



KESKKONNAMINISTEERIUM



Euroopa Liit
Euroopa
Regionaalarengu Fond



Eesti
tuleviku heaks

Raskmetallide ja halogeenitud orgaaniliste ühendite leidumine Eesti päritolu puidus

Aruanne

Tallinn 2020

Uuringu tellis EV Keskkonnaministeerium Eesti Teadusagentuuri programmi „Valdkondliku teadus- ja arendustegevuse tugevdamine” (RITA) raames.

Töövõtja: Tallinna Tehnikaülikooli Keemia- ja biotehnoloogia instituut

Vastutav täitja: Merike Vaher

Põhitäitjad: Mihkel Koel, Mihkel Kaljurand, Piia Jõul ja Maria Kulp

Täitjad: Anu Viitak ja Tiina Kontson

Töövõtuleping: 03.12.2019 nr 4-1.1/14/140 Projekti rahastati 60% ulatuses RITA tegevuse kaks raames Euroopa Regionaalarengu Fondist ja 40% ulatuses Keskkonnaministeeriumi vahenditest.

Viitenumber: 215540 “Raskmetallide ja halogeenitud orgaaniliste ühendite leidumine Eesti päritolu puidus”.

Meeskonna tööülesanded

Merike Vaher – korraldab hanke täitmist (eksperimendi disainimine, proovivõtu meetodika), koostab aruandeid, vastutab projekti täitmise eest, osalus 20%.

Mihkel Koel – laiaulatuslik andmete kogumine teiste riikide piirnormide kohta ja kohalike piirnormide analüüs puiduhakke jaoks, aruannete koostamine, osalus 20%.

Mihkel Kaljurand – dokumendi- ja eksperimentaalsete tulemuste statistiline töötlemine ja tulemuste keskmistamine ning piirnormide võrdlev analüüs teiste riikide praktikatega, lõpparuande koostamine, osalus 20%.

Maria Kulp – K, Na ja raskmetallide analüüs, osalemine lõpparuande koostamisel, osalus 20%.

Piia Jõul – proovivõtmine, proovi ettevalmistus, vees lahustuva kloori sisalduse mõõtmine, aruande koostamine, osalus 20%.

Anu Viitak – proovi ettevalmistus ja raskmetallide analüüs.

Tiina Kontson – elementanalüüsi teostamine.

Sisukord

Olulised terminid ja lühendid	4
Sissejuhatus	6
1. Kirjanduse ülevaade	6
1.1. Metallide osa puidus	9
1.2. Andmeid Eesti kohta.....	11
1.3. Kirjanduse andmeid muude maade kohta.....	14
1.4. Normatiivsed näitajad puitmaterjalide kohta	20
2. Metoodikad	22
2.1. Proovivõtu metoodika määramine ja valimi koostamine	22
2.2. Proovide päritolu ja iseloomustus.....	23
2.3. Proovide ettevalmistus.....	25
2.4. Keemiliste elementide analüüs	25
2.4.1 Proovide ettevalmistus analüüsi jaoks AAS.....	26
2.4.2 AAS instrumentaalingimused ja määramispiirid	26
2.5. Halogeenide sisalduse analüüs	27
2.5.1 Vees lahustuva kloori analüüs.....	27
2.5.2 Üldkloori ja –fluori sisaldused valitud proovides	28
3. Puiduprojekti andmete statistilis-kemomeeriline analüüs.....	29
Kokkuvõte	38
Lisa 1. EVS-EN ISO 17225-1:2014	44
Lisa 2. EVS-EN ISO 17225-1:2014	45
Lisa 3. VTT-M-01931-14.....	46

Olulised terminid ja lühendid

Puidupõhine biomass - Puudest ja pöösastest pärinev biomass. Määratluse alla kuulub metsa- ja istanduspuit, puidutöötlemistööstuse kõrvalproduktid ja jäägid ning kasutatud puit või puidutooted.

Taaskasutuspuuit - Biokütuseks klassifitseeritavad puhtad puidujäägid või kasutatud puit või puidutoode, mis ei sisalda plastpinnakatteid ega halogeenorgaanilisi ühendeid ega raskemetalle. Termin vastab standardi EVS-EN ISO 17225-1 terminile kasutatud puit või puidutoode (*used wood*).

Halogeenorgaanilised ühendid - Fluori (F), kloori (Cl), broomi (Br) või joodi (I) sisaldavad ühendid. Näiteks PVC-ühendid (PVC – polüvinüülkloriid; plastides) ja PCB-ühendid (PCB – polüklooritud bifenüül; enne 1970. a oli mh PVC-plasti lisaaine).

Furaane (PCDF – Polüklooritud dibensofuraanid) ja dioksiine (PCDD – polüklooritud dibensodioksiinid) võib moodustuda, kui põletatakse orgaanilisi klooriühendeid kehvades põlemistingimustes.

Raskmetallid - on üldnimetus ainete kohta, mis on inimesele ja loodusele mürgised või kahjulikud. Neist olulisemad on kaadmium (Cd), tallium (Tl), elavhõbe (Hg), antimon (Sb), arseen (As), plii (Pb), kroom (Cr), koobalt (Co), vask (Cu), mangaan (Mn), nikkel (Ni), tsink (Zn) ja vanaadium (V).

Biometallid - Biometallid on organismide elutegevuses osalevad metallid. Tähtsamad neist on raud (Fe), vask (Cu), mangaan (Mn), vanaadium (V), nikkel (Ni), kroom (Cr), koobalt (Co), molübdeen (Mo) ja tsink (Zn). Mõned elemendid biometallide hulgas loetakse ka raskmetallide hulka. Biometalle vajab organism mikrokogustes, nende liig mõjub mürgina.

Keemiline töötlemine – on mis tahes keemiline töötlemine, välja arvatud õhuga, termiline või veega töötlemine (nt liim, pinnakate ja värv). Keemilise töötlemise viise on kirjeldatud standardi EVS-EN ISO 17225-1 teatmelisas C.

ANOVA - (ik *two factor ANOVA without replications*) kordumisteta variatsioonanalüüs kahe muutuja jaoks.

AV – (ik *average*), aritmeetiline keskmine e. keskmine. Keskmine on matemaatiline mõiste, mis näitab mõne numbriliselt mõõdetava nähtuse keskmist väärtust.

CTAB – tsetüültrimetüülammoonium bromiid

HIS - histidiin

HPI - (ik *heavy metal pollution index*), raskmetallide reostuse indeks

MES - 2-(N-morfoliin)etaan sulfoonhape

MPI - (ik *metal pollution index*), metallireostuse indeks

N/A – andmed puuduvad

SH – standardhälve, statistiline väärtus, mis näitab, kui palju väärtused erinevad keskmisest väärtusest

m-% - (ik *w-%*, soome keeles *p-%*) massiprotsent, kaaluprotsent. Massiprotsent on suurus, mis näitab mingi komponendi (aineosa) massi protsendimäära aine kogumassis.

Sissejuhatus

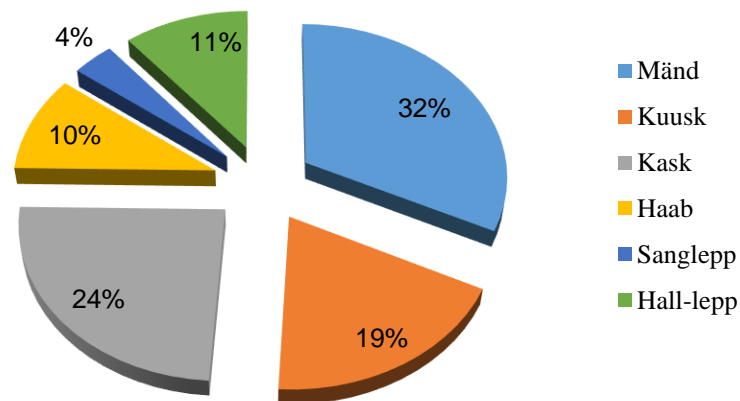
Käesoleva projekti eesmärgiks on anda ülevaade hetkeolukorrast, toetudes varasematele uuringutele ning kirjanduse andmetele, raskmetallide ja halogeenitud orgaaniliste ühendite leidumise kohta Eesti päritolu puidus. Selleks teostati laialdane dokumendianalüüs, kus vaatluse all olid nii Eestis kui ka rahvusvahelistes teadusajakirjades avaldatud tööd, aga ka võimalikud avalikult saadavad aruanded selle valdkonna kohta. Selle hulgas ka raskmetallide ja halogeenitud orgaaniliste ühendite piirnormide võrdlev analüüs teiste riikide praktikatega.

Lisaks kirjanduse andmetele viidi läbi raskmetallide, süsiniku, vesiniku, hapniku, lämmastiku ja väävlü ning halogeenide (Cl, F) määramine kuue erineva puuliigi tüvepuidus ja kooses. Selleks, lähtuti nii kirjanduse andmetest kui ka vastavatest standarditest puidu analüüsiks ja raskmetallide/halogeenide keemiliseks määramiseks, viidi läbi eksperimendi disainimine, mis sisaldab nii esindusliku valimi koostamist, proovivõtu protseduuri määratlemist ning proovi ettevalmistust keemiliseks analüüsiks. Saadud eksperimentaalsete andmete põhjal, kasutades erinevaid statistilisi vahendeid tulemuste keskmistamiseks nii raskmetallide ja halogeenide kaupa kui ka puiduliikide ja piirkondade kaupa, leiti üldistatud parameetrid valdkonna kohta.

1. Kirjanduse ülevaade

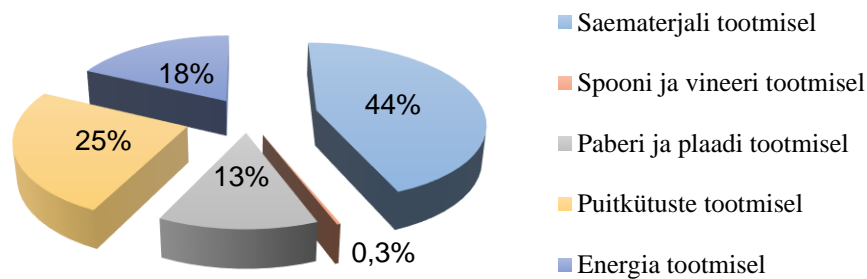
Mets ja puit on Eesti ühed tähtsamad taastuvad loodusvarad. Metsandusel ja puidutööstusel on riigi majanduses väga suur osakaal ning matsamajandus ja puidu töötlemine annab tööd ligi 30000 inimesele. Metsa raiudes ei tohiks rikkuda looduslikku tasakaalu, kuna maha raiutud looduspuidu asemele istutatud metsast ei arene enam samasugust metsakooslust. Joonisel 1 on toodud raiemahud RMK andmetel ^[1] puuliikide lõikes.

¹ RMK 2018 aastaraamat, https://media.rmk.ee/files/RMK_Aastaraamat_2018_EST.pdf



Joonis 1. Uuendusraiate maht Eestis 2018 aastal

Käesolevas töös on uurimise all just need enam raiutud puuliigid. See on ka aluseks puidu kasutamise arvestamisel (Joonis 2).



Joonis 2. Puidukasutuse maht

Nagu Jooniselt 2 on näha, kasutatakse suur osa puitu juba otse kütusena ja energia tootmiseks. Energia tootmisse jõuavad ka puidujäägid teistest kasutusvaldkondadest.

Puiduga ja puidu koostisele esitatavate nõutega on seotud mitmed Eestis kehtivad kütuste standardid, sest selles valdkonnas avaldab kütuste koostis kõige suuremat mõju. Biokütuste, mille alla liigituvad ka puit ja selle osad, klassifitseerimine põhineb kütuse päritolu ja omaduste

märkimise osas standardil EVS-EN ISO 17225-1:2014 [2] ning jäätmekütuste osas standardi EVS-EN 15359:2011 [3] kvaliteedinõuetel.

Biomassi põhised tahked kütused võib lisaks standardi EVS-EN 15359:2011 liigitusele jagada A, B, C ja D klassideks tuginedes Soome lähenemisele [4], milles liigitamine põhineb kütteväärtusel ja kloori ning elavhõbeda sisaldusel. Klassi A liigituvad: mets, istikud ja muu töötlemata puit ehk nimetatud standardis 1.1 - mets, istandus ja muu töötlemata puit (töödeldud mõõtmete vähendamiseks) ja klassi B – raskmetalle ja halogeenorgaanilisi ühendeid mittesisaldavad puidutöötlemistööstuse kõrvalproduktid ja jäätmed ehk standardis 1.2 - puidutöötlemistööstuse kõrvalproduktid ja jäätmed (liimitud, värvitud, pinnakattega, lakitud, kui ei sisalda raskmetalle või halogeenseid orgaanilisi ühendeid töötlemisest puidukaitsevahenditega või kattekihiga) ning 1.3 - kasutatud puit (saastunud tühise koguse ainetega, mida ei leidu naturaalses olukorras – kauba aluse, ehituspuit), mis ei sisalda raskmetalle või halogeenorgaanilisi ühendeid töötlemisest puidukaitsevahenditega või kattekihiga. Klassi A ja B liigitatavad jäätmed kuuluvad standardi EVS-EN ISO 17225-1 alla ning nende põletamisel ei kohaldata tööstusheite seaduse [5] 4. peatükis sätestatud jäätmepõletus- ja koospõletustehase nõudeid.

Klassi C kuuluvad puidujäägid, mis sisaldavad halogeenorgaanilisi ühendeid ja raskemetalle rohkem kui naturaalne puit, kuid ei sisalda puiduimmutusaineid (surveimmutatud puit). Sellised puidujäätmed kuuluvad jäätmekütuste hulka (EVS-EN 15359) ning nende põletamisel kohalduvad tööstusheite seaduse [5] 4. peatükis sätestatud jäätmepõletus- ja koospõletustehase nõuded.

Soomes reguleerib seda valdkonda Soome parlamendi määrus (151/2013), mis põhineb tööstusheidete kohta kehtival Euroopa Parlamendi ja Nõukogu direktiivil (2010/75/EC) [6].

Klass D on puiduimmutusainetega töödeldud puit, mis on ohtlik jääde.

Kasutatud puidus esinevad lisandeid võib jaotada mehaanilisteks ja keemilisteks. *Mehaanilised lisandid* on muu hulgas pinnasematerjal, kivid, plast, metallid, betoon ja klaas. *Keemilised lisandid* on värvid, pinnakatted, puidukaitsevahendid ja liimid.

Klassifitseerimise läbiviimiseks on esmaselt vajalik määrata naturaalses puidus esinevate elementide (eriti raskmetallid ja halogeenühendid) sisalduse looduslik tase. Lähtuvalt

² Standard EVS-EN ISO 17225-1:2014 „Tahked biokütused. Kütuste spetsifikatsioonid ja klassid. Osa 1: Üldised nõuded“

³ EVS-EN 15359:2011 Tahkejäätmekütused. Spetsifikatsioonid ja klassid

⁴ VTT-M-01931-14, Kasutatud puidu klassifikatsiooni rakendamine praktikas (2014)

⁵ EV Tööstusheite seadus. RT I, 21.12.2019, 16

⁶ Soome parlamendi määrus jäätmete põletamise kohta 151/2013. www.finlex.fi

standardite EVS-EN ISO 17225-1 ja EVS-EN 15359:201 nõuetest ja tingimustest saab leida alused puidujäätmete klassidesse jagamiseks. See on oluline juhul, kui ei ole teada puitmaterjali päritolu ja töötlemise viis, sel juhul võrreldakse materjalis sisalduvate halogeenorgaaniliste ühendite ja raskemetalli sisaldust vastavate väärtustega naturaalses puidus.

1.1. Metallide osa puidus

Puude kasvuks olulised (mikrotoitained/mikroelemendid) metallid on vask (Cu), raud (Fe), mangaan (Mn), nikkel (Ni) ja tsink (Zn), mida organismid vajavad väikestes kogustes. Mitteolulised metallid on alumiinium (Al), arseen (As), kaadmium (Cd), plii (Pb) ja elavhõbe (Hg), mida ei ole vaja normaalseks bioloogiliseks funktsioneerimiseks.

Raskmetallid võib jagada kolme kategooriasse lähtudes nende ühendite omastatavusest: kergesti bio-omastatavad (Cd, Ni, Zn, As, Se, Cu), mõõdukalt bio-omastatavad (Co, Mn, Fe) ja raskelt bio-omastatavad (Pb, Cr, U) [7].

Kahjulikeks loetakse As, Cd, Cr^{VI}, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, Tl ja V [8], kuigi teatud väikestes kogustes on vaja mõningaid neist organismide elutegevuseks.

Puidus sisalduvad leelismetallid kaalium, naatrium ja liitium on olulised puidumassi töötlemisel (põletamisel), kus need käituvad katalüsaatoritena ning osalevad lenduvate ja muude jääkühendite moodustamisel [9].

Metallide ja nende ühendite esinemine taimedes on loomuliku elutegevuse tulemus. Taime eri osad akumulierivad metalle väga erinevalt ja see teadmine on väga vajalik [10]. Metallide sisaldus sõltub pinnase tingimustest, puuliigist ja puu erinevatest osadest. Koortes ja okstes on sisaldus tavaliselt kõrgem kui tüves. Kiiremini kasvavates puudes, nagu paju on Cd ja Zn sisaldus kordades suurem kui muudes liikides.

Samas taimede võime akumulierida metalle ja metalliühendeid ümbritsevast keskkonnast rohkem kui nende elutegevuseks vaja, võib kujutada terviseriske inimestele ja loomadele,

⁷Ji Ilian E. Gall & Robert S. Boyd & Nishanta Rajakaruna, Transfer of heavy metals through terrestrial food webs: a review, *Environ Monit Assess* (2015) 187: 201

⁵ OSHA: [osha.gov/SLTC/metalsheavy/index.html](https://www.osha.gov/SLTC/metalsheavy/index.html)

⁹ Yanqing Niu, Houzhang Tan, Shien Hui, Ash-related issues during biomass combustion: Alkali-induced slagging, silicate melt-induced slagging (ash fusion), agglomeration, corrosion, ash utilization, and related countermeasures, *Progress in Energy and Combustion Science* 52 (2016) 1–61

¹⁰ E.M. Kroukamp a,b, T.Wondimu b, P.B.C. Forbes, Metal and metalloid speciation in plants: Overview, instrumentation, approaches and commonly assessed elements, *Trends in Analytical Chemistry TrAC*, 77 (2016) 87–99

kellele taimed moodustavad suure osa toidust. Teisest küljest võib see aktiivne metallide omastamine osutada väga kasulikuks vahendiks biopuhastuse ja biomonitoringu uuringutes. Teatud spetsiifilisi puiduliike kasutatakse pinnase ja märgalade biopuhastuseks (bioremediation).

Siiski moodustavad kõik need töötlemata puitmassid, ja ka need mida on töödeldud ainult mõõtmete vähendamiseks, oma lisandite tasemelt loodusliku tausta nn “naturaalse puidu”, mille suhtes tuleb hinnata kõiki puitmassi töötlemise tulemusi. Naturaalse puiduga loetakse lisandite taseme poolest samaväärseks töödeldud puitu, mis ei sisalda töötlemisest tulenevaid raskmetalle või halogeeniseid orgaanilisi ühendeid.

EU Komisjoni otsusega [11] on määratletud raskmetallid ja nende ühendid, mille käitumist tuleb arvestada erinevate kütuseliikide põletamisel tekkivate emissioonide puhul - As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl, V ning Zn õhuemissioonide puhul ja As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb ning Zn vee emissioonide puhul. Siit tuleneb puidu puhul ülaltoodud metallide loodusliku fooni määramise tähtsus, mille alusel saab arvestada kohalikke piirnorme. Siit tulenevad ka piirväärtused määramaks, kas puidujäätmed võivad puidukaitseainetega töötlemise või puidupinna katmise tulemusena sisaldada halogeenitud orgaanilisi ühendeid või raskmetalle.

Naturaalse ja töödeldud puidu (mis sisaldavad halogeenitud orgaanilisi ühendeid ja raskemetalle rohkem kui naturaalne puit, kuid ei sisalda puiduimmutusaineid) koos kasutamisel energeetikas tuleb arvestada neis mõlemas sisalduvaid ühendeid ning kasutamiseks tuleb nende ühendite sisaldusele kehtestada konkreetsed piirväärtused, mida ei tohi töödeldud materjalide puhul ületada. Hg, Cr, Ni, Pb, Cu ja As on ehitus-lammutusjäätmete puhul olnud kõige probleemsemad; Cd, Tl, Sb, Co, Mn ja V on lisaks eelnevatele välja toodud jäätmepõletustehaseid reguleerivates õigusaktides. Need piirväärtused on olulised jäätmete liigitamise jaoks ohtlike hulka, sõltuvalt just nende ainete sisaldusest. Seda nõuab nii standard EVS-EN 15359:2011 kui ka valitsuse määrus [12].

Raskmetallide sisalduse piirväärtusena võiks arvestada raskmetallide (Cd, Tl, Hg, Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Zn) sisalduse summaarset väärtust, mis peaks jääma alla teatud piirväärtuse (kusjuures eraldi võiks olla Hg sisaldus ning Cd ja Tl summaarne sisaldus, millele on kehtestatud omaette piirväärtus) ning halogeenitud Cl ja F orgaaniliste ühendite summaarne piirväärtus. Sellist lähenemist on teatud määral kasutanud Soome, kus vaadeldakse arseeni (As), kroomi (Cr) ja vase (Cu) summaarset sisaldust. Kui arvestatakse ainult orgaaniliste

¹¹ EU Commission implementing decision (EU) 2017/1442, on July 31, 2017]

¹² EV määrus, 103; Jäätmete ohtlike jäätmete hulka liigitamise kord (uus redaktsioon 17.05.2013 [RT I, 14.05.2013, 2])

ühendite koostises olevate halogeenide (Cl, F, Br) sisaldust, siis see piirväärtus peab olema oluliselt madalam.

Puiduga seoses on teatud metallide ja keemiliste ühenditega mitteseotud ohutegureid. Puidu töötlemisel tekib üldjuhul tolmu, mis mõningate puiduliikide puhul võib olla kantserogeenne. Kõva puidu (tamm, pöök) tolm võib põhjustada inimesel vähkkasvaja teket nina - kõrvakoobastes ja ninaõõnes. Tööohutuse jaoks tuleb lähtuda vastavast valitsuse määrusest [13].

1.2. Andmeid Eesti kohta

Eesti metsaga seotud raskemetallide sisalduse kohta on teostatud äärmiselt vähe uuringuid. Tartu Ülikooli geograafiainstituudi loodusgeograafia ja maastikuökoloogia vanemteadur Jane Frey rühmas on sellega tegeletud ning avaldatud artikleid rahvusvahelistes ajakirjades. Uurimistöodes on vaatluse all raskemetallidega saastatuse levik okaspuu metsades [14,15]. Esimesel juhul on uuritud kuue metalli (Cd, Cu, Cr, Ni, Pb ja Zn) leidumist okaspuumetsa erinevates orgaanilistes proovides: okkad, langenud risu ja metsapinnase orgaaniline kiht. Zn ja Cu on taime kasvuks vajalikud toiteained, mistõttu nende sisaldus peenjuurtes on kõrgem (vastavalt 109 mg kg⁻¹ and 10 mg kg⁻¹) võrreldes teiste proovidega. Muud andmed on toodud pinnase orgaanilise osa kohta: 24 mg kg⁻¹ Pb, 6 mg kg⁻¹ Cr, 4 mg kg⁻¹ Ni ja 0,6 mg kg⁻¹ Cd. Keskmise Zn kontsentratsioon risus (56 mg kg⁻¹ okaste fraktsioonis ja 52 mg kg⁻¹ ülejäänud segus) on suurem kui pinnases (45 mg kg⁻¹).

Teisel juhul samade metallide leidumise põhjal samblas, risus ja pinnases järeldati, et raskemetallidega saastumine põlevkivi tööstuse emissioonidest on mõõdukas, kuid on märgata teatud metallide (Pb, Ni, Cr), mida taimede elutegevuseks on vähe vaja, akumulereerumist pinnasesse. Zn on ökosüsteemi poolt aktiivselt kasutatav metall ja selle akumulereerumine on väiksem. Kontsentratsioonidest annab ettekujutuse Tabel 1.

Andmeid metallide (Fe, Cu, Zn, Mn, Cr, Cd, Pb) sisalduse kohta saab leida tööst, kus on uuritud Kunda tsemenditehase tolmu mõju puude kasvule [16].

¹³ Vabariigi Valitsuse 15.12.2005 määrus nr 308 „Kantserogeensete ja mutageensete kemikaalide käitlemisele esitatavad töötervishoiu ja tööohutuse nõuded”

¹⁴ Ü. Napa, N. Kabral, S. Liiv, E. Asi, T. Timmusk, J. Frey, 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* (2015) 52:31–39

¹⁵ Ü. Napa, I. Ostonen, N. Kabral, K. Kriiska, J. Frey, Biogenic and contaminant heavy metal pollution in Estonian coniferous forests, *Reg. Environ Change* (2017) 17:2111–2120

¹⁶ K. Ots & M. Mandre, Monitoring of heavy metals uptake and allocation in *Pinus sylvestris* organs in alkalised soil, *Environ Monit Assess* (2012) 184:4105–4117

Mõningaid andmeid puiduga seotud raskmetallide kohta on leida Eesti Maaülikooli uuringutes puutuhkade kasutamise kohta metsade väetamiseks [17]. Meil enamlevinud puuliikide (mänd, kuusk ja kask) kogu puu keskmiseks tuhasisalduseks võib lugeda 1%. Tuha sisaldus tüvepuidus ei erinenud oluliselt puuliikide vahel, kuid oli veidi madalam (0,3–0,4%) kui okste puidus (0,4–0,6%).

Puidu eri osade tuhasisaldus on väga erinev - koore tuhasisaldus okaspuude ja kase tüvekooses 2,4–2,6%, haava tüvekooses 4,1%, okste kooses okaspuudel 3,3–4,1% ja haava kooses 6,1%. Kuuse okkad andsid üle kahe korra rohkem tuhka kui männi okkad, vastavalt 5,2% ja 2,5%. Peamiste tuhka moodustavate elementide - kaltsiumi, kaaliumi, magneesiumi, fosfori ja mangaani - sisaldused olid kõikide liikide kooses kordi kõrgemad kui puidus. Leppade tüvepuidu tuhas on leitud üle kahe korra rohkem fosforit kui haava, kuuse ja männi tüvepuidu tuhas, kuuse ja männi tüvepuidu tuhas aga oluliselt rohkem mangaani kui lehtpuude tuhas [18]. Kõige otsesemalt on tüvepuidu metallide sisaldust analüüsinud J. Kers Euroopa võrgustiku COST FP1306 raames [19].

Tabel 1. Kokkuvõtlik andmestik eelnevalt toodud kirjanduse põhjal (mg kg⁻¹)

Element	Looduslik keskkond [4], mg kg ⁻¹		Puutuhk [7], mg kg ⁻¹	Puit [8], mg kg ⁻¹		Puit tsemenditehase ligi [5], mg kg ⁻¹	
	Risü			Tüvi		Puhas ala	Tehase ala
	keskmine	SH	Keskmine	SH			
Cu	4,9	1,8	69,4	0,866	0,217	2,4	2,42
Cr	5,7	6,7	67,7	N/A	N/A	0,79	0,26
Ni	3,1	2,7	N/A	0,051	0,025	N/A	N/A
Cd	0,2	0,1	11,7	0,065	0,026	0,11	0,04
Pb	3,2	2,1	157	0,316	0,333	0,47	0,47
Zn	64,2	24,6	3031	10,888	9,892	6,72	6,44

¹⁷ H. Pärn, M. Mandre, K. Ots, J. Klõšeiko, A. Lukjanova ja T. Kuznetsova, Bioenergeetikas tekkivate jäätmete kasutamine metsanduses (2010) Forestry Studies | Metsanduslikud Uurimused 52, 40–59.

¹⁸ H.Pärn, M.Mandre, M.Tilk, (2009) Changes in the Growth of Silver Birch (*Betula pendula* Roth) and Black Alder (*Alnus glutinosa* (L) Gaertn)Seedings on Peat Soils Ferytilised with Wood and Peat Ashes, Baltic Forestry, 15(2): 168-176

¹⁹ J. Kers, M. Koel, A. Konist, M. Kulp, About elemental and metal content of Estonian pulp wood COST Action FP1306, 4th Workshop, Thessaloniki, 2018

Eraldi on põhjalikult uuritud EMÜ metsanduse ja maaehituse instituudi poolt haavapuitu ja Fe ja Mn üldsisaldust ning selle muutuse dünaamikat ladestamisel. Metallide valik oli tingitud haavapuidu põhilise kasutaja Estonian Cell tootmise iseärasustest. Raua sisaldus kõikus vahemikus 4,03 kuni 4,32 mg kg⁻¹. Olulist erinevust ei leitud kahe prooviala puude keskmises rauasisalduses pärast 1-kuulist ladustamist. Erinevalt rauasisaldusest erinesid proovivõtukohtade puidu mangaanisisaldused suuresti (0,7 kuni 7,84 mg kg⁻¹) [20].

Andmeid halogeenide sisalduse kohta on väga vähe leida. Orienteeruvaid andmeid on liiprite uurimusest [21] (Tabel 2).

Tabel 2. Liiprite analüüsitulemused

Proov*	Halogeenorgaanilised ained (summarne), µg kg ⁻¹	Kloriid (proovi leotisest), mg kg ⁻¹	Üldkloor, %
1	22,6	<30	0,02
2	23,7	<30	0,02
3	18,0	<30	0,03
4	15,4	<30	0,03
5	13,7	<30	0,03

* Proovid 1-3 on kasutuselt kõrvaldatud liiprid; proovid 4 ja 5 liipriteks kasutatud naturaalne puit.

Töös leiti ka üksikute halogeenitud orgaaniliste ainete sisaldused, mis satuvad puitu immutamisel. Lähtudes nendest andmetest, saab öelda, et metallide ja raskmetallide sisaldust erinevates Eesti puudes (ja puude osades) on uuritud väga episoodiliselt ning põhjalikku andmebaasi ei ole, mis haaraks puidu kasutamisel arvestamist vajavaid metalle, raskmetalle ja halogeenühendeid.

²⁰ Henn Pärn, Erinevates kasvukohatingimustes kasvanud haabade puidu biomassi formeerumine ja omadused, KIKi projekt nr. 3-2.8/24-4/2011 (DHS 793) (2012)

²¹ OÜ Eesti Keskkonnauuringute Keskus, Halogeenide ja halogeenühendite sisaldus ja keemiline iseloom kasutuselt kõrvaldatud liiprites, Leping 17-7.4/113 (2011)

1.3. Kirjanduse andmeid muude maade kohta

Käesolevas peatükis on esitatud kirjanduse andmed naturaalse puidu kohta erinevatest uurimistöedest, mille tulemused on avaldatud rahvusvahelistes ajakirjades.

Raskmetallide sisaldus varieerub vastavalt pinnase koostisest, puude liigist ja puu erinevatest osadest. Koortes ja okstes on sisaldus tavaliselt kõrgem kui tüves. Kiirelt kasvavates puudes nagu paju on Cd ja Zn sisaldus kordades suurem, kui muudes liikides.

Kokkuvõtva tabeli Soome kohta (Tabel 3) leiab Taipale tööst [22]. Puitkütuses leidub lisaks tabelis toodud raskmetallide ka arseeni (0,04-0,4 mg kg⁻¹).

Tabel 3. Raskmetallide sisaldused puitkütuses ja puude erinevates osades (mg kg⁻¹)

Element/puidu liik	Puitkütus	Kuuseoksad	Koor	Okkad:			
				kuusk	mänd	Kaselehed	Paju
Cd	0,1-0,4	0,23		0,09	0,30	0,30	0,8-1,7
Cr	1-2	0,15		0,06	0,08	0,08	3
Cu	0,6-6	6,68	4,6	2,48	3,76	3,76	2 - 5
Hg	0,01-0,02						
Pb	0,6-14	9,25		0,3	1,25	1,25	0,4-2
V	0,2-5						
Zn	5 - 40	71,2	90	14	65	65	40-105
Ni		3,34		1,6	1,45	1,45	

Võrdluseks on toodud mõningaid kirjanduse andmeid uurimistöedest metallide sisalduse kohta Euroopa riikide puitmaterjalides – Tabel 4 Bulgaaria okaspuudes ja Tabel 5 Kosovo töötlemata puidus.

²²R. Taipale, 1996. Kiinteiden polttoaineiden ominaisuudet (Characteristics of solid fuels). M.Sc. thesis, University of Jyväskylä, Dept. of Chemistry, Laboratory of Applied chemistry. Jyväskylä 1996. (In Finnish).

Tabel 4. Metallide sisaldus Bulgaaria mägi-alade okaspuudes (mg kg⁻¹) [23]

	Koor	Puu tüvi	Oksad	Esimese aasta okkad	Vanemad okkad
As	<0,01	<0,01	<0,01	0,026	0,117
Cd	0,162	0,055	0,153	0,033	0,053
Cr	<0,01	<0,01	<0,01	0,120	0,420
Ni	0,501	0,277	0,952	3,81	2,90
Pb	0,189	0,040	0,117	0,612	3,62

Tabel 5. Metallide sisaldus Kosovo värsketes puudes (mg kg⁻¹) [24]

Element	Keskmine	Min –Max vahe	SH
Mn	400,5	20,4 -1440	694
Fe	106	0,149 – 172	72,1
Zn	19,6	10,05 – 39	11,52
Pb	5,26	0,05 – 18,9	9,98
Cu	4,96	0,6 – 10,85	4,96
Ni	0,812	0,05 – 2,55	1,284
Cd	0,748	0,4 – 0,943	0,246

²³ Michopoulos P., Bourletsikas A., Kaoukis K., Daskalaku E., Karetos G., Kostakis M., Thomaidis N.S., Pasiakos I.N., Kaberi H. and Iliakis S., The distribution and variability of heavy metals in a mountainous fir forest ecosystem in two hydrological years, Global NEST Journal, 20, 2(2018)188-197

²⁴ B.Korca, K. Jusufi, V. Çitaku, X.H. Kuka, Determination of Heavy Metals in Wooden Trees and Ash Residues in Kosovo, Appl. Ecol. Environ.Res., 17(2):2931-2941

Mitmetes töodes on uuritud seoseid puidu ja pinnase metallisisalduste vahel. Näiteks Leedus tehtud töös [25] on pinnast väetatud reoveega (Tabel 6).

Tabel 6. Raskmetallide sisaldused (mg kg^{-1}) sõltuvalt pinnasest, kus on väetatud reovee mudaga

Element	Mitteväetatud	Väetatud
Zn	8,3 – 41,4	0,7 - 63,2
Pb	$(4,9 \pm 0,4) - (6,1 \pm 0,2)$	
Ni		$1,6 \pm 0,07$
Cu	$(3,1 \pm 0,1)$	0,6 - 1,1

J. Krook jt [26] on mõõtnud Rootsisis kasvavate okaspuude tüvepuidus As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb ja Zn sisaldusi. Nende poolt esitatud metallide sisalduste mediaankontsentratsioonid langevad väga hästi kokku meie poolt analüüsitud okaspuude tüvepuidus leiduvate vastavate metallide sisaldustega.

Austria teadlased on uurinud metallide sisaldust okas- ja lehtpuudes [27] (Tabel 7), kus on näha erinevusi nii puidu ja koore vahel eri liiki puude puhul.

²⁵ M.Praspaliauskas, N. Pedisius, A.Gradecka, Accumulation of heavy metals in stemwood of forest tree plantations fertilized with different sewage sludge doses, J. For. Res. (2018) 29(2):347–361]

²⁶ J. Krook, A. Martensson, E. Eklund, Metal contamination in recovered waste wood used as energy source in Sweden. Resources, Conservation and Recycling (2004) 41: 1-14

²⁷ I.Obernberger, Th.Brunner, G.Barnthaler, Chemical properties of solid biofuels - significance and impact, Biomass and Bioenergy, 30, 11 (2006)973-982

Tabel 7. Erinevate puude metallide sisaldused (mg kg⁻¹)

Element	Okaspuud		Lehtpuud	
	puit	koor	puit	koor
As	0,1	1	0,1	N/A
Cd	0,1	0,5	0,1	0,5
Pb	2	4	2	5
Zn	10	100	10	50
Cr	1	5	1	5
Cu	2	5	2	5
Hg	0,02	0,05	0,02	0,05
Ni	0,5	10	0,5	10
V	2	1	2	N/A
Mn	147	500	83	190
Cl	100	200	100	200
F	5	10	5	N/A

Sarnast suurt varieeruvust on leidnud ka Soome teadlased [²⁸]. Neil on näiteks määratud kolmest eri kasvukohast männipuu metallide sisaldus, kusjuures kolmas kasvukoht on metallitehase kõrval (Tabel 8).

²⁸ K.-E. Saarela, L. Harju, J. Rajander, J.-O. Lill, S.-J. Heselius, A. Lindroos, K. Mattsson, Elemental analyses of pine bark and wood in an environmental study, *Sci. Total Environ.*, 343,1-3 (2005) 231-241

Tabel 8. Raskmetallide sisaldused männipuidus (mg kg⁻¹)

	Kasv 1		Kasv 2		Kasv 3	
	puit	koor	puit	koor	puit	koor
As	N/A	N/A	N/A	N/A	0,01	0,92
Cd	N/A	1	N/A	0,8	0,48	0,92
Pb	0,1	1	N/A	N/A	0,08	9,1
Zn	11,7	15	5,6	45	7,8	43,3
Cu	0,59	3,5	0,86	3,4	0,96	89
Ni	0,21	0,6	0,13	1,171	0,34	18

Halogeenide sisalduse kohta puidus on kirjanduses küllaltki erinevaid andmeid. Vierle jt [²⁹] pakuvad kloori sisalduseks kuusepuidus 120 ppm.

Portugali uurimuses [³⁰] on võrdlevalt vaadeldud nii põllumajanduse jäätmeid, metsa jäätmed (lehed ja peened oksad) ja puit (põõsad ning võsa koos). Siin on halogeenide osa veidi suurem just puidus (Tabel 9).

²⁹ O. Vierle, T. Launhardt, A. Strehler, R. Dumler-Grادل, H. Thoma and M. Schreiner, Investigation of organic pollutants from house heating systems using biogenic fuels and correlations with other exhaust gas components, *Anal. Chim. Acta*, 393, 1-3 (1999) 131-140

³⁰ T. Enes, J. Aranha, T. Fonseca, C. Matos, A. Barros, J. Lousada, Residual Agroforestry Biomass—Thermochemical Properties, *Forests* 10(2019) 1072;

Tabel 9. Mineraalsed toiteained (Na, K, Ca, P) mikroelemendid (Mn, Fe, Zn, Ni, Cu, Cr, Cd) ja halogeenid (F, Cl) biomassis (mg kg⁻¹)

Element	Põllumajandus jäätmel	Metsa jäätmel	Puit
Na	267,3	809,5	1032
K	637,5	2805	2519
Ca	4817	2202	2659
Mg	1826	656,7	1043
P	372,6	478,3	140,2
Mn	28,7	79,6	3041
Fe	13,8	28,1	438,6
Zn	11,7	38,7	40
Ni	328,8	38,7	0
Cr	65,8	19,4	1,8
Cd	0	50,7	0,1
Cu	46,7	2,7	7,2
F	1,9	2,5	5,8
Cl	25,7	15,6	608,4

Cl väärtustega peab arvestama just selle soolade korrosiooni mõju tõttu ahjude ja küttekollete metalli pindadele. Klooril on ka suur mõju tuha tekkimisel, kus see mõjutab mitmete anorgaaniliste ühendite lenduvust. Kloor esineb puidus leelismetallide (K ja Na) sooladena ning põlemisel eraldub lenduvate ühenditena ja metallidena ladestuvad tuhas, samal ajal põlemisprotsessis katalüüsivad teiste ühendite muundumist kas lenduvateks ühenditeks või vees lahustuvateks ühenditeks, mis ladestuvad tuhas, sealhulgas ka raskmetallid.

1.4. Normatiivsed näitajad puitmaterjalide kohta

Olulises standardis biokütuste kohta EVS-EN ISO 17225-1:2014 on välja toodud erinevad parameetrid elementide sisalduste kohta töötlemata puitmaterjalides ja ka vastavad viited tahketes biokütustes, erinevate elementide määramise meetodite kohta - põhielementide Al, Ca, Fe, Mg, P, K, Si, Na, Ti jaoks [³¹] ja lisaelementide As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Sb, V, Zn jaoks [³²]. Teiseks standardiks, kus on eraldi välja toodud raskmetallid, ja mis puudutab tahkejäätmekütuseid (ingl *solid recovered fuel*), on EVS-EN 15359:2011 [³³], kus on määratletud elemendid, mille sisaldusandmeid on kohustuslik teatada: antimon (Sb), arseen, (As), kaadmium (Cd), kroom (Cr), koobalt (Co), vask (Cu), plii (Pb), mangaan (Mn), elavhõbe (Hg), nikkel (Ni), tallium (Tl) ja vanaadium (V). Nende elementide sisaldus märgitakse ühikuga mg kg⁻¹ kuivaine kohta iga aine jaoks eraldi ning lisaks märgitakse niinimetatud raskemetallide summana, mis sisaldab eelmainitud elemente, välja arvatud kaadmium ja tallium.

Aruande lisades on esitatud tabelid standardist EVS-EN ISO 17225-1:2014, kus on esitatud töötlemata puitmaterjalide omaduste tüüpilised väärtused (koos väheolulise koguse koore, lehtede ja okastega) (**Lisa 1**), ja tüüpilised väärtused töötlemata puukoore kohta (**Lisa 2**). Nimetatud standardi andmeid tuleb võtta kui baasväärtusi normide määramiseks puidujäätmekütuseks kasutamisel. Töötlemata puitmaterjali alla arvatakse kütuseks kasutamisel ka selline töödeldud materjal, mille puhul kloori ja raskmetallide sisaldus ei ületa loodusliku puidu taset. Erinevates riikides on normid seatud erinevalt nii elementide arvu kui ka koguste osas. Näiteks on Austrias antud töötlemata puidujäätmekütuse puhul lubatud järgmiste elementide sisaldused (mg kg⁻¹): As - 1,2; Pb - 10; Cd - 0,8; Cr -10; Hg-0,05; Zn -140; Cl -250; F -15 [³⁴]. Saksamaa analoogses määruses on seatud piirnormid (mg kg⁻¹ kuiva massi kohta) As -2; Pb - 30; Cd - 2; Cu - 20; Hg - 0,4; Cl - 600; F - 100; pentaklorofenool - 3; polükloreeritud bifenuülid – 6 [³⁵]. Soomes on vastavad piirnormid seatud järgmiselt (**Lisa 3**) - summaarne As, Cr, Cu <70; Cd - 1; Hg – 0,1; Pb <50; Zn <200; S < 2000; Cl <1000 (mg kg⁻¹) [³⁶] ja need on esitatud töötlemata puidujäätmekütuse kohta.

³¹ ISO 16967:2015, Solid biofuels — Determination of major elements — Al, Ca, Fe, Mg, P, K, Si, Na and Ti

³² ISO 16968:2015, Solid biofuels — Determination of minor elements

³³ EVS-EN 15359:2011 Tahkejäätmekütused. Spetsifikatsioonid ja klassid

³⁴ Gesamte Rechtsvorschrift für Recyclingholz V, Fassung vom 17.12.2019

³⁵ <http://www.gesetze-im-internet.de/alholzv/AlholzV.pdf>

³⁶ Kasutatud puidu klassifikatsiooni rakendamine praktikas – VTT-M-01931-14, 10-10-2014

Nagu eespool mainitud ei tohi metsatööstuse keemiliselt töödeldud kõrvalproduktide või jäätmete ja kasutatud puidu või puidutoodete keemiliste lisandite sisaldused oluliselt ületada naturaalse puidu väärtusi. Väärtuseületus on oluline juhul, kui koondproovi analüüsi tulemus ületab piirväärtust 20% võrra. Soomes on seatud ka ajaline periood – 12 kuud, mille jooksul mõõtmistulemused ei tohi oluliselt ületada naturaalse puidu piirväärtusi.

Saasteainetele (As, Cd, Cr, Cu, Pb, Fe, Al, Mg, Mn, Ni, Zn, Co, Sb, Ti, V, B), mille allikaks võivad olla pinnakatted, värvid, puidu kaitsevahendid, eksisteerivad juba mitmed teised regulatiivsed piirnormid [37].

Euroopa paneelide föderatsiooni – EPF - poolt on kehtestatud piirväärtused elementidele ja ühenditele taaskasutuse puhul materjalides (Tabel 10).

Tabel 10. Piirväärtused elementidele ja ühenditele taaskasutuse puhul materjalides [38]

Element/ühend	Piirväärtused taaskasutatud puidu jaoks mg kg ⁻¹
As	25
Cd	50
Cr	25
Cu	40
Pb	90
Hg	25
F	100
Cl	1000
PCP	5
Kreosoot (bensopüreen)	0,5

Eelpool toodud andmed (maksimumväärtused antud allikas) võib kokku võtta järgmises tabelis (Tabel 11), kus on väga selgelt näha varieeruvust nii eri maade normatiivides kui ka erinevusi kirjanduses naturaalse puidu kohta toodud andmetes.

³⁷ G.Faraca, A.Boldrin, Th.Astrup, Resource quality of wood waste: The importance of physical and chemical impurities in wood waste for recycling, Waste Management 87 (2019) 135–147

³⁸ [EPF, 2014 EPF (European Panel Federation). 2014. EPF standard for delivery conditions of recycled wood. Available at: <http://europanel.org/publications/epf-standards>].

Tabel 11. Elementide sisaldused esitatud normatiivides ja kirjanduses toodud andmete põhjal puitmaterjali kohta (mg kg⁻¹)

	Saksamaa	Austria	Standard ISO 17225	EPF	Soome	Kirjandus*
Cu	20		30	40		89
Cr		10	30	25		5,7
Ni			20			18
Cd	2	0,8	1,2	50	1	0,943
Pb	30	10	30	90	50	18,9
Zn		140	200		200	100
Fe						438,6
Mn						2041
As	2	1,2	4	25		1
V						5
Hg	0,4	0,05		25	0,1	0,05
Cl	600	250	500	1000		608
F	100	15		100		10

*antud aruandes eespool esitatud kirjanduse põhjal koostatud tabelid

Saab öelda, et kirjandusest leitud maksimaalsed väärtused (andmete hulgas on ka eriti saastunud piirkondades kasvanud puidu kohta) keemiliselt töötlemata puidu kohta jäävad peaaegu kõik piirnormidest madalamaks.

2. Metoodikad

2.1. Proovivõtu metoodika määratlemine ja valimi koostamine

Proovivõtmise metoodika koostamisel lähtuti Eesti Maaülikooli poolt kasutatavast metoodikast, mida on kergelt modifitseeritud. Käesoleva uurimistöö jaoks sobivad proovivõtuks 1) värskelt langetatud puud 2) suhteliselt hiljuti langetatud puud või 2) suhteliselt hiljuti langetatud puude kännud.

Värskelt langetatud tüvepuidust saetakse käsi- või kettsaega umbes 5–10 cm pikkune pikisuunaline jupp. Selle diameeter (kust on näha puu aastarõngad) peab olema vähemalt 20 cm. Kui diameeter on väiksem, tuleb võtta suurima võimaliku diameetriga tükk.

Suhteliselt hiljuti langetatud puude ja kändude puhul saetakse proovivõtul esmalt mõne cm paksune proovideks mittekasutatav ketas välistamiseks proovide võimalikku saastatust. Seejärel 5-10 cm paksune ketas.

Proovikettad pakitakse saastumise vältimiseks eraldi plastikaatkottidesse ja transporditakse laboratooriumi proovide töötlemiseks ja analüüsiks. Iga proov varustatakse sildiga, millele on märgitud proovivõtmise koht, aeg ja proovivõtja nimi.

Plaanitud proovide kogumise asukohad ja arv on toodud Tabelis 12.

Tabel 12. Proovivõtmise plaan

	Harjumaa	Ida- Virumaa	Järvamaa	Läänemaa	Põlvamaa	Pärnumaa
Kuusk	2	2	2	1	2	2
Mänd	2	2	2	1	1	2
Kask	2	2	3	1	1	2
Haab	1	1	1	1	1	1
Sanglepp	1	2	1	1	1	1
Hall lepp	1	1	1	1	1	1

2.2. Proovide päritolu ja iseloomustus

Puiduproovid (kokku 51 proovi) koguti vastavalt välja töötatud proovivõtu metoodikale kuuest maakonnast (Joonis 3).

RMK kaudu saadi puiduproovid kõikidest uuritavatest puudest Ida-Virumaalt (Jõhvi ja Narva-Jõesuu vald), Järvamaalt (Türi vald) sanglepa proov, Harjumaalt (Saku vald) kase ja sanglepa proovid ning Pärnumaalt (Saarde vald) kase, kuuse, männi ja sanglepa proovid.

Ülejäänud proovid olid pärit erametsadest: Harjumaalt Nissi vallast, Läänemaalt Lääne-Nigula vallast, Pärnumaalt Saarde vallast, Järvamaalt Järva vallast ja Paide linnast ning Põlvamaalt Kanepi vallast.



Joonis 3. Proovivõtu kohad

Kõik proovid koguti värskelt langetatud puudest. Prooviketaste diameetrid olid väga erinevad varieerudes 10 sentimeetrist kuni 30 sentimeetrini (Joonis 4). Proovikettad saabusid laborisse pakituna eraldi plastikaatkottidesse, varustatud sildiga, millele on märgitud proovivõtmise koht, aeg ja proovivõtja nimi.



Joonis 4. Puiduproovide näidised Harjumaalt (vasakul) ja Põlvamaalt (paremal)

2.3. Proovide ettevalmistus

Analüüsideks kasutati prooviketastest eemaldatud puukoort ja tüvepuu puuripuru. Puukoor eemaldati kas peitli või noaga. Puurimiseks kasutati puidupuure. Esmalt puuriti 14 mm läbimõõduga puuriga 3-4 mm sügavune auk pinna puhastamiseks, seejärel samadest aukudest 12 mm läbimõõduga puuriga analüüsideks vajalik kogus (~15 g) puidupuru. Seejuures jälgiti, et puuraugud paikneksid üle kogu ketta otspinna võimalikult ühtlaselt. Puukoore tükid ja puidupuru kuivatati kuivatuskapis 80 °C juures 24 tunni jooksul (konstantse kaaluni). Kuivatatud puukoor peenestati ahhaatuhmris. Kuivatatud puidupuru ja koore pulber pakiti mini-gripp plastikaatkottidesse, varustati etikettidega ja säilitati toatemperatuuril kuni analüüsimiseni.

2.4. Keemiliste elementide analüüs

Erinevate metallide sisalduste määramine puidu proovides teostati TalTech Keemilise analüüsi teadus- ja katselaboris (Akrediteerimistunnistus L116).

2.4.1 Proovide ettevalmistus analüüsi jaoks AAS

Metallide sisalduse määramiseks kaaluti 2-osaproovi (umbes 0,5 g) analüütilistel kaaludel ja viidi 50 mL tsentrifuugi katsutisse, kuhu lisati 5 mL konts. HNO₃ ja 1 mL 36%-list H₂O₂, suleti korgiga ja mineraliseeriti vesivannil 7-8 tundi 85-90 °C juures, jahutati ja seejärel lahjendati 25 mL-ni.

2.4.2 AAS instrumentaalingimused ja määramispiirid

Kasutatud analüüsimetoodikate parameetrid on toodud Tabelites 13 ja 14.

Tabel 13. Leek-AAS; Fooni kompenseerimine – deuteeriumilamp

Element	Lainepikkus, nm	Pilu, nm	Lambivool, mA	Metoodika	Määramispiir, mg·kg ⁻¹
Cu	324,8	0,2	10	AASET-1	1,3
Pb	248,3	0,5	5	AASET-1	0,04
Cd	228,8	0,5	10	AASET-1	0,003
Ni	232,0	0,2	4	AASET-1	0,03
Cr	357,9	0,2	7	AASET-1	0,015
As	193,7	0,2	10	AASET-1	0,05

Tabel 14. Elektrotermiline AAS; Fooni kompenseerimine – Zeemani efekt

Element	Lainepikkus, nm	Pilu, nm	Lambivool, mA	Metoodika	Määramispiir, mg·kg ⁻¹
K	766	0,5	-	AASL-1 (AES)	3,0
Na	589	0,5	-	AASL-1 (AES)	2,5
Zn	213,9	0,1	5	AASL-1	0,3

Mõõtmistulemuste kontrolliks kasutati sertifitseeritud referentsmaterjali (männiokkad) – (Certified Reference Material CRM 1575a “Trace Elements in Pine Needles”).

Hg analüüsid telliti Eesti Keskkonnauurigute Keskus OÜ –lt (Akrediteerimistunnistus L008). Analüüsi vastused on toodud Lisas. Kõikide puidupurude puhul jäid Hg sisaldused alla määramispiiri ($0,01 \text{ mg kg}^{-1}$).

Tüvepuidu ja –koore elementanalüüs (C, H, N, S) teostati TTÜ keemilise analüüsi teadus- ja katselaboratooriumis. Puidu elementkoostis mõõdeti seadmega Elementar VARIO Micro Cube. Seade töötas CHNS mõõtmise režiimis ning proovi kogus oli vahemikus 5-7 mg. Määramispiir element S jaoks on 0,26 m-%.

Analüüsi tulemused on kättesaadavad Lisa koondtabelis (saadetakse eraldi Exceli failina).

2.5. Halogeenide sisalduse analüüs

2.5.1 Vees lahustuva kloori analüüs

Vees lahustuva kloori sisalduse analüüsid telliti Eesti Geoloogateenstuse laborilt (Akrediteerimistunnistus L093). Määramismeetod – tiitrimine ISO 9297, määrang tehti vesileotisest vahekorras 1:20.

TalTech KBI Instrumentaalanalüüsi laboratooriumis kasutati vees lahustuvate kloriidide määramiseks väljatöötatud kapillaarelektroforeesil põhinevat meetodikat (määramispiir = 1 mg kg^{-1}).



Joonis 5. Kõikide analüüsitavate puukoore ja tüvepuidu vesilahuste proovid

Proovi ettevalmistamiseks kaaluti Eppendorfi katsutisse 0,1 g proovi ning lisati 1 mL destilleeritud vett, segu loksutati 18 tunni jooksul 200 rpm ning tsentrifugeerimisel (10 min, 14000 rpm) saadud supernantanti (Joonis 5) analüüsiti juhtivusdetektoriga kapillaarelektroforeesi instrumendiga. Kõikidest puiduproovidest tehti 3 paralleelmõõtmist. Mõõtmistulemuste kontrolliks kasutati sertifitseeritud referentsmaterjali (männiokkad).

Analüüsid teostati kasutades Agilent 3D kapillaarelektroforeesi instrumenti (Agilent Technologies) koos juhtivusdetektoriga (TraceDEC, C⁴D). Taustelektrolüüt: 20 mM MES, 20 mM HIS, 30 µM CTAB, pH 6,2.

Lahutuskapillaar: sisediameeter 50 µm, kogupikkus 50 cm, efektiivne pikkus 37 cm.

Lahutuspinge: -25 kV

Proovi sisetamise aeg: 5 sekundit, 50 mbar.

2.5.2 Üldkloori ja -fluori sisaldused valitud proovides

Üldkloori ja -fluori sisalduste määramine oli plaanitud tellida Eesti Keskkonnauurigute Keskus OÜ –lt. Kuna EKUK-il ei olnud võimalust analüüse teostada, siis telliti need TTÜ Kütuse-, ja õhuemissioonide analüüsi teadus ja katselaborist (Akrediteerimistunnistus L028). Proovide analüüsimeetodina kasutati standardit EVS-EN ISO 16994. Analüüsiks valiti välja proovid eeldatavalt rohkem saastunud piirkonnast Ida-Virumaalt Jõhvi vallast, mis asub suhteliselt lähedal kaevandustele. Põhjuseks, miks piirduti ainult 12 proovi analüüsiga oli labori võimekuse puudumine nii lühikese aja jooksul suurema hulga proovide analüüsiks. Analüüsides vastused on esitatud Tabelis 15.

Tabel 15. Üldkloori ja -fluori sisaldused Ida-Virumaa (Jõhvi vald) tüvepuidu ja koore proovides*

Puu liik	Cl, mg kg ⁻¹		F, mg kg ⁻¹	
	Tüvepuit	Koor	Tüvepuit	Koor
Mänd	55,9	257,5	<0,11	14,0
Kuusk	50,6	285,6	<0,11	<0,11
Kask	112,0	50,7	<0,11	7,8
Haab	95,4	239,0	<0,11	<0,11
Sanglepp	231,2	125,1	5,7	<0,11
Hall lepp	75,4	67,9	<0,11	<0,11

*Neid andmeid ei kasutatud statistilis-kemomeetrilises analüüsis kuna valim oli liiga väike.

3. Puiduprojekti andmete statistilis-kemomeeriline analüüs

Analüüsi tulemused on esitatud lisatud Excel'i tööraamatus. Erinevatel töölehtedel on erinevate protseduuride tulemused. Lehel „Algandmed“ on toodud kõik saadud mõõtmistulemused ja lehel „Koodiga“ on ära toodud skeem, kuidas erinevaid objekte on kodeeritud, andmete mugavamaks graafiliseks esitamiseks. Kahetähelise koodi esimene täht kirjeldab maakonda, teine puuliiki. Koodi tabel on alljärgnevalt ära toodud Tabelis 16.

Tabel 16. Katseobjektide kodeering

	Mänd	Haab	Kuus	Kask	Sanglepp	Hall lepp
Harjumaa	hm	hh	hk	ha	hs	hp
Ida-Virumaa	im	ih	ik	ia	is	ip
Järvamaa	jm	jh	jk	ja	js	jp
Põlvamaa	pm	ph	pk	pa	ps	pp
Pärnumaa	rm	rh	rk	ra	rs	rp
Läänemaa	lm	lh	lk	la	ls	lp

Bio- ja raskmetallide sisaldus Euroopa leht- ja okaspuudes

Lisades 1 ja 2 on esitatud raskmetallide sisaldused Põhja-Euroopa (Soome, Rootsi, Taani) ning Saksamaa ja Hollandi leht- ja okaspuudes. Neid tabelleid on sobiv kasutada referentsväärtuste saamiseks.

Bio- ja raskmetallide sisaldus erinevate maakondade puukoortes

Torkab silma element Na teistest palju suurem esinemine Ida-Virumaa tüvepuidus ja –kooses. K kohta seda öelda ei saa. Zn on umbes neli korda rohkem tüvepuidu purus kui Cu-d ja 13 korda rohkem kui kooses. Mõlemad metallid on siiski maakonniti ühtlaselt jaotunud, erinevus puudub.

Ülejäänud raskmetallide, Pb, Cd, Cr, Ni ja As keskmise sisalduse kohta puukoortes tehti kordumisteta variatsioonanalüüs kahe muutuja jaoks (kasutades Exceli funktsiooni *two factor ANOVA without replications*), kus faktoriteks olid maakonnad ja metallid. Tulemus näitab, et maakondades on metallid jagunenud ühtlaselt ja erinevus puudub, samas on erinevus metallide sisalduses: Ni on rohkem ja As nivoo on madalam. Selles analüüsis ei tehtud vahet erinevate puuliikide vahel. Purus on metallide nivoo madalam ja ANOVA analüüsi ei tehtud (põhjenduseks vt osa Bio- ja raskmetallid Zn, Cu, Pb, Cd ja Cr tüvepuidus).

Bio- ja raskmetallide sisaldus puukoortes, puuliigiti

Na on vähe hall-lepa tüvepuidus ja kooses ja K sisaldus on suur haavakooses. Zn ja Cu suhtes on erinevusi raskem välja tuua.

Ülejäänud raskmetallide, Pb, Cd, Cr, Ni ja As keskmise sisalduse kohta puukoos tehti kordumisteta variatsioonanalüüs kahe muutuja jaoks (ik *two factor ANOVA without replications*), kus faktoriteks olid puuliigid ja metallid. Tulemus näitab, et erinevates puuliikides on metallid jagunenud ühtlaselt ja erinevus puudub, sanglepas olevate metallide kontsentratsiooni suurus teistega võrreldes ei ole statistiliselt oluline. Samas on erinevus metallide sisalduses: Pb ja Ni on rohkem ja As nivoo on väga madal. Selles analüüsis ei tehtud vahet erinevate maakondade vahel. Tüvepuidu purus on metallide nivoo madalam ja selle jaoks ANOVA analüüsi ei tehtud (põhjenduseks vt osa Bio- ja raskmetallid Zn, Cu, Pb, Cd ja Cr puupurus).

Bio- ja raskmetallid Zn, Cu, Pb, Cd ja Cr tüvepuidus (puupurus)

Selles metallide grupis domineerivad Zn ja Cu väärtused. Samas puuduvad selgelt väljenduvad tendentsid. Märgata võib, et Zn ja Cu on koguseliselt kõige rohkem Ida-Viru sanglepas ja Järvamaa kases. Et suruda maha Zn ja Cu domineerimist ja iseloomustada integraalselt üldist metallide sisaldust, saab kasutada erinevaid indekseid. Nendeks sobivaim oleks nn raskmetallide reostuse indeks HPI (ik *heavy metal pollution index*) [39], mille arvutamiseks polnud aga piisavalt andmeid (indeks vajab arvutamiseks keskmisi ja maksimaalset lubatud raskmetallide kontsentratsioone Eesti puudes, mis on kehtestamata). Seega kasutasime lihtsamat, nn metallireostuse indeksit, *MPI*, (ingl *metal pollution index*), milleks on raskmetallide kontsentratsioonide geomeetiline keskmine [40]. *MPI* arvutatakse alljärgneva valemi järgi:

$$MPI = \sqrt[n]{c_1, c_2, \dots, c_n},$$

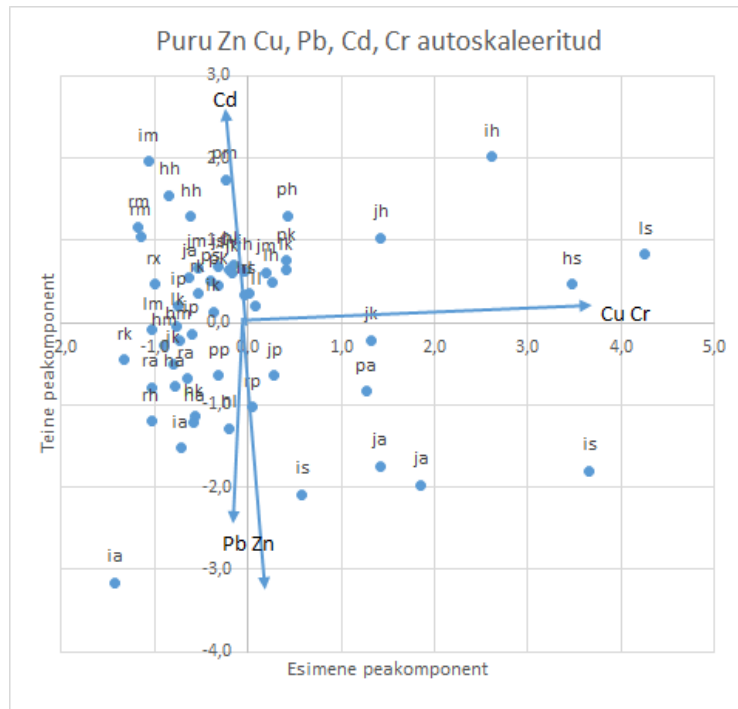
kus n on mõõdetud metallide arv ja c_1, c_2, \dots, c_n on mõõdetud metallide kontsentratsioonid.

MPI väärtus oli vaadeldud metallidel puupurus keskmiselt $MPI=209 \mu\text{g kg}^{-1}$. Lisast 1 arvutades saame vastavate metallide keskmiste sisalduste järgi arvutatud geomeetrilise keskmise väärtuseks Põhja-Euroopa/Euroopa puude jaoks $MPI=1320 \mu\text{g kg}^{-1}$. Seega on Eestis bio- ja raskmetallide sisaldus tüvepuidus keskmiselt kuus korda väiksem kui Põhja-Euroopas/Euroopas ($1320/209=6,3$).

³⁹ B. Prasad and K. Sangita, Heavy Metal Pollution Index of Ground Water of an Abandoned Open Cast Mine Filled with Fly Ash: a Case Study, *Mine Water Environ* (2008) 27:265–267.

⁴⁰ S. Orecchio, D. Amorello and S. Barreca, Wood pellets for home heating can be considered environmentally friendly fuels? Heavy metals determination by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) in their ashes and the health risk assessment for the operators, *Microchem. J.* 127 (2016) 178–183

Peakomponentide skaleerimata analüüsil (nagu võib ka eeldada) domineerib kaks peakomponenti, mis vastavad Zn ja Cu –le. Et tuua välja teiste metallide panust jagati konkreetsete puuproovide algandmed (kontsentratsioonid) läbi vastava metalli kontsentratsioonide standardhälbega (autoskaleeriti) ja tulemus on toodud järgneval Joonisel 6. Joonis 6 hõlmab 53% üldisest variatsioonist. Punktide jaotuses puudub selge struktuur, kuid otsustades peakomponentide suundade järgi on objektide hajumine horisontaalsuunas tingitud Cu ja Cr sisaldusest. Siin paistavad silma Ida-Virumaa sanglepa mõlemad proovid, kus domineerib Cu ja Cr sisaldus ja Ida-Virumaa kask, kus domineerivad Pb ja Zn sisaldused. Ka Ida-Virumaa haab sisaldab teistest proovidest rohkem raskmetalle Cu, Cr ja Cd. Vertikaalsuunalise hajumise eest vastutavad Pb, Zn ja Cd, kusjuures torkab silma Ida-Virumaa männi Cd sisaldus.



Joonis 6. Bio- ja raskmetallide jaotus Eesti puude purus, esimese kahe peakomponendi telgedes. Siin ja järgnevatel joonistel esindab iga punkt mõõdetud objekti (puud), mille liik ja asukoht on leitav Lisast 1

Kuna saadud andmed (vt alljärgnev lõik) näitavad, et tüvepuidus on metallide kontsentratsioon oluliselt väiksem kui puukoos, siis piirdume edasises analüüsis peamistelt puukoos saadud tulemustega.

Bio- ja raskmetallid Zn, Cu, Pb, Cd, Cr puukoos

Nagu ka tüvepuudu korral domineerivad selles metallide grupis Zn ja Cu väärtused. Samas puuduvad selgelt väljenduvad tendentsid. Nii on Zn ja Cu koguseliselt kõige rohkem Ida-Virumaa ja Harjumaa haava proovides ja Ida-Virumaa sanglepa proovis, kui otsustada

metallireostuse indeksi järgi, mille keskmine väärtus vaadeldud metallidel puukoos oli $MPI=1006 \mu\text{g kg}^{-1}$. Seega on raskmetallide sisaldus puukoos umbes viis korda suurem kui puupurus ($1006/209=4,8$). Arvutades vastava metallireostuse indeksi Põhja-Euroopa tulemustest saame vastava geomeetrilise keskmise väärtuseks $MPI=3890 \mu\text{g kg}^{-1}$, mis näitab, et raskmetallide keskmine sisaldus Eesti on puukoos umbes neli korda väiksem, kui Põhja-Euroopas/Euroopas ($3890/1006=3,9$).

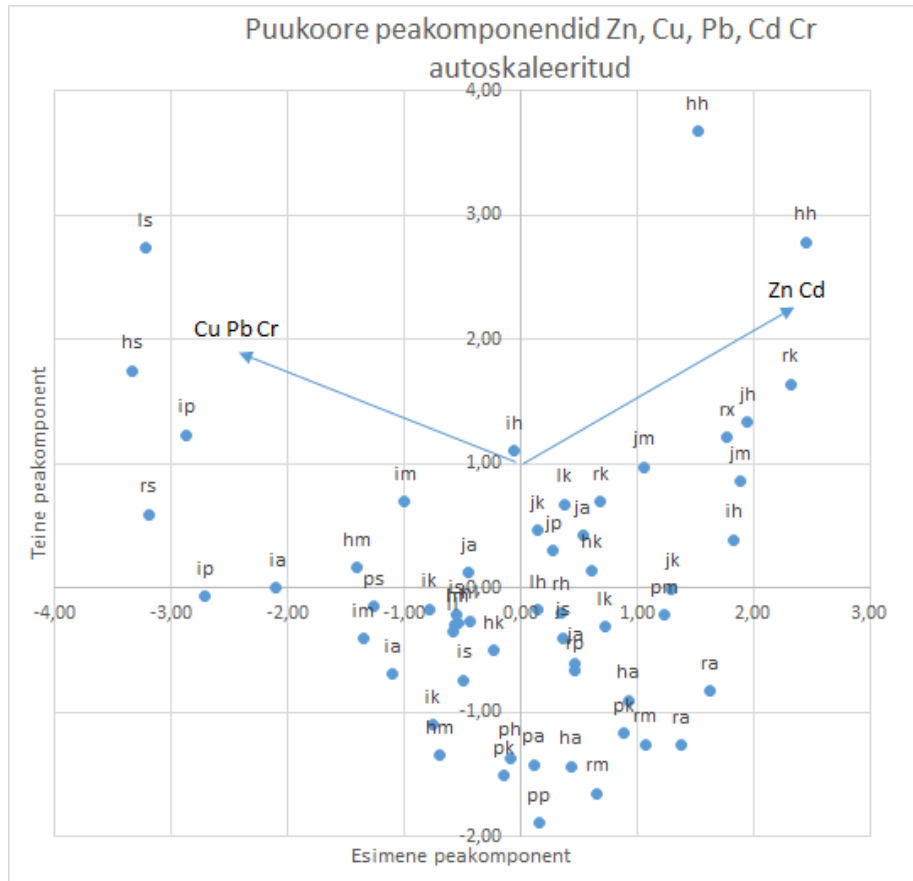
Leitud MPI väärtused saab korrastada Tabelisse 17, kus ridades on maakonnad ja veergudes puuliigid.

Tabel 17. Metallireostuse indeks Eesti puude kooses

	Harjumaa	Ida- Virumaa	Järvamaa	Põlvamaa	Pärnumaa	Läänemaa
Mänd 1	1162	695	1122	912	580	962
Mänd 2	640	1312	1348	912	457	962
Haab 1	1998	1746	1328	448	1164	1032
Haab 2	1677	1100	1328	448	1164	1032
Kuusk 1	1044	690	1013	562	1494	1223
Kuusk 2	668	523	1115	385	1456	1223
Kask 1	727	886	1279	417	526	1047
Kask 2	471	795	1171	417	647	1047
Sanglepp	1669	785	991	1299	1348	1700

Sellele tabelile on võimalik rakendada kahefaktorilist kordumisteta variatsioonanalüüsi, mis näitas, et puuliigiti on MPI erinevused juhuslikud, kuid maakonniti on olemas statistiliselt oluline erinevus, nimelt Põlvamaal on MPI teistest väiksem.

Autoskaleeritud andmete esimese ja teise peakomponendi graafik on toodud alljärgneval Joonisel 7. See esitus kirjeldab 64% koguvariatsioonist.



Joonis 7. Bio- ja raskmetallid Eesti puude kooses, kahe esimese peakomponendi koordinaatides

Näeme, et enamus objekte on koondunud ühte klastrisse, samas esineb puid, milles on erinevate metallide koostis oluliselt erinev üldisest pildist. Nooled viitavad tunnustele (vastava metalli kontsentratsioonile), mis vastutavad hajumise eest. Jooniselt selgub, et Harjumaa haavapuu näidistes on suur Zn ja Cd sisaldus ja Ida-Virumaa sanglepp sisaldab teistest rohkem Cu, Pb ja Cr. Jooniselt ei tulene mingit üldist erinevust maakondade või puude kaupa.

Raskmetallid Pb, Cd, Cr puukooses

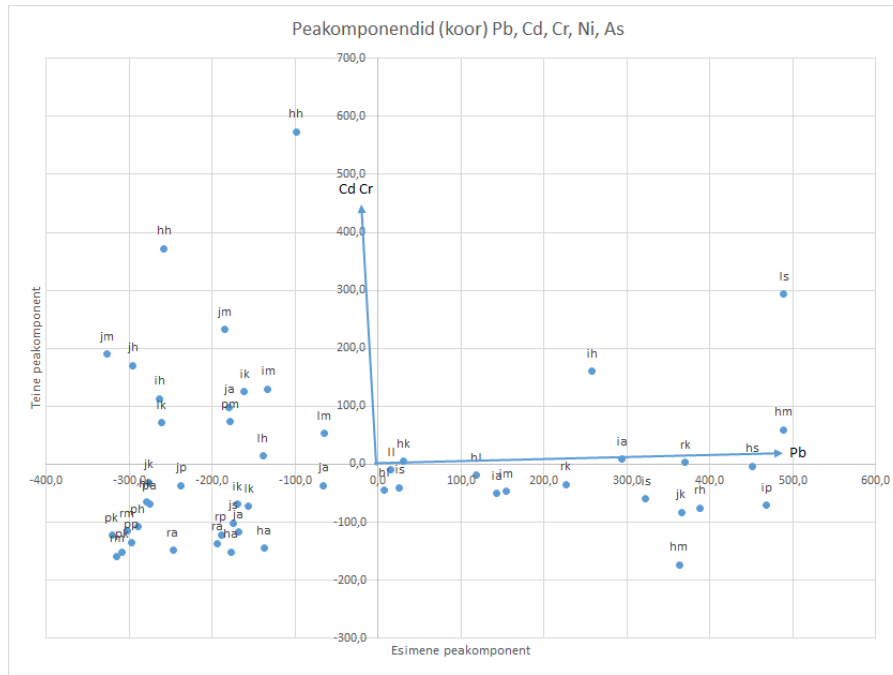
Keskmine *MPI* väärtus oli selle grupi metallide jaoks $107,5 \mu\text{g kg}^{-1}$, mis on neli korda suurem kui vastav näitaja tüvepuidu jaoks. Leitud *MPI* väärtused saab korrastada Tabelisse 18, kus ridades on maakonnad ja veergudes puuliigid.

Tabel 18. Metallireostuse indeks Eesti puude kooses

	Harju	Ida-Viru	Järva	Põlva	Pärnu	Lääne
Mänd 1	139,9	71,5	103,7	157,7	68,5	98,3
Mänd 2	83,4	113,5	200,0	157,7	41,9	98,3
Haab 1	155,2	163,4	128,9	91,4	128,7	91,9
Kuusk 1	67,0	130,1	115,4	69,5	203,8	112,0
Kuusk 2	66,1	99,9	99,0	69,4	193,5	112,0
Kask 1	96,5	145,1	162,6	57,5	37,9	120,4
Kask 2	48,8	111,7	102,9	57,5	77,8	120,4
Sanglepp	170,0	99,7	85,3	153,0	176,4	233,9
Hall lepp	88,1	124,2	99,9	53,7	74,6	88,1

Sellele tabelile on võimalik rakendada kahefaktorilist kordumisteta variatsioonanalüüsi, mis näitas, et nii puuliigiti kui ka maakonniti on *MPI* erinevused juhuslikud. Seega võrreldes sama analüüsiga, mis oli tehtud Zn ja Cu kaasates, kus ilmnes statistiliselt oluline erinevus *MPI* väärtuses Põlva maakonnas, saab teha järelduse, et see oli tingitud asjaolust, et Zn ja Cu kogused on selle maakonna puudes üldiselt väiksemad kui teistes maakondades.

Metallide kontsentratsiooni tulemustele tehti peakomponentide analüüs. Esimese ja teise peakomponendi graafik on toodud alljärgneval Joonisel 8. See esitus kirjeldab 83% koguvariatsioonist. Näeme, et enamuse objekte on koondunud ühte klastrisse, samas esineb puid, milles on erinevate metallide koostis oluliselt erinev üldisest pildist. Nooled viitavad tunnustele (vastava metalli kontsentratsioonile), mis vastutavad hajumise eest. Jooniselt 8 selgub, et Harjumaa ja Ida-Virumaa haavapuu näidistes on suur Pb sisaldus ja Harjumaa haab sisaldab teistest rohkem Cd ja Cr. Jooniselt ei tulene mingit üldist erinevust maakondade või puude kaupa.



Joonis 8. Raskmetallid eesti puukoores peakomponentide koordinaatides

Elementanalüüs

Puiduproovide jaoks teostati elementanalüüs C, H, N, S sisalduse määramiseks. Väevli sisaldus jäi alla määramispiiri (0,26 m-%). Ülejäänud elementide sisaldused koos standardhälvetega on toodud alljärgnevas Tabelis 19.

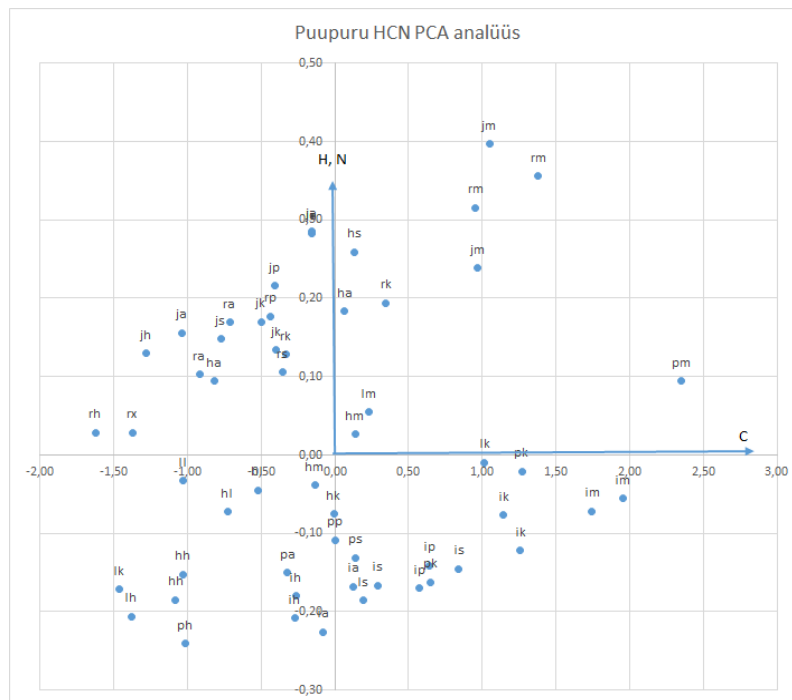
Tabel 19. Eesti puude elementanalüüs võrreldes Põhja Euroopa/Euroopa puudega

	C, m-%	H, m-%	C/H	N, m-%
Tüvepuut	48,79± 0,92	6,43± 0,20	7,60±0,31	0,23± 0,14
Euroopa []	50	6,25	8,0	0,1
Koor	53,02±3,04	6,27±0,56	8,53±0,99	0,75± 0,33
Euroopa	52	5,9	8,8	0,4

Kui teha kõikidel objektidel mõõdetud kontsentratsioonidele paaride *t*-test 95% usaldusnivool, siis selgub et tabelis toodud erinevused on kõik statistiliselt olulised (arvutatud Studenti *t* on

$t > 3 \dots 9$, tüüpilise kriitilise väärtuse $t=2$ –ga võrreldes). Statistiliselt oluline erinevus on nii tüvepuudu, kui ka koore vahel Eesti puude korral ja C/H elementide suhe, kui ka erinevused vastavate Eesti näitajate ja Põhja-Euroopa näitajate vahel.

Peakomponentide analüüsil domineerib C mõju, mille hulk on teistest märgatavalt suurem, kuid mingeid selgeid seaduspärasusi sõltuvalt maakondadest või puude liigist ei õnnestu välja tuua. Huvitaval kombel on tüvepuudu peakomponentide analüüsi esimese kahe peakomponendi pildis kaks selgelt väljendunud klastrit, mis on tingitud erinevast vesiniku sisaldusest tüvepuudis. Mingit maakonnalist tendentsi paraku ei ilmne. Liigiti torkab silma see, et männipuudes on C ja H sisaldus suurem, kui teistes liikides. Nimetatud pilt on allpool Joonisel 9.



Joonis 9. Puupuru elementanalüüsi tulemuste eristus kahe esimese peakomponendi graafikus

Kloor

Vees lahustuvat kloori on puukoos seis korda rohkem, kui tüvepuudu purus. Siiski, kordumisteta kahefaktoriline ANOVA (puuliikide ja maakondade järgi) annab tulemuseks, et see erinevus üldistes keskmistes on tegelikult omistatav kuusele, mille kloori sisaldus on teistest puuliikidest statistiliselt oluline. Kuuse koos on vees lahustuvat kloori 121 mg kg^{-1} , samas, kui ülejäänud puude koortes on see keskmiselt 36 mg kg^{-1} . Tüvepuudu osas ei ole kuuse erinevus teistest liikidest oluline. Samuti erinevus kloori sisalduses maakonniti nii koos, kui purus ei ole statistiliselt oluline (seos puudub).

Kokkuvõte

Erinevate mõõdetud parameetrite Eesti keskmised on toodud Tabelites 20 ja 21 võrrelduna vastavate Põhja –Euroopa/Euroopa parameetritega (viimased on saadud Lisades 1 ja 2 toodud tabelitest). Mõõtmistulemused näitavad, et tüvepuidu ja puukoore elementide sisaldused on keskmistamiseks liiga erinevad, mistõttu ei ole korrektne välja tuua iga elemendi keskmist sisaldust Eesti puidus üldiselt.

Üldised tendentsid, mis eelöeldust ja tabelitest tulenevad on summeeritud tabelites 20 ja 21. Nendes tabelites toodud andmed kirjeldavad käesolevas töös kasutatud valimi põhjal naturaalse puidu elementide sisaldust. Bio- ja raskmetallide Zn, Cu, Pb, Cd, Cr, Ni ja As sisaldus Eesti puude kooses on 6 korda väiksem, kui Põhja-Euroopa/Euroopa puudes. Eesti tüvepuidus on bio- ja raskmetallide sisaldus 5 korda väiksem, kui puukooses. Statistiliselt olulisi erinevusi bio- ja raskmetallide sisalduse kohta puukooses, sõltuvalt puuliikidest või maakondadest, mõõtmisandmed üldiselt ei väljenda. Üksikud anomaaliad, mis on välja toodud ülalpool on pigem hälbed katsetulemustes või valitud objektides, kui seaduspärasused, mis esindavad liiki või maakonda.

Kuusepuu kooses on anomaalselt suur lahustuva kloori sisaldus ülejäänud puuliikidega võrreldes. Maakonniti kloori jaotuses statistiliselt olulisi erinevusi ei ilmne.

Elementide C, H, N sisaldus on puukooses oluliselt suurem, kui tüvepuidus. S sisaldus jäi alla määramispiiri (0,26 w-%) nii tüvepuidu kui ka koore proovides.

Kuna Hg sisaldused kõikides tüvepuidu ja ka 1/3 puukoore proovides jäid alla määramispiiri (0,01 mg kg⁻¹), siis neile statistilist andmetöötlust ei rakendatud. Kõrgemate Hg sisaldustega paistsid silma okaspuud (kuusk, mänd), sisaldades Hg kuni 0,07 mg kg⁻¹. Selget maakondade vahelisi erinevusi ei täheldatud.

Eesti Geoloogiateenistuse laboris mõõdetud lahustuva kloori tulemusi ei kasutatud, kuna need väärtused osutasid liiga kõrgeteks ja on meie hinnangul ebaadekvaatsed (vt Üldtabel Lisa 4). Ilmselt ei sobi selle labori poolt kasutatud määramismeetod värviliste lahuste analüüsiks.

Kui lugeda käesolevas töös Eesti kohta saadud andmed piisavalt esinduslikuks, siis võib nende alusel pakkuda piirnorme halogeenitud orgaaniliste ühendite ja raskmetallide sisaldusele puidujäätmetes. Võrreldes erinevate riikide normatiive ka standard ISO 17225-ga on näha erinevusi piirnormide väärtustes, mis näitab eri riikide suhtelist paindlikkust normide

seadmisel. Seda võib ka arvestada Eesti oludes lähtudes kohaliku puidu lisandite sisalduse määramisel saadud erinevustest.

Erinevate riikide piirnormid on saadud modelleerimise teel: kontsentratsioonid on määratud sellistena, et nad oleksid väiksemad nendest kontsentratsioonidest, mis kahjustaksid inimeste tervist. Puidus saaksid need baseeruda pinnases lubatud kontsentratsioonidele, pidades silmas, et 96% metallidest jääb põlemisel tekkivasse tuhka, mida paljudel juhtudel kasutatakse põllumajanduse pinnase väetamiseks.

Tabelites 20 ja 21 esitatud andmete põhjal võiksid Eestis kehtestatavad piirväärtused olla väiksemad teiste riikide poolt sätestatud raskmetallide ja halogeenitud ühendite piirväärtustest, mida rakendatakse põletatavatele puidujäätmetele. Samas võiks Eesti oma piirnormide kehtestamisel teatud määral võtta arvesse ka teiste riikide piirväärtusi. Näiteks on Soomel väga pikaajalised kogemused oma metsaga seotud keemilisest jälgimisest, sh õhuheitmete analüüse ning seega on neil kasutada pikema aja jooksul tehtud paljude ja erinevate mõõtmiste tulemusi, mida on kasutatud oma piirnormide väljatöötamisel. Lisaks seaksid väga madalad piirnormid piiranguid lähiriikidest puidujäätmete sisseveol.

Soome kõrgemad piirväärtused võivad olla põhjustatud asjaolust, et Soome majanduses, mis kasvas välja metsatööstusest, on oluliseks muutunud kiirelt kasvavad harud nagu metallitööstus ja elektroonikatööstus [41]. Ka teistes Põhjamaa riikides ja Saksamaal ning Austrias on arenenud tööstus võrreldes Eestiga.

Soomes on väga palju kaevandusi, rikastamistehaseid ja metallitööstust. 2013. a. andmetel tegutses soomes 46 kaevandust ja karjääri [42]. Näiteks: Lapimaal Sodaankylä asulas tegutseb Soome suurim Kevitsa vase ja nikli kaevandus, mis toodab aastas ligi 20 tuhat tonni vaske ja 10 tuhat tonni niklit. Lisaks kaevandus Kylylahtis oma rikastusvabrikutega Kokkolas ja Harjuvaltas. Talvivaara kaevandus on reostanud Sotkamos ümberkaudsed järved. Suurikuusikus tegutseb suurim kullakaevandus. Kaevandused ja metallurgiatehased on suurimad saasteallikad raskmetallide osas.

Samuti võivad saasteallikateks olla elektroonikatehased, kus kasutatakse jootmistöödel jootetina, mille pliiisisaldus on ligikaudu 40% mahust, sõltuvalt tüübist võib osade jootemasinatinade pliiisisaldus ulatuda isegi kuni 90% mahust. Sellest ka kõrgemad piirnormid plii jaoks.

⁴¹ Soome majandus Välisministeerium

⁴² <https://www.err.ee/516174/lapimaale-tuleb-soome-suurim-kaevandus>

Tabel 20. Töötlemata Eesti puukoore tüüpilised väärtused võrrelduna Põhja-Euroopa/Euroopa vastavate suurustega

	Eesti			P-Euroopa/Euroopa		
	Okaspuud keskmine	Okaspuud max	Okaspuud min	Okaspuud keskmine	Okaspuud max	Okaspuud min
Na mg/kg	36,05	107,00	3,60	300	2 000	70
K mg/kg	1 370,91	2 229,00	286,00	2 000	3 000	1 000
Zn mg/kg	88,74	233,00	4,80	100	200	70
Cu mg/kg	4,18	6,30	2,18	5	30	3
Pb mg/kg	0,30	0,77	0,05	4,00	30,00	1,00
Cd mg/kg	0,13	0,38	0,01	0,50	1,00	0,20
Cr mg/kg	0,17	0,40	0,05	5,00	10,00	1,00
Ni mg/kg	0,22	0,48	0,09	10,00	20,00	2,00
As mg/kg	0,04	0,07	0,01	1,00	4,00	0,100
Cl mg/kg	127,79	301,21	29,63	200	500	<0,10
C, m-%	52,28	55,99	48,79	52	55	48
H, m-%	6,17	6,45	5,89	6	6	6
N, m-%	0,71	1,31	0,40	1	1	0
	Lehtpuud keskmine	Lehtpuud max	Lehtpuud min	Lehtpuud keskmine	Lehtpuud max	Lehtpuud min
Na mg/kg	46,09	165,00	2,00	100	1,000	20
K mg/kg	1 666,38	5 555,00	211,00	2 000	3 200	1 000
Zn mg/kg	68,28	180,00	3,20	50	200	7
Cu mg/kg	5,01	16,00	1,00	5	20	2
Pb mg/kg	0,43	1,79	0,08	15,00	30,00	2,00
Cd mg/kg	0,13	0,48	0,01	0,50	1,20	0,20
Cr mg/kg	0,21	0,69	0,03	5,00	30,00	1,00
Ni mg/kg	0,24	2,60	0,04	10,00	10,00	2,00
As mg/kg	0,03	0,11	0,004	0,40	4,00	0,10
Cl mg/kg	34,89	84,36	4,92	200	500	<100
C, m-%	53,86	60,70	46,85	52,0	55,0	47,0
H, m-%	6,34	7,99	4,01	5,8	6,4	5,3
N, m-%	0,85	1,50	0,29	0,3	0,8	0,1

Tabel 21. Töötlemata Eesti tüvepuidu tüüpilised väärtused võrrelduna Põhja-Euroopa /Euroopa vastavate suurustega

	Eesti			P-Euroopa/Euroopa		
	Okaspuud keskmine	Okaspuud max	Okaspuud min	Okaspuud keskmine	Okaspuud max	Okaspuud min
Na mg/kg	12,61	74,00	1,00	20,00	50,00	10,00
K mg/kg	258,91	508,00	3,00	100,00	400,00	30,00
Zn mg/kg	5,78	11,00	0,20	10,00	50,00	5,00
Cu mg/kg	1,45	2,30	0,70	2,00	10,00	0,50
Pb mg/kg	0,06	0,17	0,01	2,00	10,00	0,50
Cd mg/kg	0,05	0,12	0,006	0,10	0,50	0,05
Cr mg/kg	0,02	0,04	0,005	1,00	10,00	0,02
Ni mg/kg	0,03	0,05	0,003	0,50	10,00	0,10
As mg/kg	0,02	0,04	0,003	0,10	1,00	0,10
Cl mg/kg	7,91	20,28	1,76	100	300	<100
C, m-%	49,30	50,06	48,30	51,00	54,00	47,00
H, m-%	6,35	6,63	5,57	6,30	7,00	5,60
N, m-%	0,20	0,39	0,00	0,10	0,50	0,10
	Lehtpuud keskmine	Lehtpuud max	Lehtpuud min	Lehtpuud keskmine	Lehtpuud max	Lehtpuud min
Na mg/kg	16,65	106,00	1,50	50	200	10
K mg/kg	507,50	1 148,00	10,00	800	1 500	500
Zn mg/kg	8,93	23,00	0,87	10	100	5
Cu mg/kg	1,67	3,50	0,80	2	10	0,5
Pb mg/kg	0,07	0,32	0,01	2,000	10,00	0,50
Cd mg/kg	0,06	0,20	0,001	0,10	0,50	0,05
Cr mg/kg	0,04	0,15	0,006	1,00	10,00	0,20
Ni mg/kg	0,03	0,10	0,006	0,50	10,00	0,10
As mg/kg	0,01	0,04	0,001	0,10	1,00	0,10
Cl mg/kg	8,45	26,38	0,35	100	300	<100
C, m-%	48,36	49,63	47,17	49	52	48
H, m-%	6,41	6,68	6,20	6,2	6,5	5,9
N, m-%	0,26	0,65	0,01	0,1	0,5	0,1

Lähtudes käesoleva töö tulemustest pakume soovituslikeks piirnormideks meie poolt määratud elementide sisalduse maksimaalse väärtuse (Tabel 22). Sellele on olemas ka kindel statistiline põhjendus (tulemuste normaaljaotuse puhul peavad 99% mõõtmistulemustest langema vahemikku $AV \pm 3SH$).

Tabel 22. Soovituslikud piirväärtused

Element	Soovituslik piirväärtus kuivas materjalis	Naturaalne puit, millel väärtus põhineb	Märkused
Väävel, S	$\leq 0,2$ m-%	Koor, lehtpuu; Soome piirnorm	Meie määramispiir 0,26 m-%
Lämmastik, N	$\leq 0,9$ m-%	Koor, lehtpuu; Soome piirnorm	Kuigi mõõdetud max väärtus ületab selle, jääb keskmine väärtus alla 0,9 m-%.
Kaalium, K	≤ 5000 mg kg ⁻¹	Koor, lehtpuu;	Meil on üks väärtus 5555. Keskmine väärtus aga 1500.
Naatrium, Na	≤ 200 mg kg ⁻¹	Koor, lehtpuu	Madal Na sisaldus, näitab madalat reostust. Soome piirnorm 2000.
Kloor, Cl	$\leq 0,03$ m-%	Koor, okaspuu	Soome piirnorm 0,1 Austrias 0,025, Saksamaal 0,06.
Vask, Cu	≤ 16 mg kg ⁻¹	Koor, lehtpuu	Saksamaal 20. Soome piirnormis on summeeritud Cu, As ja Cr - 70.
Tsink, Zn	≤ 233 mg kg ⁻¹	Koor, okaspuu	Soome piirnormis 200. Austrias 140.
Plii, Pb	$\leq 1,79$ mg kg ⁻¹	Koor, lehtpuu	Soome piirnormis 50 ja Saksamaal 30. Meie jaoks tundub olevat liiga kõrge. Austrias 10.
Kaadmium, Cd	$\leq 0,48$ mg kg ⁻¹	Koor, lehtpuu	Soome piirnorm 1. Saksamaal 2. Austrias 0,8.
Kroom, Cr	$\leq 0,69$ mg kg ⁻¹	Koor, lehtpuu	Austrias piirnorm 10. Soomes koos Cu ja As-ga 70.
Nikkel, Ni	$\leq 2,6$ mg kg ⁻¹	Koor, lehtpuu	Teised riigid ei ole piirväärtust sätestanud.
Arseen, As	$\leq 0,11$ mg kg ⁻¹	Koor, lehtpuu	Austrias 1,2; Saksamaal 2. Soomes piirväärtus koos Cu ja Cr – 70.
Elavhõbe, Hg	$\leq 0,07$ mg kg ⁻¹	Koor, okaspuu	Austrias 0,05; Saksamaal 0,4. Soomes 0,1.

Lisa 1. EVS-EN ISO 17225-1:2014

Tabel B.1 — Töötlemata puitmaterjalide omaduste tüüpilised väärtused^a, koos väheolulise koguse koore, lehtede ja okastega või ilma nendeta

Parameeter	Ühik	Okaspuu (1.1.3.2 ja 1.2.1.2)		Lehtpuu (1.1.3.1 ja 1.2.1.1)	
		Tüüpiline väärtus	Tüüpiline vahemik	Tüüpiline väärtus	Tüüpiline vahemik
Tuhk	w-% d	0,3	0,1 kuni 1,0	0,3	0,2 kuni 1,0
Ülemine kütteväärtus $q_{V,gr,d}$	MJ/kg d	20,5	20,0 kuni 20,8	20,1	19,4 kuni 20,4
Alumine kütteväärtus $q_{p,net,d}$	MJ/kg d	19,1	18,5 kuni 19,8	18,9	18,4 kuni 19,2
Süsinik, C	w-% d	51	47 kuni 54	49	48 kuni 52
Vesinik, H	w-% d	6,3	5,6 kuni 7,0	6,2	5,9 kuni 6,5
Hapnik, O	w-% d	42	40 kuni 44	44	41 kuni 45
Lämmastik, N	w-% d	0,1	< 0,1 kuni 0,5	0,1	< 0,1 kuni 0,5
Väävel, S	w-% d	< 0,02	< 0,01 kuni 0,02	0,02	< 0,01 kuni 0,05
Kloor, Cl	w-% d	0,01	< 0,01 kuni 0,03	0,01	< 0,01 kuni 0,03
Fluor, F	w-% d	< 0,000 5	< 0,000 5	< 0,000 5	< 0,000 5
Alumiinium, Al	mg/kg d	100	30 kuni 400	20	< 10 kuni 50
Kaltsium, Ca	mg/kg d	900	500 kuni 1 000	1 200	800 kuni 20 000
Raud, Fe	mg/kg d	25	10 kuni 100	25	10 kuni 100
Kaalium, K	mg/kg d	400	200 kuni 500	800	500 kuni 1 500
Magneesium, Mg	mg/kg d	150	100 kuni 200	200	100 kuni 400
Mangaan, Mn	mg/kg d	100	40 kuni 200	83	pole määratletud
Naatrium, Na	mg/kg d	20	10 kuni 50	50	10 kuni 200
Fosfor, P	mg/kg d	60	50 kuni 100	100	50 kuni 200
Räni, Si	mg/kg d	150	100 kuni 200	150	100 kuni 200
Titaan, Ti	mg/kg d	< 20	< 20	< 20	< 20
Arseen, As	mg/kg d	< 0,1	< 0,1 kuni 1,0	< 0,1	< 0,1 kuni 1,0
Kaadmium, Cd	mg/kg d	0,10	< 0,05 kuni 0,50	0,10	< 0,05 kuni 0,50
Kroom, Cr	mg/kg d	1,0	0,2 kuni 10,0	1,0	0,2 kuni 10,0
Vask, Cu	mg/kg d	2,0	0,5 kuni 10,0	2,0	0,5 kuni 10,0
Elavhõbe, Hg	mg/kg d	0,02	< 0,02 kuni 0,05	0,02	< 0,02 kuni 0,05
Nikkel, Ni	mg/kg d	0,5	< 0,1 kuni 10,0	0,5	< 0,1 kuni 10,0
Plii, Pb	mg/kg d	2,0	< 0,5 kuni 10,0	2,0	< 0,5 kuni 10,0
Vanaadium, V	mg/kg d	< 2	< 2	< 2	< 2
Tsink, Zn	mg/kg d	10	5 kuni 50	10	5 kuni 100

^a Andmed on kogutud, kombineerides põhiliselt Rootsi, Soome, Taani, Hollandi ja Saksamaa uuringute andmeid. Eri kütuse koosseisu jaoks ümberarvutamise valemid on antud standardis ISO 16993.

Standardis EVS-EN ISO 17225-1:2014 toodud töötlemata puitmaterjalide omaduste tüüpilised väärtused (koos väheolulise koguse koore, lehtede ja okastega) (Lisa 1).

Lisa 2. EVS-EN ISO 17225-1:2014

EVS-EN ISO 17225-1:2014

Tabel B.2 — Töötlemata puukoore tüüpilised väärtused^a

Parameeter	Ühik	Okaspuu koor (1.1.6 ja 1.2.1.5)		Lehtpuu koor (1.1.6 ja 1.2.1.5)	
		Tüüpiline väärtus	Tüüpiline vahemik	Tüüpiline väärtus	Tüüpiline vahemik
Tuhk	w-% d	1,5	< 1 kuni 5	1,5	0,8 kuni 3,0
Ülemine kütteväärtus $q_{V,gr,d}$	MJ/kg d	20,4	18,0 kuni 21,4	20	18,0 kuni 22,7
Alumine kütteväärtus $q_{b,net,d}$	MJ/kg d	19,2	17,5 kuni 20,5	19	17,1 kuni 21,3
Süsinik, C	w-% d	52	48 kuni 55	52	47 kuni 55
Vesinik, H	w-% d	5,9	5,5 kuni 6,4	5,8	5,3 kuni 6,4
Hapnik, O	w-% d	38	34 kuni 42	38	32 kuni 42
Lämmastik, N	w-% d	0,5	0,3 kuni 0,9	0,3	0,1 kuni 0,8
Väävel, S	w-% d	0,03	< 0,02 kuni 0,05	0,03	< 0,02 kuni 0,20
Kloor, Cl	w-% d	0,02	< 0,01 kuni 0,05	0,02	< 0,01 kuni 0,05
Fluor, F	w-% d	0,001	< 0,000 5 kuni 0,002	pole määratletud	pole määratletud
Alumiinium, Al	mg/kg d	800	400 kuni 1 200	50	30 kuni 100
Kaltsium, Ca	mg/kg d	5 000	1 000 kuni 15 000	15 000	10 000 kuni 20 000
Raud, Fe	mg/kg d	500	100 kuni 800	100	50 kuni 200
Kaalium, K	mg/kg d	2 000	1 000 kuni 3 000	2 000	1 000 kuni 3 200
Magneesium, Mg	mg/kg d	1 000	400 kuni 1 500	500	400 kuni 1 000
Mangaan, Mn	mg/kg d	500	9 kuni 840	190	pole määratletud
Naatrium, Na	mg/kg d	300	70 kuni 2 000	100	20 kuni 1 000
Fosfor, P	mg/kg d	400	20 kuni 600	400	300 kuni 700
Räni, Si	mg/kg d	2 000	500 kuni 5 000	2 500	2 000 kuni 20 000
Arseen, As	mg/kg d	1,0	0,1 kuni 4,0	0,4	0,1 kuni 4
Kaadmium, Cd	mg/kg d	0,5	0,2 kuni 1,0	0,5	0,2 kuni 1,2
Kroom, Cr	mg/kg d	5	1 kuni 10	5	1 kuni 30
Vask, Cu	mg/kg d	5	3 kuni 30	5	2 kuni 20
Elavhõbe, Hg	mg/kg d	0,05	0,01 kuni 0,1	< 0,05	pole määratletud
Nikkel, Ni	mg/kg d	10	2 kuni 20	10	2 kuni 10
Plii, Pb	mg/kg d	4	1 kuni 30	15	2 kuni 30
Vanaadium, V	mg/kg d	1,0	0,7 kuni 2,0	2	1 kuni 4
Tsink, Zn	mg/kg d	100	70 kuni 200	50	7 kuni 200

^a Andmed on kogutud, kombineerides põhiliselt Rootsi, Soome, Taani, Hollandi ja Saksamaa uuringute andmeid. Eri kütuse koosseisu jaoks ümberarvutamise valemid on antud standardis ISO 16993.

Standardis EVS-EN ISO 17225-1:2014 toodud tüüpilised väärtused töötlemata puukoore kohta (Lisa 2).

Lisa 3. VTT-M-01931-14

Tabel 10. Naturaalse puidu omaduste maksimaalväärtused. Omaduste märkimine standardi SFS-EN ISO 17225-1 järgi puidujäätmete klassidele A ja B (biokütus, ei rakendata jäätmepõletusmäärust), ning klassi C puidujäätmetele, mis on analüüsidega tõendatud olevat puhtuse poolest biokütus (ei rakendata jäätmepõletusmäärust).

	Omadus		Piirväärtus ¹ , kuivaines	Naturaalne puit, millel piirväärtus põhineb	Klass A		Klass B		Klass C
					Siduvad	Suunavad	Siduvad	Suunavad	Piirväärtus ed uuesti – klassi B liigitamiseks
	Väävel	S	≤0,2 p-%	koor, lehtpuu		X	X		X
	Lämmastik	N	≤0,9 p-%	koor, lehtpuu		X	X		X
	Kaalium	K	≤5000 mg/kg	koor, lehtpuu				X	
	Natrium	Na	≤2000 mg/kg	koor, okaspuu				X	
	Kloor	Cl	≤0,1 p-%	²		X	X		X
„Raskemetallid“	ΣArseen + Kroom + Vask	As+ Cr+ Cu	≤70 mg/kg ³	koor, okaspuu Σ 74 mg/kg			X		X
	Kaadmium	Cd	≤1 mg/kg	koor, okaspuu			X		X
	Elavhõbe	Hg	≤0,1 mg/kg	koor, okaspuu			X		X
	Plii	Pb	≤50 mg/kg	koor, okaspuu			X		X
	Tsink	Zn	≤200 mg/kg	koor, okaspuu			X		X

¹ Piirväärtusi kohaldatakse ainult kloorile, lämmastikule, väävlile ja raskemetallidele. Kaaliumi ja naatriumi väärtused on soovituslikud väärtused (suunavad).

² Puukoore kloorisisaldus <0,05 p-% kuivaines

³ Arseni väärtus ei tohi klassi B puidul olla üle 10 mg/kg, järgides mõõtetäpsust ±30%.