VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS

Edita Baltrėnaitė

SUNKIŲJŲ METALŲ PERNAŠOS IŠ DIRVOŽEMIO Į MEDĮ TYRIMAI IR ĮVERTINIMAS

Daktaro disertacija

Technologijos mokslai,
aplinkos inžinerija ir kraštotvarka – 04T

Vilnius, 2007

Disertacija rengta 2004–2007 metais Vilniaus Gedimino technikos universitete.

Darbo mokslinis vadovas

prof. habil. dr. Donatas BUTKUS (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, technologijos mokslai, aplinkos inžinerija ir kraštotvarka – 04T).

Konsultantai:

dr. Valentinas KADŪNAS (Geologijos ir geografijos institutas, fiziniai mokslai, geologija – 05P),

dr. Egidijus PETRAITIS (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, technologijos mokslai, aplinkos inžinerija ir kraštotvarka – 04T).

TURINYS

Naudojami terminai..... 5

Santrumpos..... 7

Įvadas..... 9

1. Sunkieji metalai sistemoje dirvožemis–medis..... 15

1.1. Sunkieji metalai dirvožemyje..... 15

1.2. Medis sunkiaisiais metalais užterštoje aplinkoje..... 22

1.3. Sunkiųjų metalų koncentracijos nustatymo metodai..... 42

1.4. Sunkiųjų metalų pernašos sistemoje dirvožemis–medis modeliai..... 44

1.5. Pirmojo skyriaus apibendrinimas ir naujų tyrimų kryptys..... 49

2. Eksperimentinių tyrimų metodikos..... 52

2.1. Padidintos taršos regionų parinkimas medžių ir dirvožemio tyrimams..... 52

2.2. Sunkiųjų metalų nustatymas nuotekų dumble ir medžių sodinukuose..... 58

2.3. Dirvožemio savybių nustatymas..... 61

2.4. Sunkiųjų metalų koncentracijų nustatymas dirvožemyje ir medyje..... 64

2.5. Medienos metinių rievių atskyrimo metodai..... 67

2.6. Sunkiųjų metalų analizė..... 69

2.7. Palyginamieji sunkiųjų metalų koncentracijos medienos rievėse matavimai. 70

2.8. Sunkiųjų metalų pernašos ir translokacijos faktorių skaičiavimas..... 72

2.9. Statistinės analizės metodai..... 73

2.10. Antrojo skyriaus apibendrinimas..... 73

3. Eksperimentinių tyrimų rezultatai..... 74

3.1. Medienos metinių rievių atskyrimo metodų palyginimas..... 74

3.2. Sunkiųjų metalų koncentracijos medienoje palyginamųjų matavimų rezultatai..... 78

3.3. Sunkieji metalai padidintos užtaršos regionų dirvožemiuose ir medžiuose... 80

3.4. Sunkieji metalai grybų pažeistoje pušyje..... 93

3.5. Sunkiųjų metalų pernaša į medžių sodinukus iš nuotekų dumblu patręšto dirvožemio..... 104

3.6. Sunkiųjų metalų cheminių formų pasiskirstymas medžių augimviečių dirvožemiuose..... 115

3.7. Trečiojo skyriaus apibendrinimas..... 120

4. Sunkiųjų metalų pernašos sistemoje dirvožemis–medis modeliavimas.. 122

4.1. Sunkiųjų metalų pernašos iš dirvožemio į medį modeliavimo metodika..... 122

4.2. Sunkiųjų metalų pernašos iš dirvožemio į medį modeliavimo rezultatai..... 127

4.3. Ketvirtojo skyriaus apibendrinimas..... 129

5. Sukurti metodai ir pritaikyti įrenginiai..... 131

Išvados..... 134

Rekomendacijos..... 136

Literatūros sąrašas..... 137
Publikacijos..... 152

NAUDOJAMI TERMINAI

Apoplastas (*angl. apoplast***) –** gretimų ląstelių sienelių kompleksas, besitęsiantis išilgai augalo [Augalų biologijos terminų žodynas, 1998].

ATP (adenozin 5'-trifosfatas, $C_{10}H_{16}N_5O_{13}P_3$) – vienas pagrindinių ląstelės makroenerginių junginių [Vikipedija, 2006].

ATPazė – fermentas, verčiantis H^+ (arba kurio nors kito jono) elektrocheminio gradiento energiją cheminės jungties energija ir atvirkščiai, cheminės jungties energiją – elektrocheminio gradiento energija [Vikipedija, 2006].

Celiuliozė – labiausiai augaluose paplitęs polisacharidas [Augalų biologijos terminų žodynas, 1998].

Chelatas – cheminis junginys, turintis trimatę struktūrą, kurios viduje yra daugiavalenčio metalo (pvz., Fe, Ni, Co ir kt.) jonas, kurį koordinuoja 2, 4 arba 6 funkcinės grupės, kovalentiškai sujungtos tarpusavyje. Chelatuojančių medžiagų pavyzdžiai – vitaminas B12, EDTA (trilonas B) [Vikipedija, 2006].

Citoplazma – gyvasis ląstelės turinys – vandeningas pagrindas su organoidais, intarpais (išskyrus branduolį ir matomas vakuoles) [Augalų biologijos terminų žodynas, 1998].

Didžiausia leidžiama koncentracija (DLK) – mokslinių žinių pagrindu nustatytas didžiausias cheminės medžiagos kiekis dirvožemyje, išreikštas mg/kg sausos medžiagos, kuris nekenkia žmogaus sveikatai, veikdamas jį neribotą laiką arba visą gyvenimą per augalus, vandenį, orą, ir neturi įtakos paveldimumui ateinančioms kartoms tiesiogiai ar netiesiogiai [HN 60:2004].

Dirvožemis – viršutinis purusis žemės plutos sluoksnis, susidaręs iš gimtosios uolienos, veikiant dirvodaros procesams (kompleksiškai veikiant vandeniui, orui, gyviesiems organizmams) ir turintis potencialų derlingumą [HN 60:2004].

Endofitas – augalas, gyvenantis kito augalo viduje [Augalų biologijos terminų žodynas, 1998].

Foninis cheminės medžiagos kiekis – natūraliai dirvožemyje esantis cheminių medžiagų kiekis (HN 60:2004).

Glutationas (GHS) – $C_{10}H_{17}O_6N_3S$ (augaluose randamas gliutamino rūgšties tripeptidinis kofermentas) [Augalų biologijos terminų žodynas, 1998].

Hemiceliuliozė – ląstelės sienelės matrikso polisacharidų grupė [Augalų biologijos terminų žodynas, 1998].

Hidroponika – augalų auginimas be dirvožemio vandens terpėje [Augalų biologijos terminų žodynas, 1998].

Homeostazė – tendencija išlaikyti organizmo vidinės terpės stabilumą [Augalų biologijos terminų žodynas, 1998].

Humuso rūgštys (*angl. humic acids*) – rūgštinėje terpėje netirpios, o šarminėje – tirpios humuso medžiagos [Chemijos terminų žodynas, 2003].

Kofaktorius (*angl. cofactor*) – mažos molekulinės masės organinis arba neorganinis junginys, lemiantis fermento aktyvumą [Chemijos terminų žodynas, 2003].

Kompleksodaris (*angl. complexing agent*) – centrinis atomas, centrinis jonas – atomas (jonas, atomų grupė), išlaikantis apie save kitus komplekso atomus (jonus, molekules) [Chemijos terminų žodynas, 2003].

Kutikulė – epidermio išorinės sienelės viršutinis bestruktūris sluoksnis (sudarytas daugiausia iš kutino) [Augalų biologijos terminų žodynas, 1998].

Kutinas – lipidinė medžiaga, esanti kutikulėje [Augalų biologijos terminų žodynas, 1998].

Ligandas (*angl. ligand*) – molekulė ar jonas, kompleksiniame junginyje susijungęs koordinaciniu ryšiu su centriniu atomu [Chemijos terminų žodynas, 2003].

Ligninas – sudėtinga, vandenyje netirpi medžiaga, kartu su celiulioze randama sustorėjusiose augalų ląstelių sienelėse (tuo būdu įeinanti į medienos sudėtį) [Augalų biologijos terminų žodynas, 1998].

Lignifikacija – sumedėjimas [Augalų biologijos terminų žodynas, 1998].

Metabolitas – medžiagų apykaitos produktas [Augalų biologijos terminų žodynas, 1998].

Metabolizmas – medžiagų apykaita [Augalų biologijos terminų žodynas, 1998].

Metalotioninai (*angl. metallothioneins*) – mažos molekulinės masės proteinai, gebantys prisijungti sunkiuosius metalus (Zn, Cu, Cd, Hg, Ag...).

Mikorizė – šaknų simbiozė su grybais [Augalų biologijos terminų žodynas, 1998].

Molio dirvožemis – dirvožemis, kuriame smulkesnių kaip 0,01 mm skersmens dalelių yra daugiau nei 50 % [HN 60:2004].

NADPH oksidazė – tai fermentų kompleksas, gaminantis superoksidą (O_2^-), kuris turėdamas savybę reaguoti su kitais organizmo junginiais sudaro didelius kiekius junginių su reaguojančiu deguonimi ir todėl naikina į organizmą patenkančius bakterijas ir grybus [Vikipedija, 2006].

Oksidazė – kvėpavimo fermentas, skatinantis organizme oksidacines reakcijas [Augalų biologijos terminų žodynas, 1998].

Oktanolis ($C_8H_{17}OH$) – organinis tirpiklis, kuris naudojamas kaip gamtinės organinės medžiagos pakaitalas.

Organinis metalo junginys (*angl. organo-metallic complex*) – junginys, kurio molekulėje C atomas kovalentiniu ryšiu susijungia su metalo atomu [Chemijos terminų žodynas, 2003].

Pasiskirstymo oktanolyje ir vandenyje koeficientas – tai cheminės medžiagos koncentracijos oktanolyje ir vandenyje esant pusiausvyros sąlygoms. Šis koeficientas naudojamas aplinkosauginio pobūdžio tyrimuose siekiant nustatyti teršalų aplinkoje likimą [Vikipedija, 2006].

Priemolio dirvožemis – dirvožemis, kuriame smulkesnių kaip 0,01 mm skersmens dalelių yra nuo 20 % iki 50 % [HN 60:2004].

Priesmėlio dirvožemis – dirvožemis, kuriame smulkesnių kaip 0,01 mm skersmens dalelių yra nuo 10 % iki 20 % [HN 60:2004].

Reaguojančios deguonies rūšys (RDR) (*angl. reactive oxygen species*) – tai deguonies jonai, laisvieji radikalai ir organiniai bei neorganiniai peroksidai. Jų molekulės mažos ir greitai reaguojančios [Vikipedija, 2006].

Rizosfera – dirvožemio sluoksnis, esantis aplink augalų šaknis [Augalų biologijos terminų žodynas, 1998].

Sąsėdis (*angl. coprecipitation*) – *čia:* priemaišų nusėdimas iš tirpalo kartu su pagrindine medžiaga susidarant lydiniui ar nuosėdoms [Chemijos terminų žodynas, 2003].

Simbiontas – vienas iš simbiozėje egzistuojančių organizmų [Augalų biologijos terminų žodynas, 1998].

Smėlio dirvožemis – dirvožemis, kuriame smulkesnių kaip 0,01 mm skersmens dalelių yra mažiau nei 10 % [HN 60:2004].

Sulfido-redoksinas (*angl. thioredoxin*) – tai baltymai, kurie veikia kaip antioksidantai, paspartinantys kitų baltymų redukciją [Vikipedija, 2006].

Štamas – gryna vienos rūšies organizmų kultūra išskirta iš vieno šaltinio [Augalų biologijos terminų žodynas, 1998].

Taksonas – gyvosios gamtos sistematinis vienetas [Augalų biologijos terminų žodynas, 1998].

Virulentiškumas – agresyvus patogeninių mikrobų veikimas, nusilpninantis organizmą [Augalų biologijos terminų žodynas, 1998].

SANTRUMPOS

ATP – adenozin 5'-trifosfatas, $C_{10}H_{16}N_5O_{13}P_3$;

A_{lap} – teršalų koncentracijos nusistovėjimo lapuose laipsnis;

A_{kam} – teršalų koncentracijos nusistovėjimo kamiene laipsnis;

$A_{šak}$ – teršalų koncentracijos nusistovėjimo šaknyse laipsnis;

B_{al} – teršalų pernašos iš oro į lapus koeficientas;

B_{er} – teršalų pernašos iš dirvožemio į šaknis koeficientas.

B_{ls} – teršalų pernašos iš lapų į kamieną koeficientas;

B_{sl} – teršalų pernašos iš kamieno į lapus koeficientas;

B_{sr} – teršalų pernašos iš kamieno į šaknis koeficientas;

B_{rs} – teršalų pernašos iš šaknų į kamieną koeficientas;

C_{dirv} – teršalų koncentracija dirvožemyje, $kg \cdot m^{-3}$;

$C_{d.t}$ – teršalų koncentracija dirvožemio tirpale, $kg \cdot m^{-3}$;

C_i – i-dirvožemio gylyje esanti medžių šaknų masės dalis, % pagal bendrą šaknų masę;

C_{lap} – teršalų koncentracija lapuose, $mg \cdot kg^{-1}$;

C_{kam} – teršalų koncentracija kamiene, $mg \cdot kg^{-1}$;

C_m – molio kiekis dirvožemyje, %;

C_{reag} – bendra reaguojančios SM formos koncentracija dirvožemyje, $mol \cdot kg^{-1}$;

$C_{šak}$ – teršalų koncentracija šaknyse, $mg \cdot kg^{-1}$;

C_{tirp} – tirpioje formoje esančių SM koncentracija, $mmol \cdot l^{-1}$;

C_{Xy} – teršalų koncentracija transpiracijos sraute, srautui pasiekus kamieną;

C (z, t) – cheminės medžiagos koncentracija, $kg \cdot m^{-3}$;

D – dispersijos koeficientas, $m^2 \cdot d^{-1}$;

D_i – SM koncentracija i-dirvožemio gylyje, $mg \cdot kg^{-1}$ sausos masės;

$\overline{D}$ – vidutinė SM koncentracija dirvožemyje (0–30 cm gylyje), $mg \cdot kg^{-1}$ sausos masės;

EDTA – etilendiaminotetraacto rūgštis;

GHS – glutationas;

K_{AW} – teršalų koncentracijos pasiskirstymo tarp oro ir vandens faktorius;

K_d – pasiskirstymo tarp dirvožemio ir vandens koeficientas, $l \cdot kg^{-1}$;

IOM – ištirpusios organinės medžiagos kiekis dirvožemyje, %;

JPJ – judrios ir potencialiai judrios formos;

K – Froindlicho koeficientas;

K_{aw} – pasiskirstymo tarp oro ir vandens koeficientas;

K_{cw} – pasiskirstymo tarp angliavandenių ir vandens koeficientas;

K_{ew} – pasiskirstymo tarp dirvožemio ir vandens koeficientas;

K_{lw} – pasiskirstymo tarp lapų ir vandens koeficientas;

K_{oa} – pasiskirstymo tarp oktanolio ir oro koeficientas;

K_{ow} – pasiskirstymo tarp oktanolio ir vandens koeficientas;

K_{rw} – pasiskirstymo tarp šaknų ir vandens koeficientas;

K_{stw} – pasiskirstymo tarp kamieno ir vandens koeficientas;

K_{xw} – pasiskirstymo tarp sulos ir vandens koeficientas;

$\mathbf{L_P}$ – lapo paviršiaus plotas, m^2;

m – cheminių medžiagų masė, kg;

$\overline{\mathbf{M}}$ – vidutinė SM koncentracija medienoje visu tirtu laikotarpiu, $mg \cdot kg^{-1}$ sausos masės;

$\mathbf{M_P}$ – SM koncentracija paskutinėje medienos rievėje, $mg \cdot kg^{-1}$ sausos masės;

$\mathbf{M_{SM}}$ – SM koncentracija paskutiniais metais susiformavusioje rievėje, $mg \cdot kg^{-1}$ sausos masės;

$\mathbf{M_{SMn}}$ – SM koncentracija atskiroje medienos rievėje, $mg \cdot kg^{-1}$ sausos masės;

$\mathbf{N_{TSt}}$ – teršalų pernaša į kamieną su transpiracijos srautu, $kg \cdot s^{-1}$;

$\mathbf{Q_m}$ – vandens srauto greitis medienoje, $m^3 \cdot s^{-1}$;

PF – pernašos faktorius;

RDR – reaguojančios deguonies rūšys;

SM – sunkusis metalas/sunkieji metalai;

t – laikas, dienos;

TF – translokacijos faktorius;

T_ku – srauto pernašos per lapo kutikulę trukmė, h;

TSCF – santykis tarp koncentracijos transpiracijos sraute ir papildomame tirpale;

T_sr.or – srauto pernašos oru trukmė, h;

$\mathbf{T_K}$ – pusė vidutinio kamieno ir šaknų ląstelių atmirimo trukmės, h;

$\mathbf{T_L}$ – pusė vidutinio lapo ląstelių atmirimo trukmė, h;

$\boldsymbol{\tau_{LG}}$ – lapų augimo greitis, h^{-1};

$\boldsymbol{\tau_{LM}}$ – medžiagų apykaitos lapuose trukmė, h^{-1};

$\mathbf{T_R}$ – pusė vidutinio lapo, kamieno ir šaknų ląstelių atmirimo trukmės, h;

$\boldsymbol{\tau R_G}$ – šaknų augimo greitis, h^{-1};

$\boldsymbol{\tau_{RM}}$ – medžiagų apykaita šaknyse, h^{-1};

$\boldsymbol{\tau S_G}$ – kamieno augimo greitis, h^{-1};

$\boldsymbol{\tau_{SM}}$ – medžiagų apykaita kamiene, h^{-1};

$\mathbf{t_T}$ – teršalų poveikio trukmė, h;

u – pernašos greitis, $m \cdot d^{-1}$;

z – dirvožemio gylis, m;

$\boldsymbol{\lambda_{dirv}}$ – dirvožemio irimo greitis, d^{-1};

$\boldsymbol{\rho_{dirv}}$ – sauso dirvožemio tankis, $g \cdot cm^{-3}$;

θ – tūrinis vandens kiekis dirvožemyje;

ε – vandeniu ir oru užpildytų porų dalis;

Q – transpiracijos greitis, $m^3 \cdot h^{-1}$;

Φ – teršalų srauto difuzijos per medieną trukmė, h.

ĮVADAS

Problema

Sunkieji metalai yra gamtinė žemės plutos sudedamoji dalis, tačiau žmogaus veikla drastiškai keičia jų geocheminį ir biocheminį balansą. Intensyvus miestų augimas, pramonės plėtra, transporto intensyvumo didėjimas ir žemės ūkio vystymasis kelia dirvožemio užtaršos sunkiaisiais metalais problemas. **Aplinkos tarša sunkiaisiais metalais pasaulyje yra svarbi problema**, nes pagal suminį Korte indeksą, kuris rodo pavojingumą gyvybei, sveikatai ir paveldimumui, **sunkieji metalai užima vieną iš pirmųjų vietų tarp tokių ekologinių problem**ų, kaip pesticidai, rūgštūs lietūs, naftos išsiliejimo pasekmės, cheminių trąšų ar triukšmo poveikis [Stravinskienė, 2005].

Dideli žemės plotai yra užteršti sunkiaisiais metalais, susidariusiais nuotekose, atliekų deginimo įrenginiuose, žemės ūkyje naudojant trąšas, pesticidus, pramonėje – apdirbant metalus, odą ir kt. [Sebastiani *et al*., 2006].

Sunkieji metalai yra ilgalaikiai teršalai, besikaupiantys dirvožemyje ir augaluose, tačiau gamtiniu būdu negalintys iš jų pasišalinti [White and Le Tard, 2002]. Labiausiai pavojingi yra toksiški sunkieji metalai (švinas, chromas, nikelis, varis, cinkas, manganas ir kt.) bei jų tirpūs junginiai [Mažvila ir kt., 2001; Navas and Lindhorfer, 2005]. Vieni sunkieji metalai (pvz., cinkas, manganas, nikelis) yra svarbios augalui maistinės medžiagos, kiti – (pvz., švinas, kadmis, gyvsidabris) yra labiau kenksmingos negu naudingos augalams medžiagos. Sunkiųjų metalų patekimas į augalą, jų pernaša ir pasiskirstymas augale turi įtakos augalo mitybai [Page and Feller, 2006; Vanek *et al*., 2006]. Užterštose teritorijose sunkieji metalai (pvz., cinkas, kadmis, varis) gali susilpninti augalų augimą [Bartha and Erdei, 2006]. Augalai gebėjimas kaupti sunkiuosius metalus savo organizme leidžia spręsti dirvožemių užtaršos sunkiaisiais metalais problemą. **Kasmet Lietuvoje susikaupia apie 200 tūkst. tonų nuotekų dumblo** [LR Aplinkos ministerija, 2005]. Šiuo metu dumblas sandėliuojamas, juo tręšiami laukai, tačiau sandėliuojamo dumblo kiekiai vis didėja, o dėl didelės sunkiųjų metalų koncentracijos laukų tręšimui dumblą naudoti draudžiama. **Reikalingi ekonominiu požiūriu patrauklūs, darnaus vystymosi principais paremti nuotekų dumblo tvarkymo metodai**.

Darbo aktualumas

Iš lokalių ir tolimesnių taršos šaltinių sausomis iškritomis ir su krituliais sunkieji metalai patenka ant dirvožemio, nusėda ant augalų ir tokiu būdu yra įtraukiami į biogeocheminius procesus. Ilgos vegetacijos augaluose, pvz., medžiuose, sunkieji metalai

patekdami per šaknis, lapus ir gali kauptis atskirose dalyse. **Dėl šios savybės medžiai priskirtini aplinkos užtaršos bioindikatoriams**, o kai kurios medžių rūšys geba ypač efektyviai kaupti sunkiuosius metalus antžeminėje dalyje, tokiu būdu sumažindami šių teršalų kiekį dirvožemyje. Aplinkos taršos bioindikatoriais medžiai naudojami stebint sunkiųjų metalų koncentracijas spygliuose, lapuose, žievėje ir medienos metinėse rievėse. Jei spygliuose aptinkama pastarųjų ketverių metų sunkiųjų metalų kiekiai, lapuose – paskutiniųjų metų sunkiųjų metalų sankaupos, o žievėje – galbūt ir visu vegetacijos laikotarpiu sukaupti sunkiųjų metalų kiekiai, tai **į besiformuojančias rieves patenka tais metais medžiui prieinami dirvožemyje esantys sunkieji metalai**. Šiuo atveju medyje sukaupta informacija apie dirvožemio taršą sunkiaisiais metalais praeityje leidžia stebėti taršos kitimo tendencijas, išskirti lokalius taršos šaltinius, o ligotame medyje – nagrinėti konkrečiu laikotarpiu atsiradusių ligos sukėlėjų ir sunkiųjų metalų sąveiką. Nors medžių bioindikatorinių savybių tyrimai nėra naujiena, tačiau sunkiųjų metalų kaupimasis atskiroje rievėje nėra plačiai išnagrinėtas. **Todėl sunkiųjų metalų nustatymas medienos ėminiuose, sudarytuose iš kuo mažiau metinių rievių tampa vis aktualesnis.**

Apie 10 % Lietuvoje augančių pušų turi nustatomus pažeidimus dėl grybinių ligų, žmogaus veiklos, abiotinių veiksnių, graužikų ir kt. Beržai yra daug atsparesni šiems pažeidimams, tačiau grybinės ligos yra pažeidusios apie 1,3 % pušynų ir apie 1,2 % beržynų. Labiausiai paplitusi Lietuvoje pušų grybinė liga – šakninė pintis (*Heterobasidion annosum* (Fr.) Bref.) [Ozolinčius ir Stakėnas, 1999]. Šiuo metu pasaulyje jau atlikta nemažai tyrimų apie augalų atsparumą biotiniams veiksniams arba pasisavinant sunkiuosius metalus, tačiau **atsiveria nauja tyrimų kryptis apie ligos sukėlėjo paveikto augalo keliamus signalus ir medžiagų apykaitos pokyčius** [Poschenrieder *et al*., 2006]. Šiame darbe pateikta sunkiųjų metalų koncentracijos kaita grybinio sukėlėjo – šakninės pinties (*Heterobasidion annosum* (Fr.) Bref.) – pažeistos pušies medienoje ir **įvertinta sunkiųjų metalų ir ligos sukėlėjo tarpusavio sąveikos hipotezė.**

Daug tyrimų atliekama su augalais, galinčiais intensyviai kaupti antžeminėje dalyje sunkiuosius metalus, tokiu būdu sumažinant sunkiųjų metalų kiekį dirvožemyje. Nors apskritai medžiai nėra priskiriami tokio tipo augalams, tačiau pavienės rūšys geba iš dirvožemio į kamienus pernešti net apie 60 % dirvožemyje esančių sunkiųjų metalų. Tokie medžiai gali būti sėkmingai sodinami užterštu dumblu patręštuose dirvožemiuose. **Nuotekų dumblo paskleidimas miškų kirtavietėse ir medžių pasodinimas yra viena iš nuotekų dumblo tvarkymo galimybių, tačiau trūksta informacijos apie sunkiųjų metalų pernašą į medžius bei skirtingų rūšių medžių kaupimo efektyvumą natūraliomis lauko sąlygomis**.

Darbo tikslas – nustatant sunkiųjų metalų koncentraciją skirtingos užtaršos dirvožemiuose ir skirtingų rūšių medžiuose, įvertinti jų pernašą iš dirvožemio į medį.

Darbo uždaviniai

1. Įvertinti paprastosios pušies (*Pinus sylvestris* L.) ir karpotojo beržo (*Betula pendula* Roth) bioindikatorines savybes pagal sunkiųjų metalų koncentracijas metinėse rievėse, klimato sąlygas ir tiriamos vietovės aplinkos taršą sunkiaisiais metalais praeityje.
2. Palyginti sunkiųjų metalų koncentracijas skirtingais metodais paimtuose medienos metinės rievės ėminiuose.
3. Nustatyti ir įvertinti sunkiųjų metalų pasiskirstymą dirvožemyje po medžių lajomis.
4. Nustatyti ir įvertinti sunkiųjų metalų koncentracijos ir puvinio sukėlėjo tarpusavio ryšį.
5. Nustatyti ir įvertinti sunkiųjų metalų pernašą iš dumblu patręšto dirvožemio į Lietuvoje paplitusių medžių (paprastosios pušies, karpotojo beržo ir juodalksnio) sodinukus.
6. Atlikti sunkiųjų metalų pernašos iš dirvožemio į medį modeliavimą.

Tyrimo objektas ir metodai

Tyrimo objektas – medyje ir jo augimvietės dirvožemyje susikaupę sunkieji metalai ir jų pernašos sistemoje dirvožemis–medis procesai. Nagrinėjami sunkieji metalai – švinas (Pb), manganas (Mn), nikelis (Ni), varis (Cu), chromas (Cr) ir cinkas (Zn). Tai vieni svarbiausių antropogeninės taršos komponentų. Ypač didelės Zn, Cu ir Ni koncentracijos aptinkamos nuotekų dumble [Igwe *et al*., 2005].

Darbe nagrinėjami medžiai – **tai labiausiai vidutinėje klimato juostoje paplitę** – **paprastoji pušis** (*Pinus sylvestris* L.) (38,1 % miškų plotų), labiausiai paplitęs iš lapuočių – **karpotasis beržas** (*Betula pendula* Roth) – (19,9 % miškų plotų), ir **juodalksnis** (*Alnus glutinosa* (L.) Gaertn.), kurio arealo centre yra Lietuvos teritorija [Navasaitis *et al*., 2003].

Mokslinis darbo naujumas

Darbo naujumą sudaro **kompleksinis sunkiųjų metalų tyrimas medžiuose**, apimantis teorinę sunkiųjų metalų pernašos iš dirvožemio į medžius analizę, eksperimentinius tyrimus ir sunkiųjų metalų pernašos iš dirvožemio į medį modeliavimą.

Pristatomi **kompleksiniai sunkiųjų metalų pernašos tyrimai** siekiant įvertinti sunkiųjų metalų pernašą iš įvairios užtaršos dirvožemio į skirtingos rūšių, amžiaus ir augimo sąlygų medžius.

Darbe pristatomas **sunkiųjų metalų koncentracijos atskiroje metinėje rievėje nustatymo metodas** ir **aptariami sunkiųjų metalų ir ligų sukėlėjo tarpusavio ryšiai**.

Praktinė darbo reikšmė

Pagal sunkiųjų metalų koncentracijas medžio rievėse gaunama informacija apie aplinkos taršą jais konkrečioje vietoje ir konkrečiais praeities metais. Tokiu būdu galima nustatyti taršos sunkiųjų metalų šaltinių intensyvumą praeityje ir įvertinti apkrovos šiais teršalais dinamiką praeityje, o taip pat nustatyti lokalinių taršos šaltinių emisijos kaitą.

Pagal darbe pasiūlytus ir patobulintus metinės rievės ėminių paėmimo būdus galima paimti medienos metinių rievių ėminius iš nukirstų medžių arba tiksliau paimti ėminius iš augančių medžių, jų nenukertant.

Sunkiųjų metalų pernašos iš nuotekų dumblo į trijų rūšių Lietuvos medžius rezultatai suteikia praktinės informacijos apie skirtingų medžių gebėjimą kaupti sunkiuosius metalus, todėl gali būti panaudoti, parenkant dumblo tvarkymo alternatyvas, parenkant medžių rūšį.

Ginamieji darbo teiginiai

1. Dirvožemiuose po medžių laja ir priklausomai nuo taršos pobūdžio kinta sunkiųjų metalų ir jų cheminių formų pasiskirstymas.
2. Ant dirvožemio paskleistam dumblui valyti nuo sunkiųjų metalų tinka ir pušies, beržo ir juodalksnio sodinukai.

Rezultatų aprobavimas

Darbo rezultatai paskelbti 13 mokslinių publikacijų: 2 moksliniai straipsniai žurnaluose, įtrauktuose į Mokslinės informacijos instituto (MII) duomenų bazės pagrindinį sąrašą (ISI Master Journal List); 1 – konferencijos pranešimų medžiagoje, referuotoje Mokslinės informacijos instituto (MII) duomenų bazėje (ISI Proceedings); 2 moksliniai straipsniai recenzuojamuose užsienio leidiniuose; 2 mokslo straipsniai žurnaluose, įrašytuose į LL sąrašą; 5 mokslo straipsniai kitoje Lietuvos spaudoje, gautas Lietuvos patentas LT 5325 B.

Disertacijos rezultatai aptarti 6 tarptautinės konferencijose ir moksliniuose susitikimuose ir 5 respublikinėse mokslinėse konferencijose. 7 mokslinės publikacijos išspausdintos konferencijų pranešimų medžiagoje, o 3 mokslinių publikacijų santraukos – konferencijų santraukų knygose.

Mokslinėse konferencijose pristatyti pranešimai:

1. Baltrėnaitė, E.; Butkus, D. **Heavy metals in *Pinus sylvestris* L. wood infected with *Heterobasidion annosum*.** 1st scientific meeting of WG1 *Root to shoot translocation of pollutants and nutrients* of COST Action 859 in 22-24 June 2006, in Santiago de Compostela (Spain). Stendinis pranešimas.
2. Baltrėnaitė, E.; Butkus, D. **Accumulation of heavy metals in tree and in topsoil**. 1st Scientific Workshop and Management Committee Meeting of COST 859. Phytotechnologies to promote sustainable land use and improve food safety. 2005 m. birželio 14-16 d., Pizoje (Italija).
3. Butkus, D.; Baltrėnaitė, E. **Retention of Ni, Mn, Cu, Cr, Zn and Pb in *Pinus syvestris* L. and *Betula pendula*.** 3-oje tarptautinėje konferencijoje *Metals in Environment*, įvykusios Vilniuje, 2006 m. balandžio 26-29 d. Stendinis pranešimas.
4. Baltrėnaitė, E.; Butkus, D.; Pouru, M. **Intercalibrative measurements of heavy metals concentration in pinewood and soil** 6-oje tarptautinėje konferencijoje *Environmental Engineering*, įvykusioje Vilniuje, 2005 m. gegužės 26-27 d. Stendinis pranešimas.
5. Baltrėnaitė, E.; Butkus, D. **Impact of the pines' root system and foliar on heavy metals partitioning in the soil** konferencijoje *Pathways of Pollutants and Mitigation Strategies of Their Impact on the Ecosystems*, įvykusi 2005 m. liepos 6-11 d. Kazimierz Dolny (Lenkija).
6. Butkus, D.; Baltrėnaitė, E. **Measuring heavy metals accumulation in tree rings** tarptautinėje konferencijoje *Integrative Approaches Towards Sustainability*, įvykusios 2003 m. kovo 26–29 d. Jūrmaloje (Latvija). Stendinis pranešimas.
7. Baltrėnaitė, E.; Butkus, D. **Sunkiųjų metalų patekimas į medžius ir kaupimasis juose** // Penktoji jaunųjų mokslininkų konferencija „Lietuva be mokslo – Lietuva be ateities", įvykusi Vilniuje, 2002 m. kovo mėn. 21 d.
8. Baltrėnaitė, E.; Butkus, D. **Sunkiųjų metalų pernašos iš skirtingų dirvožemio tipų į pušį įvertinimas** // Šeštoji jaunųjų mokslininkų konferencija „Lietuva be mokslo – Lietuva be ateities", įvykusi Vilniuje, 2003 m. kovo mėn. 20 d.
9. Baltrėnaitė, E.; Butkus, D. **Sunkiųjų metalų koncentracijos dirvožemyje aplink pušį matavimo interkalibracija** // Septintoji jaunųjų mokslininkų konferencija „Lietuva be mokslo – Lietuva be ateities", įvykusi Vilniuje, 2004 m. kovo 25 d.

10. Baltrėnaitė, E.; Butkus, D. **Medienos metinių rievių atskyrimo metodų palyginimas ir įvertinimas** // Aštuntoji jaunųjų mokslininkų konferencija „Lietuva be mokslo – Lietuva be ateities", įvykusi Vilniuje, 2005 m. kovo 24 d.
11. Baltrėnaitė, E.; Butkus, D. **Distribution of heavy metals concentration in *Pinus sylvestris* L. infected with pathogens** // Devintoji jaunųjų mokslininkų konferencija „Mokslas – Lietuvos ateitis", įvykusi Vilniuje, 2006 m. kovo 30 d.

Darbo apimtis ir struktūra

Disertaciją sudaro įvadas, 5 skyriai, bendrosios išvados, cituojamos literatūros, autorės publikacijų bei skaitytų pranešimų disertacijos tema sąrašai. Darbo apimtis – 153 teksto puslapiai, 54 paveikslai ir 25 lentelės.

1. SUNKIEJI METALAI SISTEMOJE DIRVOŽEMIS–MEDIS

1.1. Sunkieji metalai dirvožemyje

Gamtiniai ir antropogeniniai sunkiųjų metalų šaltiniai

Sunkiesiems metalams (SM) priskiriami tie cheminiai elementai, kurių atominė masė didesnė nei 40, o tankis didesnis nei 5 $g \cdot cm^{-3}$. Dažniausiai tiriami yra šie SM: Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni, Mn, Fe, As, Hg, V. Bendriau klasifikuojant, SM vadinami metalai ir metaloidai, kurie periodinėje lentelėje išsidėstę nuo IIA grupės, per IVA grupę ir apima tokius pusmetalius, kaip boras, arsenas, selenas ir telūras [OHSA, 2005; Stravinskienė, 2005]. SM gali būti elementų pavidalo, jonų forma ištirpę vandenyje, garų pavidalo, druskų ar mineralų pavidalo uolienų sudėtyje, smėlyje, dulkėse ir sudarydami įvairius organinius ir neorganinius junginius [NPI, 1999&2000; EA, 1999]. SM užima trečią vietą pagal didžiausius srautus ekosistemose. Pirmoje vietoje yra iškasamasis kuras: akmens anglis, nafta ir dujos, o antroje – makro maistinės medžiagos: fosforas, siera ir kalcis [Nriagu, 1990].

Gamtiniai sunkiųjų metalų šaltiniai

SM yra gamtiniai Žemės plutos sudėtiniai elementai. Jie yra grupė metalų, kurie gali susidaryti gamtoje ir dažniausiai randami uolienų ir dirvožemio sudėtyje. Dėl gamtinio uolienų ir dirvožemio dūlėjimo, išlaisvinti SM patenka į upes ar ežerus [NPI, 1999&2000; EA, 1999; Contaminants Division, 2004]. Gamtiniai SM, esantys atmosferos oru pernešamų dalelių sudėtyje, yra vėjo nešamos dulkės, jūros purslai, vulkanų išsiveržimai, biogeninės medžiagos ir pelenai po miškų gaisrų. Nors SM kiekiai iš paminėtų šaltinių yra palyginti maži, tačiau, manoma, kad jie sudaro vieną svarbiausių globalinės gamtinės SM pernašos į atmosferą dalių [Rasmussen, 1996].

Antropogeniniai sunkiųjų metalų šaltiniai

Didžioji dalis SM į aplinką patenka iš antropogeninių taršos šaltinių. Pagrindiniai taršos SM šaltiniai yra pramonė (metalų apdirbimo, elektrotechnikos, transporto, termoizoliacinių medžiagų, odos apdirbimo įmonės, chemijos, trąšų pramonė ir kt.), buitinės nuotekos, nuotekų dumblas ir kt. (1.1 lent.).

1.1 lentelė. Sunkiųjų metalų šaltiniai dirvožemyje [HN 60:2004]

Taršos šaltiniai	Aptinkami ir rekomenduojami tirti SM
Antrinis spalvotų metalų apdirbimas	Zn, Cr, Cd
Elektros, radiotechnikos ir elektronikos prietaisų gamyba	Ni, Cr, Mn, Pb, Cu
Ketaus, legiruotų specialių plienų gamyba ir apdorojimas, staklių gamyba, terminis metalų apdorojimas	Co, Zn, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni
Autoremonto, transporto įmonės, švininių akumuliatorių gamyba, spaustuvės (tipografija, šrifto liejimas)	Pb, Ni, Cd, Zn, Cu, Co, Cr
Šiluminės katilinės, elektrocentralės	Pb, Zn, Cu, Cd, Ni, Cr, Mn
Chemijos pramonė, plastmasių gamyba	Pb, Zn, Cu, Cd, Ni, Cr
Fosfatinių ir kitų trąšų gamyba	Zn, Cu, Cr, Cd
Odos apdirbimo ir avalynės gamyba, lengvoji pramonė	Pb, Cu, Cd, Ni, Cr
Termoizoliacinių medžiagų, cemento, betoninių konstrukcijų, stiklo gamyba	Zn, Cr, Ni, Mn, Pb, Cu, Cd
Miestų buitinės nuotekos, naudojamos kaip trąšos	Pb, Cd, Cu, Zn, Mn, Cr
Nuotekų dumblas, užterštas laistomasis vanduo	Pb, Ni, Cr, Cu, Zn

Atsižvelgiant į lokalių antropogeninės taršos šaltinių pobūdį, toliau apibūdinami pagrindiniai SM ir jų patekimo iš technogeninių taršos šaltinių pobūdis.

Švinas (Pb) yra vienas pagrindinių išmetamų teršalų netoli kalnakasybos vietų ir rūdos apdirbimo pramonės įmonių. Daugiausia Pb patenka į aplinką per orą dėl autotransporto, pramonės skleidžiamos taršos [Кабата–Пендиас, 1989]. Didelę įtaką šiaurinėms Europos valstybėms turi Pb plitimas atmosfera iš tankiau apgyvendintų valstybių šiaurės linkme. Joninėje formoje Pb yra toksiškas daugeliui organizmų, bet gamtoje jis dažniausiai yra tvirtai surištas viršutiniame dirvožemio sluoksnyje – humuse. Pb priskiriamas I toksiškumo klasei [Mažvila, 2001].

Chromo (Cr) pagrindinis taršos šaltinis yra emisijos iš vietinių pramonės įmonių, apdirbančių geležį. Anglies deginimas, kaip manoma, taip pat padidina Cr kiekį ekosistemose, jei gamyklose nenaudojami pakankamai geri šio elemento sulaikymo filtrai. Cr priskiriamas II toksiškumo klasei, jo mutageniškumas mažas [Kadūnas ir kt., 1999; Mažvila, 2001].

Varis (Cu) daugiausiai patenka į aplinką iš metalo apdirbimo pramonės įmonių ir deginant iškasamąjį kurą. Organizmams Cu yra svarbus jų gyvybiniams procesams. Nustatyta, kad Cu yra ore ir ypač tų šalių, kuriose išvystyta metalurgijos pramonė [Кабата–Пендиас, Пендиас, 1989]. Cu priskiriamas II pavojingumo klasei [Морозов, 1990, Kadūnas ir kt., 1999].

Nikelio (Ni) pagrindinis šaltinis yra alyvos ir anglies deginimas, o lokalia Ni tarša pasižymi plieno apdirbimo pramonės įmonės ir metalų lydyklos. Kaip sudėtinė dalis Ni naudojamas metalų lydiniuose ir metalų padengimui. Šis elementas yra svarbiausias kai kuriems organizmams, o didelės jo koncentracijos yra pavojingos augalams ir grybams. Nustatytas ir kancerogeniškas Ni poveikis žmonėms. Ni priskiriamas II toksiškumo klasei, pasižymi kancerogeninėmis savybėmis [Mažvila, 2001].

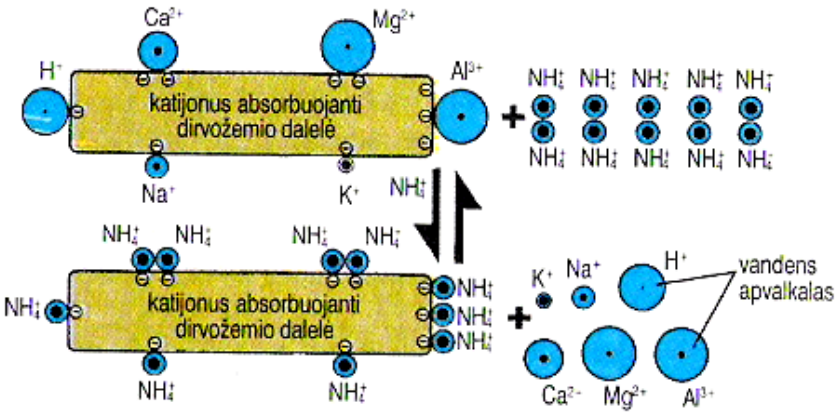
Cinko (Zn) pagrindinis šaltinis yra metalo apdirbimo pramonės įmonės. Didelėmis koncentracijomis Zn vidutiniškai toksiškas augalams ir silpnas jo poveikis nustatytas žinduoliams [Nord Environment, 1996]. Zn priskiriamas II toksiškumo klasei, pasižymi silpnu fitotoksiškumu, silpnomis kancerogeninėmis ir mutageninėms savybėmis [Mažvila, 2001].

Manganas (Mn) vartojamas plieno, gumos, keramikos, stiklo pramonėje, sausiems elementams, dažams gaminti [Nord Environment, 1996]. Mn priskiriamas III pavojingumo klasei [Mažvilas, 2001].

Sunkiųjų metalų sklaida įvairių tipų dirvožemiuose

Pagrindinės dirvožemio sudėtinės dalys apima kietąją dalį (apie 5 % organinės ir apie 95 % mineralinės medžiagos), skystąją dalį (dirvožemio tirpalas), dujinę dalį (oro) ir dirvožemyje gyvenančius mikroorganizmus. Mineralinę dirvožemio medžiagą sudaro trys pagrindinės frakcijos (smėlis, aleuritas ir molis), iš kurių didžiausią vaidmenį medžiagų pernašai turi molio dalelės. Dėl oksidų, hidroksidų ir oksihidroksidų, molio dalelės turi neigiamą krūvį, todėl reaguoja su katijonais ir tuo apsprendžia dirvožemio katijonų mainų gebą (1.1 pav.).

Didžioji dalis organinės medžiagos yra susikaupusi viršutiniame dirvožemio sluoksnyje. Smulkiadispersinės (mažesnės kaip 0,001 mm) organinės dalelės (humuso) dėl neigiamo krūvio sorbuoja mikroelementus ir tokiu būdu turi nemažą įtaką foniniams mikroelementų kiekiams dirvožemyje. Dirvožemio tirpalas yra svarbus dėl jame vykstančių mikroelementų judriųjų formų kaitos, o jo terpė (pH) svarbus veiksnys, lemiantis mikroelementų judėjimą [Kadūnas, 1998; Manahan, 1999; Maier *et al*., 2000].



1.1 pav. Katijonų mainų sorbcijos schema [Heinrich and Hergt, 2001]

Neigiamai įelektrintas molio mineralų ir organinių medžiagų paviršius iš dirvožemio tirpalo gali absorbuoti ekvivalentinius jonų, ypač katijonų, kiekius, o jau absorbuotus

pakeisti naujais. Tokiu būdu jonai apsaugomi nuo išplovimo, o kaip maisto medžiagos lengviau patenka į augalų šaknis (1.1 pav.). Katijonai pagal sorbcijos intensyvumo mažėjimą išsidėsto tokia tvarka [Heinrich and Hergt, 2001]:

$$Al^{3+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > NH_4^{+} > Na^{+},$$

o anijonai šia tvarka:

$$PO_4^{3-} > SO_4^{2-} > NO_3^{-} > Cl^{-}.$$

Dėl gebėjimo susijungti su mineralinėmis dirvožemio dalelėmis ir humusu, SM būna judrių ir nejudrių formų. SM tirpumas ir judris priklauso nuo adsorbcijos, desorbcijos ir junginių susidarymo procesų, kuriems turi įtakos dirvožemio tipas [Schützendübel and Polle, 2002]

Sunkiųjų metalų formos dirvožemyje

SM dirvožemyje yra susijungę su organiniais ir neorganiniais dirvožemio junginiais ir su humusu, o SM judris ir tirpumas priklauso nuo dirvožemyje vykstančių adsorbcijos, desorbcijos ir junginių sudarymo procesų, kurie priklauso nuo dirvožemio tipo [Iskander, 1992; Kabata-Pendias and Pendias, 1992; Hozhina et.al., 2000; Kabala and Singh, 2001].

Išskiriamos šios pagrindinės SM cheminės formos [Hozhina et.al., 2000; Iskander, 1992; Kabata-Pendias and Pendias, 1992; Kabala and Singh, 2001]:

a) vandenyje tirpūs SM;

b) mainų;

c) absorbuoti ir susijungę su karbonatais;

d) įsiterpę daugiausiai į Fe-Mn oksidus;

e) stipriai susijungę su organine medžiaga;

f) liekaninė.

Pirmosios dvi priskiriamos judrioms SM formoms, c), d) ir e) – potencialiai judrioms, o liekaninė – nejudriai SM formai [Jeng, 1993; Schützendübel and Polle, 2002].

Molinguose mažai užterštuose dirvožemiuose SM cheminėse formose išsidėsto tokia tvarka: liekaninė forma > įsiterpę į Fe-Mn oksidus > susijungę su organine medžiaga > mainų, o smėlio dirvožemiuose: liekaninė forma > susijungę su organine medžiaga > įsiterpę į Fe-Mn oksidus > mainų. Judrioms priskiriamų SM cheminių formų kiekis sudaro apie <10 % paviršiniuose dirvožemio sluoksniuose (0–20 cm), o tame pačiame užterštų

dirvožemių gylyje gali siekti iki 50 % visos bendrosios SM koncentracijos [Kabala and Singh, 2001]. Gamtinėmis sąlygomis tik nedidelė dalis SM yra augalams prieinamų formų [Kabata-Pendias and Pendias, 1992], tačiau kai kuriuose natūraliuose dirvožemiuose, susidariusiuose iš SM turtingos gimtosios uolienos, arba užterštuose dirvožemiuose, kintančios SM formos gali sudaryti nuo 30 % iki 60 % [Kuo *et al*., 1983; He and Singh, 1993; Singh *et al*., 1995; Karczewska *et al*., 1998]. Vandenyje tirpios ir mainų formos SM yra laikomi judrūs lengvai patenkantys į augalus. Kitos SM formos, tokios kaip susijungę su karbonatais, įsiterpę į Fe, Mn ir Al oksidus arba sudarę junginius su organine medžiaga yra laikomi tik dalinai judrūs arba tvirtai susijungę, tačiau priklauso nuo konkretaus dirvožemio fizinių ir cheminių savybių [Sposito *et al*., 1982; Shuman, 1985]. Taigi dirvožemio tipas (molio kiekis), pH, organinė medžiaga ir Fe-Mn oksidai laikomi svarbiausiomis dirvožemio savybėmis ir sudėtinėmis dalimis, turinčiomis įtakos SM kitimui ir biologiniam pasisavinimui [Iyengar *et al*., 1981; Ma and Rao, 1997; Narwal and Singh, 1998; Karczewska *et al*., 1998].

Sunkiųjų metalų sklaidos dirvožemyje veiksniai

Ge ir Hendershot [Ge and Hendershot, 2005], Navas ir Lindhorfer [Navas and Lindhorfer, 2005], Karathanasis ir Pils [Karathanasis and Pils, 2005] darbuose nurodoma, kad SM koncentracijai dirvožemyje ypač turi įtakos dirvožemio pH, ištirpusios organinės anglies kiekis dirvožemyje, bendros ir organinės anglies kiekis dirvožemyje, anijonų PO_4^{3+}, SO_4^{2-}, NO_3^- koncentracija dirvožemyje, oksidacijos-redukcijos potencialas, molio dalelių kiekis dirvožemyje, Al, Fe oksidų koncentracija dirvožemyje ir kt.

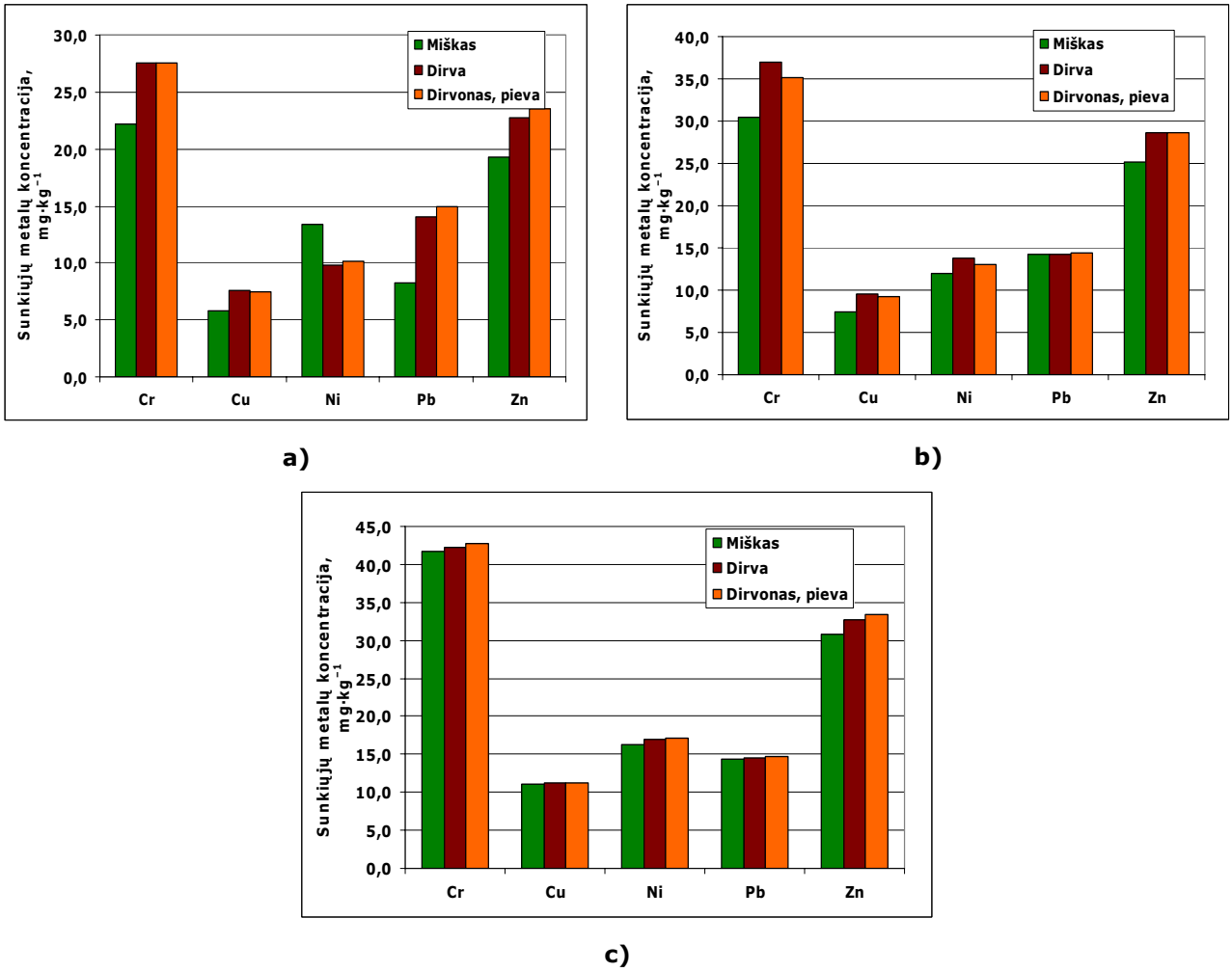
Dirvožemio pH reikšmę labiausiai įtakoja smulkiosios dirvožemio dalelės ir su jomis susiję mainų jonai. Al^{3+} ir H^+ jonai didina dirvožemio rūgštingumą, o Ca^{2+} ir kiti šarminiai jonai, ypač Na^+, didina dirvožemio šarmingumą [Ademorati, 1996; Daniel and Edward, 1998]. Dirvožemio pH turi įtakos ne tik SM kiekiams dirvožemyje, bet ir jų judėjimui. Nustatyta, kad Mn judrio riba yra, kai pH 5,6–6,0; Zn – pH<5,0–5,5; Cu – pH<4,5–5,0; Pb – pH<4,0 [Baltakis, 1993].

Dirvožemis, kuriame yra daugiau organinės medžiagos, gali turėti savyje daugiau vandens, tačiau šiuo atveju mažesnę vandens dalį pasisavins augalai. Šiuo atveju didelė vandens dalis dėl cheminės ir fizinės sorbcijos yra sukaupta organinėje medžiagoje [Manahan, 1999]. Esant dideliam organinės medžiagos kiekiui, gali pakisti cheminių elementų kiekių santykiai [Baltakis, 1993]. Yrant gamtinei uolienai, susidaro neorganinės dirvožemio medžiagos, kurios dažniausiai yra koloidinių junginių pavidalo. Šie junginiai veikia kaip vandens ir augalams reikalingų medžiagų „saugyklos". Jie taip pat absorbuoja augalams ir dirvožemiui toksiškus junginius, taip sumažindami jų žalingą poveikį.

Nemažą įtaką SM kiekiams ir jų migravimui turi dirvožemio kalkinimas. Kalkintame dirvožemyje pH pasiekus 6,0–6,5, daugelis SM sudaro sunkiai tirpius junginius karbonatų

pavidalu. Tuo atveju kalkinimas mažina SM tirpių formų kiekius, šios formos SM mažiau patenka į augalus [Алексеев, 1987; Baltakis, 1993].

Vienas iš SM kiekį sąlygojančių veiksnių yra ir dirvožemio sugerties geba. Tyrimų metu buvo nustatyta, kad SM pagal sugerties gebą gali būti išdėstyti tokia tvarka: Pb>Sb>Cu>Cr>Zn>Ni>Co>Cd [King, 1988]. Šių elementų sugerties dydį sąlygoja geležies oksidų ir molio kiekis, mažesnę įtaką turi katijonų sorbcijos imlumas, terpės pH, organinės medžiagos kiekis.



1.2 pav. Sunkiųjų metalų koncentracijos skirtingos žemėnaudos (miško, dirvos ir dirvono, pievos) dirvožemiuose: a) – smėlio; b) – priesmėlio; c) – priemolio–molio dirvožemio tipai [Kadūnas ir kt., 1999]

Nors daugumos SM didesnės koncentracijos atrandamos netoli lokalių taršos šaltinių, tačiau nustatytas SM judėjimas atmosferos oru, vandenimis ir jų migracija dirvožemyje. SM būna mineralinėse ir organinėse trąšose: pramoninėse trąšose gali būti Cd, Pb, Cu, Mn, Ni, o mėšle dažnai aptinkama daug Zn, Cd, Cu ir Mn [Lietuvos ekologinis..., 1999].

Iš 1.2 paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad miškuose smėlio ir priesmėlio dirvožemiuose SM koncentracijos yra didesnės negu apdirbamojoje žemėje, dirvonuose ar

pievose. Cr atveju šis padidėjimas vidutiniškai siekia 22 %, Cu – 21 %, Mn – 9 %, Ni – 29 %, Pb –3 %, o Zn – 20 % [Kadūnas ir kt., 1999].

Sunkiųjų metalų sklaidos dirvožemyje ypatumai

Pb daugiausiai kaupiasi viršutiniame dirvožemio žemės sluoksnyje, t.y. miško paklotėje ir 5–10 cm gylyje po ja. Pb su humusu sudaro pastovius kompleksinius junginius. Judriosios Pb formos dirvožemyje sudaro tik 1,5 %, o potencialiai judriosios – iki 10 % [Kadūnas ir kt., 1999]. Daug Pb aptinkama pelkiniuose durpiniuose dirvožemiuose. Elemento migracija į kitus sluoksnius gali būti susijusi su Pb išplovimu iš lengvų dirvožemių [Kadūnas ir kt., 1999].

Cu gamtoje priskiriamas judriesiems elementams. Ypač dideliu judriu Cu pasižymi rūgščioje ir oksidacinėje terpėje. Šarminėje terpėje Cu visai nejudrus. Gerai jį sorbuoja dirvožemio molio dalelės. Kai dirvožemio pH 5,4–6,1, Cu iškrenta hidroksidų ir fosfatų pavidalu [Бозбудская, 1964]. Dažnai Cu aptinkamas dirvožemio tirpale vario chlorido, vario nitrato ir vario sulfato pavidaluose, kur jo koncentracija maža, tačiau priklauso nuo absorbcijos procesų dirvožemyje ir nuo dirvožemio reakcijos [Барбер, 1988]. Kai dirvožemio reakcija neutrali (pH 7,0), dirvožemio tirpale Cu aptinkama nedaug [Кабата–Пендиас, Пендиас, 1989].

Daug Zn yra randama pelkiniuose durpiniuose ir derlingų augimviečių dirvožemiuose, mažiau Zn aptinkama smėliniuose dirvožemiuose. Su organine medžiaga Zn sudaro chelatuojančius organinius-mineralinius, šiek tiek vandenyje tirpius, kompleksus. Zn labiausiai sorbuoja geležies–aliuminio hidroksidai, molis, organinės medžiagos, fosfatai, kai pH>6,8 [Кабата–Пендиас, Пендиас, 1989; Барбер, 1988].

Dirvožemiuose judrusis Cr sudaro 10–20 % bendrojo jo kiekio. Kai pH ≥ 5,6, jis iškrenta hidroksidų pavidalu. Geriausiai Cr sorbuoja molio mineralai. Nustatyta, kad dirvožemyje didžiausia leistina bendrojo Cr koncentracija yra 40 $mg \cdot kg^{-1}$ [Benker, 1995]. Cr koncentracijos priklauso nuo dirvožemio derlingumo ir nuo jo granuliometrinės sudėties. Kitaip nei Pb, Cd ir Cu, mažai Cr yra pelkiniuose durpiniuose dirvožemiuose [Ozolinčius, 1999].

Didžioji į aplinką patekusi Ni dalis adsorbuojama mineralų ir tokiu būdu Ni tampa nejudrus [Lenntech, 2002]. Ni kaupiasi pelkiniuose durpiniuose dirvožemiuose. Kadangi Ni kiekis dirvožemyje priklauso nuo dirvožemio granuliometrinės sudėties ir jų derlingumo, todėl derlingesniuose ir sunkesnės granuliometrinės sudėties dirvožemiuose randama didesni Ni kiekiai. Labai palankios sąlygos Ni migruoti susidaro oksidacinėje terpėje, šarminėje terpėje, atvirkščiai, Ni nusėda. Ni gerai sorbuoja geležies ir aliuminio hidroksidai, molio mineralai, dispersinis kalcio karbonatas, organinė medžiaga [Kadūnas ir kt., 1999].

Mn dirvožemyje būna įvairaus valentingumo (Mn^{2+}, Mn^{3+}, Mn^{4+}). Daug vandenyje tirpaus dvivalenčio Mn susikaupia rūgščiuose ir drėgnuose dirvožemiuose, nes dirvožemio rūgštesnė reakcija padeda Mn redukcijos procesams [Mažvila, 2001]. Mn turtingi yra derlingi arba pelkiniai dirvožemiai [Ozolinčius, 1999].

1.2 lentelė. Bendrosios sunkiųjų metalų migravimo dirvožemyje charakteristikos [Kadūnas ir kt., *1999*]

Cheminis elementas	Mineralai–nešėjai dirvožemyje	Migracijos vandenyje koeficientas	Migracijos vandenyje forma
Co	Molio mineralai, piroksenai, amfibolai	0,34	Joninė, organiniai koloidai
Cr	Molio mineralai, piroksenai, granatai	0,24	Pakibusios smulkiadispersinės dalelės
Cu	Molio mineralai, feldšpatai, amfibolai, žėručiai	2,64	Joninė, organiniai koloidai
Mn	Molio mineralai, granatai, karbonatai, hodroksidai	0,12	Joninė
Ni	Molio mineralai, piroksenai, amfibolai	0,65	Tirpalai, organiniai koloidai, pakibusios dalelės
Pb	K feldšpatai, žėručiai, magnetitas	0,52	Joninė
Zn	Molio mineralai, amfibolai, piroksenai	3,27	Joninė, organiniai koloidai

1.2 lentelėje pateikti duomenys apie SM pernašos vandenyje formas, migracijos koeficientą ir mineralus, su kuriais SM susiję dirvožemyje. Didžiausius migracijos vandenyje, vadinasi, ir dirvožemio tirpale koeficientus turi Zn ir Cu. Be to, dauguma SM vandenyje migruoja būdami laisvų jonų pavidalo.

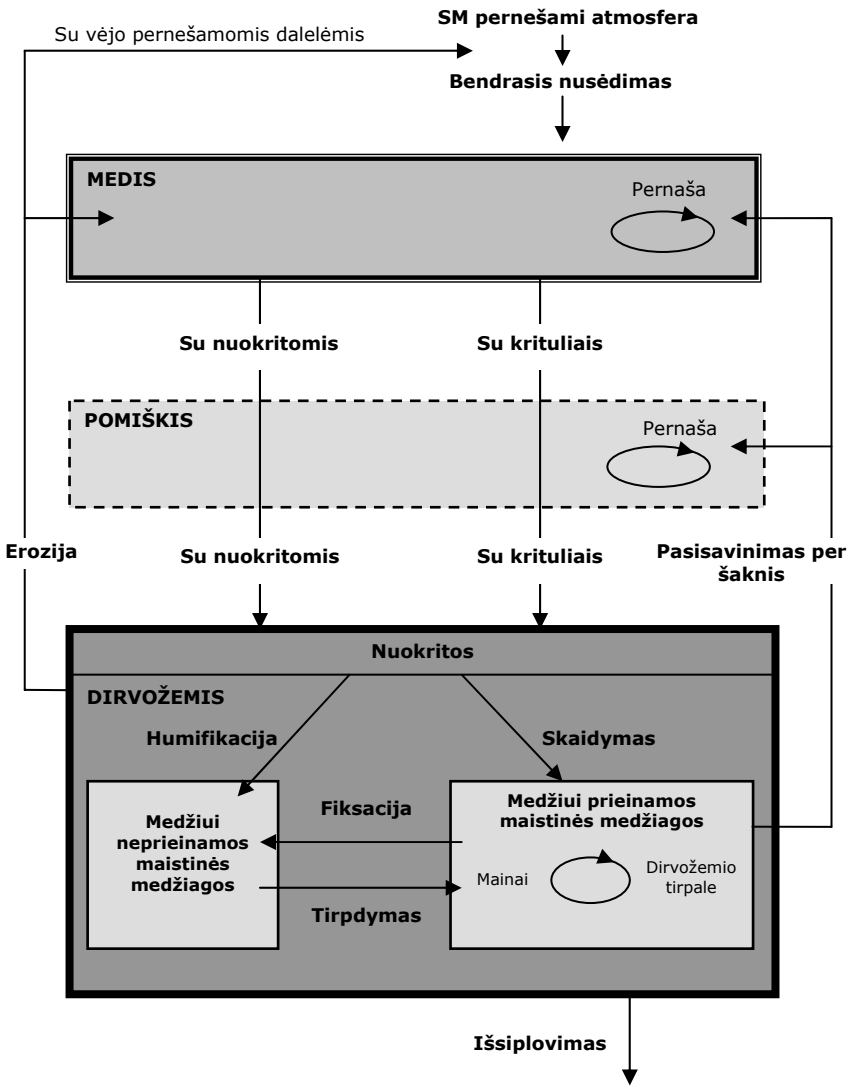
1.2. Medis sunkiaisiais metalais užterštoje aplinkoje

Sunkiųjų metalų patekimas į miškų ekosistemas

Didžiausia dalis SM į miškų ekosistemas patenka iš atmosferos. SM emisijos į atmosferą intensyvumas nulemia šių mikroelementų koncentraciją žemutiniuose troposferos sluoksniuose. Į stratosferą patekę SM (dažniausiai vykstant vulkanų išsiveržimams) tampa SM globalinio ciklo dalimi. Troposferoje judančios SM dalelės pernešamos cirkuliacijos būdu iki tol, kol jos nusėda ant žemės paviršiaus [Cawse, 1982]. Pagrindiniai mikroelementų, t.y. ir SM pasišalinimo iš atmosferos būdai yra šlapiosios iškritos su krituliais ir sausosios iškritos (sedimentacija). Sausasis iškritimas labai priklauso nuo mikroelementų dalelių dydžio, meteorologinių sąlygų ir receptoriaus paviršiaus struktūros [Merian, 1991]. Šlapiąsias mikroelementų iškritas daugiausiai lemia kritulių intensyvumas. Dauguma SM atmosferoje yra dulkių pavidalo. Tačiau ir dulkelių pavidalo SM skiriasi dydžiu. Smulkios dalelės (kurių skersmuo yra mažesnis nei 0,1 μm) yra dar vadinamos Aitkeno branduoliais ir dažniausiai susidaro degimo ir pokyčio iš dujų į kietą būseną procesuose. Smulkių dalelių pavidalą turi

Pb, Cd, Zn ir kt. Šios dalelės greitai koaguliuoja arba inkorporuojamos debesyse ir jų gyvavimo trukmė atmosferoje siekia mažiau valandos. Vidutinio dydžio dalelės (jų skersmuo siekia nuo 0,1 iki 2,5 μm) būdingos Cr, Ni, V ir kt. Šios dalelės susiformuoja iš smulkios frakcijos dalelių šioms koaguliuojant bei vykstant kondensacijai ant jų paviršiaus. Vidutinio dydžio dalelės atmosferoje išlieka ilgiau, todėl gali būti pernešamos toliau nuo taršos šaltinių [Schroeder *et. al*., 1987]. Fe, Si ir kiti mikroelementai atmosferos ore dažniausiai būna stambių dalelių pavidalo (jų skersmuo siekia daugiau nei 2,5 μm). Tokios dalelės susidaro mechaninių procesų metu, pvz., yrant dirvožemiui, nepilnai sudegus kurui. Jos iškrenta iš atmosferos sausuoju būdu. Jų gyvavimo trukmė atmosferoje gali būti nuo keleto minučių iki kelių valandų [Merian, 1991]. Kadangi dalelių dydis yra svarbiausias veiksnys, nuo kurio priklauso mikroelementų iškritų greitis, santykinis sausųjų iškritų greitis, lyginant su bendruoju iškritimo greičiu, yra didesnis arti emisijos šaltinių. Šlapiasis iškritimas yra pagrindinis dalelių, mažesnių nei 1 μm pasišalinimo iš atmosferos būdas atokiose vietovėse [Berg, 1993].

SM, kaip ir kitų cheminių elementų biogeocheminis ciklas miškų ekosistemose apima elementų mainus tarp skirtingų ekosistemos dalių [Steinnes, 1992; Adriano, 2001]. Elementų ciklai ir mainai miškų ekosistemose yra veikiami tolimosios teršalų pernašos (1.3 pav.). Atmosfera iš taršos šaltinių pernešami dideli kiekiai SM. Jie nusėda ant medžių ir vėliau lietaus nuplaunami ant miško paklotės, o taip pat kartu su nuokritomis nuo medžių. Vėjo atnešamos eroduojančios miško paklotės dulkės SM gali grąžinti atgal ant medžių paviršiaus, nuo kur jie vėl nuplaunami kritulių ar kartu su nuokritomis patenka ant miško paklotės. SM toliau gali būti išplaunami į gilesnius dirvožemio sluoksnius. SM sukelia augalų įsisavinamų maistinių medžiagų sumažėjimą, nes dirvožemyje geba pakeisti jas arba ir dėl toksiško savo poveikio dirvožemio mikroorganizmams, sulėtindami mineralizacijos procesus. Pakeisti maistinių medžiagų katijonai yra lengviau išplaunami iš šaknų zonos. Daugelis SM, o ypač Cu ir Ni, kliudo maistinių medžiagų patekimui į augalus, nes silpnina medžių šaknų funkcijas. Dėl šaknų funkcijos susilpnėjimo silpsta ir antžeminių medžio dalių augimas, kuris pasireiškia ir išorinės maistinių medžiagų pernašos efektyvumo sumažėjimu ir sumažėjusiu organinės medžiagos kiekiu, pasiekiančiu miško paklotę su nuokritomis. Tačiau, nepaisant to, dideli kiekiai nuokritų susikaupia dirvožemio paklotėje dėl smarkiai susilpnėjusio mineralizacijos proceso.



1.3 pav. Bendras SM ciklo miškų ekosistemose modelis [pagal Nieminen, 2005]

SM yra svarbūs elementai miškų ekosistemų biocheminiuose cikluose. Dauguma SM yra reikšmingi mikroelementai augalų ir gyvūnų organizmų mitybinėse grandinėse [Bohn *et al*., 2001]. Mn yra laikomas svarbia mikro maistine medžiaga, Zn, Ni, Cu ir Cr – yra toksiški SM, o Pb yra toksiškas ir nenustatyta jo, kaip maistinės medžiagos svarba [Godbol and Huttermann, 1985; Breckle, 1991; Nies, 1999; Schützendübel and Polle, 2002]. Esant mažoms SM koncentracijoms arba mažam SM biologiniam pasisavinimui, augalams gali pasireikšti SM stoka [Simkiss and Taylor, 1989].

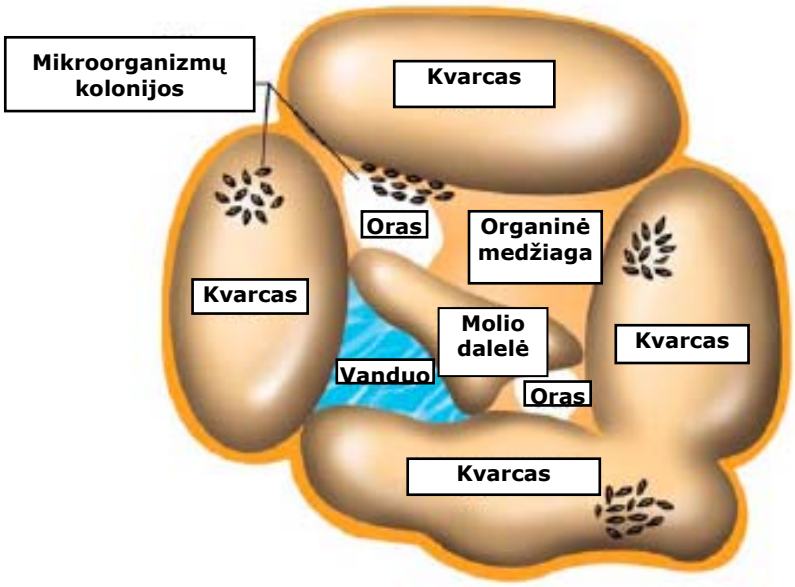
Sunkiųjų metalų patekimas į medį per šaknis

Pagrindinis SM patekimo į medį kelias yra iš dirvožemio terpės per medžio šaknis į aukščiau išsidėsčiusias antžemines medžio dalis. Detaliau nagrinėjant SM patekimą į medį, išskirtini keli SM pernašos etapai: SM dirvožemyje – SM rizosferos zonoje – SM pernaša per

šaknies dengiamuosius audinius, per žievę ir medienos audiniais – SM translokacija antžeminėse medžio dalyse. Toliau aptariami pagrindiniai SM pernašos procesai dirvožemyje ir medyje.

SM dirvožemyje

SM patekimas į augalą yra pagrįstas jų tirpumu dirvožemio tirpale. Tuomet kartu su maistinėmis medžiagomis SM lengvai patenka per augalo šaknis ir toliau transportuojami į kitas augalo antžemines dalis. Sudėtinga išvardinti visus veiksnius, turinčius įtakos SM tirpumui dirvožemyje, tačiau moksliniais tyrimais nustatyta, kad didžiausią įtaką SM tirpumui turi dirvožemio tipas (molio kiekis dirvožemyje), pH, organinės medžiagos kiekis, Al, Fe bei Mn oksidų kiekis dirvožemyje [Iyengar *et al*., 1981; Narwal and Singh, 1998; Ma and Rao, 1997; Karczewska *et al*., 1998].



1.4 pav. Pagrindinės dirvožemio sudedamosios dalys [Maier *et al*., 2000]

SM sąveika su svarbiausiomis dirvožemio sudedamosiomis dalimis (1.4 pav.) apima [Florence, 1986; Neal and Sposito, 1986; McBride, 1989; Reed and Cline, 1994; Almås and Singh, 2001]:

a) cheminę adsorbciją ant aktyvaus mineralų ir humuso junginių paviršiaus (jonų mainai ir adsorbcija);
b) nuosėdų sudarymą;
c) difuziją į pirminius ir antrinius mineralus;
d) kompleksų sudarymą su organine medžiaga;
e) laisvų jonų ir SM labilių formų susidarymą vandenyje.

SM toksiškumas ir jų biologinis pasisavinimas tiesiogiai priklauso nuo laisvųjų jonų arba jų labilių formų vandenyje [Florence, 1986; Neal and Sposito, 1986; Almås and Singh, 2001]. Tai patvirtina *laisvų metalo jonų* hipotezę, kuri teigia, kad biologiškai pasisavinamų SM dalis labiausiai priklauso nuo laisvų metalo jonų kiekio dirvožemyje [Lund, 1990, Hamon *et al*. 1995].

Organinė medžiaga turi įtakos SM biologiniam pasisavinimui priklausomai nuo to ar ji yra tirpios ar netirpios formos. Pavyzdžiui, Cu^{2+} ir Pb^{2+} patekimas į augalus yra stabdomas, susidarant stabiliems netirpios organinės medžiagos kompleksams [McBride *et al*., 1997a, Sauve *et al*., 1998; Almås and Singh, 2001], o šiuos kompleksus sudarę SM negali difuzijos būdu patekti į šaknis. Kita vertus, tirpi organinė medžiaga gali padidinti SM pernašos dirvožemio tirpalu gebą, sudarydama tirpius organinius metalų kompleksus [Neal and Sposito, 1986; Mench and Martin, 1991; Dunnivant *et al*., 1992; Francis *et al*., 1992; McBride *et al*., 1997b; McLaughlin *et al*., 1997; Naidu and Harter, 1998; McBride *et al*., 1998; Sauve *et al*., 1998; Almås *et al*., 2000a;], nes dideli ištirpusios organines medžiagos kiekiai gali paskatinti SM adsorbuotis ant augalų šaknų paviršiaus. Remiantis Nor ir Cheng [Nor and Cheng, 1986] tyrimais, augalų šaknys turi įtakos išlaisvinant SM iš ištirpusių organinių metalų junginių, kai tik šie patenka į augalų šaknų zoną. Šių organinių metalų kompleksų stabilumas aiškinamas SM giminingumu organinei medžiagai. Cu ir Pb sudaro stabilius kompleksus su ištirpusia organine medžiaga ir tik nedidelė šių SM dalis yra laisvų hidratuotų metalo jonų pavidalo, kai dirvožemio terpė nėra stipriai rūgštinė [Christensen, 1984; Aualiitia and Pickering, 1986; Sauve *et al*., 1997]. Zn ir Cd, kurie mažiau linkę sudaryti tokius stabilius kompleksus su organine medžiaga [Aualiitia and Pickerins, 1986; Pinheiro *et al*., 1994; Holm *et al*., 1995], yra labiau paplitę laisvų hidratuotų metalų jonų pavidalo.

Dirvožemio temperatūra. Pastebėta, kad dirvožemio temperatūra padidina dirvožemio dalelių absorbuotų SM kiekį ir absorbcijos greitį [Barrow, 1992; Almås *et al*., 2000b]. Nustatyta, kad didėjant dirvožemio temperatūrai augalai pasisavina daugiau SM [Hooda and Alloway, 1994; Pinamonti, 1998]. Vadinasi, dėl temperatūros vykstantis SM sulaikymas dirvožemyje nebūtinai riboja SM patekimą į augalus. Tai gali būti paaiškinama, kad šaknų augimą riboja labai aukšta arba labai žema dirvožemio temperatūra. Šaknų aktyvumas didėja, kai dirvožemio temperatūra didėja iki optimalaus dydžio [Macay and Barber, 1984; Moorby and Nye, 1984]. Huang *et al.* [Huang *et al.*, 1991] nustatė, kad žiemkenčių šaknims optimali dirvožemio temperatūra yra 25 ^{o}C. Dėl temperatūros paspartėjęs šaknų augimas svarbus SM pasisavinimui, nes padidėjus augalų šaknų paviršiui, padidėja SM absorbcija, todėl tikėtinas ir didesnis SM pasisavinimas [Singh and Subramaniam, 1997].

Dirvožemio pH. Dirvožemio pH yra vienas iš svarbiausių SM pernašą iš dirvožemio į medžius kontroliuojančių veiksnių. Be to, jis turi įtakos ir kitiems dirvožemio veiksniams, kaip pvz., organinei medžiagai, todėl sudėtinga išskirti šių dviejų veiksnių atskirą poveikį SM

biologiniam pasisavinimui. Gupta *et al* [Gupta *et al.,* 1987] darbe teigiama, esant šarminei dirvožemio terpei ir dėl nuosėdų susidarymo SM tirpumas sumažėja, o esant neutraliai ir rūgštinei terpei – SM tirpumas priklauso nuo adsorbcijos procesų. Singh ir Abrol [Singh and Abrol, 1985] nustatė, kad aktyviausiai SM adsorbcijos procesai vyksta, kai dirvožemio terpė yra iki pH 6,0, o pH 6,0 – pH 7,9 ribose SM tirpumą kontroliuoja ne tik adsorbcijos procesai, bet ir SM nuosėdų susidarymas.

Al, Fe ir Mn oksidai dirvožemyje. Al, Fe ir Mn oksidai dirvožemio paviršiuje sudaro hidroksilo grupes, kurios esant rūgštinei terpei gali adsorbcijos būdu prisijungti metalus [Sposito, 1982]. Manoma, kad ypač Zn adsorbavimas ant šių oksidų paviršiaus gali turėti įtakos Zn tirpumui [McBride and Blasiak, 1979].

Molio kiekis dirvožemyje. Molio dalelės yra dar viena iš dirvožemio dalių, adsorbuojančių SM savo paviršiuje [Elrashidi and O'Connor, 1982; Bar-Tal *et al*., 1988]. SM adsorbcija ant molio dalelių paviršiaus taip pat priklauso nuo dirvožemio pH [Kurdi and Doner, 1983; Cavallaro and McBride, 1984; Baeyens and Bradbury, 1997].

SM kompleksai su neorganiniais ligandais. SM tirpumas labai priklauso nuo SM kompleksų sudarymo su neorganiniais ligandais dirvožemio tirpale [Garcia-Miragaya and Page, 1976; Mattigod and Sposito, 1977; Hirsch *et al.*, 1989; Temminghoff *et al.*, 1995]. Dėl kompleksus sudarančių ligandų, gali padidėti arba SM sulaikymas arba judris [McLean and Bledsoe, 1992]. Dažniausiai su SM kompleksus sudarantys neorganiniai ligandai yra SO_4^{2-}, Cl^-, OH^-, PO_4^{3-}, NO_3^-, ir CO_3^{2-} [Scheffer and Schachtschabel, 2002]. Iš šių ligandų, chloridai yra ypač judrūs, todėl sudarydami junginius su SM, padidina ir pačių SM judrį dirvožemyje. Chloro kompleksai su Cd, Hg, Pb ir Zn yra ypač patvarūs [Hahne and Kroontje, 1973]. Žinomi chlorido kompleksų ir su Ni, Cu bei Cd susidarymo atvejai [Doner, 1978]. Dėl chloro kompleksų padidėja Pb ir Cd koncentracijos dirvožemio tirpaluose, tačiau tokio efekto nepastebėta Zn, Cu ir Ni atvejais [Usman *et al*., 2005].

Dirvožemio katijonų mainų geba (KMG). Ši dirvožemio savybė priklauso nuo dirvožemyje esančių molio dalelių, kurios turi neigiamą krūvį, dėl oksidų, oksihidroksidų ir hidroksidų skilimo į jonus. KMG turi įtakos SM tirpumui [Maguire *et al*., 1981; Choudhari, 1984; Brigatti *et al*., 1996].

SM konkuravimas adsorbcijos procesuose. Pastebėta, kad šiuose procesuose SM tarpusavyje konkuruoja [Tyler and McBride, 1982; Dowdy and Volk 1983; Veeresh *et al*., 2003]. SM sulaikymui dirvožemyje didžiausią svarbą turi Ca, Mg ir K [Bittell and Miller, 1974; Elrashidi and O'Connor, 1982]. Harter [Harter, 1992] darbe lygino tuo pačiu metu vykstančius Ni, Co ir Cu sorbcijos procesus ir nustatė, kad Cu sorbcijos efektyvumui neturi įtakos Ni sorbcija, tuo metu, kai Co sulaikymas dirvožemyje sumažėjo, sumažėjus Ni sorbcijai. Zhu ir Alva [Zhu and Alva, 1993] pastebėjo, kad Zn ir Cu sorbcijos sumažėjimui turėjo įtakos Ca, Mg ir K katijonai dirvožemyje, tačiau Zn atveju sorbcijos sumažėjimas buvo ryškesnis.

SM nuotekų dumblu patręštame dirvožemyje. Dėl didelės fosforo, azoto ir organinės anglies kiekio, nuotekų dumblas yra naudingas dirvožemio praturtinimui maistinėmis medžiagomis, reikalingomis kultūrinių, maistinių ir kitų augalų augimui ir vystymuisi [Sommers *et al*., 1976; Weggler-Beaton *et al*., 2000]. Tai paskatino nuotekų dumblą naudoti kaip trąšą žemdirbystės laukuose bei miškuose ar jų kirtavietėse. Tačiau dėl didelės SM koncentracijos, dumblo panaudojimas gali būti ribotas, nes patekę į dirvožemio tirpalą, SM lengvai pernešami į augalus arba giliau, į požeminius vandenis [Planquard *et al*., 1999; Igwe *et al*., 2005]. Per augalais mintančius gyvūnus SM toliau pernešami maisto grandinėmis ir gali sukelti pavojų žmogaus sveikatai. Dažniausiai nuotekų dumble aptinkamos padidėjusios Zn, Cu ir Pb koncentracijos (1.3 lent.).

1.3 lentelė. Sunkiųjų metalų koncentracijos ($mg \cdot kg^{-1}$) nuotekų dumble ir didžiausia leistina SM koncentracija dumble, naudojamame žemės ūkyje, pagal LAND 20–2005

SM	[Bozkurt, 2003]	[VPIRG, 1999]	[Gasco *et al*., 2001]	[Shomar *et al*., 2005]	[Usman *et al*., 2005]*	[Katinas *et al*., 2002]	Didžiausia leistina SM koncentracija dumble, naudojamam žemės ūkyje pagal LAND 20–2005
Mn	270	n.d.	n.d.	188–273	n.d.	224–572	n.d.
Zn	1 807	995	984	1 820–2 527	4 500	383–538	2 500
Cu	271	784	268	220–304	2 000	118–161	1000
Ni	64	35	172	21–28	442	33–45	300
Cr	99	59	330	68–111	n.d	60–100	400
Cd	2,1	6	6,5	1,5–2,2	77	n.d.	20
Pb	n.d.	112	297	111–156	1 650	597–1421	750

n.d. – nėra duomenų, * – SM koncentracija dirvožemyje, kai dumblas buvo paskleistas prieš 50 metų

Kai dumblas paskleidžiamas ant dirvožemio, SM kiekis dirvožemyje staigiai padidėja [Smith *et al*., 1996], sukeldamas požeminio vandens taršos pavojų, padidindamas toksinių SM judrį (pvz., SM junginių sudarymą su organine medžiaga), padidindamas augalų toksiškumą ir taršą SM per maisto grandines [Mikac *et al*., 1998; Cornu *et al*., 2001].

SM migravimą į gilesnius dirvožemio sluoksnius tyrę tyrėjai nustatė, kad gilesniuose kaip 30 cm dirvožemio sluoksniuose SM koncentracija, lyginant su fonine koncentracija, nėra ryški [Alloway and Jackson, 1991]. Migruodami SM tampa mažiau tirpiais ir sudaro dirvožemyje netirpius junginius [Planquard *et al*., 1999; Cornu *et al*., 2001; Hoffmann *et al*., 2002].

Labiausiai tirpus, todėl ir judriausias nuotekų dumble yra Ni [Henry and Harrison, 1992]. Jo koncentracija nežymiai didėja pagal dirvožemio gylį ir labai priklauso nuo molio kiekio: kuo didesnis molio kiekis, tuo didesnė Ni koncentracija [Shomar *et al*., 2005]. Ni turi savybę kaupti ariamose žemėse ir sudaro netirpius junginius didesnio pH dirvožemiuose [Abdel-Sabour, 1991].

Aiškus Cu didėjimas vertikaliame dirvožemio pjūvyje pastebėtas 40 cm gylyje ir gali būti aiškinamas didesniu Cu tirpumu dėl dumble esančios organinės medžiagos [Kabata-Pendias and Pendias, 1992].

Zn ir Pb tirpumas ir judris priklauso nuo pH, organinės medžiagos ir dirvožemio tipo [Sims and Patrick, 1978; Pepper *et al*., 1983; Milner and Barker, 1989]. Dėl didelio organinės medžiagos kiekio (apie 26 %) ir rūgštinės terpės (pH 4,8) Pb tirpumas ir išsiplovimas iš dirvožemio padidėja. Palyginti su Zn, organinė medžiaga yra svarbesnė adsorbuojant Pb, tačiau molio mineralai yra svarbesni adsorbuojant Zn. Zn koncentracijos kaita dumblu patręštame dirvožemyje yra panaši į Pb [Shomar *et al*., 2005]. Didžiausios SM sankaupos dumblu patręštame dirvožemyje susidaro 40–50 cm gylyje [Shomar *et al*., 2005]. Bendrai tariant, SM koncentracija didėja, didėjant molio kiekiui dirvožemyje [Premovic *et al*., 2001; Navas and Machin, 2002; Pearson *et al*., 2002; USGS, 2004].

SM rizosferos zonoje

Rizosfera yra zona, kuri supa augalų šaknis ir kurioje egzistuoja sudėtingi ryšiai tarp augalo, dirvožemio organizmų ir paties dirvožemio. Augalo šaknys ir su jomis susijęs biosluoksnis gali turėti įtakos dirvožemyje vykstantiems cheminiams procesams, o ypač dirvožemio pH ir azoto transformacijoms [Heckman and Strick, 1996]. Rizosferos zona yra apie 1 mm pločio ir supa gyvuojančių šakniaplaukių epidermį ir mikorizės pasienio ląsteles. Rizosferoje ir supančiame dirvožemyje gausu įvairių nuolat besikeičiančių mikroorganizmų [Shigo, 1996].

Maistines medžiagas katijonų ir anijonų pavidalu pasisavina augalo šaknys. Diferencialinis šių jonų pasisavinimas turi įtakos rizosferos zonos pH. Vieni pagrindinių yra nitrato (NO_3^-) ir amonio (NH_4^+) jonai. Amonio jonų absorbcija gali išlaisvinti vandenilio jonus (H^+) ir taip sumažinti dirvožemio pH rizosferos zonoje. Nitrato jonų absorbcijos metu išlaisvinami vandenilio hidroksido jonai (OH^-), todėl rizosferos pH padidėja. Šie pH pokyčiai vyksta tik šaknų zonoje ir neturi įtakos bendram dirvožemio terpės pH [Heckman and Strick, 1996].

Dažnai medžių nykimas priklauso nuo rizosferoje vykstančių procesų. Medžiai, kaip ir visi organizmai, gali žūti dėl trijų priežasčių: atsargų išeikvojimo (kai būtinos medžiui maistinės medžiagos sumažėja tiek, kad prasideda ligos ir medžio nykimas), disfunkcijos (kai sutrinka vienos ar kitos medžio dalies funkcijos ir taip sutrinka normalus medžio vystymasis ir funkcionavimas) arba natūralių medžio procesų suardymo (medžių sužalojimas, laužymas, mechaniniai pažeidimai) [Heckman and Strick, 1996].

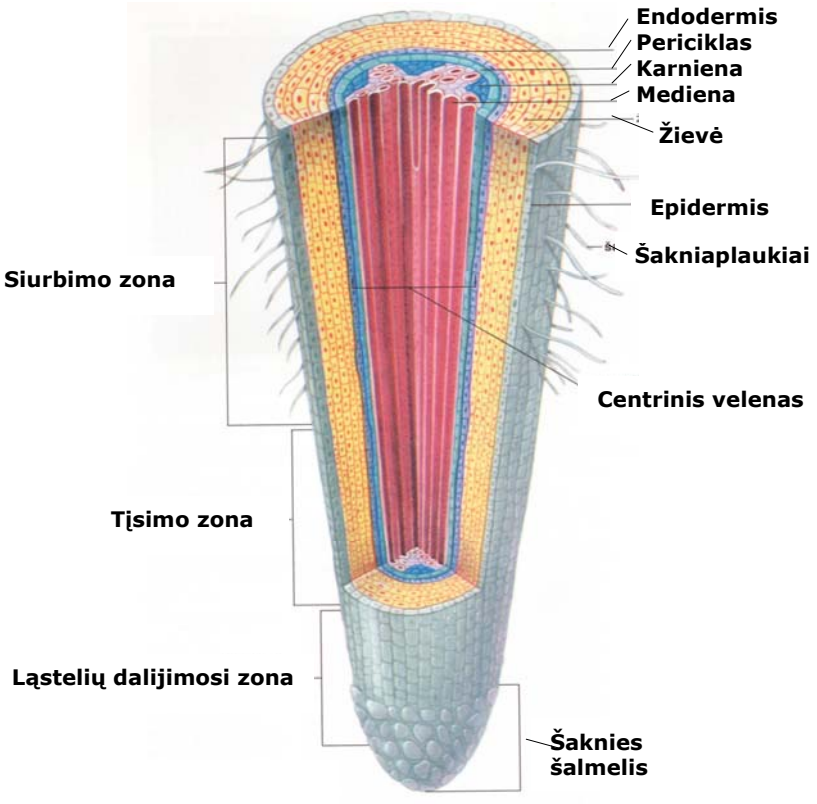
SM biologinis įsisavinimas ir toksiškumas priklauso nuo rizosferoje vykstančių reakcijų, kurios apima ne tik mainų reakcijas tarp medžio ir dirvožemio, bet ir mikroorganizmų veiklą (mikorizę) [Schützendübel and Polle, 2002]. Gamtinėmis sąlygomis daugelio augalų, o ypač medžių šaknys yra susijusios su mikorizės simbiontais. Mikorizė yra naudinga augalams, nes padidina šaknų siurbiamąjį paviršių, todėl efektyviau pasisavinamos maistingosios medžiagos. Be to, simbiontų grybiena apsaugo augalo šaknis

nuo ligas sukeliančių grybų. Grybiena iš šaknies žievės ląstelių gauna didelės energetinės vertės junginius (pvz. angliavandenius). Be to, mikorizuotų augalų šaknų kvėpavimas yra 2–4 kartus intensyvesnis nei tų augalų, kurie neturi tokios simbiozės. Simbiozės atveju, dėl grybų veiklos, medžių šaknyse atsiranda morfologinių pokyčių, o taip pat pakinta šaknų žievės ląstelių membranos sandara [Richards, 1987; Bonfante-Fasolo & Scannerini, 1992; Benabdellah, Azcon-Aquilar, & Ferrol, 2000]. Kai kurie tyrimų rezultatai parodė, kad mikorizės poveikis šaknų morfologijai ir šaknų organizmams gali kartu sumažinti ir kai kurių maistinių medžiagų pasiurbimą [Kothari *et al.*, 1990]. Tačiau mikorizės atveju maistinės medžiagos, o taip pat ir SM migruoja ir kaupiasi grybų biomasėje [Richards, 1987]. Simbiontai gali pakeisti medžių reakciją į SM poveikį. Atlikta tyrimų, susijusių su SM toksiškumo didėjimu dėl mikorizės įtakos [Hartley *et al*., 1997; Leyval *et al*., 1997; Jentschke and Godbold, 2000]. Schützendübel ir Polle [Schützendübel and Polle, 2002] atlikti tyrimų rezultatai parodė, kad be mikorizės pušies sodinukai, augę dirvožemyje su padidinta Cd koncentracija (≥15 μM), sukaupė apie 35 % mažesnę biomasę, lyginant su panašiais kontroliniais sodinukais. Ir atvirkščiai, sodinukų, kurių šaknys buvo simbiozėje su *Paxillus involutus* štamo grybais, tačiau dirvožemis nebuvo užterštas Cd, biomasės sumažėjimo nepastebėta.

Dirvožemio mikroorganizmų kiekis ir aktyvumas taip pat priklauso nuo dirvožemio temperatūros, o didesnis mikroorganizmų aktyvumas rizosferoje veikia SM patekimą į augalus dviem būdais. Pirma, mikroorganizmai, skaidydami didelius organinius metalų kompleksus, gali juos išlaisvinti. Antra, kompleksodariai, kuriuos išskiria šaknys, gali padidinti teršalų į augalus patekimą [McLaughlin *et al*., 1998]. Nustatyta, kad organinių junginių išskyrimas rizosferos zonoje yra didesnis ir kadangi rizosferoje yra daugiau mikroorganizmų [Barber and Martin, 1976], tikėtina, kad padidės ir SM patekimas į augalus.

SM pernaša per šaknies audinius

Pagrindinis mineralinių medžiagų ir vandens transportas į medį vyksta per šaknis (1.5 pav.). Iš šakniaplaukių vanduo su mineralinėmis medžiagomis (ir SM) patenka į žievės sluoksnio ląsteles, iš jų – į šaknies indus, o toliau – į medienos indus.



1.5 pav. Sumedėjusio augalo šaknies sandara [Mader, 1998]

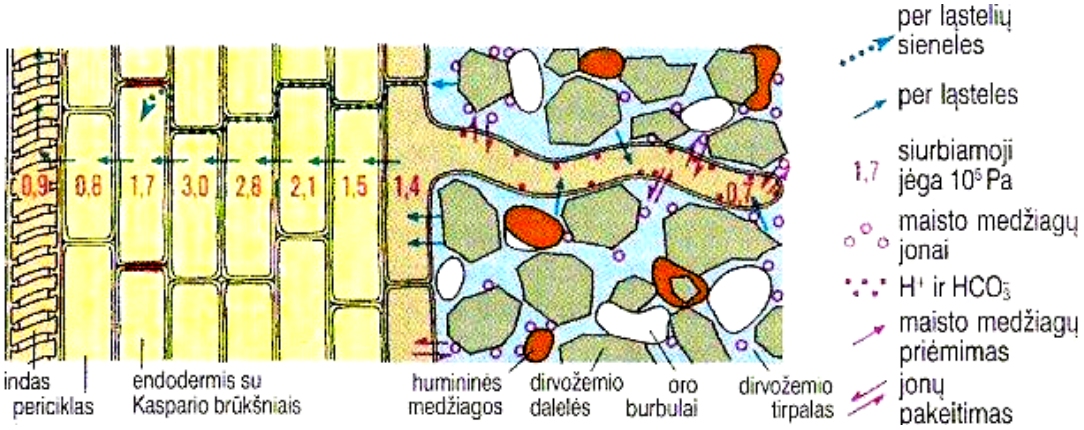
Šaknys turi didžiausią kontaktą su dirvožemyje esančiomis maistinėmis medžiagomis. Būtent šaknys yra pagrindinis medžio segmentas, kuris labiausiai pritaikytas reikalingo maisto į medį siurbimui. Jos taip pat yra medžio mechaninė atrama, jose kaupiasi energijos atsargos, jomis transportuojamas vanduo, ištirpusios medžiagos ir tokios medžiagos, kurios reguliuoja medžio augimą: amino rūgštys, vitaminai. Šaknų paviršiniame sluoksnyje adsorbuoti SM ir maistinių medžiagų jonai yra pakeičiami medžio šaknų išskiriamais H^+ ir HCO_3^- jonais (1.5 pav.).

SM kartu su maistinėmis medžiagomis į augalo šaknis patenka dviem keliais [Barber, 1962; Arduini *et al*., 1996; Nies, 1999; Williams *et al*., 2000; Kashem and Singh, 2006] (1.6 pav.):

- **apoplazminė pernaša (aktyvioji pernaša)**. Dėl difuzijos arba su pasyviai įtekančiu vandeniu SM jonai patenka į šaknų žievės ląstelių sieneles ir tarpuląsčius iki Kaspario juostelės šaknies endodermyje. Sumedėjusios ląstelių sienelės šioje šaknies vietoje yra nelaidžios vandeniui, todėl tolesnė pernaša blokuojama, tačiau SM su maisto medžiagomis gali būti pernešama per ląstelės membraną į citoplazmą. SM toksiškai veikia tiek ląstelės plazminę membraną, tiek citoplazmą.

- **simplazminė pernaša (pasyvioji pernaša)**. Ši SM ir maisto medžiagų pernaša vyksta per šaknies ląstelių citoplazmą iki medienos apytakinio audinio. SM ir maistinės medžiagos augale pasiskirsto su transpiraciniu srautu.

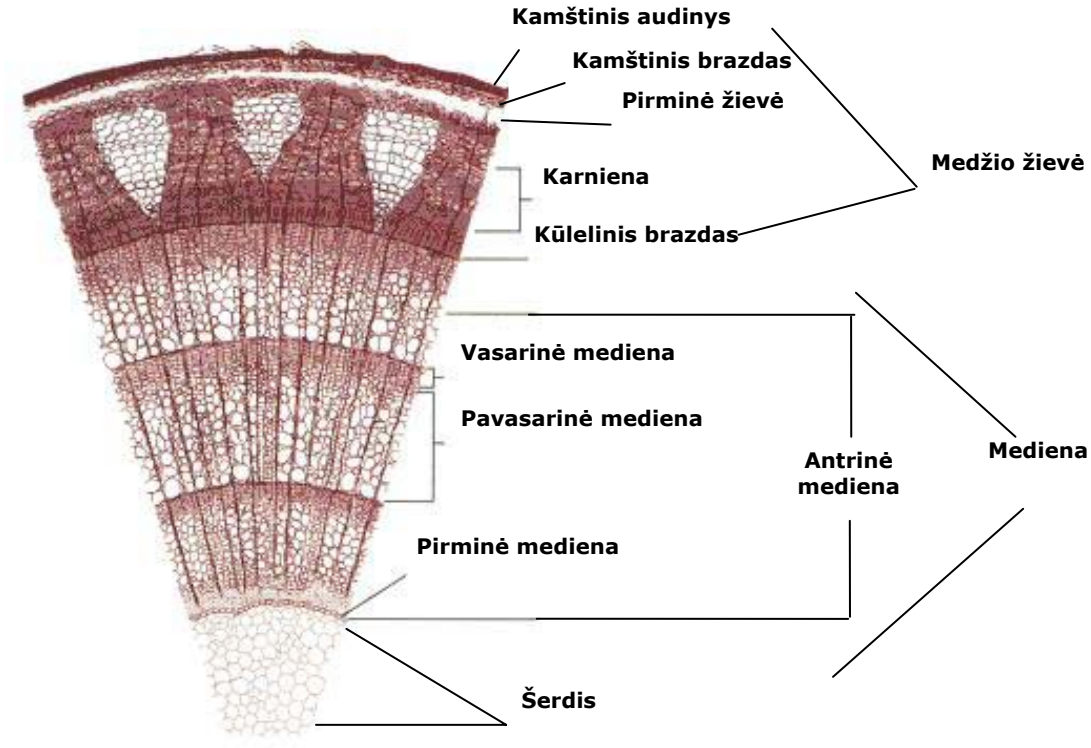
Aktyvia pernaša dažniausiai pernešami Cd, Cu ir Ni, tačiau jiems kliudo K, Ca ir Mg jonai [Clarkson and Lüttge, 1989]. Pasyvia pernaša dažniausiai transportuojami metalų jonai: Sr^{2+}, Ba^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} ir Cd^{2+}. Šių katijonų judėjimui per šaknies ląstelių membranas padeda vadinamieji kalcio kanalai [Rivetta, Negrini 1997; White, 1998], kurie taip pat praleidžia ir vienvalenčius katijonus [White, 1998]. Nustatyta, kad eglės šaknyse Cu ir Ni gali būti pernešami pasyvia pernaša [Cataldo *et al.*, 1978; Cataldo *et al.*, 1981; Godbold, 1991].



1.6 pav. Maistinių medžiagų ir vandens pernaša per šaknį [Heinrich and Hergt, 2001]

Į medį patekę SM turi kelis būdus migruoti medyje (1.7 pav.):

- kartu su organinėmis medžiagomis, susidarančiomis lapuose ir kamiene, šaknų link;
- kartu su vandeniu ir ištirpusiomis mineralinėmis medžiagomis iš dirvožemio per šaknis į kamieną, ūglius ir lapus bei spyglius.



1.7 pav. Sumedėjusio augalo stiebo sandara [Borusas ir kt., 1990]

SM ir maistinių medžiagų tirpalams patekti į augalą turi įtakos koncentracijos ir elektrinio potencialo gradientai [Heinrichas, 2000]. Biologiniu požiūriu svarbūs SM skirstomi į oksidacijos–redukcijos aktyvius ir neaktyvius SM. SM su mažesniu oksidacijos–redukcijos potencialu negali dalyvauti biologinėse oksidacinėse–redukcinėse reakcijose [Weast, 1984] (1.4 lent.).

1.4 lentelė. Elektrocheminis sunkiųjų metalų potencialas (mV) vandeninėje terpėje (pH 7,0; 25°C, pagal Weast, 1984)

Metalo jonas	Oksidacijos–redukcijos potencialas (mV)
Zn^{2+}	– 1,18
Cd^{2+}	– 0,82
Ni^{2+}	– 0,65
Pb^{2+}	– 0,55
Cu^{2+}	– 0,26
Fe^{2+}	+ 0,35
Hg^{2+}	+ 0,43

Drėgmės kaita dirvožemyje turi įtakos tirpalo pernašai į šaknis: dėl jos sumažėjimo sumažėja difuzijos ir masės srauto judėjimas, tačiau padidėja dirvožemio tirpale mainų katijonų koncentracija [Nye and Tinker, 1977]. Laboratorinių eksperimentų metu pastebėta, kad difuzijos sukelta tirpalo pernaša į augalo šaknis sumažėjo, sumažėjus vandens kiekiui

dirvožemyje [Nye and Tinker, 1977], tačiau patekimas į augalą padidėjo, kai difuzijos sukelta pernaša buvo maža [Shelhevet, 1973]. Natūraliomis sąlygomis, dirvožemio drėgmės kaitos įtaka gali būti dar sudėtingesnė, nes dėl drėgmės kaitos gali įvykti fiziologiniai ir morfologiniai šaknų sistemos pokyčiai [Smucker and Aiken, 1992; Russell, 2001].

Sunkiųjų metalų kaupimasis metinėse rievėse

Apie 2–3 kartus daugiau teršiančių medžiagų, kurios pernešamos kartu su oro masėmis, nusėda miškuose negu atvirose teritorijose. Spygliuočių miškuose, turinčiuose didelę filtracijos gebą, SM nusėdimai yra dar didesni.

Medžiai, augantys vidutinio klimato sąlygomis ir vykstant sezonų kaitai, turi savybę formuoti metinius medienos sluoksnius – metines rieves. Spygliuočių medžių metinės rievės yra ypatingai ryškios.

Nustatyta, kad metinių rievių daugiaelementinė analizė gali suteikti informacijos apie atmosferos taršos ir rūgštaus lietaus pokyčius [Baes and McLaughlin, 1984; DeWalle *et al*., 1995; White and LeTard, 2002; Karpavičius, 2004; Ozolinčius, 2004]. Metinės rievės yra naudojamos stebėti klimato pokyčius, nustatyti aplinkos užtaršą SM, nustatyti ryšį tarp medžio augimo sąlygų ir atmosferos taršos, susieti medžio augimą su rūgščiais lietumis, nustatyti aplinkos temperatūra praeityje ir kt. [Baes and McLaughlin, 1984].

Pagrindinis SM patekimo į metines rieves kelias yra SM pernaša iš dirvožemio. Nustatyta didelė koreliacija tarp SM vėliausiai susiformavusioje medienoje ir SM koncentracijos dirvožemyje [Larsson and Helmisaari, 1998]. SM sankaupas medžių medienoje netoli iškasamąjį kurą deginusių pramonės įmonių tyrę mokslininkai padarė išvadas, kad SM medienoje padidėjo dėl sausos ir šlapios degimo produktų pernašos miškų link [Baes and McLaughlin, 1984]. Nustatyta, kad padidėjusi Pb koncentracija metinėse rievėse yra susijusi su atmosfera pernešamu Pb iš automobilių [Rolfe, 1974; Kardell and Larsson, 1978; Guyette *et al*., 1991; Latimer *et al*., 1996]. Gamtiniai Mn kiekiai *Pinus sylvestris* L. kamiene yra didesni senesnėse medienose rievėse nei naujai susidariusiose. Ni kiekiai nustatyti medžiuose, augusiuose ypač užterštose teritorijose [Larsson and Helmisaari, 1998]. Radialinė SM pernaša iš seniau susiformavusių metinių rievių į naujesnes nėra aiški, nors panaši tendencija nustatyta Mn atveju [Baes and McLaughlin, 1984].

Sunkieji metalai medžių lajose

Tiriant SM koncentracijas medžių lajose (1.5 lent.), nustatyta, kad SM koncentracija spygliuose ir lapuose priklauso nuo augimvietės sąlygų (dirvožemio, geografinės padėties, užtaršos lygio ir intensyvumo), nuo metų laikų ir kiekvieno medžio savybių (amžiaus, lajos amžiaus, šviesos ir nunykimo lygio) [van den Driessche, 1974; Ostrowska and Szczubialka, 1988; Heliövaara and Väisänen, 1989; Hrdlicka and Kula, 1998].

1.5 lentelė. Sunkiųjų metalų vidutinė koncentracija (μg·g^{-1} s.m.) beržo kasočiaus Gr. lapuose [Hrdlicka and Kula, 1998] užterštoje aplinkoje

Sunkieji metalai	Beržas kasočius (Gr.) (*Betula verrucosa Ehrh.*) (± absoliutinė paklaida)
Zn	179±9 – 210±11
Cu	5,0±0,1 – 5,1± 0,1
Ni	n.d.
Fe	n.d.
Mn	1273±174 – 1765±446
Pb	1,6±0,1
Cd	0,28±0,03 – 0,33±0,04

n.d. – nėra duomenų

Dėl to, kad aplinkos tarša turi įtakos maistinių medžiagų ir teršalų pasiskirstymui spygliuose [Skeffington and Roberts, 1985; Reich *et al*., 1988; Heliövaara and Väisänen, 1989; Holopainen and Nygren, 1989; Raitio, 1990; Baker *et al*., 1994; Shaw and McLeod, 1995], spygliai yra aplinkosaugoje panaudojami aplinkos taršai stebėti [Dmuchowski and Bytnerowicz, 1995]. Manoma, kad judriems priskiriamų Zn, Ni ir Mn [Helmisaari, 1990; Kabata-Pendias and Pendias, 1993] koncentracija spygliuose gali būti susijusi su šių SM sankaupomis ir pernaša iš dirvožemio [Helmisaari, 1992]. SM sankaupoms spygliuose gali turėti įtakos senėjimo procesai spygliuose, kuomet sumažėjus vandens kiekiui, sumažėja ir juo pernešamų SM kiekis [Zelawski, 1967; Helmisaari, 1992; Giertych *et al*., 1997]. Kitų SM kaupimuisi spygliuose gali turėti įtakos Al koncentracija dirvožemyje. Kai dirvožemio pH rūgštinė, augalai pasisavina didesnius Al kiekius, o tai riboja kitų SM patekimą į augalus [Kabata-Pendias and Pendias, 1993].

Nustatyta, kad beržo lapuose gali susikaupti ypač dideli Mn kiekiai [Зырин *и др*., 1985]. Tam gali turėti įtakos rūgštinė dirvožemio terpė ir dėl to padidėjęs judraus Mn kiekis. Pastebėta, kad Cd koncentracijai beržo ir pušies lapuose turi įtakos jo pernaša atmosferos oru [Hrdlicka and Kula, 1998].

Pastebėta, kad Cu koncentracija spygliuose pradėjo žymiai didėti, kai pušies šaknys buvo prisotintos šio SM. Nustatyta tiesioginė koreliacija tarp Cu koncentracijos spygliuose ir jų paviršiuose, kurie rodo, kad Cu kaupimuisi spygliuose turi įtakos atmosferos oru pernešamas Cu, kuris nusėda ant spyglių paviršiaus [Mulgrew, 2002].

Pb yra vienas iš pagrindinių transporto išmetamų teršalų [Loppi, 2003]. Kadangi Pb dažniausiai patenka į ekosistemas smulkių dalelių pavidalu [Harrison and Jones, 1995; Rizzio et. al., 1999], lapai yra pagrindiniai medžio segmentai, kurie sulaiko šį SM [Wagner, 1993]. Nors nemaži Pb kiekiai susidaro iš natūralių gamtos šaltinių, tačiau dažnai natūraliai susiformavusį pakeičia antropogeninės kilmės Pb [Farret, 2002]. Nustatyta, kad neužterštame dirvožemyje augančių spygliuočių spygliuose susikaupia 75 ppm Pb kiekis, o iš atmosferos į dirvožemį patekusio Pb tik 1/18 dalis pasisavinama augalų [Mažvila, 2001]. Nustatyta, kad apie 64 % bendro Pb kiekio (14 ppm), esančio augale (neskaičiuojant Pb koncentracijos šaknyse), susikaupia lapų paviršiuje ir gali būti nuplautas kritulių. Pb

koncentracija pačiuose lapuose daugiausia yra sukaupta ląstelių sienelėse [Schwedt, 1997]. Iš jų didžioji dalis Pb (apie 80 %) gali būti išekstrahuojama, naudojant druskos rūgšties tirpalą. Apie 3 % Pb yra susikaupę ląstelių organoiduose, o 5 % sudaro junginius su tirpiais proteinais vakuolių skystyje. Šie junginiai turi žalingą poveikį fermentų veiklai ir membranoje vykstantiems procesams [Schwedt, 1997]. Eglės spygliuose šio SM koncentracija gali būti nuo 0,32 iki 1,40 $mg \cdot kg^{-1}$ [Kadūnas, 1998].

Zn yra vienas iš pagrindinių transporto išmetamų teršalų [Loppi, 2003]. Be to, eksperimentiniais tyrimais buvo nustatyta [Bargagli, 1990], kad dalis Zn į kerpes, augančias ant medžių kamienų, patenka iš medžio žievės. Šį faktą patvirtina ir tyrimai, kuriuose gauta duomenų apie didelį Zn kiekį, kuris į atmosferą patenka iš medžių. Tai sudaro apie 20% patenkančio į atmosferą viso Zn kiekio [Nriagu, 1979]. Tik vidutiniškai apie 6 % bendro Zn kiekio dirvožemyje sudaro judrioji forma [Iskandar et. al., 2001]. Tyrimais nustatyta, kad Zn koncentracija spygliuose labiau priklauso nuo šio SM pernašos atmosferos oru ir nusėdus ant lapų ar spyglių paviršiaus, nei dėl Zn pernašos iš dirvožemio per šaknis lapų link [Mulgrew, 2002].

Daug atliekama tyrimų, kuriuose nagrinėjamas dumblo panaudojimas dirvožemio tręšimui ir SM pernašai iš dumblo į augalus. Nuotekų dumble, be augalams naudingų maistinių medžiagų ir didelės organinės medžiagos kiekio, yra susikaupę dideli SM kiekiai. Dažnai SM dumble esti judrios formos, todėl patekę ant dirvožemio lengvai migruoja į gilesnius dirvožemio sluoksnius arba su dirvožemio tirpalu pasisavinami augalų. Nustatyta, kad dėl nuotekų dumblo panaudojimo dirvožemio tręšimui, obelų lapuose ypač padidėjo Mg, Fe, Mn ir Zn koncentracija, o Cu, Ni, Cr ir Cd koncentracija padidėjo nežymiai [Bozkurt, 2003]. Dėl nuotekų dumblo panaudojimo padidėjo obelų kamieno apimtis, aukštis, paspartėjo šakelių augimas [Vasseur *et al*., 1998; Rigueiro-Rodriguez *et al*., 2000; Bozkurt, 2003]. Apie Zn, Cu, Cd ir Cr koncentracijų padidėjimą augalų audiniuose po dirvožemio patręšimo nuotekų dumblu savo darbuose mini ir kiti autoriai [Jones *et al*., 1991; Pinamonti *et al*., 1997; Frost *et al*., 2001].

Ne visi augalai vienodai pasisavina dumble esančius SM. Pavyzdžiui, gluosnis žilvitis (*Salix viminalis*) ir karpotasis beržas (*Betula pendula*), augantys dumblu patręštame dirvožemyje, sukaupia didesnius Zn kiekius nei paprastasis uosis (*Fraxinus excelsior*) ar baltalksnis (*Alnus incana*) [Rosselli *et al*., 2003]. Nors gluosnių ir beržų atvejais Zn pernašos koeficientas (SM koncentracija augale lyginant su SM koncentracija dirvožemyje) didesnis nei uosio ar baltalksnio, tačiau neviršija 1,0. Nedideli Cu kiekiai nagrinėtuose medžiuose gali būti dėl kelių priežasčių. Žinoma, kad Cu sudaro stabilius junginius su dirvožemio komponentais [Turner and Dickinson, 1993]. Be to, Cu yra sulaikomas medžių šaknyse [Marschner, 1995; Alloway, 1999; Khan, 2001;]. Yra duomenų, kad Cu yra mažai judrus augaluose, nes sulaikomas medienoje [Lepp, 1991; Nissen and Lepp, 1997]. Didelės Cu koncentracijos nustatytos įvairių rūšių beržuose [Kozlov *et al*., 1995; Maurice and

Lagerkvist, 2000] ir gluosnių šaknyse [Punshon and Dickinson, 1997]. Beržas ir gluosnis negali būti priskiriami ypatingai SM pasisavinantiems augalams [Brown and Wilkins, 1985; Kozlov *et al*., 1995; Kopponen *et al*., 2001], tačiau lyginant su kitomis medžių rūšimis, gali būti naudojami biologinei ekstrakcijai, nes geba pernešti į antžemines dalis palyginti didelius kiekius SM. Paprastasis uosis gali būti priskiriamas prie SM nepasisavinančių medžių rūšių [Rosselli *et al*., 2003]. Jis gali turėti specialų mechanizmą, neleidžiantį pasisavinti SM, stabilizuojant juos rizosferoje arba šaknyse [Blaylock and Huang, 2000; Khan, 2001].

Sunkiųjų metalų poveikis medžiams

SM yra labai svarbūs elementai augalų gyvybinėms funkcijoms ir mažomis koncentracijomis dalyvauja augalų mitybinėse grandinėse [Bohn *et al*., 1985], tačiau esant didelei antropogeninei taršai SM turi neigiamą poveikį augalams. Dėl padidėjusio SM tirpumo, mažėja maistinių medžiagų tirpumas, todėl sumažėja augalams prieinamų maistinių medžiagų, padidėja į augalus pernešamų, į maistines medžiagas panašių SM, augalai kenčia nuo maistinių medžiagų stygiaus, susilpnėja jų augimas [Igwe *et al*., 2005].

1.6 lentelėje pateiktos natūraliai aptinkamos, stygiaus ir perteklinės SM koncentracijos augalijoje. Kai kuriais atvejais medžiai gali sukaupti ir didesnius SM kiekius (pvz., per 800 $mg \cdot kg^{-1}$) be akivaizdžių morfologinių pokyčių. Tai priklauso nuo medžio genotipo, augimo vietos, nežymios taršos SM iš oro ir kt. [Stone, 1968].

1.6 lentelė. Gamtinės, deficitinės, perteklinės ir fitotoksinės sunkiųjų metalų koncentracijos augalijoje, $mg \cdot kg^{-1}$ [Kabata Pendias and Pendias, 1992]

Gamtinės koncentracijos	Deficitinės koncentracijos	Perteklinės koncentracijos	Fitotoksinės koncentracijos
0,1–5	n.d.	10–100	100
0,1–0,5	n.d.	5–30	75–100
0,02–1	n.d.	15–50	50
20–300	15–25	300–500	1 500–3 000
0,05–0,2	n.d.	5–30	n.d.
5–10	n.d.	30–300	100–400
27–150	10–20	100–400	70–400
5,1–30	2–5	20–100	60–125

n.d. – nėra duomenų

Pb augalams pradeda kenkti, kai jo dirvožemyje susikaupia apie 100–200 $mg \cdot kg^{-1}$. Ypač jis kenksmingas rūgščiuose (pH<5,0), neužmirkusiuose dirvožemiuose [Bergman, 1986, Кабата–Пендиас, Пендиас, 1989]. Kai dirvožemio pH sumažėja žemiau 5,0 ribos, įprastinėmis sąlygomis medžiams nepasisavinamas Pb pereina į tirpiąją formą ir jonų mainų reakcijų pagalba lengviau paimamas medžio šaknų [Tomlinson, 1983].

Cu yra būtinas normaliam augalų vystymuisi. Jis įeina į daugelio fermentų sudėtį, didina jų aktyvumą, skatina kitas augalų fiziologines funkcijas [Bergman, 1986]. Didesni Cu kiekiai yra kenksmingi augalams. Įvairių mokslininkų duomenimis, fitotoksinė Cu koncentracija dirvožemyje yra 60–125 $mg \cdot kg^{-1}$ [Кабата–Пендиас, Пендиас, 1989]. Greičiausiai Cu fitotoksinis poveikis augalams pastebimas lengvose, neturtingose organinių

medžiagų dirvožemiuose. Cu iš dirvožemio į augalą patenka palengva. Net jei dirvožemyje padidinsime Cu kiekį 12 kartų, augalų lapuose Cu koncentracija padidės vos 2 kartus [Ковальский, 1971, Bergman, 1986, Алексеев, 1987].

Augalai pasisavina Zn, esantį dirvožemio tirpale, mainų katijonuose ir organiniuose kompleksuose [Барбер, 1988]. Didesnė nei 200–300 $mg \cdot kg^{-1}$ Zn koncentracija dirvožemyje slopina augalų augimą [Dudka *et al*., 1994]. Esant Zn trūkumui, sumažėja fosfoorganinių junginių kiekis augaluose, pasireiškia augalų chlorozė, gausėja laisvų amino rūgščių, sutrikdoma baltymų sintezė [Анспок, 1990]. Geriausiai augalai auga, kai 1 kg sausų lapų susikaupia 20–70 mg cinko [Ковальский, 1971]. Zn užterštame dirvožemyje gali augti tik nedaug rūšių augalų, todėl netoli Zn taršos zonų, augalija yra labai menka [Lenntech, 2002].

Didelės Cr koncentracijos yra kenksmingos, o ypač dvivalenčiai ir šešiavalenčiai Cr junginiai [Алексеев, 1987, Kadūnas ir kt., 1999].

Ni su dirvožemio organinėmis rūgštimis sudaro tirpius junginius, kurie lengvai patenka į augalus. Ni ypatingai toksiškas, kai pH>9,5 [Kadūnas ir kt., 1999].

Mn augaluose skatina fermentų veiklą, baltymų, riebalų sintezę, chlorofilo sintezę [Анспок, 1990]. Augalai greičiau pasisavina vandenyje tirpų ir mainų dvivalentį Mn [Бозбуская, 1964].

Medžių ligos ir sunkieji metalai

Pagrindinės medieną sudarančios medžiagos yra celiuliozė – $[(C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ (40–50 %), hemiceliuliozė (25–40 %) ir ligninas. Be jų medienoje taip pat kaupiasi antriniai metabolitai, pavyzdžiui, riebiosios rūgštys, vaškas, steroidai, taninai. Tai pagrindinė medieną ardančių grybų maisto medžiaga. Grybų sukeltos medžių ligos padaro didžiausią žalą miškams.

Išskiriamos trys pagrindinės medieną ardančių grybų grupės: baltojo, minkštojo ir rudojo puvinių sukėlėjai. Baltąjį puvinį sukelia grybai (daugiausia priklausantys *Basidiomycetes* klasei), kurie ardo medžio ląstelės sienelės komponentus. Kai kurie grybai, pavyzdžiui, pušinė kempinė (*Phellinus pini* (Tore: Fr.) Ames), pirmiausia skaido ligniną, palikdama medienoje nesuskaidytos celiuliozės vietas. Minkštojo puvinio sukėlėjų hifai ardo medienos dalis, kuriose lignino yra mažiau, todėl pažeidžia paviršinius medienos sluoksnius, todėl mediena suminkštėja ir nusidažo įvairių atspalvių pilka spalva. Rudąjį puvinį dažniausiai sukelia papėdgrybiai, kurie neskaido lignino, o selektyviai ardo tik celiuliozę ir hemiceliuliozę. Pažeista mediena praranda tvirtumą, susitraukia, joje susiformuoja išilginiai ir skersiniai plyšiai. Rudojo puvinio suardytos medienos liekanos tampa svarbiu organiniu miško dirvožemio komponentu [Gricius *et al*., 1999].

Aktyviausiai pušies medieną ardo afiloforiečių eilės (*Aphyllophorales s.l.*) grybai. Jų

grybiena išsivysto medienoje, iš kurios siurbia maistą, o medienos paviršiuje susiformuoja vaisiakūniai. Dažnai aptinkamos šios pušų ligos: pušų paprastoji spygliakritė, pušų spyglių rūdys, pušų ūgliasūkis, spygliuočių ūglių vėžys, saklys, pušies kamieno puviniai, margasis korozinis spygliuočių šaknų puvinys, balaninis periferinis puvinys, pušų šaknų džiūvimas. Žalingiausi pušies medienos puviniai yra pušinė kempinė (*Phellinus pini*) ir šakninė pintis (*Heterobasidion annosum* (Fr.) *Bref.*). Atpažinti medžių ligas sunku, nes neinfekcinių ir infekcinių ligų požymiai dažnai sutampa [Miškų..., 2003].

Pušinę kempinę (Phellinus pini) sukeliančio grybo vaisiakūniai daugiamečiai, dažniausiai pusiau apskritų, iškilių ties pagrindu kepurėlių, rečiau kanopos arba gembės pavidalo, plačiu šonu prisitvirtinę prie substrato, pavieniai arba suaugę po 2–3 išilgai kamieno, (5–20)×(3–10)×(2–8) cm dydžio, kieti, sumedėję. Jie auga spygliuočių ir mišriuosiuose miškuose ant gyvų pušų kamienų, dažnai gana aukštai nuo žemės paviršiaus, rečiau ant eglių ir maumedžių. Pažeidžia 50–60 metų amžiaus ir vyresnes pušis, yra labai žalingi ir sukelia pušies branduolio margąjį puvinį. Paplitimas Lietuvoje: nereta, dažnesnė senuose pušynuose, rezervaciniuose miškuose ir miestų parkuose. Bendras paplitimas: Europa, Azija, S. Afrika, S. Amerika, Australija [Gricius et al., 1999].

Šakninę pintį (*Heterobasidion annosum* (Fr.) Bref. arba *H. annosum*) sukeliančio grybo vaisiakūniai vienamečiai arba daugiamečiai, maži arba plačiai išsiplėtę, plokščių, šonu priaugusių prie substrato kepurėlių pavidalo, tamprūs, išdžiūvę kamštiški arba sumedėję. Kepurėlės pusiau apskritos arba ilgos, siauros, dažnai netaisyklingos formos, su labai ryškia išsiplėtusia dalimi, pavienės arba čerpiškai išsidėsčiusios. Šie grybai auga spygliuočių ir mišriuosiuose miškuose, dažniausiai drėgnuose tamsesniuose eglynuose ir pušynuose ant spygliuočių medžių šaknų, kamienų pašaknyse, ant kelmų, kartais gulinčių kamienų prie drūtgalio. Pasitaiko ir ant lapuočių medžių (klevų, alksnių, beržų, skroblų, lazdynų, gudobelių, bukų, uosių, ąžuolų), ypač pašaknyse. Tai labai pavojingas grybas, kuris iš pradžių auga ant gyvų medžių šaknų, vėliau pereina į kamieną. Puvinys sukelia baltąjį dėmėtą (margąjį) šaknų ir drūtgalio puvinį. Pažeisti medžiai žūva, išvirsta [Gricius *et al*., 1999; Deacon, 2005].

Šis grybas labiau paplitęs pušynuose, augančiuose sausesniuose biotopuose, ypač ten, kur prieš įveisiant mišką buvo auginami žemės ūkio augalai. Puvinys ypač išplinta, kai po kirtimų paliekami apsikrėtę grybu kelmai. Lietuvos miškuose šis grybas yra labai paplitęs, ypač spygliuočių miškuose [Gricius *et al*., 1999]. 1999 m. duomenimis Lietuvoje ši liga buvo pažeidusi 1,2 tūkst. ha pušynų [Navasaitis, 2003].

Sunkiųjų metalų vaidmuo ligotuose medžiuose

Medžius nuolat veikia tokie biotiniai veiksniai, kaip grybai, virusai ir kt. Tam, kad pradėtų vystytis medžio organizme, grybai ir virusai turi įveikti medžio apsaugines funkcijas, kurias medžiai yra išvystę, siekdami apsisaugoti nuo išorinių veiksnių. Medžio ir

ligos sąveiką galima pavaizduoti trikampiu (1.8 pav.), kuriame trys kraštinės – ligos sukėlėjo virulentiškumas, augalo jautrumas ir aplinka – tai trys pagrindiniai veiksniai, nuo kurių priklauso ligos poveikis augalui. Svarbiausi aplinkai priskiriami veiksniai yra augalo teritorijos klimato sąlygos, dirvožemio savybės, konkurencija su kitais medžiais bei žmogaus veikla (taigi ir antropogeninė taršą). Dėl antropogeninės taršos SM, tikėtini dar sudėtingesnė sąveika tarp ligos sukėlėjo ir medžio [Poschenrieder *et al*., 2006].

1.8 pav. Ligos poveikis augalui, priklausantis nuo augalo jautrio, ligos sukėlėjo ir aplinkos [pagal Poschenrieder *et al*., 2006]

Kaip minėta anksčiau, SM yra labai svarbūs medžio gyvybinei veiklai. Pakankama SM jonų koncentracija augalo ląstelėse būtina optimaliam augalo ir jo ligų sukėlėjų augimui ir vystymuisi, bet ir augalo apsauginėms funkcijoms ir tuo pačiu ligos sukėlėjo virulentiškumui [Poschenrieder *et al*., 2006]. Pavyzdžiui: nemaži Zn ir Mn kiekiai reikalingi augalo sėklomis besimaitinančioms lervoms [Morgan *et al*., 2003]; dideli Fe kiekiai svarbūs bakterijoms užkrečiančioms organizmus [Franza *et al*., 2005]; As ir Cu pernešančios ATPazės būtinos augalui, paveiktam grybinių ligų [Parisot *et al*., 2002; Cramer and Lawrence, 2004]; dideli Zn gimininingo baltymo kiekiai reikalingi ryžius naikinančiam grybui prasiskverbti per augalo kutikules; Zn homeostazės reguliavimas svarbus augalų ligas sukeliančių bakterijų virulentiškumui [Tang *et al*., 2005].

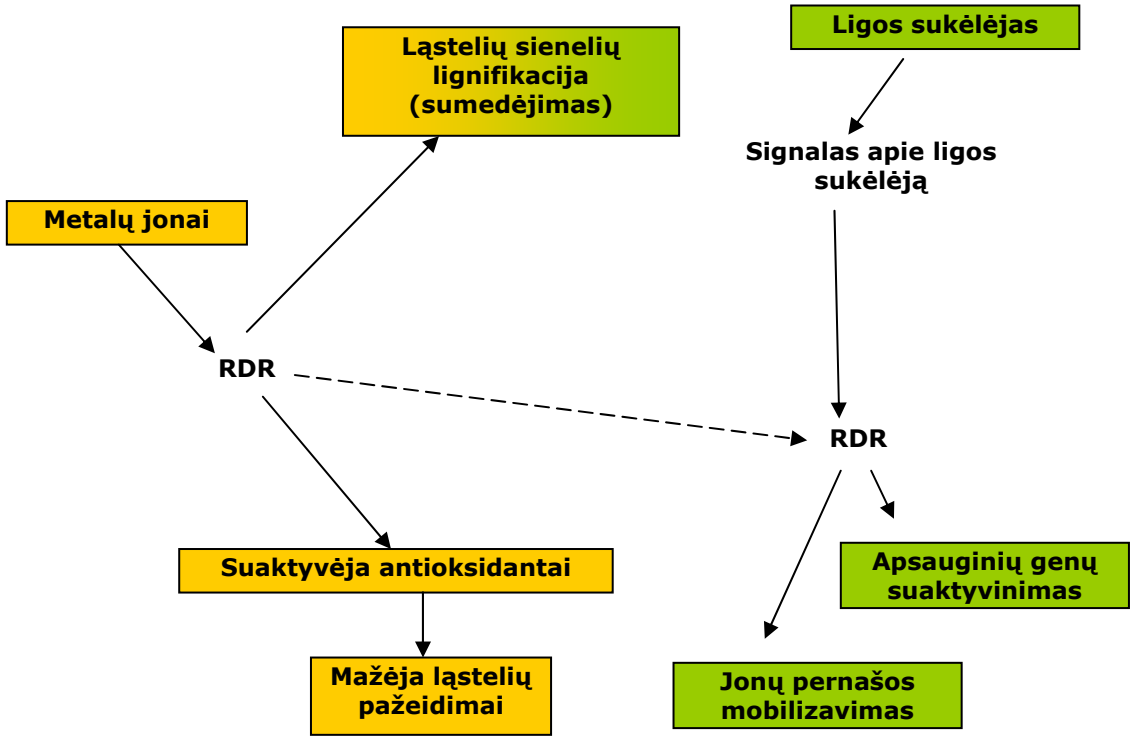
Pastebėti penki augalus nuo biotinių veiksnių saugančių SM funkcijų tipai:

1. **Sanitarinis–higieninis poveikis** – jis pasireiškia aktyvia SM jonų veikla dirvožemyje arba ant augalo paviršiaus naikinant ligų sukėlėjų augimą ir vystymąsi. Pvz., vario sulfatas buvo naudojamas dar XIX a. apsaugant vynuogynus nuo grybinių ligų sukėlėjų [Eeva *et al*., 1998].
2. **Savisauginis poveikis** – ši hipotezė pagrįsta tuo, kad SM sankaupos augalų audiniuose gali apsaugoti nuo biotinių veiksnių. Tyrimais nustatyta, kad dideli Ni, Zn, Cd ir Se kiekiai augaluose padėjo apsisaugoti nuo grybinių ligų ir virusų [Boyd and Martens, 1998; Boyd and Moar, 1999; Ghaderian *et al*., 2000; Davis *et al*., 2001; Boyd *et al*., 2002; Hanson *et al*., 2003; Jhee *et al*., 2005; Noret *et al*., 2005].
3. **Suderinamumo hipotezė** – metalai gali išsaugoti energijos reikalaujančių organų

apsaugines funkcijas [Boyd and Martens, 1998].

4. **Metalų terapija** paremta tyrimų rezultatais, kurie parodė, kad metalai gali veikti kaip gydomoji priemonė esant metaboliniams sutrikimams [Freeman *et al*., 2005]. Pastebėta, kad daug SM galintys sukaupti augalai, auginti mažai SM turinčiose dirvožemiuose buvo labai jautrūs biotinių veiksnių poveikiui [Poschenrieder *et al*., 2006].
5. **Metalų sukeltas stiprinimas** paremtas stebėjimais, kuomet metalų jonai gali sukelti apsaugines reakcijas ir kartais sukelti pasipriešinimą ligų sukėlėjams įprastuose nedaug SM galinčiuose kaupti augaluose [Mithofer *et al*., 2004; Walters *et al*., 2005; Nelson and Citovsky, 2005]. Metalų paskatintos reaguojančios deguonies rūšys (RDR) (*angl. reactive oxygen species, ROS*) sukelia apsauginius signalus ir apsauginių antrinių metabolitų sintezę (1.10 pav.) [Jonak *et al*., 2002; Walters *et al*., 2005].

Metalų sukeltas augalo apsauginių funkcijų stiprinimas paremtas metalų ir biotinių veiksnių signalais ir pasipriešinimo mechanizmais [Poschenrieder *et al*., 2006].



1.9 pav. Metalų sukeltas stiprinimas būdingas augaluose, kurie nepasižymi dideliu SM kaupimu (*angl. hyperaccumulators*) (RDR – reaguojančios deguonies rūšys) [pagal Poschenrieder *et al*., 2006]

Kai augalai pajunta aplinkos poveikį, jie atsako į jį pasipriešinimu ir aplinkos poveikio paskatintomis reakcijomis. Visi augalai, net ir tie, kurie auga dirvožemiuose su sunkiai prieinamais SM, turi specialius jonų homeostazės mechanizmus, kurie leidžia susidoroti su

tam tikru, ribotu SM jonų pertekliumi [Becher *et al*., 2004]. Galimai toksiški, bet svarbūs SM jonai, kurie būtini normaliam augimui, yra absorbuojami ir paskirstomi į skirtingas augalo dalis. Kad procesas vyktų saugiai, augalas išskiria chaperonus, chelatus ir specifinius transmembraninius pernešėjus [Hans and Williams, 2003]. Kai jonų perteklius paveikia neprisitaikiusius prie šio poveikio augalus, sustiprėja sudėtinių junginių, tokių kaip fitochelatų, metalotioninų ir/arba organinių rūgščių gamyba [Macnair *et al*., 2000].

Augalų atsakas į SM jonų perteklių panašus į dėl sukėlėjų suaktyvėjusias apsaugines reakcijas [Vollenweider and Günthhardt-Goerg, 2005]. Signalai apie biotinio veiksnio poveikį augalams siejasi tarpusavyje su SM jonų poveikio sukeltais signalais. Ši tarpusavio sąveika pasireiškia paskatinta tam tikrų medžiagų pvz., citoplazminio Ca^{2+}, RDR, sulfido-redoksinų gamyba [Mittler *et al*., 2004; Romero-Puertas *et al*., 2004; Jonak *et al*., 2004; Glazebrook, 2005] (1.9 pav.). Signalai augale apie SM jonų ir biotinių veiksnių poveikį pernešami tokiomis pačiomis molekulėmis, o gebėjimas išgyventi nors ir praradus didelį glutationo (*angl. glutathione, GSH*) kiekį, pasirodo yra svarbiausi veiksniai, paaiškinantys atsparumą SM ir pasipriešinimą ligų sukėlėjams [Freeman *et al*., 2005; Romero-Puertas etal., 2004].

1.3. Sunkiųjų metalų koncentracijos nustatymo metodai

Sunkiųjų metalų koncentracijos nustatymo būdai

Siekiant tiksliau įvertinti aplinkos užtaršą SM, būtina taikyti patikimus cheminės analizės metodus. Tiriant aplinkos būklę, analizės metodai privalo turėti galimybę gamtinėse ekosistemose nustatyti esamų cheminių medžiagų pėdsakus – foninius kiekius, taip pat patikimai nustatyti gamtinės ir technogeninės taršos pokyčius [Mažvila, 2001].

Dirvožemyje ir augaluose SM koncentracijos yra labai mažos, todėl norint jas nustatyti reikia labai jautrių ir tikslių nustatymo metodų. Vienas populiariausių - atominė spektrometrija. Yra šie atominės spektrometrijos nustatymų būdai [Vandecasteele *et al*., 1997]:

- atominė absorbcinė spektrometrija, naudojant liepsną (FAAS) – analizės jautris siekia iki 10^{-4} μg [Girgždys, 2000];
- atominė absorbcinė spektrometrija, naudojant grafitinę kiuvetę (GFAAS) – analizės jautris nuo 10 iki 100 kartų didesnis negu FAAS atveju;
- indukuotosios plazmos atominės emisijos spektrometrija (ICP–AES) – analizės jautris siekia apie 1 μg [Girgždys, 2000];
- atominė fluorescencinė spektrometrija (AFS) – analizės jautris siekia 10^{-6} μg ir gali būti didesnis, jei sužadinimui naudojami lazerio spinduliai [Girgždys, 2000];
- indukuotosios plazmos masės spektrometrija (ICP–MS) – tikslus ir jautrus analizės

metodas, kai atskiriamos skirtingos medžiagos ir netgi jų izotopai [Girgždys, 2001].

Tinkamo metodo specifiniam sunkiajam metalui nustatyti pasirinkimas priklauso nuo aiškaus galimybių supratimo ir metodų tinkamo įvertinimo bei naudojamų priemonių apribojimų. Plačiausiai naudojami metodai yra **atominė absorbcinė spektrometrija naudojant liepsną, atominė absorbcinė spektrometrija naudojant grafitinę krosnelę, ICP AES ir ICP MS**. Parametrai, kuriais remiantis pasirenkami analizės būdai, yra jautris ir nustatymo ribos, analizės tikslumas, bandymo atlikimo laikas, prietaisų ir priemonių kaina, automatizavimo laipsnis, tyrėjo kvalifikacijos [Vandecasteele *et al*., 1997].

Sunkiųjų metalų koncentracijos dirvožemyje ir augaluose įvertinimo metodai

Norint įvertinti SM poveikį augalams, dirvožemio mikroorganizmams ir žmonėms, būtina nustatyti jų kritines koncentracijas. Dirvožemyje SM būna kelių formų, todėl būtina turėti informacijos apie fizikines-chemines SM formas, siekiant įvertinti SM elgseną (mobilumą, pernašos kelius ir biologinį pasisavinimą) [Tack and Verlow, 1995].

Dirvožemyje dažnai nustatomos bendroji SM koncentracija, augalų pasisavinama SM dalis arba pagrindinės SM cheminės formos.

Bendroji SM koncentracija nustatoma tada, kai norima sužinoti SM koncentracijos mastus. Šie matavimai suteikia informacijos apie bendros katijonų mainų gebos koloidų su metalais susikoncentravimo laipsnį, tačiau pagal visuminę koncentraciją sunku spręsti apie biologinį metalų pasisavinimą. Kai kuriais atvejais, kai dirvožemio pH ir katijonų mainų gebos vertės yra didelės, didesni SM kiekiai yra susijungę su koloidais, todėl visuminė SM koncentracija gali viršyti toleruojamas koncentracijas, nepastebint pokyčių dirvožemio tirpale. Tokiomis sąlygomis visuminės koncentracijos nustatymas suteikia daugiau informacijos nei tirpios dalies kiekis [Singh, 1998].

Augalų pasisavinama SM dalis nustatoma tada, kai norima sužinoti biologiškai pasisavinamą SM kiekį dirvožemyje, ekstrahuojant vandenyje tirpias, mainų ir su organine medžiaga susijungusias SM formas [Singh, 1998]. Lake *et al*. [Lake *et al*., 1984] ir Beckett [Beckett, 1989] plačiai aprašė ekstrakcijos metodikas, kuriomis siekė nustatyti augalų pasisavinamas SM formas. SM buvo ekstrahuojami paprastaisiais vandeniniais tirpalais, amonio acetatu, ištirpintomis rūgštimis ir chelatuojančiais reagentais (pvz., EDTA). Davies *et al*. [Davies *et al*., 1987] nustatė, kad geriausiai koreliacinis ryšys tarp augalų pasisavinimo ir toksiškų metalų kiekių užterštuose dirvožemiuose yra tada, kai ekstrakcijai naudotas stiprus ekstraktorius EDTA arba visuminei koncentracijai nustatyti naudota azoto rūgštis (HNO_3). Manoma, kad didelė dalis į augalus patenkančių SM yra dirvožemio tirpale ir geochemiškai aktyvios formos. Šių formų SM nustatyti naudojamos įvairios koncentracijos kalio nitrato (KNO_3) ir azoto rūgšties (HNO_3) vandeniniai tirpalai.

Nuosekliosios ekstrakcijos būdu nustatomos SM cheminės formos. Nuoseklioji ekstrakcija [Tessier *et al*., 1979] apima penkis etapus ir yra plačiai taikoma taršai SM nagrinėti ir SM pernašai stebėti [Tessier *et al*., 1979; Sposito *et al*., 1982; Tuin and Tels, 1990; Jeng and Singh, 1993].

Nuosekliąja ekstrakcija nustatomos šios SM cheminės formos: mainų, susijungusių su karbonatais, įsiterpusių į Fe-Mn oksidus, susijungusių su organine medžiaga ir liekaninės formos SM. **Mainų formos SM** lengvai išplaunami, paveikus neutraliomis druskomis (pvz., magnio dichloridu, ($MgCl_2$)). Dirvožemyje ir geologinėse nuogulose ši forma dažnai sudaro tik nežymią dalį visų kitų formų atžvilgiu [Iskander, 1992; Kabata-Pendias and Pendias, 1992]. **Susijungusių su karbonatais SM dalis** išgaunama ekstrahuojant dirvožemį natrio acetato tirpalu [Tack *et al*., 1999]. **Įsiterpusių į Fe-Mn oksidus SM** dalis yra sunkiau prieinama augalams negu mainų ir su organine medžiaga susijusi SM dalis [Iskander, 1992; Kabata-Pendias and Pendias, 1992] ir yra ekstrahuojami hidroksilamino hidrochloridu ($NH_2OH{\cdot}HCl$). Šis reagentas, sudarydamas naujus junginius su Fe–Mn oksidų kompleksais, atpalaiduoja oksidų asocijuotus SM. Jei taikomas kaip atskiras reagentas, jis atpalaiduoja ir mainų bei karbonatų sudėtyje esančius SM, nes tirpalui suteikia stiprią rūgštinę terpę. **Su organine medžiaga** susijungusioje formoje plačiai paplitęs Cu, o mažiausiai – Pb. Su organine medžiaga susijungę SM nėra lengvai pasisavinami augalų, tačiau laikui bėgant SM gali būti atpalaiduoti iš šios formos [Iskander, 1992; Kabata-Pendias and Pendias, 1992]. Šios formos SM nustatomi suardžius organines medžiagas vandenilio peroksidu (H_2O_2) labai rūgščioje terpėje (pH=2,0). **Oksiduota forma** gali būti nustatyta kaip liekaninė, atlikus ekstrakciją, naudojant hidroksilamino hidrochlorido ($NH_2OH{\cdot}HCl$) tirpalą. **Liekaninės formos** SM gali būti nustatomi kaip suminio ir hidroksilamino hidrochloridu ($NH_2OH{\cdot}HCl$) ekstrakcijos bei oksidacinės formos kiekių skirtumas [Tack *et al*., 1999; Iskander, 1992; Kabata-Pendias and Pendias, 1992].

1.4. Sunkiųjų metalų pernašos sistemoje dirvožemis–medis modeliai

SM pernaša sistemoje dirvožemis–medis apima du pagrindinius procesus: tai SM pernašą dirvožemyje ir jų patekimą iš dirvožemio į medį. Šiuo metu naudojama daug ir įvairių SM pernašos dirvožemyje modelių, tačiau SM pernašos į medį modeliavimas yra kur kas sudėtingesnis, todėl taikomi supaprastinti, pernašos faktoriais paremti modeliai.

Sunkiųjų metalų pernaša dirvožemyje

Windermere Humic Aqueous Model (WHAM) – tai programa, paremta cheminių medžiagų kompleksų, susidarančių dirvožemyje su organine medžiaga, modeliu ir skirta nustatyti dirvožemyje esančių laisvų metalų jonų kiekį. Šia programa galima nustatyti SM

cheminių formų pasiskirstymą gamtiniuose tirpaluose [Tipping, 1994; Almås *et al*., 2006]. WHAM 6.0 versija apima šiuo modelius:

- jonų, susijungusių su humusu modelį;
- dirvožemio dalelių paviršiuje susidarančių kompleksų modelį;
- katijonų mainų molio dalelių paviršiuje modelį.

Šiai programai būtini įvesties duomenys apima dirvožemio pH, bendrąją SM koncentraciją, ištirpusią organinę anglį ir kt. [Ge and Hendershot, 2005].

ChemFlux2D–3D galima modeliuoti teršalų pernašą dirvožemyje. Šioje programoje integruota 6 000 tipų dirvožemio duomenų bazė. Programoje sukaupta įvairių modelių, vartotojui sudaroma galimybė sudaryti savo modelių bazę. ChemFlux2D gali būti patobulinamas į ChemFlux3D, pakeičiantį modelio vaizdą iš dvimatės į trimatę erdvę [SoilVision, 2005].

SESOIL programa galima modeliuoti ilgalaikį teršalų sklidimą ir migraciją neprisotintoje dirvožemio zonoje. Šioje programoje įvertinamas hidrogeocheminis modelis, daugiafaziai srautai, tirpalo pernašos modelis, garų pernaša ir kt. Modeliavimo metu vartotojas gali stebėti teršalų koncentracijas vandenyje, dirvožemyje ir ore; teršalų pernašą į gruntinį vandenį ir pan. Šių komponentų kitimą galima nagrinėti nuo mėnesio ar iki 999 metų laikotarpiu. Dirvožemio stulpelis gali būti sudarytas iš 4 sluoksnių su skirtingomis dirvožemio savybėmis. Be to, kiekvienas iš šių sluoksnių gali būti padalintas į daugiausiai 10 sluoksnių, leidžiančių dar tiksliau įvertinti teršalų sklaidą. Programoje įvertinami teršalų garavimas, adsorbcija, jonų mainai, biodegradavimas, hidrolizė ir savybės sudaryti junginius [SESOIL, 2005].

VS2TDI modeliavimo programa taikoma laisvai pasirinktos koncentracijos teršalų sklaidai įvairaus tipo dirvožemyje laikui bėgant modeliuoti. Programoje įvertinti konvekcijos, molekulinės difuzijos bei mechaninės dispersijos procesai. Teršalams charakterizuoti įvedami teršalo koncentracijos, nusėdimo vertės, dirvožemiui – dirvožemio tipas su modelyje pateiktomis arba vartotojo įvedamomis savybėmis (poringumo, liekamosios drėgmės, hidraulinio laidumo, dirvožemio sugerties ir kt.)

SM koncentracijos kaita dirvožemyje, įvertinant cheminių formų kaitą, dažnai modeliuojama taikant analitines formules. Motuzas ir kt. [Motuzas ir kt., 2001] ir Gupta [Gupta, 2001] nagrinėdami SM koncentracijos kaitą skirtinguose dirvožemio sluoksniuose, nustatė, kad:

$$C_{sum} = C_{nereag} + C_{reag}, \qquad (1.1)$$

čia: C_{sum} – visuminė SM koncentracija dirvožemyje; C_{reag} – SM koncentracija dirvožemyje, nustatoma, taikant atitinkamus ekstrahavimo metodus; C_{nereag} – dirvožemio dalelių

adsorbuotų SM koncentracija, kuri nepereina į dirvožemio tirpalą, t.y. nedalyvauja jonų mainuose ir kituose cheminiuose procesuose [Motuzas ir kt., 2001].

Bendra SM koncentracija dirvožemyje (C_{sum}) su SM, esančių neaktyvioje formoje koncentracija (C_{nereag}), yra susijusi tokia priklausomybe [Gupta, 2001]:

$$\log [C_{nereag}] = \beta_0 + \beta_1 \cdot \log [C_{sum}] + \beta_2 \cdot \log [OM] + \beta_3 \cdot \log [C_m], \quad (1.2)$$

čia: OM – organinės medžiagos kiekis dirvožemyje, %; C_m– molio kiekis dirvožemyje, %; β_0, β_1, β_2, β_3 – eksperimentiniu būdu nustatyti koeficientai (1.7 lent.).

1.7 lentelė. β_0, β_1, β_2 ir β_3 vertės, nustatytos Cd, Cu, Pb ir Zn [Gupta, 2001]

Metalas	β_0	β_1	β_2	β_3
Cd	0,225	1,075	0,006	–0,020
Cu	0,400	1,152	0,020	–0,169
Pb	0,063	1,042	0,024	–0,122
Zn	0,483	1,257	0,198	–0,309

Tirpiųjų SM koncentracijos vertikalus pasiskirstymas dirvožemyje dėl cheminio tirpimo aprašomas tokia formule [Motuzas ir kt., 2001]:

$$C_{tirp(x,t)} = C_{tirp} \cdot 1 - \frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{x}{2a\sqrt{\tau}}} e^{-n^2} \cdot d_n \quad (1.3)$$

čia: $C_{tirp(x,t)}$ – tirpiosios formos SM koncentracija x gylyje, susikaupusi per τ laiką; a = x/h = const.; h – difuzijos koeficientas; τ – laikas; x – gylis; n – n-ojo sluoksnio numeris; d_n – n-ojo sluoksnio storis.

SM koncentracijos pakitimas dėl jonų mainų aprašomas (1.4) formule [Motuzas ir kt., 2001]:

$$C_{(x,t)} = C_{tirp(x,\tau)} - C_{jon(x,\tau)}. \quad (1.4)$$

SM koncentracijos priklausomybę nuo dirvožemio gylio galima aprašyti šia lygtimi [Motuzas ir kt., 2001]:

$$C_{(x,\tau,\ molis)} = C_{ad} + C_{tirp} \cdot \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2a\sqrt{\tau}}} e^{-n^2} \cdot d_n \right] \pm C_m, \quad (1.5)$$

čia: $C_{ad} = C_{nereag} + C_{p.a.}$

Trapp ir Matthies [Trapp and Matthies, 1995] modelyje SM, kaip cheminių medžiagų migravimas nuo dirvožemio paviršiaus gilyn link augalų šaknų, įvertinamas formulėmis, aprašančiomis SM patekimą ant dirvožemio paviršiaus. Šis procesas aprašo cheminių

medžiagų pernašą ir buvimą dirvožemyje tuo atveju, kai yra vienintelis jų patekimo ant dirvožemio paviršiaus būdas.

$$\frac{\delta C}{\delta t} = \frac{D \cdot \delta^2 C}{\delta z^2} - \frac{u \cdot \delta C}{\delta z} - \lambda_{dirv} \cdot C \,. \qquad (1.6)$$

Įvertinus toliau pateiktas sąlygas, pateikiamas analitinis 1.6 formulės sprendinys (1.7):

a) cheminės medžiagos masės patekimas (m) vyksta laiko momentu, kai t = 0 ir taške, kurio z = 0 (dirvožemio paviršius);

b) dispersijos koeficientas (D), transportavimo greitis (u) ir vandeniu bei oru užpildytų dirvožemio porų dalelės nekinta laiko ir erdvės atžvilgiu;

c) dirvožemio stulpelis yra neribotas gylio atžvilgiu;

d) priimta, kad SM dujų fazės pernaša yra nežymi.

$$C(z,t) = \frac{m}{\sqrt{4 \cdot \pi \cdot D \cdot t}} \cdot e^{-\frac{(z-u \cdot t)^2}{4 \cdot D \cdot t}} \cdot e^{-\lambda_{dirv} \cdot t} \,. \qquad (1.7)$$

Pirminės/ribinės (1.7) sprendinio sąlygos:

$$C\,(0,0) \cdot \delta z = m,$$

$$C\,(\infty, t) = 0,$$

Apribojimai:

$$z \geq 0,$$

1.7 formulėje: C (z, t) – cheminės medžiagos koncentracija. Priimta, kad ji priklauso nuo laiko (t) ir dirvožemio gylio (z), $kg \cdot m^{-3}$; m – cheminių medžiagų masė, kg. Šis dėmuo išreiškia cheminės medžiagos patekimą į dirvožemio stulpelio paviršiaus ploto vienetą, $kg \cdot m^{-2}$; D – bendrasis dispersijos koeficientas, $m^2 \cdot d^{-1}$; t – laikas arba modeliavimo laikotarpis, dienos; z – dirvožemio gylis, m; u – pernašos greitis, $m \cdot d^{-1}$; λ_{dirv} – dirvožemio irimo greitis, d^{-1}.

Sunkiųjų metalų ir kitų teršalų pernaša iš dirvožemio į augalą

Modeliavime tariama, kad į augalą SM gali patekti, būdami dviejų formų, t.y. tirpiosios formos (C_{tirp}) ir judriosios formos (C_{judr}). Judrioji forma apima iš dalies judrią ($C_{s.p}$) ir judrią SM formas ($C_{e.p}$):

$$C_{judr} = C_{s.p} + C_{e.p}. \quad (1.8)$$

Eksperimentiniais tyrimais nustatyta, kad SM tirpios formos (C_{tirp}) ir bendros SM koncentracijos dirvožemyje (C_{reag}) priklausomybė gali būti išreikšta formule [Groenenberg et. al., 2001]:

$$\text{Log } [C_{tirp}] = \log \cdot K + a \cdot \log[IOM] + b \cdot \log[C_m] - c \cdot pH + n \cdot \log[C_{reag}], \quad (1.9)$$

čia: C_{tirp} – tirpioje formoje esančių SM koncentracija, $mmol \cdot l^{-1}$; K – Froindlicho koeficientas, išreiškiantis ryšį tarp bendros SM koncentracijos dirvožemyje ir SM koncentracijos dirvožemio tirpale (1.8 lent.); IOM – ištirpusios organinės medžiagos kiekis dirvožemyje, %; C_m – molio kiekis dirvožemyje, %; pH – dirvožemio tirpalo pH; C_{reag} – bendra reaguojančios SM formos koncentracija dirvožemyje, $mol \cdot kg^{-1}$; a, b, c, n – eksperimentiniu būdu nustatyti koeficientai (1.8 lent.).

1.8 lentelė. Log K, a, b, c ir n koeficientų vertės, nustatytos Cd, Cu, Pb ir Zn [Groenenberg et. al., 2001]

SM	Log K	a (TOM)	b (C_m)	c (pH)	n
Cd	–4,84	0,70	0,28	0,27	0,54
Cu	–2,75	0,62	0,23	0,13	0,57
Pb	–2,49	0,98	0,07	0,22	0,71
Zn	–4,59	0,61	0,39	0,49	0,78

SM kiekis, patenkantis iš dirvožemio į augalą išreiškiamas formule [Groenenberg et. al., 2001]:

$$\log [C_{judr.aug}] = 1{,}24 + 0{,}67 \cdot \log [C_{reag}]. \quad (1.10)$$

(1.10) formule nustatoma į augalą galinčių patekti SM judrioje formoje koncentracija. SM kiekis, patenkantis iš dirvožemio tirpalo į augalą, išreiškiamas formule [Groenenberg et. al., 2001]:

$$\log [C_{tirp.aug}] = 0{,}93 + 0{,}47 \cdot \log [C_{tirp}]. \quad (1.11)$$

(1.11) formule nustatoma į augalą galinčių patekti SM, esančių tirpioje formoje, koncentracija.

Trapp ir Matthies [Trapp and Matthies, 1995] darbe teršalų patekimas iš dirvožemio į augalo kamieną aprašomas šia formule:

$$N_{TSt} = Q_m \cdot C_{Xy} = Q_m \cdot C_{d.t.} \cdot TSCF, \quad (1.12)$$

čia: N_{TSt} – teršalų pernaša į kamieną su transpiracijos srautu, $kg \cdot s^{-1}$; Q_m – vandens srauto greitis medienoje, $m^3 \cdot s^{-1}$; $C_{d.t}$ – teršalų koncentracija dirvožemio tirpale, $kg \cdot m^{-3}$ (1.13); TSCF – santykis tarp koncentracijos transpiracijos sraute ir papildomame tirpale; C_{Xy} – teršalų koncentracija transpiracijos sraute, srautui pasiekus kamieną, $kg \cdot m^{-3}$;

Teršalų koncentracija dirvožemio tirpale apskaičiuojamas (1.13) formule.

$$C_{d.t.} = \frac{C_{dirv}}{K_d \cdot \rho_{dirv} + \theta + (\varepsilon - \theta) \cdot K_{AW} \cdot \Phi}, \qquad (1.13)$$

čia: C_{dirv} – teršalų koncentracija dirvožemyje, $kg \cdot m^{-3}$; K_d – pasiskirstymo tarp dirvožemio ir vandens koeficientas, $l \cdot kg^{-1}$; ρ_{dirv} – sauso dirvožemio tankis, $g \cdot cm^{-3}$; θ – tūrinis vandens kiekis dirvožemyje; ε – vandeniu ir oru užpildytų porų dalis; K_{AW} – teršalų koncentracijos pasiskirstymo tarp oro ir vandens faktorius; $C_{d.t.}$ – cheminių teršalų kiekis dirvožemio tirpale, $kg \cdot m^{-3}$.

Daugiausia pernašos į augalus modelių skirta nagrinėti organinius teršalus [Fieger and Ernst, 1995; Trapp and Matthies, 1995; Hung and Mackay, 1997], nes SM pernašai ir kaupimuisi augaluose įvertinti trukdo SM, kaip maistinių medžiagų augalui, būtinumas. Be to, organinių teršalų kaupimąsi galima įvertinti pagal organinių teršalų koncentracijos pasiskirstymo tarp oktanolio ($C_8H_{17}OH$) ir vandens pusiausvyros faktorius. SM šis koeficientas turi mažiau reikšmės, todėl būtini SM pernašą į augalą ir pačiame augale įvertinantys faktoriai, pvz., pernašos ir translokacijos faktoriai.

1.5. Pirmojo skyriaus apibendrinimas ir naujų tyrimų kryptys

Aplinkos užtaršos SM problema nėra nauja. SM tiriami pramonės taršos rajonų dirvožemiuose, maistiniuose augaluose, grūdinėse kultūrose, žmogaus organizme ir kt. Didelis dėmesys skiriamas augalams, gebantiems pasisavinti didelius SM kiekius, o taip pat augalams, turintiems fiziologinius barjerus, SM patekimui. Kita augalų kategorija susijusi su bioindikatorinėmis SM užtaršos aplinkoje savybėmis. Šiai kategorijai priklauso ir dviskilčiai sumedėję augalai (medžiai), ypač jų dalys: lapai, spygliai, žievė ir mediena. Lapai, spygliai ir žievė sukaupia SM per tokį laikotarpį, kurį sunku įvertinti, pvz., spygliai pasikeičia kas 3–4 metus, tačiau nustatyti, kurie spygliai yra seni, o kurie – nauji bei susieti juos su SM kaita aplinkoje, sudėtinga. Tuo tarpu mediena su atskirais metais susiformuojančiomis metinėmis rievėmis kaupia konkrečiais metais į medį patekusius SM. Nors SM koncentracijos medienoje tyrimai pradėti prieš keletą dešimtmečių, tačiau SM koncentracijos nustatymas atskiroje medienos rievėje ir toje rievėje sukaupta informacija apie aplinkos taršą SM

praeityje dar nėra plačiai išnagrinėtas. Tam galėjo turėti įtakos ir techniniai sunkumai paimant atskiros metinės rievės ėminius.

Tiriant SM patekimą į augalus, didelis dėmesys skiriamas dirvožemiui. Dirvožemio tipas (molio kiekis), pH, ištirpusios organinės anglies, sulfatų, chloridų ir fosfatų kiekis apibūdinami kaip didžiausią įtaką turintys veiksniai, sprendžiant SM patekimą į augalus, nes nuo jų priklauso laisvųjų metalų jonų kiekis dirvožemyje. Tokiu būdu grindžiama laisvų metalo jonų hipotezė, kuri tvirtina, kad į augalus patenka tik dirvožemyje esantys laisvieji SM jonai. Jų daugiausia yra dirvožemio tirpale arba, kitaip tariant, vandenyje tirpūs ir mainų formos SM. Šios formos dar vadinamos biologiškai (augalų) pasisavinamomis formomis. Šiais aspektais daugiausia nagrinėjami maistiniai ir ypatingai SM pasisavinantys augalai, tuo tarpu apie SM chemines formas medžių augimviečių dirvožemyje ir pernašos procesus informacijos nėra daug. Dar mažiau nagrinėjami SM pernašos iš dirvožemio į medį modeliai.

SM pernaša į medžius aktuali keliais aspektais. **Pirma**, medžiai yra ilgalaikės vegetacijos augalai, todėl per ilgą laikotarpį jie gali sukaupti nemažą kiekį SM. Išnagrinėjus SM patekimo į medžius procesus, galima gauti naudingos informacijos apie aplinkos taršą praeityje, taršos šaltinio pobūdį ir kt. Pavyzdžiui, SM koncentracija atskiroje metinėje rievėje rodo dirvožemio ir aplinkos užtaršą SM konkrečiais metais praeityje. **Antra**, dar trūksta žinių apie SM ir medžių (ir kitų augalų) ligų sukėlėjų tarpusavio ryšius. Išskiriamos net atskiros hipotezės apie SM ir ligų sukėlėjų tarpusavio ryšius ne tik didelius kiekius kaupiančiuose augaluose, bet ir tik biologinio indikatoriaus savybes turinčiuose medžiuose. Pavyzdžiui, manoma, kad SM pasižymi apsauginėmis savybėmis, kai medyje pradeda vystytis ligos sukėlėjai. **Trečia**, medžiai yra dažnai sodinami dirvožemyje, ant kurio paskleidžiamas nuotekų dumblas. Dumble yra ypač didelės Zn, Ni, Cu koncentracijos ir šie antropogeninės kilmės SM dumble dažnai esti judrūs. Tokiu atveju žinios apie SM pernašą į skirtingos rūšies medžius ir translokaciją medžio dalyse yra aktuali, vertinant SM dalį antžeminėse medžio dalyse ir dirvožemyje po tam tikro laiko, SM migravimo greitį, tikimybę SM pasiekti požeminius vandenis ir, kita vertus, įvertinant dumblo paskleidimo ant dirvožemio, kaip vieno iš dumblo tvarkymo būdo, galimybes. Nors šis dumblo tvarkymo būdas nėra naujas, tačiau, atsižvelgiant į medžių rūšis, dumblo savybes, SM translokaciją medžių dalyse, jis nėra plačiai ištirtas. Trūksta informacijos apie skirtingų medžių rūšių gebėjimą kaupti skirtingus SM, dirvožemio ir dumblo savybių įtaką SM pernašai; be to, nepavyko surasti išsamių rezultatų apie SM kaupimosi nagrinėtuose medžiuose tyrimus lauko sąlygomis.

Apžvelgus literatūros šaltinius, nuspręsta šiame darbe išnagrinėti SM pernašos iš dirvožemio į medį ir kaupimosi jame ypatybes: metinėse rievėse, atskirtose skirtingais būdais; paprastoje pušyje (*Pinus sylvestris* L.) ir karpotame berže (*Betula pendula* Roth), kaip labiausiai vidutinio klimato regionuose paplitusiuose medžiuose; skirtingoms medžių rūšims augant dumblu patręštame dirvožemyje; ligos pažeistoje pušyje. Vienas iš darbo

uždavinių yra, remiantis gautais rezultatais, suformuoti SM pernašos iš dirvožemio į medį matematinį modelį.

2. EKSPERIMENTINIŲ TYRIMŲ METODIKOS

Šiame skyriuje pateikiamos atliktų eksperimentinių tyrimų metodikos. Tai SM koncentracijų tyrimai dirvožemyje, subrendusiuose medžiuose ir medžių sodinukuose, pagrindinių dirvožemio savybių tyrimai. Toliau pateikiami darbe pritaikyti statistinės analizės metodai ir SM pernašos iš dirvožemio į medžius bei translokacijos medyje faktoriai. SM bendrųjų koncentracijų tyrimai medžiuose ir dirvožemyje atlikti VGTU Aplinkos apsaugos ir darbo sąlygų laboratorijoje. Judrios ir potencialiai judrios SM formos, dirvožemio savybės (ištirpusios organinės anglies, chlorido ir sulfato jonų koncentracijos, Al koncentracija) nustatytos bendradarbiaujant su Norvegijos specialistais – **Norvegijos gamtos mokslų universitete** pagal šiame universitete dažniausiai taikomas metodikas, palyginamieji SM matavimai medienoje atlikti **Mikkeli politechnikos institute** Suomijoje.

Grybus pušies medienoje nustatė **Botanikos instituto Fitopatogeninių mikroorganizmų laboratorijos specialistai** vykdant bendrą Lietuvos valstybinio mokslo ir studijų fondo remtą projektą „Radionuklidai ir sunkieji metalai grybinių ligų ir puvinių pažeistose pušyse".

Dirvožemio tipai pagal senąją ir naująją Lietuvos dirvožemių klasifikaciją nustatyti Geologijos tarnyboje su dirvožemio klasifikacijos specialiste **p. Virgilija Gregorauskiene**.

Ištirti SM pernašą iš nuotekų dumblu patręšto dirvožemio (gamybinė Panevėžio miesto nuotekų dumblo utilizavimo aikštelė, Panevėžio raj. Taruškų girininkijos Gitėnų miško kirtavietėje) į pušies, beržo ir juodalksnio sodinukus pasiūlė **dr. Valentinas Kadūnas** (Geologijos ir geografijos institutas).

Eksperimentinių tyrimų metodai pateikti šiose mokslinėse publikacijose [Baltrėnaitė and Butkus, 2007a; Butkus and Baltrėnaitė, 2007b; Baltrėnaitė et al., 2006; Baltrėnaitė et al., 2005a; Baltrėnaitė and Butkus, 2005b; Baltrėnaitė and Butkus, 2004a; Baltrėnaitė and Butkus, 2004b; Baltrėnaitė et al., 2004c; Butkus et al., 2004d; Baltrėnaitė ir Butkus, 2003; Butkus et al., 2002a, Baltrėnaitė ir Butkus, 2002b] darbuose, paskelbtuose mokslinėje spaudoje ir šiuo metu rengiamuose spaudai.

2.1. Padidintos taršos regionų parinkimas medžių ir dirvožemio tyrimams

Dideli sunkiųjų metalų kiekiai šlapioje ir sausoje formoje patenka į miškų ekosistemas iš lokalių ar tolimesnių atmosferos taršos šaltinių. Net 2–3 kartus daugiau teršiančių medžiagų, kurios pernešamos kartu su oro masėmis, nusėda miškuose negu atvirose teritorijose. Dideli augalijos, ypač miškų plotai, yra netoli intensyvių transporto kelių ir didelės urbanizacijos plotuose. Medis yra miško ekosistemos komponentas, kurio

segmentuose kaupiasi sunkieji metalai. Medžiai yra biologiniai sunkiųjų metalų bioindikatoriai, galintys užregistruoti metinėse rievėse buvusias sunkiųjų metalų koncentracijas aplinkoje. Tai leidžia nustatyti aplinkos užtaršos sunkiaisiais metalais tendencijas ir nustatyti taršos šaltinius.

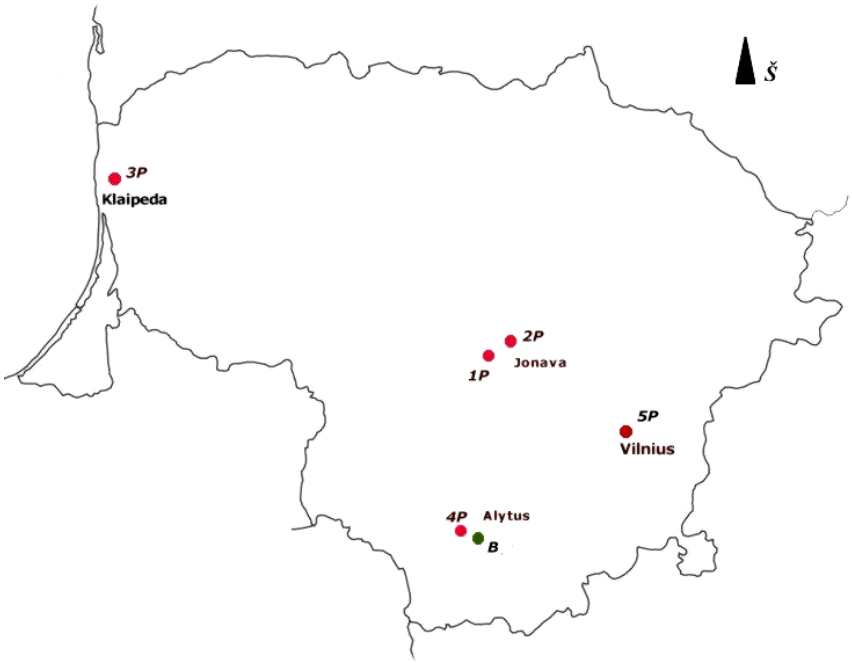
Nagrinėjant metines medienos rieves kaip aplinkos užtaršos sunkiaisiais metalais monitorius, yra keletas aspektų, dėl kurių galimos paklaidos: sezoninė sunkiųjų metalų koncentracijos kaita rievėse; vanduo, pernešantis sunkiuosius metalus, gali prasisunkti į kelias artimiausias jaunesniosios medienos metines rieves; radialinė sunkiųjų metalų pernaša per jaunesniosios medienos metines rieves. Nors dendrochemijos pritaikymas gali būti ribotas, dėl minėtų procesų galinčios atsirasti paklaidos nekliudo nustatyti aplinkos užtaršos sunkiaisiais metalai tendencijų.

Disertaciniame darbe pritaikyti esantys ir suformuoti nauji eksperimentinių tyrimų metodai, siekiant palyginti skirtingos užtaršos Lietuvos regionuose augusių medžių (pušų ir beržo) medienos rievėse susikaupusius pagrindinius SM (Cr, Cu, Mn, Zn, Ni ir Pb).

Ėminių ėmimo vietų parinkimas ir apibūdinimas

Tyrimams pasirinkti 2 rūšių medžiai: paprastoji pušis (*Pinus sylvestris* L.) ir karpotasis beržas (*Betula pendula* Roth). Šie medžiai parinkti todėl, kad lyginant su kitomis medžių rūšimis užima didžiausius plotus. Pušynai yra labiausiai Lietuvoje paplitę spygliuočiai, užimantys 38,1 % Lietuvos miškų plotų (apie 700 tūkst. ha), o beržai – labiausiai paplitę lapuočiai – apie 19,9 % (apie 375 tūkst. ha).

Tyrimams parinkti 6 medžiai: 5 pušys ir 1 beržas, augę skirtingos aplinkos užtaršos SM sąlygomis. Dvi pušys (1P ir 2P) augo Jonavos rajone, Ruklos–Gaižiūnų kariniame poligone, viena (3P) – Klaipėdos rajone, Kairių karinio poligono teritorijoje; pušis ir beržas (4P ir B) – 10 km atstumu nuo Alytaus miesto centro; (5P) – Vilniaus rajone, Neries regioniniame parke, Paaliosios kaimo apylinkėse. Medžių augimvietės pavaizduotos 2.1 paveiksle. Pušys 1P, 2P ir 3P buvo nukirstos 2002 m. rudenį, pušis 4P ir beržas B – 2001 m. žiemą, o 5P – 2004 m. žiemą. Rudens ir žiemos periodai buvo pasirinkti dėl mažesnio biologinio aktyvumo medžiuose.



2.1 pav. Pušų ir beržų augimvietės: 1P, 2P, 3P, 4P, 5P – pušys; B – beržas

Toliau pateikiamas kiekvieno medžio augimvietės apibūdinimas. Aprašant dirvožemio tipą pirma pateikiamas dirvožemio tipas pagal senąją dirvožemio klasifikaciją (TDV–96), o skliaustuose – lietuviškas bei lotyniškas dirvožemio tipo pavadinimai pagal naująją dirvožemių klasifikaciją (LTDK–99).

a) **Pušų 1P ir 2P augimvietė** yra Ruklos–Gaižiūnų karinis poligonas (Jonavos rajonas). Viena pušis (1P) buvo 16 m aukščio, 44 metų amžiaus ir 0,4 m skersmens (1 m aukštyje), kita – (2P) – 15 m aukščio, 31 metų amžiaus ir 0,35 m skersmens (1 m aukštyje). 1P augo netoli ežero, kuris ypač 1940–1990 metų laikotarpiu buvo aktyviai naudojamas karinėms pratyboms. Šioje vietoje dirvožemis yra velėninis jaurinis glėjiškas (glėjiškas jauražemis (*Gleyic Podzol*)). 2P augimvietės buvo netoli pelkės, 6 m atstumu nuo kariniams tikslams naudojamo kelio. Šio medžio augimvietėje dirvožemis velėninis jaurinis glėjiškas (glėjiškas jauražemis (*Gleyic Podzol*)).

   Vidutinė metinė temperatūra šiame regione +6 °C. Didžiausias žemės įšalimo gylis 1,25 m. Vyraujantis vėjas – pietvakarių. Vidutinis metinis kritulių kiekis 590 mm [Lietuvos hidrometeorologijos tarnyba, 2006].

b) **Pušies 3P augimvietė** buvo – Kairių karinis poligonas (Klaipėdos rajonas). Tyrimui pasirinkta 15 m aukščio, 32 metų amžiaus ir 0,3 m skersmens (1 m aukštyje) pušis. 3P augo netoli mažosios šaudyklos, 1 m atstumu nuo kulkų kritimo vietos. Vidutinė metinė temperatūra šiame regione – +6,9 °C. Didžiausias žemės įšalimo gylis – 1,10 m. Vyraujantis vėjas – vakarų. Vidutinis metinis kritulių kiekis 700 mm [Lietuvos

hidrometeorologijos tarnyba, 2006]. Dirvožemis velėninis jaurinis (pajaurėjęs smėlžemis (*Albic Arenosol*)).

c) **Pušies 4P ir beržo 1B augimvietė** buvo Pietų Lietuva (10 km į pietus nuo Alytaus miesto). Abu medžiai yra apie 30 m aukščio, 0,4 m skersmens (1 m aukštyje), 55 metų amžiaus. Vidutinė metinė temperatūra šiame regione +6,0°C. Vyraujantis vėjas – vakarų, vidutinis jo greitis 4,2 $m \cdot s^{-1}$. Vidutinis metinis kritulių kiekis 610 mm [Lietuvos hidrometeorologijos tarnyba, 2006]. Dirvožemis šioje vietoje velėninis jaurinis (pajaurėjęs išplautžemis (*Albic Luvisol*)).

d) **Pušies 5P augimvietė** buvo Neries regioniniame parke, Paaliosios kaimo apylinkėse. Pušis buvo 13 m aukščio, 22,5 cm skersmens (1 m aukštyje), apie 66 metų amžiaus. Be to, vizualiai nustatyta, kad ši pušis yra pažeista Lietuvoje paplitusio puvinio sukėlėjo – šakninės pinties (*Heretobasidion annosum* (Fr.) Bref.). Pušis parinkta kartu su Botanikos instituto specialistais atsižvelgiant į šiuos išorinius pušies požymius:

- ypatingai skurdi laja – reta, netolygus vainikas, o viršutinė pušies vainiko dalis visiškai nunykusi (2.2 pav. a));

a) **b)**

2.2 pav. Parinktos pušies (*Pinus sylvestris L.*) laja (a) ir ne vienodos spalvos spygliai (b)

- nukritusių spyglių spalva nėra vienoda, pastebėti rausvi dryželiai, o dar augantys spygliai pageltę. Tai yra grybinių ligų požymis (2.2 pav. b));

2.3 pav. Potencialus grybinių ligų sukėlėjų šaltinis – seno kirtimo liekana (kelmas)

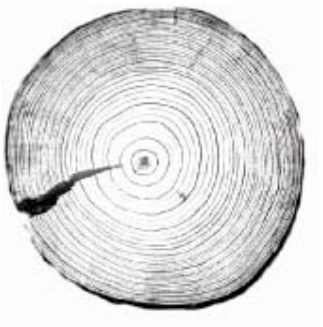
- 70 cm į pietryčius nuo išrinktosios pušies pastebėta seno kirtimo liekana – kelmas, kuris yra potencialus grybinių ligų sukėlėjų šaltinis (2.3 pav.).

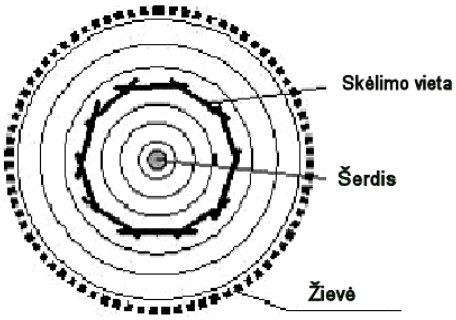
Pagal defoliacijos ir dechromacijos požymius, pasirinkta pušis priskirtina 1 pažeidimo klasei. Dirvožemis šioje vietoje velėninis jaurinis (paprastasis išplautžemis (*Haplic Luvisol*)). Vyraujantis vėjas – vakarų, vidutinis metinis kritulių kiekis – 500–700 mm [Lietuvos hidrometeorologijos tarnyba, 2006].

Medienos ir dirvožemio ėminių ėmimas ir fizikinis paruošimas

Medienos ir žievės ėminių ėmimas nukertant medį

Imant medienos ėminius iš nukirsto medžio kamieno, pirmiausia išpjauti trys 5 cm storio medienos ritiniai trijuose kamieno aukščiuose – 1 m nuo žemės, ½ medžio aukščio ir ¾ medžio aukščio. Vėliau medienos ritiniai buvo šlifuojami, kad išryškėtų metinės rievės. Atskyrus žievės sluoksnį, ritiniai buvo suskaldyti kas 2 metines rieves ir tik atskirais atvejais – kas 3–5 rieves (2.4 pav.).





a) **b)**

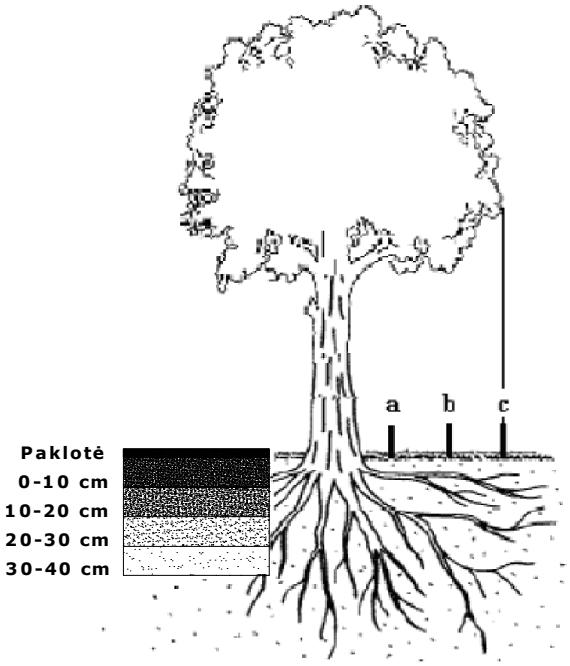
2.4 pav. Sumedėjusio augalo rievių žymėjimo (a) ir atskyrimo (b), naudojant kaltus, schemos

Metinių rievių atskėlimui buvo naudoti modifikuoti kaltai–skeltuvai. Iš ritinių atskeltų skalų suformuoti bandiniai buvo 2 h džiovinami 105–110 °C temperatūroje ir 2 h deginami iki pelenų mufelinėje deginimo krosnyje SNOL–I5 480°C temperatūroje. Toliau ėminiai paruošti SM analizei šlapiosios ekstrakcijos metodu (žr. 2.4 poskyrį).

Dirvožemio ėminių ėmimas

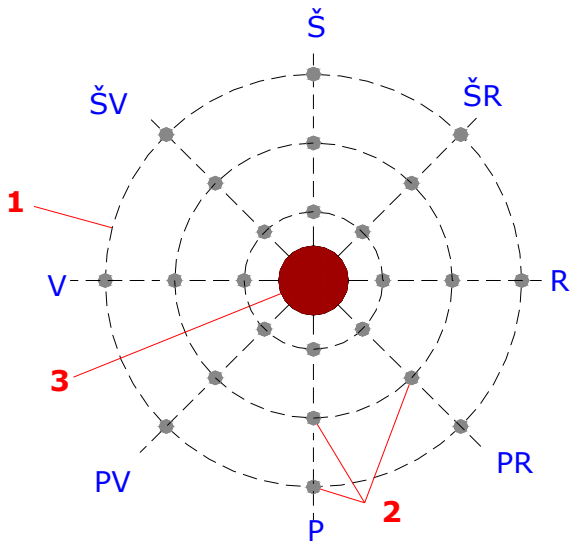
Dirvožemio ėminiai buvo imami po visų tirtų medžių lajomis. Dirvožemio ėminiai buvo iš 0–40 cm gylio, kas 10 cm. Dirvožemio paviršius visose tirtose vietose buvo horizontalus, dirvožemio struktūra nepažeista. Dirvožemio ėminiams imti naudotas 170 mm skersmens ir 100 mm aukščio metalinis žiedas, kuris įkalamas į žemę, o iš apačios žemė atkertama su kastuvu.

Dirvožemio ėminiai buvo imami iš trijų zonų: pirmoji zona (2.5 pav. a) – zona tarp kamieno ir pirmojo apskritimo ribų; antroji zona (2.5 pav. b) – zona tarp 1-ojo ir 2-ojo apskritimų; trečioji zona (2.5 pav. c) – zona tarp 2-ojo ir 3-ojo apskritimų, kuri sutampa su lietaus nuo medžių lašėjimo riba.



2.5 pav. Dirvožemio ėminių ėmimo zonos po medžio laja: a) pirmoji zona; b) antroji zona; c) trečioji zona

Dirvožemio ėminiai buvo paimti pasaulio šalių kryptimis ir pagal dirvožemio vertikalųjį profilį (2.6 pav.).



2.6 pav. Dirvožemio ėminių ėmimo schema (1 – medžio lajos ribos; 2 – dirvožemio ėminių vietos; 3 – medžio kamienas)

Po kiekvieno medžio laja paimta po 48 dirvožemio ėminių. Vėjo kryptimi dirvožemio ėminiai imti 0–40 cm gylyje, o likusiomis kryptimis – 0–20 cm. Paimti dirvožemio ėminiai buvo atvežami į laboratoriją polietileniniuose maišeliuose. Vėliau ėminiai buvo džiovinti 80–100 ^{o}C, sumalti ir persijoti per 2 mm skersmens akučių plastikinį sietą. Toliau ėminiai paruošti SM analizei šlapiosios ekstrakcijos metodu (žr. 2.4 poskyrį).

2.2. Sunkiųjų metalų nustatymas nuotekų dumble ir medžių sodinukuose

Nuotekų valymo įrenginiuose susikaupusio nuotekų dumblo, dėl didelio jame esančių SM kiekio, negalima naudoti tiesioginiam dirbamų laukų tręšimui. Didėjantis besikaupiančio dumblo kiekis kelia ekologinių ir ekonominių problemų, todėl būtina ieškoti naujų vietų dumblo saugojimui.

Sprendžiant nuotekų dumblo tvarkymo problemą Panevėžio mieste, 1998 m. Panevėžio rajono Taruškų girininkijoje Gitėnų miško 2 ha kirtavietėje įrengta gamybinė aikštelė, kurioje paskleista 600 tonų Panevėžio miesto gamybinio nuotekų dumblo (2–3 cm storio sluoksniu). Dumblas susidarė Panevėžio nuotekų valykloje valant pramonines nuotekas. Į valyklą patekdavo nuotekos iš įvairių Panevėžio miesto pramonės įmonių, iš kurių didžiausia SM tarša buvo būdinga metalų apdirbimo ir elektrotechnikos gamykloms.

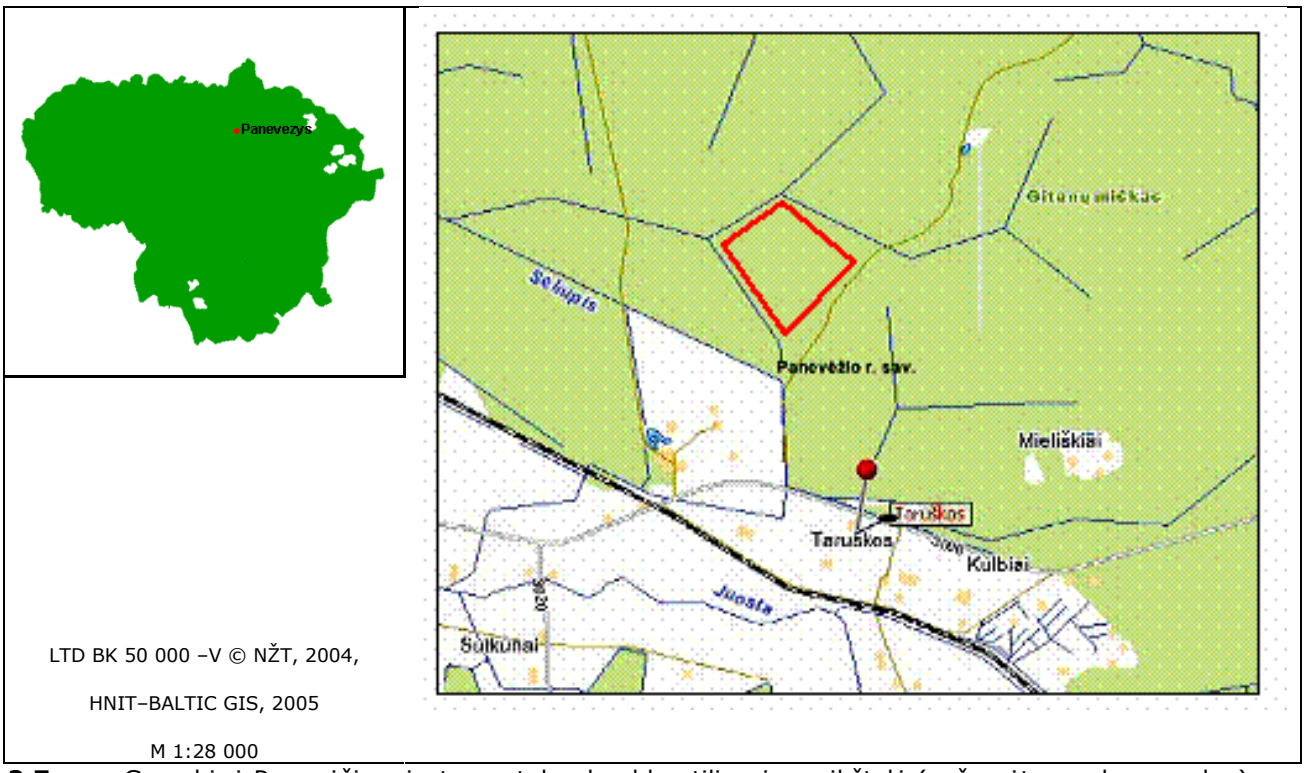
1999 m. šioje aikštelėje pasodinti paprastųjų pušų (*Pinus sylvestris* L.) ir karpotųjų beržų (*Betula pendula* Roth) sodinukai, o juodalksniai (*Alnus glutinosa* (L.) Gaertn) užaugo natūraliai.

Šio tyrimo tikslas – palyginti Lietuvoje paplitusių medžių sodinukų – paprastosios pušies (*Pinus sylvestris* L.), karpotojo beržo (*Betula pendula* Roth) ir juodalksnio (*Alnus glutinosa* (L.) Gaertn.) savybes kaupti SM iš nuotekų dumblo ir įvertinti šių medžių biologines SM kaupimo savybes.

Ėminių ėmimo vietos apibūdinimas

Gamybinė aikštelė, kurioje buvo paskleistas dumblas ir pasodinti medžių sodinukai, pavaizduota 2.7 paveiksle.

Tiriamoje teritorijoje vyrauja dugninės morenos vandensparinės priemolio–priesmėlio uolienos, sudarančios apie 4–13 m storio sluoksnį, todėl miškai šioje apylinkėje yra užpelkėję. Tiriamos teritorijos dirvožemį sudaro silpnai susiskaidžiusi 20–25 cm miško paklotė (aukštesnėse miško vietose), o žemesnėse vietoje – 0,5–0,75 m storio žemapelkių tipo silpnai susiskaidžiusi durpė, kurios apatinėje dalyje yra apie 70 % molingos frakcijos priemaišos, o viršutinėje – miško paklotės ir medienos pjuvenų sluoksnis. Durpėje organinės medžiagos kiekis joje svyruoja nuo 32 iki 40 % [Katinas *et al.,* 2002].



2.7 pav. Gamybinė Panevėžio miesto nuotekų dumblo utilizavimo aikštelė (pažymėta raudona spalva) Panevėžio raj. Taruškų girininkijos Gitėnų miško kirtavietėje

2.1 lentelė. Sunkiųjų metalų koncentracijos Panevėžio miesto pramoninių nuotekų dumble ir foninės koncentracijos miško kirtavietėje

SM	Koncentracija paskleistame pramoninių nuotekų dumble, mg·kg^{-1} [Katinas *et al.*, 2002]	Foninės SM koncentracijos kirtavietės dirvožemyje, mg·kg^{-1}[Katinas *et al.*, 2002]
Mn	224–572	302
Zn	383–538	5,2
Cu	118–161	4,4
Ni	33–45	6,2
Cr	60–100	22,9
Pb	597–1421	14,9

2.1 lentelėje pateiktos SM koncentracijos Panevėžio miesto pramoninių nuotekų dumble, kuris buvo paskleistas 1999 m. Taruškų girininkijos Gitėnų miško kirtavietėje bei foninės SM koncentracijos buvusios kirtavietėse dirvožemyje.

Dirvožemio ir medienos ėminių ėmimas ir fizikinis paruošimas

Medienos ir dirvožemio ėminiai buvo imti 2005 m. spalio mėn. keturiose gamybinės aikštelės vietose ir už gamybinės aikštelės ribų (200 m) – kontrolei.

Medžių sodinukų ėminių ėmimas

Kiekvienoje vietoje išrauta po vieną 6 metus dumblu patręštame dirvožemyje augusį pušies, beržo ir juodalksnio sodinuką. Už gamybinės aikštelės ribų išrauti pušies, beržo ir juodalksnio sodinukai panaudoti tyrime kaip foniniai su dumblu nesumaišytame dirvožemyje išaugę medžiai.

Medžių sodinukai buvo nuplauti vandeniu ir palikti džiūti kambario temperatūroje. Nuo kiekvieno sodinuko buvo nuskabyti visi spygliai ir lapai, atpjautos šakutės, atskirtos smulkios šaknelės (Ø < 3 mm) ir stambiosios šaknys (Ø > 3 mm). Po to visos medžio dalys sumaltos *Clatronic* firmos malimo prietaisu.

Dirvožemio ėminių ėmimas

Dirvožemio ėminiai buvo paimti iš 0–40 cm gylio kas 10 cm, praėjus 6 metams po medžių pasodinimo. Kiekvienoje tyrimo vietoje paimti 3 dirvožemio ėminiai, kurie tarpusavyje sumaišyti suformuojant sudėtinį ėminį. Dirvožemio ėminiams imti naudotas 170 mm skersmens ir 100 mm aukščio metalinis žiedas, kuris įkalamas į žemę, o iš apačios žemė atkertama su kastuvu. Prieš džiovinimą, dirvožemio ėminiai buvo laikomi +4 ^{o}C temperatūroje. Vėliau ėminiai buvo džiovinami +40 ^{o}C dvi dienas, sumalti ir persijoti per 2 mm skersmens akučių plastikinį sietą.

2.3. Dirvožemio savybių nustatymas

Dirvožemio savybės yra labai svarbios nagrinėjant SM judėjimą dirvožemyje ir tiriant jų patekimą į augalus. Ypač svarbūs yra dirvožemio molio kiekis, ištirpusios organinės anglies kiekis, dirvožemio tirpalo pH, chloridų ir sulfatų koncentracija ir kt.

Pagrindinės dumblu patręšto dirvožemio savybės (ištirpusios organinės anglies kiekis dirvožemyje, pH, jonų koncentracijos) buvo nustatytos Norvegijos Gamtos mokslų universiteto Dirvožemio darbo grupės tiriamojoje laboratorijoje pagal šioje laboratorijoje dažniausiai taikomas metodikas, smėlio ir molio kiekis – Lietuvos Agrochemijos tyrimo laboratorijoje, o organinės medžiagos kiekis ir pH vyresnių medžių augimviečių dirvožemiuose – VGTU Aplinkos apsaugos ir darbo sąlygų laboratorijoje.

Tirpalo dirvožemio savybėms nustatyti paruošimas

2 l dejonizuotu vandens ištirpiname 0,20 g KNO_3. Į indelius atsveriame po 2,5 g kiekvieno dirvožemio ėminio susmulkinto iki 2 mm smulkumo ir sumaišome su 25 ml paruošto KNO_3 tirpalo. Indeliai užkemšami, pakratomi ir įdedami į maišymo mašiną (12 apsisukimų per minutę) 24 h maišyti. Po to mėginiai dedami į *LabofugeM, Heraeus* (3000 apsisukimų per minutę) firmos centrifūgą (2.8 pav.) 20 min centrifūguoti.

2.8 pav. *LabofugeM, Heraeus* (3000 apsisukimų per minutę) firmos centrifūga Norvegijos gamtos mokslų universitete

Vėliau mėginiai filtruojami per 0,45 μm akučių dydžio *Minisart, Sartorius* firmos filtrus ir perpilami į analizei tinkamus indelius. Kiekvieno dirvožemio ėminio paruošiama po du mėginius analizei. Tokiu pačiu būdu paruošiami ir 5 tuštieji ėminiai.

Dirvožemio tirpalo pH nustatymas

Paimame po 2 ml kiekvieno dirvožemio tirpalo ir su prietaisu *Orion ph-meter model SA 720, ross combination electrode* matuojamas dirvožemio pH.

Dirvožemio ištirpusios organinės anglies nustatymas

Paimame po 2,5 ml kiekvieno dirvožemio tirpalo, praskiedžiama 2 ml dejonizuoto vandens.

2.9 pav. *Shimadzu* firmos anglies analizatorius *TOC-V CPN* Norvegijos gamtos mokslų universitete

Dirvožemio tirpale ištirpusios anglies kiekis nustatomas su *Shimadzu* firmos anglies analizatoriumi *TOC-V CPN* (2.9 pav.). Prietaisas skirtas bendros, neorganinės, ištirpusios anglies kiekiui dirvožemyje nustatyti. Prietaiso matavimo ribos – 0–25 000 $mg \cdot l^{-1}$ (bendrosios anglies kiekiui dirvožemyje); 0–3 000 $mg \cdot l^{-1}$ (neorganinei angliai dirvožemyje). Anglies aptikimo ribos – 50 µg/l. Matavimo laikas – 3 min bendrai angliai dirvožemyje, 4 min – neorganinei angliai dirvožemyje.

Dirvožemio sulfatų ir chloridų nustatymas

Paimame po 10–15 ml kiekvieno dirvožemio tirpalo.

2.10 pav. *Zellweger analytes* firmos prietaisu *IC5000 Ion chromotograph, XYZ autosampler ASX-500* Norvegijos gamtos mokslų universitete

Jonų koncentracija dirvožemio tirpale nustatoma *Zellweger analyties* firmos prietaisu *IC5000 Ion chromotograph, XYZ autosampler ASX-500* (2.10 pav.)

Molio kiekis dirvožemyje

Molio kiekis dirvožemio ėminiuose nustatytas Lietuvos žemdirbystės instituto Agrocheminių tyrimų centre pagal ISO 11277 *Dirvožemio kokybė – Dalelių dydžio pasiskirstymas mineralinėje dirvožemio dalyje nustatymas – Metodas taikant sijojimą ir sedimentaciją* (Soil quality – Determination of particle size distribution in mineral soil material – Method by sieving and sedimentation).

Organinės medžiagos kiekis dirvožemyje

Organinės medžiagos kiekis dirvožemyje nustatytas deginimo būdu, t.y. svorio netekimu deginant dirvožemio bandinį. Kiekvieno dirvožemio ėminio atsverta po 300 g ir dviem etapais po 2 h džiovinta krosnyje 105°C temperatūroje. Po džiovinimo dirvožemio bandiniai pasverti. Po to, dirvožemio bandiniai deginti 5 h 550 ^{o}C temperatūroje. Po deginimo bandiniai vėl pasverti. Organinės medžiagos kiekis bandinyje lygus bandinio masių prieš ir po deginimo skirtumui.

2.4. Sunkiųjų metalų koncentracijų nustatymas dirvožemyje ir medyje

Dirvožemyje ir medienoje tirti šeši sunkieji metalai – Zn, Mn, Ni, Pb, Cu ir Cr. Tai svarbiausi transporto, šiluminių katilinių išmetami SM, o taip pat pagrindiniai nuotekų dumblo sudėtiniai elementai.

Tyrimų tikslas – įvertinti medžių gebėjimą kaupti SM, esant įvairiai dirvožemio užtaršai, išmatuoti SM koncentracijas medienoje ir dirvožemyje bei nustatyti SM pernašą iš dirvožemio į medį.

Sunkiųjų metalų nustatymas dirvožemyje

Sunkiųjų metalų bendrosios formos

SM koncentracijos nustatymas naudojant karališkąjį vandenį (*aqua regia*) ($HCl:HNO_3$ 3:1). Karališkajam vandeniui pagaminti naudojamos HNO_3 (65 %) ir HCl (37 %) rūgštys. Sumaišoma 300 ml HNO_3 rūgšties su 900 ml HCl rūgštimi. Gautas *agua regia* tirpalas paliekamas 24 h ataušti. Atsveriama po 2 g iki < 2 mm dydžio sumalto dirvožemio. Į kiekvieną dirvožemio bandinį įlašinama 4 kartus po 5 ml karališkojo vandens ir dirvožemis gerai suplakamas. Indai užkemšami stikliniais indeliais (*angl. finger-cooler*), į kuriuos pripilama vandens. Tokiu būdu visi iš dirvožemio bandinių susidarę garai susikondensuoja ant indelių paviršiaus ir nuteka atgal į bandinį (2.11 pav.).

2.11 pav. Dirvožemio bandinių ruošimas sunkiųjų metalų bendrosioms koncentracijoms nustatyti, naudojant karališkąjį vandenį

Bandiniai paliekami 24 h, 2–3 kartus pakratant. Vėliau bandiniai kaitinami 2 h apie 80-90 ^{o}C temperatūroje. Po to stikliniai indeliai nuimami, dejonizuotu vandeniu nuplaunant nuo jų susikondensavusią lakiąją bandinio dalį atgal į bandinį. Toliau bandiniai padedami ant

kaitinimo plokštės ir džiovinami 70°C laipsnių temperatūroje, kol iš bandinių išgaruos visas vanduo. Išgaravus vandeniui į kiekvieną bandinį įpilama po 2,5 ml 2M HNO_3 tirpalo ir indai, užkimšti stikliniais indais kondensatui surinkti, pašildomi, kad geriau ištirptų ant sienelių nusėdusios dirvožemio dalelės. Nuėmus stiklinius indus ir nuplovus nuo jų susidariusį kondensatą į kiekvieną dirvožemio mėginį pripilama po 23 ml dejonizuoto vandens. Mėginiai pakratomi ir perfiltruojami per *Schleicher&Schuell* firmos 125 mm skersmens bepelenius filtrus (*589*[3] *blue ribbon ashless*). Gautame tirpale nustatomos bendrosios SM koncentracijos.

SM bendrosios koncentracijos nustatymas dirvožemį mineralizuojant. Pasveriama po 0,2 g kiekvieno dirvožemio ėminio ir suberiama į mineralizavimo indelius. Įlašinama po 1,5 ml HNO_3 (65 %) ir 1,5 ml HCl (37 %) ir 31 min mineralizuojama Milestone firmos mineralizatoriuje ETHOS (2.12 pav.).

2.12 pav. Milestone firmos mineralizatorius ETHOS Vilniaus Gedimino technikos universiteto Aplinkos apsaugos instituto Aplinkos apsaugos ir darbo sąlygų laboratorijoje

Gautas tirpalas supilamas į 50 ml talpos kolbas ir praskiedžiamas dejonizuotu vandeniu iki 50 ml žymės.

SM bendrosios koncentracijos nustatymas šlapiosios ekstrakcijos metodu. 30 g dirvožemio bandiniai kaitinami 2 h 100 °C laipsnių temperatūroje, kad išgaruotų jame esanti drėgmė. Po to, bandiniai atvėsinami iki kambario temperatūros ir atsveriama kiekvieno bandinio po 25 g. Toliau bandiniai kaitinami 3 h 450 °C temperatūroje, kad sudegtų dirvožemyje likę organiniai junginiai. Po to, bandiniai, sumaišyti su 100 ml 20 % azoto rūgštimi (HNO_3), 15 min virinami ant elektrinės plytelės termiškai atspariame stikliniame inde traukos spintoje. Dar karštas tirpalas filtruojamas ir atskiedžiamas 2 % azoto rūgštimi

(HNO_3) 100 ml talpos inde iki 100 ml žymės. Tokiu pačiu būdu paruošiami ir 5 tuštieji mėginiai.

Sunkieji metalai dirvožemio tirpale

2 l dejonizuoto vandens ištirpiname 0,20 g KNO_3. Atsveriame po 2,5 g kiekvieno iki 2 mm smulkumo susmulkinto dirvožemio ėminio ir subėrus į indelius ir sumaišome su 25 ml paruošto KNO_3 tirpalo. Indeliai užkemšami, pakratomi ir įdedami į maišymo mašiną (12 apsisukimų per minutę) 24 h maišyti. Po to mėginiai dedami į *LabofugeM, Heraeus* (3000 apsisukimų per minutę) firmos centrifūgą (2.1 pav.) 20 min centrifūguoti. Vėliau mėginiai filtruojami per 0,45 μm akučių dydžio *Minisart, Sartorius* firmos filtrus ir perpilami į analizei tinkamus indelius. Kiekvieno dirvožemio ėminio paruošiama po du mėginius analizei. Tokiu pačiu būdu paruošiami ir 5 tuštieji bandiniai.

Sunkiųjų metalų potencialiai judrios formos

28 ml HNO_3 (65 %) ištirpiname 2 l dejonizuoto vandens. Į indelius atsveriame po 2,0 g dirvožemio ėminio, susmulkinto iki 2 mm smulkumo ir sumaišome su 20 ml paruošto HNO_3 tirpalo. Indeliai užkemšami, pakratomi ir įdedami į maišymo mašiną (12 apsisukimų per minutę) 24 h maišyti. Po to mėginiai dedami į *LabofugeM, Heraeus* (3000 apsisukimų per minutę) firmos centrifūgą (2.1 pav.) 20 min centrifūguoti tam, kad kuo daugiau dalelių nusėstų ant dugno ir būtų lengviau filtruoti. Vėliau mėginiai filtruojami per 0,45 μm akučių dydžio *Minisart, Sartorius* firmos filtrus ir perpilami į analizei tinkamus indelius. Kiekvieno dirvožemio ėminio paruošiama po du mėginius analizei. Tokiu pačiu būdu paruošiami ir 5 tuštieji bandiniai.

Sunkiųjų metalų nustatymas medžiuose

Sunkiųjų metalų šaknyse, medienoje, žievėje ir šakose nustatymas

Kiekvieno šaknų/medienos/žievės/šakų bandinio atsveriama po 0,5 g, sumaišoma su 8 ml HNO_3 (65 %) ir 2 ml H_2O_2 (30 %), supilama į specialius indelius ir įdedama į Milestone firmos mineralizatorių ETHOS (2.15 pav.), kuriame mineralizuojame 30 min. Gauti tirpalai supilami į 50 ml talpos kolbas ir praskiedžiami dejonizuotu vandeniu iki 50 ml žymės. Tokiu pačiu būdu paruošiami ir 5 tuštieji mėginiai.

Sunkiųjų metalų lapuose ir spygliuose nustatymas

Kiekvieno spyglių/lapų bandinio atsveriama po 0,5 g, sumaišoma su 7 ml HNO_3 (65 %) ir 2 ml H_2O_2 (30 %) ir įdedama į Milestone firmos mineralizatorių ETHOS, kuriame

mineralizuojame 20 min. Gauti tirpalai supilami į 50 ml talpos kolbas ir praskiedžiami dejonizuotu vandeniu iki 50 ml žymės. Tokiu pačiu būdu paruošiami ir 5 tuštieji mėginiai.

Sunkiųjų metalų medienoje ir žievėje nustatymas šlapiosios ekstrakcijos metodu

Iš medienos ir žievės pelenų paruošiami 1,0 g masės bandiniai. Kiekvieno bandinio pelenai suberiami į termiškai atsparų stiklinį indą ir laikomi 24 h, užpylus 100 ml 20 % azoto rūgšties (HNO_3). Jei pelenai pilnai neištirpsta, gautas tirpalas 15 min pakaitinamas ant elektrinės plytelės traukos spintoje. Tirpalas filtruojamas ir atskiedžiamas 2 % azoto rūgštimi (HNO_3) 100 ml talpos inde iki 100 ml žymės. Tokiu pačiu būdu paruošiami ir 5 tuštieji mėginiai.

2.5. Medienos metinių rievių atskyrimo metodai

Tiriant SM koncentracijas atskirose rievėse ypač svarbu kaip įmanoma sumažinti atsitiktinių, su ėminių ėmimu susijusių paklaidų galimybę. Todėl būtina pasirinkti kuo tikslesnę ėminių ėmimo metodiką.

Literatūroje gausu informacijos apie medienos ėminių ėmimą medienos fizikinėms savybėms (medienos drėgmė, metinių rievių storis) nustatyti, dendrochronologiniams ir dendroindikaciniams tyrimams, bet trūksta išsamių tyrimų apie metodus, kuriais imami medienos rievių ėminiai SM koncentracijoms nustatyti.

Šio tyrimo tikslas – palyginti SM koncentracijos matavimo tikslumą metinėse pušies rievėse, atskirtose keturiais būdais:

- **obliuojant,**
- **atskeliant „paprastaisiais" kaltais,**
- **atskeliant „lenktaisiais" kaltais,**
- **gręžiant Haglöf firmos Preslerio grąžtu.**

Medienos ėminių ėmimo vietos parinkimas

Tyrimams pasirinkta 10 km atstumu nuo Alytaus augusi pušis (4P) (žr. 2.1 skyrių).

Medienos ėminių ėmimas keturiais metodais

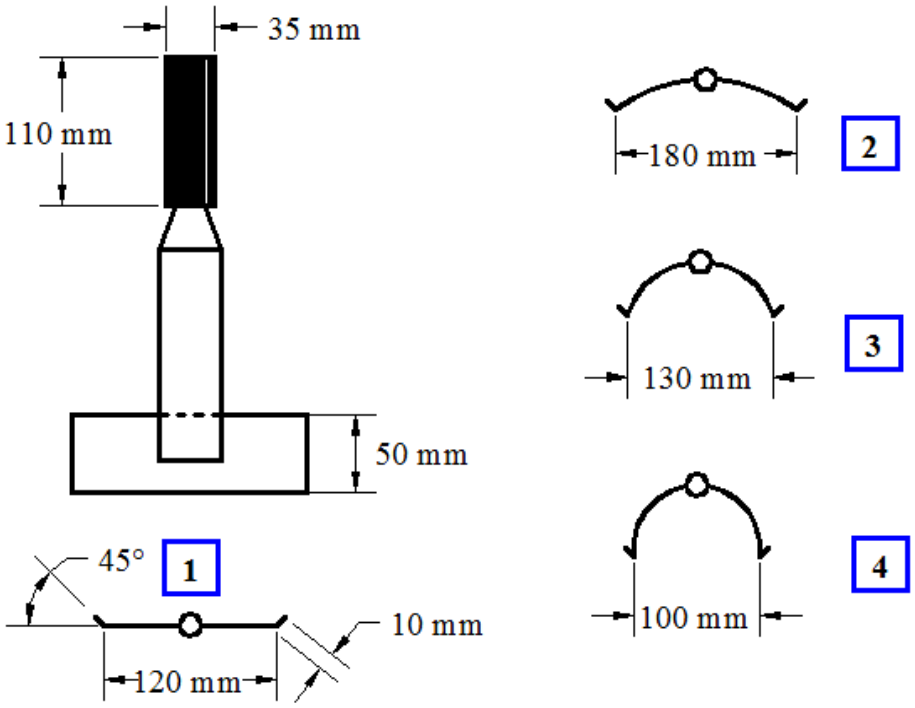
Iš pušies kamieno išpjauti keturi 5 cm storio ritiniai. Nuo kiekvieno ritinio pašalintas žievės sluoksnis. Iš kiekvieno ritinio atskirtos metinės rievės vienu iš šių keturių metodų.

Ėminių ėmimas su „paprastaisiais“ kaltais. Atskiriant metines rieves „paprastaisiais“ kaltais (2.13 pav. 1), medienos ritinys skeltas tangentine kryptimi pagal rievių ribas.

Ėminių ėmimas su „lenktaisiais“ kaltais. Metinių rievių atskyrimas „lenktaisiais“ kaltais (2.13 pav. 2, 3, 4) panašus į „paprastųjų“ kaltų taikymą. Skiriasi tik kaltų išlenkimas. Tokiu būdu jie lengviau pritaikomi prie koncentrinių rievių apskritimų ribų.

Ėminių ėmimas obliuojant. Obliavimo metu medienos rievių ėminiai suformuoti iš drožlių, gautų nuobliavus atskirą rievę.

Iš kaltais ir obliavimu atskirtų rievių suformuojami bandiniai, kurių vieno masė siekė 200–300 g.



2.13 pav. Medienos metinių rievių ėminių ėmimo prietaisai: 1 – „paprastasis“ kaltas, 2, 3, 4 – skirtingu spinduliu išlenkti „lenktieji“ kaltai

Ėminių ėmimas su Haglöf firmos Preslerio grąžtu. (Lietuvos patentas Nr. 5325, žr. 6 skyrių). Grąžtu paimtas medienos gręžinys yra cilindro formos, sudarytas iš daug rievių (2.14 pav.). Iš jo plonu (apie 0,5 mm) pjūkleliu atskeltos atskiros rievės, pjaunant per rievės žymės vidurį ir kruopščiai susmulkintos. Tokio rievės mėginio masė siekė apie 0,10 g. Vienam metinės rievės ėminiui suformuoti prireikė mažiausiai 3 gręžimų. Gręžiama vienodame aukštyje nuo kelmo. Iš kelių išgręžtų medienos ėminių, atskeltos metinės rievės ir tų pačių metų rievės ėminiai sumaišyti sudarant sudėtinį ėminį.

Tolesnei SM analizei medienoje suformuoti 32 medienos rievių bandiniai (po 8 pagal kiekvieną ėmimo metodą). Papildomai paruošti 9 medienos ėminiai (po tris 0,10 g, 0,15 g ir 0,20 g masės), siekiant palyginti SM koncentraciją skirtingos masės medienos ėminiuose.

a) b) c)

2.14 pav. Preslerio grąžtas ir juo paimamas medienos rievės ėminys. a) Haglöf firmos 300 m ilgio, 12 mm skersmens grąžtas; b) į medį įgręžtas grąžtas, c) išgręžtas medienos ėminys

Visai metodais paimti medienos rievių bandiniai sumalti iki 3–5 mm dydžio dalelių SM analizei mineralizuojant (žr. 2.4 skyrių).

2.6. Sunkiųjų metalų analizė

SM koncentracija medžio dalių ir dirvožemio bandinių tirpaluose analizuota *Buck Scientific* firmos atominiu absorbciniu spektrofotometru *210 VGP* liepsnos metodu (FAAS) (2.15 pav.).

2.15 pav. *Buck Scientific* firmos atominis absorbcinis spektrofotometras 210 VGP Vilniaus Gedimino technikos universiteto Aplinkos apsaugos instituto Aplinkos apsaugos ir darbo sąlygų laboratorijoje

Kai SM koncentracijos buvo ypač mažos, kad jas būtų galima tiksliai nustatyti naudojant FAAS, SM koncentracijos buvo analizuojamos atominiu absorbciniu spektrofotometru su grafitine kiuvete (GFAAS).

a) **b)**

2.16 pav. ICP–MS (a) ir ICP–AES (b) įrenginiai Norvegijos gamtos mokslų universitete

SM judriųjų ir potencialiai judrių formų koncentracijos dirvožemio ištraukose buvo nustatytos Norvegijos Gamtos mokslų universitete indukuotosios plazmos atominės emisijos spektrometru (ICP–AES) ir indukuotosios plazmos masės spektrometru (ICP-MS) (2.16 pav.)

2.2 lentelė. FAAS, GFAAS, ICP–AES ir ICP-MS prietaisų pasiekiamos sunkiųjų metalų aptikimo ribos

Sunkusis metalas	FAAS, µg/l	GFAAS µg/l	ICP–AES, µg/l	ICP-MS, µg/l
Mn	2	0,01	0,1	0,001–0,01
Ni	90	0,1	0,5	0,001–0,01
Zn	0,5	0,001	0,2	0,001–0,01
Pb	10	0,05	1,0	<0,0001–0,001
Cu	1	0,02	0,4	0,001–0,01
Cr	3	0,01	0,2	0,001–0,01

SM analizės įrenginių SM aptikimo ribos pateiktos 2.2 lentelėje. Naudojant GFAAS ir ICP-MS galima aptikti ypač mažus SM kiekius bandiniuose. Šie įrenginiai buvo naudoti, kai SM koncentracijos, nustatytos FAAS, buvo artimos nuliui.

2.7. Palyginamieji sunkiųjų metalų koncentracijos medienos rievėse matavimai

Analitiniai procesai yra neatsiejami nuo paklaidų, kurios nurodo bandinių tyrimo rezultatų patikimumą, pasikliautinas rezultatų verčių kitimo ribas, atskiro metodo tikslumą ir kt. Dažnai tų pačių bandinių matavimai vykdomi skirtingose laboratorijose, siekiant palyginti

rezultatus ir paklaidas, bei paklaidų atsiradimo priežastis.

2003 m. SM koncentracijos pušies medienoje palyginamieji matavimai atlikti akredituotose Vilniaus Gedimino technikos universiteto Aplinkos apsaugos katedros mokslinėje laboratorijoje (VGTU) bei Mikkeli politechnikos instituto (Suomija) aplinkos apsaugos laboratorijose (MPI).

Šių matavimų tikslas – palyginti sunkiųjų metalų bendrąsias koncentracijas medienos bandiniuose, taikant du mėginių paruošimo metodus: šlapiąją ekstrakciją ir ėminius mineralizuojant.

Ėminių parinkimas ir paruošimas analizei

Palyginamiesiems tyrimams parinkti pušies, augusios Kairių kariniame poligone (3P) medienos ėminiai.

VGTU laboratorijoje iki pelenų sudeginti medienos ėminiai buvo ekstrahuojami šlapiosios ekstrakcijos metodu (žr. 2.4 skyrių). Gautose ištraukose SM koncentracijos nustatytos Bulk Scientific firmos atominiu absorbciniu spektrofotometru su grafitine kiuvete (GFAAS) (žr. 2.6 skyrių).

MPI laboratorijoje kiekvieno medienos bandinio (pelenų) pasverta po 0,1 g, sumaišyta su 2 ml HNO_3 (65 %) ir 0,5 ml HCl (37 %), supilta į kvarcinius indus ir įdėta į *Anton Paar* firmos mineralizatorių. Bandiniai 31 min kaitinti mineralizatoriuje (2.17 a pav.). Gautas tirpalas supiltas į 100 ml talpos kolbas ir praskiestas iki 100 ml žymės. Paruošti 4 tuštieji mėginiai.

a)

b)

2.17 pav. Sunkiųjų metalų koncentracijos medienoje paruošimo ir analizės prietaisai: a) Anton PAAR firmos mineralizatorius 70140; b) Perkin Elmer firmos atominis absorbcinis spektrofotometras (FAAS)

Mikkeli politechnikos institute SM koncentracijos medienos pelenuose nustatytos PERKIN ELMER firmos atominiu absorbciniu spektrofotometru su grafitine kiuvete (2.17 b pav.).

2.8. Sunkiųjų metalų pernašos ir translokacijos faktorių skaičiavimas

Pernašos faktoriai iš skirtingo dirvožemio į suaugusių medžių medieną buvo skaičiuoti pagal (2.1) formulę:

$$PF_i = \frac{M_{SM} \cdot C_i}{D_i \cdot 100}, \qquad (2.1)$$

čia: M_{SM} – SM koncentracija paskutiniais metais susiformavusioje rievėje, $mg \cdot kg^{-1}$ sausos masės; D_i – SM koncentracija i-dirvožemio gylyje, $mg \cdot kg^{-1}$ sausos masės; C_i – i-dirvožemio gylyje esanti medžių šaknų masės dalis, %, pagal bendrą šaknų masę.

Pernašos faktoriai iš dirvožemio į skirtingas metines rieves buvo apskaičiuoti pagal (2.2) formulę:

$$PF_n = \frac{M_{SMn} \cdot M_P}{\overline{M} \cdot \overline{D}}, \qquad (2.2)$$

čia: M_{SMn} – SM koncentracija atskiroje medienos rievėje, $mg \cdot kg^{-1}$ sausos masės; M_P – SM koncentracija paskutinėje medienos rievėje, $mg \cdot kg^{-1}$ sausos masės; $\overline{M}$ – vidutinė SM koncentracija medienoje visu tirtu laikotarpiu, $mg \cdot kg^{-1}$ sausos masės; $\overline{D}$ – vidutinė SM koncentracija dirvožemyje (0–30 cm gylyje), $mg \cdot kg^{-1}$ sausos masės.

SM pernašos iš dumblo į medienos sodinukus faktoriai (PF) apskaičiuoti vidutines SM koncentracijas kamiene padalinus iš vidutinių SM koncentracijų dirvožemyje.

Translokacijos faktoriai (TF) apskaičiuoti SM koncentraciją lapuose ir spygliuose padalinus iš SM koncentracijos smulkiose šaknyse.

2.9. Statistinės analizės metodai

Visi gauti rezultatai pateikiami tokiu pavidalu: vidutinė vertė ± vidurkio vidutinis kvadratinis nuokrypis ($mg \cdot kg^{-1}$).

Darbe naudoti šie statistiniai metodai:

- ANOVA – vienakryptė dispersinė analizė, skirta statistiniam skirtumui tarp rezultatų vidutinių verčių nustatyti, kai lyginami daugiau negu du rezultatų rinkiniai.
- T-tyrimas – statistinė analizė, skirta statistiniam skirtumui tarp rezultatų vidutinių verčių nustatyti, kai lyginami du rezultatų rinkiniai.
- Spearmano koreliacijos koeficientas, skirtas koreliacijai tarp dviejų rezultatų rinkinių nustatyti.
- Variacijos koeficientas – dydis verčių išsibarstymui nustatyti. Variacijos koeficientas apskaičiuotas MS Excel programa, jo matavimo vienetai $mg^2 \cdot kg^{-2}$.

Statistinei analizei buvo taikoma MS Excel programa. Reikšmingumo lygis $p = 0,05$.

2.10. Antrojo skyriaus apibendrinimas

Sunkiųjų metalų pernaša iš dirvožemio į medį yra sudėtingas procesas, vykstantis dviejų biosferos dalių sandūroje, t.y. tarp dirvožemio ir medžio. Sunkiųjų metalų pernaša priklauso nuo daugelio veiksnių: dirvožemio tipo, pH, organinės anglies, sulfatų, fosfatų, chloridų kiekio dirvožemyje, rizosferos zonos, dirvožemio mikroorganizmų, medžio rūšies, amžiaus, augimvietės pobūdžio, klimato sąlygų, antropogeninės veiklos pobūdžio, biotinių veiksnių ir kt.

Dirvožemio ir medienos ėminių vietas galima suskirstyti į du tipus: dirbtinai užterštus dirvožemius (dirbtinai ant dirvožemio paskleidus dumblą) ir potencialiai užterštų vietovių dirvožemius (kariniai poligonai, Alytaus, intensyvios pramonės rajono, įtakos zonos).

Šiame skyriuje aptartos keturios medienos rievių ėminių ėmimo metodikos, naudotinos sunkiųjų metalų analizei. Vienai iš jų – panaudojant Preslerio grąžtą – gautas Lietuvos patentas (LT 5325 B).

Sunkiųjų metalų pernašai įvertinti pateikiami dirvožemio ir medienos ėminių paruošimo ir analizės metodai, siekiant įvertinti dirvožemio savybių (pH, ištirpusios organinės anglies, chloridų ir kt.), medžio (pušies, beržo, juodalksnio), jo augimvietės ir išorinių veiksnių (klimato kaitos, antropogeninės taršos, ligų sukėlėjų) įtaką SM pernašai iš dirvožemio į medį.

3. EKSPERIMENTINIŲ TYRIMŲ REZULTATAI

Eksperimentinių tyrimų rezultatų aptarimo skyriuje pateikti gausūs sunkiųjų metalų dirvožemyje ir medienoje tyrimų rezultatai, apimtys sunkiųjų metalų koncentracijos nustatymą potencialiai užterštų vietovių dirvožemiuose ir medžiuose; SM bendrųjų ir judrių bei potencialiai judrių formų kaitą dirvožemyje pagal vėjų kryptį, SM kaitą medžių augimviečių dirvožemiuose pagal gylį, vėjo kryptį, skirtingame kamieno aukštyje; dumblu patręštame dirvožemyje ir jame augusių medžių dalyse (šaknyse, kamiene, šakose ir lapuose bei spygliuose), grybų pažeistame medyje. Šiame skyriuje aptariami rezultatai, gauti atliktus palyginamuosius SM koncentracijos medienoje matavimus VGTU Aplinkos apsaugos ir darbo sąlygų ir Mikkeli politechnikos instituto laboratorijose bei lyginant skirtingus medienos ėminių paėmimo metodus.

Eksperimentinių tyrimų rezultatai pateikti šiose mokslinėse publikacijose: Baltrėnaitė and Butkus, 2002a; Baltrėnaitė and Butkus 2003; Baltrėnaitė and Butkus, 2004a; Baltrėnaitė and Butkus, 2004b; Baltrėnaitė and Butkus, 2004c; Baltrėnaitė and Butkus, 2005a; Baltrėnaitė and Butkus, 2007; Baltrėnaitė and Butkus, 2006; Butkus *et al.*, 2002b; Baltrėnaitė *et al.*, 2004d; Baltrėnaitė *et al.*, 2005b; Baltrėnas ir kt., 2006; Butkus *et al.*, 2004e.

3.1. Medienos metinių rievių atskyrimo metodų palyginimas

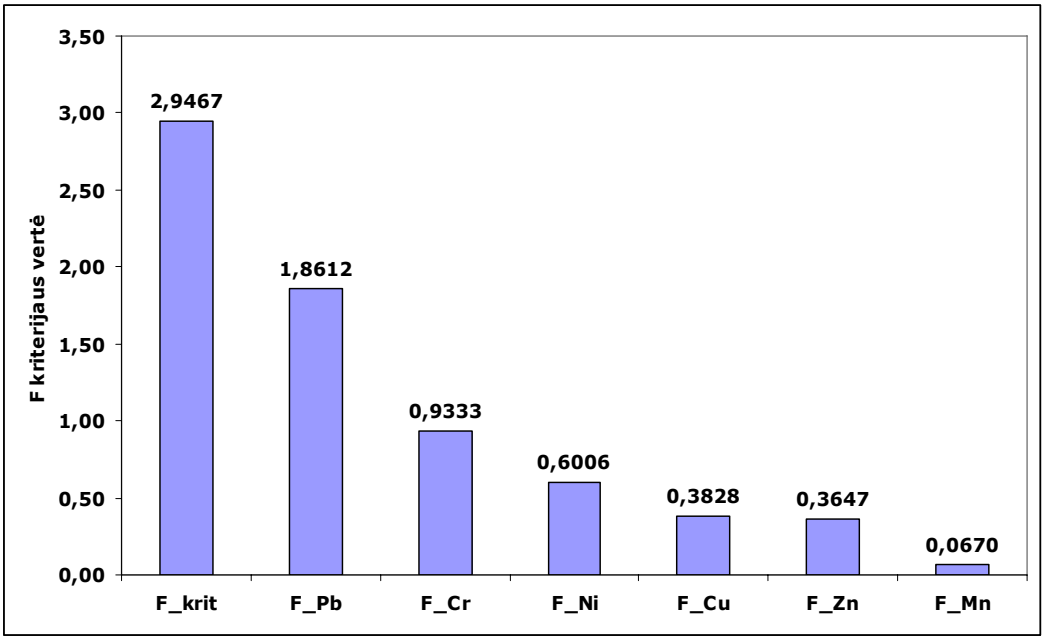
Metodų palyginimas, taikant dispersinę analizę (ANOVA)

Skirtingais metodais paimtuose medienos metinių rievių ėminiuose SM koncentraciją tikslingiausia palyginti atliekant SM koncentracijų vidutinių verčių palyginimo statistinį testą.

Vienakryptė variacijos analizė parinkta tam, kad vienu metu palyginti visais 4 metodais gautas SM koncentracijų vidutines vertes. Analizės metodui atlikti pasirinktas p=0,05 reikšmingumo lygmuo. Apskaičiuotų ir kritinio F kriterijų vertės, pateiktos 3.1 paveiksle, o vidutinės SM koncentracijos atskirais metodais paimtuose medienos rievės ėminiuose ir vidutinės visais metodais nustatytų SM koncentracijos pateiktos 3.1 lentelėje.

3.1 lentelė. Vidutinės sunkiųjų metalų koncentracijos medienos rievėse atskirais ėminių ėmimo metodais ir vidutinė koncentracija, $mg \cdot kg^{-1}$

SM	„Paprastieji" kaltai (n=8)	Obliavimas (n=8)	„Lenktieji" kaltai (n=8)	Preslerio grąžtas (n=8)	Vidutinė koncentracija
Cu	0,591±0,306	0,419±0,118	0,508±0,0970	0,346±0,0342	0,466±0,053
Pb	1,32±0,418	0,588±0,272	0,911±0,457	0,231±0,0390	0,761±0,231
Cr	0,220±0,103	0,156±0,0570	0,134±0,033	0,268±0,0320	0,195±0,0311
Ni	0,495±0,277	0,285±0,089	0,246±0,0451	0,272±0,0320	0,324±0,0572
Mn	23,6±7,76	23,6±10,9	26,87±6,89	27,0±1,10	25,3±0,980
Zn	6,79±2,09	8,45±5,41	11,5±3,16	7,96±1,05	8,68±1,01



3.1 pav. F kriterijaus vertės, lyginant sunkiųjų metalų koncentracijas 4 metodais („paprastaisiais" kaltais, obliavimu, „lenktaisiais" kaltais ir Preslerio grąžtu) paimtuose medienos ėminiuose

Variacijos analizės rezultatai parodė, kad skirtumas tarp SM vidutinių verčių, nustatytų imant medienos ėminius skirtingais metodais, nėra statistiniu požiūriu reikšmingas, nes visų SM atvejais apskaičiuotos F vertės buvo mažesnės nei $F_{kritinė}$ = 2,9467 (3.1 pav.). Tokiu atveju galima teigti, kad SM koncentracijų nustatymui medienos rievėse galima taikyti **visus išvardintus metodus**.

Kita vertus, Preslerio grąžtu paimtuose medienos ėminiuose SM koncentracijų vidutinis kvadratinis nuokrypis buvo mažiausias lyginant su kitais nagrinėtais metodais (3.1 lent.). Vadinasi, šiuo metodu imti ėminius ir **tirti juose SM koncentraciją yra patikimiau**, nei kitais metodais. Vidutinio kvadratinio nuokrypio vertės medienos rieves imant „lenktaisiais" kaltais buvo didesnės negu imant Preslerio grąžtu, tačiau mažesnės lyginant su likusiais metodais (išskyrus Pb ir Zn). Didžiausios vidutinio nuokrypio vertės apskaičiuotos Cu, Cr ir Ni koncentracijoms, nustatytoms „paprastaisiais" kaltais paimtuose ėminiuose, o Mn ir Zn – obliuojant. Tai ne tokie tikslūs ėminių ėmimo metodai, nes „paprastieji" kaltai yra tiesūs ir nepritaikyti pagal rievių išlinkimus, todėl atskeliant metinę rievę, padidėja tikimybė, kad į ėminį pateks ir dalis kitos rievės medienos.

Praktinis metodų palyginimas

Kaltų ir obliumi imant rievių ėminius būtina nukirsti medį. Tiriant SM koncentracijas medžiuose, kuriuose jų koncentracijos nėra didelės ir tikėtinas didelis rezultatų išsibarstymas, būtina ištirti kuo didesnį medžių skaičių. Tačiau kirsti didelį medžių skaičių dėl tyrimų, kuriems sunaudojama vos keli iš medžio kamieno išpjauti ritiniai, nėra tikslinga ir racionalu. Todėl pirmi trys metodai gali būti naudojami, kai vykdomi plyni, atvejiniai ar atrankiniai kirtimai (pvz., dalis miško medžių yra pažeista ligos sukėlėjo), t.y. kirtimai vykdomi ne tik dėl tyrimų, bet atsižvelgiant į miškininkystės reikalavimus. Šiuo atžvilgiu Preslerio grąžto panaudojimas turi didelį privalumą, nes tiriamas medis nenupjaunamas, o kamiene likusi 12 mm skersmens skylė užsandarinama medžio šakos nuopjova ir pan. – taip sumažinant į medieną patenkančių ligų sukėlėjų pavojų.

Rievių atskyrimo metodikos yra kritiškai vertinamos sugaištamo laiko atžvilgiu. Kaltų ir obliavimo atvejais medis kertamas, išpjaunami ritiniai ir tik po to atskeliamos metinės rievės. Vien medžio nukirtimas ir ritinių išpjovimas dažnai užtrunka net kelias valandas, priklausomai nuo to, kur medis auga (pavienis ar miške), kiek žmonių šį darbą atlieka ir kt. Metinių rievių atskyrimas iš vieno ritinio obliavimo arba kaltų metodais trunka mažiausiai 1 h.

Dėl ėminių ėmimo metodo sudėtingumo, taikymo trukmės tikėtinos klaidos gali turėti įtakos rezultatų kokybei. Medžio kirtimas ne tik reikalauja daugiau laiko, bet ir techninio pasirengimo, darbo jėgos, kvalifikacijos. Papildomai prireikia pjūklo, bent vieno žmogaus pagalbos ir medžio kirtimo įgūdžių. Medį gręžiant tokio pasiruošimo neprireikia. Taikant bet kurį metodą prireikia fizinės jėgos, tik kiek mažiau jos prireikia gręžiant. Lyginant medžių rūšis, lengviau gręžti pušį, kurios mediena minkštesnė, negu beržą.

Dažnai medienos ėminius rievėms atskirti patariama imti iš trijų kamieno aukščių – apatinės dalies (1 m aukštyje nuo kelmo), kamieno viduryje ir kamieno viršutinėje dalyje (3/4 kamieno ilgio aukštyje nuo žemės paviršiaus). Tokiu būdu galima palyginti SM koncentracijas skirtingame medžio aukštyje arba suformuoti homogeniškesnius iš skirtingų aukščių rievių medienos bandinius vidutinei SM koncentracijai medyje nustatyti. Tokiems ėminiams paimti prireikia nukirsti medį, o rievėms atskirti galima taikyti visus aptartus metodus.

„Lenktieji" kaltai buvo sukurti tam, kad atskeliant rieves būtų galima tiksliau atkartoti rievių koncentrinių apskritimų išlinkimus, kurie ypač skirtingi kamieno šiaurinėje ir pietinėje pusėse. Šiuo atžvilgiu, „lenktieji" kaltai yra pranašesni už „paprastuosius", nes rievės atskėlimo metu sumažėja tikimybė atskelti dalį kitos rievės medienos. Tokiu būdu gaunama tikslesnė informacija apie SM koncentraciją atskiroje metnėje rievėje. Medienos gręžinyje atskeliant rieves pjūkleliu, paklaidos tikimybė dar sumažėja, nes pjūklelio plotis (0,5 mm) yra mažesnis už metinės rievės storį.

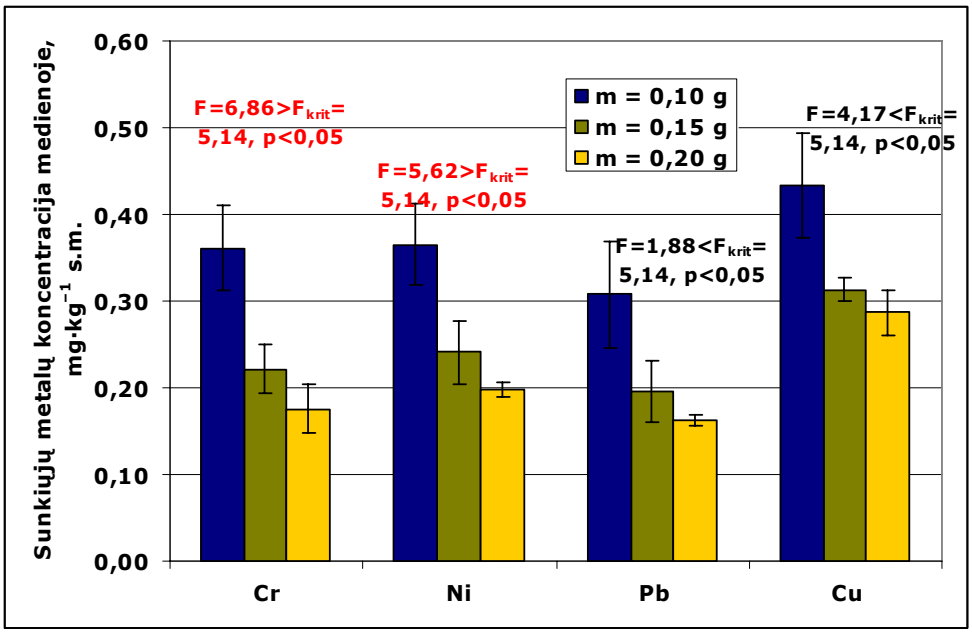
Kadangi ėminių ėmimas yra tiesiogiai susijęs su ėminių apdorojimu ir paruošimu, svarbu, kad jis neapsunkintų tolimesnio darbo. Visais metodais atskėlus metines rieves, būtinas smulkinimas arba deginimas, skiriasi tik medienos kiekis: iš trijų ritinių kaltų ar obliavimu atvejais gaunama apie 300 g masės bandinį, o grąžtu – apie 0,3 g.

Medieną mineralizuoti prireikia tik 0,1–0,5 g medienos, todėl pirmuoju atveju patogu suformuoti keletą mėginių, o antruoju atveju medienos užtektų 2 papildomiems tyrimams, tačiau ir šiuo atveju statistikos reikalavimai tenkinami.

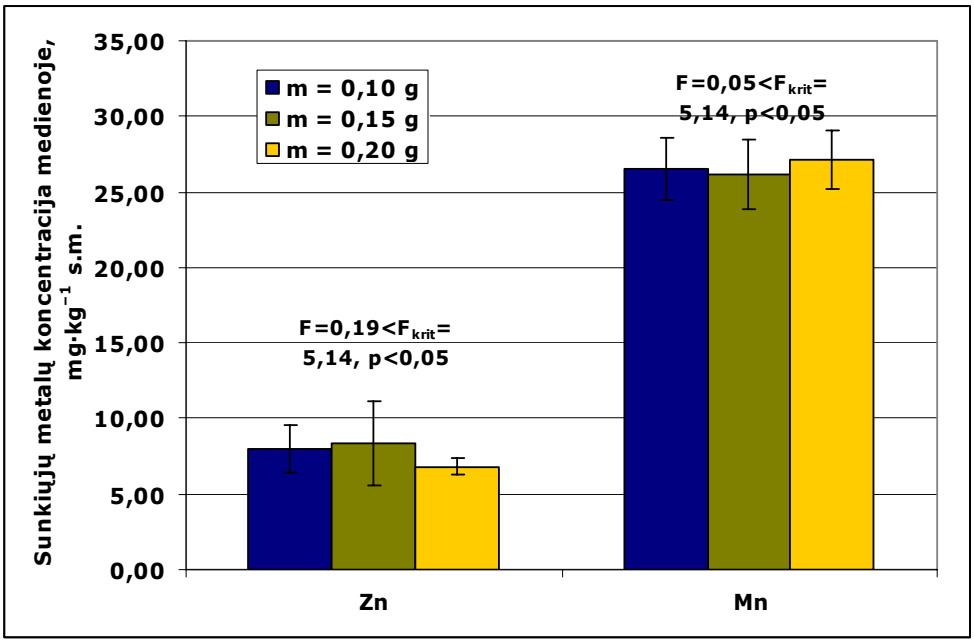
Medienos ėminių masės palyginimas dispersinės analizės metodu

3.2 paveiksle pateikti dispersinės analizės (ANOVA) rezultatai, gauti lyginant SM koncentracijas skirtingos masės medienos rievių bandiniuose, paimtuose Preslerio grąžtu.

Atlikus dispersinę analizę matyti, kad Ni ir Cr atvejais (atitinkamai 5,62 ir 6,86) apskaičiuotos F vertės (arba Fišerio kriterijus) buvo didesnės už F_{krit} vertę. Tai rodo, kad trijų skirtingų masių mėginiuose skirtumas tarp SM vidutinių koncentracijų buvo statistiškai reikšmingas, t.y. sąlygotas ne tik atsitiktinumo. Be to, mėginiuose, kurių masė m = 0,10 g, Cr ir Ni koncentracijos buvo tiek apie 1,5 karto didesnės nei kitų masių mėginiuose. Gali būti, kad šį skirtumą galėjo sukelti nevienodai medienoje pasiskirstę Ni ir Cr.



a)



b)

3.2 pav. Cr, Ni, Pb, Cu (a) ir Zn bei Mn (b) koncentracijos ($mg \cdot kg^{-1}$ sausos masės) medienoje, imant Preslerio firmos grąžtu skirtingos masės medienos ėminius

Likusių SM atvejais tarp koncentracijų skirtingos masės mėginiuose ryškaus skirtumo nenustatyta. Vadinasi, Cu, Mn, Pb ir Zn koncentracijas nustatyti galima net iki 0,10 g masės medienos ėminiuose, nes statistiniu požiūriu skirtumas nėra reikšmingas.

3.2. Sunkiųjų metalų koncentracijos medienoje palyginamųjų matavimų rezultatai

Šešių SM (Pb, Ni, Cu, Cr, Zn ir Mn) koncentracijos buvo nustatytos tuose pačiuose medienos bandiniuose dviejose laboratorijose – Mikkelio politechnikos instituto aplinkos apsaugos laboratorijoje (toliau MPI) ir VGTU Aplinkos apsaugos instituto Aplinkos apsaugos ir darbo sąlygų laboratorijoje (toliau VGTU). Toliau pateikiami SM koncentracijų medienoje palyginimas, taikant statistinius metodus – Spearmano koreliacijos koeficientą ir T–tyrimą.

Sunkiųjų metalų koncentracijos medienoje palyginimas

SM koncentracijos medienoje, nustatytos abiejose laboratorijose, palygintos taikant Spearmano koreliacijos koeficientą ir T–tyrimą (3.2 lent.).

Abiejose laboratorijose nustatytų SM koncentracijos medienoje buvo panašios, o santykis tarp vidutinių koncentracijų kito nuo 1,1 iki 1,5 kartų. Pb, Ni ir Mn atvejais

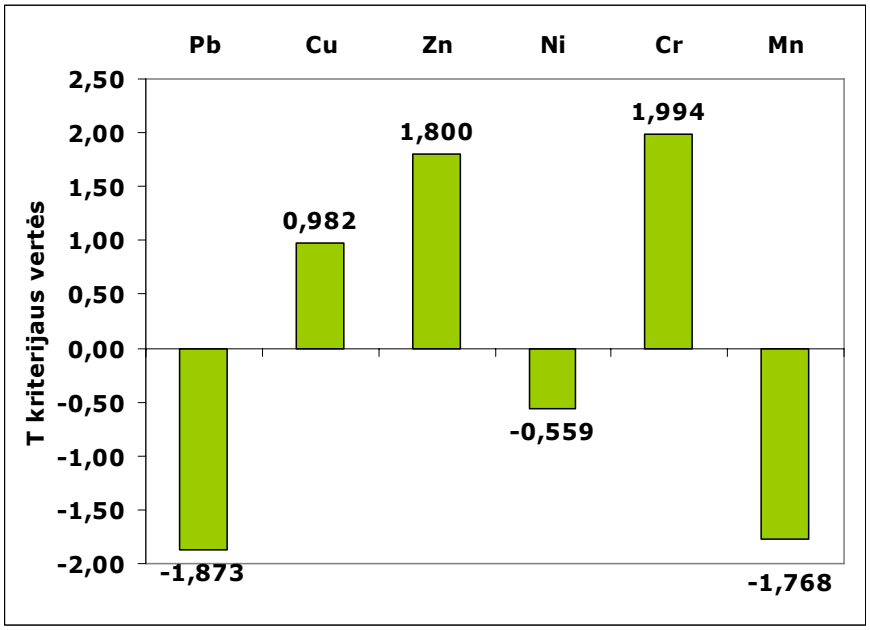
vidutinės koncentracijos buvo nustatytos didesnės MPI laboratorijoje, Cu, Cr ir Zn atvejais – VGTU laboratorijoje.

3.2 lentelėje pateikti variacijos koeficientai daugeliu atveju buvo mažesni už 1,0, išskyrus Mn ir Zn (VGTU) atvejus. Mn koncentracijos variacijos koeficientai tiek VGTU, tiek MPI laboratorijose buvo didžiausi (atitinkamai 1,54 $mg^2 \cdot kg^{-2}$ ir 2,90 $mg^2 \cdot kg^{-2}$), lyginant su kitų SM. Mažiausi variacijos koeficientai apskaičiuoti Cr ir Ni abiejose laboratorijose. Pb, Cu ir Mn koncentracijų variacijos koeficientai buvo didesni MPI, o Zn, Ni ir Cr – VGTU laboratorijoje.

3.2 lentelė. Sunkiųjų metalų koncentracijos medienoje vidutinės vertės, variacijos ir Spearmano koreliacijos tarp vidutinių verčių koeficientai

Sunkusis metalas	**Vidutinė vertė, $mg \cdot kg^{-1}$**		**Variacijos koeficientai, $mg^2 \cdot kg^{-2}$**		**Spearmano koreliacijos tarp vidutinių verčių koeficientas**
	VGTU	**MPI**	**VGTU**	**MPI**	
Zn	3,14	2,76	1,31	0,751	**0,85**
Mn	7,92	8,65	1,54	2,90	**0,83**
Pb	0,462	0,686	0,0655	0,0921	0,15
Cu	0,666	0,600	0,0560	0,113	**0,57**
Cr	0,0911	0,0734	0,00427	0,00185	**0,72**
Ni	0,166	0,174	0,00599	0,00372	**0,85**

Spearmano koreliacijos koeficientai tarp SM koncentracijų medienoje daugelio SM buvo didesni negu 0,50: Mn, Zn ir Ni atvejais viršijo 0,80; Cu ir Cr – virš 0,50 ir išreiškė stiprią koreliaciją tarp skirtingose laboratorijose nustatytų SM verčių, tik Pb atveju koreliacijos koeficientas buvo mažesnis negu 0,50, reikšdamas silpną koreliaciją tarp Pb koncentracijų verčių.



3.3 pav. T–kriterijaus vertės, lyginant sunkiųjų metalų koncentracijų medienoje vertes, nustatytas VGTU ir MPI (p = 0,05)

T–tyrimo rezultatai parodė, kad visų SM atvejais apskaičiuotos T kriterijaus vertės (3.3 pav.) buvo mažesnės negu kritinės: 2,31 (Pb), 2,23 (Cu), 2,23 (Ni), 2,26 (Cr), 2,26 (Mn) ir 2,31 (Zn). Tokiu atveju SM koncentracijos skirtingose laboratorijose statistiniu požiūriu skyrėsi nežymiai. Neigiamos T–kriterijaus vertės reiškė didesnes Pb, Ni ir Mn koncentracijas MPI laboratorijoje, o Cu, Zn ir Cr – VGTU laboratorijoje (3.3 pav.).

Vadinasi, medienos paruošimas šlapiosios ekstrakcijos metodu arba mineralizuojant didelės įtakos SM analizei medienoje neturėjo, todėl tolimesniuose tyrimuose medienos ėminių paruošimui galima taikyti abu paruošimo metodus, o gautus rezultatus – tarpusavyje lyginti.

3.3. Sunkieji metalai padidintos užtaršos regionų dirvožemiuose ir medžiuose

Šiame tyrime padidintos užtaršos regionams priskirti kariniai poligonai (Ruklos–Gaižiūnų bei Kairių kariniai poligonai) bei Alytaus rajonas. Ruklos–Gaižiūnų kariniame poligone tirtos dvi pušys (1P ir 2P), Kairių kariniame poligone – viena pušis (3P), 10 km į pietus atstumu nuo Alytaus – pušis (4P) ir beržas (B).

SM koncentracijos medienoje buvo vertinamos pagal ilgais stebėjimas paremtas gamtines, deficitines, perteklines ir fitotoksines SM koncentracijas augaluose (1.6 lent.) [Kabata Pendias and Pendias, 1992].

3.3 ir 3.4 lentelėse pateiktos penkių tirtų medžių, augusių padidintos užtaršos regionuose charakteristikos ir augimviečių dirvožemių savybės.

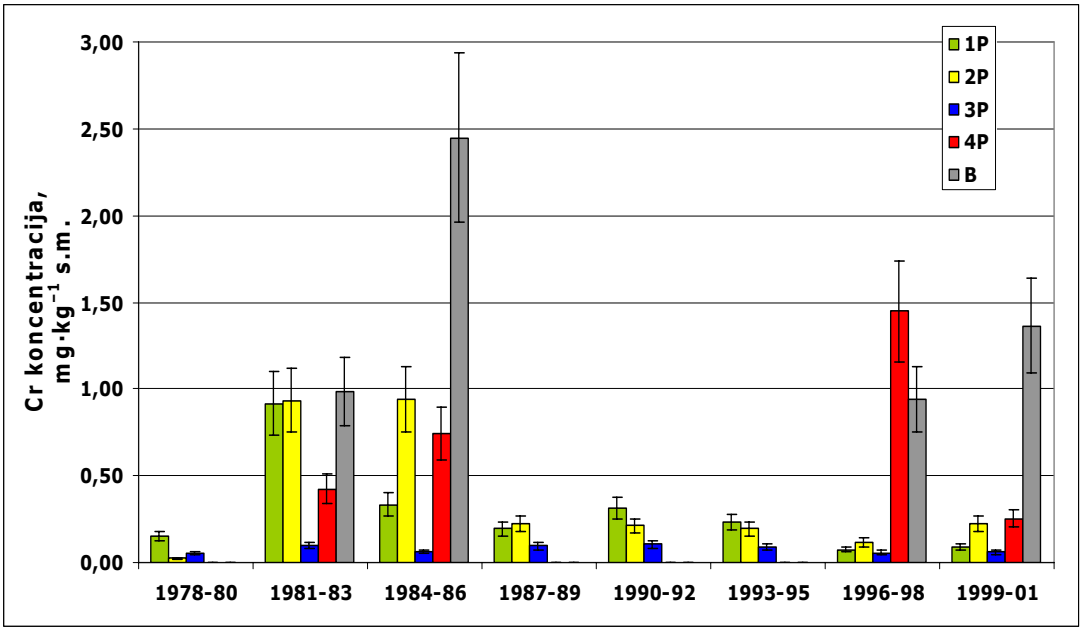
3.3 lentelė. Pagrindinės tirtų medžių charakteristikos

Medis	Medžio rūšis	Aukštis, m	Amžius, metai	Skersmuo (1,3 m aukštyje), m
1P	*Pinus sylvestris*	16	44	0,40
2P	*Pinus sylvestris*	15	31	0,35
3P	*Pinus sylvestris*	15	32	0,30
4P	*Pinus sylvestris*	30	55	0,40
B	*Betula pendula*	28	51	0,41

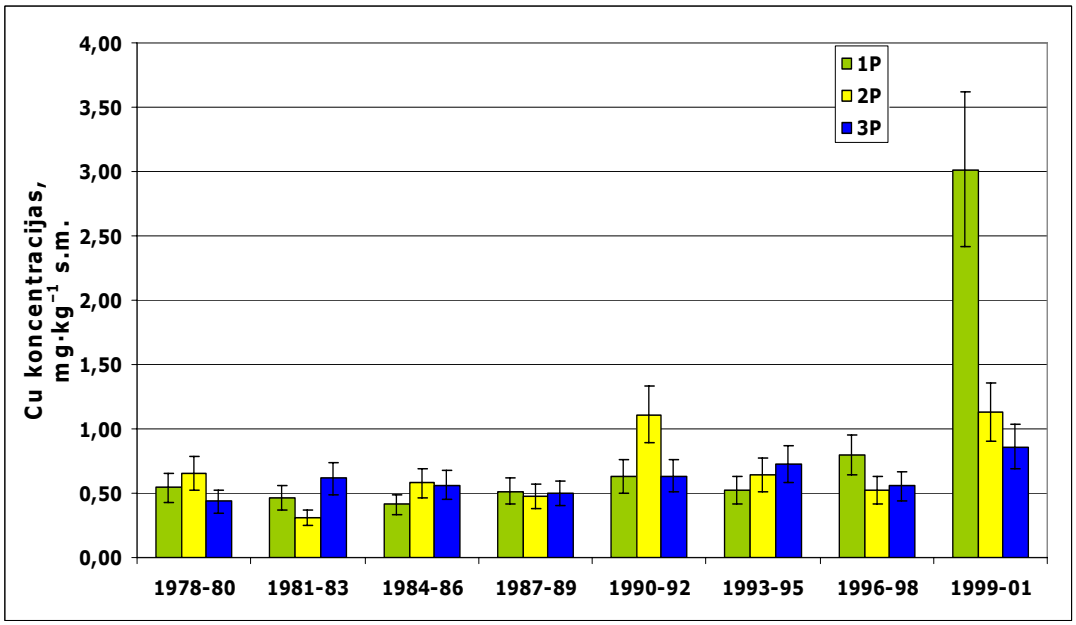
3.4 lentelė. Pagrindinės tirtų medžių augimviečių dirvožemių savybės

Medis	Vidutinė pH vertė	Organinės medžiagos kiekis, %	Dirvožemio tipas
1P	4,6	1,08	Smėlis
2P	4,6	1,09	Priesmėlis
3P	4,4	1,03	Smėlis
4P	4,0	1,20	Priesmėlis
B	4,3	1,21	Priesmėlis

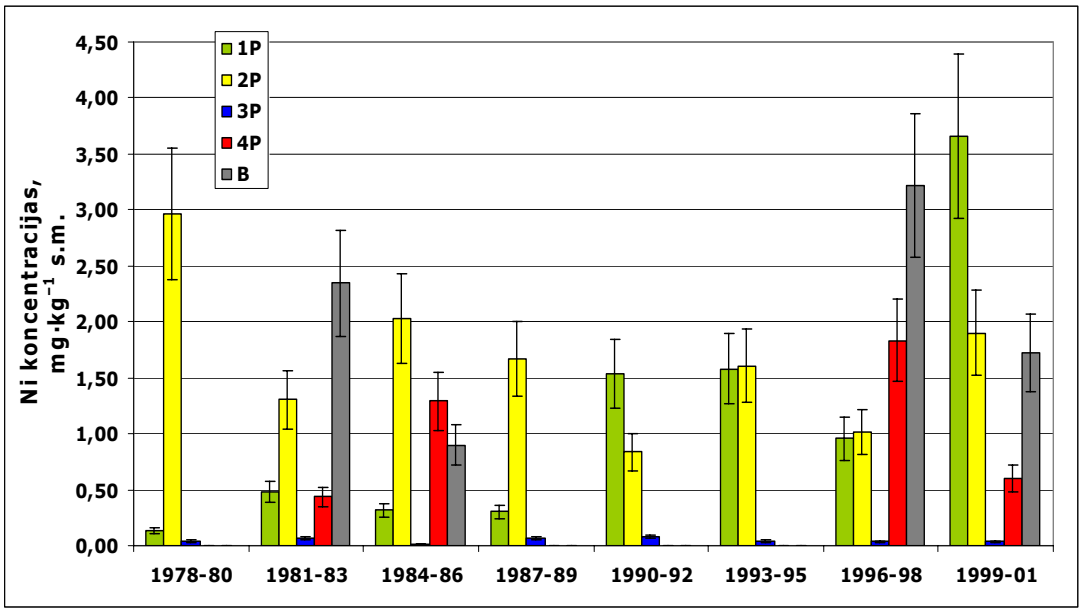
3.4 paveiksle pavaizduotos Cr, Cu, Ni, Mn, Zn ir Pb koncentracijos keturių pušų (1P, 2P, 3P ir 4P) bei vieno beržo (B) metinėse rievėse 1978–2001 m. laikotarpiu.


Cr koncentracija, mg·kg⁻¹ s.m.
3,00
2,50
2,00
1,50
1,00
0,50
0,00
1P
2P
3P
4P
B
1978-80
1981-83
1984-86
1987-89
1990-92
1993-95
1996-98
1999-01

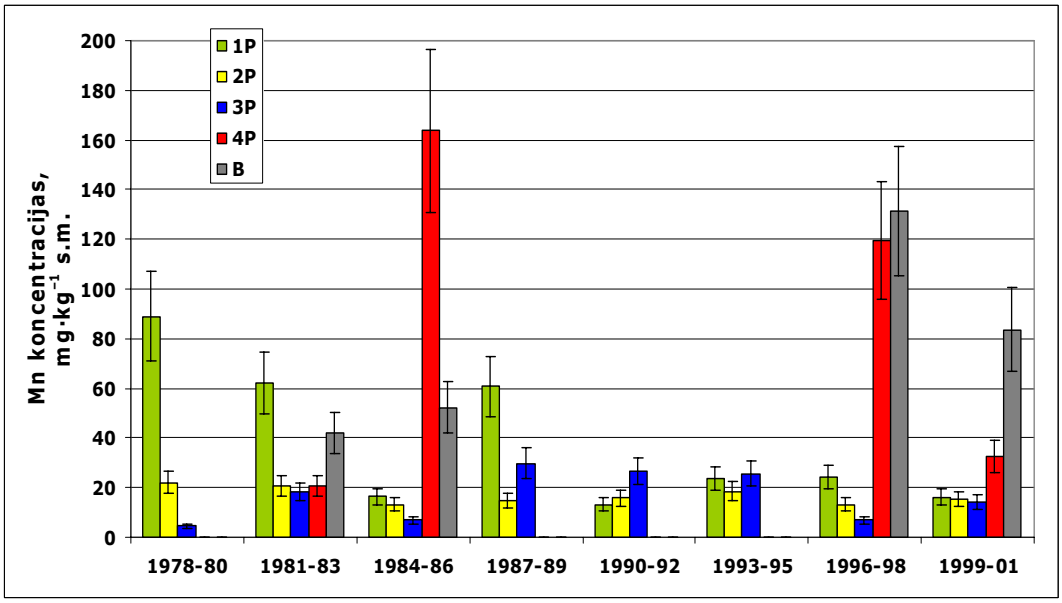
a)


Cu koncentracijas, mg·kg⁻¹ s.m.
4,00
3,50
3,00
2,50
2,00
1,50
1,00
0,50
0,00
1P
2P
3P
1978-80
1981-83
1984-86
1987-89
1990-92
1993-95
1996-98
1999-01

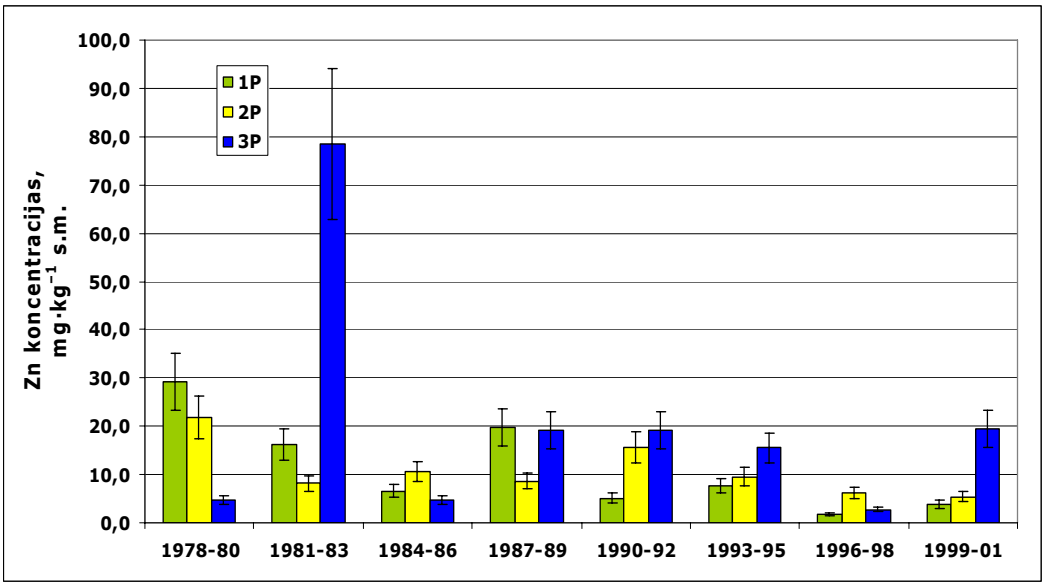
b)


Ni koncentracijas, mg·kg⁻¹ s.m.
4,50
4,00
3,50
3,00
2,50
2,00
1,50
1,00
0,50
0,00
1P
2P
3P
4P
B
1978-80
1981-83
1984-86
1987-89
1990-92
1993-95
1996-98
1999-01

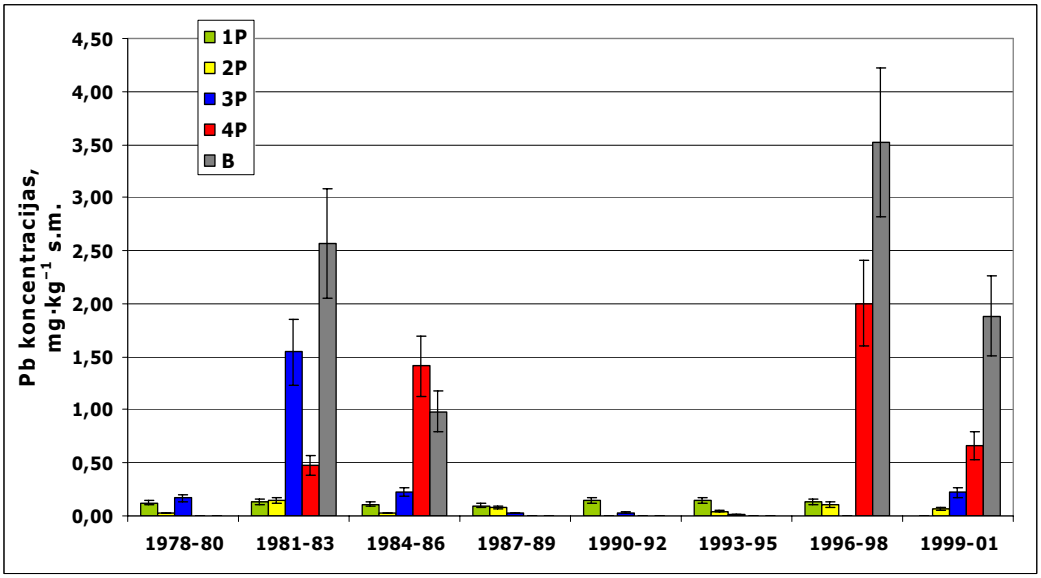
c)


Mn koncentracijas, mg·kg⁻¹ s.m.
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
1P
2P
3P
4P
B
1978-80
1981-83
1984-86
1987-89
1990-92
1993-95
1996-98
1999-01

d)



e)



f)

3.4 pav. Sunkiųjų metalų (Cr, Cu, Ni, Mn, Zn, Pb) koncentracija pušyse ir berže 1978–2001 m. laikotarpiu

SM koncentracijos visuose tirtuose medžiuose neviršijo nei fitotoksinių, nei perteklinių SM koncentracijų (1.6 lent.). Cr, Ni, Mn ir Zn koncentracijos buvo artimos gamtinėms. Pb koncentracija (<3,5 mg·kg^{-1}) buvo mažesnė nei gamtinė Pb koncentracija medžiuose, o Cu koncentracija (<3,0 mg·kg^{-1}) buvo artima deficitine laikomai Cu koncentracijai augaluose (1.6 lent.) Mažesnės nei gamtinės ir deficitinės Cu ir Pb koncentracijos buvo nustatytos pušyse, kurios augo kariniuose poligonuose. Nedaug didesnė Pb koncentracija aptikta pušyje ir berže, augusiuose netoli pramonės miesto (Alytaus), tačiau taip pat neviršijo gamtinės Pb koncentracijos medžiuose (1.6 lent.). Cu koncentracijos buvo panašios visų tirtų vietų medžiuose 1978–1988 m. laikotarpiu. Didesnės Ni koncentracijos nustatytos Ruklos–Gaižiūnų kariniame poligone augusios pušies

(2P) 1978–2001 m. metinėse rievėse, o nuo 1990 m. – ir Kairių kariniame poligone, netoli šaudyklos, augusioje pušyje. Cr, Ni, Mn ir Pb koncentracijų padidėjimas medžių medienoje aptikti dviem laikotarpiais – 1981–1986 m. ir 1996–2001 m. Didelių pokyčių nepastebėta stebint Cu ir Zn koncentracijų kaitą rievėse 1978–2001 m. laikotarpiu.

Didesnės Cr, Mn ir Pb koncentracijos pastebėtos sensniuose medžiuose lyginant su jaunesniais. Pagal amžių tirti medžiai gali būti išdėstyti tokia mažėjimo tvarka: 4P>B>1P>3P>2P. Panašia mažėjimo seka kinta ir kai kurių SM vidutinės koncentracijos medienoje: Mn: 4P (84,22 $mg \cdot kg^{-1}$) > B (77,28 $mg \cdot kg^{-1}$) > 1P (38,19 $mg \cdot kg^{-1}$) > 2P (16,69 $mg \cdot kg^{-1}$); Cr – B (1,433 $mg \cdot kg^{-1}$) > 2P (0,359 $mg \cdot kg^{-1}$), o Pb – B (2,23 $mg \cdot kg^{-1}$) > 3P (0,319 $mg \cdot kg^{-1}$) > 2P (0,070 $mg \cdot kg^{-1}$).

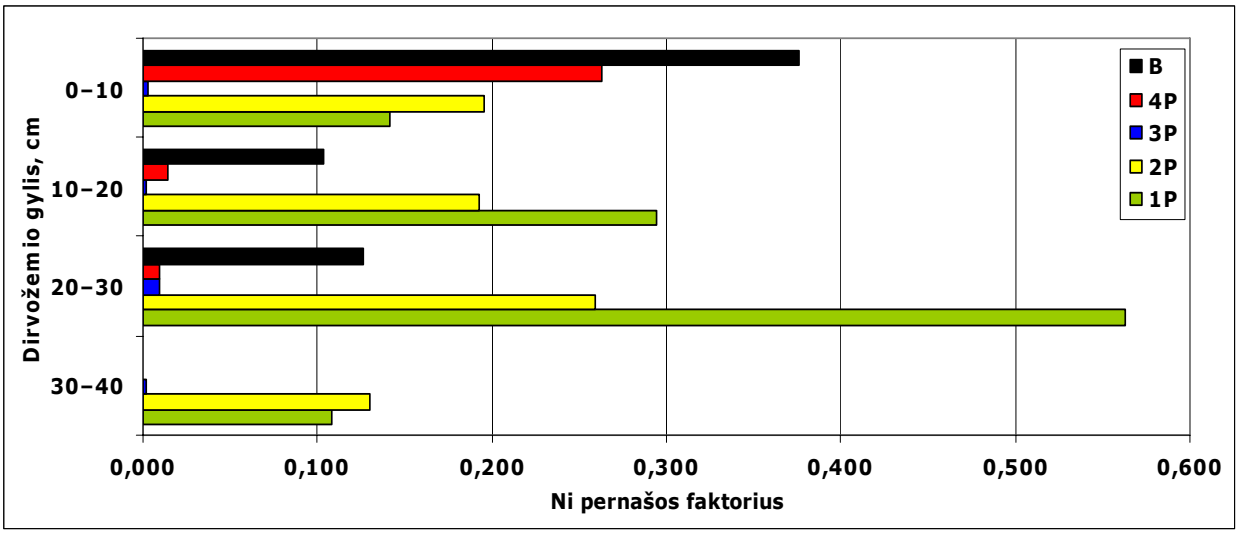
Nustatyta, kad beržo medienoje SM koncentracijos buvo didesnės negu pušų medienoje: Cr – apie 4 kartus, Ni – apie 2 kartus, Mn – apie 2 kartus, o Pb – apie 1,5 kartus (3.4 pav.). Be to, didesnės Cr, Ni, Zn ir Mn koncentracijos aptiktos kariniuose poligonuose augusių pušų metinėse rievėse, kai pušies augimas ir prieaugis buvo intensyviausias, t. y. 15–30 m. amžiaus [Stravinskienė, 2002] (3.5 lent.). Ši tendencija nepastebėta netoli Alytaus augančiuose medžiuose.

3.5 lentelė. Metinės rievės, kuriose nustatytos didžiausios sunkiųjų metalų koncentracijos. Pilkai pažymėti metai išreiškia intensyviausio augimo metus (15–30 m. amžiaus)

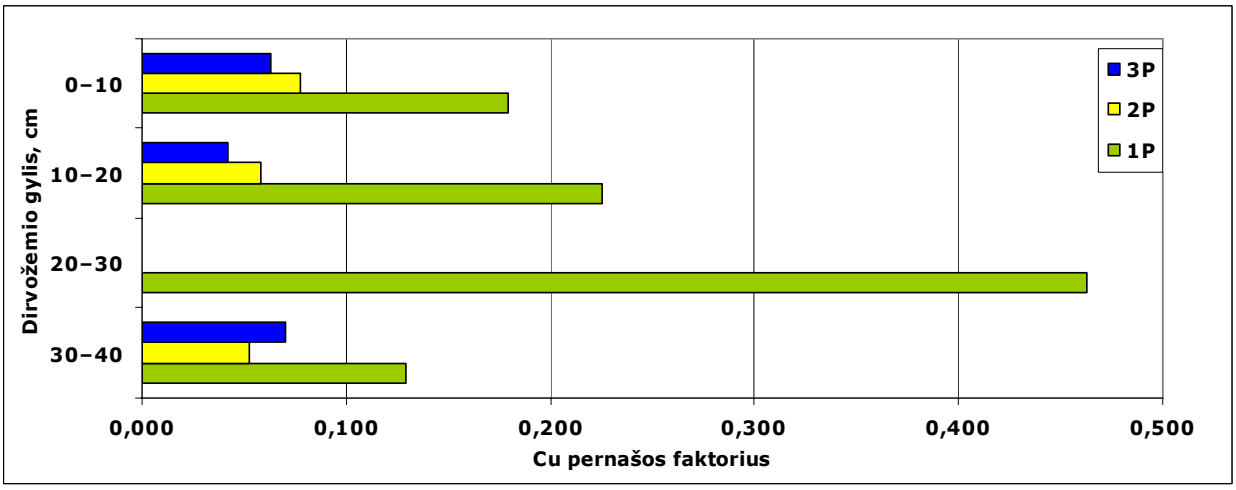
Sunkieji metalai	1P	2P	3P	4P	B
Cr	**1981–83**	**1984–86**	**1990–92**	1996–98	1984–86
Cu	1999–01	1999–01	1999–01	n.d.	n.d.
Ni	1999–01	**1978–80**	**1990–92**	1996–98	1996–98
Mn	**1978–80**	**1978–80**	**1987–89**	1984–86	1996–98
Zn	**1978–80**	**1978–80**	**1981–83**	n.d.	n.d.
Pb	1993–95	**1981–83**	**1981–83**	1996–98	1996–98

n.d. – nėra duomenų

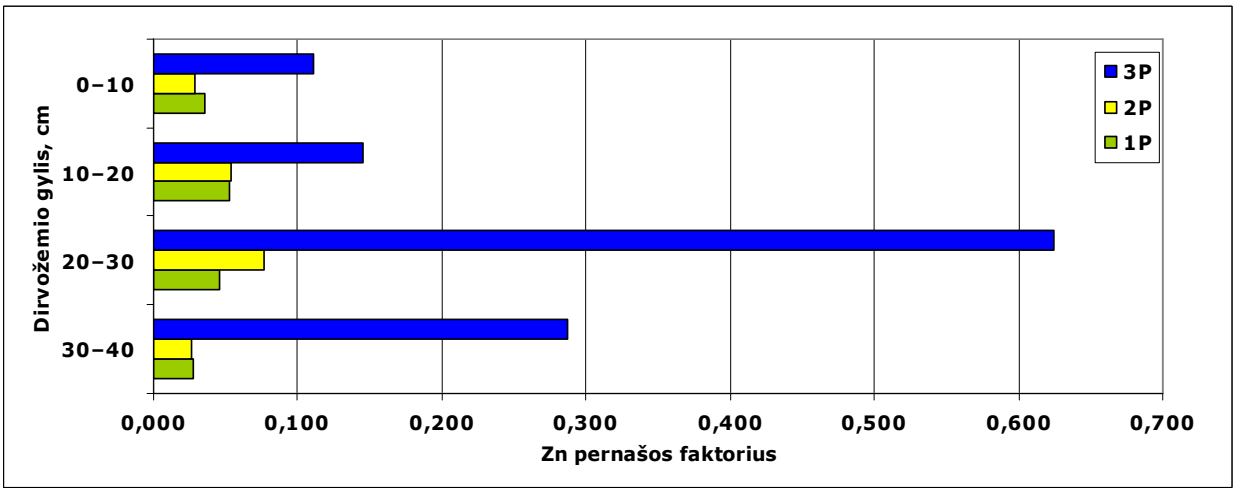
3.5 pav. pateikti SM pernašos faktorių (PF) vertės iš augimviečių dirvožemio į paskutiniąją susiformavusią rievę. PF apskaičiuoti skirtingiems dirvožemio gyliams bei atsižvelgiant į medžių šaknų masę skirtingame dirvožemio gylyje. Nustatytos PF vertės kito: Ni – 0,001 iki 0,55; Cu – nuo 0,04 iki 0, 45; Zn – nuo 0,03 iki 0,6; Mn – nuo 0,001 iki 0,75; Pb – 0,002 iki 0,085 ir Cr – nuo 0,005 iki 0,11, tačiau nei vieno iš tirtų SM atveju neviršijo 1,0.


Dirvožemio gylis, cm
0–10
10–20
20–30
30–40
0,000
0,100
0,200
0,300
0,400
0,500
0,600
Ni pernašos faktorius
B
4P
3P
2P
1P

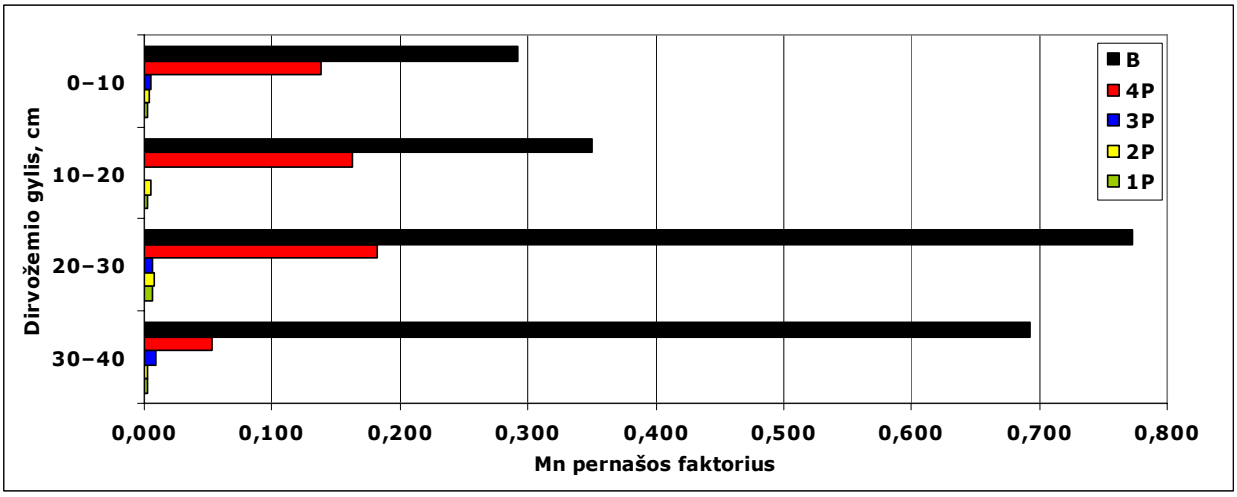
a)


Dirvožemio gylis, cm
0–10
10–20
20–30
30–40
0,000
0,100
0,200
0,300
0,400
0,500
Cu pernašos faktorius
3P
2P
1P

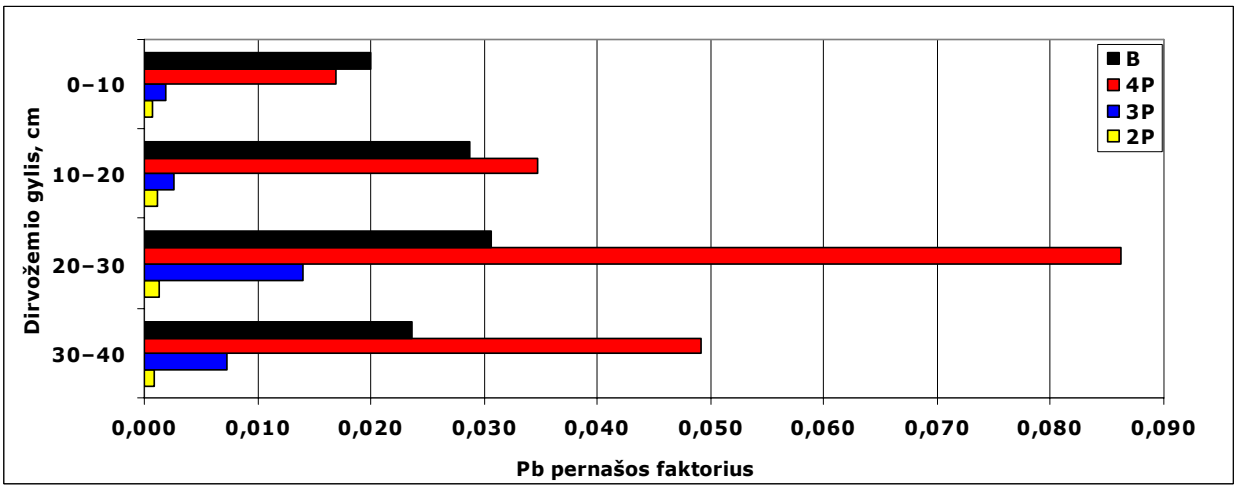
b)


Dirvožemio gylis, cm
0–10
10–20
20–30
30–40
0,000
0,100
0,200
0,300
0,400
0,500
0,600
0,700
Zn pernašos faktorius
3P
2P
1P

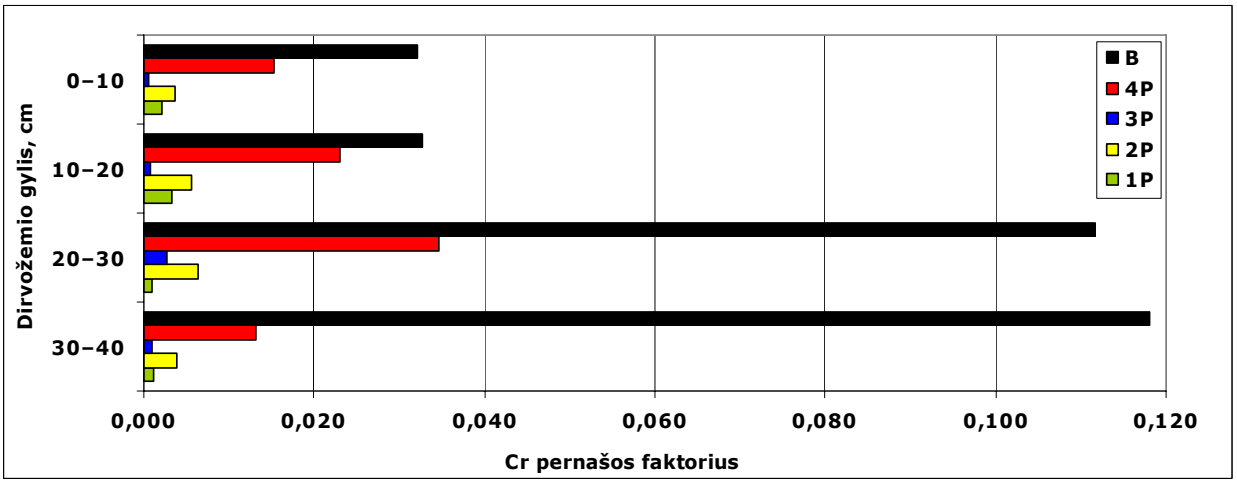
c)



d)



e)



f)

3.5 pav. Sunkiųjų metalų pernašos iš skirtingų dirvožemio sluoksnių į tirtų medžių paskutiniųjų metinių rievių medieną (1999–2001 m.) faktoriai

Iš 3.6 lentelės pateiktos medžių eilės pagal didžiausias PF vertes matyti, kad didžiausia Mn, Cr ir Pb pernaša buvo į netoli Alytaus augusią pušį ir beržą, o didesnė Ni, Cu

ir Zn pernaša – į pušis, augusias kariniuose poligonuose. Didesnė Mn, Cr ir Pb pernaša pastebėta į beržą negu į pušį. Didžiausia Zn pernaša aptikta į netoli šaudyklos esančią pušį (3P) (apie 7 kartus didesnė nei į 1P ir apie 6 kartus didesnė negu į 2P).

3.6 lentelė. Tirtų medžių seka pagal didžiausias pernašos faktorių vertes

Sunkieji metalai	Tirtų medžių seka
Ni	1P, B > 2P > 4P > 3P
Cu	1P > 2P, 3P
Zn	3P > 2P, 1P
Mn	B > 4P > 3P, 2P > 1P
Cr	B > 4P > 2P > 1P > 3P
Pb	B, 4P > 3P > 1P, 2P

Didelės Ni pernašos faktoriaus vertės nustatytos į pušį (1P), šalia kariniam transportui naudojamo vandens telkinio (1,5 kartus didesnė negu į 2P, apie 7 kartus didesnė negu į 3P, apie 2 kartus didesnė negu į 4P ir apie 1,4 kartus didesnė negu į beržą). Panaši tendencija buvo būdinga ir Cu į 1P: apie 4 kartus didesnė pernaša negu į pušis 2P ir 3P (3.6 lent.).

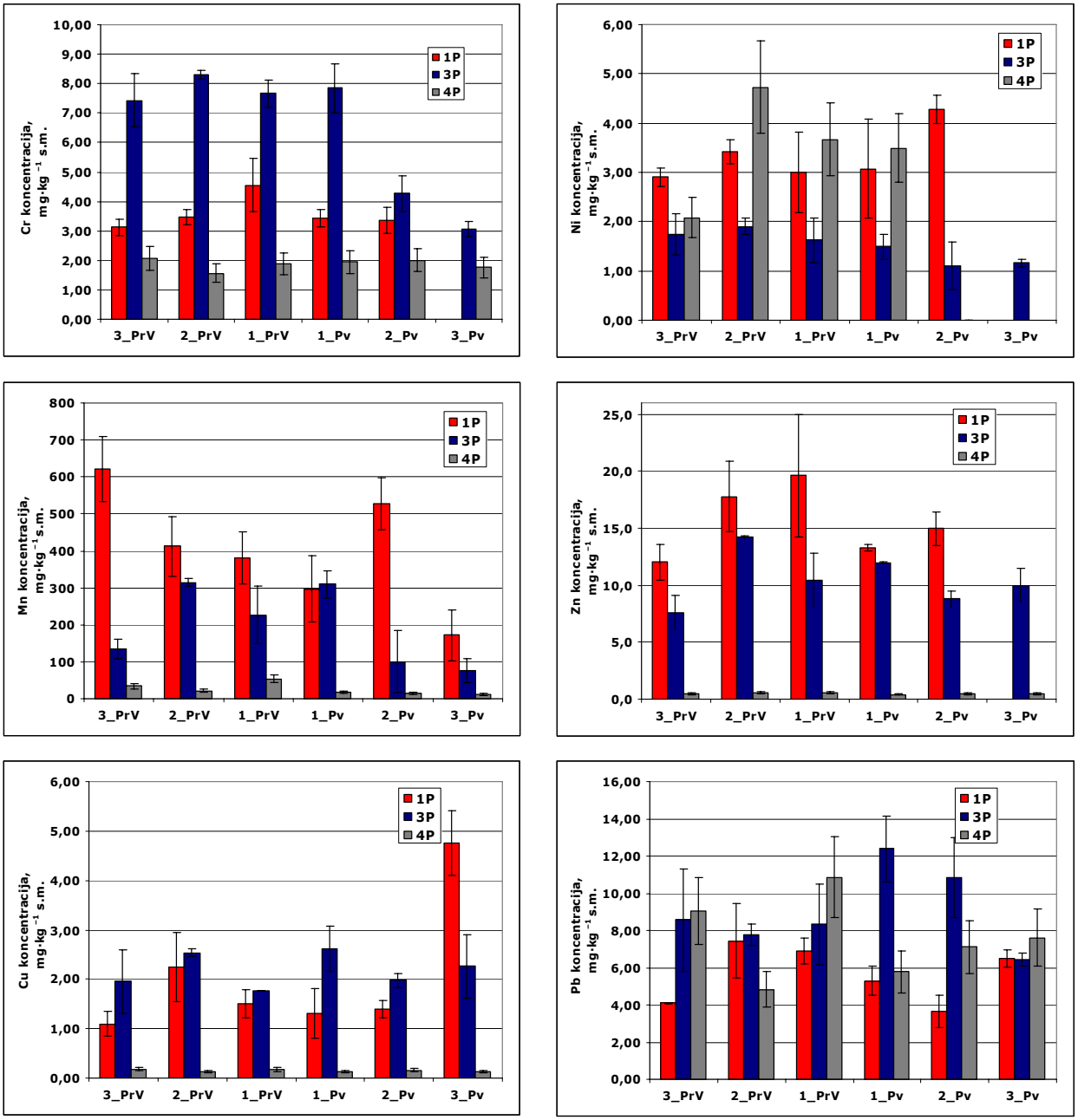
3.7 lentelė. Dirvožemio gyliai (cm), iš kurių sunkiųjų metalų pernašos faktoriai buvo didžiausi

Medžiai	Sunkieji metalai					
	Ni	Cu	Zn	Mn	Pb	Cr
1P	20–30	20–30	10–20	20–30	n.d.	10–20
2P	20–30	0–10	20–30	20–30	20–30	20–30
3P	20–30	30–40	20–30	30–40	20–30	20–30
4P	0–10	n.d.	n.d.	20–30	20–30	20–30
B	0–10	n.d.	n.d.	20–30	20–30	30–40

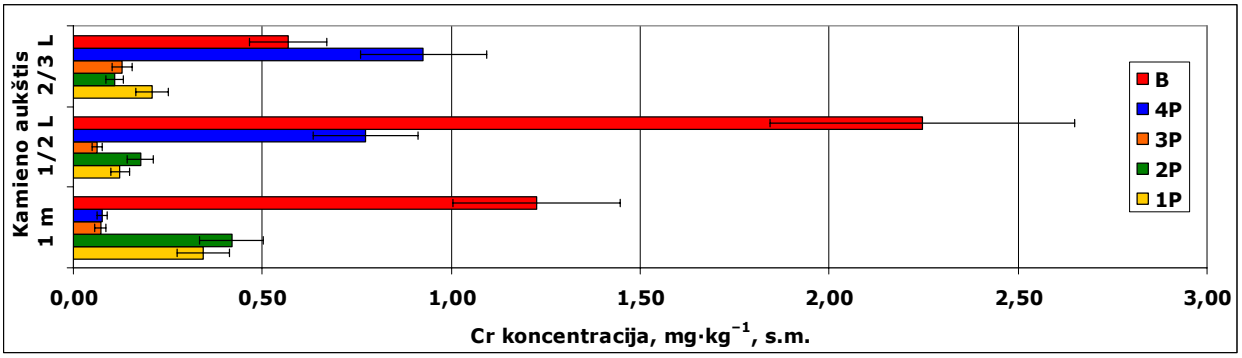
n.d. nėra duomenų

3.7 lentelėje pateikti dirvožemio sluoksniai, iš kurių apskaičiuotos PF vertės buvo didžiausios. Išryškinti atvejai, kai PF vertės iš 20–30 cm sluoksnis buvo didžiausios. Daugiausia iš 20–30 cm gylio į medžius pernešti Pb ir Mn. Iš šio sluoksnio didžiausios PF vertės apskaičiuotos ir į kariniuose poligonuose augusias pušis.

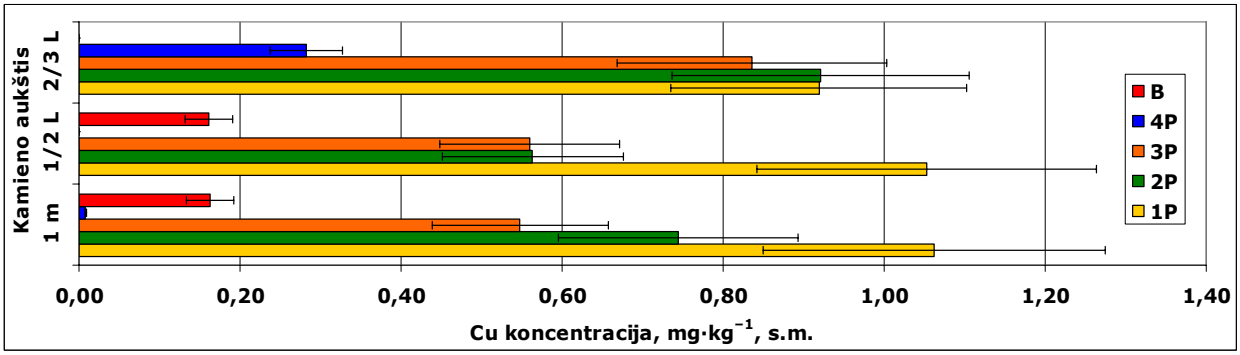
3.6 paveiksle pateiktos SM koncentracijos dirvožemyje 1P (Ruklos–Gaižiūnų karinis poligonas), 3P (Kairių karinis poligonas) ir 4P (Alytaus rajone) vyraujančių vėjų kryptimis (atitinkamai PV, V ir V krypties vėjai). Pastebėta SM koncentracijos sumažėjimas pavėjinėje kamieno pusėje, lyginant su priešvėjine. Ši tendencija ypač ryški Cr – 1P ir 3P (sumažėjimas siekė iki 1,5 karto), Ni – 3P (iki 1,4 karto); Mn – 3P ir 4P (iki 2,5 karto); Zn – 1P ir 3P (iki 1,2 karto) pušų augimviečių dirvožemiuose.



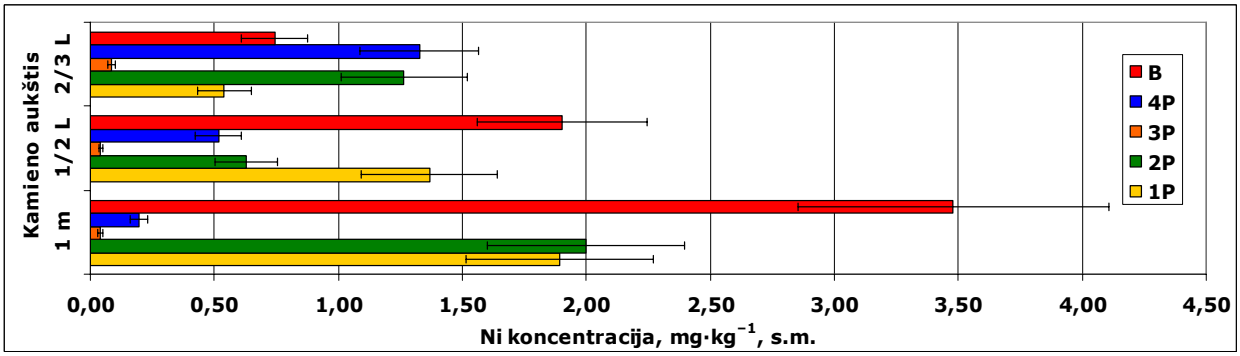
3.6 pav. Sunkiųjų metalų koncentracijų kaita dirvožemyje po pušų laja (PrV – priešvėjinėje kamieno pusėje, Pv – pavėjinėje kamieno pusėje; 1, 2, 3 – atstumas (m) nuo kamieno)


Kamieno aukštis
2/3 L
1/2 L
1 m
B
4P
3P
2P
1P
0,00
0,50
1,00
1,50
2,00
2,50
3,00
Cr koncentracija, mg·kg⁻¹, s.m.

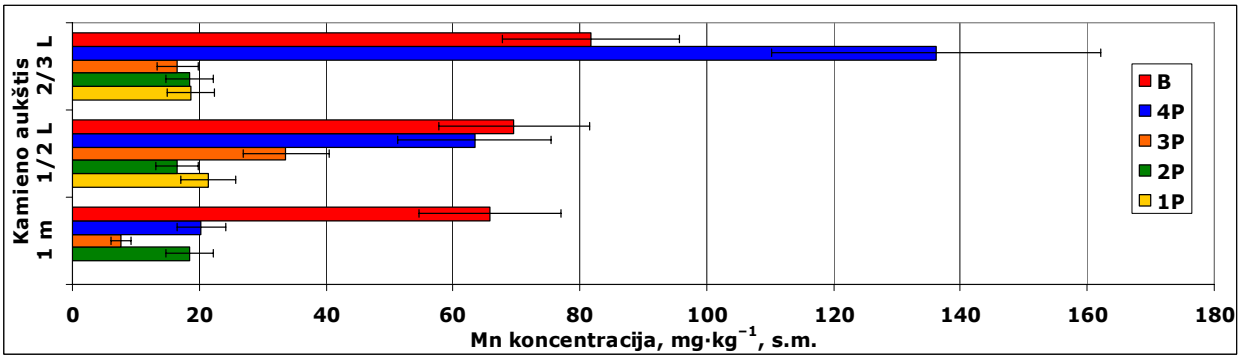
a)


Kamieno aukštis
2/3 L
1/2 L
1 m
B
4P
3P
2P
1P
0,00
0,20
0,40
0,60
0,80
1,00
1,20
1,40
Cu koncentracija, mg·kg⁻¹, s.m.

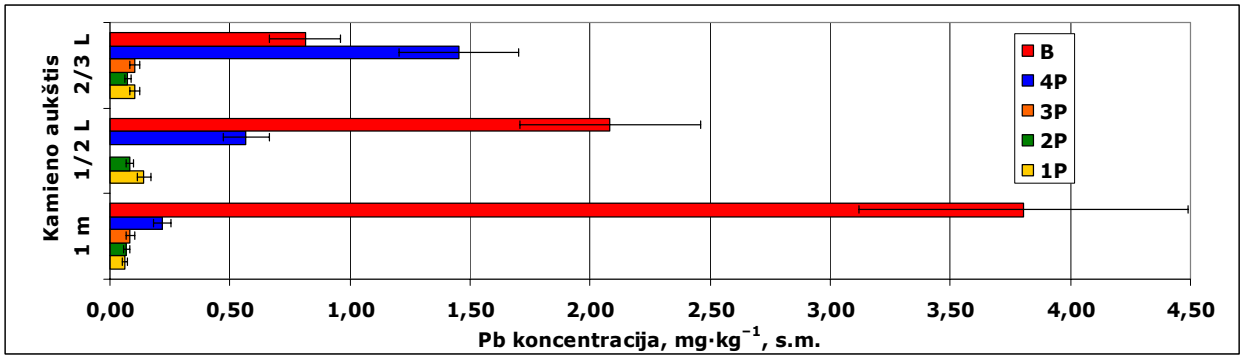
b)


Kamieno aukštis
2/3 L
1/2 L
1 m
B
4P
3P
2P
1P
0,00
0,50
1,00
1,50
2,00
2,50
3,00
3,50
4,00
4,50
Ni koncentracija, mg·kg⁻¹, s.m.

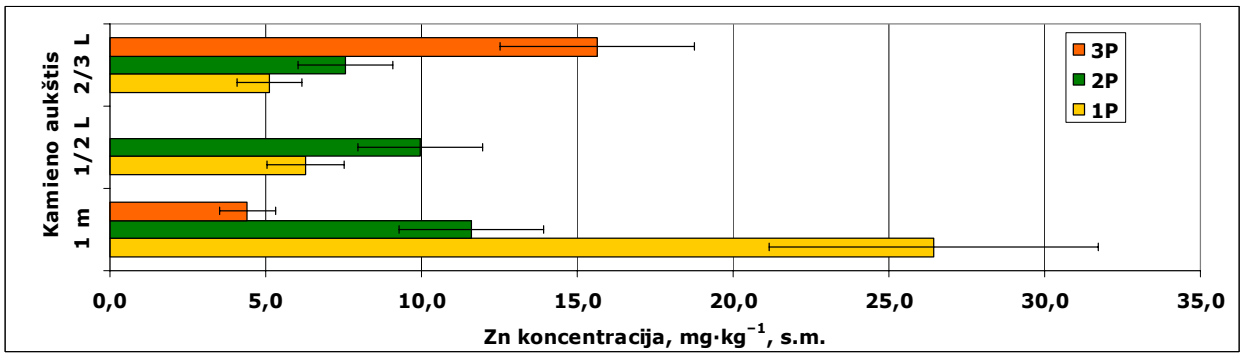
c)


Kamieno aukštis
2/3 L
1/2 L
1 m
B
4P
3P
2P
1P
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
Mn koncentracija, mg·kg⁻¹, s.m.

d)



e)



f)

3.7 pav. Sunkiųjų metalų koncentracijos pasiskirstymas skirtinguose medžio aukščiuose (1 m aukštyje, ½ L – kamieno viduryje, 2/3 L – 2/3 kamieno aukštyje, L – kamieno ilgis)

3.7 paveiksle pavaizduota SM koncentracijų kaita skirtingame pušies kamieno aukštyje. Pastebėta, kad Cr (2P), Cu (1P), Ni (1P, B), Zn (1P ir 2P) ir Pb (B) koncentracijos palaipsniui mažėjo nuo apatinės kamieno dalies viršūnės link. Cr koncentracija kamieno viršutinėje dalyje (2/3 kamieno ilgio) buvo apie 3,5; Cu – apie 1,2; Ni – nuo 3,4 (1P) iki 4,6 (B); Zn – nuo 1,7 (2P) iki 5 kartų (1P), o Pb – 5 kartus (B) kartų mažesnė negu apatinėje kamieno dalyje (1 m nuo kelmo).

Koncentracijos didėjimo tendencija išilgai kamieno viršūnės link pastebėta Cr (3P, 4P), Cu (2P ir 3P), Ni (3P, 4P), Zn (3P), Pb (3P ir 4P) ir Mn (4P, B) atvejais ir sudarė atitinkamai Cr – nuo 1,6 (3P) ir 8 (4P), Cu – vidutiniškai 1,4, Ni – nuo 1,9 (3P) iki 5 (4P); Zn – 4, Pb – nuo 1,3 (3P) iki 7 (4P), o Mn – nuo 1,3 (B) iki 6,5 (4P) karto.

Lyginant SM pasiskirstymą tame pačiame dirvožemyje augusių pušies ir beržo kamienuose, nustatyta, kad Ni ir Pb koncentracijos beržo kamiene mažėja viršūnės link, o pušies – didėja. Mn kaita abiejuose medžiuose kinta panašiai, t.y. didėja viršūnės link.

3.3 poskyrio rezultatų aptarimas

SM koncentracijos tirtų medžių metinėse rievėse skyrėsi ne tik pušyje ir berže, bet ir skirtingose pušyse. Šie skirtumai galėjo būti sąlygoti sudėtingų gamtinių procesų, veikiančių tarpusavyje tarp biotinių ir abiotinių veiksnių bei medžio savybių. Tai, kad SM

koncentracijos medžiuose nebuvo didelės, leidžia spręsti, kad SM pernaša sąlyginai užterštuose rajonuose nėra labai aktyvi. Palyginti mažos Pb ir Cu koncentracijos medienoje rodo lėtą šių SM pernašą ir gali būti aiškinamos SM savybėmis: Pb nėra žinomas kaip medžio maistinis elementas, o Cu pernašą į antžemines medžio dalis riboja Cu kaupimo medžio šaknyse mechanizmas [Marschner, 1995; Khan, 2001] (3.4 pav.).

Pastebėta tendencija, kad lyginant su likusiu laikotarpiu, 1987–96 m. karinių poligonų pušų metinėse rievėse aptiktos apie 2 kartus mažesnės Cr, Mn, Pb ir Ni koncentracijos. Ni, Pb ir Cr yra būdingi sudėtiniai emisijų iš vidaus degimo variklių elementai [Kadūnas, 1998], o jų koncentracijos sumažėjimo laikotarpis sutampa su karinės veiklos sumažėjimu, o ypač 1990 m., kai Lietuva atgavo nepriklausomybę ir iš Lietuvos karinių teritorijų buvo išvestos Rusijos kariniai daliniai ir karinis transportas. Nuo 1986 m. iki 1995 m., kai klimato sąlygos buvo palankios medžių prieaugiui [Stravinskienė, 2002], pastebėtos mažesnės SM koncentracijos. Tai galima būtų paaiškinti palankiu klimato poveikiu medienos formavimui, medžiagų kaupimui ir dėl didesnio prieaugio SM koncentracijos dalis medienos rievėje yra mažesnė. Netoli Alytaus augusių medžių medienoje aptiktos didesnės Cr, Mn ir Pb koncentracijos (atitinkamai apie 4,4; 3,4 ir 9,9 kartus), lyginant su medžiais kariniuose poligonuose sietinos su ilgalaike šių SM pernaša iš Alytuje esančių tekstilės, šaldytuvų, statybos medžiagų gamybos įmonių (3.4 pav.).

Didesnės Mn, Cr ir Pb koncentracijos tuo pačiu laikotarpiu senesniuose nei jaunesniuose medžiuose išreiškia su amžiumi medžių gebėjimą sukaupti didesnius SM kiekius ir galbūt intensyvesnę radialinę SM pernašą tarp gretutinių metinių rievių. Mn didėjimas medžių lapijoje su amžiumi nustatytas ir Ulrich [Ulrich, 1968] bei Kavvadias [Kavvadias, 1999] darbuose. Mn būdingas didesnis nuotėkis su lietumi nuo lajos ant dirvožemio, todėl galimas jo koncentracijos padidėjimas medžių augimviečių dirvožemyje po laja. Kita vertus, Cr, Zn, Ni ir Mn yra svarbios augalams maistinės medžiagos [Lassat, 2002; Schutzendubel and Polle, 2002], o su amžiumi kaupiamos ir didesnės šių SM atsargos (3.5 lent.).

Beržai yra priskiriami jautriems oro taršai medžiams [Riepšas, 1981], o jų lapus dengiantis vaškinis sluoksnis geba sulaikyti apie 2 kartus daugiau Cu ir Zn bei apie 1,5 karto daugiau Ni nei kitų medžių lapai [Kadūnas, 1998]. Be to, beržas turi apie 1,7–4 kartus daugiau smulkiųjų šaknų, kurios yra ypač svarbios maistinių medžiagų pasisavinimui iš dirvožemio ir apie 2,2 kartus daugiau didžiųjų šaknų negu pušis [Данусявичюс, 1994]. Šie faktai paremia rezultatus, išreiškiančius aktyvesnę SM pernašą į beržą nei į pušį.

PF padeda įvertinti medžių gebėjimą pasisavinti SM iš dirvožemio. Tyrimų rezultatais nustatyta, kad Zn atveju PF vertės buvo apie 3 kartus mažesnės negu natūrali Zn pernaša į medį (1,0–2,0), o Pb ir Cu atveju apskaičiuotas PF vertės buvo nežymiai didesnės negu gamtinė pernaša (0,05–0,05) [Korentejar, 1991]. Nei vieno tirto medžio atveju nenustatyta didesnė nei 1,0 PF vertė. Kita vertus, medžiuose aptinkamos kai kurių SM koncentracijos leidžia priskirti medžius prie SM kaupiančiųjų rūšių, o ne prie SM atsparių augalų. Šią idėją

savo tyrimais parėmė Baker [Baker, 1987] and Nieminen [Nieminen, 2005]. Didesnės Ni, Cu ir Zn PF vertės į kariniuose poligonuose augusias pušis sietinos su didesnėmis šių SM koncentracijomis augimviečių aplinkoje. 3P augo netoli šaudyklos, 1 m atstumu nuo šovinių kritimo vietos, kurioje Zn koncentracija dirvožemyje buvo apie 2,8 kartus didesnė nei vidutinė toje teritorijoje (4,54 $mg \cdot kg^{-1}$) [Baltrėnas et al., 2005]. Zn yra vienas iš pagrindinių Lietuvos karinėje veikloje naudojamų šovinių sudėtinių elementų [Greičiūtė and Vasarevičius, 2003]. Didesnės Ni ir Cu PF vertės į 1P pušį siejamos su karinio transporto veikla ir dėl jo padidėjusiomis šių SM koncentracijomis netoli augimvietės esančiame vandens telkinyje. Remiantis ankstesnių tyrimų rezultatais Cu koncentracija netoli pušies augimvietės esančiame vandens telkinyje 19 kartų viršijo fonines SM koncentracijas vandenyje (< 5 $\mu g \cdot l^{-1}$), o Ni – apie 22 kartus leistiną Ni koncentraciją geriamajame vandenyje [Baltrėnas et al., 2005]. Akivaizdu, kad praeityje vandens telkinys buvo aktyviai naudojamas karinio mokymo tikslams, o oru pernešami SM nusėdo ant dirvožemio ir tokiu būdu pateko į medį. Kita vertus, oru pernešti Ni ir Cu nusėdo ir ant medžių žievės ir galėjo patekti į naujai besiformuojančias metines rieves. Šį teiginį pagrindžia rezultatai, kad pušies (1P) žievėje buvo nustatyta apie 1,3 kartus didesnė negu vidutinė medienoje Cu koncentracija (1,75 $mg \cdot kg^{-1}$) ir apie 2 kartus didesnė Ni koncentracija (4,56 $mg \cdot kg^{-1}$).

Mn ir Cr PF vertės buvo atitinkamai 14 ir 10 kartų didesnės į beržą negu į pušį, augusiuose tokiame pačiame dirvožemyje vienodomis klimato ir teršalų pernašos sąlygomis. Tai gali būti paaiškinama didesniu medžiagų pasiurbimu iš dirvožemio į beržą dėl didesnės smulkių šaknų masės (nuo 1,7 iki 4 kartų). Didelės PF vertės iš 20–30 cm dirvožemio gylio (3.7 lent.) gali būti dėl didesnio šaknų tankio 20–30 cm dirvožemio gylyje [Laitakarai, 1927; Данусявичюс, 1994] ir tuo pačiu didelio smulkių šaknų tankio (apie 97 %) 0–30 cm gylyje negu 30–40 cm gylyje [Oleksyn *et al.*, 1999].

Panašu, kad SM pasiskirstymui pušų augimviečių dirvožemio 0–40 cm gylyje turi įtakos toje vietovėje vyraujančių vėjų kryptis. Nagrinėjant atliktų tyrimų rezultatus pastebėta tendencija, kad pavėjine kryptimi nuo kamieno Cr, Ni, Mn ir Zn koncentracijos buvo mažesnės negu priešvėjine kryptimi. Šis santykis vidutiniškai kito nuo 1,2 karto Zn atveju iki 2,5 karto Mn atveju. Toks SM pasiskirstymas galėjo susidaryti dėl to, kad vyraujančia vėjų kryptimi oru ir krituliais pernešamus SM sulaiko pušų laja, o nuo jos nuplaunami kritulių arba su lapais nevienodas SM kiekis patenka į dirvožemį.

SM pasiskirstymas išilgai kamieno yra paremtas SM pernašos iš požeminių į antžemines ir iš senesnių audinių į jaunesnius geba. SM pasiskirstymas išilgai medžių kamienų buvo nevienodas. Pastebėta, kad išilgai kamieno viršūnės link Cr, Ni ir Zn atvejais vyravo koncentracijų mažėjimo, o Pb, Mn ir Cu – didėjimo tendencijos. Koncentracijų mažėjimas viršūnės link gali būti susijęs su SM persiskirstymu medyje vegetacijos pabaigoje, kuomet kartu su organinėmis medžiagomis SM pernešami į šaknis, jose kaupiant didžiausias energijos sankaupas pavasariui, kai su sula vyksta staigus medžiagų padavimas į jaunus audinius. Mn išsiskiria iš SM, nes tiek berže, tiek pušies kamiene jo koncentracija

didėja viršūnės link. Panaši tendencija stebima ne tik vyresniuose, bet ir jaunuose medžiuose, o taip pat mažai užterštose vietovėse augančiuose medžiuose. Žinoma, kad Mn yra ypač svarbus augalų fiziologiniams procesams ir aktyvina fermentų, baltymų, riebalų veiklą bei fotosintezę, todėl aukštesnėse medžio dalyse, lapų ir spyglių link, kur vyksta intensyvesni procesai, gali kauptis ir didesni Mn kiekiai (net iki 6,5 karto). Pb ir Cu didėjimo viršūnės link tendenciją galima paaiškinti didėjančiu šių elementų pasiurbimu, esant jų deficitui medžiuose. Pb ir Cu koncentracijos medienoje buvo daug mažesnės (3.7 pav.) negu natūraliai aptinkamos augaluose (atitinkamai 5–10 $mg \cdot kg^{-1}$ ir 5,1–30 $mg \cdot kg^{-1}$).

3.4. Sunkieji metalai grybų pažeistoje pušyje

SM kaupimasis medienoje sąlygojamas pagrindinių fizikinių ir cheminių veiksnių: procesų, vykstančių medyje ir dirvožemyje, o taip pat aplinkos biotinių bei abiotinių veiksnių. Pastaruoju metu daugiausia dėmesio, nagrinėjant SM pernašą į medį, buvo skiriama dirvožemio ir SM būdingoms savybėms. SM, kitaip nei organiniai teršalai, mažomis koncentracijomis yra būtini augalų fiziologiniams procesams, todėl SM yra ne tik teršalai, tačiau ir augalams būtini elementai. Kitaip tariant, SM koncentracijų kaitą augaluose gali sąlygoti ne tik taršos pobūdis ir kaita, bet ir augalo fiziologinė būklė ir jos pokyčiai. Literatūroje nėra daug išsamių tyrimų apie didžiausią įtaką augalų fiziologijai darančių veiksnių – ligų ir jų sukėlėjų – tarpusavio sąveiką su SM.

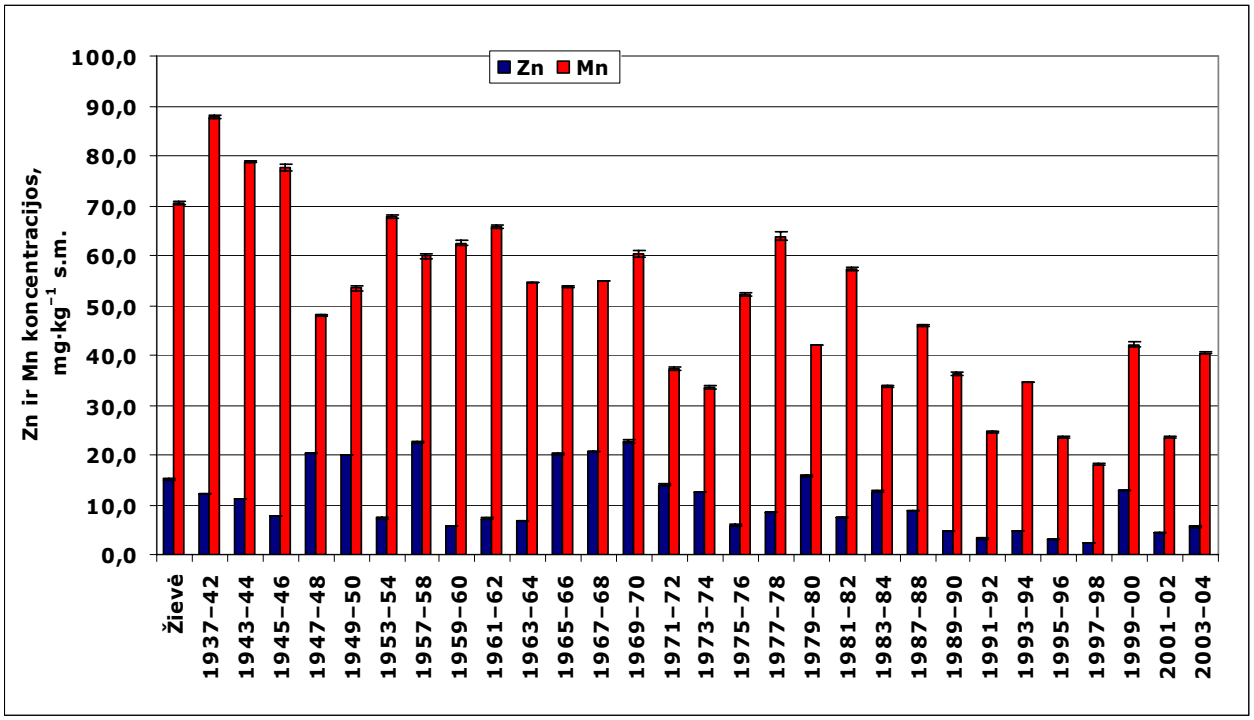
Šioje dalyje pateikiamos SM koncentracijos grybų pažeistos pušies medienoje ir formuluojama SM ir medžių ligų sukėlėjų tarpusavio sąveikos hipotezė.

Sunkiųjų metalų koncentracijos kaita grybų pažeistoje pušyje

Šešių tirtų SM koncentracijos grybų pažeistos pušies metinėse rievėse ir žievėje pateikti 3.8, 3.9 ir 3.10 paveiksluose.

Cinkas

Zn koncentracija medienoje kito nuo 2,43 iki 22,7 $mg \cdot kg^{-1}$. 1937–2004 m. laikotarpiu pastebėta Zn koncentracijos mažėjimo tendencija. Zn vidutinė koncentracija pažeistos pušies medienoje ir žievėje yra atitinkamai 10,7 $mg \cdot kg^{-1}$ ir 15,2 $mg \cdot kg^{-1}$, t.y. Zn koncentracija žievėje buvo nežymiai (apie 1,4 kartus) didesnė negu vidutinė medienoje (3.8 pav.).



3.8 pav. Zn ir Mn koncentracijos metinėse pažeistos pušies medienos rievėse 1937–2004 m. laikotarpiu ir žievėje

Zn koncentracijai medienoje pastebėtos didėjimo ir mažėjimo tendencijos. Didėjimo laikotarpiai apima 1946–50; 1954–58; 1960–70; 1976–80; 1982–84; 1992–94; 1998–2000; 2002–04 metus, o mažėjimo – 1937–46; 1950–54; 1958–60; 1970–76; 1980–82; 1984–92; 1994–98; 2000–02 m.

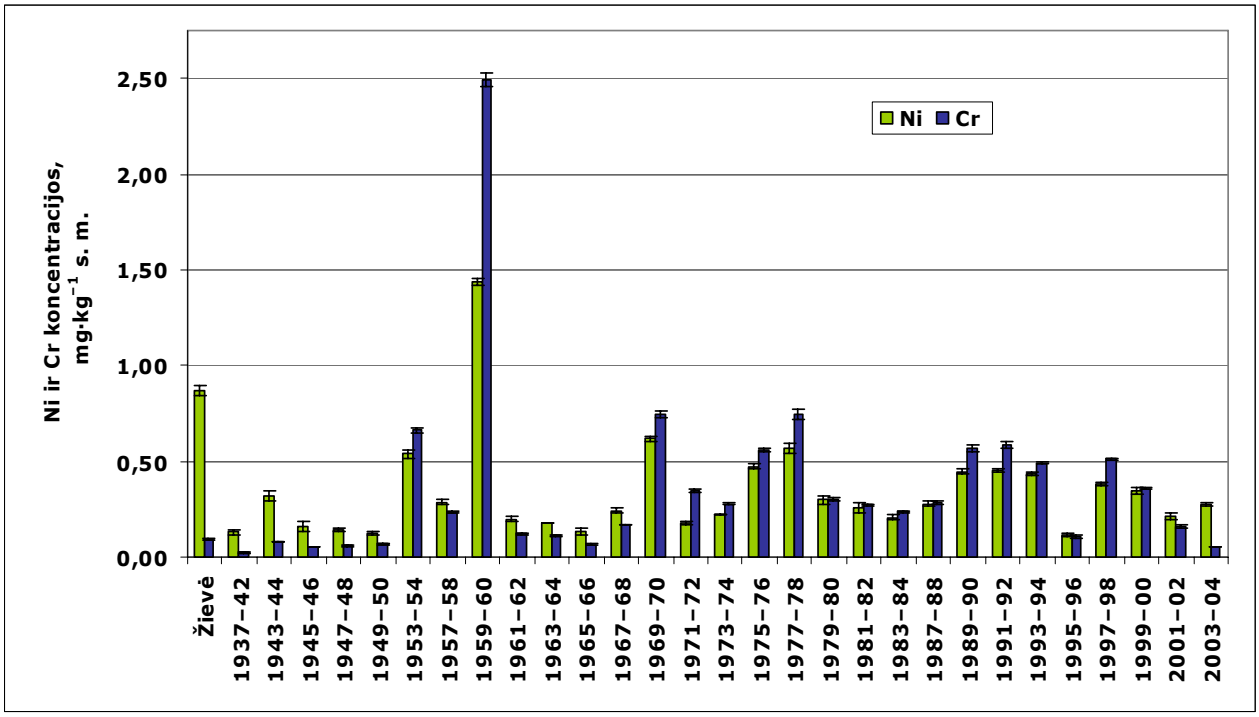
Manganas

Mn koncentracija metinėse pušies rievėse kito nuo 18,1 mg·kg^{-1} iki 87,9 mg·kg^{-1}. Žievėje Mn koncentracija siekė 70,6 mg·kg^{-1} ir buvo apie 1,4 kartus didesnė nei vidutinė koncentracija pušies medienoje (49,5 mg·kg^{-1}) (3.8 pav.). Tirtu laikotarpiu Mn koncentracijos didėjimo laikotarpiai buvo: 1937–42; 1946–62, 1965–70, 1974–78; 1980–82; 1984–88; 1998–2000; 2001–04, 2002–04, o mažėjimo – 1942–46; 1963–64; 1970–74, 1978–80; 1982–84; 1988–98; 2000–02 m.

Nikelis

Vidutinė Ni koncentracija nagrinėtos pušies medienoje siekė 0,33 mg·kg^{-1} ir buvo apie 2,6 karto mažesnė negu žievėje (0,87 mg·kg^{-1}). Ni koncentracijos kaita tiriamu laikotarpiu siekė nuo 0,11 mg·kg^{-1} iki 1,44 mg·kg^{-1}. Didele koncentracija Ni išsiskyrė 1959–60 metų rievėse, kai koncentracija (1,44 mg·kg^{-1}) apie 4,4 kartus viršijo vidutinę. Ni

koncentracijos didėjimo laikotarpiams būtų galima priskirti 1937–44; 1950–54; 1958–60; 1966–70; 1972–78; 1984–92; 1996–98; 2002–04 metus, o mažėjimo – 1944–50; 1954–58; 1960–66; 1970–72; 1978–84; 1992–96; 1998–2002 m. (3.9 pav.).



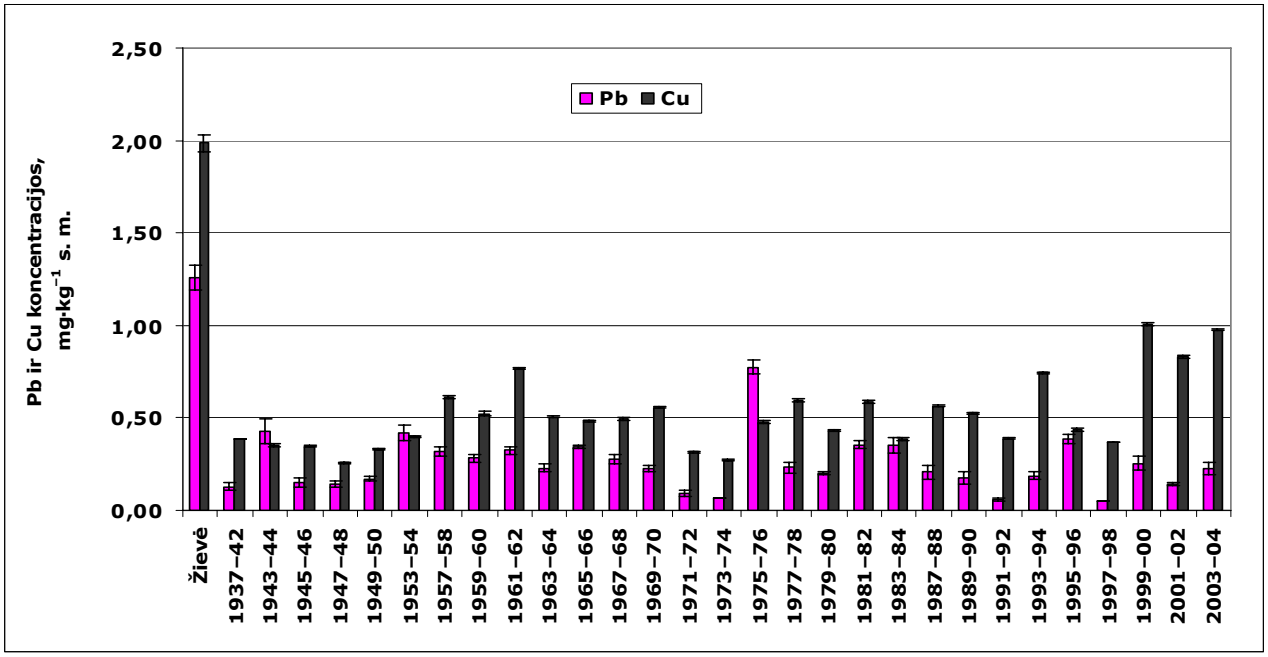
3.9 pav. Ni ir Cr koncentracijos metinėse pažeistos pušies medienos rievėse 1937–2004 m. laikotarpiu ir žievėje

Chromas

Cr koncentracija pažeistos pušies medienoje kito nuo 0,02 mg·kg^{-1} iki 2,49 mg·kg^{-1} ir didžiausią vertę pasiekė 1959–60 metų rievėse, apie 6,7 kartus viršydama vidutinę Cr koncentraciją (0,37 mg·kg^{-1}). Apie 4 kartus mažesnė už vidutinę Cr koncentracija nustatyta ir žievėje (0,092 mg·kg^{-1}). Cr koncentracijos didėjimo laikotarpiai apima 1937–44; 1950–54; 1958–60; 1966–70; 1974–78; 1984–92; 1996–98; m., o mažėjimo – 1944–50; 1954–58; 1960–66; 1970–74; 1978–84; 1992–96; 1998–2004 m. (3.9 pav.).

Varis

Cu koncentracija medienoje kito nuo 0,258 mg·kg^{-1} iki 1,01 mg·kg^{-1}. Vidutinė Cu koncentracija medienoje siekia 0,51 mg·kg^{-1} ir buvo apie 4 kartus didesnė negu žievėje – 1,99 mg·kg^{-1}. Cu koncentracijos didėjimas nustatytas 1948–58; 1960–62; 1968–70; 1974–78; 1980–82; 1984–88; 1992–94; 1998–2000; 2002–04 m., o mažėjimas – 1937–48; 1958–60; 1962–68; 1970–74; 1978–80; 1982–84; 1988–92; 1994–98; 2000–02 m. (3.10 pav.)



3.10 pav. Cu ir Pb koncentracijos metinėse pažeistos pušies medienos rievėse 1937–2004 m. laikotarpiu ir žievėje

Švinas

Pb kaupimasis pažeistos pušies medienoje kito nuo 0,05 mg·kg^{-1} iki 0,77 mg·kg^{-1} ir vidutiniškai sudarė 0,25 mg·kg^{-1}. Apie 5 kartus didesnė negu vidutinė Pb koncentracija aptikta žievėje (1,26 mg·kg^{-1}). Pb koncentracijos medienoje didėjo 1937–44; 1948–54; 1960–62; 1964–66; 1974–76; 1980–84; 1992–96; 1998–2000; 2002–04 m., o mažėjo – 1944–48; 1954–60; 1962–64; 1966–74; 1976–80; 1984–92; 1996–98; 2000–02 m. (3.10 pav.).

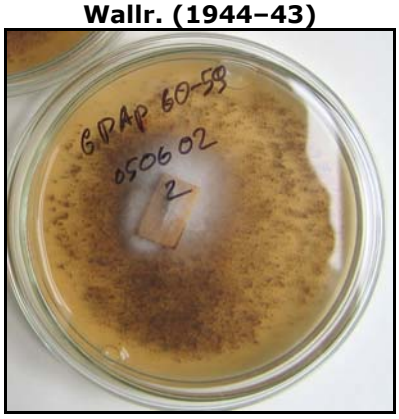
Grybai pušies medienoje

Ištyrus 33 medienos pavyzdžius (3 pakartojimais), iš 27 pavyzdžių išaugo grybų kolonijos (3.11 pav.) Pagal grybienos mikromorfologinius požymius tikėtina, kad medienos puvinio sukėlėjo – *Heterobasidion annosum* – grybiena išskirta tik iš vieno pavyzdžio (1960–59 m. medienos). Gali būti, kad pasirinktas pušies medis buvo dar gana nežymiai šio grybo pažeistas.

a) *Stemphylium botryosum* Wallr. (1944–43)

b) *Torula* sp. (1949–50)

c) *Nigrospora* sp. (1951–52)



d) *Heterobasidion annosum* (1959–60)

e) *Humicola grisea* Traaen (1971–72)

f) *Penicillium* sp. (1991–92)

3.11 pav. Iš pušies kamieno medienos augančios kai kurių grybų kolonijos (dr. A. Matelio nuotraukos)

3.8 lentelė. Iš pušies medienos mėginių išskirti grybai

Medienos rievės	Grybų taksonai
1944–43	*Stemphylium botryosum* Wallr., *Penicillium* sp, *Aspergillus* sp.
1946–45	–
1948–47	–
1950–49	*Torula* sp.
1952–51	*Nigrospora* sp
1954–53	*Humicola fuscoatra* Traaen, *Penicillium* sp
1956–55	*Melanospora fallax* Zukal
1958–57	*Humicola fuscoatra* Traaen,
1960–59	*Talaromyces* sp, ***Heterobasidion annosum***
1962–61	*Penicillium* sp.
1964–63	–
1966–65	*Humicola grisea* Traaen
1968–67	*Humicola grisea* Traaen
1970–69	*Humicola fuscoatra* Traaen
1972–71	*Thielaviopsis basicola* (Berk. et Broome) Ferraris, *Penicilium* sp., *Humicola grisea* Traaen
1974–73	*Humicola grisea* Traaen, *Penicillium* sp.
1976–75	*Talaromyces* sp.
1978–77	–
1980–79	*Exosporium* sp
1982–81	*Penicilium* sp

3.8 lentelės tęsinys

1984–83	*Aspergillus* sp., *Penicillium* sp., *Talaromyces* sp
1986–85	*Penicillium* sp.
1988–87	*Penicillium* sp.
1990–89	Talaromyces sp
1992–91	*Penicillium* sp., *Talaromyces* sp.
1994–93	*Botrytis cinerea* Pers., *Chaetomium* sp.
1996–95	*Hormiscium stilbosporum* (Corda) Sacc.
1998–97	*Humicola fuscoatra* Traaen
2000–99	*Penicillium* sp.
2002–01	*Talaromyces* sp.
2004–03	*Stemphylium botryosum* Wallr., *Humicola fuscoatra* Traaen
1937–42 ir žievė	*Penicillium* sp., *Cylindrocarpon destructans* (Zinssm.) Scholten

3.8 lentelėje nurodyti grybai (išskyrus *H. annosum*) nepriklauso tikriesiems fitopatogenams ar medienos puvinių sukėlėjams ir nepriskirtini tipinei vidinei pušies mikobiotai. Šių grybų pradai galėjo atsitiktinai patekti ruošiant ir transportuojant pavyzdžius bei, patekę į optimalias jų vystymuisi sąlygas, sudygti mitybinėje terpėje. Teigti, jog šie grybai yra pušies endofitai, būtų galima tik atlikus detalesnius ir metodiškai specifiškesnius tyrimus.

Sunkiųjų metalų pernaša iš dirvožemio į puvinių ir grybų pažeistos pušies medieną

SM pernašos iš dirvožemio į pažeistą pušį faktorius buvo apskaičiuotas pagal (2.2) formulę (žr. Metodikos skyrių), naudojant vidutines SM koncentracijų 0–30 cm gylyje vertes (3.9 lent.). SM pernašos faktorių vertės į metines rieves pavaizduotos 3.12 ir 3.13 paveiksluose, o mažiausios, didžiausios ir vidutinės SM pernašos faktorių vertės pateiktos 3.10 lentelėje.

3.9 lentelė. Sunkiųjų metalų koncentracijos kaita 0–30 cm dirvožemio sluoksnyje, $mg \cdot kg^{-1}$ s. m.

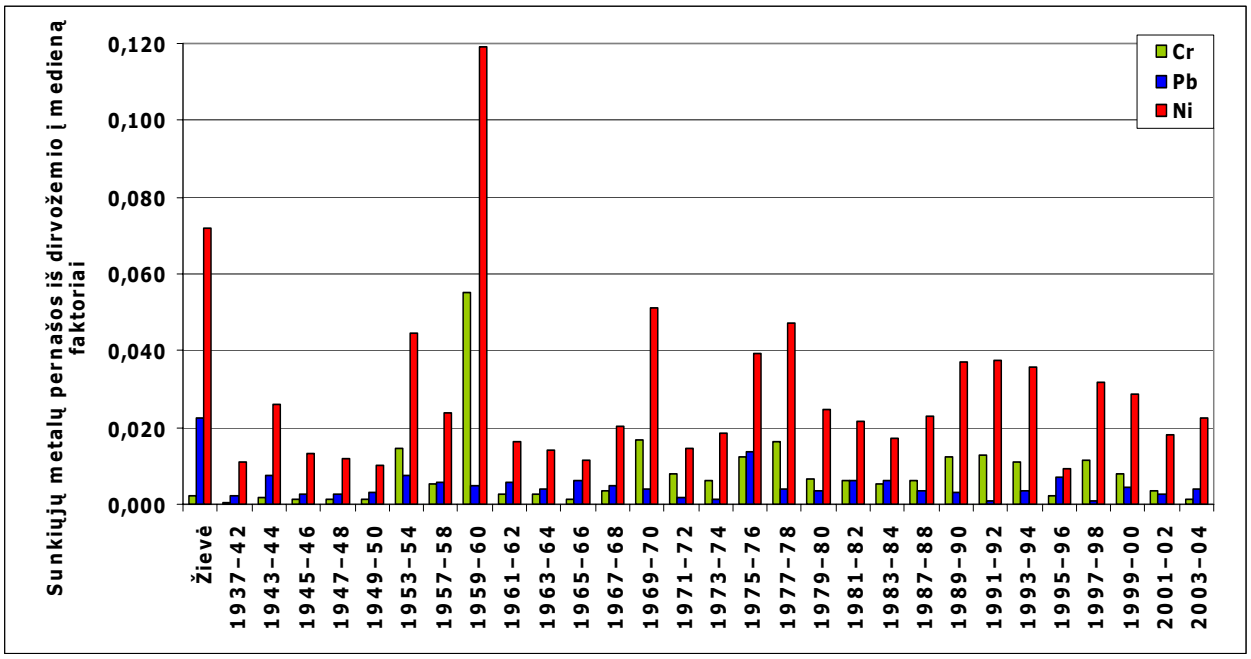
Dirvožemio gylis, cm	**Sunkieji metalai**					
	Ni	**Mn**	**Pb**	**Cr**	**Zn**	**Cu**
0–10	9,86±1,05	67,3±8,51	43,5±19,0	6,38±0,149	12,7±0,881	6,47±0,385
10–20	7,46±0,307	62,6±4,40	37,6±16,9	5,93±0,401	16,4±0,835	5,25±0,643
20–30	9,74±0,346	118±5,60	78,8±27,5	6,08±0,126	18,3±6,04	5,73±0,667
Vid. (0–30)	9,02±0,780	82,7±17,8	53,3±12,9	6,13±0,130	15,8±1,64	5,82±0,354

Pernašos koeficientų vertės buvo skirtingos ne tik tarp skirtingų SM, bet ir skirtingais metais. Cr pernašos faktoriaus vertės kito nuo 0,002 iki 0,018 ir tik 1959–60 m. pasiekė didžiausią vertę – 0,0552. Didesnės nei vidutinės (PF = 0,008) Cr pernašos faktoriaus vertės aptiktos 1953–54, 1969–70, 1975–76, 1977–78, 1989–90, 1991–92, 1997–98 metais (3.12 pav. ir 3.10 lent.).

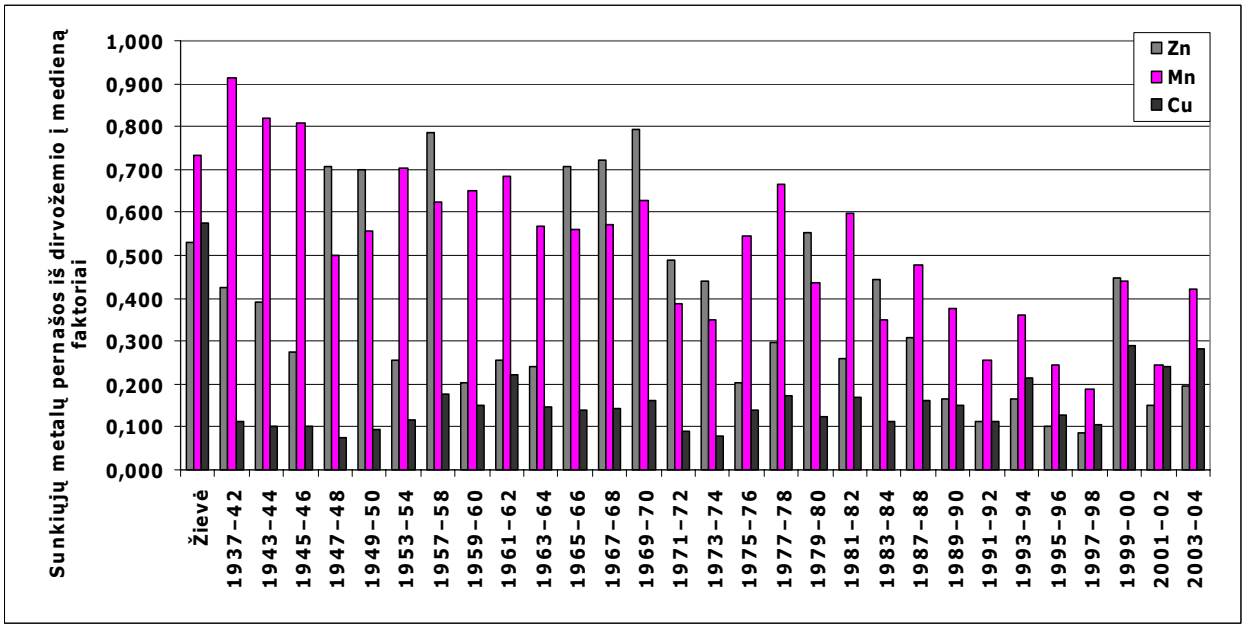
Pb pernaša buvo panaši kaip ir Cr, o pagal vidutines PF vertes (PF = 0,005) PF buvo mažiausiai efektyvi. Pb PF vertės kito nuo 0,001 iki 0,022 ir tik į žievę Pb pernaša buvo

didžiausia – 0,022. Be didžiausios pernašos į žievę, kiek didesne Pb pernaša išsiskiria į 1975–76 m. medienos rieves (3.12 pav. ir 3.10 lent.).

Ni pernaša į medieną buvo didesnė negu Cr ir Pb, o PF vertės kito nuo 0,009 iki 0,119. Kaip ir Cr atveju didžiausia pernaša į medį (PF = 0,119) aptikta 1959–60 m. Pastebėta, kad didesnės Ni PF vertės yra tais pačiais metai, kai efektyviau į medį buvo pernešamas ir Cr – 1953–54, 1959–60, 1969–70, 1975–76, 1977–78, 1989–90, 1991–92, 1998–98 (3.12 pav., 3.10 lent.).



3.12 pav. Pb, Ni ir Cr pernašos iš dirvožemio į puvinių ir grybinių ligų pažeistos pušies metines rieves faktoriai



3.13 pav. Zn, Mn ir Cu pernašos iš dirvožemio į pažeistos pušies metines rieves faktoriai

Zn, Mn ir Cu pernaša į pažeistą pušį buvo efektyvesnė negu anksčiau aptartų Ni, Cr ir Pb (3.10 lent. ir 3.13 pav.).

Cu pernašos faktoriaus vertės kito nuo 0,075 iki 0,574 ir didžiausią vertę pasiekė iš dirvožemio į žievę. Į medieną Cr pernaša neviršijo 0,300, o vidutinė Cr PF vertė nagrinėjamu laikotarpiu siekė 0,163. Didesne negu 20 % Cu pernaša į medieną išsiskyrė 1961–62, 1993–94, 1999–2000, 2001–02 ir 2003–04 metai (3.13 pav. ir 3.10 lent.).

Mn pernašai į medieną 1937–2004 metų laikotarpiu būdinga mažėjimo tendencija. Tai efektyviausiai į pažeistą pušį perneštas SM. PF vertės kito nuo 0,188 iki 0,914, o daugiausia į medieną Mn pernešta 1937–42 m. Didesnė negu 50 % Mn pernaša tęsėsi nuo 1937 iki 1970 m., vėliau pernaša nebuvo tokia tolygi. Vidutiniškai nagrinėtu laikotarpiu Mn į pušį pernaša buvo 0,522 (3.13 pav. ir 3.10 lent.).

Zn didžiausia PF vertė (0,792) nustatyta 1969–70 m., o mažiausia (0,085) – 1997–98. Tai antras pagal didžiausią pernašą į pažeistą pušį SM, kurio PF vidutiniškai siekė 0,380. Kaip ir Mn atveju, nagrinėtu laikotarpiu pastebėta Zn pernašos mažėjimo tendencija. Didesnė negu 50 % Zn pernaša nustatyta 1947–50, 1957–58, 1965–68 ir 1979–80 m. laikotarpiais (3.13 pav. ir 3.10 lent.).

3.10 lentelė. SM pernašos iš dirvožemio į pažeistos pušies medieną faktorių (PF) vidutinė, mažiausia ir didžiausia vertės bei šiais laikotarpiais pušies medienoje aptikti grybai

SM	Vidutinės SM pernašos faktorių vertės	Didžiausia PF vertė	Kai PF vertė didžiausia		Mažiausia PF vertė	Kai PF vertė mažiausia	
			Metai	Aptikti grybai		Metai	Aptikti grybai
Pb	0,005	0,022	Žievė	*Stemphylium botryosum* Walls. *Penicilium* sp. *Aspergillus* sp.	0,001	1973–74 1991–92	*Humicola grisea* Traaen *Penicillium* sp. *Penicillium* sp. *Talaromyces* sp.
Mn	0,522	0,914	1937–42	*Penicillium* sp. *Cylindrocarpon destructants* (Zinssm.) Scholten	0,188	1997–98	*Humicola fuscoatra* Traaen
Zn	0,380	0,792	1969–70	*Humicola fuscoatra* Traaen	0,085	1997–98	*Humicola fuscoatra* Traaen
Cr	0,008	0,0552	1959–60	***H. annosum***	0,001	1937–42	*Penicillium* sp. *Cylindrocarpon destructants* (Zinssm.) Scholten
Cu	0,163	0,574	Žievė	*Stemphylium botryosum* Walls. *Penicilium* sp. *Aspergillus* sp.	0,075	1947–48	–
Ni	0,029	0,119	1959–60	***H. annosum***	0,009	1995–96	*Hormiscium stibosporum* (Corda) Sacc.

Pagal vizualiai įvertintus išorinius požymius, kurie būdingi šakninės pinties – *Heterobasidion annosum* (Fr.) Bref. – pažeistoms pušims, tirtos pušies 1959–60 m. medienoje buvo aptiktas šios ligos sukėlėjas. Jis nustatytas tuo pačiu laikotarpiu, kai Ni ir Cr koncentracijos bei PF vertės buvo didžiausios (3.12 pav. ir 3.10 lent.). Kitų SM didžiausios PF vertės nustatytos laikotarpiais, kai medienoje aptikti kiti grybai, iš kurių dažniausiai pasitaikę – *Penicilium, Aspergillus* ir *Humicola* šeimos grybai. Šios šeimos grybai išskirti ir tuose medienos bandiniuose, kai SM PF vertės buvo mažiausios.

3.4 poskyrio rezultatų aptarimas

Grybų pažeistoje pušyje SM koncentracijos neviršijo literatūroje minimų perteklinių ir fitotoksinių verčių (1.6 lent.). Vidutinės Mn, Ni ir Cr koncentracijos grybų pažeistoje pušyje buvo artimos gamtinėms, natūraliai augančiuose augaluose aptinkamoms SM vertėms. Pb koncentracijos buvo mažesnės negu gamtinės (5–10 $mg \cdot kg^{-1}$), Zn vidutinė koncentracija (10,7 $mg \cdot kg^{-1}$) buvo artima deficitinėms koncentracijoms (10–20 $mg \cdot kg^{-1}$), o Cu – mažesnė (0,51 $mg \cdot kg^{-1}$) negu deficitinės (2–5 $mg \cdot kg^{-1}$). Pb ir Cu atvejais panaši situacija pastebėta ir medžiuose, augusiuose kariniuose poligonuose. Pb nėra augalams svarbi maistinė medžiaga, greitai migruoja į gilesnius dirvožemio sluoksnius arba yra susikaupęs paviršiniame humusingame dirvožemio sluoksnyje ir sudaro su humusu stabilius junginius. Cu susikaupimą medžių šaknyse ir lėtą pernašą į antžemines augalo dalis mini keletas autorių [Marschner, 1995; Khan, 2001].

Stebint SM koncentracijų kaitą medyje pagal nagrinėjamo laikotarpio metus pastebėtos SM koncentracijų didėjimo–mažėjimo tendencijos. Ypač ši tendencija ryški Zn, Ni, Cr ir Pb atvejais (3.8, 3.9 ir 3.10 pav.). Daugumos SM koncentracijos sumažėjimo metai sutampa su pušų radialiojo prieaugio padidėjimu ir atvirkščiai [Stravinskienė, 2002]. SM koncentracijos padidėjimas pastebėtas 1967–68, 1979–80, 1999–2000 metais, kai pušies prieaugis mažėjo ir SM koncentracijų sumažėjimas 1963–64, 1973–74, 1981–82, 1983–84, 1995–96, kai prieaugis padidėjo. Didesni ir mažesni pušų prieaugiai susiję su atitinkamai palankiomis (šiltos žiemos, drėgnos vasaros, didesnis kritulių kiekis) ir mažiau palankiomis (šaltos žiemos, sausringos vasaros, mažas kritulių kiekis) klimato sąlygomis. Viena vertus, esant palankioms klimato sąlygoms į medį patenka daugiau maistinių medžiagų, intensyviau formuojasi mediena, todėl SM koncentracija santykinai yra mažesnė, negu mažesnio prieaugio atvejais. Kita vertus, medyje, kaip ir kituose organizmuose, esant palankioms sąlygoms, vyksta greitesnė medžiagų apykaita, daugiau medžiagų pasisavinama, daugiau ir pašalinama, todėl SM koncentracijos sumažėjimas galimas dėl jų efektyvesnės pernašos į aukštesnius medžio organus ir pašalinimas kartu su krentančiais lapais ir spygliais (pvz., taip aiškinamas Zn sumažėjimas medžių lapuose ir spygliuose [Dahmani-Muller et al., 2000]).

Iš visų aptiktų pušyje grybų *H. annosum* yra laikomas pavojingu pušies vystymuisi, nes sukelia grybinę ligą – šakninę pintį. *H. annosum* yra žinomas kaip pavojingas spygliuočių medžių pagrindinių šaknų puvinio sukėlėjas, toliau pažeidžiantis ir spygliuočio medieną. 1999 m. jis buvo pažeidęs apie 1,2 tūkst. ha pušynų [Navasaitis ir kt., 2003]. Dažniausiai šis sukėlėjas patenka į medį per žaizdas arba plinta šaknų lygyje, ligoto ir dar sveiko medžio šaknų sąlyčio zonoje. Vadinasi, nagrinėjama pušis yra ne tik pažeista puvinio sukėlėjo *H. annosum*, tačiau yra palanki terpė vystytis ligoms. Įdomu tai, kad 1959–60 m. medienoje, kurioje buvo aptiktas šis grybas, pastebėtos didžiausios Ni ir Cr koncentracijų vertės (atitinkamai 1,44 $mg \cdot kg^{-1}$ ir 2,49 $mg \cdot kg^{-1}$) bei nustatyta didžiausia šių SM pernaša iš dirvožemio į medį (atitinkamai 0,055 ir 0,119). Nors Ni ir Cr pernašos faktoriai nėra išskirtini, tačiau Cr koncentracija minėtais metais buvo didesnė negu natūraliai aptinkama augaluose (1.6 lent.).

Pušyje besivystantis *H. annosum* sudarė palankias sąlygas į medieną patekti didesniems SM kiekiams (Ni ir Cr pernašos faktorių reikšmės įgyja didžiausias vertes). Tai galima paaiškinti tuo, kad pušies medienoje pradėjus vystytis šiam ligos sukėlėjui, pradėjo mažėti lignino, t.y. medienos ląstelių sienelių statybinės medžiagos, kiekis. Tuo pačiu pradeda didėti ferulinio rūgšties gliukozido kiekis. Ši medžiaga, kaip ir visi gliukozidai, yra laikoma aktyvių molekulių kaupėja ir pernešėja. Ji taip pat tvirtina lignino polimerus su ląstelių sienelių angliavandenių sudėtinėmis dalimis. Manoma, kad ferulinis rūgšties gliukozidas yra lignino pirminė medžiaga, susidaranti lignino gamybos proceso metu nepažeistose medienos vietose ir transportuojama į pažeistas vietas tam, kad suaktyvinti lignino gamybą. Vadinasi, didėjant šios medžiagos kiekiui, aktyviau pernešamos maistinės medžiagos, o kartu ir SM, o ypač Ni ir Cr. Ni didina medžiagų apykaitą, nes besikaupdamas ant ląstelių sienelių, didina jų pralaidumą, o Cr būtinas gliukozės gamybai, iš kurios vėliau susiformuoja gliukozidai ir ligninas.

3.12 ir 3.13 paveiksluose pavaizduotos SM pernašos iš dirvožemio į pažeistos pušies medieną faktorių vertės. Iš pateiktų rezultatų pastebima SM pernašos iš dirvožemio į pušį didėjimo–mažėjimo tendencija. Daugeliu atveju padidėjusios pernašos faktorių vertės sutampa su tais metais medienoje aptiktais grybais ar puvinių sukėlėjais, pvz., 1959–60 m. (*Talaromyces* sp.), 1969–70 m (*Humicola fuscoatra* Traaen), 1971–72 m. (*Thielaviopsis basicola* (Berk. et Broome) Ferraris, *Penicilium* sp., *Humicola grisea* Traaen), 1975–76 m. (*Talaromyces* sp.), 1981–82 m. (*Penicilium* sp), 1983–84 m. (*Aspergillus* sp., *Penicillium* sp., *Talaromyces* sp), 1993–94 m. (*Botrytis cinerea* Pers., *Chaetomium* sp.), 2003–04 m. (*Stemphylium botryosum* Wallr., *Humicola fuscoatra* Traaen). Todėl šie pernašos faktorių verčių padidėjimai gali būti susiję su sumažėjusia lignino gamyba, padidėjusia ferulinio rūgšties gliukozido gamyba ir padidėjusia medžiagų (kartu ir SM) pernaša iš dirvožemio. Kita vertus, dauguma pušyje aptiktų grybų (*Talaromyces* sp.*; Humicola fuscoatra* Traaen; *Thielaviopsis basicola; Penicilium* sp.; *Chaetomium* sp.) yra termofilinių grybų šeimos atstovai. Šie termofiliniai grybai yra svarbiausi mikrofloros komponentai, kurie vystosi ant

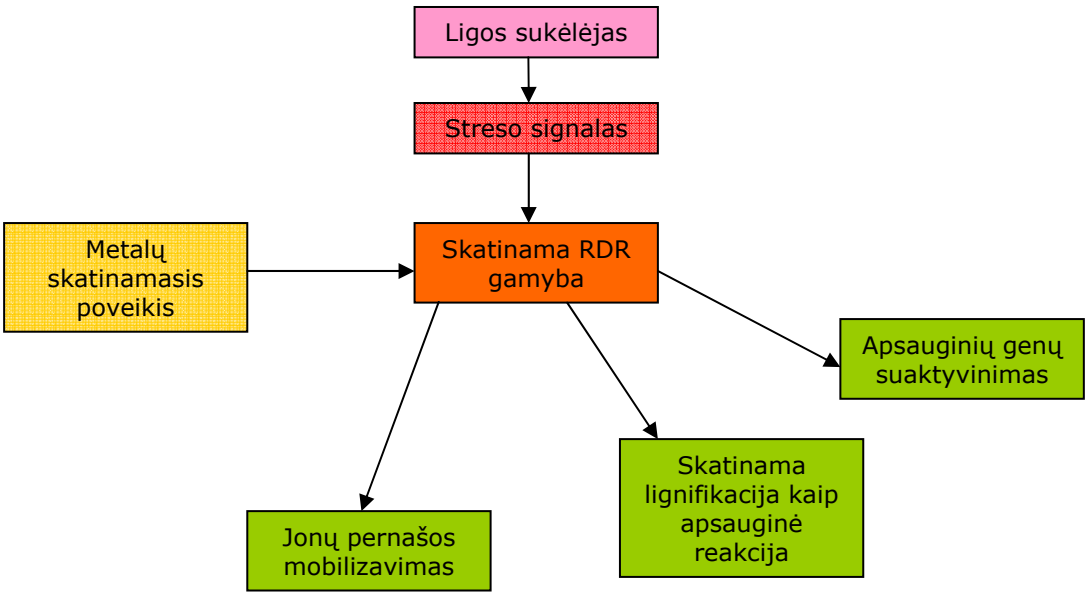
augalų, žemės ūkio ir miškininkystės produktų krūvose ir kitokio tipo organinių medžiagų sankaupose, kuriose susidaro šiltos, drėgnos aerobinės sąlygos, būtinos šių grybų vystymuisi. Be to, šie grybai yra fermentų šaltinis [Maneshwarl, 2000] ir pradeda plačiau vystytis ten, kur vystosi kiti grybai, pvz., *Phycomycetes*, *Ascomycetes*, *Fungi Imperfecti* ir *Mycelia sterilia* [Mouchacca, 1997].

Aukštos SM pernašos iš dirvožemio į žievę faktorių vertės gali būti paaiškinamos tuo, kad ant žievės nusėda oru pernešamos ligų sukėlėjų sporos, todėl galima aktyvi ferulinio rūgšties gliukozido gamyba, tuo pačiu ir maisto medžiagų bei SM pernaša iš dirvožemio.

Cr, Ni ir medžių ligų sukėlėjų tarpusavio ryšys

SM sąveikos su biotiniais veiksniais hipotezių yra keletas. Vienos iš jų taikomos ypač didelius SM kiekius kaupiantiems augalams, kuriuose didelės SM koncentracijos sulaiko arba apnuodija į augalus patekusius patogenus. Tai vadinamoji SM apsauginė hipotezė. Kita – SM suderinamumo funkcija – paremta tuo, kad minėtuose augaluose didesni SM kiekiai susikaupia šaknyse, kurios labiau veikiamos dirvožemio patogenų, negu lapuose. Tokiu būdu didesnis SM kiekis pasiskirsto ten, kur organams prireikia didesnės apsaugos. Trečioji hipotezė, vadinamoji, SM terapija, kai dėl didelių SM koncentracijų augaluose, susikaupia didelė salicilato ($C_6H_4(OH)COOM$) koncentracija ir augalai nejunta salicilato pokyčio signalų, reiškiančių patogenų ataką. Ketvirtoji mini, kad SM gali stiprinti augalo apsaugines funkcijas. Ši hipotezė remiasi SM poveikiu ne itin didelius kiekius kaupiančiuose augaluose. Šiuo atveju SM paskatina augalo apsaugines reakcijas ir tokiu būdu apsaugo augalus nuo patogenų. Viena svarbiausių SM paskatintų reakcijų – tai reaguojančių deguonies rūšių (RDR) gamyba [Poschenrieder et al., 2006].

Nagrinėjant grybų pažeistąją pušį, gauti rezultatai pagrindžia dvi hipotezes: SM apsauginę funkciją ir kitų medžio apsauginių funkcijų paskatinimą. 3.14 paveiksle formuojama SM sąveikos su ligos sukėlėju pušyje schema.



3.14 pav. Ligos sukėlėjo ir metalų sąveika augaluose (modifikuota pagal *Poschenrieder et al., 2006*) (RDR – reaguojančios deguonies rūšys)

Į medį patekęs ligos sukėlėjas pirmiausia sukelia medžiui vadinamąjį išorinį stresą, apie kurį visas medžio organizmas įspėjamas specialiomis molekulėmis. Tai paskatina medyje reaguojančių deguonies rūšių (RDR) gamybą, kuri toliau sąlygoja apsauginių genų suaktyvinimą, lignifikacijos procesus ir spartesnę jonų pernašą. Medžiai taip pat įspėjami apie SM patekimą ir netgi tokiomis pačiomis molekulėmis, kaip ir paveikus ligos sukėlėjui. Tokiu atveju SM taip pat paskatina RDR gamybą ir su ja susijusius procesus, kitaip tariant, ypač prisideda prie medžio apsauginių funkcijų sustiprinimo. Iš visų tirtų SM išsiskyręs Ni ir Cr padidėjimas medienoje, kuomet pradėjo vystytis *H. annosum* liga, sietinas su ypač svarbia Ni funkcija slopinant patogenus, mažinant jų populiaciją ir virulentiškumą [Jhee, 2005]. Informacijos apie Cr poveikį patogenams nedaug, tačiau didesnis Cr poreikis sietinas su jau minėtu jo vaidmeniu gliukozės→gliukozidų→lignino gamyboje. Tai pagrindžia ir nustatytą stiprų koreliacinį ryšį (0,86) tarp Ni ir Cr koncentracijų medienos rievėse.

3.5. Sunkiųjų metalų pernaša į medžių sodinukus iš nuotekų dumblu patręšto dirvožemio

SM koncentracijos nuotekų dumble ir dirvožemyje prieš dumblo paskleidimą

Taruškų miško kirtavietėje paskleistas pramoninių nuotekų dumblas pagal SM koncentracijas, reglamentuojamas LAND 20–2005, priskirtinas II dumblo kategorijai. Šios kategorijos dumblas gali būti naudojamas žemės ūkyje ne dažniau kaip kas 3 metus,

pažeistoms teritorijoms rekultivuoti bei energetinėms kultūroms tręšti. SM koncentracijos nuotekų dumble buvo nuo 4 iki 90 kartų didesnės nei foninės (2.1 lent.). Ypač didelės Pb, Zn ir Cu koncentracijos susidarė dėl nuotekų susidarymo metalo apdirbimo įmonėse. Mažiausias skirtumas buvo Mn – Mn koncentracija dumble apie 30 % didesnė negu foninė. Nuotekų dumblas buvo ypač heterogeniškas, todėl SM kiekiai dirvožemio ir medžių ėminiuose buvo nevienodi.

3.11 lentelė. Dumblu patręštame dirvožemyje augusių medžių augimviečių dirvožemio savybės ir vidutinės sunkiųjų metalų koncentracijos 0–40 cm gylyje

Dirvožemio savybės	Dumblu patręštas dirvožemis	Kontrolinis dirvožemis
Dirvožemio pH	4,2 ±0,38	6,6±0,05
Ištirpusi organinė anglis, $mg \cdot kg^{-1}$	72,8 ±16,8	25,9±3,2
Judrusis Al, $mg \cdot kg^{-1}$	46,8 ±28,8	6,2±0,9
Zn, $mg \cdot kg^{-1}$	114±47	19,3±3,6
Mn, $mg \cdot kg^{-1}$	108±28	168±11,8
Cu, $mg \cdot kg^{-1}$	25,3±5,9	8,57±0,41
Pb, $mg \cdot kg^{-1}$	4,42±1,33	13,7±1,7
Ni, $mg \cdot kg^{-1}$	29,7±6,9	8,07±0,59

Dumble buvo didelis organinė medžiagos kiekis (apie 40 %), 0,5 % fosforo bei kitų maistinių medžiagų [Katinas et al., 2002], skatinančių augalų augimą.

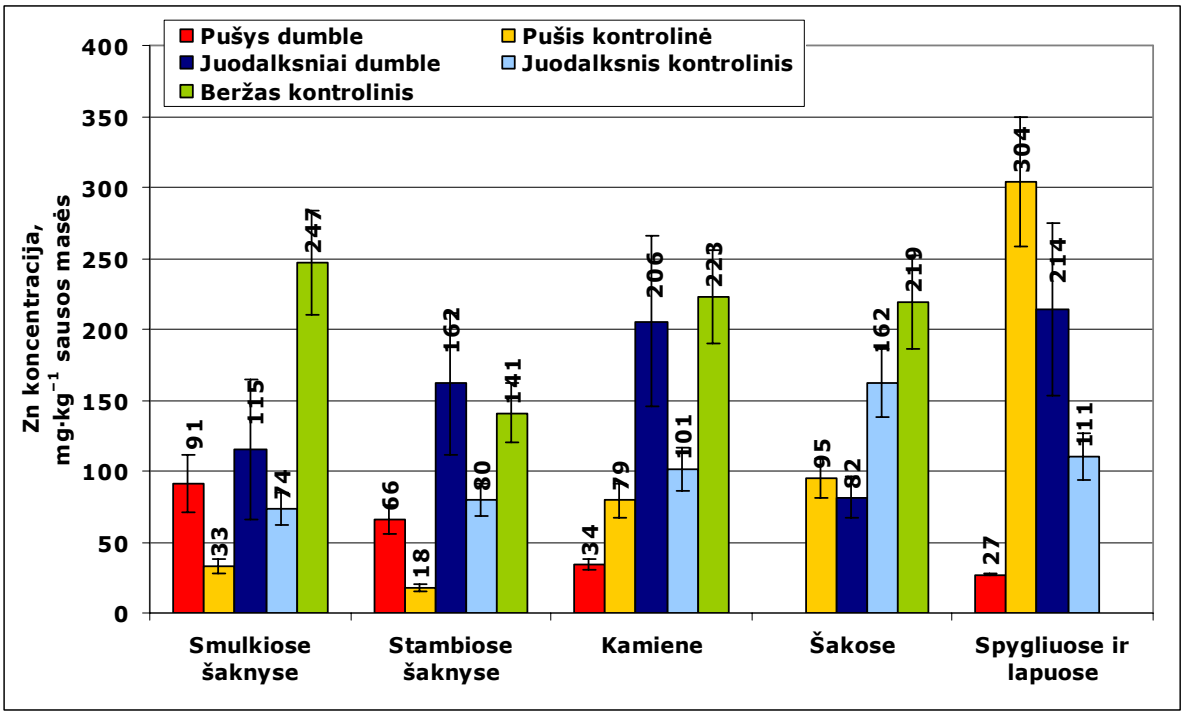
Dumblu patręštame dirvožemyje augusių medžių sodinukų augimviečių dirvožemio savybės pateiktos 3.11 lentelėje.

Sunkiųjų metalų koncentracija medžiuose

Visos medžių rūšys – paprastosios pušys (*Pinus sylvestris* L.), karpotieji beržai (*Betula pendula* Roth) ir juodalksniai (*Alnus glutinosa* (L.) Gaertn.) gerai augo dumblu patręštame dirvožemyje, nepaisant to, kiek SM buvo pernešta į antžemines medžių dalis.

Cinkas

Zn koncentracija daugelyje medžių dalių buvo didesnė už jo koncentraciją kontroliniuose medžiuose, išskyrus juodalksnio šakas, pušies kamieną ir spyglius (3.15 pav.). Didžiausios dumblu patręštame dirvožemyje augusiuose medžiuose Zn koncentracijos pastebėtos pušų smulkiose šaknyse (91 $mg \cdot kg^{-1}$) ir juodalksnių lapuose (214 $mg \cdot kg^{-1}$). Beveik visais atvejais (išskyrus juodalksnį) Zn koncentracijos stambiose šaknyse buvo mažesnės negu smulkiose šaknyse. Zn koncentracija lapuose buvo apie 2 kartus didesnė patręštame dirvožemyje augusių juodalksnių negu kontrolinių.

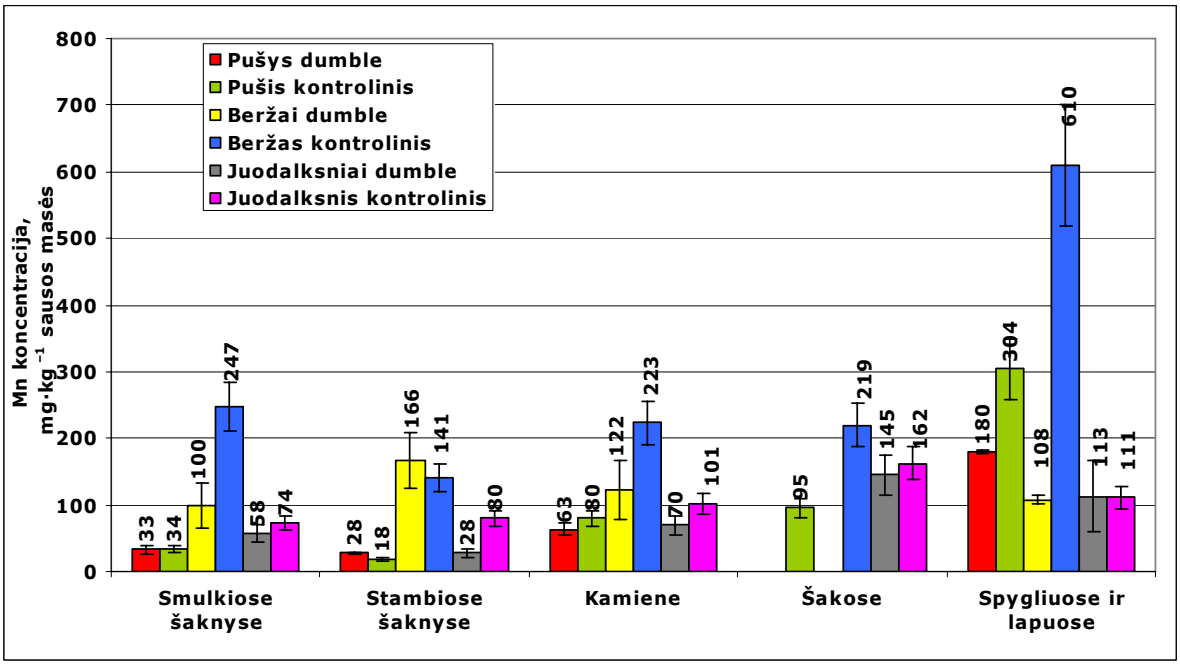


3.15 pav. Zn koncentracija atskirose pušies, beržo ir juodalksnio, augusių dumblu patręštame dirvožemyje (n = 4) ir netręštoje vietoje (kontrolinis), dalyse (smulkiose šaknyse Ø<3 mm; stambiose šaknyse Ø>3 mm, kamiene, šakose ir lapuose bei spygliuose)

Manganas

Mn koncentracija daugeliu atvejų – pušies smulkiose šaknyse, kamiene ir spygliuose; beržo – smulkiose šaknyse, kamiene ir lapuose, o juodalksnio – visose tirtose dalyse (išskyrus lapus) buvo didesnė kontroliniuose medžiuose nei augusiuose dumblu patręštame dirvožemyje. Didžiausios Mn koncentracijos nustatytos dumblu patręštame dirvožemyje augusių pušų spygliuose (180 mg·kg^{-1}), beržo stambiose šaknyse (166 mg·kg^{-1}) ir juodalksnio šakose (146 mg·kg^{-1}) (3.16 pav.).

Dumblu patręštame dirvožemyje augusių pušų ir juodalksnių stambiose šaknyse, skirtingai nei beržų, atveju Mn koncentracija mažesnė nei smulkiose.

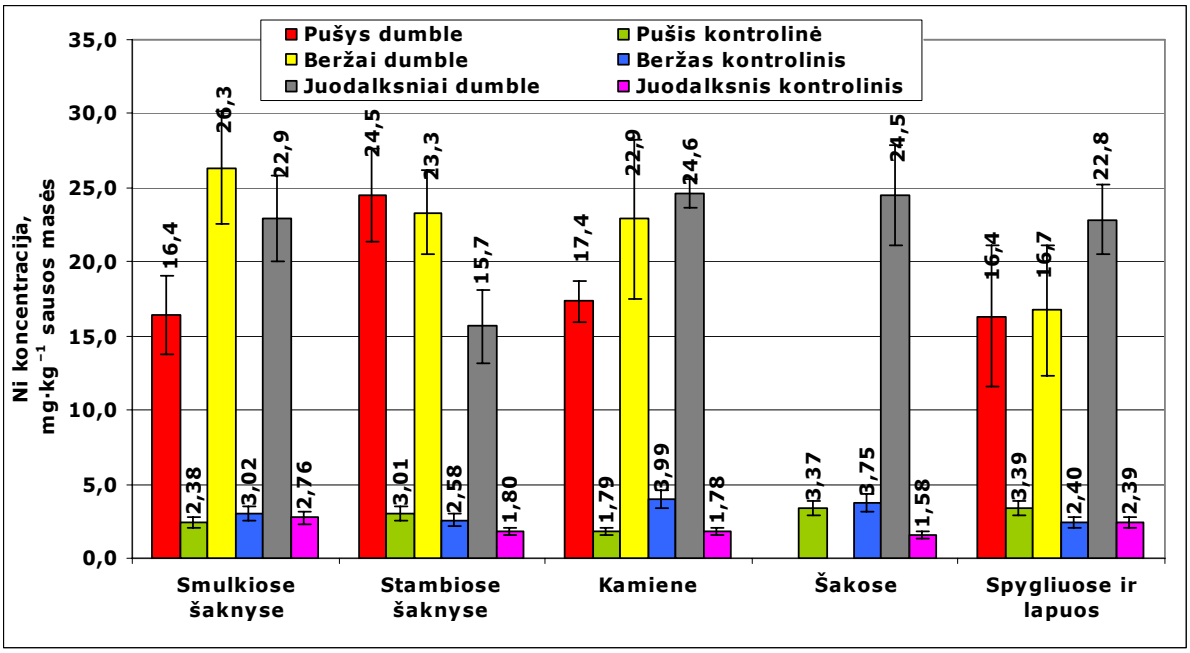


3.16 pav. Mn koncentracija atskirose pušies, beržo ir juodalksnio, augusių dumblu patręštame dirvožemyje (n = 4) ir netręštoje vietoje (kontrolinis), dalyse (smulkiose šaknyse Ø<3 mm; stambiose šaknyse Ø>3 mm, kamiene, šakose ir lapuose bei spygliuose)

Nikelis

Ni koncentracijos visose medžių dalyse yra didesnės dumblu patręštame dirvožemyje augusių medžių negu kontroliniuose. Daugiausia Ni susikaupę dumblu patręštame dirvožemyje augusių pušų stambiose šaknyse (24,5 mg·kg^{-1}), beržų smulkiose šaknyse (26,3 mg·kg^{-1}), o juodalksnių – kamiene (24,6 mg·kg^{-1}), mažiausios – pušies spygliuose ir smulkiose šaknyse (16,4 mg·kg^{-1}), beržo lapuose (16,7 mg·kg^{-1}), o juodalksnio – stambiose šaknyse (15,7 mg·kg^{-1}) (3.17 pav.).

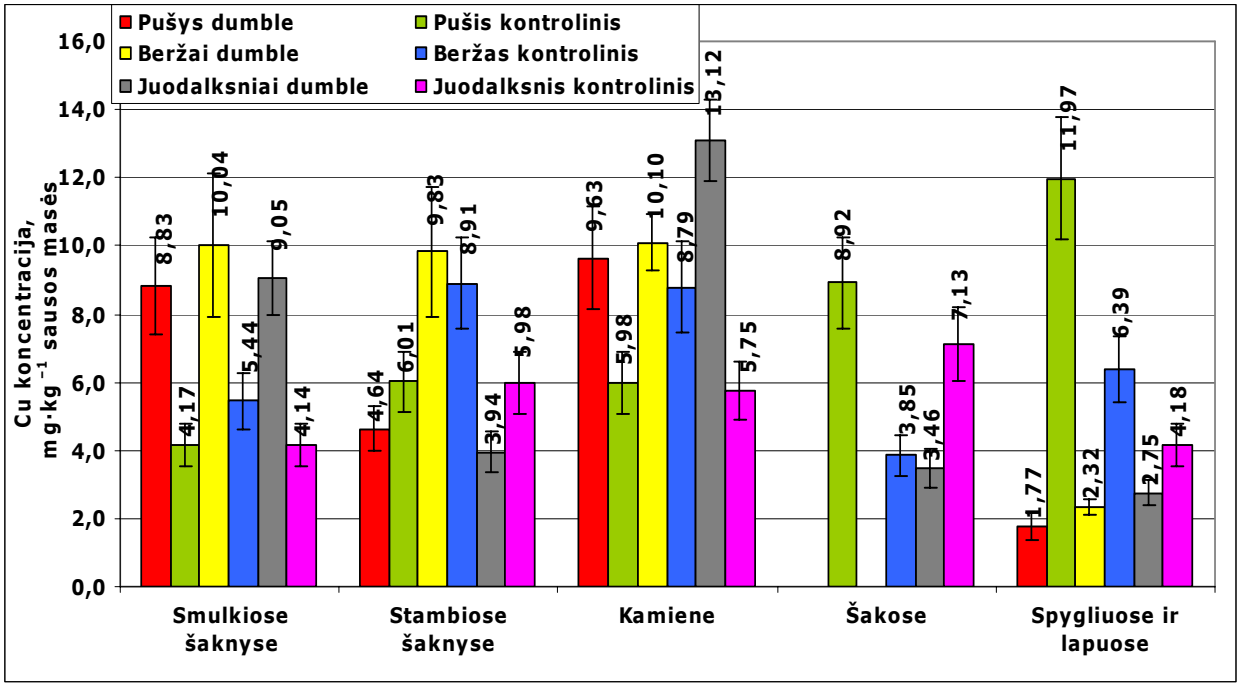
Pastebėta, kad santykis tarp Ni koncentracijų dumblu patręštame dirvožemyje augusių ir kontrolinių medžių dalių (išskyrus šakas) yra panašus ir siekia vidutiniškai 8 kartus. Dumblu patręštame dirvožemyje augusių juodalksnių šakose Ni koncentracija buvo artima Ni koncentracijai lapuose.



3.17 pav. Ni koncentracija atskirose pušies, beržo ir juodalksnio, augusių dumblu patręštame dirvožemyje (n = 4) ir netręštoje vietoje (kontrolinis), dalyse (smulkiose šaknyse Ø<3 mm; stambiose šaknyse Ø>3 mm, kamiene, šakose ir lapuose bei spygliuose)

Varis

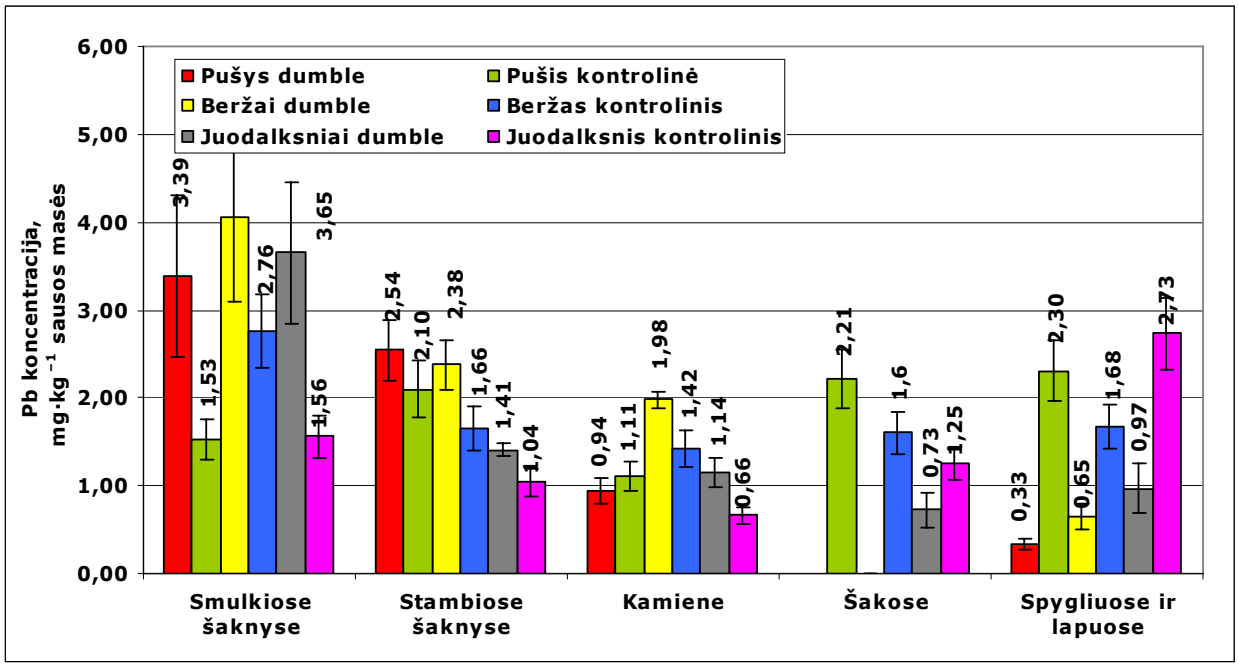
Daugumoje atvejų Cu koncentracija buvo didesnė dumblu patręštame dirvožemyje augusių medžių sodinukų dalyse negu kontroliniuose, išskyrus pušies ir juodalksnio stambiąsias šaknis, juodalksnio šakas ir visų medžių lapus bei spyglius. Didžiausios Cu koncentracijos buvo dumblu patręštame dirvožemyje augusių medžių sodinukų kamienuose (atitinkamai 9,63 mg·kg^{-1}, 10,1 mg·kg^{-1} ir 13,1 mg·kg^{-1}). Mažiausios Cu koncentracijos aptiktos medžių spygliuose ir lapuose: atitinkamai 1,77 mg·kg^{-1}, 2,32 mg·kg^{-1} ir 2,75 mg·kg^{-1}. Smulkiose visų dumblu patręštame dirvožemyje augusių medžių šaknyse Cu koncentracija buvo didesnė, o pušų ir juodalksnių atveju šis santykis siekė apie 2 kartus (3.18 pav.).



3.18 pav. Cu koncentracija atskirose pušies, beržo ir juodalksnio, augusių dumblu patręštame dirvožemyje (n = 4) ir netręštoje vietoje (kontrolinis), dalyse (smulkiose šaknyse Ø<3 mm; stambiose šaknyse Ø>3 mm, kamiene, šakose ir lapuose bei spygliuose)

Švinas

Daugeliu atvejų Pb koncentracija dumblu patręštame dirvožemyje augusių medžių dalyse (išskyrus pušies kamieną, juodalksnio šakas ir visų medžių lapus ir spyglius) buvo didesnė nei kontrolinių medžių. Daugiausiai Pb buvo susikaupę pušies ir juodalksnio smulkiose šaknyse (atitinkamai 3,38 mg·kg^{-1} ir 3,65 mg·kg^{-1}), o beržo – šakose (4,57 mg·kg^{-1}). Mažiausios Pb koncentracijos aptiktos dumblu patręštame dirvožemyje augusių pušų spygliuose ir beržų lapuose (atitinkamai 0,33 mg·kg^{-1} ir 0,65 mg·kg^{-1}), o juodalksnio atveju – šakose (0,73 mg·kg^{-1}) (3.19 pav.).



3.19 pav. Pb koncentracija atskirose pušies, beržo ir juodalksnio, augusių dumblu patręštame dirvožemyje (n = 4) ir netręštoje vietoje (kontrolinis), dalyse (smulkiose šaknyse Ø<3 mm; stambiose šaknyse Ø>3 mm, kamiene, šakose ir lapuose bei spygliuose)

Visų tirtų medžių smulkiose šaknyse Pb koncentracija buvo mažesnė nei stambiose.

3.12 lentelėje pateikiami medžių sodinukų dalių seka pagal didėjančias jose SM koncentracijas. SM pasiskirstymas yra nevienodas ir kinta ne tik lyginant to paties SM koncentracijas vienodos rūšies medžių dalyse, bet ir to paties SM koncentraciją skirtingų medžių rūšių tose pačiose dalyse. Pastebėtas nevienodas skirtingų SM koncentracijų pasiskirstymas skirtingų medžių rūšių antžeminėje ir požeminėje dalyse.

3.12 lentelė. Medžių sodinukų dalių seka pagal didėjančias sunkiųjų metalų koncentracijas (medžių sodinukų požeminės dalys – smulkiosios ir stambiosios šaknys – paryškintos juodai)

Sunkusis metalas	**Medžio sodinuko rūšis**	**Medžių sodinukų dalys pagal didėjančias SM koncentracijas**
Zn	Pušis	Spygliai<kamienas<**St.šaknys**<**Sm.šaknys**
	Beržas	Šakos<**Sm.šaknys**<**St.šaknys**<Kamienas<Lapai
	Juodalksnis	**Sm.šaknys**<**St.šaknys**<Kamienas<Lapai<Šakos
Mn	Pušis	**Sm.šaknys**<**St.šaknys**<Kamienas<Spygliai
	Beržas	**Sm.šaknys**<Lapai<Kamienas<**St.šaknys**
	Juodalksnis	**St.šaknys**<**Sm.šaknys**<Kamienas<Lapai<Šakos

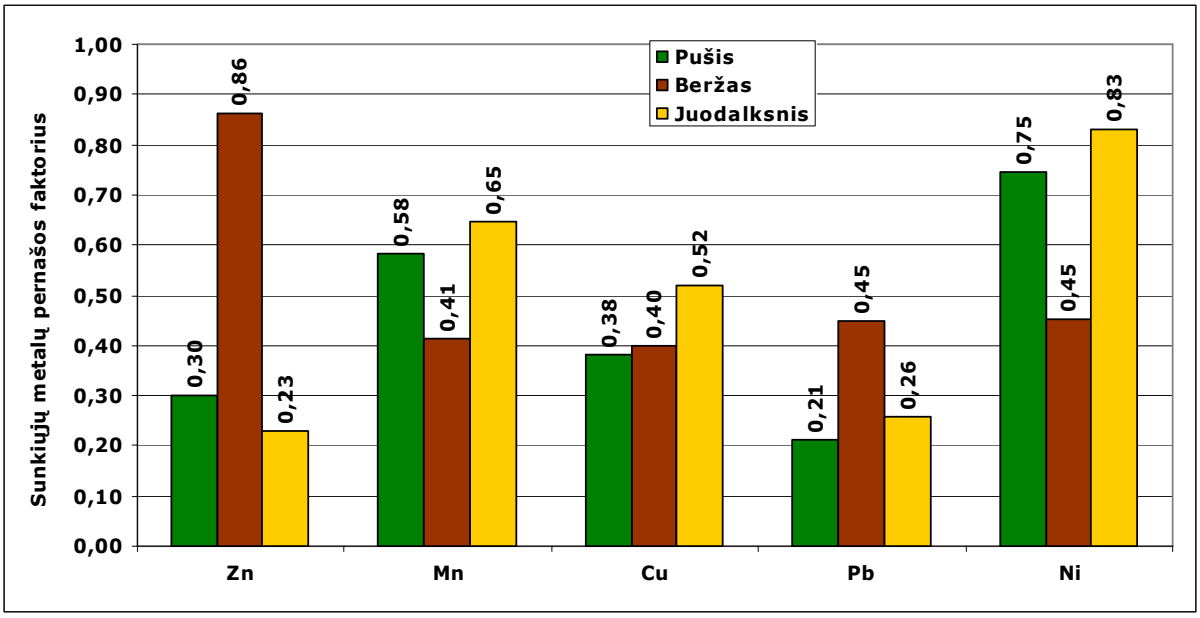
3.12 lentelės tęsinys

Ni	Pušis	**Sm.šaknys**, spygliai<Kamienas, **St.šaknys**
	Beržas	Lapai<**St.šaknys**<Kamienas<**Sm.šaknys**
	Juodalksnis	**St.šaknys**<**Sm.šaknys**, lapai<Kamienas, šakos
Cu	Pušis	Spygliai<**St.šaknys**<**Sm.šaknys**<Kamienas
	Beržas	Lapai<**St.šaknys**<**Sm.šaknys**, kamienas
	Juodalksnis	Lapai<Šakos, **st.šaknys**<**Sm.šaknys**<Kamienas
Pb	Pušis	Spygliai<Kamienas<**St.šaknys**<**Sm.šaknys**
	Beržas	Lapai<Kamienas<**St.šaknys**<**Sm.šaknys**
	Juodalksnis	Šakos, lapai<Kamienas<**St.šaknys**<**Sm.šaknys**

Iš 3.12 lentelės duomenų matyti, kad požeminėse sodinukų dalyse aptinkamos mažiausios Mn ir Ni ir didesnės Pb ir Cu koncentracijos. Požeminėse dalyse pušis daugiausia kaupia Zn, Ni ir Pb, beržas – Mn ir Ni, o juodalksnis – Pb. Antžeminėse pušies dalyse daugiausia susikaupę Mn, Cu, beržo – Zn, Cu ir Pb, o juodalksnio – Zn, Ni ir Cu.

Sunkiųjų metalų pernašos iš dirvožemio į medžių sodinukus faktoriai

Pernašos faktorius įvertina medžių gebėjimą pasisavinti SM iš dirvožemio. Pagal šio faktoriaus dydį galima parinkti augalų rūšis užterštam dirvožemiui valyti. Nei vieno medžio sodinuko atveju PF vertės nesiekė 1,0 (3.20 pav.).

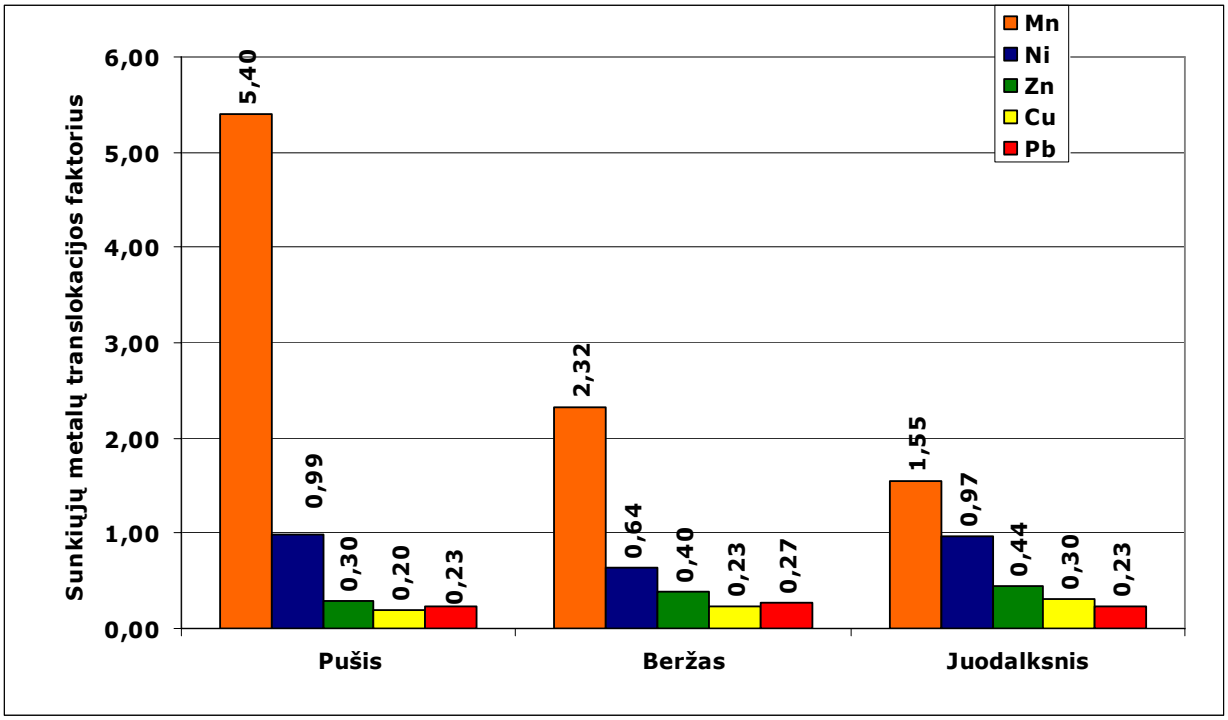


3.20 pav. Sunkiųjų metalų pernašos iš dumblu patręšto dumblo į medieną faktoriai (n = 4)

Į pušį SM PF vertės kito nuo 0,21 (Pb) iki 0,75 (Ni), į beržą – nuo 0,40 (Cu) iki 0,86 (Zn), o į juodalksnį – nuo 0,23 (Zn) iki 0,83 (Ni). Pušis ir juodalksnis intensyviau kaupė Ni (atitinkamai 0,75 ir 0,83), beržas – Zn (0,86). Didesnės negu 0,5 PF vertės buvo Zn į pušį, Mn – į pušį ir juodalksnį, Cu – į juodalksnį, o Ni – į visus tirtus medžius. Vidutinės SM PF į pušį siekia 0,44, į beržą – 0,51, o į juodalksnį – 0,49.

Sunkiųjų metalų translokacijos medžių sodinukuose faktoriai

SM translokacijos iš smulkių šaknų į medžių lapus ir spyglius faktoriai įvertina SM translokacijos iš požeminių dalių į antžemines arba, kitaip tariant, medžių gebėjimą pernešti SM iš požeminių dalių į antžemines, iš senesnių audinių – į jaunesnius ir SM pasiskirstymo medžių sodinukuose ypatybes. Didžiausias ir didesnis nei 1,0 translokacijos faktorius būdingas Mn. Jo pernaša iš smulkių šaknų į spyglius ir lapus buvo didžiausia (TF= 1,55–5,40). Kitų SM TF vertės neviršija 1,0 ir pagal dydį išsidėsto tokia didėjimo tvarka: Pb, Cu<Zn<Ni.



3.21 pav. Sunkiųjų metalų translokacijos iš šaknų į lapus ir spyglius faktoriai (n = 4)

Lyginant SM translokaciją skirtingų rūšių medžiuose pušyje daugiausia pernešama Mn ir Ni, o berže ir juodalksnyje – Mn, Ni ir Zn. Didesnės negu 0,5 TF vertės būdingos Mn, Ni į visų rūšių medžius (3.21 pav.).

3.5 poskyrio rezultatų aptarimas

Dėl ypač heterogeninės dumblo sudėties, tyrimo metu pastebėtas ir ypač įvairus SM koncentracijų pasiskirstymas tyrimo vietų dirvožemiuose ir medžiuose. Be to, SM pasiskirstymas yra nevienodas ne tik skirtingų rūšių medžiuose, bet ir tiriant tos pačios rūšies medžius.

Vizualiai vertinant medžius, morfologinių pokyčių nepastebėta, nors kai kurių SM, pvz., Zn ir Mn, vidutinės koncentracijos buvo artimos nustatytoms perteklinėms koncentracijoms augaluose [Kabata Pendias, Pendias, 1992]. Kitų SM – Ni, Pb ir Cu koncentracijos buvo artimos natūraliai aptinkamoms SM koncentracijoms augaluose [Kabata Pendias, Pendias, 1992].

Didesnės Zn koncentracijos kontrolinių pušų spygliuose nei augusių dumblu patręštame dirvožemyje paremia anksčiau minėtus tyrimus [Nissen and Lepp, 1997; Kabata Pendias and Pendias, 1992; Mertens et al., 2001], kai mažesnės Zn koncentracijos lapuose ir spygliuose grindžiamos procesu, kai medis stengiasi pašalinti Zn iš organizmo numesdamas lapus ar spyglius [Dahmani-Muller et al., 2000]. Kita vertus, toks skirtumas galimas dėl mažesnio vandens kiekio SM užterštuose spygliuose ir senėjimo procesų skirtumo užterštose ir kontrolinėse vietose. Dėl spygliuose vykstančių senėjimo procesų sumažėja vandens kiekis, o kartu ir jame esančių medžiagų koncentracijos [Zelawski, 1967; Helmisaari, 1992; Giertych et al., 1997]. Didesnes Zn koncentracijas kontroliniuose pušų kamienuose, juodalksnių šakose ir pušų spygliuose galima paaiškinti ir rūgštesne terpe paskleidus dumblą (pH 4,2) nei kontrolinėje vietoje (pH 6,6). Dėl šios priežasties padidėja augalams prieinamo Al kiekiai ir dėl to ribojamas kitų makroelementų ir kai kurių mikroelementų patekimas į augalą [Kabata-Pendias and Pendias, 1993; Reich et al., 1994]. Kirtavietės teritorijose Al koncentracijos buvo 15–133 $mg \cdot kg^{-1}$, o kontrolinėje vietoje – tik 6,2 $mg \cdot kg^{-1}$.

Mn koncentracijos pasiskirstymas medžiuose buvo nevienodas. Didesnės nei 600 $mg \cdot kg^{-1}$ koncentracijos tirtuose medžiuose neturėjo akivaizdžių pokyčių medžių augimui. Turima duomenų, kad miškuose augę spygliuočiai medžiai buvo atsparūs 400 $mg \cdot kg^{-1}$ Mn koncentracijoms lajose, nors yra atlikta tyrimų, kai spygliuočiams pakenkė ir kur kas mažesnės Mn koncentracijos [Stone, 1968]. Mūsų tyrimo atveju pušys buvo atsparios didesnėms nei 180 $mg \cdot kg^{-1}$ Mn koncentracijoms spygliuose, beržai – apie 600 $mg \cdot kg^{-1}$, o juodalksniai – apie 113 $mg \cdot kg^{-1}$. Didesni Mn kiekiai daugelyje kontrolinių medžių dalių nei augusiuose dumblu patręštame dirvožemyje gali būti siejami su apie 7 kartus didesniu Al kiekiu dumblo aikštelėje nei kontrolinėje vietose. Manoma, kad didelis Al kiekis dirvožemyje gali sumažinti kitų katijonų, o ypač Mn, absorbcijos į augalus procesus [Oleksyn et al., 1996]. Nors manoma, kad didesnį patekimą į medžius gali sąlygoti rūgštesnė dirvožemio terpė, tačiau yra medžių genotipų, kurie atsparūs Mn toksiniam poveikiui, kai pH mažas arba geba kaupti Mn, kai pH didelis.

Ni yra priskiriamas judriems elementams [Hemisaari, 1990; Kabata Pendias and Pendias, 1993]. Tai patvirtina ir mūsų tyrimų rezultatai. Nustatyta, kad Ni yra panašiai susikaupęs visuose tirtuose medžiuose ir neviršija 27 $mg \cdot kg^{-1}$ koncentracijos. Tyrimų rezultatai leidžia manyti, kad esant dideliam lengvai prieinamo Ni kiekiui dirvožemyje, net ir skirtingų rūšių medžiai pasisavina panašius jo kiekius, lyginant su kitais metalais (pvz., Mn, Zn, Cu), kurie labiau reikalingi medžiagų apykaitai, fermentų veiklai ir normaliam medžio vystymuisi.

Cu koncentracijos dumblu patręštame dirvožemyje augusiuose ir kontroliniuose medžiuose buvo daugeliu atveju panašios ir artimos natūralioms Cu koncentracijoms augaluose [Kabata Pendias and Pendias, 1993]. Cu nėra aktyviai pernešamas į medžius, nes yra stipriai surištas su dirvožemio dalelėmis [Turner and Dickinson, 1993], tačiau yra tyrimų, rodančių dideles Cu biologinio pasisavinimo vertes [Kloke *et al*., 1984]. Kita vertus, nežymus skirtumas tarp Cu verčių atskirose medžių dalyse gali būti aiškinamas Cu stabilizavimu medienoje [Lepp, 1981; Nissen and Lepp, 1997]. Tik nežymiai didesnės Cu koncentracijos beržo kamiene ir mažesnės – lapuose negu šaknyse patvirtina spėjimus, kad Cu gausiau kaupiamas *Betula pendula* šaknyse (ypač smulkiose) [Marschner, 1995; Khan, 2001]. Didesnės Cu koncentracijos kontrolinių medžių spygliuose ir lapuose nei augusių dumblu patręštame dirvožemyje gali būti siejamos su didesne Al koncentracija užterštame dirvožemyje nei kontroliniame, nes žinoma, kad padidėjus Al koncentracijai, ribojamas kitų mikroelementų patekimas į augalus.

Pb koncentracijos dumblu patręštame dirvožemyje augusių ir kontrolinių medžių dalyse neviršijo natūraliai aptinkamų Pb koncentracijų augalijoje [Kabata Pendias and Pendias, 1992]. Vadinasi, Pb nėra efektyviai pasisavinamas net ir nuotekų dumblu patręštame dirvožemyje augusių medžių. Tai pavirtina ir Korentejar [Korentejar, 1991] bei Henning *et al* [Henning *et al.,* 2000] atliktų tyrimų rezultatai. Didesnės Pb koncentracijos kontrolinių pušų kamiene, juodalksnio šakose ir visų medžių spygliuose bei lapuose, lyginant su augusiais dumblu patręštame dirvožemyje, galėjo susikaupti dėl didesnių Pb koncentracijų natūraliose miško dirvožemiuose, kuriuose Pb yra susikaupęs paviršiniame humusingame dirvožemio sluoksnyje. Antropogeninės kilmės Pb yra judresnis dirvožemyje, todėl sunkiau pasisavintas dumblu patręštame dirvožemyje augusių medžių.

Ne visų tirtų SM pernašos faktoriai į medžius buvo vienodi. Efektyviausiai į nagrinėtas medžių rūšis pateko Zn ir Ni (PF>0,7), kiek mažesnės PF nustatytos Mn, Cu, Pb atvejais (PF=0,4–0,7). Pb ir Cu PF vertės į dumblu patręštame dirvožemyje augusius medžius buvo didesnės nei į natūraliai augančius medžius, atitinkamai 0,01 ir 0,05 [Korentejar, 1991]. Vadinasi, tirti medžiai gali būti sėkmingai sodinami nuotekų dumblu patręštuose dirvožemiuose. Daugeliu atvejų SM pernašai svarbi dirvožemio terpė ir kitų elementų koncentracijos: SM pernašą į medžius gali paskatinti rūgštinė dirvožemio terpė (pH 4.0–5.0), o riboti – didelis Al kiekis. Atsižvelgiant į medžių rūšis, vidutiniškai kiek didesnis SM patekimas būdingas į beržą (0,51) ir juodalksnį (0,49), negu į pušį (0,44). Tai

patvirtina teiginius, kad *Betula* nors ir nėra priskiriamas ypač didelius kiekius kaupiantiems augalams, tačiau gali būti efektyviai naudojamas SM pasisavinimui iš užterštų dirvožemių [Rosselli *et al*., 2003]. *Alnus glutinosa* priskiriamas prie medžių rūšių, sukaupiančių ne tik didelius kiekius Zn šaknyse [Pulford et al., 2001], bet ir Mn ir Ni.

Didžiausi translokacijos faktorius nustatytas Mn, o aktyviausia jo pernaša būdinga iš pušies šaknų į spyglius. Tai gali būti susiję su kitų tyrėjų teiginiais, kad Mn kiekis lajose augant ir bręstant medžiui didėja [Kavvadias, 1999], nes Mn aktyviai pernešamas iš šaknų į lapiją. Lyginant pagal medžių rūšis, didesni Mn, Ni translokacijos faktoriai būdingi pušiai, o Zn, Cu – juodalksniui, Pb – beržui. Tai gali būti susiję su ypač pušyse [Jarvis and Jarvis, 1963] aktyvia metalų pernaša į jaunesnius audinius.

Heterogeniška dumblo sudėtis sąlygojo nevienodą SM pasiskirstymą dirvožemyje ir medžių sodinukų antžeminėse (kamienas, šakos, spygliai ir lapai) bei požeminėse (smulkios ir stambios šaknys) dalyse. Pastebėtos tendencijos, kad Pb labiausiai kaupiasi medžių sodinukų smulkiose šaknyse, o Cu – kamiene. Tai gali būti dėl Cu būdingo kaupimosi medienos audiniuose ir silpna Pb translokacija, todėl didesniu kaupimusi smulkiose šaknyse.

Lyginant SM koncentracijas tirtuose medžių sodinukuose su rezultatais, gautais prieš 5 metus tiriant vidutines SM koncentracijas gamybinės aikštelės krūmuose ir medžiuose [Katinas *et al.*, 2002], pastebėta, kad ryškaus SM koncentracijų pokyčių nėra. Vadinasi, didžiausias SM patekimas į augalus vyksta pirmaisiais medžių augimo nuotekų dumblu patręštame dirvožemyje metais [Vilniaus miesto..., 1997].

3.6. Sunkiųjų metalų cheminių formų pasiskirstymas medžių augimviečių dirvožemiuose

Bendrosios SM koncentracijos suteikia tik bendros, tačiau ribotos informacijos apie SM kiekius nagrinėjamoje teritorijoje, tuomet, kai SM pasiskirstymas įvairių cheminių formų pavidale leidžia įvertinti SM judrį, biologinį pasisavinimą ir toksiškumą. Be to, tai suteikia daugiau žinių apie SM sankaupas dirvožemyje ir judrumo procesus, pereinant iš vienos ekosistemos į kitą. Judri ir potencialiai judri SM formos yra labiausiai tikėtinos, kad bus pasisavinamos augalų.

Šiame skyriuje palyginamos judrios ir potencialiai judrios (JPJ) formos dalis skirtingų medžių augimviečių dirvožemiuose, skirtinguose dirvožemio gyliuose bei dirvožemiuose skirtingu atstumu nuo kamieno vyraujančio vėjų kryptimi.

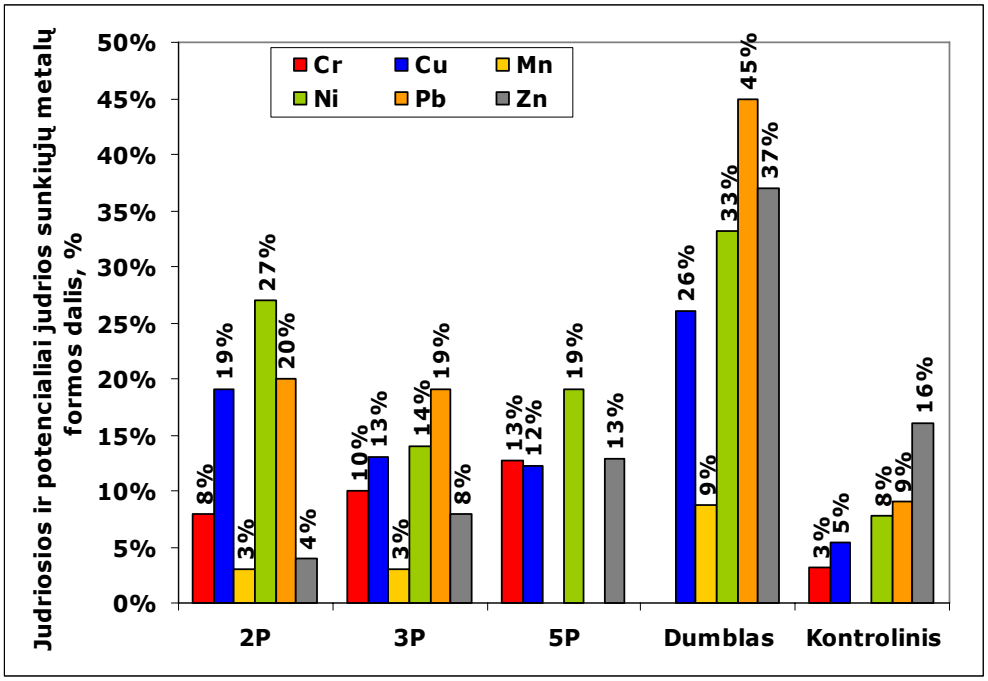
3.12 lentelė. Pagrindinės dirvožemių savybės

Dirvožemio ėminių ėmimo vieta	Vidutinė pH vertė	Granuliometrinė sudėtis		Dirvožemio tirpale		
		Smėlio dalis, %	Molio dalis, %	Al, $mg \cdot kg^{-1}$	Cl^-, $mg \cdot kg^{-1}$	Ištirpusi organinė anglis, $mg \cdot kg^{-1}$
2P augimvietė	4,4	93,5	2,5	14,4	35,0	32,4
3P augimvietė	4,6	95,1	1,8	28,9	35,0	33,5
5P augimvietė	4,7	95,0	2,0	16,4	23,2	35,9
Dumblu patręštas dirvožemis	4,2	n.d.	n.d.	46,8	32,3	72,8
Kontrolinis	6,6	n.d.	n.d.	15,8	23,9	25,9

n.d. – nėra duomenų

3.12 lentelėje pateiktos pagrindinės tirtų dirvožemių savybės. 3.22 paveiksle pavaizduotos SM judrios ir potencialiai judrios formos dalis trijų medžių augimviečių dirvožemiuose, dumblu patręštame ir kontroliniame dirvožemiuose. Visuose tirtuose dirvožemiuose JPJ formos dalis neviršijo 50 % ir kito Cr – nuo 3 % iki 13 %; Cu – nuo 5 % iki 26 %; Mn – nuo 3 % iki 9 %; Ni – nuo 8 % iki 33 %; Zn – nuo 4 % iki 37 %. Daugiausiai JPJ formoje Cu, Ni, Pb ir Zn buvo nustatyta dumblu patręštame dirvožemyje (atitinkamai apie 5; 4; 5 ir 2 kartus daugiau negu kontroliniame dirvožemyje).

Ne visų tirtų SM JPJ formos dalis vienodai pasiskirstė pagal dirvožemio gylį kariniuose poligonuose augusių pušų augimviečių dirvožemiuose. Daugiau Ni, Cr ir Cu JPJ formoje buvo susikaupę 20–40 cm dirvožemio gylyje, Mn – 0–20 cm gylyje, Zn – 10–30 cm, o Pb – 0–10 cm gylyje (3.13 lent.).

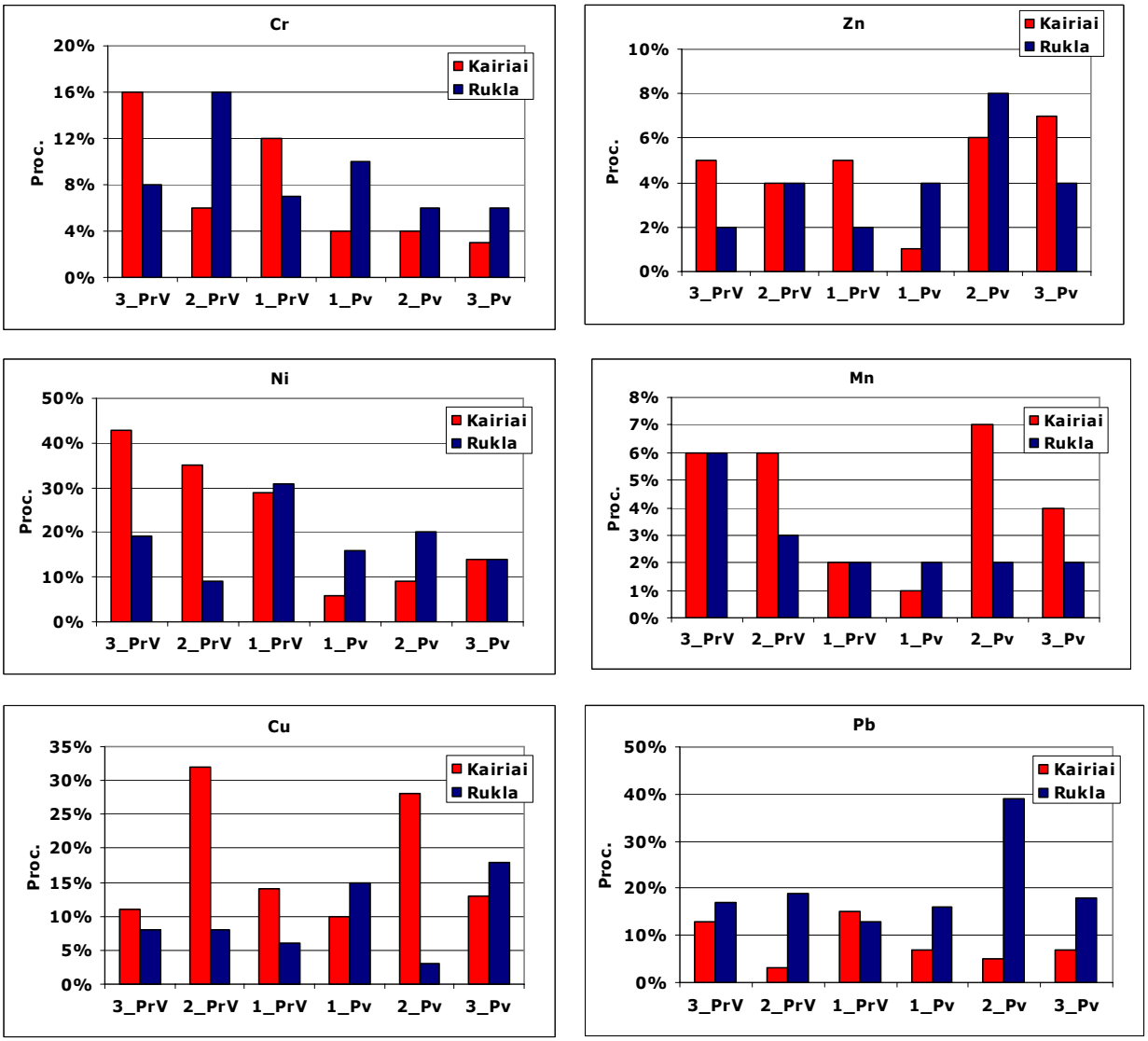


3.22 pav. Sunkiųjų metalų judrios ir potencialiai judrios formos dalis (%) Ruklos–Gaižiūnų karinio poligono (2P), Kairių karinio poligono (3P), grybinių ligų pažeistos (5P) augimviečių, dumblu patręštame ir kontroliniame dirvožemiuose

3.13 lentelė. Sunkiųjų metalų judriosios ir potencialiai judriosios formos dalis kariniuose poligonuose augusių pušų augimvietėse bei kontroliniame dirvožemyje, 0–40 cm gylyje

SM	Gylis, cm	2P augimvietėje	3P agimvietėje	Kontroliniame dirvožemyje
Cr	0–10	4%	2%	3 %
	10–20	7%	6%	
	20–30	11%	15%	
	30–40	8%	18%	
Mn	0–10	4%	2%	–
	10–20	1%	4%	
	20–30	3%	3%	
	30–40	2%	2%	
Ni	0–10	19%	8%	8 %
	10–20	32%	8%	
	20–30	22%	31%	
	30–40	34%	10%	
Cu	0–10	13%	12%	5 %
	10–20	7%	13%	
	20–30	22%	15%	
	30–40	34%	12%	
Zn	0–10	5%	4%	16 %
	10–20	4%	17%	
	20–30	6%	6%	
	30–40	2%	4%	
Pb	0–10	25%	23%	9 %
	10–20	13%	17%	
	20–30	24%	18%	
	30–40	16%	12%	

Mažiausias JPJ formos kiekis iš nagrinėtų SM būdingas Mn. Cr JPJ formos dalis abiejų karinių poligonų dirvožemiuose didėjo pagal dirvožemio gylį – nuo 4 % iki 11 % – Ruklos kariniame poligone augusios pušies (2P) augimvietėje ir nuo 2 % iki 18 % – Kairių karinio poligono dirvožemyje (pušies 3P augimvietė). Ni JPJ formos dalis kito nuo 8 % iki 31 % Kairių poligone ir nuo 19 % iki 34 % Ruklos poligone. Cu JPJ formos dalis karinių poligonų dirvožemiuose kito nuo 7 % iki 34 % (Rukloje, 2P) ir nuo 12 % iki 15 % (Kairiuose, 3P). Zn JPJ formos buvo nuo 2 % iki 6 % Ruklos poligone ir nuo 4% iki 17 % – Kairių poligone, o Pb migracinės formos kito nuo 13 % iki 25 % Rukloje ir nuo 12 % iki 23 % Kairiuose (3.13 lent.).



3.23 pav. Cr, Zn, Ni, Pb, Mn ir Cu mobiliosios frakcijos dalies pasiskirstymas pušų augimviečių dirvožemiuose (0–40 cm) pagal vyraujančias vėjų kryptis Kairių ir Ruklos–Gaižiūnų kariniuose poligonuose (3 m, 2 m, 1 m – atstumai nuo pušų kamienų pavėjine (Pv) ir priešvėjine kryptimi (PrV))

3.23 paveiksle pateiktos SM JPJ formos dalies (%) dirvožemyje po pušies laja kaita priešvėjinėje ir pavėjinėje pušų kamienų pusėse. Daugumos SM vidutinis mobiliosios formos kiekis dirvožemyje priešvėjinėje pagal kamieną pusėje buvo didesnės negu pavėjinėje. Kairių kariniame poligone tokia tendencija būdinga visiems tirtiems SM, o Rukloje – Cr, Ni ir Mn. Santykis tarp SM mobilios formos kiekio priešvėjinėje ir pavėjinėje pusėse kinta nuo 1,2 iki 3,6 – Kairių kariniame poligone ir nuo 1,2 –1,8 – Rukloje.

Iš 3.23 paveikslo duomenų matyti, kad didžiausia JPJ formos dalis priešvėjinėje pušų kamienų pusėje būdinga Ni (apie 36 % – Kairiuose ir apie 20 % – Rukloje), o mažiausia – Zn (5 % – Kairiuose ir apie 3 % – Rukloje). Kai kuriais atvejais pastebėta, kad SM JPJ formos dalis yra didesnė tolstant nuo kamieno (Kairiuose – priešvėjinėje pusėje Cr, Zn, Ni atvejais, pavėjinėje – Zn, Pb, Ni; Rukloje – priešvėjinėje pusėje Mn ir Cu, o pavėjinėje – tik Cu atvejais), nors Cr atveju pastebėta visiškai piešinga tendencija pavėjinėje zonoje, o Rukloje Pb ir Zn atvejais stebimas didesnis šių JPJ formos kiekis lajos viduryje (3.23 pav.).

3.6 poskyrio rezultatų aptarimas

Judriosios ir potencialiai judriosios SM formos pasiskirstymas dirvožemiuose kinta nevienodai, nes priklauso nuo įvairių dirvožemio savybių (pH, temperatūros, ištirpusios organinės anglies, granuliometrinės sudėties ir kt.), jų tarpusavio sąveikos (pvz., temperatūros ir pH), dirvožemio SM kilmės pobūdžio (natūralios kilmės SM arba antropogeninės), dirvožemio pobūdžio (miško dirvožemis, ariamoji žemė, ant dirvožemio paskleistas dumblas ir kt.) ir pan.

Pastebėta tendencija, kad daugiau JPJ formos SM aptinkama dirvožemiuose, kurie labiausiai paveikti antropogeninės taršos. Ypač didelė JPJ formos SM nustatyta dumblu patręštame dirvožemyje, kuriame SM yra susikaupę pramoninių procesų metu. Tai patvirtina faktą, kad erozijos ir dūlėjimo procesai dirvožemyje turi tik nedidelį poveikį SM migracinėms formoms, o ryškesni pokyčiai tarp SM cheminių formų stebimi dirvožemį tręšiant, paskleidžiant dumblą ar dirvožemiuose netoli didelių emisijų zonų [Karathanasis et al., 2005].

Didesnė SM JPJ dalis dumblu patręštame dirvožemyje galėjo susidaryti dėl didesnio ištirpusios organinės medžiagos kiekio (72,8 $mg \cdot kg^{-1}$), kuris sąlygoja didesnį tirpių organinių metalų kompleksų susidarymą. Šie kompleksai skatina SM adsorbuotis ant augalų šaknų paviršiaus, o šaknys geba išlaisvinti SM iš tirpių organinių kompleksų ir pasisavinti. Rezultatai patvirtino teiginius, kad Cu ir Pb išsiskiria didesne geba sudaryti kompleksus su ištirpusia organine anglimi [Christensen, 1984; Aualiitia and Pickering, 1986; Sauve et al., 1997]. Nors Zn yra mažiau linkęs sudaryti kompleksus su ištirpusia organine anglimi [Aualiitia and Pickerins, 1986; Pinheiro et al., 1994; Holm et al., 1995], tačiau nemaža (apie 37 %) JPJ formųdalis galėjo būti sąlygota Zn būdingo tirpumo padidėjimo, kai pH ≈ 5–6.

Esant rūgštinei dirvožemio terpei, SM tirpumą sąlygoja adsorbcijos procesai ant netirpios organinės anglies, SM junginių su chloridais, sulfatais ir fosfatais sudarymas. Nors chloridų kiekis tiriamuose dirvožemiuose buvo panašus, tačiau dirvožemiuose, kur chloridų kiekis buvo didesnis (apie 30 $mg \cdot kg^{-1}$ kariniuose poligonuose ir dumblu patręštame dirvožemyje), JPJ formos Cu buvo daugiau. Panašu, kad kitiems SM chloridų kiekis dirvožemyje neturėjo reikšmingos įtakos.

SM JPJ formoje pagausėjimą dirvožemiuose galėjo sąlygoti ne tik anksčiau minėtos skirtingos dirvožemio savybės, tačiau ir kitos sąlygos, pvz., dirvožemiuose augančių medžių šaknys. Daugumos SM, o ypač Cr, Ni ir Cu judris padidėjo 20–40 cm dirvožemio gylyje, kuriame yra susikaupusi didžioji pušų šaknų masė. Smulkiosios šaknys yra svarbesnės nei stambiosios medžiagų pasiurbimui iš dirvožemio. Be to, jau minėta, kad augalų šaknys geba išlaisvinti SM iš jų kompleksų su ištirpusia organine anglimi. 0–10 cm dirvožemio gylyje, kuriame gausu pušies smulkių šaknų, Pb JPJ formos dalis buvo didžiausia, tačiau jo koncentracija medienoje nedidelė. Tai patvirtina faktus, kad Pb yra ne tik judrus, bet ir

medžiams mažiau svarbus elementas, todėl net ir migracinėje formoje nėra dideliais kiekiais medžių pasisavinamas elementas.

3.23 paveiksle pateikti tyrimų rezultatai parodė, kad SM judriui netiesiogiai gali turėti įtakos ir vyraujanti vėjų kryptis. Manoma, kad dėl vėjo oru pernešami SM nevienodai susikaupia ant medžių lajos ir su krituliais nuplauti ant paklotės skirtingai pasiskirsto dirvožemiuose po medžių laja. Kairių kariniame poligone Cr, Ni, Mn, Cu ir Pb atvejais, o Rukloje – Mn, Ni ir Cr atvejais – šių SM JPJ formos dalis priešvėjinėje kamieno zonoje buvo didesnė negu pavėjinėje. Tai leidžia manyti, kad oru pernešami SM yra vienas iš šių SM šaltinių medžių augimviečių dirvožemiuose, o laja tampa apsaugine priemone sulaikant SM pernašą giliau į miškus. Tuo pačiu tai paremia faktą, kad JPJ formoje yra daugiau antropogeninės kilmės SM.

3.7. Trečiojo skyriaus apibendrinimas

SM analizė metinėse medienos rievėse prasideda nuo tinkamo ir prieinamo medienos metinių rievių ėminio paėmimo metodo pasirinkimo. Racionaliausia parinkti tokį metodą, kuris būtų pakankamai tikslus ir ekonominiu požiūriu prieinamas. Toliau vertinami kiti kriterijai: laiko sąnaudos, papildoma kvalifikacija, darbo sąnaudos ir kt. Ėminių ėmimas Preslerio grąžtu pristatytas kaip naujas Preslerio grąžto panaudojimo būdas, pagrįstas Lietuvoje gautu patentu (Nr. 5325). Jis leidžia medienos metinių rievių ėminius paimti greitai, nenaudojant ypač didelės jėgos, užtikrinant pakankamą ėminio masę – iki 0,1 g – SM analizei. Be to, ypač svarbu, kad nebūtina nukirsti medį, nereikia papildomos kvalifikacijos ar specialių įgūdžių.

Medienos ėminių cheminio paruošimo metodai tampa ypač svarbūs, kai planuojama lyginti keliose laboratoratorijose gautus rezultatus arba renkantis pigesnę, lengviau prieinamą, tačiau ne mažiau tikslią cheminio paruošimo metodiką. Šiame darbe rezultatais pagrįsta, kad SM analizei medienos ėminiai gali būti paruošiami taikant tiek šlapiosios ekstrakcijos, tiek mineralizavimo metodus, nes juose nustatytos SM koncentracijos statistinu požiūriu nėra ypatingai skirtingos.

SM koncentracija senesniuose negu 30 m. amžiaus medžiuose net ir potencialios SM taršos zonose neviršija literatūros šaltiniuose nustatytų fitotoksinių ir perteklinių koncentracijų. Tyrimais nustatyta, kad vidutinio klimato sąlygomis labiausiai paplitęs spygliuotis – *Pinus sylvestris* L. ir lapuotis – *Betula pendula* Roth – gali būti naudojami kaip SM aplinkos bioindikatoriai, kuriuose mažesnės SM koncentracijos sutampa su palankiomis medžių prieaugiui klimato sąlygomis, aplinkos taršos sumažėjimu ir atvirkšiai. Potencialiai užterštose teritorijose didesnės pernašos faktoriaus iš dirvožemio į medieną vertės buvo būdingos Ni, Cu, Zn ir Mn – siekė iki 0,45–0,75, o mažiausia – Pb ir Cr – apie 0,1.

Panašu, kad SM pasiskirstymui pušų augimviečių dirvožemio 0–40 cm gylyje turi įtakos toje vietovėje vyraujančių vėjų kryptis: net iki 2,5 kartų mažesnė Mn koncentracija aptikta dirvožemyje pavėjine kamienui kryptimi negu priešvėjine kamienui kryptimi.

Literatūroje minimos perteklinės SM koncentracijos ne visada nurodo SM koncentraciją, dėl kurios medis akivaizdžiai pažeidžiamas. Panašu, kad net ir perteklinių SM koncentracijų poveikį medžiui skatina arba slopina ir medžio augimvietės pobūdis: dirvožemio savybės, augalo rūšis, maistinių medžiagų trūkumas ir kt. Pastebėta, kad SM pernašai į dumblu patręštame dirvožemyje augančius medžius gali turėti įtakos dumblo savybės (pvz., pH, Al koncentracija), augalų fiziologija (pvz., senėjimo procesai pušų spygliuose kas 4 metus; SM galima pernaša į jaunesnius audinius, medžių siekimas pašalinti kai kuriuose SM iš medžio organizmo per lapus ir kt.).

Intensyviausia pernaša į tirtus medžius buvo Zn (į beržą – 0,86) ir Ni (į pušį – 0,75; į juodalksnį – 0,83), kiek mažiau Mn ir Cu (pernašos faktoriaus vertės 0,3–0,7). Didesnis SM patekimas būdingas į beržą ir juodalksnį.

Dirvožemio savybių poveikis SM pernašai į subrendusius medžius arba jų sodinukus nėra vienareikšmis. Nustatyta, kad judrios ir potencialiai judrios SM formos priklauso nuo dirvožemio pH, ištirpusios organinės medžiagos, gali būti įtakotos jonų, pvz., chloridų, koncentracijos bei SM kilmės. Technogeninės kilmės SM yra judresni, nei gamtinės kilmės, susidarę dūlant uolienoms ir vykstant kitiems dirvodariniams procesams. Įdomu tai, kad SM JPJ dalis dirvožemyje po medžių lajomis vyraujančia vėjų kryptimi yra mažesnė pavėjine kryptimi nuo kamieno negu prieš kamieną.

SM kaita sveikame ir ligotame medyje dar nėra plačiai ištirta, nes tai sąlygoja daug skirtingų veiksnių, skirtingai veikiančių tarpusavyje. Plačiai paplitusi pušų liga – šakninė pintis (*H. annosum*), žinoma kaip per šaknis plintanti ir pušis alinanti liga, buvo aptikta toje medienos rievėje, kurioje nustatytos ir didesnės negu natūraliai aptinkamos, Ni ir Cr koncentracijos. Šie rezultatai grindžia hipotezę, kuri SM priskiria medžių apsaugines savybes skatinančioms medžiagoms. Sukeldami medžių panašų stresą kaip ir ligų sukėlėjai, jie paskatina RDR gamybą, lignino gamybą, apsauginių genų aktyvinimą ir aktyvesnę jonų pernašą. Vėlesnės medienos rievėse neaptiktas ligos plitimas, panašu, kad buvo įtakotas ir apsauginio SM poveikio. Kita vertus tai suprantama, nes SM mažomis koncentracijomis yra svarbios augalams medžiagos, taigi turinčios ir apsauginių savybių.

4. SUNKIŲJŲ METALŲ PERNAŠOS SISTEMOJE DIRVOŽEMIS–MEDIS MODELIAVIMAS

SM pernaša iš dirvožemio į medį apima įvairius cheminius, fizikinius ir biologinius procesus (pvz. SM difuzija dirvožemyje ir medyje, adsorbcija ir absorbcija dirvožemyje ir medyje, medžio augimas, transpiracija), vykstančius dirvožemyje, medžio šaknų zonoje bei pačiame medyje. Dėl procesų sudėtingumo, išorinių veiksnių (pvz., klimato sąlygų, substrato pobūdžio) šiuos procesus tiksliai aprašyti matematinėmis formulėmis sudėtinga. Todėl literatūroje aptinkami ypač supaprastinti teršalų pernašos iš dirvožemio į augalus modeliai, dažnai paremti tik keliais pernašos koeficientais ir teršalų pernašos tik į bendrą augalo organizmą įvertinimu. Sudėtingesniems teršalų pernašos modeliams būtini dideli kompiuteriniai resursai, gausus eksperimentinių duomenų skaičius, galintis padėti patikrinti modelio tikslumą.

4.1. Sunkiųjų metalų pernašos iš dirvožemio į medį modeliavimo metodika

Šiame skyriuje pateikiamas SM pernašos iš ant dirvožemio paskleisto pramoninio nuotekų dumblo į medžių sodinukus modelis, kuris remiasi Hung ir Muckay [Hung and Muckay, 1997] sukurtu supaprastintu teršalų pernašos iš dirvožemio į augalus modeliu. Modelyje įvertinama teršalų pernaša iš dirvožemio per augalo šaknis, iš šaknų – į kamieną, iš kamieno – į lapus, iš lapų – į orą, iš oro – į lapus, iš lapų – į kamieną, iš kamieno – į šaknis. Jame teršalų patekimas iš dirvožemio į augalus paremtas teršalų pasiskirstymo įvairiose terpėse (dirvožemyje, vandenyje, transpiracijos sraute ir kt.) pusiausvyros faktoriais, medžiagų apykaitos greičiu, difuzijos trukme; įvertinamas pagrindinių augalo dalių augimo laikas.

SM pernašos į augalus procesų modeliavimas yra sudėtingesnis negu organinės kilmės teršalų (benzopirenas, naftalenas), nes kitaip nei organiniai teršalai, SM yra svarbūs augalų fiziologiniams procesams: augimui, medžiagų apykaitai, fermentų veiklai ir kt. Tokiu atveju, SM kaupimuisi augaluose svarbus ne vien SM koncentracijos pasiskirstymo tarp oktanolio ir vandens faktorius (K_{ow}). Šiam tikslui būtinas SM biologinio pasisavinimo bei translokacijos augale koeficientai.

Toliau pateiktos pagrindinės modelyje naudojamos formulės teršalų koncentracijai lapuose (C_{lap}), kamiene (C_{kam}) ir šaknyse ($C_{šak}$) nustatyti (4.1; 4.2; 4.3 formulės). Kintamieji ir jų verčių matavimo vienetai nurodyti 4.1 lentelėje.

$$C_{lap} = \frac{B_{er} \cdot B_{rs} \cdot B_{sl} \cdot K_{lw} \cdot C_{dirv}}{K_{ew}} + \frac{B_{al} \cdot K_{lw} \cdot C_a}{K_{aw}} \cdot \frac{M_{SM}}{\rho_{lap}} \quad (4.1)$$

$$C_{kam} = \frac{B_{er} \cdot B_{rs} \cdot K_{stw} \cdot C_{dirv}}{K_{ew}} + \frac{B_{al} \cdot B_{ls} \cdot K_{stw} \cdot C_a}{K_{aw}} \cdot \frac{M_{SM}}{\rho_{kam}} \quad (4.2)$$

$$C_{šak} = \frac{B_{er} \cdot K_{rw} \cdot C_{dirv}}{K_{ew}} + \frac{B_{al} \cdot B_{ls} \cdot B_{sr} \cdot K_{rw} \cdot C_a}{K_{aw}} \cdot \frac{M_{SM}}{\rho_{šak}} \quad (4.3)$$

Modelyje įvertinamas lapuose, kamiene ir šaknyse pasiekiamas nusistovėjusios teršalų koncentracijos laipsnis toliau pateiktomis formulėmis:

$$A_{lap} = 1 - e^{-0,639 \cdot \frac{t}{T_L}} \quad (4.4)$$

$$A_{kam} = 1 - e^{-0,639 \cdot \frac{t}{T_K}} \quad (4.5)$$

$$A_{šak} = 1 - e^{-0,639 \cdot \frac{t}{T_R}} \quad (4.6)$$

čia: T_L, T_K, T_R – atitinkamai pusė vidutinio lapo, kamieno ir šaknų ląstelių atmirimo trukmės, h.

4.1 lentelė. Bendrieji parametrai, įvedami į sunkiųjų metalų pernašos iš dirvožemio į medžių sodinukus modelį

Parametras	Žymuo	Matavimo vienetas
Lapo paviršiaus plotas	L_P	m^2
Transpiracijos greitis	Q	$m^3 \cdot h^{-1}$
Augimas ir medžiagų apykaita		
Lapų augimo greitis	τ_{LG}	h^{-1}
Kamieno augimo greitis	τS_G	h^{-1}
Šaknų augimo greitis	τR_G	h^{-1}
Medžiagų apykaita lapuose	τ_{LM}	h^{-1}
Medžiagų apykaita kamiene	τ_{SM}	h^{-1}
Medžiagų apykaita šaknyse	τ_{RM}	h^{-1}
Lapų tankis	ρ_{lap}	$kg \cdot m^{-3}$
Kamieno tankis	ρ_{kam}	$kg \cdot m^{-3}$
Šaknų tankis	$\rho_{šak}$	$kg \cdot m^{-3}$
SM poveikio trukmė	t	h
SM molekulinė masė	M_{SM}	$g \cdot mol^{-1}$
SM koncentracija ore	C_a	$mmol \cdot m^{-3}$
Pasiskirstymo tarp skirtingų terpių koeficientai		
Angliavandeniuose – vandenyje	K_{cw}	bedimensinis
Oktanolyje – vandenyje	K_{ow}	bedimensinis
Ore – vandenyje	K_{aw}	bedimensinis
Lapuose – vandenyje	K_{lw}	bedimensinis

4.1 lentelės tęsinys

Kamiene – vandenyje	K_{stw}	bedimensinis
Šaknyse – vandenyje	K_{rw}	bedimensinis
Dirvožemyje–vandenyje	K_{ew}	bedimensinis
Suloje – vandenyje	K_{xw}	bedimensinis
Oktanolyje – ore	K_{oa}	bedimensinis
Teršalų srauto difuzijos per medieną trukmė	Φ	h
Srauto pernašos per lapo kutikulę trukmė	T_ku	h
Srauto pernašos oru trukmė	T_sr.or	h
Teršalų pernašos koeficientai		
Pernaša iš oro į lapus	B_{al}	Bedimensinis
Pernaša iš lapų į kamieną	B_{ls}	Bedimensinis
Pernaša iš kamieno į lapus	B_{sl}	Bedimensinis
Pernaša iš kamieno į šaknis	B_{sr}	Bedimensinis
Pernaša iš šaknų į kamieną	B_{rs}	Bedimensinis
Pernaša iš dirvožemio į šaknis	B_{er}	Bedimensinis
SM koncentracija dirvožemyje	C_{dirv}	$mg \cdot kg^{-1}$

Modelyje nagrinėjami procesai nesiejami su specifinėmis teršalų savybėmis, pvz., nėra modeliuojamas teršalo tirpimas augale, todėl modelis gali būti pritaikytas įvairios kilmės teršalų pernašai iš dirvožemio į medį modeliuoti.

Sąlygos ir prielaidos modelį pritaikant sunkiųjų metalų pernašai modeliuoti

Siekiant pritaikyti modelį SM pernašai iš nuotekų dumblu patręšto dirvožemio modeliuoti, modelis pakoreguotas:

- įvertinant SM koncentracijos pasiskirstymo tarp oktanolio ir vandens faktorių (K_{ow});
- įvedant SM koncentracijos pasiskirstymo tarp dirvožemio ir vandens faktorių (K_d), kuris priklauso nuo dirvožemio pH ir organinės medžiagos kiekio;
- įvedant bendrąjį SM tirpumo vandenyje koeficientą (K_T);
- įvedant pataisos koeficientus.

SM būdingų dydžių vertės ir naudoti literatūros šaltiniai pateikti 4.2 lentelėje.

4.2 lentelė. Sunkiesiems metalams būdingos vertės ir molinės masės

Parametras ir jo matavimo vienetai	**Sunkusis metalas**						**Literatūros šaltinis**
	Cu	**Ni**	**Mn**	**Pb**	**Cr**	**Zn**	
Molinė masė, g·mol	63,5	59	55	207,2	52	65,3	

4.2 lentelės tęsinys

K_d priklausantis nuo dirvožemio terpės ir parinktas, atsižvelgiant į pH = 4,5–6,0, l·kg^{-1}	–	12–650	1126–2063	4219–12904	16,8–360	16–530	[Part 5, 1996; Jose and Pillai, 1996]
Log K_d dirvožemyje, l·kg^{-1}	0,1–3,6	1,0–3,8	–	0,7–5,0	–0,7–4,7	–1,0–5,0	[Allison and Allison, 2005]
K_{ow}	200	120	140	40	200	110	[Turner and Mawji, 2005]
	15–200						
SM koncentracija nuotekų dumblu patręštame dirvožemyje, įvedama į modelį, mg·kg^{-1}	143	46,5	698	1000	107	471	[Katinas et al., 2002]

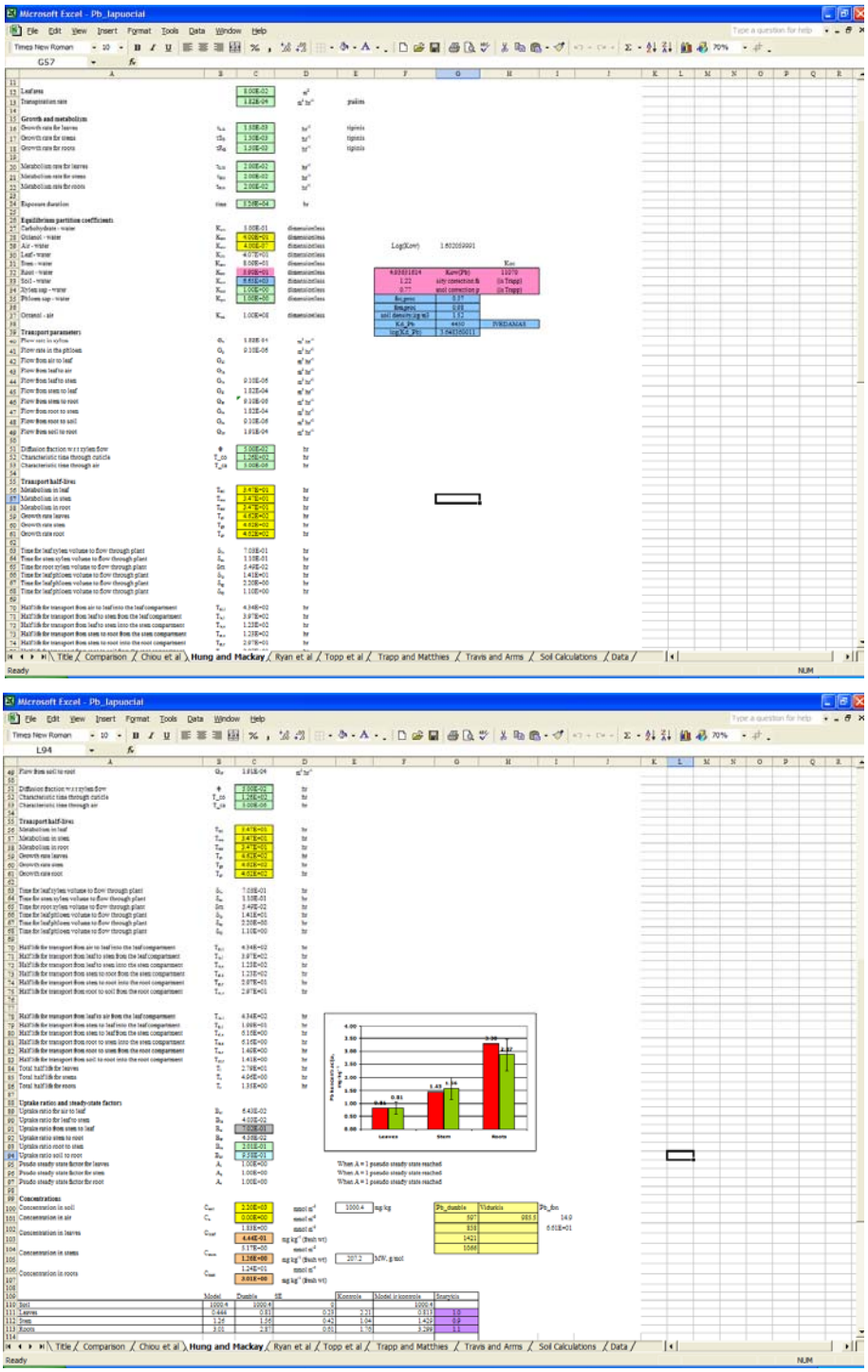
Modeliuojama SM pernaša iš dumblu patręšto dirvožemio į lapuočių ir spygliuočių medžių šaknis, kamieną ir lapus bei spyglius. Kadangi nagrinėjama teritorija yra toli nuo galimų technogeninės SM taršos šaltinių, todėl priimama, kad SM koncentracijos ore artimos nuliui, o SM pernaša iš oro į lapus ir spyglius ir žemyn šaknų link – nereikšminga.

Modeliuojant įvertintas medienos tankis: pušies – 863 kg·m^{-3}, beržo – 878 kg·m^{-3}; juodalksnio – 827 kg·m^{-3} [Verbyla, 1990] ir vidutiniškas nuotekų dumblo – 1520 kg·m^{-3} bei eksperimentų metu įvertintas vidutinis sodinukų šaknų, kamieno ir lapų tūris: lapuočių atitinkamai 0,001 m^3; 0,002 m^3 ir 0,00013 m^3, o spygliuočių – 0,001 m^3; 0,003 m^3 ir 0,00013 m^3.

Medžiagų apykaitos greitis šaknyse, kamiene ir lapuose bei spygliuose priimtas, kaip nurodyta modelyje, nes šios vertės minimos ir fiziologiniams procesams klevuose įvertinti, kuomet nagrinėjama SM pernaša [Tsiros et al., 1999].

Modeliuojant SM pernašą į medžių sodinukus, dirvožemyje SM koncentracija prilyginama SM koncentracijai dumble ir foninei SM koncentracijai tiriamos vietovės dirvožemiuose (4.2 lent.). Nors ant dirvožemio paskleisto dumblo storis siekė iki 3 cm, tačiau SM koncentracijų kaitą vietovėje tyrusių mokslininkų duomenimis, per metus SM judriosios formos pasiekė 10–20 cm gylį, kuriame buvo susikaupusi didžioji dalis medžių sodinukų šaknų masės, o ypač smulkiųjų šaknų, turinčių svarbią reikšmę medžiagų pasiurbimui iš dirvožemio. Įvedant SM koncentraciją dirvožemyje, vertė padauginta iš vidutinio visiems SM adsorbcijos dirvožemio tirpale koeficiento (K_{ad} = 0,3) [Verma et al.,

2006]. Modeliavimo laikas – 6 metai, tačiau modelyje dėmesys sutelkiamas ne į laiko tarpą, bet į pastovios SM koncentracijos nusistovėjimą augalo dalyse (4.4; 4.5; 4.6 formulės). Didžiausia SM dalis į augalus patenka per pirmuosius metus po dumblo paskleidimo ir sodinukų pasodinimo.

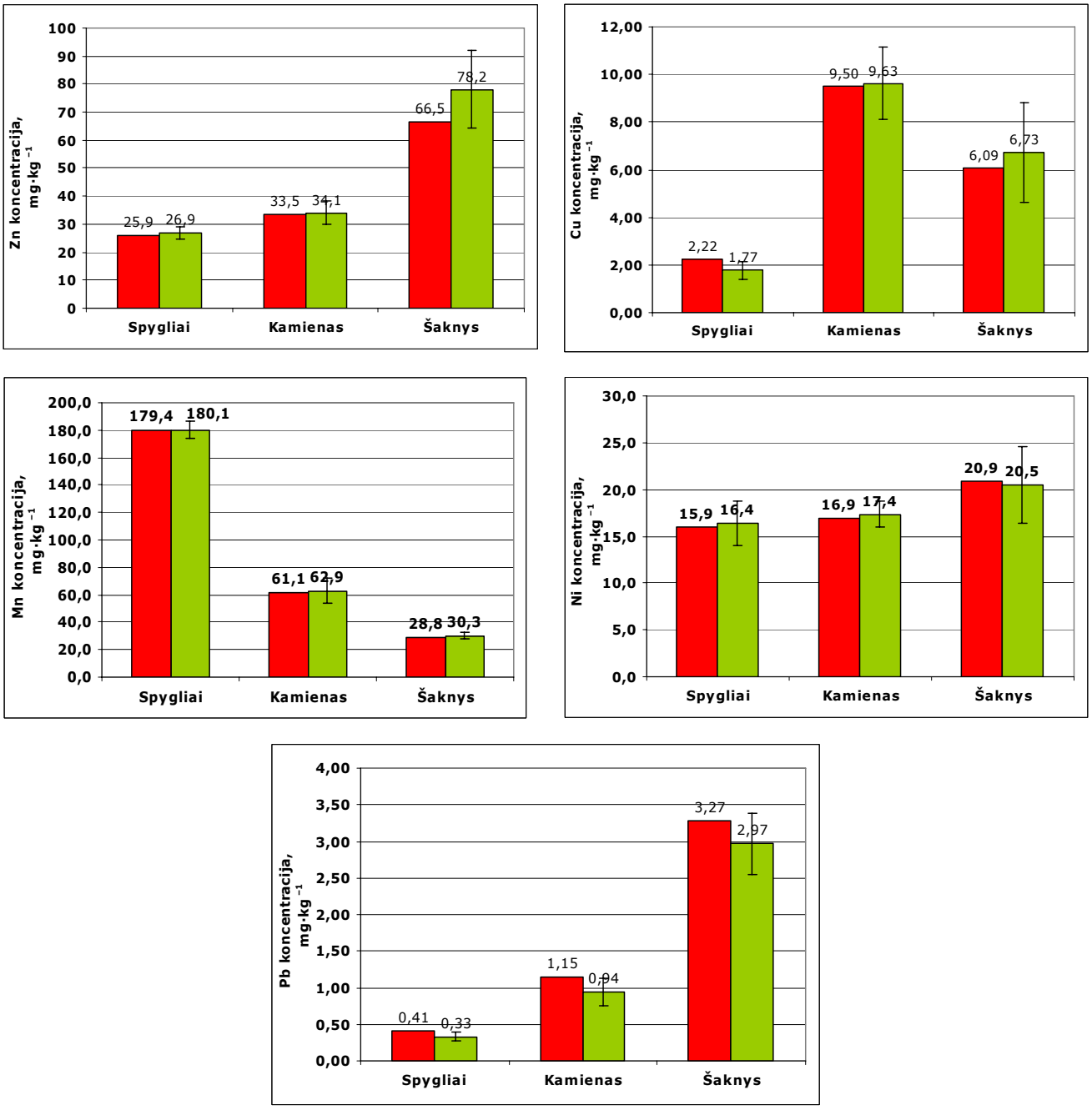


4.1 pav. Hung ir Muckay modelis MS Excel programos lange

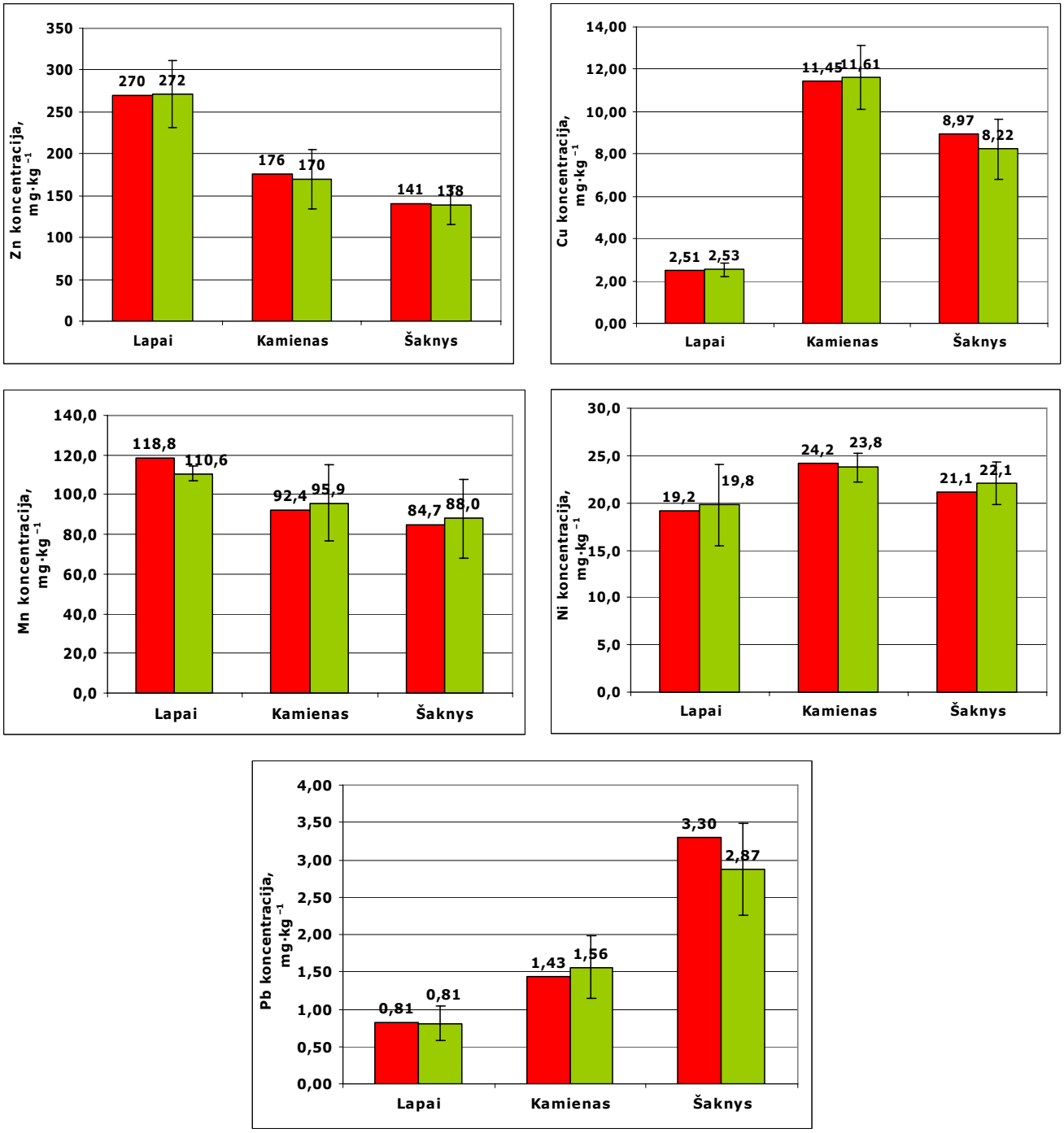
Sumodeliuota SM pernaša iš nuotekų dumblu patręšto dirvožemio į medžių sodinukus patikslinta pataisos koeficientais ir palyginta su eksperimentinių tyrimų metu nustatytomis SM vertėmis medžių dalyse (4.1 pav.).

4.2. Sunkiųjų metalų pernašos iš dirvožemio į medžių sodinukus modeliavimo rezultatai

SM pernašos iš dirvožemio į spygliuočių ir lapuočių medžių sodinukų šaknis ir antžemines dalis (kamieną ir lapus bei spyglius) rezultatai pateikiami 4.2 ir 4.3 paveiksluose. Nevienodą SM koncentraciją spygliuočių ir lapuočių medžių sodinukuose galėjo sąlygoti itin heterogeniškos sudėties dumblas, medžių sodinukų rūšis, šaknų sistema ir kt.



4.2 pav. Sunkiųjų metalų koncentracijos spygliuočių (pušų) sodinukų dalyse: raudona spalva pateikiami modeliavimo rezultatai, žalia – eksperimentų rezultatai



4.3 pav. Sunkiųjų metalų koncentracijos lapuočių (beržų ir juodalksnių) medžių sodinukų dalyse: raudona spalva pateikiami modeliavimo rezultatai, žalia – eksperimentų rezultatai

Spygliuočių medžių sodinukuose modeliavimo rezultatai buvo artimi eksperimentiniais tyrimais nustatytoms SM vertėms ir kito paklaidų ribose. Sumodeliuotos SM koncentracijos vertės sodinukuose kito: Zn – nuo 25,9 iki 66,5 mg·kg^{-1}; Cu – nuo 2,22 iki 9,59 mg·kg^{-1}; Mn – nuo 28,8 iki 179,1 mg·kg^{-1}; Ni – nuo 15,9 iki 20,9 mg·kg^{-1}; Pb – nuo 0,41 iki 3,27 mg·kg^{-1}. Pb ir Zn atveju pastebėta ryški koncentracijų mažėjimo tendencija iš šaknų – lapų link. Priešingas kitimas nustatytas Mn atveju. Ni koncentracija nežymiai kito

visuose tirtuose spygliuočių sodinukų dalyse, o Cu atveju pastebėta didžiausia koncentracija kamiene.

Pataisos koeficientai, modeliuojant SM pernašą į spygliuočius vidutiniškai kito nuo 1 iki 3 koreguojant SM pernašos iš dirvožemio į šaknis greitį; nuo 0,1 iki 0,6 – iš šaknų į kamieną greitį ir nuo 0,1 iki 9 – SM pernašos intensyvumą iš kamieno į lapus.

Lapuočių medžių sodinukuose modeliavimo rezultatai taip pat nežymiai skyrėsi nuo eksperimentiniais tyrimais nustatytų SM verčių, bet kito paklaidų ribose. Sumodeliuotos SM koncentracijos vertės sodinukuose buvo: Zn – nuo 141 iki 270 $mg \cdot kg^{-1}$; Cu – nuo 2,51 iki 11,45 $mg \cdot kg^{-1}$; Mn – nuo 84,7 iki 118,8 $mg \cdot kg^{-1}$; Ni – nuo 19,2 iki 24,2 $mg \cdot kg^{-1}$; Pb – nuo 0,01 iki 3,30 $mg \cdot kg^{-1}$. Mn ir Zn atvejais pastebėta ryški koncentracijų didėjimo tendencija iš šaknų – lapų link. Priešingas kitimas nustatytas Pb atveju. Ni koncentracija lapuočių medžių sodinukų dalyse kito nežymiai, Cu atveju pastebėta didžiausia koncentracija kamiene.

Pataisos koeficientai, modeliuojant SM pernašą į lapuočius, vidutiniškai kito nuo 1 iki 3 koreguojant SM pernašos iš dirvožemio į šaknis greitį; nuo 0,25 iki 0,35 – iš šaknų į kamieną greitį ir nuo 0,5 iki 4 – SM pernašos intensyvumą iš kamieno į lapus.

Modeliavimo rezultatai parodė, kad pritaikytas modelis gali būti taikomas SM pernašai į spygliuočių ir lapuočių medžių sodinukus modeliuoti, nes parinkus koeficientų vertes modeliavimo rezultatai yra artimi eksperimentinių rezultatų vertėms ir kinta paklaidų ribose.

SM pernašai iš nuotekų dumblu patręšto dirvožemio į lapuočių medžių sodinukus modeliuoti parinkti šie pataisos koeficientai: pernašai iš dirvožemio į šaknis – 1,5 (Zn ir Cu), 3,0 (Ni ir Mn); pernašai iš šaknų į kamieną – 0,25 (Pb, Mn ir Cu), 0,35 (Zn), 0,30 (Ni); pernašai iš kamieno į lapus – 0,5 (Pb), 3,0 (Ni), 4,0 (Mn), 6,0 (Zn). Spygliuočių atveju pernašos koeficientų pataisos koeficientai buvo: pernašai iš dirvožemio į šaknis – 3,0 (Ni ir Mn); pernašai iš šaknų į kamieną – 0,1 (Zn ir Pb), 0,25 (Ni), 0,5 (Cu), 0,6 (Mn), o pernašai iš kamieno į lapus – 0,1 (Zn, Pb ir Cu), 3,5 (Ni) ir 9,0 (Mn).

Taikant šį modelį, vidutinis SM pernašos iš dumblu patręšto dirvožemio į lapuočių šaknis pataisos koeficientas siekia 2,0, iš šaknų į kamieną – 0,28, o iš kamieno į lapus – 2,9. Vidutinis SM pernašos iš dumblu patręšto dirvožemio į spygliuočių šaknis buvo 1,8, iš šaknų į kamieną – 0,31, o iš kamieno į spyglius – 2,56.

4.3. Ketvirtojo skyriaus apibendrinimas

SM pernašos iš dirvožemio į augalus procesas yra sudėtingas uždavinys modeliuotojui, nes priklauso nuo daugelio veikiančių veiksnių, jų tarpusavio sąveikos, kiekvieno modeliavimo atvejo specifikos. Nemaža procesų (pvz., SM pernaša transpiracijos

srautu, atskirų SM savybės kauptis medžių dalyse, medžio dalių augimo įtaka SM pasiskirstymui, SM persiskirstymas medyje skirtingais sezonais) dar nėra plačiai išnagrinėta.

Darbe pasiūlytas modeliavimas patogus tuo, kad SM pernašai įvertinti naudojami koeficientai ir faktoriai, tačiau modelis nėra supaprastintas, leidžiant modeliuotojui kiek įmanoma išsamiau įvertinti modeliuojamas sąlygas (pvz., skirtingos medžio rūšies transpiracijos ir medžiagų apykaitos greičius, medžio dalių augimo laiką, atskirų medžio dalių tankį, SM savybes ir kt.), todėl siekiant gauti kuo tikslesnius modeliavimo rezultatus būtina išsami informacija apie sodinukų rūšį, šaknų, medienos ir lapų tankį ir tūrį; vandens, oro ir lipidų kiekį sodinukų atskirose dalyse.

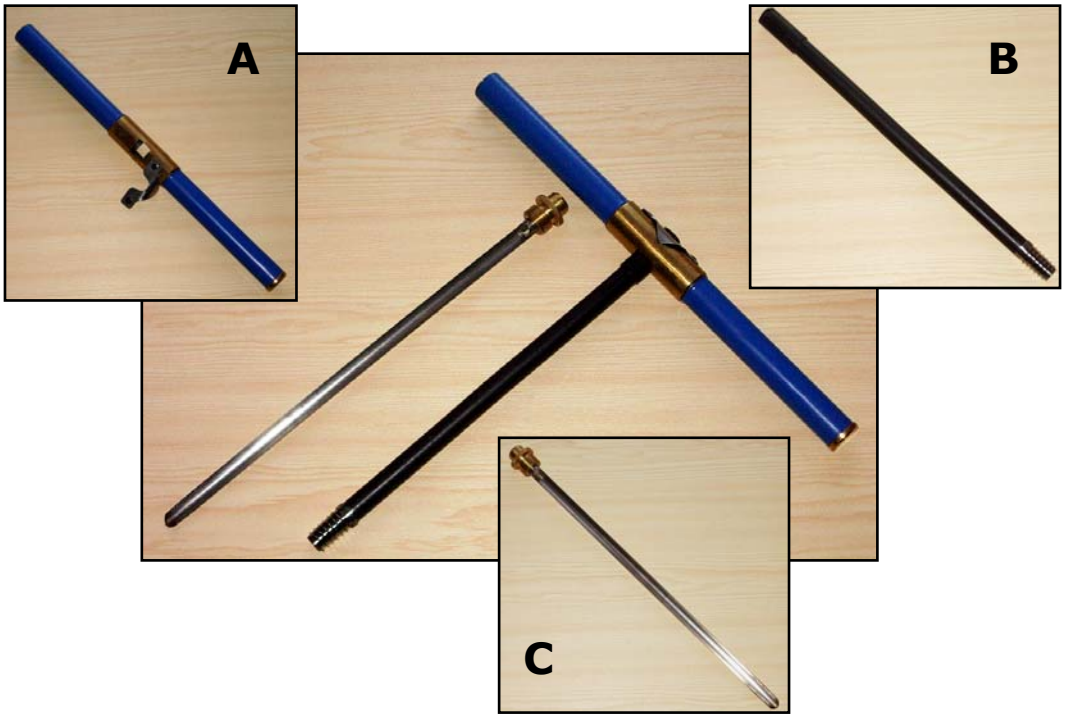
5. SUKURTI METODAI IR PRITAIKYTI ĮRENGINIAI

SM patekimas į sumedėjusius augalus nėra plačiai ištirtas, o duomenų apie SM pernašą vertikaliai medžio kamienu ir horizontaliai per skirtingų metų rieves nėra daug. Norint nustatyti teršalų migracijos kelius, užtaršos kitimą pagal metus ir kt., būtina žinoti, kaip sumedėjusių augalų rievėmis pernešami ir kaupiasi gamtinės ir dirbtinės kilmės SM.

Medienos ėminiams paimti pagal metines sumedėjusio augalo rieves, taikomi įvairūs ėminių paėmimo būdai: skaldymas, obliavimas, skutimas ir kt. Tačiau šiais būdais imant ėminius, būtina nupjauti medį. Kadangi tyrimų rezultatų reprezentatyvumui, tikslumui ir patikimumui reikia rezultatų daugiau nei iš vieno tomis pačiomis sąlygomis augančio medžio, o dažnai atliekami rezultatų palyginimai, prireikia nukirsti daugiau kaip vieną medį. Pjauti medžius vien tyrimo tikslams nėra prasminga, juo labiau, kai iš vieno medžio kamieno atpjaunami vidutiniškai trys 5 cm pločio ritiniai (vienas – 1 m atstumu nuo kelmo; antras – kamieno viduryje; trečias – 2/3 kamieno dalyje nuo kelmo).

Sugalvota panaudoti miškininkystėje naudojamą Preslerio grąžtą medienos ėminių paėmimui iš vienos metinės rievės, ištiriant joje SM koncentraciją.

Preslerio grąžtas yra priskiriamas matavimo technikai, kuri naudojama miškininkystėje, įvertinant medžio amžių ir prieaugį. Grąžtą sudaro trys pagrindinės dalys: rankena, grąžtas ir medienos ištraukimo prietaisas (5.1 pav.).



5.1 pav. Häglof firmos Preslerio grąžtas: A – rankena; B – grąžtas; C – medienos ištraukimo prietaisas

Grąžtas patogus tuo, kad įgręžus grąžtą iki norimo gylio (5.2 a pav.), papildomu įrankiu atkertama išgręžta medienos dalis. Ištraukto cilindro formos medienos ėminyje aiškiai matyti metinės rievės. Mažu pjautuvu atskeliama atskira metinė rievė (5.2 b pav.).

a) b)

5.2 pav. Preslerio grąžto gręžimas į medį (a) ir metinės rievės atskėlimas plonu pjūkleliu (0,5 mm) (b)

Suformuluota **nauja šių grąžtų panaudojimo galimybė** – tai medienos ėminių paėmimas, siekiant atskirti atskiras metines rieves ir panaudoti tokius bandinius SM koncentracijai medyje nustatyti.

Be to, tai **patogus metodas,** kuriuo medienos rievių ėminiai SM koncentracijoms nustatyti paimami **nenukertant medžio**.

Metodas **paprastas ir techniniu požiūriu**: ėminių paėmimas vyksta greitai, nereikalingi pjūklai medžiui pjauti, Preslerio grąžtas lengvas ir patogus nešioti, transportuoti, gręžimui nereikalinga didelė jėga, gauti ėminiai lengvi, paprastai transportuojami.

Šiuo metodu imant ėminius **tiksliau nei kitais būdais** (skaldant, obliuojant, skutant ar kitaip) atskiriama metinių rievių mediena ir tuo pačiu tiksliau nustatoma SM koncentracija, sukaupta vienų metų medienoje.

Ėminiai paimami ir **nesužalojant tiriamojo medžio**, nes vieno iš medžio paimto ėminio masė yra, palyginti, labai maža (0,1–0,2 g), o kamiene išgręžta ertmė, užsandarinus ją, pvz., šakele, tampa ne tokia prieinama ligų sukėlėjams.

Su Preslerio grąžtu paimtas ėminys yra cilindro formos, sudarytas iš daug rievių. Vienos iš cilindro atskirtos metinės rievės masė kinta nuo 0,1 iki 0,2 g ir priklauso nuo tų metų sąlygų, turėjusių įtakos medžio augimui. SM koncentracijai tokios masės rievėje nustatyti, rievė sumalama ir mineralizuojama laboratoriniame mineralizatoriuje.

Pb, Ni ir Cr koncentracijos dirvožemyje dažniausiai nustatomos matuojant atominiu absorbciniu spektrometru su grafitine kiuvete, o Mn, Zn ir Cu – liepsninės atominės absorbcijos spektrometrijos metodu.

Atlikus tyrimus, SM koncentracijų nustatymo santykinės paklaidos buvo vidutiniškai 9 % ir kito nuo 5 % iki 19 % 0,1 g masės mėginiuose ir nuo 2 % iki 21 % – 0,2 g masės mėginiuose. Vadinasi, santykinių paklaidų kitimo ribos, matuojant SM tiek mažos (0,1–0,2 g), tiek didelės masės bandiniuose, yra panašios ir imant mažos masės rievės masę, matavimų tikslumas nesumažėjo.

VGTU Aplinkos apsaugos katedroje naudojamas 300 mm ilgio ir 12 mm skersmens Haglöf firmos grąžtas, kuriuo ir buvo imti medienos metinių rievių ėminiai (5.1 pav.) ir juose nustatomos SM koncentracijos.

SM koncentracijų nustatymui atskiroje rievėje imant medienos ėminius Preslerio grąžtu 2006 m. gautas Lietuvos patentas.

Pranas Baltrėnas, Donatas Butkus, Edita Baltrėnaitė. Nr. LT 5325 B. Int. Cl. G01N 33/46. Sunkiųjų metalų koncentracijos nustatymo metinėje medienos rievėje būdas. Patento numeris 5325.

IŠVADOS

1. Nustatyta tiesioginė priklausomybė tarp sunkiųjų metalų koncentracijos medienoje, dirvožemyje ir nepalankių medžių prieaugiui klimato sąlygų.
2. Nustatyta, kad sunkiųjų metalų koncentracijos pasiskirstymui dirvožemyje po medžių laja turi įtakos vyraujančioji vėjų kryptis: 0–40 cm dirvožemio gylyje pavėjine kryptimi nuo kamieno SM koncentracijos buvo nuo 1,2 karto (Zn) iki 2,5 karto (Mn) mažesnės negu priešvėjine kryptimi nuo kamieno.
3. Nustatyta, kad sunkiųjų metalų judrių ir potencialiai judrių formų padidėjimas tirtų medžių augimviečių dirvožemyje priklauso nuo:
   - 4.1. dirvožemio užtaršos pobūdžio – nuotekų dumblu patręštame dirvožemyje judrių ir potencialiai judrių sunkiųjų metalų formų buvo apie 2 kartus Zn, 4 kartus Ni ir apie 5 kartus Cu ir Pb atvejais daugiau negu kontroliniame dirvožemyje;
   - 4.2. dirvožemio gylio – išskyrus Mn ir Pb, kitų tirtų sunkiųjų metalų judrių ir potencialiai judrių formų 20–40 cm gylyje buvo nuo 1,5 iki 2,0 karto daugiau negu vidutiniškai 0–40 cm dirvožemio sluoksnyje;
   - 4.3. vyraujančios vėjo krypties – pavėjine kryptimi nuo kamieno sunkiųjų metalų judrių ir potencialiai judrių formų dalis turi tendenciją mažėti lyginant su priešvėjine kryptimi.
4. Pastebėta, kad išilgai kamieno viršūnės link Cr, Ni ir Zn atvejais vyravo koncentracijų mažėjimo, o Pb, Mn ir Cu – didėjimo tendencijos.
5. Pušies medienoje 1959–1960 m. medienos rievėje aptiktas puvinio sukėlėjas *Heterobasidion annosum* lemiamos įtakos Mn, Zn, Cu ir Pb pernašai iš dirvožemio neturėjo, o Ni ir Cr koncentracijos tų metų medienoje padidėjo vidutiniškai 5 kartus.
6. Sunkiųjų metalų koncentracijoms nustatyti medienos rievės ėminiams imti tinka įvairūs metodai: skėlimas „lenktaisiais“ ir „paprastaisiais“ kaltais, obliavimas ir medienos gręžimas Preslerio grąžtu.
7. Pagal palyginamuosius matavimus VGTU Aplinkos apsaugos ir darbo sąlygų laboratorijoje ir Mikkeli politechnikos institute (Suomija) nustatyta, kad medienos ėminius galima ruošti šlapiosios ekstrakcijos ir mineralizavimo būdu, nes statistinio T-tyrimo metu skirtumas tarp vidutinių verčių buvo nereikšmingas (apskaičiuota T kriterijaus vertė buvo mažesnė negu kritinė T vertė).

8. Pritaikius pagal eksperimento sąlygas pakoreguotą Hung ir Muckay teršalų pernašos iš dirvožemio į augalus modelį, modeliavimo rezultatai nuo matavimo rezultatų skyrėsi apie 6 % lapuose, 5 % kamiene ir 8 % šaknyse.

REKOMENDACIJOS

1. Pagal gautą Lietuvos patentą LT 5325 B rekomenduojama sunkiųjų metalų koncentracijoms nustatyti, medienos rievių ėminius imti Preslerio grąžtu, nes sumažinus ėminio masę iki 0,10 g sunkiųjų metalų koncentracijos santykinė paklaida vidutiniškai buvo 9 %. Pagal šį metodą tikslinga rievės medieną kruopščiai susmulkinti ir patartina prieš mineralizavimą palaikyti 65 % azoto rūgštyje.
2. Sunkiesiems metalams iš nuotekų dumblo valyti rekomenduojama nuotekų dumblą paskleisti ant dirvožemio ir pasodinti medžių sodinukus. Didžiausias pernašos į pušį faktorius buvo 0,75 (Ni), į beržą – 0,86 (Zn), į juodalksnį – 0,83 (Ni).

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. **Abdel-Sabour, M. F.** Nickel accumulation parameters, coefficients of transfer, tolerance index and nutrient uptake by red clover grown on nickel polluted soils. *Int. J. Stud.,* 37, 1991, p. 25–34.
2. **Ademorati, CMA.** Soil water and Air. Environmental Chemistry and Toxicology. Foludex press Ibadan, 1996. p. 30–34.
3. **Adriano, D. C.** Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals. Springer-Verlag. New York. 2001. 867 p.
4. **Allison, J. D.**; Allison, T. L. MINTEQA2 Geochemical speciation workshop. Allison geoscience consultants, Inc., Buford, GA. 2004.
5. **Alloway, B.**; Jackson, A. The behaviour of heavy metals in sewage sludge-amended soils. *Sci. Total Environ.,* 100, 1991, p. 151–176.
6. **Alloway, B. J.** Scwermetalle in Böden: Analytik, Konzentration, Wechselwirkungen. Springer Verlag. Heidelberg. 1999. 540 p.
7. **Almås, Å. R.**; McBride, M.B.; Singh, B.R. Solubility and lability of cadmium and zinc in two soils treated with organic matter. *Soil. Sci.,* Vol 163, 2000a, p. 250–259.
8. **Almås, Å. R.**; Salbu, B.; Singh, B. R. Changes in partitioning of ^{109}Cd and ^{65}Zn in soil as affected by organic matter addition and tempeature. *Soil Sci. Soc. Am. J.,* 64, 2000b, p. 1951–1958.
9. **Almås, Å. R**. and B. R. Singh. Plant uptake of cadmium-109 and zinc-65 at different temperature and organic mater levels. *J. Environ. Qual.,* 30. 2001, p. 869–877.
10. **Almås, Å. R.** P. Lombnæs, T.A. Sogn, J. Mulder. Speciation of Cd and Zn in contaminated soils assessed by DGT–DIFS, and WHAM/Model VI in relation to upake by spinach and ryegrass. *Chemosphere,* 62, p. 2006, p. 1647–1655.
11. **Arduini, I.;** Godbold, D. L.; Onnis, A. Influence of copper on root growth and morphology of *Pinus pinea* L. and *Pinus pinaster* Ait. Seedlings. *Tree Physiology,* 15, 1996, p. 411–415.
12. **Aualiitia, T.U.** and W.F. Pickering. Anodic stripping voltammetric study of the lability of Cd, Pb, Cu ions sorbe don humic acid particles. *Water Res.,* 20, 1986, p. 1397–1406.
13. **Baes III, C.F.**; McLaughlin, S. B. Trace elements in tree rings: evidence of recent and historical air pollution. *Science*, 224, 1984, p. 494–497.
14. **Baeyens, B.**; Bradbury, M. H. A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite. Part I: Titration and sorption measurements. *J. Contam. Hydrol*., 27, 1997, p. 199–222.
15. **Baker, A. J. M.** Metal tolerance. *New Phytologist*, Vol. 106, 1987, p. 93–111.
16. **Baker, T. R.**; Allen, H.L.; Schoeneberger, M. M.; Kress, L. W. Nutritional response of loblolly pine exposed to ozone and simulated acid rain. *Ca. J. For. Res.,* 24, 1994, p. 453–461.
17. **Baltakis, V.** Foniniai mikroelementų pasiskirstymai ir jų tarpusavio ryšiai Lietuvos dirvožemiuose. *Geologija,* Vol 15, 1993, p. 32–42.
18. **Baltrėnas, P.;** Ignatavičius, G., Idzelis, R., Greičiūtė, K. 2005. Aplinkos apsauga kariniuose poligonuose. Vilnius: Technika. 302 p.
19. **Barber, S. A.** A Diffusion and Mass-flow Concept of Soil Nutrient Availability. *Soil Science*, Vol 93, 1962, p. 39–49.
20. **Barber, D. A.**; Martin, J. K. The release of organic substances by cereal roots in soil. *New Phytol.,* 76, 1976, p. 69–80.
21. **Bargagli, R.** Assessment of Metal Air Polltion by Epyphytic Lichens: the Incidense of Crustal Materials and of the Possible Uptake from Substrate Barks. *Studia Geobotanica,* Vol 10, 1990, p. 97–103.
22. **Barrow, N. J.** A brief discussion on the effect of temperature on the reaction of inorganic ions with soil. *J. Sci*., Vol 43, 1992, p. 37–45.
23. **Bar-Tal, A.**; Bar-Yosef, B.; Chen, Y. Effects of fulvic acid and pH on zinc sorption on montmorillonite. *Soil Sci.,* Vol 146, 1988, p. 367–373.

24. **Bartha, B.**; and Erdei, L. Effect of cadmium, copper and zinc on root growth and macroelement composition in *Pisum sativum* L. and *Brassica juncea* L. Czern. 1st scientific meeting of WG1 *Root to shoot translocation of pollutants and nutrients* in 22–24 June, 2006 in Santiago de Compostela (Spain). Abstract book, p. 48.

25. **Becher, M.;** Talke, I. N.; Krall, L.; Kramer, U. Cross-species microarray transcript profiling reveals high constitutive expression of metal homeostasis genes in shoos of the zinc hyperaccumulator *Arabidopsis halleri*. *Plant J.,* Vol 37, 2004, p. 251–268.

26. **Beckett, P. H. T.** The use of extractant in studies of trace metals in soils, sewage sludges, and sludge–treated soils. *Adv. Soil. Sci.,* Vol 9, 1989, p. 144–176.

27. **Beinaravičius**, R. Dirvožemio ilgalaikės užtaršos radionuklidais kaitos tyrimas ir prognozė pagal jų kaupimąsi medžių segmentuose. Daktaro disertacija. Vilnius, 2005. 132 p.

28. **Benabdellah**, K.; Azcon-Aquilar, C.; Ferrol. Alterations to the Plasma Membrane Polypeptide Pattern of Tomato Roots (*Lycopersion esculentum*) During the Development of Arbuscular Mycorrhiza. *Journal of Experimental Botany*, Vol 51, 2000, p. 747–754.

29. **Benker, K.** W. Removing Metals from Soil. *Civ. Eng.,* Vol 65(10), 1995, p. 69–71.

30. **Berg, T.** Atmospheric Trace Element Deposition in Norway studied by ICP-MS, Dr. Scien. Thesis. University of Trondheim, Norway, 1993.

31. **Bergman, W.** Farbatlas. Ernahrungsstorungen bei Kulturpflanzen. VEB Gustav Fisher Verlag, Jena, 1986. 306 p.

32. **Bittel, J. E**.; Miller, R. J. Lead, cadmium, and calcium selectivity coefficients on a montmorillonite, illite, and kaolinite. *J. Environ. Qual.,* Vol 3, 1974, p. 250–253

33. **Blaylock, M. J.;** Huang, J.W.; 2000. Phytoextraction of metals. In Phytoremediation of Toxic Metals: Using plants to clean up the environment. Eds. Raskin I., and Ensley, B.D. 314 p. John Wiley and Sons Inc., New York.

34. **Bohn, H.;** Mc Neal, B.; O'Connor, G. Soil Chemistry. 3rd edition. Wiley-Interscience, New York, 2001. 320 p.

35. **Bonfante-Fasolo, P.;** Scannerini, S. The Cellular Basis of Plant-Fungus Interchange in Mycorrhizal Interactions. In M.F. Allen (ed.). Mycorhizal Functioning: an Integrative Plant-fungal Process. New York and Hall, 1992, p. 65–101.

36. **Borusas S.**; Pranaitis P.; Šlapakauskas, V. Augalų fiziologija ir mikrobiologijos pagrindai. Vilnius, 1990. 187 p.

37. **Boyd, R. S.;** Martens, S. N. Nickel hyperaccumulation by *Thlaspi montanum* var. *montanum* (Brassicaceae): a constitutive trait. *Am. J. Bot.,* Vol 85, 1998, p. 259–265.

38. **Boyd, R.S.**; Moar, W. J. The defensive function of Ni in plants: response to the polyphagus herbivore *Spodoptera exigua* (Lepidoptera: Noctuidae) to hyperaccumulator and accumulator species of Streptanthus (Brassicaceae). *Ocecologia,* Vol 118, 1999, p. 218–224.

39. **Boyd, R. S.;** Davis, M.A.; Wall, M. A.; Balkwill, K. Nickel defends the South African hyperaccumulator *Senecio coronatus* (Asteraceae) against *Helix aspersa* (Mollusca: Pulmonidae). *Chemoecology*, Vol 12, 2002, p. 91–97.

40. **Bozkurt, M. A.** The effect of sewage sludge applications on the Yield, growth, nutrition and heavy metal accumulation in apple trees growing in dry conditions. *Turkish Journal of Agricultural forestry,* Vol 27, 2003, p. 285–292.

41. **Breckle, C. W.** Growth under heavy metals. In: Waisel Y, Eshel A, Kafkafi U., eds. Plant roots: the hidden half. New York, NY: Marcel Dekker, 1991. p. 351–373.

42. **Brigatti, M. F.**; Campana, G; Medici, L.; Poppi, L. The influence of layer charge on Zn2_ and Pb2_ sorption by smectites. *Clay Min*., Vol 31, 1996, p. 477–483.

43. **Brown, M. T.;** Wilkins, D. A. Zinc tolerance in *Betula*. *New Phytol.,* Vol 99, 1985, p. 99–100.

44. **Cawse, P. A.** Inorganic Particulate Matter in the Atmosphere. Environmental Chemistry. *R. Soc. Chem.*, London, Vol 2, 1982, p. 1–68.

45. **Cataldo, D. A.**; Garland, T. R.; Wildung, R. E. Nickel in plants. I. Uptake kinetics using intact soybean seedlings. *Plant Physiology and Biochemistry,* Vol 62, 1978, p. 563–565.

46. **Cataldo, D.A.**; Garland, T. R.; Wildung, R. E. Cadmium uptake kinetics in intact soybean plants. *Plant Physiology and Biochemistry*, Vol 73, 1981, p. 844–848.

47. **Cavallaro, N.**; McBride, M.B. Zinc and copper sorption and fixation by an acid soil clay: Effect of selective dissolutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* Vol 48, 1984, p. 1050–1054.

48. **Chemijos terminų aiškinamasis žodynas**. Mokslo ir enciklopedijų leidybos institutas. Z. Mačionis (red.). Vilnius, 2003. 659 p.

49. **Choudhari, J. S.** Fixation of zinc by arid soil clays. *Clay Res.*, Vol 3, 1984, p. 89–92.

50. **Contaminants Division.** Northwest Territories Contaminants Fact Sheets. Heavy Metals. Department of Indian Affairs and Northern Development, 2004. 4 p.

51. **Cornu, S.**; Neal, C.; Ambrosi, J. P.; Whitehead, P.; Neal, M.; Sigolo, J.; Vachier, P. The environmental impact of heavy metals from sewage sludge in ferrasols (Sao Paulo, Brasil). *Sci. Total Environ.,* Vol 271, 2001, p. 27–48.

52. **Christensen, T. H.** Cadmium soil sorption at low concentrations: II. Reversibility, effect of changes in solute composition, and effect of soil aging. *Water Air Soil Pollut.,* Vol 21, 1984, p. 115–125.

53. **Cramer, R. A.;** Lawrence, C. B. Identification of *Alternaria brassicicola* genes expresses *in planta* during pathogenesis of *Arabidopsis thaliana*. *Fungal Genet. Biol.,* Vol 41, 2004, p. 115–126.

54. **Daniel B. B**.; Edward, A. K. Soil Chemistry. Environmental Science. John wiley and son Inc. 1998, p. 135–137.

55. **Davis, M. A.**; Murphy, J. F.; Boyd, R. S. Nickel increases susceptibility of a nickel hyperaccumulator to Turnip mosaic virus. *J. Environ. Qual.,* Vol 30, 2001, p. 85–90.

56. **Dahmani-Muller, H.;** van Oort, F.; Gélie, B.; Balabane, M. Strategies of heavy metal uptake by three plant species gwoting near a metal smelter. *Environ. Pollut.,* Vol 109, 2000, p. 231–238.

57. **Davies, B. E.**; Lear, J. M.; Lewis, N. J. Plant availability of heavy metals in soils. P. 267–275. In: P.J. Coughtrey, M. H. Martin, and M. H. Unsworth (eds.), Plant Pollution Transport and Fate in Ecosystems. British Ecol. Soc. Spec. Publ. No. 6. Blackwell Scientific Publ. Oxford. 1987.

58. **Deacon, J.** Fungal Biology. Blackwell Publishuing. 2005.

59. **DeWalle, D.** R.; Swistock, B. R.; Sharpe, W. E. Radial patterns of tree-ring chemical element concentration in two Appalachian hardwood stands. P. 459–473. In 8th Central Hardwood Forest Conference, University Park, PA. 4–6 March, 1990. General Tech. Rep. Ne-148. USDA For. Serv., North-eastern Exp. Stn., Radnor, PA. 1995.

60. **Dmuchowski, W.;** Bytnerowicz, A. Monitoring environmental pollution in Poland by chemical analysis of Scots pine (*Pinus Sylvestris* L.) needles. *Environ. Pollut.,* Vol 87, 1995, p. 87–104.

61. **Doner, H. E.** Chloride as a factor in mobilities of Ni(II), Cu (II), and Cd(II) in soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* Vol 42, 1978, p. 882–885.

62. **Dowdy, R. H.**; Volk, V.V. Movement of heavy metals in soil. In: Nelson D.W. (ed.) Chemical mobility and reactivity in soil systems. SSSA Spec Publ. 11, Soil Science f America, Madison, 1983, p. 229–240.

63. **Dudka, S.;** Piotrovska, M.; Chlopecka, A. Effect of Elevated Concentration of Cd and Zn in Soil on Spring Wheat Yield and Metals Contents of the Plants. *Water, Air and Soil Pollution*, Vol 76(3,4), 1994, p. 333–341.

64. **Dunnivant, F. M.**; Jardine, P. M.; Taylor, D. L.; McCharty, J. F. Cotransportation of cadmium and hexachlorobiphenyl by dissolved organic carbon through columns containing aquifer material. *Environ. Sci. Technol.,* Vol 26, 1992, p. 360–368.

65. **EA (Environment Australia).** National Pollutants Inventory Contextual Information, Environment Australia, Commonwealth of Australia, Canberra, 1999. http://www.npi.gov.au/publications/

66. **Eeva, T.;** Lehikoinen, E.; Ronka, M. Air pollution fades the plumage of the great tit. *Funct. Ecol.,* Vol 12, 1998, p. 607–612.

67. **Elrashidi, M. A.**; O'Connor, G. A. Influence of solution composition on sorption of zinc by soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.,* Vol 46, 1982, p. 1153–1158.

68. **Farret, R.** Critical Limits for Heavy Metals and Methods for Their Application. Expert Meeting, 2–4 December, 2002, Berlin, 2002. 14 p.

69. **Fieger, A.;** Ernst, E. Soil and Plant Models by GSF–Forschungszentrum fur Umwelt nad Gesundheit, 1996. www.gsf.de/UFIS/ufis/

70. **Florence, T. M.** Electrochemical approaches to trace element speciations in waters. A review. *Analyst*., Vol 111, 1986, p. 489–505.

71. **Francis, A. J.**; Dodge, C. J.; Gillow, J. B. Biodegradation of metal citrate complexes and implications for toxic-metal mobility. *Nature,* Vol 365, 1992, p. 140–142.

72. **Franza, T.;** Mahé, B.; Expert, D. *Erwinia chrysanthemi* requires a second iron transport route dependent of the siderophore achromobactin for extracellular growth and plant infection. *Mol. Microbiol.,* Vol 55, 2005, p. 261–275.

73. **Freeman, J. L.**; Garcia, D.; Kim, D.; Hopf, A.; Salt, D. E. Constitutively elevated salicylic acid signals glutathione-mediated nickel tolerance in *Thlaspi* nickel hyperaccumulators. *Plant Physiol.,* Vol 137, 2005, p. 1082–1091.

74. **Frost, H. L.;** Ketchum, L. H. Trace metal concentration in durum wheat from application of sewage sludge and commercial fertilizer. *Advances in Environmental Research,* Vol 4, 2001, p. 347–355.

75. **Garcia-Miragaya, J.;** Page, A. L. Influence of ionic stregth and inorganic complex formation on the sorption of trace amounts of Cd by montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Am. J.,* Vol 40, 1976, p. 658–663.

76. **Gasco, G.;** Martinez–Inigo, M. J.; Lobo, M. C. Soil organic matter transformation after a sewage sludge application. *Electronic Journal of Environmental, Agriculture and Food Chemistry*, 2001. ISSN: 1579–4377.

77. **Ge, Y.;** Hendershot, W. Modeling Sorption of Cd, Hg and Pb in Soils by the NICA-Donnan Model. *Soil and Sediment Contamination*, Vol 14(1), 2005, p. 53–70.

78. **Ghaderian, Y. S**. M.; Lyon, A. J. E.; Baker, A. J. M. Seedling mortality of metal hyperaccumulator plants resulting from damping off by *Pythium* spp. *New Phytol.,* Vol 146, 2000, p. 219–224.

79. **Giertych, M. J.**; De Temmerman, L.O.; Rachwal, L. Distribution of elements along the length of Scots pine needles in a heavily polluted and control environent. *Tree Physiology*, Vol 17, 1997, p. 697–703.

80. **Girgždys, A.** Aplinkos monitoringas. Vilnius: 2000, 120 p.

81. **Glazebrook, J.** Contrasting mechanisms of defence against biotrophic and necrotrophic pathogens. *Annu. Rev. Phytopathol.,* Vol 43, 2005, p. 205–227.

82. **Godbold, D. L.;** Huttermann, A. Effect of zinc, cadmium ad mercury on root elongation of *Picea abies* (Karst.) seedlings, and the significance of these metals to forest die-back. *Environmental Pollution,* Vol 38, 1985, p. 375–381.

83. **Golbold, D. L.** Cadmium uptake in Norway spruce. *Tree Physiology,* Vol 9, 1991, p. 349–357.

84. **Göranson, A.** Growth and nutrition of *Betula pendula* at different relative supply rates of zinc. *Tree Physiology*, Vol 19, 1999, p. 111–116.

85. **Gricius, A.**; Urbonas, V.; Kutorga, E.; Matelis, A. Succesion of fungi on dead timber of various trees. Botanica Lituanica, Vol. 5 (6), 1999, p. 60–77.

86. **Greičiūtė, K.**; Vasarevičius, S. Investigation of the Decrease of Soil Organic Matter and Soil Pollution by Heavy Metals in Areas Intensively Used for Military Activities. In: Proceedings of the Sixth Symposium and Exhibition "Environmental Contamination in Central and Eastern Europe and the Comonwealth of Independent States", held in Prague, Czech Republic 1–4th September 2003. p. 527.

87. **Groenenberg, J. E.;** Romkens, P. F. A. M.; Bril, J.; de Vries, W. Derivation of Partition Relationship to Calculate Cd, Cu, Pb and Zn Solubility and Activity in Soil Solutions: an Overview of Experimental Results. Manuscript, 2001. 34 p.

88. **Guyette, R. P.**; Cutter, B. E.; Henderson, G. S. Long-term correlations between mining activity and levels of lead and cadmium in tree-rings of eastern red cedar. *J. Environ. Qual.,* Vol 20, 1991, p. 146–150.

89. **Gupta, S.** Chemical and Biological Methods to Assess Metal Exposure. Manuscript. 2001.

90. **Gupta, R. K.**; van den Elshout, S.; Abrol, I. P. Effect of pH on zinc adsorption-precipitation reactions in an alkali soil. *Soil Sci.,* Vol 143, 1987, p.198–204.

91. **Hahne, H. C. H.;** Kroontje, W. Significance of pH and chloride concentration on behaviour of heavy metal pollutants: mercury (II), cadmium (II), zinc (II) and lead (II). *J. Environ. Qual.,* Vol 2, 1973, p. 444–450.

92. **Hamon, R. E.**; Lorenz, S. E.; Holm, P.E.; Christensen, T. H.; McGrath, S. P. Changes in trace metal species and other components of the rhizosphere during growth of radish. *Plant, Cell and Environment*, Vol 18, 1995, p. 749.

93. **Hanson, B. G.;** Garifullina, F.; Lindblom, S. D.; Wangeline, A.; Ackley, A.; Kramer, K.; Norton, A. P.; Lawrence, Ch. B.; Pilon-Smits, E. A. H. Selenium accumulation protects *Brassica juncea* from invertebrate herbivore and fungal infection. *New Phytol.,* Vol 159, 2003, p. 461–469.

94. **Harrison, R. M.;** Jones, M. The Chemical Composition of Airborne Particles in the UK Atmosphere. *Science of the Total Environment*, Vol 168, 1995, p. 195–214.

95. **Hartley, J.**; Cairney, W. G.; Meharg, A. A. Do ectomycorrhizal fungi exhibit adaptive tolerance to potentially toxic metals in the environment. *Plant and Soil,* Vol 189, 1997, p. 303–319.

96. **Harter, R. D**. Competitive sorption of cobalt, copper and nickel ions by calcium saturated soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.,* Vol 56, 1992, p. 444–449.

97. **He, Q. B.**; Singh, B. R. Effect of organic matter on the dstribution, extractibility and uptake of cadmium in soils. *J. Soil Sci.,* Vol 44, 1993, p. 641–650.

98. **Heckman, J. R.;** Strick, J. E. Teaching Plant-Soil Relationships with Colour Images of Rhizosphere pH. *Journal of Natural Resources and Life Sciences Educations*, Vol 25, 1996, p. 13–17.

99. **Heinrich, D.**; Hergt, M. Ekologijos atlasas. Vilnius: Alma littera, 2001. 280 p.

100. **Heliövaara, K.;** Väisänen, R. Quantitative variation in the element composition of Scots pine needles along a pollution gradient. *Silba Fenn*., Vol 23, 1989, p. 1–11.

101. **Helmisaari, H.-S.** Temporal variation in nutrient contenst of *Pinus Sylvestris* needles. *Scand. J. For. Res.,* Vol 5, 1990, p. 177–193.

102. **Helmisaari, H.-S.** Nutrient retranslocation withing foliage of *Pinus Sylvestris*. *Tree Physiol*., Vol 10, 1992, p. 45–58.

103. **Henry, C. L.;** Harrison, R. B. Fate of trace metals in sewage sludge compost. In: Adriano, D.C. editor. Biochemistry of Trace Metals, Lewis Publishers, 1992, p. 195–216.

104. **Henning, B. J.;** Snyman, G. H.; Aveling, T. A. S. Plant-soil interactions of sludge-borne eavy metals and the efect on maize (*Zea mays* L.) seedling growth. *Water SA*, Vol 27 (1), 2000, p. 71–78.

105. **Hirsch, D.**; Nir, S.; Banin, A. Prediction of cadmium complexation in solution and adsorbtion to montmorillonite. *Soil. Sci. Soc. Am. J.,* Vol 53, 1989, p. 716–721.

106. **HN 60:2004** Pavojingų cheminių medžiagų didžiausia leidžiama koncentracija dirvožemyje Valstybės žinios 2004, Nr. 41–1357.

107. **Hoffmann, C.**; Savric, I.; Jozefaciuk, G.; Hajnos, M.; Sokolowska, Z.; Renger, M.; Marschner, B. Reaction of sewage farm soils to different irrigation solutions in a column experiment, heavy metals and their leaching. *J. Plant Nutr.-Soil Sci.,* Vol 165, 2002, p. 67–71.

108. **Holm, P. E.**; Christensen, T.H.; Tjell, J. C.; McGrath, S. P. Seciation of cadmium and zinc with application to soil solutions. *J. Environ. Qual.,* Vol 24, 1995, p. 183–190.

109. **Holopainen, T.;** Nygren, P. Effects of potassium deficiency and simulated acid rain, alone and in combination, on the ultrastructure of Scots pine needles. *Can. J. For. Res.,* Vol 19, 1989, p. 1402–1411.

110. **Hooda, P. S.;** Alloway, B. J. The plant availability and DTPA extractability of trace-metals in sludge-amended soils. *Sci. Total Environ.,* Vol 149, 1994, p. 39–51.

111. **Hozhina, E.;** Mazeina, L**.** Experimental Model of Heavy Metals Distribution in the System „Collection Ponds of Mining Industry – Aquatic Macrophytes-Environment" on the Instance of Salair Ore Refining Plant. *Journal of Conference Abstracts*, Vol 5(2), Cambridge Publications, 2000, p. 533.

112. **Hrdlicka, P.;** Kula, E. Element content in leaves of birch (*Betula verrucosa* Ehrh.) in an air polluted area. *Tree*, Vol 13, 1998, p. 68–73.

113. **Huang, B. R.**; Taylor, H. M.; McMichael, B. L. Behavior of lateral roots in winter wheat as affected by temperature. *Environ. Exp. Bot.,* Vol 31, 1991, p. 187–192.

114. **Hung, H.;** Mackay, D. A novel and simple model of the uptake of organic chemicals by vegetation from air and soil. Chemosphere, 35, 1997, p. 959-977.

115. **Igwe, J. C.**; Nnorom, I.C.; Grabuko, B.C. Kinetics of radionuclides and heavy metals behaviour in soils: Implications for plant growth. *African Journal of Biotechnology*, Vol 4(13), 2005, p. 1541–1547.

116. **Iskandar, I. K.;** Kirkham, M. B. Bioavailability, Flux and Transfer. Trace Metals in Soil. Lewis Publishers, Boca Raton, London, New York. Manuscript. 2001. 304 p.

117. **Iskander, I. K.** Restoration of metals contaminated soil. Environmental Restoration of metals contaminated soil. Lewis Publishers., 1992. 59 p.

118. **Iyengar, S. S.**; Martens, D. C.; Miller, W. P. Distribution and plant availability of soil zinc fractions. *Soil. Sci. Soc. Am. J.,* Vol 45, 1981, p. 735–739.

119. **Jantschje, G**.; Godbold, D. L. Metal toxicity and ectomycorrhizas. *Physiologia Plantarum,* Vol 109, 2000, p. 107–116.

120. **Jarvis, P. G.;** Jarvis, M. S. The Water Relations of Tree Seedlings III. Transpiration in Relation to Osinotio Putential of the Root Medium. *Physiologia Plantarum*, Vol 16 (2), 1963, p. 269–275.

121. **Jeng, A. S.;** Singh, B. R. Partitioning and Distribution of Cadmium and Zinc in Selected Cultivated Soils in Norway. *Soil Sci.,* Vol 156, 1993, p. 240-250.

122. **Jhee, E. M.;** Boyd, R. S.; Eubanks, M. D. Nickel hyperaccumulation as an elemental defence of *Streptanthus polygaloides* (Brassicaceae): influence of herbivore feeding mode. *New Phytol*., Vol 168, 2005, p. 331–343.

123. **Jonak, C.;** Ökrész, L.; Bögre, L.; Hirt, H. Complexity, cross talk and integration of plant MAP kinase signalling. *Curr. Opin. Plant. Biol.,* Vol 5, 2002, p. 415–424.

124. **Jonak, C.;** Nakagami, H.; Hirt, H. Heavy metal stress. Activation of distinct mitogen-activated protein kinase pathways by copper and cadmium. *Plant Physiol.* Vol 136, 2004, p. 3276–3283.

125. **Jones, J. B.;** Wolf, B.; Mills, H. A. Plant Analysis Handbook. Micro Macro Publishing. Inc Athens, Georgia, USA. 1991. 213 p.

126. **Jose, L.**; Pillai, V. N.R. Transition metal complexes of polymeric amino ligands derived from thriethyleneglycol dimethacryle crosslinked polyacrylamides. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol 60, 1996, p. 1855–1865.

127. **Kabala, C**.; Singh, B. R. Fractionation and Mobility of Copper, Lead, and Zinc in Soil Profiles in the Vicinity of a Copper Smelter. *J. Environ. Qual.,* Vol 30, 2001, p. 485–492.

128. **Kabata-Pendias, A.;** Pendias, H. Trace elements in Plants and Soils, 2nd ed. CRC press, Inc. Boca Raton, FL. 1992. 315 p.

129. **Kabata-Pendias, A.;** Pendias, H. Trace elements in soil and plants. PWN, Warsaw, 1993. p. 89–319. In Polish.

130. **Kadūnas, V.** Technogeninė geochemija, Vilnius, 1998. 146 p.

131. **Kadūnas, V.,** ir kt. Lietuvos geocheminis atlasas, Vilnius, 1999. 162 p.

132. **Karathanasis, A. D.;** Pils, J. R.V. Solid-Phase Chemical Fractionation of Selected Trace Metals in Some Northern Kentuchy Soils. *Soil and Sedimant Contamination*, Vol 14(4), 2005, p. 293–308.

133. **Karczewska, A.**; Szerszen, L.; Kabala, C. Forms of selected heavy metals and their transformation in soils polluted by the emissions from copper smelters. *Adv. GeoEcology,* Vol 34, 1998, p. 705–712.

134. **Kardell, L**.; Larsson, J. Lead and cadmium in oak tree rings (*Quercus robur* L.). *Ambio*, Vol 7, 1978, p. 117–121.

135. **Karpavičius, J.** Skirtingų medžių rūšių radioaliojo prieaugio savitumai ir jų priklausomybė nuo įvairių veiksnių. *Ekologija*, Nr. 4, 2004, p. 23–31.

136. **Kashem, M. A.;** Singh, B. R. The Effect of Fertilizer Additions on the Solubility and Plant-availability of Cd, Ni, Zn and Pb. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, Vol 62, 2006, p. 287–296.

137. **Katinas** ir kt. Processes of chemical element dispersion and redistribution in environment using wastewater sludge for recultivation of woodcuttings areas. *Geologija*, Vol 38, 2002, p. 3–11.

138. **Kavvadias, V. A.;** Miller, H. G. Manganese and calcium nutrition of *Pinus sylvestris* and *Pinus nigra* from two different origins. I Manganese. *Forestry*, Vol 72, 1999, p. 35–45.

139. **Khan, A. G.** Relationship between chromium biomagnification ratio, accumulation factor, and mycorrhizae in plants growing on tannery effluent-polluted soil. *Environ. Int.*, Vol 26, 2001, p. 417–423.

140. **King Larry, D.** Retention of Metals by Several Soils of the Southeastern United States. *J. Environ. Qual.*, Vol 17(2), 1988, p. 239–246.

141. **Kloke, A.**; Sauerbeck, D.R.; Vetter, H. The contamination of plants and soils with heavy metals and the transport of metals in the terrestrial food chains. *In* Changing Metal Cycles and Human Health. Ed. O.J. Nriagu. Springer Verlag, Berlin, 1984, p. 113–141.

142. **Kopponen, P.**; Utriainen, M.; Lukkari, K.; Suntioinen, S.; Karenlampi, L.; Karenlampi, S. Clonal differences in copper and zinc tolerance of birch in metal-supplemented soils. *Environ. Pollut.,* Vol 112, 2001, p. 89–97.

143. **Korentejar, L.** A review of the agricultural use of sewage sludge: Benefits and potential hazards. *Water SA*, Vol 17 (3), 1991, p. 189–196.

144. **Kothari, S.K.;** Marschner, H.; Rümhelt, V. Direct Indirect Effects of VA Mycorrhizal Gungi and Rhizosphere Microorganisms on Acquisition of Mineral Nutrients by Maize (Zea Mays, L) in a Carcareours Soil. *The New Phytologist*, Vol 116, 1990, p. 637–645.

145. **Kozlov, M. V.**; Haukioja, E.; Bakhtiarov, A. V.; Stroganov, D. N. Heavy metals in birch leaves around a nickel-copper smelter at Monchegorsk, north western Russia. *Environ. Pollut*., Vol 90, 1995, p. 291–299.

146. **Kurdi, F.**; Doner, H. E. Zinc and copper sorption and interaction in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.,* Vol 47, 1983, p. 873–876.

147. **Kuo, S.;** Heilman, P. E.; Baker, A. S. Distribution and forms of copper, zinc, cadmium, iron, and manganese in soil near a copper smelter. *Soil Sci.,* Vol 135, 1983, p. 101–109.

148. **Laitakarai, E.** The root system of pine (Pinus sylvestris): a morphological investigation. Acta Forestales *Fennica* Vol 33, 1927, p. 306–380.

149. **Lake, D. L.**; Kirk, P. W. W.; Lester, N. J. Fractionation, characterization and speciation of heavy metals in sewage sludge and sludge amended soil. A review. *J. Environ. Qual.,* Vol 7, 1984, p. 175–183.

150. **LAND 20-2005** "Nuotekų dumblo naudojimo tręšimui ir rekultyvavimui reikalavimai". Žin. 2005, Nr. 142–5135.

151. **Larsson, C.**; Helmisaari, H. S. Accumulation of Elements in the Annual Rings of Scots Pine Trees in the Vicinity of a Copper–Nickel Smelter Measured by Scanning EDXRF. *X-Ray Spectrometry*, Vol 27, 1998, p. 133–139.

152. **Lassat, M. M.** Phytoextraction of Toxic Metals: A Review of Biological Mechanisms. *J. Environ. Qual.*, Vol 31, 2002, p. 109–120.

153. **Latimer, S. S.**; Devall, M S.; Thomas, C.; Ellgaard, E. G.; Jumar, S. D.; Thien, L. B. Dendrochronology and heavy metal deposition in tree rings of bald cypress. *J. Environ. Qual.*, Vol 25, 1996, p. 1411–1499.

154. **Lenntech.** Copper. 2002. www.lenntech.com.

155. **Lepp, N. W.** Copper. In Effects of Heavy Metals Pollution in Plants, Vol 1, Effects of Heavy Metals on plant Function. Ed. Lepp, N.W. Applied Science Publishers, London, 1981, p. 111–143.

156. **Lepp, N. W.** Copper. In Effect of Heavy Metal Pollution in Plants, Vol. 1, Effects of Heavy Metals on Plant Function. Ed. Lepp, N.W. 1991. pp. 111–143. Applied Science Publishers, London.

157. **Leyval C.;** Turnau, K.; Haselwandter. Effect of heavy metal pollution on mycorrhizal colonization and functionL physiological, ecological and applied aspects. *Mycorrhiza,* Vol 7, 1997, p. 139–153.

158. **Lietuvos ekologinis tvarumas istoriniame kontekste.** Kolektyvinė monografija. Lietuvos mokslų akademija, Vilnius, 1999. 758 p.

159. **Lietuvos hidrometeorologijos tarnyba.** 2006. www.meteo.lt.

160. **Loppi, S.;** Pirintsos, S. A. Epiphytic Lichens as Sentinels for Heavy Metal Pollution at Forest Ecosystems (central Italy). *Environmental Pollution*, Vol 121, 2003, p. 327–332.

161. **LR Aplinkos ministerija** and Institute of Ecology of Vilnius University. Lithuanian's third and fourth national communication on climate change. Vilnius, 2005. 118 p.

162. **Lund, W.** Speciation analysis – Why and how? *Fresenius J. Anal. Chem*., Vol 337, 1990, p. 557–564.

163. **Ma, L. Q.**; Rao, G. N. Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel and zinc in contaminated soils. *J. Environ. Qual.,* Vol 26, 1997, p. 259–264.

164. **Mader, S. S.** Biology, 6/E. The Mc Grw-Hill Companies, Inc., 1998. 572 p.

165. **Macay, A. D.;** Barber, S. A. 1984. Soil tempeature on root growth and phosphorus uptake by corn. *Soil Sci. Soc. Am. J.,* Vol 48, 1984, p. 818–823.

166. **Macnair, M. R.;** Tilstone, G. H.; Smith, S. E. The genetics of metal tolerance and accumulation in higher plants. In *Phytoremediation of Contaminated Soil and Water* (Terry, N. and Banuelos, G. eds.), 2000. p. 235–250. CRC Press LLC, Lewis Publishers.

167. **Maguire, M.**; Slavek, J.; Vimpany, I.; Higginson, F. R.; Pickering, W. F. Influence of pH on copper and zinc uptake by soil clays. *Aust. J. Soil Res.,* Vol 19, 1981, p. 217–229.

168. **Maier, R.M.**; Pepper, I. L.; Gerba, C. P. Environmental Microbiology, 2000. Academic Press, San Diego, CA. 585 p.

169. **Manahan, S. E.** Environmental Chemistry. 7th edition. Lewis Publishers, USA, 1999. 898 p.

170. **Maneshwarl, R.**; Bharadwal, G.; Mahalingeshwara, K. B. Thermophilic fungi: their physiology and enzymes. *Microbiology and molecular biology reviews*, Vol 64 (3), 2000, p. 461–488.

171. **Marschner, H.** 1995. Mineral nutrition of higher plants, Academic Press, London, 889 p.

172. **Mattigod, S. V**.; Sposito, G. Estimated association constants for some complexes of trace metals with inorganic ligands. *Soil Sci. Soc. Am. J.,* Vol 41, 1977, p. 1092–1097.

173. **Maurice, C.;** Lagerkvist, A. Using *Betula pendula* and *Telephora caryophyllea* for soil pollution assessment. *J. Soil Contam.,* Vol 9, 2000, p. 31–50.

174. **Mažvila, J.** Sunkieji metalai Lietuvos dirvožemiuose ir augaluose. Monografija, Kaunas: LŽI, 2001. 343 p.

175. **McBride, M. B.**; Blasiak, J. J. Zinc and copper solubility as a function of pH in an acid soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.,* Vol 43, 1979, p. 866–870.

176. **McBride, M. B.** Reactions controlling heavy metal solubility in soil. *Adv. Soil. Sci.,* Vol 10. 1989, p. 1–56.

177. **McBride, M. B.**; Richards, B. K.; Steenhuis, T.; Russo, J. J.; Sauve, S. Mobility and solubility of toxic metals and nutrients in soil fifteen years after sludge application. *Soil. Sci.,* Vol 162. 1997a, p. 487–500.

178. **McBride, M. B.**; Sauve, S.; Hendershot, W. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *Eur. J. Soil. Sci.,* Vol 48, 1997b, p. 337–346.

179. **McLaughlin, M. J.**; Smolders, E.; Merckx, R.; Maes, A. Plant uptake of Cd and Zn in chelator/buffered nutrient solution depends on ligand type. 1997. P. 113–118. In T. Ando (ed.) Plant nutrition – For sustainable food roduction and environment. Kluwer Academic Publ., Tokyo, Japan.

180. **McLaughlin, M. J.**; Smolders, E.; Merckx, R. 1998. Soil-root interface: Physicochemical processes. P. 233–277. In. P.M. Juang et al. (ed.) Soil chemistry and ecosystem health. SSSA. Spec. Publ. 52. SSSA, Madson, WL.

181. **McLean, J. E.;** Bledsoe, B. E. Behaviour of Metals in Soils. EPA Ground Water Issue, EPA 540-S-92-018, 1992. 25 p.

182. **Mench, M.;** Martin, E. Mobilization of cadmium and other metals from two soils by root exudates of *Zea mays* L., *Nicotiana tabacum* L. and *Nicotiana rustica* L. *Plant. Soil,* Vol 132, 1991, p. 187–196.

183. **Mertens, J.;** Luyssaert, S.; Verbeeren, S.; Vervaeke, P.; Lust, N. Cd and Zn concentrations in small mammals and willow leaves on dsposal facilities for dredged material. *Eniron. Pollut.,* Vol 115, 2001, p. 17–22.

184. **Mikac, N.**; Cosovic, B.; Ahel, M.; Andreis, S.; Toncic, Z. Assessment of groundwater contamination in the vicinity of a municipal solid waste landfill (Zagreb, Croatia). *Water Sci. Technol.,* Vol 37(8), 1998, p. 37–44.

185. **Miller, W. P.**; Martens, D. C.; Zelazny, L. W. Effect of sequence in extraction of trace metals from soil. *Soil Sci. Soc. Am.,* Vol. 50, 1985, p. 598–601.

186. **Milner, P.;** Barker, A. V. Factors affecting zinc concentrations in plants grown in sludge-amended soils. *Comun. Soil Sci. Plant Anal.,* Vol 20, 1989, p. 1–21.

187. **Miškų** ir saugomų teritorijų departamentas prie LR Aplinkos ministerijos Miško apsaugos vadovas, Kaunas: Lututė, 2003. 347 p.

188. **Mithofer, A.;** Schulze, B.; Boland, W. Biotic and heavy metal response in plants: evidence for common signals. FEBS Lett. 566, 2004, p. 1–5.

189. **Mittler, R.;** Vanderauwera, S.; Gollery, M.; Van Breusegem, F. Reactive oxygen gene network of plants. *Trends Plant Sci.,* Vol 9, 2004, p. 490–498.

190. **Motuzas, A.;** Vaisvilavičius, R.; Prosučevas, I.; Stučinskienė, N.; Motuzienė, S.; Trimirka, V. Metodologiniai sunkiųjų metalų kiekio tyrimai autotransporto taršos paveiktų zonų dirvožemiuose. *Aplinkos tyrimai, inžinerija ir vadyba*, Nr. 1(15), 2001, p. 39–46.

191. **Morgan, T. D.;** Baker, P.; Kramer, K. J.; Basibuyuk, H. H.; Quicke, D. L. J. Meals in mandibles of stored product insects: do zinc and manganese enhance the ability of larvae to infest seeds? *J. Stored Prod. Res.,* Vol 39, 2003, p. 65–75.

192. **Merian, E. (ed.)** Metals and Their Compounds in the Environment. Occurence, Analysis and Biological relevance. VCH, Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1991.

193. **Moorby, G.**; Nye, P. H. The effect of temperature variation over the root system on root extencion and phosphate uptake by rape. *Plant Soil,* Vol 78, 1984, p. 283–293.

194. **Mouchacca, J.** Thermophilic fungi: biodiversity and taxonomic status. *Cryptogamic Mycol.*, Vol 19, 1997, p. 19–69.

195. **Mulgrew, A.;** Williams, P. Biomontoring of Air Quality Using Plants. *Air Hygiene Report,* No 10, II Heavy metals, 2002, www.umweltbundesamt.de/whocc/AHR10/II-HM-4.htm

196. **Naidu, R**.; Harter, R. D. Effect of different organic ligands on cadmium sorption by and extrability from soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.,* Vol 62, 1998, p. 644–650.

197. **Narwal, R. P.**; Singh, B. R. Effect of organic materials on partitioning, extractability and plant uptake of metals in an alurn shale soil. *Water Air Soil Pollution.,* Vol 103, 1998, p. 405–421.

198. **Navas, A.;** Lindhotfer, H. Chemical Partitioning of Fe, Mn, Zn and Cr in Mountain Soils of the Iberia and Pyrenean Ranges (NE Spain). *Soil and Sediment Contamination*, Vol 14(3), 2005, p. 249–260.

199. **Navas, A.;** Machin, J. Spatial distribution of heavy metals and arsenic in soils of Aragon (north Spain): controlling factors and environmental implications. *Appl. Geochem.,* Vol 17, 2002, p. 961–973.

200. **Navasaitis, M.**; Ozolinčius, R.; Smaliukas, D.; Balevičienė, J. Lietuvos dendroflora. Kaunas: Lututė, 2003. 576 p.

201. **Neal, R. H.;** Sposito, G. Effects of soluble organic matter and sewage sludge amendments on cadmium sorption by soils at low cadmium concentrations. *Soil. Sci.,* Vol 142. 1986, p. 164–172.

202. **Nelson, L.;** Conradie, S. D.; Turner, P. Progress in the use of near-infrared absorption spectroscopy as a tool for the rapid determination of pulp yield in plantation eucalypts // *Proceedings of IUFRO Conference "Forest Genetics for the next Millenium"*, Durban, South Africa, 8–13 October 2000, p. 1–13.

203. **Nelson, R. S.;** Citovsky, V. Plant viruses. Invaders of cells and pirates of cellular pathways. *Plant Physiol.,* Vol 138, 2005, p. 1809–1814.

204. **Nieminen, T. M**. Response of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) to a long-term Ni and Cu exposure. Academic dissertation. Finnish forest research institute, Research paper 942, 2005. 63 p.

205. **Nies, D. H.** Microbial heavy-metal resistance. *Applied Microbiology Biotechnology,* Vol 51, 1999, p. 730–750.

206. **Nissen, L. R.;** Lepp, N. W. Baseline concentration of copper and zinc in shoot tissues of a range of *Salix* species. *Biomass. Bioenergy,* Vol 12, 1997, p. 115–120.

207. **Nor, Y.M.;** Cheng, H. H. Chemical speciation and bioavailability of copper. Uptake and accumulation by *Eichornia*. *Environ. Toxicol. Chem.,* Vol 5, 1986, p. 941–947.

208. **Noret, N. P.;** Meerts, R.; Tolrà, C. Poschenrieder, J. Barceló and J. Escarre et al., Palatability of *Thlaspi caerulescens* for snails: influence of zinc and glucosinolates. *New Phytology,* Vol 165, 2005, p. 763–772.

209. **Nord Environment.** Atmospheric Heavy Metals Deposition in Northern Europe 1995. Nordic Council of Ministers, Nordic Publishing House Nord, 37, 1996. 40 p.

210. **NPI**. The National Pollutant Inventory, Environmental Australia, Canberra, 1999. http://www.npi.gov.au/publications/

211. **Nriagu, J. O.** Global Inventory of Natural and Anthropogenic Emissions of Trace Metals to Atmorphere. *Nature,* Vol *279*, 1979, p. 409–411.

212. **Nriagu, J. O.** Global Metal Pollution. *Environment,* Vol 32, 1990, p. 7–32.

213. **Nye, P. H.;** Tinker, P. B. Solute Movement in the Soil-Root System. Oxford, UK: Blackwell Scientific Publications, 1997. 352 p.

214. **Oleksyn, J.;** Karolewski, P.; Giertych, M.J.; Werner, A.; Tjoelker, M. G.; Reich, P.B. Altered root growth and plant chemistry of *Pinus sylvestris* seedlings subjected to aluminum in nutrient solution. *Trees,* Vol 10, 1996, p. 135–144.

215. **Oleksyn, J.**; Reich, P.B.; Chalupka, W.; Tjoelker, M. G. Differential above- and below-ground biomass accumulation of European *Pinus sylvestris* populations in 12-year-old provenance experiment. *Scand. J. For. Res.*, Vol 14, 1999, p. 7–17.

216. **OSHA.** Occupational Safety and Health Administration US Department of Labor. 2005. www.osha-slc.goc/SLTC/metalsheavy/

217. **Ostrowska, A.;** Szczubialka, Z. Comparison of the ion system in the needles of pine of various ages and arious growth conditions. Ann. Wars. Agric. Univ. SGGW-AR. *For. Wood Technol.,* Vol 37, 1988, p. 21–30.

218. **Ozolinčius, R.** Lietuvos miškų būklė ir ją sąlygojantys veiksniai. Kaunas, Lututė, 1999. 312 p.

219. **Ozolinčius, R**.; Stakėnas, V. Lietuvos miškų būklė ir jos pokyčių tendencijos. Lietuvos miškų būklė ir ją sąlygojantys veiksniai (ats. red. R. Ozolinčius). Kaunas: Lututė, 1999. p. 98–122.

220. **Ozolinčius, R.** Lietuvos autochtoninės dendrofloros vertinimas pagal Elenbergo indikacinę skalę. *Ekologija*, Nr. 4, 2004, p. 13–22.

221. **Page, V.**; and Feller, U. Transport of heavy metals in the root system and in the shoot of young wheat plants. 1st scientific meeting of WG1 *Root to shoot translocation of pollutants and nutrients* in 22–24 June, 2006 in Santiago de Compostela (Spain). Abstract book, p. 16.

222. **Parisot, D.**; Dufresne, M.; Veneault, C.; Laugé, R.; Langin, T. *Clap1*, a gene encoding a copper-transporting ATPase involved in the process of infection by the phytopathogenic fungus *Colletotrichum lindemuthianum*. Mol. Genet. Genomics 268, 2002, p. 139–151.

223. **Part 5.** Chemical–Specific Parameters, 1996, p. 133–160. www.epa.gov/superfund/resources/soil/

224. **Pasaulio žemės, vandenų ir augalijos maistmedžiagių ištekliai.** Klimato bruožai. Lietuvos atlasas, 1981. www.zum.lt/resources/internet_senas/Lithuan/Html/0301.htm

225. **Pepper, I. L.**; Bezdicek, D.F.; Baker, A.S.; Sims, J. M. Silage corn uptake of sludge-applied zinc and cadmium as affected by soil pH. *J. Environ. Qual.,* Vol 12, 1983, p. 270–275.

226. **Persson, H.** The distribution and productivity of fine roots in boreal forests. *Plant Soil,* Vol 71, 1983, p. 87–101.

227. **Pearson, V. K.**; Septon, M. A.; Kearsley, A. T.; Bland, P. A.; Franchi, I. A.; Gilmour, I. Clay mineral–organic matter relationship in the early solar systems. *Meteoritics and Planetary Sc.,* Vol 37, 2002, p. 1829–1833.

228. **Pinamonti, F.;** Stringari, G.; Gasperi, F.; Zorzi, G. The use of compost: its effects on heavy metal levels in soil and plants. *Resources, Concervation and Recycling*, Vol 21, 1997, p. 129–143.

229. **Pinamonti, F.** Compost mulch effects on soil fertility, nutritional status and performance of grapevine. *Nutr. Cycl. Agroecosyst.,* Vol 51, 1998, p. 239–248.

230. **Pinheiro, J. P.**; Mota, A. M.; Goncalves, M. L. S. Complexation tudy of humic acids with cadmium (II) and lead (II). *Anal. Chim. Acta,* Vol 284, 1994, p. 525–537.

231. **Planquard, P.**; Bonin, G.; Prone, A.; Massiani, C. Distribution, mobement and plant availability of trace metals in soils amended with sewage sludge composts: application to low metal loadings. *Sci. Total Environ.,* Vol 241, 1999, p. 161–179.

232. **Poschenrieder, Ch.**; Tolrà, R.; Barceló, J. Can metals defend plants against biotic stress? *Trends in Plant Science*, Vol 11(6), 2006, p. 288–295.

233. **Premovic, P. I.**; Nikolic, N. D.; Pavlovic, M.S.; Todorovic, B. Z.; Djordjevic, D. M.; Nikolic, R. S.; Lopez, L.; Lomonaco, S. The Cretaceous-Tertiary boundary Fiskeler at Stevns Klint, Denmark: the geochemistry of the major trace metals. *J. Serb. Chem. Soc.*, Vol 66, 2001, p. 647–670.

234. **Pulford, I. D.**; Watson, C.; McGregor, S. D. Uptake of chromium by trees: prospects for phytoremediation. *Environmental Geochemistry and Health*, Vol 23, 2001, p. 307–311.

235. **Punshon, T.;** Dickinson, N. M. Acclimation of *Salix* to metal stress. *New Phytology*, Vol 137, 1997, p. 303–314.

236. **Raitio, H.** The foliar chemical composition of young *Pinus* (*Pinus Sylvestris* L.) with or without decline. In Acidification in Finland. Eds. P. Kauppi, P. Anttila and K. Kenttämies. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1990, p. 699–714.

237. **Rasmussen, P.** Trace Metals in Environment: A Geological Perspective.Geological Survey of Canada, Ottawa, Canada, GCS Bulletin, 1996. 426 p.

238. **Reed, B. E.;** Cline, S. R. Retention and release of lead by a very fine sandy loam. I. Isoterm modeling. *Separation Sci Technol.,* Vol 29, 1994, p. 1529–1551.

239. **Reich, P. B.;** Schoettle, A. W.; Stroo, H. F.; Amundson, R. G. Effects of ozone and acid rain on white pine (*Pinus strobus*) seedling grown in five soils. III. *Nutrient relations. Can. J. Bot.,* Vol 66, 1988, p. 1517–1531.

240. **Reich, P. B.**; Oleksyn, J.; Tjoelker, M. G. Relationship of aluminum and calcium to net CO_2 exchange among diverse Scots pine provenances under pollution stress in Poland. *Oecologia*, Vol 97, 1994, p. 82–92.

241. **Richards, B. N.** The microbiology of terrestrial ecosystems. Harlow: Longman Scientific and Technical, 1987. 10 p.

242. **Riepšas, E.** Miškas ir žmogaus poilsis. Vilnius, Mokslas, 1981. 136 p.

243. **Rigueiro-Rodriguez, A.**; Losada, M. R. M.; Trabinini, G. E. Pasture production and tree growth in a young pine plantation fertilized with inorganic fertlizers and milk sewage in northwestern Spain *Agroforestry Systems,* Vol 48, 2000, p. 245–256.

244. **Rizzio, E.**; Giaveri, A.; Arginelli, D.; Gini, L.; Profumo, A.; Gallorini, M. Trace Elements Total Contents and Particle Sizes Distribution in the Air Particulate Matter of a Rural-Residential Area in the North Italy Investigated by Instrumental Neutron Activation analysis. *Science of the Total Environment,* Vol 226, 1999, p. 47–56.

245. **Rivetta, A.;** Negrini, M.; Lucchini, N.; Coccuci, M. Mechanism of Cadmium Uptake in Maize Roots. In M.H. Gerzabek (ed.). *Soil-plant-relationship proceedings of the XXIIth annual ESNA/IUR meeting*. AustriaL Forschungszentrum Seibersdorf, 1997. p. 40–46.

246. **Rolfe, G. L.** Lead detection in tree rings. *Forest Science*, Vol. 20, 1974, p. 283–286.

247. **Romero-Puertas, M.**; Perazzolli, M.; Zago, E. D.; Delledoone, M. Nitric oxide signalling function in plant pathogen interactions. *Cell. Microbiol.,* Vol 6, 2004, p. 795–803.

248. **Rose, A. W.;** Hawkes, H.; Webb, J. S. Geochemistry in Mineral Exploration (2nd edition). Academic Press, London, 1979. 657 p.

249. **Rosselli, W.**; Keller, C.; Boschi, K. Phytoextraction capacity of trees growing on a metal contaminated soil. *Plant and Soil,* Vol 256, 2003, p. 265–272.

250. **Rupainienė, O**. Augalų biologijos terminų žodynas. Vilnius, 1998. 432 p.

251. **Russell, E. W.** Soil Conditions and Plant Growth (10th ed.) London, UK: Williams Clowes & Sons, 2001. 635 p.

252. **Sauve, S.**; McBride, M. B.; Norwell, W. A.; Hendershot, H. Copper solubility and speciation of *in situ* contaminated soils: Effects of copper level, pH and organic matter. *Water Air Soil Pollut*., Vol 100, 1997, p. 1–17.

253. **Sauve, S.**; McBride, M. B.; Hendershot, W. Soil solution speciation of lead (II): Effects of organic matter and pH. *Soil Sci. Soc. Am. J.,* Vol 62, 1998, p. 618–621.

254. **Schroeder, W. H.**; Dobson, M.; Kane, D. M.; Johnson, N. D. Toxic Trace Metals Associated with Airborne Particulate Matter: a review. *JAPCA*, Vol 37, 1987, p. 1267–1285.

255. **Schützendübel, A.;** Polle, A. Plant responses to abiotic stresses: heavy metals-induces oxidative stress and protection by mycorrhization. *Journal of Experimental Botany*, Vol. 53, 2002, p. 1351–1365.

256. **Schwedt, G.** The Essential Guide to Analytical Chemistry. Germany, John Wiley and Sons, 1997. 236 p.

257. **Sebastiani, L.**; Di Baccio, D.; Borghi, M.; Minnocci, A.; Tognetti, R. Uptake and translocation of Zn and Cu in poplar. 1st scientific meeting of WG1 *Root to shoot translocation of pollutants and nutrients* in 22–24 June, 2006 in Santiago de Compostela (Spain). Abstract book, p. 34.

258. **Shalhevet, J.** Effect of Mineral Type and Soil Moisture Conten on Plant uptake of ^{137}Cs. *Radiation Botany*, Vol 13, 1973, p. 165–171.

259. **Scheffer, F.;** Schachtschabel, P. Lehrbuch der Bodenkunde, 15. Auflage. Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, Berlin. 2002.

260. **Shaw, P. J. A.**; McLeod, A. R. The effects of SO_2 and O_3 on the foliar nutrition of Scots pine, Norway spruce and Sitka spruce in the Liphook open-air fumigation experiment. *Plant Cell Environ*., Vol 18, 1995, p. 237–245.

261. **Shigo, A.** Troubles in Rhizosphere. *Tree Care Industry*, Vol 7(10), 1996, p. 1–9.

262. **Shomar, B. H.**; Müller, G.; Yahya, A. Geochemical characterization of soil and water from a wasterwater treatment plant in Gaza. *Soil and Sediment Contamination*, Vol 14, 2005, p. 309–327.

263. **Shuman, L**. M. Fractionation method for soil microelements. *Soil. Sci*., Vol 140, 1985, p. 11–22.

264. **Sesoil.** Sesoil overview. 2005. www.scisoftware.com/products/sesoil_overview/

265. **Silveira**, M. L. A.; Alleoni, L. R. F.; Guilherme, L. R. G. Review: Biosolids and heavy metals in soils. *Scientia Agricola*, Vol. 60, 2003, p. 793–806.

266. **Simkiss, K.;** Taylor, M. G. Metal Fluxex Across Membranes of Aquatic Organisms. *Rev. Aquat. Sci.,* Vol 1, 1989, p. 174–188.

267. **Sims, J. L.;** Patrick, W. H. The distribution of micronutrient cations in soil under conditions of varying redox potential and pH. *Soil Science Society of America Proceedings,* Vol 42, 1978, p. 258–261.

268. **Singh, B. R**.; Narwal, R. P.; Jeng, A. S. and A. Almas. Crop uptake and extractability of cadmium in soils naturally high in metals at different pH levels. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* Vol 26, 1995, p. 2123–2142.

269. **Singh, B. R**.; Subramaniam, V. Phosphorus supplying capacity of heavily fertilized soils II. Dry matter yield of succesive crops and phosphorus uptake at different temperatures. *Nutr. Cycl. Agroecosyst*., Vol 47, 1997, p. 123–134.

270. **Singh, B. R.** Soil Pollution and Contamination. Methods for assessment of soil degradation. Eds. R. Lal, W.H. Blum, C. Valentine and B. A. Steward. CRC press, New York. 1998. p. 279–299.

271. **Singh, M. V.**; Abrol, I. P. Solubility and adsorption of zinc in a sodic soil. *Soil Sci.,* Vol 140, 1985, p. 406–411.

272. **Skeffington, R. A.;** Roberts, T. M. The effects of ozone and mist on Scots pine saplings. *Oecologia,* Vol 65, 1985, p. 201–206.

273. **Smith, S. J.**; Hopmans, P.; Cook, F. J. Accumulation of Cr, Pb, Cu, Ni, Zn and Cd in soil following irrigation with treated urban effluent in Australia. *J. Environ. Pollut.,* Vol 94(3), 1996, p. 317–323.

274. **Smucker, A. J**.; Aiken, R. M. Dynamic Root Response to Water Deficits. *Soil Science,* Vol 154, 1992, p. 281–289.

275. **Sposito, G.**; Lund, L. J.; Chang, A. C. Trace metals chemistry in arid zone field soils amended with sewage sludge. I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phase. *Soil Sci. Soc., Am. J.,* Vol 46, 1982, p. 260–264.

276. **Sposito, G**. The surface chemistry of soils. Oxford University Press, New York. 1984.

277. **SoilVision.** ChemFlux2D advantages, 2005. www.soilvision.com.

278. **Sommers, L. E.**; Nelson, D. W.; Yost, K. J. Variables nature of chemical composition of sewage sludges. *J. Environ. Qual.,* Vol 5, 1976, p. 303–306.

279. **Steinnes, E.** Large Scale Multi-Element Survey of Atmospheric Deposition Using Naturally Growing Moss as Biomonitor. *Chemosphere,* Vol 25(5), 1992, p. 735–752.

280. **Stone, L. E.** Microelement nutrition of forest trees: a review. *In* Forest Fertilization, Theory and Practice. Tennessee Valley Authority. Muscle Shoals, Alabama, 1968, p. 132–175.

281. **Stravinskienė, V.** Klimato veiksnių ir antropogeninių aplinkos pokyčių dendrochronologinė indikacija. Monograph. Kaunas: Lututė. 2002. 174 p.

282. **Stravinskienė, V.** Bioindikaciniai aplinkos vertinimo metodai. Kaunas: Vytauto Didžiojo universiteto leidykla, 2005. 215 p.

283. **Tack, F.M.G;** Verlow, M. G. Chemical speciation and fractionation in soil and sediment heavy metals analysis: a review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry,* Vol 59, 1995, p. 225–238.

284. **Tang, D.J.;** Li, X. J.; He, Y. Q. The zinc uptake regulator Zur is essential for the full virulence of *Xanthomonas campestris* pv *campestris*. *Mol. Plant Microbe Interact.,* Vol 18, 2005, p. 652–658.

285. **Temminghoff, E. J. M.;** Van Der Zee, S. E. A. T. M.; DeHaan, F. A. M. Speciation and calcium competition effects on cadmium sorption by sandy soil at various pHs. *Eur. J. Soi. Sci.,* Vol 46, 1995, p. 649–655.

286. **Tessier, A.**; Campbell, P. G. C.; Bisson, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analyt. Chem.,* Vol 51, 1979, p. 841–844.

287. **Tipping, E.** WHAM–a chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soil incorporating a discrete site/electrostatic model of ion-binding by humic substances. *Comput. Geosci.,* Vol 20, 1994, p. 973–1023.

288. **Tomlinson, G. H.** II. Air pollution and forest decline. *Environ. Sci. Technol.,* Vol 17(6), 1983, p. 246A–256A.

289. **Trapp, S.**; Matthies, M. Generic one-compartment model for uptake of organic chemicals by foliar vegetation. Environmental Science and Technology, 29, 1995, p. 2333-2338.

290. **Tsiros, I. X.**; Ambrose, R. B.; Chronopoulu-Sereli, A. Air-vegetation-soil partitioning of toxic chemicals in environmental simulation modeling. Global Nest: the Int. J. Vol. 1, No 3, 1999, p. 177–184.

291. **Tucker, S. L.;** Thornton, Ch. R.; Tasker, K.; Jacob, C.; Giles, G.; Egan, M.; Talbot, N. J. A fungal metallothionein is required for pathogenicity of *Magnaporthe grisea*. *Plant Cell,* Vol 16, 2004, p. 1575–1588.

292. **Tuin, B .J. W.;** Tels, M. Distribution of six heavy metals in contaminated caly soil before and after extractive cleaning. *Environ. Technol.,* Vol 11, 1990, p. 935–948.

293. **Turner, A. P.;** Dickinson, N. M. Survival of *Acer pseudoplanatus* L. (sycamore) seedlings on metalliferous soils. *New Phytology,* Vol 123, 1993, p. 509–521.

294. **Turner, A.**; Mawji, E. Octanol-solubility of dissolved and particulate trace metals in contaminated rivers: implications for metal reactivity and availability. *Environ. Pollut.*, Vol 135 (2), 2005, p. 235–244.

295. **Tyler, L. D.**; McBride, M. B. Mobility and extractability of cadmium, copper, nickel, and zinc in organic and mineral soil columns. *Soil Sci.,* Vol 134, 1982, p. 198–205.

296. **Ulrich, B.** Interaction of forest canopies with atmospheric constituents: SO_2, alkali and earth alkali cations and chloride. *In* Effects of Accumulation of Air Pollutants in Forest Ecosystems. B. Ulrich and J. Pankrath (eds.). D. Reidel, Dordrecht, Holland, 1968, p. 33–45.

297. **USGS** (U. S. Geological Survey). Near Field Receiving Water Monitoring of Trace Metals in Clams (Macoma Balthica) and Sediments near the Palo Alto Water Quality Control Plant in South San Francisco Bay, California: 2004. Open File Report: 2004–1213.

298. **Usman, A.** R. A., Kuzyakov, Y.; Stahr, K. Effect of Immobilizing Substances and Salinity on Heavy Metals Availability to Wheat Grown on Sewage Sludge-Contaminated Soil. *Soil & Sediment Contamination*, Vol. 14, 2005, p. 329–344.

299. **Vandecasteele, C.;** Block, C. B. Modern Methods for Trace elements Determination. John Wiley&Sons, 1997, 330 p.

300. **van den Driessche, R.** Prediction of mineral nutrient status of trees by foliar analysis. *Bot. Rev.,* Vol 40, 1974, p. 347–394.

301. **Vanek, T.**; Valenova, S.; Mala, J. Soudek, P. Study trabslocation of toxic metals in woody plants. 1st scientific meeting of WG1. Root to shoot translocation of pollutants and nutrients. Abstract book. Santiago de Compostela, Spain. 2006. Abstract book. p. 37.

302. **Vasseur, L.**; Fortin, M. J.; Cyr, J. Clover and cress as indcator species of impacts from limed sewage sludge and landfill wastewater land application. *The Science of the Total Environment*, Vol 217, 1998, p. 231–239.

303. **Veeresh, H.**; Tripathy, S.; Chaudhuri, D. Competitive adsorption behaviour of selected heavy metals in three soil tyrps of India amended wth fly ash and sewage sludge. *Environmental Geology*, Vol 44, 2003, p. 363–370.

304. **Verbyla, V.** Miškininko žinynas. V.: Mokslas, 1990. 480 p.

305. **Vilniaus miesto nuotekų dumblo panaudojimas sunaikintoms žemėms rekultivuoti ir tręšti.** I. Eitminavičiūtė (red.), Vilnius: SP UAB Vilniaus vandenys, 1997. 318 p.

306. **Vikipedia laisvoji enciklopedija,** 2006. http://lt.wikipedia.org/wiki/

307. **Vogt, K. A.** Carbon budgets of temperate forest ecosystems. *Tree Physiol*., Vol 9, 1981, p. 69–86.

308. **Vollenweider, P.;** Günthardt-Goerg, M. S. Diagnosis of abiotic and biotic stress factors using the visible symptoms in foliage. *Environ. Pollut.,* Vol 137, 2005, p. 455–465.

309. **VPIRG** (Vermont Public Interest Research Group). On the ground: the spreading of toxic sludge in Vermont, 1999. 68 p.

310. **Wagner, G.** Large-Scale Screening of Heavy Metals Burdens in Higher Plants. In: Markert, B (ed.), Plants as Biomonitors. Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Enviroment. VCH, Weinheim, 1993. p. 425–434.

311. **Walters, D.;** Walsh, D.; Newton, A.; Lyon, G. Induced resistance for plant disease control: maximizing the efficacy of resistance elicitors. *Phytopathology,* Vol 95, 2005, p. 1368–1373.

312. **Weast, R. C**. CRC Handbook of chemistry and physics, 64th edn. Boca Raton. CRC Press. 1984.

313. **Weggler-Beaton, K.**; McLaughlin, M. J.; Graham, R. D. Salinity increases cadmium uptake by wheat and Swiss chard from soil amended with biosolids. *Aust. J. Soil Res.,* Vol 38, 2000, p. 37–45.

314. **White, P. J.** Calcium Channels in the Plasma Membrane of Roots Cells. *Annals of Botany,* Vol 81, 1998, p. 173–183.

315. **Williams, L. E.;** Pittman J. K.; Hall, J. L. Emerging mechanisms for heavy metal transport in plants. *Biochimica et Biophysica Acta,* Vol 1465, 2000, p. 104–126.

316. **White, R.;** LeTard, L. A. Investigating Environmental Pollution Through Dendrochemical Analysis // OSCAR Journal, Vol. 9, 2002. http://www2.selu.edu/Academics/ArtsSciences/oscar/ojournal9.htm

317. **Zelawski, W.** Gaseous exchange and water balance in needles. In Outline of Physiology of Scots Pine. Eds. S. Bialobok and W. Zelawski. Foreign Scientific Publications, Dept. Of National Center for Scientific, Technical and Economic Information, Warsaw, Poland, 1967, p. 31–96.

318. **Zhu, B.**; Alva, A. K. Differential adsorption of trace metals by soils as influenced by exchangeable cations and ionic strength. *Soil Sci.,* Vol 155, 1993, p. 61–66.

319. **Алексеев, Ю. В.** Тяжелые металлы в почвах и растениях, Л. 1987, 141 с.

320. **Анспок, П. И.** Микроудобрения. Л. ВО. Агропромиздат, 1990, 272 с.

321. **Барбер, С. А.** Биологичецкая доступность питательных веществ в почве. М. ВО. Агропромиздат, 1988, 376 с.

322. **Возбуцкая, А. Е.** Химия почвы, М, 1964, 398 с.

323. **Данусявичюс, Ю.** Взаимоотношения корневых систем сосны и берёзы в смешанных культурах. *Труды Литовского научного-исследовательского института лесного хозяйства*, XXIV, 1994, с. 95–119.

324. **Кабата-Пендиас, А.**; Пендиас, Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М. Мир, 1989, 439 с.

325. **Ковалский, В. В.;** Раецкая, Ю. Н.; Грачева Т. И. Микроэлементы в растениях и кормах. М., 1971, 235 с.

326. **Морозов, Н. П.** Загрязнения мирового океана тяжелыми металами (Новые взгляды на проблему) // *Экологические «ЖВХО им. А.И. Менделеева»*, 1995-5-110-5, 1990, с. 640-648.

327. **Зырин, Н.** Г.; Каплунова, Е. В.; Сердюкова, А. В. Нормирование содержания тяжелых металлов в системе почва–растение. *Химия ц сел. Хоз-ве*, 1985, № 6, с. 45–48.

PUBLIKACIJOS

Disertacijos tema

Žurnaluose, įtrauktuose į Mokslinės informacijos instituto (MII) duomenų bazės pagrindinį sąrašą (ISI Master Journal List)

1. Baltrėnaitė, E.; Butkus, D. **Investigation of heavy metals transport from the soil to the pine tree.** *Water Science and Technology*, Vol 50(3), 2004a, p. 239–244.
2. Baltrėnaitė, E.; Butkus, D. **Heavy metals in *Pinus sylvestris L.* and *Betula pendula* annual rings**. *Ekologija*, 2007, Nr. 1, p. 29–36.

Kituose leidiniuose, referuotuose Mokslinės informacijos instituto (MII) duomenų bazėje (ISI Proceedings)

3. Baltrėnaitė, E.; Butkus, D.; Pouru, M. **Interkalibraciniai sunkiųjų metalų koncentracijos matavimai pušies medienoje ir dirvožemyje aplink pušį.** *6-oji tarptautinės konferencijos "Aplinkos inžinerija", įvykusios 2005 m. gegužės 26–27 d., pranešimų medžiaga*, 2005b, p. 7–11.

Kitose tarptautinėse duomenų bazėse referuojamuose užsienio mokslo žurnaluose (TDB)

4. Baltrėnaitė, E.; Butkus, D. **Measuring of heavy metals accumulation in tree rings.** *Tarptautinės konferencijos „Integrative Approaches Towards Sustainability", įvykusios 2003 m. kovo 26–29 d. Jūrmaloje (Latvija) pranešimų medžiaga*, 2004b, p. 459–467.
5. Baltrėnaitė, E.; Butkus, D.; Kaziukonienė, D. **Sunkiųjų metalų kaupimosi pušies ir beržo medienoje įvertinimas.** *Известия Академии Промышленной Экологии,* No 4, 2004d, p. 65–70 (rusų kalba).

Recenzuojamuose Lietuvos mokslo žurnaluose, įrašytuose į Mokslo ir studijų departamento patvirtintą sąrašą (RM)

6. Butkus, D.; Baltrėnaitė, E.; Kaziukonienė, D. **Sunkiųjų metalų kaupimosi medžio rievėse įvertinimas.** *Aplinkos inžinerija*, Vol 10(4), 2002b, p. 156–160.
7. Butkus, D.; Paliulis, D.; Baltrėnaitė, E. **Sorbtion of heavy metals from polluted water and their migration in the system soil–tree**. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, Vol 12(4), 2004e, p. 120–125.

Patentas

8. Baltrėnas, P.; Butkus, D.; Baltrėnaitė, E. Nr. LT 5325 B. Int. Cl. G01N 33/46. **Sunkiųjų metalų koncentracijos nustatymo metinėje medienos rievėje būdas**. Patento numeris 5325. Paskelbtas 2006 m. 5 p.

Kituose mokslo leidiniuose

9. Baltrėnaitė, E.; Butkus, B. **Sunkiųjų metalų patekimas į medžius ir kaupimasis juose** // *5-osios jaunųjų mokslininkų konferencijos „Lietuva be mokslo – Lietuva be ateities", įvykusios Vilniuje 2002 m. kovo mėn. 21 d. pranešimų medžiaga,* 2002a, p. 103–110.
10. Baltrėnaitė, E.; Butkus, D. **Sunkiųjų metalų pernašos iš skirtingų dirvožemio tipų į pušį įvertinimas.** *6-osios jaunųjų mokslininkų konferencijos „Lietuva be mokslo – Lietuva be ateities", įvykusios Vilniuje 2003 m. kovo mėn. 20 d. pranešimų medžiaga*, 2003, p. 234–244.
11. Baltrėnaitė, E.; Butkus, D. **Sunkiųjų metalų koncentracijos dirvožemyje aplink pušį matavimo interkalibracija.** *7-osios jaunųjų mokslininkų konferencijos „Lietuva be mokslo – Lietuva be ateities", įvykusios Vilniuje 2004 m. kovo 25 d. pranešimų medžiaga*, 2004c, p. 212–221.
12. Baltrėnaitė, E.; Butkus, D. **Medienos metinių rievių atskyrimo metodų palyginimas ir įvertinimas.** *8-osios jaunųjų mokslininkų konferencijos „Lietuva be mokslo – Lietuva be ateities", įvykusios Vilniuje 2005 m. kovo 24 d. pranešimų medžiaga*, 2005a. p. 178–184.
13. Baltrėnaitė, E.; Butkus, D. **Distribution of heavy metals concentration in *Pinus sylvestris* L. infected with pathogens.** *9-osios jaunųjų mokslininkų konferencijos „Mokslas – Lietuvos ateitis", įvykusios Vilniuje 2006 m. kovo 30 d. pranešimų medžiaga*, 2006, p. 213–219.

Ne disertacijos tema

Žurnaluose, įtrauktuose į Mokslinės informacijos instituto (MII) duomenų bazės pagrindinį sąrašą (ISI Master Journal List)

1. Baltrėnas, P.; Vasarevičius, S.; Kazlauskienė, A.; Baltrėnaitė, E. **Umweltkooperation zwischen Litauen und dem Kaliningrader Gebiet.** *Osteuropa fur Gegenwarts fragen des Ostens sonderdruck Deutshche Verlags-Austaet Stutgart*, 2003, p. 329–335.
2. Valentukevičienė, M.; Baltrėnaitė, E.; Bizys, N. **A pilot program for engineers: sharpening English and thinking skills and the application of integrated technical information.** *Solid State Phenomena*, Vol. 113, 2006, p. 629–633.

Kituose mokslo leidiniuose

3. Baltrėnaitė, E.; Baltrėnas, P. **Atliekos ir jų tvarkymo problemos Lietuvoje.** *2-osios jaunųjų mokslininkų konferencijos „Lietuva be mokslo – Lietuva be ateities", įvykusios 1999 m. vasario mėn. 25 d. pranešimų medžiaga,* 1999, p. 125–131.
4. Baltrėnaitė, E.; Baltrėnas, P. **Aplinkos ministerijos aplinkos apsaugos specialistų kvalifikacijos analizė**. *3-osios jaunųjų mokslininkų konferencijos „Lietuva be mokslo – Lietuva be ateities", įvykusios Vilniuje 2000 m. vasario mėn. 24 d. pranešimų medžiaga,* 2000, p. 59–65.

Šį darbą skiriu savo šeimai

Ačiū visiems, pagelbėjusiems parengti šį darbą, tačiau ypač noriu padėkoti:

Tėveliui *– už sudėtingiausių problemų sprendimą, stebėtiną stiprybę ir gyvenimo patirtį.*
JEI JIS KO NORS NEIŠSPRENDŽIA, VADINASI, TAI NEĮMANOMA.

Mamytei ir sesutei *– už visapusišką supratimą, paramą ir pagalbą.*

Vadovui – prof. habil. dr. Donatui Butkui *– už toleranciją, supratimą, paskatinimą ir nuolatinį tikėjimą mano jėgomis.*

Konsultantui – Dr. Valentinui Kadūnui *– už pasiūlymą tirti medžius Taruškų kirtavietėje, patarimus ir padrąsinimus.*

Prof. Dr. Bal Ram Singh, dr. Åsgeir Almås ir Irene Dahl (Norvegijos gamtos mokslų universitetas) *– už nuoširdžią pagalbą, patarimus ir žmogiškąjį paprastumą.*

Melikai Varnelienei ir jos kolegėms (Lietuvos nacionalinė veterinarijos laboratorija) *– už tai, kad nuoširdi šypsena ir noras padėti gali būti ne tik už pinigus.*

Martti Pouru (Mikkeli politechnikos institutas Suomijoje) *– už pagalbą stažuotės Suomijoje metu.*

Dr. Rimantui Beinaravičiui ir doktorantei Ingridai Pliopaitei Bataitienei *– už bendradarbiavimą ir galimybę pasinaudoti kai kuriais dirvožemio ir medienos ėminiais, paveikslais ir nuotraukomis.*

Edita Baltrėnaitė

2007 m. gegužės 25 d. Vilnius