Riskide hindamine tervisele ning keskkonnale väetistes sisalduvatest raskmetallidest

Aruanne

Eesti Maaülikool

Tartu 2016

Riskide hindamine tervisele ning keskkonnale väetistes sisalduvatest raskmetallidest

Aruanne

Uuring viidi läbi Maaeluministeeriumi tellimusel. Töö teostati riikliku programmi „Põllumajanduslikud rakendusuuringud ja arendustegevus aastatel 2015–2021“ raames ja töö finantseerimist toetas Euroopa Regionaalarengu Fond „Valdkondliku teadus- ja arendustegevuse tugevdamise (RITA)“ tegevuse 2 raames. RITA kood: 20142020.4.02.16-0025.

Uuringu autorid: **Tõnu Tõnutare** (projektijuht)

Alar Astover

Avo Karus

Kaja Orupõld

Euroopa Liit
Euroopa
Regionaalarengu Fond

Eesti
tuleviku heaks

Eesti Maaülikool

Tartu 2016

Sisukord

Lühendid ... 4
Mõisted ... 6
1. Sissejuhatus ... 9
2. Raskmetallid, arseen ja PAH mullas ja toiduahelas ... 10
2.1. Kroom ... 11
2.2. Arseen ... 12
2.3. Plii ... 13
2.4. Elavhõbe ... 15
2.5. Nikkel ... 15
2.6. Kaadmium ... 16
2.7. Vask ... 18
2.8. Tsink ... 19
2.9. Ohutud raskmetallide kogused toidus ... 19
2.10. Raskmetallide ohutu sisalduse määramine ... 26
2.11. PAH ehk polütsüklilised aromaatsed süsivesinikud ... 34
3. Raskmetallide sisaldus muldades ... 35
4. Metoodika ... 42
5. Ülevaade ja hetkeolukorra analüüs ... 43
5.1. Väetisainete raskmetallide sisalduse seadusandlik regulatsioon Eestis ... 43
5.1.1. Põllumajandusministri määrus nr. 101, 14.11.2014 „Nõuded väetise koostisele väetise liikide kaupa“ ... 43
5.1.2. Keskkonnaministri määrus nr. 78, 30.12. 2002 „Reoveesette põllumajanduses, haljastuses ja rekultiveerimisel kasutamise nõuded“ ... 44
5.1.3. Keskkonnaministri määrus nr. 7, 8.04.2013 „Biolagunevatest jäätmetest komposti tootmise nõuded“ ... 46
5.2. Raskmetallide sisaldused Eestis turustatavates ja kasutatavates väetistes ... 46
5.3. Teistes riikides kehtivad raskmetallide sisalduse piirmäärad ... 50
5.3.1. Raskmetallide piirnormid mineraalväetistes ... 51
5.3.2. Raskmetallide sisalduse piirnormid orgaanilistes väetistes ... 53
5.4. Ettepanekud raskmetallide sisalduste piirmäärade kohta ... 53
6. Kokkuvõte, järeldused ja ettepanekud ... 58
7. Ingliskeelne resümee ... 63
8. Kasutatud kirjandus ... 64
LISA 1 ... 75

Lühendid

AAPFCO – *American Association of Plant Food Control Officials* – väetiste kontrolliga ja sellealase seaduseloomega tegelev organisatsioon, millel on harukontorid kõigis USA osariikides, Kanadas ja Puerto-Ricos

BaltActHaz – LIFE+ projekt „Balti riikide tegevused ohtlike ainete reostuse vähendamisel Läänemeres“ (2009–2012)

BMDL – *benchmark dose lower confidence limit* – arvutuslikult leitud aine madalaim kontsentratsioon (või sisaldus), mille puhul avaldub tervist kahjustav mõju, 95% usaldusintervalli alumine piir

CEC – *cation exhange capacity* – mulla katioonide neelamismahutavus, mulla osakestele adsorbeerunud katioonide (valdavalt Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}) hulk. Mõõtühik – $cmol_c$/kg

ECEC – *effective cation exhange capacity* – mulla katioonide neelamismahutavus, mulla osakestele adsorbeerunud katioonide (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}, H^{+}, Al^{3+}) hulk. Mõõtühik – $cmol_c$/kg

CDFA – *California Department of Food and Agriculture* – California osariigi Toidu- ja Põllumajandusamet, mille eesmärgiks on keskkonnasäästlikult edendada tervisliku toidu tootmist

CMC – *component material category* – CE-märgisega väetistoote koostisaine kategooria

CSTEE – *Scientific Comitee on Toxity, Ecotoxicity and the Environment* – Euroopa Liidus 1997–2004 keskkonnale ja inimtervisele ohtlike ainetega seotud tehniliste ja teaduslike probleemide lahendamisega tegelenud organisatsioon

EC50 – *effective concentration 50* – metalli kontsentratsioon (mg/kg) mullas, mis põhjustab taimekasvu 50% vähenemise

EFSA – *European Food Safety Authority* – Euroopa Toiduohutusamet

EKUK – Eesti Keskkonnauuringute Keskus

JECFA – *Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives* – FAO ja WHO ühine ekspertkomitee saasteainete ja toidulisandite alal

KA – kuivaine

MOE – *margin of exposure* – kokkupuutemäär

OC – *organic carbon* – mulla orgaaniline süsinik

PAH – *polycyclic aromatic hydrocarbon* – polütsüklilised aromaatsed süsivesinikud

PFC – CE-märgisega väetisetoodete toimekategooria

PNEC – *predicted no effect concentration* – arvutuslik piirkontsentratsioon, millest madalamatel sisaldustel raskmetall ei avalda keskkonnale negatiivset toimet

PMK – Põllumajandusuuringute Keskus

PTMI – *provisional tolerable monthly intake* – ajutine lubatav (talutav) kogus kuus

PTWI – *provisional tolerable weekly intake* – ajutine lubatav (talutav) nädalane kogus

RBC – *risk based concentration* – riskianalüüsil põhinev ohutu kontsentratsioon

SCF – *Scientific Comittee on Food* – Euroopa Komisjoni Toidu teaduskomitee, tegutses aastatel 1974 kuni 2003

SCHER – *Scientific Comittee on Health and Environmental Risks* – Euroopa Liidu organisatsioon, mille eesmärgiks on tegeleda tervise- ja keskkonnariskiga seotud küsimustega alates 2004. aastast

TDI – *tolerable daily intake* – lubatav (talutav) ööpäevane kogus

TFI – *The Fertilizer Institute* – USA väetisetootjate esindusorganisatsioon

TWI – *tolerable weekly intake* – lubatav (talutav) nädalane kogus

UL – *upper level* – tarbimise ülempiir

US EPA – *US Environmental Protection Agency* – USA Keskkonnakaitseagentuur

Mõisted

Agronoomiline lisaaine – CE-märgisega väetisetoode, mida lisatakse tootele, mis varustab taimi toitainetega, et parandada kõnealuse toote toitainete vabastamise võimet. Toimekategooria PFC 5.

Ajutine lubatav (talutav) kogus kuus – kasutatakse toidu saasteainete korral, millel on kumulatiivsed omadused ning pikk poolestusaeg organismis. Väärtus väljendab aine lubatavat (talutavat) kogust kuus, mida saadakse vältimatult toiduga. Väärtusi hinnatakse pidevalt üle.

Ajutine lubatav (talutav) nädalane kogus – kasutatakse toidu saasteainete korral, millel on kumulatiivsed omadused. Väärtus väljendab aine lubatavat (talutavat) nädalast kogust, mida saadakse vältimatult toiduga. Väärtusi hinnatakse pidevalt üle.

Anorgaaniline mullaparandusaine – muu mullaparandusaine kui orgaaniline mullaparandusaine. Toimekategooria PFC 3(B).

Biosaadavus – osa metallide üldkontsentratsioonist mullas, mis on potentsiaalselt kättesaadav organismidele, sh taimedele.

EC50 – metalli kontsentratsioon (mg/kg) mullas, mis põhjustab taimekasvu 50% vähenemise.

Kasvusubstraat – materjal, v.a muld, mida kasutatakse substraadina juurte arenguks. Toimekategooria PFC 4.

Lubatav (talutav) nädalane kogus – mittetoitainelise aine hinnanguline kogus toidus või joogivees, mida kasutatakse toidu saasteainete korral (v.a pestitsiidide jäägid, veterinaarravimite jäägid) ja mida võib tarbida iganädalaselt kogu eluea vältel, ilma et see kahjustaks organismi; väljendatakse kehamassi kilogrammi kohta

Lubatav (talutav) ööpäevane kogus – mittetoitainelise aine hinnanguline kogus toidus või joogivees, mida kasutatakse toidu saasteainete korral (v.a pestitsiidide jäägid, veterinaarravimite jäägid) ja mida võib tarbida igapäevaselt kogu eluea vältel, ilma et see kahjustaks organismi; väljendatakse kehamassi kilogrammi kohta.

Lubiaine – CE-märgisega väetisetoode, mille otstarve on korrigeerida mulla happesust ning mis sisaldab toitainetena kaltsiumi (Ca) või magneesiumi (Mg) oksiide, hüdroksiide, karbonaate või silikaate. Toimekategooria PFC 2.

Makrotoitaineid sisaldav mineraalväetis – väetis, mille otstarve on varustada taimi ühe või mitme järgmise makrotoitainega: lämmastik (N), fosfor (P), kaalium (K), magneesium (Mg), kaltsium (Ca), väävel (S) või naatrium (Na). Toimekategooria PFC 1(C)(I).

Mikroelemendid – keemilised elemendid, mida taimed ja loomad vajavad elutegevuseks suhteliselt väikeses koguses. Levinumad mikroelemendid on raud (Fe), vask (Cu), koobalt (Co), tsink (Zn), jood (I), seleen (Se).

Mikroobne taimede biostimulaator – biostimulaator, mis sisaldab üksnes mikroorganismi või mikroorganismide rühma, mis on loetletud koostisainete kategoorias CMC 7. Toimekategooria PFC 6(A).

Mikrotoitaineid sisaldav mineraalväetis – väetis, mille otstarve on varustada taimi ühe või enama järgmise mikrotoitainega: boor (B), koobalt (Co), vask (Cu), raud (Fe), mangaan (Mn), molübdeen (Mo) või tsink (Zn). Toimekategooria PFC 1(C)(II).

Mineraalväetis – väetis, mis ei ole orgaaniline ega orgaanilis-mineraalne väetis. Toimekategooria PFC 1(C).

Mittemikroobne taimede biostimulaator – biostimulaator, mis ei ole mikroobne taimede biostimulaator. Toimekategooria PFC 6(B).

Mullaparandusaine – väetisetoode, mida lisatakse mullale selle füüsikaliste või keemiliste omaduste, struktuuri või bioloogilise aktiivsuse säilitamiseks, parandamiseks või kaitsmiseks. Toimekategooria PFC 3.

Määramispiir – madalaim analüüsitava elemendi sisaldus proovis, mida antud metoodika võimaldab usaldusväärselt kvantitatiivselt määrata.

Oht – olukord või tegur, mis võib põhjustada kahju inimesele, keskkonnale, materjalidele.

Orgaaniline mullaparandusaine – mullaparandusaine, mis koosneb üksnes bioloogilise päritoluga ainest, välja arvatud fossiilsed või geoloogilistesse formatsioonidesse suletud materjalid. Toimekategooria PFC 3(A).

Orgaaniline tahke väetis – orgaaniline väetis, mille kuivainesisaldus on vähemalt 40% massist. Toimekategooria PFC 1(A)(I).

Orgaaniline vedelväetis – orgaaniline väetis, mille kuivainesisaldus on alla 40% massist. Toimekategooria PFC 1(A)(II).

Orgaaniline väetis – väetis, mis sisaldab süsinikku (C) ja toitaineid, mis on üksnes bioloogilise päritoluga, välja arvatud fossiilsed või geoloogilistesse formatsioonidesse suletud materjalid. Toimekategooria PFC 1(A).

Orgaanilis-mineraalne tahke väetis – orgaanilis-mineraalne väetis, mille kuivainesisaldus on vähemalt 60% massist. Toimekategooria PFC 1 (B)(I).

Orgaanilis-mineraalne vedelväetis – orgaanilis-mineraalne väetis, mille kuivainesisaldus on alla 60% massist. Toimekategooria PFC 1 (B)(II).

Orgaanilis-mineraalne väetis – valmistis, mis koosneb ühest või mitmest mineraalväetisest (toimekategooria PFC 1(C)) ja materjalist, mis sisaldab orgaanilist süsinikku ja toitaineid, mis on üksnes bioloogilise päritoluga, välja arvatud fossiilsed või geoloogilistesse formatsioonidesse suletud materjalid. Toimekategooria PFC 1(B).

Piirarv – elemendi sisaldus mullas, millest suurema väärtuse korral loetakse muld reostunuks.

Poolestusaeg – aeg, mille jooksul aine kontsentratsioon väheneb kahekordselt.

Raskmetallid – metalliliste omadustega elemendid, mille tihedus on suurem kui 5000 kg/m^3, välja arvatud raud, väärismetallid ja haruldased metallid. Levinumad raskmetallid on kaadmium (Cd), koobalt (Co), kroom (Cr), vask (Cu), elavhõbe (Hg), mangaan (Mn), nikkel (Ni), plii (Pb), tina (Sn) ja tallium (Tl). Raskmetallide hulka liigitatakse tihti ekslikult ka poolmetall arseen (As). Arseeni teatud omaduste sarnasuse tõttu raskmetallidega käsitletakse neid selles töös koos.

Risk – ohu realiseerumise tõenäosus. Võimalus, et kokkupuutumisel ohuteguriga kedagi või midagi kahjustatakse.

Sihtarv – tase, millest väiksema sisalduse puhul loetakse mulla seisund heaks.

Taime ülekandetegur – raskmetalli sisalduste suhe taimes ja mullas, mis arvutatakse valemiga $TF = C_{taim}/C_{muld}$, kus C_{taim} on raskmetalli sisaldus taimes ja C_{muld} sama raskmetalli sisaldus mullas.

Taimede biostimulaator – CE-märgisega väetisetoode, mis stimuleerib toote toitainesisaldusest sõltumatult taimede toitumisprotsesse üksnes selleks, et parandada taime üht või mitut järgmist omadust: a) toitainete kasutamise tõhusus, b) vastupidavus abiootilisele stressile ja c) saagi kvaliteedi näitajad. Toimekategooria PFC 6.

Tarbimise ülempiir – toitaine maksimaalne ööpäevane tarbimiskogus kõikidest allikatest kokku, mille puhul ka pikaajaline tarbimine on veel inimorganismile ohutu.

Väetis – CE-märgisega väetisetoode, mille otstarve on varustada taimi toitainetega. Toimekategooria PFC 1.

Väetisetoode – aine, segu, mikroorganism või mis tahes muu materjal, mida kasutatakse või kavatsetakse kasutada kas iseseisvalt või muude materjalidega segatuna taimedel või nende risosfääril, et varustada taimi toitainetega või parandada nende toitainete omastamise tõhusust.

Väetisetoodete mehaaniline segu – CE-märgisega väetisetoode, mis koosneb kahest või enamast 1.–6. kategooriasse kuuluvast CE-märgisega väetisetootest. Toimekategooria PFC 7.

Ülekandetegur – loomsetes kudedes määratud elemendi kontsentratsiooni suhe söödas sisalduva sama elemendi kontsentratsiooni.

1. Sissejuhatus

Käesoleva töö eesmärk oli määratleda keskkonnale ja inimtervisele ohutud raskmetallide piirkontsentratsioonid Eestis turustatavates väetistes liikide kaupa.

Käesoleva uuringu vajadus tulenes Euroopa Parlamendi ja nõukogu uue väetisemääruse eelnõu väljatöötamisest väetiste kohta (Circular Economy …. 2016). Kehtiv Euroopa Parlamendi ja nõukogu määrus (EÜ) nr 2003/2003 väetiste kohta (Euroopa Parlamendi … 2003) reguleerib ainult makroelementide sisaldust väetisena kasutatavates ainetes. 2010. aastal teostatud järelhindamisel leiti mitmeid probleeme, mille lahendamiseks on väljatöötamisel uus väetiste määrus.

Eestis on väetiste koostis reguleeritud väetiseseaduse (Väetiseseadus 2003) ja erinevate määrustega. Peatähelepanu on pööratud makrotoitainete sisaldusele. Järjest intensiivsemaks muutuv põllumajandus vajab taimede kasvuks üha rohkem taimetoitaineid. Seega suureneb ka väetistega mulda sattuv raskmetallide kogus. Säilitamaks ohutut keskkonda ja tagamaks elanikkonna varustatust tervisliku toiduga, on tähtis ohjata mulda viidavate raskmetallide koguseid. Selle tagamiseks on vajalik kontroll põllumajanduses kasutatavate väetiste raskmetallide sisalduse üle. Seda on võimalik teostada väetistele raskmetallide lubatud maksimaalseid sisaldusi kehtestades. Oht raskmetallide sisalduse võimalikust suurenemisest väetistes tuleneb nii nende tootmiseks kasutatavate lähteainete (fosforiidi maak) looduslike varude kahanemisest, mis tingib madalama kvaliteediga materjali kasutamise tootmisprotsessis, kui ka erinevate raskmetalle sisaldavate jäätmete kasutuselevõtust väetiste lähteainena ringmajanduse raames. Sõltumata toorainest peab väetiste kasutamine tagama keskkonnale ja inimtervisele ohutu toidu tootmise.

Eestis on raskmetallide maksimaalsed lubatud sisaldused seni kehtestatud lubiväetistele ja kompostidele ning fosforväetiste kaadmiumi sisalduse kohta, kuid teiste väetiste kohta regulatsioon puudub. Samuti puudub ülevaade momendil Eestis müüdavate väetiste raskmetallide sisaldusest, kuna seadusandlus seda ei nõua. Antud uurimistöö üks ülesanne oli ka momendil turustatavate väetiste raskmetallide sisalduste hindamine. Käesolev projekt pole eksperimentaalne uurimus, vaid põhineb varasemate teadusuuringute, aruannete ja seadusandlike regulatsioonide ülevaatel ning võrdleval analüüsil.

2. Raskmetallid, arseen ja PAH mullas ja toiduahelas

Raskmetallide akumulatsioon põllumajanduses kasutatavas mullas on tänapäeval järjest kasvav probleem. Tervisele ja keskkonnale ohtlikud metallid on pärit kas aluskivimitest või sattunud mulda inimese erinevate tegevuste tulemusena. Aluskivimitest pärit raskmetallide kogused mullas ei mõjuta oluliselt mullas toimuvaid elusorganismide tegevuse ja taimede kasvuga seotud protsesse. Raskmetallide liigne akumulatsioon põhjustab aga mulla saastumise ja avaldab negatiivset mõju nii saagi suurusele kui ka ohutusele. Kõrge raskmetallide sisaldusega muldadel kasvavad taimed suudavad omastada ja akumuleerida söödavates osades sellistes kogustes raskmetalle, et need muutuvad tarbimisel ohtlikuks nii loomadele kui ka inimestele (Tokalioglu jt 2006). Taimeliikidel on väga erinev võime taluda kõrgeid raskmetallide kontsentratsioone. Inimorganismi sattuvatest tervist kahjustavatest raskmetallidest on valdav osa eelnevalt taimede poolt mullast omastatud (Roy ja McDonald 2015).

Mulla reostumisega on seotud peamiselt kuus metalli ja üks tihti ekslikult raskmetallide hulka liigitatav poolmetall. Need on elavhõbe (Hg), kaadmium (Cd), kroom (Cr), plii (Pb), vask (Cu), tsink (Zn) ja poolmetall arseen (As). Nimetatud metallidel on – sõltuvalt kontsentratsioonist mullas – võime vähendada põllumajanduskultuuride saagikust ja akumuleeruda toiduahelas. Leostumise teel on võimalik nende sattumine pinnavette ja veekogudesse. (Hamers jt 2006, Morgan 2013)

Raskmetallidega seotud riskide mõistmiseks ja hindamiseks on vajalik teada nende keemilisi omadusi ja võimalikke reaktsioone nii mullas kui ka vesikeskkonnas ning samuti taim- ja loomorganismides (Khan jt 2008, Ma jt 2007, Pinto jt 2014). Metallide puhul on ülimalt tähtis ühendiliigitus (ingl *speciation*) ehk see, millises „keemilises“ vormis metallid keskkonnas esinevad. Metallid võivad esineda erinevate anioonide või katioonidena, olla erinevas oksüdatsiooniastmes, olla seotud orgaanilise aine või mineraalidega. Metalli ühendiliigitus sõltub mulla omadustest ja valitsevatest keskkonnatingimustest (Morgan 2013). Mulda sattudes toimub kõigepealt mõne tunni jooksul metallide kiire adsorptsioon mulla osakeste pinnale. Sellele järgneb aeglase adsorptsiooni protsess, mis võib kesta aastaid ning mille jooksul toimub üleminek erinevatesse vormidesse, mida iseloomustavad erinevad lahustuvused, omastatavus taimedele ning toksilisus. Et hinnata metallide toimet keskkonnas ja nendega seotud riske, on tähtis teada nende biosaadavust, seda osa metallide üldkontsentratsioonist mullas, mis on potentsiaalselt kättesaadav elusorganismidele, sh taimedele. Metallide biosaadavus ja omastatavus taimede poolt ei ole otseselt sõltuv metalli üldkontsentratsioonist, pigem on see seotud metalli lahustuvuse ja liikuvusega keskkonnas, mida mõjutavad oluliselt mulla füüsikalised ja keemilised omadused (Pauget jt 2012, Pinto jt 2014). Lisaks mõjutavad biosaadavust kliima, sademed, põlluharimisviis ja taime liik. Arvukates uuringutes on käsitletud erinevate mulla omadustega määratud tegurite mõju taimede raskmetallidega saastatusele ja liikumisele toiduahelas (Boruvka ja Drabek 2004, Kot

ja Namiesnik 2007, Luo jt 2011, Hernandez-Soriano ja Jimenez-Lopez 2012, Morgan 2013, Pinto jt 2014).

2.1. Kroom

Kroom võib esineda ühendite koostises erinevates oksüdatsiooniastmetes -2...+6. Valdavalt on levinud ühendid, kus oksüdatsiooniastmed on +3 (Cr^{3+}) ja +6 ($Cr_2O_7^{2-}$ ja CrO_4^{2-}). Kirjanduses tähistatakse Cr^{3+} ja Cr^{6+} ühendeid sageli ka kujul Cr(III) ja Cr(VI), samuti on vastavalt kasutusel terminid kolmevalentne kroom ehk kroom(III) ja kuuevalentne kroom ehk kroom(VI). Kroom(III) ühendid on oluliselt vähem mürgised, võrreldes kroom(VI) ühenditega. Kroom(III) on tunnistatud mittekantserogeeniks (Ciavatta jt 2012, Jeejeebhoy jt 1977). Kroom(VI) ühenditel on mutageenne ja kantserogeenne toime, mis kroom(III) ühenditel puudub (EFSA 2010b).

Kroomi ühendid sattuvad mulda erinevate tööstuste jäätmetena. Peamised kroomi ühendite kasutajad on galvaanika- ja nahatöötlemisettevõtted. Suur hulk kroomi sattub keskkonda väetisainete ja mulla parandajatega, mille valmistamisel on kasutatud jäätmeid. Kroom on taimede kudede toimimiseks vajalik element, seetõttu mõjutab taimede kasvu negatiivselt nii kroomi puudus kui ka liig. Kroomi defitsiit põhjustab taimede kasvu ja fotosünteesi häireid ning nõrgestab vastupanu patogeenidele. Kroomi liig põhjustab noorte lehtede kloroosi, võrse tippude ja juurte kasvu häireid, samuti lehtede närbumist. (Samantaray jt 1998, Ciavatta jt 2012)

Mulla looduslik kroomisisaldus sõltub aluskivimitest ja võib olla 1–1500 mg/kg (Bowen 1975), äärmuslikel juhtudel aga kuni 4000 mg/kg (Adriano 2001). Taimedele omastatav on aga ainult väga väike osa kroomi üldsisaldusest (Zayed ja Terry 2003).

Kroomi erinevate vormide esinemist mullas mõjutavad mulla orgaanilise aine sisaldus, pH ja redokspotentsiaal, kompleksi moodustajate sisaldus. Kroom(III) ja kroom(VI) esinemine mullalahuses on määratud pH ja redokspotentsiaali väärtusega. Kroom(III) ühendid esinevad mullalahuses ainult happelistes muldades, mille pH on alla 5. Kõrgematel pH väärtustel toimub hüdrolüüs, mis muudab kroom(III) ühendid vähelahustuvateks, mistõttu on nad mullas väheliikuvad ning pole taimedele kättesaadavad. Lisaks adsorbeeruvad Cr^{3+} ioonid kergesti raud- ja mangaanoksiididele ning savimineraalidele, kusjuures pH suurenemisel adsorptsioon suureneb (Choppala jt 2010, Ma ja Hooda 2010). Kroom(VI) ühendid on seevastu vees hästi lahustuvad ja mullas liikuvad. Kroom(VI) ühendite adsorptsiooni orgaanilise aine sisaldus ja pH väga oluliselt ei mõjuta. Siiski, kuna kroom(VI) esineb mullas anioonidena, siis pH suurenemisel mullas kroom(VI) adsorptsioon väheneb. Looduslikus keskkonnas saab kroom(VI) redutseeruda kroom(III)-ks redutseerijate abil, milleks mullas on orgaaniline aine, Fe^{2+} ühendid, sulfiidid. Kroom(VI) redutseerumine on pH-tundlik ja toimub kergemini madalatel pH väärtustel. Kuni redutseerumisel tekkinud kroom(III) pole seotud lahustumatute ühendite koosseisu, on võimalik oksüdatsioon tagasi kroom(VI)-ks. (Ciavatta jt 2012, Zayed ja Terry 2003)

Taimede juured suudavad absorbeerida mullast nii kroom(III) kui ka kroom(VI), taimes on kroomi liikumine suhteliselt aeglane ja enamik kroomist jääbki juurtesse (Zayed ja Terry 2003). Taimejuurtes võib toimuda ka kroom(VI) üleminek kroom(III)-ks ning valdavaks vormiks taimedes ongi kroom(III). Mõlema vormi väikese liikuvuse tõttu on juurtes akumuleerunud kroomi kogus 10–100 korda suurem kui vartes (Cervantes jt 2001). Kroom(VI) on stabiilne ja püsiv mineraalsetes nitraat- ja fosfaatväetistes (Sager 2005).
Tavatingimustes kasvanud taimed sisaldavad kroomi 0,02 kuni 2 mg/kg, harva kuni 5 mg/kg (Zayed ja Terry 2003). Teraviljade kroomisisaldus on 0,25 mg/kg suurusjärgus (Santoprete 1997). Kroom(III) võib olla taimedele ainult väga kõrgetes kontsentratsioonides mürgine, tänu väikesele lahustuvusele on tema sisaldus taimedes madal (Ma ja Hooda 2010). Kroom(VI) on oluliselt mürgisem, kuna tema redutseerumisel kroom(III)-ks tekivad taimerakkudes vabad radikaalid (Shanker jt 2005, Ma ja Hooda 2010).
Kroom(III) soolade suukaudne omastatavus seedetraktis on väga madal, 0,4–2,8%, ja sõltub konkreetse soola lahustuvusest. Loomorganismis on kroom(III) oksüdeerumine kroom(VI)-ks vähetõenäoline, kuna eeldab tugevate oksüdeerijate osalust. Kolmevalentse kroomi poolestusaeg organismis on ligikaudu kolm kuud ja organismist väljub kroom(III) enamasti uriini koostises. Kroom(VI) ühendite poolestusaeg organismis on oluliselt lühem, *ca* 20 päeva. Suuremat kroom(VI) akumuleerumist on täheldatud kopsudes. Kogu kroom väljub organismist kroom(III)-na. (Tchounwou jt 2014)
Kroom on inimorganismi toimimiseks vajalik element. Sõltuvalt allikast on soovitatav kroomi kogus toidus 25 kuni 200 µg päevas. (Vincent 2004, WHO …. 2000). Kroom(III) absorbeeritakse organismi toiduga ja omastatav on ainult orgaanilistesse kompleksidesse kuuluv kroom (Mordenti ja Piva 1997). Kroom(VI) on tugeva ärritava, allergilise toimega ning kantserogeen oma võime tõttu reageerida geneetilist infot kandva materjaliga. Organismi sattub see enamasti tolmu sissehingamise teel (Mordenti ja Piva 1997).
Erinevate uurimistööde tulemused näitavad, et väetistes sisalduva kroomi tõttu on risk keskkonnale ja inimtervisele väike. Väetiste kasutamisel on taimedele omastatava kroomi sisalduse tõus mullas tühine (Benedetti jt 1992). Mulda viidud kroom(VI) reageerib kiiresti kroom(III)-ks. Paljude põldkatsetega on tõestatud, et väetistes sisalduv kroom ei tõsta kroomi sisaldust taimedes (Ciavatta jt 2012).

2.2. Arseen

Kuigi arseen on sageli paigutatud raskmetallide hulka, kuulub ta tegelikult poolmetallide hulka, sest oma keemiliste omaduste poolest ei ole ta metall. Keemilistelt omadustelt sarnaneb arseen (As) fosforile. Mullas esineb arseen enamasti arsenaatide ja arseniitidena. Arsenaatide koostises on As oksüdatsiooniastmega +5 ja tähistatakse ka AsV, arseniitides on As oksüdatsiooniaste +3 ja tähistatakse AsIII. Aeroobsetes muldades on arsenaatide sisaldus kuni 90% arseeniühendeist. Anaeroobsete muldade puhul on enamlevinud ühendiks aga arseniit, mille osatähtsus on 60–85%. Arsenaadi käitumine mullas on sarnane fosfaadile:

arsenaat moodustab rasklahustuvaid ühendeid raua, alumiiniumi ja kaltsiumiga. Arseniidid on arsenaatidega võrreldes liikuvamad (Moreno-Jiménez jt 2012). Üldiselt sõltub arseeni sorptsioon mullas redokstingimustest ja pH-st, aga ka savi ja fosfaadi sisaldusest. Taimede poolt omastatav arseeni kogus on tavaliselt väike, taime ülekandetegur on 0,01–0,10 (Curtis ja Smith 2002). Mürgistusnähud ilmnevad taimedel juhul, kui mulla arseenisisaldus on 40–200 mg/kg.

Arseen on mitmete metallide tootmisel saadav odav lisaprodukt. Üks laialdasemaid kasutusvaldkondi on taimekaitsevahendite valmistamine. Arseeni sisaldavate taimekaitsevahendite kasutamise kõrghetk oli eelmise sajandi 50-ndatel, kuid tänapäevani on jäänud peamiseks arseeni kasutajaks põllumajandus. Tööstuses kasutatakse seda keraamika-, klaasi- ja elektroonikatööstuses, värvide ja puidu säilitusvahendite valmistamiseks, samuti lisandina vasesulamites nende korrosioonikindluse tõstmiseks. Arseen sattub atmosfääri arvukatest metallitootmisettevõtetest nii gaasiliste kui ka tahkete osakestena. Palju sattub arseeni atmosfääri ka kivisöe põletamisel, sest kivisöe arseenisisalduseks on määratud 0,5 kuni 93 mg/kg (Peterson jt 1981). Arseeni kasutatakse ka loomade kasvukiirust mõjutava lisandina loomasöödas.

Arseeni omastamine loomorganismi poolt on väga hea, kuna enamasti on söödas sisalduv arseen anioonses või orgaanilises vormis. Sõltuvalt söödast on see sigadel 50–100%. Suurim arseenisisaldus on leitud neerudes. Organismis arseeniühendid redutseeritakse ja metüleeritakse (ensümaatiliselt) enamasti maksas ning kolmevalentne arseen väljub organismist uriini või sapi koostises. Arseeni poolestusaeg organismis on mõõdetav tundidega. Arseen on võimeline moodustama hulga erineva koostisega ühendeid, mis on ka erineva mürgisusega (Goyer ja Clarkson 2001), inimorganismile on ohtlikumad mineraalsed arseeniühendid. Inimesele surmavaks As_2O_3 koguseks on 180 mg, mis teeb arseenist ühe mürgiseima elemendi. Inimese poolt tarbitava toiduga arseen absorbeerub organismis ja ohutuks arseeni kontsentratsiooniks veres loetakse 100 µg/l. Arseen akumuleerub maksas, neerudes, kopsus, luudes, juustes, nahas, küüntes. Anorgaanilised arseeniühendid on kantserogeensete ja mutageensete omadustega ning põhjustavad maksa-, neeru- ja nahavähki, südameveresoonkonna haigusi, maksa- ja närvikahjustusi (EFSA 2009b).

2.3. Plii

Plii kuulub taimekasvuks mittevajalike metallide hulka. Keskkonda on plii enamasti sattunud inimtegevuse tulemusena. Kõrgemad kontsentratsioonid on erinevate metalli- ja keemiatööstusettevõtete ümbruses ning samuti maanteede ja liiklussõlmede läheduses (Päivöke 2002, Uzu jt 2010, Sanderson jt 2011). Inimtekkelise reostuse tõttu keskkonda sattunud plii akumuleerub mulla pinnakihtides väga väikese lahustuvuse tõttu. Valdavalt esineb Pb^{2+} sooladena. Mullalahuses on kogu pliist lahustunud 0,05 kuni 0,13%. Enamik pliist on mullas lahustumatute sooladena. Seoses pliiühendite väga madala lahustuvusega on ka plii taime ülekandetegur madal: 0,008–0,1 (Jolly jt 2013, Curtis ja Smith 2002). Mulla pH väärtuse

tõusul üle 6,5 väheneb plii liikumine mullast taime. Pliiühendite liikuvust mullas mõjutavad ka orgaanilise aine, fosforiühendite ja kolloidosakeste sisaldused. Üldiselt seotakse plii mullas tugevalt (Uzu jt 2010, Bian jt 2016, Kader jt 2016). Karbonaatide sisaldus mullas on oluline plii käitumise kontrollimisel. Mittekarbonaatsetes muldades kontrollivad plii lahustuvust, sõltuvalt pH-st, hüdroksiidid ja fosfaadid (Rieuwerts jt 1998, Badrloo jt 2016). On leitud, et taimede pliisisaldus ei ole korrelatsioonis mitte lahustuvate pliiühendite sisaldusega mullas, vaid lahustuvate ja kergesti lahustuvate (karbonaadid) pliiühendite summaga (Roy ja McDonald 2015).

Happeliste vihmade mõju uurimisel raskmetallide liikuvusele on selgunud, et vihmavete, mille pH on alla 6, toimel liikuva plii sisaldus mullas kasvab. Vastavalt sademete seire andmetele oli 2015. aastal keskmiseks sademete happesuseks Eestis 5,63 (detsembris pH 5,43 ja veebruaris pH 5,32). (Kabral 2016)

Eestis tehtud katsed on näidanud, et happelistel muldadel kasvanud taimed on karbonaatsetel muldadel kasvanutest valdavalt pliirikkamad. Mulla pH väärtuse suurenedes ühiku võrra vähenes kartulimugulate kuivaines plii sisaldus vastavalt 0,06 mg/kg võrra. Mulla huumusesisalduse suurenedes 1% võrra alanes kartulimugulate kuivaines plii sisaldus keskmiselt 0,09 mg/kg võrra. (Kärblane jt 1998)

Seoses pliiühendite madala liikuvusega taimes jääb paljude uuringute kohaselt enamik pliist taimejuurtesse (Liu jt 2000, Peralta-Videa jt 2009, Daniela jt 2010). Katsed on näidanud, et plii sisalduse kasvades mullas kasvab plii sisaldus ka taime vartes ja lehtedes. Lisaks juurte kaudu omastamisele on plii puhul täheldatud plii kandumist toidulauale ka taime vartele ja lehtedele sattunud tolmu kaudu (Uzu jt 2010).

Plii omastatavus loomorganismide poolt varieerub 15–20% (Skerfving ja Bergdahl 2007). Lahustuvate pliisoolade absorptsioon on noorloomadel oluliselt parem kui täiskasvanud loomadel ja seda enamikul uuritud loomaliikidest. Plii kumuleerumist on täheldatud luukoes, mida toetavad andmed plii poolestusaja (aeg, mille jooksul kontsentratsioon väheneb kahekordselt) kohta. Kui loomade vereplasmas on plii poolestusaeg 30 päeva, siis luukoes 10–30 aastat. See omakorda tähendab, et keskkonna pliiringlusest viiakse söötmisega välja osa pliisooladest ja see naaseb keskkonda alles luude lagunemise järel (EFSA 2004a).

Inimese toidulauale jõuab plii peamiselt köögiviljade ja teraviljade koostises. Plii toime inimorganismile seisneb tema reageerimisel erinevate funktsionaalrühmadega, näiteks karboksüül-, amiinrühm jt, põhjustades sellega erinevate raku tööks väga vajalike ensüümide tegevuse pidurdumise või lakkamise. Plii põhjustab täiskasvanuil neerutalitluse häireid ja kõrget vererõhku. Plii ohustab eriti väikeseid lapsi, kuna kandub tolmuga väliskeskkonnast edasi ka eluruumidesse (Kabata-Pendias ja Mukherjee 2007). Kuna pliid võib tolmuga liigselt läbi hingamisteede inimorganismi sattuda, siis kõrgendatud valvsusega peaks suhtuma tolmjate väetiste pliisisaldusse. Lastel põhjustab ka väga madal pliisisaldus arengu pidurdumist ja neuroloogilisi probleeme (EFSA 2010a). Vastavalt Bellingeri (2008) uurimusele ei ole olemas ohutut pliisisaldust toidus, isegi praegune madal tase on seotud närvisüsteemi arengu häiretega.

2.4. Elavhõbe

Elavhõbe on taimedele ja loomadele elutegevuseks mittevajalik element. Keskkonda on elavhõbe sattunud inimtegevuse tagajärjel. Elavhõbedat sattub keskkonda termomeetrite, fluorestsentslampide, patareide, manomeetrite, taimekaitsevahendite kasutamisest, kivisöe ja kütteõli põletamisest, samuti metallitootmisettevõtetest. Keskkonda sattunud elavhõbe võib esineda sõltuvalt keskkonnatingimustest nii Hg^{2+} ja Hg_2^{2+} ioonidena kui ka elementaarse Hg^0-na, määravaks on keskkonna pH ja redokspotentsiaal. Oksüdeerivas keskkonnas on levinumad vormid Hg^{2+}, Hg_2^{2+}. Keskkonnas võivad tekkida ka elavhõbeda alküülühendid, mis on elavhõbeda anorgaanilistest ühendeist bioakumuleeruvamad ja mürgisemad. (Wuana ja Okieimen 2011)

Mullas on enamlevinud vormid Hg^0 ja Hg^{2+}. Elavhõbeda leostumine on enamike muldade korral väike, lendumine võib, erinevalt teistest metallidest, olla oluline mehhanism elavhõbeda väljaviimiseks mullast. Elavhõbe moodustab orgaanilise ainega stabiilseid kompleksühendeid. Nii elavhõbeda lahustuvus vees kui ka liikuvus mullas on madalad ning koos sellega on madal ka taime ülekandetegur, mis on 0,01 ja 0,1 vahel (Curtis ja Smith 2002). Üldiselt on elavhõbeda biosaadavus taimedele väike, ta akumuleerub peamiselt taimede juurtes, kusjuures juured toimivad barjäärina elavhõbeda omastamisel. Elavhõbeda kontsentratsioon taimede maapealsetes osades sõltub atmosfäärist absorbeeritud elavhõbeda hulgast (Patra ja Sharma 2000).

On leitud, et elavhõbedasoolade eksperimentaalne seeduvus on piirides 2–38% ja see sõltub olulisel määral loomaliigist ning söödafaktoritest (orgaanilised ligandid, seleen jne). Elavhõbeda orgaanilised ühendid (sh metüülelavhõbe) imenduvad seedetraktis oluliselt paremini ega varieeru liigiti, jäädes 80% juurde. Metüülelavhõbeda sisaldus on eriti oluline vesiviljeluses, kuna akumuleerumine kalades on märkimisväärne. Taimsetes söötades on metüülelavhõbeda sisaldus oluliselt väiksem. Metüülelavhõbeda poolestusaeg loomorganismis on liigiti erinev alates 8 päevast (hiirtel) kuni 80 päevani (inimesel). Elavhõbe väljutatakse loomadest anorgaanilise elavhõbeda sooladena väljaheidete koostises. Seetõttu võib mereandidega toidetud loomade sõnniku orgaanilise väetisena kasutamisel keskkonnakoormus suureneda. (EFSA 2012b)

Elavhõbeda ohtlikkus ja toime inimese tervisele sõltub palju sellest, millises vormis elavhõbe inimorganismi sattub. Elavhõbedat seostatakse inimestel närvisüsteemi ja neerude kahjustustega (Scragg 2006).

2.5. Nikkel

Nikkel kuulub kõrgemate taimede arenguks ja kasvuks vajalike mikroelementide hulka (Cempel ja Nikei 2006). Taimede poolt omastatava nikli sisaldus on otseselt seotud Ni^{2+} ioonide sisaldusega mullalahuses. Ni^{2+} ioonide sisaldus mullalahuses on määratud pH, orgaanilise aine ning raua- ja mangaanoksiidide sisaldusega (Rooney jt 2007).

Antropogeensetest allikatest pärit nikkel on taimedele kergemini omastatav kui looduslikult aluskivimitest pärinev (Iyaka 2011). Nikliühendid on mullavees keskmiselt lahustuvad ning lahustuvus kasvab pH muutumisel happelisemaks (Wuana ja Okieimen 2011). Nikli sisaldus taimedes näitab seost nikli sisaldusega mullas. Taime ülekandetegur on 0,03–1,0 (Jolly jt 2013, Curtis ja Smith 2002). Erinevatel andmetel on fütotoksiline kontsentratsioon taimedes erinev, ulatudes 10-st kuni rohkem kui 100 mg/kg kohta taimes (Kabata-Pendias ja Pendias 2001, Iyaka 2011). Nikli toksilisus mikroobsetele protsessidele erinevates muldades erines 19–90 korda, toksiline toime ei olnud otseselt seletatav vabade metalliioonide kontsentratsiooniga mullalahuses, vaid sõltus suurel määral mulla savisisaldusest ja CEC väärtusest (Oorts jt 2006). Nikli ülekanne söödast loomsetesse kudedesse on väga väikese ülekandeteguriga (loomsetes kudedes määratud nikli kontsentratsiooni suhe söödas sisalduva nikli kontsentratsiooni), jäädes üldjoontes sellistesse piiridesse: neerudes 0,70%, lihas 0,58% ja rasvkoes 0,12%. Eriti väike on nikliühendite kandumine piima koostisesse – ülekandetegur 0,024%. Suurim niklisisaldus on leitud neerudes, väiksem maksas ja lihas. Üksikutel juhtudel võib nendel olla oluline mõju päevasele toidus sisalduva nikli kogusele. Niklisoolade omastatavus on madal, mistõttu söötades sisalduv nikkel reeglina tagastub keskkonda sõnnikuga, sealjuures on summaarselt loomasõnniku panus *ca* 10% mulla niklisisaldusest. (EFSA 2015a)

Enamiku niklist saab inimene toiduga, väiksemal määral ka joogiveega ja sissehingatava tolmuga (Cempel ja Nikei 2006). Nikli sisaldus toiduainetes jääb vahemikku 0,1–0,5 mg/kg. Osaliselt sattub nikkel toidusse tooraine töötlemise käigus kokkupuutest roostevabast terasest valmistatud seadmetega (Iyaka 2011).

Nikkel on loomadele vajalik mikroelement, kuid tema funktsionaalne roll pole senini veel päris selge. Nikli mürgisuse põhjuseks on tema võime asendada ensüümide ja valkude koosseisus olevaid teisi metalle. Nikkel võib taimede ja loomade organismides mõjutada 13 erineva elemendi käitumist, nende hulgas on kaltsium, raud, magneesium, fosfor. Niklit peetakse kopsuvähi riski, peavalude, astma ja mitmete pulmonoloogiliste haiguste põhjustajaks. (EFSA 2015b, Iyaka 2011)

2.6. Kaadmium

Kaadmium on enamikele elusorganismidele mittevajalik element, mis võrreldes teiste mittevajalike elementidega sattub suhteliselt kergesti mullast taimedesse ning taimede kaudu toiduahelasse. Kaadmiumi sisaldus maailma muldades jääb vahemikku 0,4 kuni 167 mg/kg (Kabata-Pendias ja Pendias 2001). Kaadmium esineb enamasti kahevalentse ioonina (Cd^{2+}) ning moodustab kergesti erinevaid kompleksioone ($CdOH^+$, $CdHCO_3^+$ jt). Kui mullas on palju kloriidioone (Cl^-) ioone , tekivad kergesti ka neutraalsed või negatiivse laenguga kompleksid kloriidioonidega, mis on mullas nõrgemini seotud kui Cd^{2+} katioonid (Finnish Environment Institute 1997).

Kaadmiumi sorptsiooni mullas mõjutab kõige rohkem pH, selle suurenemisega suureneb ka kaadmiumi sidumine. Üldiselt on Cd^{2+} ioonidel väiksem võime seonduda mullaosakestega kui

teiste raskmetallide katioonidel (Loganathan jt 2012). Cd^{2+} ioonide adsorptsiooni mõjutavad teised katioonid, nagu näiteks Ca^{2+} ja Zn^{2+}, mis konkureerivad adsorptsioonikohtade pärast ja on võimelised kaadmiumi mullaosakestelt ka desorbeerima (Bradl 2004).

Kaadmiumi sattub mulda atmosfäärsete sademetega, väetamisest fosforväetistega, samuti reoveesette ja sõnniku kasutamisest (EFSA 2012a). Kaadmiumi sattub keskkonda ka nikkel-kaadmium akude kasutamisest, masinaehituses ja elektroonikas kasutatavatest sulamitest, värvainetest, plastidest. Kaadmiumi akumulatsioon mullas on nendest allikatest tavaliselt väike, kuid kvantitatiivsed hinnangud selle kohta on erinevad. Kaadmiumi viiakse mullast (künnikihist) välja leostumisel ja saagi eemaldamisel. Sõnniku või reoveesette kasutamine väetamisel toob taasringlusesse osa kaadmiumist, mis oli eelnevalt mullast saagiga eemaldatud. Aastaseks fosfaatväetistest pärit kaadmiumi saasteks põllumajanduslikule maale on hinnatud erinevates Euroopa riikides 0,02–4,5 g/ha künnikihis, keskmiselt 2–3 g/ha (EU Risk …. 2007), Nziguheba ja Smoldersi (2008) andmetel on see aga keskmiselt 0,8 g/ha aastas. Mulda sattudes võib kaadmium akumuleeruda ja migreeruda lahusesse, kust taimejuured omastavad toitaineid. Kaadmium on taimekudedes kergesti liikuv element, tema akumulatsioon sõltub taimest ja on liigiti erinev. Väetisega mulda viidud kaadmiumi liikumist taimesse on väga keerukas hinnata, see sõltub suurel määral mulla omadustest ja klimaatilistest tingimustest. Kuna kaadmiumi ioonil on tsingiga sarnane elektronkonfiguratsioon, siis võib ta asendada tsinki paljude ensüümide koostises. Tsingi sisaldus mullas mõjutab kaadmiumi omastamist taimede poolt ja toksilise mõju avaldumist. (Roberts 2014)

Eestis tehtud katsed on näidanud, et happelistel muldadel kasvanud taimed on karbonaatsetel muldadel kasvanutest valdavalt kaadmiumirikkamad. Teostatud uuringutest on selgunud, et mulla pH arvulise väärtuse suurenedes ühe ühiku võrra vähenes kartulimugulate kuivaine kaadmiumisisaldus 0,005 mg/kg (Kärblane jt 1998). Mulla hapestumine võib omada suuremat mõju kaadmiumi biosaadavusele ja sisaldusele saagis kui muutused kaadmiumi üldkontsentratsioonis mullas.

Kaadmium omastatakse seedetraktis suhteliselt halvasti (3–5%). Seedimise efektiivsus sõltub doosist ja kestusest, aga ka sööda/toidu üldisest koostisest (Finnish Environment Institute 1997). Söötade suurem valgu- ja rasvasisaldus parandab kaadmiumisoolade seeduvust. Eripärane on, et orgaanilisse kompleksi seotud kaadmium seedub halvemini kui anorgaaniline (soolad). Suurimad kontsentratsioonid on määratud maksas ja neerudes (tugev nefrotoksiline toime). Kaadmium väljub loomorganismist väga aeglaselt, poolestusaeg on sõltuvalt liigist 20–50% vastava liigi keskmisest elueast. Rooja ja uriini osakaal kaadmiumi väljutamisel organismist on enam-vähem võrdne. (EFSA 2004b, Nielsen 2017)

Kaadmium, olles tugev kantserogeen, on mürgine nii loomadele kui ka inimestele. Organismis akumuleeruv kaadmium põhjustab luustiku deformatsioone, neerutalitluse ja vereringe häireid (Finnish Environment Institute 1997, EFSA 2009a).

2.7. Vask

Vask on taimede ja loomade eluks vajalik mikroelement. Taimed sisaldavad vaske 20–30 mg/kg kuivaines, vasevaeguse korral alla 5 mg/kg kuivaines. Taimedes osaleb vask erinevates metaboolsetes protsessides ja tal on oluline osa seemnete valmimisel, vastupidavusel haigustele ja veega varustatuse reguleerimisel. Vask osaleb taimede fotosünteesi ja hingamise protsessides (Wyszkowska jt 2013). Liiga kõrged vasesisaldused taimes aga põhjustavad indooläädikhappe oksüdaasi aktiivsuse järsku vähenemist ja seetõttu ka juurte kasvu pidurdumist. Loomade ja inimeste puhul on vasel roll hemoglobiini sünteesimisel organismis (Kabata-Pendias ja Mukherjee 2007). Mullas on alati loodusliku päritoluga vaske, kuid selle sisaldus pole organismidele ja keskkonnale ohtlik. Vase sisaldus maailma muldades on vahemikus 13 kuni 3700 mg/kg (Kabata-Pendias ja Pendias 2001). Mulda võib vaske sattuda reoveesette, loomakasvatusfarmide läga ja vaske sisaldavate fungitsiidide kasutamisest. Mullas moodustab vask orgaanilise ainega komplekse ja seetõttu on mullalahuses Cu^{2+} ioonide sisaldus tagasihoidlik. Vask seotakse orgaanilise aine külge tugevamini kui teised mikroelemendid, seetõttu esinebki vase defitsiit tihti just orgaaniliste muldade puhul. Vase lahustuvus tõuseb pH 5,5 juures. Mulla pH väärtuse tõstmisel seotakse vask tugevamini nii saviosakeste kui ka orgaanilise aine poolt ja tema liikuvus väheneb. Vase spetsiifiline adsorptsioon kaltsiumkarbonaadi pinnal kontrollib vase jaotumist mulla ja mullalahuse vahel karbonaatsetes muldades. Vase defitsiit võib esineda ka liivastel orgaanilise aine vaestel muldadel, sest nende algmaterjal ise on vaseühenditevaene (Pinto jt 2014).

Vase kõrged kontsentratsioonid (5µM) põhjustavad taimedel arengu peatumist ja närbumist. On leitud, et nisu puhul on EC50 240...6680 mg/kg ja peamisteks toksilisust mõjutavateks teguriteks on mulla CEC, pH ja orgaanilise aine sisaldus. Vase toksilisus võib kergesti avalduda mikroorganismidele. Pikaajaline krooniline inhibeeriv toime orgaanilise aine lagunemisele oli saastunud mullas 10% vase üldkontsentratsioonil 154 mg/kg ja 50% vase üldkontsentratsioonil 285 mg/kg. (Sauvé 2006)

On välja pakutud, et arvutuslik maismaaorganismidele mittetoimiv vase sisaldus Eesti põllumajanduslikule haritavale maale on 64,9–88,3 mg/kg, sealjuures saartel 88,3–111 mg/kg; ja rohumaale vastavalt Lõuna-Eestis 64,9–88,3, Kesk-Eestis 88,3–111 ning põhjarannikul 45,3–64,9 mg/kg, arvestades seda, et risk vase toksilise toime avaldumiseks on <0,1 ehk väga madal (Oorts ja Schoeters 2014).

2016. aastal määratleti uued normid söötade vasesisaldusele: põrsastel vähendati 170-lt mg/kg söödas 25 mg/kg-le. Veiste sööda piirnorm jäi 35 mg/kg. Sellegipoolest ei ületa seni analüüsitud söödaproovide vasesisaldus lubatud piire (keskmine 15 mg/kg), mistõttu ei ole väetamise mõju riskifaktorina Eestis prognoositavalt suur. Samuti ei ole loodusele lisanduv koormus keskkonnaohtlik või kumuleeriv (kuigi 99% vasest eritatakse loomorganismist sõnnikuga). (EFSA 2016)

Vask ei akumuleeru toiduahelas. Vase defitsiit põhjustab inimesel aneemiat, närvisüsteemi ja vereringe häireid. Liigne vase kogus põhjustab aga maksa, neeru, südame-veresoonkonna ja aju kahjustusi. (EFSA 2015c)

2.8. Tsink

Tsink on looduslikult mulla koostises olev element ja taimede ning inimese elutegevuseks vajalik mikroelement (Wyszkowska jt 2013). Tsingi keskmine sisaldus mineraalmuldades on 50 mg/kg ja orgaanilistes muldades 66 mg/kg. Põllumajanduses kasutatavate muldade tsingisisaldus jääb vahemikku 10–300 mg/kg (Barber 1995). Tsingi sisaldus muldades on suurenenud inimtegevuse tõttu, tsingi sattumisele mulda aitavad kaasa metalli töötlemisega seotud tööstusharud, kivisöe ja prügi põletus. Vastavalt FAO hinnangule on 50%-l maailmas teraviljakasvatuseks kasutatavatel pindadel mullas tsingi defitsiit ning vajadus kasutada tsinki sisaldavaid väetiseid.

Mullas olevast tsingist on enamik (>90%) lahustumatute ühendite koostises ja seega taimedele mitteomastatavas vormis. Mullalahuses jääb tsingi molaarne kontsentratsioon üldiselt vahemikku 0,0004 kuni 4 µM. Tsink adsorbeerub kergesti savimineraalide, karbonaatide ja metallioksiidide pinnal. Tsingi sidumist mullas mõjutavad savide sisaldus, CEC ja mulla orgaanilise aine sisaldus. Peamiseks tsingi lahustuvust määravaks teguriks on pH. pH tõus suurendab tsingi adsorptsiooni mullaosakestele ning pH vahemikus 5,5 kuni 7,0 väheneb tsingi kontsentratsioon lahuses 30 kuni 45 korda pH ühiku kohta, mis viib taimede poolt omastatava tsingi defitsiidini mullas. Aluselistes ja karbonaatsetes muldades sorbeerub tsink karbonaatidele või sadeneb hüdroksiidi või karbonaadina. Madalamad pH väärtused ja suuremad orgaanilise aine sisaldused suurendavad taimedele omastatava tsingi osakaalu mullas. Samuti mõjutavad tsingi lahustuvust mullas redokstingimused. (Barber 1995, Pinto jt 2014)

Taimede tsingisisaldus sõltub taimeliigist ja on 10 kuni 86 mg/kg kuivaines (Kabata-Pendias ja Pendias 2001). Tsink on ainuke mikroelement, mis sisaldub kõigi kuue ensüümiklassi ensüümide koostises, ta reguleerib erinevate valkude sünteesi, leevendab oksüdatiivset stressi. Lisaks sellele osaleb tsink veel paljudes füsioloogilistes protsessides, nagu hormoonide regulatsioon, signaalide edastamine, CO_2 taseme kontroll jne.

Tsink kuulub taimedele ja inimesele vajalike mikroelementide hulka. Tsingi puudus põhjustab lastel sünnidefekte, kasvu kängumist ja vaimse arengu pidurdumist lastel. Tsingi defitsiidiga seostatakse immuunsuse languse tõttu suurenenud nakkushaiguste leviku ohtu, DNA kahjustusi ja riski vähi tekkeks. (Gupta jt 2016)

2.9. Ohutud raskmetallide kogused toidus

Lähtudes ühelt poolt erinevate elementide liikumist toiduahelas kajastavatest uuringutest ja teiselt poolt meditsiinilistest uuringutest elementide mõju kohta inimese tervisele, on välja arvutatud nende ohutud kogused, mida inimene toiduga saada võib. Selliste tervisele ohutute raskmetallide koguste välja arvutamisega on tegelenud US EPA, EFSA ja JECFA. Hetkel kasutatavad EFSA ja JECFA poolt kinnitatud erinevate raskmetallide lubatud tarbimiskogused on toodud tabelis aruande lisas 1. Varem kasutati ohu kirjeldamiseks riskihindamises

ohutuslävenditena valdavalt maksimaalseid lubatud päevaseid (TDI) või nädalaseid (TWI) tarbimiskoguseid. Lisaks nendele on tänapäeval ainete poolt tekitatava potentsiaalse ohu hindamisel kasutusel kokkupuutemäär (MOE – *margin of exposure*), mis on maksimaalse ohutu koguse suhe teoreetiliselt tarbitava kogusega. Mida suurem on MOE arvuline väärtus, seda väiksem on terviserisk. Risk loetakse madalaks, kui MOE väärtus on üle 10, genotoksiliste ja kantserogeensete ainete ja ühendite puhul aga üle 10 000. (EFSA 2005, WHO …. 2009, Yusà ja Pardo 2015)

Raskmetallide ja PAH piirnormid erinevates toidugruppides on reguleeritud Euroopa Komisjoni määrusega (EÜ) nr 1881/2006, millega sätestatakse teatavate saasteainete piirnormid toiduainetes (Euroopa Komisjoni … 2006), mida on pidevalt täiendatud. Raskmetallide ja PAH normid mõningatele toiduainetele, mille koostisele võivad mõju avaldada väetistes sisalduvad lisandid, on toodud tabelites 2.9.1., 2.9.2., 2.9.3., 2.9.4., 2.9.5. ja 2.9.6. Raskmetallide piirnormid toiduainetes on kehtestatud kaadmiumi, plii, elavhõbeda, anorgaanilise tina ja anorgaanilise arseeni sisalduse kohta. Elavhõbeda piirnormid on määrusega (EÜ) nr 1881/2006 kehtestatud kaladele, kalandustoodetele ja toidulisanditele ning anorgaanilise tina piirnormid ainult konservidele. Elavhõbeda sisalduse piirnormid põllumajandussaadustes ja neist valmistatud töödeldud toodetes on reguleeritud Euroopa Parlamendi ja nõukogu määrusega (EÜ) nr 396/2005 taimses ja loomses toidus ja söödas või nende pinnal esinevate pestitsiidide jääkide piirnormide ja nõukogu direktiivi 91/414/EMÜ muutmise kohta (Euroopa Parlamendi …. 2005) ja esitatud tabelis 2.9.6. Teiste raskmetallide sisaldustele toidus ei ole Euroopa Liidus piirnorme sätestatud.

Viimasel kümnendil on tehtud mitmeid muudatusi nii raskmetallide piirnormide kui ka ohutute tarbimiskoguste osas. Näiteks on vähendatud kaadmiumi ohutut tarbimiskogust ning muudetud kehtivaid piirnorme teatud toidugruppide osas rangemaks. (EFSA 2009a, EFSA 2009b, EFSA 2010a)

Tabel 2.9.1. Euroopa Komisjoni määrusega nr 1881/2006 sätestatud kaadmiumi sisalduse piirnormid mõnedes toiduainetes

Element	Sümbol	Toode	Piirnorm; mg/kg märgkaalu kohta
Kaadmium	Cd	Veise-, lamba-, sea- ja linnuliha (v.a rups)	0,050
		Hobuseliha (v.a rups)	0,20
		Veise-, lamba-, sea-, linnu- ja hobusemaks	0,50
		Veise-, lamba-, sea-, linnu- ja hobuseneer	1,0
		Köögi- ja puuviljad (v.a juur-, mugul- , vars- ja lehtköögiviljad, värsked maitsetaimed, lehtkapsas, seened ning merevetikad)	0,050
		Juur- ja mugulköögiviljad (v.a välja arvatud juurseller, pastinaak, aed-piimjuur, mädarõigas), varsköögiviljad (v.a seller). Kartuli puhul kohaldatakse piirnormi kooritud kartuli suhtes	0,10
		Lehtköögiviljad, värsked maitsetaimed, lehtkapsas, seller, juurseller, pastinaak, aed-piimjuur, mädarõigas ja järgmised seened: *Agaricus bisporus* (aedšampinjon), *Pleurotus ostreatus* (austerservik), *Lentinula edodes* (shiitake)	0,20
		Seened, välja arvatud *Agaricus bisporus* (aedšampinjon), *Pleurotus ostreatus* (austerservik), *Lentinula edodes* (shiitake)	1,0
		Teravili (v.a nisu ja riis)	0,10
		Nisu ja riis; otsetarbimiseks ettenähtud nisukliid ja nisuidud; sojaoad	0,20
		Imikutele ja väikelastele ettenähtud töödeldud teraviljapõhised toidud ja muud imikutoidud	0,040
		Lehmapiima valgust või valgu hüdrolüsaadist toodetud imiku piimasegud ja jätkupiimasegud pulbritena	0,010
		Lehmapiima valgust või valgu hüdrolüsaadist toodetud imiku piimasegud ja jätkupiimasegud vedelikena	0,005
		Soja valguisolaadist või segus lehmapiima valguga toodetud imiku piimasegud ja jätkupiimasegud pulbritena	0,020
		Soja valguisolaadist või segus lehmapiima valguga toodetud imiku piimasegud ja jätkupiimasegud vedelikena	0,010

Tabel 2.9.2. Euroopa Komisjoni määrusega nr 1881/2006 sätestatud plii sisalduse piirnormid mõnedes toiduainetes

Element	Sümbol	Toode	Piirnorm; mg/kg märgkaalu kohta
Plii	Pb	Toorpiim, kuumtöödeldud piim ja piimapõhiste toodete valmistamiseks kasutatav piim	0,020
		Imiku piimasegud ja jätkupiimasegud, mida turustatakse pulbrina	0,050
		Imiku piimasegud ja jätkupiimasegud, mida turustatakse vedelikuna	0,010
		Imikutele ja väikelastele ettenähtud töödeldud teraviljapõhised toidud ja muud imikutoidud (v. a imikutele ja väikelastele ettenähtud joogid)	0,050
		Meditsiiniliseks eriotstarbeks ettenähtud toidud, mis on mõeldud spetsiaalselt imikutele ja väikelastele ning mida turustatakse pulbrina	0,050
		Meditsiiniliseks eriotstarbeks ettenähtud toidud, mis on mõeldud spetsiaalselt imikutele ja väikelastele ning mida turustatakse vedelikuna	0,010
		Imikutele ja väikelastele ettenähtud joogid, mida sellisena märgistatakse ja müüakse, turustatakse vedelikena või valmistatakse kontsentraadist vastavalt tootja juhistele, sh puuviljamahlad (v.a. imiku piimasegud ja jätkupiimasegud ning meditsiiniliseks eriotstarbeks ettenähtud toidud, mis on mõeldud spetsiaalselt imikutele ja väikelastele)	0,030
		Imikutele ja väikelastele ettenähtud joogid, mida sellisena märgistatakse ja müüakse, valmistatakse leotades või keetes (v.a. imiku piimasegud ja jätkupiimasegud ning meditsiiniliseks eriotstarbeks ettenähtud toidud, mis on mõeldud spetsiaalselt imikutele ja väikelastele)	1,50
		Veise-, lamba-, sea- ja linnuliha (v.a. rups)	0,10
		Veise-, lamba-, sea-, ja linnurups	0,50
		Teravili, kaunviljad	0,20
		Köögiviljad (v.a. lehtkapsas, aed-piimjuur, lehtköögiviljad ja värsked maitsetaimed, seened, merevetikad ja viliköögiviljad)	0,10
		Lehtkapsas, aed-piimjuur, lehtköögiviljad (v.a värsked maitsetaimed ning järgmised seened: *Agaricus bisporus* (aedšampinjon), *Pleurotus ostreatus* (austerservik), *Lentinula edodes* (shiitake)	0,30

Tabel 2.9.2. järg. Euroopa Komisjoni määrusega nr 1881/2006 sätestatud plii sisalduse piirnormid mõnedes toiduainetes

Element	Sümbol	Toode	Piirnorm; mg/kg märgkaalu kohta
Plii	Pb	Suhkrumais	0,10
		Muud viliköögiviljad kui suhkrumais	0,05
		Puuviljad (v.a jõhvikad, sõstrad, musta leedrimarjad ja maasikapuu viljad)	0,10
		Jõhvikad, sõstrad, musta leedrimarjad ja maasikapuu viljad	0,20
		Rasvad ja õlid, sh piimarasv	0,10
		Üksnes marjadest ja muudest väikestest puuviljadest valmistatud puuviljamahlad, puuviljanektarid ning nende kontsentraatidest valmistatud puuviljamahlad	0,05
		Muudest puuviljadest kui marjadest ja muudest väikestest puuviljadest valmistatud puuviljamahlad, puuviljanektarid ning nende kontsentraatidest valmistatud puuviljamahlad	0,03
		Veinid (sh vahuveinid, v.a liköörveinid), siidrid, pirnisiider ja puuviljaveinid; aromatiseeritud veinid, veinijoogid ja veinikokteilid: tooted 2001-2015 aasta saagist	0,20
		Veinid (sh vahuveinid, v.a liköörveinid), siidrid, pirnisiider ja puuviljaveinid; aromatiseeritud veinid, veinijoogid ja veinikokteilid: tooted alates 2016 aasta saagist	0,15
		Toidulisandid	3,0
		Mesi	0,10

Tabel 2.9.3. Euroopa Komisjoni määrusega nr 1881/2006 sätestatud anorgaanilise arseeni sisalduse piirnormid mõnedes toiduainetes

Element	Sümbol	Toode	Piirnorm; mg/kg märgkaalu kohta
			As(III) ja As(V) summa
Arseen (anorgaaniline)	AnAs	Aurutamata kroovitud riis (poleeritud või valge riis)	0,20
		Aurutatud riis ja kooritud riis	0,25
		Riisivahvlid, -keekerid ja -koogid	0,30
		Imiku ja väikelapse toidu tootmiseks kasutatav riis	0,10

Tabel 2.9.4. Euroopa Komisjoni määrusega nr 1881/2006 sätestatud anorgaanilise tina sisalduse piirnormid mõnedes toiduainetes

Element	Sümbol	Toode	Piirnorm; mg/kg märgkaalu kohta
Tina (anorgaaniline)	AnSn	Toidukonservid (v.a konservitud joogid; konservitud imiku piimasegud ja jätkupiimasegud; konservitud imikutele ja väikelastele ettenähtud töödeldud teraviljapõhised toidud ja muud imikutoidud ning meditsiiniliseks eriotstarbeks ettenähtud konservitud dieettoidud, mis on mõeldud spetsiaalselt imikutele ja väikelastele)	200
		Konservitud joogid, sh puu- ja köögiviljamahlad	100
		Konservitud imiku piimasegud ja jätkupiimasegud (sh imikupiim ja piimal põhinev jätkupiimasegu; v.a kuivatatud ja pulbrilised tooted); konservitud imikutele ja väikelastele ettenähtud töödeldud teraviljapõhised toidud ja muud imikutoidud (v.a kuivatatud ja pulbrilised tooted) ning meditsiiniliseks eriotstarbeks ettenähtud konservitud dieettoidud, mis on mõeldud spetsiaalselt imikutele ja väikelastele (v.a kuivatatud ja pulbrilised tooted)	50

Tabel 2.9.5. Euroopa Komisjoni määrusega nr 1881/2006 sätestatud PAH sisalduse piirnormid mõnedes toiduainetes

Toode	Piirnorm; µg/kg	
	Benso(a)püreen	Benso(a)püreeni, bens(a)antratseeni, benso(b)fluoranteeni ja krüseeni summa
Õlid ja rasvad (v.a kakaovõi ja kookosõli), mis on ettenähtud otsetarbimiseks või kasutamiseks toidu koostisosana	2,0	10,0
Kakaooad ja nendest valmistatud tooted (v.a kakaokiud ja nendest valmistatud tooted, mis on ettenähtud kasutamiseks toidu koostisosana)	5,0 µg/kg rasva kohta	30,0 µg/kg rasva kohta
Kakaokiud ja nendest valmistatud tooted, mis on ettenähtud kasutamiseks toidu koostisosana	3,0	15,0
Kookosõli, mis on ettenähtud otsetarbimiseks või kasutamiseks toidu koostisosana	2,0	20,0
Suitsuliha ja suitsulihatooted	2,0	12,0
Suitsukala lihaskude ja suitsutatud kalandustooted (v.a suitsukilu ja -konservid ; suitsuräim (≤ 14 cm) ja nendest valmistatud konservid; kuivatatud vööttuun (Katsuwonus pelamis); kahepoolmelised molluskid (värsked, jahutatud, külmutatud, suitsutatud); lõpptarbijale müüdav kuumtöödeldud liha ja lihatooted)	2,0	12,0
Suitsukilu ja -konservid ; suitsuräim (≤ 14 cm) ja nendest valmistatud konservid; kuivatatud vööttuun (Katsuwonus pelamis); kahepoolmelised molluskid (värsked, jahutatud, külmutatud); lõpptarbijale müüdav kuumtöödeldud liha ja lihatooted	5,0	30,0
Suitsutatud kahepoolmelised molluskid	6,0	35,0
Imikutele ja väikelastele ettenähtud töödeldud teraviljapõhised toidud ja muud imikutoidud; imiku piimasegud ja jätkupiimasegud, sh imikupiim ja piimal põhinev jätkupiimasegu; meditsiiniliseks eriotstarbeks ettenähtud dieettoidud, mis on mõeldud spetsiaalselt imikutele	1,0	1,0

Tabel 2.9.6. Euroopa Parlamendi ja Nõukogu määrusega nr 396/2005 kehtestatud elavhõbeda sisalduse piirnormid mõnedes toiduainetes

Element	Sümbol	Toode	Piirnorm mg/kg
Elavhõbe	Hg	Värsked külmutatud puuviljad, pähklid	0,01
		Värsked või külmutatud köögiviljad	0,01
		Kuivatatud kaunviljad	0,01
		Õliseemned	0,02
		Teravili	0,01
		Tee, kohv, taimeteed	0,02
		Liha, lihatooted, rups, veri, kõnealustel toodetel põhinevad töödeldud tooted, sh vorstid ja toiduained	0,01
		Piim ja koor, kontsentreerimata, suhkru- või muu magusaine lisandita või ja muud piimarasvad, juust ja kohupiim	0,01
		Linnumunad, värsked, konserveeritud või kuumtöödeldud; kooreta linnumunad ja rebud, värsked, kuivatatud, vees või aurus keedetud, külmutatud või muul viisil töödeldud, suhkru- või magusaine lisandiga või ilma	0,01

2.10. Raskmetallide ohutu sisalduse määramine

Raskmetallide ohutu kontsentratsiooni piirmäärasid sätestatakse kõige sagedamini lähtuvalt riskist inimtervisele ja keskkonnale (ökoloogiline risk). Lubatud piirmäärade sätestamine väetistele lähtub eelkõige ohust inimtervisele. Kuigi termin raskmetall on kujunenud üheks mürgise ühendi sünonüümiks, ei ole ükski metall ega selle ühend iseenesest mürgine. Kõik organismid taluvad teatud koguseid nii eluks vajalikke kui ka mittevajalikke metalle ilma muutusteta kasvu- ja arenguprotsessis. Mürgisus ehk ohtlikkus tuleneb elusatele rakkudele kättesaadavast kontsentratsioonist keskkonnas. Sõltuvalt raskmetallide kontsentratsioonist mullas omastavad taimed neid kasvuperioodi jooksul kas ohututes või kasvu pärssivates fütotoksilistes kogustes (tabel 2.10.1.) (Dhillon ja Dhillon 1996, Jabeen jt 2009, Peralta-Videa jt 2009). Ühendi ohtlikkuse hindamiseks on vaja määrata tema kontsentratsioon keskkonnas ja selle poolt põhjustatud negatiivse muutuse suurus (Appenroth 2010). Kõigi elementide liiga kõrged kontsentratsioonid kutsuvad taimedes esile nii fotosünteesi kui ka hingamise protsessi häireid ning biomassi produktsiooni vähenemise (Yadav jt 2010). Raskmetallide ohtlikud

sisaldused sõltuvad nii mulla looduslikest omadustest kui ka inimtegevuse tulemusel sinna lisandunud kogustest.

Tabel 2.10.1. Raskmetallide ohutud ja fütotoksilised sisaldused (mg/kg) taimedes Dhillon ja Dhillon (1996) järgi

Element	Sümbol	Piisav/ohutu	Fütotoksiline
Tsink	Zn	20–100	>500
Mangaan	Mn	15–200	>500
Vask	Cu	5–20	>30
Nikkel	Ni	<1–10	>10
Plii	Pb	<1–3	-
Kroom	Cr	<1–5	-
Seleen	Se	-	>100

Lähtudes ühelt poolt erinevate metallide käitumisest mullas ja teiselt poolt uuringutest nende metallide mõju kohta mulla elusorganismidele, on välja arvutatud ohutud raskmetallide sisaldused (Yadav jt 2010). Arvestades, et metalli üldkontsentratsioon mullas ei iseloomusta piisavalt hästi toksilisust ning pH järgi on võimalik ennustada metallide lahustuvust mullas, kuid mitte toksilisust, on mullaliiki, leostumist ja biosaadavust arvesse võttes leitud arvutuslikud piirkontsentratsioonid (PNEC), millest madalamatel sisaldustel ei avalda raskmetallid keskkonnale negatiivset toimet (Smolders jt 2009). PNEC väärtused sõltuvad mulla keemilistest ja füüsikalistest omadustest ja seetõttu on nad erinevate mullaliikide puhul erinevad (tabel 2.10.2.).

Keemilise ühendi poolt inimtervisele põhjustatud ohu riski hindamine on üldtunnustatud ja teaduslikult aktsepteeritud metoodika, mida kasutatakse tervisele ohutute piirnormide kehtestamiseks riskianalüüsi abil. Riski hindamine määrab ära kokkupuute ulatuse uuritava ainega nii sageduse kui kestuse osas ja seda kasutatakse ennustamaks, millal vastuvõtja tervisele risk tekkib. Riski hindamine inimese tervisele integreerib endas informatsiooni käsitletavate metallide keskkonnakeemiast ja toksikoloogiast koos kasutusnormide ja kokkupuute ulatusega. (Curtis ja Smith 2002)

Väetistes sisalduvate raskmetallide poolt tekitatava inimterviseriski hindamist on teostatud juba eelmise sajandi 80. aastatest alates (Calkins jt 1980) ning sellega on tegelenud mitmed erinevad organisatsioonid: US EPA, CDFA, Weinberg Group, TFI, AAPFCO, EC CSTEE ja SCHER (Curtis ja Smith 2002, Weinberg 2001). Kuigi probleemiga tegelevad väga erinevad uurimisasutused, on kasutusel sarnane teaduslikult põhjendatud uurimismetoodika. Lähtutakse üldtunnustatud ohu riski paradigmast, mis kohustab kasutama kõiki momendil olemasolevaid teadmisi ja mudeleid, käitlemaks kemikaale inimtervist säästval moel (de Vries jt 2007, Weinberg 2001). Kokkupuude iga keemilise ainega, sealhulgas väetistes sisalduvate

Tabel 2.10.2. Raskmetallide arvutuslikud piirkontsentratsioonid (PNEC), millest madalamatel sisaldustel (mg/kg) ei avalda raskmetallid keskkonnale Smoldersi jt (2009) järgi negatiivset toimet

Metalli ioon	PNEC (mg/kg)		
	Tundlik muld*	Keskmise tundlikkusega muld**	Vähetundlik muld***
Zn^{2+}	24	94	246
Cu^{2+}	30	93	162
Ni^{2+}	8	36	93
Co^{2+}	5	31	86
Pb^{2+}		166	
Cd^{2+}		1,1-1,2	

*Tundlik muld: CEC – 4 cmol/kg, pH – 4,5, orgaaniline süsinik (OC) – 1,0%, savi – 5%
**Keskmise tundlikkusega muld: ECEC – 15 cmol/kg, pH – 5,5, OC – 2,9%, savi – 15%
***Vähetundlik muld: ECEC – 35 cmol/kg, pH – 7,0, OC – 12%, savi – 30%

raskmetallidega, võib põhjustada kahju tervisele. Samuti on teada, et kokkupuude kemikaaliga võib olla ka riskivaba. Raskmetallide ohutud sisaldused leitakse riski suuruse hindamise meetodit kasutades. Riski hindamise mudelid on alati koostatud arvestusega, et nad ülehindavad riskitegureid ning nende tulemus välistaks võimaliku ohu tervisele, sest eesmärk on maksimaalne ohutus. Väetistes sisalduvate raskmetallide terviseriski hindamisel ei ole lubatud kaadmiumi, elavhõbeda, plii, nikli ja arseeni puhul riski statistiline tõenäosus üle 1/100 000 (Weinberg 2001, Curtis ja Smith 2002). Saadud vastuvõetav riskitase vastab maksimaalsele ohutule raskmetalli kontsentratsioonile. Kõrgematel raskmetallide kontsentratsioonidel on riski tase juba lubatust kõrgem. Väetistes sisalduvatest raskmetallidest tuleneva riski hindamiseks kasutatavad mudelid koosnevad seitsmest põhikomponendist (Weinberg 2001) (joonis 2.10.1.).

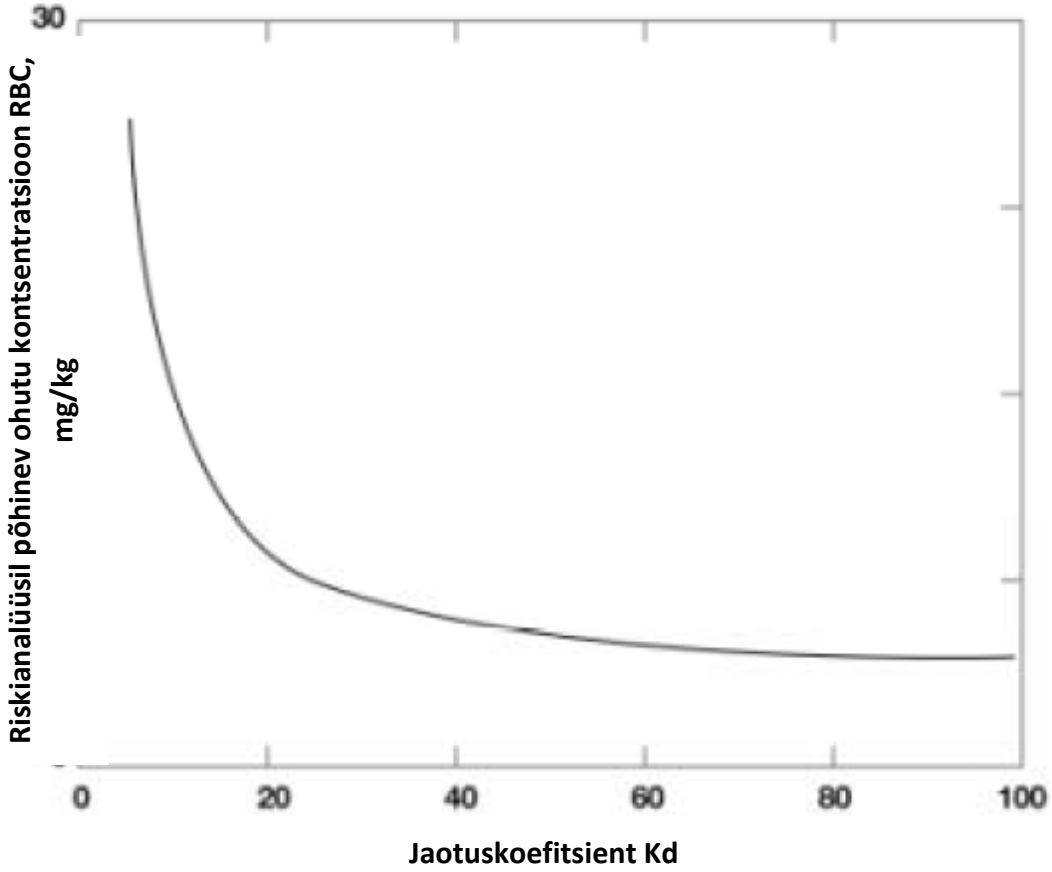
Joonis 2.10.1. Väetistes sisalduvatest raskmetallidest tuleneva riski hindamise mudeli komponendid Weinbergi (2001) järgi

Terviseriski arvutamisel lähtutakse mulla raskmetallisisaldusest (kontsentratsioonist) 50aastase (plii puhul 100- kuni 200aastase) väetise kasutamise järel. Aja jooksul toimuvat metalli akumulatsiooni on võimalik prognoosida igale metallile individuaalse keskkonnast sõltuva jaotuskoefitsiendi Kd (kontsentratsioonide suhe mulla tahkes faasis ja mullavees) abil. Kahjuks pole hinnangute täpsus selle jaotuskoefitsiendi Kd osas kuigi suur. Jaotuskoefitsendi Kd väärtus on otseselt seotud mullas toimuvate sorptsiooniprotsessidega. Kuna sorptsiooniprotsesside kiirus ajas muutub, siis olemuselt ei ole Kd väärtus ajas ega ruumis konstantne. Inimtervise riski hinnangutes eeldatakse aga, et Kd on konstantne. See

põhjustabki täpsusega seotud probleeme Kd kasutamisel raskmetallide käitumise hindamisel mullas. Lisaks Kd väärtusele omab riski hindamisel suurt tähtsust ka metalli taime ülekandetegur. (Strawn ja Sparks 2000, Ford jt 2000, Weinberg 2001)

Metallide käitumise modelleerimisel põllumullas kasutatakse mitmeid lihtsustusi ja ei arvestata, et
1) väetise kasutusnormid võivad aastati erineda;
2) erinev sademete hulk võib oluliselt mõjutada metallide liikuvust mullas;
3) mulla liik ja viljelusviis avaldavad mõju metallide liikuvusele;
4) erinevatel taimedel on erinevate metallide suhtes erinev omastamisvõime.
Need lihtsustused lisavad riski hindamisel omakorda ebatäpsust.

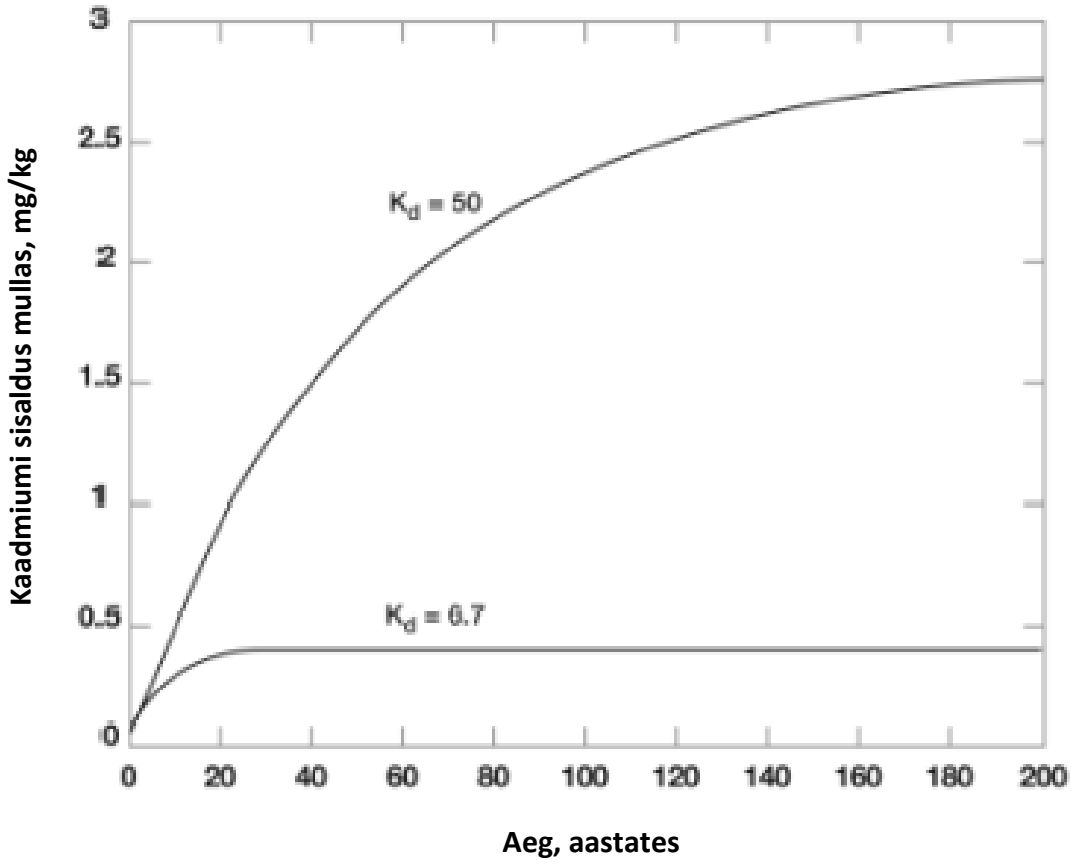
Riski hindamise mudelid on väga tundlikud Kd väärtuse suhtes. Kõige rohkem on avaldatud uuringuid riskianalüüsil põhineva ohutu kontsentratsiooni määratlemisest ja Kd väärtuse mõjust hinnangutele kaadmiumiga. Seos mulla kaadmiumi riskianalüüsil põhineva ohutu kontsentratsiooni (RBC, *risk based concentration*) ja Kd vahel on toodud joonisel 2.10.2. RBC on eriti tundlik juba väikestele jaotusteguri Kd väärtuste muutumistele selle madalatel kuni keskmistel (Kd<40) väärtustel. Tihtipeale on Kd väärtuse leidmiseks teostatud lühiajalised uuringud puudulikud, kuna sorptsiooniprotsessi tasakaaluoleku saavutamine pole olnud tagatud. Riski hindamisel kasutatakse uuringutes erinevaid Kd väärtusi. Kd väärtuste erinevused uuringutes on väga suured, kaadmiumi puhul 100- ja plii puhul 20-kordsed. Erinevus arseeni puhul võib aga olla 1000-kordne (tabel 2.10.3.). Kd väärtuste suur erinevus ongi riski hindamise ebatäpsuse peamine põhjustaja. Kd väärtuse mõju ulatust raskmetallide arvutatud akumulatsioonile kujutab joonis 2.10.3. Erinevate Kd väärtuste kasutamine põhjustab arvutuste järgi vähemalt neljakordse erinevuse mullas akumuleerunud kaadmiumi kontsentratsioonis 50-aastase perioodi vältel. Mudelite järgi arvutatud raskmetallide akumulatsiooni tulemused on, sõltuvalt kasutatud tegurite väärtustest väga erinevad (tabel 2.10.4.). (Curtis ja Smith 2002, Weinberg 2001)



Joonis 2.10.2. Jaotuskoefitsiendi Kd ja riskianalüüsil põhineva ohutu kontsentratsiooni RBC vaheline seos kaadmiumil (Curtis ja Smith 2002)

Tabel 2.10.3. Raskmetallide jaotuskoefitsiendid (Kd) ja taime ülekandetegurid põllumuldades

	Arseen, As	Kaadmium, Cd	Plii, Pb	Elavhõbe, Hg	Nikkel, Ni
Kd(B) (Bates ja Sharp 1983)	1–18	1,3–26,8	4,5–7640	-	-
Kd(S) (Sauvé 2001)	13 119	2869	171 214	8946	16 761
Erinevus Kd(S) ja Kd(B) vahel	~ 1000 x	~ 100 x	~ 20 x		
Taime ülekandetegur	0,01–0,10	1–10	0,01–0,10	0,01–0,10	0,1–1,0



Joonis 2.10.3. Riski hinnangutes kasutatav Kd väärtus mõjutab oluliselt mudeli järgi aja jooksul toimuvat kaadmiumi akumulatsiooni mullas. Arvutuste aluseks on 20% toimeainesisaldusega fosforväetis, milles on lisandina 210 mg Cd/kg. Väetist lisatakse mullale üks kord aastas normiga 75 g/m^2, s.o 65 kg P/ha (Curtis ja Smith 2002)

Juba kehtestatud raskmetallide piirsisaldused ja EL määruse projektis ettepandud raskmetallide sisaldused lähtuvad riskianalüüsist. Kuigi raskmetallide liikumist toiduahelas muld-taim-(loom)-inimene mõjutavad oluliselt nii mulla omadused, ilmastikutingimused kui ka kasvatatav taimeliik (Sauvé jt 2000, Keller ja Schulin 2003, Carlon jt 2004), loetakse riskianalüüsi põhjal leitud ohutud raskmetallide kontsentratsioonid üldkehtivaks ning nende määratlemisel üldiselt ei kohaldata riigi ega asukoha/mulla spetsiifilisi erisusi (Weinberg 2001). Meile teadaolevatel andmetel ei ole Eestis eksperimentaalsete katsetega tõendatud terviklikku riskianalüüsi ohutute raskmetallide sisaldusmäärade kohta tehtud. Käesoleva ülevaateuuringuga saame küll esile tuua senise seadusandluse aluseks olnud riskianalüüsi kitsaskohad, ent meil pole ka paremat teadmist märkimisväärselt tõhusamast ja eelkõige ohutust tagavast metoodikast. Väetistes lubatud piirmäärade teistel alustel või suuremate erisustega väljatöötamine eeldaks mahukate baasteaduslike uuringute korraldamist, alates mullateadusest ja taimefüsioloogiast kuni meditsiinini välja. Selliste kompleksete uuringute läbiviimine on tõenäoliselt ebaotstarbekas ja vähese kasuteguriga, sest saasteainete mõju

võib igas unikaalses muld(sh mullaelustik)-väetis-taim-loom-inimene-kombinatsioonis erinevalt avalduda.

Tabel 2.10.4. Väetistes sisalduva kaadmiumi riskianalüüsi alusel arvutatud akumulatsioonid erinevates Euroopa riikides (Hutton ja de Meeus 2001)

Riik	Kaadmiumi sisaldus väetises, mg Cd/kg P_2O_5	Akumulatsioon mullas, %		Riigi keskmine mulla kaadmiumi sisaldus, mg Cd/kg kuivaines
		+ 60 aastat	+ 100 aastat	
Austria	25		+43	0,24
	90		+74	
Belgia	32,6	-70 kuni +120		
Taani	15		+8 kuni +28	0,18
	45		-40 kuni +54	
	60		+53 kuni +74	
Soome	1		-31 kuni + 9	0,21
	21		+5 kuni +43	
	60		+40 kuni +125	
Kreeka	18		+7	0,29–0,41
Iirimaa	58,6		+7	0,54
Norra	2,3		-20 kuni 0	0,24
	60		+15 kuni +127	
Rootsi	0		-? kuni +?	0,23
	7		-75 kuni +11	
	60		+10 kuni +50	

Euroopa Parlamendi ja nõukogu määruse nr 2003/2003 (Euroopa Parlamendi …. 2003) järgi on fosforväetiste lubatud maksimaalseks kaadmiumi kontsentratsiooniks 60 mg/kg P_2O_5 kohta. Sama kaadmiumikontsentratsioon on sisse kirjutatud ka uude määruseprojekti. Euroopa Liit on plaaninud vähendada lubatud kaadmiumi sisaldust P-väetistes aja jooksul 60-lt mg Cd kg^{-1} P_2O_5 kuni 20 mg Cd kg^{-1} P_2O_5 (Circular Economy …. 2016, Euroopa Parlamendi …. 2003). Need väärtused tulenevad mõju hindamise uuringutest, milles järeldati, et 20 mg Cd kg^{-1} P_2O_5 või vähem sisaldavate väetiste pikaajaline kasutamine ei too endaga kaasa kaadmiumi akumulatsiooni mulda. Samal ajal 60 mg Cd kg^{-1} P_2O_5 sisaldavate väetiste kasutamine toob endaga kaasa kaadmiumi akumulatsiooni mullas (Hutton de Meeus 2001).

2.11. PAH ehk polütsüklilised aromaatsed süsivesinikud

Polütsüklilised aromaatsed süsivesinikud (PAH) tekkivad valdavalt põletus- ja kuumutusprotsesside käigus mittetäieliku põlemise tulemusena ning kuuluvad oma kantserogeensete ja mutageensete omaduste tõttu ohtlike ühendite hulka. PAH-i allikad on naftatöötlemistehased, erinevad fossiilseid ja biokütuseid kasutavad tööstuste ja asulate ning eraisikute küttekolded, autode sisepõlemismootorid, tulekahjud. PAH-e tekib ka tubakatoodete kasutamisel ehk suitsetamisel, lihatoodete ja kala grillimisel ning suitsutamisel. PAH-i ühendid on üldiselt looduslikes tingimustes bioloogiliselt lagunevad, sõltuvalt ühendi struktuurist on nende lagunemiseks kuluv aeg päevadest aastateni (Shuttleworth ja Cerniglia 1995). PAH-i ühendite lagunemine ei toimu mitte alati täieliku mineralisatsioonini. Vastavalt Meyeri ja Steinarti (2001) uuringutele võivad PAH-i ühendite laguproduktid olla keemiliselt väga stabiilsed ning Lundstedti jt (2007) järgi võivad PAH-i ühendite oksüdeerumise tulemusena tekkida ka uued toksilised ühendid (näiteks 9-fluorenoon, 4-hüdroksü-9-fluorenoon, 9,10-fenantreendioon ja antratseen-9,10-dioon). PAH-id kalduvad bioakumulatsioonile toiduahelas. Inimorganismis põhjustavad PAH-i ühendid kopsuvähki, maksa-, neeru- ja nahahaigusi.

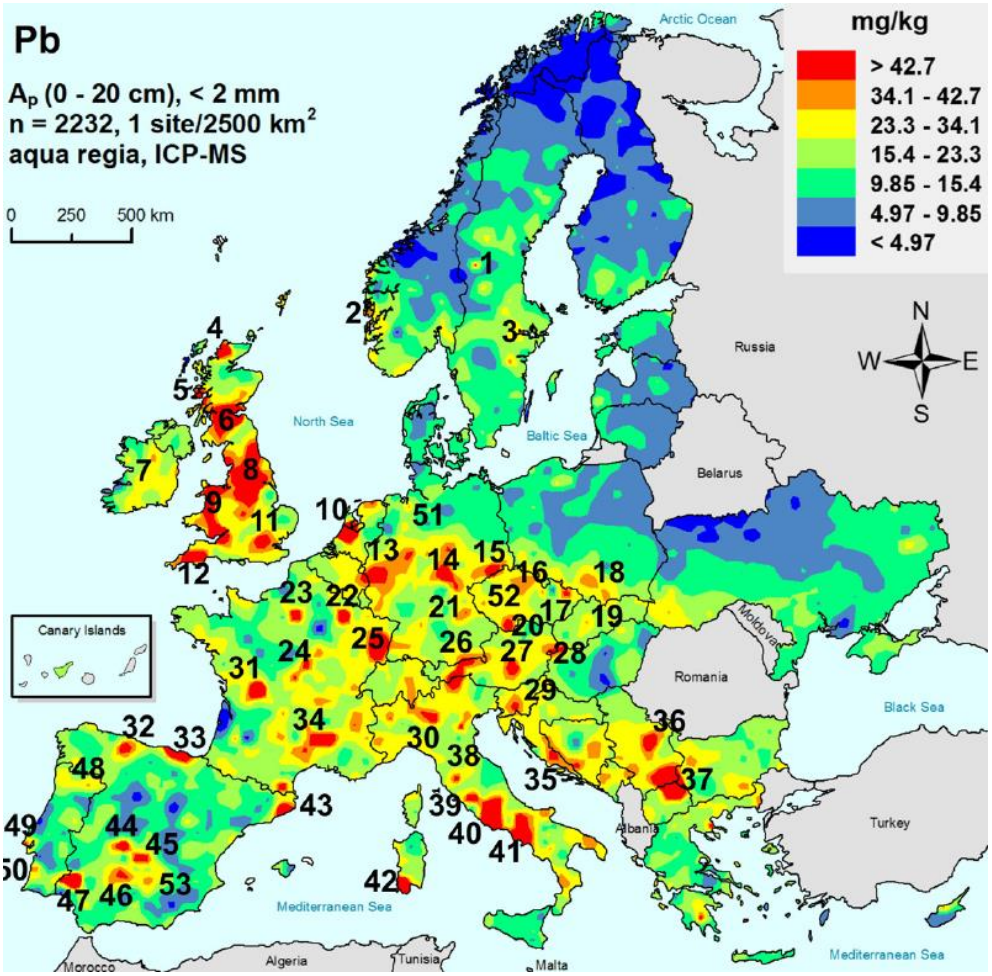
Erinevate protsesside käigus tekkida võivate PAH-i ühendite arv on sadades. Enamasti on seadusandlikes piirangutes käsitletud teatud arvu kõige keskkonnaohtlikumaks või toksilisemaks peetavat PAH-i. US EPA prioriteetsete ohtlike ainete nimekirjas on järgmised 16 PAH-i: atsenaftüleen, atsenafteen, antratseen, benso(a)antratseen (kantserogeen), benso(a)püreen, benso(b)fluoranteen (kantserogeen), benso(k)fluoranteen, benso(ghi)perüleen (kantserogeen), krüseen (kantserogeen), dibenso(ah)antratseen (kantserogeen), fluoranteen, fluoreen, indeno(1,2,3-cd)püreen (kantserogeen), naftaleen, fenantreen ja püreen.

Mulda satuvad PAH-id enamasti atmosfäärsete sademetega, põllumajanduslikult kasutatavatel aladel aga ka kompostide kasutamisel. PAH-i hulka loetakse heaks indikaatoriks, hindamaks keskkonna saastatust inimtegevuse tagajärjel (Wong jt 2004, Chung jt 2007). Rothamstedis teostatud analüüsid näitasid neljakordset PAH-i ühendite sisalduse kasvu künnikihis 100 aasta jooksul (Jones jt 1988).

Erinevad uuringud (Brändli jt 2007, Schmutz ja Bono 2012) on näidanud, et kompostides sisalduvad PAH-id on enamasti pärit erinevast pürogeensest algmaterjalist, samuti tänavate ja maanteede äärest pärit taimsest materjalist. JRC FATE-SEES jääkmuda uuring (Tavazzi jt 2012) näitas, et reoveesettest valmistatud kompostides sisalduvad PAH-i ühendid pärinevad enamasti just reoveesettest. Kirjandusallikate andmed näitavad (Brändli 2007, Schmutz ja Bono 2012, Chung jt 2007), et kõik kompostid (ja digestaadid) sisaldavad PAH-i ühendeid. Sisaldus kõigub jälgedest kuni mõne mg/kg kuivaine kohta. Taimede saastumine toimub peamiselt atmosfääris leiduvate tahkete osakeste sadenemisel taimelehtedele. PAH-ide omastamine mullast taimede poolt on väike, kuna need ühendid lahustuvad vees väga vähesel määral.

3. Raskmetallide sisaldus muldades

Mulla raskmetallidega saastumine on oluline risk mulla degradeerumise ning toiduohutuse vaatepunktist nii Euroopas kui ka globaalselt (CEC 2006, Kong 2014, Toth jt 2016). Samas on ülevaatlikke andmeid muldade raskmetallide sisalduse kohta maailma erinevates regioonides üsna vähe ja olemasolevate uuringute valimid on enamasti kesise ruumilise katvusega (Toth jt 2016). Näiteks FORGESi uuringus (Demetriades jt 2010) esindas Euroopas üks mullaproov keskmiselt 5000 km^2, mis võimaldab kontinendi tasemel üldistust, ent mitte võrdlust maakasutuskategooriate vms alusel. Projekti GEMAS (The geochemical mapping of agricultural and grazing land soils) raames koguti Euroopas keskmiselt üks proov 2500 km^2 kohta, kokku 2211 proovi haritavalt maalt ja 2118 proovi püsirohumaadelt. Kokku määrati 53 elemendi sisaldused, sh raskmetallid. Tulemused näitasid äärmiselt suuri regionaalseid erinevusi. Näiteks plii sisaldus varieerus vahemikus 1,6 kuni 1309 mg/kg, mediaanväärtusega 15,7 mg/kg (Reimann jt 2012). Suuremad plii kontsentratsioonid on üldiselt Lääne-Euroopas ja esile tulevad lokaalsed tulipunktid saastunud muldadega (joonis 3.1.).



Joonis 3.1. Plii kontsentratsioon Euroopa põllumuldades projekti GEMAS valimi alusel (Reimann jt 2012)

Üldine seaduspärasus on, et põhjapoolsete alade muldades on võrreldes Kesk- ja Lõuna-Euroopaga väiksemad raskmetallide kontsentratsioonid. See on suuresti geoloogilist päritolu erisus, mis põhja-lõuna suunal kattub küllalt hästi Kvaternaari jääaegade lõunapoolse piiriga. Põhjamaade nooremates muldades on üldiselt kõigi raskmetallide sisalduste foon väiksem, võrreldes Lõuna- ja Lääne-Euroopa vanemate muldadega (Reimann jt 2012, Birke jt 2017). Näiteks kui Põhja-Euroopas on põllumulla kaadmiumi mediaanväärtus 10 mg/kg, siis Lõuna-Euroopas on see kaks korda suurem (Birke jt 2017). Üldine mulla raskmetallide sisalduse tase Euroopas on suuremas ulatuses tingitud piirkonna geoloogiast (st on geogeenilist päritolu) ning inimtegevuse mõju on suurel ruumilisel skaalal tagasihoidlikum (Birke jt 2017). Samas on kohalikud anomaaliad, mis väljenduvad raskmetallide ülisuurtes kontsentratsioonides, tekkinud inimtegevuse tugeval kaasmõjul (Reimann jt 2012).

Euroopas on tänaseks projekti „LUCAS Topsoil Survey“ raames (Toth jt 2013) kogutud tõenäoliselt kõige esinduslikum mulla raskmetallide sisalduse andmestik, kus üks proov on võetud keskmiselt 200 km^2 kohta. LUCASe seiretulemused tuginevad ligi 20 000 proovivõtukoha andmestikule. Ülevaatest raskmetallide sisalduse kohta Euroopa põllumuldades (Toth jt 2016) selgub, et valdavas osas on Euroopa mullad toidu tootmiseks ohutud, ent siiski on ligikaudu 6% põllumuldadest liigselt raskmetallidega saastunud. Ainuüksi Euroopa piires on kasutusel mulla raskmetallide saastatuse mitmeid erinevaid piirmäärasid (Carlon jt 2007). Toth jt (2016) on Euroopa ülevaates kasutanud mulla seisundi määratlemisel Soome seadusandluses kehtestatud piirmäärasid (Ministry of the Environment Finland 2007), mida on rakendatud ka globaalsel tasandil (UNEP 2013). Mulla (Eesti määrustes kasutatakse sõna „pinnas“) raskmetallide sisalduse hindamisel on kasutusel mitmeid piirmäärasid: (1) sihtarv on tase, millest väiksema sisalduse puhul loetakse mulla seisund heaks; (2) piirarv näitab sisaldust mullas, millest suurema väärtuse korral loetakse muld reostunuks. Piirarvust suurema sisalduse puhul esineb väga suur risk ökosüsteemile või inimese tervisele. Piirarve võidakse sätestada eraldi sõltuvalt maakasutuse kategooriast, nii on tavaliselt suuremad piirarvud antud transpordi- ja tööstusmaale ning väiksemad piirarvud muule maale (sh elamumaa, põllumaa). Eestis on vastavad piirmäärad sätestatud keskkonnaministri määrusega nr 38 „Ohtlike ainete sisalduse piirväärtused pinnases“ (Ohtlike ainete …. 2010). Eesti ja Soome määruste mulla raskmetallide sihtarvud on enamasti sarnased, suuremad erinevused on ainult Sb ja As osas (tabel 3.1.). Kui Soomes on põllumajandusmaa jaoks kasutusel alumise piirarvu väärtused, siis Eestis on need kehtestatud ainult elamumaa osas ning põllumaade reostatuse piirmäär on meil sätestamata.

Tabel 3.1. Siht- ja piirarvud mulla raskmetallide sisaldusele Eestis (Ohtlike ainete … 2010) ja Soomes (Ministry of the Environment Finland 2007)

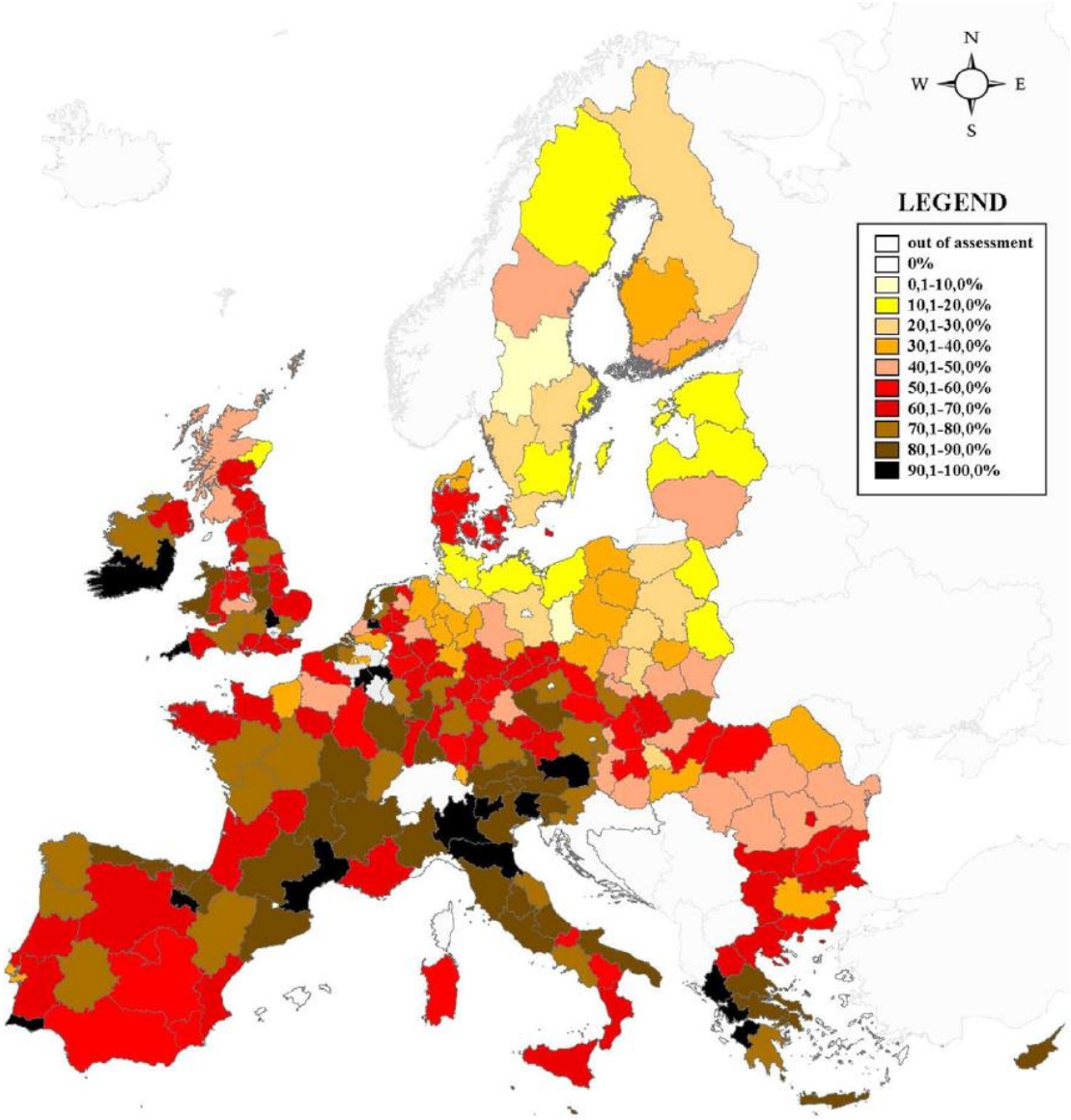
Element	Sihtarv, mg/kg		Alumine piirarv, mg/kg		Ülemine piirarv, mg/kg	
	Eesti	Soome	Eesti (elamumaa)	Soome (muu, v.a tööstus- ja transpordimaa)	Eesti (tööstusmaa)	Soome (tööstus- ja transpordimaa)
Hg	0,5	0,5	2	2	10	5
Cd	1	1	5	10	20	20
Pb	50	60	300	200	600	750
Zn	200	200	500	250	1000	400
Ni	50	50	150	100	500	150
Cr	100	100	300	200	800	300
Cu	100	100	150	150	500	200
Co	20	20	50	100	300	250
Sb	10	2	20	10	100	50
As	20	5	30	50	50	100

Euroopa põllumuldade raskmetallide sisaldused erinevad regiooniti suurtes piirides. Mulla raskmetallide sisalduse sihtarvu ületavate proovide arv on suurem üldiselt Lääne-Euroopa ja Vahemere-äärsetes riikides (joonis 3.2.). Ida-, Kesk- ja Põhja-Euroopas on põllumuldade raskmetallide sisaldused väiksemad. Eestis ületas põllumulla proovidest head seisundit näitavat taset 10–20% ja seda ainult As, Ni ja Sb osas. Muude metallide kontsentratsioonid jäid Eesti põldudel alla sihtarvu (Toth jt 2016). Seega on kõige enam riskantseks hinnatud kaadmiumi, plii ja elavhõbeda osas meie põllumullad Euroopaga võrreldes väga heas seisundis.

Mulla keemiliste parameetrite ulatuslikum määramine algas Eestis 1950–1960ndatel. Taimede toitumises oluliste mikroelementide (vask, boor, mangaan, molübdeen, koobalt, tsink) levikust meie muldades avaldas ülevaate R. Kalmet (Kalmet 1979). Geokeemilise seire raames on Eesti muldade raskmetallide sisalduse kohta ülevaateid ja atlase koostanud V. Petersell (Eesti mulla huumushorisondi geokeemiline atlas 1997). Raskmetallide levikut põllumuldades ja väetistes on varasemalt põhjalikult uurinud H. Kärblane ja L. Kevvai (Kärblane jt 2000).

Kõige enam on varasemaid andmeid Eesti põllumuldade kaadmiumi-, plii- ja elavhõbedasisalduse kohta, teisi raskmetalle on harvem käsitletud. Kärblane jt (2001) on 227 mullaproovi alusel andnud hinnangu Eesti automorfsete põllumuldade kaadmiumi-, elavhõbeda- ja pliisisaldusele. Kärblane jt (2000) alusel võeti selles ülevaates mulla lubatud piirkontsentratsiooni (piirarv) väärtuseks kaadmiumil 3,4 mg/kg, elavhõbedal 2,4 mg/kg ja pliil 132 mg/kg. Automorfsete põllumuldade kaadmiumi, elavhõbeda ja plii foonilised sisaldused olid vastavalt 0,13; 0,075 ja 8,2 mg/kg. Raskmetallide sisalduse alusel jagavad Kärblane jt (2001) mullad kuude rühma (tabel 3.2.). Väga madala sisaldusastme ülempiir on pool vastava

raskmetalli foonilise sisalduse moodi arvväärtusest. Madala sisaldusastme ülempiir võrdub foonilise sisalduse arvväärtusega, keskmise oma neljakordse foonilise sisaldusega, kõrge aga poolega lubatud piirkontsentratsiooni arvväärtusest ja väga



Joonis 3.2. Raskmetallide sisalduse sihtarvu ületavate proovide osatähtsus seireprojekti LUCAS põllumuldade valimis (Toth jt 2016). Uuringus analüüsiti muldade arseeni-, kaadmiumi-, koobalti-, kroomi-, vase-, nikli-, plii-, tina- ja tsingisisaldust

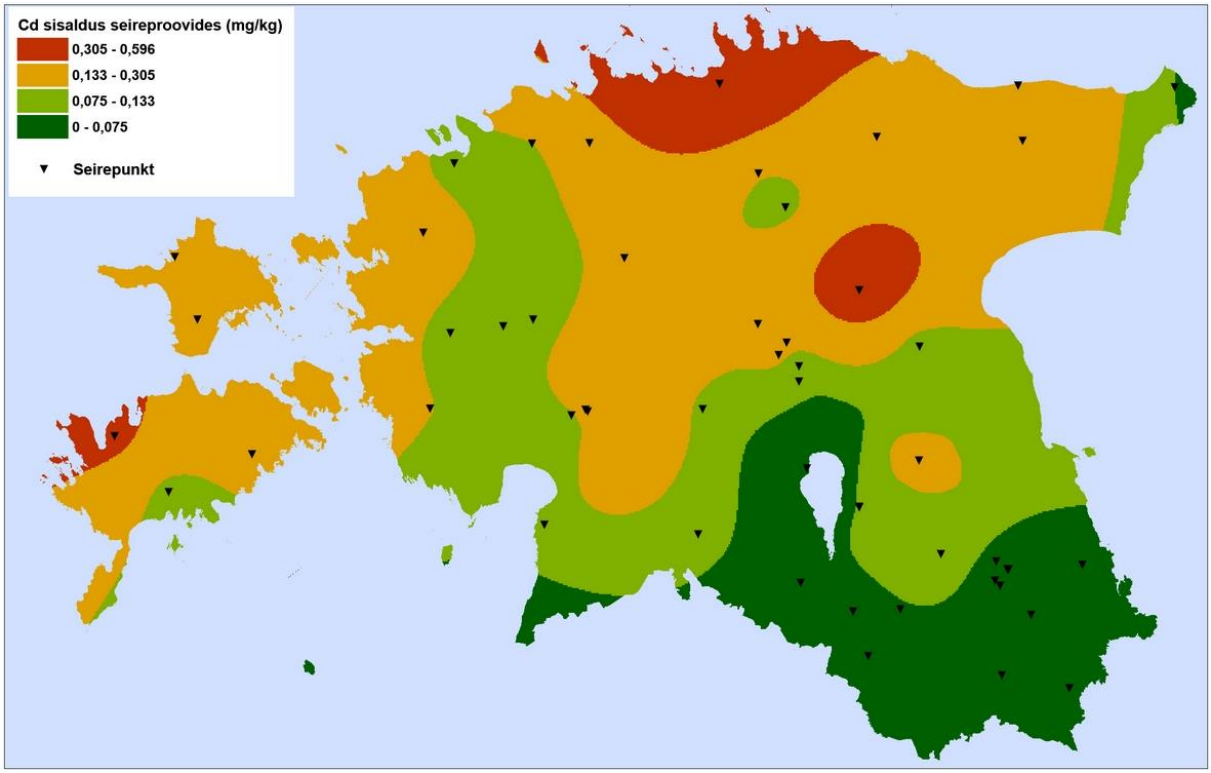
kõrge sisaldusastme ülempiir võrdub lubatud piirkontsentratsiooni väärtusega. Eesti automorfsed põllumullad kuuluvad selle jaotuse alusel kaadmiumi, elavhõbeda ja plii sisalduse poolest valdavalt väikese ja keskmise sisaldusega klassidesse. Väga suure ja ohtliku kaadmiumi-, elavhõbeda- ja pliisisaldusega põllumuldi Eestis ei esine (Kärblane jt 2001).

Tabel 3.2. Eesti automorfsete põllumuldade rühmitamise piirid kaadmiumi, elavhõbeda ja plii sisalduse alusel (Kärblane jt 2001)

Sisaldusaste	Sisaldus, mg/kg		
	Kaadmium, Cd	Elavhõbe, Hg	Plii, Pb
Väga madal	<0,065	<0,038	<4,10
Madal	0,065–0,180	0,038–0,075	4,10–8,20
Keskmine	0,180–0,520	0,075–0,300	8,20–32,80
Kõrge	0,520–1,700	0,300–1,200	32,80–66,00
Väga kõrge	1,700–3,400	1,200–2,400	66,00–132,0
Ohtlikult kõrge	>3,400	>2,400	>132,00

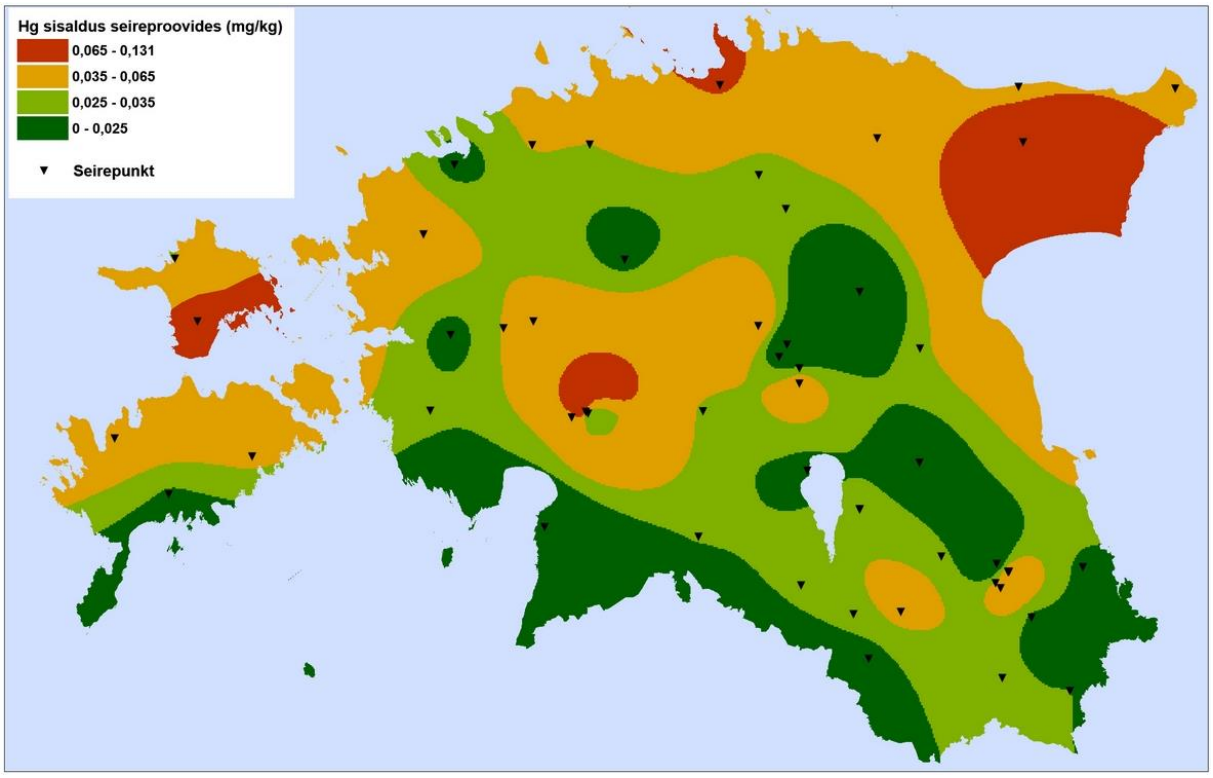
Kõige hiljutisemad raskmetallide määramised Eesti põllumuldadest on teostanud Põllumajandusuuringute Keskus riikliku keskkonnaseire programmi raames (Mullaseire 2015 aruanne 2016). Kuna võrreldes varasemaga analüüsitakse proove teise laborimetoodikaga, siis otseseid arvulisi võrdlusi muutuste ajalisest dünaamikast teha ei saa. Analüüsitud 53 mullaproovi, mis esindavad 27 seireala, keskmisena on raskmetallide sisaldused üldjuhul sihtarvuga võrreldes väga madalad. Üldised järeldused on kooskõlas varasemate uuringute tulemustega.

Mulla kaadmiumisisaldus võib sõltuvalt lähtekivimist, mullast ja antropogeensest mõjust varieeruda suurtes piirides. Eesti mullad on kaadmiumi osas valdavalt madala kuni keskmise sisaldusega, olles enamasti vahemikus 0,05–0,9 mg/kg (tabel 3.2.). Samas leidub üksikutes kohtades Eestis ka kaadmiumirikkaid muldi väärtusega üle 1 mg/kg, kuid nende levikus ei saa tuvastada regionaalseid seaduspärasusi või seost tööstusettevõtete lähedusega (Kärblane jt 2000). 2015. a põllumuldade seires oli kaadmiumi sisalduse mediaanväärtus 0,1 mg/kg ning maksimaalne väärtus 0,60 mg/kg (Mullaseire 2015 aruanne 2016). Seire tulemuste alusel koostatud teemakaardil (joonis 3.3.) on näha, et üldiselt on väiksemad kaadmiumisisaldused küll Lõuna-Eestis, ent peab arvestama, et proovide valim on osades piirkondades väga piiratud ning seetõttu oleks vaja regionaalsete erisuste usaldusväärsemaks esiletoomiseks proovide mahtu erinevatel muldadel suurendada. Kui Kärblane jt (2000) hinnangul mulla huumuse- ja kaadmiumisisalduse vahel seos puudub, siis 2015. a seirevalimis ilmnes tendents, et kõrgem on kaadmiumi sisaldus huumusrikkamatel muldadel. Kirde-Eesti tööstuspiirkonna põllu- ja aiamuldade huumushorisondist on määranud raskmetalle Petersell jt (2013). Nende uuringus oli kaadmiumi sisaldus valdavalt 0,1–0,4 mg/kg piirides, kuid maksimaalne väärtus oli isegi 1,7 mg/kg. Seega, mitmes kohas ületas see elutegevuseks ohutu taseme (sihtarvu) piiri (Petersell jt 2013). Tõenäoliselt on suure kaadmiumisisaldusega mullad tekkinud atmosfääri kaudu leviva tehnogeense saaste tulemusena.



Joonis 3.3. Eesti põllumuldade kaadmiumisisaldus 2015. aastal (Mullaseire 2015 aruanne 2016)

Eesti põllumaade elavhõbedasisaldus varieerub enamasti vahemikus 0,02–0,04 mg/kg (Kärblane jt 2000). Mullaprofiili lõikes on elavhõbeda sisaldus suurim huumushorisondis, mis on põhjustatud bioloogilisest akumuleerimisest, fiksatsioonist orgaanilise aine poolt ning saastumisega õhust ning inimtegevuse mõjutusest. 2015. a põllumuldade seires oli elavhõbeda sisalduse mediaanväärtus 0,032 mg/kg ning maksimaalne väärtus 0,131 mg/kg (Mullaseire 2015 aruanne 2016). Sarnaselt kaadmiumile on märgata väiksemaid elavhõbedakontsentratsioone Lõuna-Eesti põllumuldades (joonis 3.4.), ent kokkuvõttes jäävad nad kõik väga madala kuni keskmise sisalduse klassi ning elavhõbedaga saastunud põllumuldi meil pole. Kirde-Eesti tööstuspiirkonna huumuskihis on elavhõbeda sisaldus küll väga suure varieeruvusega ja keskmiselt 0,04 mg/kg, ent ka maksimaalsed väärtused jäävad siiski alla sihtarvu (Petersell jt 2013).



Joonis 3.4. Eesti põllumuldade elavhõbedasisaldus 2015. aastal (Mullaseire 2015 aruanne 2016)

Eesti muldade lähtekivimid on üsna väikese pliisisaldusega, seega on meie muldade pliisisalduse looduslik foon väike, ületades harva 20 mg/kg (Kärblane jt 2000). Tavaliselt on kergema lõimisega liivmullad pliivaesemad ning moreenid ja raskema lõimisega mullad suurema pliisisaldusega (Kärblane jt 2000, Petersell jt 2013). Huumushorisont on võrreldes alumiste kihtidega enamasti pliirikkam ning esineb positiivne korrelatsioon mulla huumuse- ja pliisisalduse vahel. 2015. aasta põllumuldade seire andmetel oli pliisisalduse mediaanväärtus 8,4 mg/kg ning maksimaalne väärtus 22,1 mg/kg (Mullaseire 2015 aruanne 2016). Kirde-Eesti tööstuspiirkonnas jääb valdav enamik huumuskihi pliisisaldusi vahemikku 11 kuni 33 mg/kg, ent samas esines saastunud mulda plii sisalduse väärtusega isegi 845 mg/kg (Petersell jt 2013). Eesti muldade kroomisisalduse kohta on andmeid võrdlemisi vähe. 2015. aasta põllumuldade seires oli kroomi sisalduse mediaanväärtus 11,4 mg/kg, varieerudes 2,9–37,7 mg/kg (Mullaseire 2015 aruanne 2016). Elusorganismidele loetakse ohtlikuks kuuevalentset kroomi (Cr(VI)), ent teadaolevalt pole selle vormi esinemist meie mullaseires määratud. Kirde-Eesti tööstuspiirkonnas on huumuskihi kroomisisaldus keskmiselt vahemikus 17 kuni 53 mg/kg. Kõrgeim väärtus oli 120 mg/kg, mis viitab, et selles piirkonnas siiski esineb väikse tõenäosusega liigse kroomisisaldusega muldi (Petersell jt 2013).

Nikli sisaldus on viimatise seire andmetel Eesti põllumuldades keskmiselt 4,62 mg/kg, miinimum- ja maksimumväärtusega vastavalt 0,52 ja 12,10 mg/kg (Mullaseire 2015 aruanne 2016). Kirde-Eesti tööstuspiirkonnas on huumuskihi niklisisaldus enamasti 5,2–17 mg/kg,

maksimaalne väärtus 91,8 mg/kg näitab siiski lokaalse ohu väikest tõenäosust diktüoneemakilda avamusel või selle vahetus läheduses (Petersell jt 2013).
Tsingi sisaldus on Eesti põllumuldades keskmiselt 27,9 mg/kg (mediaan 20,9). Varieeruvus keskmise ümber on väga suur – 0,93 kuni 113 mg/kg (Mullaseire 2015 aruanne 2016). Kirde-Eesti tööstuspiirkonnas on huumuskihi tsingisisaldus enamasti 36–99 mg/kg ning maksimaalne väärtus 745 mg/kg (Petersell jt 2013), mis ületab elumaale kehtestatud piirarvu.
Eesti muldade vasesisaldus on põllumuldades keskmiselt 6,1 mg/kg (mediaan 5,0), varieerudes vahemikus 0,1 kuni 50,7 mg/kg (Mullaseire 2015 aruanne 2016). Kirde-Eesti tööstuspiirkonnas on huumuskihi vasesisaldus enamasti 6 kuni 19 mg/kg ning maksimaalne väärtus 47 mg/kg, mis jääb allapoole mulla head seisundit iseloomustavat sihtarvu (Petersell jt 2013).

4. Metoodika

Uuring teostati ilmunud teadusartiklite, teadustööde ja projektide aruannete põhjal. Teadusajakirjades ilmunud artiklite otsimiseks kasutati järgmisi teaduskirjanduse andmebaase: Science Direct, Web of Science, Taylor and Francis, Wiley Online Library, SpringerLink, Royal Society of Chemistry ja American Chemical Society. Raskmetallidealaste seadusandlike aktide kogumiseks kasutati Riigi Teatajat ja EUR-Lexi andmebaasi.
Andmed Eestis teostatud väetiste raskmetallide analüüsi tulemuste kohta saadi Põllumajandusuuringute Keskusest ja orgaaniliste väetisainete kohta erinevatelt varasemate projektide täitjatelt.
Uuring teostati varasemate seire- ja uuringuandmete võrdleval analüüsil.

5. Ülevaade ja hetkeolukorra analüüs

5.1. Väetisainete raskmetallide sisalduse seadusandlik regulatsioon Eestis

Eestis on väetisainete raskmetallide sisaldus reguleeritud kolme seadusaktiga:

a) Põllumajandusministri määrus nr. 101, 14. novembrist 2014
b) Keskkonnaministri määrus nr. 78, 30. detsembrist 2002
c) Keskkonnaministri määrus nr. 7, 8. aprillist 2013

5.1.1. Põllumajandusministri määrus nr. 101, 14.11.2014 „Nõuded väetise koostisele väetise liikide kaupa“

Eestis sätestab nõuded väetisele väetiseseadus (Väetiseseadus 2003). Vastavalt seaduse § 6 p. 2 kehtestab nõuded väetise koostisele väetise liikide kaupa valdkonna eest vastutav minister.

Hetkel kehtib põllumajandusministri määrus nr 101 (Nõuded …. 2014), mis asendas varasemalt kehtinud määruse nr 23 „Nõuded väetise koostisele väetise liikide kaupa“ (Nõuded …. 2005). Määrus nõuab väetise koostise vastamist Euroopa Parlamendi ja nõukogu määruse nr 2003/2003 (Euroopa Parlamendi … 2003) nõuetele. Nimetatud määrus kehtestab miinimumsisaldused makrotoitainetele. Piirväärtused, mida ei tohi ületada, on kehtestatud kaadmiumile ja seleenile. Kaadmiumi sisalduse määrab punkt 5.2.: “Fosforväetises ja fosforväetise toormes ei tohi sisalduda üle 60 mg kaadmiumi (Cd) 1 kg fosfori (P_2O_5) kohta“. Siin jääb selgusetuks, kas piirnorm on elemendi kohta, nagu sõnas väljendatud, või difosforpentaoksiidi kohta, mis on toodud valemina. Fosforit mittesisaldavates väetistes võib olla kuni 3 mg kaadmiumi 1 kg väetise kuivaine kohta. Peale raskmetallide on piiratud ka seleeni sisaldust kompleksväetistes. Kompleksväetistele võib olla lisatud kuni 6 mg seleeni 1 kg väetise kohta.

Ainuke väetiseliik, mille puhul on kehtestatud piirväärtused mitme raskmetalli sisaldusele, on lubiväetised. Lubiväetistes on kehtestatud kaadmiumi, elavhõbeda, plii, nikli, vase, tsingi, kroomi ja arseeni piirsisaldused (tabel 5.1.1.1.).

Kuna raskmetallide hulka kuuluvad ka taimedele vajalikud mikroelemendid, siis on sama seadusandliku aktiga määratud ka nende sisaldused miinimummääradena mikroväetistes (tabel 5.1.1.2.). Mikroelementide kogusisaldus peab tahkete segude korral olema vähemalt 5% ja vedelväetiste puhul vähemalt 2% kogu väetise massist.

Tabel 5.1.1.1. Raskmetallide lubatud piirsisaldused lubiväetistes vastavalt põllumajandusministri määrusele nr 101 14. novembrist 2014

Element	Sümbol	Lubatud piirsisaldus, mg/kg
Kaadmium	Cd	3
Elavhõbe	Hg	2
Plii	Pb	100
Nikkel	Ni	100
Arseen	As	50
Vask	Cu	600
Tsink	Zn	1500
Kroom	Cr	50

Tabel 5.1.1.2. Raskmetallide miinimumsisaldused mikroväetistes vastavalt põllumajandusministri määrusele nr 101 14. novembrist 2014

Element	Sümbol	Mikroelementide tahked ja vedelad segud		Juureväliselt antavad mikroväetised
		Mineraalsena	Kelaadi või kompleksina	
		%	%	%
Boor	B	0,2	0,2	0,01
Koobalt	Co	0,02	0,02	0,002
Vask	Cu	0,5	0,1	0,002
Raud	Fe	2	0,3	0,02
Mangaan	Mn	0,5	0,1	0,01
Molübdeen	Mo	0,02	–	0,001
Tsink	Zn	0,5	0,1	0,002

5.1.2. Keskkonnaministri määrus nr 78, 30.12. 2002 „Reoveesette põllumajanduses, haljastuses ja rekultiveerimisel kasutamise nõuded“

Reoveesette kasutamist reguleerib keskkonnaministri määrus „Reoveesette põllumajanduses, haljastuses ja rekultiveerimisel kasutamise nõuded“ (Reoveesette …. 2003). Vastavalt sellele

määrusele on kehtestatud põllumajanduses, haljastuses ja rekultiveerimisel kasutatava sette raskmetallide piirväärtused (tabel 5.1.2.1.).

Tabel 5.1.2.1. Keskkonnaministri määrusega nr 78, 30.12.2002 (Reoveesette …. 2003) põllumajanduses kasutada lubatud reoveesette maksimaalsed raskmetallide sisaldused

Element	Sümbol	Sisalduse piirväärtus reoveesette kuivaines	Kümne aastaga mulda viidav raskmetalli maksimaalne lubatud kogus keskmiselt aasta kohta
		mg/kg	mg/ kg aastas
Kaadmium	Cd	20	0,15
Elavhõbe	Hg	16	0,1
Plii	Pb	750	15
Nikkel	Ni	300	3
Vask	Cu	1000	12
Tsink	Zn	2500	30
Kroom	Cr	1000	4,5

Reoveesette kasutamisel on lisaks reoveesette raskmetallide sisaldusele määrusega kehtestatud nõuded ka väetatava maa-ala raskmetallisisaldusele (tabel 5.1.2.2.), lisaks sellele ei tohi maa-ala pH olla ≤5. Kui maa-ala mulla 5 < pH ≤ 6, siis on lubatud kasutada ainult lubiainega eelnevalt stabiliseeritud setet.

Tabel 5.1.2.2. Keskkonnaministri määrusega nr 78, 30.12.2002 kehtestatud mulla raskmetallide sisalduse piirkontsentratsioonid, mille puhul on lubatud reoveesette kasutamine

Element	Sümbol	Raskmetalli sisalduse piirväärtus mullas
		mg/kg
Kaadmium	Cd	3,0
Elavhõbe	Hg	1,5
Plii	Pb	100
Nikkel	Ni	50
Vask	Cu	50
Tsink	Zn	300
Kroom	Cr	100

5.1.3. Keskkonnaministri määrus nr 7, 8.04.2013 „Biolagunevatest jäätmetest komposti tootmise nõuded“

Eestis toodetavate kompostide raskmetallisisaldused on reguleeritud keskkonnaministri määrusega nr 7, 8. aprillist 2013 „Biolagunevatest jäätmetest komposti tootmise nõuded“ (Biolagunevatest …. 2013). Nõuded kompostide raskmetallide sisaldusele on toodud tabelis 5.1.3.1.

Tabel 5.1.3.1. Eestis põllumajanduses kasutada lubatud kompostide raskmetallide piirsisaldused vastavalt keskkonnaministri määrusele nr 7, 8.04.2013

Element	Sümbol	Raskmetalli sisalduse lubatud piirväärtus kompostis
		mg/kg
Kaadmium	Cd	1,3
Elavhõbe	Hg	0,45
Plii	Pb	130
Nikkel	Ni	40
Vask	Cu	200
Tsink	Zn	600
Kroom	Cr	60

5.2. Raskmetallide sisaldused Eestis turustatavates ja kasutatavates väetistes

Väetistest määratakse raskmetalle valdavalt reoveesetteist ja kompostidest, sest seda nõuavad vastavad määrused. Samuti määratakse raskmetallide sisaldusi lubiainetes. Mineraalväetistes aga regulaarset raskmetallide sisalduse monitooringut ei tehta, analüüsid on juhuslikud nii väetise liigi (lämmastik-, kaalium- või fosforväetised) kui ka määratavate elementide suhtes. Seetõttu puuduvad täpsed andmed Eestis turustatavate mineraalväetiste raskmetallide sisalduse kohta. Väetisainetes raskmetallisisalduse määramiseks on Eestis kaks akrediteeritud laborit: Põllumajandusuuringute Keskuse (PMK) labor ja Eesti Keskkonnauuringute Keskuse (EKUK) laborid.

Aastatel 2011–2016 Põllumajandusuuringute Keskuses teostatud väetiste analüüsi tulemused on esitatud tabelites 5.2.1. ja 5.2.2. Proovide arv, millest sellel ajavahemikul on raskmetallide sisaldus määratud, on väga tagasihoidlik. Kõige enam on raskmetallide sisalduse määramiseks analüüsitud lubiväetisi – 41 proovi. Mineraalväetise proove analüüsiti 12 ja orgaanilise väetise proove ainult 10. Põllumajandusuuringute Keskuses analüüsitud proovides on leitud üle kehtivate piirnormide (tabel 5.2.1.) ainult kaadmiumi sisaldust lubiväetises ja orgaanilistes väetistes. Plii puhul on lubiväetistes kehtivaks piirnormiks 100 mg/kg. Kogu proovide valimis on kaks proovi väärtusega 100 mg/kg ja üks 169 mg/kg. Seega, kehtiva määruse piirväärtusega proove on kaks ja üle piirväärtuse üks proov. Kõigi ülejäänud elementide sisaldused jäävad piirnormidest madalamaks.

Lisaks proovide maksimumsisaldustele on olukorrale hinnangu andmisel heaks indikaatoriks ka raskmetallide sisalduste mediaanväärtused ja alla määramispiiri jäävate proovide osakaal. Määramispiir sõltub elemendist, analüüsitava materjali keemilistest ja füüsikalistest omadustest ning kasutatavast meetodist ja aparatuurist. Seega on see iga elemendi jaoks erinev, kuid väga madala väärtusega number. Alla määramispiiri jäävate kaadmiumi- ja elavhõbedasisaldusega mineraal- ja lubiväetiste osakaal on pool või rohkem kogu analüüsitud proovide hulgast. Vase ja nikli sisaldus on rohkem kui kahes kolmandikus proovidest alla määramispiiri. Sõltumata väetise tüübist on kõigis proovides analüüsi tulemused arvulise väärtusega plii, arseeni ja kroomi puhul.

Näitamaks sisalduste jaotust proovides, on tabelites 5.2.1. ja 5.2.2. toodud nii keskmised kui ka mediaanväärtused. Nii keskmiste kui mediaanväärtuste arvutamisel on alla määramispiiri jäävate proovide puhul kasutatud määramispiiri 50% väärtust. Sisalduste mediaanväärtused jäävad keskmistest oluliselt madalamaks kaadmiumi, plii, arseeni, tsingi ja vase puhul nii mineraalväetiste kui ka lubiainete puhul. See näitab aga madalama raskmetallisisaldusega proovide suuremat hulka valimis. Suhteliselt ühtlane on raskmetallide sisalduse jaotus tulemuste vahemikus elavhõbeda, kroomi ja nikli puhul. PMK-is analüüsitud orgaaniliste väetiste analüüside tulemustest selgub, et raskmetallide jaotus orgaanilistes väetistes üle kogu sisalduste vahemiku on ühtlasem kui mineraalväetiste ja lubiainete puhul. Aluse selliseks järelduseks annab sisalduste keskmiste ja mediaanide sarnasus.

Tabel 5.2.1. Kaadmiumi, plii, elavhõbeda ja arseeni sisaldused Põllumajandusuuringute Keskuses 2011.–2016. analüüsitud väetistes. Analüüsitud proovide hulk: lubiaine – 40, mineraalväetised – 12 ja orgaanilised väetised – 10

Element	Parameeter		Raskmetalli sisaldus, mg /kg KA		
			Mineraal-väetised	Lubiained	Orgaanilised väetised
Cd	Sisaldus	Maksimaalne	4,46	6,33	2,00
		Mediaan	0,06	0,01	0,45
		Keskmine	0,44	0,74	0,72
	Määramispiir		0,01	0,01	0,3
	Proove alla määramispiiri		73%	58%	38%
Pb	Sisaldus	Minimaalne	0,21	1,64	0,93
		Maksimaalne	27,8	169	78,9
		Mediaan	2,42	5,65	17,6
		Keskmine	5,9	21,8	20,5
	Proove alla määramispiiri		0%	0%	0%
Hg	Sisaldus	Maksimaalne	0,11	0,18	0,705
		Mediaan	0,005	0,06	0,21
		Keskmine	0,03	0,04	0,25
	Määramispiir		0,01	0,01	0,01
	Proove alla määramispiiri		57%	50%	20%
As	Sisaldus	Minimaalne	0,13	0,09	0,08
		Maksimaalne	9,38	12,5	0,88
		Mediaan	1,42	0,5	0,25
		Keskmine	2,16	2,45	0,34
	Määramispiir		005	1	0,5
	Proove alla määramispiiri		14%	29%	60%

Tabel 5.2.2. Tsingi, vase, kroomi ja nikli sisaldused Põllumajandusuuringute Keskuses 2011.–2016. analüüsitud väetistes. Analüüsitud proovide hulk: lubiaine – 40, mineraalväetised – 12 ja orgaanilised väetised – 10

Element	Parameeter		Raskmetalli sisaldus, mg /kg KA		
			Mineraal-väetised	Lubiained	Orgaanilised väetised
Zn	Sisaldus	Minimaalne	0,04		98,3
		Maksimaalne	615	410	530
		Mediaan	7,3	2,08	234
		Keskmine	108	24,8	293
	Määramispiir			0,30	
	Proove alla määramispiiri		0%	9%	0%
Cu	Sisaldus	Maksimaalne	62,5	48	140
		Mediaan	1,28	0,05	90,6
		Keskmine	11,4	4,4	77,4
	Määramispiir		0,1	0,1	
	Proove alla määramispiiri		17%	71%	0%
Cr	Sisaldus	Minimaalne	1,2	0,38	5,89
		Maksimaalne	5,82	37,3	48
		Mediaan	2,17	2,41	25,3
		Keskmine	2,87	6,59	24,8
	Proove alla määramispiiri		0%	0%	0%
Ni	Sisaldus	Minimaalne	0,61	0,48	1,9
		Maksimaalne	5,69	12,5	25
		Mediaan	2,17	0,15	13,6
		Keskmine	1,94	2,09	11,9
	Määramispiir		0,1	0,3	
	Proove alla määramispiiri		30%	67%	0%

Vastavalt keskkonnaministri määrustele nr 78 (Reoveesette …. 2003) ja nr 7 (Biolagunevatest …. 2013) on kohustuslik raskmetalli sisalduse määramine reoveesetetes ja kompostides. Selle materjali analüüsimine toimub valdavalt EKUKi laborites. Seega, ülevaate saamiseks reoveesette raskmetallisisaldusest on õigem kasutada nende andmeid. Ülevaatlikud andmed erinevate veepuhastusjaamade reoveesette raskmetallisisaldusest on kogutud sõeluuringu BaltActHaz raames (tabel 5.2.3.). Ainsaks metalliks, mis ületab Eestis kehtivaid piirväärtusi, on kroom. Kõrged kroomisisaldused esinesid aga ainult kahe veepuhastusjaama reoveesetetes.

Sõeluuringu tulemuste põhjal võib öelda, et raskmetallid võivad keskkonnale probleeme põhjustada.

Tabel 5.2.3. Raskmetallide sisaldused reoveesette kuivaine kohta projekti BaltAct Haz käigus läbiviidud sõeluuringu tulemusena ja keskkonnaministri määrusega nr 78, 30.12.2002 (Reoveesette …. 2003) kehtestatud piirnormid

Element	Sümbol	Sisaldus reoveesettes, mg/kg	Kehtiv piirsisaldus vastavalt määrusele nr 78, 30.12.2002 (Reoveesette …. 2003), mg/kg
Kaadmium	Cd	1,0–5,7	20
Elavhõbe	Hg	0,28–5,74	16
Plii	Pb	10,2–39	750
Nikkel	Ni	8–164	300
Vask	Cu	64,5–499	1000
Tsink	Zn	194–745	2500
Kroom	Cr	18,8–3902	1000
Arseen	As	2,5–9,3	-

5.3. Teistes riikides kehtivad raskmetallide sisalduse piirmäärad

Väetistena kasutatavate materjalide koostises olevate raskmetallide sisaldusele kehtestatud normid erinevad nii riigiti kui ka liigiti. Väetiste tootmiseks kasutatavate taastumatute looduslike maavarade vähenemise tõttu võetakse kasutusele tihti kõrgema raskmetallisisaldusega tooraine maardlaid, näiteks fosforiidi puhul. Erinevatest piirkondadest pärit väetise toormaterjal erineb oluliselt oma raskmetallide sisalduse poolest (tabel 5.3.1.). Raskmetallide eraldamine toormaterjalist tõstaks aga oluliselt väetise hinda. Cichy jt (2014) ülevaatest selgub, et kaadmiumi sisalduse 70% vähendamine tõstaks väetise hinda 10 kuni 30 $/t P_2O_5 kohta. Samas tekkib aga keskkonnas järjest rohkem erinevaid taimetoiteelemente sisaldavaid jäätmeid, mille ladustamine on probleemne ning kulukas. Nende töötlemine taimedele sobivateks väetisteks on perspektiivne nii taimetoiteelementide taaskasutamise kui ka keskkonna kaitsmise poolt. Nii inimestele puhta ja tervisele ohutu toidu tootmise kui ka

puhta elukeskkonna säilimise garanteerimiseks on erinevad riigid kehtestanud eri aegadel väetiseliikidele erinevaid raskmetallisisaldusi piiravaid nõudeid.

Tabel 5.3.1. Raskmetallide keskmised sisaldused erinevatest maardlatest pärit fosforiidist (Kongshaug jt 1992)

Fosforiidimaagi leiukoht	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Hg	Ni	V	Zn
	mg/kg								
Venemaa (Koola ps)	1	0,1	13	30	3	0,01	2	100	19
USA	12	11	109	23	12	0,05	37	82	204
Lõuna-Aafrika	6	0,2	1	130	35	0,06	35	3	6
Maroko	11	30	225	22	7	0,04	26	87	261
Põhja-Aafrika	15	60	105	45	6	0,05	33	300	420
Lähis-Ida	6	9	129	43	4	0,05	29	122	315

Raskmetallide piirmäärade kehtestamisel väetisainetele on kaks erinevat lähenemist. Esimene on määrata kindlaks pindalaühikule maksimaalselt lubatud raskmetallide kogus ajaühiku jooksul. Selline lähenemine on kasutusel Kanadas ja mõnes USA osariigis. Kanadas on määratud kumulatiivne mulda viidava raskmetalli maksimaalne kogus 45 aasta jooksul. Samas võib ajaühikuks olla ka üks aasta. Teiseks võimaluseks on kehtestada piirmäärad väetiste raskmetallisisaldusele. Kuna väetiste kasutamisel on kogused sõltuvalt väetise liigist väga erinevad, siis ka piirmäärad on vaja väetiseliikidele erinevad kehtestada. Selliste piirmäärade kindlakstegemiseks on vajalik hinnata raskmetallide varu mullas, liikuvust ja akumuleerumist muld-taim-süsteemis.

5.3.1. Raskmetallide piirnormid mineraalväetistes

Mineraalväetistest kõige raskmetallirikkamad on fosfaadi maagist toodetud fosforväetised. Võrreldes teiste mineraalväetistega on nende panus põllumuldade raskmetallidega rikastamisse oluliselt suurem. Lämmastik- ja kaaliumväetiste raskmetallisisaldus on oluliselt madalam (Gambuś ja Wieczorek 2012). Fosforväetistes on kõige kõrgema sisaldusega raskmetallid enamasti kroom ja kaadmium. Kaadmiumi kõrge mürgisuse ja taimedele omastatavuse tõttu on selle kasutamist seadusandlikult piiratud nii tööstuses kui ka põllumajanduses. Seetõttu on enamikus arenenud riikides kehtestatud fosforväetiste

kaadmiumisisaldusele piirnormid (tabel 5.3.1.1.). Ülejäänud raskmetallide sisaldusi mineraalväetistes valdavalt piiratud ei ole. Mineraalväetiste teiste raskmetallide sisaldusele on seadusandlikult piirid kehtestanud Poola (Rozporzdzenie …. 2008), Soome (Dahl jt 2008), Kanada ja mõned USA osariigid (AAPFCO 2001) (tabel 5.3.1.2.).

Tabel 5.3.1.1. Fosforväetistes kaadmiumisisaldusele kehtestud piirnormid Euroopa riikides

Riik	Lubatud maksimaalne kaadmiumi sisaldus väetistes	Kaadmiumi keskmine sisaldus väetistes	Mulla kaadmiumisisaldus		
			Minimaalne	Maksimaalne	Keskmine
	mg Cd/kg P_2O_5	mg Cd/kg P_2O_5	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Austria	75	25	0,15	0,5	0,24
Belgia	90	32	0,22	0,35	
Iirimaa		58	0	3,24	
Portugal	40–70				0,08
Rootsi	43	7	0,02	2,83	0,23
Saksamaa	40–90	40			0,26
Soome	21,5	1	0,12	0,38	0,21
Taani	47	15	0,16	0,25	0,18

Tabel 5.3.1.2. Põllumajanduses kasutada lubatud mineraalväetistele kehtestatud raskmetallide sisalduse piirnormid

Element	Sümbol	Poola	Soome	AAPFCO		Eesti	
		mg/kg	mg/kg	NPK väetised, ppm per1% P_2O_5	Mikroväetised, ppm per % mikroelement	P-väetised, mg/kg P	N- ja K-väetised, mg/kg
Kaadmium	Cd	50	1,5	10	83	60	3
Elavhõbe	Hg	2	1,0	1	6		
Plii	Pb	140	100	61	463		
Arseen	As	50	25	13	112		
Kroom	Cr		300				
Nikkel	Ni		100	250	1900		
Vask	Cu		600				
Tsink	Zn		1500	420	2900		

5.3.2. Raskmetallide sisalduse piirnormid orgaanilistes väetistes

Seoses võimaliku ohuga keskkonnale ja toidu kaudu inimtervisele on seadusega reguleeritud paljude raskmetallide sisaldus erinevates kompostides ja väetiseks kasutatavas reoveesettes. Tabelis 5.3.2.1. toodud andmetest näeme, et reoveesettes on Eestis lubatud kõrgemad raskmetallide sisaldused kui Soomes, Saksamaal, Leedus, v.a tsingi ja plii puhul. Saksamaa piirmäär tsingi osas reoveesettes on võrdne Eesti omaga, aga lubatud pliisisaldus on kõrgem kui Eestis.

Tabel 5.3.2.1. Soomes, Saksamaal, Leedus ja Eestis kehtivad raskmetallide sisalduse piirmäärad reoveesettes

Element	Sümbol	Soome*	Saksamaa	Leedu			Eesti
				I kategooria	II kategooria	III kategooria	
		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Kaadmium	Cd	0,5	10	≤1,5	1,6–6	>6	20
Elavhõbe	Hg	0,2	8	≤1	1,1–6	>6	16
Plii	Pb	60	900	≤140	141–500	>500	750
Nikkel	Ni	60	200	≤50	51–300	>300	300
Vask	Cu	100	800	≤75	76–600	>600	1000
Tsink	Zn	150	2 500	≤300	301–2000	>2000	2500
Kroom	Cr	200	900	≤140	141–400	>400	1000

*Reoveesettest valmistatud väetisele kehtivad nõuded

5.4. Ettepanekud raskmetallide sisalduste piirmäärade kohta

2014. aastal on Euroopa Komisjoni aruandes „End-of-waste criteria for biodegradable waste subjected to biological treatment (compost & digestate)“ (EoW) (Saveyn ja Eder 2014) käsitletud koos jäätmete lakkamise printsiipidega ka perspektiivseid kehtestatavaid piirmäärasid raskmetallide sisaldustele kompostides (tabel 5.4.1.).

Tabel 5.4.1. Euroopa Komisjoni EoW aruande järgi kavandatavad raskmetallide ja PAH-i piirnormid

Element	Mahe põllumajandus (olme-jäätmetest)	Ökomärgistega tooted, EL 2015/2099		Eelnõu EoW (2014)	Ettepanek stabiliseeritud biojäätmed	DIREKTIIV 86/278/EEC (praegune)
		Mullaparandus-aine, multš, kasvusubstraatide koostisosad	Kasvu-subs-traadid			
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Cd	0,7	1	3	1,5	3	20–40
Hg	0,4	1	1	1	3	16–25
Pb	45	100	150	120	200	750–1200
Ni	25	50	90	50	100	300–400
Cu	70	100	100	200	500	1000–1750
Zn	200	300	300	600	800	2500–4000
Cr	70 (üld)	100	15	100	300	-
Cr(VI)	0					
PAH		6	6*	6	0,4–0,8	

*Välja arvatud mineraalsed kasvusubstraadid, PAH16

HELCOM-i säästvate põllumajandustavade töörühma (Group on Sustainable Agricultural Practices - AGRI 1-2014) 2014. a Kopenhaagenis toimunud esimese koosoleku materjalide kohaselt plaanitakse soovitusi reoveesette põllumajanduslikule kasutamisele. Ettepanekute kohaselt (Drafting …. 2014) on soovituslik reoveesettes sisalduvate toiteainete taaskasutamine. Koos sellega on esitatud ka soovituslikud nõuded raskmetallide ja mõnede orgaaniliste ühendite, sh. PAHi sisaldustele (tabel 5.4.2.). Tagamaks ohutu keskkonna säilimist, on lisaks väetusaine raskmetallide sisaldusele soovitatud piirata ka maksimaalne aastane lisatav raskmetallide kogus (tabel 5.4.3.).

Tabel 5.4.2. HELCOM-AGRI 2014 soovitused põllumajanduses kasutada lubatud reoveesette raskmetallide ja PAH-i piirsisaldustele

Element	Sümbol	Sisaldus kuivaines	Sisaldus fosfori suhtes
		mg/kg	mg/kg P
Kaadmium	Cd	1	40
Elavhõbe	Hg	1	40
Plii	Pb	100	1600
Nikkel	Ni	50	1400
Arseen	As	18	
Vask	Cu	900	21400
Tsink	Zn	2500	800
Kroom	Cr	300	2100
Benso(a)püreen	B(a)P	1	-

Tabel 5.4.3. HELCOM-AGRI 2014 soovitused raskmetallide maksimaalse lubatud aastase koguse osas ühe hektari maa kohta ja lubatud maksimaalne sisaldus mullas enne reoveesette kasutamist

Element	Sümbol	Koormus, g/ha aastas	Sisaldus mullas g/kg
Kaadmium	Cd	0,55	0,4
Elavhõbe	Hg	0,8	0,3
Plii	Pb	25	40
Nikkel	Ni	25	30
Vask	Cu	300	40
Tsink	Zn	600	100
Kroom	Cr	40	60

Euroopa Komisjon on ringmajanduse paketi raames ette valmistanud ettepaneku (Circular Economy …. 2016) Euroopa Parlamendi ja nõukogu väetiseturgu reguleeriva määruse kehtestamiseks. Üheks uue määruse kehtestamise põhjuseks on kehtiva väetisemäärusega (Euroopa Parlamendi ja nõukogu määrus (EÜ) nr 2003/2003 (Euroopa Parlamendi …2003)) reguleerimata raskmetallide sisaldus väetistes. Kuna turul on väga erineva koostise ja toimega väetisena kasutatavaid aineid ning eesmärk on reguleerida nende kasutamist ühe määrusega, siis on väetised liigitatud määruse ettepanekus toimeainete järgi kategooriatesse. Sõltuvalt

toimeainest, kasutamise eesmärgist ja kogusest on erinevatele kategooriatele ette nähtud erinevad raskmetallide sisaldused (tabelid 5.4.4., 5.4.5. ja 5.4.6.).

Tabel 5.4.4. Raskmetallide maksimaalsed lubatud sisaldused väetistes vastavalt Euroopa Komisjoni uue väetisemääruse ettepanekule (Circular Economy …. 2016)

<table>
<tr><th rowspan="4">Element</th><th rowspan="4">Sümbol</th><th colspan="4">PFC 1: Väetis</th></tr>
<tr><th rowspan="3">PFC 1(A): Orgaaniline väetis</th><th rowspan="3">PFC 1(B): Orgaanilis-mineraalne väetis</th><th colspan="2">PFC 1(C): Mineraalväetis</th></tr>
<tr><th rowspan="2">PFC 1(C)(I): Makrotoitaineid sisaldav mineraalväetis</th><th rowspan="2">PFC 1(C)(II): Mikrotoitaineid sisaldav väetis</th></tr>
<tr><th>mg/kg</th><th>mg/kg</th><th>mg/kg</th><th>mg/kg</th></tr>
<tr><td rowspan="2">Kaadmium</td><td rowspan="2">Cd</td><td rowspan="2">1,5</td><td>3, kui P_2O_5 on alla 5%</td><td>3, kui P_2O_5 on alla 5%</td><td rowspan="2">200</td></tr>
<tr><td>60/40/20, kui P_2O_5 on üle 5%, väheneb ajas</td><td>60/40/20, kui P_2O_5 on üle 5%, väheneb ajas</td></tr>
<tr><td>Kroom(VI)</td><td>Cr(VI)</td><td>2</td><td>2</td><td>2</td><td>-</td></tr>
<tr><td>Elavhõbe</td><td>Hg</td><td>1</td><td>1</td><td>2</td><td>100</td></tr>
<tr><td>Nikkel</td><td>Ni</td><td>50</td><td>50</td><td>120</td><td>2000</td></tr>
<tr><td>Plii</td><td>Pb</td><td>120</td><td>120</td><td>150</td><td>600</td></tr>
<tr><td>Arseen</td><td>As</td><td>-</td><td>-</td><td>60</td><td>1000</td></tr>
</table>

Tabel 5.4.5. Raskmetallide maksimaalsed lubatud sisaldused lubiainetes, mullaparandusainetes ja kasvusubstraatides vastavalt Euroopa Komisjoni uue väetisemääruse ettepanekule (Circular Economy …. 2016)

Element	Sümbol	PFC 2: Lubiaine	PFC 3: Mullaparandusaine		PFC 4: Kasvu-substraat
			PFC 3(A): Orgaaniline mullaparandusaine	PFC 3(B): Anorgaaniline mullaparandusaine	
		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Kaadmium	Cd	3	3	1,5	3
Kroom(VI)	Cr(VI)	2	2	2	2
Elavhõbe	Hg	2	1	1	1
Nikkel	Ni	90	50	100	100
Plii	Pb	200	120	150	150
Arseen	As	120	-	-	-

Tabel 5.4.6. Raskmetallide maksimaalsed lubatud sisaldused taimede biostimulaatorites vastavalt Euroopa Komisjoni uue väetisemääruse ettepanekule (Circular Economy …. 2016)

Element	Sümbol	PFC 5: Agronoomiline lisaaine	PFC 6 Taimede biostimulaator		
			PFC 6(A): Mikroobne taimede biostimulaator	PFC 6(B): Mittemikroobne taimede biostimulaator	
				PFC 6(B)(I): Orgaaniline mittemikroobne taimede biostimulaator	PFC 6(B)(II): Anorgaaniline mittemikroobne taimede biostimulaator
		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Kaadmium	Cd	-	3	3	3
Kroom(VI)	Cr(VI)	-	2	2	2
Elavhõbe	Hg	-	1	1	2
Nikkel	Ni	-	50	50	120
Plii	Pb	-	120	120	120
Arseen	As	-	-	-	60

6. Kokkuvõte, järeldused ja ettepanekud

Raskmetallide liiga suurte kontsentratsioonide ohtlikkus elusorganismidele, sealhulgas inimese tervisele, on üldtunnustatud probleem. Nende riskide minimeerimiseks on üleilmselt kasutusel arvukalt erinevaid soovituslikke või seadusandlikke piirmäärasid raskmetallide sisalduse kohta muldades, toidus ja väetistes. Üldine põhimõte on, et elusorganismidele ohtlike saasteainete sisalduse suurenemist ökosüsteemi aktiivses aineringes tuleb võimalusel vältida.

Antud töö eesmärgi – väetistes sisalduvate raskmetallide põhjustatud riskide hindamine inimtervisele – teeb probleemseks ka asjaolu, et momendil on toiduainete ohutusega tegelevad EFSA ja JECFA muutnud või tunnistanud asjakohatuks mitmeid varem kehtinud raskmetallide piirsisaldusi toiduainetes. EFSA on tõstatanud vajaduse täiendavalt uurida toiduainetes sisalduva arseeni, kaadmiumi, nikli, kroomi, tina, plii ja vase mõju inimese tervisele. Kuna tervisele ohutud sisaldused põllumajandussaadustes vajavad veel täiendavaid uuringuid, on probleemne hinnata väetistes sisalduvate raskmetallide potentsiaalset ohtu. Täpsustatud, tervisele ohutute raskmetallide sisalduste ja koguste alaste uurimistööde tulemuste selgumiseni on otstarbekas kasutada võimalikult väikese raskmetallide sisaldusega väetiseid.

Olemasolevate andmete alusel on Eesti muldade seisund olulisemate raskmetallide osas väga hea ning nende sisaldused põllumuldades on keskmisena kordades väiksemad head seisundit näitavatest sihtarvudest. Samas võib ka Eestis leida vähesel määral raskmetallidega saastunud põllumuldi. Põllumuldade seires või uuringutes on raskmetallide taset määratud vaid episoodiliselt ja väga piiratud valimis, seetõttu on usaldusväärsete regionaalsete üldistuste tegemine, lokaalsete saastekohtade ja ajalise dünaamika tuvastamine problemaatiline. Mullaseire programmis määrati põllumuldade raskmetallide sisaldust ainult 53 proovist ühekordse ettevõtmisena 2015. aastal. Seisundist esinduslikuma ülevaate saamiseks tuleks kasvõi samas mahus teha raskmetallide määramisi põllumuldadest iga-aastaselt ja viia 5–10aastase intervalliga samades kohtades läbi kordusanalüüse. Põllumajandusuuringute Keskus kogub korralise keskkonnaseire või väetistarbe määramise raames ulatusliku arvu põllumulla proove, millest saaks ilma täiendava välitööde kuluta moodustada esindusliku valimi järjepidevaks raskmetallide monitooringuks.

On kaks erinevat väetistes raskmetallide sisalduse reguleerimise viisi. Mõlemad kasutavad ühtesid ja samu tegureid, kuid erinevad oma arvutuskäigu poolest. Esimene võimalus lähtub kogu väetistega mulda viidud metalli massist pindalaühiku kohta teatud ajalise perioodi vältel. Näiteks Kanada standard määrab ära lubatud summaarse raskmetallide koguse 45-aastase perioodi vältel. Teine viis seab lõppväljundina piirid lubatud maksimaalsele raskmetallide sisaldusele väetistes. Selle lähenemise eelis on asjaolu, et pole vaja arvutada iga erineva väetise kasutamisest lisanduvat metalli kogust ning selle nõude täitmise õiguslik ja administratiivne kontroll on lihtsam. Selline lähenemine on valdav ka Euroopas ja sealhulgas Eestis. Samas on sel viisil lubatud väetistes raskmetallide piirmäärade määratlemine keerukas ja sisaldab endas kokkuvõttes mitmeid üldistusi. Selliste piirnormide väljatöötamisel on

arvestatud erinevate väetiste tüüpilisi kasutusnorme, kasutusaja kestust akumuleerunud metalli jaotuskoefitsienti ja taime ülekande tegurit.

Praegu erinevad Eestis kehtivad normid mõnevõrra Euroopa Komisjoni väetisemääruse ettepanekus sisalduvaist. Üks erisus on kroom, mida Eesti seadusandluses on seni käsitletud kroomi üldsisaldusena. Uue määruse ettepanekus kroomi üldist sisaldust piiratud ei ole, piirsisaldused puudutavad ainult kroomi kuuevalentset kantserogeenset vormi, jättes limiteerimata teiste vormide sisalduse. Samuti ei ole kehtestatud piirmäärasid mikroelementidena käsitletavate vase ja tsingi suhtes. Eesti senine seadusandlus on neile piirmäärad kehtestanud nii orgaanilistes kui ka lubiväetistes.

Määruse ettepanekus erinevad orgaaniliste väetiste kategoorias PFC 1 raskmetallide lubatud sisaldused vähesel määral keskkonnaministri määrusega nr 7, 8.04.2013 „Biolagunevatest jäätmetest ….“ kehtestatutest. Seni on Eestis kehtinud rangemad normid kaadmiumi, elavhõbeda ja nikli sisalduse suhtes (tabel 6.1.). Erandiks on plii, mille seni lubatud piirkontsentratsioon on 130 mg/kg, määruse ettepanekus aga 120 mg/kg. Olulised erinevused on aga põllumajanduses kasutada lubatud reoveesette raskmetallide piirnormidest. Eestis kehtiv määrus lubab aga oluliselt suuremaid sisaldusi kaadmiumi, elavhõbeda, plii ja nikli osas. Lubiväetiste puhul on erinevused plii ja arseeni lubatud maksimaalsetes piirkontsentratsioonides. Plii puhul on uue määruse eelnõus esitatud kontsentratsioon poole võrra suurem praegu kehtivast (tabel 6.2.). Lubiainete plii maksimaalseks sisalduseks PMK poolt analüüsitud proovides oli 169 mg/kg, mis on üle kehtiva piirnormi, samas jääks ta uue määruse ettepanekus olevate normide piiridesse. Arseeni puhul on piirkontsentratsiooni tõus samuti suur, seniselt 50-lt 120 mg/kg-ni. PMK poolt teostatud lubiainete analüüsi tulemused annavad kõige kõrgemaks arseenisisalduseks proovis 12,5 mg/kg (tabel 5.2.1.), seega vastavad kõik analüüsitud proovid ka uue määruse eelnõus toodud normidele. Nõuded kaadmiumi ja elavhõbeda sisaldusele lubiainetes jääksid uue määruse eelnõu järgi muutumata.

Toiduahelas olevaid saasteaineid käsitleva EFSA teaduskomitee arvamuses (EFSA, 2010a) soovitatakse jätkata tööd pliiga kokkupuute vähendamiseks nii toidu kui ka toiduga mitteseotud allikatest. Sellest lähtuvalt muudeti 2015 aastal Euroopa Komisjoni määrusega (EL) 2015/1005 (Euroopa Komisjoni …. 2015) juba kehtinud määruses (EÜ) nr 1881/2006 (Euroopa Komisjoni …. 2006) lubatud plii maksimaalseid sisaldusi toiduainetes rangemaks. Euroopa Komisjoni soovitus (2014/193/EL) (Euroopa Komisjoni …. 2014) toiduainetes esineva kaadmiumi vähendamise kohta paneb ette, et põllumajandustootjad ja toidukäitlejad rakendaksid järk-järgult toidus esineva kaadmiumi sisalduse vähendamise leevendamismeetmeid. Seetõttu oleks plii ja kaadmiumi lubatud maksimaalse sisalduse tõstmine väetistes vastuolus nii EFSA teaduskomitee kui ka Euroopa Komisjoni soovitustega.

Arvestama peab, et Euroopa Komisjoni väetisemääruse eelnõu on alles läbirääkimiste faasis ning esialgsete raskmetallide piirmäärade ettepanekute osas võib veel toimuda mitmeid muutusi. Seega pole hetkel võimalik esile tuua konkreetseid raskmetallide piirkontsentratsioone, mis vajaks Eesti seadusandluses kiiremas korras muutmist.

Tabel 6.1. Raskmetallide sisalduse kehtivate piirmäärade erinevus Euroopa Komisjoni uue määruse eelnõus (Circular Economy …. 2016) toodutest. Kehtivad piirmäärad on rangemad ettepanekus sisalduvatest, kui vahe on negatiivne

Element	Sümbol	PFC 1	Määrus nr 78 Reoveesette ….		Määrus nr 7 Biolagunevatest ….	
			Piirväärtus	Vahe, võrreldes PFC 1	Piirväärtus	Vahe, võrreldes PFC 1
		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Kaadmium	Cd	1,5	20	18,5	1,3	–0,2
Elavhõbe	Hg	1	16	15	0,45	– 0,55
Plii	Pb	120	750	630	130	10
Nikkel	Ni	50	300	250	40	–10
Vask	Cu		1000		200	
Tsink	Zn		2500		600	
Kroom	Cr		1000		60	
Kroom(VI)	Cr(VI)	2				

Tabel 6.2. Kehtivate raskmetallide sisalduse piirmäärade erinevus Euroopa Komisjoni uue määruse eelnõus (Circular Economy …. 2016) toodutest lubiväetiste puhul. Kehtivad piirmäärad on rangemad ettepanekus sisalduvatest, kui vahe on negatiivne

Element	Sümbol	PFC 2	Määrus nr 101 Nõuded ….	
			Piirväärtus	Vahe, võrreldes PFC 2
		mg/kg	mg/kg	mg/kg
Kaadmium	Cd	3	3	0
Elavhõbe	Hg	2	2	0
Plii	Pb	200	100	–100
Nikkel	Ni	90	100	10
Vask	Cu		600	
Tsink	Zn		1500	
Kroom	Cr		50	
Kroom(VI)	Cr(VI)	2		
Arseen	As	120	50	-70

Ettepanekud

1. Eestil on otstarbekas järgida Euroopa Komisjoni väetisemääruse eelnõus (Circular Economy …. 2016) välja pakutud väetiste jaotust toimekategooriate osas. Kõik väetiste kohta käivad nõuded peaks olema koondatud ühte seadusesse. Samuti on otstarbekas ühtlustada momendil Eestis kehtivad piirkontsentratsioonid uue, väljatöötatava Euroopa Komisjoni väetisemäärusega. Kuna see on alles eelnõu etapis ning esialgsed raskmetallide piirkontsentratsioonide ettepanekud võivad veel muutuda, siis pole hetkel otstarbekas Eesti seadusandluses ennaktempos muudatuste sisseviimine.

2. Lähtudes seni teostatud väetiste analüüsidest, sobiks Eestil kasutada ka Euroopa Komisjoni määruse eelnõus (Circular Economy …. 2016) välja pakutud maksimaalseid raskmetallide sisaldusi kaadmiumi, elavhõbeda ja nikli osas kõigis väetiste kategooriates. Senised analüüside tulemused näitavad, et valdavalt vastavad väetised neile nõuetele.

3. PMK analüüsi tulemused näitavad analüüsitud lubiväetiste plii- ja arseenisisalduse vastavust praegu kehtivatele nõuetele Eestis. Nõuetes lubatuist kõrgemaid sisaldusi esineb analüüsitud lubiväetistes kaadmiumi osas. Arvestades Euroopa Komisjoni soovitusi ja EFSA arvamusi toiduahelas olevate raskmetallide kohta ei ole plii ja kaadmiumi maksimaalse lubatud sisalduse tõstmine õigustatud.

4. Euroopa Komisjoni uue määruse eelnõus (Circular Economy …. 2016) pole reguleeritud tsingi ja vase sisaldust. Paljude riikide seadusandlus on pidanud vajalikuks kehtestada ka nende metallide piirkontsentratsioonid orgaanilistes väetistes. Seetõttu peaks orgaanilistele väetistele ja mullaparandusainetele kehtestama maksimaalsed lubatud vase- ja tsingisisaldused. Lähtuda võiks „End-of-waste criteria for biodegradable waste subjected to biological treatment (compost & digestate)“ aruandes toodud väärtustest: vask 200 mg/kg ja tsink 600 mg/kg.

5. Euroopa Komisjoni määruse eelnõus (Circular Economy …. 2016) pole reguleeritud kroomi üldsisaldust, piirnormid on ainult kroom(VI) jaoks. Kroomi üldsisaldus on erinevate riikide orgaanilistes väetistes piiratud. Kroomi kui raskmetalli sisaldus peaks olema reguleeritud. Lähtuda võiks „End-of-waste criteria for biodegradable waste subjected to biological treatment (compost & digestate)“ aruandes toodud väärtusest: kroom 100 mg/kg.

6. Kroom(VI) kui kantserogeeni ja mutageeni sisaldus väetistes peaks olema ka Eestis reguleeritud kõigis väetise kategooriates, v.a mikrotoitaineid sisaldav väetis ja agronoomiline lisaaine. Piirmäära kehtestamisel peaks lähtuma Euroopa Komisjoni määruse eelnõus toodud väärtusest 2 mg/kg.

7. PAH-i ühendid saavad oma päritolu tõttu esineda ainult kompostides. Senised uuringud näitavad, et üldiselt nende sisaldused ei ole kõrged ning mullas sisalduvate PAH-ide omastamine taimede poolt on väike. Arvestades ka kulutusi PAH-i ühendite määramiseks, ei ole nende sisalduse reguleerimine seadusandluses veel otstarbekas.

7. Ingliskeelne resümee

The hazard of the high concentration of heavy metals in the environment to all living organisms including humans is a well-recognized problem. To minimize these risks, a number of different legislative or suggested limits on to the content of heavy metals in soils, food and fertilizers are globally in use. The general principle is that the increase of hazardous pollutants in the circulation of matter in ecosystem should be avoided if possible.

According to the results of analysis of Estonian agricultural soils the content of heavy metals is very low or low. The target values of indicating good environment conditions are several times higher. At the same time, some agricultural soils, which are slightly contaminated with heavy metals, can also be found in Estonia. Unfortunately there does not exist long time monitoring programs for heavy metal status in Estonian soils and therefore all studies have clearly determined only occasional and very limited amount of samples. Therefore it is little bit problematic to make generalizations in regional scale.

At the moment, the existing regulations of heavy metal content in fertilizers in Estonia differ slightly from the ones in the European Union fertilizer proposal. One of the differences concerns chromium. At the moment in Estonia the maximum allowable concentration for total chromium content in composts, sewage sludge and liming materials is controlled by a regulation issued by the Ministers of Environment and Rural Affairs. In the draft of the European Union fertilizer proposal the total content of chromium is not regulated and limits are proposed only for carcinogenic hexavalent form of chromium. The draft does not limit the content of copper and zinc in fertilizers either. In Estonia, the content of copper and zinc in organic and lime fertilizers is legislatively regulated.

The differences between existing legislations and the European Union fertilizer proposal occur in the case of maximal allowable limit of lead and arsenic in lime fertilizers. The proposed allowable concentration of lead is two times higher than in the existing regulation. The differences in limits for arsenic are even higher. At the moment, the limit of arsenic in liming material is 50 mg/kg but in the draft of the European Union fertilizer proposal it is 120 mg/kg. That is more than two times higher. The requirements for cadmium and mercury impurities in liming fertilizers are the same in the European Union fertilizer proposal as in the exiting legislations.

As a result of current project we recommend in Estonia: 1) to follow the categories of fertilizers proposed by the European Commission in the fertilizer regulation proposal into functional categories (PFCs) and 2) to unify the allowable concentration limits of heavy metals with those proposed in the Circular Economy Package. In addition, it would be necessary to also set in legislation for the maximum permitted levels of copper, zinc and chromium in fertilizers.

8. Kasutatud kirjandus

AAPFCO 2001. Statement of Uniform Interpretation and Policy #25, Heavy Metal Rule, Page 65, Official Publication 60, American Association of Plant Food Control Officials.

Adriano, D. C. 2001. Chromium. In: D. C. Adriano, ed., Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals, 2nd ed. Springer-Verlag, New York, pp. 315–348.

Appenroth, K. J. 2010. Definition of „Heavy Metals“ and their role in biological systems. In I. Sheramet, A. Varma, eds., Soil Heavy Metal, Soil Biology, Vol. 19. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 19-31.

Badrloo, T. A., Nobariyan, M. R. S., Bostani, A. A., Ghorbani, H., Abbaspour, A. 2016. Solubility and phytoavailability of phosphorus and lead in a contaminated soil amended with two phosphorus fertilizer. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 47, 17, 1967–1974.

Barber, S. A. 1995. Soil nutrient bioavailability, 2nd ed. Wiley, New York.

Bates, C. F., Sharp, R. D. 1983. A proposal for estimation of soil leaching and leaching constants for use in assessment models. Journal of Environmental Quality, 12, 17–28.

Benedetti, A., Dell'Abate, M. T., Alianiello, F. 1992. Mobility and bioavailability of chromium in the soil. Fresenius Environmental Bulletin, 1, 323–329.

Bellinger, D. C. 2008. Very low lead exposures and children's neurodevelopment. Current Opinion in Pediatrics. 20, 172-177. DOI:10.1097/MOP.0b013e3282f4f97b.

Bian, B., Lin, C., Lv, L. 2016. Health risk assessment of heavy metals in soil-plant system amended with biogas slurry in Taihu basin, China. Environmental Science and Pollution Research, 23, 16955–16964. DOI:10.1007/s11356-016-6712-3.

Birke, M., Reimann, C., Rauch, U., Ladenberger, A., Demetriades, A., Jähne-Klingberg, F., Oorts, K., Gosar, M., Dinelli, E. Halamić, J., GEMAS. 2017. Cadmium distribution and its sources in agricultural and grazing land soil of Europe — Original data versus clr-transformed data. Journal of Geochemical Exploration, 173, 13–30.

Biolagunevatest jäätmetest komposti tootmise nõuded (08.04.2013) RT I, 10.04.2013, 1; viimati muudetud 10.12.2015 nr 68. URL https://www.riigiteataja.ee/akt/119122015010

Boruvka, L., Drabek, O. 2004. Heavy metal distribution between fractions of humic substances in heavily polluted soils. Plant, Soil and Environment, 50, 8, 339–345.

Bowen, H. J. M. 1975. Environmental Chemistry of the Elements. Royal Society of Chemistry, Academic Press, London, pp. 123–125.

Bradl, H. B. 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. Journal of Colloid and Interface Science, 277, 1–18.

Brändli, R. C., Bucheli, T. D., Kupper, T., Furrer, R., Stahel, W. A., Stadelmann, F. X., Tarradelas, J. 2007. Organic pollutants in compost and digestate. Part 1. Polychlorinated biphenyls, polycyclic aromatic hydrocarbons and molecular markers. Journal of Environmental Monitoring, 9, 456–464. DOI:10.1039/B617101J.

Calkins, D. R., Dixon, R. L., Gerber, C. R., Zarin, D., Omenn, G. S. 1980. Identification, characterization, and control of potential human carcinogens: a framework for federal decision making. Journal of National Cancer Institute, 61, 169–176.

Carlon, C., Dalla Valle, M., Marcomini, A. 2004. Regression models to predict water-soil heavy metals partition coefficients in risk assessment studies. Environmental Pollution, 127, 109–115.

Carlon, C., D'Alessandro, M., Swartjes, F. 2007. Derivation methods of soil screening values in Europe: a review of national procedures towards harmonisation. European Comission, Joint Research Centre, Ispra, EUR 22805-EN, 360pp.

CEC. 2006. Thematic Strategy for Soil Protection. COM(2006)231 Final. Commission of the European Communities, Brussels (22.9.2006).

Cempel, M., Nikei, G. 2006. Nickel: A review of its sources and environmental toxicology. Polish Journal of Environmental Studies, 15, 3, 375–382.

Cervantes, C., Campos-García, J., Devars, S., Gutiérrez- Corona, F., Loza-Tavera, H., Torres-Guzmán, J. C. Moreno-Sánchez, R. 2001. Interaction of chromium with microorganisms and plants. FEMS Microbiology Reviews, 25, 3, 335-347. DOI:10.1111/j.1574-6976.2001.tb00581.x.

Choppala, G., Bolan, N., Mallavarapu, M., Chen, Z. 2010. Sorption and mobility of chromium species in a range of soil types. In: R. J. Gilkes, N. Prakongkep eds., Proceedings of the 19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World, Brisbane, 1-6 August 2010, pp. 239–242.

Chung, M. K., Hu, R., Cheung, K. C., Wong, M. H. 2007. Pollutants in Hong Kong soils: Polycyclic aromatic hydrocarbons. Chemosphere, 67, 464–470. DOI:10.1016/j.chemosphere.2006.09.062.

Ciavatta, C., Manoli, C., Cavani, L., Franceschi, C., Sequi, P. 2012. Chromium-containing organic fertilizers from tanned hides and skins: A review on chemical, environmental, agronomical and legislative aspects. Journal of Environmental Protection, 3, 1532–1541.

Cichy, B., Jaroszek, H., Paszek, A., Tarnowska, A. 2014. Cadmium in phosphate fertilizers: ecological and economical aspects. Chemik, 68, 10, 837–842.

Circular Economy Package. 2016. European Comission. Circular Economy Package. Proposal for a Regulation of the European Parliament and of the Council laying down rules on the making available on the market of CE marked fertilising products and amending Regulations (EC) No 1069/2009 and (EC) No 1107/2009. Brussels, 17.3.2016. https://ec.europa.eu/transparency/regdoc/rep/1/2016/EN/1-2016-157-EN-F1-1.PDF.

Curtis, L. R., Smith, B. W. 2002. Heavy metal in fertilizers: considerations for setting regulations in Oregon. Oregon State University, Corvallis, Oregon, 34pp.

Dahl, O., Pöykiö, R., Nurmesniemi, H. 2008. Concentrations of heavy metals in fly ash from a coal-fired power plant with respect to the new Finnish limit values. Journal of Material Cycles and Waste Management, 10, 87–92. DOI:10.1007/s10163-007-0189-6.

Daniela, M. M., Nicole, A., Septimiu, M. 2010. Studies regarding the lead toxicity accumulation in plants. Romanian Biotechnological Letters, 15, 5240–5245.

Demetriades, A., Reimann, C., Birke, M., Salminen, R., de Vos, W., Tarvainen, T. 2010. The EuroGeoSurveys Geochemistry Expert Group. 2010. Geochemical atlases of Europe produced by the EuroGeoSurveys Geochemistry Expert Group: state of progress and potential uses. Bulletin of the Geological Society of Greece, Proceedings of the 12th International Congress, Patras, May, 2010.

de Vries, W., Römkens, P. F. A. M., Schütze, G. 2007. Critical soil concentrations of cadmium, lead, and mercury in view of health effects on humans and animals. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 191, 91–130.

Dhillon, K. S., Dhillon, S. K. 1996. Studies on toxicity of selenium and other elements in soil-plant-animal system using radiotracer techniques. In: M. S. Sachdev, P. Sachdev, D. L. Deb, eds., Isotopes and Radiations in Agriculture and Environment Research. Bhabha Atomic Research Centre, Mumbai, India, 112–127.

Drafting of HELCOM Recommendation on sewage sludge handling; 9-2, Phosphorous recycling. 2014. Baltic Marine Environment Protection Commission. https://portal.helcom.fi/meetings/AGRI%201-2014-181/MeetingDocuments/9-2%20Drafting%20of%20HELCOM%20Recommendation%20on%20sewage%20sludge%20handling.pdf.

EFSA (European Food Safety Authority), 2004a. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM); Opinion of the Scientific Panel on Contaminants in the Food Chain on a request from the Commission related to lead as undesirable substance in animal feed. EFSA Journal (2004) 71, 20 pp.

EFSA (European Food Safety Authority), 2004b. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain(CONTAM); Opinion of the Scientific Panel on Contaminants in the Food Chain on a request from the Commission related to cadmium as undesirable substance in animal feed. The EFSA Journal, 72, 1–24.

EFSA (European Food Safety Authority), 2005. Opinion of the Scientific Committee on a request from EFSA related to a Harmonised Approach for Risk Assessment of Substances Which are both Genotoxic and Carcinogenic. EFSA Journal (2005) 282, 33 pp.

EFSA (European Food Safety Authority), 2009a. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM); Cadmium in food. EFSA Journal (2009) 980, 139 pp.

EFSA (European Food Safety Authority), 2009b. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM); Scientific Opinion on Arsenic in Food. EFSA Journal 2009; 7(10):1351, 199 pp.

EFSA (European Food Safety Authority), 2010a. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM); Scientific Opinion on Lead in Food. EFSA Journal 2010; 8(4):1570, 151 pp.

EFSA (European Food Safety Authority), 2010b. EFSA Panel on Food Additives and Nutrient Sources added to Food (ANS); Scientific Opinion on the safety of trivalent chromium as a nutrient added for nutritional purposes to foodstuffs for particular nutritional uses and foods

intended for the general population (including food supplements). EFSA Journal 2010;8(12):1882, 46 pp.

EFSA (European Food Safety Authority), 2012a; Cadmium dietary exposure in the European population. EFSA Journal 2012;10(1):2551, 37 pp.

EFSA (European Food Safety Authority), 2012b. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM); Scientific Opinion on the risk for public health related to the presence of mercury and methylmercury in food. EFSA Journal 2012;10(12):2985, 241 pp.

EFSA (European Food Safety Authority), 2014. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM); Scientific Opinion on the risks to public health related to the presence of chromium in food and drinking water. EFSA Journal 2014;12(3):3595, 261 pp.

EFSA (European Food Safety Authority), 2015a. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM); Scientific Opinion on the risks to animal and public health and the environment related to the presence of nickel in feed. EFSA Journal 2015;13(4):4074, 76 pp.

EFSA (European Food Safety Authority), 2015b. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM); Scientific Opinion on the risks to public health related to the presence of nickel in food and drinking water. EFSA Journal 2015;13(12):4002, 202 pp.

EFSA (European Food Safety Authority), 2015c. EFSA Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies (NDA); Scientific Opinion on Dietary Reference Values for copper. EFSA Journal 2015;13(10):4253, 51 pp.

EFSA (European Food Safety Authority), 2016. EFSA Panel on Additives and Products or Substances used in Animal Feed (FEEDAP); Revision of the currently authorised maximum copper content in complete feed. EFSA Journal 2016;14(8):4563, 100 pp.

EU Risk Assessment Report. 2007. European Union risk assessment report: cadmium metal and cadmium oxide. Part I environment. PL-3, Vol 72. European Commission Joint Research Centre, EUR 22919 EN. https://echa.europa.eu/documents/10162/4ea8883d-bd43-45fb-86a3-14fa6fa9e6f3.

Euroopa Komisjoni määrus (EÜ) nr 1881/2006, millega sätestatakse teatavate saasteainete piirnormid toiduainetes, 19. detsember 2006. ELT L 364, 20.12.2006, lk 5—24.

Euroopa Komisjoni määrus (EL) 2015/1005, millega muudetakse määrust (EÜ) nr 1881/2006 seoses teatavates toiduainetes sisalduva plii piirnormidega, 25. juuni 2015. OJ L 161, 26.6.2015, lk 9–13.

Euroopa Komisjoni soovitus (2014/193/EL) toiduainetes esineva kaadmiumi vähendamise kohta, 4. aprill 2014. ELT L 104, 8.4.2014, lk 80—81.

Euroopa Parlamendi ja nõukogu määrus (EÜ) nr 2003/2003, väetiste kohta, 13. oktoober 2003. ELT L 304, 21.11.2003, lk 1—194.

Euroopa Parlamendi ja nõukogu määrus (EÜ) nr 396/2005, taimses ja loomses toidus ja söödas või nende pinnal esinevate pestitsiidide jääkide piirnormide ja nõukogu direktiivi 91/414/EMÜ muutmise kohta, 23. veebruar 2005. ELT L 70, 16.3.2005, lk 1—16.

Finnish Environment Institute. 1997. Cadmium in fertilizers. Risks to human health and the environment. Publications of the Ministry of Agriculture and Forestry, 9, 93 pp.

Ford, R. G., Scheinost, A. C., Sparks, D. L. 2000. Frontiers in metal sorption/precipitation mechanisms on soil mineral surfaces. In: D. L. Sparks, ed., Advances in Agronomy, Academic Press, San Diego, pp. 41–62.

Gambuś, F., Wieczorek, J. 2012. Pollution of fertilizers with heavy metals. Ecological Chemistry and Engineering A. 19, 4-5, 353–360. DOI: 10.2428/ecea.2012.19(04)036.

Goyer, R. A., Clarkson, T. W. 2001. Toxic effects of metals. In: C. D. Klaassen, ed., Casarett and Doullis Toxicology: The Basic Science of Poisons, 6th ed. Mc-Graw-Hill, New York, pp. 811–867.

Gupta, N., Ram, H., Kumar, B. 2016. Mechanism of zinc absorption in plants: uptake, transport, translocation and accumulation. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology 15, 89–109. DOI: 10.1007/s11157-016-9390-1.

Hamers, T., van den Berg, J. H. J., van Gestel, C. A. M., van Schooten, F. J., Murk, A. J. 2006. Risk assessments of metals and organic pollutants from herbivorous and carnivorous small mammal food chains in a polluted flood plain (Biesbosch, The Netherlands). Environmental Pollution, 144, 581–595.

Hernández-Soriano, M. C., Jimenez-Lopez, J. C. 2012. Effects of soil water content and organic matter addition on the speciation and bioavailability of heavy metals. Science of the Total Environment, 423, 55–61.

Hutton, M., de Meeus, C. 2001. Analysis and conclusions from member States' Assessment of the risk to health and the environment from cadmium fertilizers. European Comission-Enterprise DG, Brussels, Belgium, 134 pp.

Iyaka, Y. A. 2011. Nickel in soils: A review of its distribution and impacts. Scientific Research and Essays, 6, 6774–6777.

Jabeen, R., Ahmad, A., Iqbal, M. 2009. Phytoremediation of heavy metals: physiological and molecular mechanisms. Botanical Review, 75, 339–364.

JECFA (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives), 1989. Evaluation of certain food additives and contaminants (Thirty-third report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives). WHO Technical Report Series, No. 776, 1989.

JECFA (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives), 2007. Evaluation of certain food additives and contaminants (Sixty-seventh report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives). WHO Technical Report Series, No. 940, 2007.

JECFA (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives), 2011a. Evaluation of certain food additives and contaminants (Seventy-third report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives). WHO Technical Report Series, No. 960, 2011.

JECFA (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives), 2011b. Evaluation of certain contaminants in food (Seventy-second report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives). WHO Technical Report Series, No. 959, 2011.

Jeejeebhoy, K. N., Chu, R. C., Marliss, E. B., Green-berg, G. R., Bruce-Robertson, A. 1977. Chromium deficiency, glucose intolerance and neuropathy reversed by chromium supplementation, in a patient receiving long-term total parenteral nutrition. The American Journal of Clinical Nutrition, 30, pp. 531-538.

Jolly, Y. N., Islam, A., Akbar, S. 2013. Transfer of metals from soil to vegetables and possible health risk assessment. SpringerPlus, 2, 385.

Jones, K. C., Stratford, J. A., Waterhouse, K. S., Furlong, E. T. Giger, W., Hites, R. A., Schaffner, C., Johnston, A. E. 1988. Increases in the polynuclear aromatic hydrocarbon content of an agricultural soil over the last century. Environmental Science & Technology, 23, 95–101.

Kabata-Pendias A., Pendias H. 2001. Trace Elements in Soils and Plants, 3rd ed. CRC Press. Boca Raton, FL, 413 pp. DOI: 10.1007/978-94-011-7336-0_12.

Kabata-Pendias, A., Mukherjee, A. B. 2007. Trace elements from soil to human. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 550 pp.

Kabral, N. 2016. Sademete seire. Eesti Keskkonnauuringute Keskus OÜ. Tallinn. http://seire.keskkonnainfo.ee/attachments/article/3471/Sademete%20seire%202015%20aasta%20aruanne.pdf

Kader, M., Lamb, D. T., Mahbub, K. R., Megharaj, M., Naidu, R. 2016. Predicting plant uptake and toxicity of lead (Pb) in long-term contaminated soils from derived transfer functions. Environmental Science and Pollution Research, 23, 15460–15470. DOI: 10.1007/s11356-016-6696-z

Kalmet, R. 1979. Mikroelemendid Eesti maaviljeluses. Tallinn, 175 lk.

Khan, S., Cao, Q., Zheng, Y. M., Huang, Y. Z., Zhu, Y. G. 2008. Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China. Environmental Pollution, 152, 686–692.

Keller, A., Schulin, R. 2003. Modelling heavy metal and phosphorus balances for farming systems. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 66, 271–284.

Kong, X. B. 2014. China must protect high-quality arable land. Nature, 506,7. http://www.nature.com/news/china-must-protect-high-quality-arable-land-1.14646.

Kongshaug, G., Böckman, O. C., Kaarstad, O., Morka, H. 1992. Inputs of trace elements to soils and plants. In: J. Lag, ed., Chemical Climatology and Geomedical Problems. The Norwegian Academy of Science and Letters, Oslo, Norway, pp. 185–216.

Kot, A., Namiesnik, J. 2000. The role of speciation in analytical chemistry. Trends in Analytical Chemistry, 19, 69–79.

Kärblane H., Kevvai, L., Kanger J. 1998. Taimede Pb-, Cd- ja Hg-sisaldus. APS Toimetised 6, 55–58.

Kärblane, H., Kanger, J., Kevvai, L. 2000. Mõnede raskmetallid ja mikroelementide sisaldus Eesti põllumuldades ning -taimedes. Artiklite kogumik. Saku. 150 lk.

Kärblane, H., Kevvai, L., Kanger, J. 2001. Eesti automorfsete põllumuldade kaadmiumi-, elavhõbeda- ja pliisisalduse hinnang. APS Toimetised, 14, 118–121.

Liu, D., Jiang, W., Liu, C., Xin, C., Hou, W. 2000. Uptake and accumulation of lead by roots, hypocotyls, and shoots of Indian mustard [*Brassica juncea* (L)]. Bioresource Technology, 71, 273–277.

Loganathan, P. Vigneswaran, S. Kandasamy, J. Naidu. R. 2012. Cadmium sorption and desorption in soils: A review. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 42, 489-533.

Lundstedt, S., White, P. A., Lemieux, C. L., Lynes, K. D., Lambert, L. B., Oberg, L., Haglund, P., Tysklind, M. 2007. Sources, fate, and toxic hazards of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at PAH-contaminated sites. Ambio, 36, 6, 475–485.

Luo, X. S., Yu, S., Li, X. D. 2011. Distribution, availability, and sources of trace metals in different particle size fractions of urban soils in Hong Kong: Implications for assessing the risk to human health. Environmental Pollution, 159, 5, 1317-1326. DOI: 10.1016/j.envpol.2011.01.013

Ma, H. W., Hung, M. L., Chen, P. C. 2007. A systemic health risk assessment for the chromium cycle in Taiwan. Environment International, 33, 206–218.

Ma, Y., Hooda, P. S. 2010. Chromium, nickel and cobalt. In: P. S. Hooda, ed., Trace Elements in Soil. Wiley-Blackwell, New Jersey, 616 pp.

Meyer, S., Steinhart, H. 2001. Fate of PAHs and hetero-PAHs during biodegradation in a model soil/compost-system: Formation of extractable metabolites. Water Air and Soil Pollution, 132, 3-4, 215–231.

Ministry of the Environment, Finland, 2007. Government decree on the assessment of soil contamination and remediation needs, 214/2007, 6 pp.

Mordenti, A., Piva, G. 1997. Chromium in animal nutrition and possible effects on human health. In: S. Canali, F. Tittarelli, P. Sequi, eds., Chromium Environmental Issues. Franco-Angeli Editore, Bologna, pp. 131–151.

Moreno-Jiménez, E., Esteban, E. Peñalosa, J. M. 2012. The fate of arsenic in soil-plant systems. In: D. M. Whitacre, ed., Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 215, pp. 1–36.

Morgan, R. 2013. Soil, heavy metals, and human health. In: E. C. Brevik, L. C. Burgess, eds., Soils and human health. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 59–82.

Mullaseire 2015 aruanne. 2016. Riikliku keskkonnaseire programmi mullaseire 2015. aasta aruanne. Põllumajandusuuringute Keskus, Saku, 61 lk.

Nielsen, P. 2017. Chelation Therapy For Heavy Metals. In: R. Crichon, R. J. Ward, R. C. Hider, eds., Metal chelation in medicine. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, pp. 56–105.

Nziguheba, G., Smolders, E. 2008. Inputs of trace elements in agricultural soils via phosphate fertilizers in European contries. Science of the Total Environment, 390, 53–57.

Nõuded väetise koostisele väetise liikide kaupa (10.03.2005) RTL 2005, 33, 466. URL https://www.riigiteataja.ee/akt/865861

Nõuded väetise koostisele väetise liikide kaupa (17.11.2014) RT I, 21.11.2014, 14. URL https://www.riigiteataja.ee/akt/121112014014

Ohtlike ainete sisalduse piirväärtused pinnases (11.08.2010) RT I 2010, 57, 373. URL https://www.riigiteataja.ee/akt/13348997

Oorts, K., Ghesquiere, U., Swinnen, K., Smolders, E. 2006. Soil properties affecting the toxicity of $CuCl_2$ and $NiCl_2$ for soil microbial processes in freshly spiked soils. Environmental Toxicological Chemistry, 25, 3, 836–844.

Oorts, K., Schoeters, I. 2014. Use of monitoring data for risk assessment of metal in soil under the European REACH regulation. Chemistry of Europe´s Agricultural Soils. Part B. Geologischers Jahrbuch Reihe B, Band B 103.

Patra, M., Sharma, A. 2000. Mercury toxicity in plants. The Botanical Review, 66, 379–422.

Pauget, B., Gimbert, F., Scheifler, R., Coeurdassier, M., de Vaufleury, A. 2012. Soil parameters are key factors to predict metal bioavailability to snails based on chemical extractant data. Science of Total Environment, 431, 413–425.

Peralta-Videa, J. R., Lopez, M. L., Narayan, M., Saupe, G., Gardea-Torresday, J. 2009. The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants: implications for the food chain. The International Journal of Biochemistry & Cell Biology, 41, 1665–1677.

Petersell, V., Ressar, H., Carlsson, M., Mõttus, V., Enel, M., Mardla, A., Täht, K., 1997. Eesti mulla huumushorisondi geokeemiline atlas. Seletuskiri. Tallinn-Uppsala, 75 lk.

Petersell, V., Shtokalenko, M., Täht-Kok, K., Talpas, A. 2013. Kirde-Eesti tööstuspiirkonna pinnase (muldade) keskkonnaseisundi aruanne. OÜ Eesti Geoloogiakeskus, Tallinn, 111 lk.

Peterson, P. J., Girling, C. A., Benson L. M. 1981. Arsenic. In N. W. Lepp, ed., Effect of Heavy Metal Pollution on Plants, Vol. 1, Effects of trace metals on plant function. Applied Science Publisher, London, pp. 299–323.

Pinto, E., Aguiar, A. A. R. M., Ferreira I. M. P. L. V. O. 2014. Influence of soil chemistry and plant physiology in the phytoremediation of Cu, Mn, and Zn. Critical Reviews in Plant Sciences, 33, 351–373.

Päivöke, A. E. A. 2002. Soil lead alters phytase activity and mineral nutrient balance of *Pisum sativum*. Environmental and Experimental Botany, 48, 61–73.

Reimann, C., Flem, B., Fabian, K., Birke, M., Ladenberger, A., Négrel, P., Demetriades, A., Hoogewerff, J., The GEMAS Project Team. 2012. Lead and lead isotopes in agricultural soils of Europe - The continental perspective. Applied Geochemistry, 27, 532–542.

Reoveesette põllumajanduses, haljastuses ja rekultiveerimisel kasutamise nõuded (30.12.2002) RTL 2003, 5, 48; viimati muudetud 10.12.2015 nr 68. URL https://www.riigiteataja.ee/akt/119122015008

Rieuwerts, J. S., Thornton, I., Farago, M. E., Ashmore, M. R. 1998. Factors influencing metal bioavailability in soils: preliminary investigations for the development of a critical loads approach for metals. Chemical Speciation & Bioavailability, 10, 2, 61–75.

Roberts, T. L. 2014. Cadmium and phosphorous fertilizers: The issues and the science. Procedia Engineering, 83, 52–59.

Rooney, C. P., Zhao, F. J., McGrath, S. P. 2007. Phytotoxity of nickel in a range of European soils: Influence of soil properties, Ni solubility and speciation. Environmental Pollution, 145, 596–605.

Rozporzdzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawo¿eniu. DzU. 2008, Nr 119, poz 765.

Roy, M., McDonald, L. M. 2015. Metal uptake in plants and health risk assessment in metal contaminated smelter soil. Land Degradation and Development, 26, 785–792.

Sager, M. 2005. About Cr(VI) extraction from fertilizers and soils. Economic and Environmental Geology, 38, 6, 657-662.

Samantaray, S., Rout, G. R., Das, P. 1998. Role of chromium on plant growth and metabolism. Acta Physiologiae Plantarum, 20, 2, 201–212.

Sanderson, P., Naidu, R., Bolan, N., Bowman, M. 2011. Critical review on chemical stabilization of metal contaminants in shooting range soils. Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste, 16, 258–272.

Santoprete, G. 1997. Total chromium content in foodstuffs and evaluation of the average amount of chromium uptake. In: S. Canali, F. Tittarelli, P. Sequi, eds., Chromium Environmental Issues. Franco-Angeli Editore, Bologna, pp. 153–179.

Sauvé, S. 2006. Copper inhibition of soil organic matter decompostion in a seventy-year field exposure. Environmental Toxicology and Chemistry, 25, 3, 854–857.

Sauvé, S., Hendershot, W., Allen, H. H. 2000. Solid-solution partitioning of solution of metals in contaminated soils: dependence in pH, total metal burden, and organic matter. Environmental Science and Technology, 34, 1125–1131.

Saveyn, H., Eder, P. 2014. End-of-waste criteria for biodegradable waste subjected to biological treatment (compost & digestate): Technical proposals. JRC Scientific and Policy Reports. DOI:10.2791/6295.

SCF (Scientific Committee on Food), 2003a. Opinion on the Scientific Committee on Food on the Tolerable Upper Intake Level of trivalent chromium. SCF/CS/NUT/UPPLEV/67 Final, 18 pp.

SCF (Scientific Committee on Food), 2003b. Opinion of the Scientific Committee on Food on the Tolerable Upper Intake Level of copper. SCF/CS/NUT/UPPLEV/57 Final, 19 pp.

SCF (Scientific Committee on Food), 2003c. Opinion of the Scientific Committee on Food on on the Tolerable Upper Intake Level of Zinc. SCF/CS/NUT/UPPLEV/62 Final, 18 pp.

Schmutz, D., Bono, R. 2012. Interkantonale Marktkontrolle Dünger 2011 Teil Recyclingdünger (Kompost, Gärgut) im Kt. Basel-Landschaft, Qualitätskontrolle. CH-Liestal: Amt für Umweltschutz und Energie, Kanton. Basel-Landschaft, Basel, Switzerland, 27 pp.

Scragg, A. 2006. Environmental Biotechnology. 2nd ed. Oxford University Press, Oxford, UK, 456 pp.

Shanker, A. K., Cervantes, C., Loza-Tavera, H., Avudainayagam, S. 2005. Chromium toxicity in plants. Environment International, 31, 5, 739–753. DOI:10.1016/j.envint.2005.02.003

Shuttleworth, K. L., Cerniglia, C. E., 1995. Environmental aspects of PAH biodegradation. Applied Biochemistry and Biotechnology, 54, 291–302.

Skerfving, S., Bergdahl, I. A. 2007. Lead. In: G. F. Nordberg, B. A. Fowler, M. Nordberg, L. T. Friberg, eds., Handbook on the Toxicology of Metals, 3rd ed. Elsevier, pp. 599–643.

Smolders, E., Oorts, K., van Sprang, P., Schoeters, I., Janssen, C. R., McGrath S. P., McLaughlin, M. J. 2009. Toxicity of trace metals in soil as affected by soil type and aging after contamination: using calibrated bioavailability of models to set ecological soil standards. Environmental Toxicology and Chemistry, 28, 8, 1633–1642. DOI: 10.1897/08-592.1

Strawn, D. G., Sparks, D. L. 2000. Effects of soil organic matter on the kinetics and mechanisms of Pb (II) sorption and desorption in soil. Soil Science Society of America Journal, 64, 144–156.

Tavazzi, S., Locoro, G., Comero, S., Sobiecka, E., Loos, R., Gans, O., Ghiani, M., Umlauf, G., Suurkuusk, G., Paracchini, B., Cristache, C., Fissiaux, I., Riuz, A. A., Gawlik, B. M. 2012. Occurrence and levels of selected compounds in European sewage sludge samples, Results of a pan-European screening exercise FATE-SEES, EUR 25598 EN, 82 pp. DOI: 10.2788/67153

Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., Sutton, D. J. 2014. Heavy metals toxicity and the environment. In: A. Luch, ed., Molecular, Clinical and Environmental Toxicology, Experimentia Supplementum 101. Springer, 2012, 574 pp. DOI: 10.1007/978-3-7643-8340-4_6

Tokalioglu, S., Kartal, S., Gültekin, A. 2006. Investigation of heavy metal uptake by vegetables growing in contaminated soils using the modified BCR sequential extraction method. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 86, 6, 417–430.

Toth, T., Hermann, T., Da Silva, M. R., Montanarella, L. 2016. Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety. Environment International 88, 299–309.

Tóth, G., Jones, A., Montanarella, L. 2013. LUCAS Topsoil Survey — methodology, data and results. EUR 26102 EN. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 141 pp.

UNEP. 2013. Environmental Risks and Challenges of Anthropogenic Metals Flows and Cycles. Report 3. A Report of the Working Group on the Global Metal Flows to the International Resource Panel. pp. 231.

Uzu, G., Sobanska, S., Sarret, G., Unoz, M., Dumat, C., 2010. Foliar lead uptake by lettuce exposed to atmospheric fallouts. Environmental Science and Technology, 44, 1036–1042.

Vincent, J. B. 2004. Recent advances in the nutritional biochemistry of trivalent chromium. Proceedings of the Nutrition Society, 63, 1, 2004, pp. 41–47. DOI:10.1079/PNS2003315

Väetiseseadus (11.06.2003) RT I 2003, 51, 352; viimati muudetud 31.05.2017. URL https://www.riigiteataja.ee/akt/116062017041

Weinberg Group Inc. 2001. Scientific basis for risk-based acceptable concentrations of metals in fertilisers and their applicability as standards. Washington, DC. https://www.aapfco.org/pdf/rbc_white.pdf

WHO EHC 240. 2009. Principles and methods for the risk assessment of chemicals in food. Environmental health criteria; 240. WHO Press, Geneva, 752 pp.

WHO FAS 63. 2010. Safety evaluation of certain contaminants in food / prepared by the Seventy-second meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). WHO, Geneva, 791 pp.

WHO, Regional Office for Europe. 2000. Inorganic Pollutants. In: Air Quality Guidelines for Europe, 2nd ed. WHO Regional Publications, European Series, No. 91, Copenaghen, pp. 123-135.

Wong, F., Harner, T., Liu, Q. T., Diamond, M. L. 2004. Using experimental and forest soils to investigate the uptake of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) along an urban-rural gradient. Environmental Pollution, 129, 387–398. DOI:10.1016/j.envpol.2003.12.006

Wuana, R. A., Okieimen, F. E. 2011. Heavy metals in contaminated soils: A review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. ISRN Ecology, Article ID 402647. DOI: 10.5402/2011/402647

Wyszkowska, J., Borowik, A., Kucharski, M., Kucharski, J. 2013. Effect of cadmium, copper and zinc on plants, soil microorganisms and soil enzymes. Journal of Elementology, 4, 769–796. DOI: 10.5601/jelem.2013.18.4.455

Yadav, D. V., Jain, R., Rai, R. K. 2010. Impact of heavy metals on sugarcane. In: I. Sherameti, A. Varma eds., Soil Heavy Metals. Soil Biology. Vol 19. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 496.

Yusà, V., Pardo, O. 2015. Human risk assessment and regulatory framework for minerals in food. In: M. de la Guardia, S. Garrigues, eds., Handbook of Mineral Elements in Food, First Edition. Wiley and Sons, pp. 69–108.

Zayed, A. M., Terry, N. 2003. Chromium in the environment: Factors affecting biological remediation. Plant and Soil, 249, 1, pp. 139–156. DOI:10.1023/A:1022504826342

LISA 1

Tabel 1. Raskmetallide terviseriski hindamiseks kasutatavad ohutuslävendid.

Element	Ohutuslävend		Viide
Cd	JECFA 73 (2010)	PTMI 25 µg/kg bw	JECFA 2011a
	EFSA 2009	TWI 2,5 µg/kg bw	EFSA 2009a
Cr (III)	EFSA 2014	TDI 0,3 mg/kg bw	EFSA 2014
Cr	SCF 2003	UL pole määratletud	SCF 2003a
AnHg	JECFA 72 (2010)	PTWI 4 µg/kg bw	JECFA 2011b
	EFSA 2012	TWI 4 µg/kg bw	EFSA 2012b
MeHg	JECFA 67 (2006)	PTWI 1,6 µg/kg bw	JECFA 2007
	EFSA 2012	TWI 1,3 µg/kg bw	EFSA 2012b
Ni	EFSA 2015	TDI 2,8 µg/kg bw	EFSA 2015b
Sn	JECFA 33 (1988)	PTWI 14 µg/kg bw	JECFA 1989
Cu	SCF 2003	UL 5,0 mg päevas	SCF 2003b
Zn	SCF 2003	UL 25 mg päevas	SCF 2003c
As	JECFA 72 (2010) EFSA 2009	Potentsiaalset ohtu inimese tervisele on hinnatud MOE alusel	JECFA 2011b EFSA 2009b
Pb	JECFA 73 (2010) EFSA 2010	Potentsiaalset ohtu inimese tervisele on hinnatud MOE alusel	JECFA 2011a EFSA 2010a

PTMI – *provisional tolerable monthly Intake* – ajutine lubatav (talutav) kogus kuus – kasutatakse toidu saasteainete korral, millel on kumulatiivsed omadused ning pikk poolestusaeg organismis. Väärtus väljendab aine lubatavat (talutavat) kogust kuus, mida saadakse vältimatult toiduga. PTMI väärtusi hinnatakse pidevalt üle.

PTWI – *provisional tolerable weekly intake* – ajutine lubatav (talutav) nädalane kogus – kasutatakse toidu saasteainete korral, millel on kumulatiivsed omadused. Väärtus väljendab aine lubatavat (talutavat) nädalast kogust, mida saadakse vältimatult toiduga. PTWI väärtusi hinnatakse pidevalt üle.

TDI – *tolerable daily intake* – lubatav (talutav) ööpäevane kogus – mittetoitainelise aine hinnanguline kogus toidus või joogivees, mida kasutatakse toidu saasteainete korral (v.a pestitsiidide jäägid, veterinaarravimite jäägid) ja mida võib tarbida igapäevaselt kogu eluea vältel, ilma et see kahjustaks organismi; väljendatakse kehamassi kilogrammi kohta.

TWI – *tolerable weekly intake* – lubatav (talutav) nädalane kogus – mittetoitainelise aine hinnanguline kogus toidus või joogivees, mida kasutatakse toidu saasteainete korral (v.a pestitsiidide jäägid, veterinaarravimite jäägid) ja mida võib tarbida iganädalaselt kogu eluea vältel, ilma et see kahjustaks organismi; väljendatakse kehamassi kilogrammi kohta.

UL – *upper level* – tarbimise ülempiir – toitaine maksimaalne ööpäevane tarbimiskogus kõikidest allikatest kokku, mille puhul ka pikaajaline tarbimine on veel inimorganismile ohutu.