

Käsunduslepingu nr.4-1/18/131 aruanne
Hüdrogeoloogiline uuring nitraatide ja pestitsiidide kõrgendatud sisalduse
põhjuste ja leviku ulatuse väljaselgitamiseks Siluri-Ordoviitsiumi
Pandivere põhjaveekogumis Ida-Eesti vesikonnas

Käsundisaaja: Tallinna Tehnikaülikooli geoloogia instituut

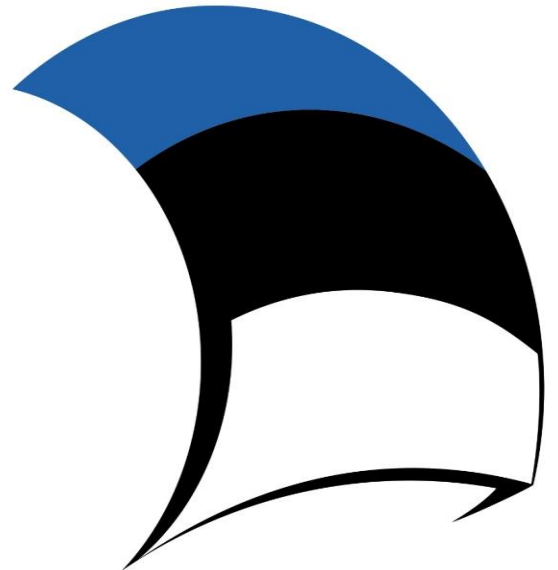
Vastutav täitja: Rein Vaikmäe, E-mail: rein.vaikmae@taltech.ee Tel.: 502 2816

Täitjad: Jüri Ivask, Enn Kaup; Tõnu Martma (kuni 28.02.2019).

Uuringu tellis Keskkonnaministeerium Eesti Teadusagentuuri programmi „Valdkondliku teadus- ja arendustegevuse tugevdamine“ (RITA) raames. Projekti rahastati 50% ulatuses RITA tegevuse kaks raames Euroopa Regionaalarengu Fondist ja 50% ulatuses Keskkonnaministeeriumi eelarvest.



Euroopa Liit
Euroopa
Regionaalarengu Fond



Eesti
tuleviku heaks

Sisukord

1. Sissejuhatus.....	2
1.1.Introduction.....	3
1.2. Uuringu eesmärk ja sisu.....	4
2. Seadusandlik taust.....	5
2.1. Põhjavee kvaliteedi piirväärtused nitraatidele ja pestitsiidide.....	6
3. Materjal ja meetodika.....	6
4. Pilootala ning vaatluskaevude ja allikate valik.....	8
5. Pilootala geoloogilise ehituse ja põhjaveekogumi nr 15 üldiseloomustus.....	9
6. Proovivõtt.....	10
7. Uuringu tulemused.....	11
7.1. Pestitsiidide sisalduse määramine	11
7.2. Isotoopuuringud	11
8. Vee vanuse/infiltratsiooniaja määramine.....	14
9. Kokkuvõtte ja soovitus edasisteks uuringuteks.....	15
10.Summary.....	16
11. Kasutatud allikad	18
11.1. Kasutatud kirjandus.....	18
11.2. Kasutatud normatiivsed allikad.....	18
11.3. Kasutatud varasemate uuringute aruanded.....	18
11.4. Kasutatud veebilingid.....	19
11.5. Lisad.....	19

1. Sissejuhatus

EL veepoliitika raamdirektiivi (2000/60/EÜ) ülesandeks on kehtestada Euroopa Liidus ühtne tegevusraamistik vee kaitse kavandamiseks ja korraldamiseks, mis hõlmab kõiki teisi veealaseid direktiive ning seab veekaitse põhieesmärgiks nii pinnaveekogumite kui ka põhjaveekogumite hea seisundi saavutamise aastaks 2015.

Keskkonnauuringute Keskuse poolt teostatava nitraaditundliku ala (NTA) põhjaveeseire 2016. a koondhinnangu kohaselt oli 2016. a nitraadi sisalduse tulemused võrreldes pikaajalise (2001-2016) keskmisega kogu NTA-l kasvanud 68% ja vähenenud 23% seirepunktides, Pandivere piirkonnas kasvanud 85% ja vähenenud 10% seirepunktides. 2016.a. leiti kümne taimekaitsevahendi jääke 31-st seirepunkti veest (38-st proovist, sh kõik allikad ja sügavad kaevud, 3 madalat kaevu), pestitsiidide piirväärtuse (0,1 µg/l) ületas 8 seirepunkti vesi.

Tulenevalt põhjaveedirektiivi (Euroopa Parlamendi ja Nõukogu direktiiv 2006/118/EÜ) artiklist 5 tuleb põhjavee reostuse järkjärgulise vähendamise ja selle seisundi halvenemise ärahoidmise eesmärgil anda tagasikäik kasvatendentsidele, mis võivad märkimisväärselt kahjustada inimeste tervist või veekeskkonna seaduslikul otstarbel tegelikku või võimalikku kasutamist.

2017. a teostati uuring „Pestitsiidide koormuse allikate ja päritolu selgitamiseks nitraaditundlikul alal“, mille käigus kaardistati kogu NTA-I pestitsiidide potentsiaalsed koormuse allikad ning seni põhjaveest leitud pestitsiidide jäägid 2017. a lõpu seisuga, kirjeldati seni NTA-I leitud kõikide pestitsiidide toimeainete, sh nende metaboliitide, lagunemis- ja reaktsioonisaaduste päritolu, keemilisi omadusi ja nende keemilisi reaktsioone looduskeskkonnas, sh lagunemine ja leostumine. Ühtlasi selgitati välja uuringu käigus määratud NTA proovialadel võetud mullaproovide alusel maanteede ja raudteede hoolduses ning karuputke tõrjeks kasutatavate pestitsiidide jäägid uuringu käigus valitud kasutuspiirkondades, eelistatult kaitsmata põhjaveega aladelt ning võeti põhjaveest täiendavaid veeproove pestitsiidide sisalduse analüüsimiseks nitraaditundlikult alalt nendest Ida-Eesti vesikonna Siluri-Ordoviitsiumi Pandivere põhjaveekogumi ning Siluri-Ordoviitsiumi Adavere-Põltsamaa põhjaveekogumi ühisveevärgi suurkaevudest. Lisaks analüüsiti seni olemasolevate andmete alusel, kust ja millised pestitsiidide toimeained, sh nende metaboliidid, lagunemis- ja reaktsioonisaadused jõuavad tõenäoliselt põhja- ja pinnavette piirkondades, kus tuvastatud sisaldused ületavad kvaliteedi piirväärtust. Kogu nimetatud uuringu käigus kogutud ja analüüsitud materjal on sisendiks käesolevale uuringule.

11.Introduction

The primary purpose of the EU Water Framework Directive (2000/60/EC) covering all other water-related directives is to enforce a common action framework for planning and managing water protection with an aim of achieving a good status for all water bodies in the EU by 2016.

According to the summary assessment of groundwater monitoring of the nitrate vulnerable zone (NVZ) run by the Estonian Environmental Research Centre, results of the nitrate content in 2016, in comparison with the long-term (2001–2016) averages over the entire NVZ, have increased in 68% and diminished in 23% of the monitoring points. In Pandivere area, the nitrate content has increased in 85% and decreased in 23% of the monitoring points. In 2016, traces of 10 pesticides in the water were found from 31 monitoring points (38 samples in total, incl. all springs and deep wells, 3 shallow wells). In 8 monitoring points, concentration of pesticides in the water exceeded the allowed concentration level (0,1 µg/l).

Proceeding from Article 5 of the groundwater directive (Directive 2006/118/EC of the European Parliament and the Council) and in order to protect the environment as a whole and human health in particular, detrimental concentrations of harmful pollutants in the groundwater must be avoided, their spread prevented or reduced.

In 2017, a study titled „Elucidation of source and extraction of pesticide load in nitrate vulnerable area“ was conducted, in the course of which potential sources of pesticide load and traces of pesticides in groundwater over the entire NVZ were mapped. By the end of 2017, all pesticide compounds and their metabolites, sources of their decomposition and reaction products, chemical peculiarities and reactions in natural environment were described, including decomposition and leaching.

Residues of pesticides used in road and rail maintenance and in Sosnowsky's hogweed control in selected areas, preferably from unprotected groundwater areas, were determined on the basis of soil samples taken in NTA sample areas determined during the study. Additional water samples were taken from groundwater to analyse the pesticide content in the nitrate vulnerable areas of East-Estonian Pandivere groundwater body belonging to the Silurian-Ordovician and from the boreholes of the public water supply system of the Adavere-Põltsamaa groundwater body of the same era. On the basis of the data available so far, it was analysed from where and which active substances in pesticides, including their metabolites, degradation and reaction products, are likely to reach groundwater and surface water in the areas, where the detected concentrations exceed the quality limit value. All material collected and analysed during that study is an input to the current investigation.

1.2. Uuringu eesmärk ja sisu

Uuringu põhieesmärk on saada teavet põhjaveekogumite halba keemilist seisundit põhjustavate nitraatide ja pestitsiidide põhjavees leviku ulatuse ja nimetatud saasteainete päritolu kohta. Uuringu tegija peab välja valima ühe pilootala Siluri-Ordoviitsiumi Pandivere põhjaveekogumi nr 15 levialas Ida-Eesti vesikonnas, kus 2017. a lõpu seisuga on tuvastatud kõrgendatud pestitsiidide ja nitraatide sisaldusi, mis ületavad keskkonnaministri 29.12.2009. a määruse nr 75 § 12 lõikega 2 kehtestatud kvaliteedi piirväärtusi (nitraatide puhul 50 mg/l ning pestitsiidide toimeainete, sh nende metaboliidid, lagunemis- ja reaktsioonisaadused, puhul 0,1 µg/l, kokku kõigi seire käigus tuvastatud ja kvantifitseeritud pestitsiidide summa 0,5 µg/l) või esineb nimetatud saasteainete puhul oluline või püsiv kasvusuundumus. Pilootala puhul on kavas isotoopanalüüside abil määrata põhjavee vanus, lämmastikreostuse allikad ja täpsustada põhjavee dünaamikat.

1. Selgitada välja, millised seadusandlikud piirnormid on kehtinud nitraatidele ja pestitsiidide toimeainetele, sh nende metaboliidid, lagunemis- ja reaktsioonisaadused, põhjavees viimase ca 40. a jooksul;
2. Selgitada välja, millised pestitsiidid on viimase 40. a jooksul järjest keelatud;
3. Pilootala suurus võiks olla ligikaudu 10x10 km.

Valitud pilootala põhjaveekogumis kooskõlastada Põhjaveekomisjoniga.

4. Väljavalitud pilootalas valida ligikaudu 19 puurkaevu, mis on eelistatavalt seotud nitraaditundliku ala põhjavee seirega, vee erikasutusloa või kompleksloaga. Puurkaevude valik teha selliselt, et pooled puurkaevud on sügavusega 15-30 meetrit ning pooled on sügavusega 30-50 meetrit, kusjuures mõlemate valimite puhul eelistada võimalikult sarnase sügavuse ja töötava osaga (põhjaveekihti avav osa) puurkaeve, mis avavad kas nõrgalt kaitstud või kaitsemata põhjaveekihti.

Väljavalitud puurkaevud pilootalades kooskõlastada Põhjaveekomisjoniga.

5. Väljavalitud puurkaevudest võetakse neli korda aastas (erinevatel aastaaegadel) veeproovid $\delta^{18}\text{O}$ ja $\delta^2\text{H}$ suhete määramiseks, et näha kui palju avaldab sademete hulk ja aastaaeg mõju puurkaevust võetavale veele tõlgendamaks veevahetuse kiirust puurkaevudes. Korraldatakse veeproovide analüüsimine;
6. Väljavalitud puurkaevudest võetakse neljal korral aasta jooksul erinevatel aastaaegadel veeproovid $\delta^{18}\text{O}$ ja $\delta^{15}\text{N}$ määranguteks nitraatidest nende võimaliku päritolu selgitamiseks (atmosfäärne, väetistest, sõnnikust või veel muudest allikatest). Korraldatakse veeproovide analüüsimine;
7. Väljavalitud puurkaevudest võetakse uuringu teostaja poolt valitud puurkaevudest kaks veeproovi $\delta^{11}\text{B}$ määranguks parema ülevaadete saamiseks võimalikest lämmastikreostuse allikatest. Korraldatakse veeproovide analüüsimine;
8. Määrata väljavalitud puurkaevudest punktides 5-7 ja 9-10 nimetatud proovide võtmisel igakordselt põhjavee temperatuur, pH, lahustunud hapnik O_2 , elektrijuhtivus, redokspotentsiaal (Eh), HCO_3^- (välimääramisena), Na^+ , K^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , HCO_3^- , SO_4^{--} ja Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , PO_4^{---} , B, TOC (orgaanilise süsiniku üldsisaldus), kuivjääk, üldkaredus, KHT (keemiline hapnikutarve)
9. Määrata täiendavalt multimeetodi alusel kuni viiest puurkaevust neljal korral aastas pestitsiidide toimeained, sh nende metaboliidid, lagunemis- ja reaktsioonisaadused. Korraldada veeproovide võtmine ning analüüsimine selleks akrediteeritud meetodil. Analüüsimetodid peavad tagama vähemalt järgnevate toimeainete ja nende laguneproductide määramise: 2,4-D, 2,4-D 2-EHE, amidosulfuroon, AMPA, bentasoon, boskaliid, dikamba, dimetooat, epoksikonasool, fenpropimorf, glüfosaat, kloormekvaat kloriid, klorotaloniil, kloridasoon-desfenüül, klotianidiin, MCPA, metasakloor, napropamiid, propakvisafop, propamokarb-hüdrokloriid, simasiin, spiroksamiin, tebukonasool, tiametoksaam, trifluraliin, tritosulfuroon, tsüpermetriin;
10. Väljavalitud puurkaevudest võetakse ühel korral veeproovid tritiumi-heeliumi suhte ($^3\text{H}/^3\text{He}$) määramiseks, mille abil määratakse põhjavee vanus. Korraldatakse veeproovide analüüsimine;
11. Kirjeldada eelnevates punktides kirjeldatud isotoopanalüüside tulemuste alusel väljavalitud puurkaevudes oleva põhjavee vanust ja dünaamikat;
12. Anda täpsemad soovitused, kuidas pöörata langusele põhjavee saasteainesisalduse oluline või püsiv kasvusuundumus;
13. Anda soovitused, millised meetmeid oleks vaja ette näha järgmise veemajanduskavade raames koostatavasse meetmeprogrammi aastateks 2022-2028, nitraaditundliku ala tegevuskava koostamiseks, mis aitaksid peatada inimtegevusest põhjustatud põhjavee saasteainesisalduse olulise ja püsiva kasvusuundumuse, eesmärgiga järk-järgult vähendada põhjavee reostust ning millistel juhtudel ja milliseid keskkonnakaitseõudeid oleks vaja seada vee erikasutusloa ja

keskkonnakompleksloa saajale, et pöörata langusele saasteainesisalduse oluline või püsiv kasvusuundumus.

2. Seadusandlik taust

Viimase 40 aasta jooksul on põhjavees sisalduvate nitraatidele ja pestitsiidide toimeainetele piirnorme kehtestatud erinevate seadusandlike aktidega, aga piirväärtusi ei ole tegelikult oluliselt muudetud.

- 1) Aastal 1982 olid joogivee kvaliteedinõuded vanades ja uutes ehitatavates veevarustussüsteemides määratud kindlaks Standardiga GOST 2874-82 (vt Lisa 3.1). Need nõuded hakkasid kehtima vanades süsteemides 01.01.1985 ja kehtisid kuni 01.01.1990. Uutes ehitatavates süsteemides hakkasid nõuded kehtima 01.01.1984.

Standardi kohaselt oli nitraatide sisalduse piirväärtus 45 mg/l.

- 2) Aastal 1995 määrati joogivee üldnõuded kindlaks Eesti Standardiga EVS663: https://www.ester.ee/record=b1068475*est
Standardi kohaselt on nitraadi sisalduse piirväärtus põhjavees 45,0 mg/l. Sealjuures väga hea joogivee kvaliteediklassi piirväärtus on 1,0 mg/l, hea kvaliteediklassi piirväärtus on 10,0 mg/l ja rahuldava kvaliteediklassi piirväärtus on 45,0 mg/l. Pestitsiidide summaarse sisalduse piirväärtus on 0,5 µg/l ja pestitsiidid üksikainetena 0,1 µg/l.

2.1. Põhjavee kvaliteedi piirväärtused nitraatidele ja pestitsiididele

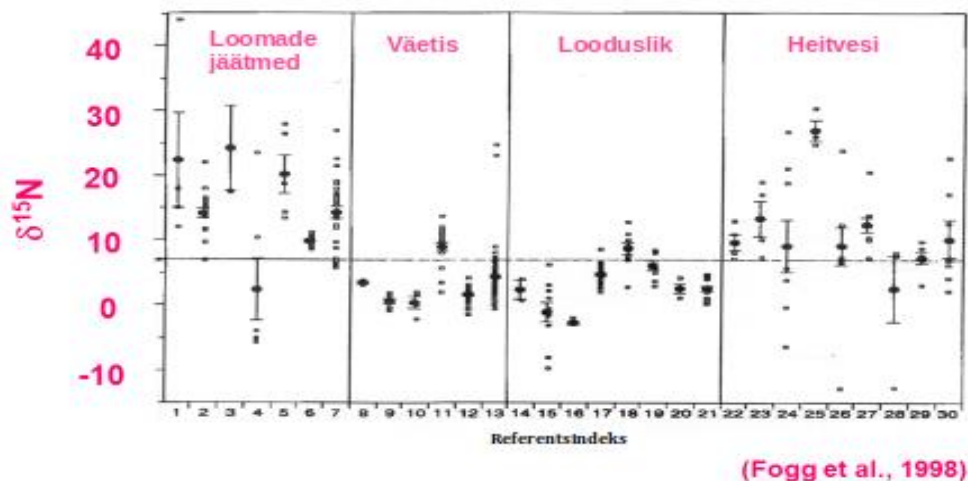
Keskkonnaministri 29.12.2009. a määruse nr 75 § 12 lõikega 2 kehtestati põhjavee kvaliteedi piirväärtused (nitraatide puhul 50 mg/l ning pestitsiidide toimeainete, sh nende metaboliidid, lagunemis- ja reaktsioonisaadused, puhul 0,1 µg/l, kokku kõigi seire käigus tuvastatud ja kvantifitseeritud pestitsiidide summa 0,5 µg/l). Need piirväärtused kehtivad ka keskkonnaministri 01.10.2019 määruse nr 48 § 9 alusel.

3. Materjal ja meetodika

Uuringu eripäraks oli, et lisaks klassikalistele põhjavee keemilistele analüüsidele kasutati nitraatide ja pestitsiidide kõrgendatud sisalduse põhjuste ja leviku väljaselgitamiseks komplekselt erinevaid isotoopanalüüsi meetodeid.

Isotoopmeetodite spetsiifika detailne selgitamine aruandes läheks liiga pikaks. Huvilistele võib soovitada tutvuda EU-LIFE finantseeritud ISONITRARTE projekti aruandega ja monograafiaga Kendall et al., 2007.(vt kirjanduse viited aruande lõpus). Lühidalt kokku võttes: enamusel keemilistel elementidel on erineva massiarvuga isotoope, mis looduslikus ainerings fraktsioneeruvad ja nii muutub ainete isotoopkoostis, mis võimaldab kasutada isotoopkoostise analüüsi andmeid ainete, sh näiteks nitraatide loodusliku ringe iseloomustamiseks. Erinevatel elementidel on nii stabiilseid, kui radioaktiivseid isotoope. Stabiilsete isotoopide analüüs annab teavet aine loodusliku ringe

kohta ja radioaktiivsete isotoopide analüüs annab teavet protsesside toimumise aja/kii-
ruse kohta. Käesoleva uuringu kontekstis on oluline tõdeda, et erinevate nitraadi-
saaste allikate, (mineraalväetised, orgaanilised väetised, sõnnik ja reoveed) lämmas-
tiku ja hapniku isotoopkoostis on erinevad, mis annabki võimaluse nende tuvastami-
seks isotoopanalüüside abil. Joonisel 1 on näitena toodud mõnede nitraadisaaste al-
likate lämmastiku isotoopkoostise varieerumise piirid.



Kuna saasteained jõuavad põhjavette üldjuhul sadevete infiltreerumisel tuleb sademe-
vee ringe ja vee vanuse uurimiseks kasutada ka vee stabiilsete isotoopide $\delta^{18}\text{O}$ ja $\delta^2\text{H}$
analüüse ning vee vanuse määramiseks vee radioaktiivse isotoobi tritiumi ning vees
lahustunud väärisgaasi heeliumi suhte analüüse .

Uuringu teostaja TTÜ geoloogia instituudi isotoopgeoloogia osakonnas on Eestis ai

Joonis 1. Mineraalväetiste ja loomsete jäätmete nitraatide isotoopkoostised $\delta^{15}\text{N}$
(Fogg et al.1998).

nus vee O ja H looduslike isotoopide analüüse tegev laboratoorium ja kuna Eesti Ak-
rediteerimiskeskusel isotoopanalüüside kvaliteedi akrediteerimise võimekus puudub,
kinnitab laboratooriumi analüüside kvaliteeti regulaarne ja seni edukas osalemine

Rahvusvahelise Aatomienergia Agentuuri (IAEA) korraldatavas isotoophüdroloogia laboratooriumide rahvusvahelistest interkalibratsioonides WICO. Viimati toimus see 2012.a.

$\delta^{18}\text{O}$ ja $\delta^2\text{H}$ väärtused veeproovides määrati TTÜ geoloogia instituudis laseranalüsaatoriga Picarro L2120-i. Mõõtetäpsus on $\pm 0,1\%$ $\delta^{18}\text{O}$ mõõtmisel ja $\pm 1\%$ $\delta^2\text{H}$ mõõtmisel

Uuringuks vajalikud analüüsid, mida me oma laboratooriumis ei tee, telliti teistelt akrediteeritud laboratooriumidelt.

Pestitsiidide analüüsid telliti Eesti Keskkonnauuringute keskuselt (EKUK),

Veeproovide ($\delta^{18}\text{O}$) ja ($\delta^{15}\text{N}$) määramine nitraatidest tehti meie tellimusel Saksamaal Leipzig-Halle Keskkonnauuringute Keskuse (UFZ) valgala hüdroloogia osakonna isotoopgeokeemia laboratooriumis (metoodika kirjeldus on Lisas 4 pdf failis „UFZ_denitrifier method“). Proovid filtreeriti vahetult kogumise järel $0,2\mu\text{m}$ steriilsete filtritega 30-60 ml HDPE plastpudelitesse ja sügavkülmutati ning proovipartiid saadeti Saksamaale termoisoleeritud pakendis.

Boor on keskkonnas laialt levinud element, mis migreerub pinnases koos nitraatidega, aga erinevalt nitraatidest, millede isotoopkoostis looduslikus ainerings võib muutuda näiteks denitritseerumise käigus, sellised protsessid boori isotoopkoostist ei mõjuta. Samas on boori isotoopkoostise määramise metoodika keeruline ja analüüsid kallid, mistõttu ka käesolevas uuringus oli tellija poolt ette nähtud teha $\delta^{11}\text{B}$ vaid kahe kaevu puhul, mis eelduste kohaselt peaks võimaldama eristada, kas reostus pärineb mineraalväetistest või sõnnikust/reovetest. Euroopas on vaid üksikud laboratooriumid, mis tellimustööna $\delta^{11}\text{B}$ määramine teevad. Meie tellisime analüüsid soodsaima pakkumise teinud ALS Scandinavia kommertslaboratooriumis Lundis. ICP-SFMS meetodil (vt Lisa 6). $\delta^{11}\text{B}$ määramiseks koguti proovid 1L plastpudelitesse ja saadeti Rootsi.

$^3\text{H}/^3\text{He}$ määramine tehti meie tellimusel Breemeni Ülikooli väärismetallide analüüsi laboratooriumis.

Uuritud puurkaevudes ja allikates määrati välitööde käigus kohapeal portatiivse mõõturiga vee põhiparameetrid (pH, elektrijuhtivus, temperatuur, lahustunud hapniku sisaldus, redokspotentsiaal). Kohapeal määrati ka HCO_3^- sisaldus tiitrimise teel komplektiga MColortest™ Carbonate Hardness Test, Merck KgaA.

Keemilised analüüsid

Välitööde käigus koguti kõigist puurkaevudest ja võimalusel allikatest proovid vee keemilise koostise määramiseks, neid analüüsiti järgneval moel:

- 1) NH_4^+ , NO_2^- ja PO_4^{3-} määrati TTÜ geoloogia instituudi isotoop-geokeemia laboratooriumis spektrofotomeetriga HACH DREL2800, kasutades tootja metoodikaid (Hach Company, 2017).
- 2) Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} määrati TTÜ geoloogia instituudi isotoop-geokeemia laboris ionkromatograafia Thermo Dionex ICS-1100.

3) HCO_3^- , üldkaredus, PHT (permanganaatne hapnikutarve), B ja kuivjääk määrati Eesti Geoloogiateenistuse keemialaboris. Laiendatud mõõtemääramatused ja analüüsimeetodid olid: HCO_3^- (5 %), üldkaredus (5 %) - tiitrimine, ISO 9963-1, ISO 6059; PHT (7 %) - tiitrimine, EVS-EN ISO 8467; B (15 %) - spektrofotomeetria, instruksioon № 279 G; kuivjääk (puudub) – kaalanalüüs, GOST 18164

4) TOC (üldorgaaniline süsinik) ja pestitsiidid määrati Eesti Keskkonnauuringute Keskuses. TOC analüüsimeetod oli EV-EN 1484. Erinevate pestitsiidide analüüsimeetodid olid vastavalt meetodikatele STJnrU63, STJnrU92 ja STJnrU93. TOC-i puhul on laiendatud määramatus 34 %, pestitsiididel 50 %.

4. Pilootala ning vaatluskaevude ja allikate valik

Lähteülesande kohaselt valiti pilootala Siluri-Ordoviitsiumi Pandivere põhjaveekogumi nr 15 levialas Ida-Eesti vesikonnas. Pilootala suurus on ligikaudu 10x10 km. Pilootalas valiti 20 puurkaevu, neist 10 sügavusega 15-30 meetrit ja 10 sügavusega 30-50 meetrit. Puurkaevude valikul eelistasime nitraaditundliku ala põhjavee seirega, vee erikasutusloa või kompleksloaga seotud kaevusid. Pooled puurkaevud on sügavusega 15-30 meetrit ning pooled on sügavusega 30-50 meetrit, kusjuures mõlemate valimite puhul eelistasime puurkaevu passi andmetel võimalikult sarnase sügavuse ja töötava osaga (põhjaveekihti avav osa) puurkaeve, mis avavad kas nõrgalt kaitstud või kaitsmata põhjaveekihti. Samuti arvestasime, et tehniliselt oleks olemas võimalus võtta veeproove tritiumi-heeliumi suhte määramiseks, mis on ülitundlik kokkupuutumisele praegusaegse atmosfääriõhuga.

Põhjaveekomisjoni soovitusel lisasime uuringusse ka Simuna, Kiltsi ja Äntu allikad.

5. Pilootala geoloogilise ehituse ja põhjaveekogumi nr 15 üldisloomustus

NTA-l moodustavad veelademe Siluri-Ordoviitsiumi karbonaatkivimid. Õhukese pinna- kattedega (alla 2 m) alal, nagu seda NTA on, pääseb sadevesi kiiresti põhjavette – põh- javesi on kas kaitsmata või nõrgalt kaitstud. Kuna karbonaatkivimite avamusalal on pinnakatte paksus enamasti väike, siis on need alad ligipääsetavad reoainetele, eel- kõige lämmastikühendite infiltratsioonile. Lämmastikuühendite peamiseks allikaks on väetised (sõnnik ja mineraalväetised), mis uhutakse põldudelt põhjavette sademe- veega.

Siluri-Ordoviitsiumi Pandivere põhjaveekogum Ida-Eesti vesikonnas on moodustatud Siluri– Ordoviitsiumi põhjaveekompleksi veekihtidest, arvestades inimtegevuse, eel- kõige põllumajanduse mõju põhjaveele. Administratiivselt paikneb põhjaveekogum Lääne-Viru ja Jõgeva maakonnas. Põhjaveekogumi pindala on 1288 km², maksi- maalne ulatus läänest itta 45,2 km ja põhjast lõunasse 64,2 km. Põhjavee survepind sõltub reljeefist, samuti avatud põhjaveekihtide sügavusest. Pandivere kõrgustikul võib eristada kahte vööd - meteoroloogiliste tegurite aktiivse mõju vöö, mis haarab vee- kompleksi ülemise osa kuni 80- 100 m sügavuseni ja alumise vöö 80-100 m kuni 200 m sügavuseni (Perens jt., 2012). Ülemised, tugevalt karstunud veekihtid kuni 30 m sü- gavuseni toituvad kurisute ja karstilõhede kaudu. Veetase paikneb ilmastikutingimuste aeglase mõju vöös 15-35 m sügavusel maapinnast ja Pandivere kõrgustiku nõlvadel

5-15 m sügavusel maapinnast. Põhjaveekogumi paksus muutub suurtes piirides, ulatudes 100-200 m.

Tabel 1 Vaatluskaevud ja allikad

nr	Katastri nr	aadress	veekiht	Sügavus,m	Avatud vahemik m	Long_E	Lat_N
1.	3030	Veski laut	O3prg-pr	53	20-53	26,18357	59,10913
2.	3045	Vao kesk,Pargi põik 6a	O3prg-pr	50	25-50	26,19708	59,09904
3.	3617	Triigi küla,Mäe-küüni	S1jr-O3prg-pr	45	25-45	26,34052	59,11016
4.	9112	Avispea k.Uue-toa t.	O3prg	35	22-35	26,37097	59,11251
5.	15464	Kurtna k.Vaino	S1jr-tm	30	8-30	26,32123	59,0649
6.	15641	Uuemõisa k.Kalevi t.	S1jr	30	7-30	26,16758	59,09459
7.	15642	Avanduse k.,Kalle t.	S1jr	30	8-30	26,4056	59,06431
.8.	16656	Vao k.Põllupiiri	S	32	20-32	26,17889	59,11887
9.	17499	Triigi k.Pargi pumbamaja	O	49	?	26,33326	59,11491
10.	23052	Äntu k.Lepiksoo	O3pr-S1jr	41	20-41	26,2757	59,08409
11.	23053	Ebavere k.Kruusiaugu	O3pr-S1jr	50	30-50	26,27097	59,11838
12.	23058	Äntu k.Mäe	O3pr-S1jr	50	20-50	26,26426	59,09544
13.	23065	Nadalama k.Paemurru	O3pr-S1jr	50	30-50	26,30265	59,07289
14.	23066	Ebavere k.Koidu	O3pr-S1jr	50	30-50	26,22592	59,12317
15.	50266	Liivakünka k.Agro	O3pr-S1jr	33	15-33	26,23104	59,11561
16.	50278	Ebavere k,Andimäe 6,AS Viireen	S1jr	33	15-33	26,20134	59,08109
17.	53006	Avanduse k.Tõnise	S1jr	25	15-25	26,41472	59,05557
18.	54029	Kärša k.Taarahiie	S1jr	21	9-21	26,29989	59,06338
19.	56769	Ebavere k.Veer-metsa	S1jr	33	23-33	26,26497	59,11338
20.	PAK-574	Eipri k. Õunapuu	S1jr	33	15-33	26,30531	59,14147
21.	132069	Kiltsi allikas	S1jr			26,19214	59,07813
	132070	Äntu allikas	S1jr			26,27138	59,08033
22.		Simuna allikas	S1jr			26,40248	59,04236

Kaevude valik (vt **Lisa 1b** pdf fail ja kaevude asukohakaart **Lisa 2.**) kooskõlastati 18. okt. 2018 põhjaveekomisjoniga, samuti kooskõlastati töö metoodika.

6. Proovivõtt

Proovid on võetud ja analüüsitud lepingujärgselt. Vaatluskaevude ja allikate katastrinumbrid, aadressid ja koordinaadid on toodud Tabelis 1 ning ka Lisas 1. Vaatluspunktid on kantud ka põhjavee kaitstuse kaardile, Lisa1a.

Proovid on võetud ja transporditud kuni 1.10.2019 kehtinud veeseaduse §12¹ lõike 3 alusel kehtestatud keskkonnaministri 6. mai 2002 määruse nr 30 „Proovivõtumeetodid“ nõuete kohaselt. Isotoopanalüüsideks võeti ja käideldi proove Rahvusvahelise Aatomienergia Agentuuri IAEA juhiste ning analüüse teinud laboratooriumidelt saadud juhiste kohaselt

Valitud 20-st puurkaevust ja 3-st allikast koguti väliuuringute perioodil proove neli korda: novembris 2018 ja veebruaris, mais ning augustis 2019, hõlmates seega kõik aastaajad. Eelnenud 2018. a põuase suve tõttu polnud veevoolu puudumisel võimalik 2018. a. novembris ja 2019. a. veebruaris võtta proove Äntu ja Kiltsi allikast.

Enne kaevudest proovide võtmist lasti veel voolata piisavalt kaua, et stabiliseeruksid temperatuur, pH, elektrijuhtivuse ja lahustunud hapniku näidud. Proovid võeti ettevalmistatud puhastesse pudelitesse ja hoiti proovivõtupäeva kestel külmapatareidega varustatud termoisoleeritud kastides. Allikatest võeti proovid otse pudelitesse. Vastavalt ettenähtud metoodikatele analüüsiti proovid järgmisel päeval või hoiti neid kuni analüüsideni külmas/sügavkülmas.

7. Uuringu tulemused

7.1 Pestitsiidide sisalduse määramine

Lähteülesande kohaselt valisime neli puurkaevu (3617; 9112; 50728; PAK-574), milledest võeti neljal korral aastas veeproovid pestitsiidide toimeainete sh nende laguproduktide määramiseks multimeetodi alusel.

Analüüsid tehti OÜ Eesti Keskkonnauuringute Keskuse laboratooriumis (EKUK), analüüsiaktid on **Lisas 2a**. Kui valdava osa määratud toimeainete ja nende laguproduktide osas jäid kontsentratsioonid kaevudes kõigi proovimiste puhul allapoole lubatud piirväärtust 0,1 µg/l, siis dikamba kontsentratsioonid olid kõigil kordadel natuke kõrgemad : 0,1721 µg/l. 2019. a. veebruaris ületas ka diklofenaki (ravimijääk!) kontsentratsioon puurkaevus **9112** lubatud piirmäära ja oli 0,131 µg/l ning kloridasoon-desfenüüli kontsentratsioon puurkaevus **9112** lubatud piirmäära ja oli 0,516771 µg/l.

Tulemused langevad üsna hästi kokku kõnealuses põhjaveekogumis varem tehtud pestitsiidide sisalduse uuringute tulemustega. Näiteks teeb Ü. Leisk (2018) uuringu aruandes kokkuvõtva järelduse: „Kõige rohkem leiti kloridasoon-desfenüüli (kloridasooni laguaine) – kokku 26-s proovis, 16 proovis oli sisaldus üle 0,1 µg/l. Kloridasooni sisaldavaid taimekaitsevahendeid ei ole Eestis turule registreeritud ja ühtegi toodet Eestis ei müüda, mistõttu on selle laguaine allikad ebaselged.“ Diklofenaki kui ravimi-

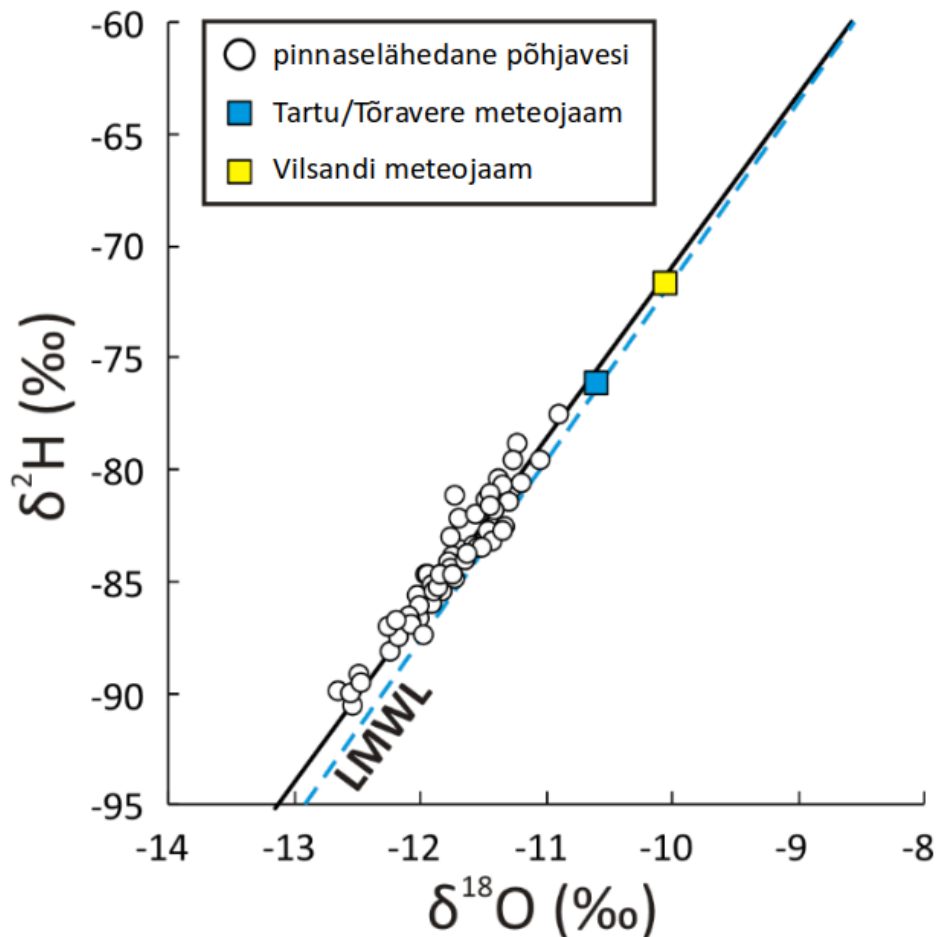
jäägi kõrgendatud sisaldust pinna-ja põhjavees on täheldatud varasemates uuringutes, aga selles uuringus jääb selle päritolu vastuseeta. Tulemus viitab võimalusele, et diklofenak võib pärineda reoveest, mida mõnedes loomapidamishoonetes juhitakse ka sõnnikuhoidlitesse, aga väide nõuab täiendavaid sihipäraseid uuringuid.

7.2. Isotoopuuringud

Väljavalitud puurkaevudest võeti neli korda aastas (erinevatel aastaegadel) veeproovid $\delta^{18}\text{O}$ ja $\delta^2\text{H}$ väärtuste määramiseks, et näha kui palju avaldab sademete hulk ja aastaaeg mõju puurkaevust võetavale veele tõlgendamaks veevahetuse kiirust puurkaevudes.

Analüüside tulemused on esitatud **Lisas 3a** olevas koondtabelis.

Nagu võis eeldada langesid tulemused hästi kokku rahvusvahelisse GNIP võrgustikku kuuluvates Eesti meteojaamades (Tõravere ja Vilsandil) 2013-2018 kogutud sademeproovide isotoopanalüüsi tulemustega, mille kohaselt pikaajalised kuude keskmised $\delta^{18}\text{O}$ väärtused on -10‰ kuni -12‰ ja pikaajalised kuude keskmised $\delta^2\text{H}$ väärtused on -78‰ kuni -91‰ (IAEA/WMO, 2018).

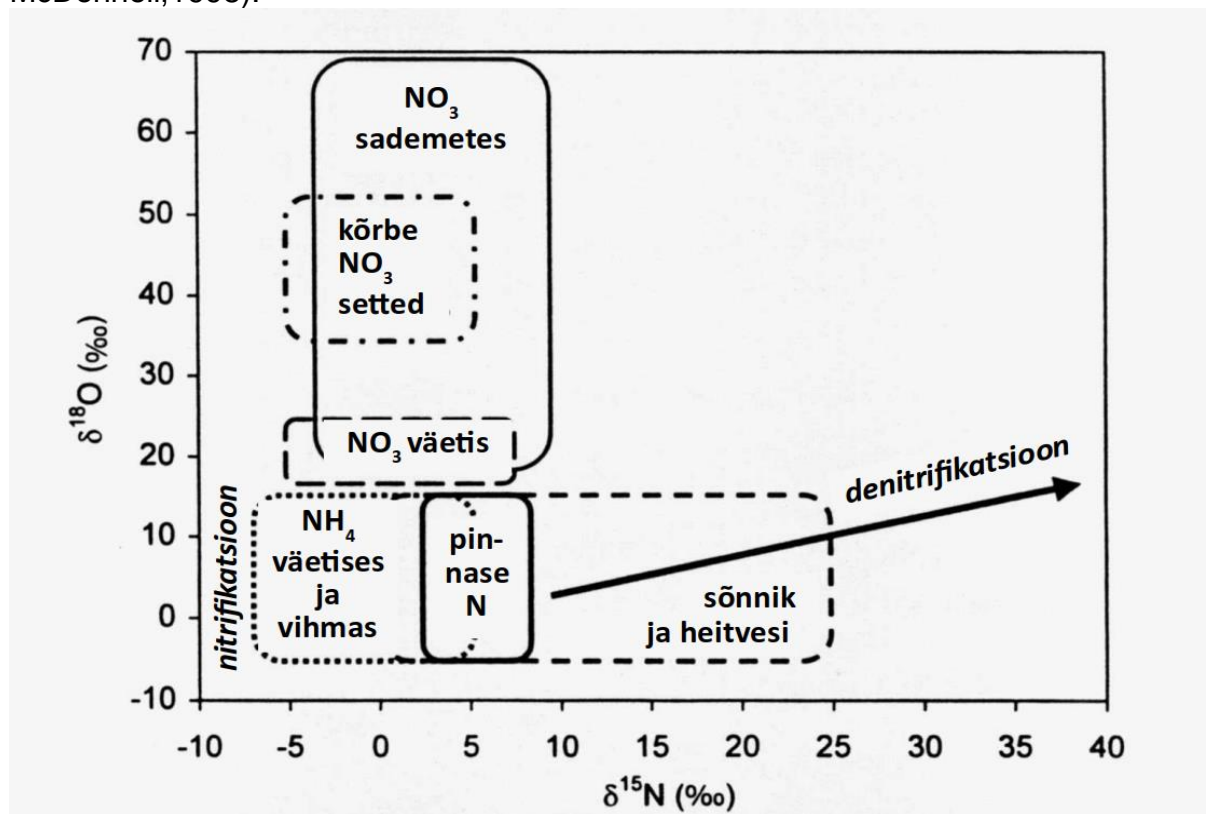


Joonis 2. $\delta^{18}\text{O}$ ja $\delta^2\text{H}$ variatsioonid pinnalähedases põhjavees ning kaalutud keskmised sademete isotoopkoostise väärtused Tõravere ja Vilsandi meteojaamades (Estonia, IAEA/WMO, 2018).

Nagu on näha selle uuringu koondandmete tabelist, jäid $\delta^{18}\text{O}$ väärtused vahemikku $-11,2\text{‰}$ ja $-12,4\text{‰}$ ning $\delta^2\text{H}$ väärtused vahemikku $-79,2\text{‰}$ ja $-87,5\text{‰}$, mis kinnitab, et uuritud kaevude sügavusvahemikus toituvad kõik veekihi atmosfäärisademetest ehk pinnaveest ja kui see on saastatud, võib saaste jõuda ka põhjavette.

Kõigi proovimiste puhul võeti veeproovid ka $\delta^{18}\text{O}$ ja $\delta^{15}\text{N}$ määranguteks vees sisalduvates nitraatidest ning kahest meie poolt valitud kaevust (**3030** ja **23053**) proovid veest $\delta^{11}\text{B}$ määranguks paremate ülevaadete saamiseks võimalikest lämmastikreostuse allikatest. Veeproovide ($\delta^{18}\text{O}$) ja ($\delta^{15}\text{N}$) määrangud nitraatidest tehti meie tellimisel Saksamaal Leipzig-Halle Keskkonnauuringute Keskuse (UFZ) valgalade hüdroloogia osakonna isotoopgeokeemia laboratooriumis (metoodika kirjeldus on **Lisas 4** pdf failis „UFZ_denitrifier method“). Proovid filtreeriti vahetult kogumise järel $0,2\ \mu\text{m}$ steriilsete filtritega 30-60 ml HDPE plastpudelitesse ja sügavkülmutati ning proovipartiid saadeti Saksamaale termoisoleeritud pakendis. Analüüside tulemused on toodud koondtabelis, **Lisa 3a**

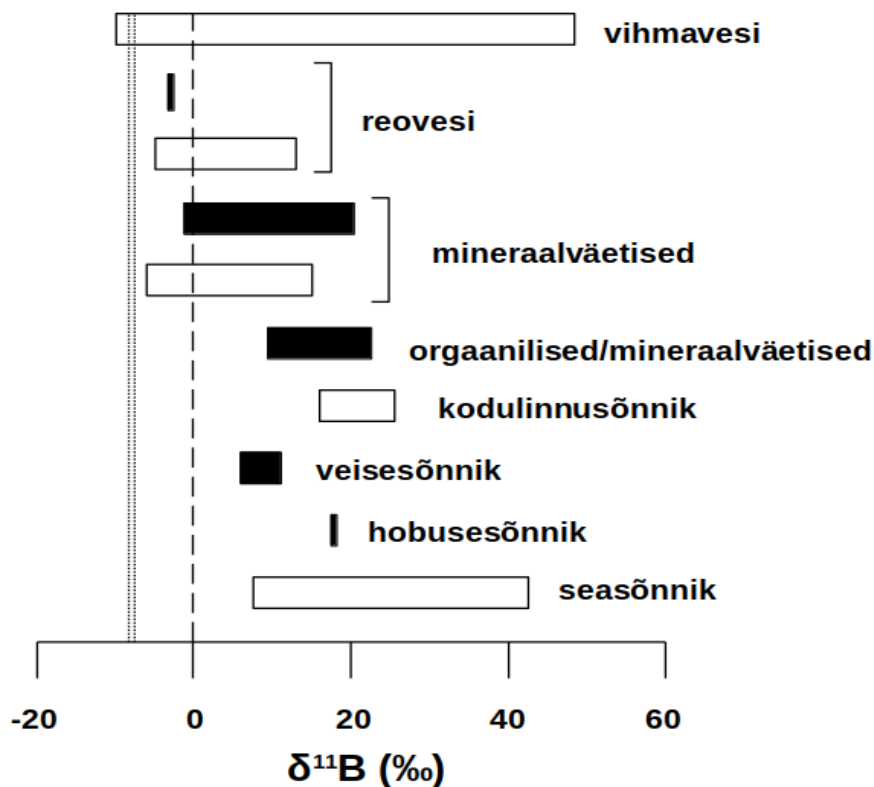
Kuna selles uuringus kasutati esmakordselt Eestis isotoopmeetodeid nitraadisaaste allikate tuvastamiseks, lähtusime andmete interpreteerimisel erialakirjanduses publitseeritud teoreetilistest seisukohtadest ja ka mujal tehtud analoogiliste uuringute tulemustest (Kendall, McDonnell et al., 1998; JRC2008; Alison et al., 2007; Widory et al., 2004 jne). Isotoopmeetodite kasutamisel lähtutakse eeldusest, et erinevate nitraadisaaste allikate (mineraalväetised, sõnnik, majapidamiste heitveed jne) lämmastiku isotoopkoostis on erinev ning võib muutuda ka lämmastikuringe käigus. Kuna ainuüksi põhjavees sisalduvate lämmastikuühendite (NO_3 -lämmastiku) isotoopkoostise alusel) on saasteallikate tuvastamine kahtlane, määratakse tulemuste usaldusväärtuse tõstmiseks uuritavas veeproovis paralleelselt nitraadist nii lämmastiku kui ka hapniku isotoopkoostis (vt **joonis 2**, Kendall, McDonnell, 1998).



Joonis 3 Erinevate uuringute tulemuste põhjal koostatud skemaatiline kokkuvõte $\delta^{18}\text{O}$ ja $\delta^{15}\text{N}$ väärtustest põhjavees erineva päritoluga nitraatides (Kendall&McDonnell,1998)

Nagu jooniselt näha, on mõlema isotoobi varieerumispiirid üsna kitsad, mistõttu on saasteallika ühene määramine siiski raske ja seda eriti antud juhul, kui andmestik haarab vaid üht aastaringi. Meie uuring näitas, et NO_3 lämmastiku isotoopkoostise $\delta^{15}\text{N}$ väärtused jäid kõigi proovimiste puhul ja kõigis kaevudes vahemikku 4,3-7,8‰ ning NO_3 hapniku isotoopkoostis $\delta^{18}\text{O}$ vahemikku +0,2 kuni -6,0‰. Iseloomulikud on nende tulemuste puhul just nitraadi hapniku isotoopkoostise negatiivsed väärtused, mis vaadelduna koos nitraadi lämmastiku isotoopkoostisega viitavad, et saaste võiks pärineda sõnnikust või reoetest, aga välistatud ei ole ka päritolu mineraalväetistest. Nagu meetoodika osas p.3 kirjeldatud on mõneti on abiks täiendavalt $\delta^{11}\text{B}$ analüüside kasutamine (Isonitrit, 2009; Vengoe et al., 1994). Käesolevas uuringus oli tellija poolt ette nähtud teha $\delta^{11}\text{B}$ analüüsid vaid kahe kaevu puhul, mis eelduste kohaselt peaks võimaldama eristada, kas reostus pärineb kunstväetistest või sõnnikust ja reoetest. Euroopas on vaid üksikud laboratooriumid, mis tellimustööna $\delta^{11}\text{B}$ määranguid teevad ja meie tellisime analüüsid soodsaima pakkumise teinud ALS Scandinavia AB analüütikalaboratooriumist Rootsis.

$\delta^{11}\text{B}$ määramiseks koguti proovid 1L plastpudelitesse ja analüüside tulemused on toodud koondtabelis **Lisa 3a** ja mõõtmisprotokollis **Lisas 5**.



Joonis 4 Erinevate saasteallikate $\delta^{11}\text{B}$ väärtuste piirid teaduskirjanduse andmetel (Widory et al.,2004).

Kuna piiratud eelarve tõttu tehti $\delta^{11}\text{B}$ määrangud vaid kahes kaevus (3030 ja 23053), siis laiemaid üldistusi siit teha ei saa, aga vähemalt kaevu 23053 puhul viitavad analüüside tulemused, et tegemist võib tõesti olla sõnnikust või reovetest pärineva saastega. Sellise järelduse tegime tuginedes $\delta^{11}\text{B}$ analüüside negatiivsetele väärtustele (enamuse muude saasteallikate puhul on $\delta^{11}\text{B}$ väärtused positiivsed (vt ISONITRIT Fig 2 ja Widory et al., 2013), aga samuti toetasid sellist järeldust selle kaevu vee nitraatide $\delta^{18}\text{O}$ nulli lähedased või väiksed negatiivsed väärtused, mis arvestades meie poolt läbitöötatud arvukaid teaduspublikatsioone vaadelduna koos $\delta^{11}\text{B}$ väärtustega näitavad, et kõigist võimalikest saasteallikatest just sõnnik ja reovesi võivad anda sellise isotoopväärtuste kombinatsiooni. Rõhutame aga, et tegemist on Eestis esmakordse sellise uuringu ja väga väikse kaevude valimikuga, mistõttu selle uuringu järeldusi tuleb võtta esialgsetena, aga samas on uuringu autorid seisukohal, et isotoopmeetodite kasutamine nitraadisaaste allikate tuvastamisel on väga perspektiivne suund. Aruandes kasutatud kirjanduseallikatest pärit joonised 1 ja 3 olid põhilisteks üldistavateks alusteks isotoopandmestiku interpreteerimisel

8. Vee vanuse/infiltratsioonaja määramine

1. Väljavalitud suurkaevudest võeti 2019. a. juunis veeproovid tritiumi-heeliumi suhte ($^3\text{H}/^3\text{He}$) määramiseks, mille abil määrati põhjavee vanus, st infiltreerumisaeg. Veeproovid analüüsiti meie tellimusel Saksamaal Bremeni Ülikooli keskkonnafüüsika Instituudi vääriskaaside isotoopanalüüsi laboratooriumis, kust saime eelnevalt ka detailse instruksiooni proovide kogumiseks ja nende transpordi korraldamiseks. Analüüside tulemused ja nende põhjal kalkuleeritud vee vanus ehk infiltratsiooni aeg täpsusega umbes 1 aasta on toodud **Lisas 3c**. Nagu tabelist nähtub on kõigi uuritud kaevude vesi infiltreerunud viimase 20 aasta jooksul, mis välistab võimaluse, et nitraadid ja pestitsiidid uuritava piirkonna põhjavees pärineksid kolhoosiaegsest perioodist enne 90. aastaid. Koos vee stabiilsete isotoopide analüüsi tulemustega lubab see järeldada, et veevahetus uuritud kaevudes on väga kiire ja mõne aastaga infiltreeruvad sademeveed ka sügavamatesse põhjaveekihtidesse, mis on heas kooskõlas ka piirkonna geoloogilise ehitusega

9. Kokkuvõte ja soovitused edasisteks uuringuteks

Selleks et hinnata pilootala piires uuritava põhjaveekogumi seisundis toimunud muutusi, võrdlesime meie uuringus saadud tulemusi varasemate uuringute andmetega.

2014. a. avaldatud Hartal Projekt OÜ uuringu andmetel oli kõnealuse põhjaveekogumi kaevudes pH keskmised väärtused aastatel 2007-2013 6,8 kuni 7,8. Meie uuringu kohaselt jäid pH väärtused 2018 ja 2019. a vahemikku 7,21 kuni 8,25, st. pH väärtused on küll kasvanud, kuid jäävad joogivee lubatud pH väärtuste vahemikku. Veepuhastunud hapniku sisaldus jäi vahemikku 0,87-11,75 mg/l, mis on praktiliselt sama, nagu varasemate uuringute andmetel.

Hartal Projekt OÜ poolt läbi viidud uuringu põhjal jäid uuritud põhjaveekogumis ajavahemikus 2007-2013 nitraatide sisalduse keskmised väärtused normide piiridesse, olles vahemikus 14,4 kuni 26 mg/l. Meie uuring näitas, et enamikus uuritud kaevudes (3030; 3045; 3617; 9112; 15464; 15641; 15656; 17499; 23053; 23058; 23065; 23066; 50728; 54029; 56769; PAK574) ning kõigis kolmes uuritud allikas olid NO_3 kontsentratsioonid

oluliselt kõrgemad, muutudes vahemikus 26 kuni 87 mg/l!!! Enamikul juhtudest tuvas-tasime kõrgeima nitraatide kontsentratsiooni kevadise lumesulamise järel maikuus, aga kaevus 15464 ka augustis. Kui pestitsiidide uuring näitas lubatud piirmäärade üle-tamist kahes kaevus, 9112 ja 50728, siis oluline on märkida, et mõlemas kaevus leid-sime ka kõrgema nitraatide sisalduse, mis näitab kaevuvee olulist saastatust.. Kuna $^3\text{H}/^3\text{He}$ suhte alusel oli kõikides uuritud kaevudes õli-vee vanus väiksem kui 20 aastat, siis tegime järelduse, et nii nitraatide kui pestitsiidide saaste peaks pärinema uuemast ajast, mitte nn kolhooside perioodist, aga samas puudub meil teave kinnitamaks, et võimalik varasema päritoluga saaste pinnases ei ole säilinud ja leostunud põhjavee hilisema sadevete infiltratsiooni käigus. Probleem nõuab vajadusel täiendavaid uurin-guid

Kõnealuse uuringu põhiliseks eripäraks, võrreldes nitraaditundliku ala põhjavee vara-semate uuringute ja ka seirega, oli isotoopmeetodite kasutamine eesmärgiga täpsus-tada nitraadireostuse võimalikke allikaid, milledeks on üldjuhul valdavalt kas sõnnik, mineraalväetised ja majapidamiskaevude puhul ka reoveed.

Kirjanduse andmetel on kõigi nende saasteallikate lämmastiku isotoopkoostis erinev. Samas on erisused suhteliselt väikesed (joonised 1 ja 2). Seda kinnitas ka meie uuring, mis tähendab, et ühekordne ja vaid ühte aastaringi hõlmav uuring saab anda vaid esialgse väga ligikaudse hinnangu võimalike saasteallikate päritolu kohta ja sellisena tuleks selle uuringu tulemusi ka käsitleda. Uuringu tulemused näitasid, et lämmastiku-reostus uuringualal on kasvanud, mis kinnitab vajadust lämmastikuseiret jätkata. Sel-leks, et täpsustada reostusallikaid, tuleks seire programmi lisada regulaarne lämmas-tikuühendite isotoopkoostise $\delta^{15}\text{N}$ ja $\delta^{18}\text{O}$ analüüs ja soovitatavalt ka $\delta^{11}\text{B}$ analüüs. Sa-mas vee vanuse määranguid ilmsel rohkem vaja teha ei ole, kuna käesoleva uuringu tulemused näitavad üheselt, et infiltratsioon uuritava pilootalal on kiire, aga lisaks põh-javee analüüsidele tuleks isotoopmeetoditega uurida ka konkreetseid võimalikke saas-teallikaid: mineraalväetisi, sõnnikut ja reovett nende kaevude ümbruses, kus praegune uuring saastet tuvastas. ISONITRIT programmis väljatöötatud soovituste kohaselt oleks sellise uuringu puhul otstarbekas kasutada komplekselt keemilist ja isotoopa-nalüüsi uurides nii lämmastikuühendeid kui nende N ja O isotoopkoostist, aga ka Cl ja B sisaldust ning isotoopkoostist. Paraku Eestis seni veel selliste isotoopuuringute võimalust ei ole, aga on kohaliku kompetentsi ja välislaborite koostöö kasutamise või-malused.

Uuringu ülesandeks oli ka soovituste andmine järgmise veemajanduskava raames koostatavasse meetmete programmi aastateks 2022-2028. Analüüsidest momendil kehtivat Ida-Eesti vesikonna veemajanduskava võib tõdeda, et selles sätestatud soo-vitused ja põhjaveesaaste vähendamise-piiramise meetmed on igati adekvaatsed. Kui aga analüüsida pilootala piires viimastel aastatel tehtud erinevate saasteuuringute aruandeid ja ka meie uuringu tulemusi, siis selgub, et olukord ei ole eriti paranenud ja kohati on nitraadireostus isegi kasvanud ja ka pestitsiidide sisaldus ületab ikkagi keh-testatud piirnorme. Seega enne uute kavade tegemist peaks välja selgitama, milles on probleem, kas kavandatud ja põhjendatud meetmeid ei ole millegipärast rakendatud, või ei ole need olnud piisavad?

10. Summary

In order to assess the changes in the status of the groundwater body under study within the pilot area, we compared the results obtained in our study with the previously obtained data.

According to the Hartal Projekt OÜ survey published in 2014, the average pH values in the wells of the groundwater body were 6.8 to 7.8 in 2007–2013. pH values in the current study ranged from 7.21 to 8.25 in 2018–2019, i.e., the pH values have increased, but they still remain within the limits of the allowed pH values for drinking water. The dissolved oxygen content in the water ranged from 0.87 to 11.75 mg/L, which is almost the same as in previous studies.

Based on the study conducted by Hartal Projekt OÜ, the average values of nitrate content in the studied groundwater body in the period 2007–2013 remained within the allowed limits from 14.4 to 26 mg/L. In our study, however, NO₃ concentrations were significantly higher in all three springs and most of the wells studied (3030; 3045; 3617; 9112; 15464; 15641; 15656; 17499; 23053; 23058; 23065; 23066; 50728; 54029; 56769; PAK574), ranging from 26 to 87 mg/L!!! In most cases, we detected the highest nitrate concentration after the spring snowmelt in May, but in well 15464 also in August. As the pesticide study showed that the permitted limits exceeded in two wells, 9112 and 50728, it is important to note that we also found higher nitrate contents in both wells, which is indicative of a significant contamination of their water. As the water, according to the ³H/³He ratio, was younger than 20 years in all wells, we concluded that both nitrate and pesticide pollution must have originated from more recent times than the so-called collective-farm period. However, we lack the information about previous soil contamination to rule out the possibility that the pollution has been leached out into the groundwater by rainfall. The problem requires further research.

The current study differs from the previous studies and monitoring of groundwater in the nitrate vulnerable zone, because isotope methods were used to identify possible sources of nitrate pollution, which are usually manure, mineral fertilizers and, in the case of household wells, wastewater.

According to previous publications, the nitrogen isotope composition of all these sources is different. However, the differences are relatively small (Figures 1 and 2). This was also confirmed by our study, which means that a one-off study covering only one year can provide just a preliminary, very rough estimate of possible sources of pollution, and the results of this study should be considered as such. The results showed that nitrogen pollution in the study area has increased, which confirms the need to continue nitrogen monitoring. In order to identify the sources of pollution, regular monitoring of the isotopic composition of nitrogen compounds $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$, and preferably $\delta^{11}\text{B}$, should be included in the monitoring programme. However, water age determinations are probably no longer necessary, as the results of the present study clearly show that infiltration in the pilot area is rapid. However, in addition to groundwater analyses, isotope methods should be used to investigate specific potential sources: mineral fertilizers, manure and wastewater around the wells where contamination was detected.

According to the recommendations developed in the ISONITRIT programme, it would be wise to use both chemical and isotope analysis for such a study, examining nitrogen compounds and their N and O isotopic composition, as well as Cl and B content and isotopic composition. Unfortunately, no such isotope research can be conducted in Estonia yet, but there is a possibility to use the combination of local competence and foreign laboratory facilities.

The task of the current study was also to make recommendations for the programme of measures for 2022–2028 to be prepared within the framework of the next water

management plan. Analysing the currently valid water management plan of the East-Estonian river basin, it can be stated that the recommendations and measures mentioned there for reducing and limiting groundwater pollution are completely adequate. However, if we analyse the reports of various pollution studies carried out in recent years within the pilot area, as well as the results of our study, it turns out that the situation has not improved much and in some cases nitrate pollution has even increased, and pesticide levels still exceed the established limits. Therefore, before drawing up new plans, the problem should be identified and then it should be decided whether the previously planned and legitimate measures have not been implemented for some reason or have they not been sufficient to begin with?

11. Kasutatud allikad

11.1. Kasutatud kirjandus

1. Briand et al. 2013. Combination of nitrate (N & O) and boron isotopic ratios with microbiological indicators for the determination nitrate sources in karstic groundwater. *Environmental Chemistry* 10, 365-369.

2. ISONITRIT: N, O, and B isotopes to evaluate nitrate pollution in water. Analytical and practical manual, BRMG, 2009, 58pp. <http://isonitrate.brgm.fr>

3. Fogg et al., 1998. Spatial variation in nitrogen isotope values beneath nitrate contamination sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 418-426.

4. Kendall & McDonnell 1998. *Isotope tracers in catchment hydrology*, Elsevier, 1998, 839 pp.

5. Komor, S.C. 1997. Boron contents and isotopic composition of hog manure, selected fertilizers and water in Minnesota: *Journal of Environmental Quality*, 26, 1212-1222.

Nikolenko et al., 2018. Isotopic composition of nitrogen species in groundwater under agricultural areas: a review. *Science of the Total Environment*, 621, 1415-1432.

6. Perens, jt., 2012. Põhjaveekogumite piiride kirjeldamine ja põhjaveekogumite hüdrogeoloogiliste kontseptuaalsete mudelite koostamine. Tallinn, EGK.

7. Widory, D. et al. 2004. Nitrate in groundwater: an isotopic multi-tracer approach. *Journal of Contaminant Hydrology*, 72, 165-188.

8. Widory et al. 2013. Improving the management of nitrate pollution in water by use of isotope monitoring: the $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{11}\text{B}$ triptych. *Isotopes in Environmental and Health Studies*. 49:1, 29-47. DOI:10.1080/10256016.2012.666540.

11.2. Kasutatud normatiivsed allikad

1. https://www.ester.ee/record=b1068475*est

2. Taimekaitseseaduse ja riigilõivuseaduse muutmise seadus RTI1998,97,1519.

3. Taimekaitsevahendites keelatud toimeainete nimekirja kinnitamine. RTI 1999.9,136

4. Taimekaitseseadus. RTI,30,12,2011,32

5. Keskkonnaministri 29.12.2009 määrus nr.75 Põhjaveekogumite moodustamise kord ja nende põhjaveekogumite nimestik, mille seisundiklass tuleb määrata, põhjaveekogumite seisundiklassid, põhjaveekogumite seisundiklassidele vastavad keemiliste näitajate väärtused ja koguseliste näitajate tingimused, põhjavee kvaliteedi piirväärtused, põhjavee saasteainesisalduse läviväärtused ning põhjaveekogumi seisundiklassi määramise kord RTL 2010, 2, 22.

6. Joogivee kvaliteedi-ja kontrollinõuded ning analüüsimeetodid (RT I, 26.09.2019, 2.

11.3. Kasutatud varasemate uuringute aruanded

1. Hartal projekt OÜ. 30.09.2014.

https://www.envir.ee/sites/default/files/põhjaveekogumite_hindamine_II_etapp.pdf;

2. Leisk&Rebane. 2018. Taimekaitsevahendite jääkide sisalduse ja dünaamika uuring pinna-ja põhjavees.

https://www.envir.ee/sites/default/files/taimekaitsevahendite_jaakide_sisalduse_ja_dunaamika_uuring_pinna-ja_pohjavees_2018.pdf

11.4. Kasutatud veebilingid

Hach Company, 2017. EPA Compliant Methods.

[https://www.hach.com/epa/Sampling %20booklet %20web.pdf](https://www.hach.com/epa/Sampling%20booklet%20web.pdf).

IAEA/WMO 2018. WISER-Water Isotope System for data analysis, visualization and Electronic Retrieval (2020, April 30.) retrieved from

<https://nucleus.iaea.org/wiser/index.aspx>.

Ioнокromatograafia labor. <https://ttu.ee/instituut/geoloogia-instituut/gi-teenused-laborid/gi-laborid/ioonkromatograafia-labor/>

11.5. Lisad

Lisa 1a Töökaevud ja allikad põhjavee kaitstuse kaardil

Lisa 1b Tabel 1 vaatluskaevud ja allikad

Lisa 2a Pestitsiidianalüüside aktid

Lisa 2b GOST 2874

Tabel 2 kõrgendatud pestitsiidisisalduse andmed

Lisa 3a Koondtabel ilma triitiumi ja heeliumi andmeteta

Lisa 3b Ajaliselt järjestatud analüüside andmed

Lisa 3c Heeliumi ja triitiumi analüüside andmed koos infiltratsiooniaegadega

Lisa 4 Lämmastiku isotoopanalüüsi meetodika

Lisa 5 Boori isotoopanalüüsi protokoll