

TALLINNA ÜLIKOOL
Loodus-ja terviseteaduste instituut
Molekulaarne biokeemia ja ökoloogia õppekava

Kadri-Liis Kaljuvee

Raskmetallide sisaldus Tallinna sammaldes

Magistritöö

Juhendajad: *PhD* Elle Rajandu

MSc Iti-Kärt Lehtmets

Tallinn 2021

Autori kinnitus

Mina, Kadri-Liis Kaljuvee, kinnitan, et olen lõputöö teinud iseseisvalt ning seda ei ole keegi teine varem kaitsmiseks esitanud. Kõigi teiste autorite uurimistööde ja mujalt pärinevate andmete kasutamisel on allikale viidatud.

Annan Tallinna Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) oma lõputööd säilitada üldsusele kättesaadavaks teha Tallinna Ülikooli Akadeemilise Raamatukogu digihoidlas. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Töö autor: _____

Kuupäev, allkiri

Kaitsmisele lubatud

Juhendaja: _____

Kuupäev

nimi

allkiri

Juhendaja: _____

Kuupäev

nimi

allkiri

Õppekava kuraator: _____

Kuupäev

nimi

allkiri

Magistritöö on koostatud osana TLÜ LTI õppetööst. Selle hindamine positiivse hindegaga ei tähenda, et LTI vastutab töös kasutatud meetodite, saadud tulemuste ja tehtud järelduste eest.

LÜHIKOKKUVÕTE

Raskmetallide sisaldus Tallinna sammaldes. Kadri-Liis Kaljuvee

Samblad on head keskkonnaindikaatorid ja sammalde raskmetallide kontsentratsioon on väga tihedalt seotud keskkonna saastatusega. Õhusaaste on linnades tõsiseks probleemiks ning peente osakeste koostises olevad raskmetallid põhjustavad inimestele mitmeid terviseprobleeme. Eestis viiakse läbi sammalde raskmetallide sisalduse uuringuid kasutades harilikku palusammalt ja harilikku laanikut. Need liigid ei kasva suure saastekoormusega aladel. Antud töös prooviti leida sobivat liiki, mis kasvaks ka saastatud piirkondades ja mida saaks bioindikatsiooniks kasutada. Selleks otsiti varasemate andmete alusel kohti, kus kasvaks samaaegselt erinevaid samblaliike ja kus saastatuse tase oleks märgatavalt erinev.

Töös koguti andmeid Pb, Cu, Cd, Fe ja Hg sisalduse kohta sammaldes. Raskmetallide akumulatsioonivõime järgi võib antud töö tulemuste põhjal liigid järjestada järgnevalt (alates suuremast): harilik punaharjak, harilik karvkeerik, pk lühikupar, niidukäharik. Bioindikatsiooniks sobivaks liigiks osutus antud töö põhjal harilik karvkeerik, mida on suhteliselt lihtne ära tunda ja see on laialt levinud nii saastatud kui vähem saastatud aladel Tallinnas. Töös leiti, et Fe ja Cu sisaldus oli harilikus karvkeerikus ja lühikupras magistraalteede kõrval olevatel aladel statistiliselt oluliselt kõrgem kui teedest kaugemal asuvatel aladel.

Modelleeritud peenosakeste (PM₁₀) ja lämmastikoksiidide (NO_x) suurema sisalduse korral olid suuremad ka Fe ja Cu sisaldused sammaldes ja Hg mullas. Fe, Cu ja Cd vahel oli antud töös saadud andmete põhjal näha positiivset seost. Kuna samblast mõõdetud Fe ja Cu näitasid paremaid seoseid keskkonnasaaste näitajatega kui Cd ja Pb, siis võib antud töö põhjal soovitada edasistes uuringutes kasutada keskkonnasaaste tuvastamiseks just rauda ja vaske.

Kuna raskmetallide otsemõõtmisi tehakse pisteliselt Tallinnas vaid Õismäe püsiseirejaamas ja lühikestel perioodidel mõnes liikuvseirejaamas ja sammaldest mõõdetud andmeid pole paljudest piirkondadest, siis töö andis olulist täiendavat infot Tallinna keskkonnasaaste kohta erinevates piirkondades.

Märksõnad: sammal, raskmetallid, keskkonnasaaste, karvkeerik, Tallinn, bioindikatsioon

SISUKORD

LÜHIKOKKUVÕTE	3
SISUKORD	4
SISSEJUHATUS	6
1 TEOREETILINE ÜLEVAADE	8
1.1 Sammalde ülevaade	8
1.2 Raskmetallid	8
1.3 Raskmetallide mõju sammaldele	10
1.4 Raskmetallide mõju inimesele	14
1.5 Sammalde raskmetallide sisalduse uuringud	17
1.5.1 Euroopa	17
1.5.2 Eesti	18
1.6 Uuritavad liigid	20
1.6.1 Harilik punaharjak (<i>Ceratodon purpureus</i>)	20
1.6.2 Harilik karvkeerik (<i>Syntrichia ruralis</i>)	21
1.6.3 Liigid perekonnast lühikupar (<i>Brachythecium</i>)	21
1.6.4 Niidukäharik (<i>Rhytidiadelphus squarrosus</i>)	22
2 MATERJAL JA METOODIKA	23
2.1 Urimisalad	23
2.1.1 Alade valimine	23
2.1.2 Välitööd	24
2.2 Raskmetallide kontsentratsioonide mõõtmine	25
2.3 Mõõtmised mullast	27
2.4 Andmeanalüüs	27
3 TULEMUSED JA ARUTELU	29
3.1 Samblaliigid Tallinnas	29
3.2 Raskmetallid erinevates samblaliikides	31

3.3	Suure liiklussaastega ja teedest kaugemal asuvate alade ja liikide võrdlus	36
3.4	Hg samblast ja mullast, muldade pH	41
3.5	Raskmetallide korrelatsioon	42
	SUMMARY	52
	KASUTATUD KIRJANDUS	54
	LISAD	61

SISSEJUHATUS

Õhusaaste on linnades tõsiseks probleemiks ning peente osakeste koostises olevad raskmetallid põhjustavad inimestele mitmeid terviseprobleeme. Raskmetallide kontsentratsiooni uurimiseks on mitmeid võimalusi, Tallinnas teostatakse keskkonnasaaste mõõtmisi kolmes püsiseirejaamas (neist ühes pisteliselt raskmetallide mõõtmisi), kuid üldiselt on bioindikatsioon võrreldes teiste meetoditega suhteliselt lihtne ja odav ning võimaldab mõõtmisi teostada paljudes punktides. Seega aitab bioindikatsioon täiendada infot õhusaaste kohta erinevates piirkondades.

Eestis viiakse rahvusvahelise programmi raames läbi tsüklilisi sammalde raskmetallide sisalduse uuringuid kasutades harilikku palusammalt (*Pleurozium schreberi*) ja harilikku laanikut (*Hylocomium splendens*). Kuna nende liikide saastetaluvus on suhteliselt madal, siis saab proove koguda vaid linna äärsetelt puhtama õhuga, teedest kaugemal paiknevate aladelt ning see ei anna täielikku pilti tegelikust saasteolukorrast.

Raskmetallide atmosfääri sattumisel on mitmeid allikaid, kuid linnades on põhiliseks allikaks liiklus. Põhiliselt liiklusest pärinevad raskmetallid on Zn, Pb ja Cu (Trepmer, et al. 2004). Ka Tallinnas on põhiliseks saasteallikaks liiklus (Pindus, et al. 2016) ning seetõttu keskendub antud töö raskmetallide kontsentratsioonide uurimisele just nendes samblaliikides, mis kasvavad tiheda liiklusega teedele väga lähedal.

Uuringus kasutatud samblaliikideks olid: harilik punaharjak (*Ceratodon purpureus* (Hedw.)), harilik karvkeerik (*Syntrichia ruralis* (Hedw.)), lame oravulmik (*Sciuro-hypnum curtum* (Lindb.)) ja niidukäharik (*Rhytidiadelphus squarrosus* (Hedw.)). Uuriti inimese tervisele kõige ohtlikumaid raskmetalle (Cd, Pb, Cu, Hg) ja võrdluseks mõõdeti ka mõne teise metalli (Ni, Fe) sisaldust sammaldes, mille mõju inimesele ei ole nii ohtlik, kuid mis pärsivad sammalde kasvu ja vähendavad nende klorofüllis sisaldust (Fatoba & Udoh, 2008; Kaur, et al. 2010). Käesolev töö on üks osa suuremast projektist, kus mõõdeti ka klorofüllis sisaldust ja morfoloogilisi tunnuseid samades proovipunktides.

Töö eesmärgid:

- Teha kindlaks, kas on võimalik leida sellist samblaliiki, mis on Tallinnas levinud ja kasvab nii väga saastatud kui ka vähem saastatud piirkondades ja hinnata, milline samblaliik Tallinnas on kõige sobivam bioindikatsiooniks.

- Võrrelda erineva raskemetallide tolerantsusega samblaliikide raskemetallide sisaldusi erineva saastekoormusega keskkondades
- Teha kindlaks, kas ühe raskemetalli suurem kontsentratsioon annab aluse oletada, et ka teiste raskemetallide kontsentratsioon antud piirkonnas võib olla kõrgem
- Täiendada infot keskkonnasaastest Tallinnas

Töö hüpoteesid:

- Tiheda liiklusega teede ääres kasvavate sammalde raskemetallide sisaldus on oluliselt suurem, kui teedest kaugemal kasvavatel sammaldel
- Ühe raskemetalli kõrgem kontsentratsioon annab aluse oletada, et ka teiste raskemetallide kontsentratsioon antud piirkonnas on kõrgem

1 TEOREETILINE ÜLEVAADE

1.1 Sammalde ülevaade

Samblad on taimed, millel puuduvad juured ja juhtsooned. Juurte puudumise tõttu imavad samblad vett ja toitaineid kogu keha pinnaga. Samblad on võimelised kasvama paljudel substraatidel ning erinevates kliimatingimustes. Nad on madalakasvulised, mitmeaastased taimed ja kasvavad peaaegu alati kolooniatena, mis moodustavad looduses erinevaid struktuure. (Stanicovic, et al. 2018; Crandall-Stotler & Bartholomew-Began, 2007) Sammaldel on substraadile kinnitumiseks risoidid. Risoidid ei asenda juuri ning pole peamised vee ja toitaine imajad. Samblad kasvavad aeglaselt ja elutsükli jooksul toimub minimaalselt morfoloogilisi muutusi. (Poikolainen, 2004)

Sammaltaimed jagunevad kolme hõimkonda, suurim neist on lehtsammalde hõimkond *Bryophyta*, teised hõimkonnad on helviksamblad *Marchantiophyta* ja kõdersamblad *Anthocerotophyta*. Kõige rohkem liike kuulub lehtsammalde hõimkonda. (Crandall-Stotler & Bartholomew-Began, 2007)

Eestis on 2016 aasta seisuga 598 liiki sammaltaimi. (Vellak, et al. 2017)

Sammaltaime elutsüklil algab kui haploidsed eosed vabanevad sporofüüdi kapslist ja hakkavad idanema. Ühest protoneemast areneb tavaliselt palju võsusi, seega võib samblavaip olla tekkinud ühest spoorist. Sammaltaimede elutsükli domineerib gametofüütne faas. See tähendab, et valdava osa elust on sammaltaimede genoom haploidne. Nii sammalde gametofüüdid kui ka sporofüüdid omavad suurt morfoloogilist ja anatoomilist mitmekesisust. (Crandall-Stotler & Bartholomew-Began, 2007).

Samblad jagunevad vastavalt eoste paiknemisele akrokarpideks ja pleurokarpideks ehk teisisõnu tippkupralisteks ja külgekupralisteks. Enamus samblaid on tippkupralised. Karvkeerik ja punaharjak on tippkupralised ning niidukäharik ja lühikuprad on külgekupralised samblad. (Leis, 2012)

1.2 Raskmetallid

Raskmetallide rühm sisaldab väga erinevate bioloogiliste ja keemiliste omadustega üle 5 g/cm³ tihedusega elemente. Terminit raskmetallid on palju kritiseeritud ja sellel pole kindlat kõigi valdkondade poolt aktsepteeritud definitsiooni. (Poikolainen, 2004) Siiski on termin raskmetallid siiani kasutusele jäänud. Cd, Cu, Ni, Pb, Fe ja Hg kuuluvad raskmetallide

rühma. Kuigi paljudel raskmetallidel on oluline roll mikroelementidena (uuritavatest Fe, Cu ja Ni), omavad nad suures koguses toksilist mõju ja loetakse seega keskkonnasaastajate hulka. Atmosfääri jõuavad raskmetallid tahke kütuse põletamisel, sõidukite heitgaasidest ja tööstuslike protsesside käigus. Atmosfääri kaudu edasi kandumine mängib raskmetallide ökosüsteemidesse sadestumisel väga olulist rolli ning võimaldab saasteosakestel kanduda allikast küllaltki kaugemale. (Connan, et al. 2013) Tiheda liiklusega aladel võivad raskmetallid moodustada kuni 19% PM₁₀ massist. (Pindus & Orru, 2016) Aeglase lagunemise tõttu kogunevad need pinnases ja veekeskkonnas ning jõuavad erinevaid teid pidi ka inimese kehasse. (Zahra & Kalim 2017; Liiv & Kösta, 2017; Vinay, et al. 2007; Tchounwou, et al. 2012; Stanicovic, et al. 2018)

Cd leidub maakoores ligikaudu 0,1 µg/g. Kõige suurem hulk Cd on akumulunud settekiivimitesse (15 µg/g). Cd leidub ka mitmetes toiduainetes ning nende tarbimine võib tõsta Cd kontsentratsiooni organismis. (Tchounwou, et al. 2012)

Pb leidub väikeses koguses maakoores. Pb sisaldus atmosfääris on vähenenud tänu plii kütuste keelamisele ja Pb sisalduse vähendamisele metallpakendites ja värvides. (Tchounwou, et al. 2012)

Cu esineb keskkonnas nii looduslikult kui inimtegevuse tulemusena. Cu looduslikud allikad on näiteks taimede lagunemine ja metsatulekahjud. Cu kasutatakse laialdaselt tööstuses. Cu satub õhku peamiselt fosiilkütuste põletamise käigus ning enamuse sellest satub vihmaveega pinnasesse. Lisaks satub vaske keskkonda metallitootmisel, puidu tootmisel ja fosfaatväetiste tootmisel. Sageli leidub rohkem vaske kaevanduste, tehaste ja jäätmejaamade läheduses. (Lenntech, 1998) Cu on üks liiklussaaste oluline komponent (Tremper, et al. 2004). Cu eraldub atmosfääri piduriklotside kulumisel ja Świetlik, et al. (2013) uuringus samuti leiti, et piirkondades, kus sõidukid pidurdavad (valgusfooride läheduses) on kõrgem Cu tase.

Hg leidub looduses kolme vormina (elemendina, anorgaanilisena ja orgaanilisena), Erinevad vormid omavad erinevat toksilisust. Hg kasutatakse elektirööstuses, hambaravis ja teistes tööstustes. Hg leidub ka kalades. Tänapäeval jõuab Hg organismi eelkõige tarbides kala ja mereande ning samuti hammaste täidiste kaudu. (Tchounwou, et al. 2012) Hg on uuringute seisukohalt keeruline metall, sest see on atmosfääris gaasilises olekus ning võib õhumassidega kanduda tuhandete kilomeetrite kaugusele allikast ja püsida atmosfääris aastaid.

Fe peetakse üheks levinuimaks elemendiks universumis. Seda sisaldub suures koguses maakoores. Enamik rauast on oksiididena ja moodustab mineraale. Raud on vajalik peaaegu kõigile elusorganismidele. (Lenntech, 1998) On leitud, et suurema liiklussaastega piirkondades suureneb Fe sisaldus, mida on seostatud korrelatsiooni tõttu vasega samuti pidurite kulumisega (Świetlik, et al. 2013)

Ni satub loodusesse metallurgiatööstusest ning samuti nikkel-kaadmium akudest. Ni leidub maakoores oksiidide ja sulfiidide koostises ning seda satub atmosfääri vulkaanipursete tagajärjel. (Das, et al. 2008)

1.3 Raskmetallide mõju sammaldele

Termin bioindikaator/biomonitor tähistab organismi või selle osa, millel avalduvad saaste kontsentratsiooni muutudes kindlaks tehtavad muutused. Organisme saab jagada reaktsiooni indikaatoriteks, mis on keskkonnasaaste suhtes tundlikud ja millega toimuvaid muutusi uuritakse ning akumulatsiooni indikaatorid, mida kasutatakse saasteainete koguse määramiseks mingites piirkondades. Head akumulatsiooni indikaatorid akumulatsioonid saasteaineid keskkonnast erinevate keskkonnatingimuste juures ühtlaselt ja vastavalt saasteainete kontsentratsioonile keskkonnas ning neid on kerge analüüsida. Samuti on head akumulatsiooni indikaatorid võimalikult laialdaselt levinud ja neid on võimalik samast piirkonnast koguda mitmetel aastatel. Uurides keskkonnasaastet tuleks kasutada standardiseeritud proovide võtmise ja analüüsimise meetodeid ja kindlaks määrata tausta andmed. Samblaid ja samblike peetakse parimateks bioindikaatoriteks õhusaaste uurimisel. (Poikolainen, 2004) Samblaproovide võtmine on kiire ja lihtne ning seetõttu on proove võimalik võtta paljudest erinevatest punktidest. Lisaväärtuse annab sammalde analüüsimisel võimalus suhteliselt täpselt kindlaks määrata õhusaaste allikaid. (Berg, 1997)

Bioindikaatorid annavad infot nii saasteainete koguse, kui ka nende mõju kohta bioindikaatorite esinemisele ja seisundile (Poikolainen, 2004). Seega võimaldavad samblad keskkonna saastatust indikeerida mitut moodi. Samblad, mis on õhusaaste suhtes tundlikud, ei kasva saastatud piirkondades seega on vastavalt piirkonnas kasvavatele liikidele võimalik määrata piirkonna saastatuse taset. Teiseks mooduseks on sammaldes akumulatsioonid saasteainete kontsentratsiooni mõõtmine. Samblad imavad raskmetalle kogu keha pinnaga nii õhust kui pinnasest, milles kasvavad. (Govindaparyi, et al. 2010; Shakya, et al. 2008)

Raskmetallide kontsentratsioonide uurimiseks on head tihedalt kasvavad samblad, kuna kontsentratsioon võib allikast kaugenedes olla oluliselt madalam. Kontsentratsiooni puhul on oluliseks ka keskkond ja liik. Enim taluvad raskmetalle kivipindadel kasvavad samblad. Üldiselt tuleneb suurem tolerantsus kiiremast kasvust ja paremast reproduktsioonivõimest. (Govindaparyi, et al. 2010)

Samblad imavad raskmetalle keskkonnast suhteliselt suurtes kogustes, kuna neil puudub rakukest ning neil on võrreldes kõrgemate taimedega suurem pindala/ruumala suhe. (Stanicovic, et al. 2018) Samblad on raskmetallide ja ka mõnede radioaktiivsete isotoopide akumul eerijad. Raskmetallide akumul eerimisvõime sõltub lehe pindalast ja parenhüümirakkude arvust. Enamus raskmetalli kogusest hoiustatakse ekstratsellulaarses keskkonnas. Mõnedel sammaldel avalduvad nähtavad kahjustused juba väga madala saasteaine kontsentratsiooni korral. Raskmetallide akumul eerumine sammaldes põhjustab morfoloogilisi ja geneetilisi muutusi ning võib viia taime surmani. Osa liike absorbeerivad ja säilitavad suurtes kontsentratsioonides saasteaineid ning võivad akumul eerida raskmetalle ka peale surma. (Kaur, et al. 2010; Fatoba & Udoh, 2008; Vinay, et al. 2007; Govindaparyi, et al. 2010)

Raskmetallide mõõtmine sammalde erinevates segmentides annab tänu sammalde aeglasele kasvule võimaluse hinnata samal ajahetkel lisaks hetkelisele olukorrale ka pikemaajalist muutust. Kuigi enamus sammalde poolt akumul eeritavaid raskmetalle pärinevad atmosfäärist, on eelkõige just vihmaperioodidel ja lume sulamise ajal sammalde raskmetallide sisaldus mullas sisalduvate lahustunud raskmetallide sammaldesse sattumise tõttu suurem. (Stanicovic, et al. 2018; Berg, 1998)

Sammaldest mõõdetud raskmetallide kontsentratsioonid on relatiivsed ning ei anna raskmetallide tegeliku koguse kohta empiirilisi teadmisi. Raskmetallide kontsentratsioon sammaldes kujutab sammalde vahetus läheduses olevat olukorda, olenemata raskmetallide päritolust, seega ei saa selle põhjal teha järeldusi nende antropogeense päritolu kohta. Pb, Cd ja Cu puhul on sammaldest mõõdetud kontsentratsioon ja märgladesumise kontsentratsioon hästi korreleeritud, samuti mõnedel juhtudel Fe puhul. Ni puhul pole need omavahel hästi korreleeritud. Sõltumata halvast korrelatsioonist, saab andmeid kasutada kohalikul tasandil läbi viidavateks uuringuteks. Arvatakse, et raskmetallide kauglevi hinnatakse uuringutes üle ning kohalik looduslik ja antropogeenne päritolu jääb liialt tagaplaanile. (Poikolainen, 2004)

Atmosfääri tegeliku raskmetallide sisalduse teada saamiseks kasutatakse erinevaid meetodeid. Näiteks võetakse proovid sammalde ülemistest kasvusegmentidest, arvestades aastase biomassi juurdekasvuga. Kvantitatiivsem meetodi on sammaldest saadud andmete kalibreerimine atmosfääri uurimisel saadud andmetega kasutades lineaarse regressiooni meetodit. Saadud regressiooni valemit kasutatakse sammalde analüüsimisel saadud tulemuste teisendamiseks absoluutseteks atmosfääri raskmetallide sisaldusteks. (Berg, 1998)

Tulemuste vaatlemisel tuleb arvestada, et raskmetallide saaste ei tulene ainult atmosfääris olevast kontsentratsioonist. (Berg & Steinnes, 1997) Mõnede raskmetallide kontsentratsioonid sõltuvad pinnasest, kus samblad kasvavad. On leitud, et mullas olevad mineraalosakesed mõjutavad mõnede elementide sisaldust, näiteks Fe puhul (Poikolainen, 2004). Rääkides pinnasest ei saa mainimata jätta, et näiteks Tallinnas on paljude elementide sisaldus huumushorisondis mitmekordselt kõrgem kui sisaldus lähtekivimis. Selline erinevus leidub eelkõige kergesti lenduvate ja inimtegevuse tõttu atmosfääri sattuvate elementide puhul (nt Cd, Hg, Cu ja Pb). (Petersell, et al. 2015)

Raskmetallide toksilisus on varieeruv ning toksilisuse tase on proportsioonis nende kontsentratsioonidega. Erinevad raskmetallid põhjustavad erinevaid muutusi. Samblad taluvad enam Zn, Cu ja Fe kui Hg, Cd ja Ni. Zn on oluliseks elemendiks nii kõrgematele taimedele kui ka sammaldele, kuna see on oluliseks klorofüllü komponendiks ja mõjutab seega fotosünteesi efektiivsust. On näidatud, et samblad taluvad oluliselt suuremaid raskmetallide kontsentratsioone kui soontaimed, kuid isegi väikeses koguses võivad mõned raskmetallid pärssida sammalde kasvu (Pb, Cd, Co, Ni, Fe ja Hg). Täpsem korrelatsioon sammaldes oleva raskmetallide kontsentratsiooni ja õhus oleva raskmetallide kontsentratsiooni vahel on leitud Pb, Cd, Co ja Cu puhul. (Kaur, et al. 2010; Fatoba & Udoh, 2008; Poikolainen, 2004)

Samblaliikide raskmetallide taluvused on varieeruvad. Raskmetallide akumulatsioon on erinev – Ni ja Pb puhul kõrgem, Cu ja Cr puhul madalam. Mõned samblaliigid suudavad raskmetalle akumulatsioonil küll ilma nähtavate kahjustusteta, kuid nende füsioloogia võib siiski olla häiritud. Akumulatsiooni efektiivsus sõltub vabade katioonivahetuskohtade olemasolust, need võivad olla hõivatud meresoolade või näiteks happeliste sademetega. (Kaur, et al. 2010; Aydoğane, et al. 2017; Poikolainen, 2004)

Kuivkaal on üks tavalisemaid parameetreid raskmetallide toksilisuse hindamiseks taimekasvule. Ni, Pb ja Cr põhjustavad kuivkaalu suurenemist, Cu vähenemist. (Aydoğane, et al. 2017)

Mõjutades sammalde füsioloogiat, inhibeerivad raskmetallid sammalde kasvu. Põhilisemad kahjustuste sümptomid on plasmolüüs ja klorofüllil lagunemine. Pb, Ni ja Cr koguse väikene kasv põhjustab oluliselt suuremat akumulatsioonist ning see põhjustab klorofüllil ja karotenoidide sisalduse muutusi. Kõige kiirema ja seega kõige toksilisema toimega on Va, klorofüllil sisalduse vähenemist põhjustavad ka Cd ja Fe. Hg on toksiline juba madalatel kontsentratsioonidel, kuna inhibeerib fotosünteesi, vähendab klorofüllil sisaldust ja põhjustab rakusisese kaaliumi kadu. Cu indutseeritud klorofüll a/b suhte vähenemine näitab metalli toksilisust sammaldele. Fotosünteesi inhibeerimist põhjustavad rakkudesse jõudnud raskmetallid. Klorofüllil sisalduse muutus sõltub samblaliigist. (Aydoğane, et al. 2017; Govindaparyi, et al. 2010)

Raskmetallid inhibeerivad sammalde reproduktiivsust ja gametofüütide arengut. Sammalde edukuse põhjuseks peetakse vegetatiivse paljunemise kasutamist alternatiivse strateegiana, sugulise paljunemise inhibeerituse korral saastatud piirkondades. (Stanicovic, et al. 2018)

Nii Cu kui Cr suurendavad H_2O_2 sisaldust samblas. Ka Ni põhjustab H_2O_2 akumulatsiooni, kuid membraani kahjustused tulenevad Cu-st. H_2O_2 on peamiseks oksüdatiivse stressi näitajaks seega võib öelda, et raskmetallid põhjustavad sammaldes oksüdatiivset stressi. See viib lipiidide, valkude ja nukleiinhapete kahjustusteni. Raskmetallide poolt põhjustatud oksüdatiivse stressi ulatus sõltub sambla liigist ja raskmetallist. (Aydoğane, et al. 2017) Samuti indutseerivad raskmetallid O_2 ja OH⁻ radikaalide moodustumist. (Stanicovic, et al. 2018)

Taimedel on arenenud antioksidante kaitsemehhanism, kuid indutseeritud antioksidandid pole piisavad, et kaitsta rakke raskmetallide fütotoksiliste omaduste eest. Ni, Pb ja Cr toksilist toimet vähendab raskmetallide rakkudesse pääsemise pärssimine ning antioksidantse kaitse stimuleerimine. (Aydoğane, et al. 2017)

On uuritud, millise kindla raskmetalli koguse juures sammalde kasv täielikult peatub. Hg on kõige toksilisem, inhibeerides kasvu juba 0.05-0.1 µg/g juures. Toksilisus võib tuleneda fotosünteesi inhibeerimisest ja ajutiselt stimuleeritud hingamisest, mille tulemuseks on klorofüllil lagunemine ja intratsellulaarse K kaotuse indutseerimine. Samblad on Hg suhtes

tundlikumad, kui kõrgemad taimed. Samuti on juba väikestes kogustes toksilised Co (0.1-0.14 ppm), Cd (3.0-7.0 ppm) ning Ni (4.5-8.0 ppm). Fe, Cu ja Zn puhul taluvad samblad kõrgemaid kontsentratsioone (Cu 70-90 ppm, Fe 70-90 ppm ja Zn 300-850 ppm). Zn suurem taluvus võib tuleneda aeglasemast kogunemisest tsütoplasmasse. (Kaur, et al. 2010)

Kuna samblad on varjutaimed, siis on nende klorofüll a/b suhe madalam, kui kõrgematel taimedel. (Devi, et al. 2015) Klorofüll molekuliid on põhiline piirkond, mida raskmetallide akumulatsioon kahjustab. Kuna raskmetallid võivad muuta klorofüll a klorofüll b-ks, on raskmetallidega saastumise märgiks sammalde puhul just klorofüll a sisalduse vähenemine. (Shakya, et al. 2008)

Uuringud on näidanud, et Cu akumulatsioon sammaldes vähendab klorofüll a, klorofüll b ja kogu klorofüll sisaldust. Zn ja Pb akumulatsioon puhul on vähenemine vähemärgatav, olulist erinevust on täheldatud vaid helviksammalde (*Marchantiophyta*) puhul. Veelgi suurem klorofüll sisalduse langus toimub nii lehtsammaldes (*Bryopsida*) kui ka helviksammaldes Cu, Zn ja Pb koosinimisel. Klorofüll sisalduse vähenemist on täheldatud ka Cd, Ni ja Hg akumulatsioonil. (Shakya, et al. 2008)

Cu liigne sisaldus põhjustab oksüdatiivseid kahjustusi ja muudab rakumembraani omadusi ning inhibeerib seeläbi klorofüll tootvate ensüümide efektiivsust. Efektiivsuse vähenemine on tingitud Mg raskmetalli molekuliga asendumises klorofüll porfüriinitsükli ning blokeerivad sellega klorofüll sünteesi. (Shakya, et al. 2008)

1.4 Raskmetallide mõju inimesele

Õhu saastajateks nimetatakse kõiki inimtegevuse tagajärjel õhku sattunud keemilisi osakesi, mis võivad organisme kahjustada. Enamus saastest on saasteallikate läheduses, kuid osa saastest võib levida allikast väga kaugemale. Mõned ained, näiteks väävli- ja lämmastikuühendid on atmosfääris gaasilises olekus, teised ained nagu näiteks raskmetallid aga tahkete osakestena. (Poikolainen, 2004)

Rääkides raskmetallide saastest peame rääkima peentest osakestest (PM₁₀). Peente osakeste keemiline koostis sõltub paljudest erinevatest teguritest ja varieerub vastavalt väliste tegurite (aastaaeg, kliima, allikad) mõjule. PM₁₀ koosnevad peamiselt orgaanilistest ühenditest, siirdemetallidest (nt: raud, nikkel, kaadmium), ioonidest, reaktiivsetest gaasidest, CO₂, bioloogilise päritoluga materjalidest ja mineraalidest. (Valavanidis, et al. 2008)

Põhiline osa väikeste osakese saastest Põhja-Euroopas pärineb liiklusest ja küttest. Seetõttu on linnaplaneerimise oluliseks osaks liikluse reguleerimine nii, et saastekoormus inimeste elupaikade läheduses oleks võimalikult madal. (Orru, et al. 2008) Saastatud aladelt enim leitud raskmetallideks on Pb, Cr, As, Zn, Cd, Cu ja Hg (Wuana & Okieimen, 2011). Enim mõjutab õhusaaste hingamisteid ja südame-veresoonkonda. (Orru & Merisalu, 2007) Uuringud on näidanud, et just liiklusest pärineval väikeste osakeste saastel on oluline roll südamehaiguste ja hüpertensiooni kujunemisel. Mõju tervisele võiv avalduda ka piirnormist allapoole jäävate tasemete juures. (Pindus, et al. 2016; Orru & Merisalu, 2007) PM₁₀ spetsiifiline mõju sõltub sellest, millistest osakestest antud segu kindlas piirkonnas koosneb, kivisöe põletamise vähendamine ja liiklusvahendite arvu suurendamine ning ka pliivaba kütuse kasutusele võtmine on PM₁₀ koostist muutnud. (Valavanidis, et al. 2008)

Siirdemetalle peetakse väga oluliseks PM₁₀ rakkudele avaldatava toksilise toime juures. Siirdemetallide biosaadavus ja nende redoksomadused on väga olulised toksiliste efektide ja oksüdatiivsete kahjustuste tekitamisel kardiopulmonaalses süsteemis. Raua vabanemine PM₁₀-st või teistest redoksmetallidest võib stimuleerida hüdroksüülradikaalide teket ja põhjustada ulatuslikke oksüdatiivseid kahjustusi rakulistes makromolekulides. Sissehingatavates osakestes olevad lahustuvad metallid (nt: Fe, Ni, Cu) on seotud suurenenud ROS (reaktiivsed hapnikuühendid) produktsiooniga, mis tekitab hingamisteede epiteeli rakkudes oksüdatiivset stressi. (Valavanidis, et al. 2008)

Organismi võivad raskmetallid jõuda toidu, joogi, sissehingatava õhu või naha kaudu. Keskkonna raskmetallide sisalduse uurimine on oluline, kuna raskemetallide akumulatsioon organismis võib olla toksiline, neurotoksiline, kantserogeenne, mutageenne või teratogeenne toime. Lisaks kumulatiivsele mõjule, võib raskmetallidega kokku puutumine tekitada kiireid muutusi. (Valavanidis, et al. 2008) Pb, Cd ja Cu omavad üldiseid toksilisi tunnuseid nagu kõhulahtisus, seedetrakti häired, värisemine, oksendamine, paralüüs, stomatiit, depressioon, krampid ja kopsupõletik. As, Cd, Cr, Pb ja Hg peetakse kõige toksilisemateks, kuna need kahjustavad paljusid organeid ja on toksilised juba väikeses koguses. (Zahra & Kalim 2017; Liiv & Kösta, 2017; Tchounwou, et al. 2012)

Cu on oksüdatiivsete kahjustuste põhjustajaks, kahjustused tekkivad kroonilise Cu liigse akumulatsiooniga tõttu, see on enamasti põhjustatud õnnetusjuhtumitest või saastunud keskkonnast. Need oksüdatiivsed kahjustused on seotud neurodegeneratiivsete haigustega. (Zahra & Kalim 2017)

Pb võib kahjustada mitmeid elundkondi, kuid kõige suurem mõju on pliil kesknärvisüsteemile, seda eelkõige laste puhul. Täiskasvanutel võib pliiga kokku puutumine viia perifeerse- või kroonilise nefropaatiani. Neerudes häirib plii ka D-vitamiini metabolismi eest vastutavaid ensüümsüsteeme. Pb on suur mõju vereringeelundkonnale, plii võib põhjustada hüpertensiooni ja aneemiat. Veel mõjutab Pb seedetrakti, skeletti ja reproduktiivsüsteemi. Luukoe moodustumist võib plii mõjutada nii otseselt kui kaudselt. Samuti on plii seotud steriilsuse ja vastündinute suremusega ning põhjustab enneaegsust ja vähenenud sünnikaalu. (Zahra & Kalim 2017; Tchounwou, et al. 2012)

Cd avaldab kõike toksilisemat mõju veresoontele. Samuti häirib Cd neerude funktsioone ja suurendab neerukivide tekkeriski. Cd mõjub halvasti ka luudele ja on mitmete luu- ja liigesehaiguste tekitajaks, kahjustab hingamiselundkonda, seedeelundkonda, pärsib immuunsust ja on klassifitseeritud kantserogeeniks. Kaadmiumil on mõju ka rakkude diferentseerumisele ja prolifereerumisele ning see võib põhjustada rakkude apoptoosi ja mõjutada DNA-kahjustuste tekkimist ja parandamist. (Naseem Zahra, 2017; Tchounwou, et al. 2012)

Hg kõik vormid on toksilised omades kahjulikku toimet seedetraktile, närvisüsteemile ja neerudele. Hg kahjustab DNAd ja seda peetakse kantserogeeniks. (Tchounwou, et al. 2012)

Niklil on hematotoksiline, immunotoksiline, neurotoksiline, genotoksiline, reproduktiivtoksiline, pulmonaartoksiline, nefrotoksiline, hepatotoksiline ja kantserogeenne toime. Levinuim ja kiireim reaktsioon nikliga kokkupuutele on allergiline naha reaktsioon. (Das, et al. 2008)

Fe esineb organismis enamasti seotud vormis, vabas vormis raud on organismile ohtlik. Kudedega kontakti sattudes ja sinna jäädes võib raud tekitada silmahaigusi. Rauaoksiidi sissehingamine võib suurendada kopsuvähi tekke riski, neil kellel on kokkupuuteid kantserogeenidega. Fe on väga oluline osa hemoglobiinist ja aitab kehas hapnikku transportida. Enamasti on inimestel levinumaks probleemiks rauapuudus. (Lenntech, 1998) On leitud, et Fe kontsentratsioon samblas *Polytrichum formosum* on korrelatsioonis hingamiselundkonna pahaloormuliste kasvajate ja nahahaiguste esinemissagedusega (Wappelhorst, et al. 2000).

Long-Range Transboundary Air Pollution konventsioon (CLRTAP) on määranud kindlaks Cd, Pb ja Hg piirväärtused. Metallide piirväärtus on see kogus metalli, mille eritumisel pika-

ajaliselt antropogeensetest allikatest meile teadaolevate andmete põhjal ei teki probleeme ökosüsteemide toimimises ja inimeste tervises. Selle arvutamiseks kasutatakse biokeemilist mudelit. (Slootweg, et al. 2007)

1.5 Sammalde raskmetallide sisalduse uuringud

1.5.1 Euroopa

Sammalde raskmetallide sisalduse uurimise võrgustik Euroopas sai alguse 1980. aastal Rootsis. Euroopa riikides viiakse alates 1990. aastast läbi tsüklilisi sammalde raskmetallide sisalduse uuringuid viie aastase intervalliga.. Alates 2001. aastast viiakse uuringuid läbi rahvusvahelise taimeistiku uurimise koostööprogrammi “Õhusaaste mõju looduslikule taimekattele ja põllukultuuridele” (*International Cooperative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops, ICP Vegetation*) raames. Piirkonnad klassifitseeritakse saastetaseme järgi ning prognoositakse võimalikud muutused. Alates 2014. aastast osalevad programmis ka Aasia riigid. Rahvusvahelisi ulatuslikke integreeritud uuringuid täiendavad väiksemaid alasid hõlmavad uuringud. (KŁos, et al. 2015; Harmens & Norris, 2008)

ICP Vegetationi programmi raames korraldatud uuringutes analüüsitakse kümne raskmetalli (As, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Hg, Ni, V ja Zn) kontsentratsiooni sammaldes. Uuringute eesmärgiks on tuvastada põhilised saastunud alad ja näidata piiriülese raskmetallide kauglevi mõju ja ulatust. Raskmetallide kontsentratsioon määratakse viimase kolme aasta kasvusegmentides, kasutades erinevaid analüüsi meetodeid. Sagedaseimaks kasutatud samblaliigiks on *Pleurozium schreberi*, kasutati ka *Hylocomium splendens*, *Hypnum cupressiforme*, *Scleropodium purum* ja teisi liike. (Harmens & Norris, 2008)

Raskmetallide mõõtmine sammaldest omab EMEP (*European Monitoring and Evaluation Programme*) monitooringu ees eelist, kuna proovide võtmine toimub suurema tihedusega ja ruumilise dispersiooniga. Sammaldest saadavaid andmeid soovitatakse käsitleda kvalitatiivsetena. Korrelatsioonid bioindikatsioonist saadud andmete ja saasteainete tegeliku koguse kohta atmosfääris sõltuvad piirkonnast. (Harmens, et al. 2012) Madalamad raskmetallide kontsentratsioonid sammaldes on leitud Põhja-Euroopas ja kõrgemad Lõuna- ja Kagu-Euroopas. (Harmens, et al. 2015)

Soomes läbi viidud uuringus leiti, et sammalde raskmetallide kontsentratsioonid on võrreldes mujal Euroopas läbi viidud uuringutega suhteliselt madalad. Kontsentratsioonide

tulemused olid kooskõlas heitkoguste andmetega ning sademetest ja atmosfäärist mõõdetud kontsentratsioonidega. Lisaks leiti, et metsasamblad (*Hylocomium splendens*, *Pleurozium schreberi*) on raskmetallide uuringuteks paremad kui epifüütsed samblikud. Kuigi nende raskmetallide akumulereerumise võime on sarnane, võimaldavad samblad saasteallikaid täpsemini hinnata. (Poikolainen, 2004)

1.5.2 Eesti

Eesti kuulub rahvusvahelisse seire programmi 1989. aastast ning sellest ajast teostatakse iga viie aasta tagant bioindikatsioonilist seiret. Eestis mõõdetakse raskmetallide kontsentratsiooni harilikus palusamblas (*Pleurozium schreberi*) ja harilikus laanikus (*Hylocomium splendens*). Antud liigid on atmosfääri raskmetallide sisalduse määramiseks sobivad, kuna akumulereerivad raskmetalle proportsioonis nende kontsentratsiooniga õhus. Kuna need liigid akumulereeruvad raskmetalle sarnaselt, saab analüüside andmeid käsitleda ümberarvutusteta. (Aan, et al. 2017; Liiv & Kösta, 2017; Kaasik & Liiv, 2007)

Eestis on raskmetallisaastet sammalde abil uuritud 1989. aastast, kui liituti rahvusvahelise programmiga *ICP Vegetation*. Põhilisteks proovivõtu aladeks Eestis on Tallinn, Kirde-Eesti, Pärnu, Viljandi ja Tartu. Proovid kogutakse teedest ja majadest eemal asuvatelt aladelt (joonis 1). Kontsentratsioon mõõdetakse kasutades induktiivselt sidestatud plasmaemissioon spektromeetrit (ICP-ES). Mõõdetavate raskmetallide kontsentratsioon sammaldes (v.a. Zn) on võrreldes uuringute algusajaga oluliselt vähenenud. Põhiliseks vähenemise põhjuseks on puhtamate tehnoloogiate kasutamine tööstuses ja transpordis. Võrreldes teiste Euroopa riikidega on Eesti sammalde raskmetallide sisaldus samal (Cd, Cr, Pb, V, Zn) või madalamal tasemel (Cu, Fe, Ni). (Liiv & Kösta, 2017; Aan, et al. 2017; Kaasik & Liiv, 2007)

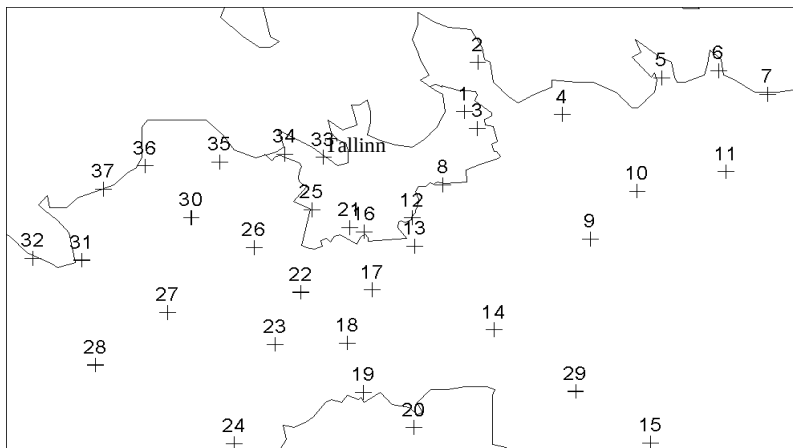
Varasemad peakomponentanalüüsid on näidanud, et Cd, Pb ja Zn saaste pärineb peamiselt transpordist ning Fe, Cr, Ni ja V saaste terase komponentidest (masinate osade kulumine, piiriülene õhusaaste). (Kaasik & Liiv, 2007)

Nii Eestis kui ka mujal maailmas on Pb heitkogused viimastel aastakümnetel oluliselt langenud. Eelkõige on vähenemine põhjustatud elektri ja tsemenditootmise vähenemisest, püüdeseadmete ajakohastamisest ning pliivaba kütuse kasutusele võtmisest 2000. aastal. Kuid oluliselt on langenud ka teiste raskmetallide heitkogused sealhulgas Hg, Cu, Ni ja Zn. Suurimaks saasteallikaks Eestis on põlevkivielektrijaamad. (Liiv & Kösta, 2017; Napa, et al. 2015)

Tallinna ja Kirde-Eesti sammaldes on võrreldes ülejäänud Eestiga mitu korda suurem Fe sisaldus. Samuti on neis piirkondades oluliselt suurem Ni ja Pb sisaldus. Cd ja Zn sisaldus on kõigis proovivõtu piirkondades samal tasemel. (Kaasik & Liiv, 2007)

Kontsentratsiooni fluktuatsioonide hindamiseks kasutatakse põhjamaades piirkonna kogu raskmetallide sisaldusega kalibreerimist. 2005. aastal sammaldes mõõdetud Cd, Cu, Pb ja Zn kontsentratsioonil puudub seos 2002-2004 seire käigus lähedusest kogutud sademeveest mõõdetud kontsentratsiooniga. Selle põhjuseks võib olla kontsentratsioonide jäämine alla seadme tuvastuspiiri. Seega on pikaajaline sadestumise fluktuatsioon teadmata. (Kaasik & Liiv, 2007)

Eesti uuringud kinnitavad Euroopa uuringute järeldust, et sammalde raskmetallide sisalduse uurimine on suhtelistel odav ja seega väärtuslik meetod märkamaks pikaajalisi muutusi. Meetodi probleemiks on sadestumise fluktuatsioon ja selle arvestamine järelduste tegemisel. (Kaasik & Liiv, 2007)



Joonis 1. Tallinna ümbruse proovipunktid (Liiv & Kösta, 2014).

1.6 Uuritavad liigid

Liikide valikul teostati proovikohtade eelvaatlus ja toetuti eelnevatele andmetele Tallinna saastatud aladel kasvavate sammalde kohta (eElurikkus, 2018). Samuti oli oluliseks liikide raskmetallide taluvuse indeksi erinevus (Hill, et al. 2007). Arvestades neid kahte tingimust osutusid valituks harilik punaharjak, harilik karvkeerik, lame oravulmik ja niidukäharik.

1.6.1 Harilik punaharjak (*Ceratodon purpureus*)



Joonis 2. Punaharjak (Hilty, 2016).

Harilik punaharjak (*Ceratodon purpureus*) (joonis 2) on rohekat või punakat värvi 1-3(5)cm pikkune tippkupraline sammal. Võsud kasvavad tihedalt üksteise kõrval. Harunenud varred on kogu pikkuses lehistunud. Lehe kuju on munajas, tipus ahenev. Lehed varrest eemaldunud. Eoskupraad paiknevad võsude tippudes ühekaupa, on kaldu ning nende värvus on kollakas- kuni punakaspruun. Harilikku punaharjakut võib leida paljudelt substraatidelt, kuid enamasti kasvab see happelisel pinnasel. (Ingerpuu, et al. 1998)

Harilik punaharjak ei ole heaks raskmetallide indikaatoriks, kuna selle lehed on väikese pindalaga ja sisaldavad palju paksuseinalisi rakke. Kuid punaharjak suudab taluda suuremat kogust raskmetalle, kui paljud teised liigid. (Govindaparyi, et al. 2010) Punaharjaku raskmetallide taluvus on 3, mis näitab, et punaharjak talub raskmetallide sisaldust keskkonnas hästi (Hill, et al. 2007) .

1.6.2 Harilik karvkeerik (*Syntrichia ruralis*)



Joonis 3. Harilik karvkeerik (Slichter, 2012).

Harilik karvkeerik (*Syntrichia ruralis*) (joonis 3) endise nimega harilik keerik on pruunikas- või punakasroheline kuni mustjas 1,5-4 cm pikkune tippkupraline sammal. Võsud moodustavad padjandeid. Lehed kuivalt ümber varre keerdunud. Lehe otsast väljub värvusetu rood. Eoskupaar ellipsoidne kuni silinderjas ning veidi kõver. Harilikku karvkeerikut võib leida lubjarikastelt substraatidelt. (Ingerpuu, et al. 1998) Hariliku karvkeeriku raskmetallide taluvus on 2, mis näitab, et harilik karvkeerik talub raskmetallide saastet vaid mingil määral, kuid võib kasvada ka saastatud piirkondades (Hill, et al. 2007).

1.6.3 Liigid perekonnast lühikupaar (*Brachythecium*)



Joonis 4. Lame oravulmik ehk lame lühikupaar (Lüth, 2019).

Lame oravulmik (*Sciuro-hypnum curtum*) (joonis 4) endise nimega lame lühikupar (*Brachythecium oedipodium*) on roheline suur külgekupraline sammal. Varred tõusvad või roomavad. Lehed eemaldunud kuni laiuvad, lai-munajad, lühidalt teritunud. Lehe tipp sageli keerdunud. Eoskupar munajas, paikneb rõhtsalt. Lame oravulmik eelistab varjulisi kasvukohti. (Ingerpuu, et al. 1998) Lameda oravulmiku raskmetallide taluvus on 0. See näitab, et lame oravulmik ei suuda kasvada raskmetallidega saastunud kohtades. (Hill, et al. 2007) Harilik lühikupar (*Brachythecium rutabulum*) on roheline suur külgekupraline sammal. Varred võivad olla roomavad kuni tõusvad. Oksade tipud sageli heledamate lehtedega. Võib kasvada maapinnal, puidul, kivil. (Ingerpuu, et al. 1998) Hariliku lühikupra raskmetallide taluvus on 0. See näitab, et harilik lühikupar ei suuda kasvada raskmetallidega saastunud kohtades. (Hill, et al. 2007)

1.6.4 Niidukäharik (*Rhytidiadelphus squarrosus*)



Joonis 5. Niidukäharik (Ingerpuu, et al. 2016).

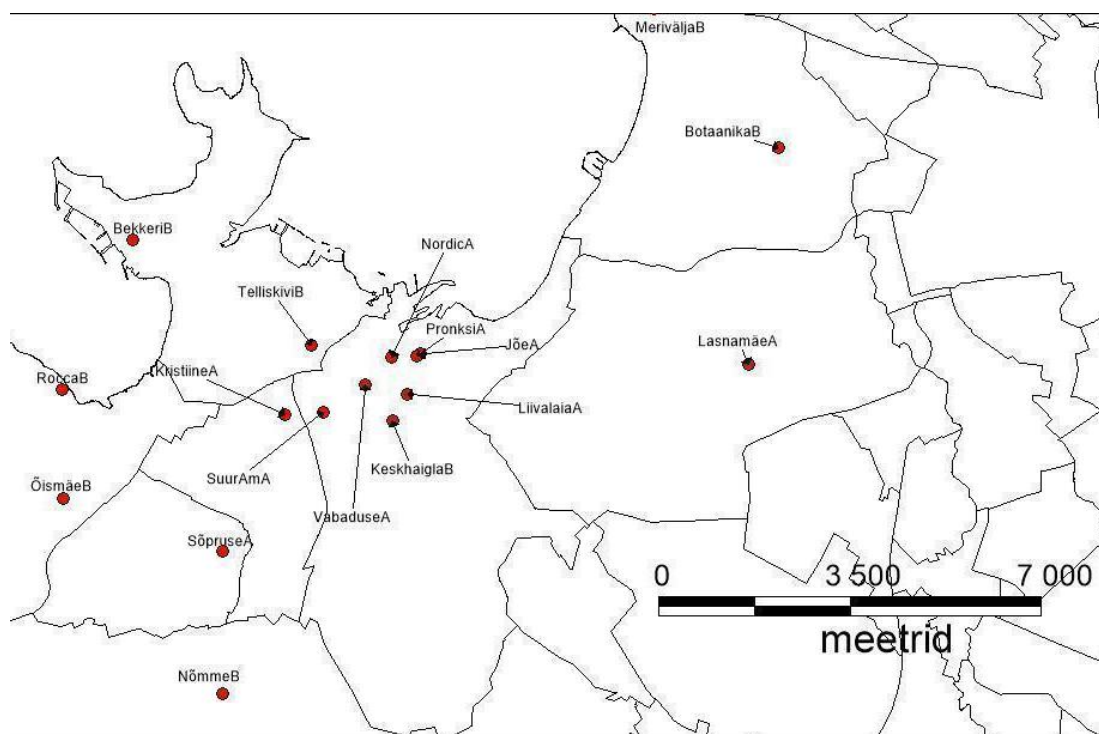
Niidukäharik (*Rhytidiadelphus squarrosus*) (joonis 5) on kollakasrohelist värvi kuni 15cm pikkune külgekupraline sammal. Lehe kuju on alusel ümar-ovaalne, tipus pikalt ahenev ning allapoole käänduv. Eoskupraid esineb harva. Niidukäharikku võib leida niitudel, aedades ja haljasaladel. (Ingerpuu, et al. 1998) Niidukähariku raskmetallide taluvus on 2, mis näitab, et niidukäharik talub raskmetallide saastet vaid mingil määral, kuid võib kasvada ka saastatud piirkondades. (Hill, et al. 2007)

2 MATERJAL JA METOODIKA

2.1 Uurimisalad

2.1.1 Alade valimine

Uurimisalade valikul tutvuti Tallinnas eelnevalt teostatud keskkonnaseire uuringutega ning varasemate andmetega Tallinnas leiduvate samblaliikide kohta. Proovipunktid valiti nii, et need kataksid ühtlaselt Tallinna linna. Kontrollalaks valiti Jäneda seetõttu, et seal on osoonisaaste oluliselt madalam (see on oluline raskmetallide seoste leidmiseks pigmentide andmetega) kui Tallinnas ja Lääne-Eestis ning see ei asu Tallinnast liiga kaugel. Kuna Tallinnas on põhiliseks saasteallikaks liiklus, jagati proovipunktid vastavalt liikluskoormusele A-aladeks ja B-aladeks. A-alad paiknesid tiheda liiklusega magistraalteede ja ristmike ääres, B-alad tiheda liiklusega teedest kaugemal, kõrvaltänavate ääres. Sealjuures lähtuti ka kirjandusest leitud otsemõõtmiste tulemustest, kust kasutati püsi- ja liikuvseirejaamade andmeid Liivalaia, Õismäe, Kristiine ja Lasnamäe prooviala kohta (Lätt, 2018) ja keskkonnafüüsik Marko Kaasiku poolt modelleeritud NO_x ja alla 10 mikromeetriste peenosakeste *particulate matter* (PM₁₀) andmeid. Samuti kasutasime ja linnalt saadud infot võimalike saasteallikate kohta (Bekkeri, Telliskivi). Kokku valiti 9 A-ala ja 9 B-ala (joonis 6) ning kontrollalalt koguti proovid kahest punktist (lisa 1-16).



Joonis 6. Proovivõtukohad Tallinnas.

2.1.2 Välitööd

Välitööd viidi läbi 2018. aasta aprillis kuue päeva jooksul. Igas proovipunktis koguti proove vähemalt kolmest erinevast kohast, iga proov asetati eraldi tähistatud paberümbrikusse. Proovid võeti kõigist proovipunktis kasvavatest antud uuringus kasutatavatest samblaliikidest. Proovides kasutati kogu sammalde elusat osa. Kirja pandi sammalde substraat. Lisaks pandi kirja teiste läheduses kasvavate sammalde liigid. Hg ja pH mõõtmiseks koguti proovipunktidest mullaproovid – eemaldati 1-2 cm kõdukiht ning koguti muld 2-4 cm sügavuselt.

Tabelis 1 on toodud alade tähised ja asukohad ning antud punktidest kogutud proovid. Liikide järgi on märgitud proovid, mille raskmetallide sisaldust mõõdeti, lisaks on toodud ära, millistelt aladelt kogutud sammalde klorofüll sisaldused (Lätt, 2018) ja morfoloogia (Vaarmets, 2018) on mõõdetud ning alad, kust on kogutud mullaproovid pH ja Hg mõõtmiseks. Hg sisalduse mõõtmised telliti Eesti Keskkonnauuringute Keskusest.

Kuigi raskmetallide jaoks koguti proove kõigilt aladelt, jäi suur osa proove siiski välja, kuna peale puhastamist ja kuivatamist selgus, et nende mass on analüüsi teostamiseks liiga väike. Raskmetallide analüüs teostati 38 samblaprooviga.

Tabel 1. Kogutud proovid (HK – harilik karvkeerik, LO – lame oravulmik, NK – niidukäharik, HP – harilik punaharjak, HL – harilik lühikupar).

Ala tähi s	Asukoht	H K	L O	N K	H P	H L	Klorofül l (Lätt, 2018)	Morfo- loogia (Vaarmets , 2018)	Mulla d
Bek	Bekkeri sadam	1				1		1	1
Bot	Botaanikaaed	1	1	1				1	
End	Endla	1	1					1	1
J6e	Jõe tn							1	
Jä1	Jäeda asfalt	1		1		1		1	
Jä2	Järeda sild						1	1	1
Kes	Keskhaigla	1		1				1	1
Kri	Kristiine	1	1					1	1
Las	Lasnamäe	1		1			1	1	1
Lii	Liivalaia	1	1		1		1	1	1
Mer	Merivälja	1	1	1			1	1	1
Nor	Nordic Hotel							1	
Nõ m	Nõmme	1	1	1			1	1	1
Pro	Pronksi							1	
Pää	Pääsküla		1				1	1	1
Roc	Rocca al Mare		1	1			1	1	1
Söp	Sõpruse ristmik	1			1	1	1	1	1
Tel	Telliskivi						1	1	1
Vab	Vabaduse väljak	1	1				1	1	1
Öis	Öismäe	1	1	1		1	1	1	1

2.2 Raskmetallide kontsentratsioonide mõõtmise

Uuritavateks raskmetallideks olid Pb, Cd, Cu, Hg, Fe ja Ni. Kogutud proovid puhastati ülipuhta veega, kuivatati õhkkuivaks ja lüofiliseeriti. Peale puhastamist ja lüofiliseerimist selgus, et edasisteks mõõtmisteks vastavatele nõuetele (kaal vähemalt 0,2 g) vastas vaid 38 proovi. Seega jõudis lõppanalüüsi 7 A-ala ja 7 B-ala ning lisaks kontrollala.

Lüofiliseeritud proovid kaaluti ja mineraliseeriti. Mineraliseerimine viidi läbi tuginedes Euroopa standarditele EN 13805:2002 (*Foodstuffs - Determination of trace elements - Pressure digestion*) ja EN 13804:2002 (*Foodstuffs - Determination of trace elements - Performance criteria and general considerations*) ning seadme Microwave GO (SN: 81801381) kasutusjuhendile. Proovid mineraliseeriti 5ml lämmastikhappes (Primar plus, Nitric acid 68+%, for trace metal analysis) ja 1ml vesinikperoksiidis (Sigma-Aldrich Perdrogen 30%), kasutades programmi Organic A. Peale mineraliseerimist filtreeriti proovid (0,45µm Minisart NY Syringe filter) ning viidi kogused ülipuhta veega 50ml-ni.

Elementide määramiseks kasutati aatomabsorptsioon spektromeetrit (Shimadzu AA-6601F) tuginedes Euroopa standardile EN 14084:2003 (*Foodstuffs - Determination of trace elements - Determination of lead, cadmium, zinc, copper and iron by atomic absorption spectrometry (AAS) after microwave digestion*). Elementide absorptsiooni mõõtmiseks kasutati Hamatsu Photonics K.K õhneskatoodlampe ning lainepikkused ja põleti kõrgused valiti vastavalt seadme kasutusjuhendile ja tootjapoolsetele ettekirjutustele. Mõõtmiseks kasutatud gaaside seguks oli õhk-atsetüleen. (Shimadzu Corporation, 1994)

Kõigepealt valmistati iga elemendi kohta kalibreerimislahused (tabel 2) vastavalt varasematele andmetele ja eelnevalt sooritatud proovikatsetele, võttes arvesse tootjapoolseid minimaalseid tuvastuspiire: Fe - 0.08 µg/ml, Cd - 0,012 µg/ml, Cu - 0,04 µg/ml, Ni - 0.08 µg/ml ja Pb - 0.1 µg/ml. (Shimadzu Corporation, 1994; Harris, 2010)

Tabel 2. Kalibreerimislahused.

Jrk	Fe	Ni	Pb
	µg/ml		
1	0.05	0.04	0.05
2	0.1	0.08	0.1
3	0.5	0.16	0.3
4	1	0.48	0.9
5	1.5	0.8	1
6		1.6	

Fe, Ni ja Pb mõõdeti Tallinna Ülikoolis, ühest proovist tehti kolm kordust ja võeti nende keskmine. Kuna Tallinna Ülikooli AAS-iga olid tehnilised probleemid, saadeti ettevalmistatud proovid Cd ja Cu mõõtmiseks Tallinna Tehnikaülikooli. Samuti mõõdeti Tallinna Tehnikaülikoolis Hg samblast ja Hg mullast.

2.3 Mõõtmised mullast

Mullavee pH mõõtmiseks kaaluti 5 g mulda ja valati sellele 1:5 suspensiooni saamiseks 25 cm³ keedetud ja jahutatud destilleeritud vett, seejärel suspensiooni segati ja jäeti seisma. Proovidel lasti seista 2 tundi, et tahked osakesed sadestuksid ning seejärel mõõdeti mullavee pH kasutades pH meetrit Mettler Toledo SevenCompact S220.

Hg mõõtmised mullast teostati TTÜ-s tellimustööna.

2.4 Andmeanalüüs

Andmeanalüüsi käigus võrreldi erinevate raskmetallide sisaldust saastunud aladel (A-alad), vähe saastunud aladel (B-alad) ja kontrollalal (puhas ala). Alade ja liikide võrdluses sai kasutada andmeid hariliku karvkeeriku ja perekond lühikupra (harilik lühikupar ja oravulmik endise nimega lame lühikupar) kohta, punaharjaku ja niidukähariku analüüsitud proovide arv oli väike, seetõttu jäid nad välja erineva saastetasemega alade võrdlusest, kuid niidukähariku puhul sai kasutada andmeid teedest kaugemal asuvatelt aladelt. Erinevate samblaliikide raskmetallide kontsentratsiooni erinevuste selgitamiseks uuriti nende keskväärtuste erinevusi erineva saastekoormusega aladel. Tehti kindlaks, millised grupid on omavahel võrreldavad ja sisaldavad piisavalt andmeid. Gruppide vaheliste statistiliste seoste uurimiseks kasutati Anovat. Anova võimaldab kontrollida kahe või enama grupi keskväärtuste erinevusi. (Remm, et al. 2012) Kontrolliti andmete normaaljaotust ja kui andmed ei olnud normaaljaotusega siis kasutati Kruskal-Wallis testi (McDonald, 2014). Andmeanalüüsiks kasutati programmi SPSS Statistics ja Excel.

Töös selgitati välja, kas ühe raskmetalli sisalduse hindamine annab alust oletada ka teiste raskmetallide kõrgemat kontsentratsiooni. Samuti kasutati mullast mõõdetud andmeid (pH, Hg) ja teiste poolt kogutud andmeid klorofüllil (Lätt, 2018) ja võsu pikkuse kohta (Vaarmets, 2018), et selgitada samblas sisalduvate raskmetallide seost pinnase olukorraga ning nende mõju sammaldele. Keskkonnaparametritena kasutati ka keskkonnafüüsik Marko Kaasiku poolt modelleeritud NO_x ja alla 10 mikromeetriste peenosakeste *particulate matter* (PM₁₀) andmeid. Modelleerimiseks kasutati mudelit AEROPOL 5.3 (Kaasik, et al. 2017), kus

kasutati 2017. aasta liiklusvoogude andmeid Tallinnast, mille põhjal modelleeriti PM₁₀ ja NO_x aasta keskmised kontsentratsioonid. Meteoandmeid kasutati aastatest 2015-2018. Arvutus korregeeriti vastavalt Tallinna kolme püsiseirejaama mõõtmistele aastatest 2015–2017. Arvutus tehti 50 m lahutusega ja PM₁₀ ja NO_x kontsentratsioonid (µg/m³) igas sammalde kogumispunktis saadi interpoleerides lineaarselt nelja lähima võrgupunkti andmed.

Andmete võrdlemiseks tehti korrelatsioonanalüüs. Pearsoni korrelatsioonikordaja näitab kahe normaaljaotusega tunnuse vahelise lineaarse seose tugevust ja suunda. Spearmani korrelatsioonikordaja sobib seose kirjeldamiseks nendel juhtudel, kui analüüsitavad andmed ei vasta normaaljaotusele. (Remm, et al. 2012) Lineaarset korrelatsioonikordajat kasutati nende tunnuste puhul, mis olid kas normaaljaotusega või andsid normaaljaotuse logaritmimisel ja teiste puhul arvutati Spearmani astakorrelatsioonikordajat, oluliste lineaarsete seoste puhul arvutati mõlemad. Olulisi seoseid kontrolliti ka hajuvusdiagrammi abil, et teha kindlaks võimalikud erandid.

Cu sisalduse andmeanalüüsist jäi välja Tallinna Botaanikaia proovipunkt, kuna seal olid Cu sisaldused märkimisväärselt kõrgemad (hariliku karvkeeriku Cu sisaldus Botaanikaia proovipunktis oli 176,26 µg/g ja niidukäharikul 398,73 µg/g), kui teistel uuritud aladel (keskmiseks Cu sisalduseks B-aladel 18,99 µg/g). Ni sisaldus jäi kõikides analüüsitud proovides alla määramispiiri (0,08 µg/ml) ning tuli seetõttu analüüsist välja jätta.

3 TULEMUSED JA ARUTELU

3.1 Samblaliigid Tallinnas

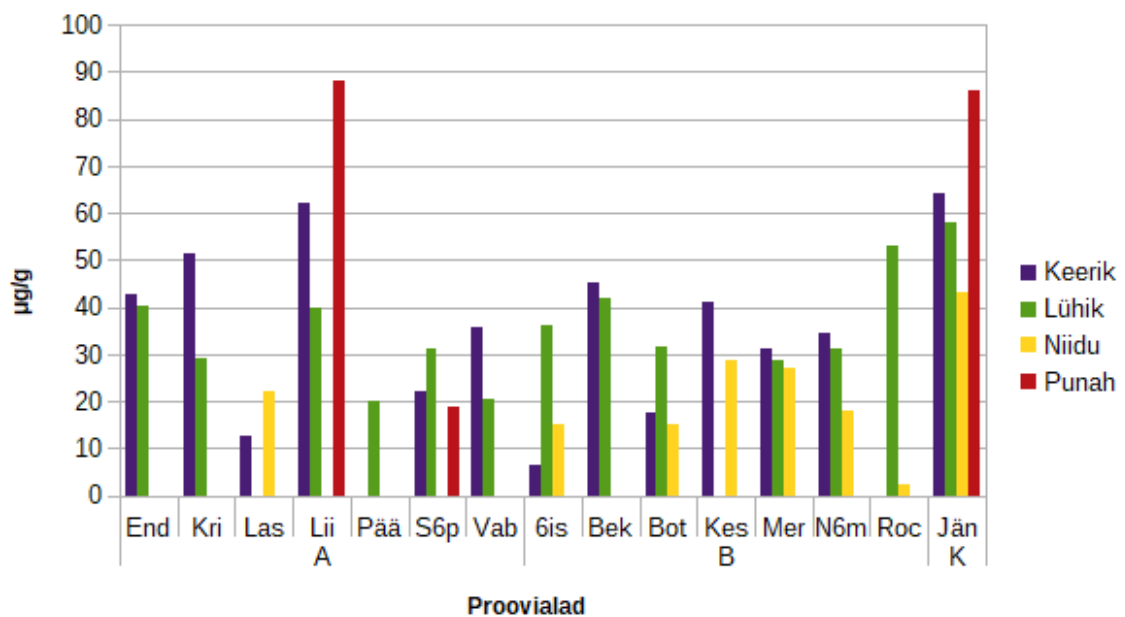
Proovide kogumispunktide ümbrusest leiti kokku 25 samblaliiki (tabel 3). Neist levinumad olid harilik punaharjak, harilik karvkeerik, pungsamblad ja lame oravulmik, mida leidis vähemalt pooltel uuritud aladest. Levinumad liigid betoonrajatistel olid harilik punaharjak, harilik karvkeerik ja hõbe-pungsammal. Mullal kasvasid põhiliselt lame oravulmik ja niidukäharik. Asfaldil kasvasid harilik punaharjak, pungsamblad ja harilik karvkeerik. Mitmed samblaliigid, mida esines proovialadel vähem, olid seotud puudega, mida igal pool ei leidunud, näiteks harilik korbik, tüvetutik, harilik sanioonia, liigid perekonnast tõmpkaanik. Kividel näiteks kasvasid harilik karvkeerik, lühikuparad ja harilik lõhistanukas. Kõige suurema saastekoormusega aladel (Nordic Hotel Forum ja Pronksi bussipeatus) suutsid kasvada vaid harilik punaharjak ja pk pungsammal liike. Seal lähedal olevatel puudel ei kasvanud samblaid. Suurbritannia uuringus on meie poolt uuritud samblaliikide raskmetallide taluvust (HM) hinnatud punaharjaku puhul $HM = 3$, niidukäharik $HM = 2$, harilik karvkeerik $HM = 0$, lame oravulmik $HM = 0$ ja harilik lühikupar $HM = 0$. $HM = 0$ - liigid, mis puuduvad keskmise või suure raskmetallide sisaldusega keskkondades, $HM = 1$ - liigid, mis kasvavad keskmise raskmetallide sisaldusega keskkondades ja harva ka suure raskmetallide sisaldusega keskkondades, $HM = 2$, liigid, mis kasvavad harva või sageli keskmise või suure raskmetallide sisaldusega keskkondades, $HM = 3$ - sagedased keskmise või suure raskmetallidega sisaldusega keskkondades. (Hill, et al. 2007) Tallinna saastatud piirkondades ja ka suurte magistraalteede ääres kasvasid harilik karvkeerik, lame oravulmik ja harilik lühikupar, kuid niidukäharikku leidis vaid tiheda liiklusega paikadest kaugematel aladel. Hariliku karvkeeriku, lame oravulmiku ja hariliku lühikupra saastatud piirkondades kasvamise põhjuseks võib olla, et Tallinna saastatud aladel pole raskmetallide saaste nii suur, kui Hill, et al. (2007) töös oleva skaala keskmise ja suure raskmetallide sisalduse all on mõeldud. *Essential Livingu* uuringus võeti arvesse ka õhukvaliteeti ja saastatust ning Tallinn sai kõige kõrgema skoori (Mallinson, 2020). Samuti võib olla, et need liigid on Tallinnas rohkem levinud, kui Suurbritannia suurtes linnades. Niidukäharik kasvukohad - niidud, aiad ja haljasalad (Ingerpuu, et al. 1998) esinevad tavaliselt tiheda liiklusega teedest eemal.

Tabel 3. Erinevad samba- ja sambliku liigid proovialadel 5 meetri raadiuses. Proovialade lühendid Tabel 1. Pk - perekond.

Liik	B ot	N 6 m	M er	R oc	Te l	Jä 2	Kr i	V a b	Õi s	B ek	Jä 1	P ää	E n d	La s	S6 p	J6 e	K es	Lii	Pr o	N or	Esi- nevus
Harilik punaharjak	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		1	1	1	1	1	1	1	19
Harilik karvkeerik	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		1				16
Pk. pungsammal	1	1	1		1	1	1	1	1	1	1	1			1	1		1	1		15
Lame oravulmik	1	1	1	1		1	1	1	1		1	1	1	1	1						13
Hõbe- pungsammal	1	1		1	1		1	1	1	1		1		1					1		11
Pk. tömpkaanik	1	1	1		1	1	1	1	1			1				1					10
Niidukäharik	1	1	1	1					1		1			1			1				8
Lainjas lehiksammal		1	1		1	1		1			1										6
Harilik korbik	1	1				1		1					1								5
Harilik lõhistanukas	1		1			1					1		1								5
Mets- lehiksammal	1	1		1						1								1			5
Tüvetutik		1	1			1	1					1									5
Kollakas barbula	1		1				1			1											4
Harilik lühikupar		1			1					1											3
Harilik teravtipp			1	1																	2
Läik-ulmik			1	1																	2
Sale lühikupar	1								1												2
Harilik helvik				1																	1
Harilik juuslehtik	1																				1
Harilik niithammas													1								1
Harilik sanioonia					1																1
Harilik tüviksammal		1																			1
Kivi-lühikupar													1								1
Samet lühikupar					1																1
Tuhm salusammal													1								1
Liike kokku	1 3	1 3	1 2	9	8	9	8	8	8	7	7	7	7	5	4	3	3	3	3	1	

3.2 Raskmetallid erinevates samblaliikides

Kõige kõrgem Pb sisaldus mõõdeti Liivalaia ja Jäneda proovipunktides kogutud punaharjakust vastavalt 88 ja 86 $\mu\text{g/g}$. Samadel proovialadel oli ka kõige kõrgemad keeriku Pb sisaldused. Kõige madalam Pb sisaldus oli Rocca al Mare niidukäharikus ja Õismäe karvkeerikus (joonis 7). Vaadates joonist on märgata kõrgemaid sisaldusi punaharjakus, seejärel harilikus karvkeerikus, lühikupras, kõige madalamad Pb sisaldused on niidukäharikus, seda kinnitavad ka keskmised (vastavalt 86 $\mu\text{g/g}$, 45 $\mu\text{g/g}$, 42 $\mu\text{g/g}$, 29 $\mu\text{g/g}$).



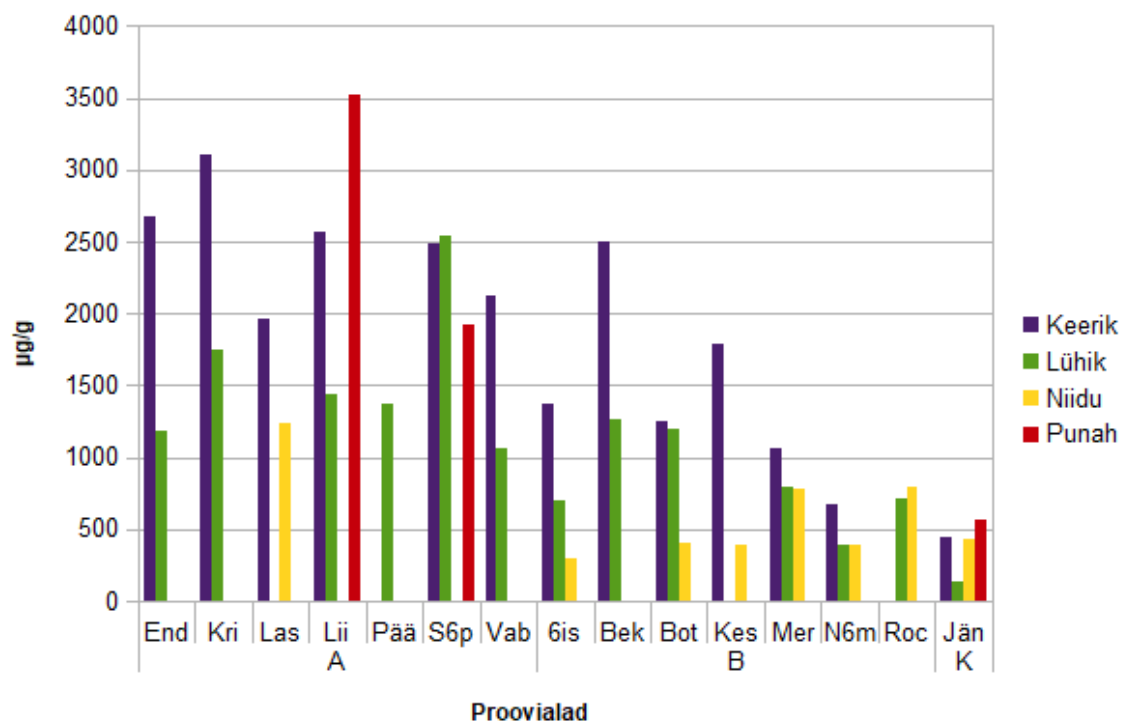
Joonis 7. Pb sisaldus sammaldes liikide ja alade kaupa. Proovialade lühendid Tabel 1.

Võrreldes 2019 aasta sügisel mõõdetud Pb sisaldusega harilikust karvkeerikust Jänedal täpselt samas kohas (Videvik, 2020) on antud töös leitud hariliku karvkeeriku Pb sisaldus üle viie korda kõrgem. Veel suurem on erinevus käesoleva töö Meriväljal kevadel 2018 31 $\mu\text{g/g}$ ja sügisel 2019 1,4 $\mu\text{g/g}$. Samuti on märksa erinevad Pb tulemused Nõmmelt käesolevas töös 35 $\mu\text{g/g}$ ja sügisel 2019 5,2 $\mu\text{g/g}$. Cu ja Cd puhul jäävad käesolevas töös ja 2019 aasta sügisel mõõdetud tulemused samasse suurusjärku. See viitab sellele, et Pb tulemustes võib olla viga, mis võis olla masinas või kalibreerimislahuses. Samas Naszradi (2007) Budapesti uuringus oli Pb maksimaalne väärtus harilikus karvkeerikus sügisel 49 $\mu\text{g/g}$, mis oli neli korda kõrgem kui kontrollaladel, samades kohtades kevadel tehtud uuringus oli saaste vähenenud 30% võrra ja Pb sisalduse maksimaalne väärtus oli 17 $\mu\text{g/g}$. Üheks aastaajaliste

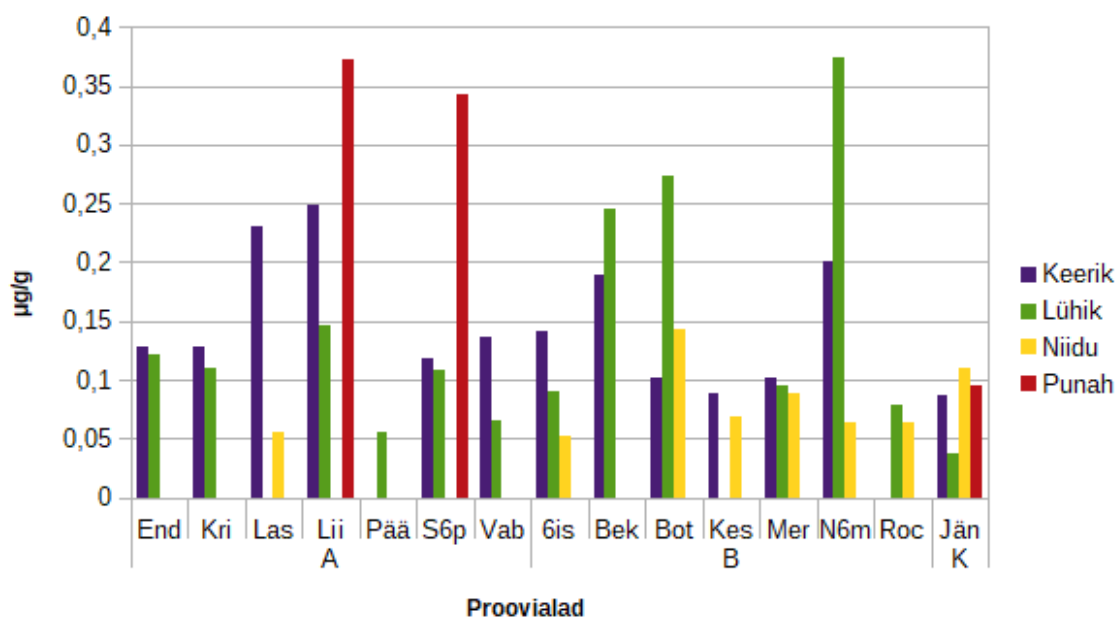
kõikumiste põhjuseks võib olla ka vihmaperioodidel suurem lahustunud raskmetallide sammuksesse sattumine pinnasest (Stanicovic, et al. 2018; Berg, 1998). Kontrollala väga suurt Pb sisaldust näited kõikumistest teistes töödes siiski ei selgita - üks võimalus võis olla ka Jäneda proovi saastumine enne mõõtmisi või siis, et Jäneda puhul sattus kontrollalaks ala, kus ongi kõrge looduslik foon, mis pinnases varieerub ja seega ka erodeeritud tolmuosakestes. Seda võimalust oleks aidanud vältida mitu üksteisest kaugel paiknevat kontrollala. Kuna Õismäe prooviaala paiknes otse Õismäe püsiseirejaama kõrval, samuti oli Lasnamäe liikuvseirejaam käesoleva töö Lasnamäe prooviaala piirkonnas ning Kristiine prooviaala asus Endla 52 liikuvseirejaama läheduses, siis saab nende kolme jaama tulemused võtta võrdluseks antud töö andmete kõrvale. Õismäe seirejaamast on Pb kohta tulemused alates 2006, mil aasta keskmine Pb kontsentratsioon õhus oli pisut üle 15 ng/m³, samuti 2007. aastal ning 2008. aastal oli üle 20 ng/m³ ja alates 2010. aastast alla 5 ng/m³ (Saare, et al. 2020), Lasnamäe liikuvseirejaamast saadud Pb sisaldus oli 29.08.2006 – 06.09.2006 14,5 ng/m³ ja 09.04.2007 – 16.04.2007 18 ng/m³, Lasnamäel oli ka teine mõõtepunkt, mis asus üle tee ja sealt saadud Pb tulemused 06.09.2006 – 15.09.2006 27 ng/m³ ning 09.05.2007 – 16.05.2007 13,2 ng/m³ (Kesanurm, 2007) ja Endla 52 liikuvseirejaamast saadud Pb sisaldus peenosakestest 10.04.2010 - 26.04.2010) 12,4 ng/m³ ja 28.04.2010 – 09.05.2010 Pb sisaldus 7,5 ng/m³ (Saare, et al. 2010). Antud töö uurimistulemused näitavad, et Õismäel jäid keerikust ja lame oravulmikust mõõdetud tulemused alla määramispiiri, samuti on suhteliselt madal Pb sisaldus niidukäharikus. Samas nagu näitavad Endla 52 ja Lasnamäe eri perioodide tulemused, on Pb sisaldus välisõhus üsna kõikumine ka juba ühe aasta jooksul rääkimata, et andmeid on erinevatest aastatest ja eri pikkuste perioodide kohta (Õismäelt on aasta keskmine tulemus) ja seega on tulemusi väga raske võrrelda, mis näitab, et pole häid andmeid Tallinna Pb saastatuse kohta.

Kõige kõrgem Fe sisaldus mõõdeti Liivalaia punaharjakust 3522 µg/g. Kõige madalam Fe sisaldus mõõdeti Jäneda harilikust lühikuprast 128 µg/g, samuti mõõdeti suhteliselt madalad Fe sisaldused Õismäe, botaanika aia ja kesklinna niidukäharikus ning Nõmme niidukäharikus ja oravulmikus (lame lühikupar) (joonis 8). Vaadates joonist on märgata kõrgemaid sisaldusi punaharjakus, seejärel harilikus karvkeerikus, lühikupras, kõige madalamad Fe sisaldused on niidukäharikus, seda kinnitavad ka keskmised (vastavalt 1640 µg/g, 1455 µg/g, 840 µg/g, 724 µg/g). Anova analüüsi tulemusel on keeriku ja perekond lühikupra keskmise raua sisalduse erinevus A-aladel statistiliselt oluline (p<0,05). Keerikut ja niidukäharikku sai võrrelda B-aladel, kus keeriku raua sisaldus oli oluliselt suurem (1435

µg/g) kui niidukähariku raua sisaldus (505 µg/g) olles statistiliselt oluline ($p = 0,01$). Võrreldes käesoleva töö tulemusi 1994. aastal tehtud uurimusega (Mäkinen & Liiv 1996), kus Tallinnas mõõdeti palusamblast maksimaalselt 1140 µg/g Fe, siia see on võrreldav käesoleva töö niidukähariku maksimaalse tulemusega Lasnamäel, samas tuleb arvestada, et antud töös ei kogutud andmeid kesklinnast, kus palusammalt ei kasva, kuid nii nagu ka käesolevas töös, oli Mäkineni ja Liivi (1996) uurimuse turbasamblapallides, mis asetati linna 2,5 kuuks, Fe sisaldused suuremad kesklinnas kui mujal Tallinnas. Antud töö kõige kõrgem raua sisaldus punaharjakust jääb siiski kaugelt maha Kirde-Eesti 90ndate raua sisaldusest palusamblas - 8840 µg/g (Mäkinen & Liiv 1996)



Joonis 8. Fe sisaldus sammaldes liikide ja alade kaupa. Proovialade lühendid Tabel 1.

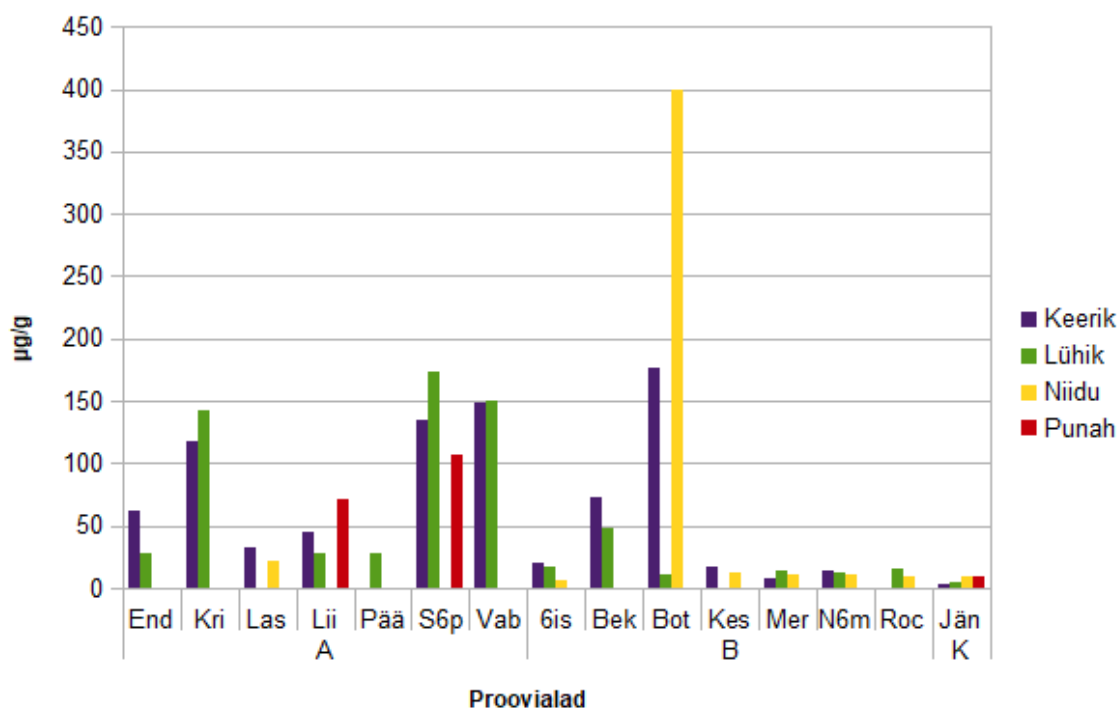


Joonis 9. Cd sisaldus sammaldes liikide ja alade kaupa. Proovialade lühendid Tabel 1.

Kõige kõrgem Cd sisaldus mõõdeti Nõmme oravulmikus (lame lühikupar), Liivalaia punaharjakus ja Sõpruse punaharjakus, vastavalt 0,37; 0,37 ja 0,34 µg/g. Kõige madalam Cd sisaldus mõõdeti Jäneda harilikus lühikupras (0,04 µg/g) ja Õismäe ja Lasnamäe niidukäharikus (joonis 9). Vaadates joonist on märgata kõrgemaid sisaldusi punaharjakus, seejärel harilikus karvkeerikus, lühikupras, kõige madalamad Cd sisaldused on niidukäharikus, seda kinnitavad ka keskmised (vastavalt 0,23 µg/g, 0,13 µg/g, 0,11 µg/g, 0,08 µg/g). Tallinnas oli nt Pääskülas, Pelgulinna, Kloostrimetsas ja Muugal Cd sisaldus 90ndate keskel tole aja keskmisest (0,2 µg/g) kõrgem, kuid madalam võrreldes Euroopa teiste riikidega. Eriti kõrge oli Helsingis Cd sisaldus (0,7 µg/g kuus) 1981. aastal samblapallides Helsingis prügipõletustehase läheduses. (Mäkinen & Liiv 1996) Õismäe seirejaama Cd mõõtmisi on aastast 2006, mil Cd aastakeskmine sisaldus õhus oli umbes 0,5 ng/m³ olles üle 0,4 ng/m³ ka paaril järgneval aastal, alates 2010. aastast on see suurus jäänud 0,2 ng/m³ kanti või alla selle (Saare, et al. 2020). Lasnamäe liikuvseirejaamast saadud Cd sisaldus oli 29.08.2006 – 06.09.2006 0,25 ng/m³ ja 09.04.2007 – 16.04.2007 0,5 ng/m³, Lasnamäel oli ka teine mõõtepunkt, mis asus üle tee ja sealt saadud Cd tulemused 06.09.2006 – 15.09.2006 0,5 ng/m³ ning 09.05.2007 – 16.05.2007 0,5 ng/m³ (Kesanurm, 2007) ja Endla 52 liikuvseirejaamast saadud Cd sisaldus peenosakekestest 10.04.2010 - 26.04.2010) 0,24 ng/m³ ja 28.04.2010 – 09.05.2010 Cd sisaldus 0,58 ng/m³ (Saare, et al. 2010). Nagu ka Pb

puhul on raske võrrelda nende alade Cd saastet, kuna ühes punktis esinevad ajaliselt suured kõikumised.

Kõige kõrgem Cu sisaldus mõõdeti botaanikaia niidukäharikus (399 µg/g), keerikus (176 µg/g) ja Sõpruse harilikus lühikupras (173 µg/g). Kõige madalam Cu sisaldus mõõdeti Jäneda karvkeerikus (3 µg/g) ja harilikus lühikupras (5 µg/g) ja Õismäe niidukäharikus (7 µg/g) (joonis 10). Kuna botaanikaia proovipunkti niidukähariku ja hariliku karvkeeriku proovid koguti põõsaste alt peenrast, siis võib märkimisväärselt kõrgema Cu sisalduse põhjuseks olla näiteks mõne väetise kasutamine, seda kinnitab ka samast proovipunktist peenrast eemal olevalt murult korjatud lameda lühikupra suhteliselt madal (10 µg/g) Cu sisaldus. Kui jätta välja ekstreemsed tulemused botaanikaaiast, siis kõrgemad näitajad olid suurte magistraalteede ristmike lähedal nagu Sõpruse, Vabaduse väljaku ja Kristiine. Tallinna palusambla proovides oli 1994. aastal vaske maksimaalselt 38,2 µg/g. Suurimad Cu kontsentratsioonid määrati 2,5 kuud linnas hoitud turbasamblapallides, mis olid eksponeeritud reisisadama piirkonnas. (Mäkinen & Liiv 1996) Kõige kõrgemad keskmised Cu sisaldused (ilma kahe ekstreemse botaanikaia tulemuseta) on punaharjakus, seejärel harilikus karvkeerikus, lühikupras, kõige madalamad on niidukäharikus - vastavalt 49 µg/g, 40 µg/g, 38 µg/g, 14 µg/g. Iraagis tehtud uuringus mõõdeti kolmes tiheda liiklusega piirkonnas hariliku karvkeeriku vase sisaldust ja ühes samuti tiheda liiklusega piirkonnas vase sisaldust lühikuprast ja kõikidel juhtudel jäid näidud vahemikku 25-26 µg/g (Aziz & Khdir 2016). Ungari uuringus mõõdeti Cu sisaldusi Budapestis 16 punktis kaks kuud hoitud harilikust karvkeerikust nii kevadel kui sügisel ning kevadised tulemused olid madalamad (Nasrudi et al, 2007). Vastupidiseid tulemusi näeme võrreldes kuue antud töös mõõdetud punkti Liivalaia, Sõpruse, Õismäe, Merivälja, Nõmme ja Jäneda hariliku karvkeeriku Cu sisaldust 37 µg/g ja sügisel 2019 samadest punktidest mõõdetud Cu sisaldust 32 µg/g (Videvik, 2020).

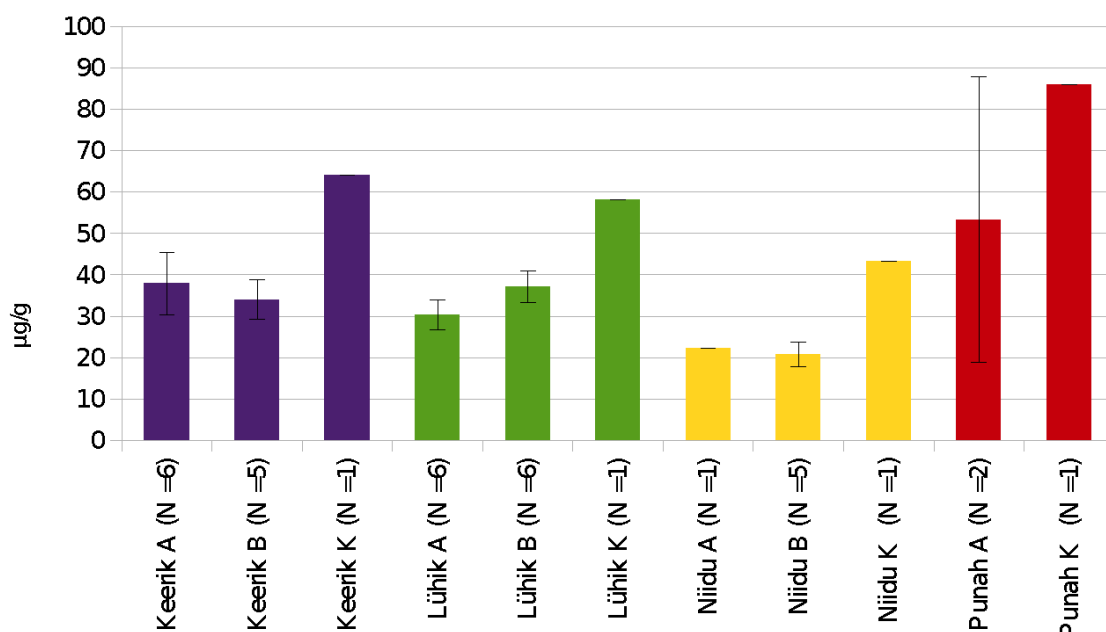


Joonis 10. Cu sisaldus sammaldes liikide ja alade kaupa. Proovialade lühendid Tabel 1.

Kuna Ni väärtused jäid kõigis proovides alla määramispiiri, siis Ni kohta tulemusi esitada ei saa. Pb, Fe, Cd ja Cu täpsed mõõdetud väärtused sammaldes on toodud lisas 17.

3.3 Suure liiklussaastega ja teedest kaugemal asuvate alade ja liikide võrdlus

Suure liiklussaastega aladel (A- alad) oli keskmine Pb sisaldus 36 µg/g, vähe saastunud aladel (B-alad) 27 µg/g ja kontrollalal Jänedal 63 µg/g. Keerikut ja lühikupart eraldi võrreldes näeme samuti, et oletus suuremast Pb sisaldusest suurema saastekoormusega aladel ei leidnud kinnitust (joonis 11). Nagu peatükis 3.2 juba selgitatud on Pb tulemustes ilmselt viga, eriti mis puudutab kontrollalal mõõdetud tulemust. 1994. aastal palusamblast mõõdetud Pb maksimumväärtus oli Pelgulinna 42 µg/g (Mäkinen & Liiv, 1996). Nii suurt numbrit selgitab asjaolu, et tol ajal kasutati Pb sisaldavaid kütuseid, millest loobuti 2000. aastal (Liiv & Kösta, 2017). Tallinna äärealadel oli selle uuringu järgi õhk pliist neli kuni kuus korda puhtam kui kesklinnas. Hariliku palusambla roheline kasvava osa analüüsimine näitab kui palju sammal on õhust saastet kogunud keskmiselt nelja aasta jooksul. (Mäkinen & Liiv, 1996) Meie poolt uuritud liikide puhul pole meie tingimustes uuritud, kui kiiresti nad kasvavad ja kui pikka saasteajalugu nad väljendavad.

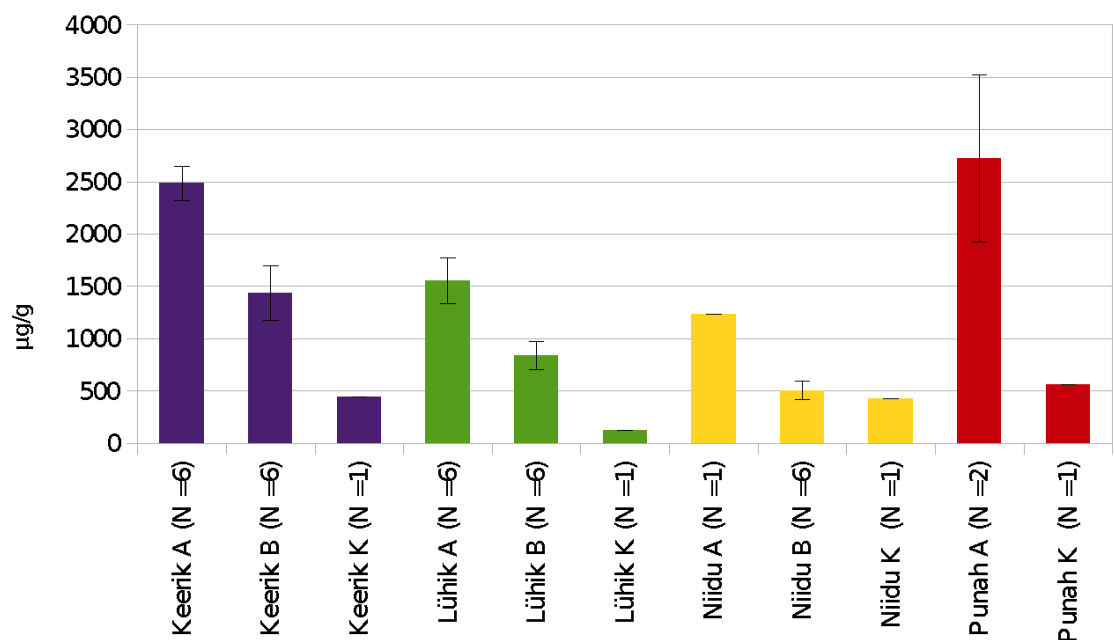


Joonis 11. Erinevate samblaliikide Pb sisalduse võrdlus erineva saastekoormusega aladel Tallinnas (A - suure liiklussaastega ala, B - väiksema liiklussaastega ala). Lühik - lühikupar, niidu - niidukäharik, punah - punaharjak.

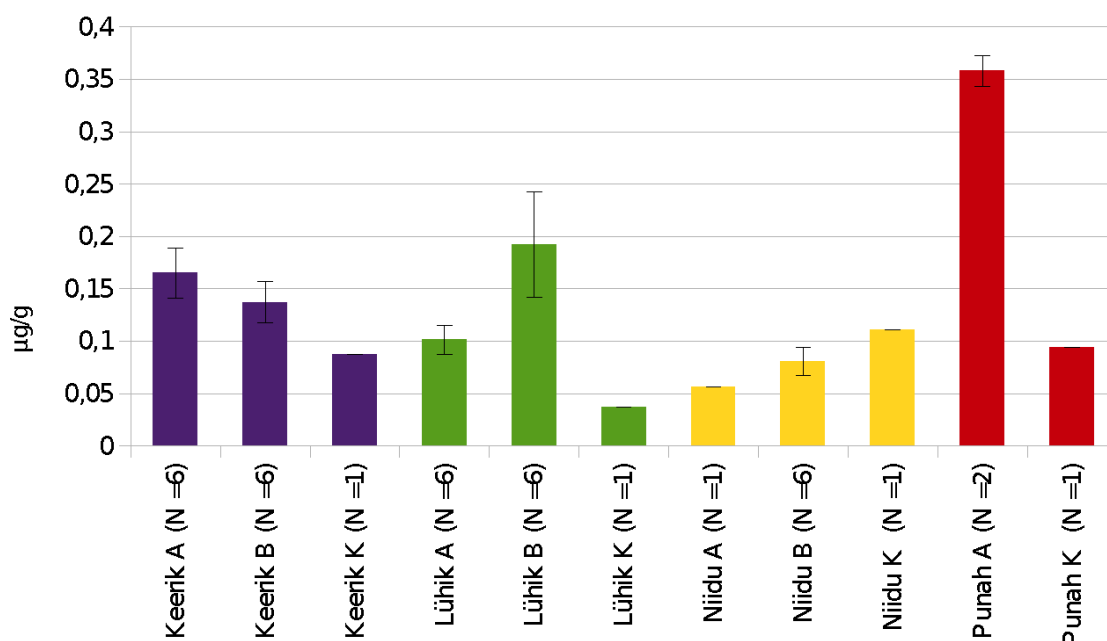
Londonis läbi viidud uuringus võrreldi puhtast loodusest kogutud niidukähariku *Rhytidiadelphus squarrosus* ja hariliku palusambla *Pleurozium schreberi* raskmetallide sisaldust hoiustades kolm kuud osa proove ringtee ääres, osa 400-500 m teest eemal 15 m kõrgusel. Algne niidukähariku Pb sisaldus oli ligikaudu 10 µg/g ja palusamblal nullilähedane. Kolme kuu jooksul tõusis niidukähariku Pb sisaldus saastatud alal 31 µg/g ja teest kaugemal paikneval alal 29 µg/g ja palusamblas vastavalt 24 µg/g ja 25 µg/g. Pb akumulatsioon 3-kuusel uuringuperioodil oli niidukähariku ja palusambla puhul suhteliselt sarnane. (Tremper, et al. 2004) Eesti keskmine Pb sisaldus palusamblas on 1,4 µg/g ja Tallinna lähiümbruse keskmine 1,5 µg/g (Liiv & Kösta, 2017).

Suure liiklussaastega aladel (A-alad) oli keskmine Fe sisaldus 2063 µg/g, vähe saastunud aladel (B-alad) 912 µg/g ja kontrollalal 390 µg/g. Anova analüüsi tulemusel selgus, et nii keeriku kui ka lühikupra keskmine Fe sisaldus erineb oluliselt A ja B aladel (vastavalt $p=0,004$; $p=0,005$) (joonis 12). Kui võrdleme saadud Fe keskmisi kontsentratsioone - (A-aladel 2063 µg/g, B-aladel 912 µg/g) Tallinna ümbrusest kogutud sammalde keskmisega (291 µg/g) ja Eesti keskmisega (208 µg/g) (Liiv & Kösta, 2017) siis näeme, et tulemuste erinevus on päris suur. Suur erinevuse põhjuseks võib olla erinev kaugus teedest. Liiv ja

Kösta (2017) töös valiti alad nii, et need oleksid magistraalteest vähemalt 300 m kaugusel ja väiksemast teest vähemalt 100 m kaugusel. Seega ei anna linna lähiümbrusest kogutud proovide analüüs kindlaid teadmisi selle kohta, milline on tegelik olukord linnas sees. Erinevust võib põhjustada ka indikaatoritena kasutatud liikide erinevus – varasemates uuringutes on kasutatud harilikku palusammalt ja harilikku laanikut. Arvestades käesoleva töö tulemust, et harilik karvkeerik kogus märksa rohkem Fe kui lühikupar ning lühikupar on ka kasvuvormilt sarnasem palusambla ja laanikuga, siis võime võtta võrdluseks kontrollalalt kogutud lühikupra Fe väärtuse, mis oli 128 µg/g, mis on juba üsnagi hästi võrreldav Eesti keskmise tulemusega palusamblast ja laanikust, isegi madalam. Võrreldes käesoleva töö tulemusi 1994. aastal tehtud uurimusega, kus Tallinnasse asetati 34 punkti turbasamblapallid 2,5 kuuks, siis sealt mõõdeti maksimaalselt 1140 µg/g Fe.



Joonis 12. Erinevate samblaliikide Fe sisalduse võrdlus erineva saastekoormusega aladel Tallinnas.



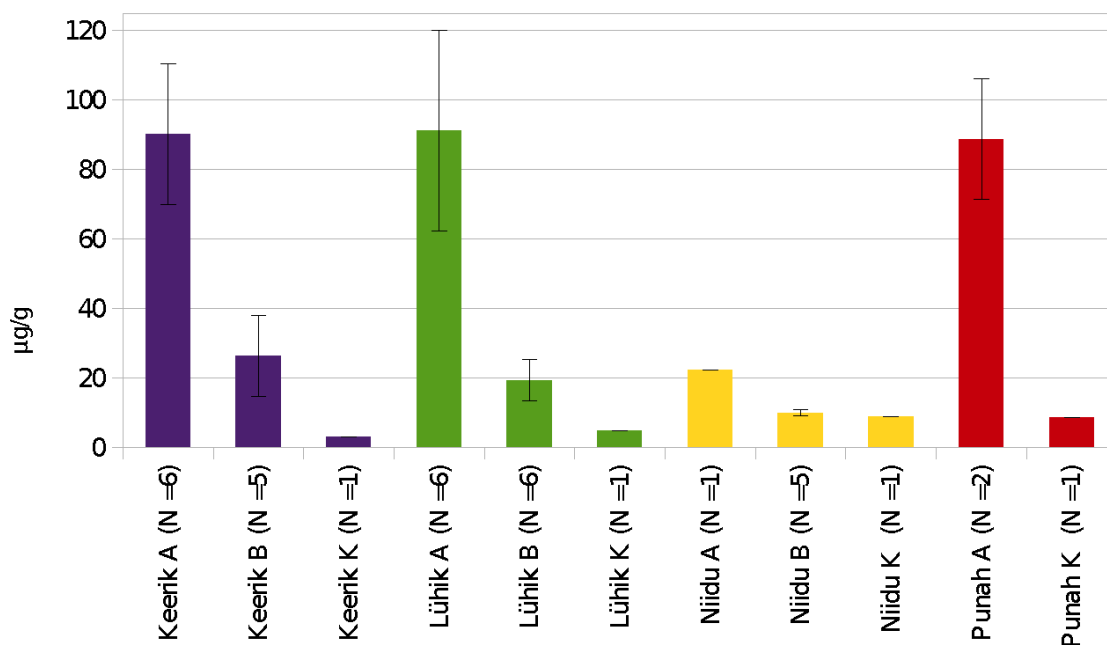
Joonis 13. Erinevate samblaliikide Cd sisalduse võrdlus erineva saastekoormusega aladel Tallinnas.

Suure liiklussaastega aladel (A-alad) oli keskmine Cd sisaldus 0,16 µg/g, vähe saastunud aladel (B-alad) 0,14 µg/g ja kontrollalal 0,08 µg/g. Jooniselt 13 on näha, et keeriku Cd sisaldus on kõige suurem A-aladel, järgnevad B-alad ja kõige väiksem kontrollalal. Sama on näha ka Ungari uuringus, kus Cd sisaldus harilikus karvkeerikus kolmekordistus, kui see viidi saastatud alale Budapesti (Naszradi et al, 2007). Lühikupra ja niidukähariku puhul pole selliseid seoseid. Lühikupra B- alade keskmist tulemust mõjutavad tugevasti üksikud ekstreemsed tulemused Nõmme, Bekkeri (joonis 13). Cd tulemused ei erine antud töös uuritud samblaliikides ja ka tiheda liiklussaastega piirkondades võrreldes uurimustega Tallinna lähiümbrusest ja Eesti keskmisest. Cd sisaldus oli A-aladel 0,16 µg/g, B-aladel 0,14 µg/g, Eesti keskmine on 0,11 µg/g ja Tallinna lähiümbruse keskmine 0,13 µg/g (Liiv & Kösta, 2017).

Saastunud aladel (A- alad) oli keskmine Cu sisaldus 86 µg/g, vähe saastunud aladel (B-alad) 19 µg/g ja kontrollalal 6,40 µg/g (joonis 14). Anova analüüsi tulemusel selgus, et nii keeriku kui ka lühikupra keskmine Cu sisaldus erineb oluliselt saastunud ja vähe saastunud aladel ($p < 0,005$). Tremper (2004) Londoni uuringus, kus toodi loodusest linna kaks samblaliiki oli algne niidukähariku Cu sisaldus ligikaudu 65 µg/g ja palusamblal 25 µg/g. Kolme kuu jooksul tõusis niidukähariku Cu sisaldus saastatud alal ligikaudu 81 µg/g ja teest kaugemal paikneval alal jäi umbes samaks ja palusamblas vastavalt 64 µg/g ja 40 µg/g. Ehk siis sellest

uuringust on näha, et palusammal akumulieeris uuringuperioodil rohkem Cu kui niidukäharik, kuigi lõplikud arvvaartused jäid väiksemaks. Selles uuringus võrreldi linna katse tulemusi ka riiklike näitudega, mis olid suurusjärgudes madalamad kui nende uuringus. (Tremper, et al. 2004) Sarnaselt on ka Eestis – linnas on erinevused suured võrreldes maapiirkondade ja linnaservaga, kus proov on kogutud mitusada meetrit teest eemal. Tallinna lähiümbruse keskmine palusambblas ja laanikus on 5,5 µg/g ja Eesti keskmine 3,8 µg/g (Liiv & Kösta, 2017).

Kuna niidukäharik kasvab puhtama õhuga piirkondades on antud uuringus põhilised mõõtmised niidukäharikust vaid ühelt A-alalt, teised proovid on B- aladelt. Kui vaadata kogutud andmeid on näha, et niidukähariku Cu sisaldus on võrreldes samadest punktidest kogutud keeriku ja lühikupraga madalamad. Niidukähariku Cu sisaldus A-alal 22 µg/g ja B-aladel kui välja jätta Botaanikaiaa ekstreemne tulemus 10 µg/g ja kontrollalal 9 µg/g. Ka võrdlusel kasutatud Londoni uuringus märgiti, et niidukähariku raskmetallide kontsentratsioon oli suurem kui samadel tingimustel hoiustatud palusamblal (Tremper, et al. 2004).



Joonis 14. Erinevate samblaliikide Cu sisalduse võrdlus erineva saastekoormusega aladel Tallinnas.

3.4 Hg samblast ja mullast, muldade pH

Samblast mõõdetud Hg keskmine tulemus on 0,069 ja kui jätta välja Jäneda, siis on Tallinna Hg samblast keskmine 0,075 µg/g (tabel 4). Tallinna ümbruse palusambla ja laaniku Hg sisalduseks on varasemalt mõõdetud 0,033 µg/g ning Eesti keskmiseks 0,034 µg/g (Liiv & Kösta, 2017), ehk käesoleva töö keskmised näitajad on umbes poole suuremad, kuid kõige kõrgemad näitajad Rocca al Mare, Bekkeri ja Endla proovialal olid u 4-5 korda Tallinna ümbruse keskmisest kõrgemad. Endla proovialal on ka mullast mõõdetud Hg sisaldus üks kõrgemaid (tabel 5). Rocca al Mares niidukäharikus on umbes 3 korda kõrgem Hg sisaldus kui oravulmikus, kuid Nõmmel on oravulmikus umbes 2 korda suurem Hg sisaldus kui niidukäharikus. Videvik (2020) töös mõõdeti Nõmme proovialalt harilikust karvkeerikust Hg sisaldus 0,05 µg/g. Rocca al Mare prooviala asus vahetult koolimaja kõrval ja Nõmme prooviala eramaja hoovis ehk mõlemal juhul võis väheses koguses Hg sattuda keskkonda olmest ja mõne meetrine vahe, kus erinevaid liike kasvas, võis olla määrava tähtsusega.

Tabel 4. Hg samblast. LO – lame oravulmik, NK – niidukäharik, HL – harilik lühikupar. Proovialade lühendid Tabel 1.

Ala tähis	Jän NK	Õis NK	Bot NK	Nõm NK	Pää LO	Roc LO	Kes NK	Nõm LO	End LO	Bek HL	Roc NK
Hg (µg/g)	0.010	0.017	0.025	0.037	0.039	0.062	0.067	0.069	0.122	0.133	0.183

Tabel 5. Hg mullast.

Ala	Hg mullast (µg/g)		
	Proov 1	Proov2	Proov3
Bekkeri	0,097	0,110	
Endla	0,231	0,253	
Jäneda	0,015	0,025	
Keskhaigla	0,157	0,193	
Kristiine	0,184		
Lasnamäe	0,034		
Nõmme	0,010	0,103	
Pääsküla	0,032		
Rocca al Mare	0,030	0,089	
Sõpruse	0,046		
Telliskivi	0,417	1,482	6,295
Vabaduse väljak	0,146		
Õismäe	0,005	0,014	

Hg mullast mõõtmiste puhul olid üllatavad tulemused Telliskivi proovipunkti mulla Hg sisalduses, mis olid elumaal olevatest lubatud piiridest mitmekordselt kõrgemad (6,3 µg/g), piirarv elumaal on 2 µg/g. Piirarv näitab ohtliku aine sellist sisaldust pinnases, millest suurema väärtuse korral loetakse pinnas saastunuks (Riigi Teataja, 2019). Telliskivi loomelinnaku alal oli varem elavhõbeda tehas. Kogutud muldade Hg sisaldus varieerus 0,005 – 6,295 µg/g. Keskmise Tallinnast kogutud muldade Hg sisaldus oli 0,45 µg/g (tabel 5). Tallinna linnaaedades läbi viidud uuringus jäi Hg sisaldus mullas 0,06 ja 0,10 µg/g vahele (10 aeda), mis oli Eesti põllumuldade üldise fooniga võrreldes keskmine neis kuues aias, kus see varieerus 0,08 - 0,1 µg/g, teistes oli tulemus madalam (Kaldma, et al. 2019). Hg sihtarv on 0,5 - sihtarv näitab ohtliku aine sellist sisaldust pinnases, millega võrdse või väiksema väärtuse korral loetakse pinnase seisund heaks (Riigi Teataja, 2019) ehk siis kuigi mitmetes proovipunktides olid tulemused Kaldma et al. (2019) uuritud aedades ja Eesti keskmiste põllumuldadega võrreldes märksa kõrgemad, siis võib enamus proovialadel pinnase seisundi lugeda siiski heaks v.a Telliskivi kahes proovipunktis. Hg suhteliselt kõrgemad tasemed olid veel Endla, Keskhaigla ja Kristiine proovialadel.

Proovialade mullast mõõdetud pH keskmine sisaldus on 7,3 ja tulemused varieeruvad 6,91 - 7,62 (tabel 6). Ratas et al. (1996) töös leiti teeäärsete muldade keskmine happesus (pH_{KCl}) oli 1986-1987 aastatel 2 m kaugusel teest 7,3 (varieerudes 6-9), 5 m kaugusel teest 7,4 (6-8) ja 10 m kaugusel teest 7,2 (6-8). Tallinna linnaaedade peenardest kogutud muldade keskmine pH sisaldus varieerus 6,42 - 7,46 ja oli kontrollalal Muugal 7,76 (Kaldma, et al. 2019). Eelnevast on näha, et pH andmete järgi on Tallinnas saastet tuvastada keeruline.

Tabel 6. Mullavee pH. Proovialade lühendid Tabel 1.

Ala tähis	Õis	Kri	Nõm	Kes	Roc	End	Pää	Las	Bek	Jän	Sõp	Vab
pH	6.91	7.07	7.08	7.17	7.28	7.32	7.34	7.38	7.4	7.46	7.58	7.62

3.5 Raskmetallide korrelatsioon

Korreleerides erinevaid raskmetalle leiti statistiliselt olulisi seoseid sammaldest mõõdetud Fe ja Cu vahel ning Fe ja Cd vahel - Pearsoni korrelatsioonikordaja vastavalt 0,8 ja 0,4 ($p < 0,05$) ja Spearmani korrelatsioonikordaja vastavalt 0,8 ($p = 0,003$) ja 0,5 ($p < 0,001$). Mõlemal juhul on tegemist positiivsete korrelatsioonidega. Statistiliselt oluline positiivne

seos leiti ka Fe ja mullast mõõdetud Hg vahel ja Cu ja Hg-mullast vahel - Spearmani korrelatsioonikordaja vastavalt 0,4 ($p = 0,020$) ja 0,5 ($p = 0,006$). Ootuspäraselt leiti korrelatsioon Hg-samblast ja Hg-mullast vahel Spearmani korrelatsioonikordajaga 0,8 ($p < 0,05$). Korrelatsioonimaatriksist (joonis 7) on näha, et seosed raskmetallide vahel on kõik positiivsed (kuigi osa nõrgad) v.a pliiga. Mäkinen & Liiv (1996) uurimuses olid turbasamblapallide vase- ja rauasisalduse territoriaalsed jaotused Tallinnas suhteliselt sarnased, millest töö autorid järeldasid, et ka nende metallide allikad peaksid olema samad. Cu eraldub atmosfääri piduriklotside kulumisel ja Świetlik, et al. (2013) uuringus leiti, et piirkondades, kus sõidukid pidurdavad (valgusfooride läheduses) on kõrgem Cu tase ning kuna Cu sisaldus oli tugevas korrelatsioonis Fe sisaldusega, siis leiti, et ka Fe võib pärineda pidurite kulumisest.

Tabel 7. Korrelatsioonimaatriks. Lineaarset korrelatsioonikordajat (Pearsoni) kasutati nende andmetega, mis olid normaaljaotusega või andsid normaaljaotuse logaritmimeisel. Ülejäänud andmete korreleerimisel kasutati Spearmani korrelatsioonikordajat, need tulemused on märgitud kaldkirjas. Tumedaga on märgitud olulised seosed ($p < 0,05$). Chl - klorofüll, NO_x - modelleeritud lämmastikoksiidide näitaja ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ja PM_{10} - alla $10\mu\text{g}$ peenosakeste (*particulate matter*) modelleeritud näitaja ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), punah - punaharjak.

	N	Pb	Fe	Cd	Cu	Hg samblast	Hg mullast
Pb	35	1					
Fe	38	-0.20	1				
Cd	38	-0.22	0.42	1			
Cu	36	-0.09	0.77	0.26	1		
Hg samblast	11	-0.24	0.42	0.21	0.60	1	
Hg mullast	26	0.07	0.43	0.21	0.5	0.79	1
Chl a	20	0.04	-0.29	-0.25	-0.32	-	-0.01
Chl b	20	0.04	-0.27	-0.25	-0.30	-	0.028
Chl a+b	20	0.05	-0.29	-0.25	-0.32	-	-0.01
Chl a/b	20	<0.01	-0.21	-0.29	-0.34	-	-0.49
Karotenoidid	20	0.05	-0.35	-0.25	-0.40	-	0.05
NO_x	38	0.16	0.59	0.26	0.76	0.13	0.57
PM_{10}	38	-0.19	0.63	0.30	0.75	0.23	0.54
pH	29	0.11	0.25	0.03	0.31	0.11	0.09
Pikkus punah	36	0.15	-0.36	-0.03	-0.21	-0.21	0.19
Pikkus keerik	38	-0.46	0.12	0.36	0.17	0.07	0.18

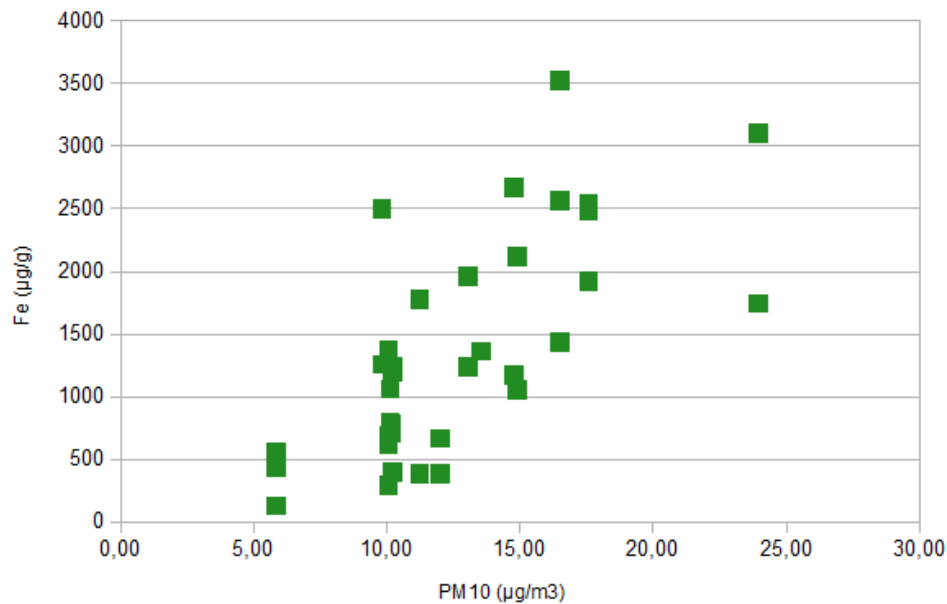
Spearmani korrelatsioonikordajad näitavad, et leidub positiivne seos uuritud raskmetallide sisaldusega sammaldes (v.a Pb) ja peenosakeste modelleeritud andmete (tabel 7,8) vahel, seos oli statistiliselt oluline Fe ($p < 0,001$) ja Cu-ga ($p < 0,001$) (joonis 15 ja 16). See seos näitab, et sammaldest saadud tulemused väljendavad eelkõige liiklussaastet, kuna peenosakeste saaste pärineb Tallinnas tänapäeval peamiselt liiklusest (Pindus, et al. 2016), nt 2017. aastal Tartus mõõdetud Cd ja Pb ning PM_{10} otsemõõtmised olid omavahel statistiliselt oluliselt korreleeritud (Teinemaa, et al. 2017). PM_{10} satub keskkonda näiteks teede kulumisel (Świetlik, et al. 2013). 2018 olid maksimaalsed PM_{10} ööpäeva keskmised sisaldused nii Liivalaia kui ka Õismäe mõõtejaamas kõige kõrgemad aasta lõikes kevadel aprillis-mais (Saare et al. 2019). PM_{10} -l on positiivne statistiliselt oluline seos ka mullast mõõdetud Hg-ga ($p=0.003$), mis väljendab tiheda liiklusega alade üldist saastet.

Tabel 8. NO_x ja PM_{10} (modelleeritud lämmastikoksiidide näitaja ja peenosakesed). Proovialade lühendid Tabel 1.

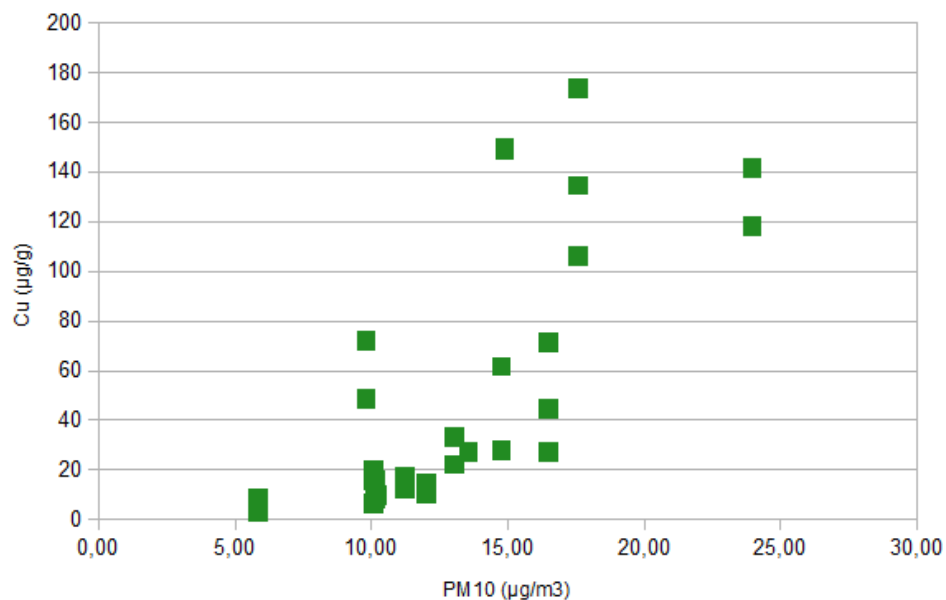
Ala tähis	NO_x ($\mu g/m^3$)	PM_{10} ($\mu g/m^3$)
Õis	11.47	10.06
Bek	7.48	9.80
Roc	11.23	10.14
Kri	26.41	23.94
Söp	24.22	17.58
Las	20.73	13.03
Pää	20.74	13.55
Nõm	18.03	12.01
Mer	9.55	10.12
Vab	26.51	14.89
Lii	25.55	16.49
Kes	20.17	11.23
Bot	11.82	10.21
Lii	25.55	16.49
End	25.84	14.76
Jän	2.21	5.85

NO_x - modelleeritud lämmastikoksiidide näitajal (tabel 8) on positiivne statistiliselt oluline seos Fe ($p < 0,001$), Cu ($p < 0,001$) ja mullast mõõdetud Hg-ga ($p = 0,001$) (tabel 7), joonistelt 17 ja 18 on näha, et seos ei ole Fe ja Cu puhul lineaarne – NO_x näitajate juures vahemikus 25-27 $\mu g/m^3$ kasvavad mõõtmistulemused samblast järsult nii Fe kui ka Cu puhul

ja esinevad erindid Bekkeri proovivõtukohas (NO_x $7,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$), kus karvkeeriku Fe sisaldus oli $2500 (\mu\text{g}/\text{g})$ ja Cu sisaldus $72 (\mu\text{g}/\text{g})$ ja Cu sisaldus lühikupras $48 (\mu\text{g}/\text{g})$. Bekkeri kohta on Tallinna Keskkonnaameti töötaja andnud suulist infot, et Bekkeri sadama ümbruses on kaevatud söetolmu ja turbatolmu üle ja laevu puhastatakse värvist Lahesuu sadamas, s.h. tributüülina värvidest.

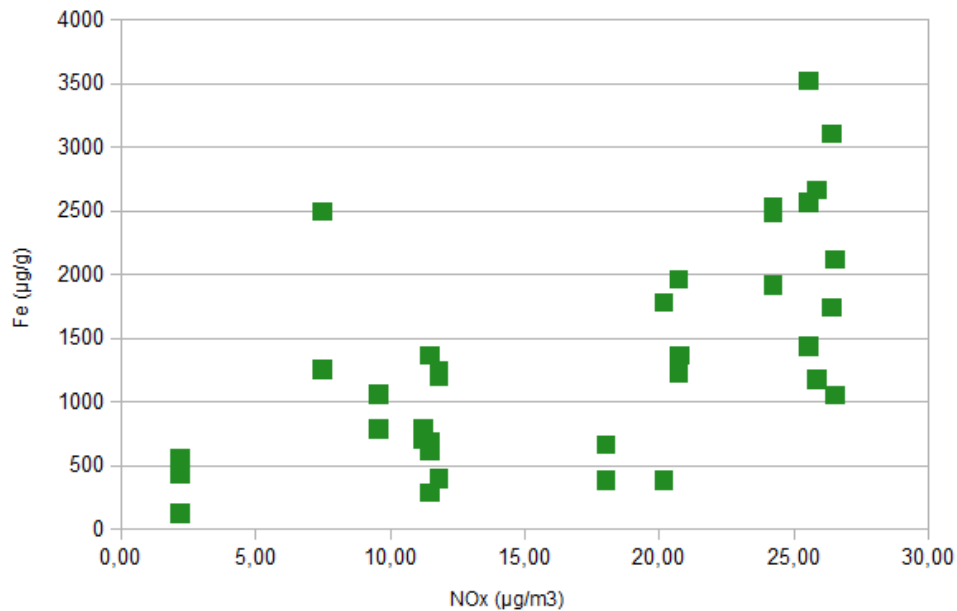


Joonis 15. PM_{10} seos Fe-ga.

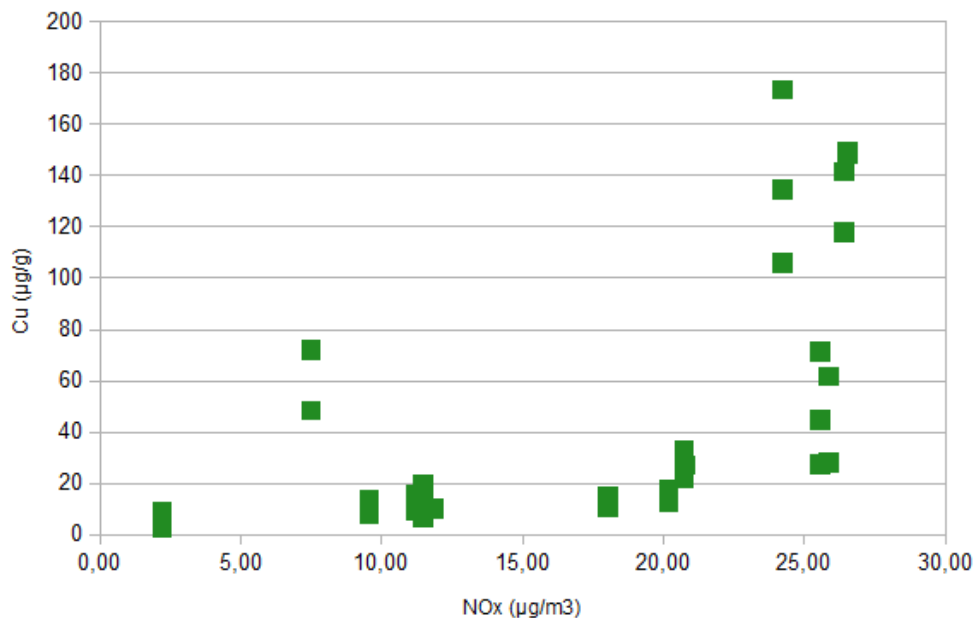


Joonis 16. PM_{10} seos Cu-ga.

Korreleerides vaid keeriku andmeid (N=13) leiti samuti statistiliselt oluline ($p < 0,05$) lineaarne tugev korrelatsioon Fe ja Cu vahel (0,9) ja lisaks ka modelleeritud peenosakeste hulga ja Cu (0,8) ning peenosakeste ja Fe (0,7) vahel. Videvik (2020) töös keerikuga ei olnud uuritud raskmetallide hulgas rauda ja häid raskmetallide vahelisi seoseid ei leitud.



Joonis 17. NOx seos Fe-ga.



Joonis 18. NOx seos Cu-ga.

Raskmetallide seosed pigmentidega on kõik negatiivsed, kuigi nõrgad, v.a Pb puhul, kus seos puudub. Reaalses keskkonnas on erinevalt laborikeskkonnast raskmetallide tase suhteliselt madal ning tugevaid korrelatsioone raskmetallide ja klorofüll sisalduse vahel leida on raske. Tremper, et al (2004) Londoni töös leiti Cu puhul mõju klorofüll a-le avaldus alles siis, kui Cu sisaldus oli 286 µg/g, mis on umbes kaheksa korda kõrgem kui antud töös leitud keskmine Cu sisaldus. Samas töös tehtud välikatsetes ei leitud ei Pb ega Cu mõju klorofüllile. Klorofüll taset võivad mõjutada muud tegurid näiteks valgus. Seetõttu on oluline uurida ka erinevate tegurite koosmõju. (Tremper, et al. 2004)

Pearsoni korrelatsioonikordaja punaharjaku võsu pikkuse ja Fe vahel on -0,36, mis on statistiliselt oluline ($p < 0,05$), kuid Spearmani korrelatsioon osutus ebaoluliseks. Spearmani korrelatsioon näitab negatiivset seost keeriku pikkuse ja plii vahel ($p = 0,005$). On leitud, et Pb omab olulist mõju sambla gametofüüdi pikkusele (Richardson, 1981).

Raskmetallide sisalduse sõltuvust substraadist ei leitud. Ka Videvik (2020) töös, kus uuriti raskmetallide sisaldusi harilikust karvkeerikust, ei leitud raskmetallide sisalduse sõltuvust substraadist, kuid samas nagu ka käesolevas töös, olid ka selles töös mitmed teised keskkonnaparameetrid proovialadel erinevad, mis mõjutasid tulemust rohkem nagu keskkonnasaaste.

Antud uuring aitas mõista valitud liikide erinevat raskmetallide akumul eerumise võimet ning samuti valitud raskmetallide erinevat mõju valitud sammaldele. Samblaid on uuritud ka varem, kuid enamasti ei koguta analüüsitavaid proove suure saastekoormusega aladelt ning metallide mõju uuritakse pigem laboratoorsete katsetega, kus raskmetallide kontsentratsioonid on oluliselt suuremad kui reaalses keskkonnas. (Tremper et al. 2004)

Stanković et al. (2018) on oma töödes välja toonud olukorda, et tihti kasutatakse töödes erinevaid liike läbisegi, kuigi nende raskmetallide kogumise võime on erinev. Näiteks Harmens et al. (2012) töös on võrreldud Pb ja Cd tulemusi 24 erinevas riigis, kus korrelatsioonid tegeliku võimaliku saastega on erinevatel riikidel erinevad, samas on erinevates riikides kasutatud erinevat liiki samblaid. Modelleeritud keskmine aastane Cd kontsentratsioon on nt Makedoonias üle kahe korra kõrgem kui samblast mõõdetud, kuid Soomes on vastupidi - Cd kontsentratsioon samblas on poole suurem, kui keskmine aastane modelleeritud kontsentratsioon. Töö arutelu ei ole käsitletud võimaliku põhjusena erinevaid liike, Soomes on kasutatud palusammalt ja Makedoonias teist liiki.

Berg ja Steinnes (1997) võrdlesid palusambla ja laaniku raskmetallide sisaldusi 4 erinevas uuringus. Fe, Cu ja Pb puhul olid enamikes töödes sisaldused laanikus oluliselt kõrgemad kui palusamblas. Cd puhul oli ühes töös sisaldus palusamblas kõrgem, teises laanikus kõrgem, ülejäänud töödes ei olnud olulist erinevust.

Käesolevas töös tuli nii Fe, Cu, Cd kui ka Pb puhul järjestus punaharjak, keerik, lühikupar ja niidukäharik. Keerik ja lühikupar on hästi võrreldavad kuna A- ja B-aladel oli võrdselt proove. Kuid niidukäharikku leidis vaid ühel A-alal, kus kõikide raskmetallide sisaldus oli ikkagi väiksem kui teiste liikide A-ala keskmine. Punaharjaku proovid B-aladelt puudusid, kuid kontrollalal kõikide raskmetallide sisaldus oli siiski oluliselt suurem kui teistes liikides.

Punaharjaku puhul ei saa piisavat proovikogust kätte, kuna võsu on liiga madal ja samuti on väikeste võsude puhastamine mullast väga ajamahukas. Lühikupra perekonnas on mitu sarnast liiki ja seega võib probleeme olla liikide eristamisega. Niidukäharikku ei leidu väga saastatud aladel. Harilik karvkeerik vastab hästi eesmärgis seatud tingimustele, et seda on suhteliselt lihtne ära tunda ja see on laialt levinud nii väga saastatud kui ka vähem saastatud piirkondades.

KOKKUVÕTE

Samblad on head keskkonnaindikaatorid ja sammalde raskmetallide kontsentratsioon on väga tihedalt seotud keskkonna saastatusega. Antud uuringu puhul eelkõige liiklussaastega uuritud piirkondades. Hoolimata proovide vähesusest olid erinevused erineva saastekoormusega aladel selgelt näha.

Kindlasti tuleb enne sammalde uuringu alustamist hoolega läbi mõelda, milliseid liike on võimalik uurida – millised liigid antud piirkonnas kasvavad, milliseid liike on võimalik valitud meetoditega uurida ning kuidas erineb erinevate liikide raskmetallide akumulatsioonivõime.

Töö üheks eesmärgiks oli teha kindlaks, kas on võimalik leida sellist samblaliiki, mis on Tallinnas levinud ja kasvab nii väga saastatud kui ka vähem saastatud piirkondades ja hinnata, milline samblaliik Tallinnas on kõige sobivam bioindikatsiooniks. Uuringu käigus selgus, et kuigi punaharjak kasvab tänu suurele saastetaluvusele pea kõikjal, ei saa saastatud aladelt punaharjakut korjata, kuna selle võsud on madalad ja analüüsiks piisavat kogust on väga raske kätte saada. Samuti selgus, et varasemalt saastet mitte taluvateks märgitud samblaliigid võivad kasvada suure saastekoormusega aladel. Ilmselt pole Tallinnas keskkonnasaaste nii suur kui Hill, et al. (2007) töös oleva skaala keskmise ja suure raskmetallide sisalduse all on mõeldud ja võib ka olla, et nende liikide esinemissagedus on Tallinnas suurem. Lühikupra perekonnas on mitu sarnast liiki ja seega võib probleeme olla liikide eristamisega. Niidukäharikku ei leidu väga saastatud aladel. Seega on kõige sobivam liik harilik karvkeerik, mis vastab hästi eesmärgis seatud tingimustele, seda on suhteliselt lihtne ära tunda ja see on laialt levinud.

Cd, Pb, Cu ja Fe akumulatsioonivõime antud töös oli suurim punaharjakus seejärel karvkeerikus, lühikupras ja kõige madalam niidukäharikus. Statistiliselt olulised kõrgemad Fe sisaldused olid karvkeerikus, võrreldes lühikupra ja niidukäharikuga. Üsna tihti jäetakse võrdlusuuringutes liikide vahelised erinevused arvestamata. Varasemad andmed Eestist on palusambla ja laaniku kohta, mida Tallinnas suure saastekoormusega aladel ei kasva, mistõttu varasemalt puuduvad andmed paljudest Tallinna piirkondadest ja olemasolevad andmed ei ole liikide erinevuse tõttu võrreldavad.

Töös leiti, et Fe ja Cu sisaldus oli harilikus karvkeerikus ja lühikupras magistraalteede

kõrval olevatel aladel statistiliselt oluliselt kõrgem kui teedest kaugemal asuvatel aladel. Magistraalteede kõrval olevatel aladel oli teedest kaugemal olevatest aladest suurem Cd sisaldus, kuid erinevus polnud statistiliselt oluline. Leiti positiivne oluline seos Fe ja Cu sisaldusega sammaldes ja peenosakeste modelleeritud andmete (PM_{10}) vahel. See seos näitab, et sammaldest saadud tulemused väljendavad eelkõige liiklussaastet, kuna peenosakeste saaste pärineb Tallinnas tänapäeval peamiselt liiklusest (Pindus, et al. 2016). Modelleeritud lämmastikoksiidide näitajal (NO_x) oli positiivne statistiliselt oluline seos sammaldest mõõdetud raua ja vasega, kuid seos ei olnud lineaarne ja esinevad erandid Bekkeri proovivõtukohas, kust on Tallinna Keskkonnaameti töötaja andnud suulist infot võimaliku lokaalse saaste kohta. Töös tuvastati veel saastet, mis ei ole seotud liiklusega, näiteks Tallinna Botaanikaia proovide kõrge Cu sisaldused. Hg puhul olid tulemused Telliskivi proovipunkti mulla Hg sisalduses väga kõrge, mis olid elumaal olevatest lubatud piiridest mitmekordselt kõrgemad ($6,3 \mu\text{g/g}$) – Hg piirarv elumaal on $2 \mu\text{g/g}$, mis näitab ohtliku aine sellist sisaldust pinnases, millest suurema väärtuse korral loetakse pinnas saastunuks (Riigi Teataja, 2019). Seal oli varem elavhõbeda tehas. Modelleeritud peenosakeste (PM_{10}) ja lämmastikoksiidide (NO_x) suurema näitaja korral oli ka Hg sisaldus mullas kõrgem, mis väljendab tiheda liiklusega alade üldist saastet.

Fe, Cu ja Cd vahel on antud töös saadud andmete põhjal näha positiivset seost, seega võib öelda, et kui ühe raskmetalli tase alal on kõrgem, siis on tõenäoline, et ka teiste raskmetallide tasemed on sellel alal kõrgemad, see annab võimaluse edasistes uuringutes tuvastada võimalikku keskkonnasaastet kõiki neid metalle uurimata. Raskmetallide omavaheline seos viitab sellele, et saaste pärineb samast allikast. Ka varasemates uuringutes on leitud Cu ja Fe sisalduse vahel seos (Mäkinen & Liiv, 1996, Świetlik, et al. 2013) ja kuna Cu eraldub atmosfääri piduriklotside kulumisel, siis ka Fe taseme tõusu on seostatud piduriklotside kulumisega (Świetlik, et al. 2013).

Kuna samblast mõõdetud Fe ja Cu näitasid paremaid seoseid keskkonnasaaste näitajatega kui Cd ja Pb, siis võib antud töö põhjal soovitada edasistes uuringutes kasutada keskkonnasaaste tuvastamiseks just raua ja vaske. Ni sisaldused sammaldes osutusid alla määramispiiri olevaiks ja Pb tulemustes oli suuri rasketiseletatavaid kõikumisi. Samas ka varasemates töödes on toodud välja hariliku karvkeeriku Pb sisalduse suhteliselt suuri erinevusi aasta lõikes (Nasrudi, 2007).

Korreleerides raskmetallide sisaldusi sammaldes pigmentide sisaldustega statistiliselt olulisi seoseid ei leitud, kuigi Fe, Cd ja Cu puhul oli nõrk negatiivne seos. Reaalses keskkonnas on erinevalt laborikeskkonnast raskmetallide tase suhteliselt madal ning tugevaid korrelatsioone raskmetallide ja pigmentide sisalduse vahel leida on raske. Tremper, et al (2004) Londoni töös leiti, et Cu mõju klorofüll a-le avaldus alles siis, kui Cu sisaldus oli 286 µg/g, mis on umbes kaheksa korda kõrgem kui antud töös leitud keskmine Cu sisaldus. Samas töös tehtud välikatsetes ei leitud ei Pb ega Cu mõju klorofüllile. Pigmentide taset mõjutavad ka teised keskkonnategurid nt valgus, mis antud töös olid aladel varieeruvad. Statistiliselt olulised negatiivsed seosed leiti veel Fe ja punaharjaku võsu pikkuse vahel ja karvkeeriku võsu pikkuse ja Pb vahel. Varem on leitud, et Pb omab olulist mõju sambla gametofüüdi pikkusele (Richardson, 1981).

Töö andis olulist infot Tallinna keskkonnasaaste kohta erinevates piirkondades. Raskmetallide otsemõõtmisi tehakse pisteliselt Tallinnas vaid Õismäe püsiseirejaamas ja väikestel perioodidel liikuvseirejaamades, kuid need tulemused on aasta lõikes ja eri aastatel väga erinevad ja eri piirkondi on raske omavahel võrrelda. Palusamblast mõõdetuna on Tallinna vähemsaastatud piirkondadest raskmetallide andmeid 1994-st aastast. Hilisemad raskmetallide andmed palusamblast ja laanikust mõõdetuna on linnapiirilt. Nagu töös selgus on olemas samblaliik, mis kasvab nii saastatud kui ka vähem saastatud piirkondades laialdaselt ja mida annab seega kasutada edaspidisteks raskmetallide uuringuteks Tallinnas, kuid et saada võrdlusandmeid mujalt, oleks vaja uurida sama liigi raskmetallide sisaldust teistes Eesti piirkondades ja samuti teha kindlaks selle liigi raskmetallide akumulereerumise võime võrreldes otsemõõtmiste tulemustega.

SUMMARY

“Heavy metals in Tallinn mosses” Kadri-Liis Kaljuvee

Mosses are a good indicative source in determining what the surrounding environment is, this is because they inhibit various heavy metals which have shown a correlation and close link between the concentration of said heavy metals and environmental pollution. Air pollution is an ever-growing issue within cities and urban environments, posing a serious threat to biological environments found within. It is noted that within fine air particles, various heavy metals have been found as a result of traffic. This can result in residents in the surrounding areas suffering health problems, both short and long term. In Estonia, studies focusing on the heavy metal particle concentrations found within mosses were carried out by using *Pleurozium schreberi* and *Hylocomium splendens*, these species do not grow in areas where high pollution levels are prevalent. In this study, an attempt was made to find a suitable specie that would not only grow in contaminated areas, but also could be used for bioindication. To realize this objective, places were chosen based on both previous data and where different moss species would grow simultaneously; in conjunction with significantly varying levels of contamination.

Data on Pb, Cu, Cd, Fe and Hg content in mosses were collected and analyzed. Based on the accumulation capacity of heavy metals, which in turn were based on the results of this study, the moss species can be ranked as follows (starting from the largest): *Ceratodon purpureus*, *Syntrichia ruralis*, *Brachythecium* and *Rhytidiadelphus squarrosus*. Therefore it can be said that the species best suited for bioindication was the *Syntrichia ruralis* which is relatively easy to recognize and is found widespread in both contaminated and less polluted areas in Tallinn. This species is therefore used for further heavy metal surveys and subsequent analysis in Tallinn. However, in order to obtain comparative data, it would be necessary to study the content of heavy metals of the same species in other regions of Estonia, whilst determining the accumulation capacity of this species compared to direct measurements.

The study found that the content of Fe and Cu in mosses was statistically significantly higher near main roads than in the areas away from the roads. Concentrations of modelled fine particles (PM₁₀), nitrogen oxides (NO_x) were correlated with Fe and Cu content in mosses showing that the results obtained from mosses primarily indicates traffic pollution, which is the main source of pollution in Tallinn. Based on the data obtained in this study, a positive correlation could be realized between Fe, Cu and Cd.

As direct measurements of heavy metals are undertaken randomly in Tallinn, only at the Õismäe permanent monitoring station and in smaller periods at mobile monitoring stations, there are no recent data sets measured from mosses in contaminated areas, the work provided important additional information on environmental pollution in different areas of Tallinn.

KASUTATUD KIRJANDUS

- Aan, A., Andresmaa, E., Apuhtin, V., Asi, E., Auväärt, K., Ennet, P., . . . Tammekänd, J. (2017). *Keskkonnaseire*. Retrieved from Keskkonnaagentuur: https://keskkonnaagentuur.ee/sites/default/files/keskkonnaseire_2017_18.05_l6plik.pdf
- Aydoğane, S., Erdağ, B. B., & Yildiz Aktas, L. (2017). Bioaccumulation and oxidative stress impact of Pb, Ni, Cu, and Cr heavy metals in two bryophyte species, *Pleurochaete squarrosa* and *Timmia barbuloidea*. *Turkish journal of botany*, 41(5), 464-475.
- Aziz, F. H., Khdir, S. F. (2016). *Heavy metal accumulation by Mosses as affected by roadside pollutants*. *Journal of Advanced Laboratory Research in Biology*. 7(3), 86-93.
- Berg, T., Steinnes, E. (1997). Use of mosses (*Hylocomium splendens* and *Pleurozium schreberi*) as biomonitors of heavy metal deposition: from relative to absolute deposition values. *Environmental pollution*, 98(1), 61-71.
- Connan, O., Maro, D., Hebert, D., Roupsard, P., Goujon, R., Letellier, B., & Cavelier, S. L. (2013). Wet and dry deposition of particles associated metals (Cd, Pb, Zn, Ni; Hg) in a rural wetland site, Marais Vernier, France. *Atmospheric environment*, 67, 394-403.
- Crandall-Stotler, B. J., & Bartholomew-Began, S. E. (2007). *Morphology of Mosses*. Retrieved from eFloras: <http://flora.huh.harvard.edu/FloraData/001/WebFiles/fna27/FNA27-Chapter1.pdf>
- Das, K., Das, S., & Dhundasi, S. (2008). Nickel, its adverse health effects and oxidative stress. *Indian journal of medical research*, 128(4), 412-425.
- Devi, K., Kapila, S., & Anju, R. (2015). Seasonal variations in photosynthetic pigments of three species of Marchantiaceae. *International journal of advances in pharmacy, biology and chemistry*, 74(3), 13-718.
- eElurikkus. <https://elurikkus.ee/> (2018, märts)
- Fatoba, P., & Udoh, E. G. (2008). Effects of some heavy metals on chlorophyll accumulation. *Ethnobotanical leaflets*, 12, 776-783.

- Govindaparyi, H., Leleeka, M., Nivedita, M., & Uniyal, P. (2010). Bryophytes: indicators and monitoring agents of pollution. *NeBio: an international journal of environment and biodiversity*, 2(1), 35-41.
- Harmens, H., & Norris, D. (2008). *Spatial and temporal trends in heavy metal accumulation in mosses in Europe (1990-2005)*. Wales: centre for ecology & hydrology.
- Harmens, H., Ilyin, I., Mills, G., Aboal, J., Alber, R., Blum, O., . . . Magnusson, S. (2012). Country-specific correlations across Europe between modelled atmospheric cadmium and lead deposition and concentrations in mosses. *Environmental pollution*, 166, 1-9
- Harmens, H., Norris, D., Sharps, K., Mills, G., Alber, R., Aleksiyenak, Y., . . . Magnusson, S. (2015). Heavy metal and nitrogen concentrations in mosses are declining across Europe whilst some "hotspots" remain in 2010. *Environmental pollution*, 200, 93-104.
- Harris, D. C. (2010). *Quantitative chemical analysis 8th edition*. New York: W. H. Freeman and Company.
- Hill, M., Preston, C., Bosanquet, S., & Roy, D. (2007). *Bryoatt*. Centre for ecology and hydrology.
- Hilty, J. (2016) *Purple Moss*. Retrieved from Illinois Wildflowers: http://www.illinoiswildflowers.info/mosses/plants/pp_moss.html
- Ingerpuu, N., Kalda, A., Kannukene, L., Krall, H., Leis, M., & Vellak, K. (1998). *Eesti sammalde määraja*. Tartu: Eesti Loodusfoto.
- Ingerpuu, N., Kupper, T., Müür, M., Oja, E., & Vellak, K. (2016). *Vähetuntud elurikkus – soontaimede, sammalde ja samblike kaitsealused, ohustatud ja tunnusliigid*. Retrieved from Eesti e-floora: <http://eseis.ut.ee/efloora/Eesti-vte/species/>
- Kaasik, M., Geertsema, G. and Scheele, R. (2017). Validation of Gaussian plume model AEROPOL against Cabauw field experiment. *Int. J. Environment and pollution*, Vol. 62, 1–3: 369–384, doi: 10.1504/IJEP.2017.10010438.
- Kaasik, M., & Liiv, S. (2007). Spatial and temporal variability of trace metals in mosses in Estonia. *Forestry studies|metsanduslikud uurimused* 46, 35-44.

- Kaldma, K. K., Koort, K., Vacht, P., Järvamägi, K., Metsis, M. & Koff, T. (2019) *Tallinna linnaaedade mulla-ja taimeproovide analüüs*. Tallinna Ülikooli Loodus- ja terviseteaduste instituut, Ökoloogia keskus.
- Kaur, S., Rao, A., & Kumar, S. (2010). Studies on the effect of heavy metals on the growth of some bryophytes-i (mosses), 5(3), 102-107.
- Kesanurm, K. (2007). Hinnang õhusaaste tasemele lasnamäe linnaosas. OÜ Keskkonnauuringute Keskus.
- Kłos, A., Bochenek, Z., Bjerke, J., Zagajewski, B., Ziolkowski, D., Ziembik, Z., . . . Zielińska, M. (2015). The use of mosses in biomonitoring of selected areas in Poland and Spitsbergen in the years from 1975 to 2014. *Ecological chemistry and engineering*, 22(2), 201-218.
- Lätt. (2018). *Keskkonnasaaste Tallinna eri piirkondades - otsesed ja bioindikatiivsed mõõtmised*. Kursusetöö. Tallinn: Tallinna Ülikool.
- Lätt. (2018). *Sammaltaimede klorofüllis sisaldus keskkonnasaaste indikaatorina Tallinnas*. Bakalaureusetöö. Tallinn: Tallinna Ülikool.
- Leis, M. (2012). *Päriselhtsamalde süsteem*. Retrieved from Samblad: <http://samblad3.weebly.com/paumlrislehtsamalde-suumlsteem.html>
- Lenntech. (1998). *Periodic Elements*. Retrieved from Lenntech: <https://www.lenntech.com/periodic/elements/cu.htm>
- Liiv, S., & Kösta, H. (2014). *Eesti riikliku keskkonnaseire välisõhu allprogrammi seiretöö raskmetallide sadenemise bioindikatsiooniline hindamine*. Tallinn.
- Liiv, S., & Kösta, H. (2017). *Eesti riikliku keskkonnaseire välisõhu allprogrammi seiretöö raskmetallide sadenemise bioindikatsiooniline hindamine 2016. aasta aruanne*. Tallinn.
- Lüth, M. (2019). *Brachythecium oedipodium*. Retrieved from Discover life: https://www.discoverlife.org/mp/20q?search=Brachythecium+oedipodium&mobile=_close&flags=glean:

- Mallinson, H (2020). *Best European cities for quality of life unveiled - will you be moving abroad in 2021?* <https://www.express.co.uk/travel/articles/1373888/best-europe-cities-tallinn-quality-of-life-european-bucharest-lisbon-dublin-study>
- McDonald, J.H. (2014). *Handbook of biological statistics* (3rd ed.). Sparky House Publishing, Baltimore, Maryland
- Mäkinen, A., Liiv, S. (1996). Tallinna õhu seisundi hindamine bioindikatsioonimeetodil. *Inimmõju Tallinna keskkonnale* 81-89
- Napa, Ü., Kabral, N., Liiv, S., Asi, E., Timmusk, T., & Frey, J. (2015). Current and historical patterns of heavy metals pollution in Estonia as reflected in natural media of different ages: ICP Vegetation, ICP Forests and ICP INtegrated Monitoring data. *Ecological Indicators*, 31-39.
- Nasrardi, T., Badacsonyi, A., Keresztényi, I., Podar, D., Csintalan, Z., Tuba, Z. (2007). Comparison of two metal surveys by moss *Tortula ruralis* in Budapest, Hungary. *Environ Monit Assess* 134:279-285.
- Orru, H., & Merisalu, E. (2007). Õhusaaste linnades ja selle mõju inimese tervisele. *Eesti Arst*, 86(6), 401-405.
- Orru, H., Kaasik, M., Antov, D., & Forsberg, B. (2008). Evolution of traffic flows and traffic-induced air pollution due to structural changes and development during 1993–2006 in Tartu (Estonia). *The Baltic journal of road and bridge engineering*, 3(4), 206-216.
- Petersell, V., Täht-Kok, K., Karimov, M., Shtokalenko, M., Milvek, H., & Nirgi, S. (2015). *Tallinna radooniriski kaart*. Tallinn: OÜ Eesti Geoloogiakeskus.
- Pindus, M., Orru, H., Maasikmets, M., Kaasik, M., & R, J. (2016). Association between health symptoms and particulate matter from traffic and residential heating – results from RHINE III in Tartu. *The open respiratory medicine journal*, 10(1), 58-69.
- Poikolainen, J. (2004). *Mosses, epiphytic lichens and tree bark as biomonitors for air pollutants / specifically for heavy metals in regional surveys*. Oulu: University of Oulu.

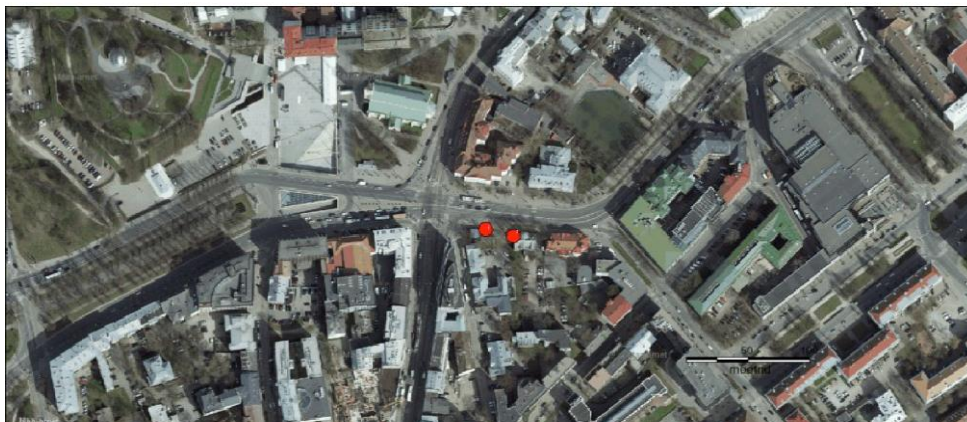
- Ratas, U., Truus, L., Tobias, M. (1996) Tallinna teeäärsete haljastute muldadest ja taimkattest. *Inimõju Tallinna keskkonnale* 127-133.
- Remm, K., Remm, J., & Kaasik, A. (2012). *Ruumiliste loodusandmete statistiline analüüs*. Tartu: Tartu Ülikooli Ökoloogia ja Maateaduste Instituut.
- Richardson, D. H. S. (1981) The Biology of Mosses. *Blackwell Scientific Publications, Oxford*.
- Riigi Teataja (2019) *Ohtlike ainete sisalduse piirväärtused pinnases*. (2019). Riigi Teataja I, 26.
- Saare, K., Kesanurm, K., Maasikmets, M. (2010) Peente osakeste päritolu uuring. *OÜ Eesti Keskkonnauuringute Keskus*
- Saare, K., Kabral, N. Maasikmets, M, Teinemaa, E. (2019). Välisõhu kvaliteedi seire 2020. *Eesti Keskkonnauuringute Keskus OÜ*
- Saare, K., Kabral, N. Maasikmets, M, Teinemaa, E. (2020). Välisõhu kvaliteedi seire 2019. *Eesti Keskkonnauuringute Keskus OÜ*
- Shakya, K., Chettri, M., & Sawidis, T. (2008). Impact of heavy metals (copper, zinc, and lead) on the chlorophyll content of some mosses. *Springler Science*, 54(3), 412-421.
- Shimadzu Corporation. (1994). *Instruction manual basic users guide aa-6601f atomic absorption/flame emission spectrometer*. Tokyo: Shimadzu corporation chromatographic & spectrometric instruments division.
- Slichter, P. (2012). *Tortula moss*. Retrieved from Hornworts and Mosses of the Columbia River Gorge of Oregon and Washington: <http://science.halleyhosting.com/nature/gorge/moss/moss/pottiaceae/tortula/ruralis.html>
- Slootweg, J., Hettelingh, J.-P., Posch, M., Schütze, G., Spranger, T., de Vries, W., . . . Ilyin, I. (2007). European critical loads of cadmium, lead and mercury and their exceedances. *Water, Air & Soil Pollution*, 7(1-3), 371-377.
- Stanicovic, J. D., Sabovljevic, A. D., & Saboljevic, M. S. (2018). Bryophytes and heavy metals: a review. *Acta Botanica Croatica*, 77(2), 109-118.

- Świetlik, R., Strzelecka, M., Trojanowska, M. (2013) Evaluation of Traffic-Related Heavy Metals Emissions Using Noise Barrier Road Dust Analysis. *Department of Environmental Protection, Kazimierz Pułaski University of Technology and Humanities in Radom, Chrobrego 27, 26-600 Radom, Poland*. 2 (2013), 561-567
- Tchounwou, P., Yedjou, C., Patlolla, A., & D.J., S. (2012). Heavy metal toxicity and the environment. *Experientia supplementum*, 101, 133-64.
- Teinemaa, E., Maasikmets, M., Saare, K., Vill, M. (2017). Õhukvaiteedi andmete kogumine ja aruandlus 2016 a. lõpparuanne. Eesti keskkonnauuringute keskus.
- Tremper, A. H., Burton, A. S., & Higgs, D. E. (2004). Field and laboratory exposures of two moss species to low metal pollution. *Journal of atmospheric chemistry*, 49, 111-120.
- Vaarmets, A. (2018). *Keskkonnasaaste mõju sammalde morfoloogiale*. Bakalaureusetöö. Tallinn: Tallinna Ülikool.
- Valavanidis, A., Fiotakis, K., & Vlachogianni, T. (2008). Airborne particulate matter and human health: toxicological assesment and improtance of size and composition of particles for oxidative damage and carcinogenic mechanisms. *Journal of environmental science and health part*, 26(4), 339-362.
- Vellak, K., Ingerpuu, N., During, H., Flatberg, I. K., Leis, M., Ehrlich, L., . . . Kupper, T. (2017). New Estonian records: mosses. *Folia Cryptogamica Estonica*, 54, 143-145.
- Videvik, Aaro. (2020). *Harilik karvkeerik (Syntrichia ruralis) keskkonnasaaste bioindikaatorina Tallinnas*. Magistritöö. Tallinn: Tallinna Ülikool.
- Vinay, S., Asthana, A. K., Nath, V., & Yunus, M. (2007). Bryophytes: A useful tool in heavy metal monitoring. *EnviroNews*.
- Wappelhorst, O., Kühn, I., Oehlmann, J., & Markert, B. (2000). Deposition and disease: a moss monitoring project as an approach to ascertaining potential connections. *The Science of the Total Environment*, 249(1-3), 243-256.
- Wuana, R. A., & Okieimen, F. E. (2011). Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remedation. *International scholarly research notices*.

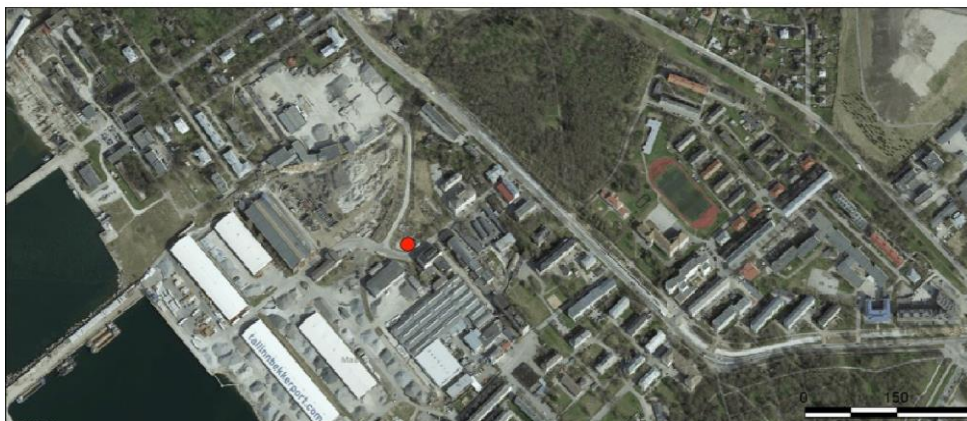
Zahra, N., Kalim, I. (2017). Perilous effects of heavy metals contamination on human health.
Pakistan journal of analytical & environmental chemistry, 18 (1) 1-17.

LISAD

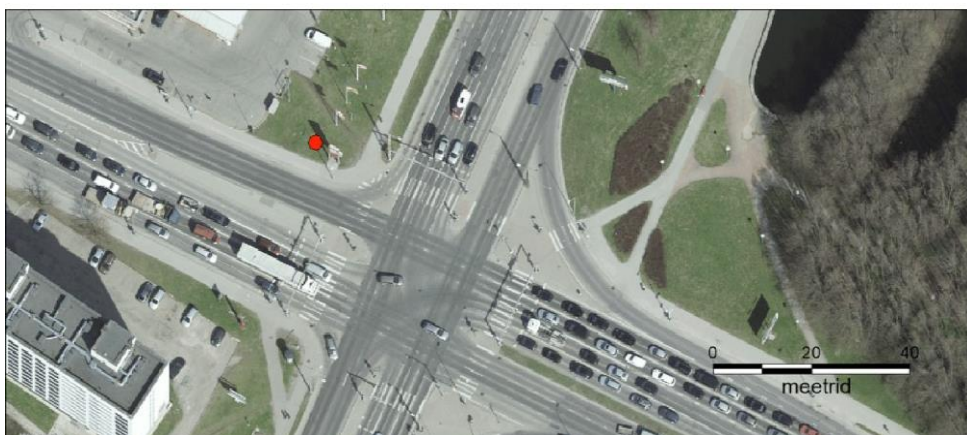
Lisa 1. Vabaduse Väljaku proovipunktid.



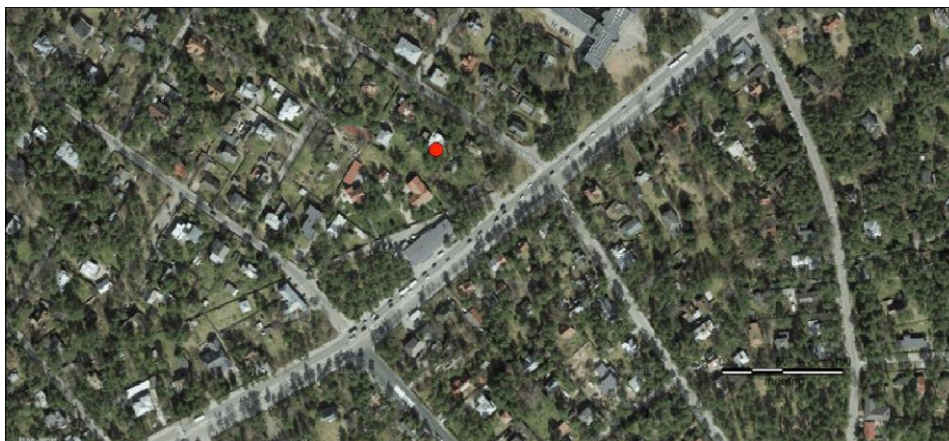
Lisa 2. Bekkeri sadama proovipunkt.



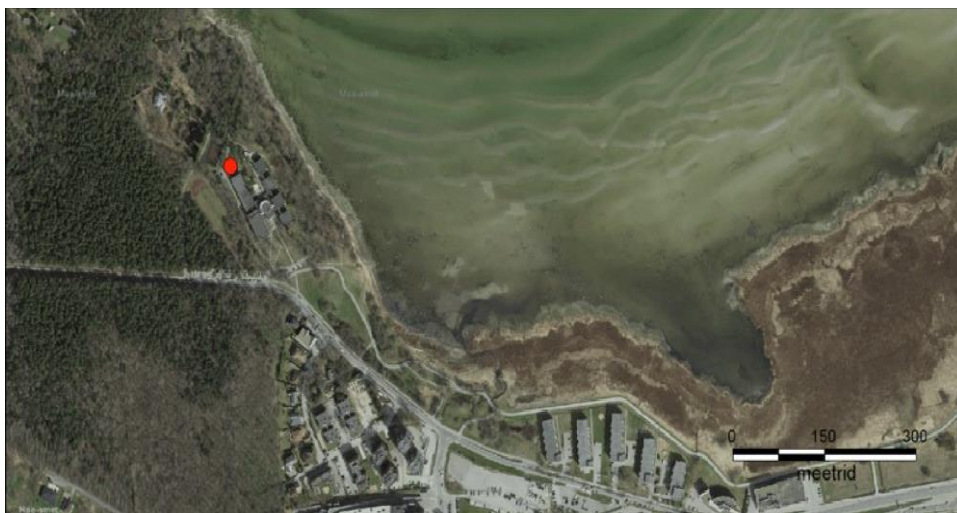
Lisa 3. Sõpruse ristmiku proovipunkt.



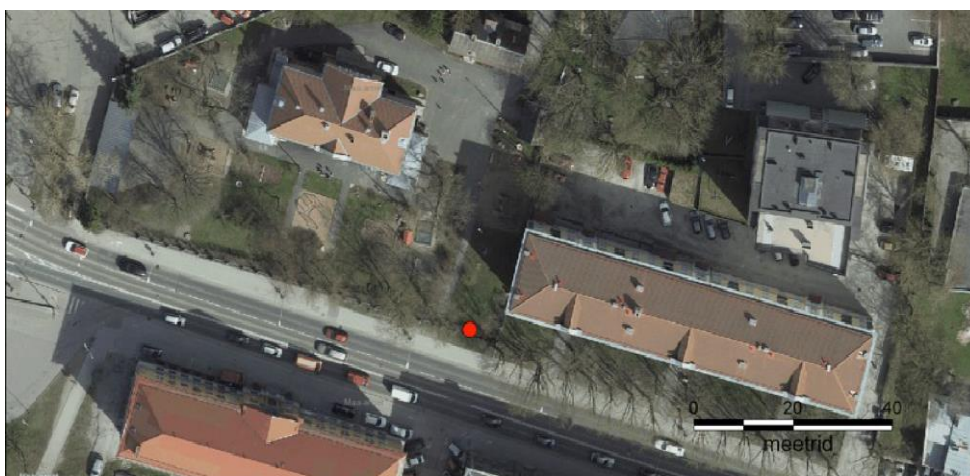
Lisa 4. Nõmme proovipunkt.



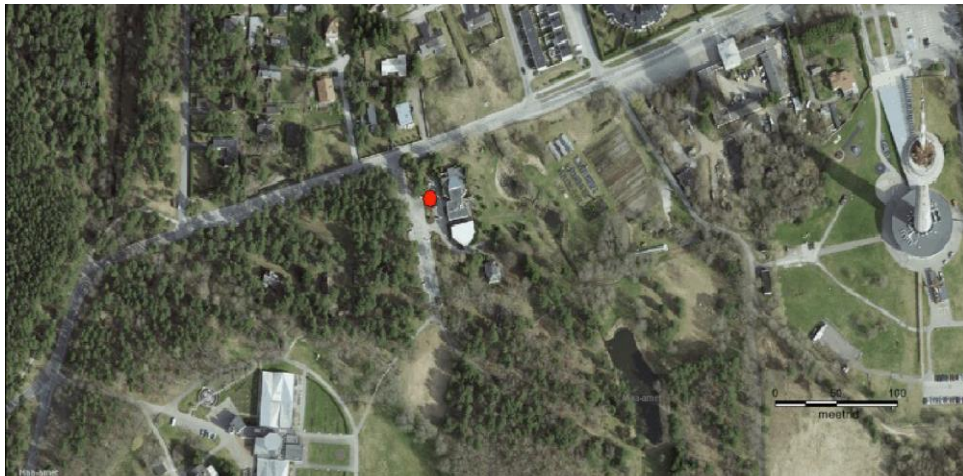
Lisa 5. Rocca al Mare proovipunkt.



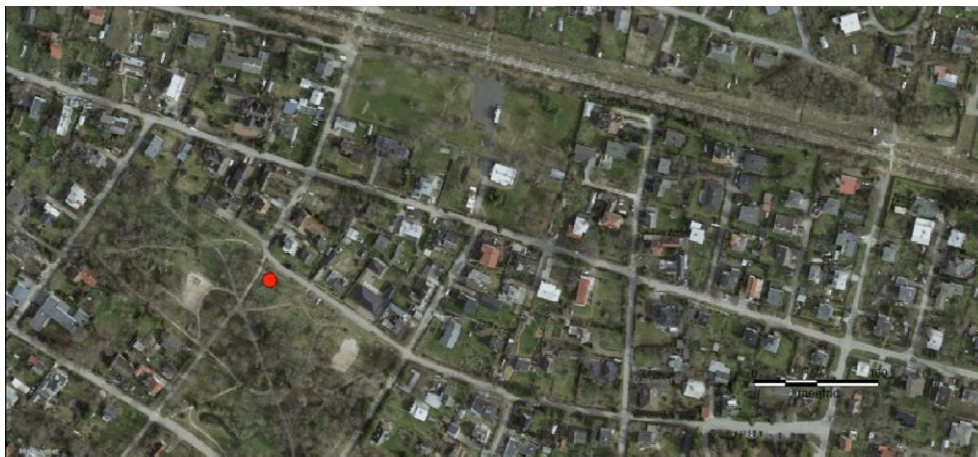
Lisa 6. Endla proovipunkt.



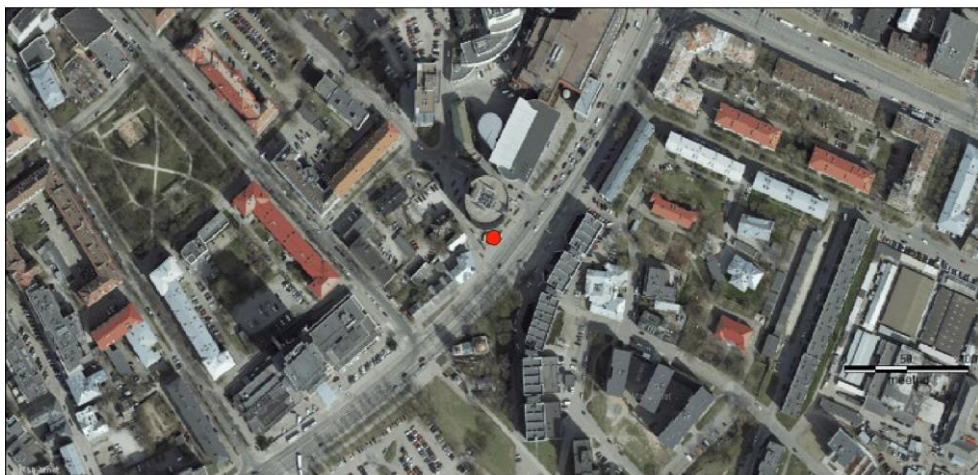
Lisa 7. Botaanikaiaia proovipunkt.



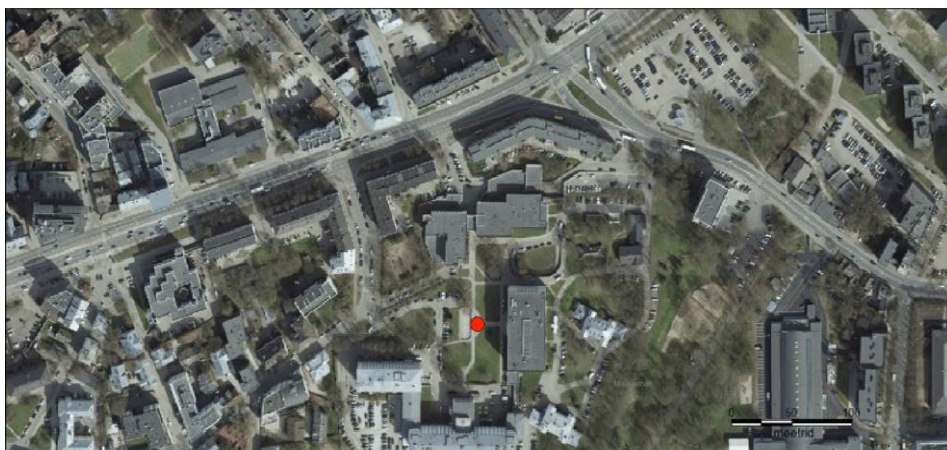
Lisa 8. Merivälja proovipunkt.



Lisa 9. Liivalaia proovipunkt.



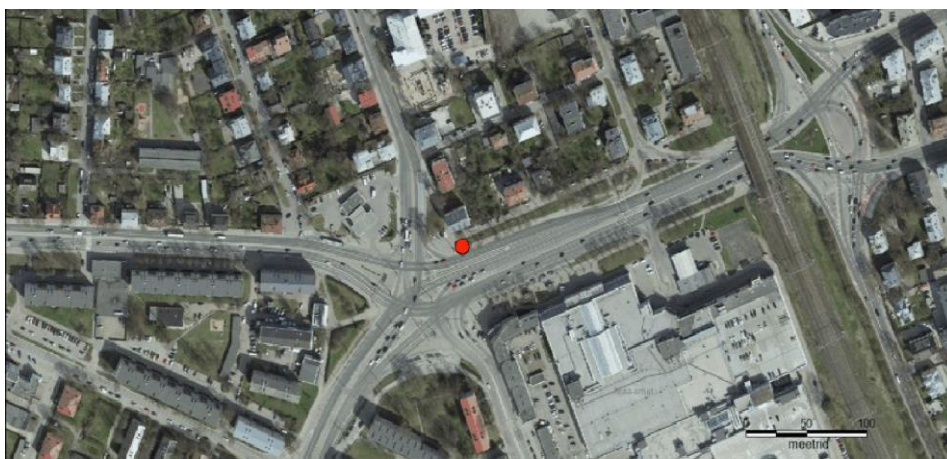
Lisa 10. Ida-Tallinna Keskhaigla proovipunkt.



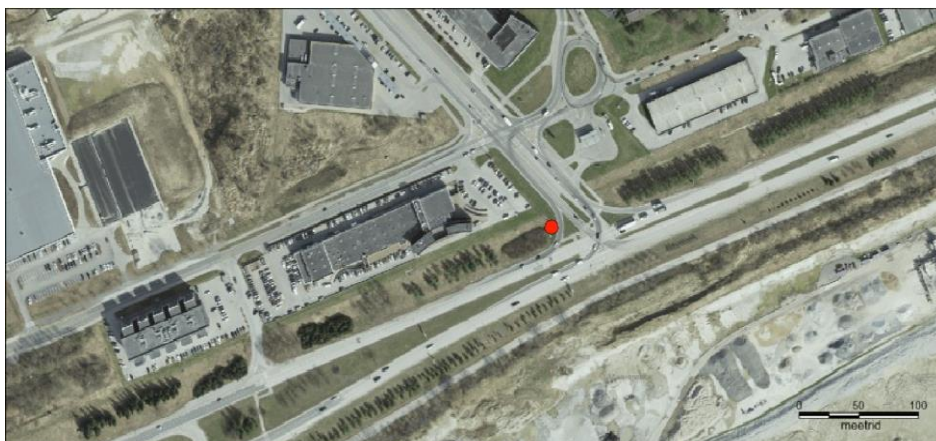
Lisa 11. Õismäe proovipunkt.



Lisa 12. Kristiine proovipunkt.



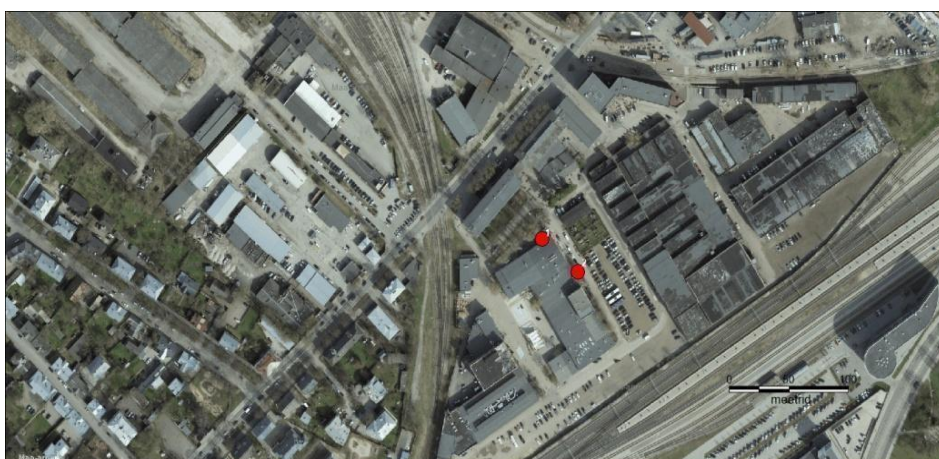
Lisa 13. Lasnamäe proovipunkt.



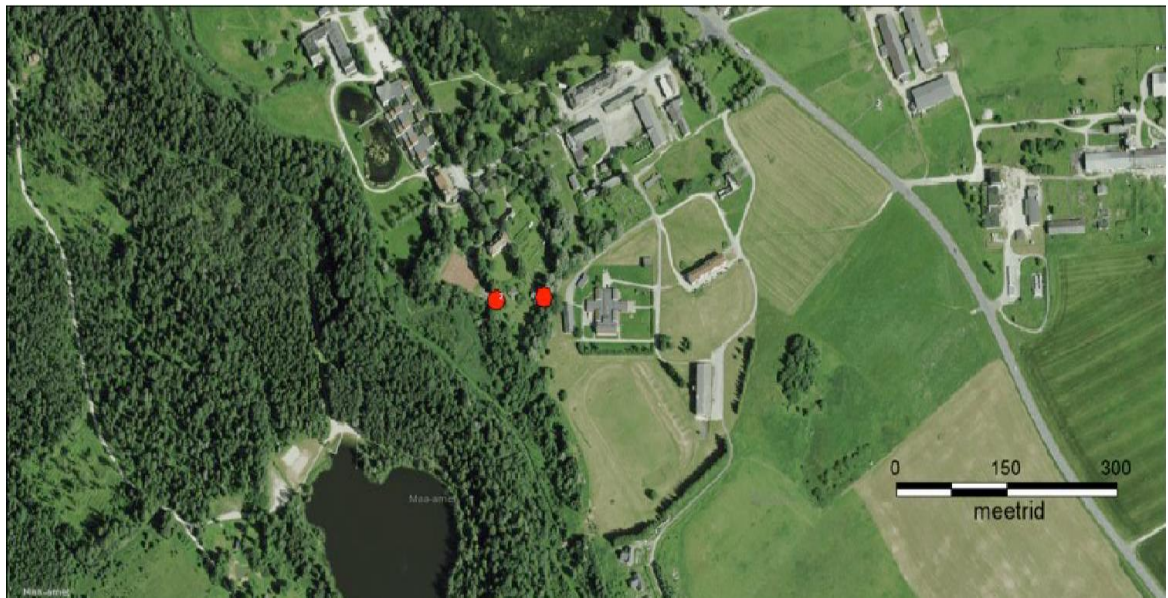
Lisa 14. Pääsküla proovipunkt.



Lisa 15. Telliskivi proovipunktid.



Lisa 16. Jäneda kontrollpunktid.



Lisa 17. Raskmetallide sisaldused ($\mu\text{g/g}$) uuritud samblaiikides.

Liik	Ala	Ala tähis	Ala tüüp	Substraat	Pb	Fe	Cd	Cu
Harilik karvkeerik	Endla	End	A	Betoon	43,0	2668,3	0,13	61,7
Lame oravulmik	Endla	End	A	Muld	40,3	1175,7	0,12	28,0
Harilik karvkeerik	Kristiine	Kri	A	Muld	51,6	3107,8	0,13	118,1
Lame oravulmik	Kristiine	Kri	A	Muld	29,3	1746,1	0,11	141,7
Harilik karvkeerik	Lasnamäe	Las	A	Betoon	12,6	1963,6	0,23	33,1
Niidukäharik	Lasnamäe	Las	A	Betoon	22,2	1234,6	0,06	22,3
Harilik karvkeerik	Liivalaia	Lii	A	Muld	62,2	2565,2	0,25	44,6
Lame oravulmik	Liivalaia	Lii	A	Muld	40,0	1434,9	0,15	27,3
Harilik punaharjak	Liivalaia	Lii	A	Muld	87,9	3522,1	0,37	71,4
Lame oravulmik	Pääsküla	Pää	A	Muld	20,3	1365,9	0,06	27,2
Harilik karvkeerik	Sõpruse	Sõp	A	Muld	22,3	2485,7	0,12	134,5
Harilik lühikupar	Sõpruse	Sõp	A	Muld	31,3	2536,6	0,11	173,4
Harilik punaharjak	Sõpruse	Sõp	A	Muld	18,8	1920,9	0,34	106,1
Lame oravulmik	Vabaduse väljak	Vab	A	Muld	20,6	1056,3	0,07	149,5
Harilik karvkeerik	Vabaduse väljak	Vab	A	Betoon	35,9	2121,0	0,14	148,7
Harilik karvkeerik	Bekkeri	Bek	B	Betoon	45,4	2499,9	0,19	72,2
Harilik lühikupar	Bekkeri	Bek	B	Betoon	41,8	1257,5	0,25	48,4
Niidukäharik	Botaanikaaed	Bot	B	Muld	15,3	400,7	0,14	398,7
Harilik karvkeerik	Botaanikaaed	Bot	B	Betoon	17,7	1246,0	0,10	176,3
Lame oravulmik	Botaanikaaed	Bot	B	Muld	31,7	1201,2	0,27	10,0
Niidukäharik	Keskhaigla	Kes	B	Muld	28,9	383,2	0,07	12,6
Harilik karvkeerik	Keskhaigla	Kes	B	Betoon	41,1	1781,5	0,09	17,5
Harilik karvkeerik	Merivälja	Mer	B	Kivi	31,2	1061,7	0,10	8,1
Niidukäharik	Merivälja	Mer	B	Muld	27,0	781,4	0,09	10,6
Lame oravulmik	Merivälja	Mer	B	Muld	28,8	795,6	0,10	13,8
Niidukäharik	Nõmme	Nõm	B	Muld	18,0	390,0	0,06	10,5
Harilik karvkeerik	Nõmme	Nõm	B	Muld	34,5	665,9	0,20	14,6
Lame oravulmik	Nõmme	Nõm	B	Muld/Kivi	31,1	384,7	0,37	11,8
Lame oravulmik	Rocca al Mare	Roc	B	Muld	53,3	710,3	0,08	15,7
Niidukäharik	Rocca al Mare	Roc	B	Muld	n/a	786,7	0,06	9,7
Lame oravulmik	Õismäe	Õis	B	Muld	n/a	623,4	0,12	15,5

Liik	Ala	Ala tähis	Ala tüüp	Substraat	Pb	Fe	Cd	Cu
Harilik lühikupar	Õismäe	Õis	B	Muld	36,2	692,3	0,09	16,4
Niidukäharik	Õismäe	Õis	B	Muld	15,0	290,7	0,05	6,6
Harilik karvkeerik	Õismäe	Õis	B	Asfalt	n/a	1367,0	0,14	19,7
Niidukäharik	Jäneda	Jän	K	Muld	43,2	430,6	0,11	8,9
Harilik punaharjak	Jäneda	Jän	L	Asfalt	86,0	559,9	0,09	8,7
Harilik karvkeerik	Jäneda	Jän	N	Asfalt	64,1	442,3	0,09	3,0
Harilik lühikupar	Jäneda	Jän	R	Asfalt	58,1	128,1	0,04	4,9