EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. BIOLOOGIA
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. БИОЛОГИЯ
PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES OF THE ESTONIAN SSR. BIOLOGY

1989, 38, 2

https://doi.org/10.3176/biol.1989.2.08

УДК 556.11:546.3

Helvi HÖDREJÄRV, Roman OTT, Viia LEPANE, Aini VAARMANN

RASKMETALLIDEST PEIPSI JÄRVES

Peipsi järve * vee kvaliteet on viimasel ajal märgatavalt halvenenud. Selle põhjuseks tuleb pidada inimtegevuse intensiivistumist järve valgalal. Nii oli 1975. aastal (Simm, 1975) mineraalainete sisaldus Peipsi vees 190±20 mg·kg^{-1}, 1985. aastal aga oli see 199,1±7,8 mg·kg^{-1} (Pihlak jt., 1987). Mineraalsuse suurenemist põhjustavad peamiselt jõed, kuid osa mineraalaineid tuleb ka õhust. Peipsi valgalast moodustavad Emajõe ja Velikaja jõe valgalad kaks kolmandikku. Aastail 1982—1985 olid nende jõgede poolt toodavad heitmed 94% Peipsi järve kogu koormusest (Raia jt., 1987).

Looduslikud mineraalained sisaldavad tihti ohtlikke raskmetalle, nagu elavhõbedat, kaadmiumi ja pliid. Nende toksilisus seisneb omaduses akumuleeruda elusorganismides ja mõjutada biokeemilisi protsesse. Oluline osa raskmetallide fooni moodustumisel on Kirde-Eesti põlevkivitööstusel. Tabelis 1 on toodud raskmetallide sisaldus põlevkivis, lendtuhas ja soojuselektrijaama ümbruse tolmus. Eriti ohtlik on raskmetallide poolest soojuselektrijaamade korstnatest väljapaisatav lendtuhk, mida levib kümnete kilomeetrite kaugusele *ca* 300 000 t aastas. Siia tuleb juurde arvata ka Kirde-Eesti tihedast asustusest tingitud suur kommunaalheitmete hulk ja autobensiinist pärit pliiühendite levik (0,2—0,7 g·l^{-1} bensiinis). Käesolevas töös on uuritud nii atmosfääri sademetega tulevat raskmetallide kogust (lume analüüside põhjal) kui ka raskmetallide sisaldust setetes ja kalades.

Tabel 1

Mõnede raskmetallide sisaldus põlevkiviproduktides (mg · kg^{-1})

Põlevkiviprodukt	Pb	Cd	Hg	Cu	Zn	Mn
Kukersiit *	23,5	4	0,1	17	48,7	—
Põlevkivi lendtuhk	163,5	—	0,1—0,7	33	183,6	—
Kohtla-Järve soojuselektrijaama tolm 1500 meetri raadiuses	40	—	—	15	40	600

* Kukersiidi kohta on andmed saadud allikast Пеи jt., 1985.

Materjal ja metoodika

Lumi. Proovid koguti veebruaris ja märtsis 1987. Proove võeti kogu lumekihi paksusest, sulatati ja filtriti (d=5 μm). Lumevesi ja tahke osa analüüsiti eraldi.

400 ml lumevett hapestati 10 ml kontsentreeritud lämmastikhappega (d=1,4 g·cm^{-3}) ja aurustati kvartsnõus 10,0 ml-ni.

* Siinses kirjutises on Peipsi järve all mõeldud kogu Peipsi-Pihkva järve.

Tahke osa kuivatati 40 °C juures, kaaluti ja mineraliseeriti kontsentreeritud lämmastikhappega 80 °C juures.

Mõlemad osad analüüsiti aatomabsorptsioonspektrofotomeetriliselt (AA) seadmega SP 9-700 (Pye Unicam) leekmeetodil ning määrati plii, kaadmiumi, vase, tsingi ja mangaani sisaldus.

Elavhõbe määrati ainult lumevees. 0,9 l vett hapestati 5 ml kontsentreeritud väävelhappega ($d = 1{,}8$ g·cm^{-3}), lisati 2,5 ml 5%-list kaaliumpermanganaadi lahust ja jäeti 12 tunniks seisma. Siis redutseeriti liigne kaaliumpermanganaat hüdroksüülamiinsulfaadi lahusega ja lisati 10 ml 10%-list stannum(II)kloriidi lahust. Eralduv elavhõbe barboteeriti inertgaasiga 50 ml hapestatud kaaliumpermanganaadi lahusesse. Elavhõbe määrati AA külmauru meetodil (Хёдреярв, Отт, 1986).

Sulfaat määrati kaalanalüüsil või potentsiomeetriliselt (Керм jt., 1986), kloriidid amperomeetriliselt (Хёдреярв jt., 1980) ja pH potentsiomeetriliselt.

Põhjasetted. Proovid võeti juunis 1987 settekogujaga pinnakihist, sõeluti läbi kapronsõela ($d = 1$ mm) ja kuivatati 40 °C juures. Plii, kaadmiumi, vase, tsingi ja mangaani määramiseks proovid mineraliseeriti, nagu lume tahke osa puhulgi. Elavhõbeda määramiseks proovid mineraliseeriti kontsentreeritud väävelhappe ja kontsentreeritud lämmastikhappe seguga (1 : 1) ning analüüsil kasutati AA külmauru meetodit. Sette orgaanilise osa määramisel lähtuti dikromaatsest oksüdeeritavusest (Albaiges, 1980). β- ja γ-kiirgust mõõdeti detektoriga STS-5 (aktiivpind 8 cm^2), kasutades sagedusmõõtjat Tš-35.

Kalad. Kalad püüti traaliga Kallaste—Oudova joonel septembris 1986 9,8 m sügavuselt. Kalad püüdis ja nende vanuse määras A. Kangur. Analüüsiti seljalihast. Proov kuivatati 40 °C juures ja analüüsiti põhjasetete puhul kirjeldatud skeemi kohaselt. Eraldi kaalutisest määrati toore seljalihase niiskus. Analüüsi andmed on antud toorkala kohta.

Tulemused ja järeldused

Raskmetallid levivad atmosfääri ja vee kaudu. Atmosfääri kaudu Peipsile saabuva raskmetallide koguse väljaselgitamist võimaldavad lumeproovid. Arvestades lumeperioodi pikkust on võimalik teha üldistusi kogu aasta kohta. Käesolevas töös on analüüsitud Kirde-Eestist (Ratva, Roostoja, Oru, Riigiküla, Agusalu, Kuningaküla, Väleda) ja Peipsi jäält (Alajõelt 0,5 km, Mustveest 0,5 ja 2,0 km, Kallastelt 2,0 km ja Varnjast 2,0 km kaugusel) kogutud lund. Tulemused on esitatud joonisel 1, kus saasteainete koormusi esitavad ringsümbolid. Kirde-Eesti lumest saadud keskmisest kõrgemad saasteainete koormused on tõenäoliselt seotud selles piirkonnas asuvatest soojuselektrijaamadest atmosfääri paiskuva põlev-

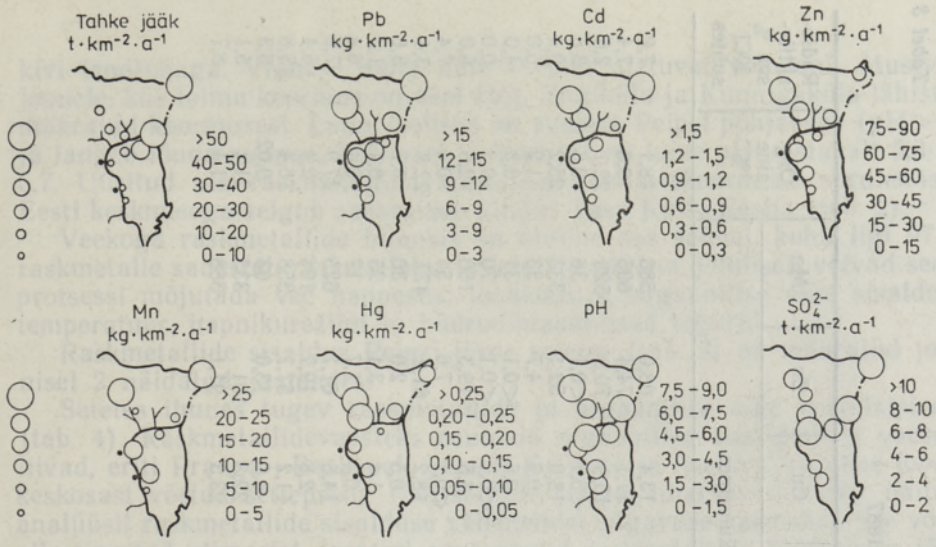
Tabel 2

Mikroelementide atmosfäärne saastekoormus

Koht	Hg *	Cd	Pb	Cu	Zn	Mn	SO_4^{2-} *	Cl^- *	Tolm
	kg · km^{-2} · a^{-1}						t · km^{-2} · a^{-1}		
Kirde-Eesti ja Põhja-Peipsi	0,04—1,0	0,15—2,4	1,9—20,1	1,0—5,0	12—64	3,4—32	2,3—20,0	0,3—1,2	7,0—55,4
Eesti NSV	0,02—0,08	0,1—0,2	1,9—8,4	1,6—3,8	8,7—23,8	0,8			
Põhjameri **	0,4	0,43	26	18,0	74	9,4			

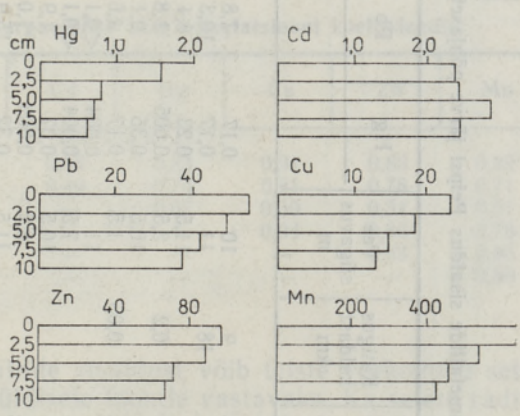
* On määratud lumeveest.

** Põhjamere kohta on andmed saadud allikast Cambray jt., 1981.

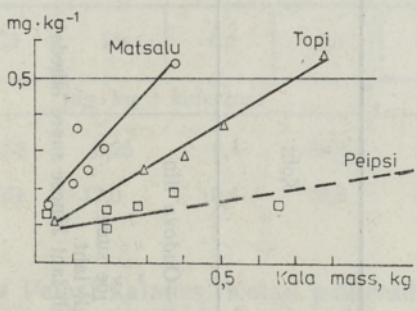


Joon. 1. Mikroelementide atmosfäärne saastekoormus Kirde-Eestis ja Põhja-Peipsil.

Joon. 2. Põhjasetete võtmiseks kasutatud jaamade asukohad Peipsi järvel.



Joon. 3. Raskmetallide jaotumine setteprofiilis Peipsi järve keskosas Kallaste ja Oudova joonel (mg·kg⁻¹ kuivaines).



Joon. 4. Ahvena elavhõbedasisalduse ja massi vaheline sõltuvus Peipsi järves ning Matsalu ja Topi lahes.

Tabel 3

Raskmetallide sisaldus Peipsi järve põhjasetetes juunis 1987

Koht	Jaam	Kaugus kaldast km	Vee sügavus m	Hg	Pb	Cd	Cu	Zn	Mn	Org. aine %	Radioaktiivsus % KCl suhtes
				mg · kg⁻¹ kuivaines							
Mustvee—Oudova liin	I_9	9	10	0,17	7,8	2,0	13,4	68,0	586	18,1	7,0
„		18	11	0,17	10,3	0,51	17,1	74,4	605	19,8	7,4
„	I_6		11,5	0,23	8,4	0,72	15,9	70,9	523	22,1	2,6
Oudova jõe suue	I_5	0,2	3,5	0,005	1,8	<0,1	<0,1	<0,1	36	0,6	3,8
Raskopeli laht	II_6		10,5	0,35	9,1	2,3	18,0	52,1	333	25,2	0,4
Raskopeli laht Jänese saare lähedal	II_9	0,05	1,5	0,17	4,6	0,65	0,7	4,7	33	1,2	6,0
	II_5		11	0,004	<0,1	<0,1	0,6	<0,1	31	0,3	4,0
	II_4		7,5	0,004	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	70	0,3	0,0
	II_3		10,5	0,07	1,9	0,18	3,5	19,3	160	2,5	6,0
	II_2		8,2	0,009	1,0	0,45	<0,1	7,6	51	0,4	7,4
	II_7		11,5	0,32	15,9	0,76	18,2	81,2	477	22,8	3,4
Varnja küla lähedal	II_1		2	0,017	1,6	1,2	0,5	2,0	30	0,7	3,6
Praaga lähedal	II_8		2,5	0,018	0,6	0,71	1,4	3,4	25	0,4	1,3
W-poi Piirissaare lähedal	III_1	0,05	1,9	0,012	0,4	0,51	0,4	1,7	17	0,4	6,4
Mehikoorma lähedal	III_2	0,5	14	0,30	7,2	0,97	14,6	61,7	625	17,9	7,9
Võhandu jõe suue	III_3		4,1	0,05	0,2	0,74	2,8	19,7	104	2,4	6,4
Kolpino saare lähedal	III_4		6,8	0,29	7,2	1,7	11,2	57,7	358	16,4	13,8
	III_7		4	0,007	<0,1	<0,1	4,6	13,0	63	0,02	5,3
	III_5		14,5	0,39	20,2	1,29	22,3	101	335	21,4	5,1
Velikaja jõe suue	III_6		5	0,53	7,2	1,45	23,3	91,1	388	11,4	8,7

kivi lendtuhaga. Viimase mõju näib Peipsil ulatuvat vähemalt Mustvee joonele, kus tolmu koormus on veel 15% Riigiküla ja Kuningaküla lähistel määratud koormusest. Lume leelisus on suurem Peipsi põhjaosas (pH>7) ja langeb lõuna suunas, Kallastel ja Varnjas on lume pH vastavalt 5,3 ja 5,7. Uuritud ala raskmetallide atmosfäärse saastekoormuse võrdlemisel Eesti keskmisega selgub saastatuse tunduv kasv Kirde-Eestis (tab. 2).

Veekogu raskmetallide bilansis on oluline osa setetel, kuhu ligi 97% raskmetalle sadestub raskestilahustuvate ühenditena. Oluliselt võivad seda protsessi mõjutada vee happesus, ioonkoostis, orgaanilise aine sisaldus, temperatuur, hapnikurežiim ja hüdrodünaamilised tegurid.

Raskmetallide sisaldus Peipsi järve setetes (tab. 3) on määratud joonisel 2 näidatud jaamades.

Setetes ilmnes tugev raskmetallide ja orgaanilise aine korrelatsioon (tab. 4). Raskmetallidevaesteks osutusid orgaanilise aine poolest vaesed liivad, eriti Praaga—Raskopeli joonel. Kallaste ja Oudova vahelise joone keskosast võetud setteproov (horisontide kaupa, intervall 2,5 cm) näitas analüüsil raskmetallide sisalduse vähenemist sügavuse kasvades. See võib olla tingitud viimastel aastatel suurenenud raskmetallide sisaldusest järves (joon. 3). Erandiks teiste metallide seas oli kaadmium, mis jaotus kogu profiili ulatuses ühtlaselt.

Tabel 4

Peipsi setete raskmetallide ja orgaanilise aine korrelatsiooni koefitsiendid

	Pb	Cd	Hg	Cu	Zn	Mn
Orgaaniline aine	0,86	0,65	0,83	0,91	0,85	0,89
Pb	—	0,49	0,74	0,81	0,78	0,71
Cd	—	—	0,67	0,60	0,34	0,51
Hg	—	—	—	0,94	0,86	0,76
Cu	—	—	—	—	0,93	0,85
Zn	—	—	—	—	—	0,80

Peipsi järve setete raskmetallide sisaldust võib teiste veekogude setetega (tab. 5) võrreldes pidada üldisele foonile vastavaks. Ka setete radioaktiivsus on loodusliku fooni piires, olles maksimaalselt (Kolpino saare läheduses) *ca* 10% kaaliumkloriidi radioaktiivsusest.

Tabel 5

Raskmetallide sisaldus veekogude põhjasetetes

Koht	Hg	Cd	Pb	Cu	Zn	Mn
	mg · kg⁻¹ kuivaines					
Peipsi järv ($\bar{x}$)	0,15	0,83	5,25	8,4	38,4	242
Kagu-Eesti järved ($\bar{x}$, N=13)	0,56	0,61	12,0	10,4	69,3	346

Raskmetallide sisaldust uuriti ka Peipsi kalades. Kalad pakuvad huvi kui toiduaine, samuti ka kui veekogu seisundit iseloomustav ökoindikaator. Raskmetallide sisaldus kalades (tab. 6) on suhteliselt madal. Seda näitab elavhõbeda sisalduse ja ahvena massi vaheline sõltuvus, mis graafikule kantuna (joon. 4) annab küll lineaarse sõltuvuse, kuid graafiku tõusunurk jääb maha Matsalu ja Topi lahest püütud ahvenate omast.

Tabel 6

Raskmetallid Peipsi järve kalades septembris 1986

Liik	Analüüsitud kalade arv	Sugu	Pikkus mm	Kaal g	Vanus aastates	Hg	Pb	Cd	Cu	Zn	Mn	H_2O %
						mg · kg⁻¹ toorkaalus						
Rääbis (*Coregonus albula*)	11	3f, 8m	125	25		0,04	13,1	<0,1	0,17	10,9	0,65	81
	7	m	140	35		0,06	2,7	<0,1	0,18	17,5	0,71	76
	7	f	140	35		0,06	14,7	0,06	0,23	15,0	0,87	74
	11	f	164	54		0,10	2,0	0,12	0,19	13,5	0,73	74
Särg (*Rutilus rutilus*)	1	f	183	124	8+	0,12	2,15	0,10	0,21	7,5	0,50	79
	1	f	235	270	11+	0,12	2,2	0,07	0,10	4,4	0,43	78
Latikas (*Abramis brama*)	5	f	235	300	8+	0,05	2,4	0,08	0,16	4,5	1,61	77
	5	4f, 1m	290	563	10+	0,07	2,6	0,09	0,24	4,9	0,98	77
	3	f	362	1067	13+	0,10	2,1	0,05	0,15	4,0	0,69	77
	1	f	420	1710	16+	0,06	1,7	<0,05	0,17	4,4	0,60	77
	2	m	418	1675	16+	0,06	1,1	0,08	0,14	3,7	0,57	77
	2	f	463	2225	18+	0,07	1,4	0,06	0,18	3,4	0,40	77
	1	f	535	3610	22+	0,06	1,3	<0,05	0,16	3,6	0,43	77
Ahven (*Perca fluviatilis*)	12	f	86	10	2+	0,05	2,1	0,05	0,10	5,8	0,43	79
	6	2f, 4m	132	41	3+	0,14	1,6	0,08	0,16	6,1	0,45	79
	2	f	205	184	5+	0,11	1,5	0,06	0,15	4,3	0,38	79
	2	m	219	193	5+	0,14	<0,1	0,08	0,12	4,9	0,67	79
	5	f	238	272	6+	0,15	2,2	0,05	0,20	3,9	0,56	79
	1	m	255	370	11+	0,20	0,6	0,11	0,17	4,3	1,17	79

Kokku võttes raskmetallide sisalduse määramise tulemusi Peipsi järve ökosüsteemides võib olukorda pidada inimtegevusest vähe mõjutatuks ja üldisele foonile lähedaseks. Mõningat raskmetallide sisalduse suurenemist võib märgata inimasulate ja sadamate läheduses. Kahjuks on seni vähe andmeid Peipsi põhjakalda kohta. Selles osas uurimused jätkuvad. Vähe on andmeid ka jõgedega saabuvast raskmetallide hulgast. See lünk vajab täitmist, et saada raskmetallide kogubilanssi.

Autorid on tänulikud paljudele abilistele, eriti Leo Saarele (Looduskaitse Valitsus), Martin Vollile (ENSV TA Keemia Instituut) ja Andu Kangurile (ENSV TA Zooloogia ja Botaanika Instituudi Võrtsjärve Limnoloogiajaam) proovide võtmise eest.

KIRJANDUS

Albaiges, J. Analytical Techniques in Environmental Chemistry. Oxford; New York, 1980.

Cambray, R. S., Jeffries, D. F., Topping, G. UK Atomic Energy Authority, Harwell, Report AERE-R7733 // River Inputs to Ocean Systems. Proc. Intergovernmental Oceanographic Commission. New York, 1981.

Pihlak, A., Maremäe, E., Lindpere, A., Milius, A., Starast, H. Peipsi-Pihkva järve vee hüdrokeemilisest seisundist 1985. aasta juunis // ENSV TA Toim. Biol., 1987, **36**, nr. 2, 133—145.

Raia, T., Järvet, A., Loigu, E., Maastik, A. Peipsi-Pihkva järve reostuskoormuse formeerumisest // ENSV TA Toim. Biol., 1987, **36**, nr. 2, 156—161.

Simm, H. Eesti pinnavete hüdrokeemia. Tln., 1975, 139.

Керм К. В., Ваарманн А. Я., Хёдреярв Х. Х. Потенциометрическое определение сульфат-ионов в природных водах // Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1986, № 619, 65—71.

Пец Л. И., Ваганов П. А., Кнот И., Халдна Ю. Л., Швенке Г., Шкир К., Юга Р. Я. Микроэлементы в золах сланца-кукерсита Прибалтийской ГРЭС // Горючие сланцы, 1985, № 4, 379—390.

Хёдреярв Х. Х., Ваарманн А. Я., Уйбо Л. А. Определение содержания хлорид-ионов в листьях деревьев методом амперометрического титрования // Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1980, № 479, 55—59.

Хёдреярв Х. Х., Отт Р. Э. О содержании тяжелых металлов в реках Северной Эстонии // Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1986, № 619, 45—62.

Tallinna Polütehniline Instituut

Toimetusse saabunud
6. VI 1988

Хельви ХЁДРЕЯРВ, Роман ОТТ, Вийа ЛЕПАНЕ, Айни ВААРМАННН

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ЧУДСКОМ ОЗЕРЕ

Человеческая деятельность оказывает заметное влияние на качество воды Чудского озера. Отсутствие информации о содержании тяжелых металлов привело авторов к исследованию их концентрации в снежном покрове, донных отложениях и организмах рыб. Анализ этих объектов проводили атомно-абсорбционным методом.

Результаты анализа показали увеличение твердого осадка, содержания тяжелых металлов и сульфат-ионов в пробах снега из северной части озера, куда, по всей вероятности, эти элементы попадают из района сланцевой промышленности, расположенного на северном берегу озера. Приведем средние нагрузки элементов по результатам анализа снега из Северно-Восточной Эстонии: твердый остаток 7,0—55,4; сульфат-ионы 2,3—20,0; хлорид-ионы 0,3—1,2 $т \cdot км^{-2} \cdot год^{-1}$; кадмий 0,15—2,4; свинец 1,9—20,1; медь 1,0—5,0; цинк 12,0—64,0; марганец 3,4—32,0 и ртуть (измерена только в талой воде) 0,04—1,0 $кг \cdot км^{-2} \cdot год^{-1}$. Эти данные значительно выше средних для Эстонии.

Концентрация тяжелых металлов в донных отложениях в среднем не превышает известный природный фон, но возрастает вблизи населенных пунктов. Также не превышает нормальный фон содержание тяжелых металлов в рыбах.

Helvi HÖDREJÄRV, Roman OTT, Viia LEPANE, Aini VAARMANN

HEAVY METALS IN LAKE PEIPSI

The quality of the water in L. Peipsi is strongly affected by man. To fulfil the lack of knowledge in the field of heavy metals in L. Peipsi the authors have investigated the snow, bottom sediments and fish to find out the heavy metal concentrations in these objects. The analysis was performed by the atomic absorption spectrometric method. The snow analysis has demonstrated the increased concentration of dust, heavy metals and sulphate-ions in the northern part of the lake, probably coming from the oil-shale industry region in NE part of Estonia. The mean atmospheric load of these elements, calculated from the data for snow, are for NE Estonia and the northern part of L. Peipsi in $t \cdot km^{-2} \cdot year^{-1}$: solid residue 7.0—55.4; SO_4^{-2} 2.3—20.0; Cl^- 0.3—1.2, and, in $kg \cdot km^{-2} \cdot year^{-1}$: Cd 0.15—2.4; Pb 1.9—20.1; Cu 1.0—5.0; Zn 12—64; Mn 3.4—32; Hg (determined in melt-water) 0.04—1.0. These data are significantly higher than those in the rest of Estonia. The heavy metals concentration in bottom sediments (Table 3) does not exceed significantly the known background, though some increase in values can be determined near the populated points. On the ground of the obtained data a correlation between the concentration of heavy metals and organic matter in the sediments was computed (Table 4). The concentrations of heavy metals in fish did not exceed the usual values for the normal situation (Table 6).