyrus Šiaulių rajone rudenį - kobalto koncentracija buvo didesnė 20 cm gylyje ir siekė 15,229 mg/kg. Vidutiniškai kobalto 20 cm gylyje buvo 3,177 mg/kg, o 40 cm gylyje – 2,968 mg/kg.

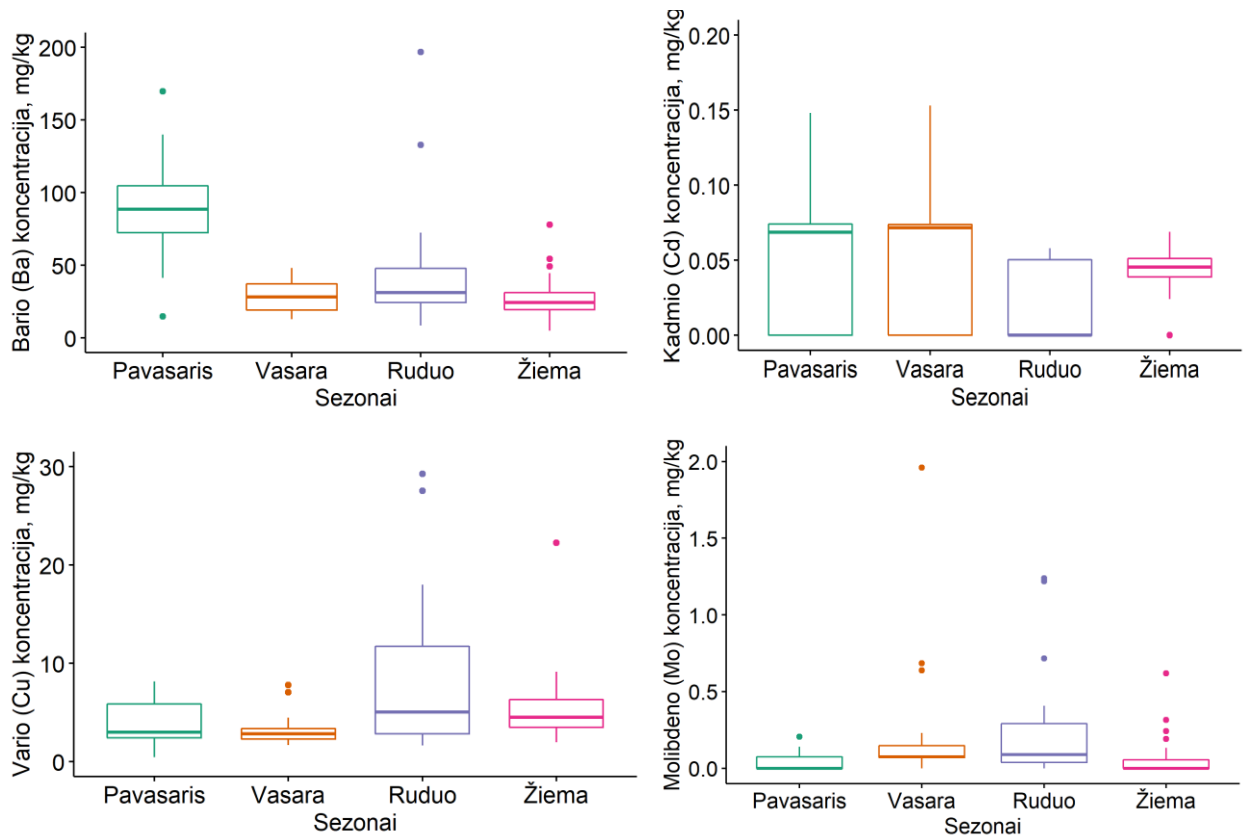
Nustatant sunkiojo metalo koncentracijos ryšį dirvožemyje ir skirtingų metų sezonų, buvo atliekamas Kruskal-Wallis testas.

5 lentelė.

#### Metalo koncentracijos ryšys dirvožemyje skirtingais sezonais

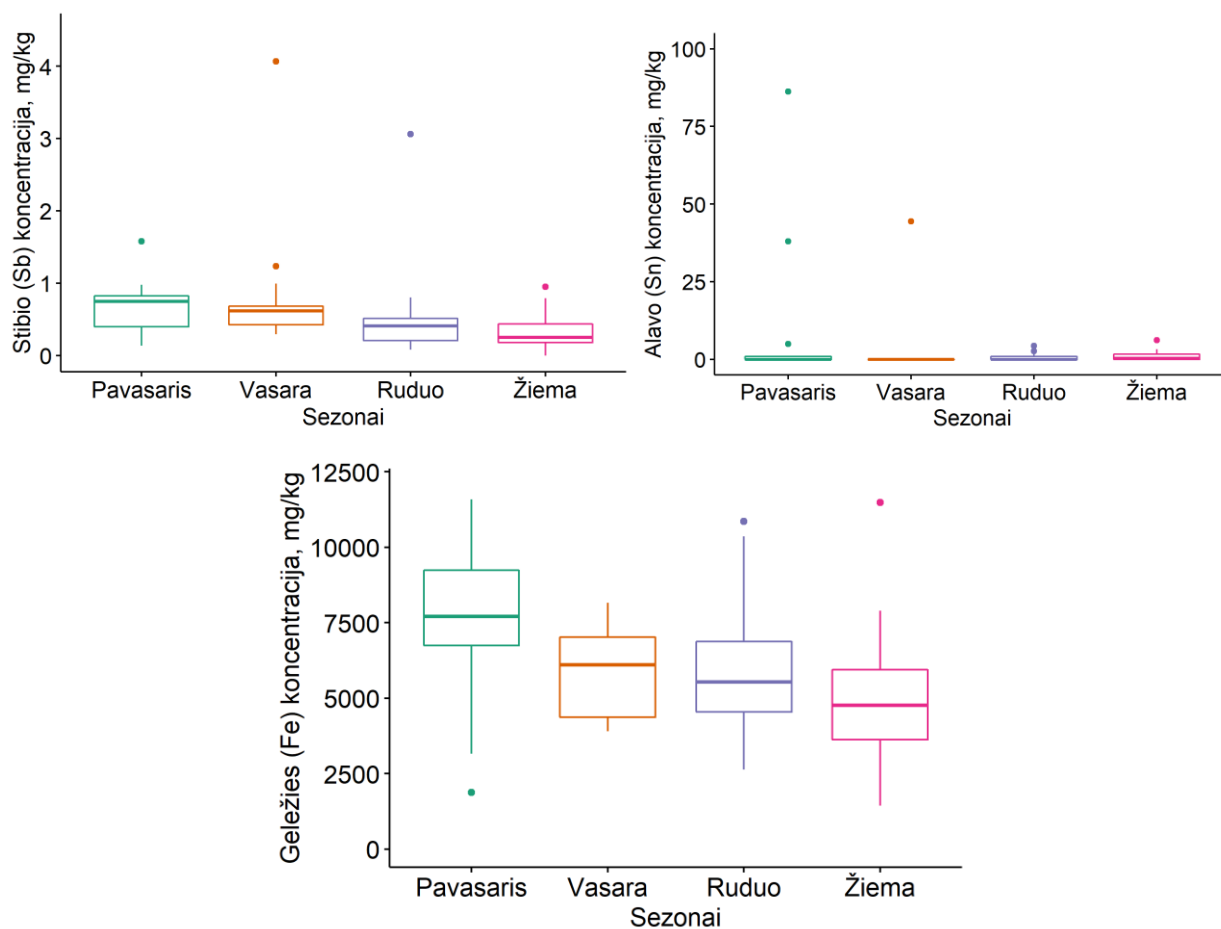
Metalas	Kruskal-Wallis testas	
	p	chi-squared
As (arsenas)	0,76	1,18
Ba (baris)	<b>1,69×10<sup>-6</sup></b>	29,58
Pb (švinas)	0,28	3,82
Cd (kadmis)	<b>0,01</b>	11,10
Cr (chromas)	0,07	7,01
Cu (varis)	<b>0,01</b>	12,20
Ni (nikelis)	0,10	6,34
Mo (molibdenas)	<b>0,01</b>	11,67
Sb (stibis)	<b>0,0002</b>	19,35
Zn (cinkas)	0,13	5,60
Sn (alavas)	<b>0,002</b>	13,96
Mn (manganas)	0,36	3,24
Fe (geležis)	<b>0,003</b>	13,92
Tl (talas)	0,18	4,89
Co (kobaltas)	0,50	2,37

Gauti duomenys rodo, kad reikšmingi skirtumai yra tarp bario, kadmio, vario, molibdeno, stibio, alavo ir geležies koncentracijų dirvožemyje skirtingais sezonais. Reikšmingų skirtumų duomenys atvaizduoti grafiškai.



32 pav. Bario, kadmio, vario ir molibdeno koncentracijos grunte skirtingu sezonu.

**Bario** tyrimas parodė, kad dirvožemio užterštumas šiuo metalu reikšmingai didesnis būna pavasarį. Bario koncentracijų vidurkis pavasarį – 142,038 mg/kg, vasarą – 27,845 mg/kg, rudenį – 43,456 mg/kg ir žiemą – 26,668 mg/kg. Reikšmingi **kadmio** koncentracijų skirtumai dirvožemyje ir metų sezonais parodė, kad kadmio daugiau dirvožemyje sukaupiama pavasarį ir vasarą. Kadmio koncentracijų vidurkis pavasarį – 0,048 mg/kg, vasarą – 0,049 mg/kg, rudenį – 0,019 mg/kg ir žiemą – 0,043 mg/kg. **Vario** duomenys parodė priešingus rezultatus - didžiausiomis vario koncentracijomis dirvožemis buvo užterštas rudenį. Vario koncentracijų vidurkis pavasarį – 3,754 mg/kg vasarą – 3,284 mg/kg rudenį – 8,542 mg/kg žiemą – 5,664 mg/kg. Statistinė analizė parodė, kad **molibdeno**, kaip ir vario, dirvožemis reikšmingai daugiau sorbuoja rudenį. Molibdeno koncentracijų vidurkis pavasarį – 0,050 mg/kg, vasarą – 0,244 mg/kg, rudenį – 0,227 mg/kg, žiemą – 0,073 mg/kg. Vasarą molibdenas labai kito intervale nuo 0,023 iki 0,653 mg/kg.



33 pav. Stibio, alavo ir geležies koncentracijos dirvožemyje skirtingu sezonu.

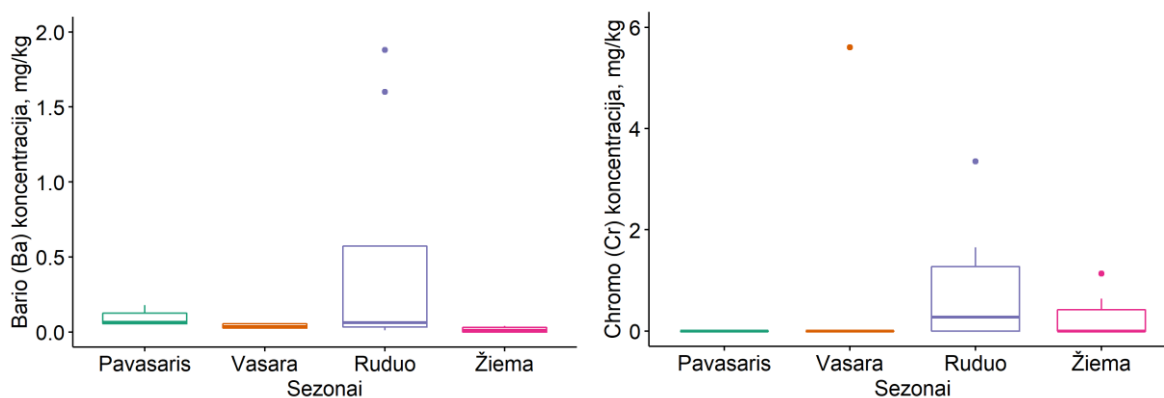
Užfiksuoti reikšmingi **stibio** koncentracijų skirtumai dirvožemyje skirtingais sezonais. Didesnės stibio koncentracijos užfiksuotos pavasarį. Stibio koncentracijų vidurkis pavasarį – 0,658 mg/kg vasarą – 0,791 mg/kg rudenį – 0,507 mg/kg žiemą – 0,321 mg/kg. Vasarą stibis labai kito intervale nuo 0,399 iki 1,768 mg/kg. Reikšmingi **alavo** koncentracijų skirtumai dirvožemyje skirtingais sezonais parodė, kad alavo koncentracijos didesnės pavasarį. Alavo koncentracijų vidurkis pavasarį – 7,316 mg/kg vasarą – 2,465 mg/kg rudenį – 0,625 mg/kg žiemą – 1,046 mg/kg. Užfiksuoti reikšmingi **geležies** koncentracijų skirtumai dirvožemyje skirtingais sezonais, didžiausios geležies koncentracijos užfiksuotos pavasarį. Geležies koncentracijų vidurkis pavasarį – 7518,008 mg/kg vasarą – 5811,549 mg/kg rudenį – 5930,072 mg/kg žiemą – 4947,962 mg/kg.

Galima daryti prielaidą, kad metalai, kurių užfiksuotos koncentracijos dirvožemyje turi statistiškai reikšmingą skirtumą skirtingais sezonais, yra iš kito taršos šaltinio, bet ne iš tirtos teritorijos dirvožemio (Yahaya et al., 2009).

### Metalo koncentracija paviršiniame vandenyje skirtingais sezonais

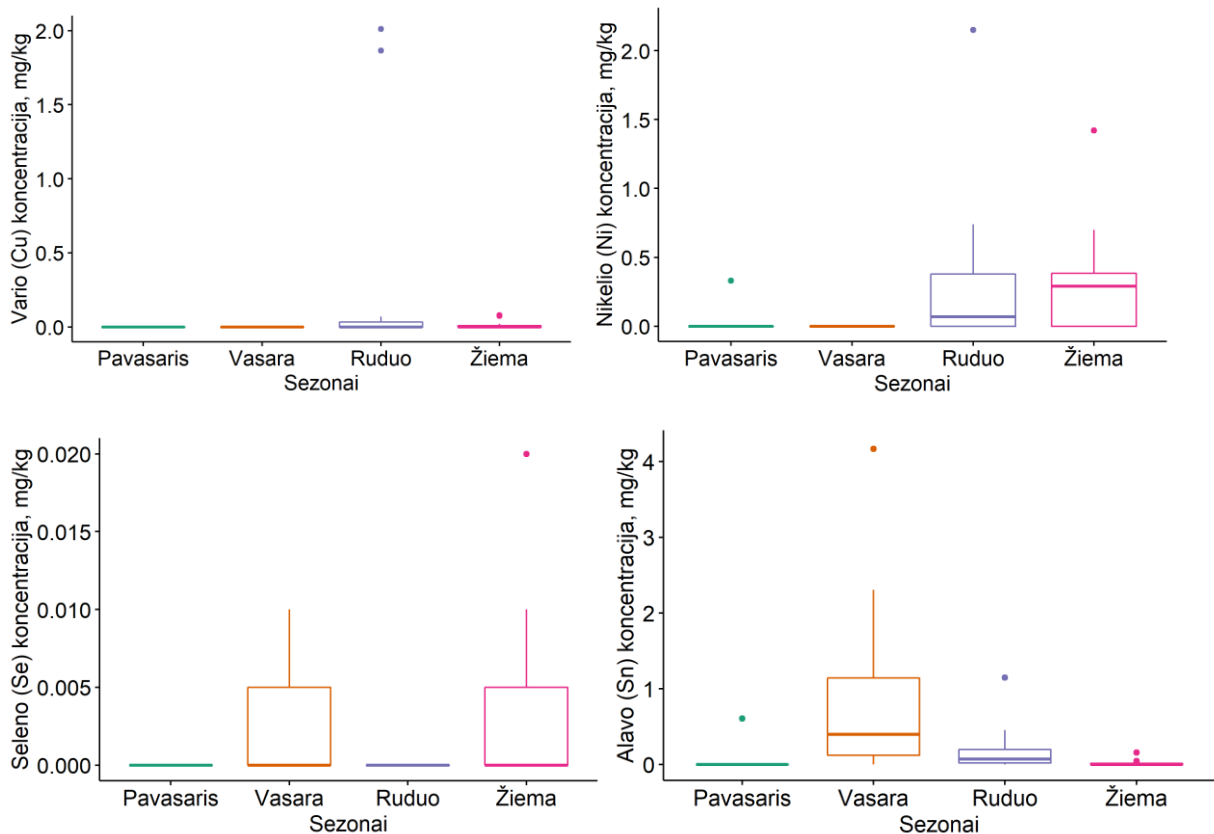
Metalas	Kruskal-Wallis testas	
	p	chi-squared
Ba (baris)	<b>9,55×10<sup>-5</sup></b>	21,20
Pb (švinas)	0,33	3,47
Cd (kadmis)	0,64	1,67
Cr (chromas)	<b>0,01</b>	11,43
Cu (varis)	<b>0,02</b>	9,43
Ni (nikelis)	<b>0,004</b>	13,23
Hg (gyvsidabris)	0,58	1,97
Sb (stibis)	0,54	2,17
Se (selenas)	<b>0,02</b>	9,79
Zn (cinkas)	0,20	4,67
Sn (alavas)	<b>0,001</b>	17,34
Fe (geležis)	0,10	6,37
Tl (talis)	0,06	7,51

Gauti duomenys rodo, kad reikšmingi skirtumai yra tarp bario, chromo, vario, nikelio, seleno ir alavo koncentracijų paviršiniame vandenyje skirtingais sezonais. Reikšmingų skirtumų duomenys atvaizduoti grafiškai.



34 pav. Bario ir chromo alavo koncentracijos vandenyje skirtingu sezonu.

Užfiksuoti reikšmingi **bario** koncentracijų skirtumai paviršiniame vandenyje skirtingais sezonais. Didesnės bario koncentracijos užfiksuotos rudenį. Bario koncentracijų vidurkis pavasarį – 0,092 mg/l vasarą – 0,039 mg/l rudenį – 0,481 mg/l žiemą – 0,015 mg/l. Reikšmingi **chromo** koncentracijų skirtumai paviršiniame vandenyje skirtingais sezonais parodė, kad chromo koncentracijos didesnės rudenį. Chromo koncentracijų vidurkis pavasarį – 0,000 mg/l vasarą – 0,622 mg/l rudenį – 2,915 mg/l žiemą – 0,247 mg/l.



35 pav. Vario, nikelio, seleno ir alavo koncentracijos vandenyje skirtingu sezonu.

Užfiksuoti reikšmingi **vario** koncentracijų skirtumai paviršiniame vandenyje skirtingais sezonais. Didesnės vario koncentracijos užfiksuotos rudenį. Vario koncentracijų vidurkis pavasarį – 0,000 mg/l vasarą – 0,000 mg/l rudenį – 0,332 mg/l žiemą – 0,016 mg/l. Reikšmingi **nikelio** koncentracijų skirtumai paviršiniame vandenyje skirtingais sezonais parodė, kad nikelio koncentracijos didesnės rudenį ir žiemą. Nikelio koncentracijų vidurkis pavasarį – 0,064 mg/l vasarą – 0,000 mg/l rudenį – 0,515 mg/l žiemą – 0,251 mg/l. Reikšmingi **seleno** koncentracijų skirtumai paviršiniame vandenyje skirtingais sezonais parodė, kad seleno koncentracijos didesnės vasarą ir žiemą. Seleno koncentracijų vidurkis pavasarį – 0,000 mg/l vasarą – 0,004 mg/l rudenį – 0,000 mg/l žiemą – 0,005 mg/l. Reikšmingi **alavo** koncentracijų skirtumai paviršiniame vandenyje skirtingais sezonais parodė, kad alavo koncentracijos didesnės vasarą. Alavo koncentracijų vidurkis pavasarį – 0,116 mg/l vasarą – 1,129 mg/l rudenį – 0,235 mg/l žiemą – 0,032 mg/l. Galima daryti prielaidą, kad metalai, kurių užfiksuotos koncentracijos turi statistiškai reikšmingą skirtumą tarp koncentracijos paviršiniame vandenyje ir sezono, yra iš kito šaltinio, bet ne iš tirtos teritorijos paviršinio vandens telkinio.

## IŠVADOS

1. Tyrimas parodė, kad, remiantis cheminių medžiagų ribinėmis vertėmis, nustatytomis I-IV kategorijos jautrių taršai teritorijų grupės dirvožemiui ir paviršiniam vandeniui, buvusių pesticidų sandėlių teritorijų dirvožemis ir šalia esantys vandens telkiniai yra užteršti sunkiaisiais metalais – chromu, nikeliu, alavu. Kadangi visi atvejai buvo pavieniai, tarša su buvusių pesticidų sandėliais nesiejama.
2. Sunkiųjų metalų pasiskirstymo skirtingame dirvožemio gylyje analizė parodė, kad gilesniame dirvožemio sluoksnyje linkę kauptis chromas, nikelis ir kobaltas. Šių metalų koncentracijos 20 cm gylyje buvo reikšmingai ( $p < 0,05$ ) mažesnės (atitinkamai 19,070; 2,206; 3,177 mg/kg), lyginant su nustatytomis 40 cm gylyje (atitinkamai 29,206; 8,444; 2,968 mg/kg). Sezoniškumas turėjo įtakos bario, kadmio, vario, molibdeno, stibio ir geležies kiekiui dirvožemyje. Šiltuoju metų periodu jų koncentracijos buvo reikšmingai ( $p < 0,05$ ) didesnės, lyginant su rudens ir žiemos mėnesiais. Didesnė paviršinio vandens telkinių tarša bario, chromo, vario, nikelio, seleno ir alavo metalais galima šaltesniu sezonu. Jų koncentracijos reikšmingai ( $p < 0,05$ ) didesnės buvo rudens sezonu, lyginant su pavasario sezonu.
3. Remiantis tyrimo rezultatais, buvusių pesticidų sandėlių teritorijos nėra reikšmingai užterštos sunkiaisiais metalais ir gali būti naudojamos ūkinėms reikmėms. Tačiau didesnė dirvožemio bei paviršinio vandens užterštumo rizika sunkiaisiais metalais yra susijusi chromu, nikeliu, kobaltu. Esant antropogeninės taršos atvejams, šie metalai gali užteršti dirvožemio 40 cm gylio sluoksnį, bei būti išplauti į paviršinį vandenį.

### **Rekomendacija**

Pagal gautus tyrimo rezultatus, galima teigti, kad tirtos teritorijos nėra užterštos sunkiaisiais metalais, ir yra tinkamos naudojimui pagal savo geografinę vietovę. Tikslinga būtų buvusių pesticidų sandėlių teritorijose pakartotinai atlikti patvariųjų organinių teršalų tyrimus ir praplėsti sunkiųjų metalų inventorizacijos tyrimus kitose teritorijose. Nustačius, kad teritorijų užterštumo sunkiaisiais metalais rizikos nėra, jas būtų galima pritaikyti naudojimui. Kadangi buvusių pesticidų sandėlių teritorijos ribojasi su žemės ūkio naudmenų sklypais, teritorijas galima pritaikyti agrokultūrų auginimui arba naudoti kitoms reikmėms, pavyzdžiui įrengti sodybas, technikos laikymo angarus ar kitus pagal vietovę tinkamus statinius.

## SANTRAUKA

Donatas Riškus. Magistro darbas. Dirvožemio užterštumas sunkiaisiais metalais buvusių pesticidų sandėlių teritorijose. 2022. Darbo vadovė dr. Ilona Kerienė.

**Darbo tikslas** - įvertinti dirvožemio bei vandens telkinių užterštumą sunkiaisiais metalais buvusių pesticidų sandėlių teritorijose ir pateikti rekomendacijas taršos valdymui.

**Darbo uždaviniai:** (1) Ištirti sunkiųjų metalų koncentracijas dirvožemyje ir vandens telkiniuose keturiose teritorijose. (2) Išanalizuoti sunkiųjų metalų pasiskirstymą skirtingo gylio dirvožemyje, paviršiniame vandenyje. (3) Įvertinti dirvožemio būklę buvusių pesticidų sandėlių teritorijoje ir pateikti rekomendacijas taršos valdymui.

**Tyrimo metodai.** Dirvožemio mėginiai buvo imami 4 skirtingose vietose rankiniu grąžtu. Dirvožemio mėginiai buvo imami dviejuose gyliuose: 0-20 cm, 20-40 cm. Paviršinio vandens mėginiai imami semtuvu. Paimti mėginiai mineralizuoti rūgštyje. Sunkiųjų metalų nustatymas paimtuose mėginiuose atliktas optinės emisinės spektrometrijos metodu. Spektrinė analizė atlikta prietaisu iCAP7400 Duo. Sunkiųjų metalų dirvožemyje ir paviršiniame vandenyje palyginamoji analizė atlikta naudojant programą R ir RStudio paketus.

**Tyrimo rezultatai.** Tyrimas parodė, kad, remiantis cheminių medžiagų ribinėmis vertėmis, nustatytais I-IV kategorijos jautrių taršai teritorijų grupės dirvožemiui ir paviršiniam vandeniui, buvusių pesticidų sandėlių teritorijų dirvožemis ir šalia esantys vandens telkiniai yra užteršti sunkiaisiais metalais – chromu, nikelium, alavu. Kadangi visi atvejai buvo pavieniai, tarša su buvusių pesticidų sandėliais nesiejama. Sunkiųjų metalų pasiskirstymo skirtingame dirvožemio gylyje analizė parodė, kad gilesniame dirvožemio sluoksnyje linkę kauptis chromas, nikelis ir kobaltas. Sezoniškumas turėjo įtakos bario, kadmio, vario, molibdeno, stibio ir geležies kiekiui dirvožemyje. Didesnė paviršinio vandens telkinių tarša bario, chromo, vario, nikelio, seleno ir alavo metalais galima šaltesniu sezonu. Jų koncentracijos reikšmingai ( $p < 0,05$ ) didesnės buvo rudens sezonu, lyginant su pavasario sezonu.

**Išvados.** Tyrimas parodė, kad buvusių pesticidų sandėlių teritorijos nėra reikšmingai užterštos sunkiaisiais metalais ir gali būti naudojamos ūkinėms reikmėms. Tačiau didesnė dirvožemio bei paviršinio vandens užterštumo rizika sunkiaisiais metalais yra susijusi chromu, nikelium, kobaltu. Esant antropogeninės taršos atvejams, šie metalai gali užteršti dirvožemio 40 cm gylio sluoksnį, bei būti išplauti į paviršinį vandenį.



## SUMMARY

Donatas Riškus. Master 's thesis. Soil contamination by heavy metals in the areas of former pesticide storage facilities. 2022. Supervisor Dr. Ilona Kerienė.

**The purpose of this thesis** is to assess the pollution of soil and water bodies with heavy metals in the territories of former pesticide storage facilities and to provide recommendations for pollution management.

**Stages of research:** (1) To investigate the concentrations of heavy metals in soil and water bodies in four areas. (2) To analyze the distribution of heavy metals in soils of different depths, surface water. (3) Assess the condition of the soil in the area of former pesticide storage facilities and provide recommendations for pollution management.

**Research methods.** Soil samples were taken at 4 different locations with a hand drill. Soil samples were taken at two depths: 0-20 cm, 20-40 cm. Surface water is sampled with a shovel. The samples taken were mineralized in acid. The determination of heavy metals in the samples was performed by optical emission spectrometry. Spectral analysis was performed on an iCAP7400 Duo. Comparative analysis of heavy metals in soil and surface water was performed using R and RStudio packages.

**Research results.** The study showed that the soil and surface water of the former pesticide storage areas are contaminated with heavy metals - chromium, nickel, tin - according to the limit values for chemicals set for the soil and surface water of the group of sensitive areas I-IV. As all cases were isolated, pollution is not associated with former pesticide facilities. Analysis of the distribution of heavy metals at different soil depths showed that chromium, nickel, and cobalt tend to accumulate in the deeper soil layer. Seasonality affected the concentrations of barium, cadmium, copper, molybdenum, stibium and iron in the soil. Higher pollution of surface water with barium, chromium, copper, nickel, selenium and tin metals is possible during the colder season. Their concentrations were significantly ( $p < 0.05$ ) higher in the autumn season compared to the spring season.

**Conclusions.** The study showed that the areas of the former pesticide storage facilities are not significantly contaminated with heavy metals and can be used for economic purposes. However, chromium, nickel and cobalt are associated with a higher risk of contamination of soil and surface water with heavy metals. In the case of anthropogenic pollution, these metals can contaminate the soil to a depth of 40 cm and leach into surface water.

## LITERATŪROS SĄRAŠAS

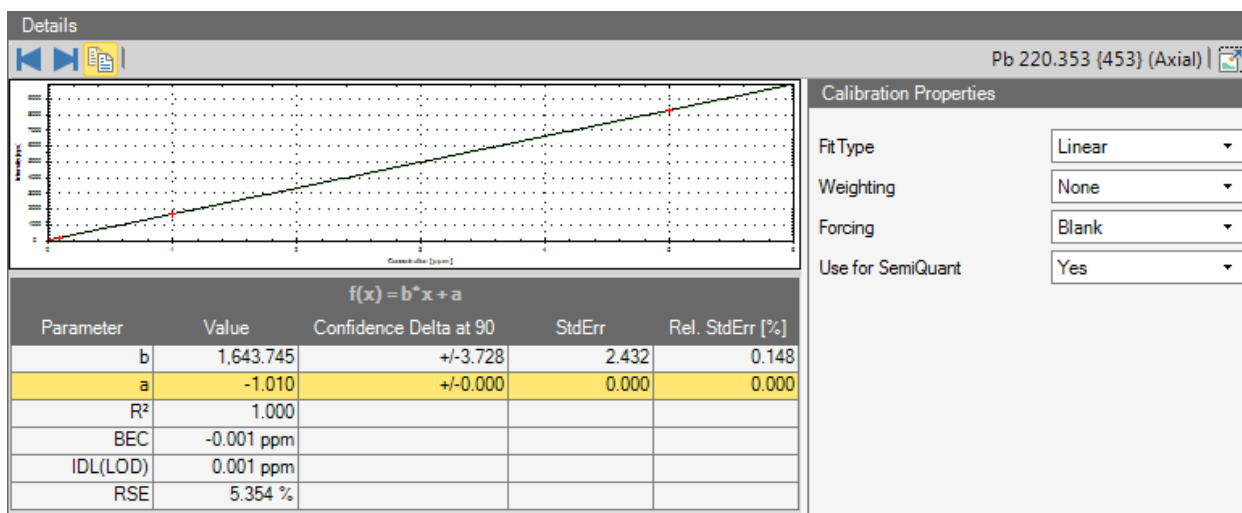
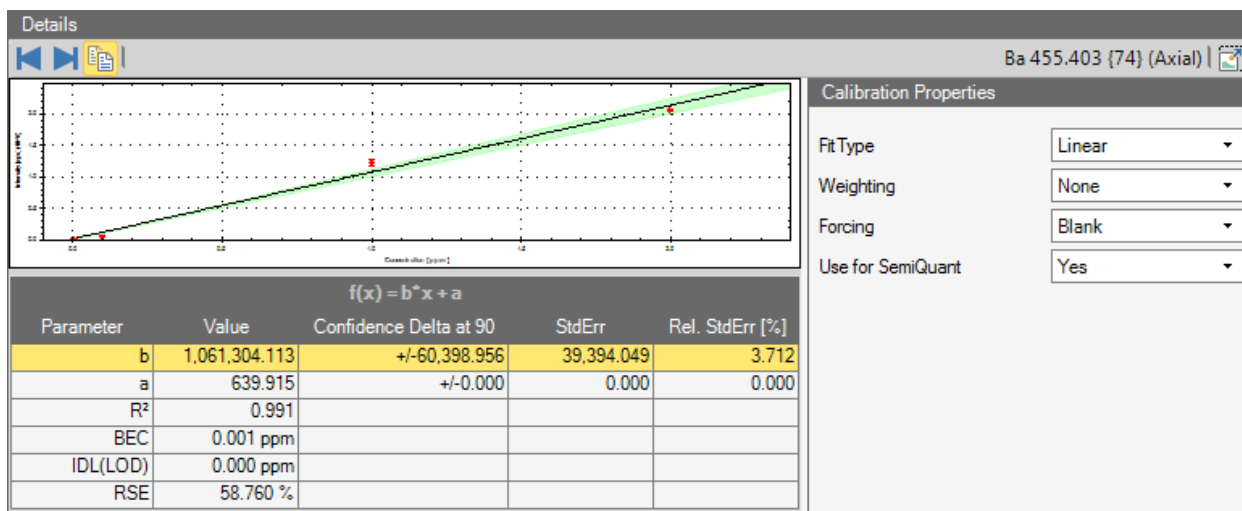
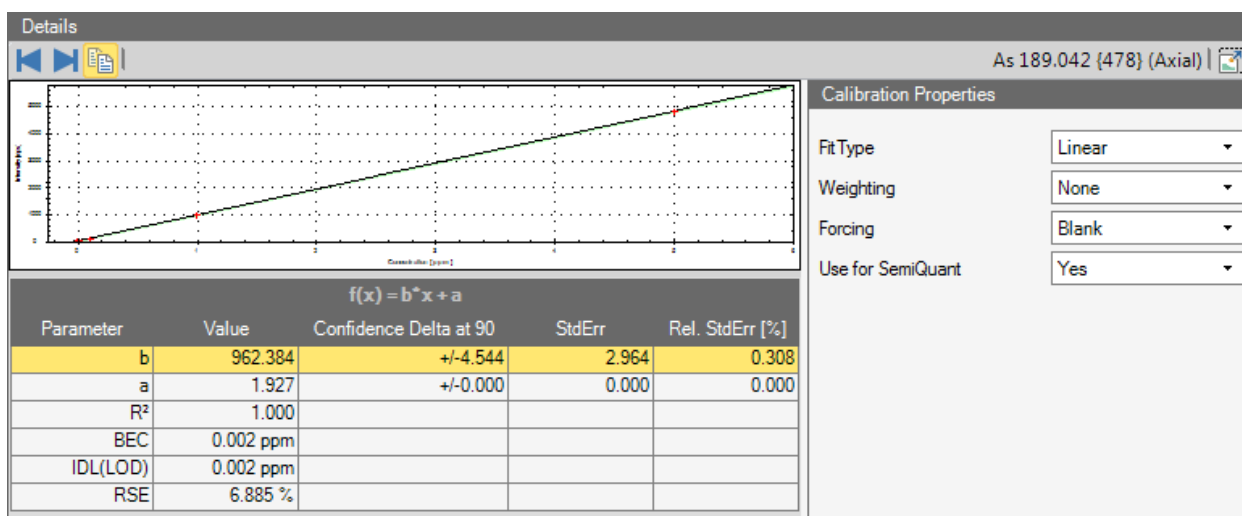
1. Alengebawy A, Abdelkhalek ST, Qureshi SR, Wang M-Q. 2021. "Heavy Metals and Pesticides Toxicity in Agricultural Soil and Plants: Ecological Risks and Human Health Implications". [žiūrėta 2022 m. vasario 9 d.]. <https://doi.org/10.3390/toxics9030042>.
2. Analia Alvarez, Juliana Maria Saez, José Sebastian Davila Costa, Veronica Leticia Colin, María Soledad Fuentes, Sergio Antonio Cuzzo, Claudia Susana Benimeli, Marta Alejandra Polti, María Julia Amoroso, Actinobacteria: Current research and perspectives for bioremediation of pesticides and heavy metals. *Chemosphere*. 2017. [žiūrėta 2022 m. vasario 9 d.]. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653516312607>.
3. Buivydaite V. V., Vaičys M., Juodis J., Motuzas A. Lietuvos dirvožemių klasifikacija. 2001. Vilnius.
4. Chemical Institute of Canada. Lake ecosystems can recover from mercury pollution once it stops. 2022. <https://www.cheminst.ca/magazine/article/lake-ecosystems-can-recover-from-mercury-pollution-once-it-stops/>.
5. Dragovic, Snezana & Mihailović, N & Gajic, Bosko. Heavy metals in soils: Distribution, relationship with soil characteristics and radionuclides and multivariate assessment of contamination sources. *Chemosphere*. 2008. [žiūrėta 2022 m. balandžio 23 d.]. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.02.063.
6. El-Naggar, Ali & Qambrani, Naveed & Mosa, Ahmed & Niazi, Nabeel & Yousaf, Balal & Sharma, Anket & Sarkar, Binoy & Cai, Yanjiang & Chang, Scott.. Nickel in soil and water: Sources, biogeochemistry, and remediation using biochar. *Journal of Hazardous Materials*. 2021. 10.1016/j.jhazmat.2021.126421.
7. Encyclopedia Britannica. Carey, Francis A.. "aldrin". 2019. [žiūrėta 2022 m. vasario 8 d.]. <https://www.britannica.com/science/aldrin>.
8. Encyclopedia Britannica. The Editors of Encyclopaedia. "chlordan". 2011, [žiūrėta 2022 m. vasario 9 d.]. <https://www.britannica.com/science/chlordane>.
9. Encyclopedia Britannica. The Editors of Encyclopaedia. "toxaphene". 2011, [žiūrėta 2022 m. vasario 8 d.]. <https://www.britannica.com/technology/toxaphene>.
10. EPA United States Environmental Protection Agency, 2021. DDT - A Brief History and Status. [žiūrėta 2022 m. vasario 8 d.]. <https://www.epa.gov/ingredients-used-pesticide-products/ddt-brief-history-and-status>.
11. EPA United States Environmental Protection Agency. Heptachlor. 2020. [žiūrėta 2022 m. vasario 9 d.]. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-09/documents/heptachlor.pdf>.

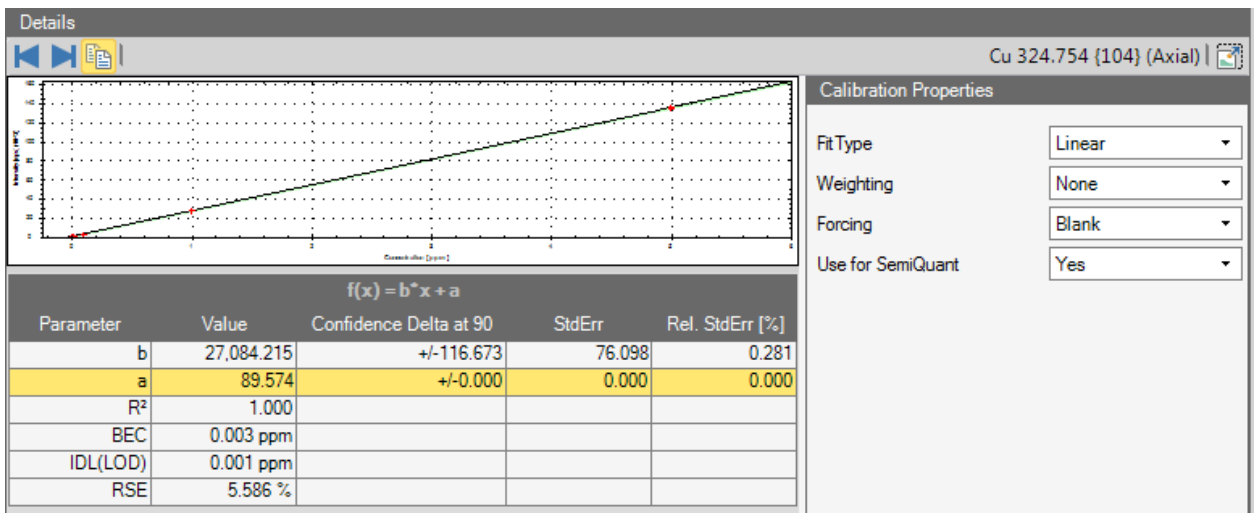
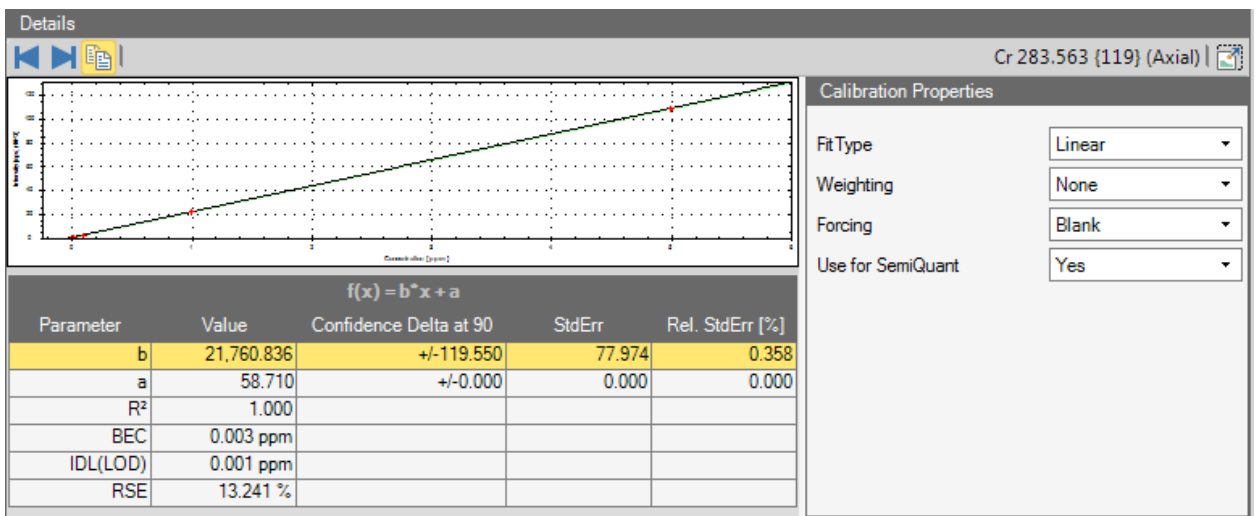
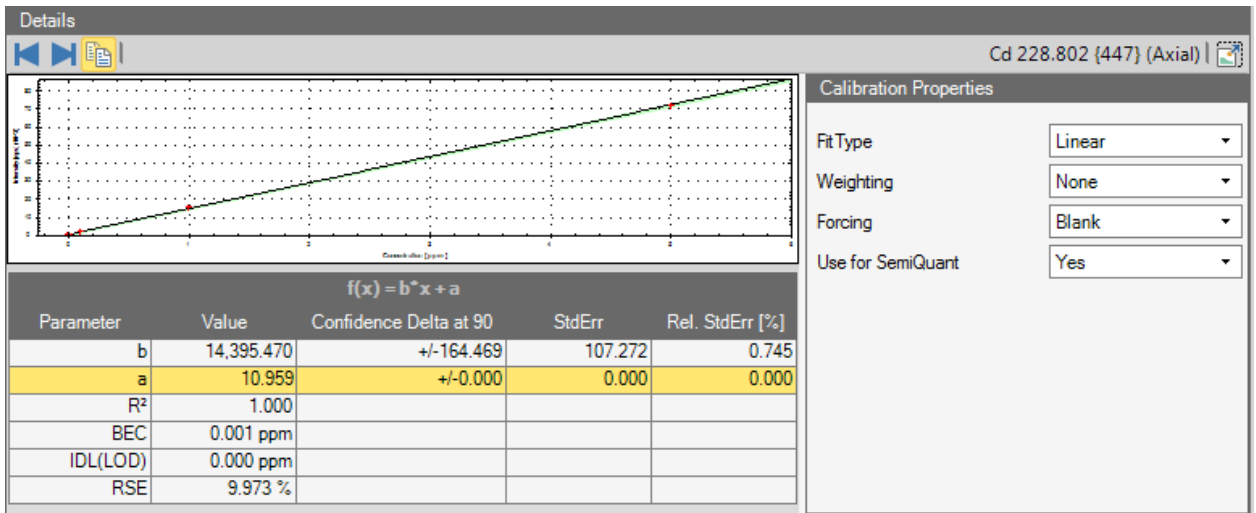
12. Icap 7000 serijos ICP/OES spektrometras. Vartotojo supažindinimo ir priežiūros vadovas.
13. Jintao Liang, Cuicui Chen, Xiuli Song, Yulan Han, Zhenhai Liang. 2011. *Assessment of Heavy Metal Pollution in Soil and Plants from Dunhua Sewage Irrigation Area*. Int. J. Electrochem. Sci., 6 (2011) 5314 – 5324.
14. Kinuthia, G.K., Ngure, V., Beti, D. et al. *Levels of heavy metals in wastewater and soil samples from open drainage channels in Nairobi, Kenya: community health implication*. (2020). [žiūrėta 2022 m. balandžio 23 d.]. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-65359-5>
15. Lietuvos geologijos tarnyba prie aplinkos ministerijos. 2009. *Ataskaita. Grunto ir požeminio vandens taršos patvariais organiniais teršalais (POT) apžvalga*. Vilnius.
16. LR Aplinkos ministerija. 2018. Dėl cheminėmis medžiagomis užterštų teritorijų tvarkymo aplinkos apsaugos reikalavimų patvirtinimo. Nr. D1-37, 2017-01-11, paskelbta Teisės aktų registras 2017-01-19, i. k. 2017-01157.
17. LST EN ISO 11885:2009 Vandens kokybė. Atrinktų elementų nustatymas optinės emisinės spektrometrijos metodu, taikant induktyviai susietą plazmą (ICP-OES).
18. LST EN 13657:2003 Atliekų apibūdinimas. Atliekų skaidymas karališkuoju vandeniui cheminiams elementams tirpale nustatyti.
19. Luo, Zhuanxi & Kayiranga, Alexis & Uwiringiyimana, Ernest & Qinghua, Zhang & Yan, Changzhou & Guo, Jianhua & Xing, Baoshan. *Thallium contamination in agricultural soils and associated potential remediation via biochar utilization*. Biochar. 2020. [https://www.researchgate.net/publication/340017815\\_Thallium\\_contamination\\_in\\_agricultural\\_soils\\_and\\_associated\\_potential\\_remediation\\_via\\_biochar\\_utilization](https://www.researchgate.net/publication/340017815_Thallium_contamination_in_agricultural_soils_and_associated_potential_remediation_via_biochar_utilization).
20. Mažvila J. (sud.). 2001. Sunkieji metalai Lietuvos dirvožemyje ir augaluose. Kaunas: Lietuvos žemdirbystės institutas, p 32-41.
21. M. J. McLaughlin, B. A. Zarcinas, D. P. Stevens & N. Cook. *Soil testing for heavy metals, Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 2000 . [žiūrėta 2022 m. gegužės 7 d.]. <http://dx.doi.org/10.1080/00103620009370531>.
22. R Core Team. *R: A language and environment for statistical computing*. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. 2021. <https://www.R-project.org/>.
23. RStudio Team. *RStudio: Integrated Development for R*. RStudio, Inc., Boston, MA (Computer Software v0.98.1074). 2015 .<http://www.rstudio.com/>.
24. Sall ML, Diaw AKD, Gningue-Sall D, Efremova Aaron S, Aaron JJ. 2020. *Toxic heavy metals: impact on the environment and human health, and treatment with conducting*

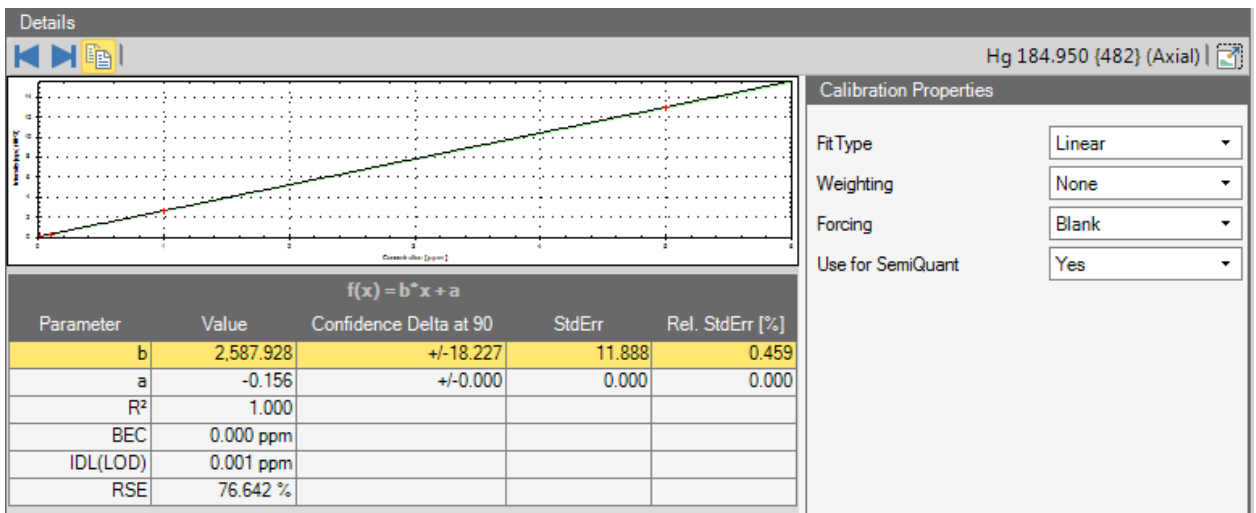
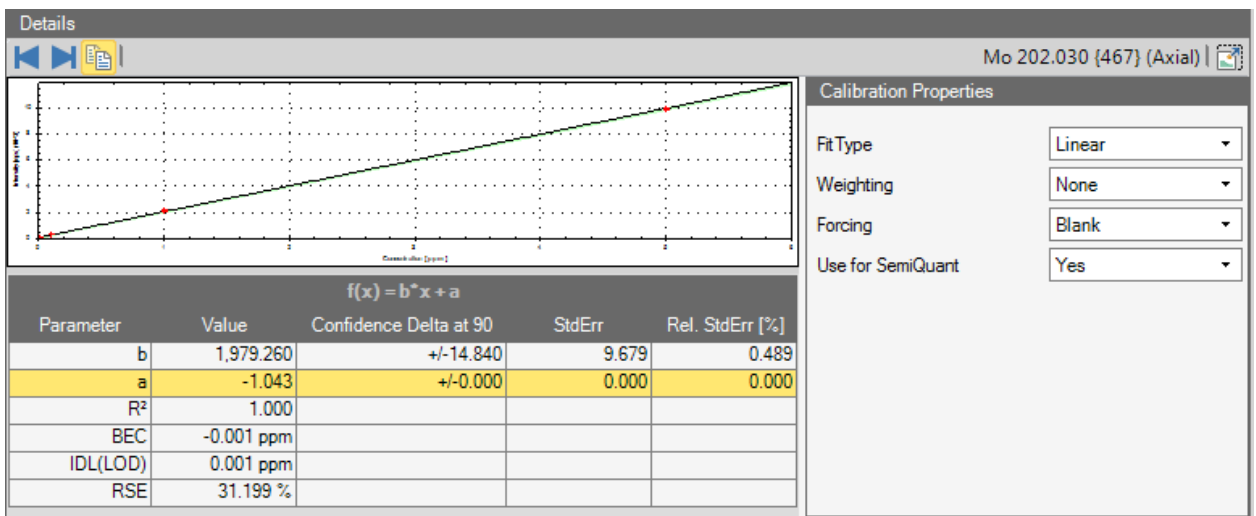
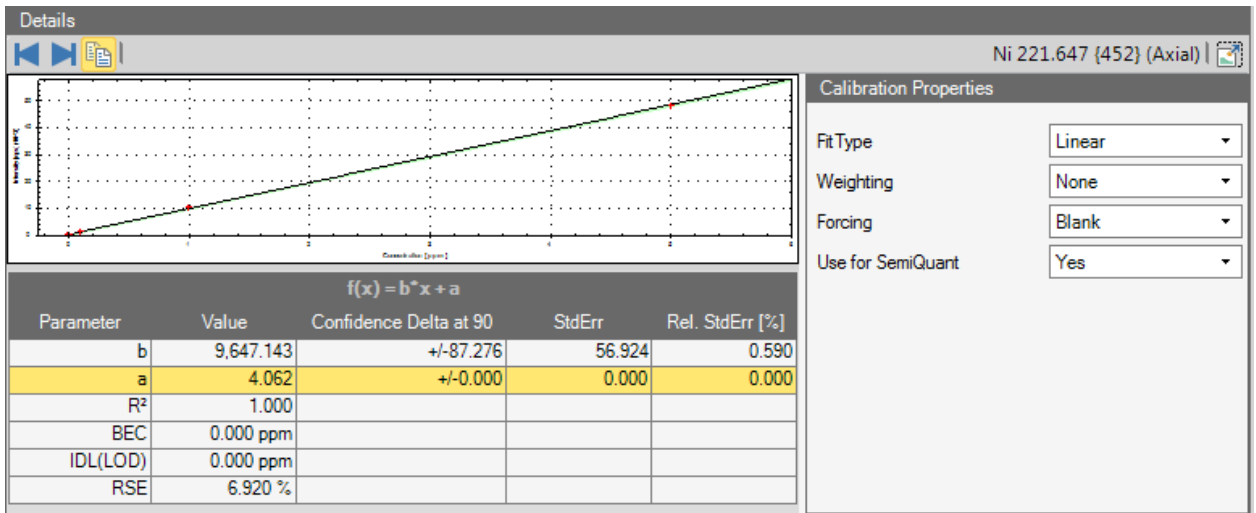
- organic polymers, a review. Environ Sci Pollut Res Int.* [žiūrėta 2022 m. kovo 4 d.]  
<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/32506411>.
25. Su Chuanghong, Meng Jing, Zhou Yunqiao, Bi Ran, Chen Zhenwei, Diao Jieyi, Huang Zhangxun, Kan Zhiyi, Wang Tieyu. *Heavy Metals in Soils From Intense Industrial Areas in South China: Spatial Distribution, Source Apportionment, and Risk Assessment. Frontiers in Environmental Science.* 2022. [žiūrėta 2022 m. balandžio 23 d.].  
<https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fenvs.2022.820536>.
26. Szyczewski, P., Siepak, J., Niedzielski, P., & Sobczyński, T.. *Research on heavy metals in Poland. Pol. J. Environ. Stud.,* 2009. [žiūrėta 2022 m. gegužės 8 d.].  
[https://www.researchgate.net/profile/Przemyslaw-Niedzielski/publication/236880366\\_Research\\_on\\_Heavy\\_Metals\\_in\\_Poland/links/00b7d52775ac63b4a5000000/Research-on-Heavy-Metals-in-Poland.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Przemyslaw-Niedzielski/publication/236880366_Research_on_Heavy_Metals_in_Poland/links/00b7d52775ac63b4a5000000/Research-on-Heavy-Metals-in-Poland.pdf).
27. Taoran, S., et al.. *Inventories of heavy metal inputs and outputs to and from agricultural soils: a review.* 2018. *Ecotoxicology and environmental safety.*
28. Yahaya, M.I., Mohammad, S., Abdullahi, B. K.. *Seasonal Variations of Heavy Metals Concentration in Abattoir Dumping Site Soil in Nigeria.* 2009. [žiūrėta 2022 m. gegužės 8 d.]. <http://www.bioline.org.br/pdf?ja09048>.
29. Zhang, Q., Wang, C. *Natural and Human Factors Affect the Distribution of Soil Heavy Metal Pollution: a Review. Water Air Soil Pollut.* 2020. [žiūrėta 2022 m. gegužės 7 d.].  
<https://doi.org/10.1007/s11270-020-04728-2>.

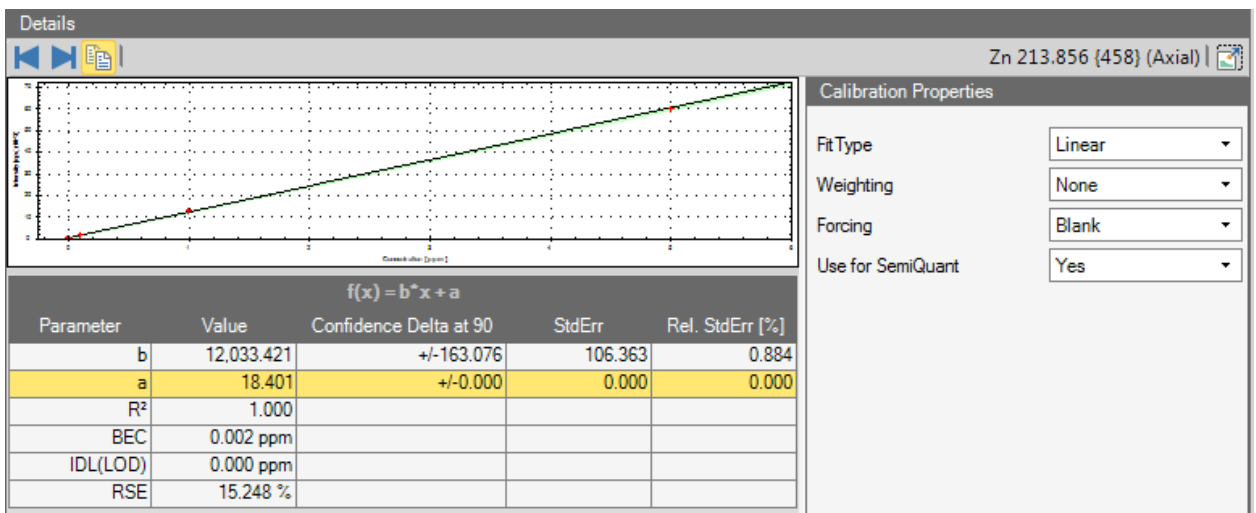
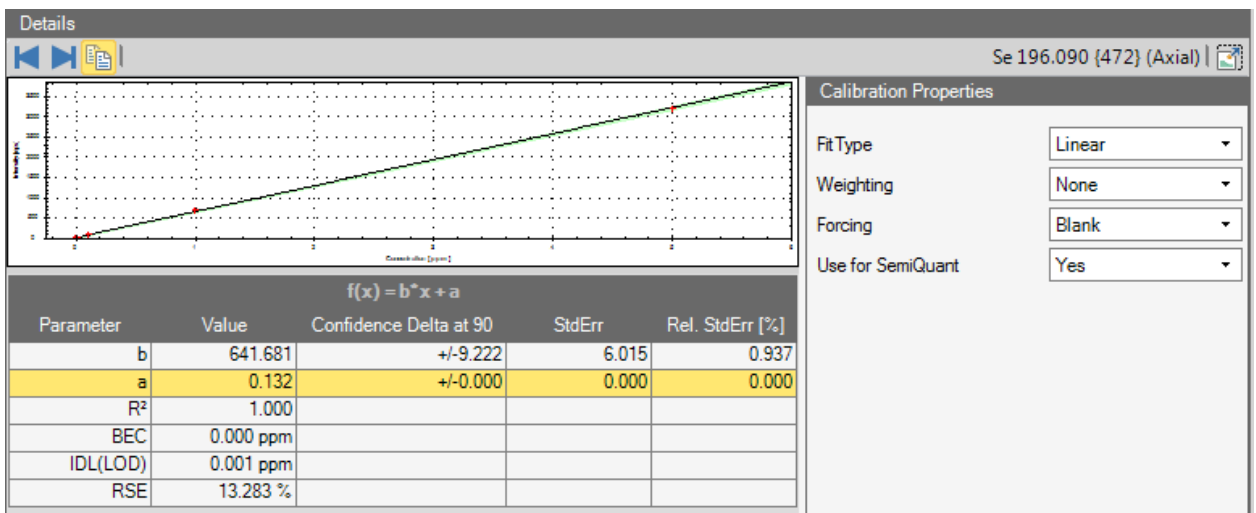
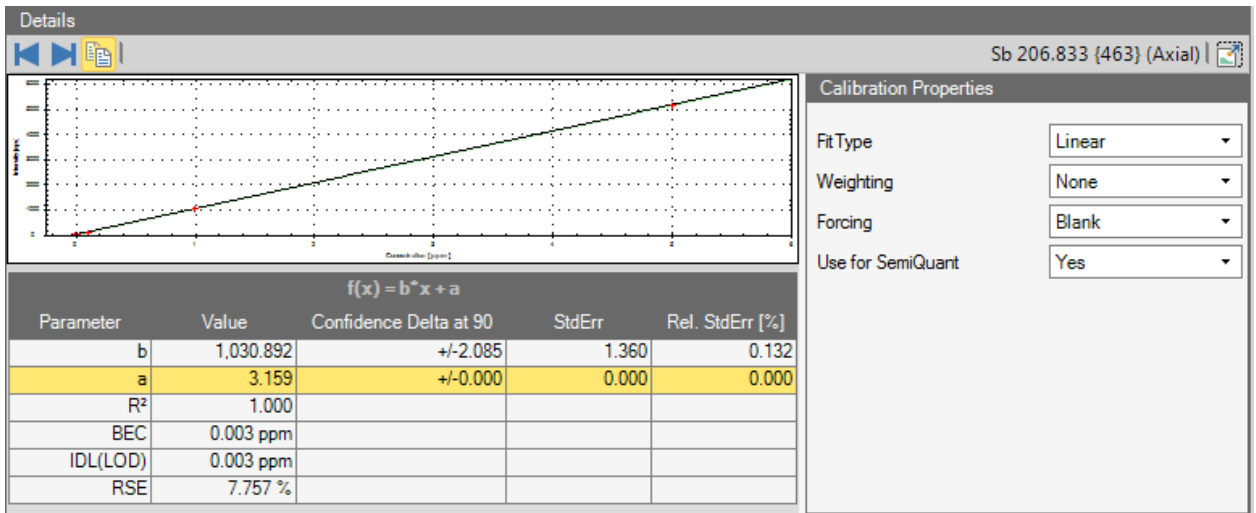
# PRIEDAI

1 priedas  
Kalibracinės kreivės

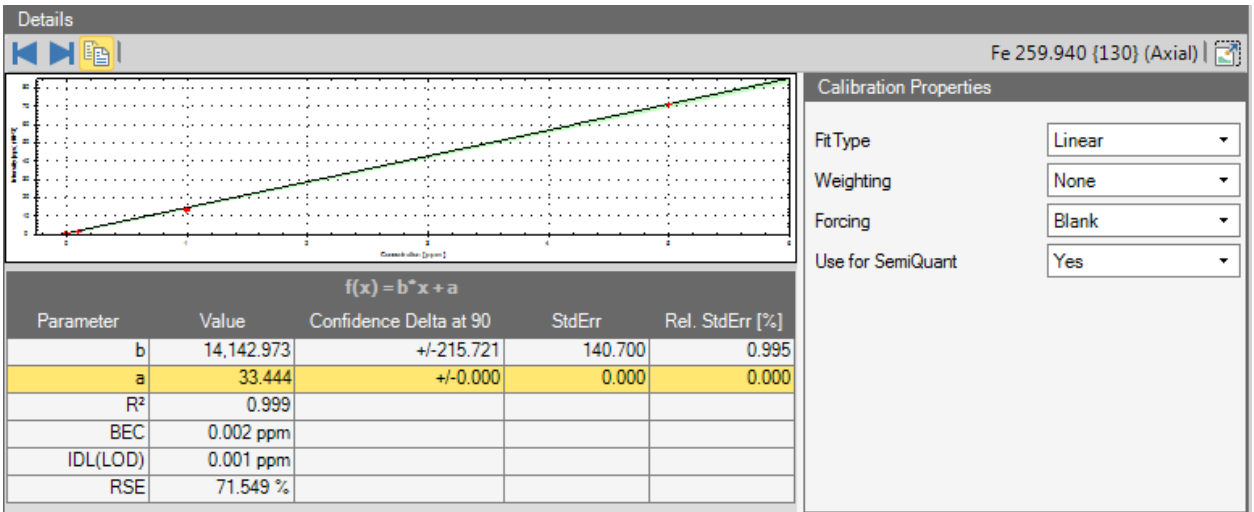
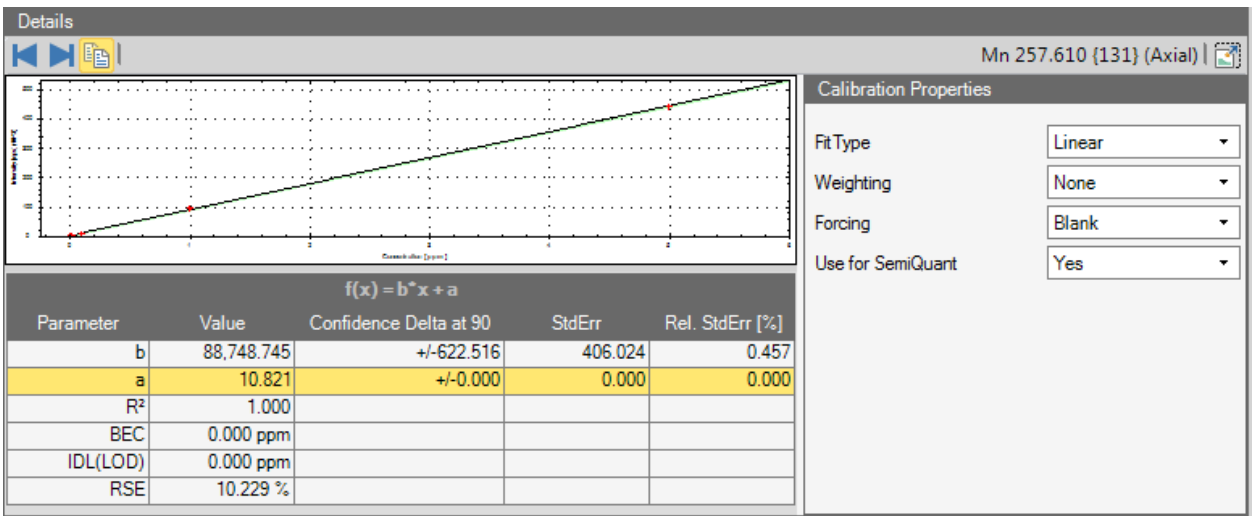
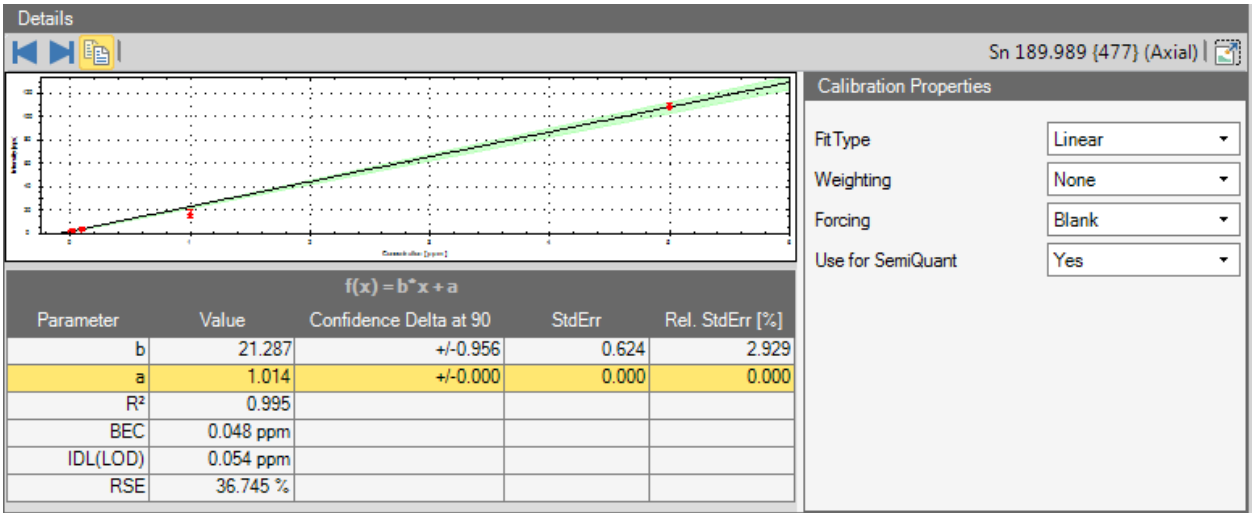


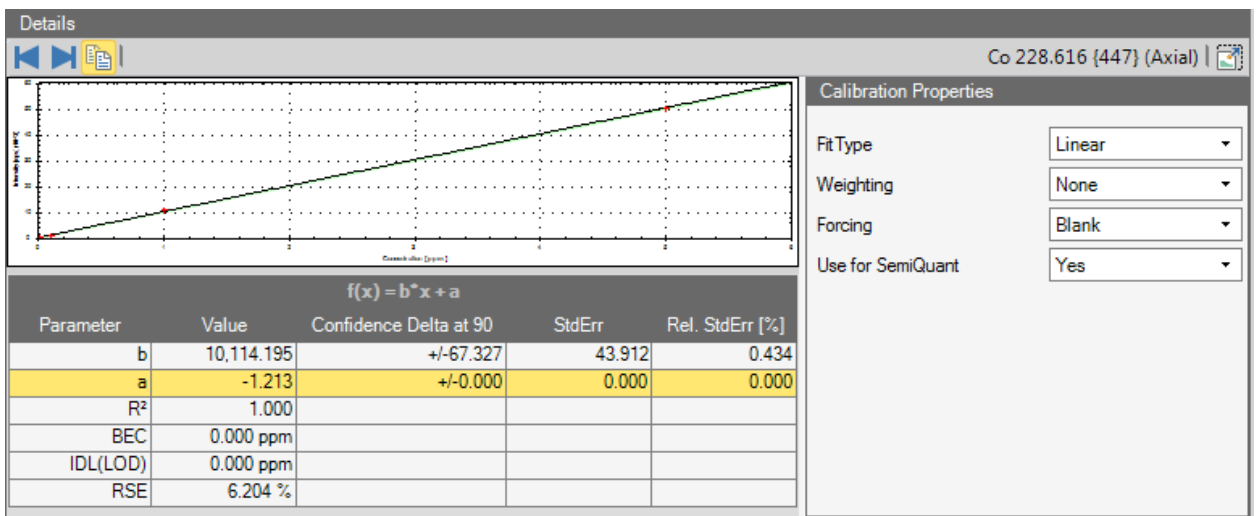
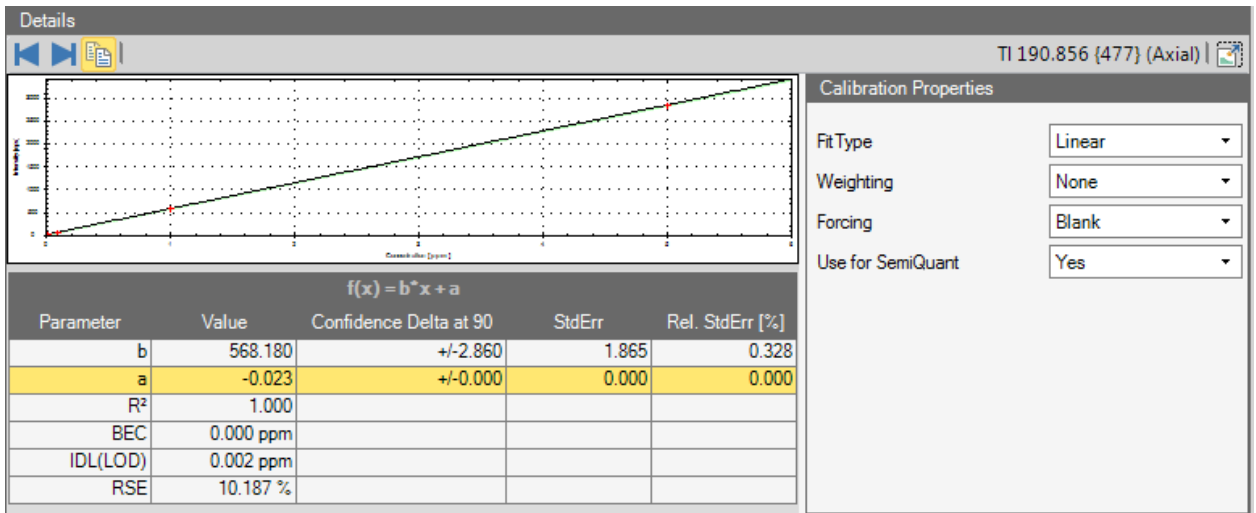














Šiaulių  
akademija

# PAŽYMĖJIMAS

Nr. MVG-VUŠA-2022-383

(4.16 E) 850000 V-268

## Donatas Riškus

dalyvavo jaunųjų tyrėjų tarptautinėje mokslinėje konferencijoje  
„JAUNASIS TYRĖJAS IŠMANIAJAI VISUOMENEI“

Ir skaitė pranešimą tema:

**„Dirvožemio užterštumas sunkiaisiais metalais buvusių  
pesticidų sandėlių teritorijose“**



Direktorė  
**Prof. Renata Bilbokaitė**

Šiauliai  
2022 m. gegužės 11 d.