

Tartu Ülikool  
Loodus- ja täppisteaduste valdkond  
Ökoloogia ja maateaduste instituut  
Geoloogia osakond

Merilin Kraun

**VÄRSKA MINERAALVEE SOBIVUS LOODUSLIKU NINASPREDI TOOTMISEKS VEE  
KEEMILISE KOOSTISE PÕHJAL**

Magistritöö keskkonnatehnoloogias

Juhendaja: Enn Karro, PhD

Kaitsmisele lubatud:

Kuupäev:

Allkiri:

Tartu 2016

## **Väraska mineraalvee sobivus loodusliku ninasprei tootmiseks vee keemilise koostise põhjal**

Mineraalvesi on põhjavesi, mille lahustunud mineraalainete sisaldus on vähemalt kaks grammi liitri kohta. Eestis on teada 16 mineraalvee leiukohta, sh Väraska leiukoht. Töö eesmärgiks on müügis olevate looduslike ninaspreide keemilise koostise analüüsi ning Väraska mineraalvee, merevee ja ninaspreide koostise võrdlemise abil välja selgitada kas ja millisel tingimustel sobivad Väraska mineraalveed loodusliku ninasprei tootmiseks. Vee keemilise koostise määramiseks kasutati ionkromatograafi ja titraatorit, hüdrokeemiliste tulemuste interpreteerimisel programmi AquaChem. Töö tulemusena selgus, et keskmine merevee koostis on küllaltki sarnane enamikele ninaspreide koostisele, mistõttu võib arvata, et looduslikud ninaspreid baseeruvad mereveel. Enamikele spreidele kõige sarnasema anioonide ja katioonide suhtvahekorraga mineraalveed on Väraska IV ja Väraska VI. Seitsmest analüüsitud ninaspreist kuue vee keemiline tüüp on Na-Mg-Cl. Väraska VI puurkaevust saadav mineraalvesi on lahustunud mineraalainete sisalduse poolest kõige sobivam loodusliku ninasprei tootmiseks (keskmine TDS sisaldus 17,9 g/l, keemiline tüüp Na-Cl). Väraska mineraalvee eeliseks võrreldes mereveega võib olla mineraalvee väiksem mikroobide sisaldus, kuid puuduseks võib osutuda vee radioaktiivsus.

*Märksõnad: mineraalvesi, põhjavesi, ninasprei, Väraska*

*CERCS kood: P470 Hüdrogeoloogia, geoplaneering ja ehitusgeoloogia*

## **Suitability of Väraska mineral water for the production of natural nasal spray according to its chemical composition**

Mineral water is ground water that contains at least 2 g/l of total dissolved solids. In Estonia mineral water has been found in 16 sites, including Väraska. The aim of this thesis is to determine if and on what conditions Väraska mineral waters are suitable for production of natural nasal spray. Analyses of the nasal sprays were performed and the chemistry of Väraska mineral water, seawater and nasal sprays were compared with each other. Ion chromatography and titrator were used to determine the chemical composition of seven nasal sprays in labs. For the hydrochemical interpretation of the results computer program AquaChem was used. Current study reveals that the average composition of seawater is rather similar to most of the nasal sprays, which indicates that the production of natural nasal sprays is based on seawater. The mineral waters that exhibit the most similar anion and cation relative ratio to majority of nasal sprays are Väraska IV and Väraska VI. Six out of seven nasal sprays have the chemical type of Na-Mg-Cl. Mineral water from well Väraska VI (TDS=17,9 g/l, water type Na-Cl) is the most suitable for the production of natural nasal spray. One great advantage of Väraska mineral water is that it likely contains less microbes, organics than seawater, while disadvantage may be its radioactivity.

*Key words: mineral water, groundwater, nasal spray, Väraska*

*CERCS code: P470 Hydrogeology, geographical and geological engineering*

# Sisukord

Sisukord .....	3
Sissejuhatus .....	4
1. Mineraalvesi .....	6
1.1 Mineraalvesi ja selle kujunemine .....	6
1.2 Mineraalvee uuringud ja leiukohad Eestis.....	9
1.3 Mineraalvee kasutus ja seda reguleeriv seadusandlus Eestis .....	13
2. Värska mineraalvesi ja selle kasutamine .....	16
2.1 Värska maardlate kujunemine ja geoloogia.....	16
2.2 Värska mineraalvesi .....	19
2.2.1 Puurkaev Värska IV.....	22
2.2.2 Puurkaev Värska V .....	23
2.2.3 Puurkaev Värska VI.....	24
2.3 Mineraalvee ja ravimuda kasutamine Värska Sanatooriumis.....	25
3. Materjalid ja meetodid .....	27
3.1 Mineraalvee keemilise koostise analüüsid .....	27
3.2 Ninaspreide koostise analüüsid.....	27
3.3 Andmeanalüüs .....	30
4. Tulemused ja arutelu .....	32
Kokkuvõte .....	41
Summary.....	43
Tänuõnad.....	44
Kasutatud kirjandus .....	45
Lisa.....	48
Lihtlitsents .....	50

## Sissejuhatus

Mineraalvesi on põhjavesi, mille lahustunud mineraalainete sisaldus on vähemalt kaks grammi liitri kohta. Mineraalvett leidub Eestis mitmes piirkonnas ja veekihis, selle tarbimine Eestis kasvab iga aastaga. Lisaks madala soolsusega mineraalveele, mida pudelisse villitakse, leidub Eestis ka soolakamat ravimineraalvett, mida kasutatakse mineraalveevannides. Mineraalvee raviomadused ning kasutusvaldkond tulenevad esmajoones vee keemilisest koostisest.

Mineraalvett on leitud kuueteistkümnest kohast üle Eesti (Raukas & Teedumäe, 1997). Kõigist teadaolevatest mineraalvee leiukohtadest on käesoleval ajal aktiivselt kasutusel vaid Värskas, Häädemeeste ning Kuressaare mineraalvesi. Värskas Sanatooriumis kasutatakse Värskas IV, Värskas V ja Värskas VI puurkaevudest saadavat mineraalvett lauaveena, raviveena, mineraalveevannides ja ravimuda lahjendamiseks (Põldsaar ja Uppin, 2014b).

Värskas mineraalvee (ja ka järvemuda) koostisest ja selle kasutamisest on mitmed autorid kirjutanud teaduslikke ja populaarteaduslikke artikleid, sealhulgas Bitjukova & Petersell (2010), Põldsaar ja Uppin (2014b), Uppin ja Karro (2015) ning Kudu (2009). Teaduskirjanduse andmebaasides on rohkelt balneoteraapiat käsitlevat ingliskeelset kirjandust, kuid nendes puudub enamasti raviks kasutatava mineraalvee detailne keemilise koostise iseloomustus. Ettevõtluse Arendamise Sihtasutuse (EAS) innovatsiooniosaku meetme raames teostatud projekti käigus on koondatud ühtsesse andmebaasi Värskas IV, V ja VI puurkaevudest läbi aegade võetud proovide analüüsitulemused ning neid andmeid on kasutatud käesolevas töös.

Värskas Sanatoorium soovib Värskas mineraalvett praegusest veel rohkem väärtustada ning leida sellele uus ja omapärane kasutusvõimalus. Käesoleva magistritöö eesmärgiks on selgitada välja, kuidas sobivad Värskas mineraalveed loodusliku ninasprei tootmiseks, uurides erinevate vete keemilist koostist. Lisaks keemilistele näitajatele käsitletakse põgusalt ka mikrobioloogilisi ja radioloogilisi näitajad.

Töös võrreldakse seitsme müügis oleva loodusliku ninasprei koostist Värskas IV, V ja VI puurkaevudest saadava mineraalvee ning looduslike ninaspreide põhikomponendi – merevee – keemilise koostisega. Töö käigus teostati ionkromatograafi ja titraatori abil ninaspreide keemilise koostise analüüsid ning analüütilisi andmeid interpreteeriti kasutades tarkvarapaketti AquaChem. Töö tulemused võimaldavad hinnata Värskas mineraalveest loodusliku ninasprei tootmise

võimalikkust lähtudes peamiselt vee keemilisest koostisest ja soolsusest. Lisaks vee keemilise koostise uuringutele esitatakse käesolevas töös ka seadusandlusest tulenevad nõuded võimalikule uuele tootele (meditsiiniseadmele). Magistritöö raames uuritakse eelkõige Värskas mineraalvee, merevee ja müügis olevate looduslike ninaspreide koostist ning vähem keskendutakse potentsiaalse uue toote tootmiseks ja turustamiseks vajalike tingimuste väljaselgitamisele.

# 1. Mineraalvesi

## 1.1 Mineraalvesi ja selle kujunemine

Inimese tervise võti peitub vees. Väidetakse, et inimene saab vee kaudu kõiki organismile vajalikke aineid (Sepp, 2012). Inimese keha koosneb umbes 70-80% ulatuses veest, seega inimese tervis on otseselt seotud tarbitava vee kvaliteediga. Põhjavee keemilisi omadusi ja selle kujunemist ei saa vaadelda lahus ala geoloogilisest ehitusest, selle arenguloost ning vettkandva pinnase iseloomust. Vesi, filtreerudes läbi pinnase, kontakteerub erinevat tüüpi setete ja kivimitega, mille keemiline ja mineraloogiline koostis mõjutavad põhjavee koostist ning soolsust. Mida sügavamale maa sisemusse tungida, seda soolasemaks vesi üldjuhul muutub, sest veevahetus sügavamates kihtides aeglustub ja vesi on pikema aja vältel kontaktis ümbritsevate kivimitega (Appelo & Postma, 1999).

Mineraalvesi erineb tavalisest sademe- või põhjaveest eelkõige mineraalainete, harvem orgaaniliste komponentide ja gaaside suurema sisalduse poolest. Eestis peetakse mineraalveeks põhjavett, mille lahustunud mineraalainete (ingl k *total dissolved solids*, *TDS*; eesti k ka mineralisatsioon, M) sisaldus on vähemalt 2 g/l. Kui lahustunud mineraalaineid on vees 4-10 g/l, on tegemist raviveega, mida on soovitatav tarbida teatud näidustuste korral arsti ettekirjutusel. Kui mineraalvee TDS-i väärtus on üle 10 g/l, siis sellist vett kasutatakse mineraalveevannides (Põldsaar ja Uppin, 2014b). Joogiks ja raviotstarbel kasutatav mineraalvesi on valdavalt looduslik, aga seda toodetakse ka tehnikult.

Enamikes vee kasutusvaldkondades (joogi-olmevesi, tehnoloogiline vesi) on selle keemilised omadused sama tähtsad kui füüsikalised omadused ja vee saadaolev kogus. Silmas peab pidama, et looduslik vesi ei ole kunagi puhas, see sisaldab alati teatud kogustes lahustunud gaase ja tahkeid aineid. Põhjavee koostis on funktsioon mitmetest faktoritest, näiteks algsest infiltreerunud sademevee koostisest, gaasilise faasi osarõhust ja koostisest, veega kontaktis oleva mineraalse materjali tüübist ja koostisest, keskkonna pH-st ning oksüdeerumisvõimest (Fetter, 2001).

Maakoort moodustavate kivimite ja setete keemiline koostis ei peegeldu üheselt põhjavee keemilises koostises. Tabelist 1 on näha, et mõned põhilised kivimite koostisse kuuluvad keemilised elemendid ja nende ühendid on samuti olulisteks komponentideks põhjavees (nt kaltsium, magneesium ja naatrium), ent mitmed teised, mida on kivimites kõrgemates

konsentratsioonides (räni, alumiinium ja raud) ei ole tüüpiliselt peamised lahustunud ained põhjavees. Tänu mitmete põhiliste kivimit moodustavate mineraalide (nt kvarts, päevakivid) vähesele lahustuvusele põhjavee normaalse pH ja Eh (redokspotentsiaal) tingimustes, ei ole neis sisalduvad elemendid (räni, alumiinium, raud) peamisteks põhjavee keemilise koostise kujundajateks (Deutsch, 1997).

Tabel 1. Tüüpiliste kivimi ja mulla koostisesse kuuluvate ionide kontsentratsioonivahemikud (Deutsch, 1997) võrrelduna Värskas V joogimineraalvee keskmise koostisega

Koostisosa	Muld/kivim (ppm)	Keskmine muld (ppm)	Värskas V (ppm)
<i>Peamised katioonid</i>			
Kaltsium	7000-500 000	13 700	87
Magneesium	600-6000	5000	35
Naatrium	750-7500	6300	556
Kaalium	400-30 000	8300	18
Räni	230 000-350 000	320 000	2
Raud	7000-550 000	38 000	0,4
Alumiinium	10 000-300 000	71 000	0,2
<i>Peamised anioonid</i>			
Kloriid	20-900	100	1058
Sulfaat	30-10 000	700	21
Anorgaaniline süsinik	100-50 000	20 000	
Nitraat	200-4000	1400	2

Vee kvaliteedi määrab ühelt poolt selle looduslik keemiline koostis, kuid teisalt ka muutused, mis võivad olla põhjustatud inimtegevusest. Vee kasutamine kindlaks eesmärgiks on määratud vee kvaliteedi poolt. Üks põhiline vee kvaliteedi näitaja on vee mineraalsus (Tabel 2) – kogu tahke aine hulk, mis jääb alles, kui veeproov aurustatakse (Fetter, 2001).

Tabel 2. Vee klassifikatsioon lahustunud mineraalainete (M, TDS) sisalduse alusel (Fetter, 2001)

Klass	Vee mineraalsus (mg/l)
Magevesi	0-1000
Riimvesi	1000-10 000
Soolane vesi	10 000-100 000
Soolvesi	>100 000

Põhjavesi on harva tasakaalus mineraalidega, mis seda ümbritsevad, sest reaktsioonid mineraalide ja vesilahuse vahel on aeglased ning vesi puutub oma filtratsiooniteekonnal kokku väga erineva koostise ja lahustuvusega mineraalidega. Infiltratsiooniga madala mineralisatsiooniga mage sademevesi on hea lahusti, kuid põhjavesi, mis on olnud kaua aega kontaktis lahustuvate mineraalidega, võib pika aja jooksul muutuda isegi soolasemaks kui merevesi ning vesilahuse küllastudes muutuvad oluliseks protsessiks ioonvahetus ja keemiliste ühendite (sekundaarsete mineraalide) väljasettimine (Fitts, 2002). Mineraalvett ammutatakse üldjuhul sadade meetrite sügavuselt ning selle keemiline koostis ja kõrge soolsus on kujunenud pikaajaliste vee ja kivimite vaheliste keemiliste reaktsioonide tulemusena.

Peamised põhjavee koostist ja vee keemilist tüüpi määravad katioonid on kaltsium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), magneesium ( $\text{Mg}^{2+}$ ), naatrium ( $\text{Na}^+$ ) ja kaalium ( $\text{K}^+$ ) ning peamised anioonid on kloriid ( $\text{Cl}^-$ ), sulfaat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), karbonaat ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) ja vesinikkarbonaat ( $\text{HCO}_3^-$ ). Nimetatud ionide kontsentratsioonide summast moodustub suures osas vee mineralisatsioon (M, TDS). Lisaks eelpool nimetatud nn põhiioonidele võivad tüüpiliste anorgaaniliste koostisosadena vees esineda ka raud, mangaan, fluor, boor ja mitmed lämmastikühendid, millede sisaldused on mõõdetavad mõnedes kuni mõnekümnetes milligrammides liitri vee kohta. Jälgelemendid nagu arseen, plii, kaadmium ja kroom võivad esineda veelgi väiksemates kogustes (mõned mikrogrammid liitris), kuid need on siiski vee kvaliteedi ning vee tarbija tervise seisukohast olulised (Fetter, 2001).

Peamisteks  $\text{Ca}^{2+}$  ja  $\text{Mg}^{2+}$  allikateks põhjavees on karbonaatsete mineraalide lahustumine,  $\text{Na}^+$  ja  $\text{K}^+$  satuvad kivimitest ja setetest põhjavette valdavalt silikaatide murenemisel.  $\text{HCO}_3^-$  on kaks looduslikku allikat: biogeenne –  $\text{CO}_2$  (vabanenud orgaanilise aine lagunemisel ning taimejuurte hingamisel) lahustumine vette ja mineraalne – karbonaatsete mineraalide lahustumine.  $\text{SO}_4^{2-}$  satub põhjavette sulfidmineraalide (peamiselt püriidi  $\text{FeS}_2$  või kipsi  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) murenemisel.  $\text{Cl}^-$  on



üks kõige vähem reageeriv lahustunud aine põhjavees, seetõttu on sel ka vähe looduslikke mineraalseid allikaid.  $\text{Cl}^-$  vabaneb põhjavee kokkupuutel evaporiitide haliidi ( $\text{NaCl}$ ) ja sülviniiga ( $\text{KCl}$ ) ning samuti sodaliidiga, kuid nimetatud mineraale ei leidu igal pool. Sügavate põhjaveekihtide kõrge  $\text{Cl}^-$  sisaldus võib olla põhjustatud kunagisest evaporsioonist pinnaselähedases keskkonnas, sügaval maapõues lasuvate evaporiitide lahustumisest või lahustunud ainete kontsentreerumisest loodusliku membraanfiltratsiooni käigus. Levinud anorgaaniline komponent peaaegu kõikides põhjavetes on ka ränidioksiid ( $\text{SiO}_2$ ). Kuigi kvarts on vees praktiliselt lahustumatu, vabanevad mitmete silikaatide murenemisel vette  $\text{Ca}^{2+}$  ja  $\text{Mg}^{2+}$  ning samaaegselt moodustuvate savimineraalidega kaasneb  $\text{SiO}_2$  leostumine lahusesse (Younger, 2007).

Lahustunud gaasid esinevad nii pinna- kui põhjavees. Peamised gaasid, mis maapinnalähedases põhjavees domineerivad, on hapnik ja süsinikdioksiid. Lämmastik, mis on praktiliselt inertne, on samuti esindatud. Vähetähtsate gaaside hulka kuuluvad väävelvesinik ja metaan, mis on tüüpilised gaasilised komponendid sügaval lasuvas põhjavees. Väävelvesinik on toksiline ja ebameeldiva lõhnaga, kuid see ei esine vees, mis sisaldab lahustunud hapnikku (Fetter, 2001).

Põhjavee keemiline koostis sõltub suuresti veekihi lasumissügavusest. Maapinna lähedal on hapnikurikas tsoon, kus põhjaveele tüüpiliste ionide hulgas esinevad tihti ka reostusest tingitud nitraatiooni ja sulfaatiooni kõrged sisaldused. Sügavuse suurenedes kaob veest vaba hapnik, seejärel kasutavad mikroorganismid ära nitraat- ja sulfaatiooni hapniku. Vastavalt ilmuvad vette lahustunud mangaan ja raud, hiljem väävelvesinik, seejärel lagunevad ka karbonaadid ja vette ilmub metaan. Seepärast on sügavate veekihtide vees sageli joogiveeks kasutamiseks liiga palju rauda, mangaani, väävelvesinikku ja ammooniumiooni. Sügavates veekihtides on kohati säilinud merelise tekkega kõrge  $\text{Na}^+$  ja  $\text{Cl}^-$  sisaldusega iidne põhjavesi, milles ka mikrokomponentide sisaldus on kohati suurem joogiveele lubatud piirsisaldusest. Kiire veevahetuse vöös, aeroobsetes tingimustes oleva mageda põhjavee mikroelementide sisaldus on üldjuhul väike (Põhjaveekomisjon, 2004).

## **1.2 Mineraalvee uuringud ja leiukohad Eestis**

Eesti kuurortravi traditsiooni alguseks peetakse ravimuda arstlikku kasutuselevõttu 1824. aastal, mil meremuda leiukohas Rootsikülas Saaremaal avati esimene raviasutus, kus raviprotseduure

tehti arstliku kontrolli all. Järgmisena rajati kuurortviasutused 1825. aastal Haapsallu, 1838. aastal Pärnusse, 1840. aastal Kuressaarde ning 1876. aastal Narva-Jõesuusse. Kõik need kohad tegutsevad kuurortitena tänapäevalgi (Veinpalu ja Veinpalu, 2001).

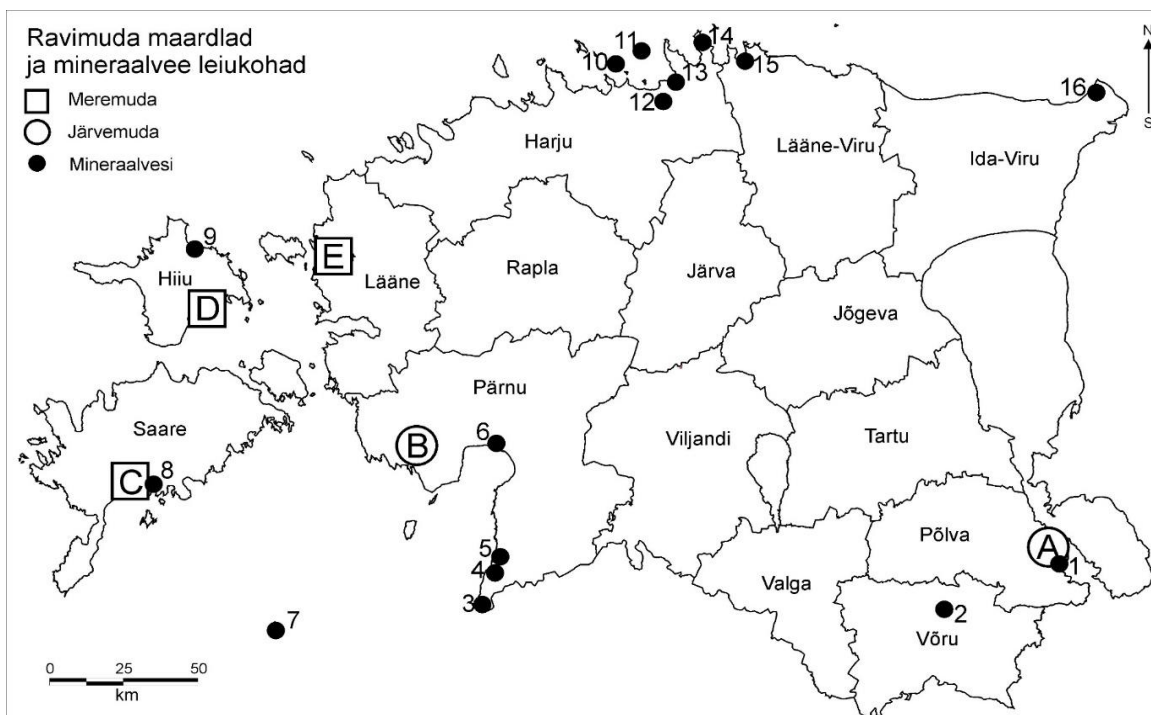
Esmakordselt leiti Eestis suure mineraalainete sisaldusega vett 1959. aastal, kui Pärnus rajatud üle 500 m sügavusest puuraugust saadi Cl-Na-tüüpi vett, mille mineralisatsioon oli ligi 22 g/l. Mineraalvee villimine ja turustamine algas Eestis 1968. aastal. Summeerides eksisteerivate ja varem eksisteerinud mineraalveekaevude tootlikkuse, on Eesti mineraalveevaruks hinnatud 6000 m<sup>3</sup> ööpäevas (Põhjaveekomisjon, 2004). Soolaka ja soolase vee mineraalveevarud Eestis on väga suured ja võivad ulatuda sadade kuupkilomeetriteni (Raukas & Teedumäe, 1997).

Värskas tehti esimesed puuraugud mineraalvee otsimiseks 1967. aastal. Mõne aasta pärast kuulutati Värskas valitsuse määrusega kohaliku tähtsusega kuurortiks ja sinna otsustati rajada sanatoorium. 1973. aastal hakkas kohalik sovhoos mineraalvett pudelitesse villima (Kudu, 2009). Ehitustööd sanatooriumi rajamiseks algasid 1976. aastal ning esimesed patsiendid võeti vastu 1980. aastal. Käesoleval ajal kannab kuurort nime AS Värskas Sanatoorium, mille koosseisu kuulub lisaks sanatooriumile ka 2007. aastal rajatud veekeskus (Põldsaar ja Uppin, 2014a).

Mineraalveetsingute käigus eelmise sajandi II poolel tehti selleaegse Geoloogia Valitsuse töö tulemusena kindlaks, et Eestis leidub peamiselt kolme tüüpi mineraalvett: spetsiifiliste keemiliste komponentideta ja omadusteta vett, mille ravitoime tuleneb põhiliselt vee keemilisest koostisest ja mineralisatsioonist, broomi, joodi ja orgaaniliste ainete rikast vett ning sulfiidset vett. Esimest on maapõue sügavamates veekihtides avastatud Pärnus, Kuressaares, Iklas, Häädemeestes, Ruhnus, Kärđlas, Võrus ja Värskas. Eesti kõige tavalisemad vähe mineraliseeritud kloriidised veed sobivad joomiseks peamiselt seedetraktihaiguste korral. Soolasemaid neist võib kasutada ravivannides, peamiselt luu- ja liigeste- või närvisüsteemihaiguste korral. Broomi, joodi ja orgaaniliste ainete rikast vett, milles on üldjuhul rohkesti broomi, leidub Iklas, Pärnus, Kuressaares, Ruhnus, Kärđlas, Värskas, Põlvas, Võrus, Alatskivil, Mustvees, Merikülas, Kuusalu lähedal, Loksal ja Viinistus. Nendest leiukohtadest hakati alates 1968. aastast kasutama aktiivselt Värskas vett. Samal ajal huvitus Pärnu Õlletehas Ikla ja Häädemeeste mineraalveest. Sulfiidse vee klassi kuulub Eestis ainsana Värskas Devoni ladestu liivakivides lasuv soolaka veega mineraalveekiht. Seda sulfaat-kloriidset vett soovitatakse juua mao-, seedetrakti-, sapipõie- ja maksahaiguste korral (Sepp, 2011).

Mineraalvett on leitud 16 erinevast kohast üle Eesti: Värskas, Ikla, Arumetsa, Häädemeeste, Pärnu, Kärddla, Kuressaare, Ruhnu saar, Hirvli, Pärisespa, Pudisoo, Rammu saar, Käsma, Põhja-Uhtju saar, Narva-Jõesuu (Meriküla), Võru (Joonis 1). Värskas on mineraalvett neljas põhjaveekihis, Kuressaares ja Arumetsas kahes põhjaveekihis (Raukas & Teedumäe, 1997). Eesti mineraalveed on valdavalt Cl-Ca-Na, Cl-Na või SO<sub>4</sub>-Na keemilist tüüpi. Balneoloogiliselt aktiivsete elementide sisaldus on neis mineraalvetes enamasti madal ja neid võib peamiselt kasutada lauaveena või ravijoogiveena erinevate sisehaiguste raviks (seedeelundite, sapipõie ja maksa kroonilised haigused) (Raudsep et al., 1991). Eestis leitud erinevate mineraalvete olulisemad parameetrid on toodud Tabelis 3.

Teadavaolevatest mineraalvee leiukohtadest on aktiivselt kasutusel vaid Värskas, Häädemeeste ning Kuressaare. Värskas piirkond on Eesti üks tähtsaim mineraalvee leiukoht, kus lisaks mineraalvee leiukohale eksisteerib ka ulatuslik ravimuda maardla (Joonis 1). Värskas ravimuda on ainus praegu kasutatav järvemuda Eestis, Pärnumaal esinevat Ermistu järvemuda (Joonis 1) praegusel ajal ei kasutata.



Joonis 1. Ravimuda maardlad ja mineraalvee leiukohad Eestis (Uppin ja Karro, 2015)  
 1 - Värskas, 2 - Võru, 3 - Ikla, 4 - Häädemeeste, 5 - Arumetsa, 6 - Pärnu, 7 - Ruhnu, 8 - Kuressaare,

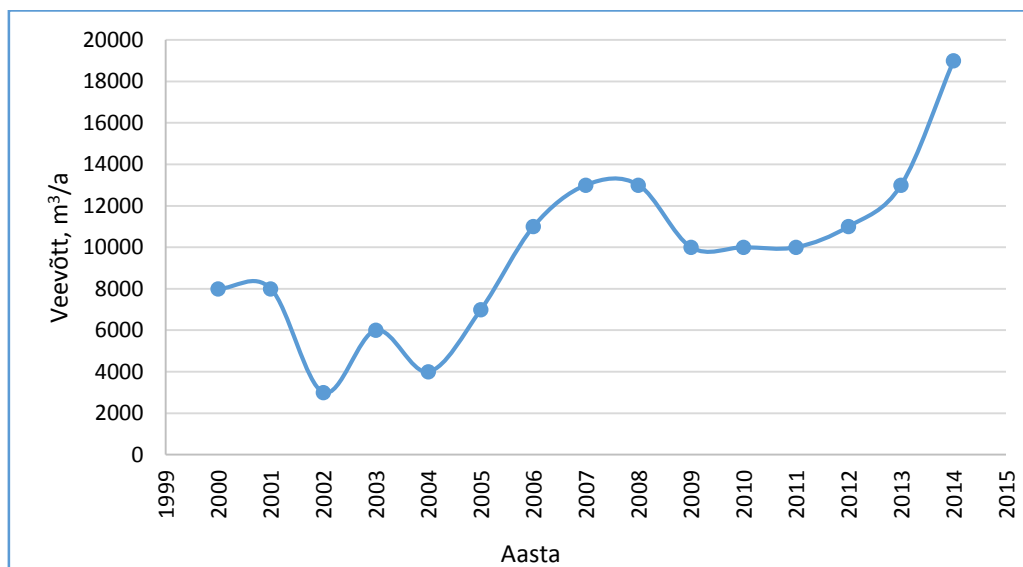
9 - Kärkla, 10 - Rammu, 11 - Põhja-Utju, 12 - Hirvli, 13 - Pudisoo, 14 - Pärisea, 15 - Käsmu, 16 - Narva-Jõesuu, A - Värskalaht, B - Ermistu järv, C - Mullutu-Suurlaht, D - Käina laht, E - Haapsalu laht

Tabel 3. Eesti mineraalvete iseloomustus (Raukas & Teedumäe, 1997)

<b>Puurkaevu asukoht</b>	<b>Ammutamise sügavus (m)</b>	<b>Veekiht / veekompleks</b>	<b>Vee keemiline tüüp</b>	<b>M (TDS) (g/l)</b>
Värskalaht	259-314	D <sub>2-1</sub> (Pärnu)	SO <sub>4</sub> -Cl-Ca-Na	4,6
	451-500	O-Ca	Cl-Na-Ca	2,0-2,2
	520-535	Ca-V (Voronka)	Cl-Na-Ca	5,6-6,0
	575-595	Ca-V (Gdov)	Cl-Na-Ca	15,0-19,0
Ikla	645-658	O-Ca	Cl-Na-Ca	14,0
Arumetsa	538-597	O-Ca	Cl-Na	5,0
	602-632	Ca <sub>1</sub>	Cl-Na-Ca	3,2
Häädemeeste	540-600	O-Ca	Cl-Na-Ca	5,4
Pärnu	ca 500	PR <sub>1</sub>	Cl-Na	21,7
Kärkla	290-336	O <sub>2</sub> id	Cl-Na-Ca	3,0-3,5
Kuressaare	458-502	Ca <sub>1</sub> (Soela)	Cl-HCO <sub>3</sub> -Na	2,1
	540-555	Ca <sub>1</sub> (Sõru)	Cl-Na-Ca	3,8-4,0
Ruhnu saar	707-784	O-Ca	Cl-Ca-Na	17,0
Hirvli	271	PR <sub>1</sub>	Cl-Na	11,6
Pärisea	240	PR <sub>1</sub>	Cl-Ca-Na	20,4
Pudisoo	204	PR <sub>1</sub>	Cl-Na	10,7
Rammu saar	ca 153	Ca-V + PR <sub>1</sub>	Cl-Na	5,0-5,7
Käsmu	187	PR <sub>1</sub>	Cl-Na	4,5
Põhja-Uhtju saar	ca 126	Ca-V + PR <sub>1</sub>	Cl-Na	5,0-5,7
Narva-Jõesuu	ca 215	Ca-V (Gdov)	Cl-Na	2,6-2,9
Võru	504-535	O-Ca	Cl-Na-Ca	3,2

### 1.3 Mineraalvee kasutus ja seda reguleeriv seadusandlus Eestis

Mineraalvett võetakse käesoleval ajal puurkaevudega mitmel pool Eestis ning selle tarbimine kasvab pidevalt (Joonis 2).



Joonis 2. Mineraalveevõtt Eestis aastatel 2000-2014 (Statistikaamet, 2016)

Jooniselt 2 on näha, et kuigi mineraalveevõtt on neljateistkümne aasta jooksul kõikunud, siis positiivne trend selles on olemas. Viimastel aastatel on mineraalveevõtt Eestis järsult kasvanud: kui 2012. aastal võeti 11 000 m<sup>3</sup> ja 2013. aastal 13 000 m<sup>3</sup> aastas, siis 2014. aastal juba 19 000 m<sup>3</sup> aastas. Mineraalveevõtu tõusu põhjuseid võib olla mitmeid, kuid on selge, et mineraalvee populaarsus on Eestis kasvamas ning võib arvata, et ka järgnevatel aastatel mineraalvee tootmine pigem suureneb.

Euroopa Pudelivee Liidu (ingl k *European Federation of Bottled Waters, EFBW*) kohaselt tarbiti 2014. aastal Euroopa Liidus kõige rohkem pudelivett Itaalias, Saksamaal, Portugalis, Ungaris ja Belgias. Itaalias tarbiti 2014. aastal pudelivett 176 liitrit inimese kohta, samas kui Eestis 33 liitrit inimese kohta. Kokku tarbiti Eestis 2014. aastal umbes 42 miljonit liitrit pudelivett, millest 19 miljonit liitrit allikavett, 14 miljonit liitrit looduslikku mineraalvett ja 9 miljonit liitrit lauavett (EFBW).

Toota ja müüa võib ainult sellist looduslikku mineraalvett, mille tarvitamine ei mõju tervisele kahjulikult ja mida võib juua piiramatutes kogustes. Mineraalvee keemiline koostis ja organoleptilised omadused peavad vastama tervisekaitsenõuetele. Suure mineraalsuse, spetsiifilise koostise ja toimega mineraalvee kestav liigtarbimine toob organismile pigem kahju, sest suur soolsus ja paljud mikroelemendid võivad inimorganismis kuhjades tekitada tervisehäireid (Põhjaveekomisjon, 2004).

Arstid soovivad rauarikast mineraalvett kehvveresuse ja menstruatsioonihäirete puhul, sulfaatide- ja kloriididerikas mineraalvesi on näidustatud seedeelundite, sapi- ja kuseteede, maksa- ja neeruhaigusi põdevatele inimestele. Joodi- ja broomirikast vett soovitatakse kasutada mõningate südame- ja liigesehaiguste raviks. Eelnimetatud haiguste raviks on soovitatud kasutada ka Eesti uuritumaid Värskat, Häädemeeste, Ruhnu ja Kuressaare ravimineraalvett (Põhjaveekomisjon, 2004). Näiteks Värskat ja Kuressaare sanatooriumites kasutatakse kohalikku mineraalvett hariliku laua- ja raviveena, ent ka mineraalveevannides. Joogiks ei tarvitata põhjavett, mille mineraalsus jääb üle 10 grammi liitri kohta, sellist soolast vett kasutatakse vaid mineraalveevannides (Põltsaar ja Uppin, 2014b).

Eestis reguleerib loodusliku mineraalvee kasutamist peamiselt sotsiaalministri 22.06.2004 a määrus nr 83 „Tervisekaitsenõuded mineraalveele“. Määrusega kehtestatakse nõuded looduslikule mineraalveele, selle tunnustamisele ja käitlemisele. Määruse nr 83 kohaselt on looduslik mineraalvesi joogiks kasutatav mikrobioloogiliselt tervisele kasulik vesi, mis on pärit põhjaveekihi ja mis väljub saastumise eest kaitstud allikast, millest võetakse vett ühe või mitme loodusliku või kunstlikult kasutatavaks muudetud veevõtukohta kaudu. Vastavalt määruse nr 83 § 2 lg 1 võib looduslikku mineraalvett turustada, kui liikmesriigi maapõuest ammutatud vesi on selle liikmesriigi vastutava asutuse (Eestis on selleks Terviseamet) poolt tunnustatud loodusliku mineraalveena (Tervisekaitsenõuded..., 2004). Esimese loodusliku mineraalvee tunnustamise tõendi andis 14.07.2005 välja Tervisekaitseinspeksioon (praegune Terviseamet) Värskasse 1995. aastal rajatud puuraugust ammutatava O-Ca veekompleksi vee kohta. Sellele mineraalveele anti müüginimetus Värskat Originaal (Sepp, 2006).

Loodusliku mineraalvee koostis, temperatuur ja muud olulised omadused peavad jääma mineraalvee ammutamise käigus stabiilseks loomulike kõrvalekallete piirides. Neid omadusi ei tohi mõjutada voolukiiruse muutumine. Loodusliku mineraalvee tavapäraseks eluvõimelist

mikroorganismide hulgaks veevõtukohas loetakse vee eluvõimeliste mikroorganismide hulka, mis on püsiv enne vee mis tahes töötlemist. Eluvõimeliste mikroorganismide kvantitatiivset ja kvalitatiivset koostist, mida vee tunnustamisel arvestatakse, tuleb perioodiliselt kontrollida (Tervisekaitsenõuded..., 2004).

Mineraalvee koostise komponendid, mis võivad kujutada ohtu tervisele, peavad jääma määruse nr 83 lisas 1 lubatud sisalduse piiridesse, arvestades analüütilisi parameetreid ning komponentide märgistamise nõudeid. Lisaks peavad määruse lisas 1 nimetatud komponendid (Sb, As, Ba, B, Hg, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb, Se, Cu,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ) vees esinema looduslikult ning ei tohi pärit olla saasteallikast (Tervisekaitsenõuded..., 2004).

Peale eelnimetatu on määruses nr 83 toodud loodusliku mineraalvee kindlakstegemise nõuded; veevõtukohale, võtuseadmetele ja nende kasutamisele esitatavad nõuded; looduslikust mineraalveest ebasoovitavate komponentide eraldamise, osooniga rikastatud õhuga töötlemise ja süsihappegaasiga rikastamise nõuded; mikrobioloogilised nõuded; nõuded villimisele, pakendamisele ja veole; nõuded märgistamisele (Tervisekaitsenõuded..., 2004). Mineraalvee võtmiseks on vajalik vee erikasutusloa olemasolu (Veeseadus, 1994).

## **2. Värska mineraalvesi ja selle kasutamine**

### **2.1 Värska maardlate kujunemine ja geoloogia**

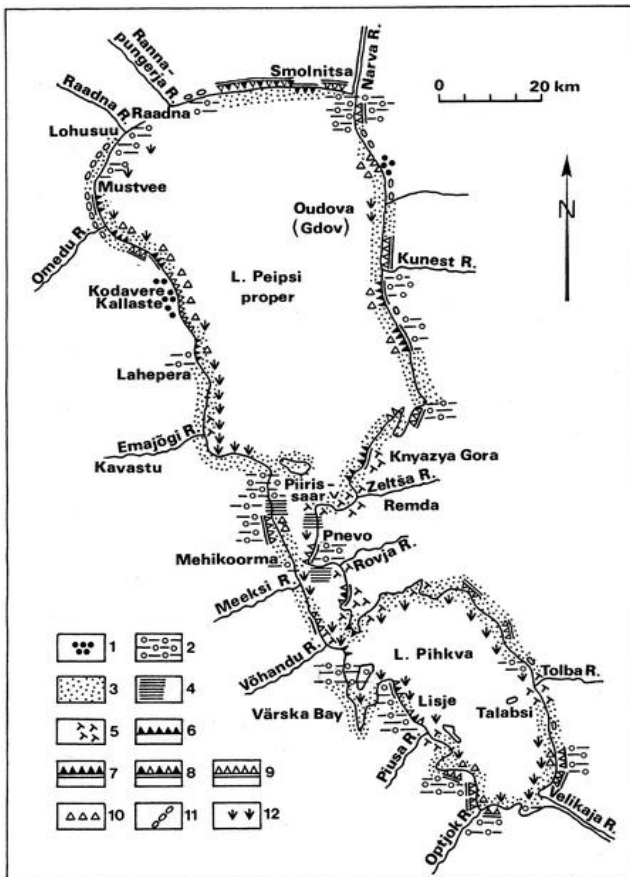
Kristalne aluskord asub Peipsi nõo põhjaosas valdavalt 200-300 m, lõunaosas on aga kohati rohkem kui 500 m sügavusel. Aluskorra pealispind sügavneb kagusse kuni 2 meetrit kilomeetri kohta. Kristalne aluskord on plokilise ehitusega, erinevaid plokke piiritlevad tektoonilised rikkevööndid. Kristalsel aluskorral lasuvad kuni 100 m paksused Ediacara ja 70-120 m paksused Kambriumi savid, aleuroliidid ning liivakivid. Valdava osa nõo aluspõhjakiivimeist moodustavad kuni 350 m paksud Kesk-Devoni ja Ülem-Devoni kivimid. Kesk-Devonis on esindatud peamiselt punakad aleuroliidid, liivakivid ja savikivimid, Ülem-Devonis aga hallikad dolomiidid ja domeriidid. Kvaternaari setete kogupaksus on väike, ulatudes tavaliselt mõnest meetrist 10-15 meetrini. Paksemaid setteid leidub luidete (tavaliselt kuni 20 m), mandrijää servamoodustiste (kuni 50 m) ja mattunud orgude (kuni 100 m) piires (Pihu ja Raukas, 1999).

Mandrijäätumiste ajal tungisid liustikud Eesti alale, sh ka Peipsi nõkku vähemalt neljal korral. Kuna järvenõgu oli eeskätt liusiku kulutusala, siis pole varasemate jäätumiste setted, vähemalt suures ulatuses, säilinud ja nõo geoloogiline ehitus on lihtne: viimase jäätumise moreenil lasuvad siin esmalt liustiku sulamisvee ja seejärel pärastjääaegsed järve- ja soosetted, harvem muud settetüübid (Pihu ja Raukas, 1999). Settimisprotsesse järvedes mõjutavad nii globaalsed, regionaalsed kui lokaalsed tegurid. Tähtsamateks nendest on kliima, tektoonilised protsessid (Eestis järvede puhul jääajajärgsed neotektoonilised liikumised), valgala ja järvenõu geoloogiline ehitus, geomorfoloogia ning setete litoloogiline koostis. Tänapäeval on üheks põhiliseks settimise iseloomu mõjutavaks teguriks saanud inimtegevus (Ramst, 1999).

Peipsi põhjareljeef on lauge ja küllaltki ühetaoline, põhjasetete lõimises ja koostises on varieeruvused väikesed. Üldiselt on setete paksus järves väike ja suurtel aladel need hoopis puuduvad. Kõige paksemad setted on Lämmijärves, kus nende paksus kohati ületab 10 meetrit. Suur osa Lämmijärve põhjast on kaetud orgaanilist ainet sisaldava (20-40%) järvemudaga, mis mineraalosa lõimise järgi on peliitaleuriit. Rannalähedases osas on materjal mõnevõrra jämedateralisem – enamasti aleuriitliiv või liivakas aleuriit. Kõige ühetaolisemad on põhjasetted Peipsis ning kõige vahelduamad Lämmijärves. Eesti Geoloogiakeskuse uuringu andmetel on sapropeelkihi ehk järvemuda kihi keskmine paksus Värska lähedal 4,12 m (Pihu ja Raukas, 1999).



Preboreaalse kliimastaadiumi alguses eksisteeris Peipsi järve lõunaosas madal järv, kus settis kas muda (Optjoki jõe suudmes) või peeneteraline liiv (Lämmijärves) (Joonis 3). Ei ole täpselt teada, milline oli veetaseme kõrgus, kuid Optjoki jõe suudmes pidi see olema oluliselt madalam kui praegu. Õietolmu analüüs viitab sellele, et sellel ajal järv oli üldiselt madal ning selle ümbrus oli soostunud, kuigi oli ka sügavamaid piirkondi järves, kus suurim sügavus oli vähemalt 7,5 meetrit Lämmijärves (Raukas & Teedumäe, 1997).



Joonis 3. Peipsi järve ranniku tüübid (Raukas & Teedumäe, 1997): 1 - Devoni liivakivi; 2 - moreen; 3 - liiv; 4 - savi; 5 - turvas; 6 - pank; 7-9 - rannaastangud Kvaternaari setetes; 7 - aktiivne; 8 - hääbu, taimestunud; 9 - hääbunud; 10 - rändrahn; 11 - rannavall; 12 - hundinui ja pilliroog

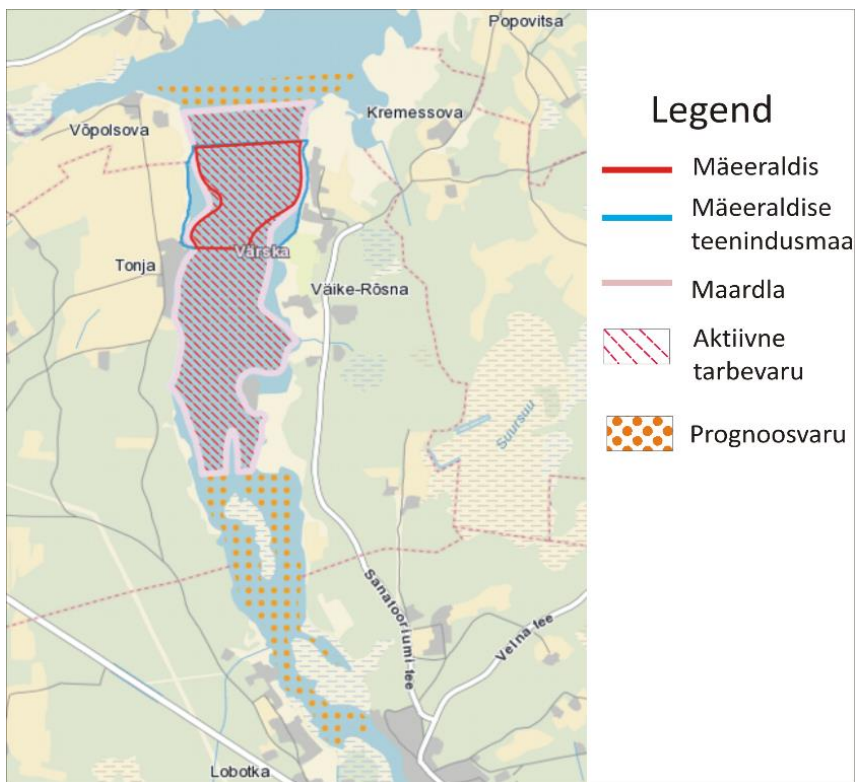
Preboreaalse staadiumi lõpus või boreaalse alguses kattusid mudalasundid orgaanikarikka mudaga või muda sisaldava madalsoo turbaga. Tõenäoliselt oli järsk muutus sedimentatsioonis põhjustatud

järve veetaseme alanemisest. Kui madalsoo turba moodustumine algas Optjoki jõe suudmes, pidi veetase olema vähemalt 10 meetrit madalam kui tänapäeval. Järve lõunaosas oli soo. Madalaimat veetaset Holotseenis (10 000-9000 aastat tagasi) märkis katkestus sedimentatsioonis. Aeglane veetaseme tõus, pärast selle madalseisu preboreaalis, algas Optjoki jõe suudmes boreaalse staadiumi esimeses pooles ning Värskas lahes teises pooles. Järve sügavaimas osas algas muda settimine uuesti, kuid järv jäi madalaks (Raukas & Teedumäe, 1997).

Peipsi nõo tähtsaim maavara on põlevkivi, mille 100 meetri sügavusjoon lõikab järve põhjaosa. Teiseks tähtsaks loodusvaraks Peipsi nõos on mineraalvesi, mille varud on suured. Tuntuimaks leiukohaks on Värskas. Oluline maavara on ka järvemuda, millega on kaetud suur osa Peipsi põhjast, kuid suurimad kogused paiknevad madalaveelistes lahtedes, näiteks Värskas lahes. Kõige põhjalikumalt ongi järvemuda uuritud Värskas lahes (Haberman jt, 2008). 1969. aastal uurisid selleaegse Geoloogia Valitsuse Keila rühma liikmed vaid lahe 1,84 km<sup>2</sup> suurust osa Värskas alevist põhja pool ja tegid kindlaks 3 926 000 m<sup>3</sup> suuruse varu (Tsetshladze, 1970).

Värskas muda sisaldab palju väävelvesinikku (keskmiselt 35 mg/100 g, mõnedes proovides isegi kuni 96 mg/100 g) ja on Kurortoloogia ja Füsioteraapia Keskinstituudi hinnangul heade raviomadustega. Muda soojusmahtuvus on 0,78-0,92 (keskmiselt 0,87) kalorit, mis on küllaldane ravi protseduuridel vajaliku soojusefekti saavutamiseks. Niisutamine suurendab soojusmahtuvust 0,95 kalorini. Muda pH on vahemikus 6,2-3,0. Orgaanilisi aineid on Värskas sapropeelis tavaliselt üle 50% kuivkaalust, maksimaalselt 70,46%. Nende protsentuaalne koostis on järgmine: bituumen 3,48-4,17; vees lahustuvad ja kergesti hüdrolüüsuvad ained 9,85-13,21; humiinhapped 32,47-39,23; fulvohapped 15,68-20,95; hüdrolüüsumatu jääk 28,4-32,5. R. Ramsti ja J. Kase (1997) andmetel on Värskas muda mahukaal 1,05 kg m<sup>-3</sup>, kuivaine hulk 8,92%, kuumutuskaudu 600 kraadi juures 51,83% ja põhielementide sisaldus kuivaines järgmine: C - 22,40%, H - 3,09%, O - 22,33% ja N - 2,06% (Haberman jt, 2008).

Värskas Sanatooriumis kasutatavat Värskas ravimuda võetakse Lämmijärvest, mille pindala on 236 km<sup>2</sup>, keskmine sügavus 2,5 meetrit ja suurim sügavus 15,3 meetrit (Haberman jt, 2008). Värskas lahes asuvas Värskas järvemuda maardlas (Joonis 4) on tarbevaruna arvele võetud veidi üle miljoni tonni muda ning 343 000 tonni prognoosvaru. Värskas lahe ravimuda maardla on praeguse kaevandamismahu korral (umbes 375 m<sup>3</sup> aastas) peaaegu ammendamatu (Põldsaar ja Uppin, 2014b).

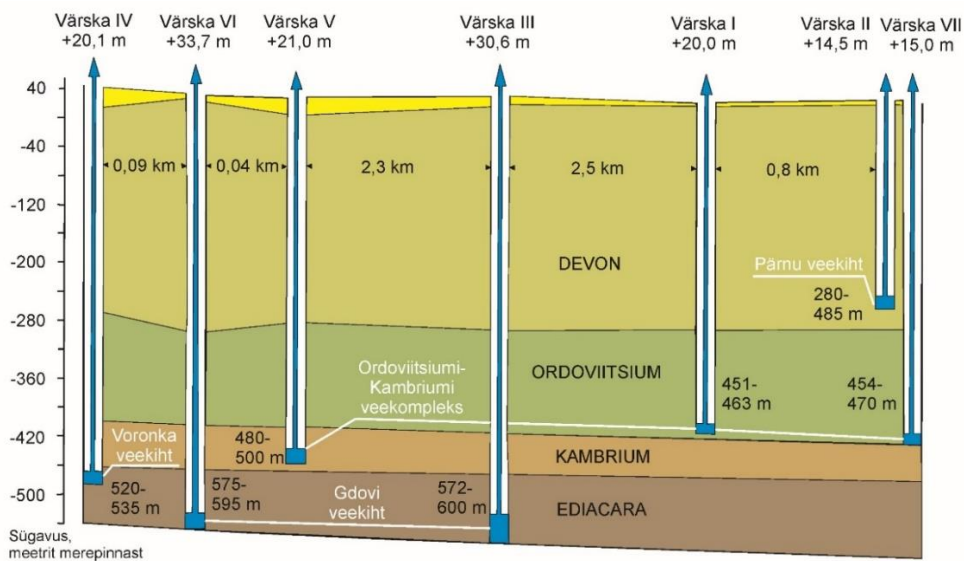


Joonis 4. Värskajärve mudala maardla (Maa-ameti Geoportaal, maardlate rakendus)

Järvemuda on oma koostise tõttu kasutatav mitmel otstarbel. Kõrge orgaanikasisaldusega mudasid saab kasutada väetiste ja kompostide valmistamisel, kariloomadele lisaööda tootmiseks, raviprotseduurideks nii meditsiinis kui veterinaarias, ehitusmaterjalide ja puurimislahuste valmistamiseks (Ramst, 1999). Muda mahutab palju soojust ja hoiab seda kaua. Soojuse toimetel inimese veresoones laienevad, nende läbilaskvus ning verevarustus paraneb.

## 2.2 Värskajärve mineraalvesi

Värskajärve mineraalvesi on võimalik vett ammutada Kesk- ja Alam-Devoni Pärnu veekihtist, Ordoviitsiumi-Kambriumi veekompleksist ja Kambriumi-Vendi veekompleksi Voronka ja Gdovi veekihtidest (Joonis 5). Kogu Eesti mineraalveevaru arvatakse olevat umbkaudu 6000 m<sup>3</sup> ööpäevas, millest Värskajärve mineraalvee leiukoha veekihtide varu hõlmab veidi alla poole (Pöldvere, 2003).



Joonis 5. Mineraalvee puurkaevude asend Värka leiukoha skemaatilisest geoloogilises läbilõikes (Pöldvere, 2003 põhjal)

Värka Sanatooriumis võetakse praegu mineraalvett kolmest puurkaevust: Värka IV, Värka V ja Värka VI (Joonised 5 ja 6). Kõigist kolmest puurkaevust saadava vee keemiline tüüp on Cl-Na-Ca. Töö järgmises peatükis (Tabel 5) on esitatud Värka IV, V ja VI mineraalvee keskmised põhiioonide kontsentratsioonid. Värka IV, V ja VI puurkaevude vee detailsem keemiline koostis vastavalt analüüsitulemustele on toodud Lisas 1.



Joonis 6. Värka Sanatoorium ja mineraalvee puurkaevude asukohad

Värška populaarseim joogiks kasutatav mineraalvesi on Värška Originaal (tootja Aktsiaselts Värška Vesi). See saadakse Ordoviitsiumi-Kambriumi veekompleksist 470 m sügavusest puurkaevust Värška VII (katastrinumbr 13456) (Joonis 5). 1 liiter vett sisaldab 2,0-2,2 g mineraalaineid. Samast veekihist puurkaevust Värška V on pärit mineraalvesi Värška Mahe, mille tootjaks on ettevõtte Verska Mineraalvee OÜ (Kudu, 2009). Värška V ja Värška VII puurkaevudele, mis mõlemad võtavad vett Ordoviitsiumi-Kambriumi veekompleksist, on kinnitatud põhjaveevarud keskkonnaministri 06.04.2006 käskkirjaga nr 401. Põhjaveevaru kuni aastani 2027 Värška V puurkaevule on 400 m<sup>3</sup> ja Värška VII puurkaevule 140 m<sup>3</sup> ööpäevas (Käskkiri nr 401, 2006).

Aktsiaseltsile Värška Sanatoorium (registrikood 10243330) on väljastatud vee erikasutusluba nr L.VV/322225 kehtivusega 01.02.2013-31.01.2018. Vee erikasutusloa alusel on Värška Sanatooriumil õigus võtta põhjavett, sh mineraalvett üle 5 m<sup>3</sup> ööpäevas ning juhtida heitvett suublasse. Vee erikasutusloaga nr L.VV/322225 on ettevõttel lubatud vett võtta Värška IV puurkaevust joogimineraalveeks 18 m<sup>3</sup> aastas, Värška V puurkaevust joogimineraalveeks 15 000 m<sup>3</sup> ja ravivanniveeks 6000 m<sup>3</sup> aastas ning Värška VI puurkaevust ravivanniveeks 12 000 m<sup>3</sup> aastas (Keskkonnalubade Infosüsteem, 2016). AS Värška Sanatooriumi poolt võetava mineraalvee kogused kuupmeetrites aastatel 2010-2015 on toodud Tabelis 4. Tabelist nähtub, et Värška Sanatooriumi mineraalveevõtt on kasvanud peaaegu iga aastaga.

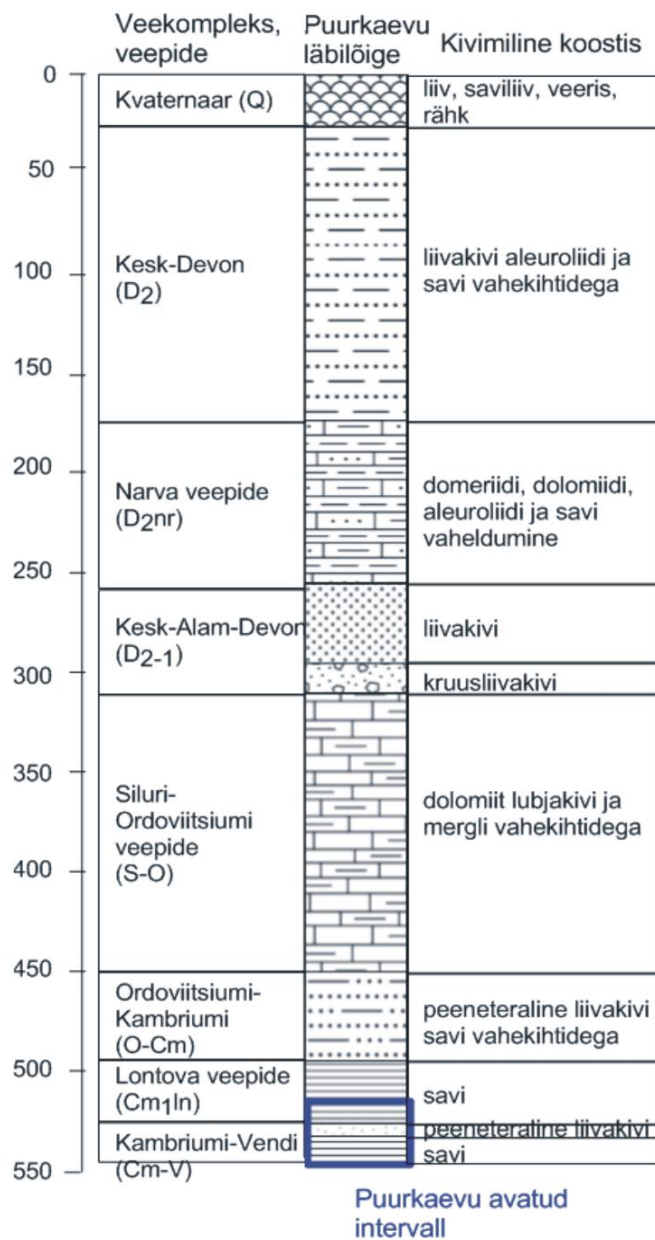
Tabel 4. AS Värška Sanatoorium mineraalveevõtt ajavahemikus 2010-2015 (EELIS, 2016)

Aasta	Võetud mineraalvee kogus (m <sup>3</sup> )
2010	4185
2011	5194
2012	6557
2013	7551
2014	11 027
2015	9363

Väraska Sanatooriumi majandusjuhataja Kalju Rahuelu on arvamisel, et sanatooriumi mineraalveevõttu kõigutab kõige enam Väraska VI puurkaevust võetav ravivannivesi. Mineraalveevõtt Väraska V puurkaevust võiks olla pigem tõusvas trendis ning Väraska IV puurkaevust võetavad kogused on võrreldes Väraska V ja Väraska VI tühised (Rahuelu, 2016).

### 2.2.1 Puurkaev Väraska IV

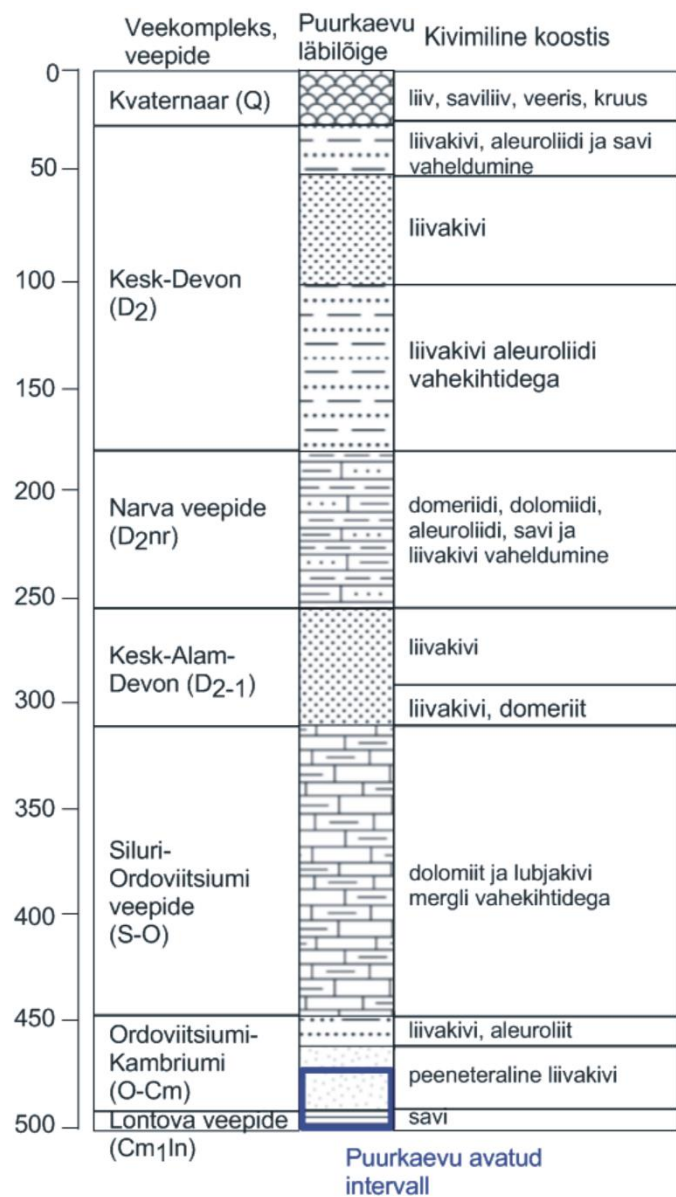
Väraska IV (katastrinumber 3949) puurkaev on rajatud 1975. aastal ning selle sügavuseks on 545 meetrit (Keskkonnaregister, 2016). Puurkaevu läbilõige on toodud Joonisel 7. Puurkaevust IV saadakse Kambriumi-Vendi veekompleksi Voronka veekihi vett üldsoolsusega 6 g/l, mis on tõhus raviveena, kuid pudelisse villimiseks liialt soolane (Haberman jt, 2008).



Joonis 7. Väraska IV läbilõige (Põldsaar ja Uppin, 2014a)

### 2.2.2 Puurkaev Värskas V

Värskas V puurkaev (katastrinumber 3950) on rajatud 1983. aastal ning selle sügavus on 500 meetrit (Keskkonnaregister, 2016). Puurkaevu läbilõige on toodud Joonisel 8. Mineraalvesi saadakse Ordoviitsiumi-Kambriumi veekompleksist ning selle üldsoolsus on 2,0-2,2 g/l. Puurkaevust Värskas V on pärit mineraalvesi Värskas Mahe, mille tootjaks on ettevõte Värskas Mineraalvee OÜ (Põldvere, 2003).

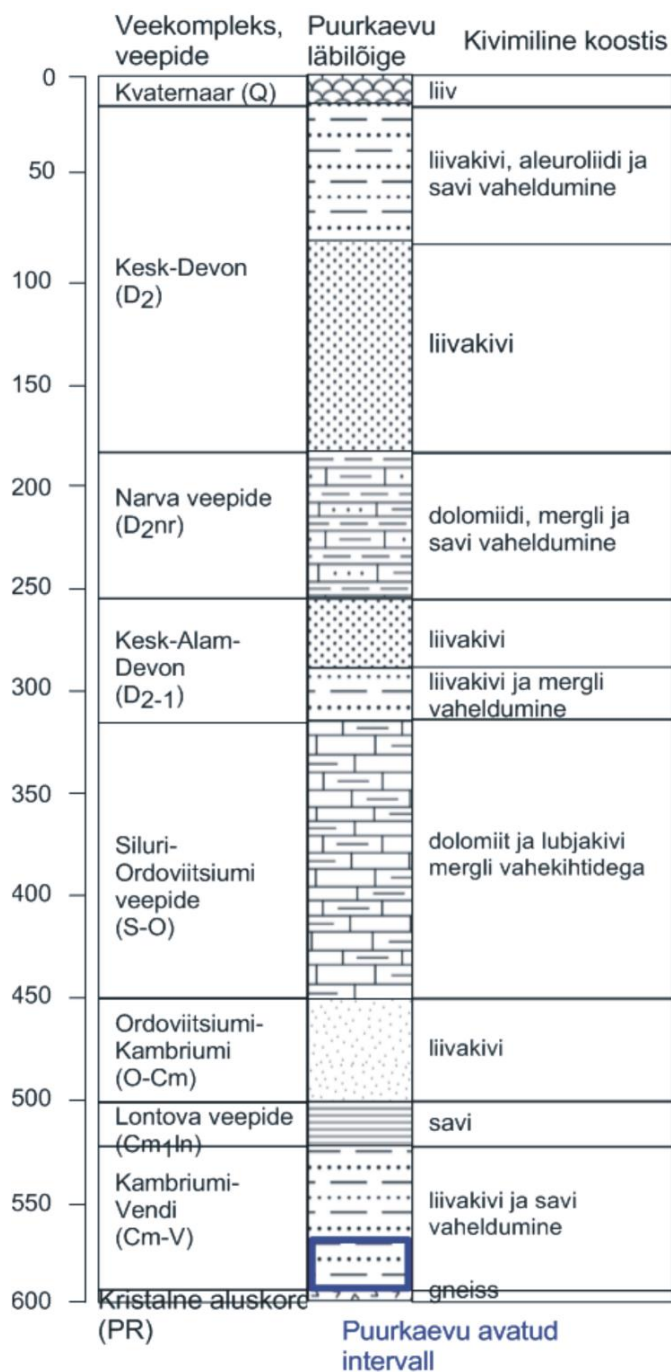


Joonis 8. Värskas V läbilõige (Põldsaar ja Uppin, 2014a)



### 2.2.3 Puurkaev Värskas VI

Värskas VI puurkaev (katastrinumbr 4613) on rajatud 1986. aastal ning selle sügavus on 600 meetrit (Keskkonnaregister, 2016). Puurkaevu läbilõige on toodud Joonisel 9. Värskas VI puurkaev on ainus Värskas Sanatooriumi puurkaev, mis ulatub kristalsesse aluskorda. Värskas VI puurkaevust saadakse Kambriumi-Vendi veekompleksi Gdovi veekihi mineraalvett üldsoolsusega kuni 19 g/l. Selle vee mikrokomponentidest väärib märkimist broomi (56 mg/l) ja boori (27 mg/l) suur sisaldus (Põldvere, 2003). Värskas VI sisaldab võrreldes Värskas IV ja Värskas V mineraalvetega kõrgetes kontsentratsioonides vaske, tsinki, strontsiumi, mangaani, broomi, liitiumi ja seleeni (Värskas Sanatoorium, 2016).



Joonis 9. Värskas VI läbilõige (Põldsaar ja Uppin, 2014a)



## 2.3 Mineraalvee ja ravimuda kasutamine Värskas Sanatooriumis

Värskas Sanatoorium ei töötle Värskas IV, V ega VI puurkaevudest ammutatavat mineraalvett, see tähendab, et see ei läbi ühtki filtrit. Värskas Mineraalvee OÜ, mis villib pudelitesse Värskas V mineraalvett, töötleb seda enne pudelitesse panemist (Rahuelu, 2016).

Värskas IV puurkaevust ammutatavat mineraalvett kasutatakse Värskas Sanatooriumis vähestes kogustes. Joogiks seda ei kasutata, küll aga on see sobilik kurgu kuristamiseks ja nina puhastamiseks, vee alla neelamine on mittesoovitav (Margus, 2016). Värskas IV mineraalvesi toimib tugevalt sapiteedele, sapipõiele, kõhunäärmele, maole, bronhidele ja närvisüsteemile. Seda võib kasutada sapinõristuse ja seedimise stimulaatorina peensooles. Samuti toimib see rögalahustitina nii juues kui sisse hingates (Kudu, 2009). Värskas IV, V ja VI mineraalvett saab degusteerida nii veekeskuses kui sanatooriumis.

Värskas V toimib maohapet neutraliseerivalt, ravib kõrvetisi ning südamehaiged hindavad seda kaaliumi- ja magneesiumisisalduse pärast (Kudu, 2009). Värskas V mineraalvett kasutatakse Värskas Sanatooriumis joogimineraalveena, samuti on see kasutusel veekeskuses mineraalvee mullivannides ja mineraalvee lesilas.

Värskas VI kasutatakse sanatooriumis mineraalvee- ja ravimudavannides (muda segatakse mineraalveega). Ravimuda- ja mineraalveevanni saab korraga võtta 10 minutit. Mineraalveevann võetakse temperatuuril 37-39 kraadi, ravimuda vann temperatuuril 41-43 kraadi. Värskas VI mineraalvett kasutatakse Värskas Sanatooriumis 5 erineva protseduuri tarvis: looduslik mineraalveevann, pärlivann mineraalveega, ürdi-pärlivann mineraalveega, ravimuda vann ja mudavann kätele (Värskas Sanatoorium, 2016). Ravimuda vanni puhul lisatakse 200 l muda kohta vaid 7-10 l mineraalvett. Vett lisatakse peamiselt temperatuuri sobivaks tempimiseks, sest muda, mis tuleb soojendist, on algselt temperatuuriga 50 °C (Rahuelu, 2016).

Loodusliku mineraalveevanni näidustused on järgmised: naha- ja limaskestapõletikud, neuroos, unehäired, ülemiste hingamisteede ja suuõõne põletikud, nahahaigused (psoriaas, neurodermiit), allergilised haigused, jämesoolehaigused, liigshaigused, lihaspinged. Mudaravi näidustuseks on reumaatilised haigused, kroonilised liiges- ja lihaspõletikud, lülisamba haigused, lihastroofia, traumade ja löikuste järgsed liited ning armistumised, kroonilised nahahaigused (psoriaas, ekseem), kroonilised naistehaigused ja kroonilised sisehaigused (Värskas Sanatoorium, 2016). Ravivannil on tugev rahustav toime, sest broom tungib hästi läbi naha. Lokaalselt mõjub Värskas

VI põletikuvastaselt ja desinfitseerivalt. Mõju avaldavad nii vee füüsikalised omadused – soe või külm, kui ka keemiline koostis. Toime on ka vee mehaanilisel surveel inimese kehale (Kudu, 2009).

Peale mineraalvee kasutamist mineraalveevannis juhitakse see läbi biopuhasti ja settetiikide Värsklahte. Kasutatud muda pumbatakse sanatooriumi mudahoidla taga oleva soo peale, kus see valgub soo peale laiali (Rahuelu, 2016).

### 3. Materjalid ja meetodid

#### 3.1 Mineraalvee keemilise koostise analüüsid

Väraska Sanatooriumile kuuluvatest Väraska IV, Väraska V ja Väraska VI puurkaevudest on võetud mitmeid proove analüüsima nende mineraalvete keemilist koostist (Lisa 1). Need andmed koguti kokku ja süstematiseeriti Ettevõtluse Arendamise Sihtasutuse (EAS) innovatsiooniosaku projekti raames, töö teostasid Tartu Ülikooli geoloogia osakonna teadustöötajad. Väraska IV puurkaevust saadava mineraalvee kohta on olemas 14 proovi, Väraska V vee kohta 18 proovi ja Väraska VI vee kvaliteedi kohta 11 proovi analüüsitulemused. Analüüsid aastatel 1975-2014 on teostatud Eesti Geoloogiakeskuse, Eesti Keskkonnauuringute Keskuse, Terviseameti, Tartu Ülikooli Katsekoja, Soome Geoloogiakeskuse ja AS Tallinna Vesi poolt. Enamasti on määratud järgmisi näitajaid: pH, TDS,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Fe}_{\text{üld}}$ , üldkaredus (Lisa 1). Teisi näitajaid (raskemetallid, lõhn, hägusus, mikrobioloogilised ja radioaktiivsuse näitajad jne) on analüüsitud harvem. Puurkaevudest saadava mineraalvee peamiste ionide keskmised sisaldused Lisas 1 esitatud analüüsitulemuste põhjal on kokkuvõtvalt toodud Tabelis 5.

Tabel 5. Väraska IV, V ja VI mineraalvee keskmised ionide kontsentratsioonid (mg/l)

Kaev	TDS	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{Br}^-$
IV	6134	339	104	1648	37	3244	199	106	17
V	2166	87	35	556	18	1057	21	103	8
VI	17 901	920	405	5124	53	10 093	252	140	56

#### 3.2 Ninaspreide koostise analüüsid

Töö käigus analüüsiti seitsme apteekides müügil oleva loodusliku ninasprei koostist. Valimisse võeti järgmised merevee baasil toodetud looduslikud ninaspreid: Sterimar Cu spreid 50 ml, Sterimar Mn spreid 50 ml, Humer 150 150 ml, Humer 050 50 ml, Afrin Pure Sea hüpertooniline ninaspreid 75 ml, Quixx Nasal Spray 30 ml hüpertooniline, Otrivin Natural Plus ninaspreid 20 ml (Joonis 10). Kõigi eeltoodud ninaspreide toimeaine on merevesi, Otrivin Natural Plus ninaspreil on lisaks mereveele toimeaineteks ka eukalüpti eeterlik õli ja metsiku mündi ekstrakt.

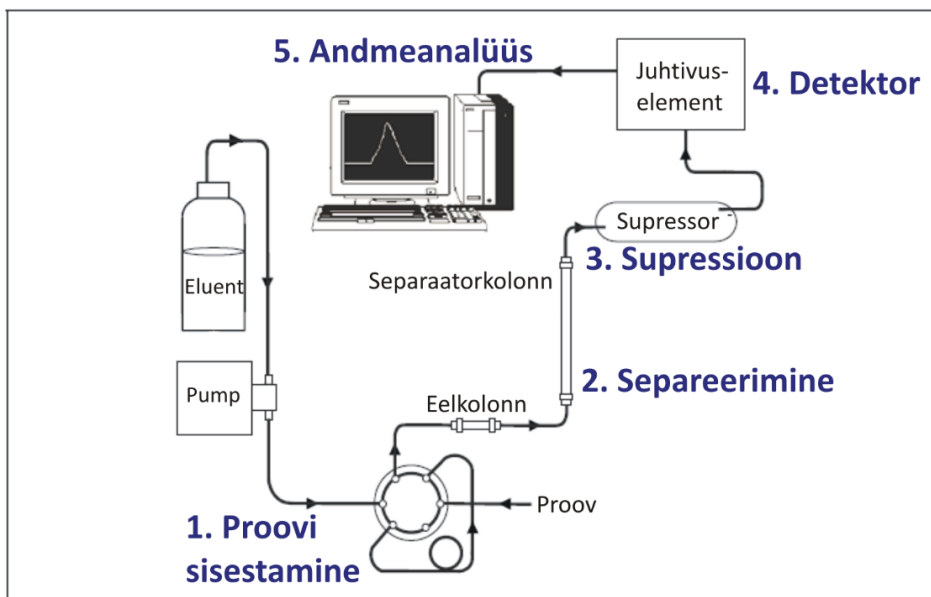


Joonis 10. Analüüsitud looduslikud ninaspreid

Ninaspreide keemilised analüüsid teostati ajavahemikus 2015. aasta detsembrist kuni 2016. aasta märtsini Tartu Ülikooli geoloogia osakonna sedimentoloogia laboris ionkromatograafi DIONEX ICS-1000 abil. Enne analüüsimist tehti ninaspreidest 1000-kordsed lahjendused ning seejärel sisestati proovid kromatograafi. Ionkromatograafia mõõdeti anioonidest  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Br}^-$  ja kationidest  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ionide sisaldused. Lisaks geoloogia osakonna ionkromatograafidele kasutati töös keemikute automaatse proovivõtjaga ionkromatograafi, mille abil teostati kordusanalüüsid.

Ionkromatograafia, mis on osa vedelikkromatograafiast, põhineb kolmel erineval lahutusmeetodil. Eristatakse ionvahetuskromatograafiat, iooneksklusioonkromatograafiat ja ionpaarkromatograafiat (Weiss, 1995). Antud töö raames kasutati ionvahetuskromatograafiat, mis võimaldab analüüsida erinevaid katioone ja anioone, kusjuures ühekorraga on võimalik määrata suure hulga kationide või anioonide kontsentratsioone.

ICS-1000 ionkromatograaf analüüsib ioone kasutades elektrijuhtivust (Joonis 11). Ionkromatograaf koosneb eluendist, kõrgsurvepumbast, proovi sisestajast, kolonnist, supressorist, detektorist ja andmete kogumise süsteemist. Enne proovi analüüsimist ionkromatograaf kalibreeritakse, kasutades selleks standardlahust (Dionex, 2005).



Joonis 11. Ionkromatograafi tööpõhimõte (modifitseeritud Dionex, 2005)

Antud töö raames kasutatud ionkromatograafis kasutati eluendina kationide puhul 20mM MSA (metaansulfoonhape) lahust ja anioonide puhul 8mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 1mM NaHCO<sub>3</sub> lahust. Pärast seda kui eluent ja proov läbivad kolonni, liiguvad need läbi supressori, mis selektiivselt parandab ionide tuvastamist samaaegselt pidurdades eluendi juhtivust. Juhtivuselement mõõdab proovis olevate ionide elektrijuhtivust kui need väljuvad supressorist ning edastab signaali andmete kogumise süsteemi. Andmete kogumise süsteem tuvastab ionid retentsiooniaja põhjal ja määrab iga analüüdi koguse integreerides piigi pindala või piigi kõrguse (Dionex, 2005).

Esimeses lähenduses kirjeldatakse piikide kuju kui Gaussi kõverat, kuid tegelikkuses on piigid elueerimise tõttu erinevat liiki kolonnides harva täielikult Gaussi kujuga. Harilikult on piigid siiski mingil määral asümmeetrilised (Weiss, 1995). Andmed kvantifitseeritakse proovi piikide võrdlemisel standardlahuse piikidega. Tulemused kuvatakse kromatogrammina (Dionex, 2005). Ionkromatograafial on palju eeliseid võrreldes teiste analüüsimeetoditega: kiirus, tundlikkus, selektiivsus, samaaegne ionide tuvastamine, sepaatorkolonn stabiilsus. Keskmise analüüs ionkromatograafia võtab aega vaid ligikaudu kümme minutit (Weiss, 1995).

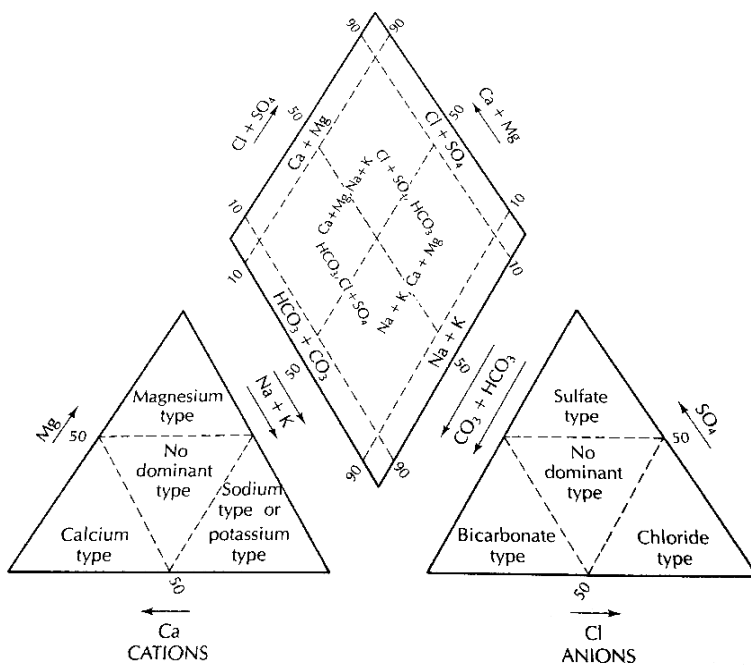
Lisaks ionkromatograafiale kasutati ninaspreide koostise määramiseks Titroline 6000 automaatset titraatorit. Titraator mõõdab kui palju on vaja proovile lisada 0,1M HCl, et lahuse pH oleks 4,3.

Enne tiitrimist tehti analüüsitavatest spreidest 10-kordsed lahjendused. Titratori abil saadi teada soolhappe kogused milliliitrites ja lahuse algse ning lõpliku pH väärtus. Lõpptulemusena tehti kindaks  $\text{HCO}_3^-$  sisaldus proovides.

### 3.3 Andmeanalüüs

Analüüsitulemuste interpreteerimisel kasutati arvutiprogrammi AquaChem, mille abil on muuhulgas võimalik koostada põhjavee keemilist koostist iseloomustavaid Piper'i diagramme (Joonis 12).

Põhjavee ionikoostist kasutatakse vee klassifitseerimiseks erinevatesse keemilistesse tüüpidesse, mis põhinevad dominantsetel kationidel ja anioonidel. Näiteks kui kaltsium ja vesinikkarbonaat on dominantseteks kationiks ja aniooniks, siis põhjavesi on  $\text{Ca-HCO}_3$  tüüpi. Dominantsete ionide koostist ja suhtvahekorda veeproovis on võimalik mitmel viisil graafiliselt näidata, kuid üks kõige kokkuvõtlikum ning teaduslikus hüdrokeemias kasutatav vahend ongi Piper'i diagramm (Deutsch, 1997).



Joonis 12. Piper'i diagrammi abil esitatud looduslike vete hüdrogeokeemiline klassifikatsioon (Fetter, 2001)

Peamised ioonid enamikes looduslikes vetes on  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  ja  $\text{SO}_4^{2-}$ . Piper'i diagrammi trilineaarsed osad näitavad kolme iooni, kas siis katiooni või aniooni, osakaalu vee koostises, kusjuures kationidest summeeritakse  $\text{Na}^+$  ja  $\text{K}^+$  ning anioonidest  $\text{CO}_3^{2-}$  ja  $\text{HCO}_3^-$  sisaldused. Analüüside tulemusi markeerivad punktid paiknevad diagrammil lähtuvalt iga katiooni (aniooni) osakaalust. Diagrammi rombikujuline väli summeerib kõigi analüüsitavate põhiioonide sisalduste osakaalud ning sellelt saab lugeda veeproovi keemilise tüübi (Fetter, 2001).

Töös esitatud jooniste (sh kaartide) koostamiseks kasutati MapInfo Pro 15.2 ja CorelDRAW 12 ning andmeanalüüsiks MS Excelit.

## 4. Tulemused ja arutelu

Magistritöö käigus analüüsiti seitsme loodusliku ninasprei keemilist koostist, võrreldi ninaspreide koostist Värskas mineraalvee ja tüüpilise merevee koostisega ning hinnati Värskas mineraalvete (Värskas IV, V ja VI) sobivust ninasprei tootmiseks.

Ninaspreisid on valdavalt kahe tüüpi: looduslikul mereveel põhinevad ja keemiliste ühendite kokkusegamisel toodetud ninaspreid (toimeaineks ksülometasoliin, oksümetasoliin vms). Antud töö raames vaadeldi ja analüüsiti vaid looduslikul mereveel baseeruvaid ninaspreisid. Ninaspreid on tüüpiliselt käsimüügiravimid ning kontsentratsioonilt on neid saadaval kolme erinevat tüüpi: isotoonilised, hüpertoonilised ja hüpotoonilised. Isotoonilistes lahustes on sama soolasisaldus kui inimkehas (inimorganismi koevedelike soolus ligikaudu 9‰) hüpertoonilises sellest kõrgem ja hüpotoonilises madalam soolakontsentratsioon. Sõltuvalt lahuse tüübist kasutatakse ninaspreisid veidi erinevatel eesmärkidel. Olulisemad analüüsitud ninaspreide näitajad (ravimi infolehtedelt) ja nende keemilise koostise laboratoorsete analüüside tulemused on toodud Tabelis 6, kus sooluse (TDS) väärtused on esitatud kõigi analüüsitud ionide summana. Lisaks on tabelis ära toodud kõigi spreide vee keemiline tüüp vastavalt programmist AquaChem saadud informatsioonile.

Tabel 6. Ninaspreide iseloomustus vastavalt ravimi infolehtedele ja töö käigus teostatud analüüside tulemused (allakriipsutatud suurimad ionide väärtused)

	<b>Sterimar Cu</b>	<b>Sterimar Mn</b>	<b>Humer 150</b>	<b>Humer 050</b>	<b>Afrin</b>	<b>Quixx</b>	<b>Otrivin</b>
<i>Teave ravimi infolehtelt</i>							
<b>Tüüp</b>	puudub	puudub	ISO*	HÜP*	HÜP	HÜP	HÜP
<b>Näidustus</b>	külmetus, nakkus	allergia	nina puhastamine	sinusiit, riniit	ninakinnisus	ninakinnisus	nina- kinnisus, nina puhast.
<b>Soolus (TDS)</b>	puudub	puudub	9 g NaCl/l	23 g NaCl/l	22 g/l	26 g NaCl/l	2,2 %
<b>Päritolu</b>	merevesi	merevesi	100% merevesi	merevesi	lahjendatud merevesi	Atlandi ookean	merevesi



<i>Laboris saadud analüüsitulemused (mg/l)</i>							
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	283,4	220,2	<u>534,9</u>	442,2	437,1	488,2	532,4
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	534,2	524,0	<u>1502,0</u>	1320,7	1032,5	1249,3	1500,9
<b>Na<sup>+</sup></b>	3452,5	3463,4	2225,6	8415,2	7469,7	<u>9165,8</u>	6136,7
<b>K<sup>+</sup></b>	150,7	150,2	80,8	265,7	318,4	<u>361,4</u>	209,9
<b>Cl<sup>-</sup></b>	5519,0	5449,0	4966,0	13170,0	11613,0	<u>14455,0</u>	10410,0
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	658,0	639,0	<u>2221,0</u>	2142,0	1368,0	2006,0	2181,0
<b>Br<sup>-</sup></b>	120,0	117,0	111,0	<u>239,0</u>	236,0	263,0	217,0
<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	194,8	116,7	182,6	<u>221,7</u>	207,0	210,7	404,7
<b>TDS</b>	10912,6	10679,5	11823,9	26216,5	22681,7	<u>28199,4</u>	21592,6
<b>VKT*</b>	Na-Mg-Cl	Na-Mg-Cl	Mg-Na-Cl- SO <sub>4</sub>	Na-Mg-Cl	Na-Mg-Cl	Na-Mg-Cl	Na-Mg-Cl

\*ISO – isotooniline lahus, HÜP – hüpertooniline lahus, VKT – vee keemiline tüüp

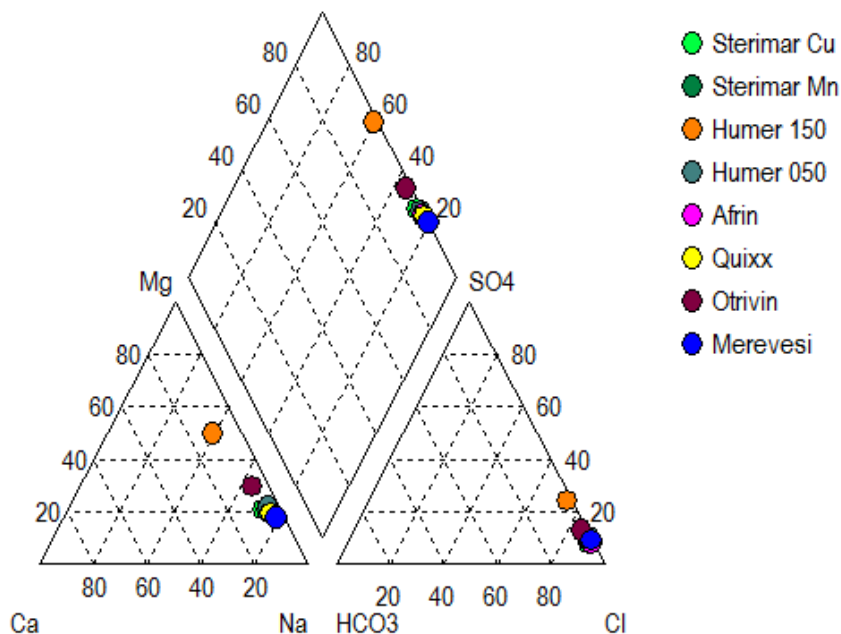
Analüüsitud spreide koostises on kõigi puhul domineerivaks kloriidioon. Teiseks peamiseks iooniks spreide koostises Cl<sup>-</sup> kõrval on Na<sup>2+</sup>, millele järgneb SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Väikestes kontsentratsioonides sisaldub spreides K<sup>+</sup>, Br<sup>-</sup> ja HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Isotoonilistes ninaspreides Sterimar Cu, Steriman Mn ja Humer 150 on ionide kontsentratsioonid üldjuhul madalamad kui hüpertoonilistes spreides. Vaadates igatiooni eraldi, võib märgata, et kohati erinevad nende kontsentratsioonid spreides mitu korda, näiteks on K<sup>+</sup> sisaldus ninaspreis Humer 150 ligikaudu 4,5 korda madalam kui spreis Quixx.

Seoses sellega, et kõigi analüüsitud looduslike ninaspreide toimeaineks ja peamiseks koostisosaks on tootjate sõnul merevesi, on asjakohane võrrelda ninaspreide koostise analüüsitulemusi keskmise merevee koostisega (Tabel 7).

Tabel 7. Merevee keemiline koostis kui Cl=19,374‰ (modifitseeritud Millero, 2006)

	<b>Cl<sup>-</sup></b>	<b>Na<sup>+</sup></b>	<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	<b>Mg<sup>2+</sup></b>	<b>Ca<sup>2+</sup></b>	<b>K<sup>+</sup></b>	<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	<b>Br<sup>-</sup></b>
<b>mg/l</b>	19352,9	10783,8	2712,4	1283,7	412,1	399,1	107,0	67,2
<b>%</b>	55,11	30,71	7,72	3,66	1,17	1,14	0,30	0,19

Kontrollimaks ravimi infolehel esitatut ehk võrdlemaks töös analüüsitud spreide koostist tüüpilise ookeanivee keemilise koostisega genereeriti AquaChemi abil Piper'i diagramm (Joonis 13), mis näitab, et ninaspreide keemiline koostis on küllaltki sarnane merevee omale, va spreide Humer 150 ja Otrivin puhul.



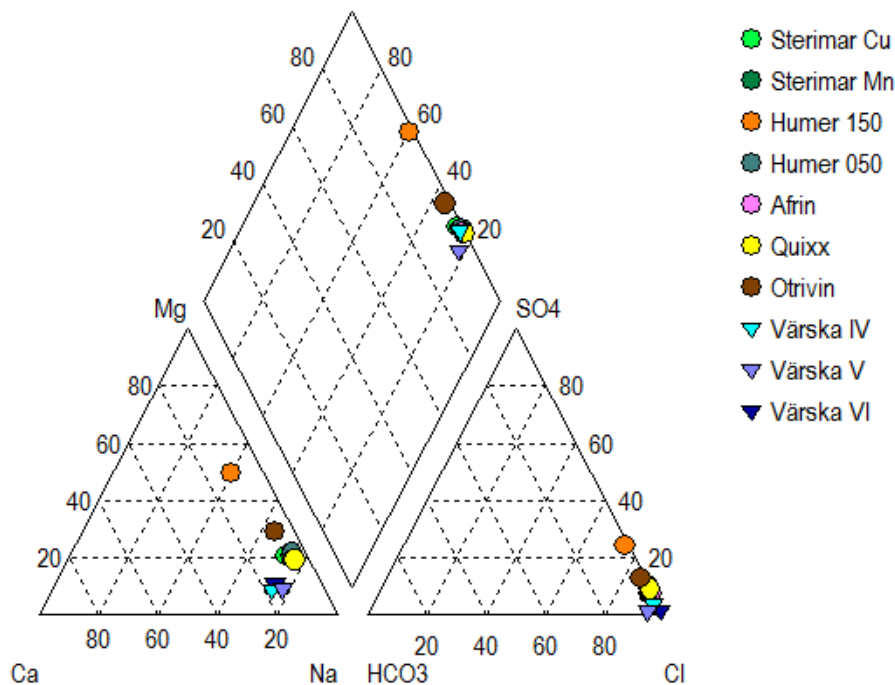
Joonis 13. Ninaspreide ja merevee keemilise koostise võrdlus

Keskmine merevee koostis (Joonis 13) on küllaltki sarnane enamikele ninaspreide koostisele, mistõttu võib arvata, et tootjad on kasutanud oma toodete põhikomponendina looduslikku merevett. Töös aluseks võetud merevee keemiline tüüp on Na-Cl.

Piper diagrammi trilinearseid osasid (Joonis 13) vaadates on näha, et domineerivaks katiooniks on  $\text{Na}^+$ , täpsemini  $\text{Na}^+$  ja  $\text{K}^+$  summa, ning domineerivaks aniooniks  $\text{Cl}^-$ . Kõige rohkem erineb merevee koostisest Humer 150 koostis. Tootja kirjeldab Humer 150 isotoonilise lahuse koostist järgnevalt: 100% lahjendamata merevesi, mis sisaldab rikkalikult looduslikke mineraale ja mikroelemente nagu magneesium, vask, kuld, hõbe, väävel, seleen, mangaan jne. Võrreldes teiste spreidega eristub Humer 150 koostis kõrgema sulfaatiooni ja madalama kloriidiooni sisalduse

poolest (Tabel 6), mistõttu ta positsioneerub diagrammil teistest analüüsipunktidest eraldi. Ka on nimetatud spreid  $\text{Na}^+$  sisaldus teistega võrreldes madalam (Tabel 6). Humer 150 puhul on Mg osakaal märkimisväärne:  $\text{Mg}^{2+}$  iooni sisaldus protsent-ekvivalendina on 50. See väljendub ka ninaspreid Humer 150 vee keemilises tüübis, milleks on Mg-Na-Cl-SO<sub>4</sub>. Teised ninaspreid sisaldavad enamasti lisaks mereveele ka puhastatud vett, kuid analüüsitulemused näitavad, et selline mageveega lahjendamine ei ole muutnud nende keemilist tüüpi ning nad paiknevad diagrammil merevee koostist tähistava punkti vahetus läheduses (Joonis 13). Otrivin ninasprei on teistest omataolistest veidi erineva koostisega seetõttu, et sisaldab lisaks mereveele (hüpertooniline) eeterlikku eukalüptiõli ja metsiku mündi ekstrakti. See on ka põhjuseks, mistõttu ei pruugi analüüsitulemused olla teiste ninaspreidega võrreldes sama usaldusväärsed, kuid tulemused osutavad siiski põhikomponendi merelisele päritolule. Kuigi ninasprei Otrivin paikneb Piper diagrammil teistest eemal, on tema vee keemiline tüüp sama, mis teistel ninaspreidel (välja arvatud Humer 150).

Spreide ja Värska mineraalvete koostisest tulenevate vee keemiliste tüüpide võrdlemisel (Joonis 14) selgub, et mineraalveed on oma koostiselt veidi teistsugused kui spreid, kusjuures eriti hästi tuleb erinevus välja diagrammil anioonide ja kationide osakaalu eraldi vaatamisel. Värska mineraalveed sisaldavad enamjaolt rohkem  $\text{Na}^+$  ja  $\text{Ca}^+$  %-ekvivalendina ning vähem  $\text{Mg}^{2+}$  %-ekvivalendina kui ninaspreid. Piper diagrammi trilineaarsest osast (Joonis 14), kus kajastuvad anioonid, nähtub, et anioonide suhtvahekorrad ei erine nii palju kui kationide omad. Värska mineraalveed sisaldavad üldiselt veidi vähem  $\text{SO}_4^{2-}$  ja rohkem  $\text{HCO}_3^-$  %-ekvivalendina kui ninaspreid. Rombikujulist välja vaadates võib märgata, et enamikele spreidele kõige sarnasema anioonide ja kationide suhtvahekorraga mineraalveed on Värska IV ja Värska VI. Lisaks võib Jooniste 13 ja 14 põhjal järeldada, et Värska mineraalveed on tegelikkuses keemiliselt tüübilt veelgi sarnasemad mereveele kui looduslikud (mereveel baseeruvad) ninaspreid.



Joonis 14. Spreide ja mineraalvete keemilise koostise võrdlus

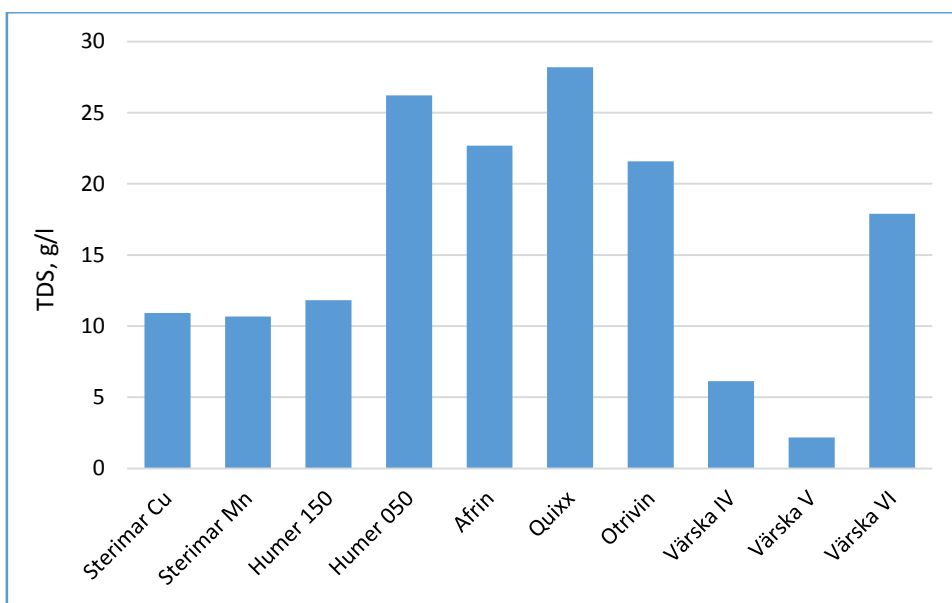
Kõigi kolme Värska mineraalvee keemiline tüüp on kirjanduse põhjal Cl-Na-Ca. Töös on Piper diagrammi (Joonis 14) koostamisel kasutatud Värska IV, V ja VI keskmiseid ionide kontsentratsioone (Tabel 5) ning nende järgi on kõigi kolme Värska mineraalvee keemiline tüüp Na-Cl. Seega, nii merevee kui ka Värska IV, V ja VI vee keemiline tüüp on Na-Cl. Enamike ninaspreide vee keemiline tüüp on Na-Mg-Cl, mis tähendab, et neis on protsent-ekvivalendina rohkem  $Mg^{2+}$  kui merevees või Värska mineraalvees. Kõige rohkem erineb mereveest vee keemiliselt tüübilt ninasprei Humer 150 (vee keemiline tüüp Mg-Na-Cl-SO<sub>4</sub>).

Lisaks peamiste anioonide ja kationide analüüsimisele on töö käigus välja arvatatud spreide lahustunud mineraalainete (TDS) sisaldus. Värska mineraalvete keskmised lahustunud mineraalainete sisaldused on esitatud Tabelis 5. Joonisel 15 on toodud ninaspreide ja mineraalvete lahustunud mineraalainete sisalduse võrdlus.

Spreid Sterimar Cu, Sterimar Mn ja Humer 150 on olemuselt isotoonilised lahused, mille lahustunud mineraalainete sisaldus on umbes 10 g/l. Humer 050, Afrin, Quixx ja Otrivin on eelmistest soolasemad hüpertoonilised lahused, mille lahustunud mineraalainete sisaldus on üle

20 g/l. Kõige suurema TDS sisaldusega analüüsitud ninaspreiks osutub Quixx, milles on lahustunud mineraalainete kontsentratsioon ligikaudu 28,2 g/l.

Kuigi Väraska mineraalveed (Väraska IV, V ja VI) on keemiliselt tüübilt samad, siis soolsus on neil väga erinev. Kui analüüsida vaid TDS sisaldust, selgub, et Väraska VI puurkaevust saadav mineraalvesi on kõige sobivam spreid tootmiseks (keskmine TDS sisaldus 17,9 g/l). Väraska VI soolsus jääb võrreldes analüüsitud ninaspreide soolsusega veidi madalamaks kui hüpertooniliste ja kõrgemaks kui isotooniliste spreide soolsus. Seega soolsuselt võiks Väraska VI sobida nii isotoonilise kui ka kergelt hüpertoonilise ninaspreid tootmiseks. Lahustunud mineraalainete sisaldus on üks olulisemaid spreide näitajaid, mis näitab ära selle, mille jaoks ninaspreid kasutada. Samuti on mitmed tootjad spreid tutvustamisel (ravimi infolehtedel) juhtinud tähelepanu toote mineraalainete sisaldusele.



Joonis 15. Ninaspreide ja mineraalvete lahustunud mineraalainete sisalduse võrdlus

Võrreldes merevett ja mineraalvett, võib viimase eeliseks olla oluliselt väiksem mikroobide sisaldus vees. Väraska IV, V ja VI puurkaevudest saadavat mineraalvett on mikrobioloogiliste näitajate (*Escherichia coli*, Coli-laadsed bakterid, enterokokid, kolooniate arv 22°C juures, streptokokid) osas analüüsitud vaid 1-2 korda. Olemasolevate analüüsitulemuste põhjal saab öelda,

et Väraska mineraalvesi vastab mikrobioloogiliste kvaliteedinäitajate osas joogiveele esitatavatele nõuetele (Joogivee..., 2001).

Merevees esineb nii zoo- kui ka fütoplanktonit, mis võib olla takistuseks mereveest ninasprei tootmisel. Läänemere avaosas olid zooplanktoni (aerjalgsed, vesikirbulised, keriloomad, vähilaadsed jne) arvukus ja biomass 2015. aastal kogu aegrea (1993-2015) keskmisest vastavalt kaks ja kolm korda kõrgemad (Martin ja Lips, 2016). Selleks, et saada nn mikrobioloogiliselt puhas merevesi, on vaja seda eelnevalt töödelda, filtreerida. Mineraalvees on mikroorganisme väga vähesel määral või pole üldse, seega jäävad ära vee töötlemisega seotud aja- ja ressursikulu.

Põhjavee radionukliidide sisaldus pärineb eelkõige aluskorra kivimitest (graniit, gneiss jt), seetõttu on põhjavee kõrge radioaktiivsus seotud Kambriumi-Vendi veekompleksi veega (Põhjaveekomisjon, 2004). Väraska mineraalvee radioaktiivsust on siiani vähe uuritud. Seoses sellega, et Väraska mineraalvee puuraugud on sügavad (sügavaim neist ligikaudu 600 m) ja aluskorrale lähedal, võib radioaktiivsus osutada takistuseks mineraalveest spreid tootmisel. Väraska VI puurkaevust saadav mineraalvesi on mitmete näitajate poolest sobivaim spreid tootmiseks, kuid antud puurkaev ulatub aluskorda ning võib arvata, et näiteks efektiivdoosi, mille kontrollväärtus on 0,1 mSv/a, osas ei vasta Väraska VI joogivee kvaliteedinõuetele (Joogivee..., 2001). Väheste radioloogilisi näitajaid kajastavate analüüsitulemuste põhjal (Tabel 8) saab väita, et Väraska IV ja Väraska V mineraalvees ületab efektiivdoos kontrollväärtust 0,1 mSv/a. Väraska VI asub eeltoodud puurkaevudest veelgi sügavamal ja aluskorras, mistõttu on seal eeldatavasti efektiivdoosi väärtus veel suurem kui Väraska IV mineraalvees. Merevees ei ole radioaktiivsus üldiselt probleemiks. Väraska IV radioloogiliste näitajate kohta informatsioon praktiliselt puudub, mistõttu vajab see täiendavat uurimist.

Tabel 8. Väraska IV, V ja VI radioloogilised näitajad analüüsitulemuste alusel

<b>Puurkaev</b>	<b><sup>226</sup>Ra (Bq/l)</b>	<b><sup>228</sup>Ra (Bq/l)</b>	<b>Efektiivdoos (mSv/a)</b>
Väraska IV	1,523	3,410	2,029
Väraska V	0,321	0,316	0,225
Väraska VI	3,630	puudub	puudub

Analüüsitud spreidest kahte, Sterimar Cu ja Sterimar Mn, on lisatud soolasid. Ravimi infolehe põhjal on Sterimar Cu lisatud vask pentahüdraadi soola ning Sterimar Cu-ga nina loputamine aitab taastada tundlikuks muutunud nina normaalse toimimise. Sterimar Mn on lisatud mangaani monohüdraadi soola ning sellega nina loputamine aitab taastada allergiast kahjustatud nina limaskestast füsioloogilise toime. Eelnevast võib järeldada, et mereveele lisatud Cu ja Mn omavad head toimet ninaõõntele.

Väraska mineraalvees sisaldub arvestatavas kontsentratsioonis mangaani (Lisa 1) ning mineraalveele kehtestatud piirväärtus (0,5 mg/l) Mn osas ületatakse vaid Väraska VI mineraalvees. Vase maksimaalne piirsisaldus mineraalvees on 1,0 mg/l. Vastavalt vähestele Cu kontsentratsiooni sisaldavatele analüüsitulemustele vastab Väraska IV, V ja VI mineraalvesi mineraalveele esitatavatele nõuetele (Tervisekaitseõuded..., 2004). Määruse nr 83 lisas 1 toodud teiste komponentide osas ei vasta Väraska VI mineraalvesi nõuetele antimoni (piirsisaldus 5,0 µg/l) sisalduse osas (11 µg/l). Määruses nr 83 on kehtestatud piirsisaldus ka nitrititele (0,1 mg/l). Kahel üksikul korral on Väraska mineraalvete analüüsitulemused NO<sub>2</sub><sup>-</sup> sisalduse osas ületanud piirväärtust (Lisa 1).

Mineraalvee baasil looduslik ninasprei kui potentsiaalne uus toode võib kvalifitseeruda kas ravimiks või meditsiiniseadmeks, vastavalt sellele, milleks täpselt seda kasutatakse. Ravim on mõeldud haiguse või haigussümptomi vältimiseks, diagnoosimiseks, ravimiseks või haigusseisundi kergendamiseks (Ravimiseadus, 2004). Meditsiiniseade on ninasprei juhul, kui selle esmane funktsioon on ninaõõne loputamine. Tõenäoliselt on mineraalvee baasil ninasprei puhul tegemist meditsiiniseadmega, st selle peamine ülesanne on ninaõõne loputamine ja nina puhastamine. Õigus määratleda toode meditsiiniseadmena on Terviseametil (Meditsiiniseadme seadus, 2004).

Vastavalt meditsiiniseadme seaduse (MSS) § 16 lg 1 võib meditsiiniseadme turule lasta või kasutusele võtta üksnes siis, kui see vastab MSS-i ja selle alusel kehtestatud õigusaktide nõuetele, sellele on antud kliiniline hinnang ning vajaduse korral tehtud kliiniline uuring, sellele on tehtud vastavushindamine ning see on varustatud nõuetekohase teabega, mis on vajalik tootja kindlakstegemiseks ja seadme ohutuks ning sihtotstarbekohaseks kasutamiseks (Meditsiiniseadme seadus, 2004).

Enne meditsiiniseadme turule laskmist peab see läbima vastavushindamise. Meditsiiniseadme vastavushindamine hõlmab järgmisi protseduure: täielik kvaliteedi tagamine, tootmisprotsessi kvaliteedi tagamine, meditsiiniseadme lõppkontrolli kvaliteedi tagamine, vastavustõendamine, tüübihindamine, vastavuse deklareerimine ja kinnituskirja koostamine (Meditsiiniseadme vastavushindamise kord, 2004).

Tootja annab enne vastavushindamise tegemist meditsiiniseadmele kliinilise hinnangu, mille eesmärk on kontrollida MSS § 17 toodud nõuete täitmist ja selgitada välja soovimatud kõrvalmõjud. Kliinilise hinnangu andmise aluseks saavad olla meditsiiniseadme kliinilised uuringud või kliinilised uuringud/uurimistööd, mis on avaldatud teaduskirjanduses sarnase seadme kohta, mille puhul saab tõendada samaväärsust hinnatava meditsiiniseadmega või publitseeritud või publitseerimata aruanded hinnatava meditsiiniseadme või sellele võrdväärse meditsiiniseadme kasutamise muude kliiniliste kogemuste kohta (Meditsiiniseadme seadus, 2004).



## Kokkuvõte

Käesoleva magistritöö eesmärgiks oli müügis olevate looduslike ninaspreide keemilise koostise analüüsi ning Värskas mineraalvee, merevee ja ninaspreide koostise võrdlemise abil välja selgitada kas ja millisel tingimustel sobivad Värskas mineraalveed loodusliku ninasprei tootmiseks. Töö käigus analüüsiti ja võrreldi vee keemilisi, mikrobioloogilisi ja radioloogilisi näitajaid. Vähesel määral uuriti potentsiaalse uue toote toomiseks ja turustamiseks vajalikke eeltingimusi ja võimalikke takistusi uue toote realiseerimisel.

Töös kasutati Värskas IV, Värskas V ja Värskas VI puurkaevudest pärit mineraalvee analüüsitulemusi aastatest 1975-2014. Ninaspreide (analüüsiti seitset) keemilise koostise kindlakstegemisel kasutati ionkromatograafi ja titraatorit, mille tulemusel saadi informatsiooni anioonide ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ) ja kationide ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) sisalduse ning pH kohta. Nende tulemuste põhjal arvutati ninaspreide soolsus (TDS) ja leiti vee keemiline tüüp. Tulemuste interpreteerimisel kasutati arvutiprogrammi AquaChem, mille abil koostati põhjavee keemilist koostist iseloomustavaid Piper'i diagramme.

Uuringu tulemuste põhjal võib järeldada, et keskmine merevee koostis on küllaltki sarnane enamikele ninaspreide koostisele, mistõttu võib arvata, et looduslikud ninaspreid baseeruvad mereveel. Ninaspreide koostises on domineerivaks iooniks  $\text{Cl}^-$ , millele järgneb  $\text{Na}^+$  ning siis  $\text{SO}_4^{2-}$ . Enamikele spreidele kõige sarnasema anioonide ja kationide suhtvahekorraga mineraalveed on Värskas IV ja Värskas VI. Seitsmest analüüsitud ninaspreist kuue vee keemiline tüüp on Na-Mg-Cl, mis tähendab, et neis on protsent-ekvivalendina rohkem  $\text{Mg}^{2+}$  kui merevees (keemiline tüüp Na-Cl) või Värskas mineraalvees. Värskas mineraalveed on keemiliselt tüübilt sarnasemad mereveele kui looduslikud (mereveel baseeruvad) ninaspreid.

Spreid Sterimar Cu, Sterimar Mn ja Humer 150 osutuvad isotoonilisteks lahusteks, mille TDS sisaldus on umbes 10 g/l. Humer 050, Afrin, Quixx ja Otrivin on hüpertoonilised lahused, mille lahustunud mineraalainete sisaldus on üle 20 g/l. Kõige suurema TDS sisaldusega analüüsitud ninaspreiks on Quixx (TDS sisaldus ligikaudu 28,2 g/l). Vaadates mineraalvete lahustunud mineraalainete (TDS) sisaldust, selgub, et Värskas VI puurkaevust saadav mineraalvesi on kõige sobivam loodusliku ninasprei tootmiseks (keskmine TDS sisaldus 17,9 g/l). Värskas VI soolsus jääb analüüsitud ninaspreide soolsusest veidi madalamaks kui hüpertooniliste ja kõrgemaks kui

isotooniliste spreide soolsus, seega võiks Värskas VI sobida isotoonilise või hüpertoonilise ninasprei tootmiseks.

Värskas mineraalvee eeliseks võrreldes mereveega võib olla mineraalvee märkimisväärselt väiksem mikroobide sisaldus. Samas võib mineraalveest ninasprei toomise takistuseks osutada selle radioaktiivsus. Värskas mineraalvee radioaktiivsust on vähe uuritud, kuid kuna Värskas mineraalvee puuraugud on sügavad (sügavaim neist u 600 m) ja aluskorrale lähedal, võib vee efektiivdoosi väärtus olla joogiveele lubatust kõrgem. Kindlasti on vajalik teha täiendavaid analüüse Värskas mineraalveega radioloogiliste näitajate osas.

Tõenäoliselt osutub potentsiaalne uus toode – looduslik Värskas mineraalvee baasil toodetud ninasprei – meditsiiniseadmeks meditsiiniseadme seaduse tähenduses. Meditsiiniseadmele peab olema antud kliiniline hinnang või uuring, tehtud vastavushindamine ning see peab olema varustatud asjakohase informatsiooniga, misjärel saab selle kasutusele võtta või turule lubada. Täiendavad uuringud õiguslike ja meditsiiniliste eeltingimuste väljaselgitamiseks on vajalikud.

## Summary

### **Suitability of Värnska mineral water for the production of natural nasal spray according to its chemical composition**

The aim of this thesis is to determine if and on what conditions Värnska mineral waters are suitable for production of natural nasal spray. For this purpose, analyses of the nasal sprays were done and the chemistry of Värnska mineral water, sea water and nasal sprays were compared with each other. Chemical, microbiological and radiological indicators of water were examined. In addition, necessary preconditions of production and marketing, and potential obstacles to the realization of a new product were examined slightly.

The results of the water analyses (1975-2014) from mineral water wells Värnska IV, Värnska V and Värnska VI were used in thesis. Ion chromatography and titrator were used to determine the chemical composition of seven nasal sprays in labs. Based on the analytical results the content of total dissolved solids (TDS) and chemical type of water were found. For the hydrochemical interpretation of the results computer program AquaChem was used.

Current study reveals that the average composition of seawater is rather similar to most of the nasal sprays, which indicates that the production of natural nasal sprays is based on seawater. The mineral waters that exhibit the most similar anion and cation relative ratio to majority of nasal sprays are Värnska IV and Värnska VI. The chemical type of six nasal sprays is Na-Mg-Cl and of one Mg-Na-Cl-SO<sub>4</sub> (Humer 150). Thus, Värnska mineral waters are according to chemical type more similar to seawater than to natural nasal sprays, produced from seawater. The results showed that nasal sprays Sterimar Cu, Sterimar Mn and Humer 150 are isotonic sprays (TDS is about 10 g/l), and Humer 050, Afrin, Quixx and Otrivin are hypertonic sprays (TDS is over 20 g/l). Consequently, mineral water from well Värnska VI (TDS=17,9 g/l) is the most suitable for the production of natural nasal spray.

One great advantage of Värnska mineral water is that it likely contains less microbes, organics than seawater, while disadvantage may be its radioactivity. The content of radioactive elements in Värnska mineral water is poorly studied, therefore further studies should be performed.

## **Tänuõnad**

Soovin tänada oma juhendajat Enn Karrot asjalike nõuannete ja ettepanekute eest töö paremaks muutmiseks. Samuti tänan Päärn Paistet abi eest laboris ionkromatograafi ja titraatori kasutamisel ning Tartu Ülikooli keemikuid võimaluse eest teha kordusanalüüse nende laboris. Magistritöö teostamist lihtsustas oluliselt Ettevõtluse Arendamise Sihtasutuse (EAS) innovatsiooniosaku meetme raames teostatud projekti käigus koondatud ja süstematiseeritud andmebaas Värskas IV, V ja VI puurkaevudest võetud veeproovide analüüsitulemustega. Lisaks soovin tänada AS Värskas Sanatooriumi ravijuhti Külli Margust ja majandusjuhatajat Kalju Rahuelu intervjuude ja kasulike ning huvitavate uute teadmiste eest.

## Kasutatud kirjandus

1. Appelo, C.A.J., Postma, D. 1999. Geochemistry, groundwater and pollution. Balkema, Rotterdam.
2. Bityukova, L., Petersell, V. 2010. Chemical composition of bottled mineral waters in Estonia. *Journal of Geochemical Exploration* 107 (2010): 238-244.
3. Deutsch, William J. 1997. Groundwater geochemistry: fundamentals and applications to contamination. Lewis, New York.
4. Dionex Corporation. 2005. ICS-1000 Ion Chromatography System Operator's Manual. Available [http://www.dionex.com/en-us/webdocs/4559-031879\\_02%20ICS-1000%20manual.pdf](http://www.dionex.com/en-us/webdocs/4559-031879_02%20ICS-1000%20manual.pdf). 25.02.2016
5. EELIS (Eesti Looduse Infosüsteem) programm ver 3.6.2. Viimati kasutatud 28.04.2016
6. European Federation of Bottled Waters (EFBW). Key statistics. Kättesaadav <http://www.efbw.eu/index.php?id=90#estonia>. 13.11.2015
7. Fetter, C.W. 2001. Applied Hydrogeology. Prentice-Hall/Pearson Education, New Jersey.
8. Fitts, Charles R. 2002. Groundwater science. Academic Press, Amsterdam.
9. Haberman, J., Timm, T., Raukas, A. 2008. Peipsi. Eesti Loodusfoto, Tartu.
10. Joogivee kvaliteedi- ja kontrollinõuded ning analüüsimeetodid. Sotsiaalministri 31.07.2001 määrus nr 82 (viimati muudetud 28.11.2015). Kättesaadav <https://www.riigiteataja.ee/akt/124112015004?leiaKehtiv>. 07.05.2016
11. Keskkonnalubade Infosüsteem (KLIS). Keskkonnaamet. Kättesaadav [https://eteenus.keskkonnaamet.ee/?page=avalik\\_stat\\_koond&act=avalik\\_info&u=20160323134843](https://eteenus.keskkonnaamet.ee/?page=avalik_stat_koond&act=avalik_info&u=20160323134843). 23.03.2016
12. Keskkonnaregistri avalik teenus. Kättesaadav <http://register.keskkonnainfo.ee/envreg/main#HTTPOnQM3Tf8ELeRvPbXowli4lzil4znLx>. 20.02.2016
13. Kudu, P. 2009. Vesi maa seest. *Keskkonnatehnika* 5/2009.
14. Käskkiri nr 401. Keskkonnaminister 06.04.2006. Põlva maakonna põhjaveevarude kinnitamine. Kättesaadav [http://envir.ee/sites/default/files/2006\\_kk\\_polvamaa.pdf](http://envir.ee/sites/default/files/2006_kk_polvamaa.pdf). 21.11.2015
15. Maa - amet. Maardlate kaardirakendus. [http://xgis.maaamet.ee/xGIS/XGis?app\\_id=UU213&user\\_id=at&bbox=304468.253968254,6375000,800531.746031746,6635000&LANG=1](http://xgis.maaamet.ee/xGIS/XGis?app_id=UU213&user_id=at&bbox=304468.253968254,6375000,800531.746031746,6635000&LANG=1). 28.04.2016
16. Margus, Külli. 2016. Autori intervjuu. Värsk, 22. märtsil.

17. Martin, G., Lips, I. 2016. Avamereseire 2015, aruanne. Tallinn. Kättesaadav [http://seire.keskkonnainfo.ee/index.php?option=com\\_content&view=category&id=1326&Itemid=5808](http://seire.keskkonnainfo.ee/index.php?option=com_content&view=category&id=1326&Itemid=5808). 07.05.2016
18. Meditsiiniseadme seadus. Riigikogu 13.10.2004 (viimati muudetud 01.01.2016). Kättesaadav <https://www.riigiteataja.ee/akt/123032015209?leiaKehtiv>. 14.04.2016
19. Meditsiiniseadme vastavushindamise kord. Vabariigi Valitsuse 13.12.2004 määrus nr 354 (viimati muudetud 10.12.2010). Kättesaadav <https://www.riigiteataja.ee/akt/107122010010?leiaKehtiv>. 14.04.2016
20. Millero, Frank J. 2006. Chemical oceanography. CRC Press, Florida.
21. Pihu, E., Raukas, A. 1999. Peipsi. Keskkonnaministeeriumi Info- ja Tehnokeskus, Tallinn.
22. Põhjaveekomisjon. 2004. Eesti põhjavee kasutamine ja kaitse. Kättesaadav [http://www.maves.ee/Projektid/2004/PV\\_raamat.pdf](http://www.maves.ee/Projektid/2004/PV_raamat.pdf). 08.11.2015
23. Põldsaar, K., Uppin, M. 2014a. Värska mineraalvee ja ravimuda üldgeoloogilised ning geokeemilised omadused: ülevaade Värska Sanatooriumi kasutuses olevast kirjandusest ning andmetest 2013 a. lõpu seisuga.
24. Põldsaar, K., Uppin, M. 2014b. Eesti maapõue tervistavad rikkused: ravimuda ja mineraalvesi. Eesti Loodus 10/2014.
25. Põldvere, A. 2003. Kagu-Eesti rikas põu. Eesti Loodus, 07-08/2003.
26. Rahuelu, Kalju. 2016. Autori intervjuu. Värska, 22. märtsil.
27. Ramst, R. 1999. Eesti järvemudade uurimisest ja kasutamisest. Eesti Turvas 1-3/1999.
28. Raudsep, R., Räägu, V., Orru, M., Päsok, R. 1991. Estonian natural resources: oil-shale, phosphorite, natural building materials, peat, muds, mineral water. Informare, Tallinn.
29. Raukas, A., Teedumäe, A. (eds). 1997. Geology and Mineral Resources of Estonia. Estonian Academy Publishers, Tallinn. 436 pp. ISBN 9985-50-185-3.
30. Ravimiseadus. Riigikogu 16.12.2004 (viimati muudetud 01.03.2016). Kättesaadav <https://www.riigiteataja.ee/akt/130122015041?leiaKehtiv>. 12.03.2016
31. Sepp, E. 2006. Eesti mineraalvee minevik, olevik ja tulevik. Keskkonnatehnika 8/2006.
32. Sepp, E. 2012. Imeline vesi – elu hääl. Ilotrükk OÜ, Tallinn.
33. Sepp, E. 2011. Joogivesi ja meie: kilde pudeliveest, mineraalveest ja vee saladustest. TEA kirjastus, Tallinn.

34. Statistikaamet. Statistika andmebaas: Keskkond – Loodusvarad ja nende kasutamine. Kättesaadav [http://pub.stat.ee/px-web.2001/Database/Keskkond/06Loodusvarad\\_ja\\_nende\\_kasutamine/10Veekasutus/10Veekasutus.asp](http://pub.stat.ee/px-web.2001/Database/Keskkond/06Loodusvarad_ja_nende_kasutamine/10Veekasutus/10Veekasutus.asp). 27.04.2016
35. Tervisekaitseinspektorat. Sotsiaalministri 22.06.2004 määrus nr 83 (viimati muudetud 01.01.2010). Kättesaadav <https://www.riigiteataja.ee/akt/13252120?leiaKehtiv>. 15.11.2015
36. Tsetshladze, S. 1970. Värskaravimud. Eesti Loodus 8/1970.
37. Uppin, M., Karro, E. 2015. Meditsiiniline geoloogia – teadusharu tutvustus ning näiteid Eestist. Rmt.: Lang L., Post T ja Amon-Veskimeister L. (toim.) *195 aastat geoloogiat Eestis. Schola Geologica XI*. Eesti Loodusuurijate Selts, Tartu.
38. Veeseadus. Riigikogu 11.05.1994 (viimati muudetud 18.01.2016). Kättesaadav <https://www.riigiteataja.ee/akt/130062015005?leiaKehtiv>. 15.11.2015
39. Veinpalu, L., Veinpalu, E. 2001. Eesti kuurordimeditiin: tagasivaade, nüüdisaja võimalused ja tulevik. Eesti Arst, 80 (5).
40. Värskasanaatorium. Kättesaadav <http://www.spavarska.ee/>. 21.02.2016
41. Weiss, J. 1995. Ion Chromatography. Betzdruck GmbH, Darmstadt.
42. Younger, P.L. 2007. Groundwater in the Environment: an introduction. Blackwell, Malden.

# Lisa

Lisa 1. Värška IV, V ja VI mineraalvee keemiline koostis (mg/l)

	Proovivõtu aeg	pH	TDS	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Fe <sub>üld</sub>	F <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	Mn	Värvus mgPt/l	Üldkaredus mg-ekv/l	
Värška IV	04.1975	7,00	5878,6	328,7	110,8	1707,8	36,7	3329,4	218,1	122,0		0,400			1,00	16,7	<0.002			
	07.1975	7,80	6005,0	318,4	105,9	1672,8	38,0	3146,5	215,2	115,9			1,500	0,30				5°	24,60	
	08.1975	7,50	5730,0	319,0	110,3	1640,0	38,0	3251,8	201,2	97,6			0,700					5°	24,99	
	03.1976	7,90	5906,0	311,6	107,9	1700,0	50,0	3132,9	205,7	85,4		0,010	1,100					10°	24,44	
	03.1986	7,30	6353,5	603,2	85,1	1600,0	32,4	3662,7	193,8	122,0			1,890					15°	37,10	
	10.1989														2,09		0,300			
	12.1993	7,05	6462,0	300,0	91,0	1575,0	33,5	3515,0	178,0	256,0	10,400	0,001	0,720	0,18	0,32			20	22,50	
	08.1994	7,00	5881,5	287,4	127,8	1687,5	26,4	3210,6	229,6	61,0	51,800	<0.003	0,330	9,32	0,62		0,370			
	03.1996	6,50	6390,0	323,0	88,0	1450,0	40,0	3020,0	176,0	42,7	0,400	<0.010	0,520	11,40	0,44			40	23,30	
	01.1997	6,60	6510,0	292,0	117,0	1750,0	38,0	2900,0	177,0	47,0	0,060	<0.010	0,490	12,00	0,47			50	24,20	
	05.2011	7,40				1640,0		3217,0	187,0		<1	<0,002		11,20			0,583			
06.2014	7,42	6220,0	310,0	100,0	1700,0	36,0	3300,0	204,0		<1,000	<0.003	0,714	6,60	0,45		0,400	123	25,00		
Värška V	08.1983														0,39		0,090			
	05.1984	7,90	2000,5	90,8	30,0	562,2	16,0	1046,2	30,5	109,8		0,050	0,100	0,30				10°	6,96	
	06.1984	7,70	2031,0	93,6	30,8	557,1	17,1	1017,5	23,9	122,0		0,010	2,000					10°	7,20	
	03.1986	7,90	1968,0	97,0	33,3	560,0	15,0	1029,7	27,2	91,5			0,100					10°	7,58	
	08.1987	7,90	2400,0	112,2	53,5	664,0	26,0	1331,3	16,0	107,4	0,300		0,380	0,69					10,00	
	08.1988	7,80	1870,0	90,2	30,4	560,0	19,0	1100,5	17,0	104,9	0,200		0,220	0,48					7,00	
	04.1992	8,10	2060,0	10,2	32,8	525,0	23,0	1065,0	21,4	97,6	0,400		0,120	0,30					7,70	
	12.1993	7,70	2172,0	96,0	28,0	525,0	16,0	1258,0	20,0	110,0	1,100	0,004	0,330	0,14	0,49		0,071	10	7,10	
	08.1994	7,90	2012,5	76,6	46,4	571,4	15,0	1067,7	21,2	97,6	17,900	<0.003	0,210	0,48			0,080		7,64	
08.1994																	0,800			



	Proovivõtu aeg	pH	TDS	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Fe <sub>üld</sub>	F <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	Mn	Värvus mgPt/l	Üldkaredus mg-ekv/l
	01.1997	7,70	2120,0	96,0	46,0	495,0	15,0	910,0	18,0	103,7	0,040	<0,010	0,250	0,52	0,82	8,3		20	8,60
	04.1998	7,70	2270,0	89,0	29,0	580,0	19,0	954,0	18,0	112,2	0,500		0,500	0,50					7,10
	12.1999	8,00	2660,0	95,0	32,0	545,0	21,0	958,0	18,0	115,9	0,500		0,400	0,50					7,50
	04.2000	6,70	2430,0	90,0	32,0	550,0	20,8	930,0	18,9	67,1	0,500		0,200	0,10					8,50
	10.2011	7,50				557,0		1072,0	18,9		<1	0,480		<0,002	0,60		0,080		
	11.2012	7,70		89,1		545,0	15,7	1061,0						0,72			0,075		
	03.2013																		
	10.2013	7,70		87,5		545,0	15,3	1047,0	18,7					0,66			0,078		
Värska VI	04.1986	6,70	17101,0	56,1	398,9	4560,0	46,3	9950,9	255,1	146,5			0,110					25°	85,50
	04.1986	7,00	19141,5	1024,0	412,2	4560,0	47,5	9950,9	266,7	146,5			0,100					40°	85,00
	05.1986	6,80	17600,0	1020,0	441,0	4980,0	55,0	10500,0	257,0	146,0			0,400		0,30		1,000		
	05.1986	7,00	18567,5	1010,0	424,4	4540,0	47,5	9950,9	259,2	146,5			0,100			56,0		40°	85,40
	05.1986	6,95	17600,0	1020,0	441,0	5000,0	52,0	10500,0	279,0	146,0					0,30		1,000		
	06.1986	7,40	17809,5	1028,7	408,0	5000,0	55,0	10672,6	265,4	134,2	0,012		0,100			56,0		20°	84,87
	06.1986	7,40	17811,0	1028,7	408,0	5000,0	55,0	10672,6	262,2	134,2		0,012	0,100					15°	84,87
	12.1993	7,30	11996,0	1012,0	274,0	4650,0	54,0	8500,0	240,0	128,0	0,100	0,001	0,200	0,22	0,19			20	73,00
	08.1994	7,10	18780,0	934,1	464,7	5222,2	30,7	10919,6	214,0	134,2	1,900	<0,003	<0,050	18,76	1,09		1,320		
	01.1997	7,05	21200,0	1000,0	413,0	7750,0	65,0	9000,0	240,0	134,2	0,060	0,052	0,830	4,70	0,44			30	84,00
	06.2014	7,39	19300,0	990,0	370,0	5100,0	69,0	10400,0	231,0		1,200	<0,003	0,111	10,00	0,37		0,950	370	84,00

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Merilin Kraun,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

Väraska mineraalvee sobivus loodusliku ninasprei tootmiseks vee keemilise koostise põhjal,

mille juhendaja on Enn Karro,

1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu alates **01.07.2018** kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **18.05.2016**