

TARTU ÜLIKOOL

LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND

Keemia Instituut

Kolloid- ja Keskkonnakeemia õppetool

Reedik Sõber

RASKMETALLIDE FÜTOREMEDIATSIOONI RAKENDAMINE

REOVEESETTE HUMIFITSEERIMISVÄLJAKUL

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendaja: MSc Markus Raudkivi

Tartu 2018

INFOLEHT

Raskmetallide fütoremediatsiooni rakendamine reoveesette humifitseerimisväljakul

Käesolevas töös uuriti raskmetallide ärastamise võimalikkust fütoremediatsiooni teel Türi reoveepuhastusjaama näitel. Analüüsi raskmetallide sisaldust reoveesttes ja sellel kasvavas taimekultuuris. Metallide sisaldus määrati aatomabsorbtsioonspektromeetriaga. Töö tulemused näitasid, et humifitseerimisväljakul kasvav taimekultuur omandab settes olevaid metalle ja fütoremediatsiooni teel on võimalik raskmetallide kontsentratsiooni settes vähendada, kui kasvav taimekultuur niita ning perioodiliselt sette pealt eemaldada.

Märksõnad: Reoveepuhastus, Aatomabsorbtsioonspektrometria, Raskmetallid, Bioakumulatsioon, Fütoremediatsioon

Phytoremediation of heavy metals from sewage sludge on humification field

The main purpose of this thesis was to investigate the possibility of removing heavy metals from sewage sludge by phytoremediation processes. Research was done on sewage sludge and vegetation culture which grew on it from Türi wastewater treatment plant. The content of metals was measured using Atomic absorption spectroscopy methods. The results show that the vegetation culture growing on sewage sludge take up heavy metals into it's biological structure and phytoremediation is a viable process to remove heavy metals from sewage sludge.

Keywords: Wastewater treatment, Atomic absorption spectroscopy, Heavy metals, Bioaccumulation, Phytoremediation

CERCS: P305 Keskkonnakeemia / Environmental chemistry

Sisukord

1. Sissejuhatus	4
2. Kirjanduse ülevaade	5
2.1. Raskmetallide üldisloomustus	5
2.1.1. Toksilisus.....	8
2.2. Raskmetallid reoveepuhastuses	8
2.2.1. Reoveepuhastusjaam	8
2.2.2. Raskmetallide allikad	10
2.2.3. Raskmetallide ärastamine reoveest.....	11
2.2.4. Raskmetallide ärastamine reoveesetest	13
2.3. Humifitseerimine ja fütoremediatsioon	14
3. Eksperimentaalne osa	18
3.1. Analüüsitavad proovid	18
3.2. Üldparameetrite analüüside meetodikad	20
3.2.1. Kuivaine määramine.....	20
3.2.2. Põletusjäägi määramine.....	20
3.2.3. Keemilise hapnikutarbe (KHT) analüüs	20
3.2.4. Üldfosfori analüüs	21
3.2.5. Üldlämmastiku analüüs	21
3.3. Metallide analüüs	21
3.3.1. Aatomabsorbtsioonspektromeetria üldisloomustus	21
3.3.2. Käesolevas töös kasutatud meetodika	22
4. Tulemused ja arutelu	23
4.1. Üldparameetrid.....	23
4.2. Metallid	27
5. Kokkuvõte	30
6. Summary	31
7. Kasutatud kirjandus.....	32
8. Lisad.....	35

1. Sissejuhatus

Jätkusuutliku inimkeskkonna arengu tagamiseks on kriitilise tähtsusega uurida ning mõista inimtegevuse tagajärgi looduskeskkonnale. Reoveepuhastusjaam on otseselt seotud antropogeense tegevuse tagajärjel tekkinud reostuse töötlemisega ning seetõttu on antud valdkonda suunatud palju teadustöid ja investeeringuid.

Reoveesette töötlemiseks on palju erinevaid tehnoloogiaid, kuid enamik mõeldud väga suurte puhastite jaoks. Väikepuhastite settekäitluslahendused on ülemaailmselt suureks probleemiks, tihti üritatakse nendest tulenevat setet suurtematesse puhastitesse viia. Humifikatsioon ja kompostimine on võimalikud lahendused. Kompostimisega kaasneb väga tihti aga lõhnaprobleem ja Eesti kliimas ei ole kompostimine alati töökindel lahendus. Fütoremediatsioon ehk humifikatsioon on taimede kasutamine keskkonnale ohtlike ühendite lagundamiseks või eemaldamiseks. Humifikatsioon on vähekasutatud lahendus, mida tehnoloogiliselt suhteliselt harva realiseeritakse. Hetkel kasutatavate lahenduste puhul neilt taimkultuuri pealt ei niideta ning ära ei korjata. Käesoleva töö eesmärk on hinnata, kas humifitseerimisväljakul kasvavasse taimesse akumulereub piisavalt suur hulk raskmetalle, et õigustada nende eemaldamisega kaasnevaid kulutusi. Kuna raskmetallide eemaldamine settest on väga keeruline, siis on tegemist ühega vähestest meetoditest, mille abil saaks mõjutada raskmetallide kontsentratsiooni reoveesettes.

Aastatel 2015–2018 osales Tartu Ülikooli Kolloid- ja Keskkonnakeemia õppetooli töörühm Interreg Baltic Sea Regioni rahastatud projektis IWAMA (Interactive Water Management). Projekti eesmärgiks oli tõsta (reo-) veemajandamise sektori efektiivust ja seeläbi vähendada toitainete ja ohtlike ühendite suubumist Läänemerre. Keskkonnale ohtlike ühenditena vaadati projektis peamiselt raskmetalle ja ravimijääke. Tartu Ülikool oli projekti ühe alaosa juht ning tegeles efektiivse settemajanduse arendamise ja settekäitlusauditite metoodika väljatöötamisega. Töös kasutatud setteproovid on kogutud ning analüüsitud osana settekäitlusauditite metoodika väljatöötamisest ning rahastatud antud projektist.

2. Kirjanduse ülevaade

2.1. Raskmetallide üldiseloostus

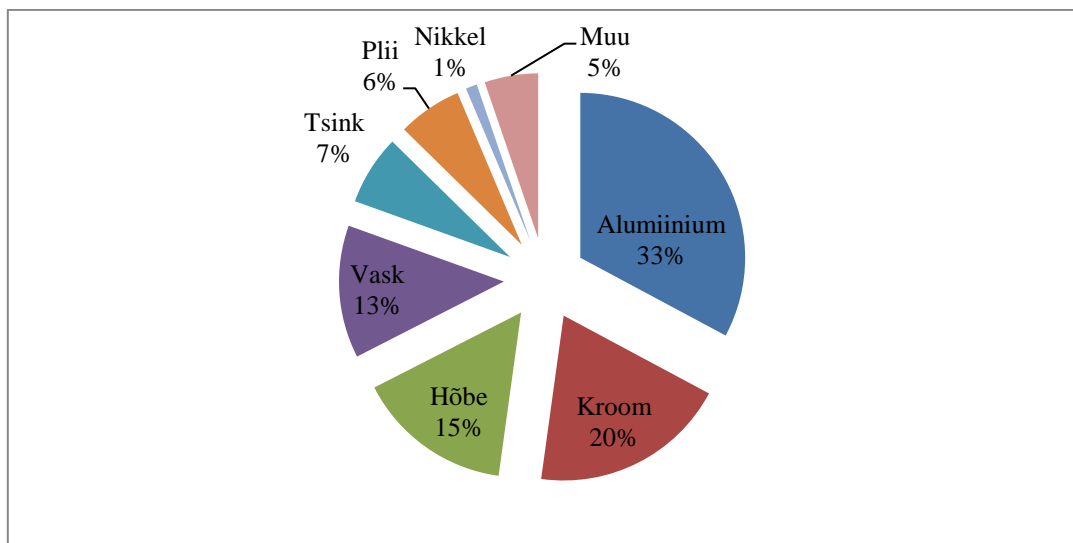
John H. Duffus, IUPAC toksikoloogia komisjoni esimees aastatel 1999-2001, väidab sel perioodil valminud raportis, et termin „raskmetall“ ei ole üheselt mõistetav. Paralleelselt eksisteerib mitmeid definitsioone, mis tekitavad vastuolusid teaduskirjanduses ja seadusandluses. Duffus leiab, et taolisi määratlusi leidub piisavalt palju, et mõiste on muutunud sisutuks. Enamlevinud definitsiooni kohaselt peetakse raskmetallideks metallilisi elemente, mille tihedus ületab 5 g/cm^3 . Jooniselt 1 näeme, et kasutatud definitsiooni kohaselt kuuluvad mõiste alla valdavalt d-rühma metallid, alates neljandast perioodist ka p-rühma metallid ja seitsmenda perioodi s-rühma metallid. Sellisel hulgal elementidel puuduvad ühised omadused, mistõttu Duffus soovib vältida termini „raskmetall“ kasutamist [1].

Keemiliste elementide perioodilisustabel

The image shows a periodic table of elements with color coding based on density. A legend indicates that elements with a density $> 5 \text{ g/cm}^3$ are pink, and those with $> 4 \text{ g/cm}^3$ are purple. Other elements are color-coded as follows: blue for A-group metals, light blue for B-group metals, yellow for metalloids, and orange for non-metals. The table includes the Lanthanoid and Aktinoid rows at the bottom. The logo of the Institute of Environmental and Occupational Health (IOTTA) is visible in the bottom right corner.

Joonis 1: Raskmetallide perioodilisustabel. Joonis koostatud Avita kirjastuse tabelile [2].

Inimkeskkonnas enimlevinud metalliks on raud, mis katab umbes 90% metalliturust. Ülejäänud metallide osakaal on toodud joonisel 2. Keskkonnatehnoloogia valdkonnas kasutatakse mõistet „raskmetall“ kirjeldamaks keskkonnale ohtlikke metallilisi elemente. Sellisteks elementideks peetakse peamiselt kaadmiumi (Cd), vaske (Cu), kroomi (Cr), pliid (Pb), niklit (Ni) tsinki (Zn) ja elavhõbedat (Hg), sest nende levik on inimkonna tegevuse tagajärjel oluliselt suurenenud.

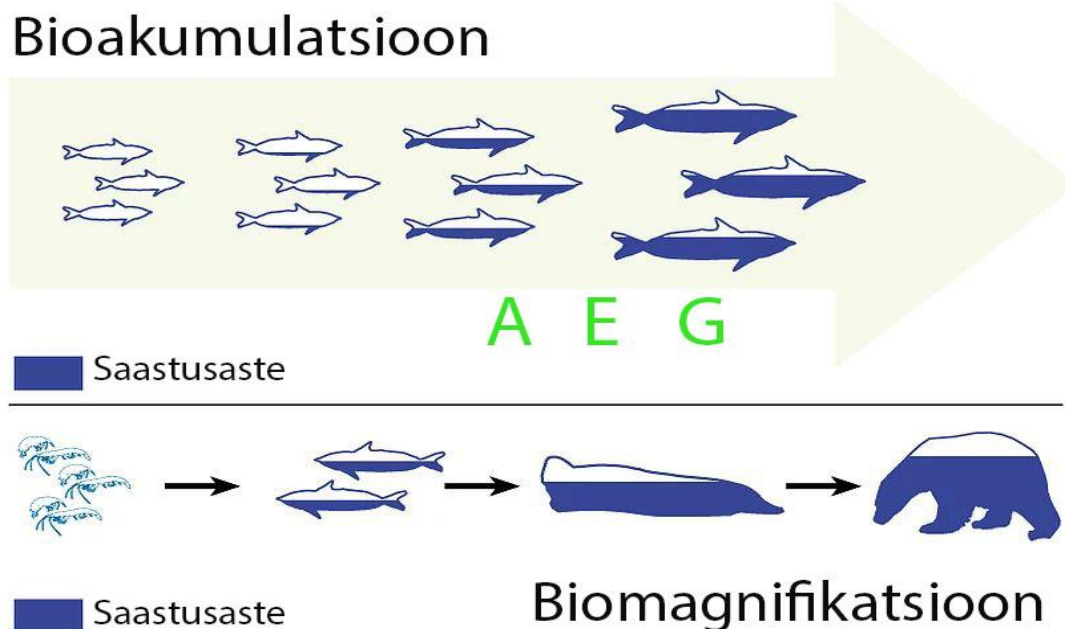


Joonis 2: Metallide tootmise osakaal maailmas 2016, v.a. raud [3].

Kuigi mõned selle rühma metallid on mikrotoitainetena bioloogiliselt oluliselt [4], mõjuvad paljud neist elusloodusele toksiliselt juba suhteliselt madalatel kontsentratsioonidel [5]. Looduskeskkonnas on täheldatud ulatuslikku raskmetallide kontsentratsioonide suurenemist inimtegevuse tagajärjel [6], mistõttu uuritakse nende levikut ja mõju keskkonnale laialdaselt [7-9].

Metallid lahustuvad hästi vesikeskkonnas ja on seega elusorganismidele omastatavad [9]. Bioakumuleerivate omaduste tõttu tunnustatakse raskmetallide sattumist toiduahelasse kui üht kaasaegse ühiskonna suurimatest inimtervisega seotud probleemidest [10]. Oluline nähtus on biomagnifikatsioon, mis tähendab ainete kontsentreerumist toiduahela kõrgemates lülides.

Illustreeriv joonis bioakumulatsioonist ja –magnifikatsioonist on toodud joonisel 3. Suurt rõhku on metallide leviku piiramiseks seatud reoveepuhastusjaamadele. Ulatusliku teadustöö tulemusena on välja töötatud erinevaid mooduseid puhastamaks reovett raskmetallidest [11–13].



Joonis 3: Bioakumulatsioon ja biomagnifikatsioon [14].

Euroopa Liidu Veepoliitika Raamdirektiivi 2000/60/EC lisadokumendis on määratud 32 hüdrofäärile potentsiaalselt ohtlikku ainet. Nende hulgas on kaadmium (Cd), vask (Cu), kroom (Cr), plii (Pb), nikkel (Ni) ja tsink (Zn) [15]. Nimetatud metallid on reoveepuhastusjaamades erilise vaatluse all. Tänapäevaks on loodud mitmeid komisjone, mille eesmärk on monitoorida ning tõkestada toksiliste ühendite levikut keskkonnas, üks neist on ka Läänemere merekeskkonna kaitse komisjon (HELCOM). Taoliste komisjonide väljundid on soovitusel riikide valitsustele vähendamaks kahjulike ainete emissioone teatud sektoritest ja üldised arengukavad mingi piirkonna olukorra kaitsmiseks või parandamiseks.

2.1.1. Toksilisus

Erilise tähelepanu all on raskmetallid just seoses nende toksilise mõjuga inimtervisele. Raskmetallid on organismide jaoks võõrad ning nende väljutamiseks organismist ja kudedest puuduvad vajalikud mehhanismid [5]– sellest tulenevalt loetakse raskmetalle bioakumuleerivateks [16,17]. Kinnitust on leidnud mitmed otsesed seosed raskmetallide ja terviseprobleemide vahel (vt. Tabel 1).

Metall	Sümptomid	Allikas
Vask	Maksakahjustused, neerukahjustused, aneemia, immuunsüsteemi häired, arenguhäired	[18]
Tsink	Krambid, nahaärritus, iiveldus, oksendamine, aneemia	[19]
Plii	Kesknärvisüsteemi kahjustused, neerukahjustused, maksakahjustused, suguelundkonna haigused, aneemia, magamishäired, peavalud, uimasus	[20]
Kroom	Nahaärritus, ekseem, kopsuvähk	[21]
Kaadmium	Neerukahjustused, luuhaigused, kopsuvähk	[22]
Nikkel	Dermatiit, kopsufibroos, veresoonkonna häired, neerukahjustused, kopsuvähk	[23]

Tabel 1: Raskmetallide poolt põhjustatud terviseprobleemid.

2.2. Raskmetallid reoveepuhastuses

2.2.1. Reoveepuhastusjaam

Reoveepuhastusjaama ehk reoveepuhasti eesmärk on koguda ning töödelda inimkeskkonnast tulevat reovett [24]. Reovesi sisaldab suurel hulgal toitaineid, patogene ja toksilisi ühendeid. Liigse toitainesisaldusega reovee juhtimine looduskeskkonda põhjustab veekogude eutrofikatsiooni, mis omakorda häirib ökosüsteemide tasakaalu. Põhilised toidained reovees on süsinik (C), lämmastik (N) ja fosfor (P), mille ärastamiseks kasutatakse laialdaselt aktiivmudaprotsessi. Aktiivmudaprotsessi puhul kasvatatakse reovees bakterikultuuri, mis massi kasvu arvelt omandab toitaineid. Sellel protsessil põhineva reoveepuhasti peamiseks väljunditeks on puhastatud reovesi ehk heitvesi ja tihendatud aktiivmuda ehk reoveesete.

Erinevad ohtlikud ja toksilised ühendid käituvad reoveepuhastussüsteemides aga erinevalt – adsorbeerudes aktiivmudaosakeste pinnale, lagunedes protsessides või läbides kogu süsteemi muutumatult. Antud töö kontekstis vaadeldi ohtlike ühenditena vaid raskmetalle, kuid aina rohkem on teaduskirjanduses tegeletud ka ravimijääkide, hormoonide, mikroplastide ja teiste ühenditega. Seoses aina laiema võimekusega määrata ka eelpoolnimetatud keerulisemaid orgaanilisi ühendeid, on uuritud näiteks ravimijääkide keskkonda sattumise tõenäosust ja tagajärgi – antibiootikumiresistentsuse teket, mis haigustekitajatele üle kandudes võib oluliselt vähendada ravimite toimeefektiivsust. Seetõttu on oluline monitoorida reoveepuhastite tegevust ja kaasajastada kasutatavat tehnoloogiat, pidades eriti silmas nii reoveepuhastist väljuva heitvee kui reoveesette kvalitatiivseid näitajaid.

Põhilised reoveesette lõplikud kasutusvõimalused on prügilasse ladestamine, põletamine ning kasutamine haljastuses või põllumajanduses, soovitud kasutuseesmärgist lähtudes rakendatakse vastavaid settekäitlustehnoloogiaid. Sette käitlemine ja kasutus erineb oluliselt riigiti, näiteks Saksamaal eelistatakse põletamist, kuid Rootsis suunatakse sete põllumajandusse [25,26]. Teaduslikud uuringud näitavad, et raskmetallid satuvad reoveest peamiselt just sette koosseisu, kust nende edasine ärastamine on keeruline ja kulukas ning reoveepuhastites enamasti kasutust ei leia. Sellest tulenevalt oleneb sette kasutamise võimalikkus põllumajanduses tihti just raskmetallide kontsentratsioonist [27]. Tabelis 2 on toodud piirnõrmi raskmetallide sisaldusele põllumajanduses kasutatavale reoveesetele.

	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
EL direktiivis ¹ (mg/kg kuivaines)	20-40	- ²	1000-1750	300-400	750-1200	2500-4000
Eestis (mg/kg kuivaines)	2	60	200	40	130	2500

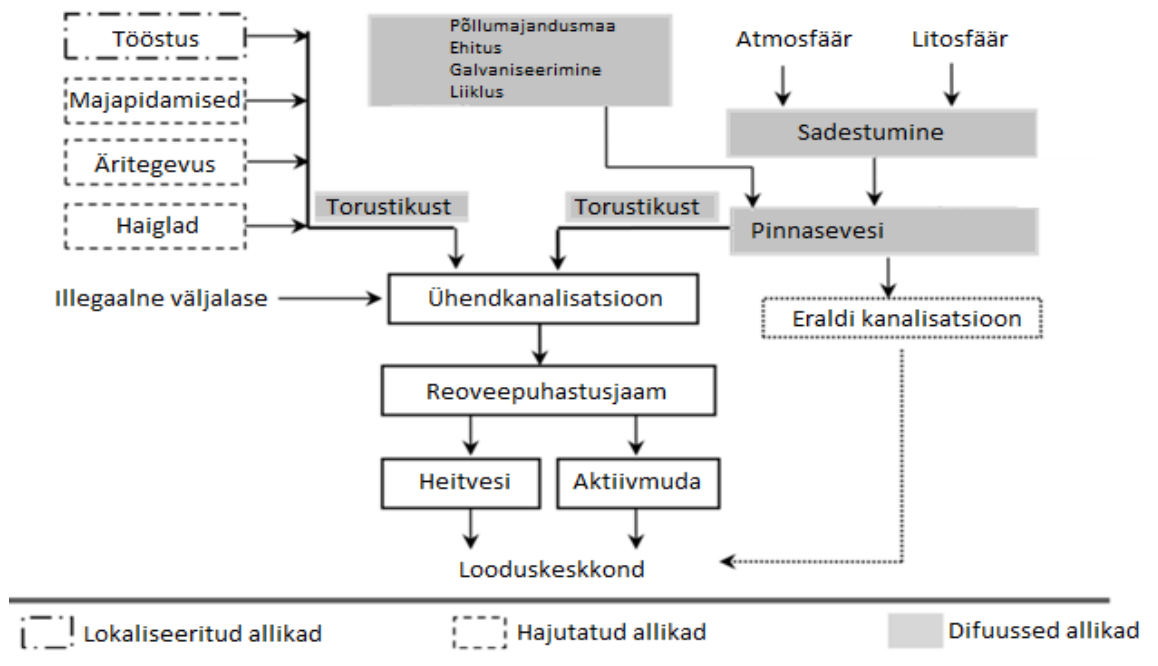
Tabel 2: Raskmetallide sisalduse piirmäärad põllumajanduses kasutatavale settele [28,29]

¹Direktiiv on ülevaatusel ja tõenäoliselt kohaldatakse lähitulevikus madalamad normid.

²Määramata.

2.2.2. Raskmetallide allikad

Raskmetallid satuvad reovette väga erinevatest allikatest ning nende kontsentratsioon on suuresti tööstusliku reovee osakaalust puhastis. Rootsis on üksikasjalikult uuritud metallide levikut linnakeskkonnas [6,30] ja näidatud, et Stockholmi linna piirides on tööstusest tulenev raskmetallide reostuskoormus reoveepuhastitele tühine võrreldes hajusreostusallikatega. Sellised allikad on näiteks heitmed liikluskeskkonnast (pidurdusjäljed, rehvid), ehitiste katustelt langev vesi ja toidujäätmed majapidamistest. Kuna oluline osa metallidest jõuab reoveepuhastitesse vihmavee koosseisus, võib reoveesetesse jõudev raskmetallikogus oleneda kasutatavast kanalisatsioonisüsteemist. Ühisvoolse kanalisatsioonisüsteemi puhul suunatakse nii olme- kui ka sademevesi mööda ühist torustikku reoveepuhastisse, lahkvoolse kanalisatsioonisüsteemis juhitakse olmereovesi ja sademevesi erinevaid torustikke kasutades vastavalt kas reoveepuhastisse või suublasse. Artiklis kajastatakse vaid ühe linna panust raskmetallide levikusse, mis moodustab väikese osa kogu riigi reostusest. Põhiline reostus keskkonnale tuleneb linnapiiridest väljaspool asuva tööstuse hajusreostusest. Üldine skeem metallide levikust linnaruumis on toodud joonisel 4.



Joonis 4: Raskmetallide levik linnakeskkonnas [11].

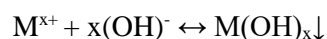
2.2.3. Raskmetallide ärastamine reoveest

2.2.3.1. Aktiivmudaprotsess

Aktiivmudaprotsess on bioloogiline reoveepuhastusprotsess, mille käigus ärastatakse mikroorganismide biomassi kasvu arvelt toitaineid [31]. Selle meetodi saaduseks on reoveesete, mis nõuab edasist käitlemist. Aktiivmudaprotsessis toimub kaasprotsessina raskmetallide ärastus reoveest, peamiselt läbi metallide adsorptsiooni bakterirakkude välismembraanile [32]. Bakteriraku membraan koosneb polüsahhariididest, fosfolipiididest ja proteiinidest milles leidub keemiliselt nõrgalt happelisi rühmi. Taoliste rühmade näideteks on amino-, karboksüül-, hüdroksüül- ja fosfaatrühmad, mis dissotsieerumise tagajärjel jätavad raku välismembraanile negatiivselt laetud aktiivtsentri, millele metallide katioonid adsorbeeruvad.

2.2.3.2. Keemiline sadestamine

Keemiline sadestamine põhineb lahuse ioontasakaalu mõjutamisel rasklahustuva ühendi tekke suunas. Meetodit kasutatakse näiteks raskmetallide, fosfori ja kareduse eemaldamiseks [33]. Raskmetallide sadestamiseks lisatakse lahusesse hüdroksüülrühma sisaldavat sadestajat, mille dissotsiooni tõttu lahustumise tagajärjel tekib lahusesse suurel hulgal hüdroksiidioone. Lisandunud ioonid interakteeruvad raskmetallidega moodustamaks madala lahustuvusega ühendit. Mehhanism metalli keemiliseks sadestamiseks on toodud võrrandis 1.



Võrrand 1: Rasklahustuva ühendi teke.

Võrrandis 1 on M^{x+} lahustunud metalli ioon ja OH^- sadestaja lahustumisest tulenev hüdroksiidioon, $M(OH)_x$ on vees lahustumatu metallhüdroksiid.

Keemilist sadestamist on metallide reoveest eemaldamiseks laialdaselt kasutatud, sagedasti kasutatakse sadestajana odava hinna tõttu lupja või lubjakivi. Protsess on ohutu ja tehniliselt lihtne. Teisest küljest tuleb seaduste poolt ettenähtud metallisisalduse piirnõrkude täitmiseks kasutada sadestajat suurtes kogustes. Tekkiv sade nõuab edasist töötlust [9].

2.2.3.3. Membraanfiltratsioon

Laboratoorselt on uuritud vee puhastamist raskmetallidest filtreerimise teel. Kirjanduses on filtratsioon rühmitatud nelja kategooriasse: ultrafiltratsioon, nanofiltratsioon, pöördosmoos ja elektrodialüüs [9,34].

Ultra- ja nanofiltratsioon viitab kasutatava filtri pooride suurusele. Nanofiltrite pooride suurus on vahemikus 1-10 nm ja ultrafiltratsioonis kasutatavate membraanide pooride keskmine suurus on vahemikus 10-100 nm. Pöördosmoos on protsess, mille käigus surutakse lahust lisarõhku rakendades läbi poolläbilaskva membraani. Selle tulemusena liigub lahusti madalama lahustunud aine sisaldusega keskkonna suunas. Pöördosmoosi kasutatakse ka joogivee tootmiseks mereveest. Elektrodialüüsi puhul suunatakse lahuses olevad ioonid elektrivälja mõjul läbi ionselektiivsete membraanide elektrodide suunas.

Reoveepuhastites ei ole filtreerimine levinud moodus raskmetallide ärastamiseks. Reovee filtreerimisel saastuvad filtrid kiiresti, mis teeb meetodi finantsiliselt kulukaks. Filtratsiooni on viimaste aastakümnete jooksul hakatud rakendama reoveepuhastuses vaid viimase puhastusprotsessi astmena, et ärastada heitvette jäänud heljumit. Niinimetatud järelfiltratsiooni käigus on võimalik saavutada ka väga rangetele piirnormidele vastavad lämmastiku ja fosfori kontsentratsioonid, kuid raskmetallide ärastamise seisukohast protsess väga olulist tähtsust ei oma [35].

2.2.3.4. Biofiltratsioon

Teatud bakteri- ja seenekultuurid on võimelised ärastama reoveest raskmetalle. Mikroobide elutegevuse käigus redutseeruvad- oksüdeeruvad vees lahustuvad metallid vähemlahustuvasse vormi ja sadenevad adsorbendil. Meetodit on uuritud vaid laboratoorselt ja vastav tehnoloogia praktiliseks kasutamiseks on välja töötamata [36].

2.2.3.5. Adsorbeerumine tahkele kandjale

Adsorbtsioon on lahustunud aine kontsentratsiooni tõus pindnähtuste mõjul tahke faasi pinnal [31]. Reoveepuhastuses pakuvad huvi suure eripinnaga adsorbendid, millele on raskmetallidel võimalik adsorbeeruda. Teaduslikult uuritud ja praktikas levinud materjal on aktiivsüsi. Kirjanduses tuuakse välja, et peamine raskmetallide adsorbtsioon aktiivsöele toimub kolmanda ühendi kaasabil [37]. Näiteks adsorbeeruvad esmalt lahuses esinevad anioonid aktiivsöele, millele omakorda adsorbeeruvad metallide katioonid. Suhteliselt kõrge hinna tõttu püütakse leida alternatiivseid materjale aktiivsöele. Kirjanduses on taoliste materjalidena välja toodud kitosaani, zeoliite, savi, lendtuhka, sütt, looduslikke oksiide ja tööstusjääke. [12].

2.2.4. Raskmetallide ärastamine reoveesetest

Kuna peamiselt ärastatakse raskmetallid reoveest reoveesettesse, siis on sete peamine voog, mille koosseisus raskmetallid puhastist väljuvad. Reoveesete tuhandamise korral ladestatakse tuhk koos raskmetallidega nõuetele vastavalt prügilatesse ja metallid enamasti edasi looduslikku keskkonda ei jõua. Reoveesete põllumajanduslikuks kasutamiseks on oluline jälgida raskmetallide kontsentratsioone, kuna tavapärased settekäitlusprotsessid (anaeroobne kääritus, kuivatus, kompostimine) raskmetallide sisaldust ei vähenda.

Kõrge raskmetallide sisaldus reoveesettes piirab selle utiliseerimist põllumajanduses. Eestis üldjuhul ei ületa metallide kontsentratsioon settes seadusandluse poolt määratud piirnorme. 2010. aastal tellis Eesti Keskkonnaministeerium uuringu reoveesete töötlemise strateegia väljatöötamiseks. Selgus, et 47-st seiratud reoveepuhasti settest vastas 46 raskmetallide piirnormidele [38]. Oluline on silmas pidada, et kuigi Euroopa Liidu poolt kehtestatud normid ei ole vahepeal muutunud, on Eesti vastu võtnud HELCOM-i soovitustel oluliselt karmimad lävendid. Võrreldes 2010. aastal kogutud uuringu andmeid tänaste Eestis kehtivate sette piirnormidega, ületab neid ligi kolmandik seiratud puhastitest (14 puhastit). Seetõttu suureneb aina rohkem vajadus raskmetallide kontsentratsiooni settes vähendada, kuigi vastavaid meetodeid on väga vähe. Järgnevates lõikudes on kirjeldatud praktikaid sette raskmetallisisalduse vähendamiseks.

2.2.4.1. Lahjendamine

Raskmetallide kontsentratsioonide vähendamiseks segatakse reoveesetet tugiainega või muu pinnasega. Üldiselt peetakse seda ebasoositud praktikaks, kuid mõnede settekäitlusprotsesside puhul loetakse see siiski vajalikuks (näiteks kompostimine). Lahjendamise puhul metallide kontsentratsioon suhestatuna mõnda sette parameetrisse väheneb, kuid tegelik raskmetallide kogus jääb samaks. Kuigi kompostimine on hea alternatiiv väikepuhastitele sette stabiliseerimiseks, ei toimu olenemata raskmetallide kontsentratsiooni vähenemisest tegelikult nende ärastust.

2.2.4.2. Bioakumulatsioon

Raskmetallid ei ole biolagunevad. Seega on ainukeseks võimaluseks vähendada nende kontsentratsiooni reoveesettes läbi transportprotsesside. Bioakumulatsiooni korral toimub metallide ülekanne settel kasvavale taimekultuurile. Kirjanduses esineb selle meetodi potentsiaalis lahkarvamusi. On leitud, et raskmetallide kontsentratsioon taimedes on tühiselt väike võrreldes metallide kontsentratsiooniga substraadis ja seega ei ole meetod tõhus reoveesette puhastamiseks. Seevastu teises artiklis tuuakse välja, et spetsiifilised taimekultuurid on võimelised omandama efektiivselt raskmetalle ja julgustatakse edasist sellealast teadustööd [39,40].

2.3. Humifitseerimine ja fütoremediatsioon

Reoveesette humifitseerimine on reoveesette pikaajaline stabiliseerimise protsess, kasutades õhukesele settekihile taimekultuuri kasvatamist. Taimed oma vegetatsiooniperioodi jooksul tarbivad settest nii vett, orgaanilist ainet kui toitaineid, aidates aastate jooksul saavutada stabiliseeritusele vastavad näitajad. Keskkonnaministri 30. detsembri 2002 aasta määrus nr. 78 „*Reoveesette põllumajanduses, haljastuses ja rekultiveerimisel kasutamise nõuded*“ §3 defineerib stabiliseeritud ehk töödeldud sette.

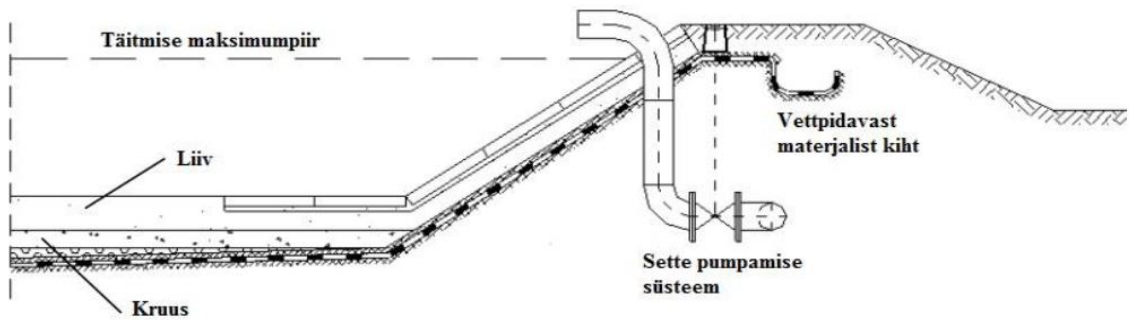
„Sete on töödeldud selle määruse tähenduses, kui selles sisalduv orgaaniline aine on pinna- ja põhjaveele, mullale, taimedele, loomade ja inimese tervisele ohutuks muudetud...” [41].

Humifitseerimisväljaku eesmärk on stabiliseerida reoveesetet ja tagada selle eraldatuse looduskeskkonnast. Määruse nr. 78 kohaselt peetakse setet stabiliseerituks kui täidetud on vähemalt üks järgnevatest tingimustest:

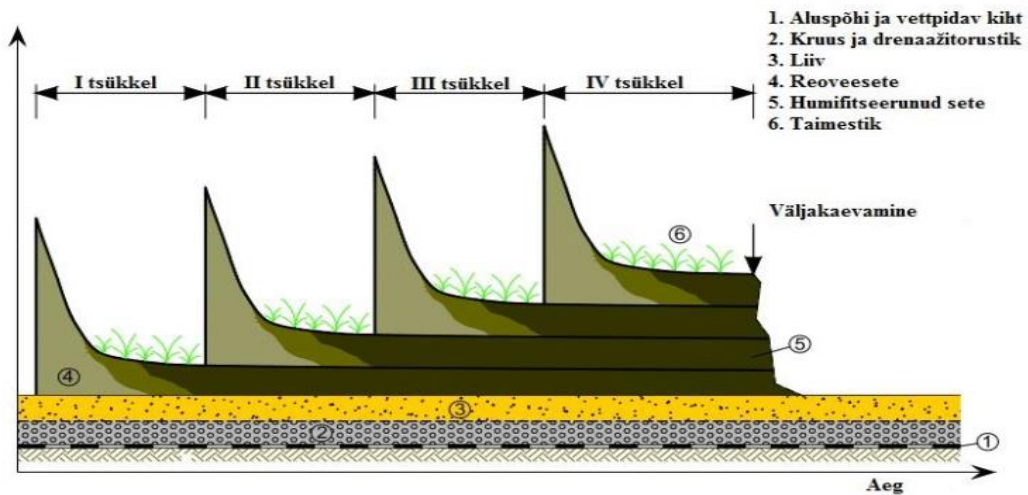
- 1) hapnikutarve on alla 10 mg O₂/g KA 96-tunnise mõõtmisperioodi järel;
- 2) orgaanilise aine sisaldus on vähenenud vähemalt 38% võrra;
- 3) põletuskao ja kuivaine suhe OA²/KA on alla 0,6;
- 4) lenduvate rasvhapete kontsentratsioon on alla 0,43 g KHT³/g OA
- 5) biogaasi jääkpotentsiaal on alla 0,25 l/g OA.

Eristatakse kahte tüüpi humifitseerimisväljakuid: muru- ja pillirooväljak. Pillirooväljakutel toimub sette stabiliseerimine kuni kümne aasta jooksul. Esimesel aastal külvatakse pilliroog substraadile. Teisest aastast alates pumbatakse järjepidevalt iga ühe kuni kahe nädala tagant väljakule reoveesetet. Humifikatsioon toimub vaid kihis, kuhu jõuavad taimede juured. Lisanduva sette ja bioloogilise kasvu mõjul on taimed mõnevõrra liikuvad ja ajas suudavad stabiliseerida pinnale lisanduvat setet. Väljaku lõppsügavus on enamasti rohkem kui 1,5 meetrit. Kui pillirooväljakule toimub sette kandmine pideva protsessina, siis muruväljakutele kantakse setet tsükliliselt. Kuna muru on väga pinnapealse juurestikuga, siis väljakul külvatakse muru õhukesele settekihile mis on 10-20 cm sügavune. Mõne aja pärast kantakse väljakule teine sarnase sügavusega kiht reoveesetet, mis esimese kihi taimestiku täielikult matab ja millele külvatakse uus taimestik. Umbes kolme aasta vältel korratakse protsessi neljal kuni kuuel korral [39]. Joonistel 5 ja 6 on toodud humifitseerimisväljakute üldised skeemid.

Raskmetallide ärastamine toimub läbi fütoremediatsiooni humifitseerimisväljakul kasvava taimekultuuri bioloogiliste protsesside näol [42]. Fütoremediatsioon on tehnoloogiline lahendus, mis kasutab fotoautotroofse pinnase puhastamiseks saasteaineteks [43]. Ärastus toimub põhimõttel, et kasvavad taimed omastavad reoveesettes olevaid toitaineid (fosfor, lämmastik, orgaaniline ja mineraalne aine) ja sellega koos raskmetalle. Taimi on pärast niitmist võimalik koguda ja vastavalt nõuetele kas ladustada või põletada. Hetkel seda praktikas laialdaselt ei tehta, kuna pilootsüsteemides ei ole veel tehtud piisavalt teadustööd, mis näitaks, et selline praktika on kasulik ja vähendaks raskmetallide sisaldust settes. Enamik katseid bioakumulatsiooni valdkonnas on tehtud laborikatsetes.



Joonis 5: Pilliroohumifitseerimisväljaku üldine skeem [39].



Joonis 6: Muruhumifitseerimisväljaku üldine skeem [39].

Fütoremediatsiooni rakendamist raskmetallide ärastamiseks reoveesetest on laboratoorselt uuritud ka teiste taimedega. Näiteks leiti, et alpi litterhein (*T. caerulea*) sobib kaadmiumi eemaldamiseks, ärastades 44%-49% metalli sisaldusest substraadis, kuid väärismetallid (*N. tabacum*) suutis ärastada vaid 16%-23%. Kõrge metalli sisaldus inhibeeris taimekasvu. Kaadmiumi kontsentratsioonil 100 mg/kg_{kuivaine} kasvas alpi litterheina biomassi 72% vähem kui katses mil kaadmiumi juurde ei lisatud, kuid väärismetalli biomassi kasvas juba 20 mg/kg_{kuivaine} sisalduse korral 90% vähem. Alpi litterhein kasvatas kontsentratsioonil 20 mg/kg_{kuivaine} 33% vähem biomassi [44].

Plii ärastamist uuriti katses, kus kasvatati mullas harilikku kikerhernest (*C. arietinum*). Tulemused näitasid, et taime juurestikus oli metalli kontsentratsioon kõrgem kui lehtedes ja varres. 30 päeva vanas kikerhernes, mis kasvas mullas mille plii kontsentratsioon oli 100 mg/kg, mõõdeti metalli sisalduseks juurestikus ligikaudu 500 mg/kg_{kuivaine}, ning lehtedes ja varres 350 mg/kg_{kuivaine}. Taimedes, mis kasvasid mullal plii kontsentratsiooniga 400 mg/kg, leiti juurestikus 3000 mg/kg_{kuivaine} ja varres ning lehtedes 500 mg/kg_{kuivaine} [45].

Maisi on laialdaselt uuritud fütoremediatsiooni kontekstis kõrge biomassi ja kiire kasvu tõttu ning ta on suhteliselt resistentne raskmetallide toksilise mõju suhtes. Uuringud hariliku maisiga (*Zea mays*) näitavad, et maisi saab kasutada vase ärastamiseks mullast, mille tsingi sisaldus on madal. Artiklis uuriti vasega saastunud mullas (121 mg/kg) kasvava kultuuri omadusi ja muutuseid tsingi lisamisel. Tulemused näitavad, et mulla tsingi sisalduse tõstmine kontsentratsioonile 30 mg/kg tõhustas taimekasvu, kuid kõrgematel kontsentratsioonidel muutus tsink taime jaoks toksiliseks. Kontsentratsioonil 270 mg/kg kasvas mullal 60% vähem taimemassi. On võimalik, et väikese koguse tsingi lisamine vähendas vase aktiivsust ning seega vase toksilist mõju taimetele, kuid muutus ise toksiliseks kõrgematel kontsentratsioonidel. Artiklis tuuakse välja, et maisi viljaterades on raskmetallide sisaldus madalam kui teistes taime osades ning võiks olla sobilik näiteks loomasöödana [46].

3. Eksperimentaalne osa

3.1. Analüüsitavad proovid

Käesoleva töö uurimisobjektiks on Türi reoveepuhastusjaama (reostuskoormus 5000 inimekvivalenti) humifitseerimistehnoloogia pilootväljakult võetud reoveesette ja sellel kasvava taimekultuuri karjamaa-raihein (*Lolium perenne*) proovid. Antud pilootväljakutel on väikses mahus humifitseerimistehnoloogiat uuritud juba mitmed aastad, IWAMA projekti ühe alategevusena on plaanis rajada Türi ka täismahuline humifitseerimistehnoloogiat kasutav piloot, mille osad eeluuringud on antud töö raames teostatud. Joonisel 7 on toodud praeguste katsetusväljakute üldine skeem.



Joonis 7: Türi reoveepuhasti humifitseerimisväljakute üldine skeem.

Joonisel 7 on näidatud värske reoveesette kogumisplats, kuhu sügisest kevadeni reoveesetet kantakse, kevade alguses külvatakse sinna raihein ning lastakse asfalteeritud platsil settel esimene vegetatsiooniperiood humifitseeruda. Sügisel kantakse sete tagumistele väljakutele, kuhu on sette alla rajatud paremaks dreanaažiks puulehtedest õhuke alus. Nendel tagumistel väljakutel humifitseerub sete järgnevat aastat edasi, hetkel ei ole ühtegi väljakut veel tühjendatud. Settekiht erineva vanusega väljakutel on veidi ebahütlane, varieerudes 20-40 cm vahel. Vanematel väljakutel on lisaks raiheinale näha ka teiste taimekultuuride kasvu, mida üritatakse võimaluse korral ka piirata.

Humifitseerimisväljakutelt võeti proove kokku kahel korral, kevadel (11.05.2017) ja sügisel (02.10.2017), et analüüsida täpsemalt vegetatsiooniperioodi käigus toimunud muutusi. Proovid võeti nii mudatihendist (värske sete) kui kolmelt erineva vanusega väljakult (1., 2. ja 3. aasta sete). Lisaks koguti humifitseerimisväljakutelt sügisel ka sinna kasvanud karjamaa-raiheina proovid. Proove võeti igal väljakul 5-6 punktist, mis segati kokku, et tagada võimalikult keskmistatud ja tervet väljakut iseloomustav tulemus. Kõikidest proovidest määrati nii raskmetallisisaldus kui üldparameetrid, et saavutada kvaliteetne ülevaade reoveesette muutumisest ajas.

3.2. Üldparameetrite analüüside meetodikad

3.2.1. Kuivaine määramine

Reoveesette kuivaine sisaldus määrati standardi EVS-EN 12880 (2001) põhjal. Kaalutud kogus reoveesetet kuivatati ahjus 105 °C juures 24 tundi ja kaaluti pärast kuivatamist. Massierinevusest arvutati kuivaine sisaldus proovis.

3.2.2. Põletusjäägi määramine

Reoveesette põletusjääk väljendab mineraalse osa sisaldust settes. Põletusjääk määrati meetodika EVS-EN 15935 (2012) põhjal. Määramiseks asetati kaalutud kogus kuivatatud reoveesetet 4 tunniks põletusahju 550 °C juures ja kaaluti pärast põletamist. Massierinevusest arvutati mineraalosa sisaldus proovis.

3.2.3. Keemilise hapnikutarbe (KHT) analüüs

Keemiline hapnikutarve määrati standardi ISO 6060 (1989) põhjal. Keemilise hapnikutarbe määramiseks kasutatakse dikromaadi meetodit, mille põhimõte seisneb kogu oksüdeeritava aine reageerimises väävelhappe ja kaaliumdikromaadi lahusega, mis sisaldab ka katalüsaatorina toimivat hõbesulfaati ning kloriidiooni mõju vähendavat elavhõbesulfaati. Reageerimata jäänud kaaliumdikromaadi kogus määratakse tiitrimise teel Mohr'i soolaga.

3.2.4. Üldfosfori analüüs

Üldfosfor määrati standardil EVS-EN ISO 6878 põhjal (2004). Metoodika objektiks on üldfosfori määramine, mille käigus anorgaanilise fosfaadi kompleksühendid ja orgaaniliselt seotud fosfor muudetakse ortofosfaadiks oksüdeerumisel kaaliumperoksodisulfaadiga happelises keskkonnas. Oksüdeerimine toimub kõrgemal temperatuuril suletud anumal rõhu all. Fosfaatiooni sisalduse määramine põhineb molübdaadi ja Sb(III)tartraadi segu reageerimisel fosfaatiooni ja askorbiinhappega. Moodustub sinise värvusega kompleksühend, mille neelduvust mõõdetakse spektrofotomeetriga lainepikkusel 880 nm.

3.2.5. Üldlämmastiku analüüs

Üldlämmastik määrati metoodika Hach Lange 8075 (1985) alusel. Üldlämmastiku all mõistetakse antud metoodika kontekstis Kjeldahl'i üldlämmastikku ehk ammoniaaki ja orgaanilist lämmastikku. Metoodika käigus viiakse orgaaniline lämmastik üle ammoniumsoola vormi, kasutades väävelhapet ja vesinikperoksiidi. Seejärel mõõdetakse ammoniaaki modifitseeritud Nessleri katsega. Mõõtmistel kasutati Hach Lange DR 2800 spektrofotomeetrit, kasutatavaks lainepikkuseks oli 460 nm.

3.3. Metallide analüüs

3.3.1. Aatomabsorbtsioonspektromeetria üldiseloostus

Aatomabsorbtsioonspektromeetria põhineb aatomite või elementaarioonide võimel absorbeerida ultraviolet- ja nähtavat valgust. Spekter saadakse atomiseeritud komponentide kiiritamisel optilise kiirgusega ning sisaldab informatsiooni, mille abil on võimalik määrata komponente kvalitatiivselt ja kvantitatiivselt. Kasutusel on erinevaid atomisaatoreid, levinuimad on leek-atomisaator ja elektrotermiline atomisaator.

Leek-atomisaator pihustab analüüsitava lahuse aerosooliks, mis juhatakse leeki. Metoodika on hästi korratav, kuid suhteliselt madala efektiivsusega võrreldes teiste atomisaatoritega. Esiteks

suunatakse vaid väike osa lahusest leeki ja teiseks on aatomite viibimise aeg optilisel teel lühike. Antud meetodikaga saab määrata suhteliselt kõrge kontsentratsiooniga metalle, näiteks vaske, tsinki ja niklit.

Elektrotermiline atomisaator koosneb grafiitahjust, mis elektrivoolu tõttu kuumeneb kiiresti kõrgele temperatuurile. Grafiitahju süstitud lahus atomiseerub tagajärjena. Elektrotermiline atomisaator on kõrge efektiivsusega, kuna kogu grafiitahju süstitud lahus atomiseerub ja aatomite viibimise aeg optilisel teel on suhteliselt pikk. Antud meetodikaga saab määrata suhteliselt madala kontsentratsiooniga metalle, näiteks pliid, kroomi ja kaadmiumi.

Aatomabsorbtsioonspektromeetriat kasutatakse laialdaselt jääkelementide analüüsiks, sealhulgas metalliliste elementide analüüsimiseks vees ja mullas [47].

3.3.2. Käesolevas töös kasutatud meetodika

Proov mineraliseeriti meetodika EPA 3051A (2007) alusel ja metallide sisaldust määrati

instrumendiga Shimadzu AA-6800. Mõõtmiste läbiviimiseks kasutati tootja poolt ettenähtud parameetreid.

Katse ülesehitus:

- Kaalutud kogusega kuivatatud proovile (0,5 g) lisati kontsentreeritud lämmastikhapet (10 ml) ja mineraliseeriti mikrolaineahjus meetodil EPA 3051.
- Mineraliseeritud proov viidi analüütiliselt üle 50 ml mõõtkolbi ning lahjendati MQ veega vastava märgistuseni.
- Lahjendatud proov tsentrifuugiti 15G juures 20 minutit.
- Metallide analüüsiks tehti lahjendatud proovist omakorda 10x lahjendus.
- Cu ja Zn määrati leek-aatomabsorbtsioonspektromeetriga.
- Ni, Cr, Cd ja Pb määrati elektrotermilise aatomabsorbtsioonspektromeetriga.

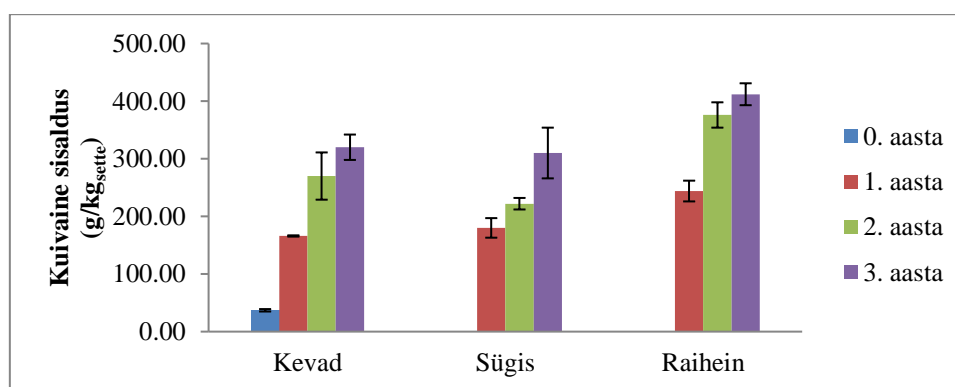
4. Tulemused ja arutelu

4.1. Üldparameetrid

Kokkuvõtlik tabel analüüside tulemustest on toodud lisas 1.

Joonisel 8 on toodud kuivainete sisaldused nii reoveesettes kui raiheinas. Vaadeldes samal aastaajal võetud erineva vanusega setteid, on selgelt näha setteproovide tihenemine (kuivainesisalduse suurenemine), kevadiste setteproovide kuivainesisaldus on 37, 166, 270 ja 320 g/kg kohta vastavalt 0-3 aastal ning sügisestel proovidel 180, 222, 310 g/kg kohta 1-3 aastal. Võrreldes kevadisi ja sügisesi proove, on kuivainesisaldus tõusnud 1. aasta settel, mille puhul veekadu äravoolu ja evaporatsiooni teel on olnud suurem kui vihmaga lisandunud niiskus. Samas on 2. ja 3. aasta sette puhul näha kuivainesisalduse langust, mis iseloomustab sajurohket suve ja sügist.

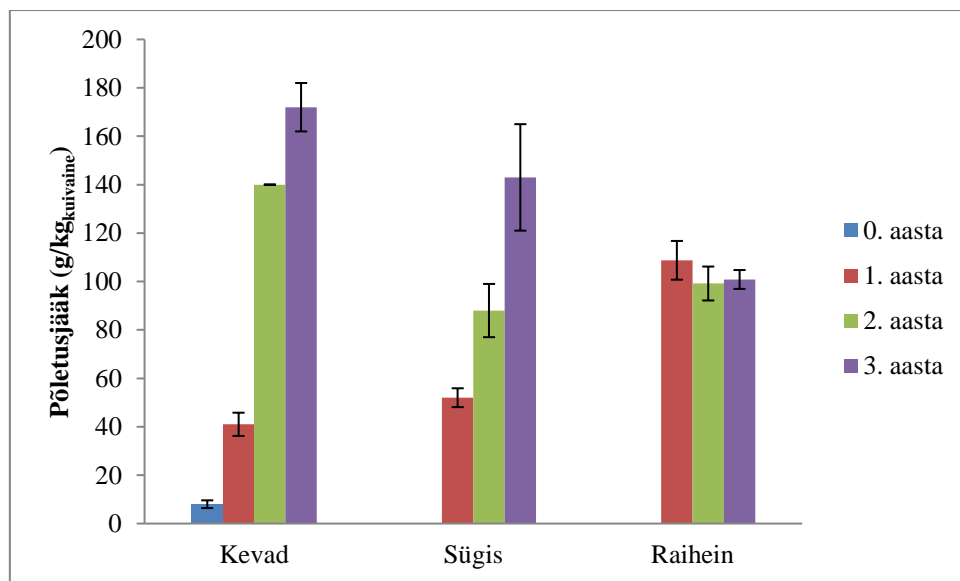
Ka raiheina puhul on tuvastatav kuivainesisalduse tõus vanematel väljakutel kasvavas kultuuris. Tegemist võib olla indikaatoriga, kui palju on taimekultuuri jaoks pinnases kättesaadavat niiskust – 1. aasta settel kasvanud raihein oli suurema veesisaldusega ja lopsakam (kuivainesisaldus 244 g/kg) kui vanematel setteväljakutel kasvanud (376 ja 412 g/kg kohta). Kuna raskmetallid jõuavad taimesse peamiselt vee kaudu, võib suurem kuivainesisaldus vanematel väljakutel kasvanud kultuuris tähendada ka madalamat raskmetallisaldust ning seega väiksemat metallide absorptsioonivõimet.



Joonis 8: Kuivaine sisaldus reoveesettes ja raiheinas.

Joonisel 9 on toodud proovide põletusjääk, ehk mineraalse osa sisaldus proovis. Võrreldes samal aastaajal võetud erineva vanusega setteid, on selgelt näha mineraalse osa sisalduse suurenemist ajas, kevadiste setteproovide põletusjäägi sisaldus on 8, 41, 140 ja 172 g/kg_{kuivaine} kohta vastavalt 0-3 aastal ning sügisestel proovidel 52, 88, 143 g/kg_{kuivaine} kohta 1-3 aastal. Reoveesette stabiliseerumise käigus laguneb orgaaniline osa mikroobide ja taimejuurte tegevuse tulemusena, mille arvelt mineraalse osa sisaldus tõuseb. Võrreldes kevadisi ja sügiseseid proove, on esimesel aastal mineraalne osa suurenenud, kuid teisel ja kolmandal aastal vähenenud. Esimesel aastal on orgaanilist ainet lagunenu kiiremini ja mineraalset osa tekkinud rohkem, kui taimed on suutnud omastada. Teisel ja kolmandal aastal on orgaanilise aine lagunemine aeglasem ja taimede poolt omastatava mineraalse osa sisaldus suurem.

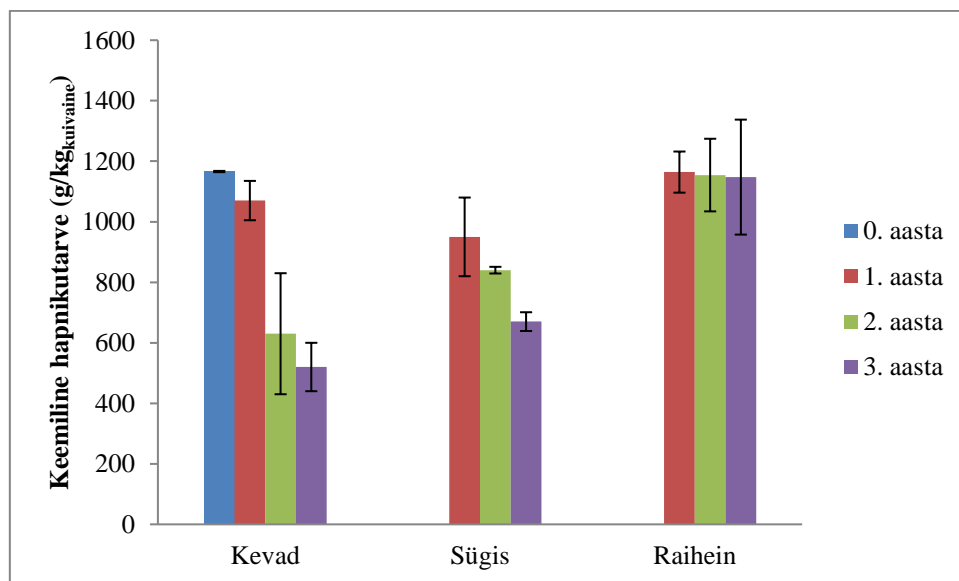
Raiheina puhul ei esine olulisi erinevusi mineraalse osa sisalduses erinevatel aastatel. Põletusjäägi sisaldus raiheinas oli 109, 101, 99 g/kg_{kuivaine} kohta 1-3 aastal. Muutused sette mineraalses osas ei mõjuta taimekultuuri mineraalset sisaldust.



Joonis 9: Põletusjäägi sisaldus reoveesettes ja raiheinas.

Joonisel 10 on toodud proovide keemiline hapnikutarve. Reoveesettes langeb keemiline hapnikutarve iga aastaga mis viitab orgaanilise osa lagunemisele. Kevadiste setteproovide keemilise hapnikutarbe sisaldus on 1166, 1070, 630 ja 520 g/kg_{kuivaine} kohta vastavalt 0-3 aastal ning sügisestel proovidel 950, 840, 670 g/kg_{kuivaine} kohta 1-3 aastal. Tulemused on kooskõlas põletusjäägi ehk mineraalse osa suurenemisega. Võrreldes kevadisi ja sügisesi proove, on keemiline hapnikutarve langenud vaid esimese aasta settel. Järgnevatel aastatel on keemiline hapnikutarve tõusnud mis iseloomustab eelnevate aastate taimede kõdunemise protsessi. Mineraalse ja orgaanilise osa muutuste seotusest püstitub hüpotees, mida saab kontrollida kui niidame taimed ja vaatleme muutusi tingituna nende eemaldamisest settelt.

Raiheina puhul ei esine olulisi erinevusi orgaanilise osa sisalduses erinevatel aastatel. Keemilise hapnikutarbe sisaldus raiheinas oli 1164, 1154, 1148 g/kg_{kuivaine} kohta 1-3 aastal. Järelikult ei mõjuta orgaanilise aine sisaldus settes raiheina koostist.

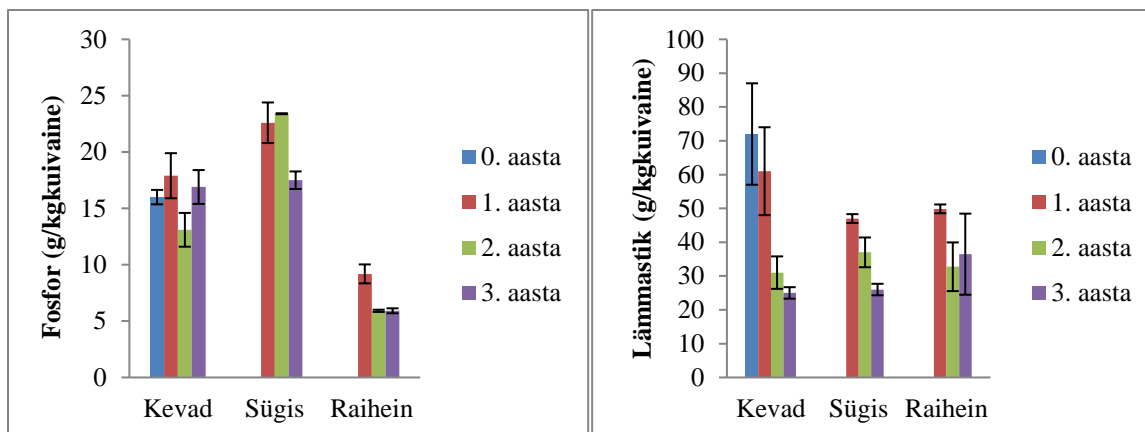


Joonis 10: Keemilise hapnikutarbe sisaldus reoveesettes ja raiheinas.

Joonisel 11 on toodud üldfosfori ja -lämmastiku sisaldus proovides. Fosfori sisaldus ei muutu oluliselt reoveesettes ega raiheinas. Kevadiste setteproovide fosfori sisaldus on 16, 18, 13 ja 17 g/kg_{kuivaine} kohta vastavalt 0-3 aastal ning sügisestel proovidel 23, 23, 18 g/kg_{kuivaine} kohta 1-3 aastal. Raiheina fosforisisaldus on 9, 6, 6 g/kg_{kuivaine} kohta 1-3 aastal. Ebaühtlane tulemus võib olla tingitud meetodika ebapiisavast mineraliseeristugevusest ega vabasta tugevalt komplekseerunud fosforiühendeid ning on võimalus, et tõeline fosfori sisaldus on suurem. Fosfor on oluline ühend toitainena ning fosforisisaldus mõjutab reoveesette kui väetise kvaliteeti. Mitmete tarbekaubandusest saadava kompleksväetiste fosforisisaldus on 2% ja 10% vahel ehk 20-100 mg/kg_{kuivaine}, mis on võrreldav reoveesette fosfori kontsentratsiooniga. Kuna fosforisisaldus settes oluliselt taimekasvu tõttu ei vähenenud, püsib sette kui väetise potentsiaal. See, kas raiheina koristamine väljakutelt mõjutab sette fosforisisaldust negatiivselt, vajab edasist uurimist.

Lämmastiku puhul on selgelt näha kontsentratsioonide vähenemist igal aastal. Kevadiste setteproovide lämmastiku sisaldus on 72, 61, 31 ja 25 g/kg_{kuivaine} kohta vastavalt 0-3 aastal ning sügisestel proovidel 47, 37, 26 g/kg_{kuivaine} kohta 1-3 aastal. Lämmastik väheneb reoveesetestest mikrobioloogilise lämmastikuärastuse, leostumise ja lendumise tõttu. Võrreldes kevadisi ja sügisesi proove, on lämmastikusisaldus langenud esimese aasta settel, mille puhul taimekasv on olnud suurem kui sette lagunemine. Samas on teise ja kolmanda aasta sette puhul näha lämmastiku tõusu, mis iseloomustab intensiivset taimestiku ja sette lagunemist.

Raiheina puhul on esimese aasta taimestikus kõrgem lämmastiku kontsentratsioon (50 g/kg_{kuivaine}) kui teise või kolmanda aasta taimestikus, mis omakorda omavahel ei erine (30 ja 33 g/kg_{kuivaine}). Tõenäoliselt tingib kõrge lämmastikusisaldus kõrgema lämmastiku kontsentratsiooni taimedes, kuid madala kontsentratsiooni puhul säilitab taimestik teatud minimaalse sisalduse.



Joonis 11: Fosfori ja Lämmastiku sisaldus proovis.

4.2. Metallid

Metallide sisaldused on suhestatud kuivaine, üldfosfori ja põletusjäägi sisaldusse proovis. Tulemused on toodud lisas 2. Jooniselt 12 näeme ülevaadet metallide kontsentratsiooni muutustest proovides suhestatune põletusjääki ehk mineraalne sisaldusse.

Metallide kontsentratsioon väheneb raiheinas igal aastal. Esimese aasta taimedes on metallide kontsentratsioon kõrgem kui teise või kolmanda aasta taimedes (näiteks kroom 0,09, 0,04 ja 0,03 g/kg_{põletusjääk}). Esimese aasta taimestik absorbeerib reoveesetest paremini liikuvad ja kergemini omastatavad metalliühendid. Kasuks tuleb esimese aasta sette suur niiskuse sisaldus kuna metalliühendid liiguvad koos veega taimejuurtesse. Enamike metallide puhul on kolmanda aasta tulemused veidi kõrgemad (näiteks tsinki ja niklit vastavalt 1,2 ja 1,6 ning 0,04 ja 0,05 g/kg_{põletusjääk}), kuid see väike vahe võib olla mõjutatud meetodika ja mineralisatsiooni täpsusest.

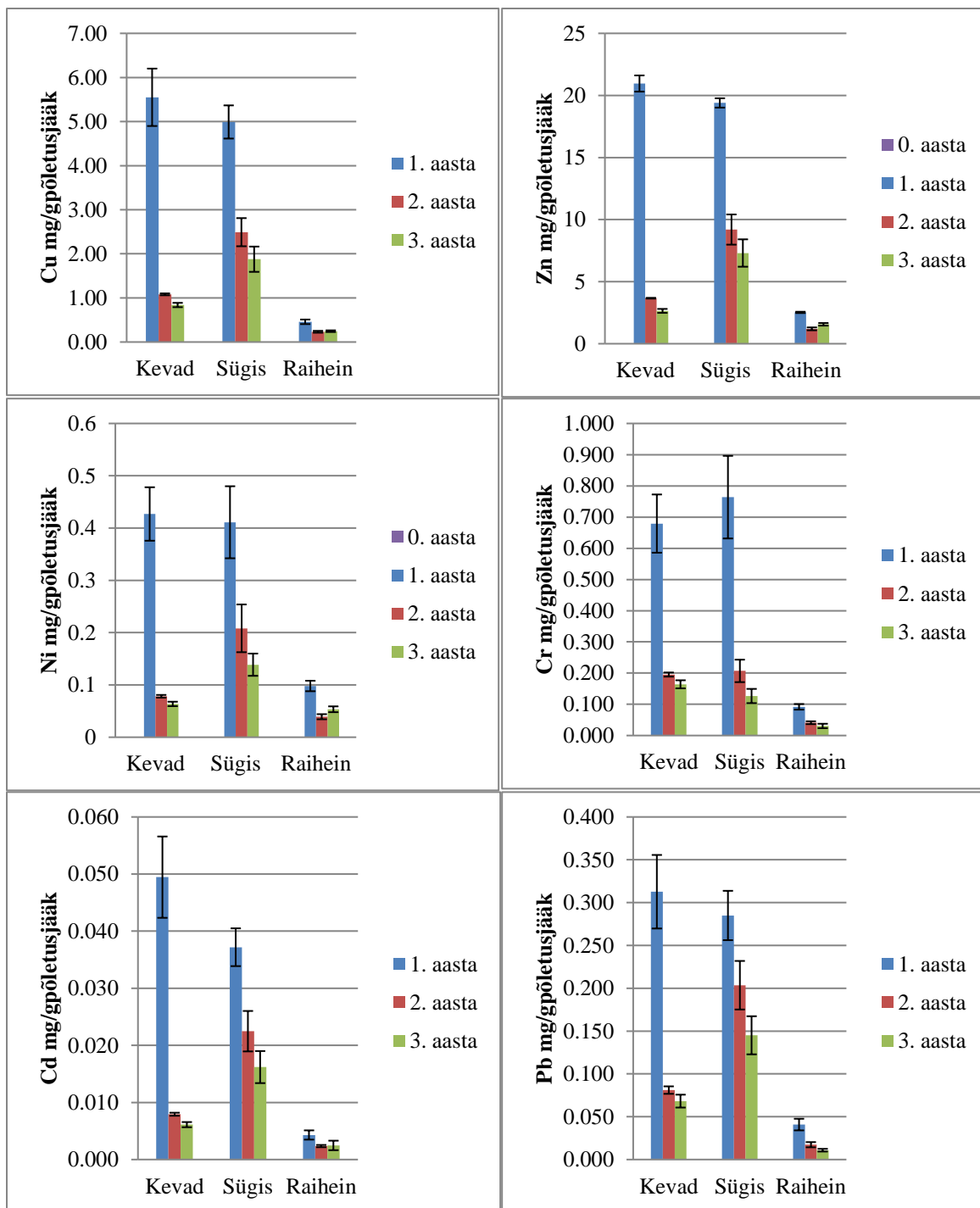
Kuna esimese aasta taimestikul on suhteliselt kõrge metallide sisaldus, siis on mõistlik see aasta lõpus maha niita ja ära korjata. Vastasel juhul difundeeruksid raskmetallid reoveesete ülemistesse kihtidesse läbi kõdunemisprotsesside. Järgmine niitmine võiks toimuda siis, kui sete viiakse humifitseerimisväljakult ära. Iga-aastane niitmine võib osutada majanduslikult

ebaefektiivseks. Siinkohal on võimalus edasiseks uurimuseks, et võrrelda humifitseerimisväljakuid, millel on taimekultuur niidetud ning koristatud igal aastal ja sellist, millel niideti vaid esimese aasta taimestik.

Tulemused kinnitavad, et humifitseerimisväljakul on hariliku raiheina kasutades toimunud märkimisväärne metallide ärastuse protsess. Jooniselt 12 näeme, et esimese aasta humifitseerimisväljakutel oleval sette metallide kontsentratsioon on kõrge võrreldes teiste aastatega. Kõikige metallide sisaldus kevadel võetud proovidel vähenes vähemalt 75% kolme aastaga ning sügisel võetud proovides 50%. Võrreldes kevadel ja sügisel võetud teise ning kolmanda aasta proove näeme, et sügisesed tulemused on kõrgemad, näiteks plii sisaldus on teisel aastal 0,08 ja 0,20 g/kg_{põletusjääk} ning kolmandal aastal 0,07 ja 0,15 g/kg_{põletusjääk}. See tuleneb sellest, et sügisel on põletusjäägi sisaldus madalam ja seega sellesse suhestatud metalli sisaldus suurem.

Vase ja kaadmiumi sisaldus reoveesettes kuivaine järgi esimese aasta reoveesettes (228 ja 2,0 g/kg_{kuivaine}) on üle Eestis kehtestatud piirnормi ja sellist reoveesetet ei tohi põllumajanduses kasutada. Kolmandaks aastaks on mõlema metalli kontsentratsioon lubatud määra piires (144 ja 1,1 g/kg_{kuivaine}) ja on kõlbulik kasutamiseks väetisena. Teised vaadeldud metallid vastasid seaduskohastele nõuetele.

Lisas 2 on toodud metallide kontsentratsioonid suhestatuna fosfori ja kuivaine sisaldusse. Tulemustes esineb hälbeid, mis tulenevad fosfori sisalduse muutustes proovides, keskkonnaalase proovivõtu ebahomogeensusest ja juhuslikest variatsioonidest. Humifitseerimisväljakud ei olnud homogeensed. Kohati oli settekihi paksuses erinevusi ning kihtide ristprofiilis oli näha, kuidas pealne kiht oli mineraliseerunud suuremal määral kui sügavamad kihid. Ristprofiilis vaadeldud erinevad settekihid vajavad edasist uurimist.



Joonis 12: Ülevaade metallide kontsentratsioonidest suhestatuna põletusjääki.

5. Kokkuvõte

Bakalaureuse töö eesmärgis oli uurida raskmetallide ärastust reoveesetest humifitseerimisväljakutel fütoremediatsiooni teel. Saadud informatsioon võimaldab hinnata fütoremediatsiooni kui potentsiaalset tehnoloogiat raskmetallide ärastamiseks reoveesetest mida saab seejärel kasutada väetisena haljastuses ja põllumajanduses leevendades reoveepuhastusprotsessidega kaasnevat sette kogunemise probleemi. Analüüsid viidi läbi leek- ja elektrotermilise aatomabsorptsioonspektrometriga Eesti Maaülikoolis.

Teostatud analüüsid viitavad raskmetallide sisalduse vähenemisele. Esimese aasta settes ja taimedes on märgatavalt kõrgem metallide kontsentratsioon kui järgnevatel aastatel. Teise ja kolmanda aasta proovid olid metallide sisalduse poolest sarnased. Selle põhjal on võimalik järeldada, et humifitseerimisväljakul toimus metallide ärastust, mis oli kõige efektiivsem esimesel aastal.

Tulemused võimaldavad anda praktilisi soovitusi humifitseerimisväljaku opereerimiseks. Esimese aasta taimestik tuleks kõrge metalli sisalduse tõttu maha niita. Järgmise niitmise võib teostada sette stabiliseerumise perioodi lõpus, mil see väljakult ära viiakse. Antud töös uuritud objekt saavutas kolme aasta jooksul seadusandluse poolt määratud raskmetallide kontsentratsioonide piirid.

Töö järgmise etapina saab uurida raskmetallide ärastuse võimalusi pärast teist või kolmandat aastat. Perioodil, mil taimed on mullast eemaldanud paremini liikuvad ning kergemini omandatavad ühendid ja bioakumulatsiooni protsess ei ole enam piisavalt tõhus metallide edasiseks ärastuseks. Teiseks omab suurt praktilist väärtust uurimus humifitseerimisväljakute metalliärastuse efektiivsuse kohta ruumalalise ühiku kohta. Taoline informatsioon võimaldaks teadlikult projekteerida väljakuid mõõtmete poolest.

6. Summary

Phytoremediation of heavy metals from sewage sludge on humification field

Reedik Sõber

The main purpose of this thesis was to investigate the removal of heavy metals from sewage sludge in humification fields through phytoremediation. The information obtained allows us to assess the validity of phytoremediation as a potential technology to remove heavy metals from sewage sludge which could then be used as a fertilizer in agriculture and thus reduce the problem of sediment accumulation due to wastewater treatment processes. The analyzes were carried out using a flame and electrothermal atomic absorption spectrometer at the Estonian University of Life Sciences.

The analyzes carried out indicate a decrease in heavy metal content. In the sediment and plants of the first year the concentration of metals is considerably higher than in the following years. The second and third year samples were similar in metal content. On this basis, it can be concluded that the removal of metals, which was most effective in the first year, took place in the humification field.

The results allow us to make practical recommendations for the operators of the humification fields. The vegetation of the first year should be cut down due to high metal content. The next mowing can be done at the end of the sediment stabilization period when stabilized sludge is removed from the field. The object studied in this work reached the limits of the heavy metal concentrations prescribed by legislation within three years.

The next step is to investigate the potential for heavy metal deallocation after the second or third year. In a period when plants have removed more mobile and easier to obtain compounds from the soil and the bioaccumulation process is no longer sufficiently effective for the further removal of metals. Secondly, a study of the efficiency of the removal of humification fields per volume unit is of great practical value. Such information would allow knowingly designing fields in terms of dimensions.

7. Kasutatud kirjandus

- [1] J. H. Duffus, "Heavy metals" a meaningless term? (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, 2002, Vol. 74, No. 5, pp. 793-807
- [2] University of Alberta Edmonton. Metals in the environment. <http://www.biology.ualberta.ca/taylor.hp/Biology381/topic-10-Large.htm> viimati alla laetud 23.05.20018.
- [3] T.J. Brown, N.E. Idoine, E.R. Raycraft, R.A. Shaw, *World Mineral Production 2012-2016*, British Geological Survey, Keyworth, Nottingham, 2018.
- [4] J.O. Duruibe, J. Egwurugwu, M.O. Ogwuegbu, Heavy metal pollution and human biotoxic effects, *Int. J. Phys. Sci.* Vol 2(5), pp 112-118, May 2007.
- [5] E.U. Iheanacho, J.C. Ndulaka, C.F. Onuh, Environmental pollution and heavy metals, *European Journal of Biotechnology and Bioscience*, Volume 5; Issue 5; September 2017; Page No. 73-78.
- [6] B. Bergbäck, K. Johansson, U. Mohlander, *Urban Metal Flows – A Case Study of Stockholm. Review and Conclusions*, *Water, Air, & Soil Pollution: Focus*, May 2001, Volume 1, Issue 3–4, pp 3–24.
- [7] U. Förstner, *Land contamination by metals: Global scope and magnitude of problem, Metal Speciation and Contamination of Soil*, Chapter: 1, Lewis Publishers, London and Tokyo, 1995, pp.1-33
- [8] M. Saleem, J. Iqbal, G. Akhter, M.H. Shah, Fractionation, bioavailability, contamination and environmental risk of heavy metals in the sediments from a freshwater reservoir, Pakistan, *J. Geochem. Explor.* 184 (2018), pp 199–208.
- [9] M.A. Barakat, New trends in removing heavy metals from industrial wastewater, *Arab. J. Chem.* 4 (2011) 361–377.
- [10] A. Mudhoo, S. Kumar, Effects of heavy metals as stress factors on anaerobic digestion processes and biogas production from biomass, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 10 (2013) 1383–1398.
- [11] P. Cantinho, M. Matos, M.A. Trancoso, M.M.C. dos Santos, Behaviour and fate of metals in urban wastewater treatment plants: a review, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 13 (2016) 359–386.
- [12] S. Babel, Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *J. Hazard. Mater.* 97 (2003) 219–243.
- [13] S. Babel, T.A. Kurniawan, Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan, *Chemosphere.* 54 (2004) 951–967.
- [14] W. Bodnar. *Bioaccumulation and Biomagnification in the marine environment.* <https://www.whalefish.org/single-post/2014/04/29/Bioaccumulation-and-Biomagnification-in-the-marine-environment> viimati uuendatud 29.04.2014.
- [15] Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. *Official Journal of the European Communities*, 22.12.2000, L 327/1.
- [16] M. Zhao, C. Zhang, G. Zeng, D. Huang, M. Cheng, Toxicity and bioaccumulation of heavy metals in *Phanerochaete chrysosporium*, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 26 (2016) 1410–1418.

- [17] K. Wang, Y. Qiao, H. Zhang, S. Yue, H. Li, X. Ji, L. Liu, Bioaccumulation of heavy metals in earthworms from field contaminated soil in a subtropical area of China, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 148 (2018) 876–883.
- [18] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological profile for Copper. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2004.
- [19] N. Oyaró, O. Juddy, E.N.M. Murago, E. Gitonga, The contents of Pb, Cu, Zn and Cd in meat in Nairobi, Kenya, *International journal of food, agriculture and environment*, 2007, Volume 5, Issue 3-4, pp 119-121.
- [20] R. Naseem, S.S. Tahir, Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent, *Water Res.* 35 (2001) 3982–3986.
- [21] D.G. Barceloux, Chromium, *J. Toxicol. Clin. Toxicol.* 37 (1999) 173–194.
- [22] L. Järup, M. Berglund, C.G. Elinder, G. Nordberg, M. Vahter, Health effects of cadmium exposure -- a review of the literature and a risk estimate, *Scand. J. Work. Environ. Health.* 24 (1998) 1–51.
- [23] E. Denkhaus, K. Salnikow, Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity, *Crit. Rev. Oncol. Hematol.* 42 (2002) 35–56.
- [24] G. Tchobanoglous, F.L. Burton, H.D. Stensel, *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, McGraw-Hill Education, 2003, pp 1-1819.
- [25] U. Dessau, *Sewage sludge management in Germany*, Umweltbundesamt (UBA), Germany, 2013, pp 1-100.
- [26] B. Hultman, *Trends in sludge handling*, Div. of Water Resources Engineering, Royal Institute of Technology (KTH), 1999.
- [27] D. Fytili, A. Zabaniotou, Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12, 116-140, 2008.
- [28] Keskkonnaministri määrus nr 24, “ Reoveesetest toote valmistamise nõuded”, hetkel kehtiv.
- [29] Council Directive 86/278/EEC of 12 June 1986 on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture, *Official Journal L* 181, 04.07.1986, pp 06 - 12.
- [30] L. Sorme, R. Lagerkvist, Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm, *Sci. Total Environ.* 298 (2002) 131–145.
- [31] IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997).
- [32] F. Pagnanelli, S. Mainelli, L. Bornoroni, D. Dionisi, L. Toro, Mechanisms of heavy-metal removal by activated sludge, *Chemosphere.* 75 (2009) 1028–1034.
- [33] N.F. Gray, *Water Technology (Third Edition)*, Chapter 20 - Physico-chemical Treatment Processes, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2010: pp. 605–644.
- [34] F. Fu, Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 407–418.
- [35] T. Knapp, D. Tucker, Side-by-Side Pilot Testing of Two Disk Filter Manufacturers at the City of Merced Wastewater Treatment Plant, *Water Environment Federation*, 2006.
- [36] N.K. Srivastava, C.B. Majumder, Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater, *J. Hazard. Mater.* 151 (2008) 1–8.
- [37] B.S. Lin, Kinetics and mechanisms of adsorption of heavy metal ions on activated carbon, *Texas Tech University*, 1979.

- [38] Eesti Keskkonnauuringute Keskus, "Reoveesette töötlemise strateegia väljatöötamine, sh ohutu taaskasutamise tagamine järelevalve tõhustamise, keemiliste- ja bioloogiliste indikaatornäitajate rakendamise ning kvaliteedi süsteemide juurutamise abil II etapp," 2010
- [39] H. Pabsch, *Batch Humification of Sewage Sludge in Grass Beds*, Cuvillier Verlag, 2004.
- [40] B.V. Tangahu, S.R. Sheikh Abdullah, H. Basri, M. Idris, N. Anuar, M. Mukhlisin, A Review on Heavy Metals (As, Pb, and Hg) Uptake by Plants through Phytoremediation, *Int. J. Chem. Eng.* (2011) 1–31.
- [41] Keskkonnaministri määrus nr 78, "Reoveesette põllumajanduses, haljastuses ja rekultiveerimisel kasutamise nõuded," hetkel kehtiv.
- [42] M.G. Healy, P.C. Ryan, O. Fenton, D.P. Peyton, D.P. Wall, L. Morrison, Bioaccumulation of metals in ryegrass (*Lolium perenne* L.) following the application of lime stabilised, thermally dried and anaerobically digested sewage sludge, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 130 (2016) 303–309.
- [43] T.G. Reichenauer, J.J. Germida, *Phytoremediation of Organic Contaminants in Soil and Groundwater*, *ChemSusChem* (2008), Volume 1, Issue 8-9, 708-717.
- [44] T.V. Nedelkoska, P.M. Doran, Characteristics of heavy metal uptake by plant species with potential for phytoremediation and phytomining, *Minerals Eng.*, Vol 13, No. 5, pp. 549-561, 2000.
- [45] S. Dasgupta, P. S. Satvat, A. B. Mahinrakar, Ability of *Cicer arietinum* (L.) for bioremoval of lead and chromium from soil, *IJTES*, Vol. 2, No. 3, pp. 338-41, 2011
- [46] T. Tiecher, C.A. Ceretta, P.A.A. Ferreira, C.A. Lourenzi, E. Giroto, F.T. Nicoloso, H.H. Soriani, L. De Conti, T. Mimmo, S. Cesco, G. Brunetto, The potencial of *Zea mays* L. in remediating copper and zinc contaminated soils for grapevine production *Geoderma*, 262, 52-61, 2016
- [47] D.A. Skoog, J.J. Leary, *Principles of Instrumental Analysis*, Fourth Edition, in: *Princ. Instrum. Anal. Fourth Ed.*, Saunders College Publishing, 1992.

8. Lisad

Lisa 1: Üldparameetrite tulemused.

		Reoveesete (Kevad, aastat)				Reoveesete (Sügis, aastat)		
		0	1	2	3	1	2	3
Kuivaine	g/kg _{proov}	37 (± 2)	166 (± 1)	270 (± 41)	320 (± 22)	180 (± 17)	222 (± 10)	310 (± 44)
Põletusjäät	g/kg _{kuivaine}	8 (± 1,6)	41 (± 4,8)	140 (± 0)	172 (± 10)	51,8 (± 3,9)	88 (± 11)	146 (± 22)
KHT	g/kg _{kuivaine}	1166 (± 2)	1070 (± 65)	630 (± 200)	520 (± 80)	950 (± 130)	840 (± 11)	670 (± 31)
P	g/kg _{kuivaine}	16 (± 0,6)	17,9 (± 2,0)	13,1 (± 1,5)	16,9 (± 1,5)	22,6 (± 1,8)	23,39 (± 0,04)	17,5 (± 0,8)
N	g/kg _{kuivaine}	72 (± 15)	61 (± 13)	31 (± 5)	25 (± 2)	46,8 (± 1,3)	37,1 (± 4,4)	25,9 (± 1,7)
		Raihein (aastat)						
		1	2	3				
Cu	mg/kg _{kuivaine}	53,5 (± 4,8)	26,2 (± 1,7)	24,4 (± 1,6)				
Zn	mg/kg _{kuivaine}	294 (± 31)	135 (± 10)	155 (± 8)				
Ni	mg/kg _{kuivaine}	11,43 (± 0,87)	4,43 (± 0,48)	5,30 (± 0,51)				
Cr	mg/kg _{kuivaine}	10,72 (± 0,75)	4,63 (± 0,42)	3,03 (± 0,69)				
Cd	mg/kg _{kuivaine}	0,502 (± 0,088)	0,266 (± 0,015)	0,245 (± 0,082)				
Pb	mg/kg _{kuivaine}	4,77 (± 0,72)	1,96 (± 0,32)	1,08 (± 0,15)				

Lisa 2: Metallianalüüside tulemused.

		Reoveesete (Kevad, aastat)				Reoveesete (Sügis, aastat)		
		0	1	2	3	1	2	3
Cu	mg/kg _{kuivaine}	212,2 (± 6,5)	227,5 (± 1,7)	151,3 (± 3,0)	144,3 (± 0,8)	259,5 (± 0,6)	219,2 (± 6,1)	268,5 (± 6,9)
Zn	mg/kg _{kuivaine}	865,1 (± 21,0)	859,3 (± 7,3)	513,1 (± 4,1)	454,9 (± 6,2)	1009 (± 7)	809 (± 35)	1045 (± 13)
Ni	mg/kg _{kuivaine}	10,64 (± 0,46)	17,50 (± 0,44)	10,96 (± 0,36)	10,94 (± 0,36)	21,4 (± 3,2)	18,3 (± 3,3)	19,8 (± 0,6)
Cr	mg/kg _{kuivaine}	33,7 (± 4,7)	27,8 (± 2,0)	27,3 (± 0,9)	28,2 (± 1,5)	39,7 (± 6,2)	18,2 (± 2,2)	18,1 (± 1,8)
Cd	mg/kg _{kuivaine}	2,39 (± 0,08)	2,03 (± 0,17)	1,11 (± 0,04)	1,05 (± 0,05)	2,32 (± 0,11)	1,98 (± 0,19)	2,32 (± 0,20)
Pb	mg/kg _{kuivaine}	13,32 (± 0,87)	12,82 (± 0,92)	11,35 (± 0,61)	11,7 (± 1,1)	14,8 (± 1,0)	17,9 (± 1,1)	20,7 (± 0,6)
Cu	mg/kg _p	13260 (± 670)	12700 (± 1400)	11600 (± 1300)	8540 (± 760)	11480 (± 910)	12530 (± 350)	11480 (± 590)
Zn	mg/kg _p	54100 (± 2500)	48000 (± 5400)	39200 (± 4500)	26900 (± 2400)	44600 (± 3600)	46200 (± 2000)	44600 (± 2100)
Ni	mg/kg _p	665 (± 39)	980 (± 110)	840 (± 100)	647 (± 61)	950 (± 160)	1050 (± 190)	847 (± 45)
Cr	mg/kg _p	2110 (± 310)	1560 (± 210)	2090 (± 250)	1670 (± 170)	1760 (± 310)	1040 (± 130)	773 (± 84)
Cd	mg/kg _p	149 (± 8)	113 (± 16)	85 (± 10)	62 (± 6)	86 (± 8)	113 (± 11)	99 (± 10)
Pb	mg/kg _p	833 (± 64)	716 (± 95)	870 (± 110)	694 (± 90)	656 (± 68)	1023 (± 63)	887 (± 47)
Cu	mg/g _{pöletusjäät}	26,5 (± 5,4)	5,55 (± 0,65)	1,08 (± 0,02)	0,84 (± 0,05)	4,99 (± 0,38)	2,49 (± 0,32)	1,88 (± 0,29)
Zn	mg/g _{pöletusjäät}	108 (± 22)	21,0 (± 2,5)	3,67 (± 0,03)	2,64 (± 0,16)	19,4 (± 1,5)	9,2 (± 1,2)	7,3 (± 1,1)
Ni	mg/g _{pöletusjäät}	1,33 (± 0,27)	0,43 (± 0,05)	0,078 (± 0,003)	0,064 (± 0,004)	0,411 (± 0,069)	0,208 (± 0,046)	0,139 (± 0,021)
Cr	mg/g _{pöletusjäät}	4,2 (± 1,0)	0,68 (± 0,09)	0,20 (± 0,01)	0,16 (± 0,01)	0,76 (± 0,13)	0,21 (± 0,04)	0,13 (± 0,02)
Cd	mg/g _{pöletusjäät}	0,298 (± 0,061)	0,049 (± 0,007)	0,0079 (± 0,0002)	0,0061 (± 0,0005)	0,037 (± 0,003)	0,022 (± 0,004)	0,016 (± 0,003)
Pb	mg/g _{pöletusjäät}	1,67 (± 0,35)	0,31 (± 0,04)	0,081 (± 0,004)	0,068 (± 0,007)	0,285 (± 0,029)	0,204 (± 0,028)	0,145 (± 0,022)
		Raihein (aastat)						
		1	2	3				
Cu	mg/kg _{kuivaine}	53,5 (± 4,8)	26,2 (± 1,7)	24,4 (± 1,6)				
Zn	mg/kg _{kuivaine}	294 (± 31)	135 (± 10)	155 (± 8)				
Ni	mg/kg _{kuivaine}	11,43 (± 0,87)	4,43 (± 0,48)	5,30 (± 0,51)				
Cr	mg/kg _{kuivaine}	10,72 (± 0,75)	4,63 (± 0,42)	3,03 (± 0,69)				
Cd	mg/kg _{kuivaine}	0,502 (± 0,088)	0,266 (± 0,015)	0,245 (± 0,082)				
Pb	mg/kg _{kuivaine}	4,77 (± 0,72)	1,96 (± 0,32)	1,08 (± 0,15)				
Cu	mg/kg _p	5820 (± 750)	4430 (± 300)	4120 (± 310)				
Zn	mg/kg _p	32000 (± 4500)	22900 (± 1700)	26200 (± 1700)				
Ni	mg/kg _p	1240 (± 150)	748 (± 82)	896 (± 92)				
Cr	mg/kg _p	1170 (± 130)	784 (± 72)	510 (± 120)				
Cd	mg/kg _p	55 (± 11)	45 (± 2)	41 (± 14)				
Pb	mg/kg _p	519 (± 92)	331 (± 54)	183 (± 26)				
Cu	mg/g _{pöletusjäät}	0,458 (± 0,052)	0,232 (± 0,021)	0,246 (± 0,019)				
Zn	mg/g _{pöletusjäät}	2,52 (± 0,32)	1,20 (± 0,12)	1,56 (± 0,10)				
Ni	mg/g _{pöletusjäät}	0,098 (± 0,010)	0,0392 (± 0,005)	0,053 (± 0,006)				
Cr	mg/g _{pöletusjäät}	0,092 (± 0,009)	0,041 (± 0,005)	0,031 (± 0,007)				
Cd	mg/g _{pöletusjäät}	0,0043 (± 0,0008)	0,0024 (± 0,0002)	0,0025 (± 0,0008)				
Pb	mg/g _{pöletusjäät}	0,041 (± 0,007)	0,017 (± 0,003)	0,011 (± 0,002)				

Tänuavaldus

Töö autor avaldab lugupidamist ja tänu enda juhendajale Markus Raudkivile (MSc) kes aitas kaasa antud bakalaureusetöö valmimisele kõigi teadmistega.

Lisaks tänatakse Kaja Orupõldu (PhD) Aatomabsorbtsioonspektromeetri kasutamise juhendamise eest ning Anne Paaverit (MSc) ja Christina Mürki (MSc) töös kasutatud meetodikate tutvustamise ja juhendamise eest.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Reedik Sõber

annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

„Raskmetallide fütoremediatsiooni rakendamine reoveesette humifitseerimisväljakul“,

mille juhendaja on MSc Markus Raudkivi,

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 **30.05.2018** 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, **24.05.2018**