

Tartu Ülikool
Bioloogia-Geograafiateaduskond
Geograafia instituut

Kaido Soosaar

RASKMETALLID HUNDINUIATAIMEDES

magistritöö keskkonnatehnoloogias

Juhendaja: prof. Ülo Mander

Tartu 2006

SISUKORD

1. SISSEJUHATUS	4
2. HUNDINUIA BIOLOOGIA	6
2.1 <i>Typha latifolia</i> – laialeheline hundinui	6
2.2 <i>Typha angustifolia</i> – ahtaleheline hundinui	7
3. MÄRGALADE PUHASTUSVÕIME	8
3.1 Raskmetallide ärastamise mehhanismid	9
3.1.1 Settimine ja flokulatsioon	9
3.1.2 Adsorptsioon	10
3.1.3 Sadestumine	10
3.1.4 Sadestumine koos teiste ühenditega	11
3.1.5 Katioon- ja anioonvahetus	11
3.1.6 Komplekseerumine	12
3.1.7 Oksüdeerimine-redutseerimine	13
3.1.8 Raskmetallide omastamine märgalataimede ning mikroorganismide poolt	14
4. MATERJAL JA METOODIKA	18
4.1 Uurimisalade iseloomustus	18
4.1.1 Täna silma poollooduslik märgala	18
4.1.2 Häädemeeste tehismärgala	19
4.1.3 Põltsamaa avaveeline tehismärgala	20
4.1.4 Väli- ja kameraaltööde metoodika	21
4.2 Andmete statistiline analüüs	22
5. TULEMUSED JA ARUTELU	24

5.1	Kaadmiiumi-, vase-, plii- ja tsingisisaldused hundinuias	24
5.2	Kaadmiiumi-, vase-, plii- ja tsingivaru märgalades	29
5.3	Metallide kontsentratsioonide ja taimefraktsioonide vahelised seosed.....	32
5.4	Märgalade keskmiste mitmene võrdlemine	35
5.5	Raskmetallide taimede poolt omastamise ruumilised erinevused märgalades.....	38
6.	JÄRELDUSED JA KOKKUVÕTE.....	41
7.	TÄNUAVALDUSED	44
	Summary	45
	KASUTATUD KIRJANDUS.....	47
	LISAD.....	52
	Lisa 1. Uurimisalade fotod	53
	Lisa 2. Raskmetallide kontsentratsioonid (mg kg ⁻¹) Tänassilma poollooduslikus märgalas	55
	Lisa 3. Raskmetallide kontsentratsioonid (mg kg ⁻¹) Häädemeeste tehismärgalas	56
	Lisa 4. Raskmetallide kontsentratsioonid (mg kg ⁻¹) Põltsamaa avaveelises märgalas	57
	Lisa 5. Spearmani astakorrelatsioonikordajad 2002. aastal	58
	Lisa 6. Spearmani astakorrelatsioonikordajad 2003. aastal	59
	Lisa 7. Kruskal-Wallise dispersioonanalüüs 2002. aasta raskmetallisisaldustest	60
	Lisa 8. Kruskal-Wallise dispersioonanalüüs 2003. aasta raskmetallisisaldustest	62
	Lisa 9. Mann-Whitney U-Test.....	64

1. SISSEJUHATUS

Looduslikud ja tehismärgalad on levinud üle maailma. Neid kasutatakse reovee puhastamiseks, kuna nad on efektiivsed ja samas odavamad kui konventsionaalsed heitveepuhastussüsteemid (Mander *et al.*, 2001), samuti on nad sobilikud nii eramaja juurde kui ka tööstuspiirkonda. Märgalaid kasutatakse nt lämmastiku-, fosforiühendite, süsiniku, orgaanika, bakterite, raskmetallide jne eemaldamiseks.

Raskmetallid on metallid, mille tihedus on üle 5 g cm^{-3} (Nies, 1999). Sellised elemendid on näiteks vask, kaadmium, plii, seleen, arseen, hõbe, tsink, kroom jne. Samuti loetakse raskmetallideks lantanoide ja aktinoide. Kõiki neid metalle ja metalliühendid satub keskkonda nii looduslikest kui ka inimtegevusega seotud protsessidest. Neid sisaldub kanalisatsioonivees ja teede äravoolus, samuti võivad nad emiteeruda keskkonda läbi jõgede-kallaste erosiooni jne (Bahlsberg-Pählsson, 1989).

Mõned raskmetallid on keskkonnas kahjutud ja on taimedele ning organismidele vajalikud mikroelemendid, samas mõned mitte, kuid alates teatud kontsentratsioonist muutuvad nad kõik toksiliseks. Näiteks kõrgetes kontsentratsioonides võivad metallid toimida ökosüsteemides ökoloogiliste mürkidena. Samuti metallisisalduste suurenemisel pinnavees võivad põhjustada inimestel tõsiseid tervisekahjustusi (Vardanyan, Ingole, 2006)

Raskmetallide eemaldamise viisid on väga keerulised ning kõik protsessid on üksteisega tihedalt seotud (Dunbabin, Browmer, 1992). See, mis protsess täpselt toimub, ei ole üheselt määratav, uurimata teiste protsesside koosmõju ja eripära. Kõike seda on hakatud intensiivsemalt uurima alles viimastel aastakümnetel. Samuti on hiljuti hakatud uurima taimede osa reovee puhastamisel raskmetallidest, mistõttu on informatsiooni taimede ning raskmetallide koosmõju kohta vähe (Obarska-Pempkowiak, 2000). Taimede kohastumised metallidele on erinevad, samuti on

mõned taimed tolerantsemad raskmetallide suhtes kui teised. Märgalades kasvavaid taimeliike on mitmeid.

Kõige sagedamini kasutatakse tehismärgalades pilliroogu (*Phragmites australis*), järvkaislat (*Schoenoplectus lacustris*) ning laia- ning ahtalehelist hundinuiat (*Typha latifolia* ja *Typha angustifolia*) (Kadlec, Knight, 1996).

Raskmetallide kontsentratsioon ei ole majapidamis- ega olmereovees eriti kõrge, kuid metallid akumulereuvad setetesse ja samuti taimedesse. Raskmetallide kontsentratsioonid muutuvad tähtsaks, kui tekib vajadus märgalades kasvavaid taimi ja setteid komposteerida (Vymazal, 2003).

Antud magistritöö eesmärk on selgitada raskmetallide eemaldamise võimalusi poollooduslikest ja avaveelistest taimestatud tehismärgaladest. Põhirõhk on pandud laialehelise hundinuiat poolt raskmetallide (vask, plii, tsink ja kaadmium) omastamise kvantifitseerimisele ja analüüsimisele.

Uurimustöös kasutatavad andmed on saadud Tánassilma poollooduslikult tehismärgalalt, Põltsamaa avaveeliselt tehismärgalalt ja Häädemeeeste tehismärgalalt 2002. ja 2003.aasta sügisel kogutud hundinuiat proovidest. Raskmetallid pärinevad kõikidel juhtudel eelkõige märgala läheduses paiknevate asulate-linnade reoveest.

Laboratoorsed analüüsid teostati AS Tartu Keskkonnauuringud laborites.

2. HUNDINUIA BIOLOOGIA

Hundinui (*Typha spp.*) kuulub hundinuia (*Typha*) taimede perekonda ning see on ainus perekond, mis kuulub hundinuialiste (*Typhaceae*) sugukonda. Samas on ta pandanilaadsete (*Pandanales*) seltsist ja katteseemnetaimeliste (*ANGIOSPERMAE*) hõimkonnast. Hundinui on ühekojaline soo- ja kaldataim, millel on roomav maa-alune risoom. Tema vars on sõlmedeta. Õied on ruljate tõlvikutena. Tõlvikute ülemine osa on harilikult isasõitega, alumine emasõitega. Isasõied on tal 3 tolmukaga ja emasõied ühe emakaga. Õiekatte asemel on hundinui al karvad. Tema vili on pähklitaoline ja külgejääva emakakaelaga (Vaga, Varep, 1966). Ta võib kasvada kuni 3 m kõrguseks (<http://www.search.eb.com/eb/article?eu=75939>).

Hundinui on globaalse levikuga taim, mis võib kasvada nii jahedates kui külmades piirkondades, nii lõuna- kui ka põhjapoolkeral. Kogu maakeral on hundinuia liike ca 16 (Kim *et al.*, 2002; <http://www.search.eb.com/eb/article?eu=75939>). Eestis on domineerivad kaks liiki – laialehine hundinui (*T. latifolia* L.) ja ahtalehine hundinui (*T. angustifolia* L.), milledest viimane on vähem levinud.

2.1 *Typha latifolia* – laialeheline hundinui

Laialehelise hundinuia (joonis 1) lehed on lai-lineaarsed, 1-2 cm laiad ja sinakasrohelist. Tõlvikus on enamasti isas- ja emasõitega osad kokku puutuvad. Emasõied on kattesoomusteta ja tumepruuni suudmega. Tõlviku emaosaga on valmides tumepruun, jäme, ruljas, kuni 2,5 cm lai ja 30 cm pikk. Laialehisel hundinui al puutuvad õisiku isas- ja emasosa omavahel kokku, ahtalehisel hundinui al on nende vahel 3-5 cm pikkune vars. Laialehelist hundinuia võib leida nii järvede, jõgede, tiikide kaldaosast kui ka soodest, kraavidest, turbaaukudest ja roostikest (Vaga, Varep, 1966).

2.2 *Typha angustifolia* – ahtaleheline hundinui

Ahtalehelise hundinui lehed on kitsaslineaarsed, 4-6 mm laiad ja renjad. Tõlvikus on enamasti isas- ja emasõitega osa teineteisest 3-5 cm kaugusel. Emasõied on kattesoomustega. Emakasuue on punakaspruuni värvusega. Tõlviku emaosaga on kitsas, mitte jämedam kui 21,5 cm. Kasvab järvede kaldaosades, kraavides ja tiikides (Vaga, Varep, 1966).



Joonis 1. Laialeheline hundinui Tännassilma poollooduslikul märgalal 2003. aasta suvel

3. MÄRGALADE PUHASTUSVÕIME

Mitmed uurimused on näidanud, et nii tehis- kui looduslikud märgalad puhastavad raskmetalle sisaldavat reovett. Samas erinevate ühendite sidumist ja transformatsiooni märgalades on hakatud uurima alles viimastel aastakümnetel (Eger, 1994; Martin, Johnson, 1995; Mungur *et al.*, 1997; Lim *et al.*, 2003).

Raskmetallide eemaldamise põhilised protsessid võivad olla nii bioloogilised, füüsikalised, keemilised kui ka biokeemilised. Samuti võivad need protsessid toimuda kõigis neljas märgala komponendis: nii vees, biootas (elustik), aluspinnases kui ka hõljuvaines (Matagi, 1998).

Märgalas esineb mitmesuguseid aineid – polüligande (nt. fulvo-, humiin- ja parkhapet), amorfseid metall-oksühüdrosiide, savi, hõljuvaineid, makromolekule jne (Luoma, Bryan, 1981). Nende ainete ja osakeste kaasabil toimub raskmetallide ärastamine reoveest mitmel erineval viisil. Näiteks üks efektiivne puhastusprotsess on sadestumine, mille tulemusel viiakse veest raskemad osakesed koos lahustunud raskmetallidega setetesse. Viimane sõltub omakorda adsorptsioonist, millega seotakse metall huumuse- või saviosakestega. Samas biootas toimuvad bioloogilised muutused nagu näiteks mikroorganismide assimilatsioon ja metabolism ning samuti metallide omastamine taimede poolt (Matagi, 1998).

Raskmetallide füüsikalise-keemilised protsessid märgalades sõltuvad eelkõige metalli ja märgala iseloomust ning eripärast. See, millises koguses raskmetalliioone reoveest eemaldatakse, on tingitud settimise, adsorptsiooni, sadestumise, ioonvahetuse, komplekseerumise, mikroobse aktiivsuse ja taimede omastamise koosmõjust. Raske on kindlaks teha, milline protsess täpselt toimub, kuna need protsessid on üksteisest sõltuvad. See teeb omakorda metalli eemaldamise märgalas väga keeruliseks (Dunbabin, Browmer, 1992). Lisaks sellele on protsessi toimumine tingitud sette

koostisest (mis koguses ja mis tüüpi savi, mineraale, oksiide või orgaanilisi materjale on settes), sette pH-st, redoks-potentsiaalid ja taime genotüübist (Matagi, 1998).

3.1 Raskmetallide ärastamise mehhanismid

3.1.1 Settimine ja flokulatsioon

Settimine on sõltuv osakeste omadustest kui ka märgala hüdroloogilisest iseärasusest. Rahulikus vees settivad põhja need osad, mis on veest tihedamad. Samas mineraalsed saviosakesed, mis on väga väikesed, kerged ja vähem tihedamad kui vesi, kleepuvad omavahel elektrostaatiliste jõudude toimel kokku ning alles seejärel settivad. Savi- ja orgaaniliste mineraalide osakesed, millel on pindmine elektronlaeng, settivad üldiselt kiiremini kui teised osakesed (Håkanson, Jansson, 1983).

Helvestumine ehk flokulatsioon võib intensiivistuda märgalades tänu suurenenud pH-le, turbulentsile, hõljuvate osakeste kontsentratsioonile, ioonsele tugevusele ja kõrgele vetikate kontsentratsioonile. Samas väikesed osad flokuleeruvad palju kergemini kui suuremad, tingimusel, et on kõrge pH, madal turbulents ja osakeste kõrged kontsentratsioonid. Tekkinud helbed võivad adsorbeeruda omakorda mitut tüüpi hõljuvate osakestega, kaasa arvatud raskmetallidega (Matagi, 1998).

Veekogudes saab settimist iseloomustada aastase juurdekasvuga (cm a^{-1}) või massiakumulatsiooniga ($\text{g m}^{-3} \text{a}^{-1}$). Märgalade juurdekasvu määrad võivad varieeruda nullist, kus ei toimugi settimist, kuni settimiseni enam kui 1,5 cm aastas. Massikasvu määrad võivad ületada $5000 \text{ g m}^{-3} \text{a}^{-1}$, mis on mõõdetud üleujutatud märgaladelt ja märgaladel, kuhu suubub äravool põllumajanduslikelt kõlvikutelt (Dunbabin, Browner, 1992).

Settimine ei ole üheselt toimuv füüsikaline protsess. Teised protsessid, nagu sadestumine, sadestumine koos teiste mineraalidega või komplekseerumine, peavad olema toimunud varem. Tegemist on füüsikalise protsessiga, mis toimub alles pärast raskmetallide ja muude osakeste vahelist koondumist üheks tervikuks, piisavalt suureks, et vajuda põhja. Põhjavajumisega on raskmetallid kõrvaldatud reoveest ja “kinni püütud” märgala settesse (Matagi, 1998).

3.1.2 Adsorptsioon

Pärast settimist on raskmetallid setetes adsorbeerunud savile ja orgaanilisele materjalile elektrostaatiliste jõududega (Patrick *et al.*, 1990). Metallid, mis on adsorbeerunud huumuse- või saviosakestele, säilivad metalliioonidena. Kogu protsess ise sõltub paljudest faktoritest. Siia alla kuuluvad näiteks metalli omadused (valentsolek, aatommass), füüsikaline-keemiline keskkond (nt pH), adsorbendi iseloom ja teiste metallide kontsentratsioon ning lahustuva ligandi olemasolu (Alloway, 1990).

Saviosakeste ja teiste adsorbentide selektiivsus kahevalentsetele metallidele toimub üldiselt järgmises järjekorras: $Pb > Cu > Zn > Ni > Cd$. Turbas on see järjekord $Pb > Cu > Cd = Zn > Ca$. Üldiselt adsorbeeruvad kõige tugevamini Pb ja Cu ning kõige nõrgemalt Zn ning Cd. Selline järjestus viitab sellele, et viimati nimetatud metallid on labiilsemad ja kergemini organismide poolt omastatavad. Üle 50% märgalas olevatest raskmetallidest saab adsorbeerida osakestele ja niimoodi eemaldada nad veest setetena (Alloway, 1990).

3.1.3 Sadestumine

Sadestumine on üks põhilistest mehhanismidest, mille abil metallid ärastatakse veest ja deponeeritakse setetesse. Antud protsess sõltub sademe lahustuvuse koefitsiendist K_{sp} , märgala pH-st ja metallikontsentratsioonist. Kui kationide ja anioonide kontsentratsioonid on reovees sellised, et saaduse K_{sp} suureneb, siis hakkab toimuma sadestumine (Matagi, 1998).

Redutseerivates tingimustes karbonaadid, hüdroksiidid ja metallisulfiidid sadestuvad, kusjuures sadestumise intensiivsus sõltub samuti pH väärtusest. Sulfiidide puhul on spetsiifiline see, et nad on lahustumatud neutraalse pH juures ning akumulatsioonid pühja. Karbonaatide puhul on lahustuvus seotud CO_2 osarõhuga. Näiteks CO_2 olemasolu võib mitu korda suurendada $PbCO_2$ lahustuvust (Matagi, 1998).

3.1.4 Sadestumine koos teiste ühenditega

Sadestumine koos teiste mineraalidega, kaasa arvatud Fe-, Al- ja Mn-oksiididega, on tähtsamaid adsorptsiooni mehhanisme märgalades. Cu, Mn, Mo, Ni, V ja Zn sadestuvad koos Fe-oksiidiga, samal ajal kui Co, Fe, Ni, Pb ja Zn sadestuvad koos Mn-oksiidiga (Matagi, 1998; Sposito, 1983; tabel 1).

Sarnaselt teiste protsessidega on sadestumisel koos teiste ühenditega oluline veekogu pH. Näiteks redutseerivates tingimustes moodustub püriit (FeS_2), kui sulfaation taandatakse sulfiidiks. Püriidi redutseerumine põhjustab omakorda märgalades happelisust, mis kutsub esile raskmetallide tagasimineku lahusesse. Kuna redutseerivad tingimused põhjustavad Mn- ja Fe-oksiidide lahustumist, hakkab ka paljude teiste setetes olevate elementide kontsentratsioon tõusma (Matagi, 1998).

Tabel 1. Raskmetallide eelistatud sadestumine koos mineraalidega on iseloomustatav järgmise skeemi alusel (Sposito, 1983)

Fe-oksiidid:	V, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo
Mn-oksiidid	Fe, Co, Ni, Zn, Pb
Ca-karbonaadid	V, Mo, Fe, Ni, Co, Cd
Savimineraalid:	V, Ni, Co, Cr, Zn, Gu, Pb, T, Mn, Fe

Raskmetallide sadestumine koos karbonaatidega (peamiselt CaCO_3) on väga tähtis märgalades, kuhu voolavad lubjarohked kaevandusveed. Seal võib toimuda Cd kemosorptsioon, kus kaadmium asendab kaltsiidikristallis kaltsiumi (Matagi, 1998).

3.1.5 Kation- ja anioonvahetus

Ained esinevad vees lahustunud kujul või hõljuvate osakestena. Lahustunud ained esinevad lahuses kas positiivse laenguga kationidena või negatiivse laenguga anioonidena. Looduslikus sügavas põhjavees, pärast pinnases ja kivimites infiltreerumist, on domineerivamad katioonid – Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ ja anioonid – HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- . Ioonvahetus toimub erilaenguliste ionide vahel, tasakaalustades sette kolloidosakeste pinnalaengut ja vees olevaid ioone.

Kolloidosakeste negatiivsed laengud setetes põhjustavad katioonvahetuse, kus vesinikioonid vahetuvad metalliioonidega. Katioonvahetajate osakaalu sette koostisosades iseloomustatakse katiooni vahetusmahtuvuse (ingl k *cation exchange capacity* – CEC) mõistega ja väljendatakse $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$. CEC on kõrgem sette orgaanilistel osakestel kui sette kolloidosakestel, seetõttu on orgaanilisel ainel väga tähtis osa adsorptsiooni reaktsioonides, isegi kui teda on vähem (1-10%) kui saviosakesi (80%) (Alloway, 1990; Matagi, 1998; tabel 2).

Tabel 2. Raskmetallide asendamise järjekord vastavalt sette koostisele on järgmine (Alloway, 1990).

Montmorilloniitne savi:	Ca>Pb>Cu>Mg>Cd>Zn
Ferrohüdroksiid:	Pb>Cu>Zn>Ni>Cd>Co>Mg
Turvas:	Pb>Cu>Cd>=Zn>Ca

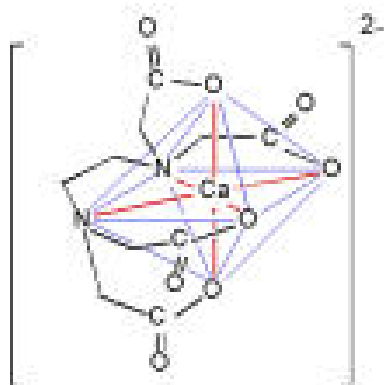
Anioonvahetus toimub, kui anioonid on seotud positiivse laenguga settekolloididega. Peamisteks anioonvahetuse kohtadeks ehk positiivse laenguga settekolloidideks on Fe- ja Al-hüdroksiidid (Matagi, 1998).

3.1.6 Komplekseerumine

Komplekseerumine on reaktsioon, mille abil metalliioonid asendavad ühte või enamat veemolekuli kelaatkompleksis. Kelaatkompleksi moodustab ligand koos tsentraalse aatomiga, milleks tavaliselt on metalliioon. Sellised reaktsioonid on raskmetalliiooni spetsiatsiooni (valentsimuutuse) regulaatorid, mis omakorda mõjutab metalli reaktiivsust ja toksilisust (Brezonik, 1994). Kompleks on seda püsivam, mida suurem on metalliiooni laeng. Näiteks Al^{3+} on seotud tugevamini kelaadimoodustaja külge kui K^+ , sest alumiiniumil on tugevam positiivne laeng (Nei, Koorits, 1998; <http://www.cs.ut.ee/~lauriesk/reostus.htm>).

Komplekseerumine muudab muidu vees lahustumatud ained liikuvateks, mistõttu saavad need ained nüüd siseneda bioloogilisse aineringsesse ning akumuleeruda, koguneda taimedesse ja organismidesse (Nei, Koorits, 1998;).

Setetesse kinni püütud raskmetallid satuvad vette just tänu kompleksimoodustajatele. Näiteks EDTA (naatrium-elueendiamiintetraatsetaat; joonis 2) suurendab radioaktiivse Co liikuvust temaga kelateerudes ning NTA (naatrium-nitriilotriatsetaat) kisub põhjamudast plii-ioonid lahti (Nei, Koorits, 1998; <http://www.cs.ut.ee/~lauriesk/reostus.htm>).



Joonis 2. Naatrium-elueendiamiintetraatsetaat EDTA
(<http://www.cs.ut.ee/~lauriesk/reostus.htm>)

Kelaatkompleksid ise ei ole mürgised, isegi siis mitte, kui nende külge seotakse toksiline raskmetall. Seepärast lisatakse kelaadimoodustajaid laborites taimede kasvukeskkonda – need seovad seal olevad mürgised raskmetallid, mis võiksid taimede kasvule negatiivselt mõjuda (<http://www.cs.ut.ee/~lauriesk/reostus.htm>).

3.1.7 Oksüdeerimine-redutseerimine

Raskmetallide redoksolek on oluline olekuparameeter, kuna see võib mõjutada toksilisust, adsorbaadi (aine, mis koguneb adsorbendi pinnale) iseloomu ja metallide transporti. Redoksolek sõltub sellest, kas keskkonnas valitsevad oksilised või anoksilised tingimused (Florence *et al.*, 1983).

Redutseerivates tingimustes võib näiteks moodustuda püriit (FeS₂), kui sulfaatioon taandatakse sulfiidiks. Püriidi tekkimine põhjustab märgalades happelisust, mis kutsub omakorda esile raskmetallide tagasimineku lahusesse. Kuna redutseerivad tingimused põhjustavad ka Mn- ja Fe-oksiidide lahustumist, hakkab samuti paljude teiste setetes olevate elementide kontsentratsioon tõusma (Matagi, 1998).

Mõned bakterid (nt. *Thiobacillus*) katalüüsivad väävli oksüdeerumist. Näiteks saastumise tekkimisel metallikaevanduste juures, võib tekkida olukord, kus bakter oksüdeerib metalli mineraale (CuFes_2 , PbS , ZnS jne) ning vabastab sellega metalliioone Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ja Cd^{2+} . Orgaaniliste saasteainete oksüdeerumine toimub ensüüm oksügenaasi toimel, mida eritavad mikroorganismid (Moffet, Zika, 1987).

3.1.8 Raskmetallide omastamine märgalataimede ning mikroorganismide poolt

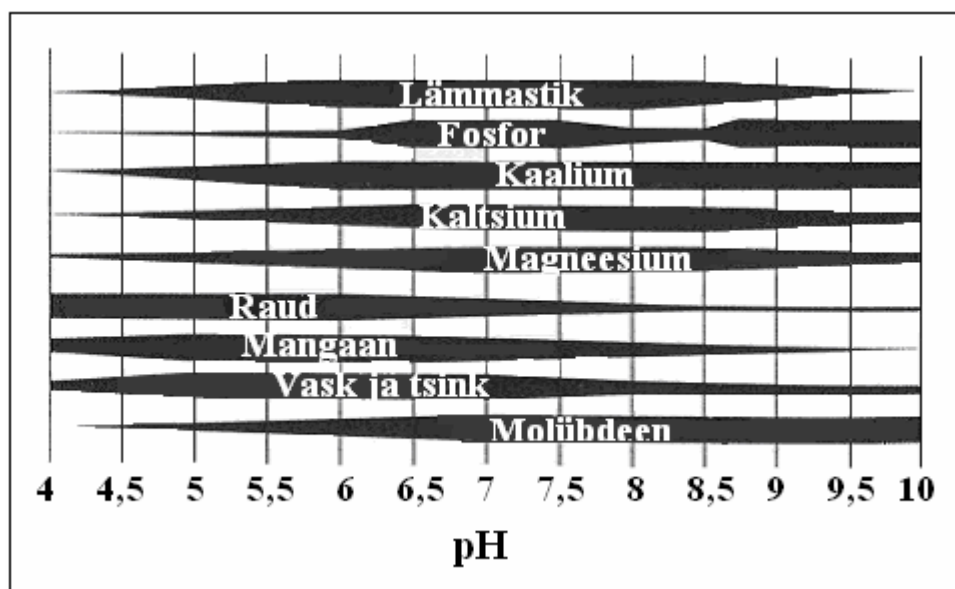
Viimasel aastakümnel on taimed võetud kasutusele reovee puhastajatena. Mitchell ja Karathanasis (1995) kasutasid oma uurimuses kõrkjat (*Scirpus validus*), Yet *et al.* (1997) aga pilliroogu (*P. australis*). Mungure *et al.* (1997) uurisid raskmetallide akumulereumist nelja erineva taime juurtes (*P. australis*, *T. latifolia*, *S. lacustris*, *Iris pseudacorus* (kollane võhumõõk)).

Raskmetallide mõju taimedele on erinev. Osa metalle nagu koobalt, vask, raud, mangaan, molübdeen, nikkel ja tsink on väikestes kogustes taimedele vajalikud mikroelemendid, kuid muutuvad suuremates kontsentratsioonides toksiliseks (tabel 3). Väikestes kogustes on nende elementide funktsiooniks näiteks olemine mõnele ensüümile kofaktoriks või aktivaatoriks, kuid samas suures koguses inaktiveerivad nad ensüümi avaldumist, asendades vajalikke katioone. Näiteks tsink võib asendada magneesiumi Rubisco ensüümis (karboksülaas-oksügenaas), vähendades sellega ensüümi aktiivsust ning samuti fotosünteesi (De Vos *et al.*, 1989). Teised metallid ei ole taimetele eksisteerimiseks vajalikud ning võivad olla juba väikeste koguste juures toksilised (tabel 3). Sellised metallid on näiteks kaadmium, plii, kroom, elavhõbe, hõbe, kuld jne (Lambers *et al.*, 1998). Näiteks sarnaselt tsingiga mõjutab ka kaadmium fotosünteesi protsesse, nimelt fotosüsteem II Calvini tsükli (Salt *et al.*, 1995). Raskmetallide keskmised sisaldused taimedes vähenevad vastavalt järgnevale järjestusele: $\text{Ca} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{V} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Sc} > \text{As} > \text{Co} > \text{Mo} > \text{Cd} > \text{Tl} > \text{Bi} > \text{Sb}$ (Ravera *et al.*, 2003).

Tabel 3. Tüüpilised raskmetallide sisaldused taimedes (¹Levy et al., 1999; ²Römheld, Marschner, 1991; ³Bahlsberg, Pahlsson, 1989)

Staatus	Metallisisaldused (mg kg ⁻¹)			
	Cd	Cu	Pb	Zn
Defitsiitne	–	<1–5 ¹	–	<10 ¹ 15–30 ²
Normaalne	0.05–2 ¹	3–30 ¹	0.5–10 ¹	10–150 ¹
Toksiline	5–700 ¹ 3–10 ³	20–100 ¹ >15–30 ² 15–20 ³	30–300 ¹	>100 ¹ 200–500 ² 200–300 ³

Raskmetallide kontsentratsioonid taimekudedes sõltuvad mitmetest parameetritest, näiteks pH väärtusest taimes, raskmetallide algkontsentratsioonist nii lahuses kui ka substraadis ning valgusest (Manios *et al.*, 2003). Üks olulisemaid faktoreid, mis mõjutab elementide kättesaadavust taimedele, on lahuse pH (joonis 3), kuna ta mõjutab metalliiooni oksüdeerumist kui ka lahustumist (Lambers *et al.*, 1998).



Joonis 3. Ioonide kättesaadavus vastavalt lahuse pH-le (Lambers *et al.*, 1998 järgi)

Lisaks eelnevale on leitud, et kogu metalli ärastamisprotsessis on oluline koht veel sette keemilisel koostisel, mille määravad pH, redoks-potentsiaal ja orgaanilise aine olemasolu. Samuti võib oluliseks faktoriks olla temperatuur (Dunbabin, Bowmer, 1992).

Denny (1987) tõi märgalataimede puhul välja järgmised kategooriad: veest välja ulatuvad taimed, ujuvad taimed ja veealused makrofüüdid (euhüdrofüüdid). Samas uurimuses esitas ta ka raskmetallide omastamise peamised viisid märgalade taimedes – välja ulatuvate ja ujuvate taimede puhul läbi juurte, euhüdrofüütide puhul toimub lisaks juurtele ka veel läbi lehtede. Põhjakinnitunud taimed on võimelised raskmetalle ekstraheerima nii veest kui ka setetest. Samas võib võrdluseks tuua ujuvad taimed, kes suudavad metalle omastada ainult veest.

Taimedest omavad suurt tähtsust märgalasüsteemides makrofüüdid, mis ärastavad reoveest nii toitaineid kui raskmetalle. Kuna makrofüüdid omastavad raskmetalle nii läbi juurte kui lehtede, võivad taimed oma kasvamisperioodi ajal omandada märkimisväärseid metallikoguseid, kuid need vabanevad, kui ta vananeb ja sureb (Pip, Stepianiuk, 1992).

Mõned makrofüüdid taluvad oma rakkudes kõrgetes kontsentratsioonides mitmeid metalle, näitamata välja mingisugust negatiivset efekti kasvus. Dunbabin ja Bowmer (1992) leidsid, et hundinui (*Typha*) ja kaisel (*Schoenoplectus*) on metallide suhtes tolerantsemad kui teised taimed. Samuti on olemas hüper-akumulatiivsed liigid, mis omastavad teatud kindlaid metalle kogustes, mis on väga toksilised teistele taimedele, näiteks hulgajuurine vesilääts (*Spirodela polyrhiza*) ja Zn (Markert, Wtorova, 1992) või sarepta kapsarohi (*Brassica juncea*) ja Cd, kusjuures viimane akumulatsioon endasse kaadmiumi ka lahusest, kus see on alla 0,1 mg l⁻¹ (Salt *et al*, 1995).

Metallide kontsentratsioon suureneb hundinuias järgmiselt: kõige rohkem on seda juurtes, seejärel risoomides, siis varises ning kõige vähem võsudes (Dunbabin, Bowmer, 1992). Saastunud tingimustes säilitab hundinui omastatud raskmetalle kõige rohkem juurtes. Kõige rohkem leidub juurtes Pb, seejärel Zn, Cd ja kõige vähem Cu (Matagi, 1998).

Raskmetallide ärastamise dünaamikas omab tähtsust ka fütoplankton, näiteks 15 m² suuruselt pinnalt võib tsüanobakter vähendada tsingikontsentratsiooni 21 mg Zn l⁻¹ kuni 8-le mg Zn l⁻¹. Vetikad suudavad omastada nii Zn, Cu, Ni kui ka Ra 226, kuid selle tarvis on vaja aluselist keskkonda (Hammer, Bastian, 1963).

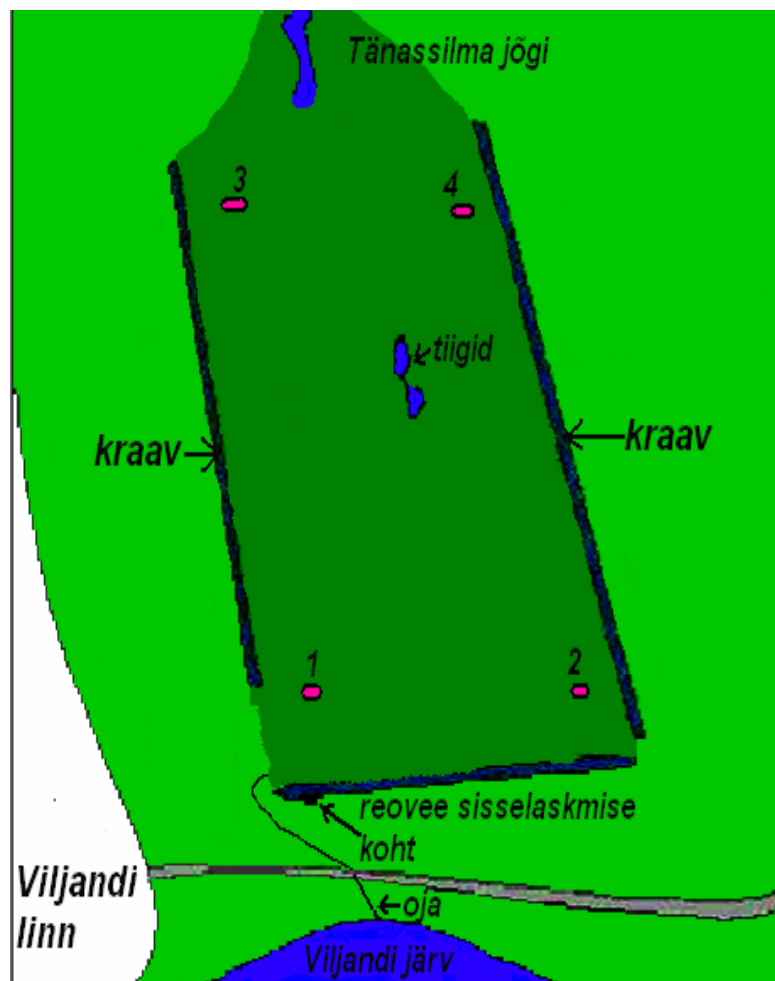
Mikroorganismid eemaldavad raskmetalle märgaladest kahel põhilisel viisil. Esimene on metabolism – mõned toksilised metalliioonid on mikroorganismitele mikrotoitaineteks. Teine on biosorptsioon, mis on nn mitteaktiivne adsorptsiooni protsess, mille käigus metalliioon seondab ennast laenguga rakuvälisele materjalile või raku seinale. Organismis transporditakse hüdrofiilne raskmetalliioon läbi biomembraani hüdrofoobsesse ruumi, kus retseptormolekul seondub metalliiooniga. Hüdrofiilne metall-retseptor-kompleks difundeerub membraani ja vabastab metalliiooni tsütosooli. Metallioon jääb sinna pidama, kuid retseptor difundeerub tagasi, kus ta võib seonduda juba järgmise metalliiooniga (Langston, Bryan, 1984).

4. MATERJAL JA METOODIKA

4.1 Uurimisalade iseloomustus

4.1.1 Tänassilma poollooduslik märgala

Tänassilma poollooduslik märgala (lisa 1) asub samanimelises ürgorus, 0,5 km kaugusel Viljandist Tartu poole.

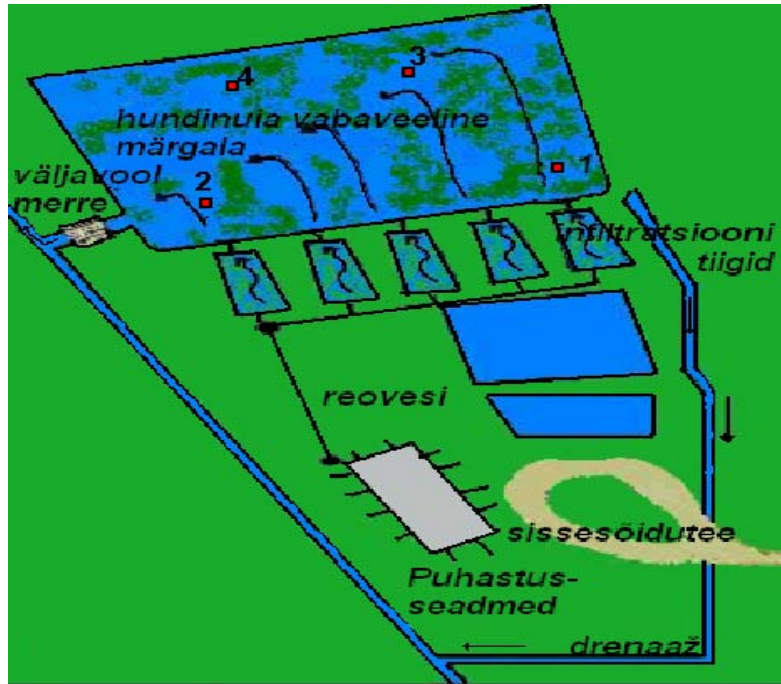


Joonis 4. Tännassilma poollooduslik märgala. Joonisele on märgitud ka proovivõtukohtad (1-4) (Maddison et al., 2003 järgi)

Märgala pindala on 228 ha, mille moodustab 69 ha suurune tiheda hundinuia (*T. latifolia* L.) juurestikuga piirkond (mis on reovee puhastusprotsessi peamiseks ja efektiivseimaks osaks), 37 ha suurune pilliroo (*P. australis*) kasvupiirkond ning 122 ha suurune lammiala. Märgala on 400- 500 m lai ning üle 6000 m pikk. Suuremat osa märgala pindalast kuivendati 1860. aastal ja korduvalt ka 1920-ndatel aastatel. Märgala on kasutatud karjamaana ning samuti on kaevandatud antud piirkonnas ka turvast. Alates 1948. aastast on märgalale hakatud laskma linna eelpuhastamata reovett. Puhastussüsteem puhastab tänapäeval osa Viljandi linna (elanikke ~ 22 000) reoveest ja intensiivselt majandatud põllumaade pinnaseveest (joonis 4), mille sissevool on kokku ca 2,5 miljonit m³ a⁻¹. Praeguseks on mitmekesine rohumaataimestik asendunud tiheda hundinuiakooslusega, hõredamate laikudena leidub ka pilliroogu ning mõned pajud ja kased. Reovesi suunatakse otse märgala alguses olevasse kraavi, kust see voolab läbi juurestikust ja turbast koosneva filtri (Nõges, Järvet, 2002; Maddison *et al.*, 2003; Maddison *et al.*, 2004).

4.1.2 Häädemeeste tehismärgala

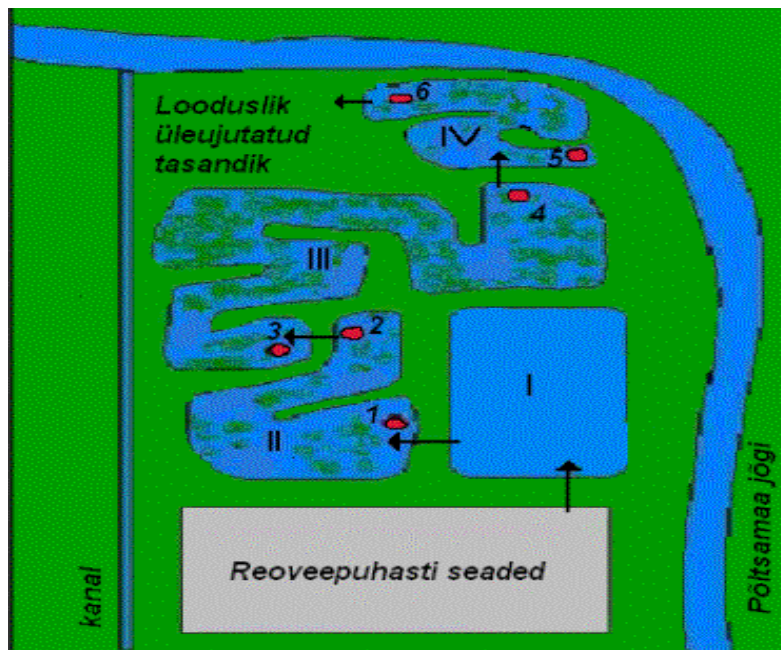
Häädemeeste asula reoveepuhastussüsteem koosneb konventsionaalsest seadme, viiest infiltratsioonitiigist ning vabaveelisest hundinuia tehismärgalast (joonis 5). Süsteem projekteeriti Tartu Ökoloogiliste Tehnoloogiate Keskuse poolt 1999. aastal ning valmis 2000. aastal (lisa 1). Infiltratsioonitiikide kogupindala on ca 0,23 ha ja sügavus 0,8 m, märgala pindala on ca 0,72 ha ja sügavus 0,35 m. Märgala esmaseks eesmärgiks oli kinni pidada fosforit ja lämmastiku. Süsteem puhastab Häädemeeste asula reovett ca 60 000 m³ a⁻¹ (Mauring, 2002; Maddison *et al.*, 2003; Maddison *et al.*, 2004).



Joonis 5. Häädemeeste reovee puhastamise süsteem. Joonisele on märgitud ka proovivõtu (1-4) kohad (Mauring, 2002 järgi)

4.1.3 Põltsamaa avaveeline tehismärgala

Põltsamaa vabaveeline märgala on projekteeritud Tartu Ökoloogiliste Tehnoloogiate Keskuse (CEET) poolt 1997. aasta alguses ja valmis sama aasta lõpuks.



Joonis 6. Põltsamaa avaveelise järelpuhasti tiikide (I, II, III, IV) paiknemine. Joonisele on märgitud ka proovivõtukohtad (1-6) (Mander et al., 2001 järgi)

Süsteem puhastab Põltsamaa linna reovett (elanikke ~ 5 000) (joonis 6) (Mander *et al.*, 2001). Põltsamaa tehismärgala asub Põltsamaa jõe ääres ja selle moodustavad 4 kaskaadiga ühendatud taimestikuga tiiki. Tiikide pindalad on erinevad: I tiik – 0,15 ha, II tiik – 0,17 ha, III – 0,65 ja IV tiik – 0,24 ha. Tiikide keskmine veesügavus on 25 cm, välja arvatud esimene, kus see on 70 cm. Taimestik (*T. latifolia*, *P. australis*) istutati 1998. aasta maikuus (lisa 1) (Mander *et al.*, 2001). Esimene tiik on jäetud taimestamata, kuid teises, kolmandas ja neljandas kasvavad suured ja kõrged hundinuiapuhmad. Neljandas tiigis kasvab lisaks hundinuiakooslusele veel ka pilliroog.

4.1.4 Väli- ja kameraaltööde metoodika

Hundinui (*T. latifolia*) biomass koguti taimekasvu kõrgperioodil augusti lõpus ning septembri alguses 2002. aastal 9 päeva ja 2003. aastal 7 päeva jooksul. Taimed jagati nelja uuritavasse fraktsiooni: juured-risoomid, võsud, varis ja tõlvikud. Kõik proovid koguti, sorteeriti ning transporditi plastikkottidega laborisse, kus need kaaluti ning hiljem kuivati 70 °C juures absoluutkuivaks.

Maapealse osa biomass (võsud, varis, tõlvikud) koguti 1 m² suurustelt prooviruududelt – viieteistkümnelt proovilapilt Tänassilmas ja Põltsamaal ning kümnelt proovilapilt Häädemeestel.

Maa-aluse fütomassi proovid võeti ø 108,6 mm alaneva südamikuga monoliidipuuriga. Igast prooviruudust võeti juhusliku paigutusega 3 monoliiti – Tänassilmas 50 cm, Häädemeestel ja Põltsamaal ~20 cm sügavuselt. Häädemeestel ja Põltsamaal asus sügavamal suure lasuvustihedusega kiht, millesse ei olnud võimalik puuri suruda. Samas ei lase suur lasuvustihedus taimejuurtel ja risoomidel sinna tungida, mistõttu saadud andmeid võib kasutada taimede maa-aluse osa hindamisel. Monoliidiproovidest eraldati ja pesti puhtaks nii hundinui elusad kui surnud juured. Maa-aluse osa puhul eraldi bio- ja nekromassi ei vaadeldud. Kõik proovid kuivatati hiljem laboris 70 °C juures.

Raskmetallide (kaadmium, vask, plii ja tsink) kontsentratsioonid mõõdeti neljast proovist Tännasilmas ja Häädemeestel ning kuuest Põltsamaal. Proovivõtuasukohad on välja toodud joonistel 4-6.

Kõik keemilised analüüsid teostati Tartu Keskkonnauuringute laboris. 2002. aastal kogutud proovidest tehti analüüsid 2004. aastal ja 2003. aastal kogutud proovidest 2006. aastal. Metallide kontsentratsioonide määramisel kasutati aatom-adsorptsiooni spektrofotomeetria (AAS) meetodit (PerkinElmer AAS). Analüüsimaaks raskmetallisisaldust hundinuias, mineraliseeriti esmalt proovid mikrolaineahjus HNO₃-ga.

4.2 Andmete statistiline analüüs

Statistilise andmeanalüüsi tegemisel kasutati programme Excel ja STATISTICA 6.0 (StatSoft Inc.).

Kõigi tunnuste – juured-risoomid, võsud, varis, tõlvikud – puhul kontrolliti vastavust normaaljaotusele. Selleks kasutati Kolmogorovi-Smirnovi (K-S), Lillieforsi ja Shapiro-Wilksi teste, milledest esimene on kõige nõrgem ja vähemtundlikum, viimane aga kõige tugevam ning tundlikum erinevuste suhtes normaaljaotusest. Kuna kõik tunnused ei vastanud normaaljaotusele ega ei olnud ka kergesti normaliseeritavad, kasutati andmete võrdlemisel mitteparameetrilisi arvkarakteristikuid ja statistikameetodeid.

Uuritavatest tunnustest leiti kõikide uuritavate raskmetallide (Cd, Cu, Pb, Zn) mediaan- (M), miinimum- (Min) ja maksimumväärtus (Max), aritmeetiline keskmine (\bar{X}), aritmeetilise keskmise viga m_x ja standardhälve (s).

Kasutades taimefraktsioonide masse ja elementide kontsentratsioone arvutati välja raskmetallide varu pinnaühiku kohta kõigis tunnustes eraldi. Samuti võrreldi akumulatsiooni maapealses (tõlvikud, võsud, varis) ja maa-aluses (juured-risoomid) fütomassis. Kõikide väärtuste puhul kontrolliti ka vastust normaaljaotusele. Kuid kuna kõik tunnused ei vastanud normaaljaotusele, ega ei olnud ka kergesti

normaliseeritavad, kasutati andmete võrdlemisel mitteparameetriliste arvkarakteristikutega (mediaanväärtus, kvartiilide vahe ning miinimum- ja maksimumväärtus) karpdiagramme.

Tunnustevaheliste seose tugevuse, suuna ja usaldusväärsuse hindamiseks läbi mõlema uuritava aasta kasutati Spearmani astakorrelatsiooni.

Märgalade omavaheliseks võrdlemiseks kasutati esmalt Kruskal-Wallise dispersioonanalüüsi, kuid kuna usaldusväärne erinevus ütleb kõikide dispersioonanalüüsi meetodite puhul vaid seda, et mingid rühmad on erinevad, kuid ei ütle millised, võrreldi tunnuseid peale usaldusväärse erinevuse tõestamist ($p < 0,05$, st faktori mõju oli oluline) paarikaupa Mann-Whitney U-testiga.

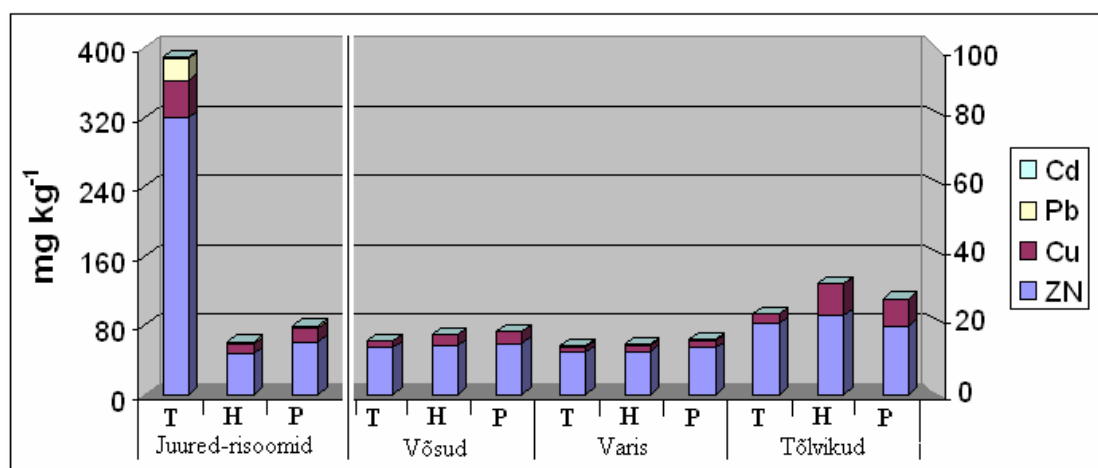
Märgalade ruumilise erinevuse analüüsil kasutati sissevoolu ja väljavoolu keskmiste võrdlemisel Mann-Whitney U-testi.

Kõikide analüüside ning testide puhul võeti olulisuse nivooks $\alpha = 0,05$.

5. TULEMUSED JA ARUTELU

5.1 Kaadmiumi-, vase-, plii- ja tsingisisaldused hundinuias

Hundinuiataimed omastasid kõige rohkem raskmetalle 2002. aastal Tánassilma poollooduslikus märgalas. Sidumise poolst oli teisel kohal Hädemeeste tehismärgala ning kõige vähem sisaldasid taimed raskmetalle Põltsamaa avaveelises märgalas (lisad 2-4; joonis 7).

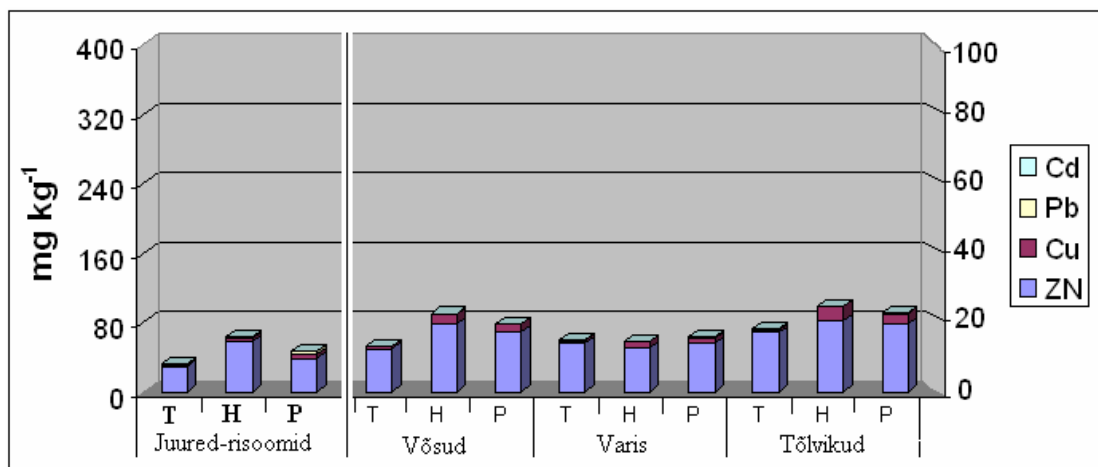


Joonis 7. Raskmetallide kontsentratsioonide mediaanväärtused Tánassilma (T), Hädemeeste (H) ja Põltsamaa (P) märgalade hundinuiataimedes 2002. a

2003. aastal eemaldasid uuritavad taimed kõige rohkem metalle Hädemeeste märgalas, millele järgnesid Põltsamaa vabaveeline märgala ning Tánassilma poollooduslik märgala (lisad 2-4; joonis 8).

2003. aasta ja 2002. aasta kontsentratsioonide võrdlemisel oli võimalik täheldada raskmetallide sisalduse selget kahanemist Tánassilma märgala juurte-risoomide proovides. 2003. aastal olid metallide kontsentratsioonid vähenenud kümneid kordi (joonised 7 ja 8).

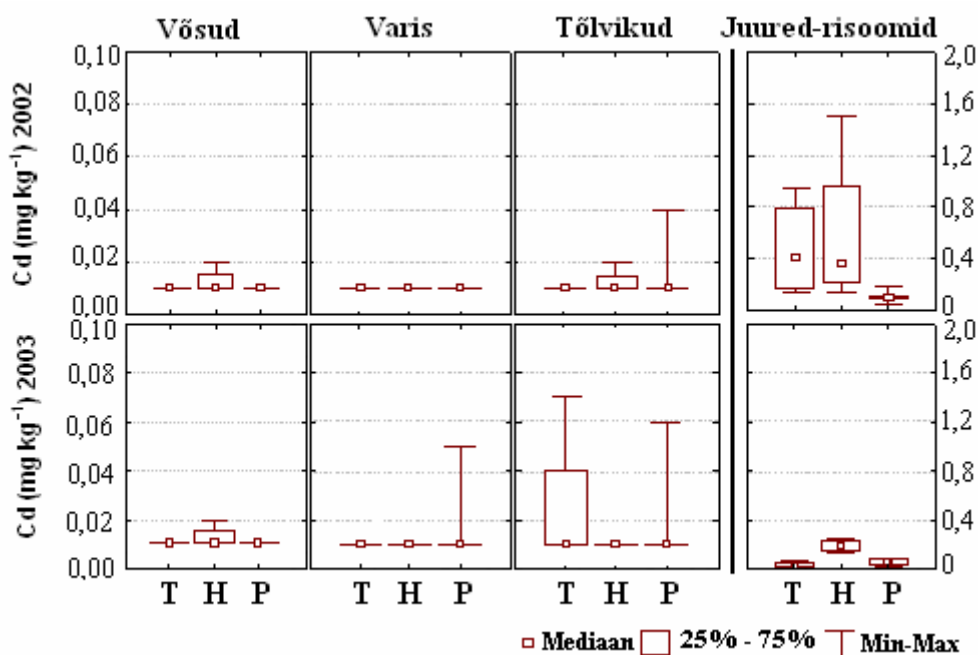
Metalliühendeid oli mõlema aasta lõikes kõige rohkem taimede juurtes-risoomides. Neile järgnesid tõlvikud ja võsud ning kõige vähem leidus metalle varises. Uuritud raskmetallidest oli kõrgeima kontsentratsiooniga tsink, millele järgnesid vask, plii ja kaadmium (joonised 7 ja 8).



Joonis 8. Raskmetallide kontsentratsioonide mediaanväärtused Tänassilma (T), Häädemeeste (H) ja Põltsamaa (P) märgalade hundinuiataimedes 2003. a

Kaadmiumikontsentratsioon oli võrreldes teiste uuritavate raskmetallidega mõlemal aastal kõikides uuritud märgalades kõige madalam, varieerudes nii tõlvikute, võsude kui ka varise proovides vahemikus 0,01 kuni 0,07 mg Cd kg⁻¹. Samas juurtes-risoomides olid metallide sisaldused suuremad, kuid võrreldes omavahel 2002. ja 2003. aastat, olid kõikides märgalades näitajad 2003. aastal madalamad. Kõige rohkem leidus kaadmiumi 2002. a. Häädemeeste taimede juurtes-risoomide fraktsioonides, maksimaalselt kuni 1,50 mg Cd kg⁻¹ (joonis 9; lisa 3). Võrdluseks võib tuua 2003. a, kus Cd kõrgeim kontsentratsioon oli samuti Häädemeestel, kuid hoopis mitmeid kordi väiksem – 0,23 mg Cd kg⁻¹. Suurim kõrvalekalle, 1,50 mg Cd kg⁻¹, mis oluliselt erineb kõigist teistest Cd sisaldustest, võib olla tingitud juhuslikust saastetegurist (nt märgalasse visatud kasutatud patareist). Samas võib märkida, et Yet *et al.* (1997) said sarnases uurimuses kaadmiumi keskmiseks kontsentratsiooniks juurtes 3,35 mg Cd kg⁻¹ ja lehtedes 0,55 mg Cd kg⁻¹, mis on mitmeid kordi suurem kui antud töös. Selline suur erinevus võib tulla ühelt poolt raskmetallide kontsentratsioonist reovees ja pH tasemest, kuid oluline võib olla ka reovee sissevoolu hulk märgalasse või puhastussüsteemi. Antud uurimuses jäi kaadmiumisisaldus hundinuia võsudes ja varises alla 0,05 mg kg⁻¹, mis viitab isegi metalli defitsiitsusele taimes, samas juurtes-risoomides ja mingil määral tõlvikutes jäävad metalli

konsentratsioonid normaalsisalduse piiridesse ($0,05$ kuni 2 mg kg^{-1}) (tabel 3; Levy *et al.*, 1999, Pugh *et al.*, 2002).



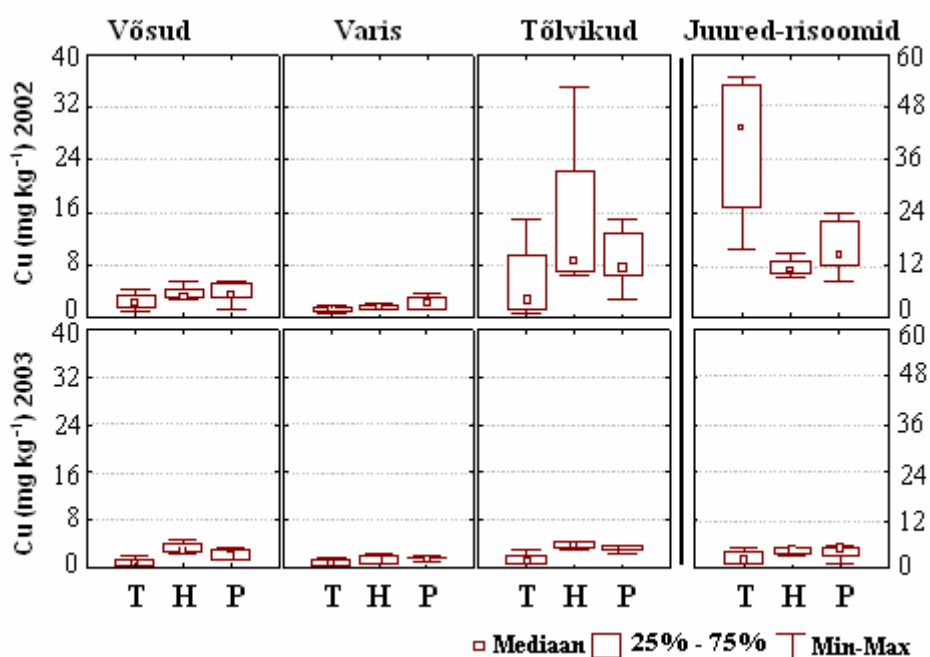
Joonis 9. Cd kontsentratsioonide mediaan-, kvartiilide vahe- ning miinimum- ja maksimumväärtused Tänassilma (T), Häädemeeste (H) ja Põltsamaa (P) märgalade hundinuiataimedes

Vase kontsentratsioonid olid 2003. aastal enamvähem võrdsed kõikides taimeosades. Sarnaselt teiste raskmetallidega oli Cu suurim mediaanväärtus 2002. aasta Tänassilma juurtes-risoomides (43 mg Cu kg^{-1}), Põltsamaa ja Häädemeeste tehismärgaladel oli see paar korda väiksem, vastavalt $14,5$ ja 11 mg Cu kg^{-1} . 2003. aastal oli sama statistiline näitaja hoopis suurim Häädemeeste märgalas – $4,65 \text{ mg Cu kg}^{-2}$ (joonis 10). Cu kontsentratsioonid jäävad sarnastes uurimustes samadesse piiridesse. Näiteks Arizonases asunud uurimisalal oli juurtes-risoomide fraktsioonis Cu keskmine sisaldus $9,5 \text{ mg Cu kg}^{-1}$ (Karpiscak *et al.*, 2002). 2002. aasta Tänassilma Cu kontsentratsioone juurtes-risoomides võib pidada analoogsetest uurimustest (Levy *et al.*, 1999; Römheld, Marschner, 1991; Bahlsberg, Pahlsson, 1989) saadud tulemuste põhjal taimele toksiliseks (tabel 3).

Sarnaselt juurtes-risoomide fraktsioonile võis kahe aasta lõikes märgata vasesisalduse vähenemist hundinuia tõlvikutel. 2002. aasta suurim mediaanväärtus tõlvikutel oli Häädemeestel – $8,75 \text{ mg Cu kg}^{-1}$, kuid järgneval aastal oli see juba langenud – $3,95$

mg Cu kg⁻¹. Sama tendents oli märgata ka Tánassilma ja Põltsamaa hundinuia tõlvikutega (joonis 10).

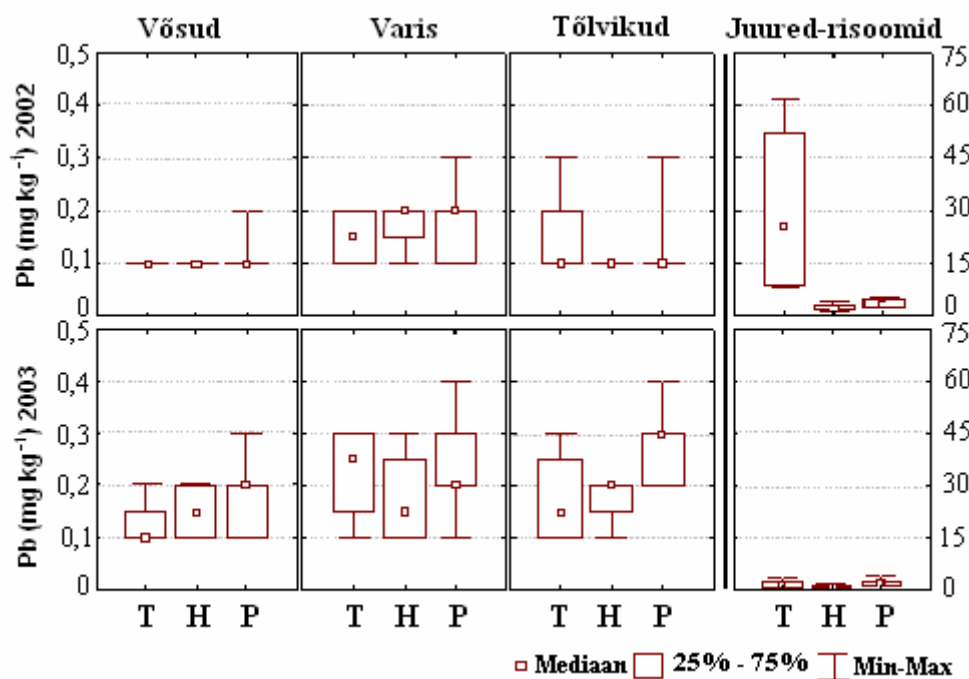
Vase kõige madalamad kontsentratsioonid esinesid võsudes ja varises ning aastate lõikes olulist erinevust ei näidanud. 2002. aastal oli vase mediaanväärtused võsudes läbi kõigi märgalade vahemikus 2,1 – 3,4 ja varises 1,45 – 2,2 mg Cu kg⁻¹ ning 2003. aastal vastavalt 0,7 kuni 2,8 ning 0,8 kuni 1,65 mg Cu kg⁻¹. Antud tulemused viitavad selle metalli defitsiitsusele taimedes (tabel 3).



Joonis 10. Cu kontsentratsioonide mediaan-, kvartiilide vahe- ning miinimum- ja maksimumväärtused Tánassilma (T), Häädemeeste (H) ja Põltsamaa (P) märgala hundinuia taimedes

Pb oli üks neljast uuritavast metallist, mille keskmine kontsentratsioon 2003. aastal suurenes vähesel määral nii võsudes, varises kui ka tõlvikutes, jäädes vahemikku 0,1 kuni 0,4 mg Pb kg⁻¹. Võrreldes analoogse uurimusega, kus plii keskmine kontsentratsioon oli võsudes hoopis 23,9 mg Pb kg⁻¹ (Yet *et al.*, 1997), võib käesolevas magistritöös saadud tulemusi pidada madalateks. Tõenäoliselt on see tingitud väga kõrgest raskmetallide kontsentratsioonist Hiinas asuva uuritava märgala keskkonnas (Yet *et al.*, 1997). Analüüsitulemustest selgus veel, et 2002. aasta pliiisalduse suurim mediaanväärtus esines Tánassilma juurte-risoomide fraktsioonis (25,7 mg Pb kg⁻¹), kuid 2003. aasta oli see näitaja samas fraktsioonis vaid 1,35 mg Pb

kg⁻¹. Põltsamaa ja Häädemeeste märgalade hundinuia juurtes-risoomides suuri muutusi plii kontsentratsioonides ei toimunud, jäädes mõlemal aastal vahemikku 0,5 kuni 5 mg Pb kg⁻¹ (joonis 11; lisad 2-4). Selline kontsentratsioon taimes jääb normaalsisalduse piiridesse (tabel 3).

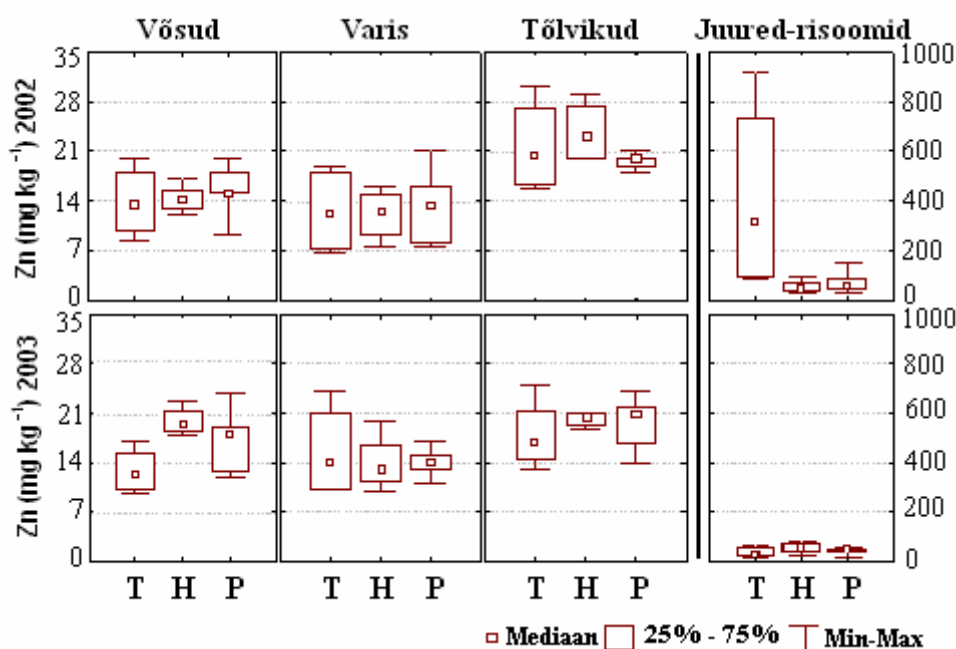


Joonis 11. Pb kontsentratsioonide mediaan-, kvartiilide vahe- ning miinimum- ja maksimumväärtused Tänassilma (T), Häädemeeste (H) ja Põltsamaa (P) märgala hundinuia taimedes

Tsinki oli hundinuias uuritavatest raskmetallidest kõige suuremates kogustes. Kõrgeimad Zn mediaanväärtused esinesid 2002. aasta hundinuia juurtes-risoomides: Tänassilmas 319 mg Zn kg⁻¹, Põltsamaal 61,5 mg Zn kg⁻¹ ja Häädemeestel 47,5 mg Zn kg⁻¹. See-eest 2003. aastal oli mediaan Tänassilma samades fraktsioonides kümneid kordi väiksem – ainult 30 mg Zn kg⁻¹ ning Häädemeeste ja Põltsamaa märgalades vastavalt 58,5 ning 46 mg Zn kg⁻¹. Sarnaselt Tänassilma juurte-risoomide fraktsioonidele vähenesid Zn mediaanväärtused Tänassilma ning Häädemeeste märgalade hundinuia tõlvikutel: 2002. aastal oli vastavalt 20,5 ja 23 mg Zn kg⁻¹, 2003. aastal 17 ja 20 mg Zn kg⁻¹. Võsudes ning varises võis täheldada kahe aasta lõikes vähest Zn kontsentratsiooni tõusu kõikides uuritavates märgalades (mediaanväärtused olid vahemikus 12,35-19,5 mg Zn kg⁻¹), välja arvatud Tänassilma võsudes, kus kontsentratsioon vähesel määral hoopis vähenes 13,5-lt 12,5 mg Zn kg⁻¹ (joonis 12). Antud uurimuses oli 2002. aasta juurte-risoomide proovides Zn

kontsentratsioon üsna kõrge võrreldes teiste töödega, kus see oli vaid $30,5 \text{ mg Zn kg}^{-1}$, kuid samas oli lähedane Zn keskmise kontsentratsiooniga võsudes ($12,9 \text{ mg Zn kg}^{-1}$) (Karpiscak *et al.*, 2002).

Tsingikontsentratsioonid olid läbi mõlema aasta kõikides taimeosades normaalsisalduse piirides, välja arvatud 2002. aasta juurtes-risoomides, mil sisaldus taimes ületas toksilisuse piiri (tabel 3).



Joonis 12. Zn kontsentratsioonide mediaan-, kvartiilide vahe- ning miinimum- ja maksimumväärtused Tänassilma (T), Häädemeeste (H) ja Põltsamaa (P) märgala hundinuiaimedes

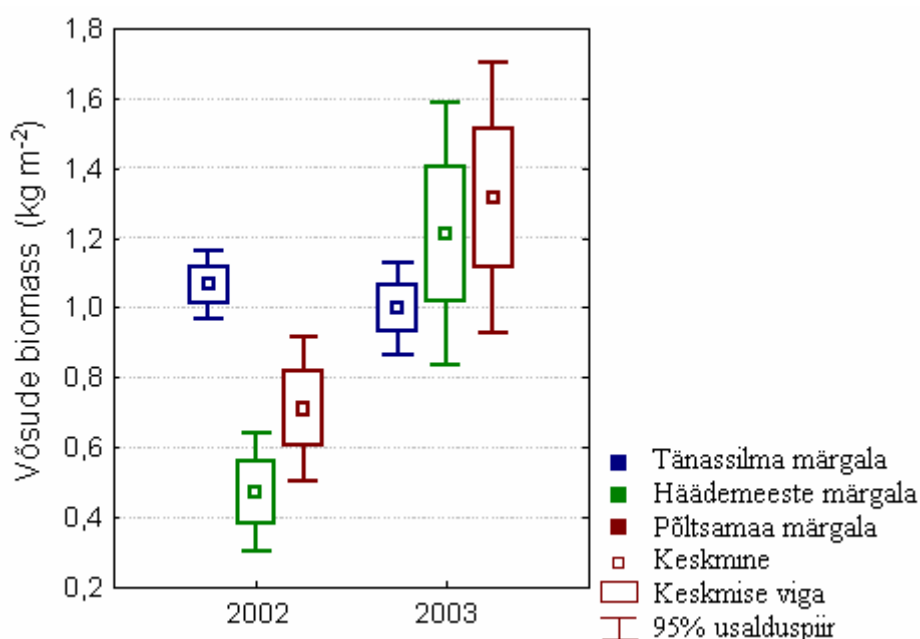
5.2 Kaadmiumi-, vase-, plii- ja tsingivaru märgalades

Kõige rohkem akumuleerus metalle juurtes-risoomide fraktsioonides. 2002. aastal oli kõrgeim Cu, Pb ja Zn varu ($29,4 \text{ mg Cu m}^{-2}$, $20,9 \text{ mg Pb m}^{-2}$ ja $265,7 \text{ mg Zn m}^{-2}$) Tänassilma poolloodusliku märgala juurtes-risoomides ning suurim kaadmiumiakumulatsioon saadi Häädemeeste juurtes-risoomide fraktsioonidest- mediaan oli $0,52 \text{ mg Cd m}^{-2}$ (tabel 4).

2003. aastal akumuleerus kõige rohkem Cd ja Zn Häädemeeste juurtes-risoomidesse ($0,17 \text{ mg Cd m}^{-2}$ ja $48,47 \text{ mg Zn m}^{-2}$), Cu Häädemeeste võsude

fraktsiooni ($4,73 \text{ mg Cu m}^{-2}$) ning Pb ($1,23 \text{ mg Pb m}^{-2}$) Põltsamaa märgala juurterisoomide proovidesse (tabel 4). Selline varu vähenemine võrreldes eelneva aastaga on tingitud metallisisalduse vähenemisest juurterisoomide fraktsioonis (joonis. 7-13).

2003. aastal suurenes kõikide uuritavate raskmetallide varu Põltsamaa ja Häädemeeste märgala võsudes. Põhjuseks võib olla see, et elementide varu sõltub nii metallide kontsentratsioonist taimekudedes kui ka biomassist. Võrreldes 2002. ja 2003. aasta tulemusi näeme, et 2003. aastal raskmetallide hulgad hundinuia võsudes oluliselt ei muutunud. Tõusu põhjuseks võib lugeda võsude biomassi suurenemist Põltsamaa ja Häädemeeste märgalades (joonised 7-13; tabel 4; Maddison *et al.*, 2003).



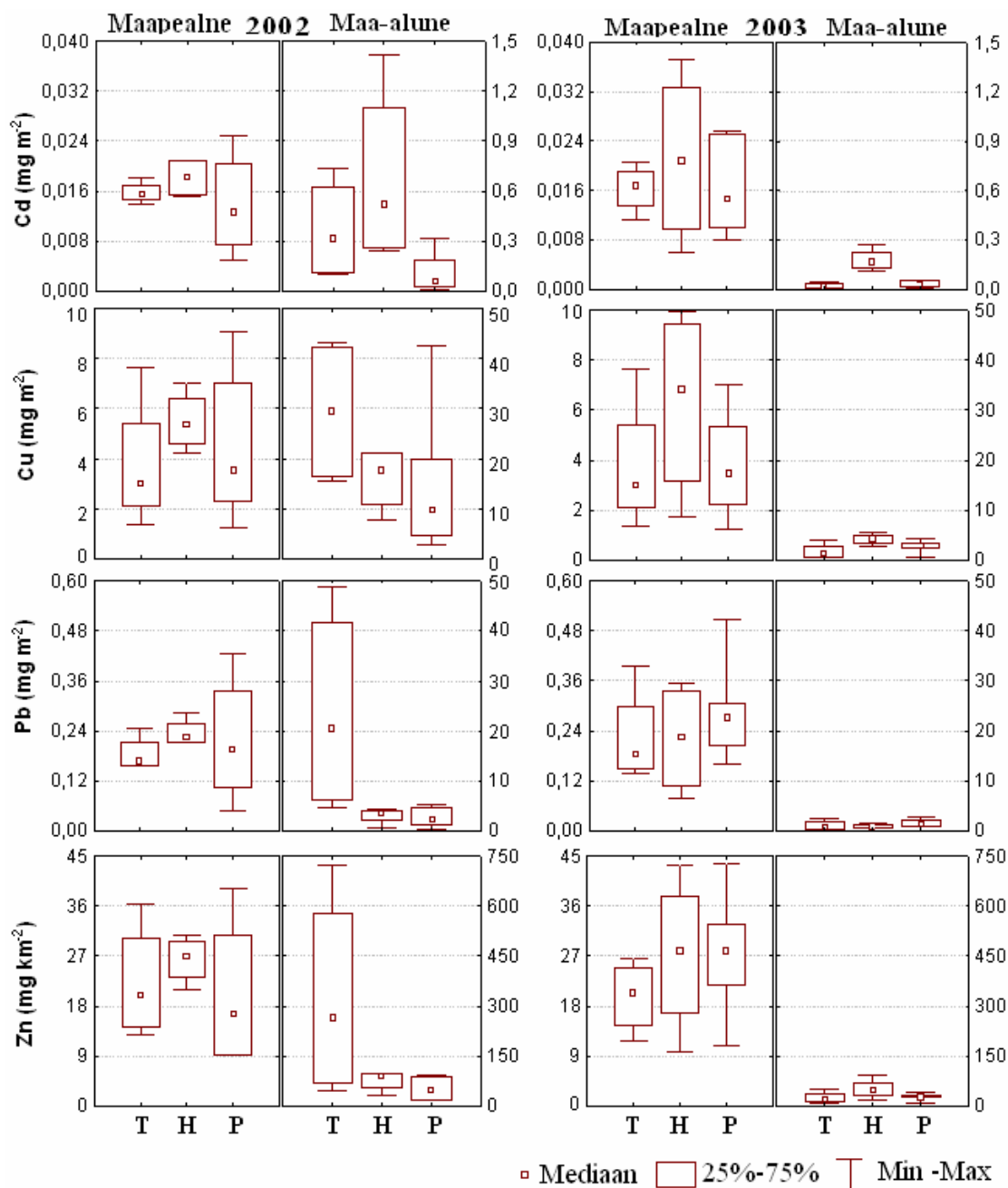
Joonis 13. Hundinuia võsude keskmised biomassid (kg m^{-2}), keskväärtuste vead ja 95 %-lised usalduspiirid Tänassilma poollooduslikul märgalal ning Häädemeeste ja Põltsamaa märgaladel 2002. ja 2003. aastal (Maddison *et al.*, 2003; Maddison *et al.*, 200X)

Varises ja tõlvikutes olid Cd kui ka Pb varud väga madalad, jäädes kõikides märgalades alla $0,15 \text{ mg m}^{-2}$, Cu varu oli mõnevõrra suurem (varu $<2,1 \text{ mg m}^{-2}$), kuid üsna madal võrreldes Zn akumulatsiooniga, mis jäi alla $7,07 \text{ mg m}^{-2}$. Zn varu oli võrreldes teiste metallidega kõikides taimede fraktsioonides kõige suurem ja seda kõikides märgalades (tabel 4). Ilmselt on põhjuseks heitveega transporditud tsingikogused, mis on akumulatsiooniga märgalasetetes, samuti teelt leviv kummitolmus sisalduv tsink.

Tabel 4. Kaadmiumi, tsingi, plii ja vase varu mediaanväärtused hundinuia juurtes-
risoomides, varises, võsudes ja tõlvikutes (mg m^{-2}) 2002. ja 2003. aasta
Tänassilma poollooduslikus ning Põltsamaa ja Häädemeeste
tehismärgalades

Metallisisaldus (mg m^{-2})	Fraktsioon	Märgala					
		Tänassilma		Põltsamaa		Häädemeeste	
		2002	2003	2002	2003	2002	2003
Kaadmium	Juured-risoomid	0,32	0,013	0,05	0,03	0,52	0,17
	Võsud	0,01	0,008	0,005	0,013	0,004	0,015
	Varis	0,004	0,003	0,003	0,001	0,009	0,001
	Tõlvikud	0,001	0,001	0,001	0,001	0,003	0,004
Vask	Juured-risoomid	29,45	1,37	9,62	2,90	17,54	4,14
	Võsud	2,08	0,73	1,43	2,68	1,00	4,73
	Varis	0,63	0,31	0,55	0,12	1,48	0,18
	Tõlvikud	0,30	0,13	0,87	0,42	2,10	1,33
Plii	Juured-risoomid	20,90	0,89	2,28	1,23	3,71	0,68
	Võsud	0,10	0,08	0,06	0,23	0,06	0,12
	Varis	0,06	0,07	0,11	0,01	0,15	0,02
	Tõlvikud	0,02	0,02	0,009	0,03	0,017	0,05
Tsink	Juured-risoomid	265,70	19,04	48,63	28,34	89,01	48,47
	Võsud	13,14	10,29	7,60	24,27	7,35	18,40
	Varis	5,25	5,43	5,04	0,74	9,95	2,41
	Tõlvikud	2,81	1,86	1,61	2,16	4,84	7,07

Võrreldes maapealset fütomassi maa-aluse fütomassi akumulatsiooniga võis näha mõlemal aastal kõikide uuritavate raskmetallide puhul suuremat akumulatsiooni maa-aluses osas, välja arvatud 2003. aasta Cu maapealne osa, kus akumulatsioon oli suurem kui maa-aluses osas (joonis 14).



Joonis 14. Cd, Cu, Pb ja Zn varu (mg m^{-2}) hundinuita maa-pealses ja maa-aluses osas Tänaasilma (T) poolloodusliku ja Hädemeeste (H) ning Põltsamaa (P) tehismärgalades

5.3 Metallide kontsentratsioonide ja taimefraktsioonide vahelised seosed

Tunnustevaheliste seose tugevuse, suuna ja usaldusväärsuse hindamiseks läbi mõlema võrdlusaasta (2002. ja 2003.) ning kummagi aasta kohta eraldi kasutati Spearmani astakkorrelatsiooni. See näitas, et erinevate metallide sisalduste vahel leidis nii

taimeosade siseselt kui ka taimeosade vahel ainult positiivseid usaldusväärseid korrelatsioone ($p < 0,05$; tabel 5; lisad 5-6), kusjuures seosed taimeosade siseselt olid mitmel korral väga kõrge usaldusväärusega $p \ll 0,05$.

Korrelatsioonianalüüsist selgus, et Zn sisalduse suurenemisel taimeosade siseselt läbi mõlema aasta suurenes ka Cu sisaldus ning Zn ja Pb vahel esines ka usaldusväärne seos nii juurtes-risoomides, võsudes kui ka varises.

Samas, analüüsides eraldi 2002. kui ka 2003. aastat oli näha, et Cu sisaldus fraktsioonide siseselt oli samuti tugevas positiivses usaldusväärses seoses nii juurte-risoomide, võsude kui ka varise Zn kontsentratsiooniga, kuid puudus usaldusväärne seos tõlvikutes (lisa 5-6). Leitud seosed oli väga kõrge usaldusväärusega $p \ll 0,05$. Zn ja Pb vahel leidus usaldusväärseid seoseid vaid 2002. aasta juurte-risoomide ning varise fraktsioonide siseselt, järgneval aastal ei esinenud nende metallide vahel usaldusväärseid seoseid üheski fraktsioonis.

Zn või Cu sisalduse suurenemisel juurte-risoomide siseselt suurenes kõikide teiste metallide sisaldus. Lisaks juurte-risoomidele, oli vasesisaldus usaldusväärses seoses ka kaadmiumiga võsudes.

Kummalgi aastal eraldi ei korreleerunud fraktsionisiselt usaldusväärset üskki metall omavahel tõlvikutes (v.a 2003. aasta kaadmiumi ja tsingi vaheline positiivne seos) ning maa-aluse osa raskmetallide kontsentratsioonid ei korreleerunud ühegi metalli maapealsete osade vastavate kontsentratsioonidega (lisa 5-6).

Erinevate taimefraktsioonide vahel leiti kõige rohkem usaldusväärseid korrelatsioone tõlvikute ning teiste kolme taimeosade vahel. Näiteks vasesisalduse suurenemisel juurtes-risoomides, võsudes ja varises suurenes ka Cu sisaldus tõlvikutes. Samuti olid positiivses usaldusväärses korrelatsioonis tõlvikute Pb kontsentratsioon võsude ning varise Pb sisaldusega (tabel 5).

Saadud korrelatiivsete seoste interpretatsioon ei ole lihtne, sest paljud tegurid võivad seda põhjustada. Samuti on vask ja tsink taimete väikeses koguses vajalikud mikroelemendid, kuid kaadmium ning plii on juba väikestes kogustes toksilised. Seetõttu on vajalikud täiendavad uuringud selgemate seoste väljaselgitamiseks, eriti seoses plaaniga rakendada märgalakooslusi intensiivse liiklusega teedelt valguvate vete puhastamiseks.

5.4 Märgalade keskmiste mitmene võrdlemine

Märgalade võrdlemisel Kruskal-Wallise dispersioonanalüüsiga leiti 2002. aasta hundinuias ainult juurtes-risoomide fraktsioonides Cd, Cu, Pb ja Zn kontsentratsioonide keskmistes usaldusväärseid märgalade vahelisi erinevusi. Järgneva aasta, 2003.a, proovides leidus usaldusväärseid erinevusi lisaks juurtes-risoomidele ka võsude ja tõlvikute fraktsioonide keskmiste kontsentratsioonide võrdlemisel (tabelid 6-7; lisad 7-8).

Tabel 6. Raskmetallide kontsentratsioonid (mg kg^{-1}) (keskmine \pm viga) Tänaasilma poollooduslikus ning Põltsamaa ja Häädemeeste tehismärgalades hundinuias juurtes-risoomides 2002. a. Usaldusväärset erinevad väärtused ($p < 0,05$) on tähistatud erinevate tähtedega

	Cd	Cu	Pb	Zn
Tänaasilma	$0,47 \pm 0,19^b$	$39,25 \pm 8,87^b$	$30,35 \pm 13,15^b$	$412,25 \pm 199,18^b$
Häädemeeste	$0,58 \pm 0,31^b$	$11,55 \pm 1,23^a$	$2,25 \pm 0,6^a$	$57,5 \pm 14,54^a$
Põltsamaa	$0,1 \pm 0,02^a$	$15,93 \pm 2,5^{ab}$	$3,28 \pm 0,5^a$	$73,17 \pm 17,25^a$

2002. aasta keskmiste võrdlemisel Mann-Whitney U-testiga (tabel 6; lisa 9) selgus, et Põltsamaa märgalas oli Cd kontsentratsioon usaldusväärselt väiksem kui see oli Häädemeeste ja Tănassilma märgalades. Vasekontsentratsioon Tănassilma märgalas oli usaldusväärselt suurem kui Häädemeestel. Tănassilma Pb kontsentratsioon oli suurem nii Häädemeeste kui ka Põltsamaa märgalades, kusjuures viimase puhul on erinevus väga kõrge usaldusväärsusega, sest $p < 0,05$. Samuti oli Zn kontsentratsioon usaldusväärselt suurem Tănassilmas märgalas kui see oli Põltsamaa avaveelises märgalas. Tõenäoliselt on selline varieeruvus tingitud märgalas esinevate tingimuste suurest varieeruvusest, Tănassilma puhul ka reovee sissevoolu ja väljavoolu selgest erinevusest.

Tabel 7. Raskmetallide kontsentratsioonid (mg kg^{-1}) (keskmine \pm viga) Tănassilma poolloodusliku ning Põltsamaa ja Häädemeeste tehismärgala hundinuias 2003. a. Usaldusväärselt erinevad väärtused ($p < 0,05$) on tähistatud erinevate tähtedega

	Cd	Cu	Pb	Zn
Tănassilma juured- risoomid	$0,03 \pm 0,01^a$		$1,58 \pm 0,68^{ab}$	
Häädemeeste juured- risoomid	$0,18 \pm 0,02^b$		$0,93 \pm 0,24^a$	
Põltsamaa juured- risoomid	$0,05 \pm 0,01^a$		$2,27 \pm 0,46^b$	
Tănassilma võsud		$0,88 \pm 0,34^a$		$12,95 \pm 1,61^a$
Häädemeeste võsud		$3,05 \pm 0,48^b$		$20,00 \pm 1,08^b$
Põltsamaa võsud		$2,13 \pm 0,3^b$		$17,33 \pm 1,78^{ab}$
Tănassilma tõlvikud		$1,43 \pm 0,52^a$		
Häädemeeste tõlvikud		$3,8 \pm 0,32^b$		
Põltsamaa tõlvikud		$3,1 \pm 0,24^b$		

2003. aasta märgalade keskmiste võrdlemisel selgus, et Häädemeeste keskmine Cd kontsentratsioon juurtes-risoomides on usaldusväärselt suurem kui Põltsamaal ja Tănassilmas. Pb kontsentratsioon juurtes-risoomides oli usaldusväärselt väiksem

Häädemeeste märgalas. Võsudes oli samal aastal vase keskmine kontsentratsioon usaldusväärselt suurem Häädemeeste ja Põltsamaa märgalades kui oli sama näitaja Tänassilma poollooduslikus märgalas. Zn keskmine kontsentratsioon oli usaldusväärselt suurem Häädemeeste võsudes kui Tänassilma samas fraktsioonis. Tõlvikutes oli Cu keskmine kontsentratsioon usaldusväärselt väiksem Tänassilma märgalas (tabel 7).

Tänassilma märgalas 2002. aasta juurtes-risoomides olid kõikide uuritavate metallide keskmised kontsentratsioonid usaldusväärselt suuremad kui 2003. aastal. Sarnane tendents oli juurtes-risoomides Cu kontsentratsiooniga Häädemeeste ning Põltsamaa

Tabel 8. Raskmetallide kontsentratsioonid (mg kg^{-1}) (keskmine \pm viga) Tänassilma poollooduslikus ning Põltsamaa ja Häädemeeste tehismärgalades 2002. ja 2003 a. Usaldusväärselt erinevad väärtused ($p < 0,05$) on tähistatud erinevate tähtedega

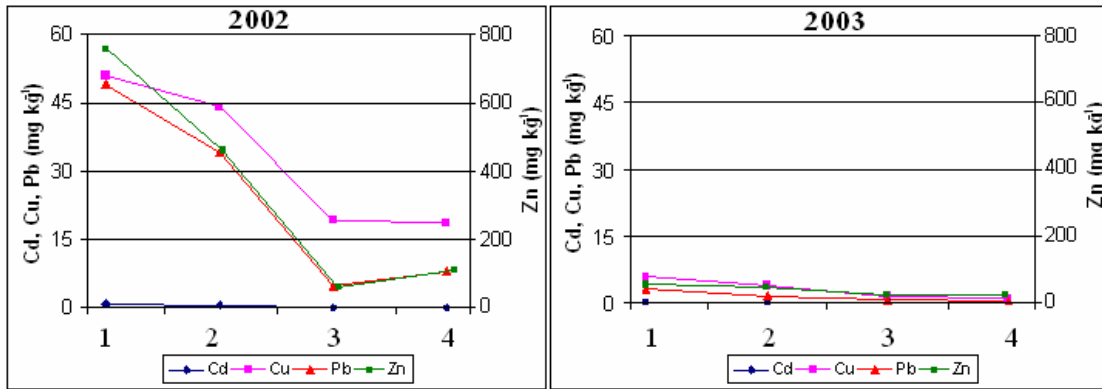
	Cd	Cu	Pb	Zn
Tänassilma juured-risoomid 02	$0,47 \pm 0,19^b$	$39,25 \pm 8,87^b$	$30,35 \pm 13,15^b$	$412,25 \pm 199,18^b$
Tänassilma juured-risoomid 03	$0,03 \pm 0,01^a$	$2,58 \pm 0,95^a$	$1,58 \pm 0,68^a$	$35,75 \pm 10,8^a$
Häädemeeste juured-risoomid 02		$11,55 \pm 1,23^b$		
Häädemeeste juured-risoomid 03		$4,35 \pm 0,5^a$		
Põltsamaa juured-risoomid 02	$0,1 \pm 0,02^b$	$15,93 \pm 2,5^b$		
Põltsamaa juured-risoomid 03	$0,05 \pm 0,01^a$	$4,17 \pm 0,74^a$		
Häädemeeste võsud 02				$14,25 \pm 1,03^a$
Häädemeeste võsud 03				$20,00 \pm 1,08^b$
Häädemeeste tõlvikud 02		$14,78 \pm 6,77^b$		
Häädemeeste tõlvikud 03		$3,8 \pm 0,32^a$		

märjalades ja Cd keskmise kontsentratsiooniga Põltsamaal. Väiksem keskmine Cu-kontsentratsioon oli ka 2003. aastal Hädemeeste tõlvikutes. Ainukesena suurenes usaldusväärselt 2003. aastal Cu keskmine kontsentratsioon Hädemeeste võsudes (tabel 8).

Põhjust, miks Tánassilma hundinuia juurtes-risoomides esineb kahe aasta lõikes nii suur metallisalduste vähenemine, ei ole kerge üheselt seletada. Reoveekogused kahe aasta lõikes ei muutunud. 2002. aastal oli see 193 tuhat m³ a⁻¹ ning 2003 aastal 191 tuhat m³ a⁻¹ (Maddison *et al.*, 2004). Samuti AS Viljandi Veevärgi töötajate sõnul ei muutunud suuresti ka reovee koostis, kuna kanalisatsioonivõrku ei lisandunud ühtegi uut asutust (täpsemad andmed puuduvad). Samas elementide kättesaadavus ja liikuvus on sõltuvad juurtes toimuvatest füsioloogilistest protsessidest. Näiteks vesinikioonide kontsentratsioon risosfääris võib suurendada või vähendada metallide kättesaadavust, või ainete oksüdeerumine risosfääris, mis muudab metallide lahustuvust. Samuti juured võivad eritada aineid, mis mobiliseerivad omakorda lahustunud aineid või hoopis stimuleerivad mikroorganismide aktiivsust (Lambers *et al.*, 1998). Tegemist võis olla ka hundinuiasisese detoksifitseerumisega (Scheer *et al.*, 2001; Memon *et al.*, 1999) Täpsemate ning kindlamate järelduste interpreteerimiseks on vajalikud edasised detailsemad uuringud.

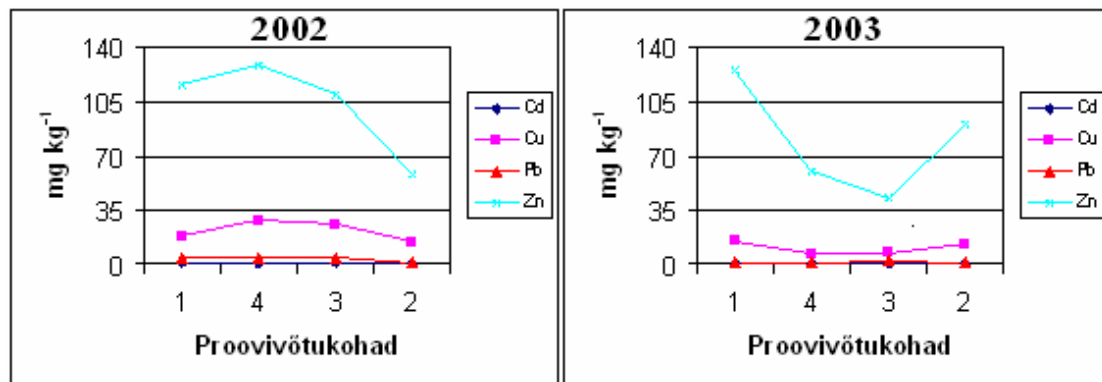
5.5 Raskmetallide taimede poolt omastamise ruumilised erinevused märjalades

Kõikide märjalade puhul analüüsiti ruumilist erinevust mõlemal aastal eraldi. Kõige paremini võis märgata raskmetallide vähenemise tendentsi kauguse suurenemisel sissevoolust Tánassilma looduslikus märjalas.



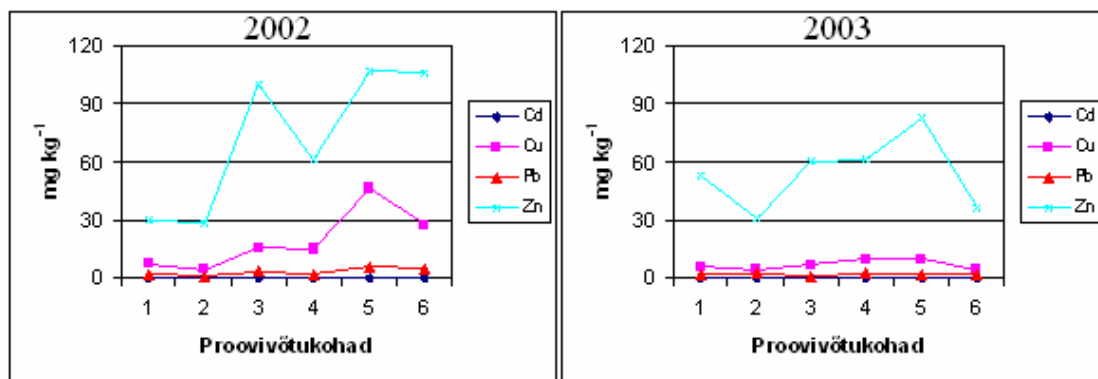
Joonis. 15 Raskmetallide sisaldused kõikides fraktsioonides kokku (mg kg^{-1}) Häädemeeste tehismärgalas 2002. ja 2003 a. Proovivõtukohtade(1-4) seletus vt joonis 5

Joonisel 15 on selgelt näha, et proovivõtukohta kaugenedes sissevoolust väheneb kõikide uuritavate raskmetallide sisaldused hundinuias. Selline seos viitab omakorda, et Täna silma märgalas toimib raskmetallide eemaldamine hundinuias poolt.



Joonis 16. Raskmetallide sisaldused kõikides fraktsioonides kokku (mg kg^{-1}) Häädemeeste tehismärgalas 2002. ja 2003 a. Proovivõtukohtade seletus vt joonis 6

Häädemeestel on 2002. aasta tulemustest näha, et raskmetallide sisaldused vähenevad kauguse suurenemisel sissevoolust. Samas 2003. aasta Häädemeeste tehismärgala proovidest ei ole nii selget erinevust välja lugeda, kuna väljavoolule lähimas proovivõtukohas raskmetallisaldused hoopis suurenesid (joonis 16). Samuti määrati samal aastal samas proovivõtukohas märgala suurim maa-pealse osa biomass. Ilmselt on antud proovivõtukohas ka metallide ja toitainete sisaldused kõrged nii reoveses kui ka setetes.



Joonis 17. Raskmetallide sisaldused kõikides fraktsioonides kokku (mg kg^{-1}) Põltsamaa tehismärgalas 2002. ja 2003 a. Proovivõtukohtade seletus vt joonis 7

Põltsamaa vabaveelises märgala tiikides on võimalik näha raskmetallide sisalduste vähenemist tiikide siseselt. Näiteks I tiigi sissevoolus (1. proovivõtukoht) on sisaldused suuremad kui sama tiigi väljavoolus (2. proovivõtukoht), sama tendents on ka II ja III tiigi sisse- ja väljavooludega. Samas kõigi kolme tiigi vahel, ehk siis proovivõtukohtade 2-3 ja 4-5 vahel, toimub hoopis raskmetallikontsentratsioonide tõus (joonis 17).

Kõikide märgalade sisse- ja väljavoolu võrreldi ka Mann-Whitney U-testiga, kuid statistiliselt usaldusväärseid erinevusi ei leitud.

6. JÄRELDUSED JA KOKKUVÕTE

Raskmetallide ärastamisvõimalusi märgaladest on mitmeid ning see, millises koguses raskmetalliioone reoveest eemaldatakse, on tingitud settimise, adsorptsiooni, sadestumise,ioonvahetuse, komplekseerumise, mikroobse aktiivsuse ja taimede omastamise koosmõjust. Olulised on ka keskkonnas esinevad füüsikalised ja keemilised tingimused, nt pH väärtus, raskmetallide algkontsentratsioon nii lahuses kui ka substraadis, valgus, temperatuur, sette koostis jne.

Käesolev uurimustöö annab esmakordselt ülevaate raskmetallide kontsentratsioonidest hundinuiataimedes Tánassilma poollooduslikus märgalas, Häädemeeeste tehismärgalas ning Põltsamaa avaveelises tehismärgalas.

Märgaladest olid 2002. aastal Tánassilma poollooduslikus märgalas kõigi nelja raskmetallikontsentratsioonid suurimad, kusjuures 2003. aastal olid seal sisaldused uuritavatest märgaladest madalaimad. 2003. aastal eemaldasid hundinuiataimed kõige rohkem metalle hoopis Häädemeeeste märgalas, millele järgnesid Põltsamaa vabaveeline märgala ning Tánassilma poollooduslik märgala.

Raskmetalle oli mõlema aasta lõikes kõige rohkem taimede juurtes-risoomides. Neile järgnesid tõlvikud ja võsud ning kõige vähem oli metalle varises. Metallisisaldused olid uuritud hundinuiataimedes suhteliselt madalad. Raskmetallidest kõrgeima kontsentratsiooniga fikseeriti tsink, millele järgnesid vask, plii ja kaadmium, kusjuures viimase kontsentratsioonid olid eriti madalad. Vaid juurtes-risoomide proovides oli Cd sisaldus oluliselt suurem kui aatom-adsorptsiooni spektrofotomeetriga määratud minimaalne määratav kontsentratsioon ($0,01 \text{ mg kg}^{-1}$). Üldjuhul jäid metallisisaldused taimedes defitsiitsuse (nt Cd, Cu ja Pb sisaldused võsudes-varises) või normaalsuse (Zn sisaldused läbi mõlema aasta kõikides taimeosades) piiridesse.

Märjalade keskmiste väärtuste võrdlemisel ilmnes 2003. a usaldusväärne raskmetallide vähenemise tendents võrreldes 2002. aastaga. 2002. aastal oli kõigi uuritavate raskmetallide sisaldus hundinuia juurtes-risoomides suurem kui 2003. a. Sellist muutust ei ole kerge põhjendada. Reovee hulgad ja raskmetallide kontsentratsioonid olid reovees tõenäoliselt mõlema aasta lõikes samad. Samas on elementide kättesaadavus ja liikuvus sõltuvad füsioloogilistest protsessidest juurtes. Samuti võivad juured eritada aineid, mis mobiliseerivad omakorda lahustunud aineid või hoopis stimuleerivad mikroorganismide aktiivsust. Täpsemate ning kindlamate järelduste interpreteerimiseks on vajalikud edasised detailsemad uuringud.

2002. aasta raskmetallide akumulatsioon oli juurtes-risoomides, varises ja üldjuhul ka tõlvikutes suurem kui 2003. aastal. Seevastu 2003. aastal suurenes kõikide uuritavate raskmetallide varu Põltsamaa ja Häädemeeste märgala võsudes. Siinkohal võib põhjuseks olla see, et elementide varu sõltub nii metallide kontsentratsioonist taimekudedes kui ka biomassist. Võrreldes 2002. ja 2003. aasta tulemusi selgub, et 2003. aastal raskmetallide hulgad ei muutunud palju hundinuia võsudes, kuid kahe aasta lõikes suurenes hoopis võsude biomass Põltsamaa ja Häädemeeste märgalades.

Töös tehtud korrelatsioonanalüüsis leidus nii läbi mõlema aasta eraldi kui aastate siseselt ainult positiivseid usaldusväärseid seoseid. Positiivne seos näitab, et mõlemad uuritavad tunnused kasvavad koos. Selline teadmine on metallide ärastamise seisukohalt oluline, kuna sellise seosega on teada, et ühe metallikontsentratsiooni kasv ei mõju negatiivselt teise metallisisalduse suurenemisele.

Märjalade ruumiliste erinevuste väljatoomisel selgus, et kolmest märgalast oli Tännassilma poollooduslikus märgalas kõige selgemini täheldatav raskmetallide vähenemine sissevoolust kaugenedes. Tännassilma märgala sissevoolu ja väljavoolu vahel oli selge erinevus kõikide uuritavate metallide puhul. Selline vähenemine viitab märgala üldiselt heale metallide ärastamisvõimele.

Kõige kõrgem oli raskmetallide kontsentratsioon eranditult hundinuiaimedede juurtes-risoomides, mis viitab juurte ja risoomide poolt metallide suurimale sidumisvõimele ühelt poolt ning madalale metalliühendite liikuvusele taimesisest teiselt poolt. See tähendab seda, et maapealse biomassi eemaldamine, seda ka teistes analoogilistes

tehismärgalades, ei anna suurt efekti raskmetallide eemaldamisel märgalast. Samas, kui kasutada biomassi toormena, on see voores, kui kahjulike elementide sisaldus on väike.

7. TÄNUAVALDUSED

Antud töö tegemise juures tänab autor oma juhendajat prof. Ülo Manderit Tartu Ülikooli geograafia instituudist edasiviivate ja asjalike nõuannete eest. Martin Maddison ning Marko Metsmägin pälvivad autori tänu abistamise eest välitöödel ja proovide töötlemisel.

Heavy Metals in Cattail Plants Summary

Summary

Plants are an important part of constructed wetlands for wastewater treatment. Macrophytes absorb nutrients and heavy metals that are assimilated in the tissues of the plants. The most commonly used macrophytes in constructed wetlands for wastewater treatment (CW) are cattails (*T. latifolia* and *T. angustifolia*), common club-rush (*S. lacustris*) and common reed (*P. australis*).

T. latifolia is the only species of cattail usually found in relatively undisturbed habitats throughout the entire world. The tolerance of *T. latifolia* to high concentrations of lead, zinc, copper and nickel has been demonstrated (Taylor and Crowder, 1984).

To investigate the extent of heavy metal uptake by aquatic plants in Estonia, three study sites were selected: in the subsurface flow semi-natural wetland in Tännasilma and in two free water surface CWs in Põltsamaa and Häädemeeste. Cattail was divided into four fractions: roots-rhizomes (dead and living parts together), shoots with leaves, spadixes (spikes) and litter. Heavy metal retention was measured in 2002 and 2003.

The greater proportion of metal taken up by plants was retained in the roots. Metal concentrations are reported to increase in the following order: roots-rhizomes>spadixes =shoots>litter.

Heavy metal concentrations in cattail were generally low, zinc was found at relatively high levels. Metal concentrations were decreased in following order: Zn, Cu, Pb and Cd, whereas cadmium concentrations were very low.

There was found only significant positive correlation between the fractions. Positive correlation shows that both studied metals increase together. This understanding is important in process of cleaning wastewater.

The highest accumulation of heavy metals occurred in the roots and rhizomes of *T. latifolia*. Spadixes also showed a significantly higher accumulation capacity than shoots. Thus the harvesting of spadixes for building material can help to remove some accumulated heavy metal contents. However, harvesting of aboveground biomass does have minor influence on heavy metals removal from CWs.

KASUTATUD KIRJANDUS

- Alloway, B.J.** 1990. Sorption of trace metals by humic materials in soil. In: Alloway, B.J. (Ed.) Heavy metals in Soils. Blackie, Glasgow, pp. 7-28.
- Bahlsberg-Påhlsson, A.M.** 1989 Toxicity of heavy metals (Zn, Cu, Cd, Pb) to vascular plants. A literature review, Water Air Soil Pollut 47, 287–319.
- De Vos, C.H.R., Voojjs, R., Schat, H., Ernst, W.H.O.** 1989. Copper-induced damage to permeability barrier in roots of *Silene cucubalus*. J. Plant Physiol, 135, 165-169.
- Denny, P.** 1987. Mineral cycling by wetland plants- a review. Arch. Hydrobiol, Beih., 27, 1-25.
- Dunbabin, J., Bowmer, K.H.** 1992 Potential use of constructed wetlands for treatment of industrial waste waters containing metals. Sci. Total Environ. 3, 151-168.
- Eger, P.** 1994. Wetlands treatment of trace metal removal from mine drainage: the importance of aerobic and anaerobic processes. Water Sci Technol 29, 249-256
- Eichwald, K., Kask, M., Laasimer, L., Parmasto, E., Talts, S., Tuvikene, H., Vaga, A., Varep, E., Viljasoo, L., Üksip, A.** 1966. Eesti taimede määraja. Tartu, 1066 lk.
- Håkanson, L., Jansson, M.** 1983. Principles of Lake Sedimentology. Springer Verlag, Berlin, 316 p.
- Hammer, D.A., Bastian, R.K.** 1989. Wetland ecosystems – Natural water purifiers. In: Hammer, D. (Ed.) Constructed Wetlands for Wastewater Treatment – Municipal, Industrial and Agricultural. Lewis Publishers, Michigan, pp. 6-20.
- Kadlec, R.H., Knight, R.L.** 1996. Treatment wetlands. CRC Press/Lewis Publishers, New York, 839 p.
- Karpiscak, M.M., Whiteaker, R.L., Artiola, J.F., Foster, K.E.** 2000. Nutrients and heavy metal uptake and storage in constructed wetlands systems in Arizona. In: 7th

International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control, Lake Buena Vista, Florida, Vol. III, pp. 1271-1278.

Kim, C., Shin, H., Choi, H.-K. 2002. Aphenetic analyses of *Typha* in Korea and far east Russia. *Aquat. Bot.*, 1609, 1-11.

Lambers, H., Chapin III, F.S., Pons, T.L. 1998. *Plant Physiological Ecology*. Springer-Verlag New York Inc, 540 p.

Langston, W.J., Bryan, G.W. 1984. Organic complexation of heavy metals in estuarine and surface water samples. In: Cramer, J.C. and Duinker, J.C. (Eds.) *Complexation of Trace Metals in Natural Waters*. Martinus Nijhoff, W. Junk Publishers, The Hague, p. 375.

Levy, D. B., Redente, E. F., and Uphoff, G. D. 1999. Evaluating the phytotoxicity of Pb-Zn tailings to big bluestem (*Andropogon gerardii* vitman) and switchgrass (*Panicum virgatum* L.). *Soil Sci.* 164(6), 363-375

Lim, P.E., Tay, M.G., Mak, K.Y., Mohamed, N. 2003. The effect of heavy metals on nitrogen and axygen demand removal in constructed wetlands. *Sci. Total Environ.* Vol 301, 1-3, 13-21.

Luoma, S.N., Bryan, G.N. 1981. A statistical assessment of the form of trace metals in oxidized estuarine sediments employing chemical extractants. *Sci. Total Environ.* 17, 165-196.

Maddison, M., Soosaar, K., Lõhmus, K., Mander, Ü. 2003. *Typha* populations in wastewater treatment wetlands in Estonia: Biomass production, retention of nutrients and heavy metals. In: Mander, Ü., Vohla, C. And Poom, A. (Eds.) *Constructed and Riverine Wetlands for Optimal Control of Wastewater at Catchment Scale*, Publicationes Instituti Geographici Universitatis Tartuensis 94, 274-281.

Maddison, M., Soosaar, K., Lõhmus, K., Mander, Ü. 2004. Cattail populations in wastewater treatment wetlands in Estonia: biomass production, retention of nutrients and heavy metals in phytomass. *J. Environ. Sci. Health, Part A* 40, 6-7, 1157-1166

Maddison, M., Soosaar, K., Lõhmus, K., Mander, Ü. 200X Nutrient and heavy metal assimilation and biomass production by *Typha Latifolia* L. and *Phragmites Australis* L. in wastewater treatment wetlands in estonia. *Sci. Total Environ.* (In review)

- Mander, Ü., Kuusemets, V., Öövel, M., Mauring, T., Ihme, R., Pieterse, A.** 2001. Wastewater purification efficiency in experimental treatment wetlands in Estonia. In: Vymazal, J. Transformations of Nutrients in Natural and Constructed Wetlands, Backhuys Publishers, Leiden, pp. 201-224.
- Mander, Ü., Strandberg, M., Mauring, T., Remm, K.** 2001. Wetlands as essential basis for sustainable development: Estonian case. In: Y. Villacampa, C.A. Brebbia and J.-L. Uso (Eds.) Ecosystems and Sustainable Development III, WIT Press, Southampton, Boston, pp.459-467.
- Manios, T., Stentiford, E.I., Millner, P.** 2003. Removal of heavy metals from a metalliferous water solution by *Typha latifolia* plants and sewage sludge compost. Chemosphere, 53(5), 487-494.
- Markert, B. Wtorova, W.** 1992. Inorganic chemical investigations in the Forest Biosphere Reserve near Kalinin, USSR III. Comparison of the multielement budget with a forest ecosystem in Germany—aspects of rejection, indication and accumulation of chemical elements. Plant ecology, 98, 43-58.
- Martin, C.D., Johnson, K.D.** 1995. The use of extended aeration and in-series surface flow wetlands for landfill leachate treatment. Water Sci. Technol., 32, 119–128.
- Matagi, S.V, Swai, D., Mugabe, R.** 1998. Heavy Metal Removal Mechanisms in Wetlands. Afr. J. Trop. Hydrobiol. Fish., 8, 23-35.
- Mauring, T.** 2002. Häädemeeste municipality constructed infiltration wetland. Coalition Clean Baltic, 1-4. [Report's manuscript].
- Memon, A.R., Aktoprakligil, D., Özdemir, A., Vertll-Tübitak, A.** 1999. Heavy metal accumulation and detoxification mechanisms in plants. Turk J Bot, 25, 111-121
- Mitchell, L.K., Karathanasis, A.D.** 1995. Treatment of metal-chloride-enriched wastewater by simulated constructed wetlands. Environ. Geochem. Health, 17, 119-126.
- Moffet, J.W., Zika, R.G.** 1987. The photochemistry of copper complexes in sea water. In: Zika, R.G., Cooper, W.J. (Eds.) Photochemistry of Environmental aquatic Systems Asc Symposium Series 327, American Chemical Society, Washington, pp. 116-130.
- Mungur, A.S., Shutes, B.E., Revitt, D.M., House, M.A.** 1997. An assessment of metal removal by a laboratory scale wetland. Water Sci. Technol., 35(5), 125–133.

- Nei, L., Koorits, A.** 1998. Sissejuhatus keskkonnakeemiasse. Tartu, 136 lk
- Nies, D., H.** 1999. Microbial heavy-metal resistance Appl Microbiol Biotechnol 51, 730-750
- Nõges, P., Järvet, A.** 2002. Response of a natural river valley wetland to supplementary runoff and pollutant load from urban wastewater discharge. In: Mander, Ü. And Jenssen, P.D. (Eds.) Natural Wetlands for Wastewater Treatment in Cold Climates, Advances in Ecological Sciences 12, WIT Press, Southampton, U:K, pp. 139-158.
- Obarska-Pempkowiak, H.** 2000. Removal and retention of selected heavy metals in components of a hybrid wetland system. In: 7th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control, Lake Buena Vista, Florida, Vol. III, pp. 1285-1294
- Patrick, W. H., Gambrell, R. P., Khalid, R. A.** 1990. Physiochemical factors regulating solubility and bioavailability of toxic heavy metals in contaminated Dredged Sediments. Utrecht Plant Ecology News Report 11, pp. 44-51.
- Pip, E., Stepaniuk, J.** 1992. Cadmium, Copper and Lead in Sediments. Arch. Hydrobiol., 124, 337-355.
- Pugh, R.E., Dick, D.G., Fredeen, A.L.** 2002 Heavy Metal (Pb, Zn, Cd, Fe, and Cu) Contents of Plant Foliage near the Anvil Range Lead/Zinc Mine, Faro, Yukon Territory. Ecotoxicology and Environmental Safety 52, pp 273-279
- Ravera, O., Cenci, R., Beone, G.M., Dantas, M., Lodigiani, P.** 2003 Trace element concentrations in freshwater mussels and macrophytes as related to those in their environment. J. Limnol. 6, 61-70.
- Römheld, V., Marschner, H.** 1991. Function of micronutrients in plants. In: J.J. Mordvedt, F.R. Cox, L.M. Shuman, R.M. Welch (eds.), Micronutrients in Agriculture. SSSA Book Series No. 4, Madison, WI, USA, Band 4, Heft, pp. 297-328.
- Salt, D.E., Prince, R.C., Pickering, I.J., Raskin, I.** 1995. Mechanisms of cadmium mobility and accumulation in Indian mustard. Plant Physiology, 109, 1427-1433.
- Scheer, C., Huber, B., Rudy, A., Theobald, O., Schröder, P.** 2001 Flexibility of detoxification enzymes in Cattail (*Typha spp*). COST 837 WG3 meeting: "Genomic approaches within COST 837 action".
- Sposito, G.** 1983. The chemical forms of trace metals in soils. In: Thornton, I. (Ed.) Applied Environmental Geochemistry. Academic Press Inc. London, pp. 123-170.

- Taylor, G.J., Crowder, A.A.** 1984. Cooper and Nickel tolerance in *T. latifolia* clones from contaminated environment. *Can J. Bot.* 62, 1304-1308.
- Vardanyan, I.G, Ingole, B.S.** 2006 Studies on heavy metal accumulation in aquatic macrophytes from Sevan (Armenia) and Carambolim (India) lake systems. *Environment International* Volume 32, Issue 2, February 2006, pp. 208-218.
- Vymazal, I.** 2003. Distribution of iron, cadmium, nickel and lead in a constructed wetland receiving municipal sewage. I: Vymazal, J. (Ed.) *Wetlands – Nutrients, Metals and Mass Cycling*, Backhuys Publishers, Leiden, pp. 341-363.
- Yet, Z.H., Cheung, K.C., Wong, M.H.** 1997. Copper uptake in *Typha latifolia* plants as affected by iron and manganese plaque in the root surface. *Can. J. Bot.* 80, 363-370.

Internetiallikad:

1. [<http://www.search.eb.com/eb/article?eu=75939>]. 04/01/2004.
2. [<http://www.cs.ut.ee/~lauriesk/reostus.htm>]. 09/02/2006

LISAD

Lisa 1. Uurimisalade fotod



Joonis 1. Täna silma poolloodusliku märgala sissevool 2003. a



Joonis 2. Põltsamaa avaveeline tehismärgala 2003. aasta suvel

Lisa 1 (järg)



Joonis 3. Häädemeeste vabaveeline tehismärgala 2003. aasta suvel

Lisa 2. Raskmetallide kontsentratsioonid (mg kg⁻¹) Tänassilma poollooduslikus märgalas

Tabeli tähistused: valimi arv (N), aritmeetiline keskmine (X), mediaan- (M), miinimum- (Min) ja maksimumväärtus (Max), standardhälve (s) ja aritmeetilise keskmise viga m_x .

2002. aasta	N	X	M	Min	Max	s	m_x
Cd Juured-risoomid	4	0,47	0,41	0,13	0,94	0,38	0,19
Võsud	4	0,01	0,01	0,01	0,01	0	0
Varis	4	0,01	0,01	0,01	0,01	0	0
Tõlvikud	4	0,01	0,01	0,01	0,01	0	0
Cu Juured-risoomid	4	39,25	43,00	16,00	55,00	17,74	8,87
Võsud	4	2,30	2,10	0,90	4,10	1,33	0,67
Varis	4	1,40	1,45	0,70	2,00	0,53	0,27
Tõlvikud	4	5,42	2,95	0,80	15,00	6,50	3,25
Pb Juured-risoomid	4	30,35	25,65	8,10	62,00	26,30	13,15
Võsud	4	0,10	0,10	0,10	0,10	0	0
Varis	4	0,15	0,15	0,10	0,20	0,06	0,03
Tõlvikud	4	0,15	0,10	0,10	0,30	0,10	0,05
Zn Juured-risoomid	4	412,25	319,00	91,00	920,00	398,37	199,18
Võsud	4	13,85	13,50	8,40	20,00	5,17	2,59
Varis	4	12,62	12,35	6,80	19,00	6,27	3,14
Tõlvikud	4	21,75	20,50	16,00	30,00	6,55	3,28

2003. aasta	N	X	M	Min	Max	s	m_x
Cd Juured-risoomid	4	0,03	0,02	0,01	0,06	0,02	0,01
Võsud	4	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00
Varis	4	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00
Tõlvikud	4	0,03	0,01	0,01	0,07	0,03	0,01
Cu Juured-risoomid	4	2,58	2,05	1,00	5,20	1,89	0,95
Võsud	4	0,88	0,70	0,30	1,80	0,69	0,34
Varis	4	0,88	0,80	0,30	1,60	0,63	0,31
Tõlvikud	4	1,43	1,10	0,60	2,90	1,04	0,52
Pb Juured-risoomid	4	1,58	1,35	0,30	3,30	1,36	0,68
Võsud	4	0,13	0,10	0,10	0,20	0,05	0,03
Varis	4	0,23	0,25	0,10	0,30	0,10	0,05
Tõlvikud	4	0,18	0,15	0,10	0,30	0,10	0,05
Zn Juured-risoomid	4	35,75	30,00	18,00	65,00	21,59	10,80
Võsud	4	12,95	12,50	9,80	17,00	3,23	1,61
Varis	4	15,48	14,00	9,90	24,00	6,83	3,42
Tõlvikud	4	18,00	17,00	13,00	25,00	5,10	2,55

Lisa 3. Raskmetallide kontsentratsioonid (mg kg⁻¹) Häädemeeste tehismärgalas

Tabeli tähistused: valimi arv (N), aritmeetiline keskmine (X), mediaan- (M), miinimum- (Min) ja maksimumväärtus (Max), standardhälve (s) ja aritmeetilise keskmise viga m_x .

2002. aasta		N	X	M	Min	Max	s	m_x
Cd	Juured-risoomid	4	0,58	0,35	0,14	1,50	0,62	0,31
	Võsud	4	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,003
	Varis	4	0,01	0,01	0,01	0,01	0	0
	Tõlvikud	4	0,01	0,01	0,01	0,02	0,005	0,003
Cu	Juured-risoomid	4	11,55	11,00	9,20	15,00	2,45	1,23
	Võsud	4	3,58	3,15	2,60	5,40	1,24	0,62
	Varis	4	1,72	1,75	1,20	2,20	0,43	0,21
	Tõlvikud	4	14,78	8,75	6,60	35,00	13,55	6,77
Pb	Juured-risoomid	4	2,25	2,15	0,90	3,80	1,20	0,60
	Võsud	4	0,10	0,10	0,10	0,10	0	0
	Varis	4	0,18	0,20	0,10	0,20	0,05	0,03
	Tõlvikud	4	0,10	0,10	0,10	0,10	0	0
Zn	Juured-risoomid	4	57,50	47,50	35,00	100,00	29,08	14,54
	Võsud	4	14,25	14,00	12,00	17,00	2,06	1,03
	Varis	4	12,15	12,50	7,60	16,00	3,66	1,83
	Tõlvikud	4	23,75	23,00	20,00	29,00	4,50	2,25

2003. aasta		N	X	M	Min	Max	s	m_x
Cd	Juured-risoomid	4	0,18	0,19	0,13	0,23	0,05	0,02
	Võsud	4	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,00
	Varis	4	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00
	Tõlvikud	4	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00
Cu	Juured-risoomid	4	4,35	4,65	2,90	5,20	1,01	0,50
	Võsud	4	3,05	2,80	2,20	4,40	0,96	0,48
	Varis	4	1,45	1,35	0,80	2,30	0,69	0,34
	Tõlvikud	4	3,80	3,95	2,90	4,40	0,64	0,32
Pb	Juured-risoomid	4	0,93	0,80	0,50	1,60	0,48	0,24
	Võsud	4	0,15	0,15	0,10	0,20	0,06	0,03
	Varis	4	0,18	0,15	0,10	0,30	0,10	0,05
	Tõlvikud	4	0,18	0,20	0,10	0,20	0,05	0,02
Zn	Juured-risoomid	4	53,25	58,50	20,00	76,00	23,68	11,84
	Võsud	4	20,00	19,50	18,00	23,00	2,16	1,08
	Varis	4	13,95	13,00	9,80	20,00	4,31	2,15
	Tõlvikud	4	20,25	20,50	19,00	21,00	0,96	0,48

Lisa 4. Raskmetallide kontsentratsioonid (mg kg⁻¹) Põltsamaa avaveelises märgalas

Tabeli tähistused: valimi arv (N), aritmeetiline keskmine (X), mediaan- (M), miinimum- (Min) ja maksimumväärtus (Max), standardhälve (s) ja aritmeetilise keskmise viga m_x .

2002. aasta		N	X	M	Min	Max	s	m_x
Cd	Juured-risoomid	6	0,10	0,09	0,04	0,18	0,05	0,02
	Võsud	6	0,01	0,01	0,01	0,01	0	0
	Varis	6	0,01	0,01	0,01	0,01	0	0
	Tõlvikud	5	0,02	0,01	0,01	0,04	0,01	0,01
Cu	Juured-risoomid	6	15,93	14,50	8,60	24,00	6,13	2,50
	Võsud	6	3,58	3,40	1,20	5,40	1,53	0,63
	Varis	6	2,30	2,20	1,20	3,70	0,98	0,40
	Tõlvikud	5	9,00	7,70	2,70	15,00	4,98	2,23
Pb	Juured-risoomid	6	3,28	3,05	2,00	5,00	1,23	0,50
	Võsud	6	0,12	0,10	0,10	0,20	0,04	0,02
	Varis	6	0,18	0,20	0,10	0,30	0,08	0,03
	Tõlvikud	5	0,14	0,10	0,10	0,30	0,09	0,04
Zn	Juured-risoomid	6	73,17	61,50	29	150	42,26	17,25
	Võsud	6	15,35	15,00	9,10	20,00	3,69	1,51
	Varis	6	13,32	13,50	7,60	21,00	5,07	2,07
	Tõlvikud	5	19,60	20,00	18,00	21,00	1,14	0,51

2003. aasta		N	X	M	Min	Max	s	m_x
Cd	Juured-risoomid	6	0,05	0,05	0,01	0,07	0,03	0,01
	Võsud	6	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00
	Varis	6	0,02	0,01	0,01	0,05	0,02	0,01
	Tõlvikud	5	0,02	0,01	0,01	0,06	0,02	0,01
Cu	Juured-risoomid	6	4,17	4,90	1,00	5,70	1,81	0,74
	Võsud	6	2,13	2,05	1,30	3,10	0,74	0,30
	Varis	6	1,63	1,65	1,10	1,90	0,29	0,12
	Tõlvikud	5	3,10	3,10	2,30	3,60	0,54	0,24
Pb	Juured-risoomid	6	2,27	2,05	1,10	4,30	1,13	0,46
	Võsud	6	0,18	0,20	0,10	0,30	0,08	0,03
	Varis	6	0,23	0,20	0,10	0,40	0,10	0,04
	Tõlvikud	5	0,28	0,30	0,20	0,40	0,08	0,04
Zn	Juured-risoomid	6	40,00	46,00	14,00	51,00	13,90	5,67
	Võsud	6	17,33	18,00	12,00	24,00	4,37	1,78
	Varis	6	14,00	14,00	11,00	17,00	2,00	0,82
	Tõlvikud	5	19,60	21,00	14,00	24,00	4,04	1,81

Lisa 5. Spearmani astakkorrelatsioonikordajad 2002. aastal

Uuritud raskmetallisalduste Spearmani astakkorrelatsioonikordajad ja nende usaldusväärsus (**rasvases kirjas** – $p < 0,05$)

		Juured-risoomid				Võsud				Varis				Tõlvikud			
		Cd	Cu	Pb	Zn	Cd	Cu	Pb	Zn	Cd	Cu	Pb	Zn	Cd	Cu	Pb	Zn
Juured-risoomid	Cd	1,000	0,399	0,416	0,426	0,464	0,205	-0,270	0,283	-0,148	0,099	0,199	0,315	0,182	0,086	0,402	
	Cu		1,000	0,874	0,799	0,000	-0,229	0,155	0,222	-0,195	-0,006	0,130	0,184	0,000	0,457	-0,105	
	Pb			1,000	0,801	0,077	-0,030	0,155	0,313	0,018	0,216	0,281	-0,009	-0,086	0,456	-0,148	
	Zn				1,000	0,309	-0,118	0,000	0,019	-0,168	0,074	0,149	0,026	-0,099	0,342	-0,036	
Võsud	Cd				1,000	0,464	-0,083	-0,117	0,000	0,173	-0,077	0,613	0,155	-0,123	-0,039		
	Cu					1,000	0,116	0,522	0,383	0,538	0,327	0,254	0,555	0,314	0,413		
	Pb						1,000	0,388	0,465	0,520	0,155	-0,123	0,349	0,677	-0,313		
	Zn							1,000	0,590	0,703	0,731	-0,018	0,565	0,631	0,419		
Varis	Cd								1,000								
	Cu									1,000	0,893	0,813	-0,154	0,539	0,286	0,246	
	Pb										1,000	0,793	-0,157	0,614	0,512	0,294	
	Zn											1,000	-0,175	0,539	0,400	0,577	
Tõlvikud	Cd												1,000	0,289	-0,181	-0,058	
	Cu													1,000	0,515	0,537	
	Pb														1,000	0,116	
	Zn															1,000	

Lisa 6. Spearmani astakkorrelatsioonikordajad 2003. aastal

Uuritud raskmetallisisalduste Spearmani astakkorrelatsioonikordajad ja nende usaldusväärsus (**rasvases kirjas** – $p < 0,05$)

	Juured-risoomid				Võsud				Varis				Tõlvikud				
	Cd	Cu	Pb	Zn	Cd	Cu	Pb	Zn	Cd	Cu	Pb	Zn	Cd	Cu	Pb	Zn	
Juured-risoomid	Cd	1,000	0,356	-0,169	0,573	0,244	0,506	0,134	0,426	0,105	0,352	0,049	0,132	-0,066	0,457	0,144	0,208
	Cu		1,000	0,164	0,662	0,242	0,055	0,127	0,473	-0,104	0,267	0,155	0,500	-0,167	0,419	0,443	0,422
	Pb			1,000	-0,220	-0,276	0,068	0,458	-0,022	-0,103	0,178	0,394	0,327	0,300	0,181	0,460	0,166
	Zn				1,000	0,310	0,101	0,001	0,372	0,069	0,419	0,220	0,530	-0,105	0,104	0,231	0,243
Võsud	Cd				1,000	0,447	-0,269	0,381	-0,077	0,208	-0,360	0,381	-0,113	0,311	-0,073	-0,035	
	Cu					1,000	0,280	0,729	0,241	0,403	-0,161	0,046	-0,245	0,590	0,047	-0,042	
	Pb						1,000	0,402	0,231	0,181	0,105	0,061	-0,054	0,038	-0,069	-0,084	
	Zn							1,000	0,035	0,271	-0,240	0,169	-0,247	0,633	-0,035	0,244	
Varis	Cd								1,000	0,346	-0,036	0,069	-0,113	-0,242	0,291	-0,380	
	Cu									1,000	0,371	0,546	0,263	0,056	0,532	0,298	
	Pb										1,000	0,470	0,202	-0,331	0,419	0,277	
	Zn											1,000	0,471	-0,026	0,581	0,440	
Tõlvikud	Cd												1,000	-0,058	0,428	0,612	
	Cu													1,000	0,254	0,448	
	Pb														1,000	0,530	
	Zn															1,000	

Lisa 7. Kruskal-Wallise dispersioonanalüüs 2002. aasta raskmetallisisaldustest

Rasvases kirjas on märgitud usaldusväärne erinevus ($p < 0,05$).

Kruskal-Wallise test: $p = 0,0173$

Cd	Code	Valid	Sum of
Tänassilma juured-risoomid	102	4	40
Häädemeeste juured-risoomid	103	4	42
Põltsamaa juured-risoomid	104	6	23

Kruskal-Wallise test: $p = 0,2865$

Cd	Code	Valid	Sum of
Tänassilma võsud	104	4	28
Häädemeeste võsud	105	4	35
Põltsamaa võsud	106	6	42

Kruskal-Wallise test: $p = 1,000$

Cd	Code	Valid	Sum of
Tänassilma varis	101	4	30
Häädemeeste varis	102	4	30
Põltsamaa varis	103	6	45

Kruskal-Wallise test: $p = 0,8758$

Cd	Code	Valid	Sum of
Tänassilma tõlvikud	110	4	30
Häädemeeste tõlvikud	111	4	29
Põltsamaa tõlvikud	112	5	32

Kruskal-Wallise test: $p = 0,0295$

Cu	Code	Valid	Sum of
Tänassilma juured-risoomid	102	4	47
Häädemeeste juured-risoomid	103	4	16
Põltsamaa juured-risoomid	104	6	42

Kruskal-Wallise test: $p = 0,2960$

Cu	Code	Valid	Sum of
Tänassilma võsud	103	4	19
Häädemeeste võsud	101	4	34
Põltsamaa võsud	102	6	52

Kruskal-Wallise test: $p = 0,3832$

Cu	Code	Valid	Sum of
Tänassilma varis	103	4	21,5
Häädemeeste varis	101	4	29
Põltsamaa varis	102	6	54,5

Kruskal-Wallise test: $p = 0,3016$

Cu	Code	Valid	Sum of
Tänassilma tõlvikud	103	4	18,5
Häädemeeste tõlvikud	101	4	35 0
Põltsamaa tõlvikud	102	5	37,5

Kruskal-Wallise test: $p = ,0127$

Pb	Code	Valid	Sum of
Tänassilma juured-risoomid	102	4	50
Häädemeeste juured-risoomid	103	4	16,5
Põltsamaa juured-risoomid	104	6	38,5

Kruskal-Wallise test: $p = ,5134$

Pb	Code	Valid	Sum of
Tänassilma võsud	104	4	28
Häädemeeste võsud	105	4	28
Põltsamaa võsud	106	6	49

Kruskal-Wallise test: $p = ,7204$

Pb	Code	Valid	Sum of
Tänassilma varis	107	4	25
Häädemeeste varis	108	4	31,5
Põltsamaa varis	109	6	48,5

Kruskal-Wallise test: $p = ,6038$

Pb	Code	Valid	Sum of
Tänassilma tõlvikud	110	4	30,5
Häädemeeste tõlvikud	111	4	24
Põltsamaa tõlvikud	112	5	36,5

Kruskal-Wallise test: $p = ,0713$

Zn	Code	Valid	Sum of
Tänassilma juured-risoomid	102	4	46,00000
Häädemeeste juured-risoomid	103	4	21,00000
Põltsamaa juured-risoomid	104	6	38,00000

Kruskal-Wallise test: $p = ,6942$

Zn	Code	Valid	Sum of
Tänassilma võsud	103	4	27,50000
Häädemeeste võsud	101	4	26,00000
Põltsamaa võsud	102	6	51,50000

Kruskal-Wallise test: $p = ,8980$

Zn	Code	Valid	Sum of
Tänassilma varis	103	4	30,00000
Häädemeeste varis	101	4	27,00000
Põltsamaa varis	102	6	48,00000

Kruskal-Wallise test: $p = ,4403$

Zn	Code	Valid	Sum of
Tänassilma tõlvikud	103	4	26,00000
Häädemeeste tõlvikud	101	4	36,00000
Põltsamaa tõlvikud	102	5	29,00000

Lisa 8. Kruskal-Wallise dispersioonanalüüs 2003. aasta raskmetallisisaldustest

Rasvases kirjjas on märgitud usaldusväärne erinevus ($p < 0,05$).

Kruskal-Wallise test: $p = ,0106$

Cd	Code	Valid	Sum of
Tänassilma juured-risoomid	109	4	16,00000
Häädemeeste juured-risoomid	107	4	50,00000
Põltsamaa juured-risoomid	108	6	39,00000

Kruskal-Wallise test: $p = ,2865$

Cd	Code	Valid	Sum of
Tänassilma võsud	112	4	28,00000
Häädemeeste võsud	110	4	35,00000
Põltsamaa võsud	111	6	42,00000

Kruskal-Wallise test: $p = ,5134$

Cd	Code	Valid	Sum of
Tänassilma varis	106	4	28,00000
Häädemeeste varis	104	4	28,00000
Põltsamaa varis	113	6	49,00000

Kruskal-Wallise test: $p = ,5842$

Cd	Code	Valid	Sum of
Tänassilma tõlvikud	101	4	31,00000
Häädemeeste tõlvikud	103	4	24,00000
Põltsamaa tõlvikud	102	5	36,00000

Kruskal-Wallise test: $p = ,3094$

Cu	Code	Valid	Sum of
Tänassilma juured-risoomid	109	4	19,50000
Häädemeeste juured-risoomid	107	4	32,00000
Põltsamaa juured-risoomid	108	6	53,50000

Kruskal-Wallise test: $p = ,0190$

Cu	Code	Valid	Sum of
Tänassilma võsud	112	4	12,00000
Häädemeeste võsud	110	4	45,00000
Põltsamaa võsud	111	6	48,00000

Kruskal-Wallise test: $p = ,1529$

Cu	Code	Valid	Sum of
Tänassilma varis	106	4	17,00000
Häädemeeste varis	104	4	31,50000
Põltsamaa varis	113	6	56,50000

Kruskal-Wallise test: $p = ,0223$

Cu	Code	Valid	Sum of
Tänassilma tõlvikud	101	4	12,00000
Häädemeeste tõlvikud	103	4	42,00000
Põltsamaa tõlvikud	102	5	37,00000

Kruskal-Wallise test: p =,1456

Pb	Code	Valid	Sum of
Tänassilma juured-risoomid	109	4	27,50000
Häädemeeste juured-risoomid	107	4	18,50000
Põltsamaa juured-risoomid	108	6	59,00000

Kruskal-Wallise test: p =,3902

Pb	Code	Valid	Sum of
Tänassilma võsud	112	4	22,50000
Häädemeeste võsud	110	4	29,00000
Põltsamaa võsud	111	6	53,50000

Kruskal-Wallise test: p =,6292

Pb	Code	Valid	Sum of
Tänassilma varis	106	4	32,50000
Häädemeeste varis	104	4	23,50000
Põltsamaa varis	113	6	49,00000

Kruskal-Wallise test: p =0,1283

Pb	Code	Valid	Sum of
Tänassilma tõlvikud	101	4	21,50000
Häädemeeste tõlvikud	103	4	21,50000
Põltsamaa tõlvikud	102	5	48,00000

Kruskal-Wallise test: p =,3627

Zn	Code	Valid	Sum of
Tänassilma juured-risoomid	109	4	25,00000
Häädemeeste juured-risoomid	107	4	40,00000
Põltsamaa juured-risoomid	108	6	40,00000

Kruskal-Wallise test: p =,0410

Zn	Code	Valid	Sum of
Tänassilma võsud	112	4	14,00000
Häädemeeste võsud	110	4	43,50000
Põltsamaa võsud	111	6	47,50000

Kruskal-Wallise test: p =,8470

Zn	Code	Valid	Sum of
Tänassilma varis	106	4	31,00000
Häädemeeste varis	104	4	26,00000
Põltsamaa varis	113	6	48,00000

Kruskal-Wallise test: p =,6473

Zn	Code	Valid	Sum of
Tänassilma tõlvikud	101	4	22,00000
Häädemeeste tõlvikud	103	4	31,00000
Põltsamaa tõlvikud	102	5	38,00000

Lisa 9. Mann-Whitney U-Test

Rasvases kirjas on märgitud usaldusväärne erinevus ($p < 0,05$).

Tabel 1. 2002. aasta Tänassilma ja Häädemeeste märgalade juurte-risoomide raskmetallisisalduste keskmiste võrdlemine

Mann-Whitney U Test										
	Rank Sum Tänassilma	Rank Sum Häädemeeste	U	Z	p-level	Z	p-level	Valid N	Valid N	2*1sided
Cd	17,00	19,00	7,000	-0,288675	0,7728	-0,288675	0,7728	4	4	0,8857
Cu	26,00	10,00	0,000	2,309401	0,0209	2,323271	0,0201	4	4	0,0286
Pb	26,00	10,00	0,000	2,309401	0,0209	2,309401	0,0209	4	4	0,0286
Zn	24,00	12,00	2,000	1,732051	0,0833	1,732051	0,0833	4	4	0,1143

Tabel 2. 2002. aasta Tänassilma ja Põltsamaa märgalade juurte-risoomide raskmetallisisalduste keskmiste võrdlemine

Mann-Whitney U Test										
	Rank Sum Tänassilma	Rank Sum Põltsamaa	U	Z	p-level	Z	p-level	Valid N	Valid N	2*1sided
Cd	33,00	22,00	1,000	2,345208	0,0190	2,352347	0,0187	4	6	0,0190
Cu	31,00	24,00	3,000	1,918806	0,0550	1,924648	0,0543	4	6	0,0667
Pb	34,00	21,00	0,000	2,558409	0,0105	2,558409	0,0105	4	6	0,0095
Zn	32,00	23,00	2,000	2,132007	0,0330	2,132007	0,0330	4	6	0,0381

Tabel 3. 2002. aasta Häädemeeste ja Põltsamaa tehismärgalade juurte-risoomide raskmetallisisalduste keskmiste võrdlemine

Mann-Whitney U Test										
	Rank Sum Häädemeeste	Rank Sum Põltsamaa	U	Z	p-level	Z	p-level	Valid N	Valid N	2*1side d
Cd	33,00	22,00	1,000	2,34521	0,0190	2,35235	0,0187	4	6	0,0190
Cu	16,00	39,00	6,000	-1,27920	0,2008	-1,28703	0,1981	4	6	0,2571
Pb	16,50	38,50	6,500	-1,17260	0,2410	-1,17617	0,2395	4	6	0,2571
Zn	19,00	36,00	9,000	-0,63960	0,5224	-0,63960	0,5224	4	6	0,6095

Tabel 4. 2002. ja 2003 aasta Tănassilma poolloodusliku märgala juurte-risoomide raskmetallisisalduste keskmiste võrdlemine

Mann-Whitney U Test										
	Rank Sum Tănassilma 2002	Rank Sum Tănassilma 2003	U	Z	p-level	Z	p-level	Valid N	Valid N	2*1side d
Cd	26,000	10,000	0,00	2,3094	0,0209	2,3233	0,0202	4	4	0,0286
Cu	26,000	10,000	0,00	2,3094	0,0209	2,3094	0,0209	4	4	0,0286
Pb	26,000	10,000	0,00	2,3094	0,0209	2,3094	0,0209	4	4	0,0286
Zn	26,0000	10,000	0,00	2,3094	0,0209	2,3094	0,0209	4	4	0,0286

Tabel 5. 2002. ja 2003 aasta Häädemeeste tehismärgala juurte-risoomide raskmetallisalduste keskmiste võrdlemine

Mann-Whitney U Test										
	Rank Sum Häädemeeste 2002	Rank Sum Häädemeeste 2003	U	Z	p-level	Z	p-level	Valid N	Valid N	2*1sided
Cd	23,00	13,00	3,000	1,4433	0,1489	1,4434	0,1490	4	4	0,2000
Cu	26,00	10,00	0,000	2,3094	0,0209	2,3233	0,0202	4	4	0,0286
Pb	24,50	11,50	1,500	1,8764	0,0606	1,8877	0,0591	4	4	0,0571
Zn	17,00	19,00	7,000	-0,2886	0,7728	-0,2887	0,7728	4	4	0,8857

Tabel 6. 2002. ja 2003 aasta Põltsamaa vabaveelise tehismärgala juurte-risoomide raskmetallisalduste keskmiste võrdlemine

Mann-Whitney U Test										
	Rank Sum Põltsamaa 2002	Rank Sum Põltsamaa 2003	U	Z	p-level	Z	p-level	Valid N	Valid N	2*1sided
Cd	54,00	24,00	3,000	2,4019	0,0163	2,4275	0,0152	6	6	0,0152
Cu	57,00	21,00	0,000	2,8823	0,0039	2,8873	0,0038	6	6	0,0022
Pb	49,00	29,00	8,000	1,6012	0,1093	1,6012	0,1093	6	6	0,1320
Zn	51,00	27,00	6,000	1,9215	0,0546	1,9249	0,0542	6	6	0,0649

Tabel 7. 2002. ja 2003 aasta Hädemeeste tehismärgala võsude raskmetallisisalduste keskmiste võrdlemine

Mann-Whitney U Test										
	Rank Sum Hädemeeste 2002	Rank Sum Hädemeeste 2003	U	Z	p-level	Z	p-level	Valid N	Valid N	2*1sided
Cd	18,00	18,00	8,000	0,000	1,0000	0,0000	1,0000	4	4	1,1143
Cu	21,50	14,50	4,500	1,010	0,3123	1,0164	0,3094	4	4	0,3429
Pb	14,00	22,00	4,000	-1,154	0,2482	-1,5275	0,1266	4	4	0,3429
Zn	10,00	26,00	0,000	-2,309	0,0209	-2,3237	0,0202	4	4	0,0286

Tabel 8. 2002. ja 2003 aasta Hädemeeste tehismärgala tõlvikud raskmetallisisalduste keskmiste võrdlemine

Mann-Whitney U Test										
	Rank Sum Hädemeeste 2002	Rank Sum Hädemeeste 2003	U	Z	p-level	Z	p-level	Valid N	Valid N	2*1sided
Cd	54,00	24,00	3,000	2,4019	0,0163	2,4275	0,0152	6	6	0,0152
Cu	57,00	21,00	0,000	2,8823	0,0039	2,8873	0,0038	6	6	0,0022
Pb	49,00	29,00	8,000	1,6012	0,1093	1,6012	0,1093	6	6	0,1320
Zn	51,00	27,00	6,000	1,9215	0,0546	1,9249	0,0542	6	6	0,0649