

Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Ilgalaikės policiklinių aromatinių angliavandenilių koncentracijos aplinkos ore tendencijos Lietuvoje

Baigiamasis magistro projektas

Dovilė Urbaitė-Razvadauskienė

Projekto autorė

doc. Violeta Kaunelienė

Vadovė

Kaunas, 2024



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Ilgalaikės policiklinių aromatinių angliavandenilių koncentracijos aplinkos ore tendencijos Lietuvoje

Baigiamasis magistro projektas

Aplinkosaugos inžinerija (6211EX003)

Dovilė Urbaitė-Razvadauskienė

Projekto autorė

doc. Violeta Kaunelienė

Vadovė

prof. Linas Kliučininkas

Recenzentas

Kaunas, 2024



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Dovilė Urbaitė-Razvadauskienė

Ilgalaikės policiklinių aromatinių angliavandenilių koncentracijos aplinkos ore tendencijos Lietuvoje

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama(s) kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasi(s) Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;
2. baigiamajame projekte visi pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena šio projekto dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar elektroninių šaltinių, visos baigiamojo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąrašė;
3. įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis niekam nesu mokėjęs (-usi);
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalinta(s) iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Dovilė Urbaitė-Razvadauskienė

Patvirtinta elektroniniu būdu

Urbaitė-Razvadauskienė, Dovilė. Ilgalaikės policiklinių aromatinių angliavandenilių koncentracijos aplinkos ore tendencijos Lietuvoje. Magistro baigiamasis projektas / vadovė doc. Violeta Kaunelienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Aplinkos inžinerija (E03), Inžinerijos mokslai.

Reikšminiai žodžiai: policikliniai aromatiniai angliavandeniliai (PAA), oro kokybės rodikliai, Lietuva, oro tarša, aplinkos apsauga.

Kaunas, 2024. 73 p.

Santrauka

Magistro baigiamajame darbe analizuojami oro kokybės rodikliai, atliktas jų vertinimas sutelkiant dėmesį į šešių policiklinių aromatinių angliavandenilių (PAA) koncentracijas (benzo(a)pireno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, dibenzo(a,h)antraceno, indeno(1,2,3-c,d)pireno). PAA koncentracijų stebėjimas, vertinimas ir reguliavimas yra labai svarbūs dėl šių junginių kancerogeniškumo gyviems organizmams, bei neigiamo poveikio aplinkai. Tyrimo metu buvo analizuojamos šešių PAA koncentracijų kitimo tendencijos 2007–2023 metų laikotarpyje, šešiose Lietuvos oro kokybės stotyse. PAA koncentracijų duomenys buvo analizuojami naudojant aprašomąją statistiką, regresijos analizės, koreliacines analizės metodus.

Įvertinus PAA koncentracijų pasiskirstymą laike ir erdvėje buvo nustatyta, kad tirtų junginių koncentracijos tarpusavyje yra susijusios – stipriausia statistiškai reikšminga koreliacija nustatyta tarp benzo(b)fluoranteno ir benzo(k)fluoranteno. Silpniausios koreliacijos buvo nustatytos tarp dibenzo(a,h)antraceno ir kitų tirtų PAA, toks skirtumas galėjo atsirasti dėl skirtingų taršos šaltinių, bei fizikinių savybių skirtumų. Tarp Šiaulių oro kokybės stoties ir Klaipėdos oro kokybės stoties PAA koncentracijų buvo nustatyta stipriausia koreliacija (0,887), o silpniausia tarp Panevėžio ir Klaipėdos Centro stočių (0,639). Kauno Petrašiūnų stotyje nustatytos PAA koncentracijos buvo didesnės nei Šiaulių oro kokybės stotyje dėl reljefo ypatumų. Visose tirtose oro kokybės stotyse buvo pastebėtas sezoniškas PAA koncentracijų kitimas – šaltuoju sezonu prie koncentracijų padidėjimo prisideda būstų šildymas, transporto intensyvumo padidėjimas. Mann-Kendall'io testu buvo nustatytas silpnas reikšmingas atskirų PAA koncentracijų mažėjimas. Vilniaus Žirmūnų stotyje benzo(a)pireno, benzo(a)antraceno, indeno(1,2,3-c,d)pireno koncentracijų mažėjimas buvo statistiškai nereikšmingas ($p > 0,05$). PAA koncentracijos kinta priklausomai nuo meteorologinių sąlygų – mažėjant temperatūrai koncentracijos didėja, didėjant santykinei drėgmei, PAA koncentracijos didėja. Netiesinė temperatūros įtaka teršalų koncentracijoms buvo didesnė nei drėgmės. Įvertinus PAA koncentracijų atitikimą ES 2004/107/EB direktyvai, buvo nustatyta, kad nuo 2019 metų koncentracijos neviršija nustatytos 1 ng/m^3 metinės ribos. Šie rezultatai rodo lėtai gerėjančią oro kokybę Lietuvoje, tačiau reikia toliau kurti regioninius teršalų valdymo planus, atnaujinti naudojamą transporto priemones, bei įgyvendinti tarpvalstybines kontroles priemones.

Urbaitė-Razvadauskienė, Dovilė. Long-term Trends in Atmospheric Concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Lithuania. Master's Final Degree Project supervisor Assoc. Prof. Violeta Kaunelienė; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Environmental Engineering (E03), Engineering Sciences.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), air quality indicators, Lithuania, air pollution, environmental protection.

Kaunas, 2024. 73.

Summary

Air quality indicators are analyzed in the Master's thesis, and their assessment was carried out focusing on the concentration of six polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) (benzo(a)pyrene, benzo(a)anthracene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, dibenzo(a,h)anthracene, indene(1,2,3-c,d)pyrene). Monitoring, evaluation and regulation of PAH concentrations are very important, due to the carcinogenicity of these compounds to living organisms and the negative impact on the environment. During the study, the trends of six PAH concentrations were analyzed in the period 2007–2023, at six Lithuanian air quality stations. PAH concentration data were analyzed using descriptive statistics, regression analysis, correlation analysis methods.

After evaluating the distribution of PAH concentrations in time and space, it was found that the concentrations of the studied compounds are related – the strongest statistically significant correlation was found between benzo(b)fluoranthene and benzo(k)fluoranthene. The weakest correlations were found between dibenzo(a,h)anthracene and other studied PAH. Such a difference may be due to various pollution sources and differences in physical properties. The strongest correlation was found between the PAH concentrations measured in Šiauliai air quality station and Klaipėda Center air quality station (0.887). The weakest relationship was between Panevėžys and Klaipėda Center stations (0.639). PAH concentrations determined in Kaunas Petrašiūnai station were higher than in Šiauliai station due to the peculiarities of the terrain. Seasonal variation of PAH concentrations was observed in all the studied air quality stations – in the cold season, the increase in concentration was due to the heating of settlements and the increase in the intensity of transport. The Mann-Kendall test revealed a weakly significant decrease in individual PAH concentrations. At Vilnius Žirmūnai station, the reduction of benzo(a)pyrene, benzo(a)anthracene and indene(1,2,3-c,d)pyrene concentrations were statistically insignificant ($p > 0.05$). PAH concentrations vary depending on meteorological conditions – as temperature decreases, concentrations increase, as relative humidity increases, PAH concentrations increase. The nonlinear effect of temperature on pollutant concentrations was greater than that of humidity. After assessing the compliance of PAH concentrations with the EU Directive 2004/107/EC, it was found that from 2019 the concentrations do not exceed the set annual limit of 1 ng/m^3 . These results show that the air quality in Lithuania is slowly improving, but it is necessary to continue creating regional pollution management plans, reduce the usage of normal petrol and diesel vehicles, and implementing international control measures.

Turinys

Lentelių sąrašas	8
Paveikslų sąrašas	9
Santrumpų ir terminų sąrašas	11
Įvadas.....	13
1. Policikliniai aromatiniai angliavandeniliai	14
1.1. Policiklinių aromatinių angliavandenilių poveikis sveikatai ir aplinkai	16
1.2. PAA valdymą reglamentuojantys teisiniai aktai	19
1.3. Globalios policiklinių aromatinių angliavandeniliu tendencijos: analizė ir interpretacijos	21
1.3.1. Tendencijos Azijoje ir Amerikoje	21
1.3.2. Tendencijos Europoje	23
1.4. Oro kokybės duomenų valdymas	26
1.5. Literatūros apžvalgos apibendrinimas	28
2. Tyrimų metodika	30
2.1. Duomenų šaltiniai.....	30
2.2. Naudota programinė įranga	32
2.3. Duomenų analizės metodai.....	32
2.3.1. Policiklinių aromatinių junginių pasiskirstymo laike ir erdvėje nustatymo statistiniai metodai	32
2.3.2. Policiklinių aromatinių junginių kitimo tendencijų nustatymo metodika	33
2.3.3. Policiklinių aromatinių junginių koncentracijų priklausomybės nuo meteorologinių sąlygų nustatymo metodika.....	34
3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas.....	36
3.1. Policiklinių aromatinių junginių pasiskirstymas laike ir erdvėje	36
3.1.1. Pearson'o koreliacijos	36
3.1.2. Procentilių dinamika.....	40
3.1.3. Sezoniškumo įvertinimas.....	42
3.2. Policiklinių aromatinių junginių koncentracijų kitimo tendencijų nustatymas	47
3.3. Policiklinių aromatinių junginių koncentracijų priklausomybė nuo temperatūros ir drėgmės	50
3.3.1. Priklausomybė nuo temperatūros	50
3.3.2. Priklausomybė nuo drėgmės.....	55
3.4. Policiklinių aromatinių angliavandenilių koncentracijų atitikimas nustatytiems teisės aktams.	59
Išvados	62
Literatūros sąrašas	64
Priedai.....	74
1 priedas. Informacija apie Lietuvos oro kokybės matavimo stotis	74
2 priedas. Policiklinių aromatinių angliavandenilių koncentracijų pokyčiai A – Vilniaus Žirmūnų stotyje, B – Kauno Petrašiūno stotyje, C – Klaipėdos Centro stotyje, D – Šiaulių stotyje, E – Panevėžio stotyje, F – Aukštaitijos stotyje 2007–2023 metais.	78
3 priedas. Policiklinių aromatinių angliavandenilių koncentracijų priklausomybė nuo temperatūros A –Kauno Petrašiūnų, B – Klaipėdos Centro, C – Šiaulių, D – Aukštaitijos stebėjimo stotyse: eksponentinio mažėjimo modeliavimas.	85
4 priedas. Policiklinių aromatinių angliavandenilių koncentracijų priklausomybės nuo temperatūros modeliavimas įvairiose Lietuvos oro kokybės matavimo stotyse.	87

5 priedas. Policiklinių aromatinių angliavandenilių koncentracijų priklausomybė nuo drėgmės A – Kauno Petrašiūnų, B – Klaipėdos Centro, C – Šiaulių, D – Aukštaitijos stebėjimo stotyse: eksponentinio augimo modeliavimas.	89
6 priedas. Policiklinių aromatinių angliavandenilių koncentracijų priklausomybės nuo drėgmės modeliavimas įvairiose Lietuvos oro kokybės matavimo stotyse.	91
7 priedas. (A) Kauno Petrašiūnų, (B) Klaipėdos Centro, (C) Šiaulių ir (D) Aukštaitijos stotyse nustatytos benzo(a)pireno vidutinės metinės koncentracijos 2007–2023 m., lyginant su Europos Sąjungoje galiojančiomis nustatytomis ribomis.	93

Lentelių sąrašas

2.1 lentelė. Benzo(a)pireno ir kitų PAA matavimo duomenų kokybės reikalavimai [54]	30
3.1 lentelė. Mann-Kendall'io testo rezultatai skirtingose oro kokybės matavimo stotyse	48
3.2 lentelė. Sezoninio Mann-Kendall'io testo rezultatai skirtingose oro kokybės matavimo stotyse	49
3.3 lentelė. Policiklinių aromatinių angliavandenilių priklausomybės nuo temperatūros modeliavimas	87
3.4 lentelė. Policiklinių aromatinių angliavandenilių priklausomybės nuo temperatūros modeliavimas (3.3. lentelės tęsinys)	88
3.5 lentelė. Policiklinių aromatinių angliavandenilių priklausomybės nuo drėgmės modeliavimas	91
3.6 lentelė. Policiklinių aromatinių angliavandenilių priklausomybės nuo drėgmės modeliavimas (3.5. lentelės tęsinys)	92

Paveikslų sąrašas

1.1 pav. (a) Benzo(a)pireno; (b) benzo(a) antraceno; (c) benzo(b)fluoranteno; (d) benzo(k)fluoranteno; (e) dibenzo(a,h)antraceno; (f) indeno(1,2,3-cd)pireno cheminės struktūros ..	14
1.2 pav. 2020, 2025, 2030 metais, įgyvendinus plane numatytas priemones, išmestų $KD_{2,5}$ kiekio prognozė [27].....	20
1.3 pav. Ilgalaikiai Σ PAA koncentracijos pokyčiai [28].....	21
1.4 pav. PAA junginių koncentracijos santykiai žiemą (a) ir vasarą (b) šiauriniuose ir pietiniuose miestuose [29]	22
1.5 pav. Metinis ir sezoninis su dalelėmis susietas PAA (ng/m^3) koncentracijos, išreikštos % nuo 2001 m. PAA koncentracijos atitinkamiems metams ar sezonui [30].....	22
1.6 pav. Europos oro kokybės indekso žemėlapis (a) eismo (b) ne eismo stotyse [33]	23
1.7 pav. Vidutinės metinės benzo(a)pireno koncentracijos (A) visose (B) skirtingų tipų Vokietijos oro kokybės matavimo stotyse.....	24
1.9 pav. BaP koncentracijos 2017 metais ir kiekvienos šalies stočių skaičius [39].....	25
1.8 pav. Erdvinis interpoliuotas metinio vidurkio BaP koncentracijos laukas 2012 m. naudojant EMEP modelį ir išmatuotas vertes matavimo taškuose [37].....	25
2.1 pav. Duomenų analizės seka, naudoti analizės metodai.....	32
3.1 pav. Tirtų PAA Pearson'o koreliacijos koeficientų matrica oro kokybės matavimo stotyse (A – Vilnius; Žirmūnai; B – Kaunas, Petrašiūnai; C – Klaipėda, Centras; D – Šiauliai; E – Panevėžys; F – Aukštaitija (foninė))	37
3.2 pav. Individualių PAA junginių Pearson'o koreliacijos koeficientų matrica skirtingose oro kokybės matavimo stotyse.....	39
3.3 pav. Procentilių dinamika tirtose oro kokybės stotyse	41
3.4 pav. Benzo(a)pireno koncentracijų pokyčiai Vilniaus Žirmūnų stotyje 2007–2023 metais	42
3.5 pav. Benzo(a)pireno koncentracijų pokyčiai Kauno Petrašiūnų stotyje 2007–2023 metais	43
3.6 pav. Benzo(a)pireno koncentracijų pokyčiai Klaipėdos Centro stotyje 2007–2023 metais.....	44
3.7 pav. Benzo(a)pireno koncentracijų pokyčiai Šiaulių oro kokybės matavimo stotyje 2007–2023 metais.....	44
3.8 pav. Benzo(a)pireno koncentracijų pokyčiai Panevėžio oro kokybės matavimo stotyje 2007–2023 metais.....	45
3.9 pav. Benzo(a)pireno koncentracijų pokyčiai Aukštaitijos oro kokybės matavimo stotyje 2007–2023 metais.....	46
3.10 pav. Pearson'o koreliacijos koeficientų tarp PAA koncentracijų ir temperatūros matrica	51
3.11 pav. Pearson'o koreliacijos koeficientų tarp gegužės, birželio ir rugsėjo mėnesių PAA koncentracijų ir temperatūros matrica	52
3.12 pav. Policiklinių aromatinių angliavandenilių koncentracijų priklausomybė nuo temperatūros skirtingose stebėjimo stotyse (A – Vilniaus Žirmūnų, B – Kauno Petrašiūnų, C – Klaipėdos Centro, D – Šiaulių, E – Aukštaitijos): eksponentinio mažėjimo modeliavimas	54
3.13 pav. Pearson'o koreliacijos koeficientų tarp PAA koncentracijų ir drėgmės matrica.....	56
3.14 pav. Policiklinių aromatinių angliavandenilių koncentracijų priklausomybė nuo drėgmės Vilniaus Žirmūnų stotyje.....	57
3.15 pav. Vilniaus Žirmūnų stotyje nustatytos benzo(a)pireno vidutinės metinės koncentracijos 2007–2023 m., lyginant su Europos Sąjungoje galiojančiomis leistinomis ribomis.....	59
3.16 pav. Analizuojamų oro kokybės matavimo stočių vietos žemėlapyje.....	74
3.17 pav. Vilniaus, Žirmūnų oro kokybės monitoringo vieta žemėlapyje [55].....	75

3.18 pav. Kauno Petrašiūnų oro kokybės monitoringo vieta žemėlapyje [55].....	75
3.19 pav. Klaipėdos Centro oro kokybės monitoringo vieta žemėlapyje [55]	76
3.20 pav. Šiaulių oro kokybės monitoringo vieta žemėlapyje [55]	76
3.21 pav. Panevėžio oro kokybės monitoringo vieta žemėlapyje [55].....	77
3.22 pav. Aukštaitijos oro kokybės monitoringo vieta žemėlapyje [55].	77
3.23 pav. Policiklinių aromatinių angliavandenių koncentracijų pokyčiai A – Vilniaus Žirmūnų stotyje, B – Kauno Petrašiūno stotyje, C – Klaipėdos Centro stotyje, D – Šiaulių stotyje, E – Panevėžio stotyje, F – Aukštaitijos stotyje 2007–2023 metais.....	78
3.24 pav. Policiklinių aromatinių angliavandenių koncentracijų pokyčiai A – Vilniaus Žirmūnų stotyje, B – Kauno Petrašiūno stotyje, C – Klaipėdos Centro stotyje, D – Šiaulių stotyje, E – Panevėžio stotyje, F – Aukštaitijos stotyje 2007–2023 metais (3.23 pav. tęsinys)	79
3.25 pav. Policiklinių aromatinių angliavandenių koncentracijų pokyčiai A – Vilniaus Žirmūnų stotyje, B – Kauno Petrašiūno stotyje, C – Klaipėdos Centro stotyje, D – Šiaulių stotyje, E – Panevėžio stotyje, F – Aukštaitijos stotyje 2007–2023 metais (3.23 pav. tęsinys)	80
3.26 pav. Policiklinių aromatinių angliavandenių koncentracijų pokyčiai A – Vilniaus Žirmūnų stotyje, B – Kauno Petrašiūno stotyje, C – Klaipėdos Centro stotyje, D – Šiaulių stotyje, E – Panevėžio stotyje, F – Aukštaitijos stotyje 2007–2023 metais (3.23 pav. tęsinys)	81
3.27 pav. Policiklinių aromatinių angliavandenių koncentracijų pokyčiai A – Vilniaus Žirmūnų stotyje, B – Kauno Petrašiūno stotyje, C – Klaipėdos Centro stotyje, D – Šiaulių stotyje, E – Panevėžio stotyje, F – Aukštaitijos stotyje 2007–2023 metais (3.23 pav. tęsinys)	82
3.28 pav. Policiklinių aromatinių angliavandenių koncentracijų pokyčiai A – Vilniaus Žirmūnų stotyje, B – Kauno Petrašiūno stotyje, C – Klaipėdos Centro stotyje, D – Šiaulių stotyje, E – Panevėžio stotyje, F – Aukštaitijos stotyje 2007–2023 metais (3.23 pav. tęsinys)	83
3.29 pav. Policiklinių aromatinių angliavandenių koncentracijų pokyčiai A – Vilniaus Žirmūnų stotyje, B – Kauno Petrašiūno stotyje, C – Klaipėdos Centro stotyje, D – Šiaulių stotyje, E – Panevėžio stotyje, F – Aukštaitijos stotyje 2007–2023 metais (3.23 pav. tęsinys)	84
3.30 pav. Policiklinių aromatinių angliavandenių koncentracijų priklausomybė nuo temperatūros A –Kauno Petrašiūnų, B – Klaipėdos Centro, C – Šiaulių, D – Aukštaitijos stebėjimo stotyse: eksponentinio mažėjimo modeliavimas.....	85
3.31 pav. Policiklinių aromatinių angliavandenių koncentracijų priklausomybė nuo temperatūros A –Kauno Petrašiūnų, B – Klaipėdos Centro, C – Šiaulių, D – Aukštaitijos stebėjimo stotyse: eksponentinio mažėjimo modeliavimas (3.30 pav. tęsinys).....	86
3.32 pav. Policiklinių aromatinių angliavandenių koncentracijų priklausomybė nuo drėgmės A – Kauno Petrašiūnų, B – Klaipėdos Centro C – Šiaulių, D – Aukštaitijos stebėjimo stotyse: eksponentinio augimo modeliavimas	89
3.33 pav. Policiklinių aromatinių angliavandenių koncentracijų priklausomybė nuo drėgmės A – Kauno Petrašiūnų, B – Klaipėdos Centro C – Šiaulių, D – Aukštaitijos stebėjimo stotyse: eksponentinio augimo modeliavimas (3.32. pav. tęsinys).....	90
3.34 pav. (A) Kauno Petrašiūnų, (B) Klaipėdos Centro, (C) Šiaulių ir (D) Aukštaitijos stotyse nustatytos benzo(a)pireno vidutinės metinės koncentracijos 2007–2023 m., lyginant su Europos Sąjungoje galiojančiomis nustatytomis ribomis.....	93

Santrumpų ir terminų sąrašas

AKR – aldo-keto reduktazė;

APE – plazmidės redaktorius;

CHIMERE – oro kokybės modelis;

COMT – katechol-O-metiltransferazė;

CO – anglies monoksidas;

COVID-19 – koronaviruso liga 2019;

CYP1A1 – arilo angliavandenilio hidroksilazė;

CYP1B1 – vitochromo P450 1 šeimos B pošeimio 1 narys, proteinus koduojantis genas;

CYP1B1 Leu(432)Val – genetinė mutacija, kurioje baltymo CYP1B1 432-oje pozicijoje leucinas pakeičiamas valinu;

DNR – deoksiribonukleorūgštis;

Doc. – docentas;

EMEP – europos stebėsenos ir vertinimo programa (angl. *European Monitoring and Evaluation Programme*);

EPHX – mikrosominė epoksido hidrolazė;

Flu – fluorantenas;

GST – glutationo S-transferazė;

GSTM1 – glutationo S-transferazė M1;

hOGG1 – 8-oksoguanino DNR glikozilazė;

IBM – tarptautinė verslo mašinų korporacija;

IARC – tarptautinė vėžio tyrimo agentūra;

IED – pramonės emisijų direktyva (angl. *Industrial Emissions Directive*)

JAV – Jungtinės Amerikos Valstijos;

JSAE – Japonijos atmosferos aplinkos draugija;

KD₁₀ – dalelės, kurių skersmenys yra 10 mikrometrų ar mažesni;

KD_{2,5} – dalelės, kurių skersmuo yra 2,5 mikronai ar mažesnis;

NMLOJ – nemetaniniai lakieji organiniai junginiai;

NO_x – azoto oksidai;

NPAA – nitropolicikliniai aromatiniai angliavandeniliai;

O₃ – ozonas;

Prof. – profesorius;

Phe – fenilalaninas;

Pyr – pirenas;

Ro-ro – ratuotas transporto priemonės pervežančio laivo tipas;

SO₂ – sieros dioksidas;

SNP – vieno nukleotido polimorfizmas;

SULT – citozolinės sulfotransferazės;

TS – transformatorių pastotės;

UDP-gliukuronoziltransferazės;

XDP – su X susijusi distonija Parkinsonizmas;

XPA – pigmentinė kseoderma, A komplementacinė grupė;

XPC – pigmentinė kseoderma, C komplementacinė grupė;

XPB – D grupės pigmentinė kseoderma;

XRCC1 399 Gln/Gln – genetinė mutacija, kur XRCC1 geno 399-oje pozicijoje esantis glutaminas (Gln) išlieka nepakeistas;

CNKI – Kinijos Nacionalinė Žinių Infrastruktūra;

HPLC – efektyvi skysčių chromatografija;

% m/m – tirpalo masės procentų koncentracija, apskaičiuojama ištirpusios medžiagos gramais 100 gramų tirpalo.

Įvadas

Darbo aktualumas. Oro kokybė yra labai svarbi visuomenės sveikatos ir aplinkosaugos valdymo požiūriu, o oro kokybės rodiklių tyrimas pastaraisiais metais įgauna vis didesnę reikšmę. Vienas iš stebimų rodiklių yra policikliniai aromatiniai angliavandeniliai (PAA). Jų koncentracija stebima dėl kenksmingumo žmonių sveikatai ir gyvajai gamtai. Šie junginiai, susidaro kasdienėje veikloje: degant automobilių kurui, deginant biokurą, pramonėje. Dėl šių junginių paplitimo, oro kokybės stebėjimas ir PAA valdymas yra labai svarbus. Taikant duomenų analizės metodus galima įvertinti koncentracijų kitimo tendencijas, priklausomybę nuo aplinkos veiksnių, taip efektyviau valdant teršalų mažinimo strategijas, užtikrinant teisės aktų pritaikymą ir jų laikymąsi.

Ištirtumo lygis: PAA ištirtumo lygis skiriasi visame pasaulyje, dažniausiai tyrimai apima pramoninius regionus, didmiesčius neįvertinant mažesnių miestų ar kaimo vietovių.

Tyrimo objektas: PAA koncentracijų dinamika šešiose Lietuvos oro kokybės matavimo stotyse.

Darbo problema: pastaraisiais dešimtmečiais buvo padaryta nemažai bandant suprasti ir kontroliuoti PAA koncentracijas aplinkoje. Nepaisant to, teršalų reguliavimo ir įgyvendinimo priemonės skiriasi priklausomai nuo regiono. Be to, atsiranda naujų PAA šaltinių vystantis naujoms technologijoms ir augant pramonei. Šis tyrimas skirtas įvertinti kokia PAA koncentracijų tendencija vyrauja Lietuvoje, taip pat įvertinti PAA reguliavimo priemonių veiksmingumą. Taip pat siekiama identifikuoti naujus sprendimus, kurie padėtų efektyviau analizuoti teršalų sklaidą ir kurti jų valdymo strategijas.

Darbo tikslas – įvertinti oro kokybės gerinimo priemonių efektyvumą analizuojant šešių policiklinių aromatinių angliavandenilių (benzo(a)pireno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, dibenzo(a,h)antraceno, indeno(1,2,3-cd)pireno) 2007–2023 metų koncentracijų tendencijas šešiose oro kokybės matavimo stotyse.

Darbo uždaviniai:

1. atlikti PAA koncentracijų kitimo 2007–2023 m. laikotarpių statistinę analizę;
2. įvertinti aplinkos apsaugos valdymo priemonių efektyvumą oro kokybei gerinti;
3. pateikti rekomendacijas dėl tolimesnės PAA koncentracijų stebėsenos bei oro kokybės gerinimo priemonių.

Darbo tikslui atskleisti ir uždaviniams pasiekti darbe naudoti metodai:

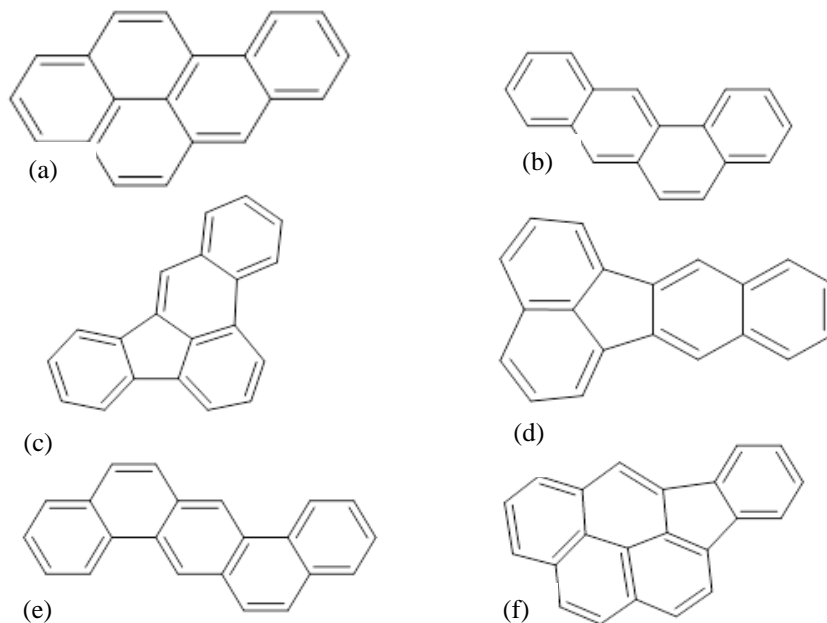
1. mokslinės literatūros analizė;
2. duomenų analizei naudota aprašomoji statistika, koreliacinės ir regresinės analizės statistiniai metodai.

Hipotezė: PAA koncentracija 2007–2023 metų laikotarpiu mažėjo. Tai atitinka pasaulines tendencijas ir patvirtina PAA valdymo strategijų efektyvumą.

1. Policikliniai aromatiniai angliavandeniliai

Policikliniai aromatiniai angliavandeniliai (toliau – PAA) yra organinių junginių grupė, turinti du ar daugiau susiliejusių aromatinių žiedų [1]. PAA galima suskirstyti į kelias klases: mažos molekulinės masės PAA ir didelės molekulinės masės PAA. Mažos molekulinės masės PAA apima tuos junginius, kurie susideda iš 2–3 sulietų benzeno žiedų (pvz.: naftalenas, fluorenas). Didelės molekulinės masės PAA apima tuos junginius, kurie susideda iš keturių ar daugiau benzeno žiedų (pvz.: pirenas, benzo(a)pirenas) [1, 2]. Dėl didelio jų tirpumo, mažos molekulinės masės PAA yra linkę iširti vandenyje. Didelės molekulinės masės PAA pasižymi stipriu gimingumu kietosioms dalelėms, todėl jos dažnai kaupiasi nuosėdose [3].

PAA šaltinius pagal kilmę galima suskirstyti į tris tipus: pirogeninius, petrogeninius ir biogeninius. Pirogeniniai PAA šaltiniai yra organinės medžiagos, kurios nevisiškai sudegė labai aukštoje temperatūroje (350–1200 °C) ir aplinkoje, kurioje nėra deguonies arba labai mažai deguonies. Vykdamas tokius procesus, kaip kompleksinių naftos junginių terminis krekingas į lengvesnius angliavandenilius ir akmens anglių distiliavimas į akmens anglių degutą ir koksą, taip pat susidaro pirogeninės kilmės policikliniai aromatiniai angliavandeniliai. Miestuose dažniausiai nustatomi pirogeniniai PAA šaltiniai. Petrogeninių PAA randama naftoje ir jos šalutiniuose produktuose. Pirogeniniuose šaltiniuose dominuoja didelės molekulinės masės PAA, o petrogeninius šaltinius daugiausia sudaro mažos molekulinės masės PAA. Trečiasis tipas – biogeniniai PAA, kuriuos sintetina mikroorganizmai, fitoplanktonas, dumbliai, augalai ir vyksta lėta biologinė organinių medžiagų transformacija [4].



1.1 pav. (a) Benzo(a)pireno; (b) benzo(a) antraceno; (c) benzo(b)fluoranteno; (d) benzo(k)fluoranteno; (e) dibenzo(a,h)antraceno; (f) indeno(1,2,3-cd)pireno cheminės struktūros

Policikliniai aromatiniai angliavandeniliai susidaro dėl nevisiško sudegimo arba aukšto slėgio sąlygomis, arba veikiant aukštai temperatūrai. PAA natūraliai yra anglyse, naftoje, benzine. Galima išskirti natūralius ir antropogeninius PAA šaltinius. Natūralūs – miškų gaisrai, ugnikalnių išsiveržimai, organinių medžiagų diagenėzė. Antropogeniniai šaltiniai – transportas, kuro deginimas, anglies deginimas, tabako deginimas, mėsos ir kito maisto kepimas ant grotelių. PAA su keturiais ir

daugiau benzeno žiedų dažniausiai susidaro deginant naftą ir ją perdirbant, deginant iškastinį kurą ar jo perdirbimo produktus. Deginant anglį, naftą, medieną, kurą ar dujas pramonės ir buities reikmėms, dažniausiai išsiskiria dviejų ir trijų žiedų aromatiniai angliavandeniliai [5, 6, 7].

Benzo(a)pirenas (BaP) ($C_{20}H_{12}$) yra penkių žiedų policiklinis aromatinis angliavandenilis, susidarantis nevisiškai sudegus organinėms medžiagoms 300–600 °C temperatūros intervale (1.1 pav., a). Šis junginys, kurio molekulinė masė yra 252,32 g/mol, mažai tirpsta vandenyje (0,0038 mg/l), o jo lydymosi temperatūra yra nuo 179 iki 179,3 °C. Apskaičiuota BaP virimo temperatūra yra 495 °C, o garų slėgis $5,6 \cdot 10^{-9}$ mmHg. Pagal IARC benzo(a)pirenas yra klasifikuojamas kaip kancerogenas (1 toksiškumo klasė) [4]. Šio junginio randama akmens anglių dervoje, tabako dūmuose, daugelyje maisto produktų, ypač ant grotelių keptoje mėsoje. Benzo(a)pirenas priskiriamas prie benzopirenų, susidarantių susiliejus benzeno žiedui su pirenu [8]. Numatomas BaP pusinės eliminacijos laikas yra mažesnis nei 1–8 valandos vandenyje, mažiau nei 1–6 dienos atmosferoje, bet daugiau nei 5–10 metų nuosėdose ir daugiau nei 14–16 mėnesių dirvožemyje, kol visiškai suskyla [9].

Benzo(a)antracenas (BaA) ($C_{18}H_{12}$) yra kristalinis, hidrofobinis aromatinis angliavandenilis, sudarytas iš keturių sujungtų aromatinių žiedų (1.1 pav., b). Šis junginys, kurio molekulinė masė yra 228,29 g/mol, mažai tirpsta vandenyje (0,011 mg/l), jo lydymosi temperatūra yra 158 °C. Apskaičiuota BaA virimo temperatūra yra 438 °C, o garų slėgis $2,5 \cdot 10^{-6}$ mmHg. Benzo(a)antracenas, pagal IARC yra priskiriamas kancerogenams (toksiškumo klasė 2B) [4]. Šis PAA susidaro nevisiškai sudegus organinėms medžiagoms. Paprastai jo yra benzino ir dyzelino išmetamosiose dujose, tabako dūmuose, akmens anglių dervoje, akmens anglių degute, anglies degimo metu, ant grotelių keptame maiste, aminorūgštyse, riebalų rūgštyse, medienos ir suodžių dūmuose, ir tokiose medžiagose, kaip kreozotas, mineralinė alyva, asfaltas [10].

Benzo(b)fluorantenai (BbF) ($C_{20}H_{12}$) yra bespalvis, hidrofobinis aromatinis angliavandenilis, sudarytas iš penkių sujungtų žiedų (1.1 pav., c), paprastai susidaro nevisiškai degant organinėms medžiagoms. Šis junginys, kurio molekulinė masė yra 252,32 g/mol, mažai tirpsta vandenyje (0,0015 mg/l), jo lydymosi temperatūra yra 168,3 °C, o garų slėgis – $5,0 \cdot 10^{-7}$ mmHg. IARC benzo(b)fluoranteną klasifikuoja kaip galimą kancerogeną (toksiškumo klasė 2B) [4]. Jo daugiausia randama benzino išmetamosiose dujose, tabako dūmuose, akmens anglių dervoje, suodžiuose ir aminorūgščių bei riebalų rūgščių pirolizės produktuose [11].

Benzo(k)fluorantenai (BkF) ($C_{20}H_{12}$) yra blyškiai geltonas, hidrofobinis aromatinis angliavandenilis, susidedantis iš penkių sujungtų aromatinių žiedų (1.1 pav., d), paprastai susidaro nevisiškai sudegus organinėms medžiagoms. Šis junginys, kurio molekulinė masė yra 225,35 g/mol, mažai tirpsta vandenyje (0,0008 mg/l), jo lydymosi temperatūra yra 215,7 °C. Apskaičiuota BkF virimo temperatūra yra 480 °C, o garų slėgis $9,59 \cdot 10^{-11}$ mmHg. Benzo(k)fluorantenai yra priskiriamas prie kancerogenų (toksiškumo klasė 2B) [4]. Daugiausia šio aromatinio angliavandenilio randama tokiose šaltiniuose, kaip benzino išmetamosios dujos, cigarečių dūmai, akmens anglių derva, degimo alyva, tepalinė alyva [12].

Dibenzo(a,h)antracenas (DBaA) ($C_{22}H_{14}$) yra kristalinis, hidrofobinis aromatinis angliavandenilis, susidarantis iš penkių susilieusių benzeno žiedų (1.1 pav., e), susidarantis nevisiškai sudegus organinėms medžiagoms. Šis junginys, kurio molekulinė masė yra 278,35 g/mol, mažai tirpsta vandenyje (0,0005 mg/l), jo lydymosi temperatūra yra 262 °C, o garų slėgis – $1,10 \cdot 10^{-10}$ mmHg.

Dibenzo(a,h)antracenas yra klasifikuojamas kaip galimas žmogaus kancerogenas (toksiškumo klasė 2A) [4]. Jo daugiausia randama benzino išmetamosiose dujose, tabako dūmuose, ant grotelių keptame maiste [13].

Indeno(1,2,3-cd)pirenas (C₂₂H₁₂) (IP) yra gelsvas, hidrofobinis aromatinis angliavandenilis su šešiais susiliejusiais žiedais (1.1 pav., f), susidaro vykstant nepilnam organinių medžiagų degimui. Šis junginys, kurio molekulinė masė yra 276,34 g/mol, mažai tirpsta vandenyje (0,062 mg/l), jo lydymosi temperatūra yra 163,3 °C. Numatoma IP virimo temperatūra yra 530 °C, o garų slėgio diapazonas yra nuo 10⁻¹⁰ iki 10⁻¹⁶ mmHg. IARC indeno(1,2,3-c,d)pireną klasifikuoja kaip galimą kancerogeną (toksiškumo klasė 2B) [4]. Paprastai šio policiklinio aromatinio angliavandenilio yra tam tikruose maisto produktuose, benzino ir dyzelino išmetamosiose dujose, cigarečių dūmuose, akmens anglių dervoje, suodžiuose [14].

Žinant PAA susidarymo būdus, svarbu nustatyti, kaip šie junginiai gali paveikti aplinką ir sveikatą. Policikliniai junginiai plačiai tyrinėjami dėl savo galimo neigiamo daugialypio poveikio organizmams ir ekosistemoms.

1.1. Policiklinių aromatinių angliavandenilių poveikis sveikatai ir aplinkai

PAA poveikį galima suskirstyti į ilgalaikį ir trumpalaikį. Trumpalaikis PAA poveikis nėra visiškai aiškus. Manoma, kad trumpalaikius neigiamus simptomus, tokius kaip akių dirginimas, pykinimas, viduriavimas, vėmimas, gali sukelti junginiai, dažnai randami kartu su PAA. Ilgalaikis PAA poveikis gali sukelti įvairius padarinius sveikatai, įskaitant kataraktos vystymąsi, kepenų pažeidimą (dėl kurio gali atsirasti gelta), inkstų, odos, plaučių, šlapimo pūslės ir skrandžio vėžį. Be to, tyrimai vykdyti su gyvūnais parodė, kad PAA neigiamai veikia reprodukcinę sistemą ir raidą [15].

PAA poveikis iš aplinkos oro yra susijęs su genetiniais polimorfizmais ir plaučių vėžiu. Policikliniai aromatiniai angliavandeniliai aktyvuojami žmogaus organizme per daugybę medžiagų apykaitos procesų, kuriuose dalyvauja pirmosios fazės fermentai, tokie kaip CYP1A1, CYP1B1, EPHX ir AKR izofermentai, bei antros fazės detoksikacijos fermentai, tokie kaip GST, UTG, SULT ir COMT. Šie policikliniai junginiai taip pat yra susiję su DNR pažeidimais, kuriuos gali ištaisyti baltymai, tokie kaip XPD, XPA ir XPC, hOGG1 ir APE. Binková ir kt. (2007) atliko tyrimą, kuriame stebėjo Prahos policijos pareigūnus, veikiamus oro taršos, ir nustatė ryšį tarp benzo(a)pireno tipo DNR aduktų ir SNP XDP ir GSTM1. Wenzlaff'as ir kt. (2005) nustatė teigiamą ryšį tarp aplinkos tabako dūmų poveikio ir jautrumo plaučių vėžiui bei CYP1B1 Leu(432)Val polimorfizmo geno. Šią išvadą patvirtino ir pirmosios bei antrosios fazės fermentų genų polimorfizmo deriniai, kurie parodė didesnę plaučių vėžio riziką. Tyrime taip pat buvo analizuojamas ilgalaikio buitinių tabako dūmų poveikio, dėl kurio, nerūkančių asmenų plaučių vėžio rizika padidėjo keturis kartus. Li ir kt. (2005) atliktas tyrimas parodė, kad nerūkančios moterys, kurios buvo veikiamos kepimo aliejaus dūmų ir turėjo XRCC1 399 Gln/Gln variantą, turėjo padidintą plaučių adenokarcinomos išsivystymo riziką. Čekijos Respublikoje atliktas tyrimas (Bagryantseva ir kt. (2010)) patvirtino ryšį tarp autobusų vairuotojų ir garažų darbuotojų (vyrų) DNR pažeidimų su hOGG1 geno variantais. Šie tyrimai rodo, kad žmonės, turintys tam tikrą genetinį profilį ir veikiami policiklinių aromatinių angliavandenilių, turi didesnę riziką susirgti plaučių vėžiu [15].

Benzo(a)pirenas klasifikuojamas kaip stiprus kancerogenas. Tyrimai parodė reikšmingą navikų susidarymo poveikį įvairiose rūšyse, audiniuose per skirtingus poveikio būdus. Išsamūs tyrimai, įskaitant Andervont'o ir Shimkin'o (1940) ir IARC (1973, 2010), pabrėžia šio policiklinio aromatinio

angliavandenilio kancerogeniškumą. Nustatyta, kad benzo(a)pirenas sukelia daugelio rūšių, įskaitant pelių, žiurkių, žiurkėnų, jūrų kiaulyčių, tritonų, beždžionių ir žuvų, auglius. Dažniausios navikų paveiktos audinių sritys buvo plaučiai, priekinė skrandžio dalis, stemplė, pieno liaukos, oda, kepenys, viršutinių kvėpavimo takų ir virškinimo sistemos, limfinės sistemos ir gimdos kaklelis. Kancerogeninis BaP poveikis pasireiškė įvairiais patekimo būdais: maistu, prenataliniu poveikiu, po oda, tiesioginiu patekimu į kraują (injekcija į veną), injekcija į makštį. Taip pat buvo naudojami specifiniai metodai, tokie kaip intrafetalinės ir transchorioninės injekcijos į žuvų embrionus, kurie leido pamatyti junginio gebėjimą sukelti navikus, nepaisant BaP patekimo į organizmą kelio. Tyrimų metu BaP parodė vietinį ir sisteminį kancerogeninį poveikį. Vietiniai navikai išsivystė injekcijos vietoje, o sisteminis poveikis apėmė navikų atsiradimą tolimuose organuose po poveikio. BaP sukelia navikus net po vienos dozės ir po prenatalinio poveikio, parodydamas didelį jo kancerogeninį potencialą ir ilgalaikio neigiamo poveikio potencialą [16].

Benzo(a)antracenas, kaip ir benzo(a)pirenas, yra klasifikuojamas kaip kancerogenas. Pagrindiniai tyrimai, įskaitant IARC (1973), Levin'o ir kt. (1984), Wislocki'o ir kt. (1986) ir Von Tungeln'o ir kt. (1999) parodė, kad benzo(a)antracenas gali sukelti navikus įvairiose pelių audinių vietose per skirtingus poveikio būdus. Nustatyta, kad benzo(a)antracenas sukelia ir gerybinius, ir piktybinius navikus tokiuose organuose kaip plaučiai, kepenys, oda ir šlapimo pūslė. Benzo(a)antracenas pasižymi ir vietiniu, ir sisteminiu poveikiu. Vietinis poveikis buvo nustatytas, kai navikai išsivystė BaA kontakto vietoje, o sisteminis poveikis pasireiškė plaučių ir kepenų navikais, nepaisant kontakto vietos [16].

Benzo(b)fluorantenas aprašytas įvairiuose tyrimuose, įskaitant IARC (1973), DeutschWenzel'io ir kt. (1983), Ross'o ir kt. (1995), Nesnow'o ir kt. (1998) ir Lavoie ir kt. (1987), buvo klasifikuojamas kaip kancerogenas dėl gebėjimo sukelti navikus graužikams: pelėms, žiurkėms. Nustatyta, kad šis policiklinis aromatinis angliavandenilis gali sukelti navikus įvairiuose audiniuose: odoje, plaučiuose ir kepenyse [16].

Benzo(k)fluorantenas pagal IARC (1983), yra pripažintas kancerogenu. Jis sukelia navikus graužikams (žiurkėms ir pelėms). Tyrimai parodė, kad benzo(k)fluorantenas sukelia plaučių vėžį ir sarkomas injekcijos vietoje, patvirtindamas vietinį poveikį [16].

Dibenzo(a,h)antracenas, aprašytas tokiuose tyrimuose kaip IARC (1973, 2010), Buening'no ir kt. (1979), Pott'o ir kt. (1978), Ross'o ir kt. (1995), Nesnow'o ir kt. (1996, 1998), WenzelHartung'o ir kt. (1990) ir Fu ir kt. (1998) klasifikuojamas kaip stiprus kancerogenas dėl savo gebėjimo sukelti įvairių rūšių navikus: pelėms, žiurkėnams, žiurkėms, jūrų kiaulytėms, balandžiams, vištomis, varlėms. Pagrindiniai pažeisti audiniai buvo plaučiai, pieno liaukos, skrandis, inkstai, oda. Šis policiklinis junginys pasižymi vietiniu (sukelia auglius injekcijos vietoje), ir sisteminiu (sukelia navikus nuo injekcijos vietos nutolusiuose organuose) poveikiais [16].

Indeno(1,2,3-cd)pirenas, kaip ir prieš tai aptarti PAA, yra priskiriamas prie kancerogenų, nes, kaip praneša IARC (1973) ir DeutschWenzel'is (1983), IP sukelia auglius pelėse ir žiurkėse. Gyvūnų odoje ir plaučių audiniuose buvo pastebėti ir gerybiniai, ir piktybiniai navikai. Indeno(1,2,3-cd)pireno poveikis buvo susijęs su lytimi: moterims išsivystė odos navikai, o vyrams – sarkomos injekcijos vietoje [16].

Siekiant įvertinti PAA poveikio kancerogeniškumą, benzo(a)pireno kancerogeninio ekvivalento koncentracija (žymima BaP_{eq}) yra naudojama kaip vienas svarbiausių rodiklių, nes atskleidžia bendrą

įvairių PAA junginių kancerogeninį potencialą. Norint apskaičiuoti BaP_{eq} , atskirų PAA koncentracijos (PAA_i) dauginamos iš atitinkamų nustatytų toksiškumo ekvivalentiškumo koeficientų (TEF_i), kaip nurodyta (1.1.1.) formulėje. TEF reikšmės galima rasti literatūroje (Nisbet ir Lagoy (1992)). Šios vertės svyruoja nuo 0,001 Phe, Flu ir Pyr iki 1,0 BaP ir DBaH [17].

$$BaP_{eq} = \sum_{i=1}^n PAH_i \cdot TEF_i; \quad (1.1.1.)$$

Padidėjusi plaučių vėžio rizika, atsirandanti dėl PAA poveikio įkvėpus, apskaičiuojama BaP_{eq} padauginus iš BaP santykinės rizikos vieneto, žymimo UR_{BaP} , kaip nurodyta (1.1.2.) formulėje. 2000 metais PSO atlikto tyrimo metu buvo stebimi kokso krosnių darbuotojų epidemiologiniai duomenys. Tyrimo metu padaryta išvada, kad UR_{BaP} vertė yra $8,7 \cdot 10^{-5}$ vienam ng/m^3 [17].

$$ILCR = BaP_{eq} \cdot UR_{BaP}; \quad (1.1.2.)$$

PAA dažniausiai patenka į orą, o vėliau patenka į dirvožemį ar vandenį, tačiau jie turi savybę išgaruoti į orą. Šie policikliniai junginiai gali prisijungti prie atmosferoje esančių dulkių dalelių, kuriose gali fotodegraduoti, fotooksiduotis. Oksidacijos procesas gali suskaidyti chemines medžiagas per kelias dienas. Kadangi PAA paprastai netirpsta vandenyje, jie dažniausiai randami adsorbuoti ant kietųjų dalelių ir gali nusėsti vandens telkinių dugne arba išvirti riebiose medžiagose, kurios gali užteršti vandenį. Nuosėdos ir dirvožemis kartu su mišriomis mikrobu populiacijomis nuosėdų ir vandens sistemose gali suardyti kai kuriuos PAA per kelias savaites ar mėnesius. PAA pasižymi vidutiniu ir dideliu ūmiu toksiškumu vandens gyvūnams ir paukščiams. Dirvožemyje esantys PAA nėra toksiški sausumos bestuburiams, nebent dirvožemis būtų užterštas. Neigiamas poveikis šiems organizmams gali pasireikšti auglių susidarymu ir neigiamu poveikiu reprodukinei sistemai, vystymuisi ir imunitetui. Žinduoliai gali absorbuoti PAA įvairiais būdais, pavyzdžiui, įkvėpus, susilietus su oda arba nurijus. Augalai taip pat gali absorbuoti PAA iš dirvožemio per savo šaknis ir pernešti juos į kitas augalo dalis. Įsisavinimo greitį paprastai įtakoja koncentracija, tirpumas vandenyje, fizikinės ir cheminės savybės bei dirvožemio tipas. PAA sukeliama fitotoksinis poveikis yra retas, vieni augalai turi medžiagų, galinčių apsaugoti nuo šio poveikio, o kiti gali sintetinti PAA Tokiuose augaluose PAA veikia kaip augimo hormonai. PAA yra vidutiniškai patvarūs aplinkoje ir gali bioakumuliuotis. PAA koncentracijos žuvyse ir vėžiagyviuose paprastai yra didesnės nei juos supančioje aplinkoje. Bioakumuliacija taip pat buvo pastebėta sausumos bestuburiuose, nors PAA metabolizmo paprastai pakanka, kad būtų išvengta biomagnifikacijos [18].

Darbuotojų saugos ir sveikatos administracija (OSHA) nustatė $0,2 \text{ mg}/m^3$ leistiną poveikio ribą. OSHA nustatė $5 \text{ mg}/m^3$ leistiną poveikio ribą mineralinės alyvai, kurioje yra PAA, kuri turi būti skaičiuojama per 8 valandų darbo dieną. Nacionalinis darbuotojų saugos ir sveikatos institutas (NIOSH) rekomenduoja, kad akmens anglių deguto produktai darbo vietos ore neviršytų $0,1 \text{ mg}/m^3$ per 10 valandų darbo dieną per 40 valandų darbo savaitę. Verta paminėti, kad įvairioms medžiagoms, kurių sudėtyje yra PAA, įskaitant akmens anglį, akmens anglių degutą ir mineralinę alyvą, nustatytos konkrečios poveikio ribos, kurios yra skirtos saugiai darbo aplinkai užtikrinti [19]. Europos Sąjungoje leistina PAA riba, išreikšta benzo(a)pireno koncentracija, yra $1 \text{ ng}/m^3$, per vidutinius kalendorinius metus [20].

Siekiant apsaugoti visuomenės sveikatą, ekosistemų išsaugojimą svarbu veiksmingas policiklinių aromatinių angliavandenių emisijos valdymas ir kontrolė.

1.2. PAA valdymą reglamentuojantys teisiniai aktai

Europos Sąjungos nustatytais direktyvomis ir reglamentais siekiama sumažinti oro taršą policikliniais aromatiniais angliavandeniliais ir apsaugoti visuomenės sveikatą. Dalis teisės aktų, pavyzdžiui, direktyva 2004/107/EB, yra tiesiogiai susijusi su PAA koncentracijos aplinkos ore mažinimu, o dalis teisės aktų, kaip direktyva 2010/75/ES, yra netiesiogiai susiję su PAA koncentracijos mažinimu.

Direktyvoje **2004/107/EB** benzo(a)pirenas nurodomas kaip žymeklis, leidžiantis nustatyti PAA kancerogeninį poveikį aplinkos ore. Direktyva nustato benzo(a)pireno koncentracijos ribą aplinkos ore 1 ng/m^3 , skaičiuojant kaip kalendorinių metų vidurkį. Šioje direktyvoje taip pat apibrėžiamos apatinės ir viršutinės benzo(a)pireno vertinimo ribos, kurios atitinkamai siekia 40 % ($0,4 \text{ ng/m}^3$) ir 60 % ($0,6 \text{ ng/m}^3$). Apatinė vertinimo riba rodo, kad BaP koncentracijoms esant mažesnėms nei $0,4 \text{ ng/m}^3$ galima taikyti paprastesnius oro kokybės vertinimo metodus. Kai BaP koncentracija viršija $0,6 \text{ ng/m}^3$, tokiose teritorijose būtina atlikti dažnesnius ir detalesnius oro kokybės matavimus. Ši direktyva numato, kad valstybės narės turi imtis priemonių, kurioms nereikia neproporcingų išlaidų, kad šios vertės neviršytų nustatytos ribos nuo 2012 metų gruodžio 31 dienos [21].

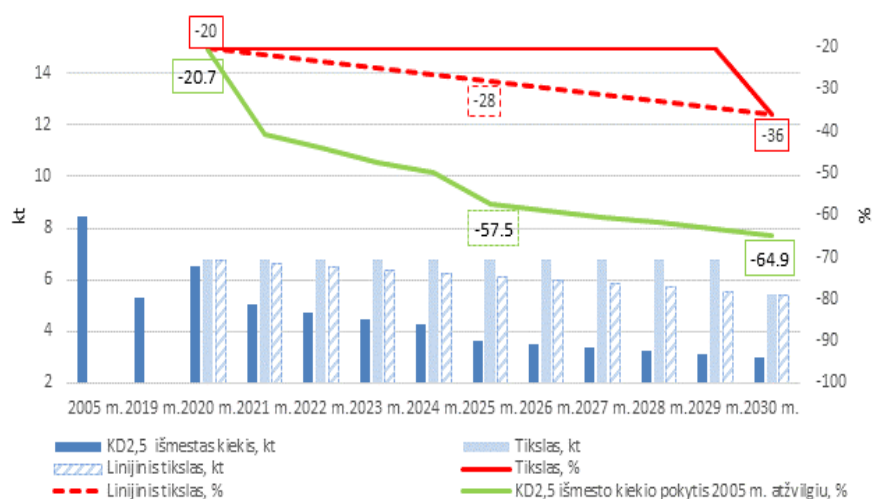
Europos Parlamento ir Tarybos Direktyva **2003/17/EB** yra apibrėžiami reikalavimai kuro (dyzelino ir benzino) kokybei, siekiant sumažinti oro taršą. Šia direktyva yra nustatyti reikalavimai sieros koncentracijai, kuri negali viršyti 10 mg/kg . Šia direktyva taip pat yra nustatyti reikalavimai PAA koncentracijai degaluose, naudojamuose slėginio uždegimo variklius turinčiose transporto priemonėse. Ši PAA koncentracija negali viršyti 11 % m/m [22].

2007 m. birželio 20 d. Europos Parlamento ir Tarybos reglamentas (EB) **Nr. 715/2007** yra pagrindinis ES teisinis dokumentas, nustatantis griežtus variklinių transporto priemonių išmetamųjų teršalų standartus, ypatingą dėmesį skiriant teršalų, tokių kaip NO_x ir KD, mažinimui. Šiame reglamente ne tik pabrėžiamas griežtų transporto priemonių tipo patvirtinimo procesų poreikis, bet ir vienodos prieigos prie transporto priemonių remonto ir priežiūros informacijos svarba, taip skatinant konkurencingą automobilių paslaugų pramonės rinką. Tačiau, reglamento veiksmingumą šiek tiek sumažina iššūkiai, su kuriais jis susiduria užtikrinant vienodą reikalavimų laikymąsi visose valstybėse narėse, o tai susiję su automobilių technologijų ir stebėjimo infrastruktūrų skirtumais. Ši padėtis pabrėžia kritinę politikos tobulinimo sritį, nes ji gali trukdyti siekti pagrindinio reglamento tikslo – nuosekliai ir reikšmingai sumažinti transporto priemonių išmetamųjų teršalų kiekį visame žemyne, o tai būtina norint išlaikyti aplinkos vientisumą per visą motorinių transporto priemonių gyvavimo ciklą [23].

Europos Sąjungos direktyva **2010/75**, dar žinoma kaip Pramonės emisijų direktyva (IED), yra labai svarbus aplinkosaugos reglamentas, susijęs su degimo procesais pramoninėje aplinkoje. Direktyvoje pabrėžiamas išmetamųjų teršalų mažinimas deginant iškastinį kurą ir kituose degimo procesuose, kas yra labai svarbu oro kokybės valdymui. Direktyva įpareigoja naudoti geriausius prieinamus metodus, siekiant sumažinti išmetamųjų teršalų kiekį, pabrėžiant didelį degimo procesų poveikį aplinkai. Taip pat atkreipiamas dėmesys į tai, kad reikia reguliariai atnaujinti leidimų sąlygas ir pradinio taršos vertinimo ataskaitas, kad būtų užtikrinta visapusiška pramoninių išmetamųjų teršalų kontrolė. Ši direktyva buvo patvirtinta 2007 m. gruodžio 21 d., įsigaliojo 2011 m. sausio 6 d. ir buvo perkelta į nacionalinius įstatymus iki 2013 m. sausio 7 d. [24, 25].

PAA ir $KD_{2,5}$ yra glaudžiai susiję, nes abiejų grupių teršalai susidaro degimo procesų metu. PAA yra reikšmingi toksiški $KD_{2,5}$ komponentai. Jie kelia pavojų žmonių sveikatai, o jų buvimas atmosferoje daugiausia susijęs su transporto priemonių ir gyvenamųjų patalpų šildymo kietuoju kuru išmetamais teršalais. PAA gali prilipti prie dalelių, todėl $KD_{2,5}$ monitoringas gali suteikti netiesioginių duomenų apie PAA koncentracijos lygius. Mažėjant $KD_{2,5}$ koncentracijai, turėtų mažėti ir PAA koncentracija. Dėl šios priežasties su KD koncentracijų mažinimu susiję teisės aktai yra netiesiogiai susiję su PAA koncentracijų mažinimu [26].

2019 m. balandžio 17 d. Lietuvoje priimtame nutarime dėl Nacionalinio oro taršos mažinimo plano patvirtinimo buvo išskirti tikslai mažinti aplinkos taršos poveikį aplinkai ir žmonių sveikatai mažinant SO_2 , NO_x , NH_3 , NMLOJ ir $KD_{2,5}$, kurių koncentracija matuojama nuo 2005 m. Šiame nutarime išskiriami trys pagrindiniai prioritetai: transporto keliamos taršos mažinimas mažinant transporto priemones su vidaus degimo varikliais ir pakeičiant jas elektromobiliais, energijos vartojimo efektyvumo didinimas plėtojant centralizuotą šildymą, keliamų reikalavimų didinimas kieto kuro deginimo įrenginių eksploatavimui ir geriausių turimų gamybos bei tvaraus transportavimo paslaugų ir technologijų diegimas. Tikslas – nuo 2005 m. iki 2020 m. $KD_{2,5}$ emisijas sumažinti 36 %. Analizuojamu laikotarpiu nuo 2005 iki 2019 m. $KD_{2,5}$ emisija per metus sumažėjo ženkliai – 2,6 % (iš viso 37,1 %). Daugiausia $KD_{2,5}$ išmetė buitinė šildymo įranga, kuri sudarė 81 % energetikos sektoriaus išmetamų teršalų. Transportas sudarė apie 20 % išmetamų $KD_{2,5}$. Transporto sektoriuje didžiausią $KD_{2,5}$ taršą sudarė lengvieji automobiliai ir sunkvežimiai, jų išmetamų dalelių kiekis 2019 metais sudarė apie 80 % viso transporto sektoriaus išmetamų dalelių kiekio. $KD_{2,5}$ mažinimo priemonių plane numatytos informatyvios ir konsultacinės priemonės gyventojams, tokios kaip supažindinimas su kietojo kuro deginimo poveikiu sveikatai ir aplinkai, galimybėmis gerinti pastatų energinį efektyvumą, energijos vartojimo efektyvumo didinimo priemonėmis [27].



1.2 pav. 2020, 2025, 2030 metais, įgyvendinus plane numatytas priemones, išmestų $KD_{2,5}$ kiekio prognozė [27]

Įgyvendinus numatytas oro taršos mažinimo priemones, $KD_{2,5}$ kiekis ateityje bus gerokai sumažintas (1.2 pav.). 2020 m. tarša turėjo sumažėti dar 3,7 %, 2022 m. – 6 %, 2025 m. – 16,7 %, 2030 m. – 22,9 %. Vertinant $KD_{2,5}$ taršos mažinimą iki 2019 m., buvo prognozuojama, kad bendras išmetamų $KD_{2,5}$ kiekis 2020 m. turėjo sumažėti 20,7 %, iki 2025 m. – 57,5 %, o iki 2030 m. – net 64,9 %, palyginti su 2005 m. $KD_{2,5}$ emisija [27].

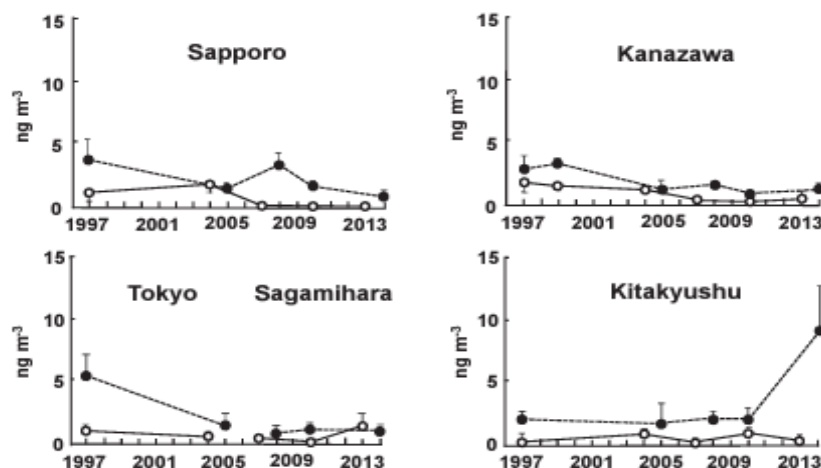
PAA valdymas aktualus visame pasaulyje, ypač sparčiai vystantis technologijoms, plečiantis pramonei. PAA tendencijų analizė leidžia įvertinti teisės aktų veiksmingumą, identifikuojant ir sėkmingus, ir mažiau sėkmingus pavyzdžius. Teršalų kitimo regionuose stebėseną atskleidžia silpnąsias vietas, kurias būtina stiprinti. PAA poveikio ir pasiskirstymo vertinimas yra neatsiejamas nuo aplinkosaugos politikos kūrimo.

1.3. Globalios policiklinių aromatinių angliavandeniliu tendencijos: analizė ir interpretacijos

Oro tarša PAA kelia didelį susirūpinimą visame pasaulyje dėl neigiamo poveikio aplinkai ir žmonių sveikatai. PAA stebėjimas vysta Azijoje, Amerikoje, Europos Sąjungos šalyse ir kituose regionuose.

1.3.1. Tendencijos Azijoje ir Amerikoje

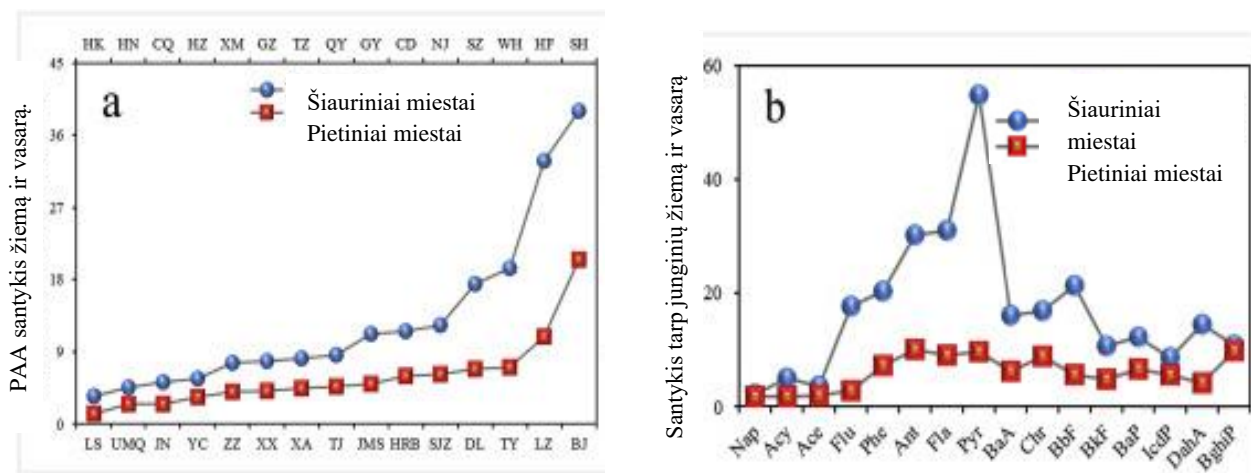
Japonijoje Hayakawa ir kt. (2018) atlikto tyrimo metu buvo analizuojami 1997–2014 metų PAA ir NPAA koncentracijos iš penkių Japonijos miestų (Saporas, Kanzava, Tokijas, Sagamihara ir Kitakiusiu). Šis tyrimas buvo atliktas remiantis tuo, kad nuo aštuntojo dešimtmečio pabaigos pagrindiniu taršos šaltiniu tapo transportas, kuris pakeitė anksčiau dominavusias gamyklas. Devintojo dešimtmečio pabaigoje įsigaliojo teisinės priemonės skirtos mažinti transporto išmetamų teršalų kiekį. Tyrimo rezultatai atskleidė, kad PAA koncentracijos mažėjo keturiuose iš penkių miestų (Sapore, Kanzavoje, Tokijuje, Sagamiharoje). Šis koncentracijų sumažėjimas buvo stebėtas vasaros ir žiemos laikotarpiais. Kitakiusiu miestas buvo išimtis, nes 2014 m. buvo užfiksuotas staigus PAA koncentracijų šuolis (1.3 pav.). Tokia policiklinių junginių koncentracijos kaita siejama su miesto pramonine veikla. Nepaisant sezoninių skirtumų, šis tyrimas rodo teigiamą tendenciją geresnės oro kokybės Japonijos miestuose link [28].



1.3 pav. Ilgalaikiai ΣPAA koncentracijos pokyčiai [28]

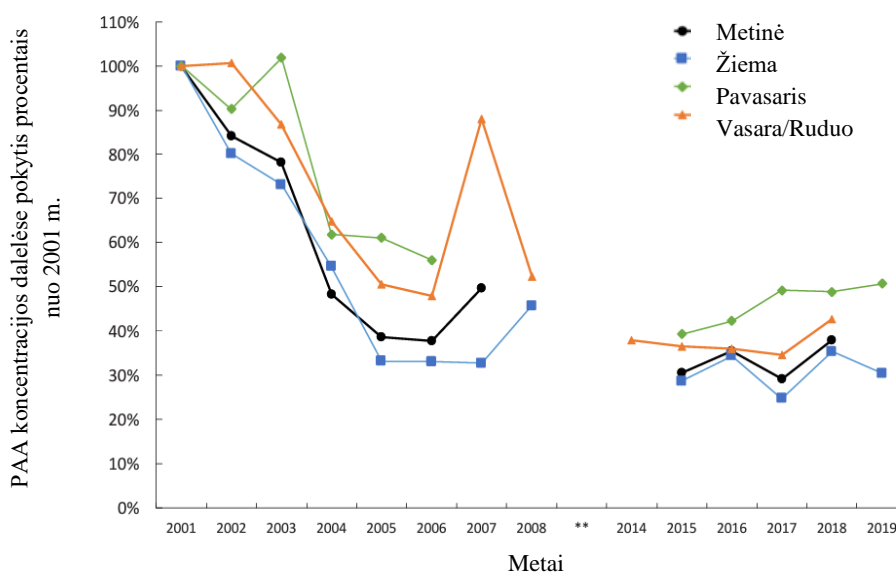
Kinijos miestuose, dėl sparčios industrializacijos ir urbanizacijos, PAA koncentracijos aplinkos ore tapo problema. Yan ir kt. (2019) tyrė 2001–2016 metų PAA koncentracijas 67 miestuose (8 Šiaurės Kinijos miestai, 8 Šiaurės Vakarų Kinijos miestai, 8 Šiaurės Rytų Kinijos miestai, 22 Rytų Kinijos miestai, 7 Pietvakarių Kinijos miestai, 9 Centrinės Kinijos miestai, ir 5 Pietų Kinijos miestai). Didesnės PAA koncentracijos buvo nustatytos Šiaurės Kinijos miestuose, palyginti su Pietų Kinijos miestais. Šiuose regionuose vidutinės PAA koncentracijos siekė atitinkamai 910 ng/m³ (Jinzhong mieste) ir 3,35 ng/m³ (Honkongo mieste) (1.4 pav.). Didelės PAA koncentracijos šiauriniuose Kinijos regionuose buvo susijusios su intensyviu anglies ir biomasės deginimu. Pietiniuose regionuose šie

procesai nėra tokie intensyvūs. Tyrimas atskleidė regioninius PAA taršos skirtumus, parodant regioninių strategijų aplinkos oro taršai mažinimui ir gyventojų apsaugai poreikį [29].



1.4 pav. PAA junginių koncentracijos santykiai žiemą (a) ir vasarą (b) šiauriniuose ir pietiniuose miestuose [29]

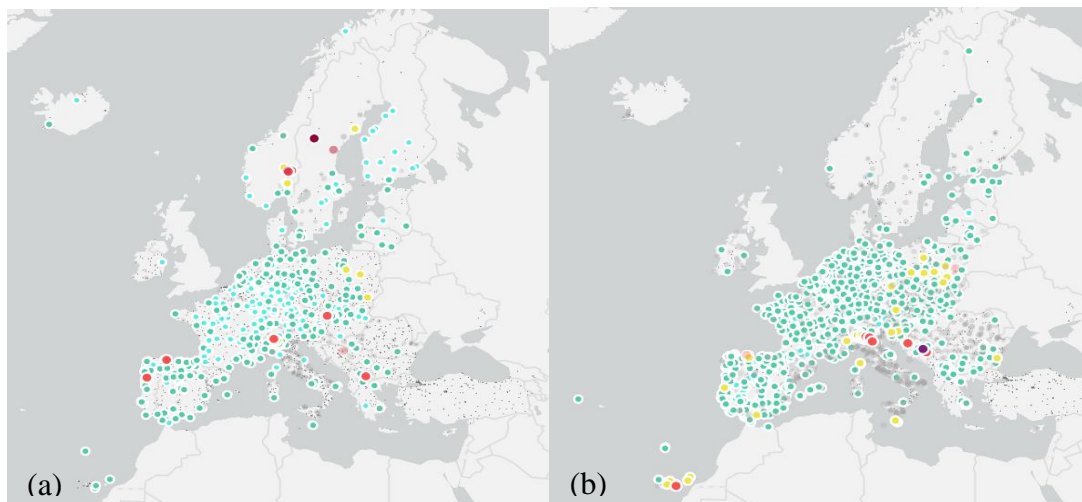
Kalifornijos San Joaquin slėnyje (JAV) Noth'o ir kt. (2020) atliktame tyrime buvo analizuojama 2000–2019 PAA koncentracijų kitimo duomenys, siekiant nustatyti šių teršalų tendencijas ir poveikį. Analizuojami metiniai ir sezoniniai svyravimai parodė, kad matavimo laikotarpiu PAA koncentracijos mažėjo (1.5 pav.). Vidutinės metinės PAA koncentracijos 2017–2018 m. buvo 62 % mažesnės nei 2000–2001 metais. Žiemos laikotarpiu pastebėtas reikšmingas PAA koncentracijų sumažėjimas – nuo 2003 iki 2018 m. koncentracijos sumažėjo vidutiniškai 85 %. Vasaros sezonu PAA koncentracijų pokyčių įvertinimas buvo apsunkintas dėl Kalifornijos miškų gaisrų, kurie galėjo reikšmingai prisidėti prie PAA koncentracijų padidėjimo. Transporto emisijų sumažėjimas nesutapo su pastebėtu PAA sumažėjimu, tačiau degimo procesai žemės ūkyje sudarė didelę į atmosferą išmetamų PAA dalį. Šio tyrimo rezultatai atskleidė aplinkosaugos politikos veiksmingumą mažinant PAA emisijas Kalifornijos San Joaquin slėnyje [30].



1.5 pav. Metinis ir sezoninis su dalelėmis susietas PAA (ng/m^3) koncentracijos, išreikštos % nuo 2001 m. PAA koncentracijos atitinkamiems metams ar sezonui [30]

1.3.2. Tendencijos Europoje

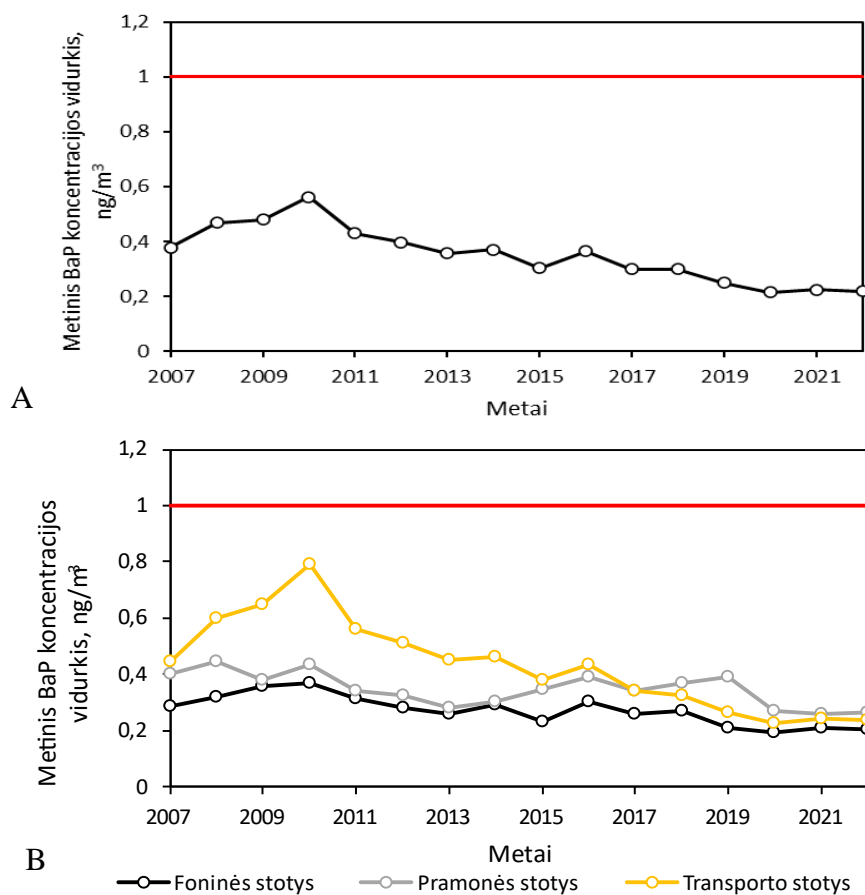
Nuo devintojo dešimtmečio Europos Sąjunga įgyvendino griežtus oro kokybės reglamentus. Aplinkos oro kokybės direktyvoje nustatyti standartai 12 skirtingų teršalų, taip pat numatyta jų sistema stebėti ir informuoti piliečius apie oro kokybę. Kad įgyvendinti šią direktyvą sukurtas daugiau nei 4 000 oro kokybės stebėjimo stočių tinklas (1.6 pav.), siekiant pateikti tikslius ir palyginamus duomenis apie oro kokybę, kurie padės įvertinti pažangą siekiant tikslų. Oro kokybės stebėjimo stotys gali būti suskirstytos į tris kategorijas pagal pagrindinį taršos šaltinį: transporto stotys (esančios šalia pagrindinių kelių), pramoninės stotys (esančios netoli gamybos zonų ar gamyklų), ir foninės stotys [31, 32].



1.6 pav. Europos oro kokybės indekso žemėlapis (a) eismo (b) ne eismo stotyse [33]

Didžiausią oro kokybės stebėjimo sistemą Europoje turi Vokietija. Vokietijos federalinės aplinkos agentūra (vokišk. *Umweltbundesamt*, *UBA*) valdo daugiau nei 1200 stebėjimo stočių visoje šalyje. *UBA* oro stebėjimo tinkle yra stočių, esančių toli nuo gyventojų centrų ir miestų teritorijų, todėl rodmenims įtakos neturi vietiniai taršos šaltiniai, tokie kaip gamyklos ar elektrinės. Priešingai nei *UBA*, Vokietijos federalinės žemės valdo stebėjimo stotis miesto ir kaimo vietovėse, taip pat didelio eismo intensyvumo vietovėse, siekdamas įvertinti vietinę ir regioninę oro kokybę. Federalinė aplinkos agentūra renka ir derina oro kokybės duomenis iš savo tinklo ir Vokietijos federalinių žemių tinklų. Šie duomenys naudojami kuriant žemėlapius, iliustruojančius esamus oro kokybės lygius kiekvienam teršalui visoje Vokietijoje. Visos oro stebėjimo stotys, esančios Vokietijoje (nesvarbu, ar tai būtų federalinė, ar žemių), turi skirtingus stebėjimo protokolus ir naudoja specialias matavimo priemones [34, 35].

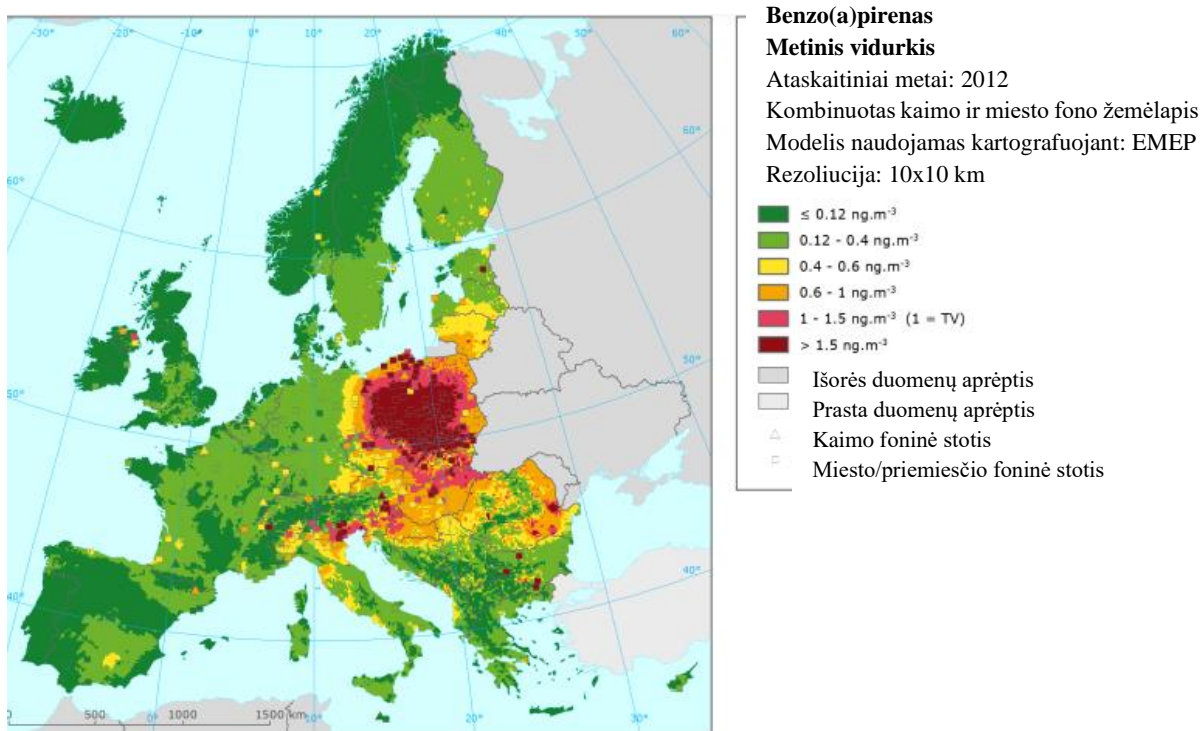
Analizuojant PAA koncentracijų vidutines metines vertes, didžiausios buvo nustatytos stotyse, priskiriamose prie transporto stočių tipo (1.7 pav., B). Pikas buvo pasiektas 2010 metais. Mažesnės koncentracijos nustatytos pramonės tipo stotyse, o mažiausios foninėse stotyse. Nuo 2018 metų transporto tipo stotyse PAA koncentracijos sumažėjo, o pramonės tipo stotyse nustatytos PAA koncentracijos tapo didesnės nei transporto tipo stotyse [34].



1.7 pav. Vidutinės metinės benzo(a)pireno koncentracijos (A) visose (B) skirtingų tipų Vokietijos oro kokybės matavimo stotyse

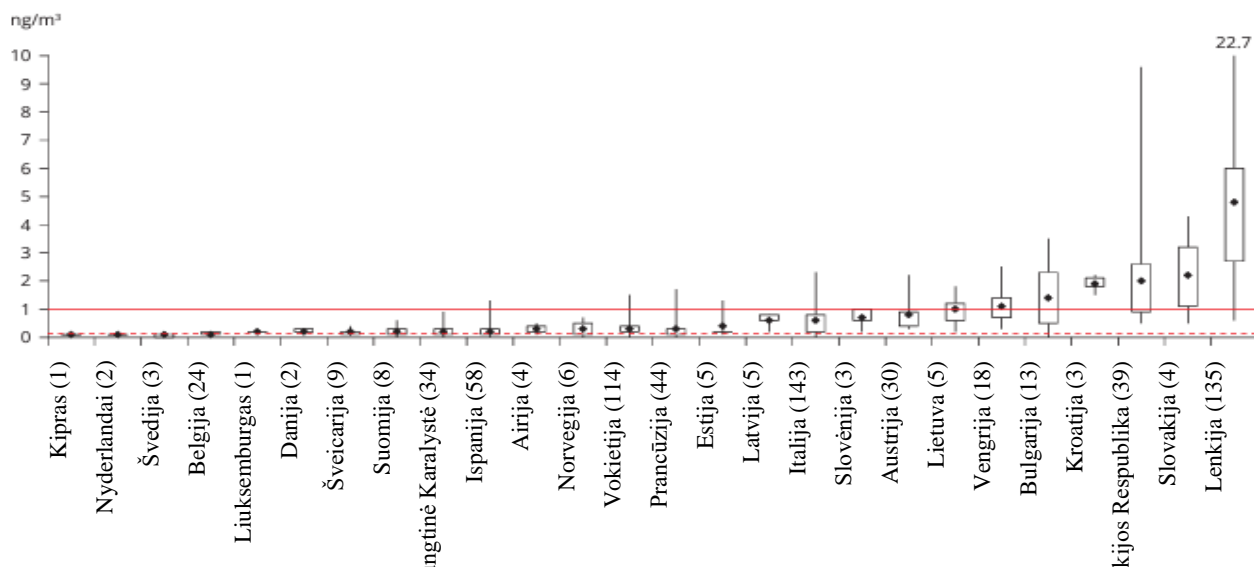
Ilgalaikių PAA tendencijų stebėjimą Vidurio Europoje (Čekijos Respublikoje) 2006–2014 metais atliko Lhotka ir kt. (2019). Tyrimo metu Košetice miesto monitoringo stotyje buvo renkami keturiolikos PAA duomenys. Išanalizavus gautus duomenis nustatyta, kad didžiausios PAA koncentracijos buvo stebimos tyrimo laikotarpio pradžioje (2006 metais), o vasaros mėnesiais koncentracijos buvo šešis kartus mažesnės nei žiemos sezonais (2006–2013 metų laikotarpyje). Tyrimo laikotarpiu žiemos sezonais PAA koncentracijos nerodė žymaus sumažėjimo, kas galėjo būti siejama su vietiniu namų ūkio šildymu. Norint pagerinti oro kokybę Čekijos Respublikoje, reiktų pasenusius degimo įrenginius pakeisti mažiau taršiais [36].

Europoje buvo atlikti tyrimai siekiant įvertinti ne tik ilgalaikius PAA pokyčius, bet ir metinius pokyčius. Guerreiro ir kt. (2016) atliko 2010 metų benzo(a)pireno koncentracijos Europoje analizę remiantis EMEP ir CHIMERE duomenimis. 2004/107/EC direktyva nustatyta, kad BaP koncentracija negali viršyti 1 ng/m^3 , tačiau ši vertė buvo viršyta, ypač Centrinėje Rytų Europoje, tokiose šalyse kaip Lenkija, Čekijos Respublika ir Šiaurinė Italija (1.8 pav.). 2004/107/EC direktyva nereikalauja, kad būtų matuojama BaP, kai lygis mažesnis nei $0,4 \text{ ng/m}^3$, o tai reiškia, kad policiklinio aromatinių angliavandenilio koncentracijos matavimo tankis yra mažas, dėl ko yra padidinamas erdvinio BaP koncentracijos įvertinimo neapibrėžtumas Europoje [37, 38].



1.8 pav. Erdvinis interpoliuotas metinio vidurkio BaP koncentracijos laukais 2012 m. naudojant EMEP modelį ir išmatuotas vertes matavimo taškuose [37]

Panašios tendencijos stebėtos ir 2017 metais. BaP koncentracija viršijo nustatytą 1 ng/m³ ribą Centrinėje Rytų Europoje, ypač Lenkijoje, Slovakijoje, Čekijos Respublikoje, Kroatijoje (1.9 pav.). Lenkijoje buvo analizuojami duomenys iš 135 stočių, Slovakijoje iš 4 stočių, Čekijos Respublikoje 39, Kroatijoje 3 oro kokybės matavimo stočių. Tik 16 % stočių, kurių duomenys buvo gauti, metinė BaP koncentracija buvo mažesnė už rekomenduojamą ribą – 0,12 ng/m³ [39]. Šios BaP tendencijos rodo teisės aktų efektyvumo trūkumą Centrinėje Rytų Europoje.



1.9 pav. BaP koncentracijos 2017 metais ir kiekvienos šalies stočių skaičius [39].

Daugelis šalių turi savo oro kokybės stebėjimo sistemas, juos analizuoja ir atsižvelgiant į juos priima valdymo sprendimus. Dėl didelio aplinkos duomenų kiekio labai svarbu tinkamai interpretuoti surinktus duomenis.

1.4. Oro kokybės duomenų valdymas

Klasikinis oro kokybės duomenų interpretavimas apima kelis esminius žingsnius: duomenų rinkimą, duomenų analizę, duomenų interpretavimą, vizualizaciją, prognozavimą. Šiuolaikinė duomenų interpretacija ir analizė gali būti atliekama naudojantis geografinėmis informacijos sistemomis (plačiau naudojama oro kokybės duomenų modeliavimui), pagrindinių komponentų analizė (angl. *Principal Component Analysis, PCA*), dirbtiniais neuroniniais tinklais ir kitais dirbtinio intelekto siūlomais įrankiais.

Duomenų rinkimas. Oro kokybės duomenys yra renkami oro kokybės monitoringo stotyse naudojant jutiklius. Šie jutikliai gali būti laidiniai arba belaidžiai. Belaidžiai jutikliai dar yra ankstyvojoje vystymo stadijoje, bet jau pasižymi didesniu našumu diegimo metu ir priežiūros etapuose, lyginant su laidiniais jutikliais. Jutiklių surinkti duomenys yra siunčiami į centrinės stotis, kur yra apdorojami. Duomenų rinkimo procesas gali susidurti su trukdžiais atsiradus elektros tiekimo sutrikimams, jutiklių gedimams, įvykus žmogiškosioms klaidoms. Šie trukdžiai lemia duomenų trūkumo atsiradimą. Duomenų trūkumas gali sukelti netikslumus kuriant prognozės modelius. Trūkstantis duomenis galima pašalinti, arba juos įvesti pagerinant našumą [40].

Trūkstantis duomenų pašalinimas galimas tuomet, kai trūkstantis duomenų yra mažiau nei 5 %. Duomenis gali būti šalinami naudojant sąrašo ištrynimo metodą (angl. *List Wise Deletion*), arba porų ištrynimo metodą (angl. *Pairwise Data Deletion*). Sąrašo ištrynimo metodas pašalina trūkstantis ar nepilnus duomenis, ir yra veiksmingas kai trūkstantis duomenų procentas yra mažas ir neveikia bendro tikslumo. Porinis duomenų ištrynimo metodas, naudojamas siekiant sumažinti nuostolius po sąrašo ištrynimo metodo, paliekant trūkstantis duomenis. Trūkstantis duomenų įvedime (angl. *Imputation*), vieneto įvedimas naudojamas, kai yra pakeičiama viena duomenų taško reikšmė, o kai yra pakeičiamas komponentas (tik dalis duomenų taško), tai vadinama elementų įvedimu. Duomenų įvedimas padeda išvengti sunkumų ir našumo nuostolių, susijusių su trūkstantis duomenų pašalinimu [40]. Sutvarkyti duomenys toliau gali būti analizuojami.

Duomenų analizė. Surinktų ir sutvarkytų duomenų analizė gali būti atliekama naudojant statistinius ir matematinius metodus, tokius kaip aprašomoji statistika (vidurkis, moda, Pearson'o koreliacija, Spearman'o koreliacija ir kt.), regresijos analizė, faktorinė analizė, klasterių analizė, leidžiančius atskleisti reikšmingus oro kokybės rodiklius. Atlikus duomenų analizę gautus duomenis galima interpretuoti [41].

Duomenų interpretavimas. Interpretavimas paaiškina gautus analizės rezultatus. Duomenis interpretuoti galima remiantis kitų mokslinių straipsnių rezultatais, teoriniais modeliais, teisės aktais. Gautus duomenis taip pat svarbu palyginti su nustatytomis oro teršalų normos vertėmis, kurios gali skirtis priklausomai nuo geografinio regiono [41, 42].

Duomenų vizualizacija. Duomenų atvaizdavimas padeda aiškiau suprasti teršalų pasiskirstymą atmosferoje. Vizualizavimas gali būti atliekamas naudojant žemėlapius, grafikus, diagramas. Šie

metodai padeda vizualiai pateikti sudėtingą informaciją. Duomenų atvaizdavimui gali būti naudojami tokie įrankiai kaip *Excel*, *Python*, *OriginPro* ir kiti [41, 43].

Prognozavimas. Oro taršos kitimus pradėta prognozuoti norint suprasti oro taršos įtaką ir tendencijas. Prognozavimas gali būti atliekamas naudojant skirtingus modelius: statistinius modelius, potencialių prognozių modelius ir skaitmeninius modelius. Naudojant statistinius ir skaitmeninius modelius yra prognozuojami koncentracijų kitimai. Tokie modeliai dar gali būti skirstomi į parametrinius, neparimetrinius, deterministinius ir nedeterministinius. Deterministinių modelių išvestis gali būti nustatyta, kol įėjimai yra fiksuoti, nepriklausomai nuo bandymų skaičiaus. Parametriniai modeliai turi nustatytus lygčių parametrus ir jo išvestis yra neapibrėžta. Parametriniais modeliais laikomi tie modeliai, kurie yra pagrįsti dideliais istorinių duomenų kiekiais [44]. Oro kokybės prognozavimas yra svarbus siekiant informuoti visuomenę apie galimus oro kokybės pokyčius.

Dirbtinis intelektas (DI) yra skaitmeninio kompiuterio arba kompiuteriu valdomo roboto gebėjimas atlikti numatytas užduotis, imituojant žmogaus intelektą. DI apima mašininį mokymąsi (angl. *Machine learning*) ir gilųjį mokymąsi (angl. *Deep learning*) [45, 46]. DI gali būti pasitelkiamas analizuojant sudėtingus aplinkos duomenis (nuo duomenų sutvarkymo iki prognozavimo), prognozuojant oro kokybės parametrų kitimą. DI naudojimas padidėjo dėl jo gebėjimo mokytis ir tikslų analizę teikimo [47]. Mašininio mokymosi modelį išmėgino Fabregat'as ir kt. (2022) siekiant nustatyti skirtingų transporto rūšių ir eismo ribojimų poveikį Barselonos miesto oro kokybei [48]. Migallón'as ir kiti (2022) savo tyrime, atliktame Andalūzijoje, aplinkos modeliavimą patobulino naudojant lygiagrečius netiesinius modelius [49]. Dirbtinio intelekto įrankiai tampa vis plačiau naudojami aplinkosaugos srityse, oro kokybės stebėjime ir prognozavime. Tačiau DI vis dar turi trūkumų – didelis analizės tikslumas reikalauja daug energijos, laiko, didelių kaštų, todėl šis pasirinkimas tampa netvarus aplinkos apsaugos ir ekonominiu aspektais. Visiškai fiziškai pagrįstus skaitinius oro ir klimato modelius pakeisti dirbtinio intelekto ir mašininio mokymosi modeliais mokslininkai pritaria ribotai, nes DI modeliai nesugeba pateikti prasmingų fizinių pagrindinių procesų aiškinimo [47]. 2024 metais kovo 13 dieną ES priėmė DI aktą „Europos Parlamento ir Tarybos reglamentas dėl dirbtinio intelekto“, kuris leis užtikrinti saugias, skaidrias, atsekamas ir aplinką tausojančias sistemas. Šis įstatymas taikomas kūrėjams platintojams, importuotojams, gamintojams ir tiekėjams veikiančioms ES teritorijoje [50].

Duomenų interpretavimui ir erdviniam modeliavimui gali būti naudojama ir **geografinės informacinės sistemos (GIS)**. Siekiant kad šios sistemos sukurtų erdvinius modelius, reikia į jas integruoti nuolatinio stebėjimo duomenis iš oro kokybės stebėjimo stočių, tokius kaip palydoviniai vaizdai. GIS turi galimybę palaikyti erdvių ir laiko duomenų valdymą, analizę bei vizualizavimą, kas leidžia integruoti skirtingus duomenis į nuoseklią erdvinę duomenų bazę. Šios duomenų bazės pagalba galima atlikti erdvės ir laiko analizę, dinaminį oro kokybės duomenų modeliavimą, oro teršalų pasiskirstymo modeliavimą. GIS, be modeliavimo, taip pat padeda atlikti rizikos vertinimo metodus, dėmesį skiriant oro taršos poveikiui miestuose. GIS yra reikšmingas įrankis, skirtas oro kokybės duomenų interpretacijai, analizavimui ir vizualizavimui [51].

Pagrindinių komponentų analizę oro kokybės duomenų interpretavime aprašė Voukantsis ir kt. (2011). Šiame tyrime buvo analizuojami ir lyginami oro taršos modeliai Graikijoje ir Suomijoje. Pagrindinių komponentų analizė buvo naudojama siekiant nustatyti pagrindinius veiksnius,

lemiančius oro kokybės skirtumus šiose šalyse. Šis statistinis metodas palengvina kompleksinių duomenų rinkinių analizę, išryškindamas pagrindines oro taršos charakteristikas [52, 51].

Voukantsis ir kt. (2011) tyrimo metu, duomenų interpretavimui buvo naudojami ir **dirbtiniai neuroniniai tinklai** (angl. *Artificial Neural Networks ANNs*) siekiant prognozuoti kietųjų dalelių koncentracijų kitimus dienos eigoje. Dirbtiniai neuroniniai tinklai buvo derinami kartu su tiesine regresija siekiant padidinti prognozės tikslumą. Kuriami modeliai buvo mokomi naudojant istorinius oro kokybės duomenis, bei meteorologinius duomenis. Taip apmokyti modeliai numatė būsimus taršos lygius dideliu tikslumu. Dirbtiniai neuroniniai tinklai yra galingas įrankis, naudojamas oro kokybės lygio prognozavime. Tai gali prisidėti prie platesnės visuomenės informavimo, prevencinių reguliavimo priemonių kūrimo [52].

1.5. Literatūros apžvalgos apibendrinimas

Policikliniai aromatiniai angliavandeniliai yra klasifikuojami į didelės ir mažos molekulinės masės junginius. Priklausomai nuo jų molekulinės masės, skiriasi tirpumu vandenyje ir gimingumu kietosioms dalelėms [1, 2]. Pagrindiniai policikliniai aromatiniai angliavandeniliai gali susidaryti degant organinėms medžiagoms (350 – 1200 °C) bedeguonėje, arba mažai deguonies turinčioje aplinkoje (pirogeniniai šaltiniai), naftos produktų deginimo metu (petrogeniniai šaltiniai), taip pat PAA gali būti sintetiniai mikroorganizmų (biogeniniai šaltiniai) [4]. Šiame tyrime analizuojami didelės molekulinės masės policikliniai aromatiniai angliavandeniliai, tokie kaip benzo(a)pirenas, benzo(a)antracenas, benzo(b)fluorantenas, benzo(k)fluorantenas, dibenzo(a,h)antracenas ir indeno(1,2,3-c,d)pirenas.

PAA poveikis gali būti trumpalaikis (pasireiškiantis pykinimu, vėmimu) ir ilgalaikis (pasireiškiantis kepenų pažeidimu, vėžiu). Tyrime analizuojami policikliniai junginiai yra klasifikuojami kaip kancerogenai. Pagal atliktus tyrimus, nustatyta, kad šie junginiai gali sukelti plaučių, skrandžio, kepenų vėžį gyvūnuose. PAA poveikio kancerogeniškumas vertinamas benzo(a)pireno kancerogeninio ekvivalento koncentracija (BaP_{eq}) [15, 16, 17].

Siekiant apsaugoti žmonių sveikatą ir aplinką nuo neigiamo PAA poveikio, Europos Sąjungoje ir kitose šalyse, šių junginių patekimas į aplinką yra reguliuojamas teisės aktais. Pagrindiniai ES teisės aktai, kurie prisideda prie PAA koncentracijų sumažinimo yra direktyva 2004/107/EB, kuria nustatyta, jog benzo(a)pireno vidutinė metinė koncentracija negali viršyti 1 ng/m³. Europos Parlamento ir Tarybos reglamentas (EB) Nr. 715/2007, kuriuo siekiama sumažinti KD išmetimą iš transporto priemonių. Direktyva 2010/75 siekiama mažinti teršalų kiekį, išmetamą deginant iškastinį kurą bei iš kitų degimo procesų. 2003/17/EB direktyva nustato reikalavimus kuro kokybei, pagal ją PAA koncentracija negali viršyti 11 % m/m [21, 22, 23, 24].

Teisės aktų veiksmingumu galima įsitikinti stebint pasaulines PAA tendencijas. Oro tarša policikliniais aromatiniais junginiais Azijoje atliktuose tyrimuose rodė mažėjimo tendencijas (Yan ir kt. (2019), Mayakawa ir kt. (2018)) ir regioninį pasiskirstymą – šiauriniuose regionuose PAA koncentracijos buvo didesnės nei pietiniuose regionuose. Amerikoje atliktame tyrime (Noth ir kt. (2020)) nustatyti sezoniniai PAA koncentracijų svyravimai. Europoje atlikti tyrimai taip pat identifikavo PAA koncentracijų mažėjimą, tačiau Centrinėje Rytų Europoje nustatyta benzo(a)pireno koncentracija viršija direktyvos nustatytą 1 ng/m³ leistiną ribą [28, 29, 30].

Aplinkos duomenų interpretavimas apima kelis esminius žingsnius – duomenų rinkimą, analizę, interpretavimą, vizualizaciją ir prognozavimą. Tradiciniai metodai dėl didelio duomenų kiekio ir jų kompleksškumo reikalauja daug išteklių. Dirbtinio intelekto įrankiai ir mašininio mokymosi modeliai gali būti pritaikomi aplinkos duomenų analizei, taršos tendencijų prognozavimui. Nors DI modeliai turi daug privalumų, bet mokslininkai pataria DI įrankiais ir mašininio mokymosi modeliais naudotis ribotai. Oro kokybės duomenų interpretavimui taip pat gali būti pasitelkiami tokie įrankiai kaip geografinė informacinė sistema (GIS), pagrindinių komponentų analizę ar dirbtiniai neuroniniai tinklai [47].

2. Tyrimų metodika

Norint nustatyti PAA kitimo tendencijas, būtina atlikti išsamią jų koncentracijų statistinę analizę.

Pagrindinė iškelta šio darbo hipotezė yra ta, kad PAA koncentracijos 2007–2023 metais mažėjo, atsižvelgiant į pasaulines tendencijas, bei galiojančius oro taršos mažinimo teisės aktus. Ši hipotezė buvo tikrinama analizuojant duomenų rinkinius, gautus iš šešių skirtingų Lietuvos oro kokybės stebėjimo stočių. Siekiant įgyvendinti tyrimo tikslą, buvo taikomas kiekybinis tyrimo metodas. Šis tyrimo metodas padėjo objektyviai įvertinti PAA koncentracijų kitimą, priklausomybę nuo meteorologinių sąlygų, pasitelkiant regresijos, laiko eilučių prognozavimo ir kitus analizės metodus.

2.1. Duomenų šaltiniai

Tyrimui atlikti buvo naudojami šešių policiklinių aromatinių junginių: benzo(a)pireno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, dibenzo(a,h)antraceno, indeno(1,2,3-c,d)pireno – koncentracijos matuotos šešiose Lietuvos oro kokybės matavimo stotyse – Vilniaus Žirmūnų, Kauno Petrašiūnų, Klaipėdos Centro, Šiaulių, Panevėžio ir Aukštaitijos stotyse – duomenys (žr. 1 priedą). Vilniaus, Kauno, Klaipėdos ir Šiaulių stočių duomenų rinkinys buvo sudarytas iš mėnesinių 2007–2023 metų (2023 metų duomenys iki lapkričio mėnesio imtinai) koncentracijų, Panevėžio stoties duomenų rinkinys sudarytas iš mėnesinių 2007 metų PAA koncentracijų, o Aukštaitijos stoties duomenų rinkinys sudarytas iš 2009–2023 metų mėnesinių koncentracijų (2009 metų duomenų imtis prasideda nuo vasario mėnesio). Metinius oro kokybės rodiklius galima rasti aplinkos apsaugos agentūros svetainėje [53].

Aplinkos oro užterštumo arsenu, kadmiu, gyvsidabriu, nikeliu ir policikliniais aromatiniais angliavandeniliais vertinimo tvarkos aprašu nustatyta, kad BaP ir kiti PAA mėginiai turi būti imami visą parą. Mėnesiniai mėginiai gali būti analizuojami kartu kaip vienas sudėtinis mėginys. Mėginių ėmimas turėtų būti tolygiai paskirstytas darbo dienomis ir ištisus metus. Per metus būtina surinkti 90 % BaP ir kitų PAA matavimo duomenų (2.1 lentelė.) [54].

2.1 lentelė. Benzo(a)pireno ir kitų PAA matavimo duomenų kokybės reikalavimai [54]

	Benzo(a)pirenas	Policikliniai aromatiniai angliavandeniliai išskyrus BaP
Neapibrėžtis:		
Fiksuoti orientaciniai matavimai	50 %	50 %
Modeliavimas	60 %	60 %
Būtinausių matavimo duomenų surinkimas	90 %	90 %
Minimali duomenų matavimo trukmė:		
Fiksuoti matavimai ¹	33 %	-
Orientaciniai matavimai ²	14 %	14 %
¹ – paskirstyti per metus, kad atspindėtų įvairias klimato sąlygas, antropogeninę veiklą. ² – atliekami ne taip reguliariai, tačiau atitinka kitus duomenų kokybės tikslus.		

Aplinkos ore esantiems PAA surinkti dažnai pasitelkiamas metodas, kai naudojamas filtravimo popierius su adsorbentu. Taikant šį metodą, dujiniai PAA praeina per filtravimo popierių ir yra surenkami ant adsorbuojančios medžiagos, tokios kaip poliuretano putas (PUF), kurių tankis yra 22 mg/cm³ arba stireno-divinilbenzeno polimerinė derva (XAD-2) [55, 56].

PAA esančių aplinkos ore ėminių metodą aprašo LST EN 12341:2014 „Aplinkos oras. Standartinis gravimetrinis matavimo metodas, skirtas ore skendinčių PM_{10} arba $PM_{2,5}$ kietųjų dalelių masinei koncentracijai nustatyti“ ir LST ISO 12884 „Aplinkos oras. Bendrojo (dujų ir dalelių fazės) policiklinių aromatinių angliavandenilių kiekio nustatymas. Ėminių ėmimas ant sorbentu užpildytų filtrų ir analizė dujų chromatografijos bei masių spektroskopijos metodu“ standartai [54].

Remiantis LST ISO 12284 standartu, kuris taikomas PAA, sudarytiems iš dviejų ar daugiau aromatinių žiedų. PAA, kurių garų slėgis yra didesnis nei 10^{-8} kPa, mėginių ėmimo metu yra labiau linkę garuoti nuo filtrų. Dėl šios priežasties mėginių ėmimo metu naudojama garų gaudyklė. Mėginys yra renkamas tiesiogiai iš oro, traukiant jį 225 l/min srautu per dalelių filtrą ir garų gaudyklę. Filtrą sudaro metalinis filtro laikiklis ir mažesnėms nei $0,5 \mu\text{m}$ dalelėms tinkantis filtras (filtravimo efektyvumas 99,99 %). Prasiurbtas oro tūris negali viršyti 350 m^3 . Surinkus mėginį, mėginio ekstraktas gaunamas naudotą filtrą ir sorbento kasetę patalpinant į Soksleto aparatą. Toliau mėginio ekstraktas koncentruojamas naudojant Kuderna-Danish koncentratorių ir azoto srautą. Apdorotas mėginys toliau analizuojamas chromatografijos metodu [56].

PAA, kurių garų slėgis yra didesnis nei 10^{-8} kPa dažniausiai būna pasiskirstę tarp dujų fazės ir kietųjų dalelių fazės. Nors šis metodas pagal LST ISO 12284 standartą leidžia surinkti abi fazes, tačiau dalis mėginio gali būti prarandama dėl desorbcijos ir garavimo, šie procesai labiausiai išryškėja vasaros sezonu (garavimas nuo filtro gali siekti net iki 90 %). Aplinkos temperatūrai padidėjus iki $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ir didesnė dalis PAA pasilieka garų gaudyklėje, todėl būtina atlikti filtro ir sorbento koektrackciją, kad būtų įvertintas bendra PAA koncentracija aplinkos ore [56].

Vilniaus Žirmūnų stotyje surinkti PAA koncentracijos toliau matuojamos pasitelkiant chromatografinį nustatymo metodą. PAA galima identifikuoti naudojant dujų chromatografijos-masių spektrometriją (GC-MS) arba didelio efektyvumo skysčių chromatografiją su fluorescenciniu detektoriumi (HPLC-FL). GC-MS suteikia aukštą skiriamąją gebą ir vertingą kokybinę informaciją. HPLC-FL analizė, nors ir jautri, kartais gali susidurti su trikdžiais. Kauno Petrašiūnų, Klaipėdos Centro ir Šiaulių oro kokybės stotyse PAA koncentracijos matuojamos naudojant beta spindulių sugerties metodą [55, 57].

Aukštaitijos stotyje PAA nustatymui naudojama ultravioletinė (UV) ozono absorbcija [55]. PAA analizei UV ozono sugerties metodu, pirmiausiai yra paimamas oro mėginys, jis apdorojamas ir veikiamas UV šviesa bei ozonu. Mėginiai nuolatos traukiami per optinės sugerties kamerą, kurioje jie yra veikiami monochromatinės šviesos ($253,7 \text{ nm}$), kurią skleidžia stabili žemo slėgio gyvsidabrio išlydžio lempa. Mėginio oro šviesos sugerties laipsnis yra aplinkos oro ozono koncentracijos rodiklis. UV sugerties mastas šio proceso metu yra susijęs su PAA koncentracija ore. Ozonas reaguoja su PAA, sudarydamas ketonus. Kiekybiškai įvertinti PAA koncentracijai yra naudojama kalibravimo kreivė [58, 59].

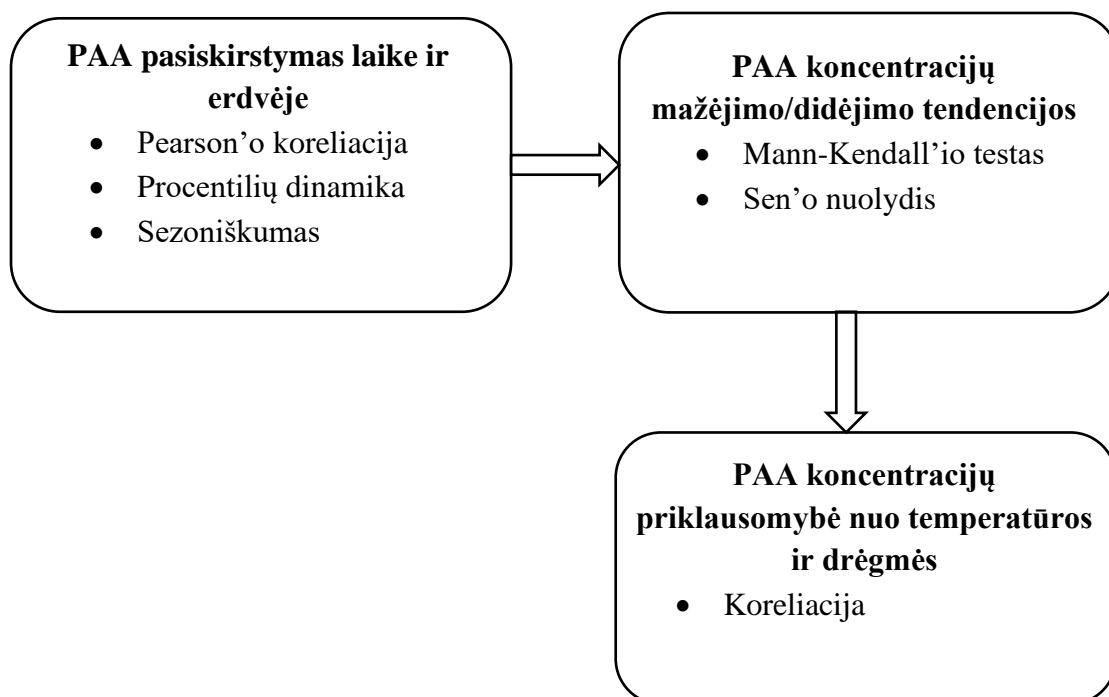
2007–2008 metų duomenys Vilniaus stotyje buvo matuojami Lazdynų oro kokybės tyrimų stotyje. Klaipėdos Centro stotyje 2010 metų liepos ir rugpjūčio mėnesiais buvo nustatytas didelis ėminių oro tūris ir mažos PAA koncentracijos – įtariamas duomenų neatitikimas. 2011 metais rugsėjo–lapkričio mėnesiais buvo sugedęs prietaisas, todėl atsirado duomenų trūkumas. Šiaulių oro kokybės stotyje 2018 metų vasario mėnesį buvo nustatytos didelės koncentracijos, todėl jos buvo nevertintos. Foninėje Aukštaitijos stotyje 2019 metais rugpjūčio mėnesį buvo stebimas duomenų trūkumas dėl įrangos gedimo.

2.2. Naudota programinė įranga

Duomenų analizei ir vizualizacijai buvo naudojamos SPSS (angl. *Statistical Package for the Social Sciences*), *OriginPro*. *Microsoft Excel* programos bei *Microsoft Excel* programos priedas *XLSTAT Premium*. IBM valdomas SPSS duomenų analizės įrankis yra galinga statistikos platforma, kuri padeda užtikrinti aukšta duomenų analizės tikslumą. Ši programa leidžia atlikti daug funkcijų – nuo duomenų paruošimo iki ataskaitų pateikimo [60]. *OriginPro* yra programinė įranga, skirta duomenų analizei ir grafinių vizualizacijų rengimui. Šioje programoje, grafikai ir analizės rezultatai automatiškai keičiasi, keičiantis įvesties duomenims ar parametrms. Ši savybė leidžia kurti pasikartojančių užduočių šablonus, atlikti pakaitines operacijas [61]. *Excel* siūlo daugybę įrankių ir funkcijų, leidžiančių vartotojams tvarkyti ir analizuoti duomenis – atlikti tendencijų analizę, statistinius skaičiavimus, duomenų vizualizavimą [62]. *XLSTAT Premium* yra programinė įranga, veikianti kaip *Excel* priedas, kuri leidžia atlikti duomenų vizualizavimą, statistinį modeliavimą, statistinius testus, prognozavimą ir daugelį kitų duomenų analizės funkcijų [64].

2.3. Duomenų analizės metodai

Duomenų analizės metodai yra vienas svarbiausių aspektų šiame tyrime, kurie leidžia išanalizuoti PAA koncentracijų kitimą, ryšį su meteorologinėmis sąlygomis (temperatūra ir drėgmė), ir numatyti tolimesnių tendencijų kitimą. Tyrime taikyti pagrindiniai analizės metodai: Mann-Kendall'io testas, Pearson'o koreliacijos nustatymas, procentilių grafikų analizė, koreliacija su temperatūra ir drėgme (2.1 pav.).



2.1 pav. Duomenų analizės seka, naudoti analizės metodai

2.3.1. Policiklinių aromatinių junginių pasiskirstymo laike ir erdvėje nustatymo statistiniai metodai

Pearson'o koreliacijos koeficientas nustato linijinį ryšį tarp dviejų duomenų rinkinių. Šis koreliacijos koeficientas apskaičiuojamas padalijant kintamųjų kovariaciją iš jų standartinių

nuokrypių. Pearson'o koreliacijos koeficiento vertės kinta nuo -1 iki 1. Vertės, kurios yra nuo 0,8 iki 1 parodo stiprią teigiamą koreliaciją, vertės nuo 0,6 iki 0,8 – vidutinę teigiamą koreliaciją, 0,4–0,6 identifikuoja silpną teigiamą koreliaciją, 0,2–0,4 labai silpną teigiamą koreliaciją [63]. Vertės intervale nuo 0 iki 0,2, rodo kad koreliacijos nėra. Neigiamos vertės atitinkamai nurodo neigiamą koreliaciją. Jei Pearson'o koreliacijos koeficientas yra 0, tai nebūtinai reiškia, kad tarp kintamųjų nėra ryšio, nes tarp jų gali būti netiesinis ryšys [65].

Šiame tyrime Pearson'o koreliacija buvo naudojama nustatyti ryšius tarp benzo(a)pireno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, dibenzo(a,h)antraceno ir indeno(1,2,3-c,d)pireno koncentracijų skirtingose oro kokybės matavimo stotyse (Vilniaus Žirmūnų, Kauno Petrašiūnų, Klaipėdos Centro, Šiaulių, Panevėžio, Aukštaitijos), bei šių PAA tarpusavio koreliacijai atskirai kiekvienoje oro kokybės matavimo stotyje. Šios koreliacijos leidžia įvertinti PAA kitimą erdvėje ir laike.

Pearson'o koreliacija buvo atlikta naudojant SPSS duomenų analizės įrankį. Nustatytas dvipusis testo reikšmingumas (angl. *Two-tailed test*). Reikšmingumo lygis buvo 0,01. Trūkstamos vertės buvo pašalinamos naudojant porų ištrynimo metodą.

Procentilis – skaičius, nurodantis duomenų taško vietą duomenų rinkinyje, nurodant duomenų rinkinio su mažesne verte procentinę dalį. 5-asis procentilis parodo, kad 5 % duomenų rinkinio verčių yra mažesni arba lygūs 5-am procentiliui, o 95 % duomenų rinkinio verčių yra didesnės. 25-asis procentilis (pirmasis kvartilis), parodo, kad 75 % duomenų yra didesni už šį procentilį, o 25 % mažesni arba lygūs. 50-asis procentilis yra duomenų mediana nurodanti, kad pusė visų duomenų verčių yra žemiau šios reikšmės, o kita pusė duomenų aukščiau šios reikšmės. 75-asis procentilis (trečiasis kvartilis) nurodo, kad 75 % duomenų yra mažesni arba lygūs šiam procentiliui, o 25 % didesni. 95-asis procentilis nurodo, kad tik 5 % duomenų yra didesni nei 95-asis procentilis, o likę yra mažesni arba lygūs 95-ajam procentiliui [66].

Procentilių skaičiavimas šiame darbe buvo pasirinktas norint įvertinti PAA dinamiką metų bėgyje, bei palyginti skirtingų procentilių kitimo tendencijas tyrimo laikotarpiu. Procentilių skaičiavimas buvo atliekamas naudojant SPSS programą. Šio tyrimo atlikimui duomenys buvo rūšiuoti mažėjimo tvarka, o duomenys buvo organizuojami pagal kintamuosius. Šių duomenų vizualizavimas buvo atliekamas naudojant *Excel* programą.

2.3.2. Policiklinių aromatinių junginių kitimo tendencijų nustatymo metodika

Mann-Kendall'io (M-K) testas yra neparametrinis testas, skirtas duomenų analizei norint nustatyti monotonines verčių mažėjimo ($Z < 0$) arba didėjimo ($Z > 0$) tendencijas laike. Mažėjanti tendencija reiškia, kad analizuojamas kintamasis laike mažėja, o didėjimo tendencija reiškia, kad kintamasis laike didėja. Šiuo testu yra analizuojamos dvi hipotezės: nulinė hipotezė (H_0), kuri sako kad duomenys nepasižymi nei didėjimo nei mažėjimo tendencija, ir alternatyvi hipotezė (H_a), kuri sako, jog duomenys turi didėjimo, mažėjimo arba nenulinę tendenciją. Mann-Kendall'io testas lygina kiekvieną reikšmę su prieš tai esančia verte laiko eilutėje, toks lyginimas sudaro $n \cdot (n-1) / 2$ duomenų poras, kur „n“ yra stebėjimų skaičius laike, Rezultatų tikslumo užtikrinimui, rekomenduojama analizei naudoti duomenų rinkinius, kuriuos sudaro bent 8–10 matavimų [67, 68].

Sezoninis Mann-Kendall'io (SK) testas kaip ir M-K testas, yra neparametrinis testas, naudojamas nustatyti monotoniškas sezoninių duomenų tendencijas. Monotoniškos didėjimo (mažėjimo)

tendencijos rodo, kad kintamasis laike nuolat didėja (mažėja). Ši monotoniška tendencija gali būti tiesinė arba netiesinė. Sezoniskumas šiame teste reiškia, kad duomenys pasiskirsto per metų laikus – augimo tendencijos gali egzistuoti žiemos mėnesiais, o vasaros mėnesiais ne [69, 70].

SK testas vykdomas atliekant Mann-Kendall'io testą atskirai kiekvienam sezonui (2.3.2.1. formulė), o duomenys lyginami tik su tuo pačiu sezonu. Bendra SK vertė apskaičiuojama susumavus kiekvieno sezono Mann-Kendall'io testo statistiką [69, 70].

$$S_k = \sum_{i=1}^m S_i; \quad (2.3.2.1.)$$

čia S_k – sezoninio Mann-Kendall'io statistikos suma;

m – sezonų skaičius;

S_i – kiekvieno sezono tendencijos statistika.

Šiame tyrime Mann-Kendall'io testas buvo pasirinktas dėl neparametriškumo, tinkamumo mažesniems ir didesniems duomenų rinkiniams, ir gebėjimo nustatyti didėjimo ir mažėjimo tendencijas laike, kas leido įvertinti PAA koncentracijų kitimo tendencijas oro kokybės matavimo stotyse. Šis testas, taip pat yra plačiai naudojamas norint nustatyti teršalų kitimo tendencijų reikšmingumus (Kim ir kt. (2022)) [71].

Mann-Kendall'io testas buvo atliktas naudojant *OriginPro 2024* metų analizės įrankį. Nustatytas reikšmingumo lygis siekė (angl. *Significant Level*) siekė 0,05. Duomenų rinkinius sudarė mažiausiai 12 matavimų.

Sezoninis Mann-Kendall'io testas buvo atliktas naudojant *XLSTAT* priedą *Excel* programoje, sezoniskumo periodas buvo 12 mėnesių, alternatyvi hipotezė *Tau* vertė nėra lygi nuliui ir statistinis reikšmingumas – 5 %. Trūkstami duomenys šiame teste buvo ignoruojami.

Nesezoninis Mann-Kendall'io testas atliktas norint nustatyti bendrą duomenų kitimo tendenciją per visą analizės laikotarpį, o sezoninis Mann-Kendall'io testas atliktas norint įvertinti sezoninį PAA kintamumą – testas atskirai įvertina kiekvieno sezono duomenis įvertindamas ar tam tikrais metų laikais PAA koncentracijos didėja ar mažėja.

Sen'o nuolydis priskiriamas prie neparametrinių metodų, skirtų laiko eilučių duomenų tendencijų dydžiui ir kryptiai įvertinti. Šis nuolydis apskaičiuojamas kaip visų galimų porinių nuolydžių tarp stebėjimų mediana, bei parodo duomenų kitimo greitį laike [72].

Šiam tyrimui Sen'o nuolydis buvo pasirinktas dėl jo galimybės įvertinti nustatytų PAA mažėjimo (didėjimo) tendencijų dydį. Sen'o nuolydis buvo apskaičiuojamas naudojant *XLSTAT* programą *Excel* aplinkoje. Mann-Kendall'io tendencijų testas (angl. *Mann-Kendall Trend Test*) buvo atliktas nustačius, kad alternatyvi hipotezė *Tau* vertė nėra lygi nuliui ir statistinis reikšmingumas yra 5 %. Trūkstami duomenys šiame teste buvo ignoruojami. Sen'o nuolydis buvo nustatomas su 95 % pasikliautinu intervalu. Sezoniniam testo įvertinimui buvo nustatytas 12 mėnesių periodas.

2.3.3. Policiklinių aromatinių junginių koncentracijų priklausomybės nuo meteorologinių sąlygų nustatymo metodika

Netiesinė (angl. *Non-linear*) koreliacija yra ryšys tarp dviejų kintamųjų, kuris nėra tiesus (linijinis). Netiesiniai ryšiai gali būti logaritminiai, polinomieniai, eksponentiniai. Šiame tyrime netiesinė

eksponentinė koreliacija buvo naudojama norint nustatyti ryšį tarp PAA koncentracijų ir meteorologinių parametru, tokių kaip temperatūra ir drėgmė. Šis nustatymas buvo atliktas naudojant *OriginPro 2024* duomenų analizės programą.

PAA priklausomybės nuo temperatūros nustatymui programoje buvo pasirinkta *ExpDecl* funkcija (2.3.3.1. formulė), kuri yra vienfazė eksponentinio kritimo funkcija su laiko konstantos parametrais. Nustatytas kreivės patikimumo intervalas buvo 95 %.

$$y = A_1 \cdot \exp^{-x/t_1} + y_0; \quad (2.3.3.1.)$$

čia A_1 – amplitudė;

t_1 – laiko konstanta;

x – nepriklausomas kintamasis;

y – priklausomas kintamasis;

y_0 – pagrindinė funkcijos linija arba poslinkis, nurodantis asimptotinę reikšmę, kuri artėja prie y , kai x tampa labai didelis.

PAA priklausomybės nuo drėgmės nustatymui programoje buvo pasirinkta *ExpGrow1* funkcija (2.3.3.2. formulė), kuri yra vienfazė eksponentinio augimo funkcija su laiko poslinkiu (x_0 turėtų būti fiksuotas). Nustatytas kreivės pasitikėjimo intervalas buvo 95 %. Netinkamo svorio duomenys (angl. *Invalid Weight Data Treatment*) analizės metu buvo laikomi netinkamais.

$$y = A_1 \cdot \exp^{(x-x_0)/t_1} + y_0; \quad (2.3.3.2.)$$

čia: A_1 – amplitudė;

t_1 – plotis, nusako funkcijos reikšmių kitimo greitį;

x – nepriklausomas kintamasis;

x_0 – centras;

y – priklausomas kintamasis;

y_0 – nuokrypis.

Įvairūs statistiniai metodai, tokie kaip Pearson'o koreliacijos nustatymas, procentilių grafikų analizė, Mann-Kendall'io testas leido įvertinti PAA koncentracijų kitimą erdvėje, jų priklausomybę nuo meteorologinių sąlygų. Ši analizė padėjo suprasti PAA koncentracijų kitimą Lietuvoje. Atlikus šiuos duomenų analizės etapus, galima patvirtinti arba paneigti pirminę hipotezę, jog PAA koncentracijos, per matavimų laikotarpį, turėtų mažėti.

3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

3.1. Policiklinių aromatinių junginių pasiskirstymas laike ir erdvėje

3.1.1. Pearson'o koreliacijos

Atlikus Pearson'o koreliacijos analizę tarp skirtingų PAA Vilniaus Žirmūnų stotyje buvo nustatyta, kad tarp šių junginių koncentracijų koreliacijos svyravo nuo vidutinės teigiamos iki stiprios teigiamos (3.1 pav., A). Vidutinė teigiama koreliacija nustatyta tarp dibenzo(a,h)antraceno ir benzo(a)pireno (0,763), benzo(a)antraceno (0,793), benzo(k)fluoranteno (0,771) ir indeno(1,2,3-c,d)pireno (0,778) koncentracijų. Šios koreliacijos buvo statistiškai svarbios esant 0,010 reikšmingumo lygiui. Stipriausia koreliacija nustatyta tarp benzo(b)fluoranteno ir benzo(k)fluoranteno koncentracijų, koreliacijos koeficientas siekė 0,970.

Kauno Petrašiūnų stotyje koreliacijos, kaip ir Vilniaus Žirmūnų stotyje, kito nuo vidutinės teigiamos iki stiprios teigiamos (visos koreliacijos statistiškai svarbios) (3.1 pav., B). Vidutinė teigiama koreliacija buvo nustatyta tarp DBahA ir BkF (0,772) koncentracijų. Tarp likusių tirtų junginių koncentracijų buvo nustatyta stipri teigiama koreliacija. Stipriausia koreliacija pasižymėjo BbF ir BkF (0,936) koncentracijos.

Klaipėdos Centro oro kokybės matavimo stotyje, PAA koreliacijos svyravo nuo silpnos teigiamos iki stiprios teigiamos (statistiškai svarbios esant 0,010 reikšmingumo lygiui) (3.1 pav., C). Silpna teigiama koreliacija buvo nustatyta tarp DBahA ir IP (0,559) koncentracijų. Stipriausia teigiama koreliacija, kaip ir prieš tai aptartose oro kokybės matavimo stotyse, buvo tarp BbF ir BkF koncentracijų ir atitinkamai siekė 0,958.

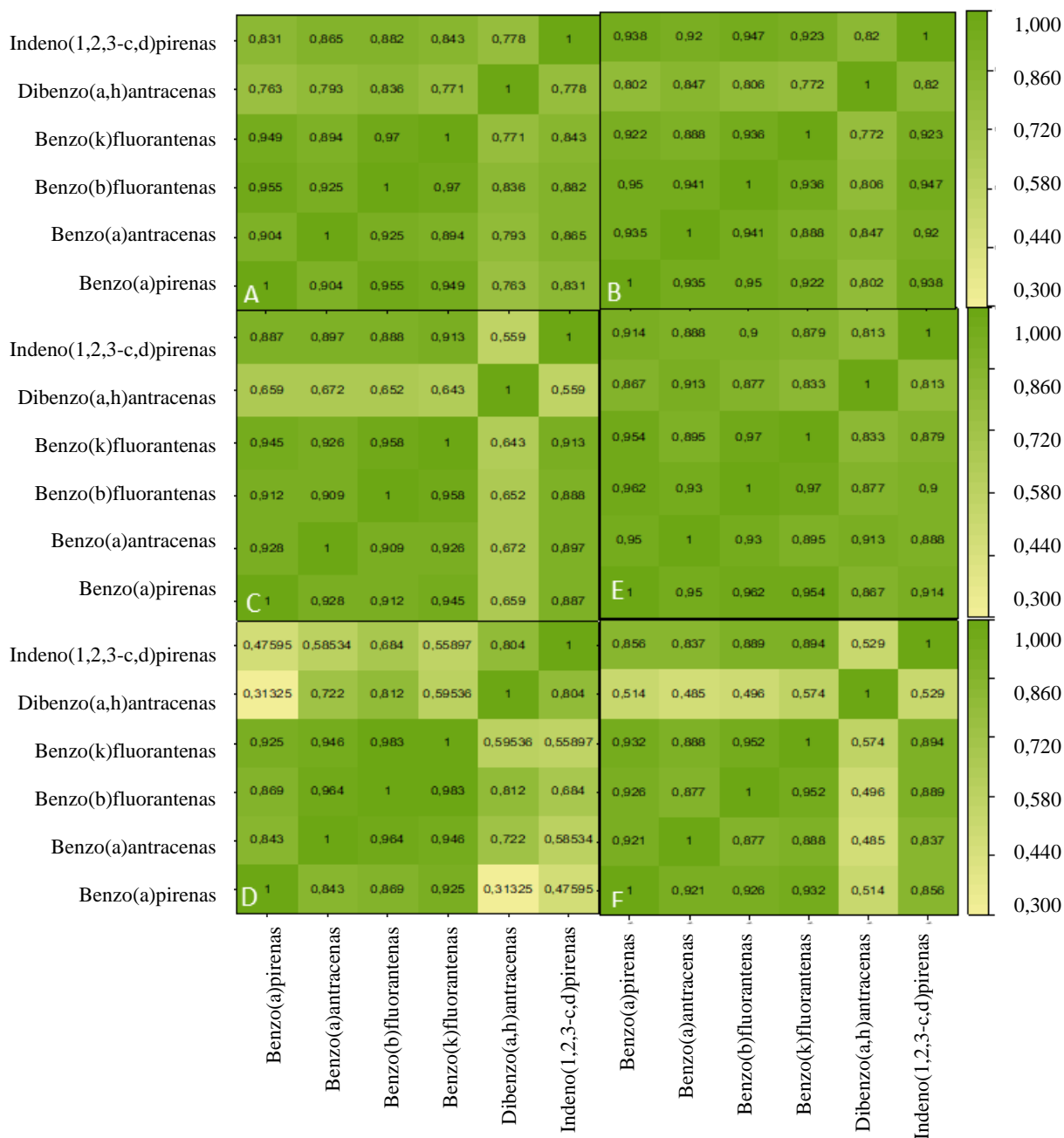
Šiaulių oro kokybės stotyje tarp visų tirtų PAA koncentracijų buvo nustatyta stipri teigiama koreliacija (3.1 pav., D). Iš jų silpniausia buvo tarp DBahA ir IP (0,813), o stipriausia tarp BbF ir BkF (0,970) koncentracijų.

Panevėžio oro kokybės stotyje koncentracijų koreliacijos svyravo nuo labai silpnos teigiamos iki stiprios teigiamos (3.1 pav., E). Silpniausia koreliacija nustatyta tarp DBahA ir BaP (0,313) koncentracijų, tačiau ji statistiškai nereikšminga ($p = 0,450$). Statistiškai reikšmingos (esant 0,010 reikšmingumo lygiui) stiprios teigiamos koreliacijos buvo nustatytos tarp BaP ir BaA (0,843), BbF (0,869), BkF (0,925), tarp BaA ir BbF (0,964), BkF (0,946), bei tarp BbF ir BkF (0,983) koncentracijų. Kitos nustatytos koreliacijos buvo statistiškai reikšmingos ($p < 0,050$) – tarp DBahA ir BaA (0,722), BbF (0,812), IP (0,804), bei tarp IP ir BbF (0,684). Likusios PAA koncentracijų koreliacijos buvo statistiškai nereikšmingos.

Iš šių rezultatų matoma, kad stipriausios koreliacijos visose oro kokybės stebėjimo stotyse buvo tarp BbF ir BkF, o silpniausios tarp DBahA ir kitų tirtų PAA koncentracijų. Didžiausios koreliacijos vertės nustatytos Šiaulių oro kokybės matavimo stotyje, šiek tiek mažesnės – Kauno Petrašiūnų stotyje. Vilniaus Žirmūnų ir Klaipėdos Centro stotyse nustatytos Pearson'o koreliacijos vertės buvo mažesnės nei analizuotoje Kauno oro kokybės stebėjimo stotyje. Panevėžio stotyje nustatytos koreliacijos buvo silpnos, o dalis jų buvo statistiškai nereikšmingos, tai galėjo nulemti tai, kad buvo analizuojama tik vienų stebėjimo metų (2007 metų) duomenų imtis.

Foninėje Aukštaitijos stotyje nustatytos koreliacijų tendencijos (3.1 pav., F) atspindėjo didžiųjų miestų stotyse nustatytas tendencijas – silpniausios koreliacijos nustatytos tarp DBahA ir kitų tirtų

PAA (0,485–0,574), o stipriausia koreliacijos vertė buvo tarp BbF ir BkF (0,952) koncentracijų. Šios koreliacijos statistiškai reikšmingos ($p < 0,010$).



3.1 pav. Tirtų PAA Pearson'o koreliacijos koeficientų matrica oro kokybės matavimo stotyse (A – Vilnius; Žirmūnai; B – Kaunas, Petrašiūnai; C – Klaipėda, Centras; D – Šiauliai; E – Panevėžys; F – Aukštaitija (foninė))

Visose stotyse stiprios koreliacijos tarp BbF ir BkF koncentracijų gali identifikuoti panašius taršos šaltinius esančius skirtingose miestuose. Silpnesnę koreliaciją tarp DBaH ir kitų tirtų PAA galėjo lemti mažesnis šio junginio reaktyvumas, lyginant su kitais PAA [73].

Naudojant Pearson'o koreliacijos koeficientą buvo įvertinta koreliacija tarp tirtų PAA skirtingose oro kokybės matavimo stotyse (3.2 pav.). Visose tirtose oro kokybės stotyse BaP koncentracijų koreliacijos kito nuo vidutinės iki stiprios teigiamos. Stipriausios BaP koreliacijos buvo nustatytos tarp transporto tipo stočių. Koreliacijos statistiškai reikšmingos ($p = 0,000$). Stipriausia koreliacija

nustatyta tarp Klaipėdos Centro ir Šiaulių oro kokybės matavimo stočių (0,887). Silpniausias BaP koncentracijos koreliacijos koeficientas nustatytas tarp Panevėžio ir Klaipėdos Centro stočių (0,639). Stiprios BaP koreliacijos tarp tirtų transporto tipo oro kokybės matavimo stočių galėjo būti siejamos su panašiais taršos šaliniais. Panevėžio stotis yra miesto foninė stotis, todėl silpnesnius koreliacijos koeficientus galėjo lemti mažesnis transporto srauto intensyvumas, bei tai, kad šioje stotyje buvo surinkti tik 2007 metų PAA koncentracijų duomenys.

BaA koncentracijų koreliacijos tirtose stotyse svyravo nuo silpnos teigiamos iki stiprios teigiamos. Stiprios teigiamos BaA koncentracijų koreliacijos buvo nustatytos tarp Šiaulių ir Vilniaus Žirmūnų (0,837), Kauno Petrašiūnų (0,865), Klaipėdos Centro (0,871) ir Panevėžio (0,852) oro kokybės stočių. Šie rezultatai buvo reikšmingi esant ($p < 0,010$). Stipriausia teigiama BaA koncentracijų koreliacija buvo nustatyta tarp Vilniaus Žirmūnų ir Kauno Petrašiūnų oro kokybės matavimo stočių (0,876). Silpna teigiama BaA koncentracijų koreliacija buvo nustatyta tarp Kauno Petrašiūnų ir Panevėžio stočių (0,594), o statistinis reikšmingumas siekė 0,041. Geras ir stiprias teigiamas BaA koncentracijų koreliacijas galėjo lemti bendri taršos šaliniai (transportas, panašaus tipo kuro deginimas šildymo sezonais).

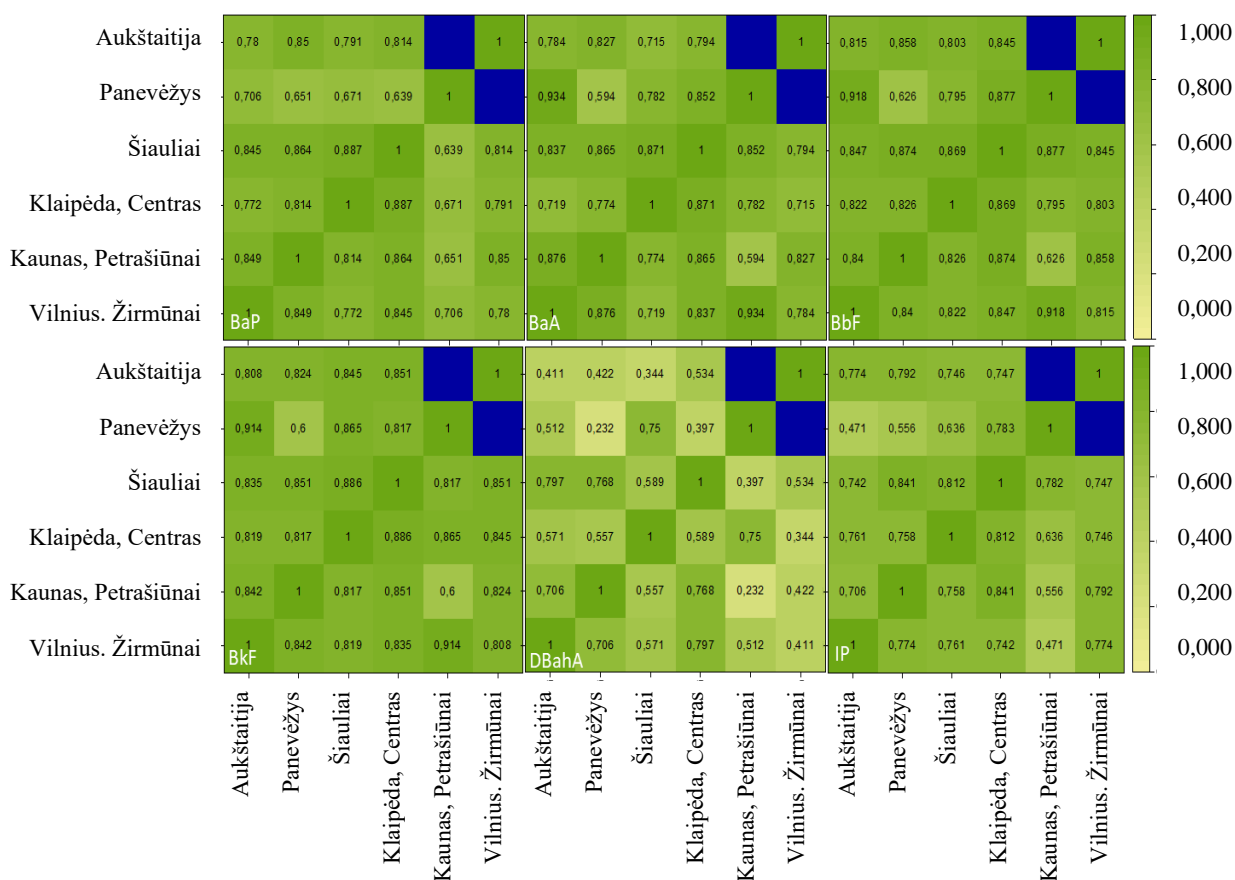
Tirtose Lietuvos oro kokybės stotyse BbF koncentracijų koreliacijos kito nuo vidutinės teigiamos iki stiprios teigiamos. Transporto tipo stotyse nustatytos stiprios teigiamos koreliacijos, kurios buvo statiškai reikšmingos ($p = 0,000$). Stipriausia koreliacija nustatyta tarp Kauno Petrašiūnų ir Šiaulių stotyse nustatytų BbF koncentracijų (0,874). Transporto tipo stotyse silpniausia koreliacija nustatyta tarp Vilniaus ir Klaipėdos oro kokybės matavimo stočių BbF koncentracijų (0,822). Tarp Panevėžio miesto foninės stoties ir Vilniaus Žirmūnų stoties nustatyta stipriausia teigiama koreliacija (0,918), ir ji buvo statistiškai reikšminga. Silpniausia koreliacija nustatyta tarp Panevėžio ir Kauno Petrašiūnų oro kokybės matavimo stočių (0,626). Koreliacija statiškai reikšminga $p < 0,050$.

BkF koncentracijų koreliacijos tirtose šešiose Lietuvos oro kokybės stotyse kito nuo vidutinės teigiamos iki stiprios teigiamos. Visose tirtose stotyse stipriausia koreliacija nustatyta tarp Panevėžio ir Vilniaus Žirmūnų stočių (0,914). Ši koreliacija buvo statistiškai reikšminga (0,000). Vidutinė teigiama BkF koncentracijų koreliacija buvo nustatyta tarp Panevėžio ir Kauno Petrašiūnų oro kokybės matavimo stočių (0,600), reikšminga $p < 0,050$. Tarp transporto tipo stočių stipriausia BkF koncentracijų koreliacija buvo tarp Klaipėdos Centro ir Šiaulių stočių (0,886), o silpnesnės tarp Klaipėdos Centro ir Kauno Petrašiūnų (0,817), Vilniaus Žirmūnų (0,819) oro kokybės matavimo stočių.

Tirtose oro kokybės matavimo stotyse DBahA koncentracijų koreliacijos kito nuo silpnos teigiamos iki vidutinės teigiamos. Vidutinė teigiama koreliacija nustatyta tarp Vilniaus Žirmūnų ir Šiaulių stočių (0,797), bei tarp Kauno Petrašiūnų stočių (0,706) ir tarp Kauno Petrašiūnų, ir Šiaulių oro kokybės matavimo stočių (0,768). Transporto tipo stotyse silpna DBahA koncentracijų koreliacija nustatyta tarp Klaipėdos Centro ir Kauno Petrašiūnų (0,557) bei Vilniaus Žirmūnų stočių (0,571). Šios koreliacijos statistiškai reikšmingos $p < 0,010$. Visose tirtose stotyse silpna teigiama koreliacija buvo nustatyta tarp Panevėžio ir Kauno Petrašiūnų stočių (0,232), tačiau ši koreliacija buvo statistiškai nereikšminga.

IP koncentracijų koreliacijos tirtose stotyse kito nuo silpnos teigiamos iki stiprios teigiamos. Silpnos teigiamos koreliacijos tarp Panevėžio ir Vilniaus Žirmūnų (0,471), Kauno Petrašiūnų (0,556) stočių buvo statistiškai nereikšmingos ($p > 0,050$). Stipri teigiama koreliacija buvo nustatyta tarp Kauno

Petrašiūnų ir Šiaulių oro kokybės stotyse nustatytų IP koncentracijų (0,841). Tirtose oro kokybės stotyse silpniausia vidutinė teigiama IP koncentracijų koreliacija, kuri buvo statistiškai reikšminga ($p < 0,050$), nustatyta tarp Panevėžio miesto foninės ir Klaipėdos Centro oro kokybės matavimo stočių (0,636).



3.2 pav. Individualių PAA junginių Pearson'o koreliacijos koeficientų matrica skirtingose oro kokybės matavimo stotyse

Tarp foninės Aukštaitijos stoties ir kitų tirtų stočių BaP koncentracijos koreliacijos svyravo nuo vidutinės teigiamos iki stiprios teigiamos, ir buvo statistiškai reikšmingos. BaA koncentracijų koreliacijos svyravo nuo vidutinės teigiamos iki stiprios teigiamos. Stipri teigiama BaA koncentracijų koreliacija buvo nustatyta tarp foninės ir Kauno Petrašiūnų stoties (0,827). Foninėje stotyje BbF koncentracijų koreliacijos buvo stiprios teigiamos. Stipriausia teigiama koreliacija buvo nustatyta tarp Aukštaitijos ir Kauno Petrašiūnų stoties (0,858), silpnesnė koreliacija pastebėta su Klaipėdos Centro stotimi (0,803). BkF koncentracijos koreliacijos buvo stiprios teigiamos. DBahA koncentracijų koreliacijos atspindėjo transporto ir miesto foninės stoties koncentracijų korelicijų kitimus ir kito nuo labai silpnos teigiamos iki silpnos teigiamos. Labai silpna teigiama DBahA koncentracijų koreliacija nustatyta tarp Aukštaitijos ir Klaipėdos Centro stočių (0,344). Stipriausia vidutinė teigiama koreliacija nustatyta tarp Aukštaitijos ir Šiaulių oro kokybės matavimo stotyse nustatytų DBahA koncentracijų (0,534). Aukštaitijos stotyje nustatytos IP koncentracijų koreliacijos buvo vidutinės teigiamos su visomis tirtomis oro kokybės stotimis. Iš jų stipriausia koreliacija buvo su Kauno Petrašiūnų stotimi (0,792), o silpnesnė su Klaipėdos stotimi (0,746). Koreliacijos koeficientas tarp Aukštaitijos ir Panevėžio stočių negalėjo būti įvertintas dėl to, kad buvo turimi 2007 metų Panevėžio stoties duomenys, o Aukštaitijos stoties duomenys pradėti rinkti nuo 2009 metų

vasario mėnesio. Tokius rezultatus foninėje stotyje galėjo lemti tolimosios pernašos. Koreliacijos koeficientų vertės nepriklauso nuo naudojamų bandinių matavimo metodų tirtose oro kokybės stotyse.

Įvertinus tirtų PAA koncentracijų koreliacijos koeficientus nustatyta, kad stipresnės koreliacijos vyrauja tarp transporto tipo stočių (Vilniaus Žirmūnų, Kauno Petrašiūnų, Klaipėdos Centro, Šiaulių). Toks pasiskirstymas gali atspindėti panašius taršos šaltinius – transportą, pramonės veiklą. Šie miestai yra vieni didžiausių Lietuvoje ir juose eismo intensyvumas yra didelis, todėl transportas reikšmingai prisideda prie PAA koncentracijų šiose stotyse. Panevėžio miesto foninėje stotyje nustatytos silpnesnės ir ne visada statistiškai reikšmingos PAA koncentracijų koreliacijos. Tai gali būti siejama su ribotu duomenų kiekiu (turimi tik 2007 metų Panevėžio oro kokybės stoties duomenys) ir mažesnio transporto srauto įtaka. Iš tirtų PAA silpniausios koreliacijos buvo nustatytos vertinant DBahA ir IP, lyginant su kitais tirtais PAA. Tai galėjo lemti mažesnis šių dviejų PAA reaktyvumas, lyginant su kitais PAA [73]. Foninės Aukštaitijos stoties vidutinės teigiamos ir stiprios koreliacijos rodo, kad net nuošaliuose vietovėse stebima panaši PAA taršos dinamika dėl vyraujančių tolimųjų pernašų. Dėl duomenų laikotarpio neatitikimo, negalima daryti išvadų apie Panevėžio ir Aukštaitijos stočių ryšį.

3.1.2. Procentilių dinamika

Vertinant procentilių dinamiką tirtose stotyse (3.3 pav.), buvo nustatyta, kad Vilniaus Žirmūnų stotyje BaP koncentracijų pikai buvo pasiekti 2012 ir 2016 metais. BaA ir BbF koncentracijų pagrindiniai pikai buvo nustatyti 2012 ir 2016 metais. BkF didžiausios koncentracijų vertės buvo pasiektos 2012 metais. Vertinat DBahA koncentracijų kitimus, padidėjusios vertės nustatytos 2014 ir 2016 metais. IP koncentracijų padidėjimai buvo stebėti 2010, 2014 metais.

2010 ir 2012 metų PAA koncentracijų augimą galėjo įtakoti padidėjęs kritulių kiekis, kas lėmė didesnę aplinkos drėgmę. 2010 birželio mėnesį Lietuvoje buvo užfiksuotas kritulių rekordas – per 2 valandų iškrito 78 mm kritulių. 2012 metais šalyje per 1 valandą iškrito 45 mm kritulių [74]. 2014 metų PAA koncentracijų pikai Vilniaus stotyje galėjo būti siejami su padidėjusiu gaisrų skaičiumi Vilniaus mieste – tais metais buvo užfiksuoti 1771 gaisrai. Tai buvo didžiausias gaisringumas nuo 2013 iki 2023 metų [75]. 2016 metų PAA koncentracijų didėjimas galėjo būti siejamas su išaugusiu turizmu [76].

Kauno Petrašiūnų stotyje nustatyti BaP koncentracijų augimai 2009, 2012, 2013 ir 2016 ir 2019 metais. BaA koncentracijų pikai nustatyti 2010, 2012, 2016, 2019 metais. Analizuojant BbF koncentracijų dinamiką nustatyti padidėjimai buvo stebimi 2012, 2016 metais. BkF koncentracijų augimas buvo stebėtas 2010 ir 2012 metais. Ištyrus DBahA dinamiką nustatyti pikai buvo stebimi 2013 ir 2016 metais. 2013 ir 2016 metais stebėti IP koncentracijos pikai.

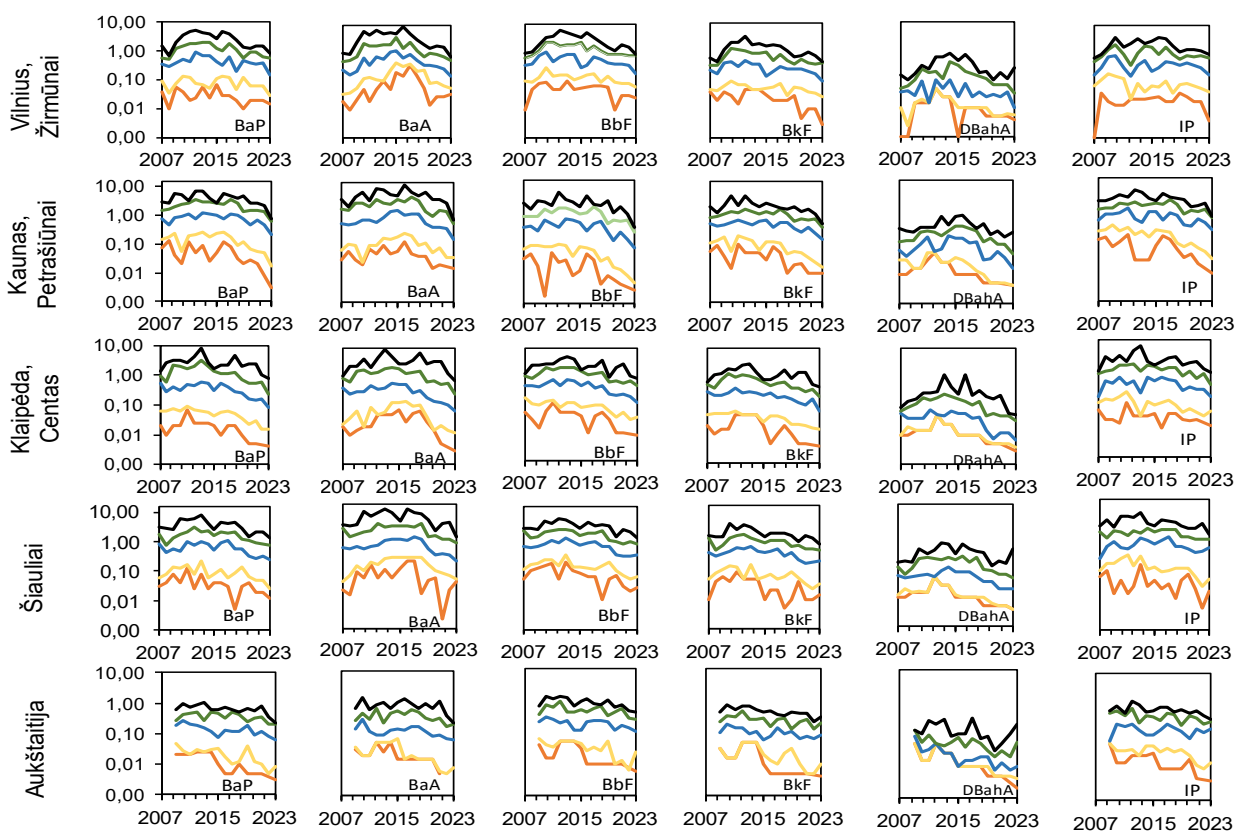
2009 m. Kauno mieste buvo surengtas Europos Atletikos iki 23 metų čempionatas, padidėjęs transporto kiekis dėl renginio, galėjo prisidėti prie PAA koncentracijų padidėjimo [77]. 2010, 2012, 2016 metais Kauno mieste buvo nustatytas didesnis drėgmės kiekis ore, lyginant su kitais tirtais metais, dėl tais metais iškritusių rekordinių kritulių kiekio. 2019 metų PAA koncentracijų didėjimą galėjo lemti Vilniaus oro uosto uždarymas, dėl šios priežasties skrydžiai buvo nukreipiami per Kauno oro uostą, o keleivių skaičius 2019 metais buvo 15 % didesnis nei 2018 metais [78].

Klaipėdos centro stotyje analizuojant BaP procentilių dinamiką buvo nustatytas koncentracijų didėjimas 2013 ir 2018 metais. Tokia pati tendencija buvo stebima ir analizuojant BaA

koncentracijas. BbF ir BkF koncentracijų padidėjimai buvo stebimi 2013, 2018, bei 2021 metais. DBahA pikai nustatyti 2013 ir 2016 metais. IP, kaip ir BaP bei BaA atvejais, koncentracijų pikai nustatyti 2013 ir 2018 metais.

2018 metais buvos pastebėtas padidėjęs gaisringumas – Klaipėdos mieste 26 514 gaisrai teko 10 000 tūkstančių gyventojų, didžioji dalis šių gaisrų kilo atvirose teritorijose [79]. 2021 metais buvo pastebėtas 10 % išaugęs krovinių kiekis Klaipėdos uoste, lyginant su 2020 metais. Konteinerinių krovinių kiekis 2021 metais, lyginant su 2020, išaugo 8 %, ro-ro krovinių – 14 % (didžiausias ro-ro krovinių kiekis nuo 1999 iki 2023), šaldytuvo tipo krovinių – 17 % [81].

Šiaulių oro kokybės matavimo stotyje nustatyti BaP ir IP koncentracijų pikai buvo pasiekti 2013 metais. BaA padidėjimai buvo nustatyti 2010, 2013 ir 2016 metais, tokia pati procentilių dinamikos tendencija buvo stebėta ir su BbF, DBahA koncentracijomis. BkF koncentracijų maksimalios vertės buvo stebėtos 2010 ir 2012 metais.



3.3 pav. Procentilių dinamika tirtose oro kokybės stotyse

2010, 2012 metų PAA koncentracijų padidėjimas gali būti siejamas su padidėjusia drėgme aplinkos ore, dėl iškritusių rekordinių kritulių kiekio.

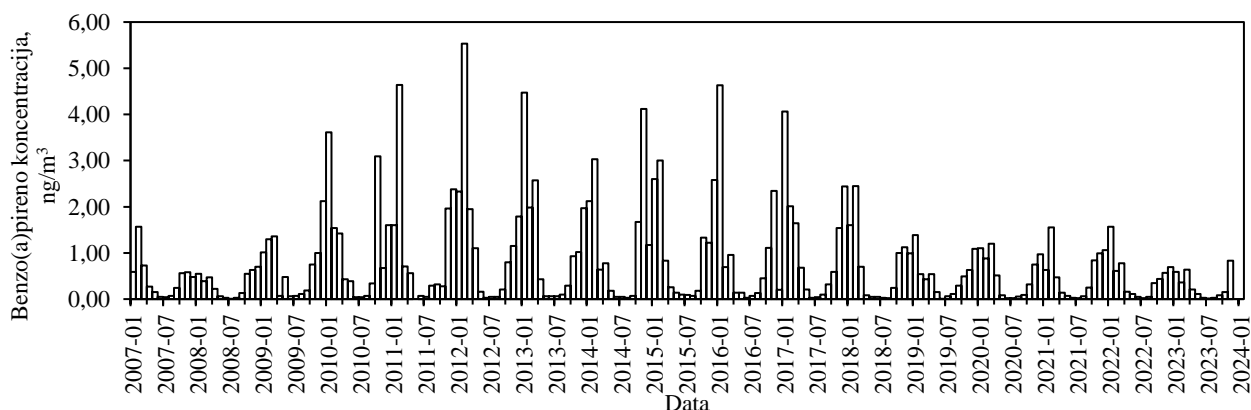
Visose tirtose oro kokybės stotyse 2015 ir 2020 metais buvo stebėti PAA koncentracijų sumažėjimai (2015 metais Vilniaus Žirmūnų stotyje IP, Kauno Petrašiūnų stotyje BkF, DBahA koncentracijų sumažėjimas buvo mažiau išreikštas). 2015 metų PAA koncentracijų sumažėjimą galima sieti su nustatytomis baudomis už alyvos atliekų deginimą nesilaikant aplinkosauginių reikalavimų, didesnės netinkamų eksploatuoti transporto priemonių kontrolės [80]. 2020 metų PAA koncentracijų sumažėjimą galima sieti su griežtais karantino ribojimais, įvestais dėl COVID-19 pandemijos. Dėl šių ribojimų buvo reikšmingai sumažėjęs eismo intensyvumas.

Foninėje Aukštaitijos stotyje atsispindi panašios tendencijos, kaip ir tirtose transporto tipo stotyse. BaP, BaA koncentracijų padidėjimai buvo stebimi 2010, 2013, 2016, 2021 metais. BbF koncentracijų padidėjimai buvo nustatyti 2010, 2016, 2019 metais. BkF ir IP procentilių dinamikos pikai stebėti 2010, 2012 metais. DBahA koncentracijų maksimumai buvo nustatyti 2011, 2013, 2017 ir 2023 metais. Tokių rezultatų atsikartojamumą galima sieti su vyraujančiomis tolimosiomis pernašomis. 2015 metų PAA koncentracijų sumažėjimo nebuvo pastebėta.

Įvertinus PAA koncentracijų procentilių dinamiką skirtingose Lietuvos oro kokybės stebėjimo stotyse nustatyta, kad PAA koncentracijos kito aiškiais pikais tam tikrais laikotarpiais. Koncentracijų padidėjimai dažnai galėjo būti siejami su padidėjusiu kritulių kiekiu, gaisrais ar išaugusiu transporto srautu. PAA koncentracijų konkrečių pikų analizė parodė regioninius skirtumus. 2015 metais pastebėtas koncentracijų mažėjimas parodė teisės aktų efektyvumą, prisidedant prie oro taršos mažinimo. 2020 metų PAA koncentracijų sumažėjimas atskleidžia transporto intensyvumo pokyčio įtaką koncentracijų kitimui. Regioniniai pasiskirstymai rodo, kad taršos valdymui reikalingi regioniniai valdymo planai ir nuolatinis oro kokybės stebėjimas.

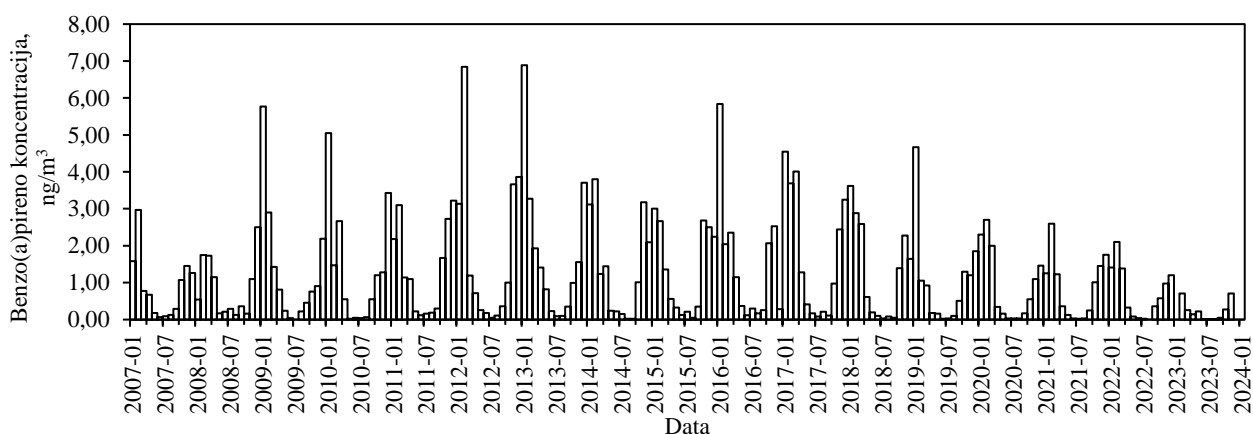
3.1.3. Sezoniškumo įvertinimas

Išanalizavus 2007–2024 metų BaP koncentracijų duomenis Vilniaus Žirmūnų oro kokybės matavimo stotyje, galima išskirti ryškų sezoninį koncentracijų svyravimą (3.4 pav.). Koncentracijų svyravimai parodo padidėjimus ir nuosmukius atitinkamai šaltuoju (lapkritis, gruodis, sausis, vasaris, kovas) ir šiltuoju sezonais (gegužė, birželis, liepa, rugpjūtis, rugsėjis). Šioje oro kokybės stotyje BaP koncentracijos šaltuoju sezonu buvo 65,86–90 % didesnės nei šiltuoju sezonu. Mažiausias 65,86 % sezoninis skirtumas nustatytas 2010 metais, o didžiausias 2020 metais. Per visą 2007–2023 metų stebėjimo laikotarpį šaltaisiais mėnesiais BaP koncentracijos buvo 84,22 % didesnės nei šiltais mėnesiais. BaA koncentracijos per visą stebėjimo laikotarpį šaltuoju sezonu buvo didesnės daugiau nei 82 %, lyginant su šiltais mėnesiais. 2009 metais buvo pastebėtas mažiausias sezoninis koncentracijų skirtumas – 71,96 %, o 2012 metais didžiausias BaA koncentracijų sezoninis skirtumas (92,49 %). BbF koncentracijų didžiausias sezoninis skirtumas buvo nustatytas 2012 metais (90,82 %), o mažiausias 2010 metais (50,29 %). 2007–2023 metais šaltuoju periodu BbF koncentracijos vidutiniškai buvo 81,96 % didesnės nei šiltuoju sezonu. 2009 metais BkF sezoninis vidutinių koncentracijų skirtumas siekė 64,47 %. 2012 metais šis skirtumas buvo išaugęs iki 91,19 %. Per visą matavimo laikotarpį vidutinis sezoninis koncentracijų skirtumas buvo 83,52 %. 2007–2023 metais IP koncentracijos vidutiniškai buvo 79,05 % didesnės šaltuoju laikotarpiu, lyginant su šiltuoju (žr. 2 priedą, A)



3.4 pav. Benzo(a)pireno koncentracijų pokyčiai Vilniaus Žirmūnų stotyje 2007–2023 metais

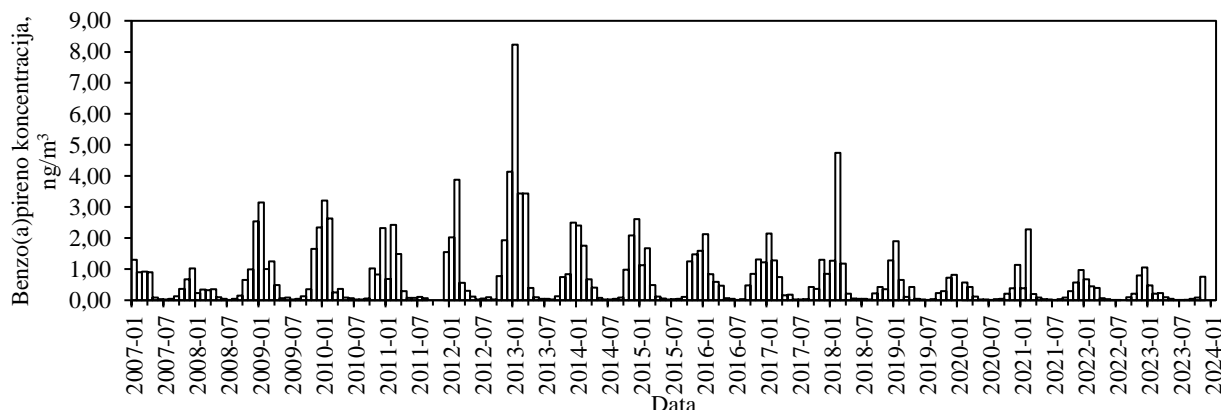
Kauno Petrašiūnų oro kokybės stotyje išanalizavus tirtų PAA koncentracijas taip pat buvo pastebėtas sezoninis pasiskirstymas (žr. 2 priedą, B). Įvertinus vidutines šiltojo ir šaltojo sezono koncentracijas buvo nustatyta, kad 2015 metais tarp skirtingų sezonų buvo mažiausias BaP koncentracijų skirtumas – 74,59 %. 2020 metais nustatytas didžiausias sezoninis BaP koncentracijų skirtumas, kuris siekė net 91,94 %. Vidutiniškai BaP koncentracijos buvo 86,24 % didesnės per visą tyrimo laikotarpį (3.5 pav.). 2015 metais, kaip ir BaP atveju, BaA koncentracijų sezoninis skirtumas buvo mažiausias – šaltuoju periodu koncentracijos buvo 83,25 % didesnės nei šaltuoju. 2007–2023 metais vidutiniškai žiemos laikotarpiu BaA koncentracijos buvo 90,63 % didesnės nei vasaros mėnesiais. BbF koncentracijos šaltuoju sezonu, per tyrimo laikotarpį, buvo 82,88 % didesnės nei šiltuoju sezonu. 2010 metais nustatytas mažiausias koncentracijų skirtumas tarp sezonų (72,16 %), o 2022 metais didžiausias skirtumas tarp sezonų (89,74 %). BkF koncentracijų mažiausias sezoninis skirtumas buvo nustatytas 2015 metais (56,23 %), o 2022 nustatytas didžiausias koncentracijų skirtumas tarp šiltojo ir šaltojo sezonų. Visu matavimo laikotarpiu BkF koncentracijos šaltaisiais sezonais buvo 83,16 % didesnės nei šiltaisiais mėnesiais. DBahA vidutinės šaltojo periodo koncentracijos 2007–2023 metais buvo didesnės, nei šiltuoju periodu išmatuotos koncentracijos (80,78 %). IP koncentracijos, išmatuotos šaltaisiais mėnesiais, taip pat buvo didesnės nei išmatuotos šiltaisiais mėnesiais (80,24 %). 2007 metais buvo nustatytas mažiausias vidutinių IP koncentracijų skirtumas tarp šiltojo ir šaltojo periodo (38,94 %), o 2022 metais nustatytas didžiausias koncentracijų skirtumas (88,25 %).



3.5 pav. Benzo(a)pireno koncentracijų pokyčiai Kauno Petrašiūnų stotyje 2007–2023 metais

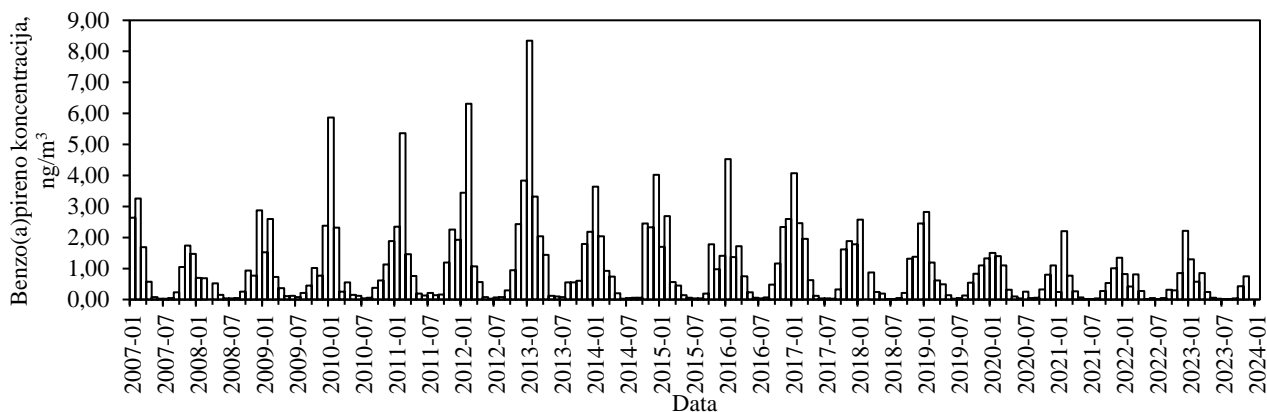
Klaipėdos Centro oro kokybės stotyje, kaip ir prieš tai aptartose oro kokybės stotyse, buvo stebimas sezoninis PAA koncentracijų kitimas (žr. 2 priedą, C). Vidutinės BaP koncentracijos per visą tyrimo laikotarpį šaltuoju periodu buvo didesnės, lyginant su šiltuoju periodu, 90,13 % (3.6 pav.). 2007–2023 metų laikotarpyje BaA vidutinės žiemos koncentracijos buvo 92,07 % didesnės, nei išmatuotos šiltuoju periodu. 2008 ir 2013 metais, atitinkamai buvo nustatyti mažiausi ir didžiausi koncentracijų skirtumai tarp skirtingų sezonų (79,86 % ir 96,84 %). Duomenų rinkimo laikotarpiu apskaičiuavus vidutines visų šaltųjų sezonų BbF koncentracijų vertes buvo nustatyta, kad jos buvo 87,08 % didesnės, nei šiltųjų sezonų vertės. BkF sezoninių koncentracijų analizės rezultatai buvo labai artimi BbF koncentracijų analizės rezultatams. Tyrimo laikotarpiu šaltuoju periodu BkF koncentracijos buvo 87,99 % didesnės nei šiltuoju periodu. 2012 metais nustatyta, kad DBahA vidutinės šaltojo periodo vertės buvo 59,18 % didesnės nei tų metų šiltuoju periodu. 2017 metais to paties PAA vidutinės šaltojo periodo vertės buvo 95,23% didesnės nei tų pačių metų šiltųjų mėnesių. Per visą tyrimo laikotarpį DBahA vidutinės šaltųjų mėnesių vertės buvo didesnės, lyginant su šiltųjų mėnesių vertėmis (85,73 %). 2008 metais nustatytas mažiausias IP koncentracijų sezoninis skirtumas (64,16

%), o 2013 metais nustatytas didžiausias koncentracijų sezoninis skirtumas (94,81 %). 2007–2023 metų laikotarpyje IP vidutinės žiemos koncentracijos buvo 85,49 % didesnės, nei išmatuotos šiltuoju periodu.



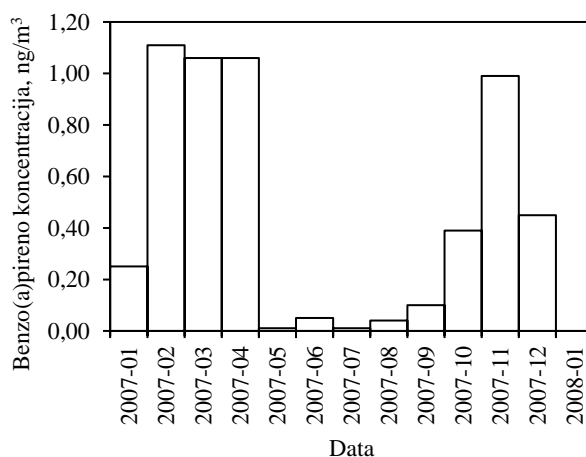
3.6 pav. Benzo(a)pireno koncentracijų pokyčiai Klaipėdos Centro stotyje 2007–2023 metais

Šiaulių oro kokybės stotyje, išanalizavus tirtų PAA koncentracijų pokyčius, buvo pastebėti sezoniniai kitimai (žr. 2 priedą D). BaP koncentracijos, matuotos šaltaisiais mėnesiais, 2007–2023 metų laikotarpyje buvo 86,40 % didesnės, už matuotas šiltaisiais mėnesiais. 2014 metais nustatytas mažiausias koncentracijų skirtumas tarp skirtingų sezonų – šiltaisiais mėnesiais koncentracijos buvo 77,57 % mažesnės nei šaltaisiais sezonai. 2012 nustatytas didžiausias BaP sezoninis koncentracijų skirtumas (3.7 pav.). Duomenų rinkimo laikotarpiu apskaičiavus vidutines visų šaltųjų sezonų vertes buvo nustatyta, kad BaA koncentracijos buvo 88,37 % didesnės, nei šiltųjų sezonų vertės. BbF koncentracijos šaltuoju sezonu, per tyrimo laikotarpį, buvo 83,31 % didesnės nei šaltuoju sezonu. 2018 metais nustatytas mažiausias sezoninis koncentracijų skirtumas (66,21 %), o 2012 metais didžiausias koncentracijų skirtumas tarp sezonų (90,15 %). Visu matavimo laikotarpiu BkF koncentracijos šaltaisiais sezonais buvo 84,86 % didesnės nei šiltaisiais mėnesiais. DBaH vidutinės šaltojo periodo koncentracijos 2007–2023 metais buvo didesnės, lyginant su šiltuoju periodu išmatuotomis koncentracijomis (82,72 %). IP koncentracijos, išmatuotos šaltaisiais mėnesiais, taip pat buvo didesnės nei išmatuotos šiltaisiais mėnesiais 2007–2023 metų laikotarpyje (80,56 %). 2007 metais buvo nustatytas mažiausias vidutinių IP koncentracijų skirtumas tarp šiltojo ir šaltojo periodo (52,39 %), o 2023 metais nustatytas didžiausias koncentracijų skirtumas (90,89 %).



3.7 pav. Benzo(a)pireno koncentracijų pokyčiai Šiaulių oro kokybės matavimo stotyje 2007–2023 metais

Išanalizavus Panevėžio miesto foninės stoties PAA koncentracijų duomenis, rinktus tik 2007 metais, buvo stebėtas aiškus sezoninis koncentracijų pasiskirstymas (žr. 2 priedą E). 2007 metais BaP šaltaisiais mėnesiais matuotos koncentracijos buvo 87,60 % didesnės, nei matuotis šiltuoju sezonu (3.8 pav.). Vertinant BaA koncentracijas, gegužės–rugsėjo mėnesiais koncentracijos buvo 93,07 % mažesnės nei lapkričio–kovo mėnesiais. Šaltaisiais mėnesiais išmatuotų BbF koncentracijų vidurkiai buvo 86,47 % didesni, nei išmatuotų šiltaisiais mėnesiais. BkF koncentracijos šiltaisiais duomenų rinkimo mėnesiais buvo 86,40 % mažesnės, nei rinktos šaltaisiais mėnesiais. DBahA 2007 metų vidutinės žiemos koncentracijos 85,71 % buvo aukštesnės, lyginant su vasaros mėnesiais. IP koncentracijos šaltuoju laikotarpiu taip pat buvo aukštesnės (63,89 %).

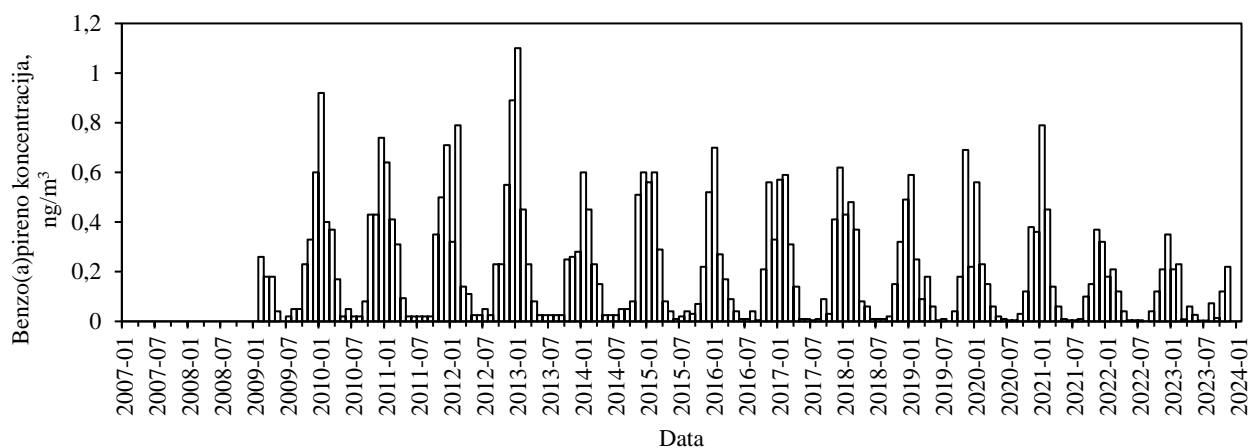


3.8 pav. Benzo(a)pireno koncentracijų pokyčiai Panevėžio oro kokybės matavimo stotyje 2007–2023 metais

Foninėje Aukštaitijos stotyje PAA koncentracijų sezoninės variacijos buvo ryškios visu analizuojamu laikotarpiu (žr. 2 priedą, E). Vidutinės BaP koncentracijos šaltuoju sezonu buvo 64,55–94,53 % didesnės nei šiltuoju sezonu. Per visą 2007–2023 metų stebėjimo laikotarpį šaltaisiais mėnesiais BaP koncentracijos buvo 86,65 % didesnės nei šiltaisiais mėnesiais (3.9 pav.). BaA koncentracijos per visą stebėjimo laikotarpį šaltuoju laikotarpiu buvo didesnės daugiau nei 87,52 %, lyginant su šiltaisiais mėnesiais. 2009 metais buvo pastebėtas mažiausias sezoninis koncentracijų skirtumas – 66 %, o 2020 metais didžiausias BaA koncentracijų sezoninis skirtumas (91,54 %). 2007–2023 metais šaltuoju periodu BbF koncentracijos vidutiniškai buvo 85,31 % didesnės nei šiltuoju sezonu. 2023 metais BkF sezoninis vidutinių koncentracijų skirtumas siekė 54,11 %. 2012 metais šis skirtumas siekė iki 92,84 %. Per visą matavimo laikotarpį vidutinis sezoninis koncentracijų skirtumas buvo 82,65 %. Vidutiniškai visų stebėtų metų DBahA koncentracijų augimas šaltuoju laikotarpiu buvo 62,31 % didesnis nei šiltuoju laikotarpiu. IP koncentracijos, išmatuotos šaltaisiais mėnesiais, taip pat buvo didesnės nei išmatuotos šiltaisiais mėnesiais 2007–2023 metų laikotarpyje (81,97 %).

Iš visų tirtų oro kokybės stočių, Klaipėdos Centro stotyje buvo nustatyti didžiausi tirtų PAA koncentracijų skirtumai šiltuoju ir šaltuoju sezonais. Tai galėjo lemti didesnis kritulių kiekis dėl susidarančių drėgnų oro masių nuo vandenynų. Visose stotyse sezoninės variacijos gali būti siejamos su padidėjusiu būstų šildymu, nes PAA susidaro degimo metu, ir esant nepalankiomis atmosferos sklaidos sąlygomis teršalai neišsisklaido aplinkoje. Šiltuoju sezonu PAA koncentracijų nuosmukį lemia sumažėjęs šildymo poreikis, lengvesnis teršalų išsisklaidymas atmosferoje ir didesnis PAA garavimas nuo filtrų. Mažiausi sezoniniai koncentracijų skirtumai per visus duomenų rinkimo metus

buvo nustatytos foninėje Aukštaitijos stotyje. Ši stotis yra nutolusi nuo taršos šaltinių, o teršalai iš tolimesnių regionų atnešami vykstant tolimosiomis pernašoms.



3.9 pav. Benzo(a)pireno koncentracijų pokyčiai Aukštaitijos oro kokybės matavimo stotyje 2007–2023 metais.

PAA pasiskirstymo analizė tirtose Lietuvos oro kokybės stebėjimo stotyse parodė, kad PAA koncentracijos tarpusavyje yra susijusios ir kinta priklausomai nuo vietinių ir regioninių veiksnių, sezonų. Tyrimo metu pastebėta stipri koreliacija tarp BbF ir BkF, kas rodo panašius taršos šaltinius. PAA koncentracijų dinamika per tirtus metus atskleidžia pokyčius, kuriuos lėmė ekstremalūs orų reiškiniai, pernašos procesai, gaisrai. Foninėje Aukštaitijos stotyje nustatytos PAA koncentracijos buvo mažesnės nei transporto tipo ir miesto foninės tipo oro kokybės stotyse, leidžia daryti išvadą, kad taršos šaltiniai turi mažesnę poveikį nuošalesnėse vietovėse. Centrinėje Lietuvoje nustatytos PAA koncentracijos buvo didesnės nei šiaurės, pietryčių, vakarų regionuose. Tai galėjo lemti tai, kad Kaunas yra vienas didžiausių Lietuvos miestų, per jį eina pagrindiniai šalies keliai, bei yra pastatytas geografinėje dauboje [82], kas apsunkina teršalų išsisklaidymą. PAA koncentracijų ryšys tarp foninės ir kitų tipų stočių rodo vykstančių tolimųjų atmosferos pernašų svarbą. Visose stotyse nustatyti sezoniniai svyravimai leido daryti išvadą, kad PAA koncentracijos šaltuoju sezonu padidėja dėl kūrenimo intensyvumo, o šiltuoju sezonu sumažėja sumažėjus kūrenimo poreikiui, padidėjus PAA dalelių garavimui. Šaltuoju metų laiku taip pat padidėja transporto srautas [83]. Šis padidėjimas labiausiai stebimas nuo rudens pradžios [84]. Dėl nepalakių oro sąlygų gyventojai dažniau renkasi automobilius kaip pagrindinę transporto priemonę. Šaltuoju laikotarpiu degalų sąnaudos išauga apie 10 % dėl sutirštėjusių tepalų, sunkesnio variklio darbo ir tuščio variklio darbo, kuris atliekamas šildant automobilio saloną [85]. Transportas yra vienas pagrindinių PAA susidarymo šaltinių, todėl išaugęs transporto srautas ir sudėtingesnės eksploataavimo sąlygos šaltuoju sezonu taip pat reikšmingai prisideda prie PAA koncentracijų padidėjimo.

PAA sezoninį pasiskirstymą Lenkijoje tyrusi Siudek (2022), kaip ir šiame tyrime, nustatė, kad Σ_{13} PAA koncentracijos vasaros periodu buvo ženkliai mažesnės nei žiemos mėnesiais [86]. Siudek (2022) taip pat nustatė, kad žiemos metu išaugęs anglies deginimas komerciniuose ir gyvenamuosiuose rajonuose reikšmingai prisideda prie PAA koncentracijų augimo. Vasaros sezonu pagrindinis PAA šaltinis buvo transportas ir naftos chemijos pramonė. Chimjarn'as ir kt. (2021) taip pat nustatė Σ_{16} PAA junginių sezoniską kitimą Prancūzijoje, kuris buvo siejamas su būtų šildymu [87]. Yan'o ir kt. (2019) Kinijoje atliktame tyrime buvo nustatytas ne tik PAA koncentracijų sezoninis kitimas, bet ir regioninis pasiskirstymas. Šiaurės Kinijos miestuose policiklinių junginių

koncentracijos buvo didesnės nei pietiniuose miestuose. Šiaurės Kinijos miestuose oro tarša buvo siejama su angies apdorojimo pramone [29]. Yan'o ir kt. (2019) analizės rezultatai skiriasi nuo šiamo tyrime pastebėtų tendencijų. Šiuos skirtumus galėjo lemti tai, kad Šiaulių oro kokybės stotis, kuri reprezentuoja Šiaurės Lietuvą, yra viename mažesnių šalies didmiesčių, kuriame yra mažesni transporto srutai, mažiau išplėtotą pramonės veiklą. Be to, Lietuvos mastu atstumas tarp Šiaurės Lietuvos ir Pietų Lietuvos nėra didelis, lyginant su kitomis valstybėmis, kaip Lenkija ar Kinija. PAA tarša Lietuvoje turi aiškų pasiskirstymą erdvėje ir laike. Pasiskirstymus lemia ir vietiniai, ir regioniniai taršos šaltiniai, oro sąlygos, metų laikai. Norint pagerinti oro kokybę ir sumažinti PAA taršą reikia nuolat stebėti oro kokybę, analizuoti taršos šaltinius ir pritaikyti regioninius ir lokalius valdymo sprendimus.

3.2. Policiklinių aromatinių junginių koncentracijų kitimo tendencijų nustatymas

Mann-Kendall'io testo rezultatai (3.1 lentelė.) atskleidė, kad Vilniaus Žirmūnų stotyje visų tirtų PAA koncentracijos buvo mažėjančios, Z vertės neigiamos, tačiau statistiškai reikšmingai mažėjo tik DBahA koncentracijos (p-vertė = 0,013). BaP, BaA, BbF, BkF ir IP koncentracijų mažėjimai buvo statistiškai nereikšmingi (p-vertės >0,05). Kauno Petrašiūnų stotyje PAA koncentracijos pasižymėjo mažėjančia tendencija (Z vertės < 0). BaP, BbF, BkF, DBahA ir IP koncentracijų mažėjimai buvo statistiškai reikšmingi. BaA koncentracijos mažėjimas Kauno Petrašiūnų stotyje buvo statistiškai nereikšmingas. Klaipėdos Centro oro kokybės matavimo stotyje nustatyta, kad BaP koncentracijos mažėjimas statistiškai reikšmingas (Z vertė < 0, p-vertė = 0,003), BaA mažėjimo tendencija statistiškai nereikšminga (Z vertė < 0, p-vertė > 0,050), BbF, BkF, DBahA mažėjimai buvo statistiškai reikšmingi. IP koncentracijos mažėjimas, kaip ir Vilniaus Žirmūnų stotyje, buvo statistiškai nereikšmingas (Z-vertė < 0, p-vertė > 0,050). Šiaulių oro kokybės matavimo stotyje tendencijos buvo tokios kaip ir Klaipėdos Centro stotyje. Tirtų PAA koncentracijų mažėjimo tendencijos (Z<0) Panevėžio oro kokybės monitoringo stotyje buvo statistiškai nereikšmingos (p-vertė > 0,050), tačiau reiktų atsižvelgti į tai, jog šios sotes duomenų imtis apėmė tik vienus metus (2007 metus), dėl ko ilgalaikės tendencijos galėjo būti neatsispindėtos. Foninėje Aukštaitijos stotyje Mann-Kendall'io testas taip pat parodė mažėjančias PAA koncentracijų tendencijas. BaP, BaA, BbF, BkF ir DBahA koncentracijų mažėjimas (Z < 0) buvo statistiškai reikšmingas (p-vertės < 0,050), tačiau IP mažėjimas buvo statistiškai nereikšmingas (p-vertė > 0,050).

Atliekant Mann-Kendall'io testą, taip pat buvo įvertintas ir Sen'o nuolydis (3.1 lentelė.) Visose transporto tipo stotyse nuolydžio vertės buvo 0,000, kas reiškia, kad fiksuotas pokyčio tempas yra nulis. Panevėžio miesto foninėje stotyje BaA ir BbF Sen'o nuolydis buvo silpnai neigiami (-0,001), kas rodytų nedidelį šių PAA mažėjimą, tačiau koncentracijų mažėjimas statistiškai nereikšmingas. Foninėje Aukštaitijos stotyje visų PAA Sen'o nuolydis buvo lygus nuliui.

Transporto tipo stotyse (Vilniaus Žirmūnų, Kauno Petrašiūnų, Klaipėdos Centro, Šiaulių stotyse) buvo pastebėtas statistiškai reikšmingas PAA koncentracijų mažėjimas. Vilniaus Žirmūnų stotyje statistiškai reikšmingas buvo tik DBahA mažėjimas. Kauno Petrašiūnų stotyje statistikai reikšmingai mažėjo BaP, BbF, BkF, DBahA ir IP koncentracijos. Klaipėdos Centro ir Šiaulių stotyje reikšmingai mažėjo BaP, BbF, BkF ir DBahA koncentracijos. Panevėžio miesto foninėje oro kokybės matavimo stotyje PAA koncentracijų mažėjimai buvo statistiškai nereikšmingi, tai galėjo lemti mažas turimų duomenų kiekius. Foninėje Aukštaitijos stotyje stebimos reikšmingos PAA (išskyrus IP) koncentracijų tendencijos rodo bendrą teigiamą aplinkos oro kokybės pokytį. Sen'o nuolydžio įvertinimas parodė,

kad PAA fiksuoti pokyčių tempai yra lygūs nuliui, kas galėjo atsitikti dėl duomenyse esančių periodiškai kintančių sumažėjimų ir padidėjimų.

3.1 lentelė. Mann-Kendall'io testo rezultatai skirtingose oro kokybės matavimo stotyse

		Benzo(a) pirenas	Benzo(a) antracenas	Benzo(b) fluorantenas	Benzo(k) fluorantenas	Dibenzo(a,h, antracenas	Indeno(1,2,3- c,d) pirenas
Vilnius, Žirmūnai	Z vertė	-1,359	-0,458	-1,775	-1,788	-2,492	-0,713
	p-vertė	0,174	0,647	0,076	0,074	0,013	0,476
	Sen'o nuolydis	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Kaunas, Petrašiūnai	Z vertė	-2,359	-1,353	-3,259	-3,072	-3,066	-2,793
	p-vertė	0,018	0,176	0,001	0,002	0,002	0,005
	Sen'o nuolydis	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Klaipėda, Centras	Z vertė	-2,962	-1,911	-2,913	-2,770	-4,101	-1,801
	p-vertė	0,003	0,056	0,004	0,006	0,000	0,072
	Sen'o nuolydis	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Šiauliai	Z vertė	-2,296	-1,232	-2,861	-2,701	-2,068	-1,365
	p-vertė	0,022	0,218	0,004	0,007	0,039	0,172
	Sen'o nuolydis	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Panevėžys	Z vertė	-0,207	-0,414	-0,275	-0,344	-0,141	-0,552
	p-vertė	0,836	0,679	0,783	0,730	0,888	0,581
	Sen'o nuolydis	0,000	-0,001	-0,001	0,000	0,000	0,000
Aukštaitija	Z vertė	-2,621	-2,001	-2,339	-2,616	-3,969	-1,587
	p-vertė	0,009	0,045	0,019	0,009	0,000	0,113
	Sen'o nuolydis	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
		– koncentracijų mažėjimo tendencija					
		– statistškai reikšmingos vertės					
		– statistškai nereikšmingos vertės					

PAA duomenys kinta sezoniškai, dėl šios priežasties taip pat buvo atliktas ir sezoninis Mann-Kendall'io testas (3.2 lentelė.). Sezoninio Mann-Kendall'io testas, kaip ir Mann-Kendall'io testas, Vilniaus Žirmūnų stotyje parodė visų tirtų PAA koncentracijų mažėjimo tendenciją ($Z < 0$). Statistiškai reikšmingi buvo BbF, BkF ir DBahA koncentracijų mažėjimai (p -vertė $< 0,050$). Kauno Petrašiūnų, Klaipėdos Centro ir Šiaulių stotyse nustatytas PAA koncentracijų mažėjimas ($Z < 0$). Statistiškai reikšmingi buvo daugumos (išskyrus BaA) PAA mažėjimai. Foninėje Aukštaitijos stotyje tirtų PAA koncentracijų mažėjimai buvo statistškai reikšmingi. Panevėžio stoties duomenys buvo neįvertinti dėl per mažo duomenų kiekio.

3.2 lentelė. Sezoninio Mann-Kendall'io testo rezultatai skirtingose oro kokybės matavimo stotyse

		Benzo(a) pirenas	Benzo(a) antracenas	Benzo(b) fluorantenas	Benzo(k) fluorantenas	Dibenzo(a,h, antracenas	Indeno(1,2,3- c,d) pirenas
Vilnius, Žirmūnai	Z vertė	-0,088	-0,078	-0,168	-0,179	-0,160	-0,106
	p-vertė	0,106	0,148	0,002	0,001	0,004	0,050
	Sen'o nuolydis	-0,003	-0,002	-0,011	-0,005	-0,001	-0,005
Kaunas, Petrašiūnai	Z vertė	-0,200	-0,006	-0,263	-0,274	-0,198	-0,254
	p-vertė	0,000	0,927	0,000	0,000	0,000	0,000
	Sen'o nuolydis	-0,008	-0,006	-0,016	-0,008	-0,001	-0,017
Klaipėda, Centras	Z vertė	-0,336	-0,101	-0,300	-0,329	-0,246	-0,214
	p-vertė	0,000	0,066	0,000	0,000	0,000	0,000
	Sen'o nuolydis	-0,028	0,000	-0,016	-0,007	-0,001	-0,005
Šiauliai	Z vertė	-0,193	-0,005	-0,279	-0,295	-0,150	-0,204
	p-vertė	0,000	0,937	0,000	0,000	0,007	0,000
	Sen'o nuolydis	-0,020	-0,003	-0,014	-0,011	-0,001	-0,010
Aukštaitija	Z vertė	-0,358	-0,286	-0,362	-0,386	-0,397	-0,287
	p-vertė	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	Sen'o nuolydis	-0,006	-0,003	-0,007	-0,005	-0,001	-0,007
	– koncentracijų mažėjimo tendencija						
	– statistškai reikšmingos vertės						
	– statistškai nereikšmingos vertės						

Sen'o nuolydžiai transporto tipo stotyse buvo neigiami, ir labai arti nulio. Šie rezultatai rodo patikimą koncentracijų mažėjimo tendenciją, nors šis pokytis nėra didelis. Tokie rezultatai leidžia suprasti kad nors ir nežymūs pokyčiai, bet jie yra nuoseklūs ir pastovūs per visą tyrimo laikotarpį.

Mann-Kendall'io ir sezoninis Mann-Kendall'io testai yra panašūs, nes padeda nustatyti tendencijas laike, tačiau sezoninis Mann-Kendall'io testas leidžia įvertinti tendencijas atsižvelgiant į reguliarius pokyčius, kurie atsiranda priklausomai nuo metų laikų. Mann-Kendall'io (M-K) testas Vilniaus Žirmūnų stotyje nustatė tik vieno PAA reikšmingą mažėjimą, o kitose transporto tipo stotyse nustatytas daugelio PAA statistškai reikšmingas mažėjimas. Šiose stotyse Sen'o nuolydis buvo lygus nuliui. Sezoninis Mann-Kendall'io (SK) testas parodė panašias tendencijas – tirtose oro kokybės matavimo stotyse nustatytos PAA mažėjimo tendencijos. SK testas transporto tipo stotyse atskleidė daugiau statistškai reikšmingų mažėjimų. Koncentracijų mažėjimą šio tipo stotyse galėjo lemti atnaujinti autobusų parkai, didesnis elektrinių automobilių tinklas [96, 97, 98, 99, 100, 101]. Sen'o nuolydis SK teste buvo neigiamas, bet labai artimas nuliui. M-K ir SK testų rezultatai parodo PAA koncentracijų mažėjimą Lietuvoje, o tai gali būti siejama su teigiamais oro kokybės pokyčiais. SK testas, papildomai įvertindamas sezoninius kitimus, šias tendencijas patvirtina. Statistiškai reikšmingi

pokyčiai gali būti siejami su transporto sektoriaus atnaujinimu, šylančiu klimatu [88], aukštesniais reikalavimais pramonės įmonėms [24, 25].

Lhotka'os ir kt. (2019) Centrinėje Europoje atlikto tyrimo metu naudojant Theil-Sen'o metodą, kuris paremtas Mann-Kendal'io testu nustatė statistškai reikšmingą lėtą BaP ir suminių PAA koncentracijų mažėjimą 2006–2016 metų laikotarpyje. PAA koncentracijų mažėjimas buvo siejamas su pramonės modernizavimu, transporto priemonių atnaujinimu, EURO 5 standartų priėmimu [36]. Šios tendencijos atitinka nustatytas šiame tyrime. Abi šalys yra ES narės, joms galioja visi sąjungos priimti įstatymai vienodai. Liao ir kt. (2020) PAA pokyčių Honkonge analizės metu, naudojant Mann-Kendal'io testą ir Sen'o nuolydį, buvo nustatytos reikšmingos 16 PAA koncentracijų mažėjimo tendencijos. Nustatytas neigiamas Sen'o nuolydis parodė, kad 1998–2016 metų laikotarpyje BaP koncentracijos sumažėjo 78 % [89]. Teršalų mažėjimo tendencija buvo siejama su mažesniu KD išmetimu iš transporto priemonių, mažesniu anglies ir biomasės deginimu. Honkonge nustatytos tendencijos, siejamos su kitimais nustatytais tirtose Lietuvos oro kokybės stotyse, tačiau Lietuvoje PAA koncentracijų mažėjimas tyrimo laikotarpiu buvo ženkliai mažesnis. PAA koncentracijų mažėjimas stebimas ne tik Europoje, bet ir kitose pasaulio šalyse, tačiau jis yra lėtesnis. Remiantis šiais rezultatais galima teigti, kad oro kokybė Lietuvoje gerėja, tačiau reikia priemonių, kurios būtų fokusuotis į pagrindinius taršos šalinius, kad PAA koncentracijų mažėjimas būtų reikšmingesnis. Šios priemonės turėtų koncentruotis į transporto sektorių, būstų šildymą [36].

3.3. Policiklinių aromatinių junginių koncentracijų priklausomybė nuo temperatūros ir drėgmės

3.3.1. Priklausomybė nuo temperatūros

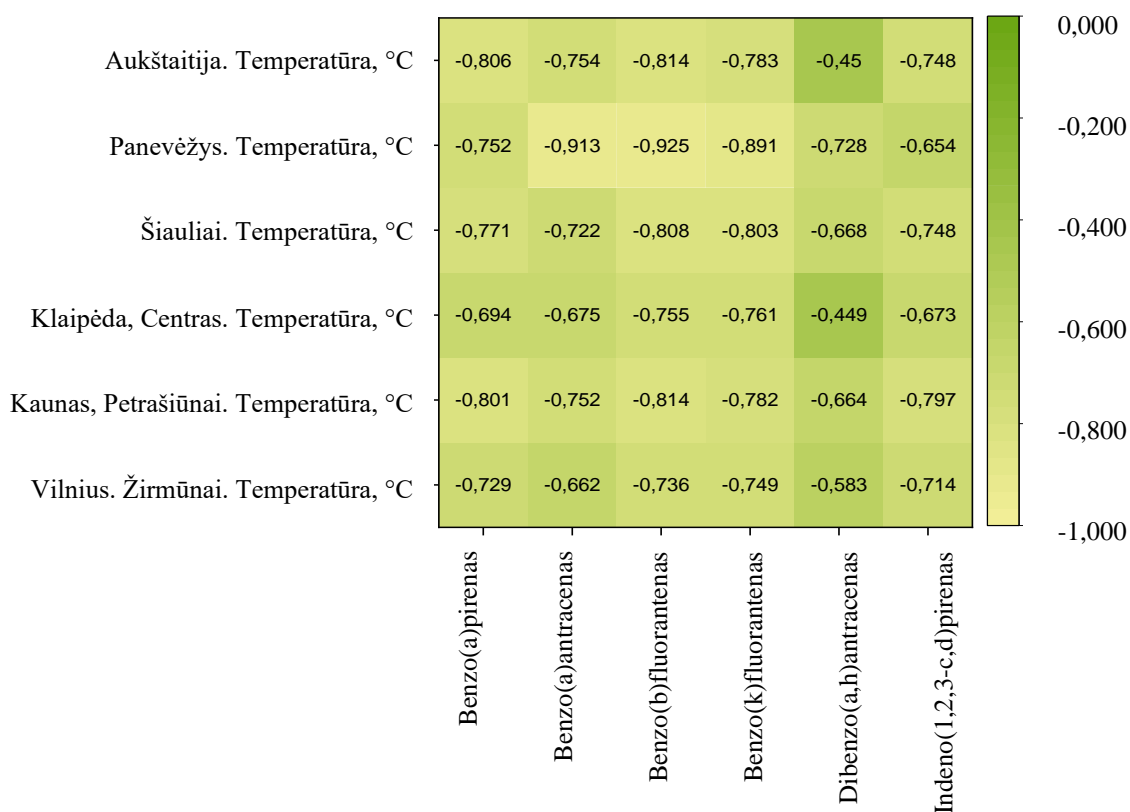
Pearson'o koreliacija

PAA priklausomybės nuo temperatūros įvertinimui buvo naudojama Pearson'o koreliacija (3.10 pav.). Visose oro kokybės stotyse buvo nustatytos neigiamos koreliacijos – didėjant temperatūrai PAA koncentracijos mažėjo.

Vilniaus Žirmūnų oro kokybės stotyje tarp temperatūros ir tirtų PAA nustatytos koreliacijos kito nuo silpnos neigiamos iki vidutinės neigiamos. Vidutinės neigiamos koreliacijos buvo nustatytos tarp temperatūros ir BaP (-0,729), BaA (-0,662), BbF (-0,736), BkF (-0,749) ir IP (-0,714) koncentracijų. DBahA koncentracijos ir temperatūros koreliacija buvo silpna neigiama (-0,583). Kauno Petrašiūnų oro kokybės stotyje PAA ir temperatūros koreliacijos kito nuo vidutinės neigiamos iki stiprios neigiamos. Stiprios neigiamos koreliacijos nustatytos tarp temperatūros ir BaP (-0,801), ir BbF (-0,814) koncentracijų. Silpniausia vidutinė neigiama koreliacija buvo nustatyta tarp DBahA koncentracijos (-0,664) ir temperatūros. Klaipėdos Centro stotyje koreliacijos kito nuo silpnos neigiamos iki vidutinės neigiamos. Silpna neigiama koreliacija buvo nustatyta tarp temperatūros ir DBahA (-0,449) koncentracijų. BkF, BbF, BaP, BaA ir IP koncentracijų koreliacijos buvo vidutinės neigiamos. Šiaulių stotyje nustatytos Pearson'o koreliacijos kito nuo vidutinės iki stiprios neigiamos. Stiprios neigiamos koreliacijos nustatytos tarp temperatūros ir BbF bei BkF koncentracijų (atitinkamai -0,808 ir -0,803). Temperatūros ir BaP, BaA, DBahA bei IP koncentracijų koreliacijos buvo vidutinės neigiamos (atitinkamai siekė -0,771, -0,722, -0,668, -0,748). Panevėžio oro kokybės stotyje nustatytos koreliacijos tarp temperatūros ir tirtų PAA buvo vidutinės neigiamos ir stipriai neigiamos. Stipriai neigiamos koreliacijos nustatytos tarp temperatūros ir BaA (-0,913), BbF (-0,925) ir BkF (-0,891) koncentracijų.

Rezultatų patikimumas Vilniaus Žirmūnų, Kauno Petrašiūnų, Klaipėdos Centro, Šiaulių stotyse siekė 0,000. Panevėžio stotyje statistiškai reikšmingos buvo BaP, BaA, BbF ir BkF koncentracijų ir temperatūros koreliacijos ($p < 0,005$). DBahA ir IP koncentracijų ir temperatūros koreliacijų rezultatai buvo statistiškai nereikšmingi ($p > 0,005$).

Panevėžio foninėje miesto tipo stotyje nustatytos koreliacijos tarp PAA ir temperatūros buvo stipresnės nei tirtose transporto tipo stotyse. Tokius rezultatus galėjo lemti maža Panevėžio stoties duomenų imtis. Transporto tipo stotyse stipriausios koreliacijos nustatytos Kauno Petrašiūnų ir Šiaulių oro kokybės stotyse. Stipriausiomis koreliacijomis su temperatūra pasižymėjo BbF, BkF ir BaP koncentracijos. DBahA ir IP koncentracijos pasižymėjo silpniausiomis koreliacijomis su temperatūra.

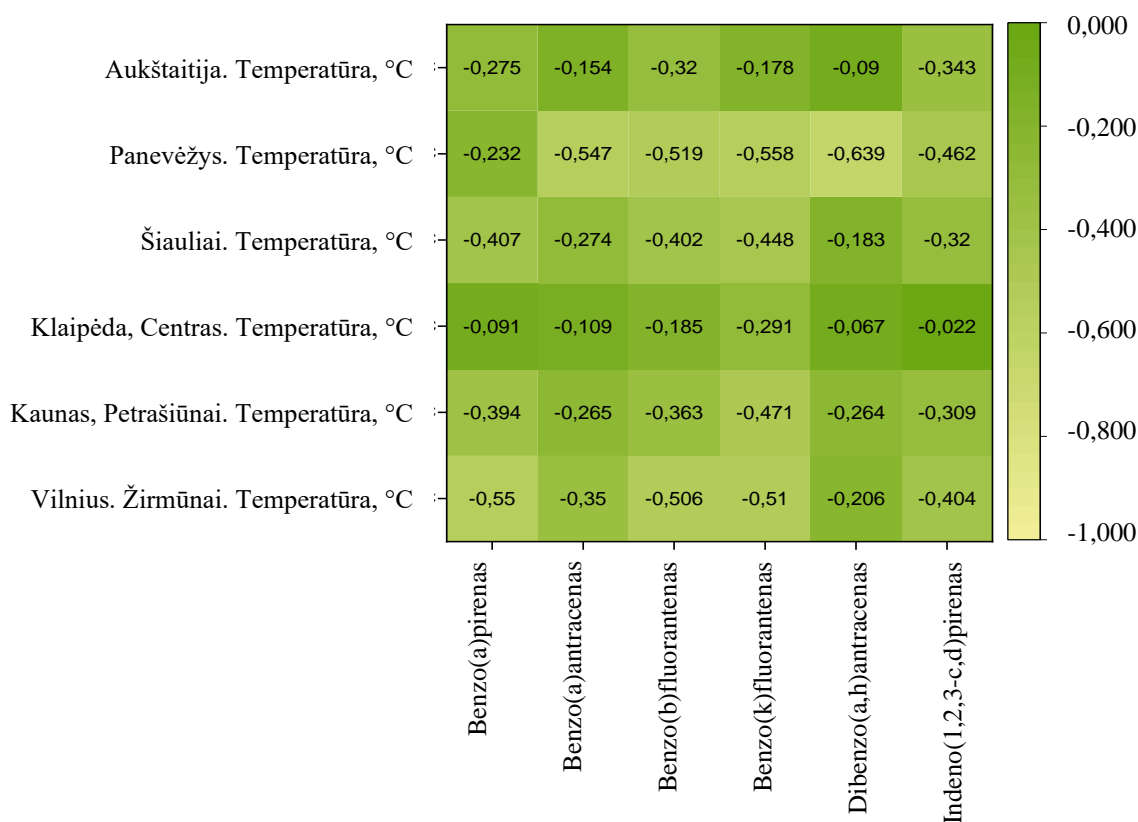


3.10 pav. Pearson'o koreliacijos koeficientų tarp PAA koncentracijų ir temperatūros matrica

Foninėje Aukštaitijos stotyje nustatytos PAA ir temperatūros koreliacijos kito nuo silpnos neigiamos iki stiprios neigiamos. Silpna neigiama koreliacija buvo nustatyta tarp DBahA koncentracijos ir temperatūros (-0,450). BaA, BkF ir IP koncentracijų ir temperatūros Pearson'o koreliacijos buvo vidutinės neigiamos. Stiprios neigiamos koreliacijos nustatytos BaP ir BbF koncentracijoms. Foninėje stotyje vyraujančios tendencijos atkartoja tendencijas, vyraujančias transporto tipo ir miesto foninėje stotyse.

Nustatant PAA koncentracijas remiantis LST ISO 12284 standartu šiltaisiais sezonais, kuomet aplinkos temperatūra aukštesnė yra galimi mėginių praradimai dėl jų garavimo [56]. Norint įvertinti kokią įtaką koreliacijoms turėjo mėginių ėmimas ir taršos šaltinių intensyvumo kitimas, buvo įvertinama Pearson'o koreliacija tarp temperatūros ir PAA koncentracijų gegužės, birželio ir rugsėjo mėnesių (3.11 pav.). Šie mėnesiai pasirinkti dėl to, nes tai yra šilti, didelio transporto intensyvumo mėnesiai.

Įvertinus temperatūros ir gegužės, birželio, rugsėjo mėnesių PAA koncentracijų koreliacijas buvo nustatyta, kad visose tirtose stotyse koreliacijos kito ribose nuo -0,022 (nėra koreliacijos) iki -0,639 (vidutinė neigiama teigiama koreliacija). Silpniausios neigiamos koreliacijos buvo nustatytos Klaipėdos Centro oro kokybės matavimo stotyje, tačiau jos buvo statistiškai nereikšmingos (p -vertė $> 0,050$), tik BkF koncentracijos ir temperatūros koreliacija šioje stotyje buvo statistiškai reikšmingos. Panevėžio oro kokybės stotyje buvo nustatytos stipriausios koreliacijos, tačiau jos visos buvo statistiškai nereikšmingos (p -vertė $> 0,050$). Vilniaus Žirmūnų stotyje nustatytos silpnos neigiamos ir reikšmingos koreliacijos tarp temperatūros ir BaP, BaA, BbF, BkF ir IP koncentracijų. Kauno Petrašiūnų stotyje Pearson'o nustatyta reikšminga silpna neigiama temperatūros ir BkF koreliacija. BaP, BbF ir IP koncentracijų koreliacijos buvo labai silpnos ir reikšmingos (p -vertė $< 0,050$). Panašios tendencijos nustatytos ir Šiaulių oro kokybės matavimo stotyje. Foninėje Aukštaitijos stotyje labai silpnos teigiamos koreliacijos buvo nustatytos tarp BbF ir IP (p -vertė $< 0,050$) ir BaP (p -vertė $> 0,050$). Tarp kitų PAA koncentracijų ir temperatūros koreliacija nenustatyta ($p < 0,200$, p -vertė $> 0,050$).



3.11 pav. Pearson'o koreliacijos koeficientų tarp gegužės, birželio ir rugsėjo mėnesių PAA koncentracijų ir temperatūros matrica

Vertinant 2007–2023 metų PAA koncentracijų ir temperatūros koreliacijas oro kokybės stotyse buvo nustatyta, kad didėjant oro temperatūrai, PAA koncentracijos mažėja. Tai patvirtina neigiama Pearson'o koreliacija tarp šių kintamųjų DBahA ir IP koncentracijos buvo mažiau jautrios temperatūros pokyčiams, nes parodė silpnesnes neigiamas koreliacijas su temperatūra. Transporto tipo Kauno Petrašiūnų ir Šiaulių stotyse koreliacijos buvo stipriausios. Silpnesnės koreliacijos nustatytos Vilniaus Žirmūnų ir Klaipėdos Centro stotyse. Koreliacijos šiose stotyse buvo statistiškai patikimos. Panevėžio miesto foninėje stotyje nustatytos koreliacijos buvo stipriausios iš visų tirtų stočių, tačiau ne visi rezultatai buvo statistiškai reikšmingi. Aukštaitijos foninėje stotyje neigiamos

koreliacijos patvirtino bendrą tendenciją, kad kylant temperatūrai PAA koncentracijos mažėja. Sumažėjus aplinkos temperatūrai išauga būstų šildymo intensyvumas. Kuro deginimas būstų šildymui yra vienas pagrindinių PAA susidarymo šaltinių, ypač Centrinėje Europoje. Žiemos laikotarpiu taip pat išauga eismo intensyvumas, kas prisideda prie PAA koncentracijų didėjimo šaltuoju laikotarpiu. BaP, BbF ir BkF koncentracijos dažniausiai pasižymėjo stipriausiomis koreliacijomis. Šiltuoju laikotarpiu (liepos, rugpjūčio mėnesiais) stebimas eismo intensyvumo sumažėjimas, kuro deginimas būstų šildymui, taip pat intensyvesnis PAA dalelių garavimas, kas prisideda prie mažesnių teršalų koncentracijų šiltuoju laikotarpiu.

Atsižvelgiant į gegužės, birželio ir rugsėjo mėnesių PAA ir temperatūros koreliacijas, galima daryti išvadą, kad Vilniaus Žirmūnų stotyje PAA koncentracijų mažėjimas kylant temperatūrai rodo praradimus bandinių rinkimo metu. Tai patvirtina nustatytos silpnesnės, bet reikšmingos koreliacijos. Kauno Petrašiūnų ir Šiaulių oro kokybės stotyse nustatytos silpnesnės koreliacijos, kurios taip pat parodo, kad įtakos PAA koncentracijų mažėjimui turi nuostoliai, atsirandantys mėginių ėmimo metu. BaP, BbF, BkF, DBahA ir IP garų slėgiai yra mažesni nei 10^{-8} kPa, todėl jie yra labiau linkę garuoti nuo filtrų. Klaipėdos Centro ir Šiaulių oro kokybės matavimo stotyse mėginių ėmimo nuostoliai reikšmingai prisideda prie koreliacijos nebuvimo arba labai silpnos koreliacijos tarp PAA koncentracijų ir temperatūros.

Padidėjus aplinkos temperatūrai padidėja PAA dalelių garavimas, dėl ko jų surenkama mažiau ant filtrų. Nukritus temperatūrai PAA esantys dujų fazėje kondensuojasi į kietas daleles, jų surenkama daugiau ant filtrų. Taip pat gali padidėti eismo intensyvumas ir kuro deginimas, kas prisideda prie aukštesnių PAA koncentracijų [90].

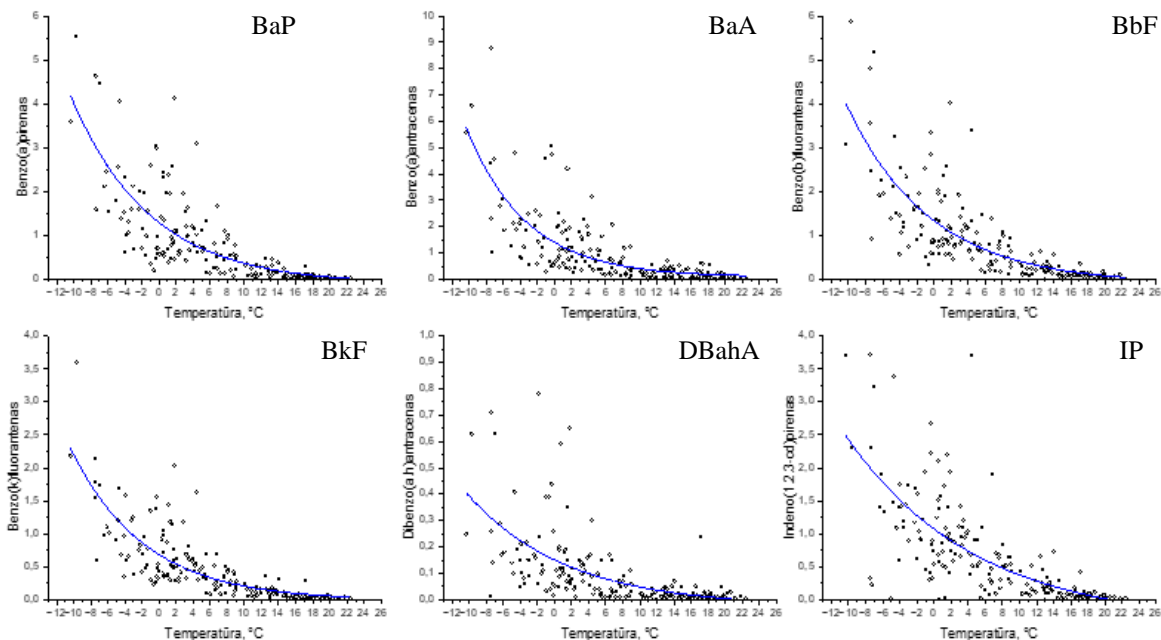
Netiesinė koreliacija

Šio tyrimo metu taip pat buvo nustatomi PAA koncentracijų priklausomybės nuo temperatūros modeliai. Modelių tinkamumai analizuojamiems duomenims (R^2) nurodyti 4 priede. Vilniaus Žirmūnų stotyje visų tirtų PAA koncentracijų priklausomybė nuo temperatūros buvo modeliuojama naudojant eksponentinio mažėjimo modelį *ExpDec1* (3.12 pav.). Įvertinus laiko konstantas, išryškėjo PAA koncentracijų mažėjimo greičiai didėjant aplinkos temperatūrai. Šioje stotyje BaA koncentracija mažėjo greičiausiai ($t_1 = 7,05 \pm 0,833$), BaP ($t_1 = 9,22 \pm 1,20$) ir BbF ($t_1 = 9,79 \pm 1,34$) pasižymėjo vidutiniu jautrumu temperatūros poveikiams. IP ($t_1 = 14,76 \pm 3,57$) ir DBahA ($t_1 = 10,83 \pm 2,57$) lėtas koncentracijų mažėjimo greitis parodė jų atsparumą temperatūros poveikiui (žr. 4 priedą).

Kauno Petrašiūnų stotyje, kaip ir Vilniaus Žirmūnų oro kokybės matavimo stotyje, PAA koncentracijų priklausomybė nuo temperatūros poveikio buvo modeliuojama naudojant eksponentinio mažėjimo modelį *ExpDec1* (žr. 3 priedą, A). BkF ($t_1 = 9,92 \pm 1,14$) ir BaA ($t_1 = 10,39 \pm 1,36$) koncentracijos šioje oro kokybės matavimo stotyje mažėjo greičiausiai kylant temperatūrai. Didžiausiu atsparumu temperatūros didėjimui pasižymėjo DBahA ($t_1 = 15,43 \pm 6,38$) ir BbF ($t_1 = 15,27 \pm 2,60$) (žr. 4 priedą).

Klaipėdos Centro oro kokybės matavimo stotyje eksponentiniu mažėjimo modeliu (žr. 3 priedą, B) nustatytos laiko konstantos. BaP ($t_1 = 7,62 \pm 0,92$), BaA ($t_1 = 7,39 \pm 0,89$) ir BkF ($t_1 = 7,95 \pm 0,79$) koncentracijų mažėjimo greičiai didėjant temperatūrai buvo labai panašūs. BbF ($t_1 = 9,66 \pm 1,22$) ir IP ($t_1 = 8,16 \pm 1,19$) koncentracijos mažėjo vidutiniu greičiu. DBahA ($t_1 = 12,96 \pm 5,94$) koncentracijos parodė didžiausią atsparumą temperatūros pokyčiams (žr. 4 priedą).

Šiaulių oro kokybės matavimo stotyje PAA koncentracijų priklausomybei nuo temperatūros modeliuoti buvo naudojamas *ExpDec1* eksponentinio mažėjimo modelis (žr. 3 priedą, C). BaA ($t_1 = 8,78 \pm 0,91$), BkF ($t_1 = 9,28 \pm 0,75$) ir BaP ($t_1 = 9,41 \pm 0,91$) koncentracijos mažėjo greičiausiai kylant temperatūrai. BbF ($t_1 = 11,52 \pm 1,25$), DBaH A ($t_1 = 11,34 \pm 2,01$) ir IP ($t_1 = 12,79 \pm 1,92$) koncentracijų mažėjimas didėjant temperatūrai buvo lėtesnis (žr. 4 priedą).



3.12 pav. Policiklinių aromatinių angliavandenilių koncentracijų priklausomybė nuo temperatūros skirtingose stebėjimo stotyse (A – Vilniaus Žirmūnų, B – Kauno Petrašiūnų, C – Klaipėdos Centro, D – Šiaulių, E – Aukštaitijos): eksponentinio mažėjimo modeliavimas

Išanalizavus duomenis iš keturių transporto tipo stočių, nustatyta, kad PAA koncentracijos sparčiausiai mažėjo Klaipėdos Centro ir Vilniaus Žirmūnų oro kokybės stotyse. Kauno Petrašiūnų stotyse PAA koncentracijų mažėjimas kylant oro temperatūrai buvo lėčiausias iš tirtų transporto tipo stočių. Mažiausiai jautrūs temperatūros poveikiui buvo DBaH A, BbF ir IP. Likę trys PAA pasižymėjo didesniu jautrumu temperatūros pokyčiams. Šie rezultatai rodo atskirų PAA skirtingą jautrumą temperatūros pokyčiams.

Foninėje Aukštaitijos stotyje eksponentiniu mažėjimo modeliu (žr. 3 priedą, D) nustatytos laiko mažėjimo konstantos atskleidė, kad šioje stotyje BaP ($t_1 = 17,24 \pm 2,55$), DBaH A ($t_1 = 10,02 \pm 3,29$) ir BkF ($t_1 = 13,10 \pm 2,10$) koncentracijos pasižymėjo greitesniu mažėjimu kylant temperatūrai, o likusių PAA mažėjimas didėjant temperatūrai buvo mažesnis (žr. 4 priedą). Foninėje stotyje nustatyti PAA mažėjimo greičiai kylant temperatūrai buvo mažesni nei tirtose transporto tipo stotyse.

Tirtose oro kokybės stotyse PAA koncentracijų priklausomybė nuo temperatūros buvo modeliuojama naudojant eksponentinio mažėjimo modelį *ExpDec1*. Šis modelis leido įvertinti koncentracijų mažėjimo greitį kylant temperatūrai. Mažesnė laiko konstantos (t_1) vertė parodo greitesnį junginių koncentracijos mažėjimą. Didesnė laiko konstantos vertė parodė lėtesnį junginių koncentracijos mažėjimą. Klaipėdos Centro ir Vilniaus Žirmūnų stotyse PAA koncentracijos mažėjo greičiausiai kylant temperatūrai, labiausiai išsiskyrė BaP, BaA ir BkF koncentracijų mažėjimas. Iš tirtų transporto tipo stočių, Kauno Petrašiūnų stotyje PAA koncentracijų mažėjimas buvo lėčiausias. Foninėje Aukštaitijos stotyje bendra PAA koncentracijų mažėjimo tendencija buvo panaši kaip ir transporto

tipo stotyse, tačiau mažėjimo greičiai buvo lėtesni. Tokie rezultatai leidžia daryti prielaidą, kad PAA koncentracijų atsakas į temperatūrą yra silpnesnis, nes foninė stotis atspindi platesnę teritoriją, kurioje tarša yra mažiau koncentruota.

Atlikus Pearson'o koreliacijų ir netiesinės koreliacijos tarp PAA ir temperatūros įvertinimą, buvo nustatyta, kad PAA koncentracijos mažėja kylant oro temperatūrai (patvirtina neigiama Pearson'o koreliacija). Stipriausios neigiamos koreliacijos nustatytos Šiaulių ir Panevėžio oro kokybės stotyse tarp BaP, BbF ir BkF koncentracijų ir temperatūros, parodant šių junginių jautrumą temperatūros pokyčiams. DBahA ir IP koncentracijų kitimas kylant temperatūrai parodė mažesnę jautrumą – silpnesni koreliacijos koeficientai. PAA koncentracijų ir temperatūros priklausomybė taip pat buvo nustatyta ir naudojant eksponentinio mažėjimo modelį *ExpDecl*. Modelio laiko konstantos vertės leido nustatyti, kad BkF, BaP ir BaA koncentracijų mažėjimas buvo greitesnis nei IP DBahA koncentracijų kylant temperatūrai.

3.3.2. Priklausomybė nuo drėgmės

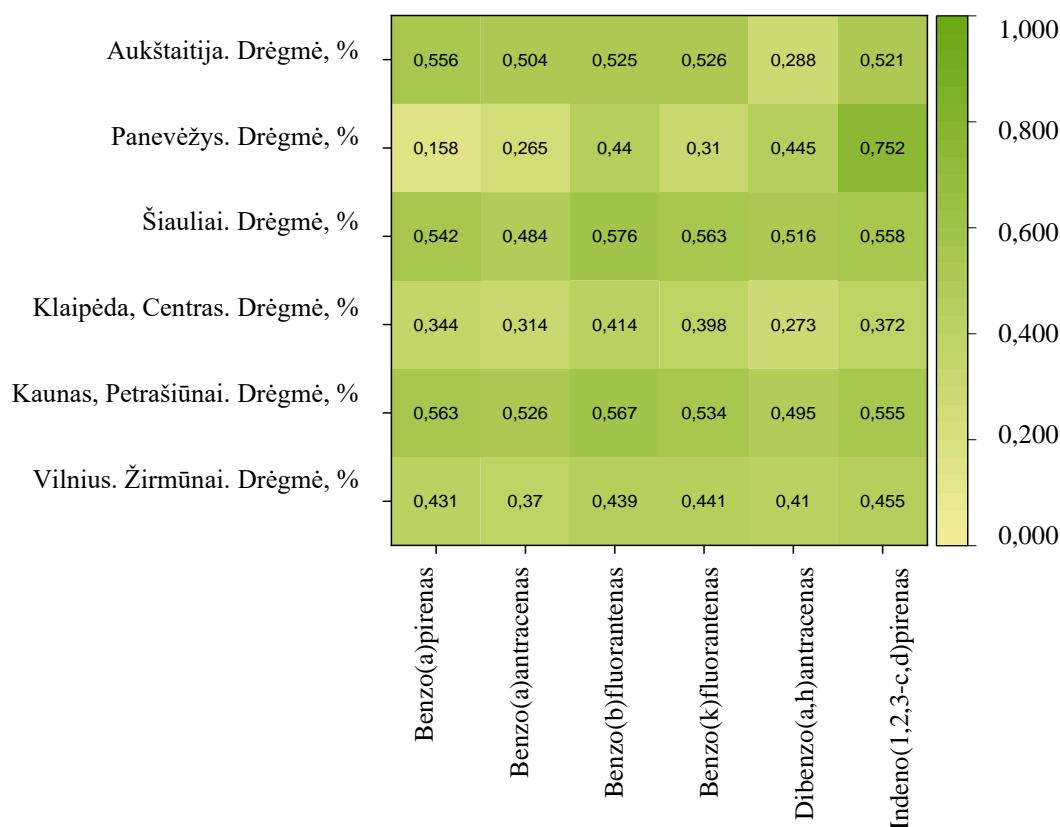
Pearson'o koreliacija

PAA priklausomybės nuo drėgmės įvertinimui buvo naudojama Pearson'o koreliacija. Visose oro kokybės stotyse buvo nustatytos teigiamos koreliacijos – didėjant santykinei drėgmei PAA koncentracijos didėja (3.13 pav.).

Vilniaus Žirmūnų oro kokybės matavimo stotyje tarp drėgmės ir tirtų PAA koncentracijų buvo nustatyta labai silpna teigiama ir silpna teigiama koreliacijos. Šioje stotyje silpniausia koreliacija buvo nustatyta tarp BaA koncentracijos ir drėgmės (0,370). Didžiausias koreliacijos koeficientas nustatytas tarp IP koncentracijos ir drėgmės (0,455). Kauno Petrašiūnų stotyje nustatytos silpnos teigiamos koreliacijos tarp PAA koncentracijų ir drėgmės. Mažiausias koreliacijos koeficientas nustatytas su DBahA koncentracija (0,495), didžiausias koreliacijos koeficientas buvo su BbF (0,567). BaP koreliacijos koeficientas buvo nežymiai mažesnis ir siekė 0,563. Klaipėdos Centro stotyje, kaip ir Vilniaus Žirmūnų stotyje, koreliacijos tarp kintamųjų buvo labai silpnos ir silpnos teigiamos. Silpna teigiama koreliacija nustatyta tarp drėgmės ir BbF koncentracijų (0,414). Mažiausią koreliacijos koeficientą su drėgme turėjo DBahA (0,273). Likusių PAA (BaP, BaA, BkF ir IP) koncentracijų ir drėgmės koreliacijos buvo labai silpnos teigiamos. Šiaulių oro kokybės stotyje nustatytos vidutinės teigiamos koreliacijos. Didžiausią koreliacijos koeficientą turėjo BbF koncentraciją (0,576), mažiausią koeficientą turėjo BaA koncentracija (0,484). Šiose transporto tipo stotyse koreliacijų koeficientų vertės buvo statistiškai svarbios ($p = 0,000$). Panevėžio oro kokybės stotyje mažiausias koreliacijos koeficientas nustatytas tarp drėgmės ir BaP (0,158), tačiau ši vertė statistiškai nereikšminga ($p = 0,623$). Statistiškai nereikšmingos koreliacijos buvo nustatytos tarp drėgmės ir BaA (0,265), BbF (0,440), BkF (0,310) ir DBahA (0,445). Vidutinė teigiama ir statistiškai reikšminga ($p = 0,005$) koreliacija buvo nustatyta tarp drėgmės ir IP, koeficientas atitinkamai buvo 0,752.

Tirtose oro kokybės stotyse stipriausios koreliacijos buvo nustatytos Kauno Petrašiūnų ir Šiaulių oro kokybės stotyse. Vilniaus Žirmūnų, Klaipėdos Centro stotyse nustatytos koreliacijos buvo silpnesnės. Stiprias koreliacijas galėjo lemti bendras taršos šaltinis – transportas. Stipriausia koreliacija buvo nustatyta Panevėžio miesto foninėje stotyje tarp drėgmės ir IP koncentracijos, tačiau šie rezultatai buvo gauti vertinant tik vieno metų PAA koncentracijų duomenis. Iš tirtų PAA didžiausiu jautrumu drėgmės pokyčiams pasižymėjo BbF koncentracijos, o mažiausiu jautrumu drėgmės pokyčiams

pasivymėjo DBahA. DBahA pasivymi vienu mažiausiu tirpumu vandenyje, lyginant su kitais tirtais PAA [4].



3.13 pav. Pearson'o koreliacijos koeficientų tarp PAA koncentracijų ir drėgmės matrica

Foninėje Aukštaitijos stotyje nustatyti koreliacijos koeficientai buvo nuo labai silpnai teigiamų iki silpnų teigiamų. Teigiamą koreliaciją tarp drėgmės ir PAA lemia tai, kad didėjant santykinei drėgmei kartu didėja ir vandens garų kiekis ore. Vandens garai veikia kaip kondensacijos šaltinis, sulaikantis PAA daleles ant vandens lašelių, dėl ko PAA koncentracija ore padidėja [91]. Didžiausias koreliacijos koeficientas buvo nustatytas BaP koncentracijai (0,556). BbF, BkF ir IP koncentracijų koreliacijos koeficientai buvo labai artimi ir atitinkamai siekė 0,525, 0,526 ir 0,521. BaA koncentracijos ir drėgmės koreliacijos koeficientas buvo neženkliai mažesnis ir siekė 0,504. Foninėje stotyje gauti rezultatai atspindi didesniuose miestuose vyraujančias tendencijas. Tokiems rezultatams įtakos galėjo turėti tolimosios pernašos.

Netiesinė koreliacija

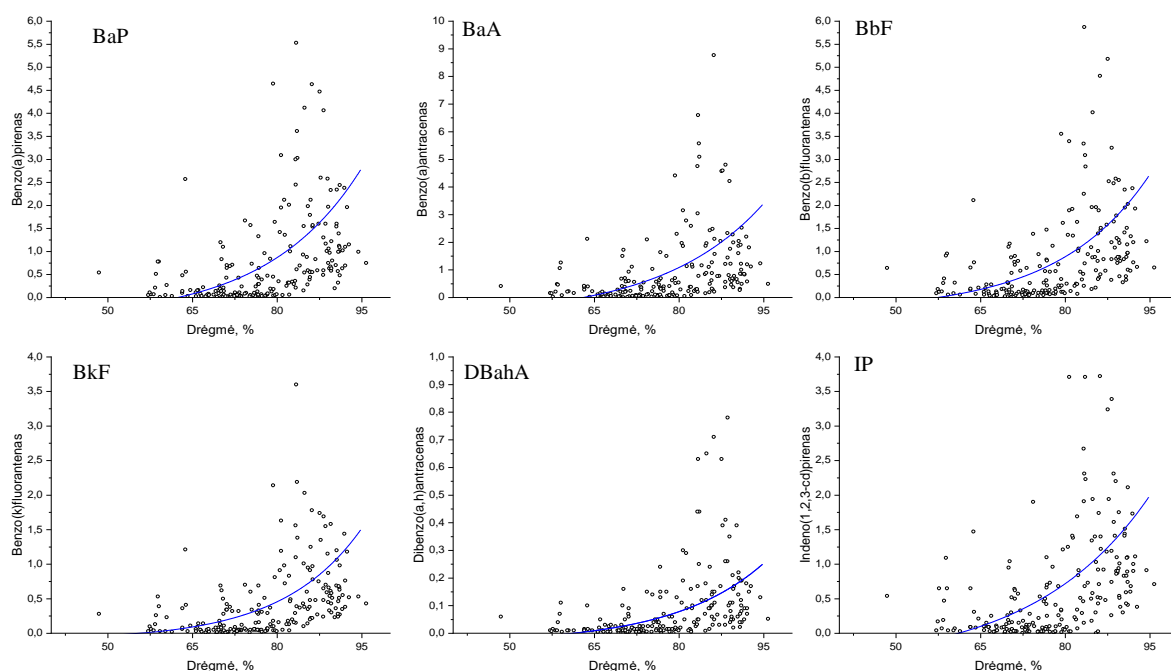
Tyrimo metu buvo nustatomi PAA koncentracijų priklausomybės nuo santykinės drėgmės modeliai. Vilniaus Žirmūnų stotyje visų tirtų PAA koncentracijų priklausomybė nuo drėgmės buvo modeliuojama naudojant eksponentinio augimo modelį *ExpGrow1* (3.14 pav.). Modelių tinkamumai analizuojamiems duomenims (R^2) nurodyti 6 priede. Nustatytos laiko konstantos padėjo įvertinti PAA koncentracijų didėjimo greičius didėjant drėgmės kiekiui aplinkoje. Šioje stotyje BkF ($t_1 = 14,010 \pm 4,713$) koncentracija didėjo greičiausiai. BaP ($t_1 = 16,609 \pm 6,770$) ir BbF ($t_1 = 16,209 \pm 5,949$), DBahA ($t_1 = 16,094 \pm 6,938$) ir BaA ($t_1 = 17,962 \pm 9,189$) pasivymėjo vidutiniu jautrumu drėgmės kiekiui ore. IP ($t_1 = 20,665 \pm 9,897$) lėtas koncentracijų mažėjimo greitis rodo jo atsparumą drėgmės poveikiui (žr. 6 priedą).

Kauno Petrašiūnų oro kokybės matavimo stotyje įvertinus laiko konstantas nustatyta, kad IP ($t_1 = 20,665 \pm 9,897$) koncentracija Kauno stotyje, kaip ir Vilniaus Žirmūnų stotyje, augo greičiausiai didėjant santykinės drėgmės kiekiui. BaP, BaA, BbF, DBahA koncentracijos, priklausomai nuo drėgmės kiekio, kito vidutiniu greičiu. BkF ($t_1 = 14,010 \pm 4,713$) koncentracija kito lėčiausiai didėjant drėgmės kiekiui ore (žr. 5 priedą, A).

Klaipėdos Centro transporto tipo stotyje mažiausiu jautrumu drėgmės pokyčiams pasižymėjo IP koncentracijos ($t_1 = 20,665 \pm 9,897$). BkF koncentracijos kito sparčiausiai keičiantis drėgmės kiekiui ore ($t_1 = 14,010 \pm 4,713$). BaP, BaA, BbF ir DBahA koncentracijos, kaip ir anksčiau aptartose stotyse, kito vidutiniu greičiu.(žr. 6 priedą).

Šiaulių oro kokybės matavimo stotyje BkF koncentracija pasižymėjo didžiausiu jautrumu drėgmės pokyčiam aplinkoje. Šiam junginiui eksponentiniu augimo modeliu, *ExpGrow1* (žr. 5 priedą, C), nustatyta laiko konstanta buvo 6,860. Didžiausia laiko konstanta, $20,176 \pm 9,553$, nustatyta IP koncentracijoms (žr. 6 priedą).

Visose tirtose oro kokybės stotyse naudojant eksponentinio augimo *ExpGrow1* buvo įvertini šešių PAA koncentracijų pokyčių greičiai kintant drėgmės kiekiui aplinkoje. Šiose stotyse nustatytos tendencijos buvo vienodos – BkF koncentracijos reagavo greičiausiai į drėgmės pokyčius aplinkoje. IP koncentracijos tirtose stotyse parodė didžiausią atsparumą drėgmės pokyčiams. Vilniaus Žirmūnų, Kauno Petrašiūnų, Klaipėdos Centro stotyse nustatytos tendencijos buvo labai panašios, Šiaulių stotyje išsiskyrė nustatytos laiko konstantos, ypač BkF atveju.



3.14 pav. Policiklinių aromatinių angliavandenilių koncentracijų priklausomybė nuo drėgmės Vilniaus Žirmūnų stotyje

Foninėje Aukštaitijos stotyje didžiausią jautrumą drėgmei parodė BaP ($t_1 = 10,885 \pm 3,606$) koncentracijos. DBahA ($t_1 = 22,113 \pm 31,712$) koncentracijų pokyčiai buvo mažiausiai jautrūs drėgmės pokyčiams. Šioje stotyje nustatytos tendencijos skiriasi nuo nustatytų transporto tipo stotyse – nustatytos mažesnės laiko konstantos, kurios rodo greitesnį PAA koncentracijų reagavimą į

drėgmės pokyčius. DBahA laiko konstanta foninėje stotyje buvo ženkliai didesnė nei nustatytos transporto tipo stotyse (žr. 5 priedą, D).

PAA koncentracijos parodė aiškią priklausomybę nuo santykinės drėgmės. PAA koncentracijų ir drėgmės koreliacijos koeficientai, tirtose oro kokybės stotyse, buvo nuo labai silpnai teigiamos iki stiprios teigiamos. Stipriausią ryšį su drėgmės pokyčiais parodė IP ir BbF koncentracijos. Koreliacijos koeficientų skirtumai skirtingose oro kokybės stotyse galėjo atsirasti ne tik dėl junginių cheminių savybių, bet ir geografinių veiksnių. Eksponentinio augimo modeliai patvirtino, kad BkF koncentracijos yra labai jautrios drėgmės pokyčiams atmosferoje, o IP koncentracijos labai atsparios drėgmės pokyčiams. Norint kurti veiksmingas aplinkosaugos strategijas, būtina tęsti PAA stebėjimo tyrimus skirtingose geografinėse vietovėse.

Šio tyrimo metu buvo nustatyta aiški PAA koncentracijų kitimo priklausomybė nuo temperatūros ir drėgmės pokyčių aplinkoje. Visose tirtose oro kokybės stotyse nustatyta, kad didėjant temperatūrai individualių PAA koncentracijos mažėja. Šias išvadas patvirtino nustatytos neigiamos Pearson'o koreliacijos ir pritaikyta eksponentinio mažėjimo modelis. Šios nustatytos tendencijos sutampa su anksčiau atliktais darbais šioje srityje. Tham'is ir kt. (2007) taip pat naudojo Pearson'o koreliacija nustatant ryšį tarp 13 PAA ir temperatūros. Nors šis tyrimas, atliktas Japonijoje, labiau orientavosi į kietųjų dalelių PAA koreliaciją su meteorologinėmis sąlygomis, tačiau tarp šių kintamųjų buvo nustatyta reikšminga neigiama koreliacija. Panašią metodologiją ryšio nustatymui naudojo Masiol'is ir kt. (2013), bei Khan'as ir kt. (2018). Šiuose Italijoje atliktuose tyrimuose buvo nustatytos stiprios neigiamos Σ_8 PAA koncentracijų ir temperatūros koreliacijos naudojant Spearman'o koreliacijos nustatymo metodą. Masiol'io ir kt. (2013) taip pat nustatė, kad tarp Σ_8 PAA koncentracijų ir temperatūros vyrauja eksponentinis ryšys. Atsižvelgiant į tai, kad Tham'io ir kt. (2007), Masiol'io ir kt. (2013) ir Khan'o ir kt. (2018) atliktuose tyrimuose buvo nustatytos neigiamos koreliacijos tarp dviejų kintamųjų, galima patvirtinti, kad PAA junginiai, kylant temperatūrai, pereina į dujinę fazę, o tarp šių dviejų kintamųjų egzistuoja netiesinis ryšys. Taip pat kylant temperatūrai sąlyginai mažėja eismo intensyvumas, kuro deginimas. Taip pat padidėjus aplinkos temperatūrai yra surenkama mažiau PAA ant filtrų, dėl jų garavimo. Sumažėjus temperatūrai padidėja transporto intensyvumas ir kuro deginimas būstų šildymui, kas prisideda prie padidėjusių teršalų koncentracijų.

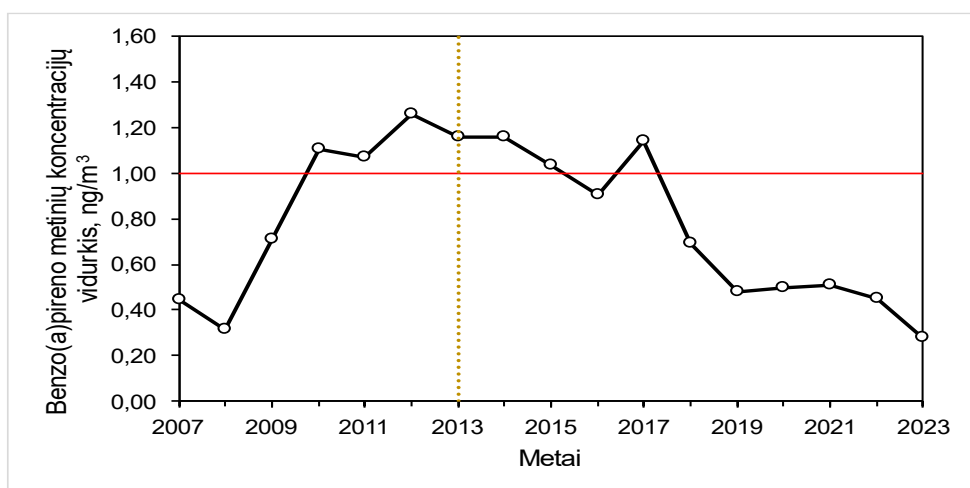
Nustatytos reikšmingos teigiamos Pearson'o koreliacijos ir eksponentinio augimo modelis parodė, kad didėjant drėgmės kiekiui aplinkoje PAA koncentracijos taip pat didėja. Tačiau, PAA ir drėgmės koreliacijos reikšmės buvo mažesnės, nei vertinant ryšį su temperatūra. Tokia tendencija buvo pastebėtos Masiol'io ir kt. (2013) bei Khan'o ir kt. (2018). Nustatytos reikšmingos teigiamos Σ_8 PAA ir drėgmės Spearman'o koreliacijos, tačiau jos vertės buvo ženkliai mažesnės nei vertinant koreliaciją su temperatūra. Remiantis šiais tyrimais, galima daryti išvadą, kad egzistuoja ryšys tarp drėgmės ir PAA koncentracijų – aplinkoje esantys vandens garai veikia kaip kondensacijos šaltinis, sulaikantis PAA daleles. Tačiau šis meteorologinis reiškinys turi mažesnę poveikį PAA koncentracijoms nei temperatūra [92, 93, 94].

Temperatūros ir drėgmės poveikiai PAA koncentracijoms yra svarbus atliekant oro kokybės stebėjimą, kuriant efektyvias regionines taršos valdymo strategijas. Tyrimas parodė, kad PAA koncentracijos didėja mažėjant temperatūrai ir didėjant santykinėi drėgmei, o tai patvirtina meteorologinių veiksnių poveikį PAA koncentracijų dinamikai atmosferoje. Gauti rezultatai yra svarbūs prognozuojant oro kokybės pokyčius, valdant oro taršos krizes, bei vertinant mėginių ėmimo metodų efektyvumą ir patikimumą šiltuoju metų laiku. Be to, jie pabrėžia nuolatinę PAA

koncentracijų stebėjimo svarbą skirtinguose regionuose, norint gauti tikslesnę informaciją apie taršos modelius ir galimą jų kaitą. Tolimesni tyrimai yra būtini, norint sukurti dar tikslesnes prognozes ir valdymo planus.

3.4. Policiklinių aromatinių angliavandenių koncentracijų atitikimas nustatytiems teisės aktams

Pagal ES direktyvą 2004/107/EB, nuo 2012 metų gruodžio 31 dienos (geltona linija 3.15 pav.), benzo(a)pireno koncentracija negali viršyti 1 ng/m^3 (raudona linija 3.15 pav.), skaičiuojant kaip kalendorinių metų vidurkį [21]. Įvertinus BaP metinių koncentracijų vidurkius Vilniaus Žirmūnų stotyje (3.15 pav.) buvo nustatyta, kad nuo teisės akto įsigaliojimo, BaP koncentracija šioje oro kokybės stotyje viršijo 2014, 2015 ir 2017 metais. Nuo 2018 metų BaP koncentracijos minėtoje stotyje neviršijo ES nustatytos ribos. Vilniaus miestas 2018 metais atnaujino savo autobusų parką 250 autobusais, kurių variklio tarša neviršijo Europos Parlamento ir Tarybos Reglamento (EB) Nr. 595/2009 (EURO 6) nustatytų ribų [95, 96]. 2021–2023 metais taip pat vyko pakartotinis Vilniaus miesto autobusų parko atnaujinimas – viešojo transporto parką papildė 22 elektriniai autobusai [97]. Šie pokyčiai mieste galėjo lemti, kad nuo 2018 metų BaP koncentracijos šioje transporto tipo stotyje neviršijo leistinos ES ribos.



3.15 pav. Vilniaus Žirmūnų stotyje nustatytos benzo(a)pireno vidutinės metinės koncentracijos 2007–2023 m., lyginant su Europos Sąjungoje galiojančiomis leistinomis ribomis

Kauno Petrašiūnų oro kokybės stebėjimo stotyje BaP koncentracijos 2013–2018 metais buvo aukštesnės nei leistinos ES teisės akte. 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018 metais vidutinės metinės BaP koncentracijos kito $1,29\text{--}1,78 \text{ ng/m}^3$ intervale. 2019 metais Kauno Petrašiūnų stotyje vidutinė metinė BaP koncentracija siekė 1 ng/m^3 . Metinės vidutinės BaP koncentracijos nuo 2020 metų buvo mažesnės nei 1 ng/m^3 (žr. 7 priedą, A). 2019 metais „Kauno autobusai“ parką sudarė 307 autobusai, kurių vidutinis amžius siekė 11,7 metus, bei 142 troleibusai, kurių vidutinis amžius siekė 6,8 metus. 2021 metais 110 senų autobusų pakeitė 100 naujų hibridinių autobusų, atitinkančių EURO 6 standartą. 2023 metais autobusų parką atnaujino dar 64 hibridiniai autobusai. Autobusų parko atnaujinimas, kaip ir Vilniaus atveju, gali būti siejamas su metinių vidutinių BaP koncentracijų verčių sumažėjimu žemiau nei 1 ng/m^3 [98, 99, 100].

Nuo direktyvos įsigaliojimo, BaP koncentracija Klaipėdos Centro stotyje ribinę vertę 2013 metais. Tais metais nustatyta vidutinė metinė BaP koncentracija buvo $1,66 \text{ ng/m}^3$ (žr. 7 priedą, B). Šiaulių oro kokybės stotyje nuo 2012 metų gruodžio 31 dienos, BaP koncentracijos 2013, 2014, 2016 ir 2017 metais viršijo ES leistiną metinę BaP koncentraciją. 2013 metais vidutinė metinė BaP koncentracija siekė $1,76 \text{ ng/m}^3$, 2014 metais $1,38 \text{ ng/m}^3$, 2016 metais BaP koncentracija atitinkamai buvo $1,28 \text{ ng/m}^3$, o 2017 metais $1,25 \text{ ng/m}^3$ (žr. 7 priedą, C).

BaP koncentracijos Vilniaus, Kauno, Šiaulių ir Klaipėdos oro kokybės stotyse viršijo nustatytą ES normą, o vėliau pradėjo mažėti. Šį mažėjimą galėjo lemti viešojo transporto parkų atnaujinimas, platesnis elektrinių transporto priemonių naudojimas (nuo 2020 metų Lietuvoje elektrinių automobilių kiekis padidėjo penkis kartus – nuo 1734 iki 7162 transporto priemonių [101]), pramoninės veiklos reguliavimas (2013 metais įsigaliojusi ES 2010/75 direktyva, kuria yra siekiama sumažinti iškastinio kuro ir kitas deginimo veiklas [24, 25]), nacionalinių teisės aktų priėmimas (2019 metais priimtas Nacionalinis oro taršos mažinimo planas, kuriuo siekiama sumažinti KD kiekį [27]), kuro standartų nustatymas (Europos Parlamento ir Tarybos Direktyva 2003/17/EB buvo nustatyti reikalavimai PAA koncentracijoms degaluose [22]).

Foninėje Aukštaitijos stotyje nustatytos BaP metinės vidutinės koncentracijos per visą matavimo metus neviršijo 1 ng/m^3 ribos. Šioje stotyje metinės vidutinės koncentracijos kito nežymiai intervale nuo $0,09 \text{ ng/m}^3$ iki $0,30 \text{ ng/m}^3$ (žr. 7 priedą, D). Šios stoties duomenys parodo, kad regionuose, esančiuose toliau nuo antropogeninių veiklų, oro tarša BaP yra sąlyginai maža ir stabili.

2020 metais buvo stebėtas vidutinis metinis BaP koncentracijų sumažėjimas tirtose oro kokybės stotyse. Ši BaP koncentracijų sumažėjimą galima sieti su 2020 kovo mėnesį paskelbtu karantinu dėl COVID-19 pandemijos [102]. Karantino metu buvo ribojamas keliavimas tiek šalies viduje, tiek ES ribose. 2020 metasi dėl COVID-19 turistų Lietuvoje sumažėjo 74,4 %, lyginant su 2019 metais [103]. 2020 metų gruodžio mėnesį Lietuvoje sugriežtinus karantino reikalavimus, buvo įvedami ribojimai norint patekti į kitas savivaldybes. Šie ribojimai ženkliai sumažino eismo intensyvumą visoje šalyje, kas galėjo lemti sumažėjusias BaP koncentracijas tirtose oro kokybės stotyse.

Nustatyti vidutiniai metiniai BaP koncentracijų sumažėjimai atitinkantys ES teisės aktus, rodo veiksmingą taršos mažinimo politikos įgyvendinimą. Nors taršos mažinimo efektyvumai skyrėsi priklausomai nuo regiono – Kaune BaP koncentracijų pasiekimas užtruko ilgiau nei Klaipėdoje, bet Lietuva, pagal šiame darbe analizuojamas oro kokybės stotis, nuo 2018–2019 metų sumažino BaP koncentracijas iki nustatytos ES ribos.

Panašios BaP mažėjimo tendencijos stebimos ir kitose ES šalyse, tačiau pritaikytos skirtingos nacionalinės taršos mažinimo strategijos lemia skirtingus rezultatus. Vokietijoje pasitelkiant griežtas oro taršos reguliavimo taisykles [104], transporto sektoriaus atnaujinimą [105] 2007–2022 metais nustatytos BaP koncentracijos visų tipų matavimo stotyse neviršijo ES nustatytos 1 ng/m^3 ribos.

Porwisiak'io ir kt. (2023) atliktame tyrime buvo nustatyta, kad Lenkijoje BaP koncentracijos 2010, 2018 ir 2020 metais viršijo nustatytą tikslinę 1 ng/m^3 ribą. 2010 metais 91 % Lenkijos teritorijoje BaP koncentracijos viršijo nustatytą ribą. 2020 metais paveiktas šalies plotas siekė 64 %. Didelės BaP koncentracijos siejamos su šaluoju periodu (gruodžio–kovo mėnesiais). Nustatytos BaP koncentracijos buvo stebimos gyvenamuose rajonuose. Dėl finansinių sunkumų ir mažo namų ūkių sąmoningumo dažnai yra deginamas nekokybiškas kuras, draudžiamos anglies rūšys ir kitas draudžiamas kuras, kas lemia padidėjusias BaP koncentracijas. Šio tyrimo rezultatai parodo oro taršos

problemas Vidurio Europoje, o dėl vykusių energetikos krizės ir ekonominių priežasčių, ši problema nebus greitai išspręsta, nors buvo imtasi tokių priemonių kaip antismogo rezoliucija [106].

Lietuvoje oro taršos reguliavimas, pasitelkiant viešojo transporto atnaujinimą, ekologiškų transporto priemonių naudojimą, buvo veiksmingas siekiant sumažinti BaP koncentracijas. Kaip rodo Lietuvos ir kitų šalių patirtis, norint išlaikyti gerus oro kokybės rodiklius BaP atžvilgiu, būtina skatinti modernių kūrenimo sistemų plėtrą, atnaujinti autobusų parkus, vykdyti taršos mažinimo kampanijas ir kelti žmonių sąmoningumą. Rekomenduojama toliau tobulinti oro taršos mažinimo politiką, ypač regionuose, kuriose BaP koncentracijų mažinimas tebėra iššūkis. Svarbu kurti tarpvalstybinius oro taršos mažinimo projektus, nes taršalai keliauja oru, veikiami tolimųjų pernašų, kas apsunkina tik valstybiniais lygmenimis taikomas kontrolės priemones.

Siekiant tiksliai išmatuoti PAA, būtina atsižvelgti į šylantį klimatą. Šylant klimatui [107], vis aukštesnė temperatūra paskatina PAA garavimą, todėl tampa vis sudėtingiau tiksliai išmatuoti šių teršalų koncentracijas, ypač vasaros laikotarpiu. Dėl kylančių iššūkių svarbu tobulinti šių junginių stebėsenos metodus. Norint veiksmingai valdyti oro kokybę ir apsaugoti visuomenės sveikatą, būtina suprasti klimato kaitos ir oro taršos sąveiką.

Išvados

1. Atlikus tirtų PAA koncentracijų iš šešių oro kokybės stočių analizę, buvo nustatytas silpnas statistiškai reikšmingas PAA koncentracijų mažėjimas. Vilniaus Žirmūnų stotyje benzo(a)pireno, benzo(a)antraceno ir indeno(1,2,3-c,d)pireno mažėjimas buvo statistiškai nereikšmingas, kaip ir benzo(a)antraceno mažėjimas likusiose transporto tipo stotyse. Foninėje Aukštaitijos stotyje nustatyti reikšmingi koncentracijų mažėjimai rodo bendrą gerėjančią oro kokybės situaciją Lietuvoje. Tyrimas taip pat atskleidė PAA koncentracijų priklausomybę nuo temperatūros ir santykinės drėgmės. Nustatyta stipri neigiama koreliacija tarp PAA koncentracijų ir temperatūros. Sumažėjus aplinkos temperatūrai prasideda būstų šildymas, padidėja eismo intensyvumas, kas lemia PAA koncentracijų padidėjimą. Didėjant temperatūrai dalis PAA pereina į dujinę fazę, kas lemia mažesni jų surinkimą ant filtrų. Šią prielaidą patvirtino nustatyta koreliacija tarp PAA koncentracijų ir temperatūros šiltuoju laikotarpiu, kai taršos lygis yra daugmaž stabilus. Nustatyta stipri teigiama koreliacija tarp PAA koncentracijų ir santykinės oro drėgmės. Didėjant santykinei drėgmei, PAA koncentracijos didėja dėl teršalų dalelių susilaikymo ant vandens lašelių. Temperatūros įtaka PAA koncentracijoms buvo stipresnė nei drėgmės. PAA pasiskirstymo laike ir erdvėje analizė parodė, kad PAA koncentracijos yra susijusios ir kinta priklausomai nuo sezonų bei regionų. Kauno Petrašiūnų oro kokybės matavimo stotyje buvo nustatytos didesnės PAA koncentracijos nei kituose geografiniuose regionuose. Tai galėjo lemti Kauno miesto lokacija – miestas pastatytas geografinėje dauboje, kas lemia sunkesni teršalų išsisklaidymą. PAA koncentracijos kinta sezoniškai. Šaltaisiais sezonais nustatytos didesnės koncentracijos nei šiltaisiais, dėl suintensyvenusio kuro deginimo būstų šildymui bei didesnio kuro sunaudojimo transporto priemonėse šaltuoju metu lyginant su vasaros mėnesiais.
2. Nuo 2019 metų tirtose Lietuvos oro kokybės stotyse PAA koncentracijos neviršijo ES 2004/107/EB direktyvos nustatytos 1 ng/m^3 vidutinės metinės ribos. Ši tendencija yra teigiama, bet vėluojanti, nes ES direktyva įsigaliojo nuo 2012 metų gruodžio 31 dienos. Oro kokybės rodikliai Lietuvoje yra geresni nei Centrinėje ir Rytų Europoje (Lenkijoje, Čekijos Respublikoje). Tačiau, lyginant su tokiomis šalimis kaip Vokietija ar Švedija, PAA koncentracijos Lietuvoje mažėja lėtesniu tempu. Mann-Kendall'io testo rezultatai taip pat patvirtina, kad PAA koncentracijos Lietuvoje mažėja, nors mažėjimo tempas yra lėtas.
3. Siekiant toliau mažinti PAA koncentracijas aplinkoje, rekomenduotina mažinti kuro deginimą individualiuose namuose pereinant prie centralizuoto šilumos tiekimo, griežčiau kontroliuoti individualių namų katilų emisijas, tėti autobusų parkų ir kitų transporto priemonių atnaujinimą. Būtina griežčiau reglamentuoti CO emisijas iš pramoninių katilų, CO, kaip nepilno degimo produktas yra netiesioginis PAA ir kitų nepilno degimo metu susidarantių teršalų rodiklis. Lietuvoje CO nereglamentuojamas mažos galios (< 1MW) katilų emisijose [108]. Būtina tėti ilgalaikius PAA koncentracijų stebėjimus ir jų tendencijų analizę, užtikrinant veiksmingas aplinkos apsaugos politikos priemones. Rekomenduojama vykdyti bent šešiolikos PAA stebėjimą oro kokybės matavimo stotyse. Europos šalių oro kokybės stebėjimo tinkluose vykdomas platesnis PAA koncentracijų stebėjimas –Jungtinėje Karalystėje matuojama daugiau nei 20 PAA koncentracijų [109], Čekijos Respublikoje stebimos bent keturiolikos, Lenkijoje – trylikos PAA koncentracijų. Įvairesnių PAA koncentracijų stebėjimas, pasitelkiant santykių įvertinimą, leistų nustatyti taršos šaltinius, ko nepavyko atlikti šiame darbe. Šiuo tikslu reiktų pereiti prie LST ISO 12284 standarto su garų kondensacija. Tai padidintų stambiamolekulinių PAA koncentracijos nustatymo tikslumą bei leistų kompleksiau įvertinti oro užterštumą PAA apimant ir lakesnius smulkiamolekulinius PAA. Tai ypač aktualu šiltėjančio klimato sąlygomis. Taip pat informuoti

savivaldybes apie oro kokybės pokyčius, įvertinant jų naudojamų taršos mažinimo priemonių efektyvumą.

Literatūros sąrašas

1. CHOI, H.; R. HARRISON; H. KOMULAINEN; J.M. DELGADO SABORIT. 6 Polycyclic aromatic hydrocarbons. In: *WHO Guidelines for Indoor Air Quality: Selected Pollutants*. Geneva: World Health Organization. Interaktyvus. 2010. Prieiga per: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK138709/> [žiūrėta 2023-11-06].
2. AMODU, O. S.; T. V. OJUMU; S. K. O. NTWAMPE. Bioavailability of High Molecular Weight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Renewable Resources. In: *Environmental Biotechnology*. 2013. Interaktyvus. Prieiga per: <https://www.intechopen.com/chapters/42588> [žiūrėta 2023-11-06].
3. WANG, W.; J. XU; X. QU; D. LIN; K. YANG. Current and Future Trends of Low and High Molecular Weight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Water and Sediments of China: Insights from Their Long-Term Relationships between Concentrations and Emissions. *Environmental Science & Technology*. 2022, 56, 6, 3397-3406. Interaktyvus. Prieiga per: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.1c05323> [žiūrėta 2023-11-06].
4. PATEL, A. B.; S. SHAIKH; K.R. JAIN; C. DESAI; D. MADAMWAR. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Sources, Toxicity, and Remediation Approaches. *Front. Microbiol.* 2020, nr. 11. Interaktyvus. Prieiga per: <https://www.frontiersin.org/journals/microbiology/articles/10.3389/fmicb.2020.562813/full> [žiūrėta 2024-04-04].
5. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). *Centers for Disease Control and Prevention*. 2022. Interaktyvus. Prieiga per: [https://www.cdc.gov/biomonitoring/PAHs_FactSheet.html#:~:text=Polycyclic%20aromatic%20hydrocarbons%20\(PAHs\)%20are,other%20foods%20will%20form%20PAHs](https://www.cdc.gov/biomonitoring/PAHs_FactSheet.html#:~:text=Polycyclic%20aromatic%20hydrocarbons%20(PAHs)%20are,other%20foods%20will%20form%20PAHs) [žiūrėta 2023-11-06].
6. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). What are PAHs. *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*. 2023. Interaktyvus. Prieiga per: https://www.atsdr.cdc.gov/csem/polycyclic-aromatic-hydrocarbons/what_are_pahs.html [žiūrėta 2023-11-06].
7. WOLSKA, L.; A. MECHLINSKA; J. ROGOWSKA; J. NAMIESNIK. Sources and Fate of PAHs and PCBs in the Marine Environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2012, 42(11), psl. 1172-1189. Interaktyvus. Prieiga per: https://www.researchgate.net/publication/254217080_Sources_and_Fate_of_PAHs_and_PCBs_in_the_Marine_Environment [žiūrėta 2023-11-06].
8. International Agency for Research on Cancer. Benzo[a]pyrene. In: *Chemical Agents and Related Occupations*. 2012. Interaktyvus. Prieiga per: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK304415/> [žiūrėta 2023-11-06].
9. BUKOWSKA, B.; K. MOKRA; J. MICHAŁOWICZ. Benzo[a]pyrene—Environmental Occurrence, Human Exposure, and Mechanisms of Toxicity. *International Journal of Molecular Sciences*. 2022, 23(11), 6348. Interaktyvus. Prieiga per: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC9181839/> [žiūrėta 2023-11-06].
10. *National Library of Medicine. National Center for Biotechnology Information*. PubChem Compound Summary for CID 5954, Benz(a)anthracene. 2023. Prieiga per: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Benz_a_anthracene [žiūrėta 2023-11-07].
11. *National Library of Medicine. National Center for Biotechnology Information*. PubChem Compound Summary for CID 9153, Benzo[b]fluoranthene. 2023. Interaktyvus. Prieiga per: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Benzo_b_fluoranthene [žiūrėta 2023-11-07].

12. *National Library of Medicine. National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Summary for CID 9158, Benzo[k]fluoranthene. 2023. Interaktyvus. Prieiga per: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Benzo_k_fluoranthene#section=NIOSH-Analytical-Methods [žiūrėta 2023-11-07].*
13. *National Library of Medicine. National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Summary for CID 5889, Dibenz[a,h]anthracene. 2023. Interaktyvus. Prieiga per: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Dibenz_a_h_anthracene#section=NIOSH-Analytical-Methods [žiūrėta 2023-11-07].*
14. *National Library of Medicine. National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Summary for CID 9131, Indeno[1,2,3-cd]pyrene. 2023. Interaktyvus. Prieiga per: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Indeno_1_2_3-cd_pyrene [žiūrėta 2023-11-07].*
15. DYBING E.; P.E. SCHWARZE, P. NAFSTAD; K. VICTORIN; T.M. PENNING. Chapter 7. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Ambient Air and Cancer. *IARC Scientific Publication – 161*. PDF.
16. Report on Carcinogens, Twelfth Edition. *National Toxicology Program, Department of Health and Human Services. 2011. Interaktyvus. Prieiga per: <https://www.springfieldmo.gov/DocumentCenter/View/3264/National-Toxicology-Program-Report-on-Carcinogens---PAHs-PDF?bidId=> [žiūrėta 2024-04-04].*
17. YU, Q.; X. DING; Q. HE; W. YANG; M. ZHU; S. LI ir kiti.. Nationwide increase of polycyclic aromatic hydrocarbons in ultrafine particles during winter over China revealed by size-segregated measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics. 2020, 20, psl. 14581–14595. Interaktyvus. Prieiga per: <https://acp.copernicus.org/articles/20/14581/2020/> [žiūrėta 2024-04-04].*
18. IGWE, J. C., P. O., UKAOGO. Environmental Effects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Journal of Natural Sciences Research*. 2015, 5, nr. 7. Interaktyvus. Prieiga per: https://www.researchgate.net/publication/320243828_Environmental_Effects_of_Polycyclic_Aromatic_Hydrocarbons [žiūrėta 2023-11-07].
19. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). Standards, Regulations. *Agency for Toxic Substances and Disease Registry [ATSDR]. 2023. Interaktyvus. Prieiga per: https://www.atsdr.cdc.gov/cssem/polycyclic-aromatic-hydrocarbons/standards_and_regulations_for_exposure.html [žiūrėta 2024-04-04].*
20. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). *Agency for Toxic Substances and Disease Registry [ATSDR]. 1996. Interaktyvus. Prieiga per: https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-04/documents/walter_atsdr_pahs.pdf [žiūrėta 2023-11-07].*
21. EUR-Lex. Access to European Union Law. *Consolidated text: Directive 2004/107/EC of the European Parliament and of the Council of 15 December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. Interaktyvus. Nauja redakcija nuo 2015-09-18. Prieiga per: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A02004L0107-20150918&qid=1699090582186> [žiūrėta 2023-11-07].*
22. EUR-Lex. Access to European Union Law. *Directive 2003/17/EC of the European Parliament and of the Council of 3 March 2003 amending Directive 98/70/EC relating to the quality of petrol and diesel fuels (Text with EEA relevance). Interaktyvus. Prieiga per: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32003L0017> [žiūrėta 2024-04-04].*
23. EUR-Lex. Access to European Union Law. *Consolidated text: Regulation (EC) No 715/2007 of the European Parliament and of the Council of 20 June 2007 on type approval of motor vehicles with respect to emissions from light passenger and commercial vehicles (Euro 5 and Euro 6)*

- (Text with EEA relevance)Text with EEA relevance. Interaktyvus. Nauja redakcija nuo 2020-09-01. Prieiga per: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A02007R0715-20200901&qid=1702996760449> [žiūrėta 2023-12-19].
24. EUR-Lex. Access to European Union Law. *Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control) (recast) (Text with EEA relevance)*. Interaktyvus. Nauja redakcija nuo 2011-01-06. Prieiga per: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex%3A32010L0075> [žiūrėta 2023-12-19].
 25. Lithuania Air Quality Policies PDF. [2023-12-19]
 26. LOBSCHEID, B. A.; T.E. McKONE; D.A., VALLERO. Exploring relationships between outdoor air particulate-associated polycyclic aromatic hydrocarbon and PM_{2.5}: A case study of benzo(a)pyrene in California metropolitan regions. *Atmospheric Environment*. 2007, 41, nr. 27, psl. 5659–5672. Interaktyvus. Prieiga per: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135223100700194X?via%3Dihub> [žiūrėta 2024-04-04]
 27. LIETUVOS RESPUBLIKOS SEIMAS. *Dėl Nacionalinio oro taršos mažinimo plano patvirtinimo*. Interaktyvus. Nauja redakcija nuo 2022-08-15. Prieiga per: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/2a1ca6c367f511e99684a7f33a9827ac/asr> [žiūrėta 2024-04-04]
 28. HAYAKAWA, K.; N. TANG; E.G. NAGATO; A. TORIBA; S. SAKAI ir kiti. Long term trends in atmospheric concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons: A study of Japanese cities from 1997 to 2014. *Environmental Pollution*. 2018, 233, psl. 474-482. Interaktyvus. Prieiga per: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749117318341?via%3Dihub> [žiūrėta 2023-11-07].
 29. YAN, D., S.; WU; S. ZHOU; G. TONG; F. LI; Y. WANG; B. LI. Characteristics, sources and health risk assessment of airborne particulate PAHs in Chinese cities: A review. *Environmental Pollution*. 2018, 248, psl. 804–814. Interaktyvus. Prieiga per: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749118352230?via%3Dihub> [žiūrėta 2023-11-07].
 30. NOTH, E.M.; F. LURMANN; C. PERRINO; D. VAUGHN; H.A. MINOR; S.K. HAMMOND. Decrease in ambient polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in California's San Joaquin Valley 2000–2019. *Atmospheric Environment*. 2020, 242, 117818. Interaktyvus. Prieiga per: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231020305525?via%3Dihub> [žiūrėta 2023-11-07]
 31. EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY. *Air pollution*. Interaktyvus. 2024. Prieiga per: <https://www.eea.europa.eu/en/topics/in-depth/air-pollution> [žiūrėta 2024-04-04].
 32. EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY. *Classification of monitoring stations and criteria to include them in EEA's assessments products*. [žiūrėta 2023-04-05].
 33. EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY. *European Air Quality Index*. Interaktyvus 2024. Prieiga per: <https://www.eea.europa.eu/themes/air/air-quality-index/index> [žiūrėta 2024-04-04].
 34. UMWELT BUNDESAMTI. *Air data. Annual tabulation*. Interaktyvus. 2014. Prieiga per: <https://www.umweltbundesamt.de/en/data/air/air-data/annual-tabulation/eJxrWpScv9B8UWXqEiMDA3MAMOYFvA==> [žiūrėta 2024-04-04].

35. UMWELT BUNDESAMT. Measuring/observing/monitoring. *Interaktyvus*. 2012. Prieiga per: <https://www.umweltbundesamt.de/en/topics/air/measuringobservingmonitoring> [žiūrėta 2023-04-05].
36. LHOTHA. R.; P. POKORNÁ; N. ZIKOVÁ. Long-Term Trends in PAH Concentrations and Sources at Rural Background Site in Central Europe. *Atmosphere*. 2019, 10, 687. *Interaktyvus*. Prieiga per: https://www.researchgate.net/publication/337089513_Long-Term_Trends_in_PAH_Concentrations_and_Sources_at_Rural_Background_Site_in_Central_Europe [žiūrėta 2024-04-04].
37. GUERREIRO, C.B.B.; J. HORALEK; F. de LEEUW; F. COUVIDAT. Benzo(a)pyrene in Europe: Ambient air concentrations, population exposure and health effects. *Environmental Pollution*. *Interaktyvus*. 2016, 214, psl. 657-667. Prieiga per: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749116303475?via%3Dihub> [žiūrėta 2024-04-04].
38. GUERREIRO, C.; J. HORALEK; F. De LEEUW; F. COUVIDAT. Mapping ambient concentrations of benzo(a)pyrene in Europe. Population exposure and health effects for 2012. ETC/ACM Technical Paper 2014/6. *European Topic Centre on Air Pollution and Climate Change Mitigation*. PDF. 2015.
39. EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY. Air Quality in Europe – 2019 Report. *Interaktyvus*. 2019. Prieiga per: https://www.miteco.gob.es/content/dam/miteco/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/air-quality-in-europe_2019_tcm30-187944.pdf [žiūrėta 2024-04-04].
40. TURABIEH, H.; A. SHETA; M. SH. BRAIK; E. KOVAČ-ANDRIC. A Layered Recurrent Neural Network for Imputing Air Pollutants Missing Data and Prediction of NO₂, O₃, PM₁₀ and PM_{2.5}. *Forecasting in Mathematics - Recent Advances, New Perspectives and Applications*. 2020. *Interaktyvus*. Prieiga per: https://www.researchgate.net/publication/347104591_A_Layered_Recurrent_Neural_Network_for_Imputing_Air_Pollutants_Missing_Data_and_Prediction_of_NO_2_O_3_PM_10_and_PM_25 [žiūrėta 2024-04-04].
41. LinkedIn. *How do you analyze air quality monitoring data?* *Interaktyvus*. 2024. Prieiga per: <https://www.linkedin.com/advice/0/how-do-you-analyze-air-quality-monitoring> [žiūrėta 2024-04-04].
42. *World Health Organization*. What are the WHO Air quality guidelines? Improving health by reducing air pollution. *Interaktyvus*. 2021. Prieiga per: <https://www.who.int/news-room/feature-stories/detail/what-are-the-who-air-quality-guidelines> [žiūrėta 2024-04-04].
43. SREENVISAN, V. Visualizing Air Quality Data - Know through Graph of Air Pollution. *Devic Earth*. *Interaktyvus*. 2022. Prieiga per: <https://www.devic-earth.com/blog/visualizing-air-quality-data> [žiūrėta 2024-04-04].
44. BAI, L.; J. WANG; X. MA; H. LU. Air Pollution Forecasts: An Overview. *Int J Environ Res Public Health*. 2018, 15(4): 780. *Interaktyvus*. Prieiga per: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5923822/> [žiūrėta 2024-04-04].
45. IBM. *What is artificial intelligence (AI)?* *Interaktyvus*. 2024. Prieiga per: <https://www.ibm.com/topics/artificial-intelligence> [žiūrėta 2024-04-04].
46. COPELAND, B. J. Artificial Intelligence. *Encyclopedia Britannica*. 2024. *Interaktyvus*. Prieiga per: <https://www.britannica.com/technology/artificial-intelligence> [žiūrėta 2024-04-04].
47. KONYA, A; P. NEMATZADEH. Recent applications of AI to environmental disciplines: A review. *Science of The Total Environment*. 2024, 906, 167705. *Interaktyvus*. Prieiga per:

- ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969723063325> [žiūrėta 2024-04-04]
48. FABREGAT, A.; A. VERNET; M. VERNET; L. VAZQUEZ; J.A. FERRE. Using Machine Learning to estimate the impact of different modes of transport and traffic restriction strategies on urban air quality. *Urban Climate*. 2022, 45, 101284. Interaktyvus. Prieiga per: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2212095522002024> [žiūrėta 2024-04-04]
49. MIGALLÓN, V.; F.J. NAVARRO-GONZALEZ; H. PENADES; J. PENADES; Y. VILLACAMPA. A parallel methodology using radial basis functions versus machine learning approaches applied to environmental modelling. *Journal of Computational Science*. 2022, 63, 101817. Interaktyvus. Prieiga per: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877750322001831?via%3Dihub> [žiūrėta 2024-04-04]
50. European Parliament *Artificial Intelligence Act: MEPs adopt landmark law*. Interaktyvus. 2024. Prieiga per: <https://www.europarl.europa.eu/news/en/press-room/20240308IPR19015/artificial-intelligence-act-meps-adopt-landmark-law> [žiūrėta 2024-04-04].
51. MATEJICEK L. Spatial modelling of air pollution in urban areas with GIS: a case study on integrated database development. *Advances in Geosciences*. 2005, 4, psl. 63-68. Interaktyvus. Prieiga per: https://www.researchgate.net/publication/26438317_Spatial_modelling_of_air_pollution_in_urban_areas_with_GIS_A_case_study_on_integrated_database_development [žiūrėta 2024-05-25].
52. VOUKANTSIS, D.; K. KARATZAS; T. RASANEN; A. KARPPINEN; M. KOLEHMAINEN. Intercomparison of air quality data using principal component analysis, and forecasting of PM₁₀ and PM_{2.5} concentrations using artificial neural networks, in Thessaloniki and Helsinki. *Science of The Total Environment*. 2011, 409, 7, psl. 1266–1276. Interaktyvus. Prieiga per: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969711000052> [žiūrėta 2024-04-04].
53. Aplinkos apsaugos agentūra. *Metų oro kokybės rodikliai*. Interaktyvus. 2024. Prieiga per: <https://aaa.lrv.lt/lt/veiklos-sritys/oras/oro-kokybes-statistika-ir-duomenys/metu-oro-kokybes-rodikliai/> [žiūrėta 2024-04-04].
54. TEISĖS AKTŲ REGISTRAS. *Lietuvos Respublikos aplinkos ministras. Dėl Aplinkos oro užterštumo arsenu, kadmiu, gyvsidabriu, nikeliu ir policikliniais aromatiniiais angliavandeniliais vertinimo tvarkos aprašo patvirtinimo*. Interaktyvus. Nauja redakcija nuo 2016. Prieiga per: <https://www.e-tar.lt/portal/lt/legalAct/TAR.76589558FC2D/asr> [žiūrėta 2024-05-16].
55. Aplinkos Apsaugos Agentūra. *Oras*. Interaktyvus. Prieiga per: <https://gamta.lt/veiklos-sritys/oras/93> [žiūrėta 2023-11-07].
56. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS (LST). ISO 12884. *Aplinkos oras. Bendrojo (dujų ir dalelių fazės) policiklinių aromatinių angliavandenilių kiekio nustatymas. Ėminių ėmimas ant sorbentu užpildytų filtrų ir analizė dujų chromatografijos bei masių spektroskopijos metodu = Ambient air – Determination of total (gas and particle-phase) polycyclic aromatic hydrocarbons – Collection on sorbent-backed filters with gas chromatographic/mass spectrometric analyses. Tarptautinis standartas ISO 12884:2000 turi Lietuvos standarto statusą*. Vilnius: Lietuvos standartizacijos departamentas, 2001. Prieiga per: https://view.elaba.lt/standartai/view?search_from=primo&id=303152 [žiūrėta 2024-05-16].
57. EUR-Lex. Access to European Union Law. *Consolidated text: Directive 2004/107/EC of the European Parliament and of the Council of 15 December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air*. Interaktyvus. Prieiga per:

- <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A02004L0107-20150918&qid=1699090582186> [žiūrėta 2023-11-07].
58. Aplinkos Apsaugos Agentūra. *Oro monitoringo vietos. Kaunas*. Interaktyvus. 2009. Prieiga per: <https://oras.old.gamta.lt/cms/index?rubricId=f4528308-97ce-4910-b7e2-b55ebdba3a0d> [žiūrėta 2023-11-07].
59. LUNDSTEDT, A.; M. J. WEBB; H. GRENNBERG. Ozonolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in participating solvents. *Royal Society of Chemistry*. 2017, 7, 6152. Interaktyvus. Prieiga per: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2017/ra/c6ra26248a#:~:text=Studying%20different%20PAHs%20reaction%20with,groups%20depending%20on%20co%2D%20reagents.> [žiūrėta 2023-11-07].
60. IBM. *IBM SPSS Statistics*. Interaktyvus. 2024. Prieiga per: <https://www.ibm.com/products/spss-statistics> [žiūrėta 2024-04-04].
61. Origin and OriginPro. *OriginLab*. Interaktyvus. Prieiga per: <https://www.originlab.com/origin> [žiūrėta 2024-04-04].
62. Microsoft. *Analyze Data in Excel*. Interaktyvus. 2023. Prieiga per: <https://support.microsoft.com/en-us/office/analyze-data-in-excel-3223aab8-f543-4fda-85ed-76b0295ffc4> [žiūrėta 2023-11-08].
63. IBM. *Koreliacija SPSS. SPSS. Statistika lengvai ir paprastai*. Interaktyvus. 2013. Prieiga per: <https://spsspagalba.lt/> [žiūrėta 2024-05-07].
64. XLSTAT. *Capterra*. Interaktyvus. 2024. Prieiga per: <https://www.capterra.com.sg/software/119448/xlstat#:~:text=XLSTAT%20is%20a%20comprehensive%20data,develop%20insights%20from%20their%20data.> [žiūrėta 2024-04-04]
65. Pearson Correlation. *Expert Systems with Applications*. 2019. Interaktyvus. Prieiga per: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/topics/computer-science/pearson-correlation> [žiūrėta 2024-04-04].
66. ELDRIGE, S. Percentile. *Encyclopedia Britannica*. 2024. Interaktyvus. Prieiga per <https://www.britannica.com/topic/percentile> [žiūrėta 2024-04-04]
67. Pacific Northwest National Laboratory. *Mann-Kendall Test For Monotonic Trend*. Interaktyvus. Prieiga per: https://vsp.pnnl.gov/help/vsample/design_trend_mann_kendall.htm [žiūrėta 2024-04-04].
68. Statistics How To. *Mann Kendall Trend Test: Definition, Running the Test*. Interaktyvus. 2024. Prieiga per: <https://www.statisticshowto.com/mann-kendall-trend-test/> [žiūrėta 2024-04-04].
69. Statistics *How To. Seasonal Kendall Test*. Interaktyvus. 2024. Prieiga per: <https://www.statisticshowto.com/seasonal-kendall-test/> [žiūrėta 2024-04-09].
70. Pacific Northwest National Laboratory. *Seasonal Kendall Test for Monotonic Trend*. Interaktyvus. Prieiga per: https://vsp.pnnl.gov/help/Vsample/Design_Trend_Seasonal_Kendall.htm [žiūrėta 2024-04-09]
71. K, NA-KYUNG; Y.P. KIM; H.J. SHIN; J.Y. LEE. Long-Term Trend of the Levels of Ambient Air Pollutants of a Megacity and a Background Area in Korea. *Applied Sciences*. 2022, 12(8), 4039. Interaktyvus. Prieiga per: <https://www.mdpi.com/2076-3417/12/8/4039> [žiūrėta 2024-04-04].
72. MAALIYOU, A. What is the unit of Sen's slope? *ResearchGate*. 2023. Interaktyvus. Prieiga per: https://www.researchgate.net/post/What_is_the_unit_of_Sens_slope#:~:text=data%20being%20analyzed.-

- ,Sen's%20slope%20is%20a%20non%20parametric%20method%20used%20to%20estimate,in%20the%20data%20over%20time. [žiūrėta 2024-04-04].
73. RINGUET, J.; A. ALBINET; E. LEOZ-GARZIANDIA; H. BUDZINSKI; E. VILLENAVE. Reactivity of polycyclic aromatic compounds (PAHs, NPAHs and OPAHs) adsorbed on natural aerosol particles exposed to atmospheric oxidants. *Atmospheric Environment*. 2012, 61, psl. 15–22. Interaktyvus. Prieiga per: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231012006978> [žiūrėta 2024-04-07].
74. Lietuvos hidrometeorologijos tarnyba. *Ekstremalūs reiškiniai*. Interaktyvus. 2024. Prieiga per: <https://www.meteo.lt/klimatas/ekstremalus-reiskiniai/> [žiūrėta 2024-04-04].
75. Vilniaus miesto savivaldybė. *2023 metų pirmojo pusmečio gaisrų ir gelbėjimo darbų Vilniuje statistika*. Interaktyvus. 2023. Prieiga per: <https://vilnius.lt/lt/saugus-miestas/2023-metu-pirmojo-pusmecio-gaisru-ir-gelbejimo-darbu-vilniuje-statistika/> [žiūrėta 2024-04-04].
76. LRT. *2016 metų Vilniaus turizmo tendencijos: augimas ir rekordai*. Interaktyvus. 2017. Prieiga per: <https://www.lrt.lt/naujienos/verslas/4/165613/2016-metu-vilniaus-turizmo-tendencijos-augimas-ir-rekordai> [žiūrėta 2024-04-04].
77. Kauno Diena. *Kaune prasidėjo Europos lengvosios atletikos čempionatas*. Interaktyvus. 2009. Prieiga per: <https://kauno.diena.lt/naujienos/kaunas/miesto-pulsas/kaune-prasidejo-europos-lengvosios-atletikos-cempionatas-300640> [žiūrėta 2024-04-04].
78. Kaunas Airport. *Kaunas Airport marked year 2019 with a record: the airport reached the highest number of passengers*. Interaktyvus. 2020. Prieiga per: <https://www.kaunas-airport.lt/en/news/kaunas-airport-marked-year-2019-with-a-record-the-airport-reached-the-highest-number-of-passengers> [žiūrėta 2024-04-04].
79. Klaipėdos miesto savivaldybė. *Klaipėdos miesto savivaldybės administracijos direktorius. Įsakymas dėl gaisrų prevencijos Klaipėdos miesto savivaldybėje 2022–2024 metų programos ir Klaipėdos miesto savivaldybės gaisrų prevencijos priemonių 2022–2024 metų plano patvirtinimo*. Interaktyvus. 2022. Prieiga per: <https://www.klaipeda.lt/lt/doclib/e4erqlzpnuct9rrr6d1k7ffgvtqdpd7v> [žiūrėta 2024-04-04].
80. LIETUVOS RESPUBLIKOS APLINKOS MINISTERIJA. *Dėl Valstybinio atliekų tvarkymo 2014–2020 m. plano įgyvendinimo*. Interaktyvus. 2014. Prieiga per: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/d013b670796811e4a8a7b07c53dc637c?jfwid=-7x1bep5hp> [žiūrėta 2024-05-07].
81. Port of Klaipėda. *In 2021 cargo handling in klaipeda port has mainly increased due to general cargo turnover*. Interaktyvus. 2022. Prieiga per: <https://portofklaipeda.lt/en/naujienos/in-2021-cargo-handling-in-klaipeda-port-has-mainly-increased-due-to-general-cargo-turnover/> [žiūrėta 2024-04-04].
82. 100lietuvozemelapiu. *Lietuvos gamtinis žemėlapis*. 2018. Interaktyvus. Prieiga per: https://100lietuvozemelapiu.lt/wp-content/uploads/2018/06/63_Sieninis-gamtinis_Briedis-2.png [žiūrėta 2024-04-29].
83. Via Lietuva. National Access Point. *Nacionalinis prieigos punktas. Viešojo transporto duomenys*. Interaktyvus. 2023. Prieiga per: <https://maps.eismoinfo.lt/portal/apps/sites/#/npp/pages/counters> [žiūrėta 2024-05-15].
84. Delfi. *Trys vairuotojų klaidos, sudarančios spūstis gatvėse*. Interaktyvus. 2014. Prieiga per: <https://www.delfi.lt/video/auto/trys-vairuotoju-klaidos-sudarancios-spustis-gatvese-66019228> [žiūrėta 2024-05-15].
85. Panevėžio balsas. *Žiemą išauga degalų sąnaudos*. Interaktyvus. 2014. Prieiga per: <https://sekunde.lt/leidinys/paneveziobalsas/ziema-isauga-degalu-sanaudos/> [žiūrėta 2024-05-15].

86. SIUDEK, P. Seasonal distribution of PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons as a critical indicator of air quality and health impact in a coastal-urban region of Poland. *Science of the Total Environment*. 2022, vol. 827, 154375. Interaktyvus. Prieiga per: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969722014681#:~:text=Seasonal%20mass%20concentrations%20of%20total,18.5%20ng%20m%E2%88%923> [žiūrėta 2024-04-29].
87. C. SUPSANA; O. DELHOMME; M. MILLET. Temporal Distribution and Gas/Particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Atmosphere of Strasbourg, France. *Atmosphere*. 2021, 12(3), 337. Interaktyvus. Prieiga per: <https://www.mdpi.com/2073-4433/12/3/337> [žiūrėta 2024-04-29].
88. Lietuvos hidrometeorologijos tarnyba. *Standard climate normals*. Interaktyvus. 2024. Prieiga per: <https://www.meteo.lt/en/climate/lithuanian-climate/standard-climate-normals/#:~:text=New%20average%20climate%20conditions%20for%20Lithuania&text=Whereas%20in%202020%20we%20said,the%201991%2D2020%20SCN>. [žiūrėta 2024-04-29].
89. L. KEZHENG ir J.Z. YU. Abundance and sources of benzo[a]pyrene and other PAHs in ambient air in Hong Kong: A review of 20-year measurements (1997–2016). *Chemosphere*. 2020, vol 259, 127518. Interaktyvus. Prieiga per: ScienceDirect <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653520317124> [žiūrėta 2024-04-29].
90. THAM, Y.W.F.; K. TAKEDA; H. SAKUGAWA. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) associated with atmospheric particles in Higashi Hiroshima, Japan: Influence of meteorological conditions and seasonal variations. *Atmospheric Research*. 2008, vol. 88, 3-4, psl. 224-233. Interaktyvus. Prieiga per: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169809507001974?via%3Dihub> [žiūrėta 2024-04-29].
91. SOARI, M. S.; K. ASHRAFI; A. PARDAKHTI; M. S HASSANVAND; M. ARHAMI. Meteorological dependence, source identification, and carcinogenic risk assessment of PM_{2.5}-bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in high-traffic roadside, urban background, and remote suburban area. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*. 2022, 20(2), 813-826. Interaktyvus. Prieiga per: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC9672248/> [žiūrėta 2024-04-29].
92. MASIOL, M.; G. FORMENTON; A. PASQUALETTO; B. PAVONI. Seasonal trends and spatial variations of PM₁₀-bounded polycyclic aromatic hydrocarbons in Veneto Region, Northeast Italy. *Atmospheric Environment*. 2013, vol. 79, psl. 811-821. Interaktyvus. Prieiga per: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231013005463#appsec1> [žiūrėta 2024-04-29].
93. KHAN, Md. B.; M. MASIOL; C. BRUNO, A. PASQUALETTO, G.M. FORMENTON, C. AGOSTINELLI ir kiti. Potential sources and meteorological factors affecting PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbon levels in six main cities of northeastern Italy: an assessment of the related carcinogenic and mutagenic risks. *Environmental Science and Pollution Research*. PDF. 2018, 25:31987–32000 [žiūrėta 2024-04-29].
94. THAM, Y.W.F.; K. TAKEDA; H. SAKUGAWA. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) associated with atmospheric particles in Higashi Hiroshima, Japan: Influence of meteorological conditions and seasonal variations. *Atmospheric Research*. 2008, vol. 88, 3-4, psl. 224-233. Interaktyvus. Prieiga per: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169809507001974?via%3Dihub> [žiūrėta 2024-04-29].

95. 2009 m. birželio 18 d. Europos Parlamento ir Tarybos reglamentas (EB) Nr. 595/2009 dėl motorinių transporto priemonių ir variklių tipo patvirtinimo atsižvelgiant į sunkiujų transporto priemonių išmetamų teršalų kiekį (euro VI) ir dėl galimybės naudotis transporto priemonių remonto ir priežiūros informacija, iš dalies keičiantis Reglamentą (EB) Nr. 715/2007 ir Direktyvą 2007/46/EB, bei panaikinantis Direktyvas 80/1269/EEB, 2005/55/EB ir 2005/78/EB (Tekstas svarbus EEE). *EUR-Lex. Access to European Union Law*. Interaktyvus. Prieiga per: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/LT/TXT/?uri=celex%3A32009R0595> [žiūrėta 2024-04-29].
96. MEŠKAUSKAS, V. Vilniaus viešojo transporto atnaujinimas: ką verta žinoti? *Delfi.lt*, Interaktyvus. 2018. Prieiga per: <https://www.delfi.lt/verslas/nuomones/vilniaus-viesojo-transporto-atnaujinimas-ka-verta-zinoti-77212399> [žiūrėta 2024-04-29].
97. Vilniaus miesto savivaldybė. Oficialu: *Vilniuje bus devyni nauji viešojo transporto maršrutai, kursuos elektriniai autobusai*. Interaktyvus. 2021. Prieiga per: <https://vilnius.lt/lt/2021/10/13/oficialu-vilniuje-bus-devyni-nauji-viesojo-transporto-marsrutai-kursuos-elektriniai-autobusai/#:~:text=Vilniuje%20C5%A1iuo%20metu%20va%20C5%BEiuoja%20vir%20C5%A1,a%20C5%BEius%20siekia%201%2D5%20metus> [žiūrėta 2024-04-29].
98. Kauno Autobusai. *UAB „Kauno autobusai“ veiklos strategija 2025 m.* Interaktyvus. Prieiga per: <https://kaunoautobusai.lt/wp-content/uploads/2020/08/45909-Kauno-autobusai-atvartai.pdf> [žiūrėta 2024-04-29].
99. Klaipėda Diena. *Kauno viešasis transportas pasikeitė radikalčiai: parkas naujesnis 2,5 karto*. Interaktyvus. 2023. Prieiga per: <https://m.klaipeda.diena.lt/naujienos/verslas/imoniu-pulsas/kauno-viesasis-transportas-pasikeite-radikalčiai-parkas-naujesnis-25-karto-1142176> [žiūrėta 2024-04-29].
100. Kauno Diena. *„Kauno autobusai“ 90 metų kelyje: nuo dešimties autobusų iki 44 mln. keleivių*. Interaktyvus. 2024. Prieiga per: <https://m.kauno.diena.lt/naujienos/kaunas/miesto-pulsas/kauno-autobusai-90-metu-kelyje-nuo-desimties-autobusu-iki-44-mln-keleiviu-1160061> [žiūrėta 2024-04-29].
101. ISM University of Management and Economics. *Survey reveals factors determining whether Lithuanians buy an electric car: environmental protection not in the first place*. Interaktyvus. 2024. Prieiga per: <https://www.ism.lt/en/survey-reveals-factors-determining-whether-lithuanians-buy-an-electric-car-environmental-protection-not-in-the-first-place/#:~:text=Over%20the%20past%20two%20years,EVs%20to%20230.000%20by%202030> [žiūrėta 2024-04-29].
102. Visuotinė Lietuvių Enciklopedija. *COVID-19 pandemija*. Interaktyvus. 2024. Prieiga per: <https://www.vle.lt/straipsnis/covid-19-pandemija/> [žiūrėta 2024-05-08].
103. LIETUVOS RESPUBLIKOS EKONOMIKO IR INOVACIJŲ MINISTERIJA. *Aiškinamasis raštas dėl Lietuvos respublikos ekonomikos ir inovacijų ministro įsakymo „Dėl priemonės „turizmo paslaugų ir produktų inovacijos“ taikymo tvarkos aprašo patvirtinimo“ projekto*. PDF. [žiūrėta 2024-05-08].
104. BMUV. *Air*. Interaktyvus. 2024. Prieiga per: <https://www.bmuv.de/en/topics/air/overview-air> [žiūrėta 2024-04-29].
105. BMUV. *EU Environment Council: Germany supports phasing out combustion engines for new cars and vans by 2035*. Interaktyvus. 2022. Prieiga per: <https://www.bmuv.de/en/pressrelease/eu-umweltrat-deutschland-unterstuetzt-verbrenner-aus-ab-2035> [žiūrėta 2024-04-29].
106. PORWISIAK, P.; M. WERNER; M. KRYZA; M. VIENO; M. HOLLAND ir kiti. *Modelling benzo(a)pyrene concentrations for different meteorological conditions – Analysis of lung cancer*

- cases and associated economic costs. *Environmet International*. 2023, vol. 173, 107863. Interaktyvus. Prieiga per: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412023001368#t0010> [žiūrėta 2024-04-29].
107. LINDEY, R.; ir L. DAHLMAN. Climate Change: Global Temperature. *Climate.gov*. Interaktyvus. 2024. Prieiga per: [https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-global-temperature#:~:text=Highlights,0.20%C2%B0%20C\)%20per%20decade](https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-global-temperature#:~:text=Highlights,0.20%C2%B0%20C)%20per%20decade) [žiūrėta 2024-05-20].
108. LIETUVOS RESPUBLIKOS SEIMAS. *Dėl išmetamų teršalų iš kurų deginančių įrenginių normų LAND 43 2013 patvirtinimo*. Interaktyvus. 2018. Prieiga per: E-seimas.lt, <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.446368/YdSLOArvHz> [žiūrėta 2024-05-20].
109. UK Air. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH)*. Interaktyvus. 2024. Prieiga per: <https://uk-air.defra.gov.uk/networks/network-info?view=pah> [žiūrėta 2024-05-21].

Priedai

1 priedas. Informacija apie Lietuvos oro kokybės matavimo stotis

Lietuvoje valstybinį aplinkos oro monitoringo tinklą sudaro 17 automatinių oro kokybės tyrimų stočių. 14 iš jų yra didžiuosiuose šalies miestuose ir pramonės centruose, 3 – kaimo vietovėse. Atsižvelgiant į vyraujančią taršos šaltinį ir vietą, šias stotis galima suskirstyti į keturis tipus – transporto, pramonės, miesto fono, kaimo fono [55].



3.16 pav. Analizuojamų oro kokybės matavimo stočių vietos žemėlapyje

Šiame tyrime analizuojami policiklinių angliavandenilių duomenys iš penkių matavimo stočių: Vilniaus Žirmūnų stoties, Kauno Petrašiūnų stoties, Klaipėdos Centro stoties, Šiaulių stoties, Panevėžio ir Aukštaitijos stoties (3.16 pav.). Vilniaus Žirmūnų, Kauno Petrašiūnų, Šiaulių, Klaipėdos centro stotys priskiriamos transporto tyrimų stotims. Panevėžio stotis priskiriama miesto foninėms tyrimo stotims. Aukštaitijos stotis priskiriama kaimo fono tyrimų stoties tipui. Matavimo laikotarpis nuo 2007 metų sausio mėnesio iki 2023 metų lapkričio (imtina) (16 metų) [55].

Vilniaus Žirmūnų oro kokybės matavimo stotis

Vilniaus Žirmūnų stotis yra nutolusi apie 0,15 km. nuo Kareivių ir Kalvarijų gatvių sankryžos (3.17 pav.). Ši stotis yra 0,02 km. atstumu nuo 760 m² automobilių stovėjimo aikštelės. Pusės kilometro atstumu nuo Žirmūnų oro kokybės matavimo punkto yra prekybos centras, kurio automobilių stovėjimo aikštelė siekia 14819 m². 0,13 km. atstumu nuo matavimo stoties veikia Šiaurinė TP. Ši stotis matuoja tokius parametrus kaip KD₁₀ ir KD_{2,5}, ozonas, anglies dioksidas, azoto monoksidas, NO_x, benzenas, sunkieji metalai (švinas, nikelis, kadmis, arsenas) ir PAA (benzo(a)pirenas, benzo(a)antracenas, benzo(b)fluorantenas, benzo(j)fluorantenas, benzo(k)fluorantenas, indeno(1,2,3-cd)pirenas ir dibenzo(a,h)antracenas [55].

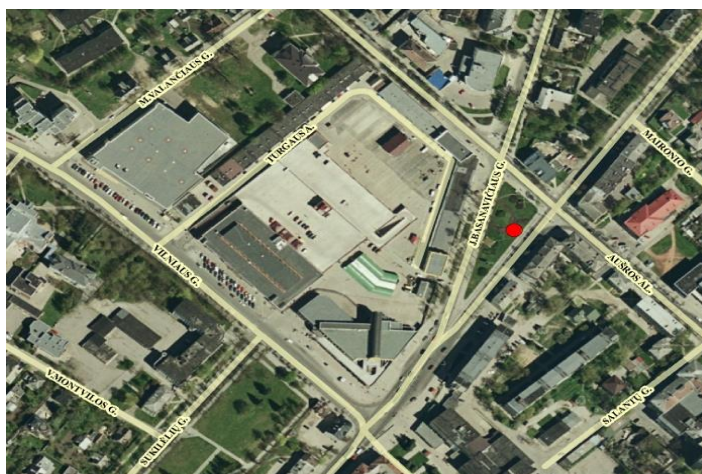
nikelis, kadmis, arsenas), PAA (benzo(a)pirenas, benzo(a)antracenas, benzo(b)fluorantenas, benzo(j)fluorantenas, benzo(k)fluorantenas, indeno(1,2,3-cd)pirenas ir dibenzo(a,h)antracenas) [55].



3.19 pav. Klaipėdos Centro oro kokybės monitoringo vieta žemėlapyje [55]

Šiaulių oro kokybės matavimo stotis

Šiaulių stotis yra nutolusi apie 0,4 km. nuo Aušros alėjos ir Žemaitės gatvės sankryžos (3.20 pav.). Ši stotis yra 0,12 km. atstumu nuo 4 272 m² antžeminės ir 5 731 m² automobilių stovėjimo aikštelės įrengtos ant stogo. 0,18 km. atstumu nuo šios matavimo stoties yra viena pagrindinių miesto gatvių – Vilniaus g.. Ši stotis matuoja tokius parametrus kaip KD₁₀, CO, SO₂, NO₂, NO, NO_x, O₃, sunkieji metalai (švinas, nikelis, kadmis, arsenas) ir PAA (benzo(a)pirenas, benzo(a)antracenas, benzo(b)fluorantenas, benzo(j)fluorantenas, benzo(k)fluorantenas, indeno(1,2,3-cd)pirenas ir dibenzo(a,h)antracenas) [55]

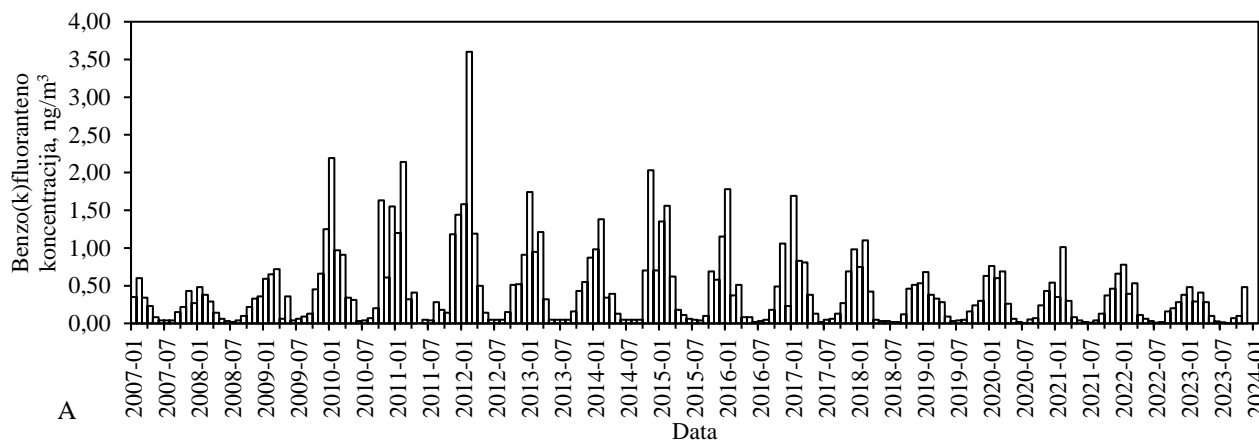
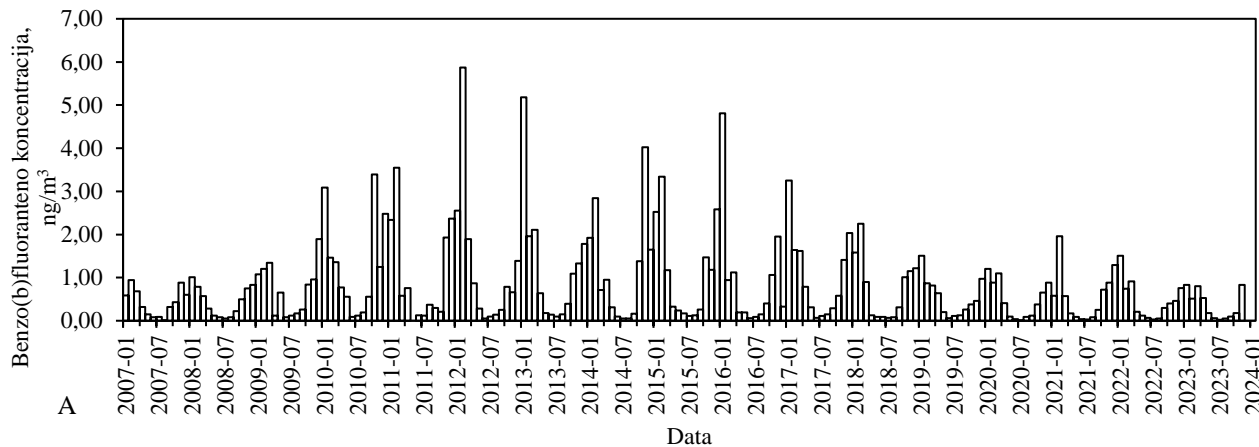
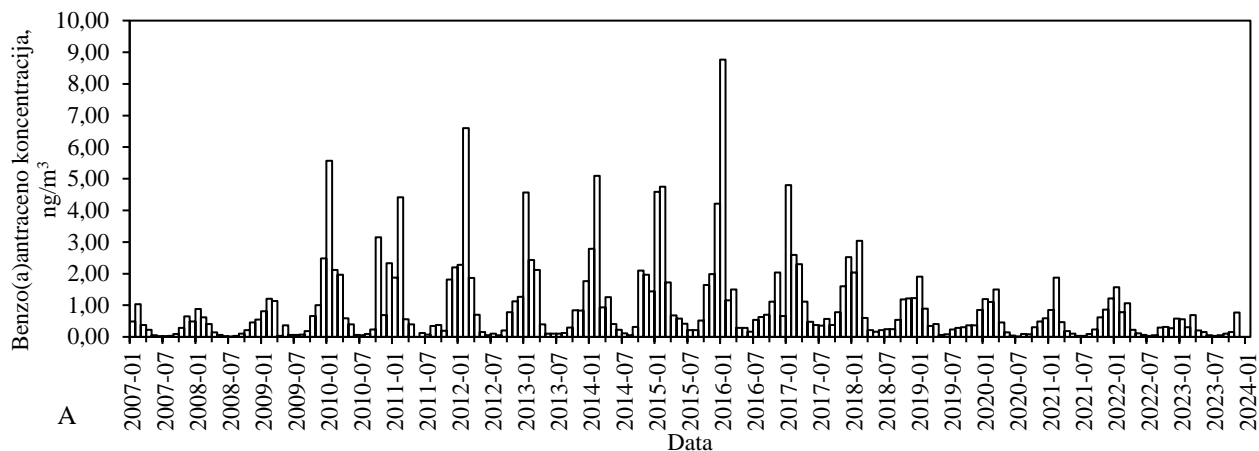


3.20 pav. Šiaulių oro kokybės monitoringo vieta žemėlapyje [55]

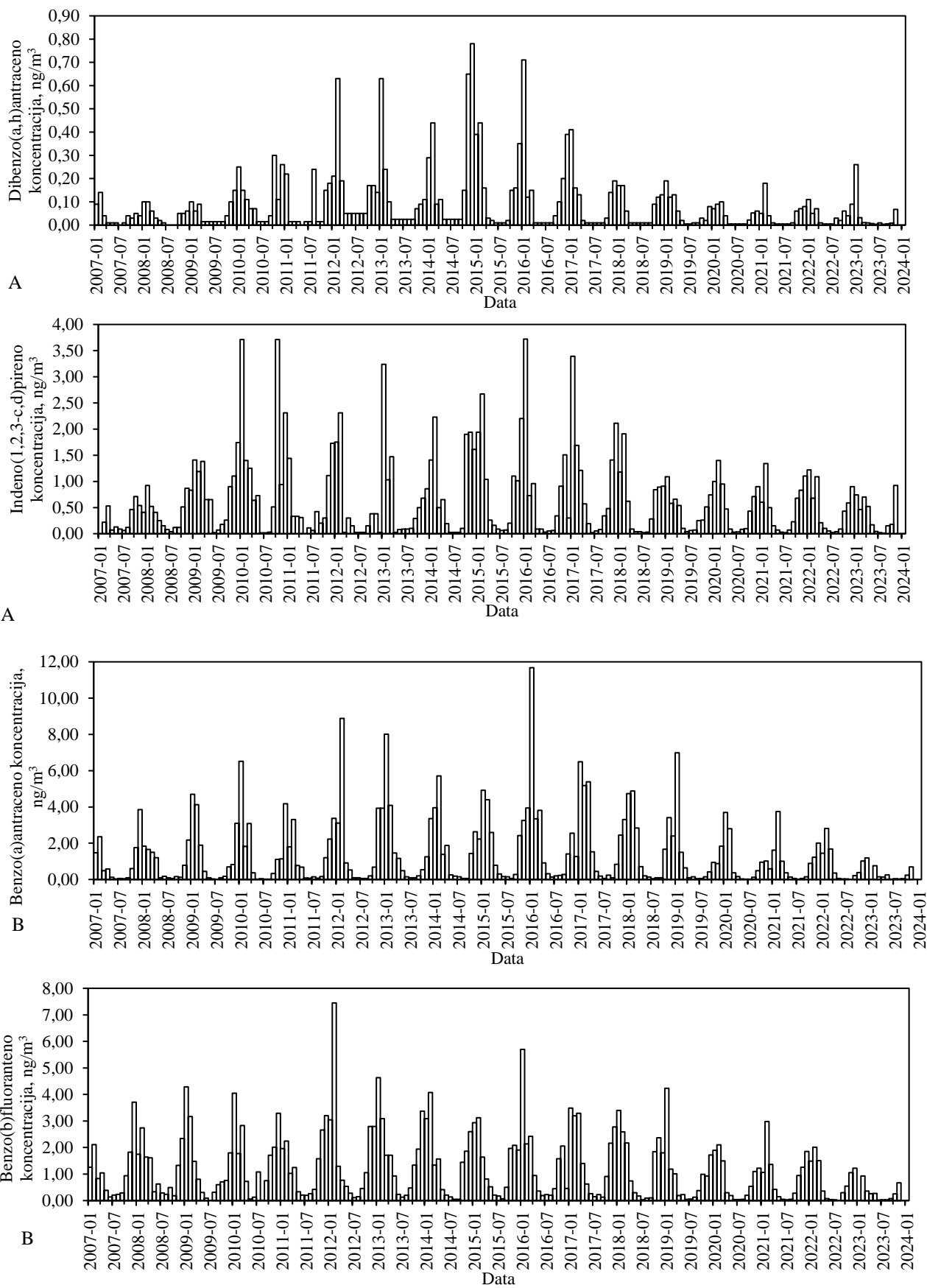
Panevėžio oro kokybės matavimo stotis

Panevėžio oro kokybės matavimo stotis yra 0,02 km. nuo Sirupio gatvės (3.21 pav.). Šalia šios stoties 0,07 km. atstumu yra viena pagrindinių miesto gatvių – Vilniaus gatvė. Taip pat 0,13 km. atstumu

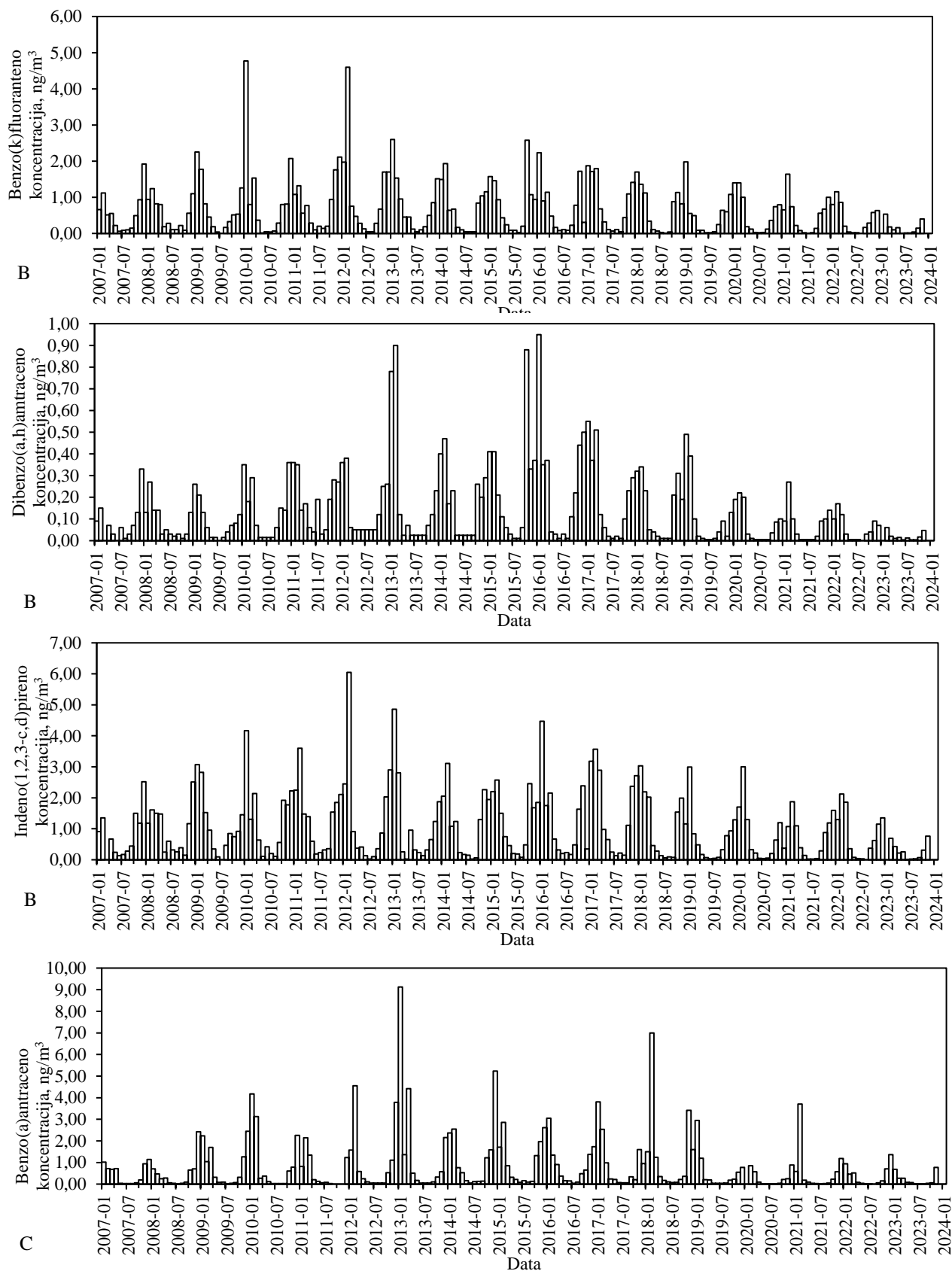
2 priedas. Policiklinių aromatinių angliavandenių koncentracijų pokyčiai A – Vilniaus Žirmūnų stotyje, B – Kauno Petrašiūno stotyje, C – Klaipėdos Centro stotyje, D – Šiaulių stotyje, E – Panevėžio stotyje, F – Aukštaitijos stotyje 2007–2023 metais.



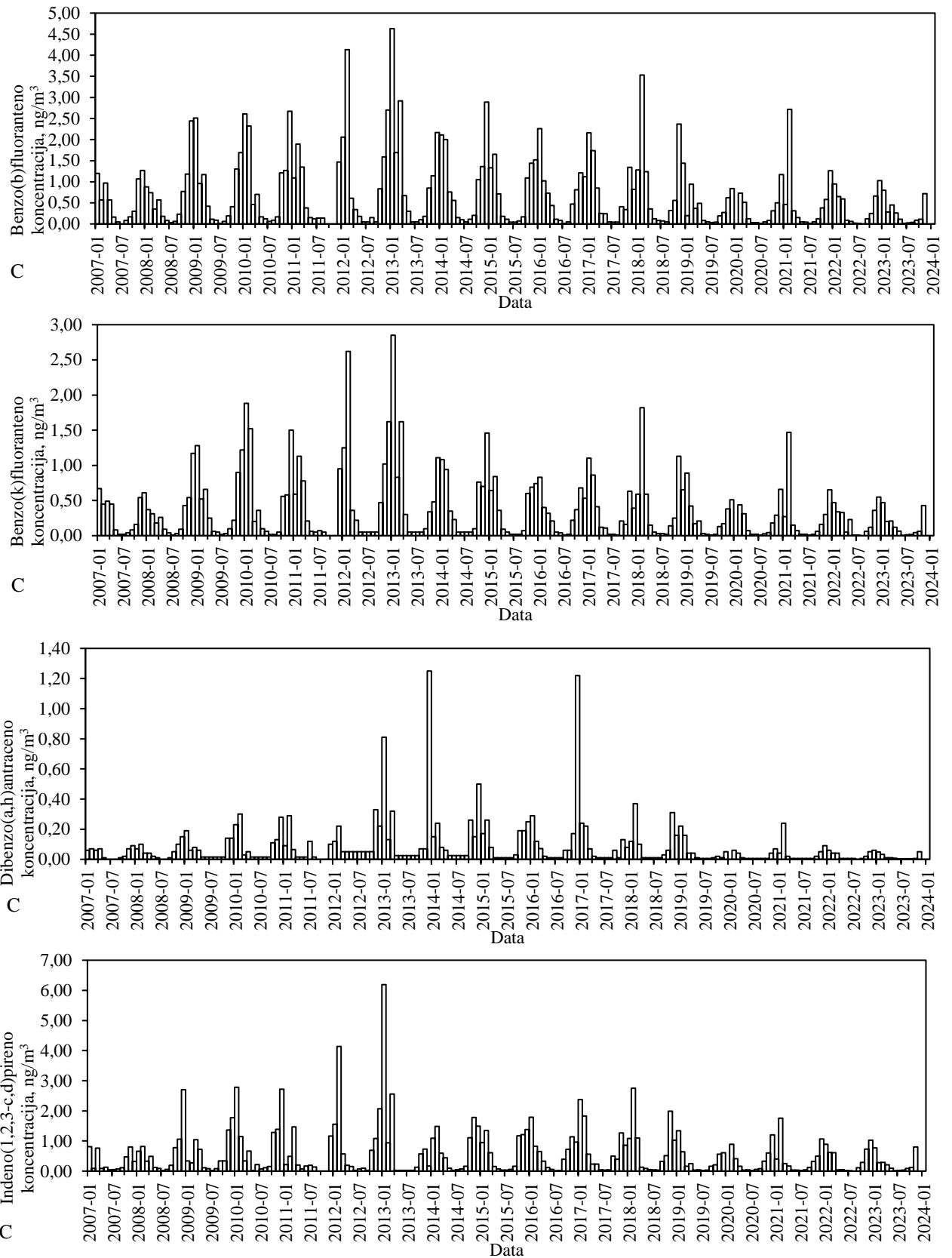
3.23 pav. Policiklinių aromatinių angliavandenių koncentracijų pokyčiai A – Vilniaus Žirmūnų stotyje, B – Kauno Petrašiūno stotyje, C – Klaipėdos Centro stotyje, D – Šiaulių stotyje, E – Panevėžio stotyje, F – Aukštaitijos stotyje 2007–2023 metais



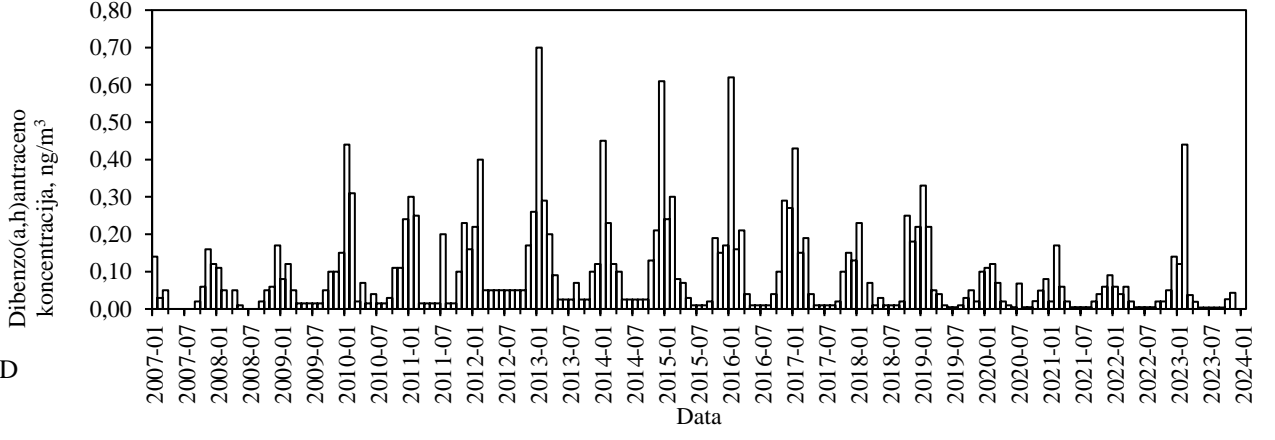
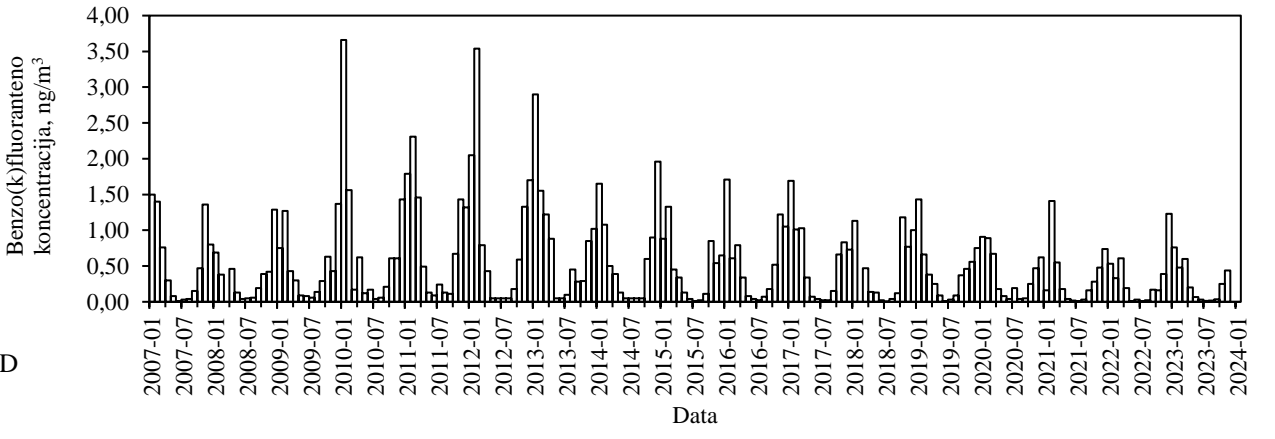
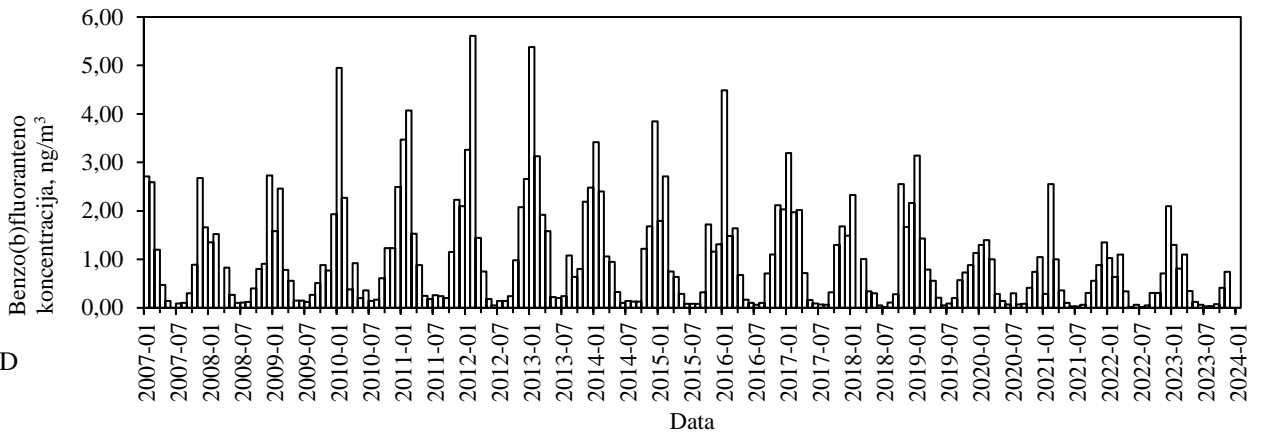
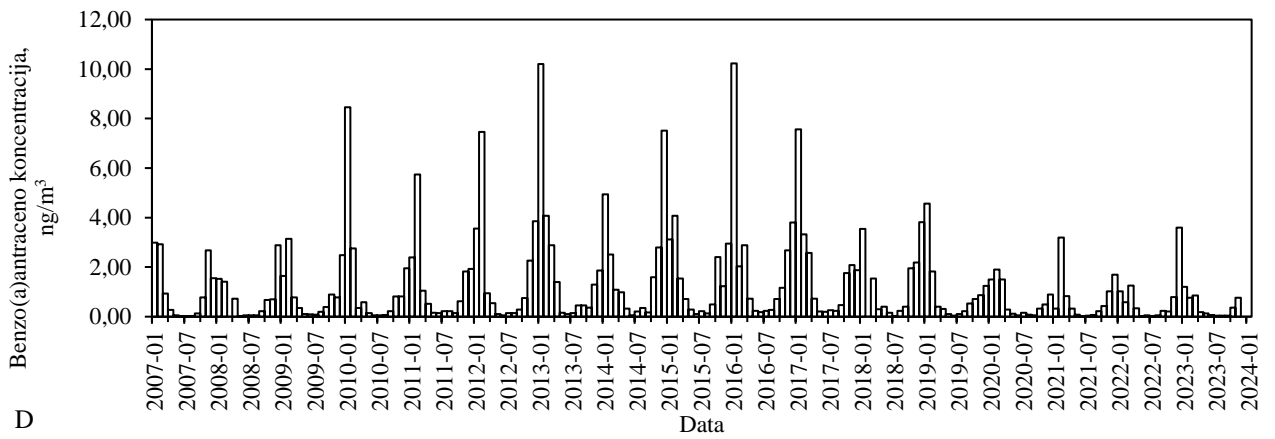
3.24 pav. Policiklinių aromatinių angliavandenių koncentracijų pokyčiai A – Vilniaus Žirmūnų stotyje, B – Kauno Petrašiūno stotyje, C – Klaipėdos Centro stotyje, D – Šiaulių stotyje, E – Panevėžio stotyje, F – Aukštaitijos stotyje 2007–2023 metais (3.23 pav. tęsinys)



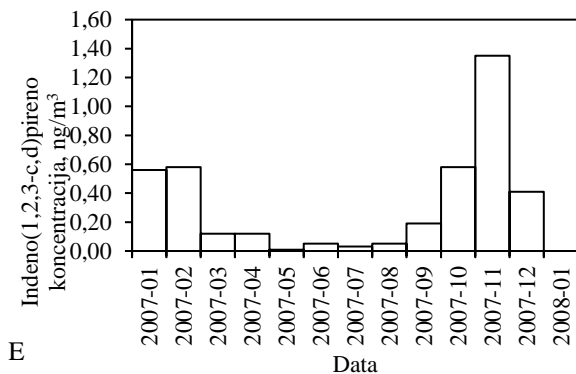
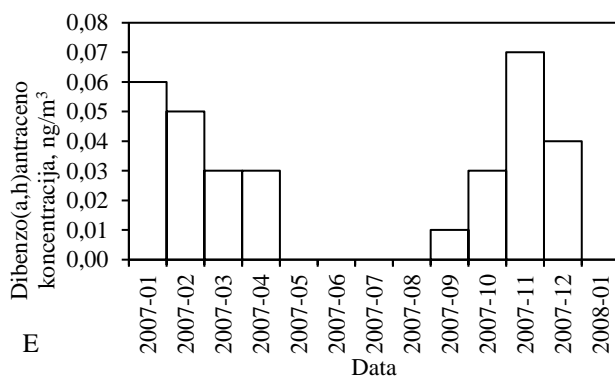
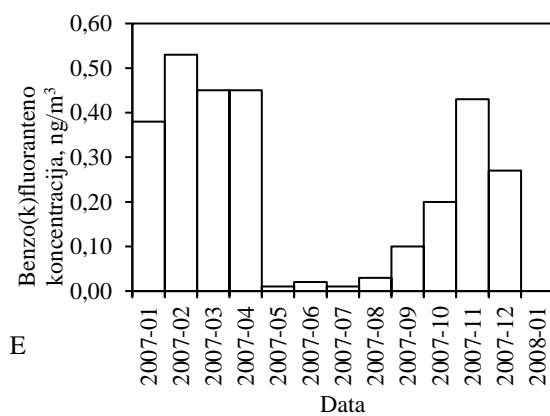
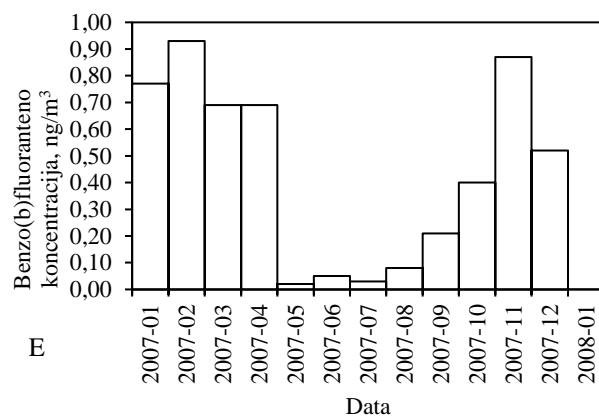
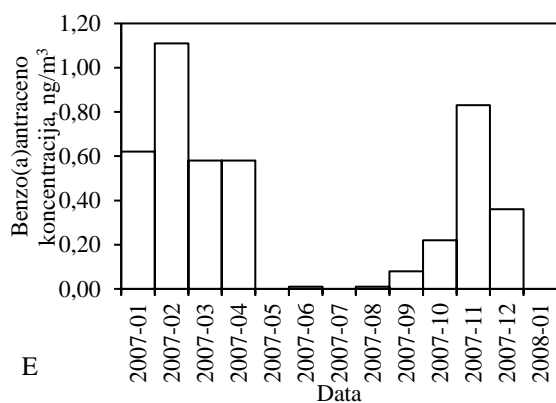
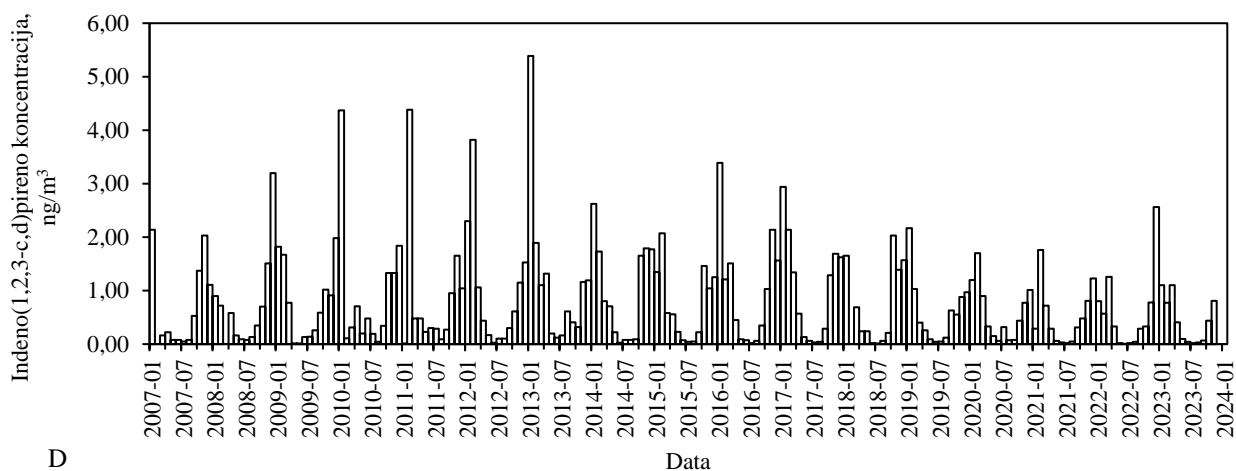
3.25 pav. Policiklinių aromatinių angliavandenių koncentracijų pokyčiai A – Vilniaus Žirmūnų stotyje, B – Kauno Petrašiūno stotyje, C – Klaipėdos Centro stotyje, D – Šiaulių stotyje, E – Panevėžio stotyje, F – Aukštaitijos stotyje 2007–2023 metais (3.23 pav. tęsinys)



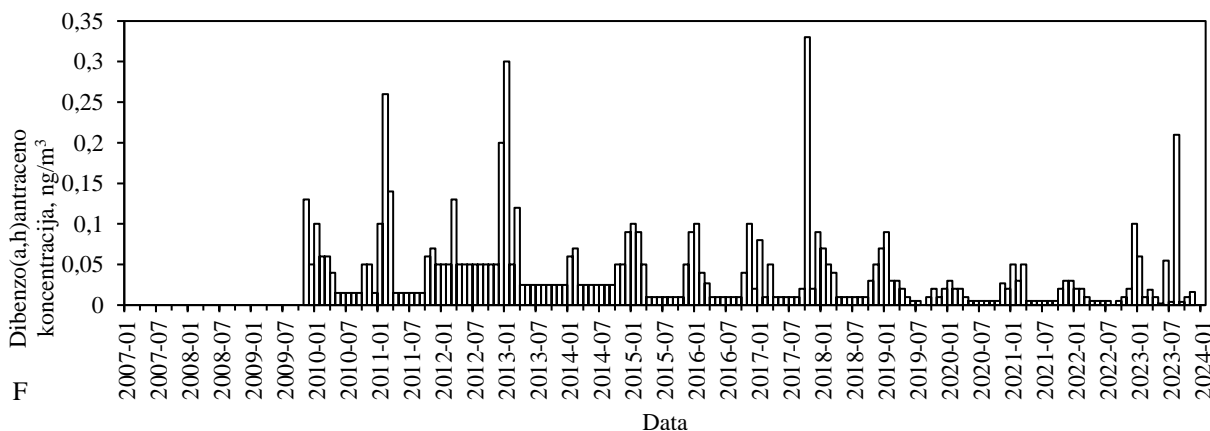
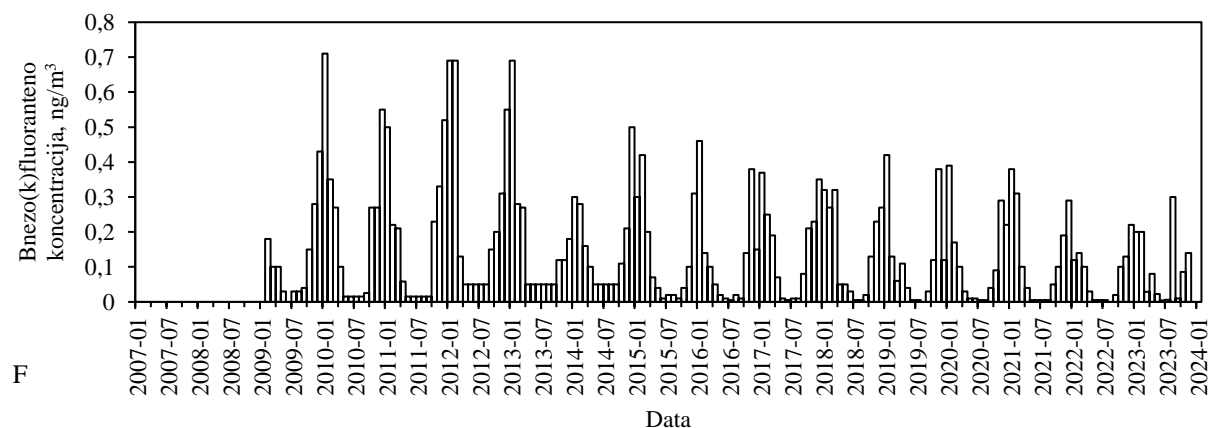
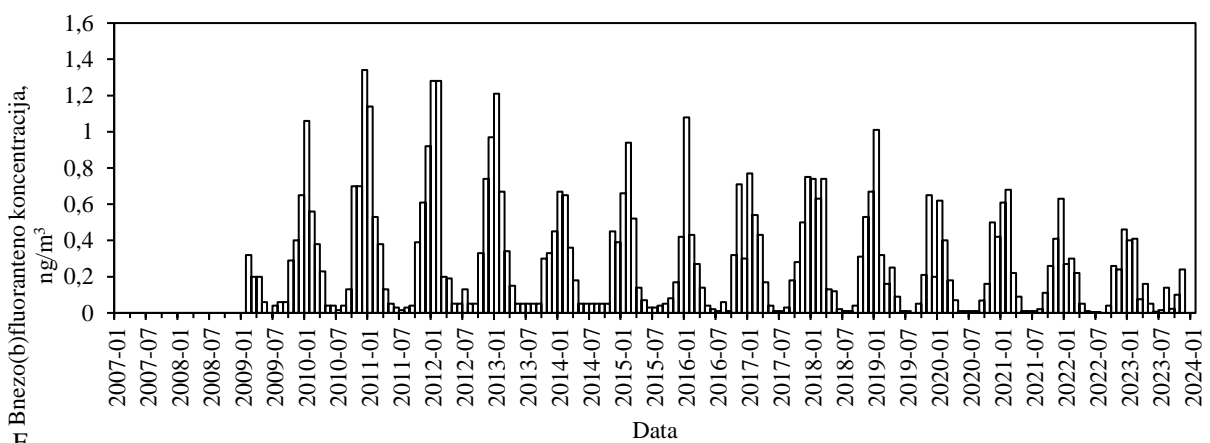
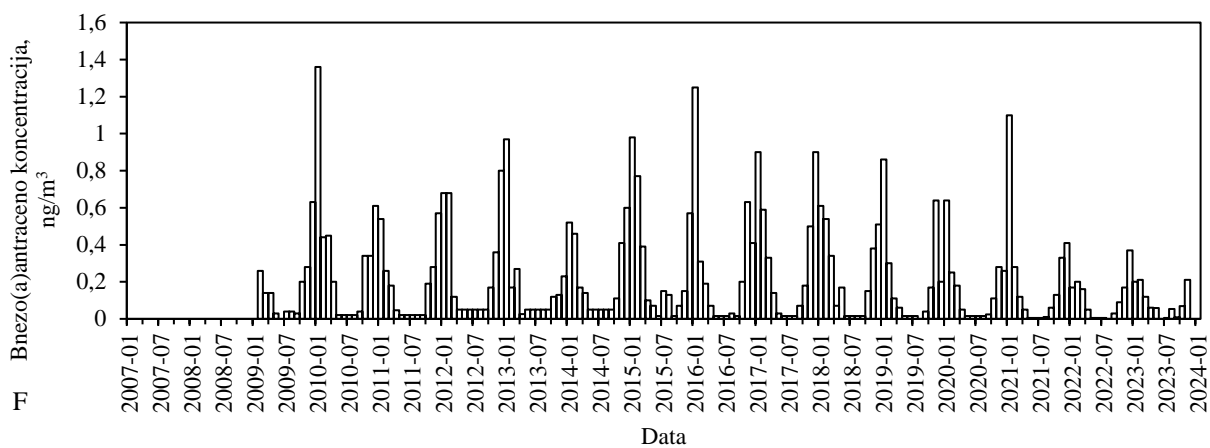
3.26 pav. Policiklinių aromatinių angliavandenių koncentracijų pokyčiai A – Vilniaus Žirmūnų stotyje, B – Kauno Petrašiūno stotyje, C – Klaipėdos Centro stotyje, D – Šiaulių stotyje, E – Panevėžio stotyje, F – Aukštaitijos stotyje 2007–2023 metais (3.23 pav. tęsinys)



3.27 pav. Policiklinių aromatinių angliavandenių koncentracijų pokyčiai A – Vilniaus Žirmūnų stotyje, B – Kauno Petrašiūno stotyje, C – Klaipėdos Centro stotyje, D – Šiaulių stotyje, E – Panevėžio stotyje, F – Aukštaitijos stotyje 2007–2023 metais (3.23 pav. tęsinys)

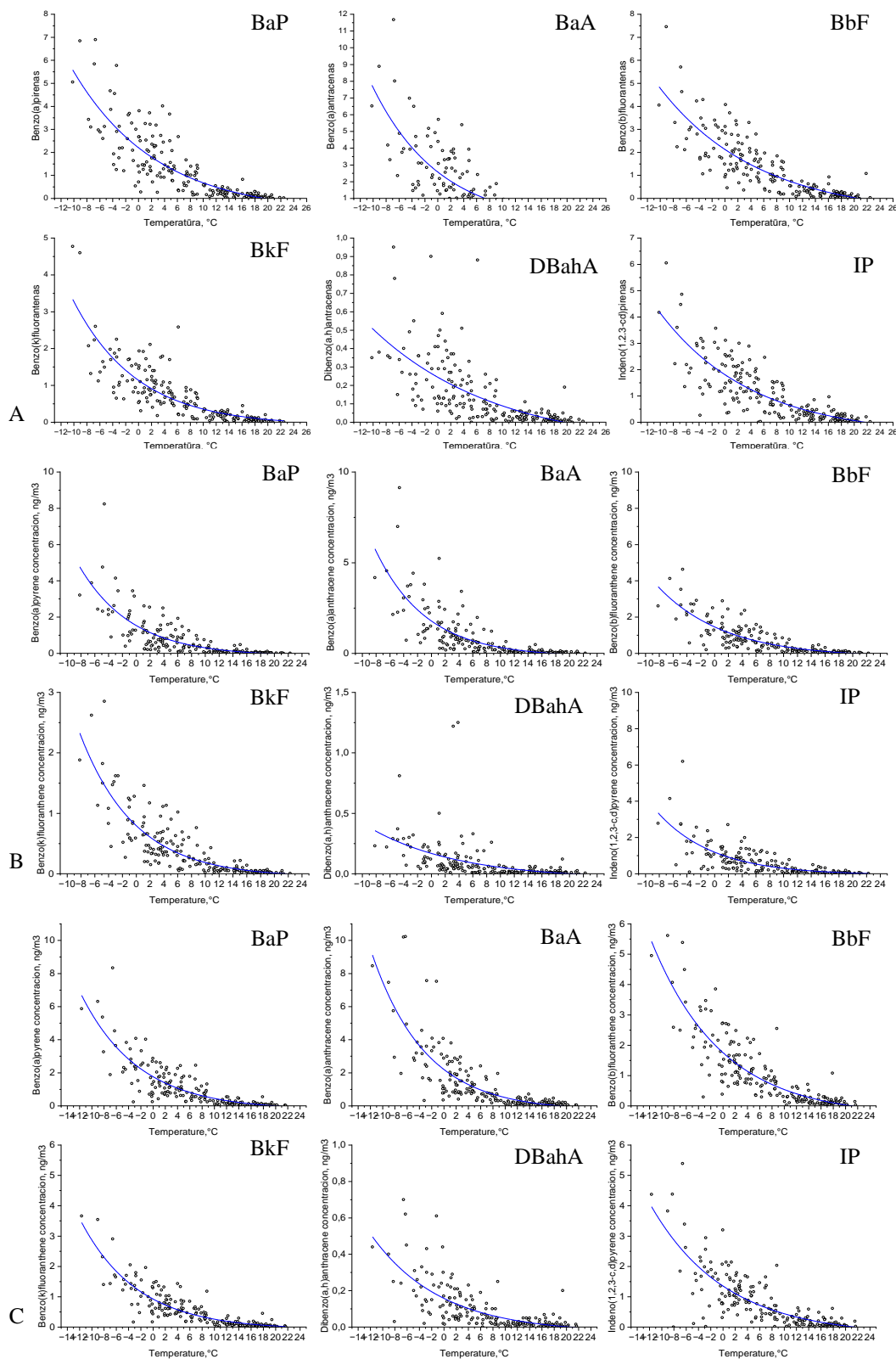


3.28 pav. Policiklinių aromatinių angliavandenių koncentracijų pokyčiai A – Vilniaus Žirmūnų stotyje, B – Kauno Petrašiūno stotyje, C – Klaipėdos Centro stotyje, D – Šiaulių stotyje, E – Panevėžio stotyje, F – Aukštaitijos stotyje 2007–2023 metais (3.23 pav. tęsinys)

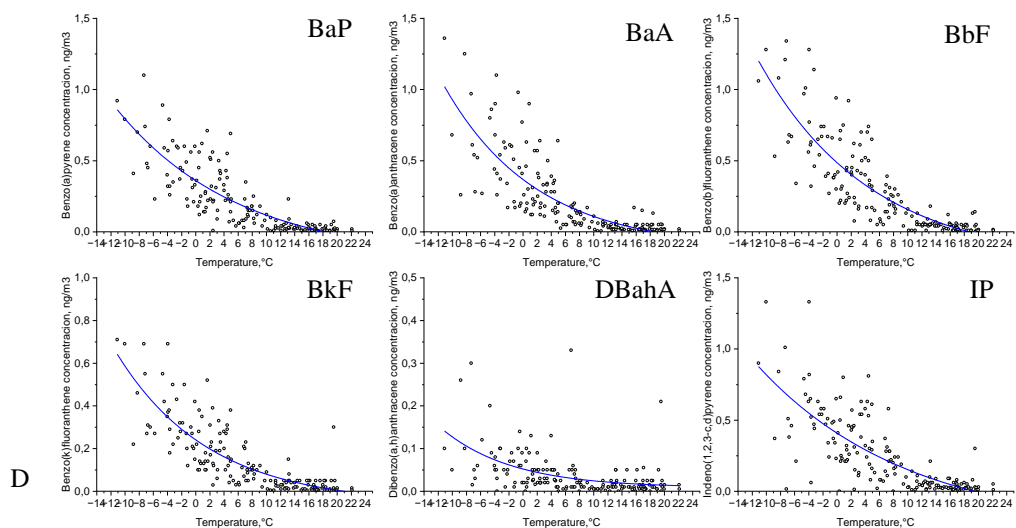


3.29 pav. Policiklinių aromatinių angliavandenių koncentracijų pokyčiai A – Vilniaus Žirmūnų stotyje, B – Kauno Petrašiūno stotyje, C – Klaipėdos Centro stotyje, D – Šiaulių stotyje, E – Panevėžio stotyje, F – Aukštaitijos stotyje 2007–2023 metais (3.23 pav. tęsinys)

3 priedas. Policiklinių aromatinių angliavandenilių koncentracijų priklausomybė nuo temperatūros A –Kauno Petrašiūnų, B – Klaipėdos Centro, C – Šiaulių, D – Aukštaitijos stebėjimo stotyse: eksponentinio mažėjimo modeliavimas.



3.30 pav. Policiklinių aromatinių angliavandenilių koncentracijų priklausomybė nuo temperatūros A –Kauno Petrašiūnų, B – Klaipėdos Centro, C – Šiaulių, D – Aukštaitijos stebėjimo stotyse: eksponentinio mažėjimo modeliavimas.



3.31 pav. Policiklinių aromatinių angliavandenilių koncentracijų priklausomybė nuo temperatūros A –Kauno Petrašiūnų, B – Klaipėdos Centro, C – Šiaulių, D – Aukštaitijos stebėjimo stotyse: eksponentinio mažėjimo modeliavimas (3.30 pav. tęsinys)

4 priedas. Policiklinių aromatinių angliavandenilių koncentracijų priklausomybės nuo temperatūros modeliavimas įvairiose Lietuvos oro kokybės matavimo stotyse.

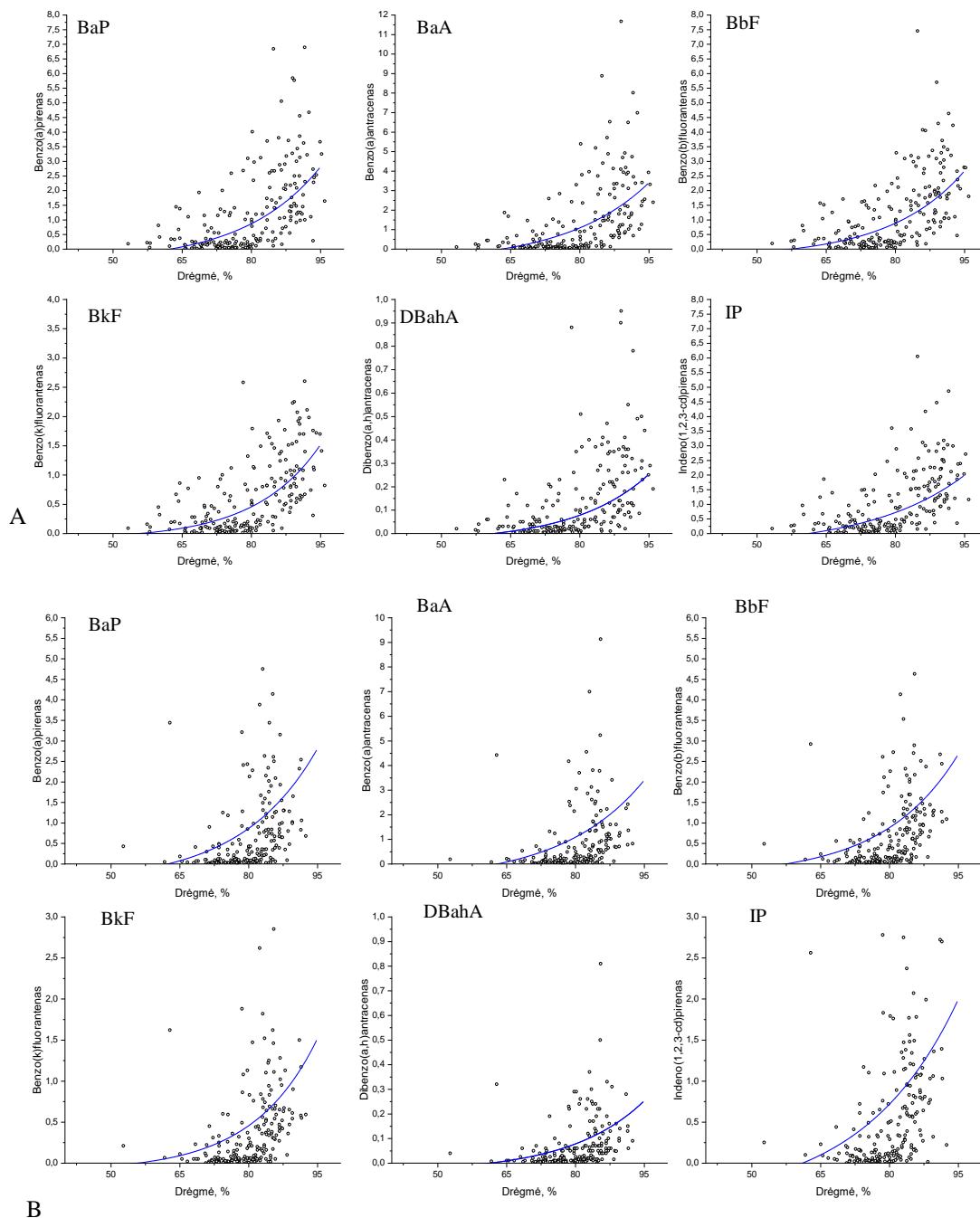
3.3 lentelė. Policiklinių aromatinių angliavandenilių priklausomybės nuo temperatūros modeliavimas

Matavimo stotis		Benzo(a)pirenas	Benzo(a)antracenas	Benzo(b)fluorantenas	Benzo(k)fluorantenas	Dibenzo(a,h)antracenas	Indeno(1,2,3-c,d)pirenas
	Modelis	ExpDec1					
	Lygtis	$y = A1 \cdot \exp^{-x/t1} + y0$					
Vilnius, Žirmūnai	y0	-0,107 ± 0,132	0,092 ± 0,124	-0,099 ± 0,140	-0,014 ± 0,058	-0,020 ± 0,028	-0,346 ± 0,246
	A1	1,398 ± 0,177	1,308 ± 0,184	1,439 ± 0,184	0,696 ± 0,080	0,165 ± 0,035	1,41 ± 0,279
	t1	9,224 ± 1,200	7,048 ± 0,833	9,795 ± 1,337	8,626 ± 0,969	10,831 ± 2,571	14,763 ± 3,567
	Sumažintas Chi kvadratas	0,377	0,691	0,355	0,088	0,010	0,259
	R kvadratas	0,625	0,572	0,626	0,666	0,399	0,536
	Koreguotas R kvadratas	0,621	0,568	0,623	0,663	0,336	0,531
Kaunas, Petrašiūnai	y0	-0,632 ± 0,288	-0,539 ± 0,284	-0,739 ± 0,348	-0,090 ± 0,098	-0,125 ± 0,093	-0,510 ± 0,283
	A1	2,833 ± 0,339	3,115 ± 0,364	2,867 ± 0,389	1,227 ± 0,128	0,366 ± 0,100	2,320 ± 0,322
	t1	12,968 ± 1,889	10,394 ± 1,364	15,270 ± 2,599	9,918 ± 1,138	18,429 ± 6,379	14,360 ± 2,479
	Sumažintas Chi kvadratas	0,553	1,157	0,438	0,161	0,015	0,366
	R kvadratas	0,708	0,664	0,710	0,704	0,464	0,678
	Koreguotas R kvadratas	0,705	0,660	0,707	0,701	0,459	0,675
Klaipėda, Centras	y0	-0,143 ± 0,123	-0,179 ± 0,144	-0,208 ± 0,126	-0,057 ± 0,051	-0,046 ± 0,062	-0,064 ± 0,109
	A1	1,680 ± 0,174	1,967 ± 0,207	1,668 ± 0,157	0,853 ± 0,070	0,214 ± 0,069	1,257 ± 0,149
	t1	7,620 ± 0,924	7,391 ± 0,892	9,664 ± 1,216	7,955 ± 0,787	12,965 ± 5,939	8,160 ± 1,185
	Sumažintas Chi kvadratas	0,424	0,631	0,216	0,064	0,019	0,276
	R kvadratas	0,610	0,601	0,68678	0,71589	0,22536	0,54953
	Koreguotas R kvadratas	0,60585	0,59646	0,684	0,713	0,217	0,545

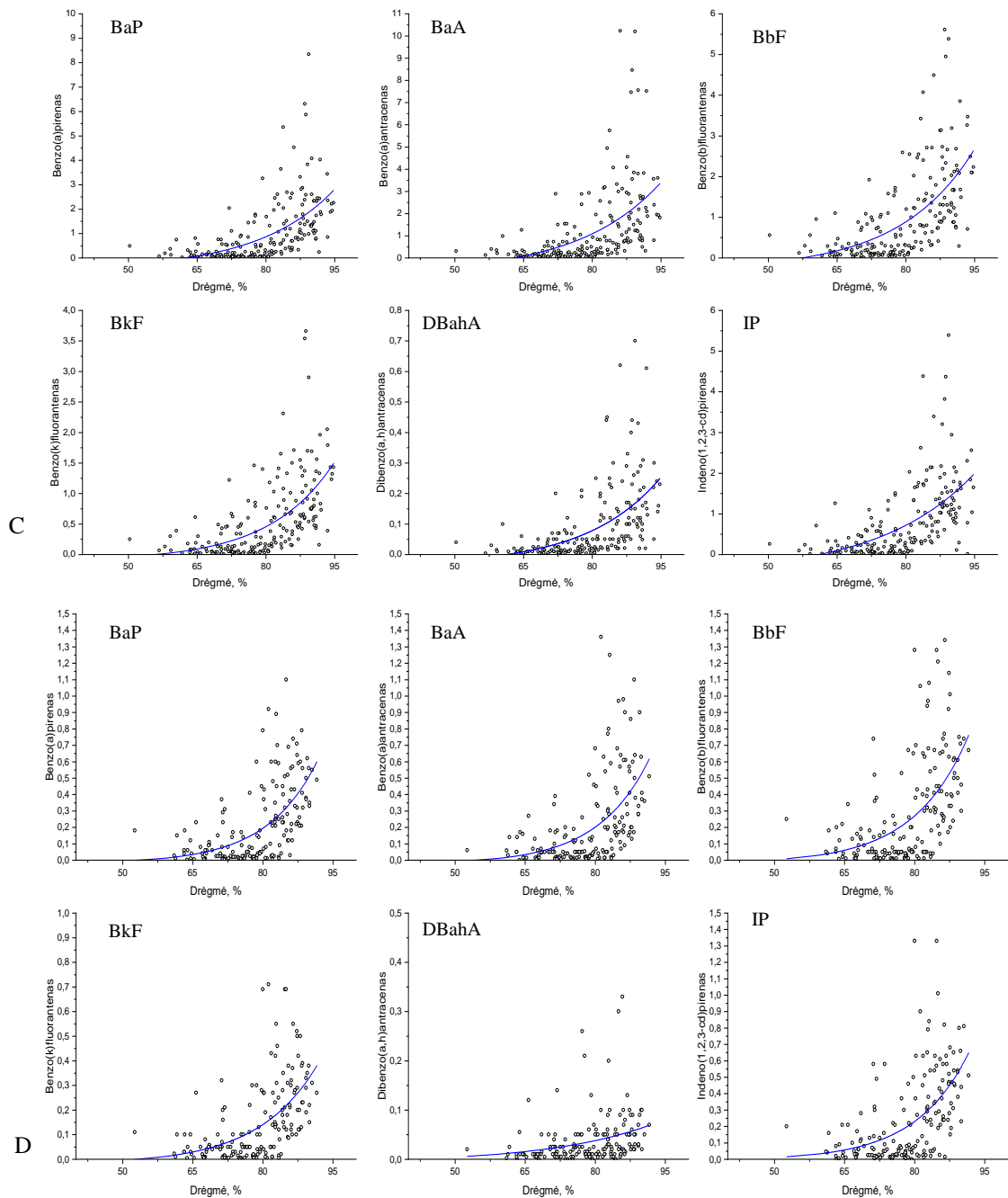
3.4 lentelė. Policiklinių aromatinių angliavandenilių priklausomybės nuo temperatūros modeliavimas (3.3. lentelės tęsinys)

		Benzo(a) pirenas	Benzo(a) antracenas	Benzo(b) fluorantenas	Benzo(k) fluorantenas	Dibenzo(a,h) antracenas	Indeno(1,2,3- c,d) pirenas
Šiauliai	y0	-0,240 ± 0,146	-0,292 ± 0,199	-0,338 ± 0,166	-0,081 ± 0,061	-0,030 ± 0,024	-0,278 ± 0,187
	A1	2,005 ± 0,195	2,495 ± 0,274	2,094 ± 0,204	1,005 ± 0,083	0,188 ± 0,030	1,63267 ± 0,22496
	t1	9,40822 ± 0,91049	8,78213 ± 0,91055	11,5177 ± 1,24835	9,28167 ± 0,7548	11,3426 ± 2,01056	12,189 ± 1,917
	Sumažintas Chi kvadratas	0,446	1,019	0,292	0,083	0,007	0,304
	R kvadratas	0,723	0,667	0,755	0,783	0,527	0,621
	Koreguotas R kvadratas	0,720	0,664	0,752	0,781	0,522	0,617
Aukštaitija	y0	-0,191 ± 0,087	-0,115 ± 0,063	-0,214 ± 0,094	-0,060 ± 0,036	0,008 ± 0,011	-0,273 ± 0,173
	A1	0,551 ± 0,095	0,483 ± 0,076	0,700 ± 0,106	0,301 ± 0,043	0,045 ± 0,014	0,681 ± 0,183
	t1	17,240 ± 3,549	12,969 ± 2,283	15,763 ± 2,804	13,104 ± 2,099	10,017 ± 3,293	21,224 ± 6,858
	Sumažintas Chi kvadratas	0,017	0,026	0,028	0,008	0,002	0,029
	R kvadratas	0,693	0,638	0,716	0,685	0,241	0,583
	Koreguotas R kvadratas	0,689	0,634	0,713	0,681	0,232	0,578

5 priedas. Policiklinių aromatinių angliavandenilių koncentracijų priklausomybė nuo drėgmės A – Kauno Petrašiūnų, B – Klaipėdos Centro, C – Šiaulių, D – Aukštaitijos stebėjimo stotyse: eksponentinio augimo modeliavimas.



3.32 pav. Policiklinių aromatinių angliavandenilių koncentracijų priklausomybė nuo drėgmės A – Kauno Petrašiūnų, B – Klaipėdos Centro C – Šiaulių, D – Aukštaitijos stebėjimo stotyse: eksponentinio augimo modeliavimas



3.33 pav. Policiklinių aromatinių angliavandenilių koncentracijų priklausomybė nuo drėgmės A – Kauno Petrašiūnų, B – Klaipėdos Centro C – Šiaulių, D – Aukštaitijos stebėjimo stotyse: eksponentinio augimo modeliavimas (3.32. pav. tęsinys)

6 priedas. Policiklinių aromatinių angliavandenilių koncentracijų priklausomybės nuo drėgmės modeliavimas įvairiose Lietuvos oro kokybės matavimo stotyse.

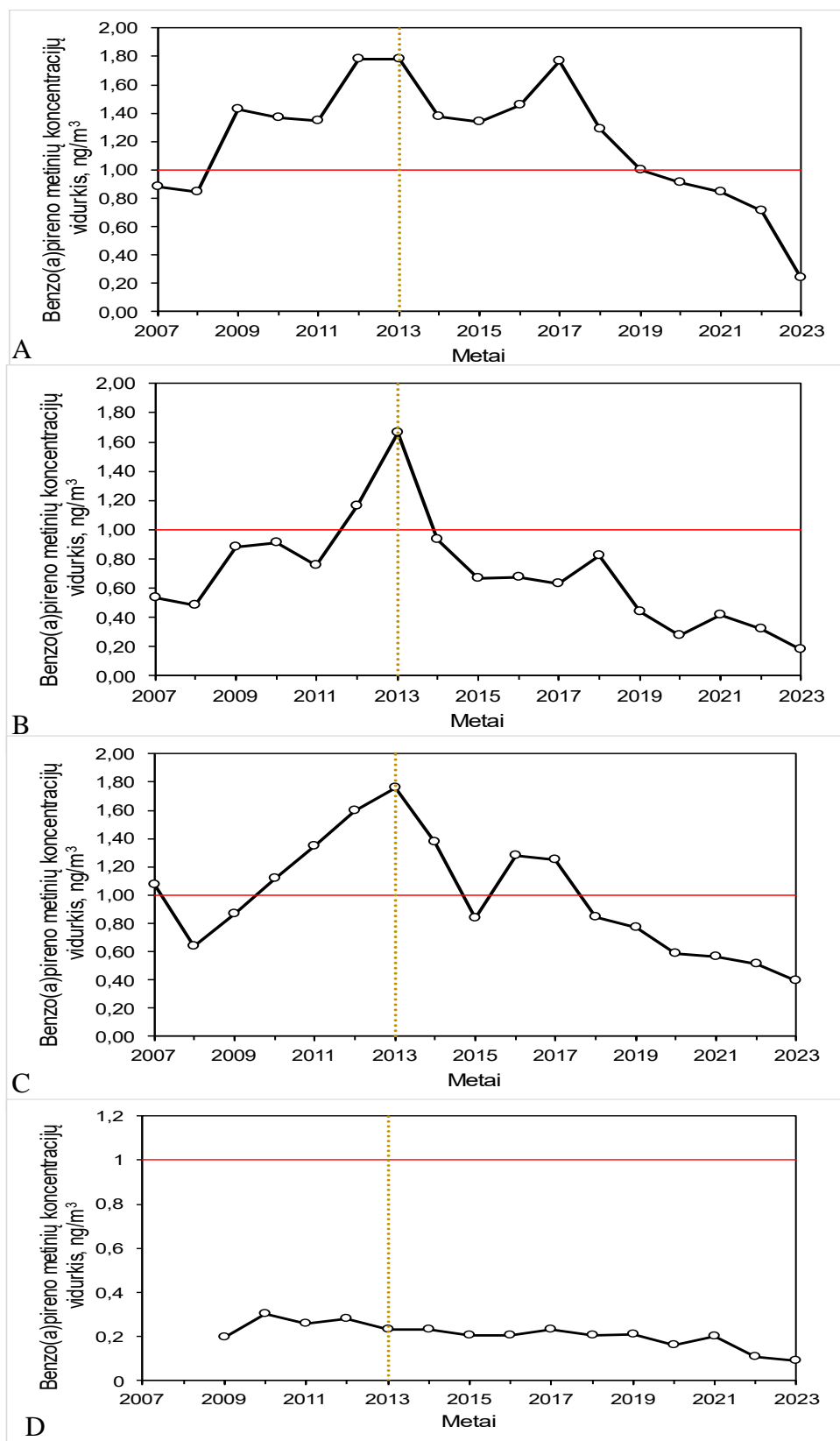
3.5 lentelė. Policiklinių aromatinių angliavandenilių priklausomybės nuo drėgmės modeliavimas

Matavimo stotis		Benzo(a) pirenas	Benzo(a) antracenas	Benzo(b) fluorantenas	Benzo(k) fluorantenas	Dibenzo(a,h) antracenas	Indeno(1, 2,3-c,d) pirenas	
	Modelis	ExpGrow1						
	Lygtis	$y = y_0 + A1 \cdot \exp^{((x-x_0)/t1)}$						
Vilnius, Žirmūnai	y0	-0,459 ± 0,561	-0,689 ± 0,928	-0,289 ± 0,449	-0,098 ± 0,202	-0,035 ± 0,051	-0,479 ± 0,574	
	x0	21,263 ± 1,517·10 ⁷	8,449 ± 5,043·10 ⁷	5,796	-91,132 ± 1,913·10 ⁷	8,597 ± 2,099·10 ⁷	-158,105 ± 3,098·10 ⁷	
	A1	0,039 ± 35347,512	0,033 ± 93044,809	0,012	2,755·10 ⁻⁶ ± 3,763	0,001 ± 1758,782	1,188·10 ⁻⁵ ± 17,804	
	t1	16,609 ± 6,770	17,962 ± 9,189	16,209 ± 5,949	14,010 ± 4,713	16,094 ± 6,938	20,665 ± 9,897	
	Sumažintas Chi kvadratas	1,073	2,259	0,748	0,244	0,010	0,533	
	R kvadratas	0,336	0,266	0,375	0,366	0,301	0,340	
	Koreguotas R kvadratas	0,326	0,255	0,366	0,356	0,291	0,330	
Kaunas, Petrašiūnai	y0	-0,45894 ± 0,56054	-0,68857 ± 0,9283	-0,28856 ± 0,44917	-0,09829 ± 0,20213	-0,03535 ± 0,05117	-0,479 ± 0,57405	
	x0	21,26256 ± 1,517E7	8,44862 ± 5,04325E7	5,79579	-91,13176 ± 1,91357E7	8,59728 ± 2,0991E7	- 158,10453 ± 3,09752E7	
	A1	0,0387 ± 35347,512 46	0,03314 ± 93044,8093 7	0,01209	2,75501E-6 ± 3,76292	0,00135 ± 1758,78194	1,18776E- 5 ± 17,80372	
	t1	16,60981 ± 6,77025	17,96249 ± 9,18925	16,20869 ± 5,9499	14,01015 ± 4,71291	16,09357 ± 6,93783	20,66486 ± 9,89706	
	Sumažintas Chi kvadratas	1,073	2,25902	0,74769	0,24392	0,00994	0,53261	
	R kvadratas	0,336	0,26578	0,3753	0,36572	0,30116	0,34002	
	Koreguotas R kvadratas	0,326	0,2546	0,36578	0,35606	0,29051	0,32997	
Klaipėda, Centras	y0	-0,459 ± 0,561	-0,689 ± 0,928	-0,288 ± 0,449	-0,098 ± 0,202	-0,035 ± 0,051	-0,479 ± 0,574	
	x0	21,263 ± 1,517·10 ⁷	8,449 ± 5,043·10 ⁷	5,796	-91,132 ± 1,914·10 ⁷	8,597 ± 2,099·10 ⁷	-158,105 ± 3,098·10 ⁷	
	A1	0,039 ± 35347,512	0,033 ± 93044,809	0,012	2,755·10 ⁻⁵ ± 3,763	0,001 ± 1758,782	1,188·10 ⁻⁵ ± 17,804	

3.6 lentelė. Policiklinių aromatinių angliavandenilių priklausomybės nuo drėgmės modeliavimas (3.5. lentelės tęsinys)

		Benzo(a) pirenas	Benzo(a) antracenas	Benzo(b) fluorantenas	Benzo(k) fluorantenas	Dibenzo(a,h) antracenas	Indeno(1,2,3- c,d) pirenas
Klaipėda, Centras	t1	16,609 ± 6,770	17,962 ± 9,189	16,209 ± 5,949	14,010 ± 4,713	16,094 ± 6,938	20,665 ± 9,897
	Sumažintas Chi kvadratas	1,073	2,259	0,748	0,244	0,010	0,533
	R kvadratas	0,336	0,266	0,375	0,366	0,301	0,340
	Koreguotas R kvadratas	0,326	0,255	0,366	0,356	0,291	0,330
Šiauliai	y0	-0,459 ± 0,561	-0,68857 ± 0,9283	-0,289 ± 0,449	-0,098 ± 0,202	-0,035 ± 0,051	-0,479 ± 0,574
	x0	21,263 ± 1,517·10 ⁷	8,449 ± 5,043·10 ⁷	5,796	-91,132 ± 1,914·10 ⁷	8,597 ± 2,099·10 ⁷	-158,105 ± 3,098·10 ⁷
	A1	0,039 ± 35347,512	0,033 ± 93044,809	0,012	2,755·10 ⁻⁶ ± 3,763	0,001 ± 1758,782	1,188·10 ⁻⁵ ± 17,804
	t1	16,609 ± 6,770	17,962 ± 9,189	16,209 ± 5,949	14,010 ± 4,713	16,094 ± 6,9378	20,665 ± 9,897
	Sumažintas Chi kvadratas	1,073	2,259	0,748	0,244	0,010	0,533
	R kvadratas	0,336	0,266	0,375	0,366	0,301	0,340
	Koreguotas R kvadratas	0,326	0,255	0,366	0,356	0,291	0,330
Aukštaitija	y0	-0,018 ± 0,069	-0,023 ± 0,087	-0,019 ± 0,109	-0,019 ± 0,064	-0,007 ± 0,059	-0,006 ± 0,089
	x0	14,479 ± 3,509·10 ⁷	-13,160 ± 2,685·10 ⁷	7,304 ± 1,991·10 ⁷	18,487	-165,277	26,091
	A1	5,193·10 ⁻⁴ ± 1674,387	5,018·10 ⁻⁵ ± 121,620	5,730·10 ⁻⁴ ± 977,147	0,001	6,888·10 ⁻⁷	0,002
	t1	10,885 ± 3,606	11,077 ± 4,341	11,6762 ± 4,502	12,683 ± 5,263	22,113 ± 1,712	11,379 ± 4,366
	Sumažintas Chi kvadratas	0,034	0,050	0,066	0,017	0,002	0,048
	R kvadratas	0,367	0,298	0,321	0,316	0,087	0,315
	Koreguotas R kvadratas	0,356	0,286	0,310	0,304	0,071	0,303

7 priedas. (A) Kauno Petrašiūnų, (B) Klaipėdos Centro, (C) Šiaulių ir (D) Aukštaitijos stotyse nustatytos benzo(a)pireno vidutinės metinės koncentracijos 2007–2023 m., lyginant su Europos Sąjungoje galiojančiomis nustatytomis ribomis.



3.34 pav. (A) Kauno Petrašiūnų, (B) Klaipėdos Centro, (C) Šiaulių ir (D) Aukštaitijos stotyse nustatytos benzo(a)pireno vidutinės metinės koncentracijos 2007–2023 m., lyginant su Europos Sąjungoje galiojančiomis nustatytomis ribomis.