

## KANTSEROGEENSED MITMETUUMALISED ÜHENDID ÜLEMISTE LUMIKATTES

Uuve KIRSO, Risto TANNER, Natalja IRHA

Eesti Teaduste Akadeemia Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituut, Rävala pst. 10, EE-0100, Tallinn, Eesti (Estonia)

Toimetusse saabunud 12. jaanuaril 1995, avaldamisele lubatud 9. veebruaril 1995

**Annotatsioon.** On avaldatud esmased andmed kantserogeensete mitmetuumaliste aromaatsete ühendite sisalduse kohta Ülemiste järve vahetust lähedusest ja järve jäält võetud lumevee proovides. On täheldatud nimetatud joogiveeallika märkimisväärset saastust nii otseselt atmosfääri kaudu kui ka saastunud lume sulamisel tekkinud vete sattumisel järve. Ülemiste järve otsene atmosfäärne saastus mitmetuumaliste aromaatsete süsivesinike gruppi kuuluvate ühenditega on üsna suur.

**Võtmesõnad:** ümbritsev keskkond, lumikate, keemiline analüüs, mitmetuumalised aromaatsed süsivesinikud (PAH), atmosfäärne saastus.

### SISSEJUHATUS

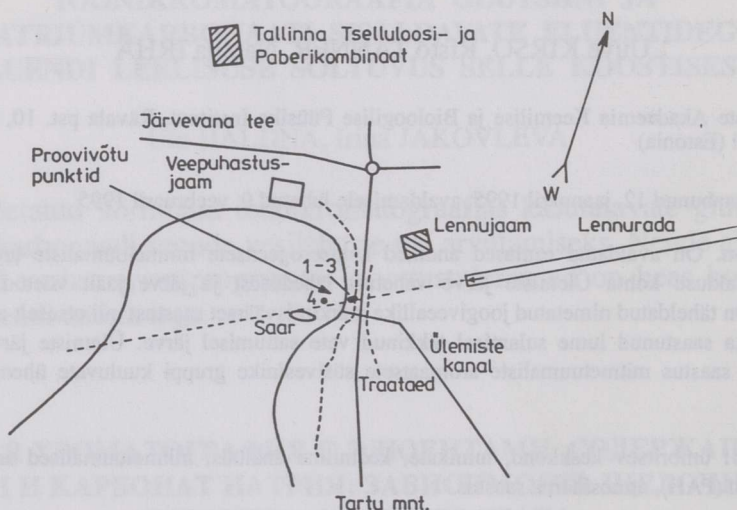
Ülemiste järve kui Tallinna joogiveeallika seisundit on pidevalt uurinud mitmete (teadus)asutuste bioloogid ja keemikud (vt. näit. [1]). Vaatluse all on olnud peamiselt bioloogiliste objektide ja keemiliste ainete kvalitatiivne ja kvantitatiivne analüüs ning saadud tulemuste võrdlemine. Vähem tähelepanu on pööratud emissiooni allikate väljaselgitamisele ja hindamisele.

Siinse töö eesmärk oli saada esialgseid andmeid järve atmosfäärse saastuse kohta üldlevinud orgaaniliste hüdrofoobsete saasteainetega – mitmetuumaliste aromaatsete süsivesinikega (*polycyclic aromatic hydrocarbons*, PAH), mille paljud esindajad on mutageensete ja kantserogeensete omadustega. Nimetatud ühendid võivad sattuda Ülemiste järve üheaegselt mitmest saasteallikast: maa- ja õhustranspordist, lähedal asuvatest tööstusettevõtetest ning küttekolletest.

Sademetekogumine ja analüüs osutub kõige otstarbekamaks analüütiliseks meetodiks sellistel puhkudel, kui uurija käsutuses ei ole nüüdisaegseid õhuproovide võtmise seadmeid ja aparatuuri [2, 3]. Seetõttu määratigi PAH peamiste komponentide sisaldust just Ülemiste järve jääl ja ümbruses olevas lumikattes.

## METOODIKA

Lumeproovid koguti kolmest punktist Ülemiste järve ja Tartu maantee vahelisel alal ning ühest punktist järve jääl (joon., tab. 1). Pärast lumesulamist toatemperatuuril määrati lumevee pH ja eraldati filtrimisega tahked osakesed (tab. 2).



Lumeproovide võtmise punktid Ülemiste järve läheduses (1–3) ja järve jääl (4) märtsis 1993.

Filtraadist ekstraheeriti PAH fraktsioon eelnevalt puhastatud *n*-heksaaniga (kaks korda, á 70 ja 50 ml). Filterpaber tahke jäägiga kuivatati toatemperatuuril pimedas, kaaluti ning PAH fraktsioon ekstraheeriti 48 tunni jooksul pimedas, eelnevalt puhastatud benseeniga (50 ml). Benseeni-ekstrakt aurutati kuivaks ning puhastati õhukesekihilise kromatograafia ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) abil, kasutades mobiilse faasina benseeni ja atsetooni segu (9:1) ja elueerides PAH fraktsiooni samade solventide seguga (1:1).

Nii filtraadi kui ka tahke osa kuiv proov, mis oli läbinud eeltötluse etapi, lahustati 1 milliliitris atsetonitriilis. Lahus filtriti läbi poorse klaasi ja 25  $\mu\text{l}$  filtraati kromatografeeriti kahel järjestikku ühendatud kolonnil "Shimpack CLC-ODS" (150  $\times$  6 mm) järgmistel tingimustel: eluent – atsetonitriil:vesi (88:12), voolu kiirus – 2 ml/min, temperatuur 35°C, detektor – FluoroMonitor III ("LDC", USA), ergastus – 254 nm, mõõtmise – 400–700 nm, integraator – System 1000 ("Janaco", Jaapan).



Ülemiste järve ümbrusest (proovid 1, 2 ja 3) ja jäält (proov 4) 3. märtsil 1993 võetud lumeproovide iseloomustus

| Proovi nr. | Proovivõtu punkti                                                              |                          | Lume-kihi paksus cm | Lume visuaalse vaatluse tulemus                                                                                          |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|            | asukoht                                                                        | kaugus tee telgjoonest m |                     |                                                                                                                          |
| 1          | Maismaal, Tartu mnt. ja järve vahel, lumevalli taga, traataiast maantee suunas | 13                       | 14                  | 16 päeva; lumikate sadanud erinevatel päevadel; visuaalselt vaadeldavad tahmaosakesed                                    |
| 2          | Maismaal, Tartu mnt. ja järve vahel, traataiast järve suunas                   | 14,5                     | 17                  | - " -                                                                                                                    |
| 3          | Maismaal, Tartu mnt. ja järve vahel, traataiast järve suunas                   | 23                       | 14                  | - " -                                                                                                                    |
| 4          | Järve jääl, lennuraja mõttelisel pikendusjoonel                                | 320                      | 1                   | Lumikate 3–4 päeva vana; kihi paksus tuule tõttu väga erinev; lumikate kohev; visuaalselt vaadeldavaid tahmaosakesi pole |
| 4'*        | Lumevesi jääl, lennuraja mõttelisel pikendusjoonel                             | 320                      | 0                   | Tahked osakesed osaliselt setinud jää pinnale                                                                            |

\* Proov võetud 16. märtsil 1993 pärast lume sulamist [4].

## Lumevee iseloomustus

| Proovi nr.<br>(vt. tab. 1) | Maht ml | pH  | Hõljumi kogus |       |                  |                                   |
|----------------------------|---------|-----|---------------|-------|------------------|-----------------------------------|
|                            |         |     | proovis       | g/l   | g/m <sup>2</sup> | g/m <sup>2</sup><br>ööpäev<br>vas |
| 1                          | 1490    | 6,0 | 0,6771        | 0,454 | 10,83            | 0,68                              |
| 2                          | 2060    | 6,0 | 0,6664        | 0,323 | 10,66            | 0,67                              |
| 3                          | 1310    | 6,0 | 0,2908        | 0,222 | 4,65             | 0,29                              |
| 4                          | 1940    | 7,0 | 0,3800        | 0,196 | 0,38             | 0,10                              |
| 4'                         | 2000    | 7,0 | *             | *     | *                | *                                 |

\* Ei eraldatud, vt. tabel 1.

## ANALÜÜSI TULEMUSED

Elava liiklusega maantee mõju väljaselgitamiseks võeti lumeproovid Ülemiste järve ja Tartu maantee vaheliselt alalt, eri kauguselt tee telgjoonest. Üheks punktiks valiti koht järve jääl, lennuraja mõttelisel pikendusjoonel, kus tugeva tuule tõttu oli lumikate õhuke ja suhteliselt värske. Prooviks koguti lumi pindalalt  $0,0625 \text{ m}^2$  (punktides 1–3) või  $1,0 \text{ m}^2$  (punktis 4) kuni maapinnani (jääni). Vahetult maantee ääres ja kahel pool järve kaldavalli oli lumel märgata musta saastunud viirgu, millest proove ei võetud.

Lumevee pH oli kõigis uuritud proovides neutraalne või sellelähedane, aga tahkete osakeste kontsentratsioon sõltus punkti kaugusest tee telgjoonest (tab. 2).

Tahkete osakeste sadenemisintensiivsus oli üsnagi suur: maantee ääres – 248 ja järvel –  $35 \text{ g/m}^2$  aastas (arvutatud tab. 2 andmete põhjal). Seega, väga ligikaudsete kalkulatsioonide põhjal sadeneb atmosfäärist aastas Ülemiste järve akvatooriumile 341 tonni tahkeid osakesi, mis sisaldavad kõige muu hulgas ka kahjulikke PAH rühma ühendeid.

Lumevee ja tahkete osakeste proovides identifitseeriti kuni kuus individuaalset PAH ühendit ja hinnati dibensopüreenide kogust, kusjuures 1–2 ühendi struktuuri ei õnnestunud kindlaks teha. Lahuses esinesid need PAH derivaadid, mis on eelistatult gaasifaasis ka ümbritsevas õhus, nagu A ja Pyr, vähem – BaA (lühendid ja andmed vt. tab. 3–6). Ainult tahkes faasis olid adsorbeerunud Fl, BkFl, BaP ja DBP-d.

Identifitseeritud PAH summaarne kontsentratsioon lumevees oli suurim punktis 2, mis ei asetsenud tee telgjoonele kõige lähemal. PAH kogus ei olnud oluliselt väiksem 10 m kaugusel:  $0,28$  ja  $0,24 \mu\text{g/l}$ , vastavalt 1. ja 3. punktis (tab. 3–5). See on igati loogiline tulemus, kui pidada silmas aurufaasi ja tahke faasi võimalikku levi ulatust atmosfääris. PAH kontsentratsioon tahke faasi proovides, mis olid võetud mitmel kaugusel maanteest, on erinev:  $1,89$ ,  $5,58$  ja  $3,30 \mu\text{g/g}$  vastavalt 1., 2. ja 3. punktis. Samal ajal on ühendite omavaheline jaotumine nendes proovides üsna sarnane. See viitab ühesama peamise saasteallika olemasolule. Põhjus, miks tahkete osakeste saastekoormus (tab. 2) ei korreleeru summaarse identifitseeritud PAH saastekoormusega erinevates proovivõtukohtades (tab. 3–5), on ilmselt nende ühendite erisugune jagunemine osakeste peenemates ja jämedamates fraktsioonides. Mitmed kirjandusallikad (näit. [5]) viitavad sellele, et PAH-tüüpi üendid ei jaotu eri suurusega osakestega aerosooli fraktsioonides ühtlaselt, vaid kontsentreeruvad eelistatult aerosooli peenemates fraktsioonides.

Võrreldes PAH fraktsiooni kontsentratsiooni ja koostist 4. punkti proovis, mis oli võetud järve jäält, ilmneb eelkõige erinevus komponentide omavahelises jaotumises (tab. 6). Nimelt on selles proovis Fl osakaal märgatavalt kõrgem ja A suhteline sisaldus madalam kui maantee läheduses võetud proovides (tab. 3–5). Samal ajal on PAH sisaldus lumevees punktis 4 madalam ja tahkes faasis lähedane samadele näitajatele punktides 1–3.



Mitmetuumaliste aromaatsete süsivesinike (PAH) sisaldus Ülemiste järve lähistelt võetud lumeproovis nr. 1 (vt. tab. 1)

| PAH (lühend)               | Kontsentratsioon            |                                 | Saastuskoormus $\mu\text{g}/\text{m}^2$ |          |               | Saastuse intensiivsus $\mu\text{g}/\text{m}^2$ ööpäevas |
|----------------------------|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------|----------|---------------|---------------------------------------------------------|
|                            | vees $\mu\text{g}/\text{l}$ | hõljumis $\mu\text{g}/\text{g}$ | vees                                    | hõljumis | proovis kokku |                                                         |
| Anratseen (A)              | 0,14                        | 0,13                            | 3,34                                    | 1,41     | 4,75          | 0,30                                                    |
| Fluoranteen (Fl)           | -                           | 0,12                            | -                                       | 1,30     | 1,30          | 0,08                                                    |
| Bens(a)anratseen (BaA)     | 0,14                        | -                               | 3,34                                    | -        | 3,34          | 0,21                                                    |
| Benzo(k)fluoranteen (BkFl) | -                           | 0,30                            | -                                       | 3,25     | 3,25          | 0,20                                                    |
| Benzo(a)püreen (BaP)       | -                           | 0,14                            | -                                       | 1,52     | 1,52          | 0,10                                                    |
| Dibensopüreenid (DBP)      | -                           | ~1,2                            | -                                       | ~13      | ~13           | 0,81                                                    |
| Identifitseeritud PAH      | 0,28                        | 1,89                            | 6,68                                    | 20,48    | 27,16         | 1,70                                                    |

M ä r k u s. Püreeni (Pyr) identifitseeritavas koguses ei leitud.

Tabel 4

Mitmetuumaliste aromaatsete süsivesinike (PAH) sisaldus Ülemiste järve lähistelt võetud lumeproovis nr. 2

| PAH                   | Kontsentratsioon            |                                 | Saastuskoormus $\mu\text{g}/\text{m}^2$ |          |               | Saastuse intensiivsus $\mu\text{g}/\text{m}^2$ ööpäevas |
|-----------------------|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------|----------|---------------|---------------------------------------------------------|
|                       | vees $\mu\text{g}/\text{l}$ | hõljumis $\mu\text{g}/\text{g}$ | vees                                    | hõljumis | proovis kokku |                                                         |
| A                     | 0,23                        | 1,46                            | 7,58                                    | 15,57    | 23,15         | 1,45                                                    |
| Fl                    | 0,24                        | -                               | 7,91                                    | -        | 7,91          | 0,49                                                    |
| Pyr                   | 0,18                        | 0,33                            | 5,93                                    | 3,52     | 9,45          | 0,59                                                    |
| BaA                   | 0,20                        | 1,36                            | 6,59                                    | 14,50    | 21,06         | 1,32                                                    |
| BkFl                  | -                           | 0,29                            | -                                       | 3,09     | 3,06          | 0,19                                                    |
| BaP                   | -                           | 0,14                            | -                                       | 1,49     | 1,49          | 0,09                                                    |
| DBP                   | -                           | ~2,0                            | -                                       | ~21,3    | ~21,3         | 1,33                                                    |
| Identifitseeritud PAH | 0,85                        | 5,58                            | 28,01                                   | 59,47    | 87,42         | 5,46                                                    |

Mitmetuumaliste aromaatsete süsivesinike (PAH) sisaldus Ülemiste järve lähistelt võetud lumeproovis nr. 3

| PAH                   | Kontsentratsioon            |                                 | Saastuskoormus $\mu\text{g}/\text{m}^2$ |          |               | Saastuse intensiivsus $\mu\text{g}/\text{m}^2$ ööpäevas |
|-----------------------|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------|----------|---------------|---------------------------------------------------------|
|                       | vees $\mu\text{g}/\text{l}$ | hõljumis $\mu\text{g}/\text{g}$ | vees                                    | hõljumis | proovis kokku |                                                         |
| A                     | 0,16                        | 0,12                            | 3,35                                    | 0,56     | 3,91          | 0,24                                                    |
| Fl                    | -                           | 0,45                            | -                                       | 2,09     | 2,09          | 0,13                                                    |
| BaA                   | 0,08                        | 0,81                            | 1,68                                    | 3,77     | 5,45          | 0,34                                                    |
| BkFl                  | -                           | 0,26                            | -                                       | 1,21     | 1,21          | 0,08                                                    |
| BaP                   | -                           | 0,16                            | -                                       | 0,74     | 0,74          | 0,05                                                    |
| DBP                   | -                           | ~1,5                            | -                                       | ~6,98    | 6,98          | 0,44                                                    |
| Identifitseeritud PAH | 0,24                        | 3,30                            | 5,03                                    | 15,35    | 20,38         | 1,28                                                    |

Tabel 6

Mitmetuumaliste aromaatsete süsivesinike (PAH) sisaldus Ülemiste järve jäält võetud proovis nr. 4

| PAH                   | Kontsentratsioon            |                                 | Saastuskoormus $\mu\text{g}/\text{m}^2$ |          |               | Saastuse intensiivsus $\mu\text{g}/\text{m}^2$ ööpäevas |
|-----------------------|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------|----------|---------------|---------------------------------------------------------|
|                       | vees $\mu\text{g}/\text{l}$ | hõljumis $\mu\text{g}/\text{g}$ | vees                                    | hõljumis | proovis kokku |                                                         |
| A                     | 0,06                        | 0,11                            | 0,12                                    | 0,04     | 0,16          | 0,040                                                   |
| Fl                    | -                           | 1,90                            | -                                       | 0,72     | 0,72          | 0,180                                                   |
| Pyr                   | 0,01                        | -                               | 0,02                                    | -        | 0,02          | 0,005                                                   |
| BaA                   | 0,04                        | 0,93                            | 0,08                                    | 0,35     | 0,43          | 0,108                                                   |
| BkFl                  | -                           | 0,31                            | -                                       | 0,12     | 0,12          | 0,030                                                   |
| BaP                   | -                           | 0,17                            | -                                       | 0,06     | 0,06          | 0,015                                                   |
| DBP                   | -                           | ~1,5                            | -                                       | 0,57     | 0,57          | 0,142                                                   |
| Identifitseeritud PAH | 0,11                        | 4,92                            | 0,22                                    | 1,86     | 2,08          | 0,520                                                   |

Punktis 4 võetud, juba sulanud lumevee proov ei olnud representatiivne selles mõttes, et tahked osakesed olid sadenenud jääle ja neid ei olnud võimalik proovi kaasata (tab. 1). Selles proovis, mis kujutas endast sisuliselt lahust, identifitseeriti järgmised PAH komponendid (ng/l): A –



1,12, Fl – 13,3, Pyr – 1,8, BaA – 7,04, BaP – 0,68, mille omavaheline jaotumine on lähedane tabelis 6 toodud andmetele.

PAH atmosfäärsae saaste intensiivsus on järve pinnal ilmselt 2,4–10,5 korda madalam kui maantee ääres (tab. 3–6). Võrreldes saadud andmeid Kirde-Eesti põlevkivirajooni ja Peipsi järve lumikatte analüüsil saadud tulemustega [6], võib märkida, et Tartu maantee ääres oli identifitseeritud PAH kogus suurusjärgu võrra suurem kui Karolis ja Utrias ning Ülemiste järve jääl 2,5–3 korda suurem kui Vasknarvas ja Aa rannas Soome lahe kaldal.

Saastekoormuste võrdlemine tabelites 3–6 esitatud andmete põhjal on mõnevõrra spekulatiivne, kuna lumekihi vahelduva paksuse tõttu koguti analüüsivõimeline lumi eri pindalalt.

Ülemiste järve otsese atmosfäärsae saastuse intensiivsus PAH gruppi kuuluvate ühenditega on küllaltki suur. Lisaks võib nimetatud joogiveeallikas tunduvalt saastuda ka kaudselt – saastunud lume sulamisel tekkinud vee voolamisel järve.

## JÄRELDUSED

1. Ülemiste järve satub atmosfäärist märkimisväärselt palju tahkeid osakesi, mis sisaldavad ka ohtlikke mitmetuumalisi aroomaatseid süsivesinikke.
2. Maanteetransport ei ole peamine järve atmosfäärsae saaste allikas.

## TÄNUAVALDUS

Märgime tunnustavalt H. Tanneri abi proovide võtmisel ja P. Kerdi tehnilist abi keemiliste analüüside tegemisel. Tööd toetas moraalselt ja tehniliselt Tallinna Veepuhastusjaam (J. Sutt, V. Tohver).

## KIRJANDUS

1. Eesti jõgede ja järvede seisund. Water pollution and quality in Estonia. Environmental Rep. 7. Env. Data Centre, Nat. Board of Waters and the Environment, Helsinki, 1993.
2. Lippmaa, E., Kirso, U., Silla, R., Irha, N., Tanner, R., Tanner, H., Bogdanov, A. Assessment of Environmental Monitoring in Estonia. Report of World Health Organization. Copenhagen, 1993.
3. Kirso, U., Oton, R., Irha, N., Tanner, R., Tanner, H., Bogdanov, A. Mõningate saasteainete keskkonnanalüüsi probleemid. – Eesti TA Toim. Keemia, 1994, 43, 4, 180–194.
4. Agrometeoroloogiline ülevaade 1992/93 põllumajandusaastast. Eesti Met. ja Hüdrol. Inst. Meteoroloogiakeskus, Tallinn, 1994, 18–19.
5. Finlayson-Pitts, B. J., Pitts, J. N. Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques. John Wiley & Sons, New York; Chichester; Brisbane; Toronto; Singapore, 1986.
6. Paalme, L., Voll, M., Urbas, E., Palvadre, R., Johannes, I., Kirso, U. Põlevkivirajooni mõjust Peipsi järvele atmosfääri kaudu. – Eesti TA Toim. Keemia, 1990, 39, 1, 18–27.

## CARCINOGENIC POLYCYCLIC COMPOUNDS IN THE SNOW COVER OF LAKE ÜLEMISTE

Uuve KIRSO, Risto TANNER, and Natalja IRHA

The content of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the snow-water samples of L. Ülemiste and its vicinity was determined. Anthracene, fluoranthene, pyrene, benz(a)anthracene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene, and dibenzopyrenes were estimated by the high-performance liquid chromatography with fluorimetric detection. The total concentration of PAH was 0.11–0.85 µg/l in snow water and 1.89–5.58 µg/g in insoluble particles. The total intensity of direct atmospheric pollution of L. Ülemiste with PAH through precipitation may be rather high.

## КАНЦЕРОГЕННЫЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В СНЕЖНОМ ПОКРОВЕ ОЗЕРА ЮЛЕМИСТЕ

Ууве КИРСО, Ристо ТАННЕР, Наталья ИРХА

Опубликованы первичные данные о содержании канцерогенных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в пробах снега, отобранных с поверхности льда оз. Юлемисте и на берегу со стороны шоссе. Загрязнение этого важного источника питьевой воды Таллинна ПАУ происходит в результате как непосредственного атмосферного осаднения, так и поступления в озеро талых вод. Интенсивность прямого атмосферного загрязнения воды оз. Юлемисте соединениями группы ПАУ оказалась весьма высокой.