



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL  
TALLINN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**Inseneriteaduskond**

**Tartu kolledž**

# **Polütsükliiliste aromaatsete süsivesinike sisaldus Soome lahe setetes**

**Magistritöö tööstusökoloogia erialal**

Juhendajad: Annika Mikomägi  
Sander Kutti

Üliõpilane: Riina Titova  
122231NAEMM

Üliõpilase meiliaadress: [riina.titova@gmail.com](mailto:riina.titova@gmail.com)

Õppekava nimetus: Tööstusökoloogia

Tartu 2017

## **Autorideklaratsioon**

Deklareerin, et käesolev magistritöö, mis on minu iseseisva töö tulemus, on esitatud Tallinna Tehnikaülikooli magistrikraadi taotlemiseks ja selle alusel ei ole varem taotletud akadeemilist kraadi.

Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

.....  
Kuupäev

.....  
Allkiri

# Sisukord

Jooniste loetelu .....	5
Tabelite loetelu.....	6
Sissejuhatus .....	7
1 Kirjanduse ülevaade .....	9
1.1 Polütsükliiliste aromaatsete süsivesinike iseloomustus.....	9
1.2 PAH-ide teke .....	11
1.2.1 Inimtekkelised PAH-id .....	12
1.2.2 Loodustekkelised PAH-id .....	12
1.3 PAH-ide levik ja päritolu .....	13
1.3.1 PAH-id õhus .....	14
1.3.2 PAH-id mullas .....	15
1.3.3 PAH-id veekeskkonnas .....	15
1.3.4 PAH-id toidus.....	16
1.4 PAH-ide mõju organismidele .....	17
1.4.1 Mõju veeorganismidele.....	18
1.4.2 Mõju inimestele.....	18
1.5 PAH-id Läänemeres ja Soome lahes .....	19
1.6 PAH-ide piirnormid setetes .....	21
2 Materjal ja meetodika .....	22
2.1 Proovivõtukohtad ja proovide võtmine.....	22
2.1.1 Proovivõtt .....	22
2.2 PAH analüüsimetoodika .....	23
2.2.1 Setteproovide ettevalmistus .....	23
2.2.2 Proovide ettevalmistus kromatograafiliseks analüüsiks .....	24
2.2.3 Proovide analüüs UHPLC-ga .....	24
3 Tulemused .....	26
3.1 Soome lahe setetes mõõdetud PAH-ide kontsentratsioonid.....	26
3.1.1 Kontsentratsioonid pindmistest (0-3 cm) settekihtidest .....	26

3.2 Kontsentratsioonid setetes erinevatel sügavustel .....	31
4 Arutelu .....	36
Kokkuvõte .....	40
Summary.....	42
Tänuõnad .....	44
Kasutatud kirjandus.....	45
Lisa 1 Fotod.....	53
Lisa 2 Analüüside käigus saadud tulemused .....	56
Lisa 3 PAH-ide kontsentratsioonid mõõtepunktides.....	59

## Jooniste loetelu

Joonis 1. Setteproovide asukohad Soome lahes .....	22
Joonis 2. EPA 16 PAH-ide kogusumma .....	26
Joonis 3. Uuringualad, kust võeti sügavamate kihtide lisaproove .....	31
Joonis 4. EPA prioriteetsete PAH-ide kontsentratsioonid erinevatel sügavuste .....	32
Joonis 5. Setteproovide proovivõtu seade Gemax II .....	53
Joonis 6. Setteproov. Läbilõige setteprofiilist. ....	54
Joonis 7. Ekstrakt puhastamine Supelco ekstraktsioonituubide ning 12 kohalise vaakumfiltratsiooni seadme abil .....	55
Joonis 8. Mõõtepunktide jagunemine pinnasetete (0-3 cm) PAH kontsentratsioonide põhjal .....	58
Joonis 9. Naftaleeni kontsentratsioonid mõõtepunktides .....	59
Joonis 10. Atsenaftüleenide kontsentratsioonid mõõtepunktides .....	59
Joonis 11. Atsenaftteeni + fluoreeni kontsentratsioonid mõõtepunktides .....	60
Joonis 12. Fentantreeni kontsentratsioonid mõõtepunktides .....	60
Joonis 13. Fluoranteeni kontsentratsioonid mõõtepunktides .....	61
Joonis 14. Antratseeni kontsentratsioonid mõõtepunktides .....	61
Joonis 15. Püreeni kontsentratsioonid mõõtepunktides .....	62
Joonis 16. Benso(a)antratseeni kontsentratsioonid mõõtepunktides .....	62
Joonis 17. Krüseeni kontsentratsioonid mõõtepunktides .....	63
Joonis 18. Benso(b)fluoranteeni kontsentratsioonid mõõtepunktides .....	63
Joonis 19. Benso(k)fluoranteeni kontsentratsioonid mõõtepunktides .....	64
Joonis 20. Benso(a)püreeni kontsentratsioonid mõõtepunktides .....	64
Joonis 21. Dibenso(ah)antratseeni kontsentratsioonid mõõtepunktides .....	65
Joonis 22. Benso(ghi)perüleenide kontsentratsioonid mõõtepunktides .....	65
Joonis 23. Indeno(1,2,3-cd)püreeni kontsentratsioonid mõõtepunktides .....	66

## Tabelite loetelu

Tabel 1. EPA prioriteetsed PAH-id .....	9
Tabel 2. Prioriteetsete PAH-ide võimalik mõju .....	17
Tabel 3. GES piirnormid prioriteetsetele PAH-idele ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ kuivkaal) .....	21
Tabel 4. PAH suhted päritolu identifitseerimisel.....	37
Tabel 5. Tulemused. Prioriteetsete PAH-ide kontsentratsioonid 32 proovivõtukohta pinnasetetest (0-3 cm) .....	56
Tabel 6. Kaheksa mõõtepunkti prioriteetsete PAH-ide sisaldused setteprofili erinevates sügavustes .....	57

## Sissejuhatus

Läänemeri on unikaalne poolsuletud riimveeline veekogu, mille teke algas pärast viimase jääaja lõppu. Mere riimvesi on elupaigaks paljudele liikidele, kes on kohastunud riimvee soolsusega ning veekogu eripäradega. Läänemerd ümbritseb üheksa riiki ning tihedalt asustatud mereäärset maismaal elab üle 40 miljoni inimese. Läänemeri on jaotatud omakorda alamregioonideks (Schiewer 2008). Üheks Läänemere regiooniks on Põhja-Eestiga piirnev Soome laht.

Suure rahvaarvuga kaasneb aga suurem koormus ümbritsevatele looduskeskkonnale. Inimtegevuse tagajärjel tekkinud reoained satuvad kergesti veeökosüsteemidesse, muutes sellega nende tasakaalu. Läänemerre satuvad reoained maismaalt, õhust ja veekogudest (Tuvikene *et al.* 2016). Lisaks sellele tõstab Läänemere reostust tihe laevaliiklus, millega võivad kaasneda erinevad õli- ja kütuselekked.

Erinevatest allikatest pärinevad erinevate füüsikalise-keemiliste omadustega reoained. Palju kõlapinda on tekitanud organismidele ohtlikud raskmetallid, eutrofeerumist soodustavad toitained ning tuntud pestitsiidid diklorodifenüültrikloroetaan ehk DDT (Ojaveer 2014). Vähem on räägitud polütsükliilistest aromaatsetest süsivesinikest (PAH), mis võivad avaldada samuti negatiivset mõju organismidele. PAH-id võivad tekitada mutatsioone, põhjustada väärarenguid ja vähki. PAH ühendid tekivad nii inimtegevuse, kui ka looduslike protsesside tagajärjel, samuti leidub neid gaasis ja naftas (Eisler 1987).

Töö eesmärgiks on analüüsida PAH-ide kontsentratsioone Soome lahe setetes. Töös kasutatav meetodika on välja töötatud toetudes erinevatele uurimistöodele, andes võimaluse kasutada kaasaegset tehnoloogiat. Magistritöö analüüsid ja uuringud on läbiviidud SedGof projekti raames. Analüüsid teostati Tallinna Ülikooli Loodus- ja terviseteaduste instituudi laboratooriumites. Pinnasetetes sisalduvate PAH-ide analüüsiks kasutati ultra-kõrgrõhu-vedelik-kromatograafi (UHPLC). Autori koostatud töö jaguneb neljaks põhiosaks – kirjanduse ülevaade, materjal ja meetodika, tulemused ja arutelu.

Eesti majandusvetes pole varasemalt teostatud nii laiaulatuslike PAH analüüse UHPLC-ga settekihtide erinevatest sügavustest. Antud töö annab olulise ülevaate Soome lahe Eesti territooriumil leiduvate setete PAH kontsentratsioonidest pindmistes settekihtides, nende levikust ja muutustes settekihi sügavuse suurenemisel.

Magistritöö eesmärgiks on uurida polütsükliiliste aromaatsete süsivesinike sisaldust Soome lahe setetes. Magistritöö eesmärgi täitmiseks püstitati järgnevad uurimisülesanded:

- Määrata prioriteetsete polütsükliiliste aromaatsete süsivesinike kontsentratsioonid setetes Soome lahe erinevates piirkondades;
- Võrrelda saadud kontsentratsioone võimalike piirnormidega;
- Võrrelda erineva sügavusega settekihtide kontsentratsioone ja nende muutumist ajas;
- Võrrelda saadud kontsentratsioone varasemate uuringutega;
- Luua seos PAH-ide esinemise ning päritolu vahel;

Püstitatud hüpoteesiks on:

- Polütsükliiliste aromaatsete süsivesinike kontsentratsioonid on kõrged tiheda laevaliiklusega piirkondades.




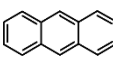



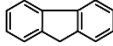
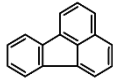

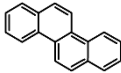
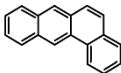
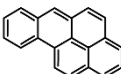
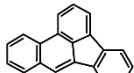
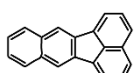
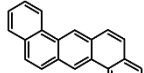
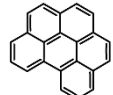
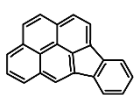
# 1 Kirjanduse ülevaade

## 1.1 Polütsükliliste aromaatsete süsivesinike iseloomustus

Polütsüklilised aromaatsed süsivesinikud (edaspidi PAH) on keskkonnas laialt levinud saasteained, mis koosnevad süsinikust ning vesinikust (Eisler 1987) ning sisaldavad kaht kuni seitsset (Kim *et al.* 2013) üksteisega lineaarselt, nurgeliselt või kobaratesse liitunud benseenituuma. Kokku on tuvastatud üle saja erineva PAH-ühendi (Cao *et al.* 2005; Pandey *et al.* 2011). PAH-id on pälvinud erilise ülemaailmse tähelepanu ning on oluliseks keskkonnaprobleemiks, kuna on leitud tõendeid nende mutageensuse, teratogeensuse (väärarenguid põhjustav) ja kantserogeensuse kohta (Pandey *et al.* 2011; Kim *et al.* 2013; Zhang *et al.* 2016). Nende omaduste tõttu loetakse neid bioloogiliselt üheks kõige ohtlikumaks ühendite rühmaks (Ojaveer 2014). 1980. aastatel lisas Ameerika Ühendriikide Keskkonnakaitse Agentuur (EPA) 16 PAH-i (vt Tabel 1) prioriteetsete saasteainete nimekirja (Lang *et al.* 2015).

Tabel 1. EPA prioriteetsed PAH-id

Nimetus (lühend)	Tuumad	Struktuur	Keemiline valem	Molaarmass g/mol	Keemis- temperatuur °C	Sulamis- temperatuur °C
Naftaleen (NAP)	2		C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128,19	218	81
Atsenafteen (ANE)	3		C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154,21	279	96
Atsenaftüleen (ANY)	3		C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	152,21	270	93
Antratseen (ANT)	3		C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178,24	340	216
Fenantreen (PHEN)	3		C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178,24	338	101

Fluoreen (FLU)	3		C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166,23	294	117
Fluoranteen (FLA)	4		C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202,26	383	111
Püreen (PYR)	4		C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202,26	393	156
Krüseen (CHR)	4		C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228,30	441	256
Benso(a)antratseen (BaA)	4		C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228,30	425	162
Benso(a)püreen (BaP)	5		C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252,32	496	177
Benso(b)fluoranteen (BbFL)	5		C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252,32	481	168
Benso(k)fluoranteen (BkFL)	5		C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252,32	481	217
Dibenso(ah)antratseen (DbahA)	6		C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	278,36	524	270
Benso(ghi)perüleen (BghiP)	6		C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276,34	550	278
Indeno(1,2,3-cd)püreen (IND)	6		C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276,34	536	164

Allikas: (Autori koostatud Tuominen, 1990 ja PubChem põhjal)

PAH-ide füüsikalise-keemilised omadused olenevad nende molekulmassist ja struktuurist (Kim *et al.* 2013). Neid võib jagada kahte kategooriasse – madala molekulmassiga ühendid ehk kerged PAH-id, mis koosnevad kahest kuni kolmest benseeni tuumast ning kõrge molekulmassiga ühendid ehk rasked PAH-id, milles on neli või enam benseeni tuuma (Ravindra *et al.* 2008; Kim *et al.* 2013). PAH-id ei esine looduses kunagi üksikult, vaid alati keeruliste segudena (Cao *et al.* 2005). Füüsikalise-keemiliste omaduste tõttu on

PAH-id keskkonnas väga liikuvad, see võimaldab neil levida õhus, pinnases ja vees, muutes nad üldlevinuks (Kim *et al.* 2013).

PAH-id on väga lipofiilsed, segunedes hästi rasvades ning orgaanilistes lahustes, kuid mitte vees (Kim *et al.* 2013). Mida rohkem on PAH-il benseeni tuumasid (vt Tabel 1), seda väiksem on lahustuvus vees. Näiteks naftaleen (2 tuuma) lahustub vees paremini, kui benso(a)püreen (5 tuuma) (Navarro 2013). Molekulmassi suurenedes väheneb ka PAH-ide aururõhk ning vastupanu redutseerimisele ning oksüdeerimisele, samas suureneb sulamis- ja keemistemperatuur ning lahustuvus rasvades (Eisler 1987; Haritash *et al.* 2009). PAH-i ühendid võivad olla erinevate füsioloogiliste toimetega, valgustundlikusega, soojuskindluse ja -juhtivusega ning korrosioonikindlusega. PAH-idel on väga iseloomulikud UV neeldumise spektrid. Iga ühend omab unikaalset UV-spektrit, iga isomeer ainulaadset UV neeldumise spektrit. See omadus on oluline PAH-ide määramisel. Enamus PAH-idest on fluorestseerivad, kiirates ergastunud olekus iseloomulikel valguse lainepikkustel (Kim *et al.* 2013). PAH-e hakati analüüsima 1930. aastatel, kuid alles gaasikromatograafia (GC) ja kõrgsurvevedelikkromatograafia (HPLC) arenguga hakati saama usaldusväärseid tulemusi (Tuominen 1990).

## 1.2 PAH-ide teke

PAH-id tekivad nii antropogeensete tegevuste, kui ka looduslike protsesside tagajärjel. Samas on laialdaselt aktsepteeritud, et suurimad heitkoguste allikad on seotud inimtegevusega (Navarro 2013; Mali *et al.* 2017).

PAH-ide teket võib jaotada kolme põhiklassi (Tuvikene 1995; Ravindra *et al.* 2008; Mali *et al.* 2017):

- Orgaaniliste ainete mittetäielik põlemine kõrgetel (>700°C) temperatuuridel (pürogeensed);
- Orgaaniliste ainete diogenees madalatel ja mõõdukatel (nt 100-150 °C) temperatuuridel (petrogeensed);
- Biosüntees taimede ning mikroorganismide poolt (biogeensed).

Näiteks oli aastal 2004 põhiliseks PAH-ide allikaks USA-s tarbekaupade kasutamine (35,1%), Sudaanis savannide tulekahjud (69,7%), Indias erinevate biokütuste kasutamine (92,5%). Maailmas domineeris (56,7%) PAH ühendite teke biokütuste kasutamise tõttu. (Zhang *et al.* 2009)

### **1.2.1 Inimtekkelised PAH-id**

Kõige enam satub PAH-e keskkonda erinevate inimtegevuste tagajärjel, milleks võivad olla nii tööstuslikud protsessid, kui ka olmetegevused. Seetõttu on tavaline, et PAH-ide kontsentratsioon on linnades ja tööstuspiirkondades 10-100 korda kõrgem kui maapiirkondades. (Harvey 2011)

Igapäevased tegevused, mille käigus eralduvad PAH-id on näiteks toidu valmistamine (röstimine, grillimine, suitsutamine) (Wenzl *et al.* 2006), küünalde põletamine (Navarro 2013) ja suitsetamine. Suuremad emissioonid tekivad ahjude kütmisel söe, gaasi, nafta või puiduga ning biomassi ja prügi põletamise tagajärjel (Cao *et al.* 2005; Pandey *et al.* 2011). Samuti satuvad PAH-id atmosfääri masinate heitgaasidest, sisepõlemismootorite kasutamisest, asfaldi (Andersson *et al.* 2014), rehvide ning tarbekaupade tootmisest (Navarro 2013). Aga ka nende lagunemisel (Cao *et al.* 2005). Olulisteks heitme allikateks on ka väikesed hajureostusallikad. Näiteks septikud, autod, veokid, paadid jne, mille kütuste, õli ja heitvee lekked võivad tekitada reostust (Vikas *et al.* 2015).

Tööstuslikult tekivad PAH-id erinevatest protsessidest. Näiteks tekib PAH-e gaasivabrikutes, põlevkivitööstustes, samuti alumiiniumi ja koksi tootmise (Wenzl *et al.* 2006; Beyer *et al.* 2010), katalüütilise krakkimise (Cao *et al.* 2005), nafta ammutamise ja töötlemise ning kivisöe põletamise käigus. Olulisteks allikateks on ka biomassi põletamine (biokütused ja tulekahjud) (Zhang *et al.* 2009).

### **1.2.2 Loodustekkelised PAH-id**

PAH-ide endogeenne teke keskkonnas on tingitud vetikatest, mikroorganismidest ja makrofütidest (Eisler 1987), samuti toodavad PAH-e mõned bakterid ja seened (Navarro 2013). Lisaks sellele vabanevad PAH-id looduslikult merepõhjast ning

vulkaaniliste protsesside tagajärjel (Zhang *et al.* 2009), kuid kõige rohkem tekib PAH-e looduses metsa- ja preeriatulekahjude tõttu (Cao *et al.* 2005; Zhang *et al.* 2016; Mali *et al.* 2017). Erinevate molaarmassidega keerukad PAH-ide segud fossiilkütustes viitavad, et piisava aja vältel (miljonid aastad) võivad PAH-id tekkida orgaaniliste ainete pürolüüsil madalatel temperatuuridel (100 °C – 150 °C) (Eisler 1987).

### 1.3 PAH-ide levik ja päritolu

PAH-id levivad atmosfääris nii pika kui ka lühikese vahemaa taha ning neid on leitud Maa kõikides piirkondades (Manoli *et al.* 1999; Harvey 2011; Boitsov *et al.* 2013). Nad satuvad pinnasesse, vette ja taimedele nii märg- kui ka kuivsadenedemise tagajärjel (Toxicological profile...1995). Mida kergem on PAH (näiteks fenantreen), seda tõenäolisem on esinemine ainult gaasilises faasis – need PAH-id levivad atmosfääris ning kanduvad laiali ülemaailmselt, jõudes isegi polaaraladele. Samas, mida raskem on PAH (näiteks benso(a)püreen), seda tõenäolisem on täielik imendumine tahketesse osakestesse (Ravindra *et al.* 2008; Hanedar *et al.* 2011). Lisaks sellele sõltub PAH-ide püsivus tahketes ainetes paljudest teistest faktoritest. Näiteks pH-st, osakeste suurusel, niiskuse sisaldusest, orgaaniliste ainete sisaldusest jne (Bojes *et al.* 2007; Liu *et al.* 2017).

Kerged (petrogeensed) PAH-id vabanevad tavaliselt diagenetilistest protsessidest ja naftast (Daolai *et al.* 2016; Ugochukwu *et al.* 2017), näiteks toornafta, laevakütuse (Tuvikene *et al.* 2016), õli, gaasi, diisli reostusest (Li *et al.* 2015). Oletatakse, et nafta sisaldab sageli termodünaamiliselt stabiilsemaid ühendeid nagu naftaleen, fenantreen ja krüseen (Daolai *et al.* 2016). Fenantreeni kasutatakse ka sünteetilistes vaikudes ning pestitsiidides (Tuvikene *et al.* 2016). Petrogeense päritolu reostuse indikaatoriteks on ka fluoreen ja atsenafteen (Ugochukwu *et al.* 2017).

Rasked (pürogeensed) PAH-id tekivad orgaaniliste ainete põlemisel väga kõrgetel temperatuuridel. Nad võivad pärineda liiklusest, majapidamistest ja tööstuses tekkivatest põlemisjääkidest (Tuvikene *et al.* 2016). Näiteks on fluoranteen ja püreen tavaliselt kõige levinumad ühendid pürogeensetes PAH-ides (Daolai *et al.* 2016). Lisaks neile loetakse indikaatoriks besno(a)püreeni (Ugochukwu *et al.* 2017). Püreen on aga

indikaatoriks põlevkivireostuse olemasolule (Tuvikene *et al.* 2016). Diiselkütust kasutavad sõidukid on tavaliselt peamisteks allikateks viie ning rohkema tuumsete PAH-ide tekkel (Liu *et al.* 2017). Biosünteesitud (biogeensed) PAH-ideks on tavaliselt kindlad ühendid nagu reteen, kandaleen ja perüleen (Boitsov *et al.* 2013).

On leitud, et end osakestega siduvad rasked PAH-id püsivad keskkonnas tavaliselt kauem kui kerged (Witt *et al.* 1999; Fernández-Luqueño *et al.* 2016). Seetõttu võib üldjuhul nende sisaldus pinnases ja setetes olla domineeriv (Witt *et al.* 1999). Kuigi uuringud on näidanud, et hüdrofoobsete ühendite keemiline ekstraheerimine ja biosaadavus mullas väheneb aja möödudes (Bojes *et al.* 2007), võivad setetes leiduvad PAH-id kajastada aastatuhandete käigus toimunud akumulatsiooni (Tuominen 1990).

### **1.3.1 PAH-id õhus**

Atmosfääris laialt levinud PAH-id on ühed esimestest õhusaasteainetest, mida tunnistati kantserogeenidena. Madala aururõhu tõttu on osad PAH-id ümbristes õhus nii gaasilises olekus, kui ka osakestega seotud (Ravindra *et al.* 2008). Atmosfääri sattunud PAH-id võivad sadestuda otse pinnasele või veekeskkonda (Navarro 2013). Kuigi kõik PAH-id ei ole toksilised, osalevad nad sekundaarsetes keemilistes reaktsioonides, mis tekitavad fotokeemilist õhureostust (Hanedar *et al.* 2011).

Kerged PAH-id, mis on valdavalt levinud aurufaasis, omavad nõrgemat kantserogeensust ja mutageensust ning neid leidub palju linnaõhus. Kantserogeensed PAH-id esinevad aurudena õhus või on seotud tahkete osakestega (*ibid.*). Reageerides teiste reostusainetega võivad kergemad PAH-id moodustada toksilisi derivaate näiteks nitro-PAH-e (Marcé *et al.* 2000), mis omavad lähteainetest tugevamaid negatiivseid mõjusid (Bandowe *et al.* 2017).

PAH-ide kontsentratsioonid linnaõhus ei ole seotud linna suurusega, vaid sõltuvad pigem tööstusharudest ja muudest allikatest. Kontsentratsioonid väljaspool linna on seevastu oluliselt mõjutatud metsatulekahjudest, aga ka õhu kaudu levivatest saasteainetest (Harvey 2011).

### 1.3.2 PAH-id mullas

PAH-ide akumulatsioon mulda ja setetesse on muljetavaldavalt suurenenud industrialiseerimise ajal, seda eriti pärast II maailmasõda (Tuominen 1990). PAH-ide imendumine mulda suureneb ühendi orgaanilise süsiniku sisalduse ning osakeste pindala suurenemisega. On leitud, et antratseeni säilib rabasetetes kolm kuni neli korda rohkem ning flouretaani, benso(a)antratseeni ning benso(a)püreeni kaks korda rohkem kui liivas (Toxicological profile...1995). Endogeensete PAH-ide kontsentratsioonid mullas on hinnanguliselt paar mikrogrammi kilogrammi kohta. Samas, väärtused võivad olla väga erinevad. Näiteks on leitud Lõuna-Norrast, kus puudub tööstus, benso(a)püreeni 40 mg/kg. Põhjustajaks on arvatavasti õhu kaudu leviv saaste. Maagaasi jäätmete hoidla all asuvas mullas on leitud üle 30 PAH-i ja mõned alküülitud PAH-id kontsentratsiooniga 30-683 mg/kg. Maanteede lähedal võib PAH-ide kontsentratsioon tõusta mõne milligrammini kilogrammi kohta (Tuominen 1990). Näiteks Indias Dahnbadis on maanteeäärne PAH-ide (13 PAH-i) keskmine kontsentratsioon 3,5 mg/kg ning maksimum aga ulatub 10.1 mg/kg-ni (Suman *et al.* 2016). Põhjuseks on sõidukite õli- ja kütuselekked, rehvide kulumine ning heitgaasid, mis omakorda sisaldavad pea kõiki kantserogeenseid PAH-e (Jamhari *et al.* 2014).

Mullas leiduvad PAH-id võivad lenduda, laguneda abiootiliselt (fotolüüs ja oksüdeerumine), koguneda taimedesse või biolaguneda, neist tõhusaim on lagundamine mikroobide poolt (Fernández-Luqueño *et al.* 2016). Samuti võivad mullas sisalduvad PAH-id sattuda põhjavette ning levida põhjaveekihtides (Toxicological profile...1995).

### 1.3.3 PAH-id veekeskkonnas

Vees leiduvad PAH-id võivad pärineda õhust (õhusaaste), õlileketest, reostatud pinnase äravooluveest ning linnade ja tööstuste heitvetest, mida juhatakse puhastamata kujul otse veekogudesse (Harvey 2011; Navarro 2013). Kõrged PAH-ide sisaldused leiavad aset tavaliselt reostuste lähedal, näiteks õlireostuse piirkondades või sadamates (Navarro 2013). Samas võib sadamapiirkondade saastatus PAH-idega olla väga erinev, olenedes

veekogu põhja koostisest, sadama tüübist ja selle asukohast (Cutroneo *et al.* 2015). PAH-ide kontsentratsioonid meresetetes kajastavad tihtipeale tööstuslikku olukorda ümbritseval maismaal (Harvey 2011).

Madala lahustuvuse tõttu ning suure afiinsuse (ainete võime üksteisega reageerida) orgaaniliste süsinikuühendite suhtes on veekeskkonnas olevad PAH-id seotud peamiselt tahkete osakestega (Eisler 1987; Toxicological profile...1995). Näiteks loetakse püreeni ja fluoranteeni hüdrofoobseteks ühenditeks, seetõttu seostatakse neid tavaliselt osakestega (Witt *et al.* 2001). Arvatakse, et veekeskkonnas on kaks kolmandikku PAH-idest seotud osakestega ning üks kolmandik esineb lahustunud olekus (Eisler 1987), seetõttu on PAH-ide kontsentratsioon setetes üldiselt palju kõrgem, kui vees (mõõdetavad kontsentratsioonid on pigem vahemikus  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (ppb), kui  $\text{ng}/\text{kg}$  (ppt)) (Toxicological profile...1995). Samas võivad hoovused (Witt *et al.* 2001), üleujutused ja merepõhja süvendamisest (suurima mõjuteguriga) vabastada setetes olevad reoained tagasi veesambasse, mille tõttu suurenevad PAH-ide kontsentratsioonid vees (Cutroneo *et al.* 2015; Liu *et al.* 2017).

Kuna PAH-id on laialt levinud kõikides veeökosüsteemides, satuvad nad kergesti toiduahelasse (Harvey 2011). Veekogude pindmistest kihtidest võivad PAH-id lenduda, fotolüüsuda, oksüdeeruda, biolaguneda, siduda end hõljuvate osakestega või setetega ning koguneda veeorganismidesse (Toxicological profile...1995). Setetega seotud PAH-id võivad koguneda veekogu põhjas elavatesse selgrootutesse ja kaladesse (Eisler 1987).

#### **1.3.4 PAH-id toidus**

PAH-e leidub paljudes toiduainetes – õlides, suitsutatud ja grillitud toodetes, juurviljades, teraviljades (Tuominen 1990), tees, kohvis (Ishizaki *et al.* 2010) jne. Enamasti satuvad PAH-id toiduainetesse töötlemisprotsesside käigus või õhureostuse tagajärjel. Kuid PAH-id võivad sattuda toiduainesse ka saastunud pakendite kaudu (Wenzl *et al.* 2006). Kõrgeimad PAH-ide kontsentratsioonid esinevad suitsutatud ja grillitud toiduainetes. Teraviljad saastuvad tavaliselt PAH-idega reostunud õhu kaudu. Kuigi PAH-ide kontsentratsioonid on teraviljades madalad, võivad manustatud



kontsentratsioonid olla siiski märkimisväärsed. Seda eelkõige teraviljatoodete suure tarbimise tõttu (Tuominen 1990).

#### 1.4 PAH-ide mõju organismidele

Keskkonnaalaselt olulisteks ühenditeks loetakse PAH-e, mille molekulmass on 128,16 g/mol (naftaleen C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) kuni 300,36 g/mol (koroneen C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>) (Manoli *et al.* 1999; Johnsen *et al.* 2005), kuna nad on keskkonnas liikuvad. Suurema kui 300,36 g/mol molekulmassiga PAH-id on keskkonnas vähem liikuvad, kuna neil on väiksem lendumis- ja lahustusvõime ning suurem molekulaarsus (Eisler 1987). Molekulmassi suurenedes, kasvab kantserogeensus ning väheneb akuutne toksilisus (Ravindra *et al.* 2008; Kim *et al.* 2013). PAH-id, mis koosnevad 2-3 benseenituumast nagu naftaleen, fluoreen, fentantreen ja antratseen võivad põhjustada organismidele märkimisväärsed ägedat mürgistust. Samas kõik vähki, mutatsioone ja väärarenguid tekitavad PAH-id koosnevad 4-7 benseenituumast (va naftaleen) (Eisler 1987; Hanedar *et al.* 2011) (vt Tabel 2.).

Tabel 2. Prioriteetsete PAH-ide võimalik mõju

Aine	Mõju	Aine	Mõju
Naftaleen	Kan; Ak.t	Krüseen	Kan; Fm; Mut
Atsenaften	Fm	Benso(a)antratseen	Kan; Fm
Atsenaftüleen	Fm	Benso(a)püreen	Kan; Fm
Antratseen	Ak.t; Fm	Benso(b)fluoranteen	Kan; Fm
Fenantreen	Ak.t	Benso(k)fluoranteen	Kan; Fm; Mut
Fluoreen	Ak.t; Fm; Mut	Dibenso(ah)antratseen	Kan; Fm
Fluoranteen	Fm	Benso(ghi)perüleen	Fm
Püreen	Fm	Indeno(1,2,3-cd)püreen	Kan; Fm

Kan - inimkantserogeenid või arvatavad inimkantsrogeenid

Ak.t - omavad akuutset toksilisust veeorganismidele

Fm - võimalikud fotomutageenid (*Salmonella typhimurium* näitel)

Mut – võimalikud mutageenid (*Salmonella typhimurium* näitel)

Allikas: (Autori koostatud Yan *et al.* 2004; Tuvikene 1995; Hazardous...2010 põhjal)

Viit benseenituumama sisaldav benso(a)püreen ehk B(a)P oli esimene kantserogeenseks tunnistatud PAH (Ravindra *et al.* 2008). B(a)P on kõige enam uuritud PAH-ühend ning on määratud Euroopa Komisjoni poolt PAH-ide reostuse markeriks. Benso(a)püreenile on

kehtestatud piirnormid toidus (s.h kala ja koorikloomad) (Boitsov *et al.* 2013), setetes, õhus, vees (Nyberg *et al.* 2013) ja erinevates tööstusvaldkondades (näiteks rehvitööstus) (Navarro 2013).

#### **1.4.1 Mõju veeorganismidele**

PAH-id võivad avaldada akuutset toksilisust, toksilisust ning pikaajalist mõju mereelustikule (Beyer *et al.* 2010; Boitsov *et al.* 2013). Näiteks avaldavad PAH-id toksilist mõju kirpvähilistele ja kaladele (Lee *et al.* 2013). Kuigi PAH-id kanduvad edasi troofilistel tasemetel toiduga (saak-kiskja), omavad kalad ning teised selgroogsed efektiivseid ainevahetuse mehhanisme, mis aitavad PAH-e väljutada. Selle tõttu ei toimu toiduahelates ja -võrkudes PAH-ide bioakumulatsiooni (Navarro 2013).

Kõrge molaarmassiga PAH-id ei avalda kaladele akuutset toksilisust, kuid päikesekiirguse koosmõjul võivad paljud neist (näiteks antratseen) muutuda akuutselt toksiliseks (Tuvikene 1995). Kuigi kaladel ja toiduahelas kõrgemal asuvatel organismidel on efektiivsed ainevahetuse mehhanismid ning PAH-id väljutatakse harilikult aja möödudes, võivad kõrged kontsentratsioonid avaldada märkimisväärselt toksilist mõju. Lihtsamad organismid nagu kahepoolmelised (karbid) ja hulkharjasussid, kellel on lihtsamad ainevahetus- ja eritusmehhanismid võivad PAH-e (bio)akumuleerida (Beyer *et al.* 2010; Boitsov *et al.* 2013). Seetõttu kasutatakse neid bioindikaatoritena PAH-ide reostuse määramisel (Martinez *et al.* 2004).

Lisaks toksilisusele ja kasvajate tekitamisele võivad PAH-id häirida hormonaal- ning immuunsüsteemi (Tuvikene 1995) ja kahjustada DNA-d (Wessel *et al.* 2010) ning põhjustada aeglast kasvu, väiksemat ellujäävust ning väärarenguid varajastes elustaadiumites (Beyer *et al.* 2010). PAH-id võivad mõjuda embrüotoksiliselt ning põhjustada kalade koorumise ebaõnnestumist (Cachot *et al.* 2006).

#### **1.4.2 Mõju inimestele**

PAH-id võivad avaldada märkimisväärset negatiivset mõju inimorganismile, millest tuntuim on vähi soodustamine ja põhjustamine. Kuna PAH-id ei esine üksikühenditena,

puutuvad inimesed kokku PAH-ide segudega (Wenzl *et al.* 2006). On leitud, et PAH-ide segud võivad mõjuda inimestele tugevamate kantserogeenidena kui üksikühendid (Kim *et al.* 2013). PAH-ide toksilisus on struktuurist sõltuv ning isegi sama tsükliite arvuga isomeeride toksilisus võib vastavalt benseenituumade asukohale varieeruda väga toksiliste ja mittetoksiliste vahel (Beyer *et al.* 2010). Need PAH-id, mida ei loeta ohtlikeks võivad toimida sünergistidena (Wenzl *et al.* 2006), avaldades üksteise koostoimel negatiivset mõju organismidele.

Organismi satuvad PAH-id hingamise teel välisõhuga, tubakasuitsuga (passiivne suitsetamine), suitsetamisega, naha kaudu ning suukaudsel manustamisel (reostunud toit, vesi) (Tuominen 1990).

Antratseen, benzo(a)püreen ja naftaleen on otsesed nahaärritajad, mis võivad esile kutsuda naha allergilisi reaktsioone loomadel ja inimestel. Korduv kokkupuude naftaleeniga võib tekitada naha punetust või põletikku. Igapäevane (nt tööalane) kokkupuude PAH-e sisaldavate reoainete segudega võivad põhjustada naha- ja silmaärritust, iiveldust, oksendamist, kõhulahtisust jne (Kim *et al.* 2013).

Pidev kokkupuude kõrgete PAH kontsentratsioonidega raseduse ajal võib mõjuda negatiivselt lootele, kutsudes esile enneaegset sündi, alakaalu ning arengupeetust. Lisaks seostatakse sellega, madalat IQ-d 3-aastaste seas, suurenenud käitumisprobleeme 6-8 aastastel ning lapsepõlve astmat (*ibid.*).

## **1.5 PAH-id Läänemeres ja Soome lahes**

Läänemeri on suurim riimveeline veekogu, mida ümbritsevad Euroopa mereäärsed riigid (Taani, Saksamaa, Poola, Läti, Leedu, Eesti, Soome ja Rootsi) ning Venemaa (Lang *et al.* 2015). Läänemerd ümbritsevate riikide rahvaarv ulatub üle 85 miljoni, millest umbes 40 miljonit elab mereääre vahetus läheduses (Schiewer 2008). Läänemere pindala on 415 266 km<sup>2</sup>, maht 21 721 km<sup>3</sup> ning keskmine sügavus 52,3 m (Ojaveer 2014). Soome laht, mille keskmiseks sügavuseks on 38 m ning pindalaks 29 600 km<sup>2</sup>, moodustab 1100 km<sup>3</sup> veemahuga Läänemerest 5% (Schiewer 2008). Põhjameri ühendab madalat ja

poolsuletud Läänemerd Atlandi ookeaniga. Põhjamerega ühendavad Läänemerd kitsad Taani väinad – Kattegat ja Skagerrak, nende kaudu toimub ka veevahetus (Lang *et al.* 2015). Taani väinade kaudu sissetungiva merelise soolsusega vesi seguneb jõgede poolt toodud mageveega, moodustades riimvee (Ojaveer 2014), mille soolsus jääb vahemikku 2-35 ‰ (Otto *et al.* 2015). Soome lahe soolsus jääb vahemikku 3,5-11 ‰. Vee koostis erineb regiooniti, seda mõjutavad nii looduslikes vetes sisalduvad ühendid, kui ka inimtegevuse tagajärjel vette sattunud ainete koosseis. Soome lahe sügavamates osades võib esineda perioodilist hapnikupuudust (Ojaveer 2014).

Oma asukoha ning mitmete omaduste tõttu on Läänemeri üks maailma enim reostatud meresid. Lisaks polüklooritud bifenüülidele (PCB), diklorodifenüültrikloroetaanile (DDT), dioksiinidele ja raskmetallidele on PAH-id olulisteks reostuse komponentideks Läänemere setetes. PAH-id satuvad Läänemerre peamiselt atmosfäärist, kuhu on nad tekkinud põhiliselt põletusprotsesside tagajärjel. Lisaks sellele satuvad PAH-id merre ka paljudest teistest allikatest – otse linnadest ja tehastest, maalt voolavate vetega, naftatankerite mahutite puhastamisel, tankerite vigastustel ja uppumisel jne. Läänemeri koosneb erinevate omadustega alamsüsteemidest, seetõttu võib samad ühendid avaldada eri kohtades erinevat mõju. (*ibid.*)

## 1.6 PAH-ide piirnormid setetes

Soome lahe põhjasetete analüüside käigus saadud tulemusi on võimalik võrrelda HELCOMi setete hea keskkonnaseisundi ((GES) – *Good Invironmental Status*) piirnormidega (vt. Tabel 3). GES piirnormid põhjasetetele hõlmavad endas 14 prioriteetset PAH-i. Piirnormid ei ole sätestatud 2 EPA PAH-ile – besnos(k)fluoranteenile ja benso(b)fluoranteenile.

Tabel 3. GES piirnormid prioriteetsetele PAH-idele (µg/kg kuivkaal)

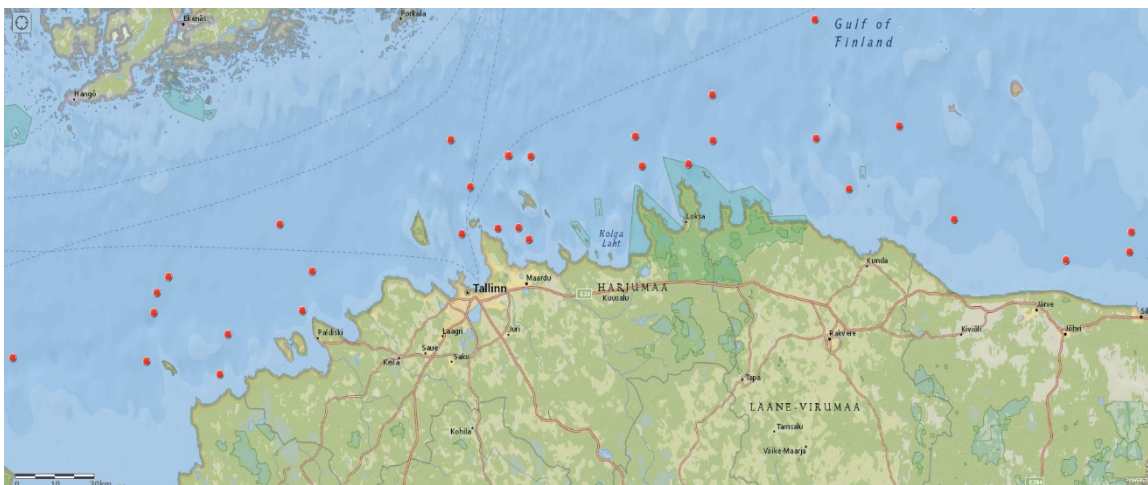
Aine	GES piirnorm	Aine	GES piirnorm
Naftaleen	160 µg/kg	Krüseen	384 µg/kg
Atsenafteen	16 µg/kg	Benso(a)antratseen	261 µg/kg
Atsenaftüleen	44 µg/kg	Benso(a)püreen	430 µg/kg
Antratseen	85 µg/kg	Benso(b)fluoranteen	–
Fenantreen	240 µg/kg	Benso(k)fluoranteen	–
Fluoreen	19 µg/kg	Dibenso(ah)antratseen	63,4 µg/kg
Fluoranteen	600 µg/kg	Benso(ghi)perüleen	85 µg/kg
Püreen	665 µg/kg	Indeno(1,2,3-cd)püreen	240 µg/kg

Allikas: (Autori koostatud Nyberg 2013 põhjal)

## 2 Materjal ja metoodika

### 2.1 Proovivõtukohtad ja proovide võtmine

Setteproovid PAH analüüside tarbeks koguti aastatel 2014 ja 2015 Soome lahel toimunud välitööde käigus Tallinna Tehnikaülikooli Meresüsteemide Instituudi uurimislaevaga "Salme". Kokku võeti 32 proovi erinevatest asukohtadest (vt Joonist 1).



Joonis 1. Setteproovide asukohad Soome lahes

Allikas: (Autori koostatud. Koostamisel kasutati ArcGIS kaardistusplatvormi ning National Geographicu kaardipõhja)

#### 2.1.1 Proovivõtt

Settepuursüdame võtmiseks eelvalitud settimisaladelt kasutati raskustoru põhimõttel (piston corer) töötavat proovivõtuseadet Gemax II (vt. Lisa 1, joonis 6). Saadud proovi diameetriks oli 90 mm (vt Lisa 1, joonis 5). Merepõhja setetest võeti PAH analüüsideks 32 setteproovi pindmisest settekihist (0-3 cm) ning 22 setteproovi sügavamatest settekihtidest. Proovid eemaldati proovivõtu seadmest viilutaja abil 3 cm paksuste kihtidena. Setted asetati tähistatud klaaspurkidesse, mis suleti fooliumiga vooderdatud kaanega, ning asetati mustadesse kilekottidesse, et vältida valguse mõju. Analüüside teostamiseni hoiti proove pimedas stabiilsel temperatuuril (4 °C) (Capelo *et al.* 2005; Bojes *et al.* 2007).

## 2.2 PAH analüüsimetoodika

SedGoF projekti käigus töötati välja PAH analüüsimetoodika, mis oleks sobiv TLÜ Loodus- ja terviseteaduste instituudi kasutuses oleva analüüsiaparatuuriga (ultra-kõrgrõhu-vedelik-kromatograaf (UHPLC) diodrivi detektoriga). Väljatöötatud meetodika arvestab EPA poolt märgitud 16-ne prioriteetsema PAH markeriga. Meetodika väljatöötamisel on võetud arvesse teadusuuringuid erinevate meetodite efektiivsusest PAH analüüside teostamisel (Sun *et al.* 1998; Williamson *et al.* 2002; Kumar *et al.* 2014). PAH analüüsid teostati vastavalt väljatöötatud meetodikale.

PAH ühendite analüüsimetoodina setteproovidest kasutatud HPLC meetod on võrreldes samuti laialdaselt kasutuses oleva gaaskromatograafilise (GC) meetodiga:

- tundlikum (Diaz-Morales *et al.* 2007);
- võimaldab määrata kuumatundlikke ja vähemlenduvaid PAH ühendeid väiksemate kadudega (Kumar *et al.* 2014; Capelo *et al.* 2005);
- mõningate PAH ühendite puhul parem kromatograafiline lahutuvus (Gratz *et al.* 2000).

Ekstraheerimismeetodi valikul eelistati ultraheli ekstraheerimist ja SPE (solid phase extraction) tuube levinud alternatiividele nagu Soxhlet, rotatsioonauruti ja N<sub>2</sub> voolutamisele, sest:

- Soxhlet ekstraheerimisel esineb mõningate PAH ühendite kadusid ning analüütide ebapuhtust (Hollender *et al.* 2003; Oluseyi *et al.* 2011);
- N<sub>2</sub> voolutamisel ja rotatsioonauruti kasutamisel esineb PAH ühendite kadusid (Sun *et al.* 1998; Oluseyi *et al.* 2011);
- Ultraheli ekstraheerimine koos SPE ekstraktsioonituubidega on efektiivsem ja vähem aeganõudvam (Sun *et al.* 1998).

### 2.2.1 Setteproovide ettevalmistus

Välitööde käigus kogutud proovid tuli enne analüüsi läbiviimist kuivatada, homogeniseerida ja ekstraheerida. EPA 16 PAH-ide analüüsimiseks kuivatati setteproovid ahjus (Genlab N505F, England) 45 °C juures stabiilse kaalu saavutamiseni

(ligikaudu 24 tundi) (Capelo *et al.* 2005). Homogeniseerimiseks kuivatatud setteproov uhmerdati peeneks pulbriks. Proovi ekstraheerimiseks võeti kindla kaalutud kogusega (1,5-2,0 g) kuiva uhmerdatud setteproovi ning asetati see 25 ml mõõtekolbi. Seejärel lisati proovile 10 ml atsetooni (CHROMASOLV, HPLC *gradient grade*,  $\geq 99,9\%$ , Sigma-Aldrich), millele järgnes 60 minutiline töötlus ultrahelivannis (Fritsch laborette 17, Germany) (Baran *et al.* 2002). Järgnevalt filtreeriti ekstrakt 50 ml keeduklaasi, kasutades selleks vaakumfiltratsiooni seadet ning klaaskiudfiltrit (diameeter 47 mm, paksus 0,26 mm, poori suurus 1,2  $\mu\text{m}$ ; Fisher Scientific, Fisherbrand MF200). Filtreeritud lahusele lisati 15 ml bidestilleeritud vett (MilliQ), mille tulemusena saadi ekstrakt 40%-se atsetooni kontsentratsiooniga (Sun *et al.* 1998).

### **2.2.2 Proovide ettevalmistus kromatograafiliseks analüüsiks**

Järgnevalt ekstrakt puhastati, kasutades selleks 12-kohalist vaakumfiltratsiooni seadet (Nalgene Filterware, USA) ja Supelco ekstraktsioonituube (Supelclean LC-18 SPE, 6 ml, 0,5 g) (vt Lisa 1, joonis 5). Ekstraktsioonituubide sorbent aktiveeriti kasutades 5 ml 99,9% atsetooni, millele järgnes 5 ml 40% atsetooni (atsetoon ja bidestilleeritud vesi). Ekstrakti ekstraktsioonituubi läbimisel rakendati vaakumfiltratsiooni seadmele voolukiirust  $\leq 2$  ml/min.

Ekstrakti läbimise järel asetati ekstraktsioonituubid tsentrifuugi ning tsentrifuugiti 15 minutit kiirusel 4500 rpm. Järgnevalt ekstraktsioonituubides olev ekstrakt elueeriti 12. kohalisel vaakumfiltratsiooniseadmel kasutades 1 ml atsetooni ja 1 ml (1:1) tetrahüdrofuraani (THF) (HPLC *gradient grade*,  $\geq 99,9\%$ , Sigma-Aldrich) segu, rakendades voolukiirust  $\leq 1$  ml/min. Seda protsessi korrati kokku kolm korda ning enne igat elueerimist leotati ekstraktsioonituubi sisu 10 minutit eluendis. Ekstrakt koguti tuubi (Sun *et al.* 1998) ning enne analüüsi teostamist filtreeriti proov kasutades 0,2  $\mu\text{m}$  poorisuurusega süstlafiltrit (diameetriga 13 mm, PTFE).

### **2.2.3 Proovide analüüs UHPLC-ga**

Analüüsimiseks kasutati Shimadzu Nexera UHPLC ja diodrivi detektorit ning Agilent ZORBAX Eclipse PAH C18 kolonni (100 mm \* 4,6 i.d., 1,8 $\mu\text{m}$ ). Diodrividetektor seadistati



lainepikkustele 200-400 mm. Kolonniahju tempetuurina kasutati 25°C, sama temperatuuri rakendati ka autosampleris (Henderson *et al.* 2008). Gradientprogrammis kasutati eluentidena atsetonitriili (CHROMASOLV, HPLC, *gradient grade*, ≥99,9%, Sigma-Aldrich) ja bidestilleeritud vett. Gradientprogrammi alguses kasutati 62%-st atsetonitriili (ACN) ning kaheksandal minutil muudeti see 100%-liseks. Gradiendiprogrammi pikkuseks oli 15 minutit (62% ACN: 38% vesi – 0-8 min; 100% ACN – 8-15 min). Voolukiiruseks oli seadistatud 1,5 ml/min ning süstitavaks proovi koguseks 20 µl.

PAH ainete identifitseerimiseks ja kontsentratsioonide määramiseks kasutati kaliibrimisgraafiku meetodit ja Supelco PAH standardainete segu, mis koosnes 16 ainest (naftaleen, atsenaftüleen, atsenafteen, fluoreen, fenantreen, antratseen, fluoranteen, püreen, benso(a)antratseen, krüseen, benso(b)fluoranteen, benso(k)fluoranteen, benso(a)püreen, dibenzo(ah)antratseen, benso(ghi)perüleen, indeno(1,2,3-cd)püreen). Analüüside tulemused on väljendatud nanogrammides grammi sette kuivaine kohta (ng/g).

Erinevate meetoditega saadud tulemuste võrreldavus (recovery, %) on erinevates uuringutes näidatud 14 PAH ühendi analüüsimisel 63-129% (Capelo *et al.* 2005), 13 PAH ühendi analüüsimisel 65-108% (Olysey *et al.* 2011) ja näiteks 16 PAH ühendi puhul 2-149% (Sun *et al.* 1998). Laborivahelisel interkalibreerimisel on leitud, et tulemused erinesid -54% kuni +31% (Gratz *et al.* 2000). Toetudes erinevatele uuringutele, võib järeldada, et erinevate laborite ja meetoditega saadud analüüsi tulemused erinevad olulisel määral (Sun *et al.* 1998; Gratz *et al.* 2000; Capelo *et al.* 2005; Olysey *et al.* 2011).

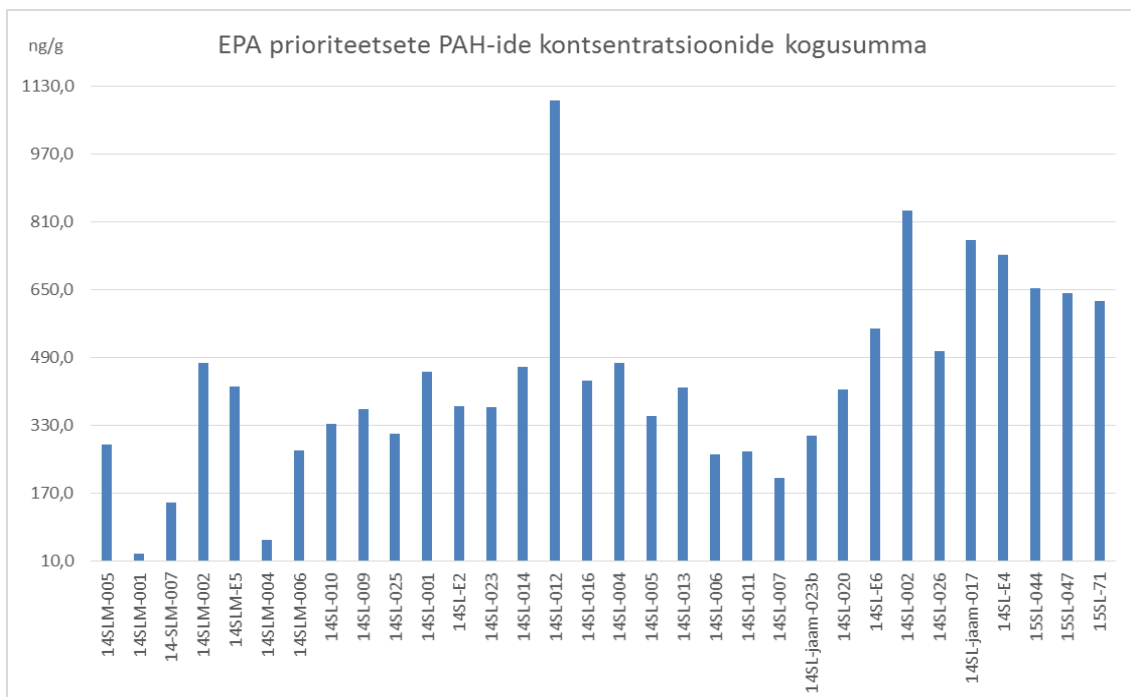
### 3 Tulemused

Teostatud analüüside käigus selgusid 16 prioriteetse PAH-i kontsentratsioonid Soome lahe põhjasetetes (vt Lisa 2, tabel 4 ja 5). Kuna atsenafteeni ja floureeni näitajad olid kromatogrammil osaliselt kattuvad, väljendatakse nende kontsentratsioone summeeritult.

#### 3.1 Soome lahe setetes mõõdetud PAH-ide kontsentratsioonid

##### 3.1.1 Kontsentratsioonid pindmistest (0-3 cm) settekihtidest

Uurimistöökäigus analüüsitud 16 PAH-i summeeritud kontsentratsioonid sügavustel 0–3 cm jäid erinevates proovivõtukohtades vahemikku 26-1094,8 ng/g (vt Joonis 2). Proovivõtu punktide keskmiseks kontsentratsiooniks kujunes 437,7 ng/g. Kõige kõrgem PAH (n=16) kontsentratsioon (1094,8) oli mõõtepunktis 14SL-012, kõige madalam (26,0 ng/g) mõõtepunktis 14SLM-001.



Joonis 2. EPA 16 PAH-ide kogusumma

Allikas: (Autori koostatud)

## **Naftaleen**

Naftaleeni sisaldused varieerusid 0-119,6 ng/g (vt Lisa 3, joonis 9). Suurim naftaleeni sisaldus (119,6 ng/g) leiti mõõtepunktist 14SL-001. Mõõtepunktides 14SLM-004, 15SL-044, 15SL-047 olid sisaldused alla määramispiiri. Ükski sisaldus ei ületanud GES piirväärtust 160 ng/g. GES piirväärtusele oli kõige lähemal mõõtepunktis 14SL-001 mõõdetud sisaldus. Naftaleeni keskmine sisaldus kõikide proovivõtupunktide lõikes oli 48,1 ng/g.

## **Atsenaftüleen**

Atsenaftüleeni sisaldused ulatusid kuni 192,4 ng/g (vt Lisa 3, joonis 10). Kõrgeim kontsentratsioon (192,4 ng/g) leiti mõõtepunktist 14SL-014. Madalaim tuvastatud kontsentratsioon (10,8 ng/g) oli mõõtepunkti 14SL-013 setetes. 22 mõõtekoha kontsentratsioonid jäid alla määramispiiri.

Sätetatud GES piirväärtust atsenaftüleenile (44 ng/g) ületas seitse mõõtepunkti - 14SL-001 (84,5 ng/g), 14SL-014 (114,5 ng/g), 14SL-004 (73,1 ng/g), 14SL-E6 (51,9 ng/g), 14SL-002 (74,7 ng/g), 14SL-jaam-017 (192,4 ng/g) ja 14SL-E4 (50,4 ng/g). Kõikide proovivõtupunktide summeeritud keskmine atsenaftüleeni kontsentratsioon (21,5 ng/g) ei ületanud GES piirväärtust.

## **Atsenaften+fluoreen**

Osalise piikide kattuvuse tõttu atsenafteni ja fluoreeni kontsentratsioonid summeeriti. Ainete summeeritud kontsentratsioonid jäid vahemikku 8,8-122,9 ng/g (vt Lisa 3, joonis 11). Kõige suurem väärtus (122,9 ng/g) oli mõõtepunktis 14SL-012 ning kõige väiksem väärtus (8,8 ng/g) mõõtepunktis 14SLM-007. Atsenafteni ja fluoreeni summeeritud GES piirväärtuseks saadi 35 ng/g. Antud normi ületasid 18 mõõtepunkti proovid, GES-i ületanud kontsentratsioonid jäid vahemikku 36,2-122,9 ng/g. Kõikide proovivõtupunktide summeeritud keskmine (51,6 ng/g) ületas samuti GES kontsentratsiooni (35ng/g).

## **Fenantreen**

Fenantreeni sisaldused jäid vahemikku 0-18,6 ng/g (vt Lisa 3, joonis 12). 13 mõõtepunkti kontsentratsioonid jäid alla määramispiiri. Kõrgeim sisaldus (18,6 ng/g) saadi mõõtepunktist 15SL-71. Fenatreeni sisaldused kõikides proovides oli küllaltki madalad ning ükski kontsentratsioon ei ületanud GES piirnormi 240 ng/g. Kõikide mõõtepunktide summeeritud fenantreeni keskmiseks kontsentratsiooniks oli 2,6 ng/g.

## **Antratseen**

Antratseeni kontsentratsioonid jäid vahemikku 1,2-56,5 ng/g (vt Lisa 3, joonis 13). Kõige madalam (1,2 ng/g) kontsentratsioon oli mõõtepunktis 14SLM-001 ja kõige kõrgem (56,5 ng/g) mõõtepunktis 14SL-012. GES piirväärtust antratseenile (85 ng/g) ei ületanud ükski mõõtepunkt. Kõikide mõõtepunktide keskmiseks summeritud kontsentratsioon (14,4 ng/g) ei ületanud samuti GES piirväärtust.

## **Fluorantreen**

Fluorantreeni sisaldused mõõtepunktides jäid vahemikku 0-17,4 ng/g (vt Lisa 3, joonis 14), see tähendab, et ükski mõõtepunkt ei ületanud GES piirväärtust 600 ng/g. Kõrgeim sisaldus (17,4 ng/g) asus mõõtepunktis 14SL-012, madalaim (0,7 ng/g) aga mõõtepunktis 14SLM-004. Kahes mõõtepunktis jäid kontsentratsioonid alla määramispiiri. Kõikide punktide summeeritud keskmine sisaldus oli 5,7 ng/g.

## **Püreen**

Püreeni sisaldused varieerusid 0-171,6 ng/g (vt Lisa 3, joonis 15). Kõrgeim tulemus (171,6 ng/g) saadi proovist, mis oli võetud mõõtepunktist SLM-006. Üheteistkümnes mõõtepunktis jäid püreeni sisaldused alla määramispiiri. Madalaim mõõdetud kontsentratsioon (2,8 ng/g) oli mõõtepunktis 14SL-020. Kõikide mõõtepunktide summeeritud keskmiseks sisalduseks tuli 17,3 ng/g. Ükski analüüsitud proov ei ületanud GES piirväärtust, milleks on 665 ng/g.

### **Benso(a)antratseen**

Benso(a)antratseeni kontsentratsioonid ulatusid 171,9 ng/g-ni (vt Lisa 3, joonis 16). Suurim kontsentratsioon (171,9 ng/g) oli mõõtepunktis 14SL-012. Kolmes punktis jäid kontsentratsioonid alla määramispiiri – 14SLM-001, 14SL-013 ja 14SL-026. Mõõtepunktist SLM-007 võetud setteproovist oli mõõdetud madalaim kontsentratsioon 0,4 ng/g. Üheski mõõtepunktis ei ületatud GES piirväärtust 261 ng/g. Kõikide mõõtepunktide summaarseks keskmiseks sisalduseks saadi 30,1 ng/g.

### **Krüseen**

Krüseeni sisaldused setteproovides jäid vahemikku 0-138,1 ng/g, keskmise sisaldusega 7,1 ng/g (vt Lisa 3, joonis 17). Kõrgeim kontsentratsioon esines mõõtepunktis 14SL-009 ja madalaim kontsentratsioon oli mõõtepunktis 14SLM-002. Kahes mõõtepunktis jäid kontsentratsioonid alla määramispiiri. GES piirnormiks krüseeni on 384 ng/g, kõikide analüüsitud proovide krüseeni sisaldused jäid ülekaalukalt alla normi.

### **Benso(b)fluoranteen**

Benso(b)fluoranteeni sisaldused jäid vahemikku 0-94,4 ng/g (vt Lisa 3, joonis 18). Kõrgeim sisaldus (94,4 ng/g) oli mõõtepunkt 14SL-002 setetes ning madalaim (1,2 ng/g) mõõtepunkti 14SLM-004 setetes. Kolmes punktis jäid tulemused alla määramispiiri. Setteproovid sisaldasid keskmiselt 9,4 ng/g benso(a)fluoranteeni. GES piirnormid benso(a)fluoranteeni kontsentratsioonile setetes puuduvad, seega ei ole neid võimalik omavahel võrrelda.

### **Benso(k)fluoranteen**

Mõõdetud benso(k)fluoranteeni (vt Lisa 3, joonis 19) sisaldused jäid vahemikku 0-47,9ng/g. Kõrgeim sisaldus (47,9 ng/g) saadi 15SL-71 setetest, millele järgnes mõõtepunkt 14SLM-007 kontsentratsiooniga 7,2 ng/g ja mõõtepunkt 14SL-001 kontsentratsiooniga 4 ng/g. Ülejäänud mõõtepunktides benso(k)fluoranteeni sisaldust ei tuvastatud. Kuna

GES piirnormid benso(k)fuoranteeni kontsentratsioonile setetes puuduvad, ei ole võimalik saadud tulemusi ning GES-i omavahel võrrelda.

### **Benso(a)püreen**

Benso(a)püreeni sisaldust ei tuvastatud kahest proovivõtukohest – 14SL-009 ja 14SL-011 (vt Lisa 3, joonis 20). Madalaim tuvastatud kontsentratsioon (0,7 ng/g) leiti proovivõtukohest 14SL-007. Kõrgeim kontsentratsioon (87,3 ng/g) oli proovivõtukohas 14SL-012 (vt Joonis X). GES piirväärtust 430 ng/g ei ületatud üheski proovivõtupunktis. Kõikide proovipunktide benso(a)püreeni keskmine summaarne sisaldus oli 12 ng/g.

### **Dibenso(ah)antratseen**

Dibenso(ah)antratseeni kontsentratsioonid setteproovides jäid vahemikku 0-389,6 ng/g (vt Lisa 3, joonis 21). Kõrgeim sisaldus oli mõõtepunktist 15SL-047 võetud proovides ja madalaim 14SL-004. Mõõtepunktis 14SLM-001 dibenso(a)püreeni sisaldust ei tuvastatud.

GES piirväärtus dibenso(ah)antratseenile on 63,4 ng/g ning seda ületasid setteproovid 20 mõõtepunktist. 12 mõõtepunkti setteproovide sisaldused jäid allapoole GES piirväärtust. Kõikide mõõtepunktide summeeritud keskmine kontsentratsiooni 153,3 ng/g ületab samuti GES piirväärtust.

### **Benso(ghi)perüleen**

Benso(ghi)perüleeni kontsentratsioonid Soome lahe setetes jäid vahemikku 0-200,2 ng/g (Lisa 3, joonis 22). Kõrgeim (200,2 ng/g) kontsentratsioon asus mõõtepunktis 14SL-002. Benso(ghi)perüleeni ei tuvastatud punktides 14SLM-001, 14SLM-004, 14SL-023 ja 14SL-014. Madalaim tuvastatud kontsentratsioon (2,5 ng/g) oli mõõtepunktis 14SL-001. GES piirväärtust 85 ng/g ületasid need kaheksas proovivõtupunktis. Setteproovide keskmiseks benso(ghi)perüleeni väärtuseks oli 51,2 ng/g.

## Indeno(1,2,3-cd)püreen

Indeno(1,2,3-cd)püreeni kontsentratsioonid setetes varieerusid 0-32,6 ng/g (vt Lisa 3, joonis 23). Kõrgeim kontsentratsioon oli mõõtepunktis 15SL-047 ja kuues mõõtepunktis ainet ei tuvastatud. Madalaim tuvastatud kontsentratsioon (0,7 ng/g) leiti setteproovist 14SL-E6. Kõikide setteproovide keskmiseks indeno(1,2,3-cd)püreeni sisalduseks oli 8,5 ng/g. Ükski setteproov ei ületanud GES piirväärtust 240 ng/g.

Kõikides mõõtepunktides jäid 16 PAH-i summeeritud kontsentratsioonid kordades alla GES piirväärtuste (n=14) summeeritud kontsentratsiooni, milleks on 3292 ng/g. Soome lahe setteproovidest analüüsitud 16 PAH-ist ületasid GES piirväärtust viis ühendit. Need on – atsenaftüleen, atsenafteen+fluoreen, dibenso(a)antratseen ja benso(ghi)perüleen. Suurimad piirväärtuse ületamised olid leitud dibenso(a)antratseeni sisaldustes, kus 32 proovist ületas GES piirväärtust 22. Kõige vähem ületusi oli atsenaftüleenil – 32 proovist ületas GES piirväärtust 7 proovi.

## 3.2 Kontsentratsioonid setetes erinevatel sügavustel

Lisaks 32 proovile pindmistest (0-3 cm) settekihtidest, võeti kaheksast uuringuala punktist (14SLM-005, 14SLM-007, 14SLM-002, 14SLM-E5, 14SLM-004, 14SLM-006, 14SL-002 ja 14SL-001) (vt Joonis 3) 22 lisaproovi sügavamatest kihtidest, nendest sügavaimad olid 30-33 cm.

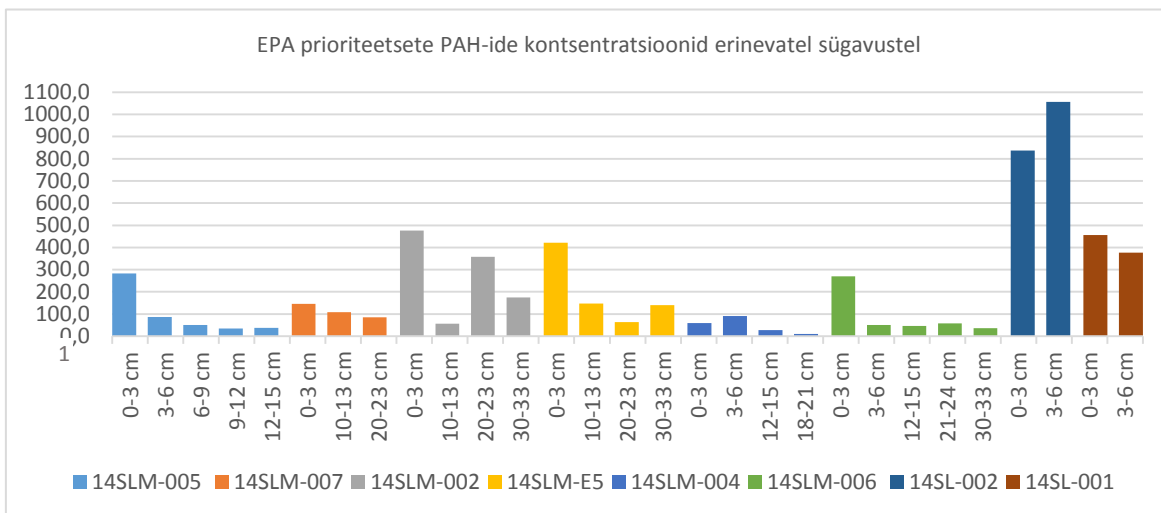


Joonis 3. Uuringualad, kust võeti sügavamate kihtide lisaproove

Allikas: (Autori koostatud. Koostamisel kasutati ArcGIS kaardistusplatvormi ning National Geographicu kaardipõhja)

Kolmes mõõtepunktis (SLM-002; SLM-006; SLM-007) oli SedGoF projekti raames tehtud Pb-210 dateering, mille kaudu oli võimalik määrata mõõtepunkti setete ligikaudne vanus ning settimiskiirus.

Erinevatel sügavustel saadud tulemused on toodud välja tulpdiagrammil (vt Joonis 4). Antud joonisel võib näha PAH-ide kontsentratsioonide muutumist sügavuste suurenemisel.



Joonis 4. EPA prioriteetsete PAH-ide kontsentratsioonid erinevatel sügavuste

Allikas: (Autori koostatud)

### 14SLM-005

Mõõtepunktis 14SLM-005 ammutati setteproovid 81,4 m sügavuselt merepõhjust. Analüüsitud pinnasetete proovis (0-3 cm) oli PAH-ide üldkontsentratsioon (n=16) 283,2 ng/g. Antud sügavuse kontsentratsioon oli mõõtepunkti kõrgeim, sette sügavuste suurenemisel üldjuhul kontsentratsioonid vähenesid. Sügavusel 3-6 cm oli PAH-ide kontsentratsioon 86,5 ng/g, sügavusel 6-9 cm 50,5 ng/g, sügavusel 9-12 cm 35,2 ng/g ning antud mõõtepunkti sügavaimas setteproovis (12-15 cm) oli PAH-ide üldkontsentratsioon 37,4 ng/g. Sügavaimas 12-15 cm settekihis olid PAH-ide kontsentratsioon võrreldes 9-12 cm kihiga 2,3 ng/g kõrgem.



#### **14SLM-007**

Antud mõõtepunktile oli SedGoF projekti raames tehtud Pb-210 dateering, mille tulemusena selgus, et keskmine aastane settimiskiirus pindmises settekihis (0-3 cm) oli keskmiselt 0,43 cm aastas. Selle põhjal võib järeldada, et pindmine settekiht kujunes aastatel 2007-2014 (SedGoF 2016). Dateerimise tulemuste põhjal võib oletada, et sügavaim setteproovi läbilõige (20-23 cm) pärineb 1890. aastatest.

Kõige uuema, pindmise settekihi PAH-ide kontsentratsioon oli 146,6 ng/g. Millele järgnes 10-13 cm sügavuselt teostatud proov kontsentratsiooniga 107,7 ng/g. Madalaim PAH-ide üldkontsentratsioon (84,9 ng/g) esines mõõtepunkti 14SLM-007 põhjasetetes sügavustel 20-23 cm.

#### **14SLM-002**

Mõõtepunkt 14SLM-002 oli üks kolmest mõõtepunktist, kus oli tehtud Pb-210 dateering. Dateeringu põhjal selgus, et pindmine settekiht (0-3cm) oli moodustunud nelja aasta jooksul (2010-2014), selle ajavahemiku keskmiseks settimiskiiruseks oli 0,75 cm aastas. Mõõtepunkti sügavaim setteproov (30-33 cm) kujunes 1890-ndate lõpuaastatel (SedGoF 2016).

Mõõtepunktist 14SLM-002 võetud setteproovi pindmise kihi (0-3cm) PAH üldkontsentratsiooniks oli 476,5 ng/g. Sellele järgnes setteproov sügavuselt 10-13 cm. Analüüsi tulemused näitasid, et antud sügavusel oli PAH-ide kontsentratsioon kordades madalam (57,1 ng/g) kui pindmises settekihis. Sügavusel 20-23 cm näitasid PAH-ide üldkontsentratsioonid tõusutrendi tulemusega 357,8 ng/g. Antud sete tekkis ligikaudu aastatel 1950 – 1960. Kõige sügavama (30-33 cm) settekihi PAH-ide üldkontsentratsiooniks saadi 175,2 ng/g.

#### **14SLM-E5**

Mõõtepunktis 14SLM-E5 analüüsiti nelja erinevat setteproovi sügavustel 0-3 cm, 10-13 cm, 20-23 cm ja 30-33 cm. Kõige kõrgem PAH-ide üldkontsentratsioon (421,8 ng/g) esines pindmises settekihis (0-3 cm), millele järgnes 10-13 cm settekiht

kontsentratsiooniga 146,7 ng/g. Ligilähedane kontsentratsioon (139,8 ng/g) saadi sügavustel 30-33 cm ning mõõtepunkti madalaim kontsentratsioon, milleks oli 63,4 ng/g esines settekihi proovis, mis oli võetud 20-23 cm sügavuselt.

#### **14SLM-004**

Mõõtepunktist 14SLM-004 võeti proovid neljalt erinevalt sügavuselt – 0-3 cm, 3-6 cm, 12-15 cm ja 18-21 cm. Saadud üldkontsentratsioonid jäid vahemikku 10-91,6 ng/g. Kõrgeim kontsentratsioon (91,6 ng/g) oli setetes sügavusel 3-6 cm, millele järgnes setteproovi pindmine kiht (0-3 cm) kontsentratsiooniga 58,8 ng/g. Sügavusel 12-15 cm oli PAH-ide kontsentratsioon 28,1 ng/g ning madalaim kontsentratsioon (10 ng/g) oli kõige sügavamas (18-21 cm) settekihis.

#### **14SLM-006**

Mõõtepunkt 14SLM-006 oli samuti üheks mõõtepunktiks, kus oli teostatud SedGofi projekti raames Pb-210 dateering. Dateeringu tulemused näitasid, et settekihi esimesed 2 cm olid moodustunud 3 aasta jooksul (2011-2014). Nende aastate keskmiseks settekiiruseks määrati 0,67 cm a. Settekiht sügavusel 2-7 cm moodustus aga 14 aasta jooksul, mil keskmiseks settimiskiiruseks oli 0,42 cm aastas (SedGoF 2016).

Mõõtepunkti kõrgeim PAH-ide kontsentratsioon, milleks oli 270,5 ng/g, leiti settekihi pindmisest kihist (0-3 cm). Suuruselt teine (58,3 ng/g) kontsentratsioon asus 21-24 cm sügavusel. Sellele järgnes setteproov 3-6 cm sügavuselt, kontsentratsiooniga 50,7 ng/g. 12-15 cm sügavusel oli PAH-ide kontsentratsiooniks 46,2 ng/g ja madalaim mõõtepunkti kontsentratsioon, milleks oli 36,6 ng/g, oli leitud setteproovi sügavaimast kihist (30-33 cm).

#### **14SL-002**

Mõõtepunktist 14SL-002, mis asus 84,3 m sügavusel, teostati setteproovid kahest sette sügavusest - pindmisest settekihist (0-3 cm) ja 3-6 cm sügavuselt. Pindmisest kihist saadud tulemus oli 836,5 ng/g ning 3-6 cm kihist saadud tulemus 1056 ng/g. Antud tulemused olid kordades kõrgemad kui teistes mõõtepunktides.

## **14SL-001**

Käesolev mõõtepunkt asus 33,7 m sügavusel ning punktist võetud setteproovist teostati analüüsid pindmisest settekihist (0-3 cm), millele järgnes setteproov 3-6 cm sügavuselt. Pindmisest kihist saadud PAH-ide üldkontsentratsioon oli 456,3 ng/g. 3-6 cm sügavusel oli PAH-ide üldkontsentratsiooniks 376,3 ng/g.

Kõikides mõõtepunktides, milles analüüsiti kontsentratsioone settekihi erinevatest sügavustest, jäid saadud tulemused alla GES piirnormide. Ning üldjuhul olid sügavamate kihtide kontsentratsioonid madalamad kui pindmistes settekihtides, v.a mõõtepunktis 14SL-001, kus sügavama kihi (3-6 cm) kontsentratsioon ületas pindmise kihi kontsentratsiooni 219,5 ng/g.

## 4 Arutelu

Antud töös uuriti prioriteetsete PAH-ide esinemist Soome lahe põhjasetetes ning nende kontsentratsioone. Tulemustest selgus, et Soome lahe põhjasetetes ei jaotu prioriteetsed PAH-id ühtlaselt ning neid esineb väga erinevates kontsentratsioonides. See võib olla tingitud PAH-ide füüsikalise-keemilistest omadustest, settekoostise eripäradest ning proovivõtupunkti asukohast ja settimistingimustest. Kuna enamik PAH-ideid on inimtekkelised, võivad kõrgendatud kontsentratsioonid esineda eelkõige asulate, laevateede ja tööstuspiirkondade läheduses. Kuid kuna PAH-ideid võivad kanduda atmosfääris pikkade vahemaade taha, ei saa välistada kaugematest piirkondadest pärit atmosfäärset reostust.

Kõige madalam PAH-ide üldkontsentratsioon ( $n=16$ ), milleks oli 26 ng/g leiti mõõtepunkti 14SLM-001 setetes. Antud setteproov oli võetud 33,7 m sügavuselt Soome lahe idaosast. Antud mõõtepunkt asub idaranniku lähedal, punktile kõige lähimaks linnaks on Kohtla-Järve. Mõõtepunkti madalad PAH kontsentratsioonid võisid olla tingitud settekoostisest (mineraalirohke, väga liivane sete) või sellest, et mõõtepunkt ei asunud settimisalas.

Kõige kõrgemad PAH ( $n=16$ ) kontsentratsiooni väärtused analüüsitud setetes olid 837 ng/g ja 1095 ng/g. Antud tulemused pärinesid mõõtepunktide 14SL-002 (1095 ng/g) ja 14SL-012 (837 ng/g) (vt Lisa 2, tabel 8). Kõrgeima kontsentratsiooniga mõõtepunkti (14SL-002, 1095 ng/g) läheduses (ca 400 m) paiknes mõõtepunkt 15SL-047, mille PAH-ide üldkontsentratsiooniks mõõdeti 642 ng/g. Arvestades nende omavahelist kaugust võiks eeldada, et kontsentratsioonid neis punktides on väga sarnased, samas arvutuste põhjal selgub, et mõõtepunktide kontsentratsioonide vahe on 453 ng/g. See tulemus näitab, et PAH-ide kontsentratsioonid pindmistes settekihtides varieeruvad ning tulemused võivad olla tingitud eelkõige setteomadustest (nt orgaanika sisaldus), settimiskiirusest ja –tingimustest.

Eelmainitud mõõtepunktide asukohad jäid omakorda vahetult Eesti-Soome, Eesti-Rootsi, Eesti-Venemaa laevateede lähedusse. Laevateede läheduse põhjal võib

järeldada, et kõrged kontsentratsioonid mõõtepunktides pärinevad laevaliikluse poolt põhjustatud reostusest. Kõrgemaid kontsentratsioone oli täheldatud ka teistes (nt 15SL-044, 15SL-71) mõõtepunktides, mille asukoht paiknes samuti laevateede läheduses. Näiteks pärast tankeri „Antonio Gramsci“ toornafta leket veebruaris 1987, mille tagajärjel sattus Soome lahte 570 tonni toornaftat (Raateoja *et al.* 2016), näitasid 1988. aasta mais tehtud setteanalüüsid PAH-ide maksimaalseks üldkontsentratsiooniks setete pindmistes kihtides 5146 ng/g (Pikkarainen 2004).

PAH-ide kontsentratsioonide muutused sette läbilõigetes erinevatel sügavustel võivad olla tingitud erinevatest põhjustest. Kontsentratsioonide lineaarne vähenemine näitab seda, et PAH-ide sattumine setetesse ning neis lagunemine on olnud stabiilne. Kõrgemad kontsentratsioonid setteprofiili sügavamatest kihtides võivad viidata näiteks suuremale reostusele, mis toimus minevikus (näiteks toornafta- või õlileke).

PAH-e jaotatakse kergeteks (2-3 tuuma) ja rasketeks (4 või rohkem tuuma). Rasket PAH-id pärinevad põhiliselt orgaaniliste ainete mittetäielikul põlemisel kõrgetel temperatuuridel (pürogeensed) ja kerged orgaaniliste ainete diageneesil madalatel ja mõõdukatel temperatuuridel (petrogeensed). Analüüsides PAH-ide kontsentratsioone setteproovides on võimalik määrata, mis päritolu reostused (pürogeenne või petrogeenne) domineerivad antud proovivõtupunktis.

Osadele ühenditele on pakutud välja põhilised võimalikud päritolud – antrantseen (sõe põletamine, koksi tootmine, metsatulekahjud); fluoranteen (sõe põletamine, tuhastamine, õlide põletamine, bensiini- või diislikütust kasutavad sõidukid); benso(b)fluoranteen ja benso(k)fluoranteen (diislit kasutavad sõidukid); benso(ghi)perüleen (koksi tootmine ja diislit või bensiini kasutavad sõidukid) (Pikkarainen 2008); püreen (võimalik põlevkivireostus) (Tuvikene *et al.* 2016).

	Pürogeenne	Petrogeenne
PHEN/ANT	<10	>15
CHR/BaA	<1	>1
FLA/(PYR+FLA)	<1	>1

Tabel 4. PAH suhted päritolu identifitseerimisel

Allikas: (Autori koostatud, Pikkarainen 2004; Sun *et al.* 2016; Li *et al.* 2015)

Setete PAH reostuse päritolu madalatel kontsentratsioonidel võib olla raske identifitseerida, kuna nad ei esine kunagi üksikühenditena. Kuid siiski saab PAH-ide päritolu tuvastamiseks kasutada elementide vahelisi suhteid. Levinumad neist on fentantreen/antratseen, krüseen/benso(a)antratseen, fluoranteen/(püreen+fluoranteen) (vt Tabel 4) (Pikkarainen 2004; Sun *et al.* 2016; Li *et al.* 2015).

Antud suhete rakendamisel analüüsitud setteproovide tulemustele selgus, et SedGoF projekti raames analüüsitud setted sisaldavad nii pürogeenseid, kui ka petrogeenseid reostusallikaid. Valdavalt domineerib reostus pürogeensetest allikatest. See tähendab, et reoained pärinevad põhiliselt liiklusest, majapidamistest ja tööstuses tekkivatest põlemisjääkidest. Sinna alla kuuluvad nii sõidukite kasutamine, ahjude kütmine kui ka põlevkivireostus. Üheks põhjuseks, miks pürogeensed allikad on ülekaalus, võib olla ka see, et pürogeensetel PAH-idel on omadus end osakestega siduda, mille tõttu püsivad nad keskkonnas kauem.

Petrogeensete PAH-ide mõõdukad kontsentratsioonid pindmistes settekihtides viitavad sellele, et hiljuti ei ole toimunud laiaulatuslikke naftareostusi ega õlilekkeid. Pindmiste settekihtide petrogeensete PAH-ide kõrged kontsentratsioonid tulenevad suure tõenäosusega tihedast laevaliiklusest Läänemeres ja Soome lahes.

Kuigi Läänemere setetest on tehtud mitmeid PAH uuringuid, kajastavad need vaid üksikuid PAH kontsentratsioone Soome lahes. Antud töös saadud analüüsitulemusi ei ole adekvaatne võrrelda kontsentratsioonidega teistest Läänemere piirkondadest, kuna Läänemere vee omadused ja muud parameetrid erinevad regiooniti küllaltki suurel määral.

Autor ei leidnud teisi töid, mille valim sarnaneb antud tööga. Varasemalt teostatud uuringud Soome lahes sisaldavad kordades vähem mõõtepunkte ning samuti erineb analüüsitud proovi sette läbilõike paksus. Kõige parema võrdluse käesoleva töö tulemustega võib tuua Pikkaraineni töödega (Pikkarainen 2004; 2008). Pikkaraineni uuringutes käsitletud PAH-ide üldkontsentratsioonid (n=14) jäid vahemikku 611-847

ng/g. Need kontsentratsioonid pärinesid kolme mõõtepunkti põhjasetete pindmistest kihtidest (0-1 cm). Saadud tulemused on sarnased käesoleva magistritöö analüüside käigus saadud tulemustega, mille kontsentratsioonid jäid vahemikku 26-1095 ng/g.

Pikkaraineni (Pikkarainen 2008) tulemustest selgub, et kõrgemad kontsentratsioonid Soome lahe pindmistes (0-1 cm) setetes olid järgnevatel PAH ainetel: fluoranteen (60-130 ng/g), benso(b)fluoranteen (100-150 ng/g), benso(ghi)perüleen (100-150 ng/g) ja indeno(1,2,3-cd)püreen (150-200 ng/g). Võrreldes neid tulemusi käesoleva töö analüüside käigus saadud tulemustega selgub, et kõrged fluoranteeni (max 17,4 ng/g), benso(b)fluoranteeni (max 94,4 ng/g) ja indeno(1,2,3-cd)püreeni (32,6 ng/g) kontsentratsioonid setetes on vähenenud. Benso(ghi)perüleeni kontsentratsioonid on aga mõnel määral tõusnud (max 200 ng/g). Selline trend võib näidata näiteks erinevat reostuse päritolu, kuid samas ka petrogeensete PAH-ide reostuse vähenemist. Tulemuste erinevus võib olla tingitud mõõtekohtade asukohast ja omadustest, ajalistest parameetritest (sette vanus), läbilõike paksusest ning analüüsimetoodikast.

Selleks, et saada omavahel hästi võrreldavaid tulemusi, oleks soovitatav kasutada analüüside teostamisel samasugust metoodikat ning sarnaste seadmetega laboratooriumit, kuid ideaalselt sama laboratooriumi.

## Kokkuvõte

Eesti põhjakallast ümbritsev riimveeline Soome laht on üks maailma enim reostatud mere – Läänemere, alamregioonidest. Nii Läänemeri, kui ka Soome laht on ümbritsetud tiheda asustusega maismaaga. Meres aga toimib aktiivne laevaliiklus, mis on tingitud reisijate ja kaubaveost. Rannikualade tihe populatsioon ning aktiivne liiklus merel on merereostuste suurimateks põhjustajateks. Reostusete tagajärjel võivad vette sattunud reoained koguneda merepõhjasetetesse.

Antud töö raames uuris autor polütsükliiliste aromaatsete süsivesinike sisaldust Soome lahe põhjasetes. Töö analüüsid ja uuringud olid läbiviidud SedGoF projekti raames, proovide kogumisel kasutati Tallinna Tehnikaülikooli Meresüsteemide Instituudi uurimislaeva "Salme" ning analüüsid viidi läbi Tallinna Ülikooli loodus- ja terviseteaduste instituudi laborites. Setteproovide analüüsid teostati ultra-kõrgrõhu-vedelik-kromatograafia (UHPLC).

Saadud tulemustest selgusid 16 PAH-i kontsentratsioonid meresetete pindmistes (0-3 cm) kihtides (32 proovi) ning kontsentratsioonid setete sügavamatest kihtidest (22 proovi). Mõõdetud kontsentratsioonide kogusumma (n=16) ulatus pindmistes kihtides 1095 ng/g-ni. Madalaim üldkontsentratsioon oli aga 26 ng/g. Analüüsi tulemusi oli võimalik võrrelda hea keskkonnaseisundi näitaja (GES) piirnormidega. Läbiviidud erinevatest Soome lahe põhjasetetest analüüsitud PAH proovide tulemuste võrdluste käigus selgus, et üldkontsentratsioonid (n=16) kõikides mõõtepunktides jäävad alla GES piirnormi (3292 ng/g). Uurimistöö tulemusena võib järeldada, et kuigi Soome lahe setetes esineb polütsükliilisi aromaatsed süsivesinikke, ei ole keskkonnaseisund GES andmetele toetudes halb.

Kasutatud kirjanduses kajastatud teise autori poolt varasemalt teostatud uuringutes olid Soome lahe kõrgeimad kontsentratsioonid vahemikus 611–847 ng/g. Kui võrrelda neid magistr töö raames teostatud uuringutega, võib järeldada, et Soome lahe PAH-ide reostus on olnud aastate lõikes stabiilne ning keskmised kontsentratsioonid on jäänud alla piirnormide.



Töö käigus selgusid PAH-ide võimalikud päritolud. Pea kõikides mõõtepunktides leidus pürogeensete protsesside jälgi, kuid samas sisaldasid setted ka petrogeensete reostuste markereid, mis kajastavad reostust naftaproduktidest. Kõige kõrgemate üldkontsentratsioonidega mõõtepunktid asusid laevateede vahetus läheduses. Sellest võib järeldada, et laevaliiklusest tekkiv reostus mõjutab oluliselt PAH-ide kontsentratsioone setetes. See kinnitab ka töö alguses püstitatud hüpoteesi, mis eeldas, et tiheda laevaliiklusega piirkondades on kõrged PAH kontsentratsioonid. Laevaliiklusest tekkiva reostusega on tõenäoliselt seotud ka kõrged kontsentratsioonid setteprofiili sügavamates kihtides.

PAH-ide negatiivse mõju tõttu organismidele on vajalik nende kontsentratsioonide seiramine ning võimalusel PAH-ide reostuste vähendamine (nt: naftaproduktide transpordi reguleerimismeetmed; sätestatud piirnormide jälgimine tööstuste poolt; kiire reageerimine meretranspordi õnnetuste puhul).

Autor soovib PAH-ide seire teostamist setetes, kuna sealsed kontsentratsioonid võivad mõjuda negatiivselt vee-elustikule. Vee-elustiku kahjustumine võib endaga kaasa tuua negatiivseid sotsiaal-majanduslikke tagajärgi (kalasaagi vähenemine, kalade ja karpide kvaliteedi langus) ning terviseriske (kõrge reoainete sisaldusega toiduainete tarbimine võib põhjustada terviseprobleeme).

## Summary

### **Concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Gulf of Finland**

The Baltic Sea is one of the largest brackish water regions in the world which is situated in Europe and surrounded by nine countries. Unfortunately Baltic Sea is now one of the most polluted seas in the world due to pollution from surrounding areas. The Baltic Sea has many subregions and one of them is the Gulf of Finland that is located between the north coast of Estonia and the south coast of Finland.

One of the contaminants in seawater and surface sediments are polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). PAHs originate from three sources – incomplete combustion of organic material at high temperatures (pyrogenic), slow maturation of organic matter under low temperatures (petrogenic) and diagenesis of biogenic material (biogenic). PAHs can be transported via atmospheric pollution between long distances, they can accumulate and persist in the environment, which negatively impacts different organism due to their mutagenic, toxicogenic and teratogenic properties which makes them priority pollutants.

The aim of this thesis was to determine the existence of United States Environmental Protection Agency (EPA) priority PAHs and calculate their concentration in the sediments of Gulf of Finland. The analysis and studies of the master's thesis have been carried out within the framework of the project SedGoF. Sediments were collected from 2014-2015 by using the Tallinn University of Technology Marine Systems Institute research ferry "Salme". For the determination of PAHs author was using the UHPLC (ultra-high-performance liquid chromatography) with SPE (solid phase extraction) tubes. Based on the test results and corresponding literature it was possible to make the following conclusions:

- EPA priority PAHs are present in the sediment of the Gulf of Finland but they are not distributed equally;

- Analysed PAHs have very different concentrations. Main concentrations of the total EPA priority PAHs (=n16) vary from 26 ng/g to 1095 ng/g;
- The highest concentrations were situated near shipping lanes which suggest that pollution in those measuring points was caused by maritime traffic and oil spills;
- PAH concentrations in different layers of sea sediments vary due physical-chemical properties of sediments and the sedimentation processes;
- Most of the PAHs in the Gulf of Finland originate from both pyrolytic and petrogenic origin.

## **Tänuõnad**

Magistritöö autor tänab oma juhendajaid Annika Mikomägi ja Sander Kuttit sujuva koostöö ning juhendamise eest.

Erilised tänud kuuluvad SedGoF projektile, mis oli rahastatud Euroopa majanduspiirkonna finantsmehhanismist, mida finantseerivad Norra, Island ja Liechtenstein ning TLÜ Loodus- ja terviseteaduste instituudile.

Autor tänab ka oma perekonda ja sõpru toe ning mõistva suhtumise eest.

## Kasutatud kirjandus

**Andersson, M., Klug, M., Eggen, O.A., Ottesen, R.T.** 2014. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from lake Lille Lungegårdsvannet in Bergen, western Norway; appraising pollution sources from the urban history. *Science of the Total Environment*. Vol. 470–471. p. 1160-1172.

**Bandowe, B.A.M., Meusel, H.** 2017. Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (nitro-PAHs) in the environment – A review. *Science of the Total Environment*. Vol. 581-582. p. 237-257.

**Baran, S. Oleszczuk, P.** 2002. Chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in sewage sludge, soil, and sewage sludge-amended soils. *Polish Journal of Environmental Studies*. Vol. 11. No 6. p. 609-615.

**Beyer, J., Jonsson, G., Porte, C., Krahn, M.M., Ariese, F.** 2010. Analytical methods for determining metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollutants in fish bile: A review. *Environmental Toxicology and Pharmacology*. Vol. 30. p. 224-244.

**Boitsov, S., Petrova, V., Jensen, H.K.B., Kursheva, A., Litvinenko, I., Klungsøyr, J.** 2013. Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments from southern and northern areas of the Norwegian continental shelf. *Marine Environmental Research*. Vol. 87-88. p. 73-84.

**Bojes, H.K., Pope, P.G.** 2007. Characterization of EPA's 16 priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tank bottom solids and associated contaminated soils at oil exploration and production sites in Texas. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. Vol. 47. p. 288-295.

**Cachot J., Geffard, O., Augagneur, S., Lacroix, S., Le Menach, K., Peluhet, L., Couteau, J., Denier, X., Devier, M.H., Pottier, D., Budzinski, H.** 2006. Evidence of genotoxicity related to high PAH content of sediments in the upper part of the Seine estuary (Normandy, France). *Aquatic Toxicology*. Vol. 79. p. 257-267.

**Cao, Z., Wang, Y., Ma, Y., Xu, Z., Shi, G., Zhuang, Y., Zhu, T.** 2005. Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in reclaimed water and surface water of Tianjin, China. *Journal of Hazardous Materials A122*. p. 51-59.

**Capelo J.L., Galesio M.M., Felisberto G.M. Vaz C., Pessoa J.C.** 2005. Micro-focused ultrasonic solid-liquid extraction (muFUSLE) combined with HPLC and fluorescence detection for PAHs determination in sediments: optimization and linking with the analytical minimalism concept. *Talanta*. Vol. 66(5). p. 1272-1280.

**Cutroneo, L., Castellano, M., Carbone, C., Consani, S., Gaino, F., Tucci, S., Magri, S., Povero, P., Bertolotto, R.M., Canepa, G., Capello, M.** 2015. Evaluation of the boundary condition influence on PAH concentrations in the water column during the sediment dredging of a port. *Marine Pollution Bulletin*. Vol. 101. p. 583-593.

**Diaz-Morales N.E., Garza-Ulloa H.J., Castro-Rios R., Ramirez-Villarreal, E.G., Barbarin-Castillo J.M., Salazar-Cavazos M., Waksman-de Torres N.** 2007. A Comparison of the Performance of Two Chromatographic and Three Extraction Techniques for the Analysis of PAHs in Sources of Drinking Water. *Journal of Chromatographic Science*. Vol. 45(2). p. 57-62.

**Eisler, R.** 1987. Polycyclic aromatic hydrocarbon hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review. U.S. Fish and Wildlife Service Biological Report 85(1.11). p. 1-55.

**Fernández-Luqueño, F., López-Valdez, F., Dendooven, L., Luna-Suárez, S., Ceballos-Ramírez, J.M.** 2016. Why wastewater sludge stimulates and accelerates removal of PAHs in polluted soils? *Applied Soil Ecology*. Vol. 101. p. 1-4.

**Gratz, L.D., Bagley, S.T., Leddy, D.G., Johnson, J.H., Chiu, C., Stommel, P.** 2000. Interlaboratory comparison of HPLC-fluorescence detection and GC/MS: analysis of PAH compounds present in diesel exhaust. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 74 (1-2). p. 37-46.

**Hanedar, A., Alp, K., Kaynak, B., Baek, J., Avsar, E., Odman, M.T.** 2011. Concentrations and sources of PAHs at three stations in Istanbul, Turkey. *Atmospheric Research*. Vol. 99. p. 391-399.

**Haritash, A.K., Kaushik, C.P.** 2009. Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): A review. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 169. p. 1-15.

**Harvey, R.G.** (2011). *Polycyclic aromatic hydrocarbons: chemistry and carcinogenicity*. New York: Cambridge University Press. p. 396.

Hazardous substances in the Baltic Sea. An integrated thematic assessment of hazardous substances in the Baltic Sea. 2010. HELCOM. *Baltic Sea Environment Proceedings*. No. 120B. p. 119.

**Henderson, J.W. Biazzo, W., Long, W.** 2008. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Separations using ZORBAX Eclipse PAH Columns - Analyses from Six to 24 PAHs. *Agilent Technologies*. p. 1-7.

**Hollender J., Koch B., Lutermann C., Dott W.** 2003. Efficiency of different methods and solvents for the extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. Vol. 83(1). p. 21-32.

**Ishizaki, A., Saito, K., Hanioka, N., Narimatsu, S., Kataoka H.** 2010. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in food samples by automated on-line in-tube solid-phase microextraction coupled with high-performance liquid chromatography-fluorescence detection. *Journal of Chromatography A*. Vol. 1217. p. 5555-5563.

**Jamhari, A.A., Sahani, M., Latif, M.T., Chan, K.M., Tan, H.C., Khan, M.D., Tahir, N.M.** 2014. Concentration and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in PM<sub>10</sub> of urban, industrial and semi-urban areas in Malaysia. *Atmospheric Environment*. Vol. 86. p. 16-27.

**Johnsen A.R., Wick, L.Y., Harms, H.** 2005. Principles of microbial PAH-degradation in soil. *Environmental Pollution*. Vol. 133. p. 71-84.

**Kim, K-H., Jahan, S.A., Kabir, E., Brown, R.J.C.** 2013. A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environment International*. Vol. 60. p. 71-80.

**Kumar B., Verma V.K., Gaur R., Kumar S., Sharma C.S, Akolkar A.B.** 2014. Validation of HPLC method for determination of priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHS) in waste water and sediments. *Advances in Applied Science Research*. Vol. 5(1). p. 201-209.

**Lang, S-C., Hursthouse, A., Mayer, P., Kötke, D., Hand, I., Schulz-Bull, D., Witt, G.** 2015. Equilibrium passive sampling as a tool to study polycyclic aromatic hydrocarbons in Baltic Sea sediment pore-water systems. *Marine Pollution Bulletin*. Vol. 101. p. 296-303.

**Lee, C-H., Lee, J-H., Sung, C-G., Moon, S-D., Kang, S-K., Lee, J-H., Yim, U.H., Shim, W.J., Ha, S.J.** 2013. Monitoring toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons in intertidal sediments for five years after the *Hebei Spirit* oil spill in Taean, Republic of Korea. *Marine Pollution Bulletin*. Vol. 76. p. 241-249.

**Li. P., Diao, X., Zhang Y., Xie, Y., Yang, F., Zhou, H., Han, Q., Wang, F., Cheng, H., Wang, H.** 2015. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediment from Yangpu Bay, China: Distribution, sources and risk assessment. *Marine Pollution Bulletin*. Vol. 99. p. 312-319.

**Liu, A., Duodu, G.O., Mummullage, S., Ayoko, G.A., Goonetilleke, A.** 2017. Hierarchy of factors which influence polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) distribution in river sediments. *Environmental Pollution*. Vol. 223. p. 81-89.

**Mali, M., Dell'Anna, M.M., Mastroirilli, P., Damiani, L., Piccinni, A.F.** 2017. Assessment and source identification of pollution risk for touristic ports: Heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of 4 marinas of the Apulia region (Italy). *Marine Pollution Bulletin*. Vol. 114. p. 768-777.

**Manoli, E., C. Samara, C.** 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: sources, occurrence and analysis. *Trends in analytical chemistry*. Vol. 18, No. 6. p. 417-428.



**Marcé, R.M., Borrull, F.** 2000. Review. Solid-phase extraction of polycyclic aromatic compounds. *Journal of Chromatography A*. Vol. 885. p. 273-290.

**Martinez, E., Gros, M., Lacorte, S., Barceló, D.** 2004. Simplified procedures for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediments and mussels. *Journal of Chromatography A*, Vol. 1047. p. 181-188.

**Navarro, V.C.** (2013). PAHs: Comparative biotransformation and trophic transfer of their metabolites in the aquatic environment: fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic experiments. *Dissertations in forestry and natural sciences*, No 106. Joensuu: University of Eastern Finland. p. 110.

**Nyberg, E., Kammann, U., Garnaga, G., Bignert, A., Schneider, R., Danielsson, S., (the CORESET expert group for hazardous substances indicators).** 2013. Polyaromatic hydrocarbons (PAH) and their metabolites - US EPA 16 PAHs / selected metabolites. HELCOM Core Indicator Report. p. 24.

**Ojaveer, E.** (2014). Läänemeri : ökosüsteemid ja elusvarud, nende hindamine ning haldamine. Tallinn: Teaduste Akadeemia Kirjastus. 387 lk.

**Oluseyi T., Olayinka K., Alo B., Smith R.M.** 2011. Comparison of extraction and clean-up techniques for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated soil samples. *African Journal of Environmental Science and technology*. Vol. 5(7). p. 482-493.

**Otto, S., Streibel, T., Erdmann, S., Klingbeil, S., Schulz-Bull, D., Zimmermann, R.** 2015. Pyrolysis–gas chromatography–mass spectrometry with electron-ionization or resonance-enhanced-multi-photon-ionization for characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin*. Vol. 99. p. 35-42.

**Pandey, S.K., Kim, K-H., Brown, R.J.C.** 2011. A review of techniques for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in air. *Trends in Analytical Chemistry*. Vol. 30, No. 11. p. 1716-1739.

**Pikkarainen, A-L.** 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Baltic Sea sediments. *Journal of Polycyclic Aromatic Compounds*. Vol 24 (4-5). p. 667-679.

**Pikkarainen, A-L.** 2008. Organic contaminants – occurrence and biological effects in the Baltic Sea. Dissertation. Helsinki: Finnish Institute of Marine Research. p. 49.

PubChem. Open Chemistry Database. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> (20.05.2017)

**Raateoja, M., Setälä, O., (eds.)**. 2016 The Gulf of Finland assesment. Reports of Finnish Environment Institute. Vol. 27. Helsinki: Finnish Environment Institute. p. 366.

**Ravindraa, K., Sokhi, R., Van Grieken, R.** 2008. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*. Vol. 42. p. 2895-2921.

**Schiewer, U. (ed.)**. (2008). *Ecology of Baltic Coastal Waters*. Ecological Studies 197. Pitkänen, H., Lehtoranta, J., Peltonen, H. Chapter 13. The Gulf of Finland. p. 285-308. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. p. 430.

**SedGoF**. Projekt. 2016. Hinnangu andmine merekeskkonna ökosüsteemipõhiseks korraldamiseks Soome lahe merepõhja ja setete näitel. Aruanne. p. 256.

**Suman, S., Sinha, A., Tarafdar, A.** 2016. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) concentration levels, pattern, source identification and soil toxicity assessment in urban traffic soil of Dhanbad, India. *Science of the Total Environment*. Vol. 545-546. p. 353-360.

**Sun, F., Littlejohn, D., Gibson, M.D.** 1998. Ultrasonication extraction and solid phase extraction clean-up for determination of US EPA 16 priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons in soils by reverse-phase liquid chromatography with ultraviolet absorption detection. *Analytica Chimica Acta*. Vol. 364. p. 1-11.

**Sun, R-X., Lin, Q., Ke, C-L., Du, F-Y., Gu Y-G., Cao, K., Luo X-J., Mai B-X.** 2016. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments and marine organisms from the Daya Bay, South China. *Marine Pollution Bulletin*. Vol. 103. p. 325–332.

**Zhang, D., Liu, J., Jiang, X., Cao, K., Yin, P., Zhang, X.** 2016. Distribution, sources and ecological risk assessment of PAHs in surface sediments from the Luan River Estuary, China. *Marine Pollution Bulletin*. Vol. 102. p. 223-229.

**Zhang, Y., Tao, S.** 2009. Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004. *Atmospheric Environment*. Vol. 43. p. 812-819.

**Zhang, Y-N., Yang, X-L., Bian Y-R., Gu, C-G., Wang, D-Z., Jiang, X.** 2016. An accelerated solvent extraction-solid phase extraction-high performance liquid chromatographic method for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and earthworm samples. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*. Vol. 44(10). p. 1514-1520.

Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons: (update). (1995). Research Triangle Institute. Atlanta (Ga.): U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. p. 458.

**Tuominen, J.** (1990). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by gas chromatography/mass spectrometry and method development in supercritical fluid chromatography. Espoo: Technical Research Centre of Finland, Publications 60. p. 77.

**Tuvikene, A.** 1995. Responses of fish to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Ann. Zool. Fennici*. Vol. 32. p. 295-309.

**Tuvikene, A., Kreitsberg, R., Raig, R.** 2016. Eesti rannikumere reostuse hindamine kalade bioloogiliste kahjustuste kaudu. Aruanne. Rannu: EMÜ Limnoloogiakeskus. p. 41.

**Ugochukwu, U.C., Fialips, C.I.** 2017. Removal of crude oil polycyclic aromatic hydrocarbons via organoclay-microbe-oil interactions. *Chemosphere*. Vol. 174. p. 28-38.

**Wenzl, T., Simon, R., Kleiner, J., Anklam, E.** 2006. Analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in food and the environment needed for new food legislation in the European Union. *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 25, No. 7. p. 716-725.

**Wessel N., Santos, R., Menard, D., Le Menach, K., Buchet, V., Lebayon, N., Loizeau, V., Burgeot, T., Budzinski, H., Akcha, F.** 2010. Relationship between PAH biotransformation as measured by biliary metabolites and EROD activity, and genotoxicity in juveniles of sole (*Solea solea*). *Marine Environmental Research*. Vol. 69. p. S71-S73.

**Vikas, M., Dwarakish, G.S.** 2015. Coastal Pollution: A Review. *Aquatic Procedia*. Vol. 4. p. 381-388.

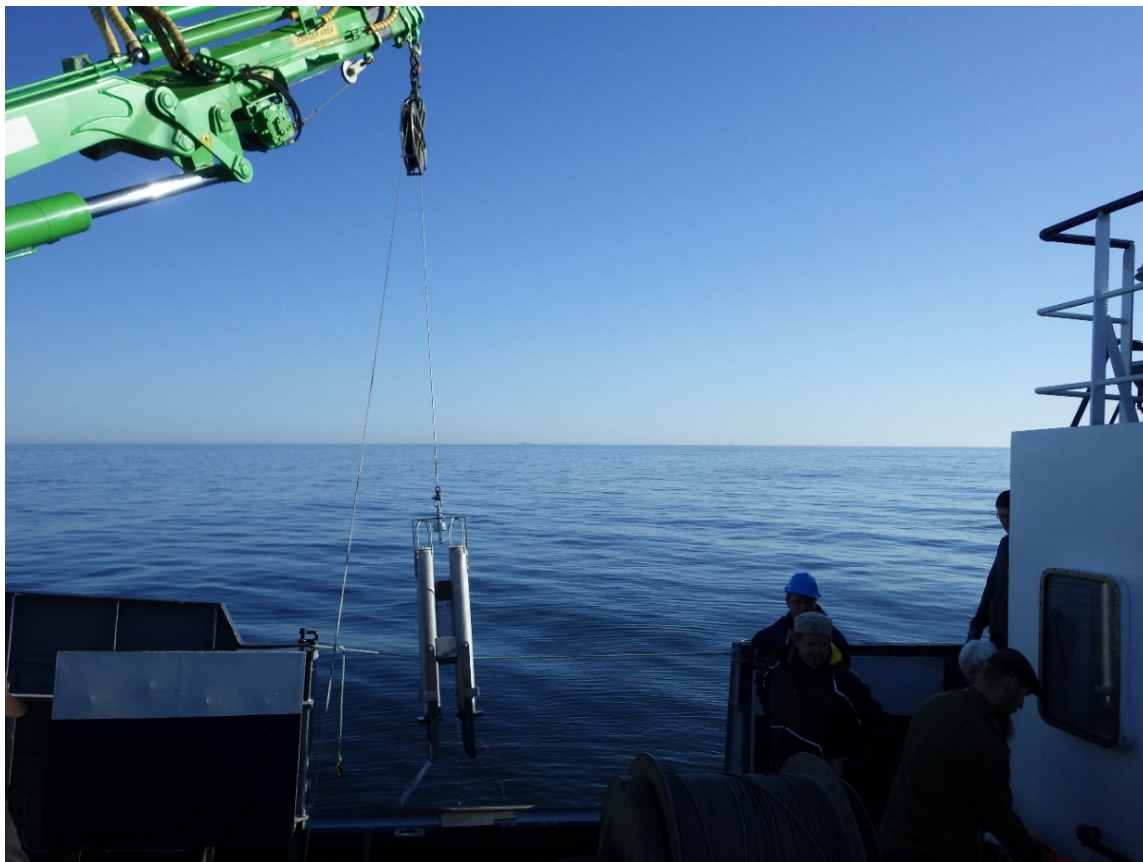
**Williamson, K.S., Petty, J.D., Huckins, J.N., Lebo, J.A., Kaiser, E.M.** 2002. HPLC-PFD determination of priority pollutant PAHs in water, sediment, and semipermeable membrane devices. *Chemosphere*. Vol. 49 (7). p. 703-715.

**Witt, G., Matthäus, W.** 2001. The impact of salt water inflows on the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the deep water of the Baltic Sea. *Marine Chemistry*. Vol. 74. p. 279-301.

**Witt, G., Trost, E.** 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of the Baltic Sea and of the German coastal waters. *Chemosphere*. Vol. 38, No. 7. p. 1603-1614.

**Yan, J., Wang, L., Fu, P.P., Yu, H.** 2004. Photomutagenicity of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons from the US EPA priority pollutant list. *Mutation Research*. Vol. 557. p. 99-108.

## Lisa 1 Fotod



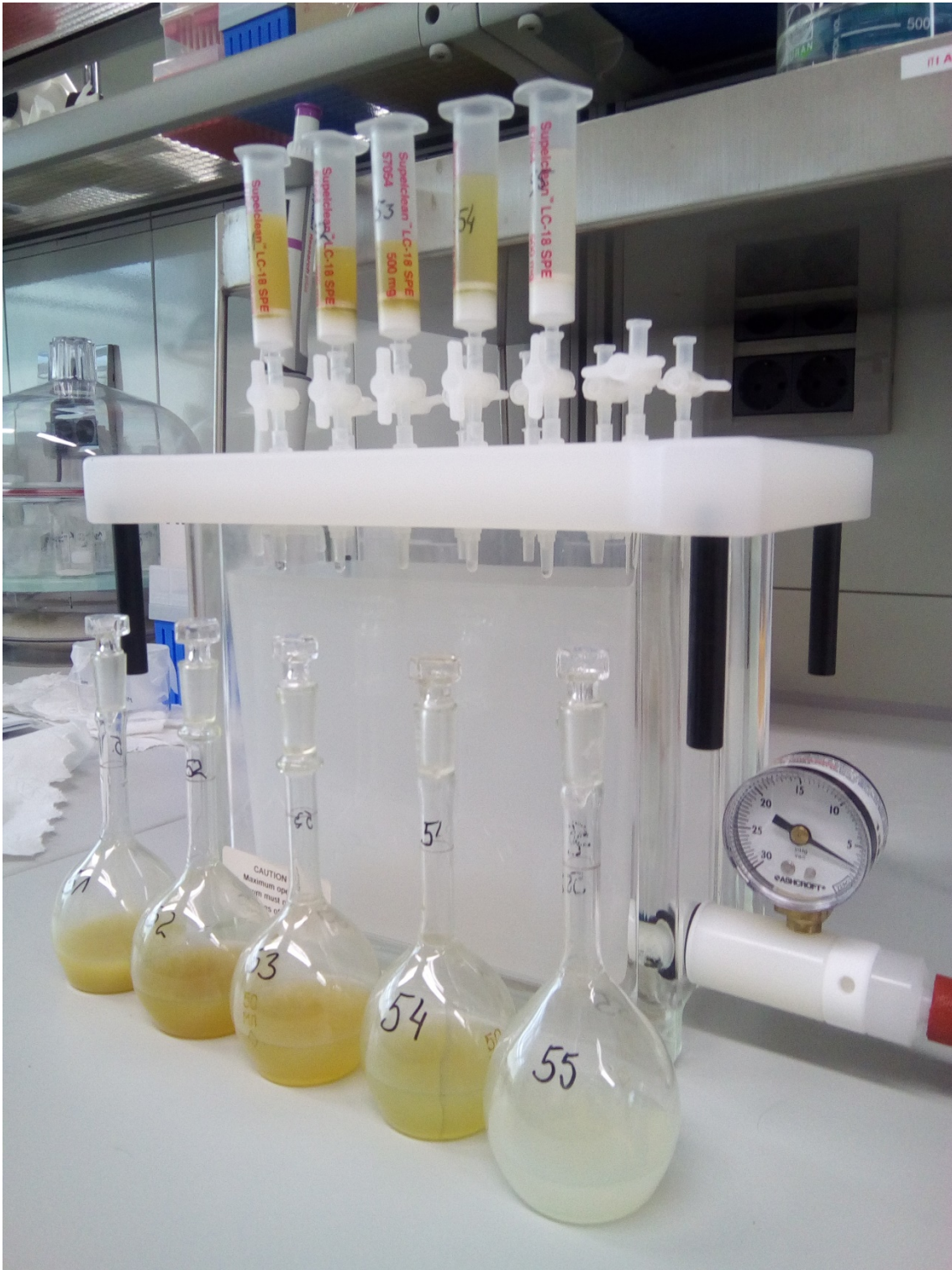
Joonis 5. Setteproovide proovivõtu seade Gemax II

Allikas: (Pildi autor Annika Mikomägi)



Joonis 6. Setteproov. Läbilõige setteprofiilist.

Allikas: (Pildi autor Annika Mikomägi)



Joonis 7. Ekstrakt puhastamine Supelco ekstraktsioonituubide ning 12 kohalise vaakumfiltratsiooni seadme abil

Allikas: (Autori pildistatud)

## Lisa 2 Analüüside käigus saadud tulemused

Tabel 5. Tulemused. Prioriteetsete PAH-ide kontsentratsioonid 32 proovivõtukohta pinnasetetest (0-3 cm)

Proovivõtukoht	NAP	ANY	ANE+FLU	PHEN	ANT	FLA	PYR	BaA	CHR	BbFL	BkFL	BaP	DbahA	BghiP	IND	(n=16)
14SLM-005	67,0	0*	21,3	0*	8,5	3,6	2,9	15,4	2,1	3,4	0*	7,8	126,8	24,5	0*	283,2
14SLM-001	9,6	0*	11,3	0*	1,2	0*	0*	0*	0*	1,5	0*	2,5	0*	0*	0*	26,0
14SLM-007	25,8	0*	8,8	1,2	3,1	2,5	0*	0,4	1,3	7,2	6,5	5,5	47,7	33,8	2,5	146,6
14SLM-002	6,1	0*	33,7	3,4	4,4	1,3	158,8	12,2	0,3	2,2	0*	16,2	158,3	70,2	9,4	476,5
14SLM-E5	14,6	0*	97,8	0*	3,5	1,4	131,3	14,6	0*	0*	0*	7,7	104,4	32,7	13,8	421,8
14SLM-004	0*	0*	11,3	0*	0,6	0,7	0*	18,9	1,1	1,2	0*	1,7	14,6	0*	8,7	58,8
14SLM-006	5,8	0*	6,4	0*	3,2	1,7	171,6	9,9	1,2	2,1	0*	3,2	51,1	9,2	5,1	270,5
14SL-010	116,1	0*	84,4	2,6	28,5	11,5	0*	21,5	6,4	3,8	0*	6,7	28,3	18,8	4,6	333,3
14SL-009	68,6	0*	67,8	1,2	25,8	8,8	0*	16,9	138,1	2,9	0*	0*	19,2	9,1	8,3	366,7
14SL-025	83,9	14,2	44,3	0,7	16,8	8,1	0*	8,2	22,5	2,0	0*	5,3	61,9	33,2	9,0	310,2
14SL-001	119,6	84,5	73,0	7,7	33,5	11,7	4,7	40,7	7,3	9,2	4,0	5,5	39,8	2,5	12,6	456,3
14SL-E2	90,3	0*	50,4	2,6	28,7	14,8	0*	89,2	3,6	0*	0*	9,7	52,0	24,5	8,8	374,6
14SL-023	70,3	0*	68,9	3,1	41,9	13,2	3,0	112,6	1,4	0*	0*	10,1	38,7	0*	8,6	371,8
14SL-014	57,6	114,5	76,1	3,5	28,9	13,1	0*	83,2	1,6	14,3	0*	12,7	50,4	0*	12,1	468,0
14SL-012	61,8	0*	122,9	4,4	56,5	17,4	7,2	171,9	1,7	19,8	0*	87,3	353,2	161,5	29,3	1094,8
14SL-016	41,5	0*	106,3	5,8	52,6	13,4	4,7	149,2	2,4	9,5	0*	7,9	34,9	0*	7,3	435,4
14SL-004	74,5	73,1	113,4	2,7	29,8	8,7	0*	28,9	1,3	18,7	0*	2,3	87,7	18,7	17,3	476,9
14SL-005	67,4	0*	29,9	1,7	3,0	5,0	3,9	0,9	4,2	10,5	0*	4,8	166,8	43,0	10,0	350,9
14SL-013	20,9	10,8	36,2	4,4	5,5	3,7	4,6	0*	3,6	2,4	0*	1,8	262,7	62,9	0*	419,6
14SL-006	54,0	0*	19,3	0*	3,1	1,6	3,6	3,9	1,6	5,1	0*	5,1	145,6	15,0	3,4	261,4
14SL-011	45,6	0*	21,7	0*	2,4	3,3	0*	4,8	3,2	1,7	0*	0*	132,7	51,1	0*	266,6
14SL-007	27,7	0*	14,5	0*	5,1	3,4	0*	5,2	1,8	3,5	0*	0,7	131,9	7,5	4,0	205,4
14SL-jaam-023b	55,9	0*	27,7	0*	5,5	3,2	3,4	10,4	2,2	1,8	0*	1,6	149,0	45,0	0*	305,7
14SL-020	65,8	20,3	33,5	0*	6,4	6,7	2,8	10,6	1,6	2,2	0*	14,2	193,2	50,8	5,9	414,2
14SL-E6	23,6	51,9	49,5	5,1	11,2	4,1	5,1	12,7	2,2	20,7	0*	3,5	246,5	121,1	0,7	557,9
14SL-002	34,4	74,7	51,3	3,6	1,4	4,4	10,9	14,2	3,4	94,4	0*	4,7	308,9	200,2	30,1	836,5
14SL-026	64,8	0*	60,8	3,8	8,3	2,6	8,4	0*	1,9	8,7	0*	4,0	309,8	28,6	1,7	503,3
14SL-jaam-017	34,9	192,4	116,2	0*	13,0	3,1	4,5	38,6	2,1	21,3	0*	63,7	186,6	91,0	0*	767,2
14SL-E4	43,5	50,4	103,0	7,8	2,3	2,7	10,0	13,6	2,6	6,9	0*	12,4	372,0	104,5	0*	731,6
15SL-044	0*	0*	39,4	0*	10,3	0*	5,3	4,2	2,2	9,3	0*	27,3	375,2	163,0	17,1	653,5
15SL-047	0*	0*	27,0	0*	5,8	2,5	2,9	25,8	1,0	5,1	0*	27,4	389,6	121,8	32,6	641,6
15SL-71	89,0	0*	22,7	18,6	8,8	5,2	3,7	25,0	1,4	10,2	47,9	21,4	266,5	94,3	8,9	623,6

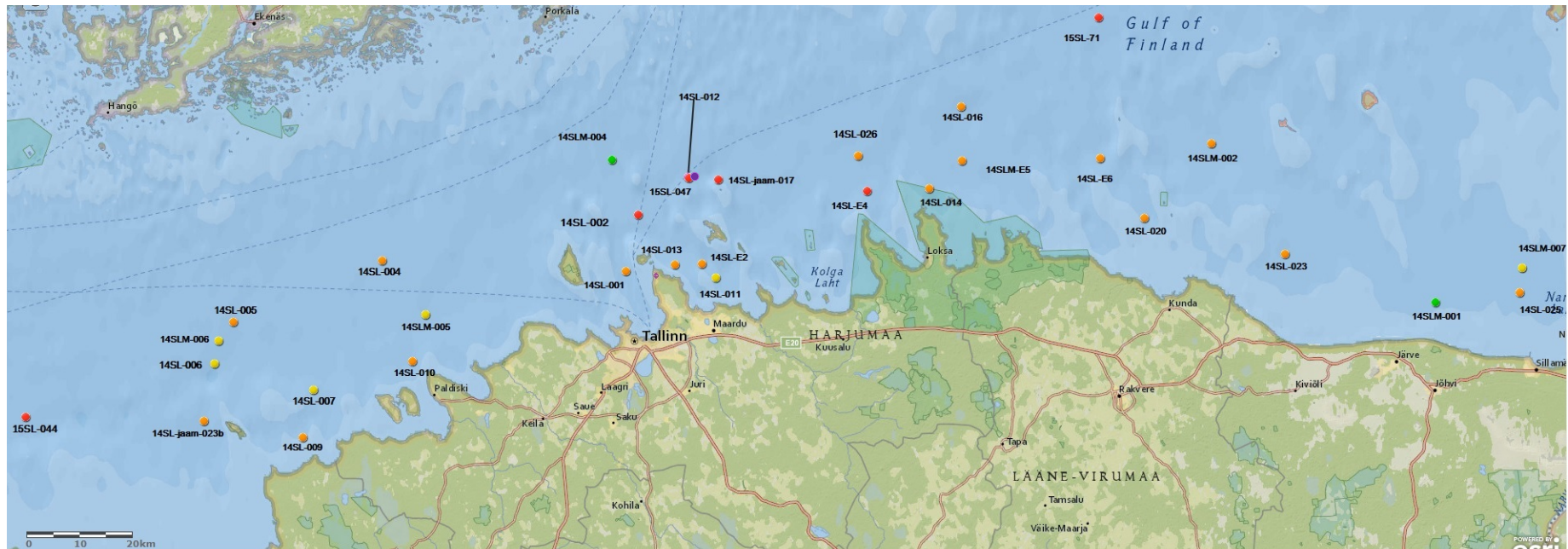
0\* - alla määramispiiri



Tabel 6. Kaheksa mõõtepunkti prioriteetsete PAH-ide sisaldused setteprofili erinevates sügavustes

Proovivõtukoht	sügavus	NAP	ANY	ANE+FLU	PHEN	ANT	FLA	PYR	BaA	CHR	BbFL	BkFL	BaP	DbahA	BghiP	IND	(n=16)
14SLM-005-001	0-3 cm	67,0	0*	21,3	0*	8,5	3,6	2,9	15,4	2,1	3,4	0*	7,8	126,8	24,5	0*	283,2
14SLM-005-002	3-6 cm	17,4	0*	32,0	1,2	15,7	5,9	0*	0*	1,3	12,9	0*	0*	0*	0*	0*	86,5
14SLM-005-003	6-9 cm	15,6	0*	10,5	0*	2,1	0*	0*	0*	1,3	12,5	5,3	3,3	0*	0*	0*	50,5
14SLM-005-004	9-12 cm	10,9	0*	2,9	0*	1,1	0*	0*	0*	0*	10,1	5,7	1,6	2,9	0*	0*	35,2
14SLM-005-005	12-15 cm	17,8	0*	4,1	0*	0,9	0*	0*	0*	0*	14,6	0*	0*	0*	0*	0*	37,4
14SLM-007-001	0-3 cm	25,8	0*	8,8	1,2	3,1	2,5	0*	0,4	1,3	7,2	6,5	5,5	47,7	33,8	2,5	146,6
14SLM-007-002	10-13 cm	37,1	0*	19,7	4,0	3,0	2,8	0*	0,9	1,5	5,3	0*	7,0	6,3	9,0	11,2	107,7
14SLM-007-003	20-23 cm	13,4	0*	21,5	1,8	2,3	0*	0*	0,7	2,3	6,1	0*	4,1	11,9	15,4	5,4	84,9
14SLM-002-001	0-3 cm	6,1	0*	33,7	3,4	4,4	1,3	158,8	12,2	0,3	2,2	0*	16,2	158,3	70,2	9,4	476,5
14SLM-002-002	10-13 cm	12,2	0*	9,9	1,5	11,1	0*	0*	7,1	1,4	8,9	0*	5,1	0*	0*	0*	57,1
14SLM-002-003	20-23 cm	0*	0*	9,8	1,7	2,3	0*	0*	3,4	5,0	42,5	32,0	41,1	119,1	67,9	33,0	357,8
14SLM-002-004	30-33 cm	85,4	0*	12,5	0,8	0*	0*	0*	8,8	2,2	7,9	2,1	8,5	23,2	11,0	12,9	175,2
14SLM-E5-001	0-3 cm	14,6	0*	97,8	0*	3,5	1,4	131,3	14,6	0*	0*	0*	7,7	104,4	32,7	13,8	421,8
14SLM-E5-002	10-13 cm	9,6	0*	1,8	0*	0,5	1,5	72,6	11,0	1,0	5,0	0*	5,6	18,8	11,7	7,7	146,7
14SLM-E5-003	20-23 cm	13,1	0*	4,2	0*	2,8	0*	0*	1,2	2,0	3,7	1,4	2,1	9,5	4,7	18,6	63,4
14SLM-E5-004	30-33 cm	72,9	0*	16,0	0*	7,5	0*	0*	6,1	1,1	3,5	1,5	0*	20,1	0*	10,9	139,8
14SLM-004-001	0-3 cm	0*	0*	11,3	0*	0,6	0,7	0*	18,9	1,1	1,2	0*	1,7	14,6	0*	8,7	58,8
14SLM-004-002	3-6 cm	20,1	0*	6,2	1,1	0,6	0*	0*	7,3	2,1	8,9	1,4	4,9	20,9	10,3	8,2	91,6
14SLM-004-003	12-15 cm	11,3	0*	10,6	0*	1,5	0*	0*	0*	0*	2,6	0*	0*	0*	0*	2,1	28,1
14SLM-004-004	18-21 cm	3,6	0*	1,9	0*	0,4	0*	0*	0*	0,6	0,3	0*	0*	0*	0*	3,1	10,0
14SLM-006-001	0-3 cm	5,8	0*	6,4	0*	3,2	1,7	171,6	9,9	1,2	2,1	0*	3,2	51,1	9,2	5,1	270,5
14SLM-006-002	3-6 cm	6,8	0*	6,6	0,9	2,5	0*	0*	2,9	1,4	2,2	0*	1,1	26,2	0*	0*	50,7
14SLM-006-003	12-15 cm	11,5	0*	3,5	1,3	3,0	2,9	0*	3,2	2,7	15,3	2,7	0*	0*	0*	0*	46,2
14SLM-006-004	21-24 cm	11,5	0*	0*	0,6	1,2	0*	0*	1,6	2,7	10,4	1,8	2,9	7,2	2,2	16,0	58,3
14SLM-006-005	30-33 cm	12,4	0*	3,0	0*	1,4	0*	0*	0*	1,7	5,5	0*	1,9	5,0	0*	5,8	36,6
14SL-002-001	0-3 cm	34,4	74,7	51,3	3,6	1,4	4,4	10,9	14,2	3,4	94,4	0*	4,7	308,9	200,2	30,1	836,5
14SL-002-002	3-6 cm	72,9	482,4	57,2	2,2	41,0	14,0	0*	188,5	6,2	7,4	3,6	48,7	115,1	0*	16,9	1056,0
14SL-001-001	0-3 cm	119,6	84,5	73,0	7,7	33,5	11,7	4,7	40,7	7,3	9,2	4,0	5,5	39,8	2,5	12,6	456,3
14SL-001-002	3-6 cm	73,3	115,1	37,9	4,3	18,5	10,9	3,8	38,5	8,6	5,1	0,0	11,6	41,7	0,0	7,2	376,3

0\* - alla määramispiir

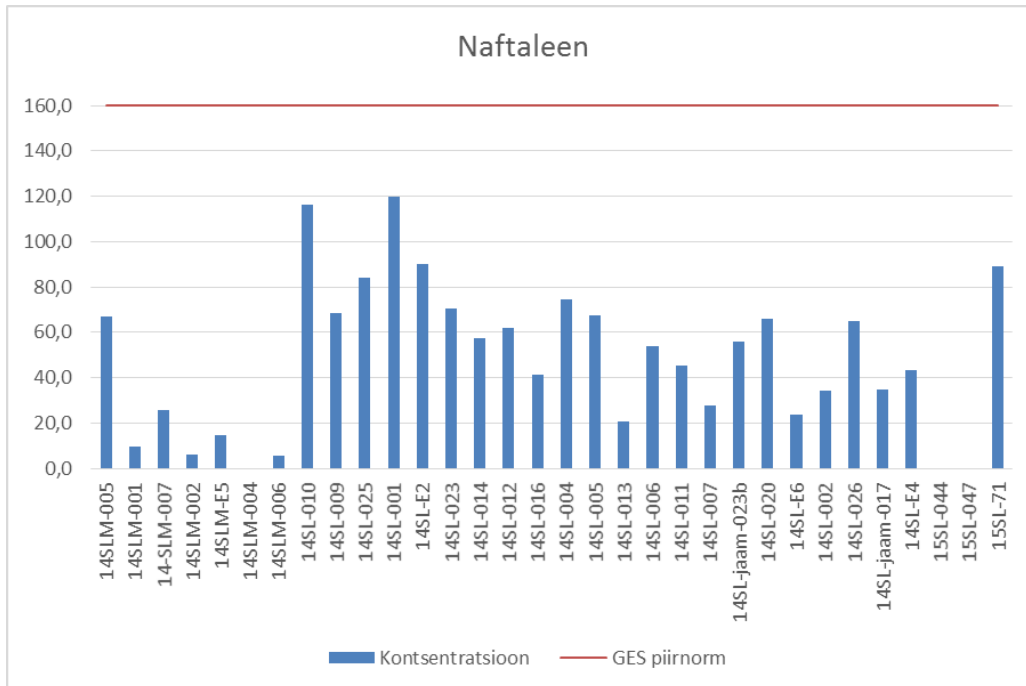


- Roheline täpp – kontsentratsioonid alla 100 ng/g
- Kollane täpp – kontsentratsioonid 101-300 ng/g
- Oranž täpp – kontsentratsioonid 301-600 ng/g
- Punane täpp – kontsentratsioonid 601-900 ng/g
- Lilla täpp – kontsentratsioon üle 1000 ng/g

Joonis 8. Mõõtepunktide jagunemine pinnasetete (0-3 cm) PAH kontsentratsioonide põhjal

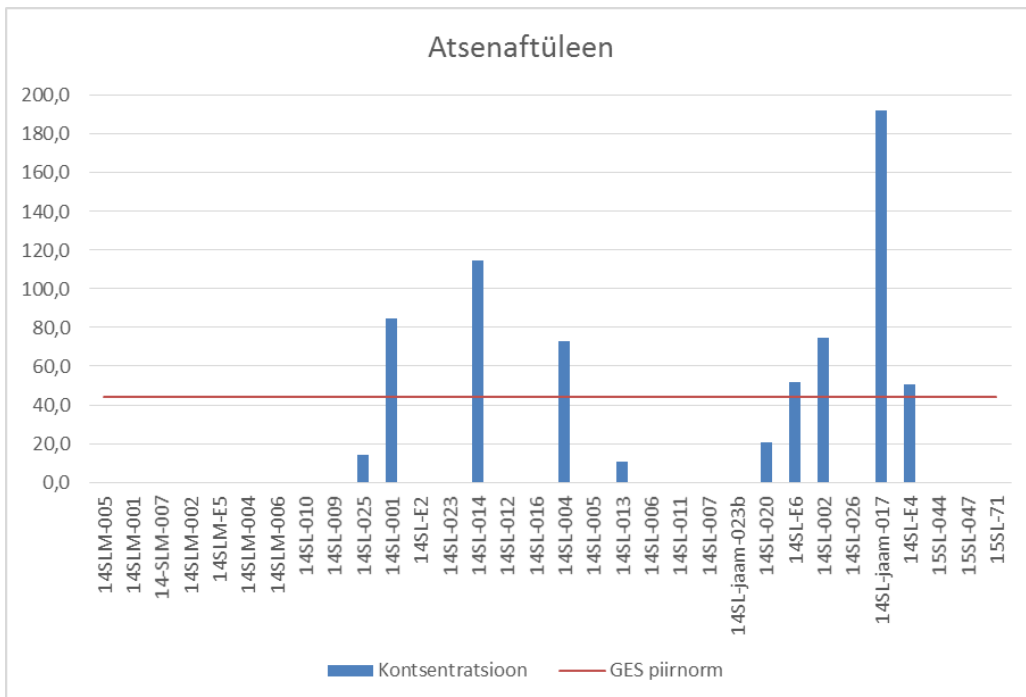
Allikas: (Autori koostatud. Koostamisel kasutati ArcGIS kaardistusplatformi ning National Geographicu kaardipõhja)

### Lisa 3 PAH-ide kontsentratsioonid mõõtepunktides



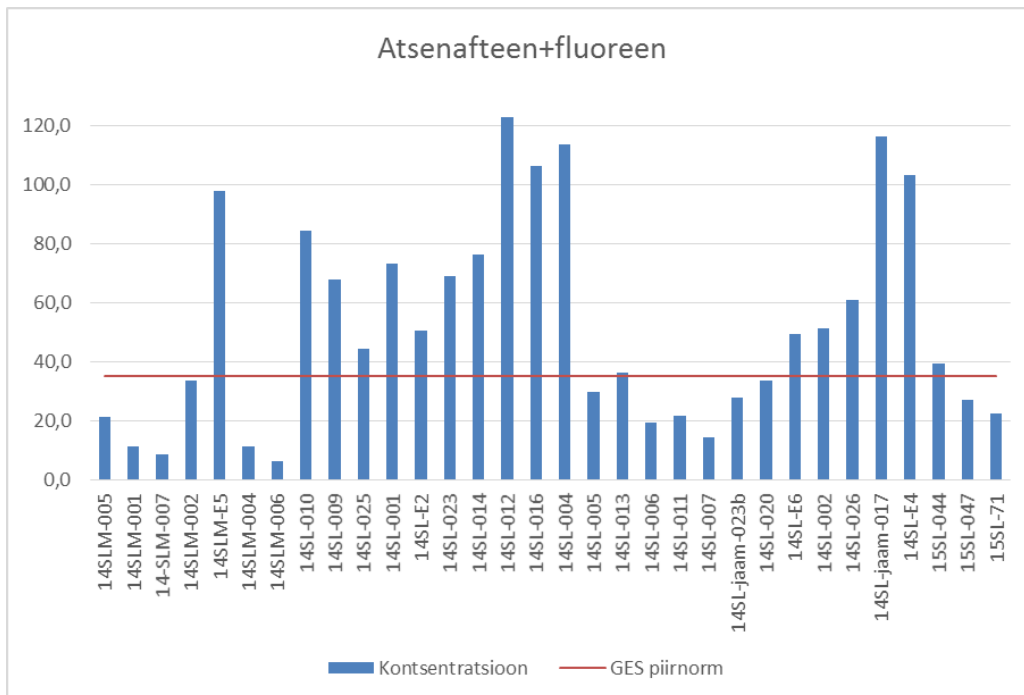
Joonis 9. Naftaleeni kontsentratsioonid mõõtepunktides

Allikas: (Autori koostatud)



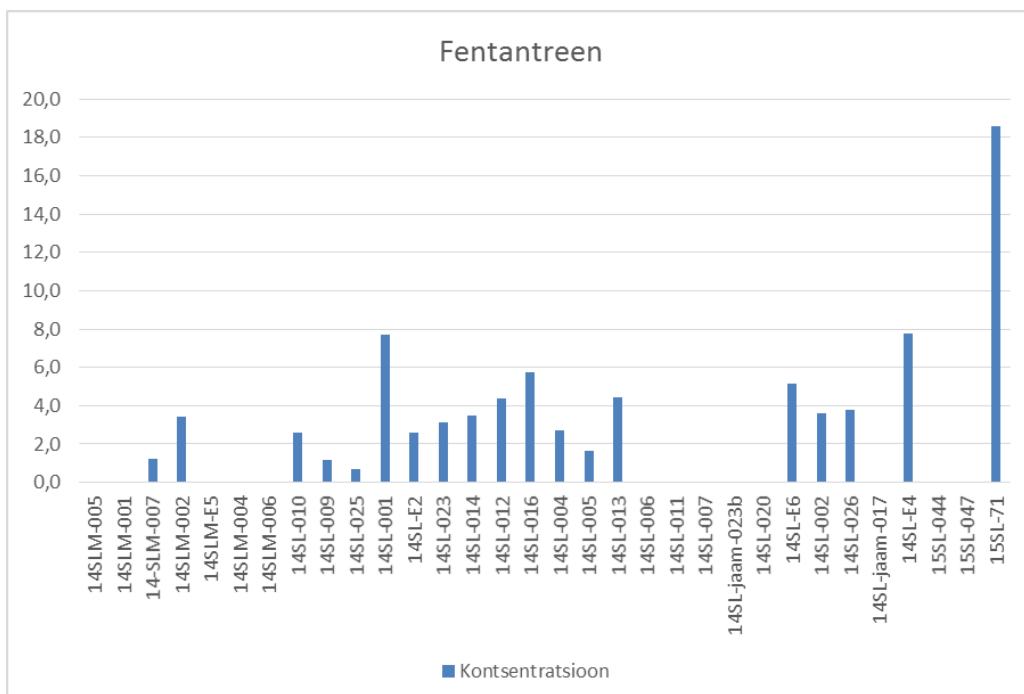
Joonis 10. Atsenaftüleeni kontsentratsioonid mõõtepunktides

Allikas: (Autori koostatud)



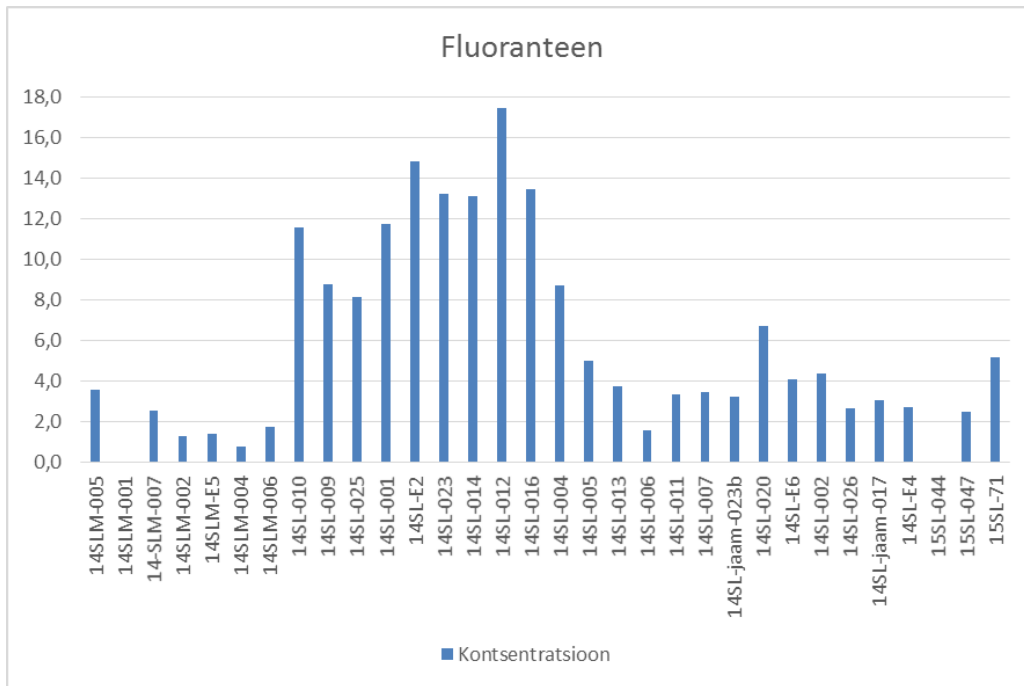
Joonis 11. Atsenafteeni + fluoreeni kontsentratsioonid mõõtepunktides

Allikas: (Autori koostatud)



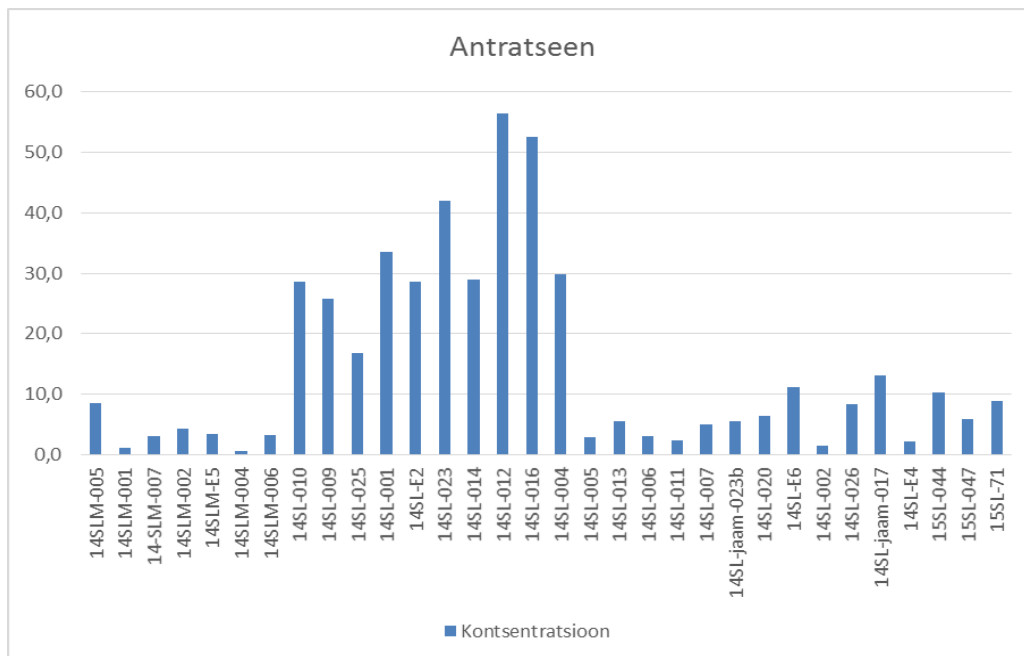
Joonis 12 Fentantreeni kontsentratsioonid mõõtepunktides

Allikas: (Autori koostatud)



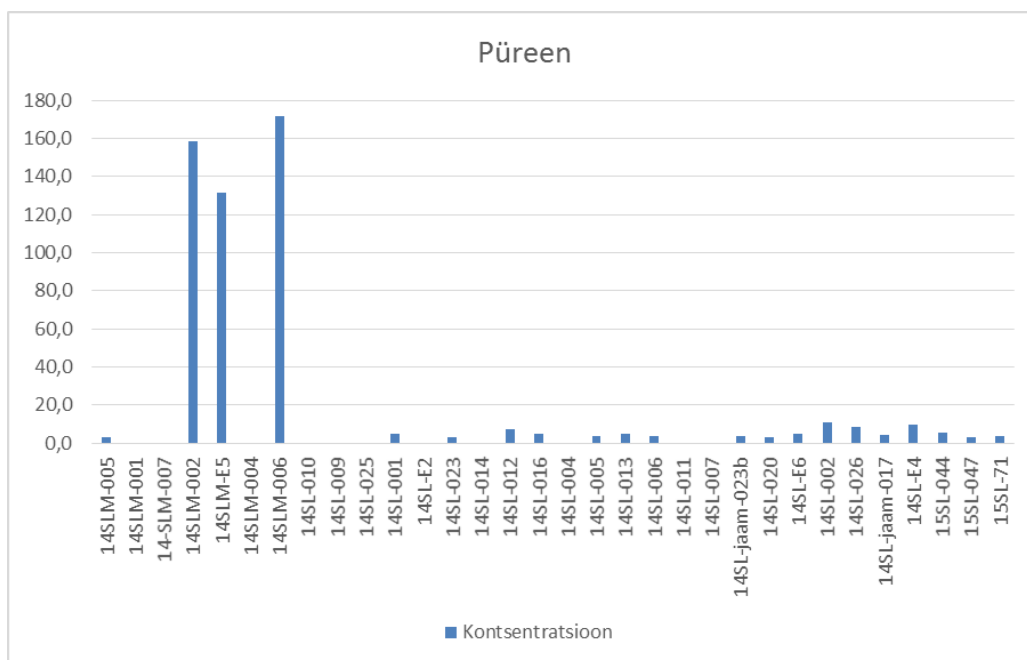
Joonis 13. Fluoranteeni kontsentratsioonid mõõtepunktides

Allikas: (Autori koostatud)



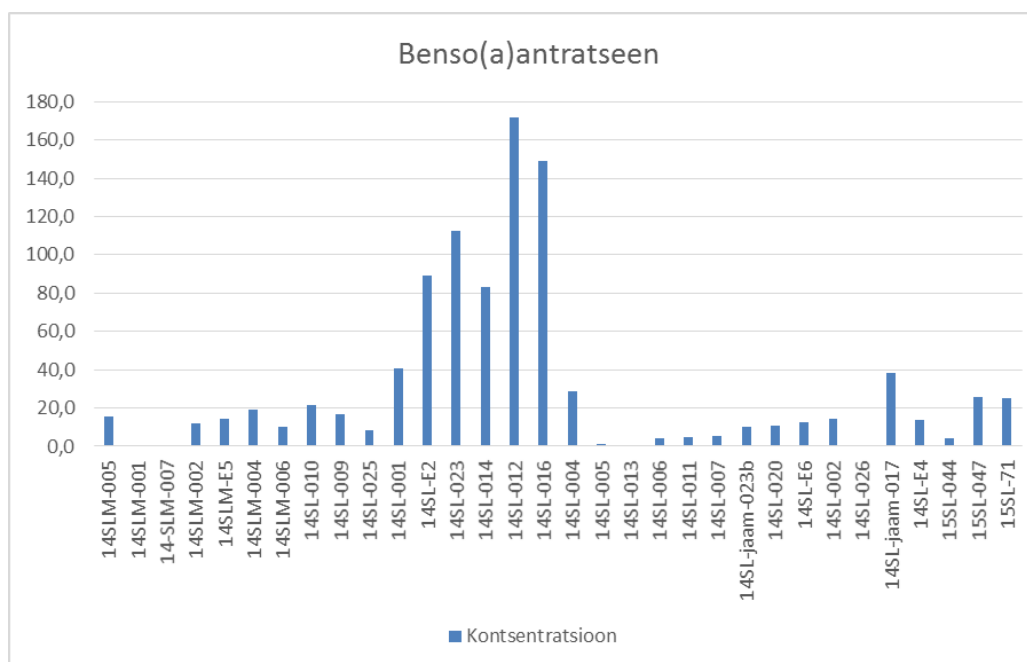
Joonis 14. Antratseeni kontsentratsioonid mõõtepunktides

Allikas: (Autori koostatud)



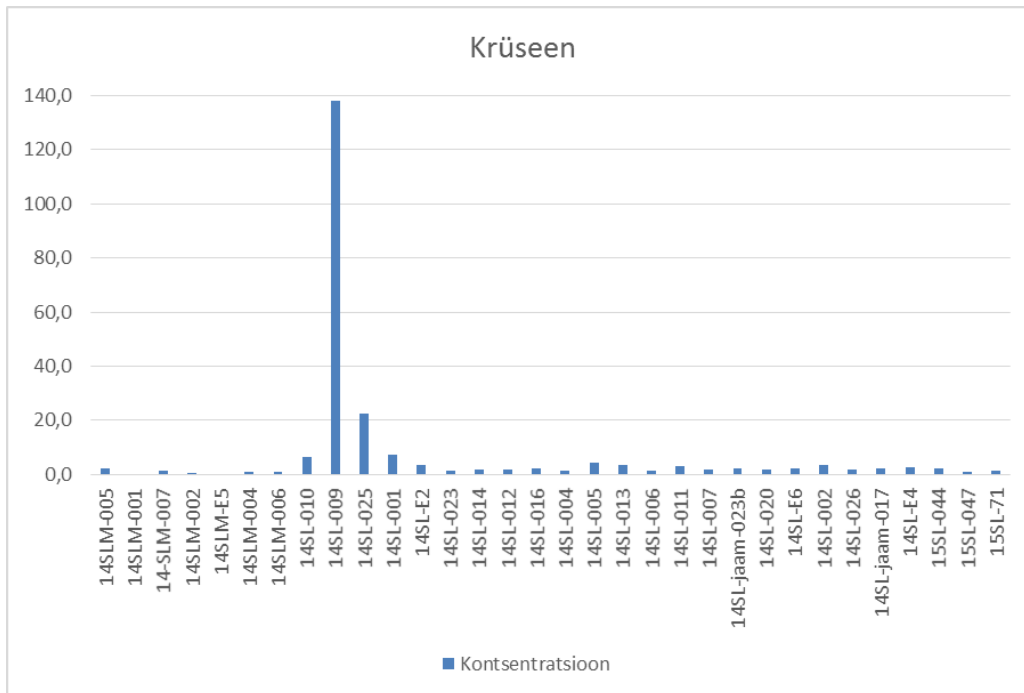
Joonis 15. Püreeni kontsentratsioonid mõõtepunktides

Allikas: (Autori koostatud)



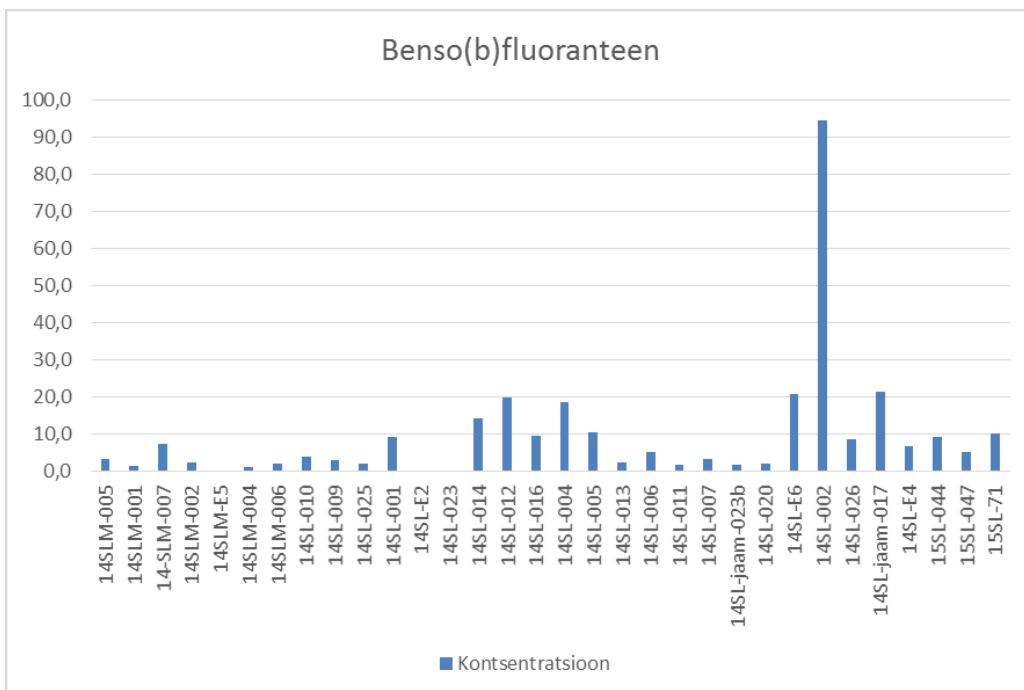
Joonis 16. Benzo(a)antratseeni kontsentratsioonid mõõtepunktides

Allikas: (Autori koostatud)



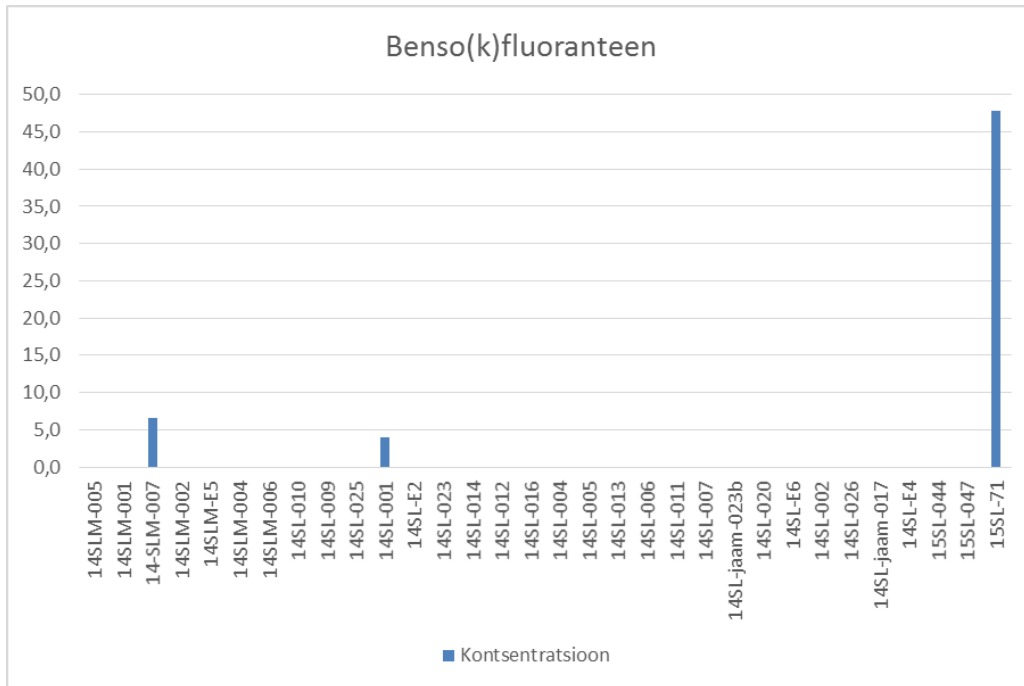
Joonis 17. Krüseeni kontsentratsioonid mõõtepunktides

Allikas: (Autori koostatud)



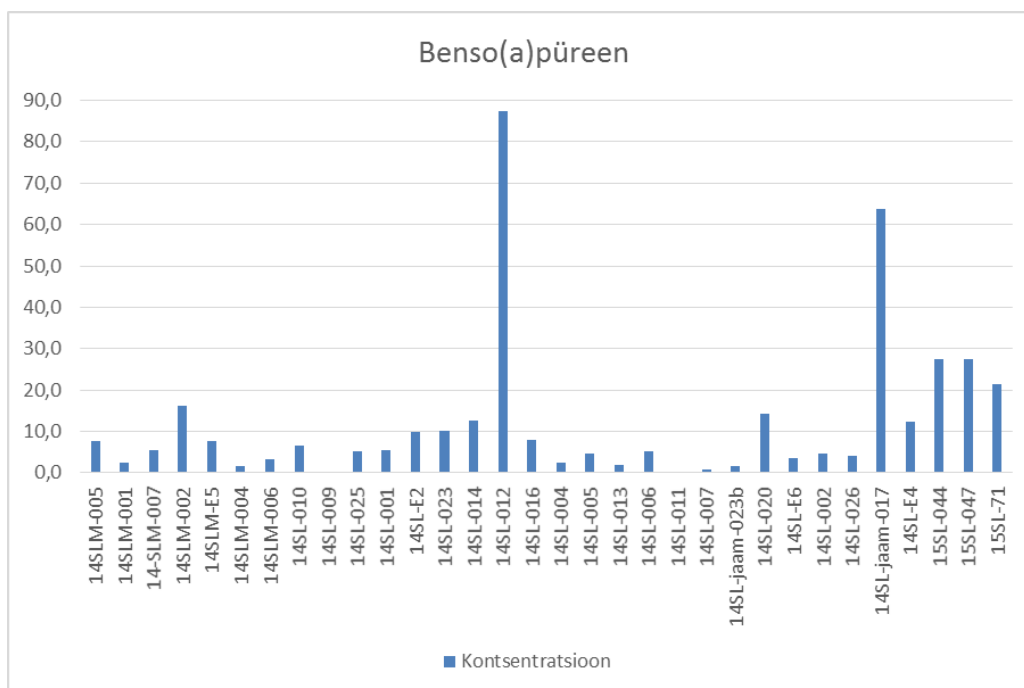
Joonis 18. Benso(b)fluoranteeni kontsentratsioonid mõõtepunktides

Allikas: (Autori koostatud)



Joonis 19. Benso(k)fluoranteeni kontsentratsioonid mõõtepunktides

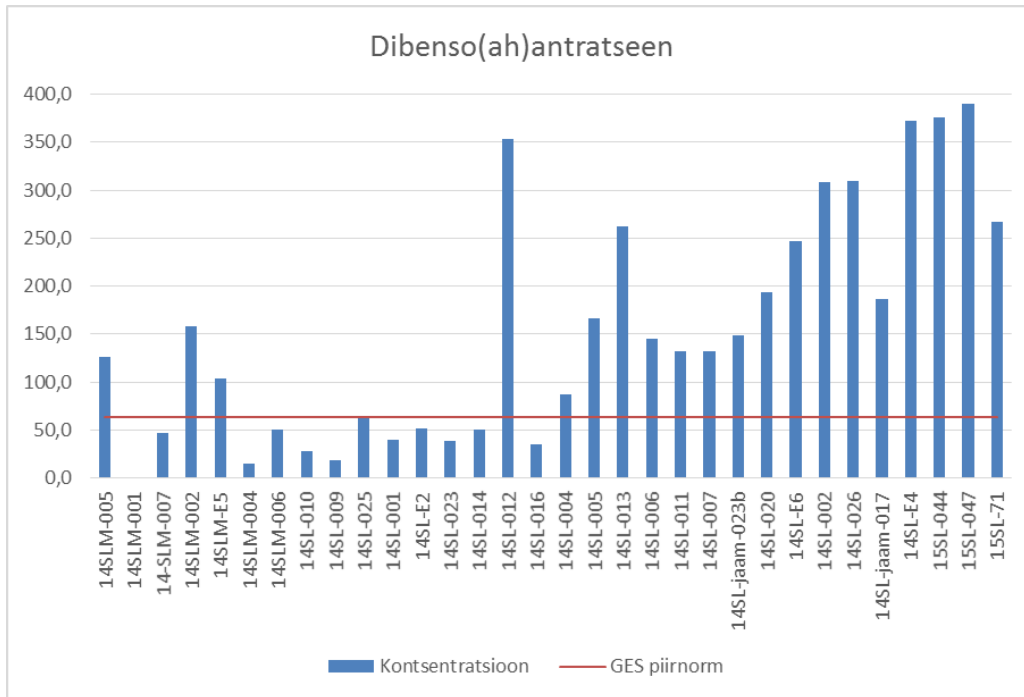
Allikas: (Autori koostatud)



Joonis 20. Benso(a)püreeni kontsentratsioonid mõõtepunktides

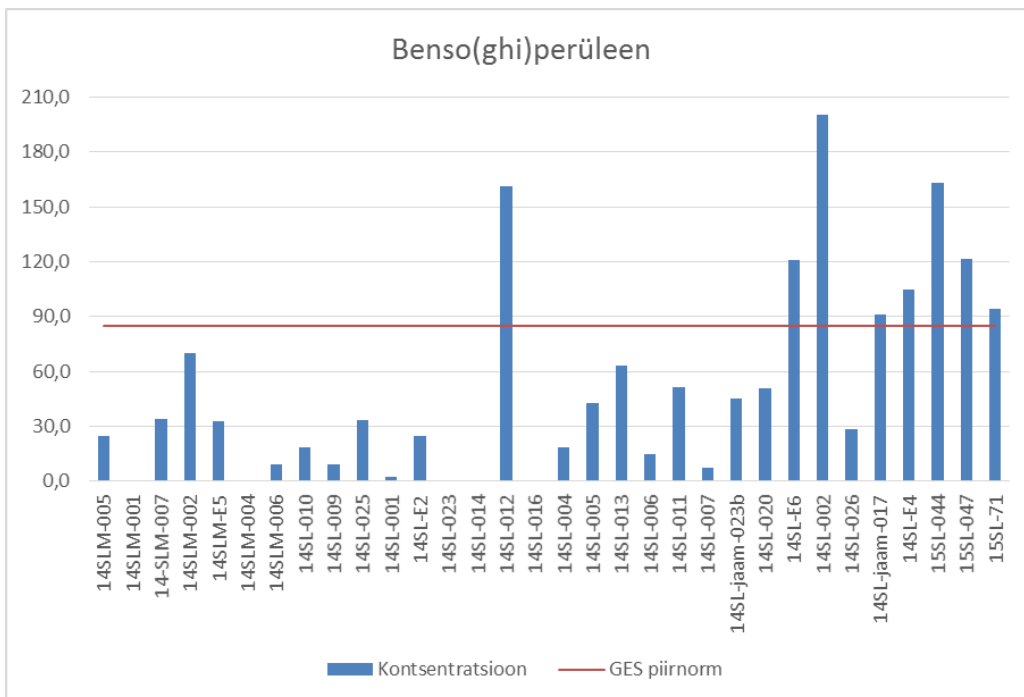
Allikas: (Autori koostatud)





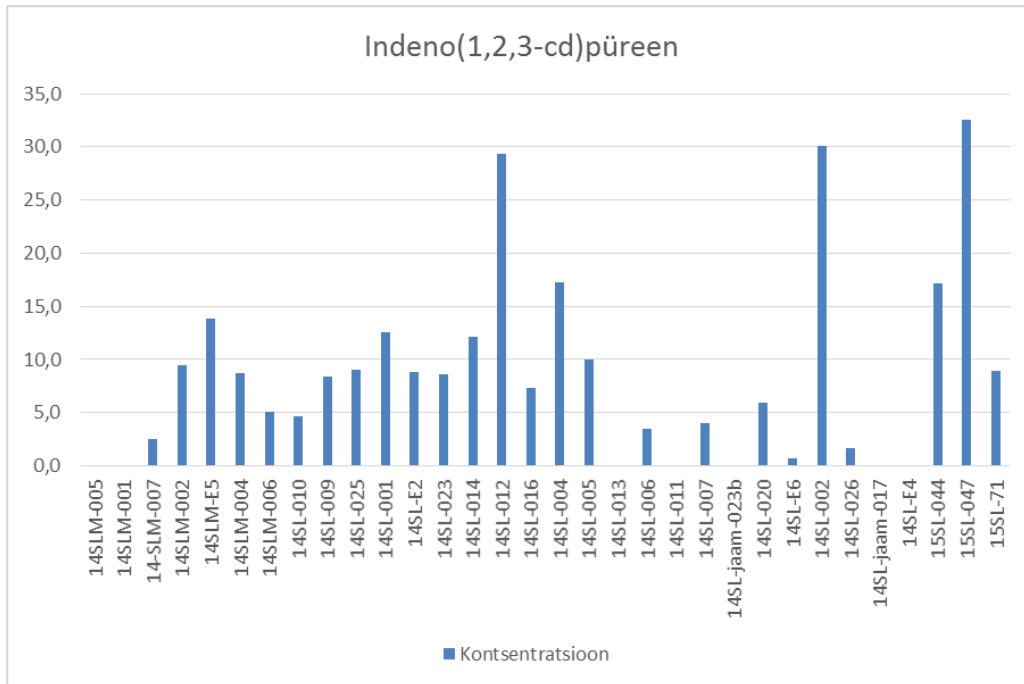
Joonis 21. Dibenso(ah)antratseeni kontsentratsioonid mõõtepunktides

Allikas: (Autori koostatud)



Joonis 22. Benso(ghi)perüleeni kontsentratsioonid mõõtepunktides

Allikas: (Autori koostatud)



Joonis 23. Indeno(1,2,3-cd)püreeni kontsentratsioonid mõõtepunktides

Allikas: (Autori koostatud)