

**EESTI
KESKKONNAUURINGUTE
KESKUS**
ESTONIAN ENVIRONMENTAL RESEARCH CENTRE

POOLKOKSI KESKKONNAOHTLIKKUSE

MÄÄRAMINE

A R U A N N E

Töö on tehtud Keskkonnaministeeriumi tellimusel

Juhatuse esimees:

Enn Otsa

Projektijuht:

Hugo Tang

TALLINN 2003

ADDRESS
Marja 4D
10 617 Tallinn

TELEFON
372 6 112 900

TELEFAKS
372 6 112 901

Sissejuhatus

Aastakümneid on põlevkivitööstuse jäägid ladestatud Kohtla-Järvel ja Kiviõlis tööstusjäätmete prügilasse. Põhilise massi ladestatud põlevkivikeemia tööstuse jäätmetest moodustab poolkoks, millele on lisandunud väiksemas mahus muud põlevkivitöötlemise jäätmed.

Poolkoksi ladestamist suurimasse Kohtla-Järve prügilasse alustati 1938. a. põlevkivitööstuse poolt. Käesolevaks ajaks on Kohtla-Järvel ladestatud üle 100 m kõrgusele poolkoksimägedele (pindalaga 200 hektarit) ligikaudu 70 – 75 miljonit tonni jäätmeid. Kiviõlis on kolm poolkoksi mäge. Ladestamine on lõpetatud kahel vanal mäel (mahuga vastavalt 0,7 ja 6 miljonit tonni). Tegutseva jäätmemäe maht on ligi 10 miljonit tonni. Iga aasta tekib põlevkivi poolkoksi ca 0,5 miljonit tonni.

Poolkoksi ohtlikkuse määramise töö tellis Eesti Keskkonnauuringute Keskuselt Keskkonnaministeerium ning töö eesmärgiks oli uurida poolkoksi orgaanilise osa keemilist koostist ja püüda määrata poolkoksi ohtlikkust.

Käesolevas töös on analüüsitud nii Eesti kui ka Euroopa seadusandlust niivõrd kui see puudutab poolkoksi ja tema ohtlikkuse määramist. Samuti on tehtud varajasematest töödest lühiülevaade.

Poolkoksi keskkonnohtlikkuse määratlemiseks võeti põhjalikumaks analüüsiks 7 poolkoksiproovi: 5 AS Viru Keemia Gruppi tehases Kohtla-Järvel ja 2 Kiviõli Keemiatööstuse OÜ tehases Kiviõlis. Poolkoksi proovid võeti eri vanusega poolkoksist: värsket, aasta vanusest, kahe-, viie- ja kümne aasta vanusest poolkoksist. Enim uuriti värsket ja 10 aasta vanuse poolkoksi proove.

Poolkoksi proovidest määrati utteprodukti saagis, bitumoidide saagis, madalmolekulaarsete polüaromaatsete süsivesinike (PAH) sisaldus, kergesti lenduvate ainete (VOC) sisaldus, soolade sisaldus, üldorgaanika sisaldus, vesileotiste toksilisus ja teisi näitajaid. Analüüsi tulemused on toodud antud töö eksperimentaalses osas (peatükk 5).

Antud töös osalesid:

- Eesti Keskkonnauuringute Keskus OÜ – **Enn Otsa, Hugo Tang**
- Maves AS - **Madis Metsur**
- Tallmac AS - **Arvo Käär**
- TTÜ Põlevkivi Instituut – **Jüri Soone, Juri Žirjakov**
- EcoLabor OÜ – **Ants Tara**
- KM Info- ja Tehnokeskus – **Matti Viisimaa**
- TPÜ Ökoloogia Instituut – **Irina Blinova**
- Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituut – **Anne Kahru**
- EcoPro AS – **Steve Vili**.

Sisukord

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | POOLKOKSI OHTLIKKUSE MÄÄRATLEMINE ÕIGUSAKTIDE ALUSEL... | 4 |
| 2 | MÕISTED..... | 9 |
| 3 | KIRJANDUS JA SENISED UURINGUD | 10 |
| 3.1 | Üldist põlevkivist..... | 10 |
| 3.2 | Põlevkivi töötlemine (utmine) | 10 |
| 3.3 | Utmisel tekkivad jäätmed - poolkoks, nende iseloomustus, koostis | 15 |
| 3.3.1 | Poolkoksi mineraalne osa | 15 |
| 3.3.2 | Poolkoksi orgaaniline osa | 17 |
| 3.4 | Poolkoksi senine käitlemine, ladestamine prügilatesse | 21 |
| 4 | EKSPERIMENTAALOSA | 23 |
| 4.1 | Proovide võtmine..... | 23 |
| 4.2 | Proovide analüüsimine..... | 26 |
| 4.2.1 | Poolkoksi bitumoidide uurimine IP- spektroskoopia abil | 32 |
| 4.3 | Poolkoksi proovidest saadud vesileotiste keskkonnohtlikkuse määramine | 33 |
| 4.3.1 | Poolkoksi proovidest saadud leotiste toksilisuse määramine Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituut poolt..... | 33 |
| 4.3.2 | Poolkoksi proovidest saadud leotiste toksilisuse määramine TPÜ Ökoloogia Instituut poolt..... | 34 |
| 4.4 | Eksperimentaalosa järeldused..... | 35 |
| 5 | JÄÄTMETE OHTLIKKUSE MÄÄRATLEMISE SKEEMI RAKENDAMINE PÕLEVKIVI POOLKOKSI PUHUL | 36 |
| 6 | KOKKUVÕTE..... | 40 |
| 7 | KASUTATUD KIRJANDUS | 43 |
| 8 | LISAD | |
| 8.1 | Väljavõte Euroopa Liidu Keskkonnadirektoraadi tödokumendist Euroopa jäätmeloendisse muudatuste tegemise kohta. Ehitus- ja lammutuspraht | |
| 8.2 | OÜ EcoLabor poolt teostatud põlevkivi poolkoksi analüüsid koos meetoditega | |
| 8.2.1 | Leotistesti meetodika jäätmete prügilakõlbulikkuse hindamiseks | |
| 8.2.2 | Tuhasisalduse määramine jäätmetes | |
| 8.2.3 | Naftaproduktide sisalduse määramine jäätmetes. Infrapunane spektromeetiline | |
| 8.2.4 | Poltsükliiliste aromaatsete süsivesinike (PAH) määramine vees ja pinnases. Kromatomass spektromeetiline meetod | |
| 8.3 | OÜ Tartu Keskkonnauuringute poolt teostatud poolkoksi analüüsid koos meetoditega | |
| 8.4 | VTT Processes laboris teostatud poolkoksi analüüsid koos meetoditega | |
| 8.5 | Poolkoksi proovidest saadud leotiste toksilisuse määramine Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituut poolt. Meetodika | |
| 8.6 | Poolkoksi proovidest saadud leotiste toksilisuse määramine TPÜ Ökoloogia Instituut poolt. Meetodika | |
| 8.7 | Study of the environmental hazard caused by the oil shale industry solid waste | |

1 POOLKOKSI OHTLIKKUSE MÄÄRATLEMINE ÕIGUSAKTIDE ALUSEL

Vastavalt jäätmeseadusele (RT I 1998, 57, 861; 88, õiend; 1999, 10, 155; 23, 353; 95, 843; 2001, 16, 72; 43, 239; 50, 283; 56, 340; 93, 565) loetakse ohtlikeks jäätmeteks jäätmed, mis vähemalt ühe jäätmeseaduse paragrahvi 25 lõikes 1 loetletud ohtliku omaduse tõttu võivad põhjustada kahju tervisele ja keskkonnale. Seaduse nimetatud sättes on toodud ja nn H-koodidega tähistatud 15 omadust, mis on aluseks jäätmete tunnistamiseks ohtlikeks.

Need omadused, mõningate erinevustega, on analoogilised omadustega, mille alusel tunnistatakse Eesti kemikaalialastes õigusaktides ohtlikeks individuaalsed ained ja ainete segud ehk valmistised (Sotsiaalministri 26.mai 2000.a määrus nr 37 “Ohtlike kemikaalide identifitseerimise, klassifitseerimise, pakendamise ja märgistamise kord”, RTL 2000, 78, 1184, § 3 lg2). Ohtlike omadusi või ohutegureid võib jagada tinglikult kolme rühma – füüsikalistest ja keemilistest omadustest tingitud ohtlikkus (nt tule- ja plahvatusohtlikkus), terviseohtlikkus (nt mürgisus) ning keskkonnohtlikkus (nt oht osoonikihile).

Seega jäätmete (nagu ka kemikaalide) puhul on nende ohtlikuks tunnistamisel määravaks reaalne oht keskkonnale, inimese tervisele või varale. Selle tuvastamiseks või määramiseks võib olla mitu võimalust:

- (a) vahetute katsetuste abil (nt leektäpi määramine arvatava tuleohtlikkuse korral, mürgisuse testid loomkatsetel, keskkonnohtlikkuse määramine veekeskkonnas katsetustega vee-elustikul jne);
- (b) arvutuslike meetoditega kui on teada jäätmete koostis ning üksikute komponentide (ainete) ohtlikkus, kasutades kinnitatud meetodikaid;
- (c) õigusaktidega kinnitatud nimistute abil, kuhu on kantud jäätmeliigid, mille suhtes on eelnimetatud katsetused või arvutused on läbi tehtud, või on aluseks võetud hinnangud mitmesuguste analoogiate alusel, silmas pidades jäätmete ning nende koostise mitmekesisust ja varieeruvust.

On selge, et vahetud katsetused võivad kujuneda väga mahukaks, aega- ning rahanõudvateks. Samuti aktsepteeritakse kogu maailmas põhimõtet, et loomkatsete arvu (terviseohu tuvastamisel) tuleb maksimaalselt vähendada. Seepärast tuleb võimaluse korral kasutada teisi võimalusi ja vahetuid uuringuid teha vaid siis, kui muud võimalused tulemusi ei anna kas jäätmete uudsuse tõttu või andmete puudumisel jäätmete koostise ning koostisosade ohtlikkuse kohta. Neid seisukohti tuleb arvestada ka põlevkivi poolkooksi ohtlikkuse määratlemise juures.

Vastavalt Vabariigi Valitsuse 27. augusti 2002. a määruse nr 281 “Ohtlike jäätmete määratlemise ja liigitamise kord” (RT I 2002, 75, 449) paragrahvi 6 lõikele 1 määratleb jäätmevaldaja oma valduses olevad jäätmed ohtlike või tavajäätmetena ning liigitab need vastavalt Jäätmeseaduse § 2 lõike 5 punktide 2 ja 3 alusel koostatud nimistule ja tsiteeritavale

määrusele, analüüsidest vajaduse korral jäätmete koostist või tehes muid katseid või arvutusi, mis on olulised jäätmete määratlemise või liigitamise seisukohalt, kooskõlas Jäätmeseaduse § 44 lõikes 1 sätestatuga.

Seega peab põlevkivi poolkoksi puhul jäätmevaldaja-jäätmetekitaja kasutama esmalt ülalmainitud (c) võimalust ja lähtuma Jäätmeseaduse § 2 lõike 5 punktide 2 ja 3 alusel koostatud nimistust, milleks on Vabariigi Valitsuse 6. juuni 2002. a määrusega nr 185 (RT I 2002, 48, 307) kinnitatud “Jäätmeliikide ja ohtlike jäätmete nimistu”. Sellest nimistust võib põlevkivi poolkoksi jaotisest 05 ‘Nafta ja õli rafineerimisel ning fraktsioneerimisel, maagaasi puhastamisel ja kivisöe ning põlevkivi utmisel tekkinud jäätmed’, alljaotisest 05 06 ‘Kivisöe ja põlevkivi utmisjäätmed’ koodinumbri 05 06 97* alt. Kuna antud jäätmeliigi koodinumber on nimistus tähistatud tärniga, siis on vastavalt kehtivale õigusaktile põlevkivi poolkoks liigitatud ohtlike jäätmete hulka ning sellisena on seda siiani ka kõikjal käsitletud.

“Jäätmeliikide ja ohtlike jäätmete nimistu” on koostatud vastavuses Euroopa Liidu analoogse õigusaktiga (Euroopa Liidu Komisjoni otsus 2000/532/EÜ), seda nii ülesehituse kui ka sisu poolest. Erinevused kahe nimistu vahel on tingitud eeskätt nende jäätmeliikide olemasolust, mida Euroopa Liidu liikmesriikides ei teki. Kuna põlevkivi EL-s ei kaevandata, töödelda ega kasutata energiatootmises, siis on neil tegevusaladel tekkivad jäätmeliigid (võrreldes Euroopa nimistuga) lisatud Eesti jäätmenimistusse. Põlevkivi poolkoks on liigitatud ohtlike jäätmete hulka (III ohtlikkusklass) juba 1991.a keskkonnaministri poolt kinnitatud “Eesti jäätmeklassifikaatoris”, samuti kehtiva jäätmenimistu eelkäijas - Vabariigi Valitsuse 24. novembri 1998. a määrusega nr 263 kinnitatud “Jäätmeliikide ja ohtlike jäätmete nimistus”. Kuna poolkoksi ohtlikkust pole siiani jäätmetekitajate poolt ametlikus korras piisavate põhjendustega vaidlustatud, ei olnud praegu kehtiva jäätmenimistu koostamisel alust olemasolevate seisukohtade muutmiseks. Nende seisukohtade kujundamisel on ilmselt aluseks olnud nii vaieldamatu kahju, mida on keskkonnale põhjustanud aastatepikkune poolkoksi ladestamine Kohtla-Järvel ja Kiviõlis kui ka analoogia muu tahke kütuse töötlemisel tekkinud samalaadsete jäätmetega ning täielike andmete puudumine poolkoksi koostise kohta.

“Ohtlike jäätmete määratlemise ja liigitamise korra” lisa 1 (mis vastab EL ohtlike jäätmete raamdirektiivi 91/689/EMÜ lisale I.A), on üheks ohtlike jäätmete põhituübiks (p.1.11) tõrva sisaldavad rafineerimis-, destilleerimis- ja pürolüüsiprotsesside jäägid. Samuti näitab muude riikide ja Euroopa Liidu õigusaktide praktika, et tahkete kütuste utmisjäägid on enamasti tunnistanud ohtlikeks aineteks või jäätmeteks ning vastavalt keskkonnakaitses prioriteetsele “ettevaatuse põhimõttele” pole tõendusmaterjalide puudumisel põhjust rakendada muid kriteeriume põlevkivi utmisjääkide suhtes. Euroopa Komisjoni Keskkonnadirektoraadi töögrupp, kes töötas välja muudetud jäätmenimistu, tegi muuhulgas ka selget vahet naftasaaduste rafineerimisjääkide (bituumen) ja kivisöe utmisjääkide (tõrv) vahel, tunnistades jäätmenimistu jaotises 17 esimesed tavajäätmeteks ning viimased ohtlikeks jäätmeteks (vt lisa 1). Eesti Keskkonnaministeriumi esindajate kohtumisel Keskkonnadirektoraadi eksperdiga jäätmenimistu küsimustes 14. 06. 2002.a esitati Komisjoni esindaja poolt selge arusaam, et põlevkivi utmisjääke tuleb käsitleda samadel alustel kivisöe töötlemisjääkidega.

Viimaste aastate uuringud ja poolkoksi ladestute keskkonnamõju hinnangud on siiski selgelt näidanud, et suur osa poolkoksi ladestamisel tekkinud keskkonnakahjust on põhjustatud mitte niivõrd poolkoksi enda omadustest kui võrd mitmesuguste muude jäätmete (fuussid, gudroonid) ning tootmises tekkinud põlevkiviõli ja fenoolidega saastatud vee ladestamisest või käitlemisest koos poolkoksiga. Poolkoksi ladestustingimuste muutmisel on tekkinud vajadus täpsemalt määrata poolkoksi ja selle komponentide ohtlike omadusi. Seda oleks vaja ühelt poolt selleks, et poolkoksi omadustele tuginedes kindlaks teha need tingimused, mida oleks vaja arvesse võtta poolkoksi prügilate vastavusse viimiseks keskkonnanõuetega ja vanade prügilate sulgemisel, samuti poolkoksi taaskasutamisel nt maaparandusainena, teiselt poolt selleks, et hinnata poolkoksi kui jäätmeliigi ohtlikkust hiljuti kehtestatud reeglite ja meetodika (Vabariigi Valitsuse 27. augusti 2002. a määrus nr 281) kohaselt, vajadusel ümber hinnates olemasolevaid seisukohti.

Kui jäätmevaldaja on arvamisel, et vaatamata jäätmeliigi määratlemisele jäätmenimistus ohtlike jäätmete hulka on tema jäätmed kvalifitseeritavad tavajäätmetena, siis peab ta seda tõestama rakendades ohtlike jäätmete määratlemise määruse paragrahvis 6 sätestatud menetlust. Tõestamine eeldab, et vastavalt antud paragrahvi lõikele 1 jäätmevaldaja analüüsib "...vajaduse korral jäätmete koostist või tehes muid katseid või arvutusi, mis on olulised jäätmete määratlemise või liigitamise seisukohalt, kooskõlas Jäätmeseaduse § 44 lõikes 1 sätestatuga". Jäätmeseaduse tsiteeritud säte kohustab jäätmevaldajat "...olema piisaval määral teadlik oma valduses olevate jäätmete liigist, hulgast, päritolust, jäätmekäitluse seisukohalt olulistest omadustest ja neist tulenevast tervise- või keskkonnaohust". Antud juhul tähendab see seda, et kas tuleb läbi teha põhjalikud katsed jäätmete tervise- ja keskkonnaohu määramiseks otsesel teel või siis peab jäätmevaldaja teadma oma jäätmete koostist, osates hinnata selle kõigi komponentide ohtlikkust vastavalt kemikaalialaste õigusaktide reeglitele, et rakendada "Ohtlike jäätmete määratlemise ja liigitamise korras" toodud meetodikat.

Lihtsam on loomulikult kasutada teist võimalust, seda eriti juhul kui jäätmete koostises olevad ohtlikud ained on tuntud ning esinevad nt sotsiaalministri määrusega (Sotsiaalministri 30. novembri 1998. a määrus nr 59 "Ohtlike ainete loetelu kinnitamine", (RTL 1999, 39, 508, 2002, 35, 485) kinnitatud ohtlike ainete loetelus. Siis tuleb vastavalt ainete kontsentratsioonidele rakendada valmististe ohtlikkuse määratlemiseks kasutatavat meetodikat, mis on sätestatud sotsiaalministri 26. mai 2000.a määruses nr 37 "Ohtlike kemikaalide identifitseerimise, klassifitseerimise, pakendamise ja märgistamise kord" (RTL 2000, 78, 1184).

Kui jäätmete koostis ei ole täies ulatuses teada, siis pole ka võimalik iseloomustada seda, milliseid jäätmekomponente on võimalik klassifitseerida keemiliste ainetena ohtlikeks ja milliseid mitte. Seepärast on sel juhul võimatu kasutada arvutuslikku meetodit jäätmete ohtlikkuse määratlemiseks. Juhul kui jäätmed sisaldavad komponente (aineid), mille täpne koostis ja omadused pole otseselt teada, tuleb nad tingimata võimalikult täpselt identifitseerida, iseloomustada omadusi, kasutada olemasolevate uuringute andmeid, võrrelda analoogiliste ühenditega, mis esinevad nt ohtlike ainete loetelus. Eesmärk on tõestada, et kas

(a) neid komponente ei ole võimalik klassifitseerida ohtlike ainetena vastavalt kemikaalialastele õigusaktidele või siis (b) määratleda seni identifitseerimata ainete ohtlikud omadused ja vastavalt metoodikale määrata jäätmete võimalik ohtlikkus või mitteohtlikkus.

Poolkoksi puhul on enam-vähem läbi uuritud selle mineraalne koostis. Raskmetalle poolkoxis ohtlikul määral ei leidu ning neid ei tasu sealt ka edaspidi otsida. Probleemiks võivad teatud juhul osutuda sulfiidid (mitmete hinnangute järgi on poolkoxis 0,4% sulfiidset ja 0,21% püriitset väävlit, mis arvesse võttes poolkoxi suurt absoluutmassi pole sugugi vähe) ning karbonaatide lagunemisel tekkivad leeliselised Ca ning Mg oksiidid ja hüdroksiidid. Vaevalt, et nende sisaldus jäätmete ohtlikkust küll oluliselt mõjutab, kuid igal juhul tuleks nende arvatavat (vähest) keskkonnamõju täpsemalt kommenteerida ja argumenteerida.

Ka on selgunud tehtud katsetest üsna konkreetselt, et madalmolekulaarseid orgaanilisi saasteaineid (fenoolid, sagedamini vaadeldavad madalmolekulaarsete polüaromaatsete süsivesinike – PAH-id, õlisaadused jm) poolkoxis olulistest kontsentratsioonides ei esine. Kui ka mõned neist ületavad lubatud piirnorme pinnases, siiski jäävad nende sisaldused alla “Ohtlike jäätmete liigitamise ja määratlemise korra” paragrahvi 4 lõikes 1 toodud piirväärtustest, mille vähimad väärtused on nt väga mürgiste või kantserogeensete ainete puhul 0,1%. Arvatavasti ei ole ka need ained määravad poolkoxi liigitamisel tava- või ohtlikeks jäätmeteks. Kindluse mõttes tuleks paljudest seni määratud saasteainetest teha valik, arvestades just põlevkivile iseloomulikku, ning vaadata, kas midagi olulist jäi määramata ning milline oleks minimaalne kompleks neid aineid, mida edaspidiste otsustuste tarvis määrata.

Kõige vähem uuritum ja iseloomustatud orgaaniline komponent poolkoxis on (arvatavasti) suhteliselt kõrge molekulaarmassiga poollagunenud kerogeen, bitumoidid. Seda võib olla jäätmetes senistel andmetel kuni 6% ning ilmselt aitaks just selle fraktsiooni täpsem iseloomustamine kaasa poolkoxi ohtlikkuse lõplikuks määratlemiseks. Seejuures ei piisa väitest, et küllap ta on inertne, vaid seda väidet tuleb kättesaadavate ja pragmaatiliste meetoditega ka tõestada. Nagu eelpool mainitud, võib samahästi väita, et kuna kõik analoogilised kipsisõe ja nafta laguproduktid on klassifitseeritud kantserogeensete ainetena, siis ei ole põhjust ka põlevkivi puhul teisiti arvata (vt sotsiaalministri kinnitatud “Ohtlike ainete loetelust” märksõna ‘jäädid’).

Ainult kõikide poolkoxi potentsiaalselt ohtlike komponentide identifitseerimine ja iseloomustamine võimaldab arvutuslikul teel määratleda jäätmeliigi ohtlikkust ning selle alusel ka käitlustingimusi. Poolkoxi koostise määramisest ohtlikkuse määramisele saab edasi liikuda vaid siis kui kõik tühikud poolkoxi koostises või ohufaktorite iseloomustuses on täidetud. Siiski ei saa andmete puudumisel absoluutselt välistada ka otseste katsete tegemist nt kantserogeensete omaduste kindlakstegemiseks. Ka põlevkivitooted (põlevkiviõli jt) tuleb Euroopa Liidu turule pääsemise kindlustamiseks (toodete lülitamiseks Euroopa kaubanduslike keemiliste ainete loetellu EINECS) niikuinii klassifitseerida ohtlikkuse alusel ja teha vastavad riskihinnangud. Põlevkivile ‘eristaatuse’ saavutamise raames on Euroopa Liidult selleks ka raha küsitud. Võib-olla oleks otstarbekas hinnata ühtses kompleksis toodetega ka tootmisel tekkinud jäätmete ohtlikkust?

Kui kõigi tehtud analüüside, arvutuste, uurimuste ja katsete tulemusena selgub, et olemasolevaid seisukohti põlevkivi poolkoksi ohtlikkuse suhtes tuleb ümber vaadata, siis esitab jäätmevaldaja need tulemused esmajoones keskkonnateenistusele, kes talle on andnud jäätmeloa, jäätmeloa vastavaks muutmiseks. See protseduur on kirjeldatud “Ohtlike jäätmete määratlemise ja liigitamise korra” paragrahvis 6. Tulemuste aktsepteerimisel keskkonnateenistuse poolt ning kui on selgunud, et need tulemused ei anna alust ka üldjuhul poolkoksi liigitamiseks ohtlike jäätmete hulka, on Keskkonnaministeeriumil võimalik taotleda Vabariigi Valitsuse 6. juuni 2002. a määruse nr 185 vastavat muutmist.

2 MÕISTED

| Mõiste | Selgitus |
|---|---|
| Põlevkivi | Settekivim, mis koosneb orgaanilisest ainest (OA, mitte alla 10 %) ja mineraalosast. Põlevkiviõli saagis termilisel töötlemisel sõltub orgaanilise aine sisaldusest. |
| Orgaaniline osa: <ul style="list-style-type: none"> • orgaaniline aine (OA) • orgaaniline mass (OM) • tinglik orgaaniline mass (TOM) • kerogeen | Põlevkivi orgaanilise aine kohta võib kasutada mõistet orgaaniline mass (tõeline orgaaniline mass). Tinglik orgaaniline mass määratakse põlevkivi massi ja mineraalse süsihappe gaasi ning tuha summa vahena. Kerogeen – tavaliselt nimetatakse põlevkivi orgaanilist osa. |
| Mineraalosa | Koosneb karbonaatsetest mineraalidest ja terrigeensest materjalidest (purdkivimid – kvarts, päevakivi ja savimaterjalid). |
| Süsinik: <ul style="list-style-type: none"> • Anorgaaniline süsinik (IC) • Üldsüsinik (TC) • Üldorgaaniline süsinik (TOC) • Inertne süsinik | Süsinik, mis on seotud anorgaanilistes ühendites (karbonaadid jt.) Aines olev kogu süsinik Üldorgaaniline süsinik on seotud orgaanilistes ühendites ning ka elementaarne (osa inertsest) süsinik e karboidid. $TOC=TC-IC$. Mitteväljapestav etüülalkoholi-benseeni seguga Soxhleti aparaadis. |
| Poolkoksistamine standardses Fischeri retordis | Laboratoorne meetod - kütuse termiline töötlemine (õhu juurdepääsuta) alumiiniumretordis primaarse õlisaagise ja teiste produktide (gaas, uttevesi, poolkoks) määramiseks (kuni 520 °C). |
| Õli Fischeri järgi | Fischeri retordis õli saagis |
| Poolkoksistamine | Madalatemperatuuriline utmine (T 500 - 550 °C) |
| Poolkoks | Põlevkivi termilise lagunemise tahke jääk utmisprotsessis. Varasemas kirjanduses nimetatakse ka koksi-tuhajäägiks. |
| Bitumoid <ul style="list-style-type: none"> • Kloroformis lahustuv • Etüülalkoholi ja benseeni segus lahustuv • tetrakloorsüsinikus (CCl₄) lahustuv | Solventides lahustuv OA osa. |

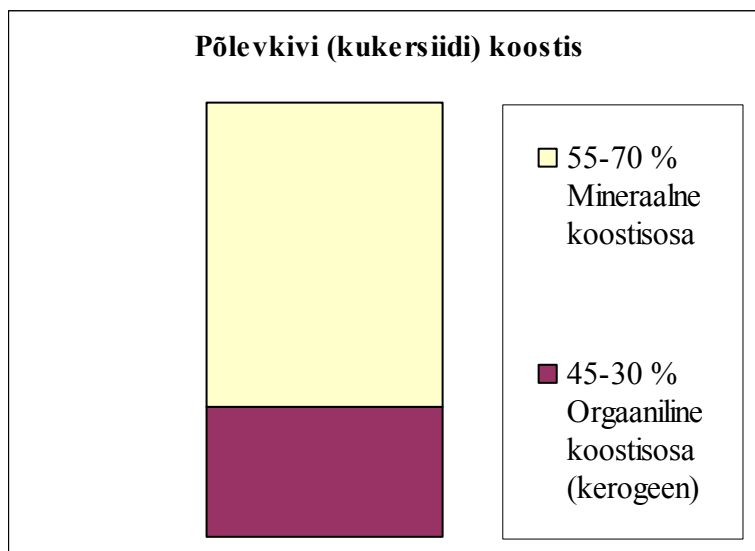
3 KIRJANDUS JA SENISED UURINGUD

Põlevkivi ja poolkoksi puudutavat kirjandust ja uuringuid saab jagada järgmistesse gruppidesse:

- üldist põlevkivist;
- põlevkivi töötlemine (utmine);
- utmisel tekkivad jäätmed - poolkoks, nende iseloomustus, koostis;
- poolkoksi senine käitlemine, ladestamine prügilatesse.

3.1 Üldist põlevkivist

Kirde-Eesti platool paikneb maailma suurim tööstuslikult kasutatav põlevkivimaardla, mida on ekspluateeritud alates aastast 1916. Eesti on ainus maa maailmas, kus põhiosa energiast saadakse põlevkivist. Avatud kaevandused ning 32 koksi-, tuha- ja aherainemäe moodustavad platoost ligikaudu 9800 hektarit, mis Ida-Virumaa maastiku antropogeensete pinnavormidena võtavad käesoleval ajal enda alla 340 hektarit maad. Põlevkivitootmise ajalugu on põhjalikult käsitletud RAS “KIVITER” keskkonnauditi aruandes [6].



3.2 Põlevkivi töötlemine (utmine)

Kohtla-Järve ja Kiviõli tööstuspiirkonnad paiknevad Purtse jõe valgjalal. Põlevkiviõli tootmine on aegade jooksul reostanud Purtse jõge ja selle harujõgesid Erra ja Kohtla jõge. Sõjajärgsetel aastatel keskkonnameetmeid praktiliselt ei rakendatud ja jõgedesse suunati tootmisjäätmed, mistõttu jõgede orud ja jõesängid on piirkonniti senini kaetud põlevkiviõli tahkestunud jäätmetega. Kohtla-Järve ja Kiviõli tööstuspiirkonnad on rajatud põlevkivi lasundi põhjapiirile, piirnedes lõunast kaevandatud aladega. Aastakümnete jooksul on kaevandused tööstuspiirkonnast eemaldunud ning tooraine veokaugused suurenenud.

Tööstuspiirkonna maapinnalähedased Ordoviitsiumi (O) veekompleksi veekihiid on reostatud ja osaliselt kuivendatud kaevanduste poolt. Kohati on reostus jõudnud ka Cambrium-Ordoviitsiumi (Cm-O) veekihti. Kaevandused alandavad põhjavee taset piirkonnas. Kiviõli tööstuspiirkonda drenib otseselt vana kaevandus. Kohtla-Järve tööstuspiirkond asub kohalikul põhjavee lahkemel – tegu on liigniiske alaga. Põhjavee tase langeb sealt nii lõuna (kaevanduste dreniv mõju) kui mere suunas. Kurtna järvestiku piirkonnast pumbatakse tööstuspiirkonda nii pinnavett, kui ka põhjavett Vasavere (pinnakatte liivade veekiht) veehaardest. Tööstuspiirkonna veeprobleeme on käsitletud paljudes uurimistöodes, viimase aastakümne ülevaatlikumatest töödest võib nimetada Kurtna Järvistu keskkonnamõjuhinnangut, REDOS projekti ja regionaalse puhastusseadme eeluuringut [20].

Gaasigeneraatoriteks nimetatakse agregate põlevkivi termiliseks töötlemiseks eesmärgiga saada põhiproduktina põlevkiviõli. Gaasigeneraatorites toimub põlevkivi poolkoksistamine koos järgneva gaasistamisega või ilma selleta.

Generaatori sisevooderdusega metallkorpus on vertikaalsete vaheseintega jaotatud kolme ossa: tulekindlatest kividest rohkete avadega “kuum” sein ja vastaspool asuv metallsõrestik, mis eraldab uttetsooni “külmkambrist”. Kiviseina ja metallsõrestiku vahel asub uttetsoon, kus põlevkivi liikudes generaatori ülaosas asuvast punkrist läbi uttetsooni poolkoksistub ja väljub generaatorist hüdroliku kaudu. “Kuum” seina taga toimub gaasilise soojuskandja ettevalmistus generaatorgaasi põlemise ja suitsugaasidele jahutatud generaatorgaasi lisamisega, tagamaks soojuskandjale sobiva temperatuuri (800-850°C).

Soojuskandja läbib põikvooluna uttetsoonis liikuva põlevkivikihi, kuumutades viimast kuni 500°C. Tekkivad õliaurud koos soojuskandja gaasidega suunatakse metallsõrestiku taga olevasse “külmkambrisse”, kust aurugaasi segu imetakse generaatorist välja. Generaatori konstruktsiooni puudusteks on asjaolu, et osa peenpõlevkivi tükke võivad generaatori ülaosas läbida metallsõrestiku pilud ja kukkuda uttetsooni läbimata allosas olevasse poolkoksi. Uttetsoonis liikuvast põlevkivist osa libiseb mööda generaatori sisekorpuse seina, kuhu soojuskandja juurdepääs ei ole küllaldaselt kindlustatud ja seega osa põlevkivist ei kuumene nõutud temperatuurini. Põlevkivi orgaanilise aine lagunemine utteprotsessis temperatuuridel 380-450°C toimub intensiivne bitumoidi moodustamine ja algab selle lagunemine õliaurude eraldumisega, mis viiakse lõpule temperatuuri tõusuga kuni 500°C.

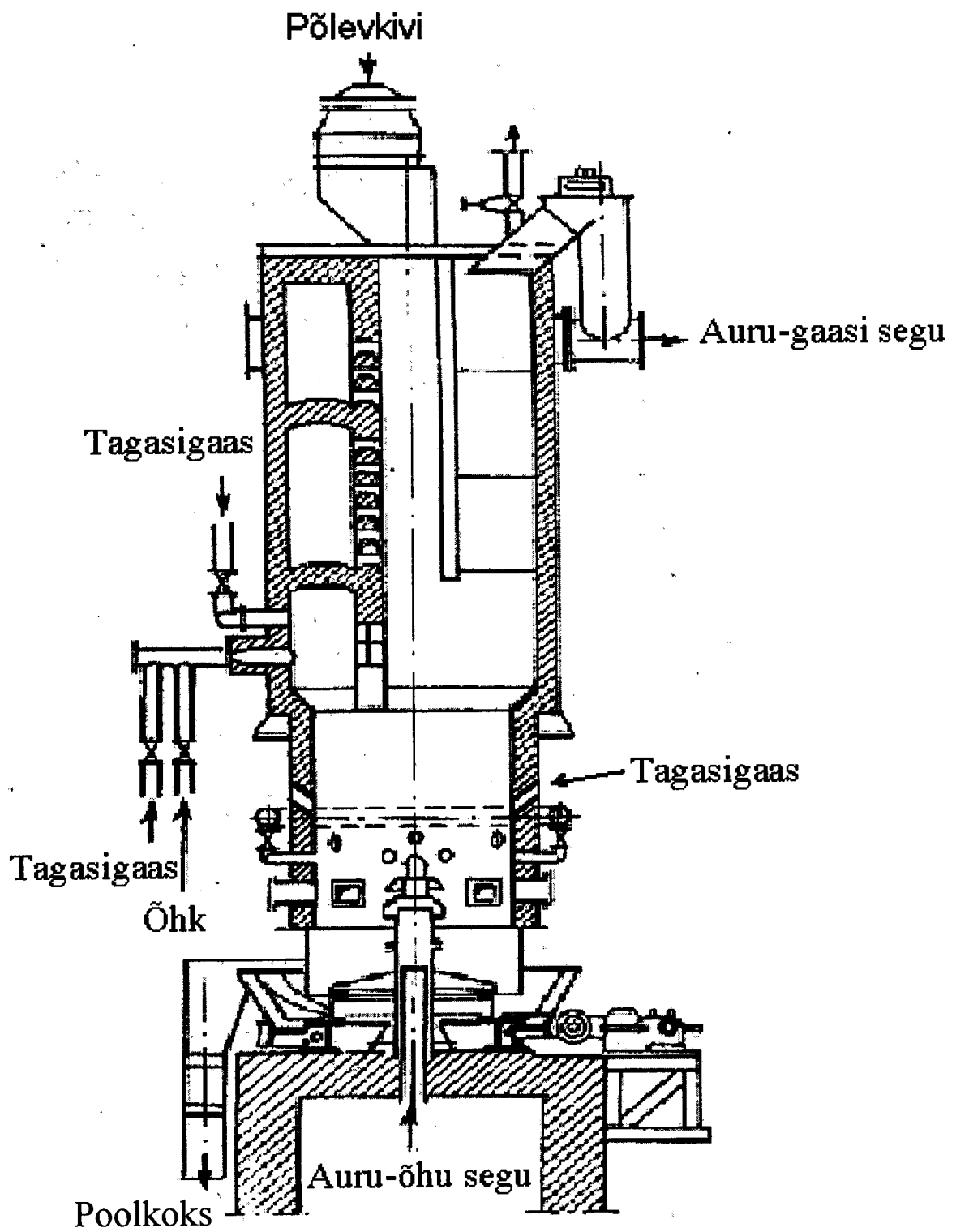
Bitumoidi tekkega võib kaasneda põlevkivitükkide kokkusulamine, mis osaliselt takistab soojuskandja läbimist põlevkivikihist uttetsoonis ja põhjustab seega bitumoidi sattumise poolkoksi. Põlevkivi bitumoid koos mineraalosa meenutab teedeehitusel kasutatavat asfalti. Erinevalt viimasest on bitumoid tunduvalt kõrgema pehmenemistemperatuuriga inertne aine. Bitumoidi edasisel termilisel lagunemisel õliaurude eraldumisega kaasneb ka karboidide - kõrgmolekulaarsete süsinikühendite teke. Viimased on praktiliselt lahustumatud kõigis lahustites ja neid võib vaadelda kui tahkeid süsiniku osakesi, mis jäävad poolkoksi koostisse.

Põlevkivi poolkoksi utmisel Fischeri retordis saadakse õli saagiseks tavaliselt 1-2 %, mis on tingitud bitumoidide ja vähesel määral töötlemata põlevkivi osalusest poolkoksis.

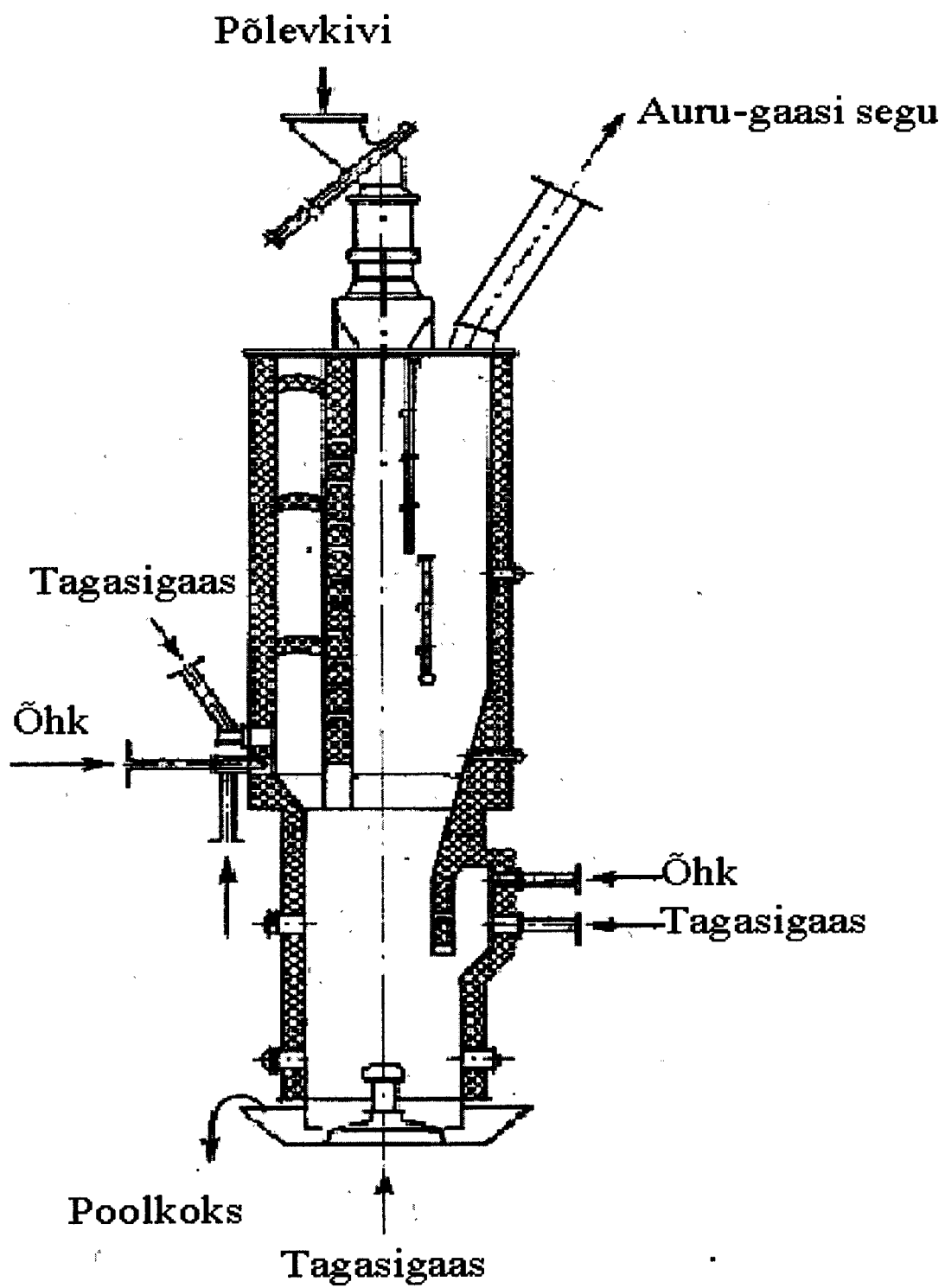
Bitumoid on hästilahustuv paljudes orgaanilistes lahustites, kuid neutraalne vee suhtes. EcoLabor OÜ 2001.a teostatud poolkoksi ekstraheerimisel tetrakloorsüsinikuga saadi ligi 6 % lahustuvaid orgaanilisi aineid kuiva poolkoksi kohta, mis kinnitab bitumoidide sisaldust poolkoksis. Veeauruga lenduvate ja mittelenduvate fenoolide väike sisaldus (0,1 ja 0,02 %) poolkoksis viitab vaba põlevkiviõli väga väikesele osalusele, võrdluseks võib märkida, et põlevkiviõli sisaldab umbes 25 % naatriumhüdrosiidi vesilahusega eraldatavaid fenoolide. Poolkoksis leiduvad fenoolid võivad pärineda ka generaatori hüdroliku fenoolidega reostatud veest, millest poolkoks läbib.

Generaatori konstruktsioonipuuduste tõttu võib väike osa termiliselt töödeldavast põlevkivist jääb termobituumeni moodustamise staadiumisse, rikastades poolkoksi orgaanilise ainega.

Kiviõlis on töös 8 täiustatud gaasigeneraatorit keskmise tootlikkusega 200 t põlevkivi ööpäevas, kus kasutatakse soojuskandja põikvoolu (SPV) põhimõtet. Põlevkivi antakse uttekambrisse, kus toimub tema kuivatamine koos järgneva termilise lagunemisega temperatuuridel 500-550 °C soojuskandja põikvoolus. Gaasiline soojuskandja moodustab tagasigaasi põlemisproduktide ja gaasistamis- ja soojusvahetustsoonidest tulevate gaaside segunemise arvel. Soojuskandja temperatuur on 800-900 °C. Poolkoks liigub generaatori alaossa, kuhu võib soovi korral anda külgekütteseadisest saadavat gaasistamisagenssi. Edasi koksi-tuha jääk liigub alla soojusvahetustsooni, kus see jahutatakse ringlusgaasiga 80-100 °C-ni ja laaditakse välja punkrisse.



Kohtla-Järve gaasigeneraatori skeem



Kiviõli täiustatud gaasigeneraatori skeem

3.3 Utmisel tekkivad jäätmed - poolkoks, nende iseloomustus, koostis

Ülevaade poolkoksi eelnevates uuringutes on toodud “Poolkoksi ladestuspaikade keskkonnahinnang ja edasine tegevuskava. I etapi aruanne. AS Maves, 2000” [16]. Tavasuhumine poolkoksi ohtlikkusele on tulenenud senisest pikaajalisest põlevkivikeemia jäätmekäitluse praktikast ja selle negatiivsetest keskkonnamõjudest. Eri jäätmeliikide ja erineva tehnoloogiaga ladestatava poolkoksi keskkonnamõju seni eraldi käsitletud pole.

Generaatoris toimuva põlevkivi termilise töötlemise põhiliseks jäätmeks on tahke jääk – poolkoks. Teda moodustab kuni 66 % töödeldavast põlevkivist (kukersiidist).

3.3.1 Poolkoksi mineraalne osa

Tabel 1. GGJ-5 1000-tonnise gaasigeneraatori poolkoksi mineraalosa iseloomustus (keskmine 1983.-1985.a.)

| % | | | | | Poolkoksi läbi kuumutamise tuha keemiline koostis, % | | | | | | | |
|------------|-------|-------|---------|------------|---|------|------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|-------------------|------------------|
| $(CO_2)_M$ | A^d | C^d | S_t^d | T_{sk}^d | SiO ₂ | CaO | MgO | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | SO ₃ | Na ₂ O | K ₂ O |
| 17,5 | 70,6 | 11,3 | 2,11 | 1,0 | 29,2 | 41,1 | 4,22 | 5,67 | 7,32 | 7,24 | 0,09 | 3,19 |

$(CO_2)_M$ süsiniku mineraalne dioksiid

A^d läbi kuumutamise tuhk

C^d vaba süsinik

S_t^d üldväävel

T_{sk}^d õli saagis Fischeri järgi

Maves AS poolt võeti 03.04.2001.a (*Ennetavad meetmed – poolkoksi ladestusalade keskkonnahinnang ja edasine tegevuskava. AS Maves'i aruanne. Tallinn, 2001 [22].*) viis poolkoksiproovi Kohtla- Järve põlevkivitööstusest: kaks proovi poolkoksist pärast jahutamist ning kolm proovi erineva vanusega poolkoksi mägedelt. Poolkoksi proovidest tehti TerrAttesT versioon 2.22; silikaatanalüüs (SiO₂; Al₂O₃; Fe₂O₃; CaO; MgO; P₂O₅; S_{üld}; Na₂O; K₂O; TiO₂; MnO; kuumutuskadu (KK) 960°C ja niiskus 105°C); karbonaatse osa analüüs (CaO; MgO; CO₂); spektraalanalüüs (21 elementi) ja CO₂ ning orgaanilise aine sisaldus 450°C juures. Kõigis poolkoksiproovides määrati vesiväljatõmmete KHT_{Cr} ja As. Värsketest (generaator 5 ja 4) võetud proovidest 1 ja 2 määrati veel fenool; 2,3-dimetüülfenool; 2,6-dimetüülfenool; 3,4-dimetüülfenool; 3,5-dimetüülfenool; p,m-kresool (sum); o-kresool; resortsiin; 5-metüül-resortsiin; 2,5-dimetüülresortsiin. Eraldi uuriti proovide 1 ja 2 poolkoksi orgaanilist osa.

Võetud proovid analüüsiti Hollandi laboris Analytico Milieu B. V.-s (TerrAttesT); Eesti Keskkonnauuringute Keskuses, Eesti Geoloogiakeskuse laboris ja OÜ EcoLabor. Poolkoksi analüüsides tegi VKG labor vesiväljatõmmete KHT ja lenduvate fenoolide määrangud. Analüüsiti viie proovi keemilist koostist täissilikaatse ja lühendatud karbonaatse analüüsiga. Ühes proovis (Nr. 1.) kontrolliti röntgendifraktomeetriliselt mineraalne koostis.

Tabel 2. Poolkoksi koostis (Eesti Geoloogiakeskus (EGK) analüüsid ja ümberarvutused)

| Proovi Nr | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--|-------|-------|-----------|----------|-----------|
| | Gen 5 | Gen 4 | Vana mägi | Uus Nõlv | Uhte väli |
| Koguproovi koostis, % | | | | | |
| Niiskus (KK 105 kraadi) | 39.5 | 39.0 | 37.0 | 43.1 | 35.5 |
| Kuivaine (100-niiskus) | 60.5 | 61.0 | 63.0 | 56.9 | 64.5 |
| Poolkoksi kuivaine koostis (105kraadi), % | | | | | |
| Orgaaniline osa (KK 450 kraadi) | 9.5 | 16.2 | 14.5 | 14.0 | 15.2 |
| Mineraalosa (100-orgaaniline osa) | 90.5 | 83.8 | 85.5 | 86.0 | 84.8 |
| Mineraalosa koostis, % kuivaine kohta | | | | | |
| SiO ₂ | 25.0 | 21.6 | 21.2 | 18.8 | 21.8 |
| Al ₂ O ₃ | 6.0 | 5.2 | 4.8 | 4.8 | 4.9 |
| Fe ₂ O ₃ | 4.4 | 3.9 | 3.7 | 4.6 | 3.8 |
| CaO | 28.3 | 29.7 | 28.6 | 27.8 | 26.9 |
| MgO | 3.4 | 2.8 | 4.5 | 5.4 | 3.8 |
| P ₂ O ₅ | 0.15 | 0.14 | 0.15 | 0.13 | 0.15 |
| S | 2.0 | 2.1 | 1.8 | 1.7 | 1.8 |
| Na ₂ O | 0.08 | 0.10 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| K ₂ O | 2.5 | 2.2 | 1.8 | 1.7 | 2.2 |
| TiO ₂ | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| MnO | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| CO ₂ | 12.3 | 7.5 | 14.7 | 17.1 | 14.7 |
| H ₂ O (hüdroksiidides) | 5.1 | 7.1 | 4.4 | 3.7 | 4.0 |
| Summa | 89.5 | 82.7 | 86.1 | 85.9 | 84.4 |
| Kaltsiumi ja magneesiumi oksiidide arvutuslikud esinemisvormid (% kuivaine kohta) | | | | | |
| Karbonaatne | | | | | |
| CaO | 14.0 | 8.0 | 16.0 | 18.9 | 16.6 |
| MgO | 1.2 | 1.1 | 1.9 | 2.0 | 1.5 |
| Silikaatne | | | | | |
| CaO | 0.3 | 1.1 | 1.5 | 0.1 | 0.1 |
| MgO | 1.0 | 0.6 | 0.6 | 1.4 | 0.8 |
| Hüdroksiidne | | | | | |
| CaO | 14.1 | 20.6 | 11.1 | 8.8 | 10.3 |
| MgO | 1.2 | 1.1 | 1.9 | 2.0 | 1.5 |

KK - kuumuskadu

Kuivaine koostisest on oluline osa (9 -16 %) orgaanilisel ainel, mis määrati kuumutuskaona 450 kraadi juures. Suurema osa poolkoksi mineraalosas analüüsitud komponentide sisaldused on üsna tavalised Eesti savikate karbonaatkivimite jaoks. Tähelepanu väärib suhteliselt suur väävlis sisaldus (1.7 -2.1 %), mis on tüüpiline põlevkividele ja CO₂ liialt väike sisaldus võrreldes CaO ja MgO. Need komponendid on osaliselt aktiveeritud põlevkivi utmisprotsessi

käigus ja moodustavad liikuvaid ühendeid, mis võivad mõjutada ümbruskonna vee koostist. Kuna proovid on suure vee sisaldusega, siis on loomulik oletada, et karbonaatsetest ühenditest vaba CaO ja MgO moodustavad hüdroksiide - arvutuslik hüdroksiididesse seotud vee sisaldus (4 -7 %), CaO (8 -14 %) ja MgO (1 -2%) on antud ka tabelis 2. Keemilise analüüsi andmetest ei tulene hüdroksiidse kaltsiumi ja magneesiumi vahekord. Arvutustes on MgO tinglikult jagatud võrdselt karbonaatse ja hüdroksiidse komponendi vahele, mida toetab ligikaudselt ka kaltsiidi ja dolomiidi vahekord röntgendifraktomeetrilises analüüsis. Kuna MgO sisaldused on suhteliselt väikesed, siis kasutatud tinglikkus ei põhjusta suurt viga arvutustes.

Röntgendifraktomeeria näitas, et proovis nr. 1 domineeris kaltsiit, vähem on savi (illiit), kvartsi, päevakivi ja dolomiiti. See on normaalne settekivimi mineraalide komplekt. Settekivimi normaalsetest mineraalidest puudub püriit, samuti ei ole põlevkivituhkadele iseloomulikku uustekkelist kipsi. Seevastu esineb veeline rauasulfaat ja tõenäoliselt kaltsiumsulfiid. Need mineraalid on tekkinud utmisprotsessis ja hilisemas muutumises püriidi arvel. Mõlemad on looduskeskkonnas ebastabiilsed ja võimelised kergesti muutuma ning lahustuma.

Silikaatanalüüside alusel on peamised keemilised elemendid poolkokesis Ca ja Si. Karbonaatidest kaltsiumkarbonaat. Spektraalanalüüsi ja TerrAttesT alusel poolkokesis raskmetalle ülemääraselt ei ole. Arseni sisaldus ületab Keskkonnauuringute Keskuse andmetel osades proovides foonilist näitajat, TerrAttesT alusel ei ületa. Seega metallide uurimisega poolkokesis rohkem tegeleda vaja ei ole. Kukersiidi raskmetallide sisaldust iseloomustab järgmine tabel 3.

Tabel 3. Mõnede elementide sisaldus kukersiidis, g/t

| Metall | V | Mo | Ni | Cr | Co | Cu | Sr | Zr | Pb | Ba | Rb | Zn | As |
|---------------|----|----|----|----|----|----|-----|----|----|-----|----|----|----|
| Sisaldus, g/t | 28 | 3 | 21 | 38 | 3 | 17 | 151 | 49 | 24 | 140 | 39 | 49 | 8 |

Poolkokesi mineraalosa sisaldab märgatavalt aktiivseid keemilisi aineid (Ca(OH)_2 , Mg(OH)_2 , $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, CaS), mille lahustumine ja migratsioon prügilatest võib omada mõningast mõju lähikonna vete koostisele.

3.3.2 Poolkokesi orgaaniline osa

Orgaanilise aine sisaldus on poolkokesis kirjanduse andmetel 7 – 24 massiprotsenti. Toksilisi aineid on määratud jäätmemägedelt äravoolavast veest. Samas pole selge nende ainete päritolu – kas need on välja uhitud poolkokesist või pärinevad tööstusterritooriumil põlevkiviõliga reostunud veest.

Varasematel aastatel on uuritud bens(a)püreeni sisaldust põlevkiviõlis ja poolkokesis. Poolkokesis oli bens(a)püreeni sisaldus 7-5000 µg/kg (ei ületa selle saasteaine piirnormati tööstustsooni pinnases - 10 mg/kg).

“Ennetavad meetmed – poolkoksi ladestusalade keskkonnahinnang ja edasine tegevuskava. AS Maves'i aruanne. Tallinn, 2001”. töö andmetel leiti poolkoxsis vaba süsinikku 5% ja tetrakloorsüsinikus lahustuvaid aineid 6%. Analytico laboris määratud õli kui madalmolekulaarsete ühendite koguseks saadi GGJ-5 poolkoxsis 920 mg/kg. Nende andmete põhjal koosneks poolkoxsi orgaaniline aine:

| | |
|------------------------------|----------|
| koksistunud orgaaniline aine | 45,8 % |
| bitumoidid | 53,4 % |
| madalmolekulaarsed üendid | 0,8 % |
| kokku | 100,0 %. |

Toodus arvestust tuleb käsitleda kui orienteeruvat hinnangut poolkoxsi orgaanilise aine koostisest.

Tabel 4. Poolkoxsi koostis

| Proovi nr | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--|-------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| | Gen 5 | Gen 4 | Vana mägi | Uus Nõlv | Uhte väli |
| Orgaaniline aine % (TerrAttesT) | 11 | 17 | 22 | 11 | 19 |
| Orgaaniline aine + C % (EcoLabor) | 11 | 9 | - | - | - |
| Vaba süsinik % (EcoLabor) | 5 | 3 | - | - | - |
| Orgaanilised üendid % (EcoLabor) | 6 | 6 | - | - | - |
| Kuumutuskadu (960 °C) % (Geoloogiakeskuse labor) | 23 | 29 | 30 | 33 | 32 |
| Väävli sisaldus % (EcoLabor) | 3 | 3 | - | - | - |
| Üldväävel (Geoloogiakeskus) | 2 | 2 | 1.8 | 1.7 | 1.8 |
| TerrAttesT kuivainest mg/kg | | | | | |
| Kuivaine % | 62 | 72 | 67 | 62 | 72 |
| Monoaromaatsed süsivesinikud | 0 | 0 | 0 | 20 | 0 |
| Fenoolid | 107 | 0 | 0 | 8 | 43 |
| Polüaromaatsed süsivesinikud (PAH) | 4 | 0 | 4 | 31 | 9 |
| Põlevkiviõli | 920 | 280 | 1200 | 1300 | 1600 |
| Kokku õliproduktid jms | 1100 | 350 | 1300 | 1400 | 1700 |
| Võrdlus KHT vesiväljatõmmetest | | | | | |
| Keskkonnauuringute Keskus (lahjendus 1/5) | 510 | 430 | 28 | 45 | 33 |
| VKG (lahjendus 1/10) | 105 | 105 | 20 | 38 | 162 |

Fenoolid ja naftaleen esinesid nr.5 generaatori poolkoxsis, kusjuures m-kresool ületas tööstuspinnase normi. See proov sisaldab ka ligi 1 g/kg õli, fenoole oli rohkem ka pinnase (VKG labor) vesitõmmises.

M-kresooli esines minimaalselt üle tööstustsooni normi ka poolkoxsi mäe uhteväljalt võetud proovis. Fenoolide summaarne sisaldus oli üle normi ainult Gen. 5 proovis. Nii suur õli ja fenooli kogus ei saa pärineda ainult lisatud õlitustatud veest, ilmselt on poolkoxsile lisatud reostunud tööstuslikku heitvett.

Poolkoxsi orgaanilise osa muutumise dünaamikat tema ladustamisel pikema aja jooksul on uuritud TK Põlevkivikeemia (Kohtla-Järve) poolkoxsi prügilates [23]. Võrreldi GGJ-5 ja

GGJ-6 värsket poolkoksi ja poolkoksi proove pärast ladustamist 1, 3, 5 ja 10 aasta jooksul. Proove võeti sügavuselt 0,5 m koguses 15 – 20 kg ja valmistati keskmised proovid. Proovidest ekstraheeriti orgaaniline aine (bitumoidid) etüülalkoholi ja benseeni seguga.

Tabel 5. Poolkoksi bitumoidide sisaldus TK Põlevkivikeemia (Kohtla-Järve) poolkoksi prügilates

| Proovi nr. | Proovivõtu koht | Ladustamise aeg tuhapuistangus | Laboratoorne õlisaagis, % | Bitumoidide sisaldus, % |
|------------|-------------------|--------------------------------|---------------------------|-------------------------|
| 1 | GGJ-6 (1000 t/öp) | värsk | 1,81 | 3,95 |
| 2 | GGJ-6 (1000 t/öp) | värsk | 1,02 | 2,02 |
| 3 | GGJ-5 (200 t/öp) | värsk | 3,27 | 2,70 |
| 4 | poolkoksi prügila | 1 aasta | 1,13 | 1,36 |
| 5 | poolkoksi prügila | 3 aastat | 1,61 | 1,44 |
| 6 | poolkoksi prügila | 5 aastat | 4,41 | 2,63 |
| 7 | poolkoksi prügila | 10 aastat | 2,11 | 0,99 |

Bitumoidide koostise muutumise kineetilistest seaduspärasustest leiti järgmist: generaatori poolkoksi ladustamise esimese aasta jooksul tuhapuistangutes leiab aset järsk väävlisisalduse langus (ühelt kuni protsendi kümnendikeks) ja aromaatsetes fragmentides hapnikuga seotud süsinikuaatomite osa langus (fenoolid, aromaatsed eetrid), aeglaselt langeb aromaatsete süsivesinike sisaldus umbes 17 % 10 aasta jooksul. Vesiniku aatomite jaotus struktuursete fragmentide vahel bitumoidide näidistes on, välja arvatud näidis pärast 5-aastast ladustamist, praktiliselt ühesugune.

Tabel 6. Põlevkivigeneraatori poolkoksist eraldatud bitumoidide elementaarkoostis

| Elementaar-koostis, % | Poolkoksi proovidest bitumoidid | | | | | | |
|-----------------------|---------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| C* | 66.41 | 66.06 | 78.87 | 2.55 | 80.87 | 81.60 | 81.36 |
| H* | 7.06 | 6.96 | 8.91 | 8.42 | 8.92 | 8.89 | 8.61 |
| N* | puudub | puudub | puudub | puudub | puudub | puudub | puudub |
| O** | 16.3 | 11.5 | 9.41 | 8.4 | 9.53 | 8.83 | 9.36 |
| S*** | 10.23 | 15.48 | 2.81 | 0.63 | 0.68 | 0.68 | 0.67 |

* Proovi põletamine koos järgneva kromatograafilise määramisega

** Vahe järgi

*** GOST 1437-75 järgi.

Tabel 7. Põlevkivigeneraatori poolkoksist eraldatud bitumoidide iseloomustus

| Näitajad | Uurimismeetod | Poolkoksi proovidest bitumoidid | | | | | | |
|---|--|--|--|--|--|--|--|--|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Molekul-mass | Krüoskoopiline | 1600 | 780 | 897 | 708 | 687 | 797 | 732 |
| Bruto-valem | | C ₈₉ H ₁₁₂ O ₁₆ S ₅ | C ₄₃ H ₅₄ O ₅ S ₄ | C ₆₀ H ₈₀ O _{5,3} S _{0,8} | C ₄₉ H ₆₀ O ₄ S _{0,1} | C ₄₆ H ₆₁ O ₄ S _{0,2} | C ₅₄ H ₇₁ O ₄ S _{0,2} | C ₄₉ H ₆₃ O _{4,3} S _{0,2} |
| TMR-spektrite integraalised iseloomustused: | TMR mitmetuumaline impulss-spektromeeter | | | | | | | |
| C _A | | 0,44 | 0,40 | 0,26 | 0,37 | 0,33 | 0,38 | 0,33 |
| C _Φ | | 0,04 | 0,06 | 0,03 | 0,03 | 0,02 | 0,04 | 0,02 |
| H _α | | 0,18 | 0,19 | 0,2 | 0,22 | 0,16 | 0,31 | 0,23 |
| H _β | | 0,44 | 0,42 | 0,52 | 0,43 | 0,59 | 0,35 | 0,48 |
| H _γ | | 0,23 | 0,24 | 0,19 | 0,21 | 0,15 | 0,19 | 0,15 |
| H _A | | 0,15 | 0,15 | 0,09 | 0,13 | 0,10 | 0,14 | 0,14 |

TMR – tuumamagnetresonants

C_A – süsiniku aromaatsete aatomite osa

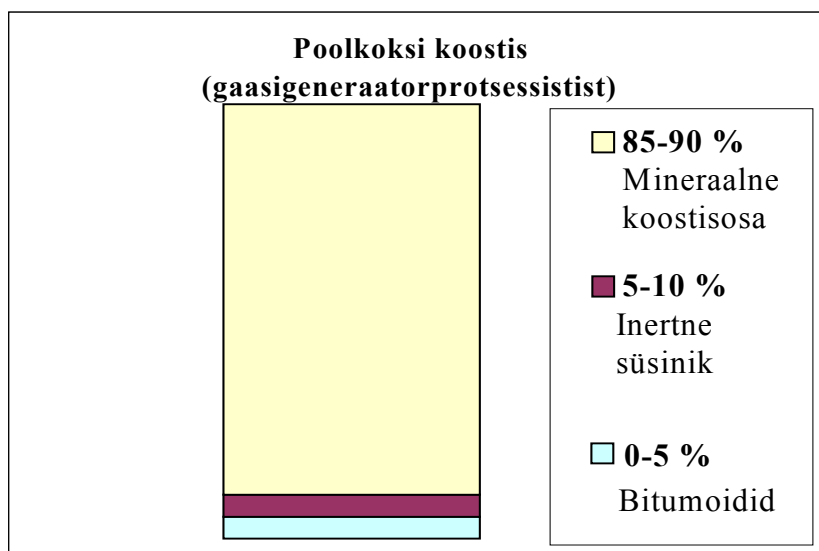
C_Φ - hapnikuga seotud süsiniku aromaatsete aatomite osa

H_α, H_β, H_γ - alifaatsetes struktuurides prootonide osa

H_A – aromaatses struktuurides prootonide osa

Poolkoksi keskkonnaohtlikumad koostisosad on järgmised:

- Kantserogeensed polüaromaatsed ühendid, mille sisaldus poolkoksis on 2,6– 9,8·mg/kg;
- Veelahustuvad soolad, millest kõige ohtlikumad on sulfiidid. Sulfiidide sisaldus on 0,3-1,1 g/kg;
- Poolkoksi orgaaniline osa (TOC) (sisaldus 7-12%), mis võib teatud tingimustel põhjustada poolkoksi isesüttimist prügilates.



3.4 Poolkoksi senine käitlemine, ladestamine prügilatesse

Aastakümneid on põlevkivitööstuse jäägid ladestatud Kohtla-Järvel ja Kiviõlis tööstusjäätmete prügilasse. Nendes piirkondades on erineva vanusega prügilaid. Põhilise massi ladestatud põlevkivikeemia tööstuse jäätmetest moodustab poolkoks, millele on lisandunud väiksemas mahus muud põlevkivitöötlemise jäätmed.

Poolkoksi ladestamist suurimasse Kohtla-Järve prügilasse alustati 1938. a. põlevkivitööstuse poolt. Käesolevaks ajaks on Kohtla-Järvel ladestatud üle 100 m kõrgusele poolkoksimägedele (pindalaga 200 hektarit) ligikaudu 70 – 75 miljonit tonni jäätmeid. Kiviõlis on kolm mäge. Ladestamine on lõpetatud kahel vanal mäel (mahuga vastavalt 0,7 ja 6 miljonit tonni). Tegutseva jäätmemäe maht on ligi 10 miljonit tonni.

Võrreldes tolmpõletamise lendtuhaga, mis on kuhjatud elektriijaamade tuhaplatoodele, on utteseadmete jääkide hulk väiksem. Selle grupi põlevkivijääkide karbonaatide lagunemisaste on 25 – 70% ja orgaanilise aine sisaldus 5 – 10%. Peale selle sisaldavad mainitud jäägid suurtes kogustes sulfiide, mis raskendab nende kasutamist sideainetena.

Poolkoksimägedel asuvad basseinid fuusside ladestamiseks, millele lisanduvad mitmesugused muud jäätmed. Mäele pumbatakse regionaalsete puhastusseadmete reoveesetet. Praktiliselt ühel territooriumil poolkoksi prügilaga paikneb Kohtla-Järve Elektriijaama tuhamägi.

Tabel 8. Poolkoksimäele pumbatava reoveesette koostis Viru Keemia Grupi (VKG) andmetel

| Kuu | Maht (m ³) | BHT ₇ mgO ₂ /l | KHT mg O ₂ /l | Ühe- | Kahe- | N _{üld} | SO ₄ | P _{üld} |
|----------------|------------------------|--------------------------------------|--------------------------|---------------------|---------------------|------------------|-----------------|------------------|
| | | | | aluselised fenoolid | aluselised fenoolid | | | |
| mg/l | | | | | | | | |
| jaanuar | 9579 | 1916 | 9780 | 1.14 | 2.06 | 405 | 375 | 48.3 |
| veebruar | 12292 | 1539 | 4346 | 1.55 | 3.00 | 214 | 225 | 24.0 |
| märts | 11315 | 1609 | 5976 | 0.75 | 2.37 | 296 | 323 | 33.7 |
| aprill | 7140 | 2316 | 6586 | 2.13 | 2.56 | 423 | 195 | 44.5 |
| mai | 10013 | 2854 | 9186 | 1.48 | 10.25 | 508 | 244 | 53.9 |
| juuni | 8771 | 540 | 1871 | 0.47 | 1.05 | 104 | 229 | 25.3 |
| juuli | 5824 | 600 | 2436 | 0.53 | 0.88 | 45 | 256 | 15.9 |
| august | 5797 | 2400 | 5644 | 0.95 | 1.44 | 263 | 254 | 28.0 |
| september | 1920 | 1320 | 3621 | 0.76 | 1.74 | 199 | 308 | |
| oktoober | 11935 | 3565 | 13615 | 0.97 | 2.66 | 467 | 311 | 60.8 |
| november | 15330 | 590 | 3799 | 0.39 | 1.70 | 182 | 225 | 22.0 |
| detsember | 16368 | 3037 | 10528 | 0.43 | 2.17 | 472 | 327 | 60.8 |
| 1999.a. | 116284 | 1857 | 6449 | 1.00 | 2.70 | 298 | 273 | 37.9 |

Kohtla-Järve jäätmemäe all lasuvad suhteliselt vettpidavad (saviliivmoreen ja saviliiv) ja kohati ka vettpidavad savipinnased (liivsavi).

Poolkoksi lademe filtratsioonimoodul on alla 0,1 m/ööpäevas. See tähendab, et poolkoksimäed on võrreldavad saviliivmoreenist moodustunud voortega. Sellisel pinnasel tekivad sademete perioodidel ajutised vooluveed, samuti sulglohkudesse lombid ja järved.

Filtratsioonimooduli sellist suurusjärku tõestab ka tehisveekogude (settebasseinid) olemasolu jäätmemäel. Tõenäoliselt on jäätmeladestu alaosa tihenenud ja veelgi halvema filtratsioonimooduliga. Tõenäoliselt jõuab reostus põhjavette peamiselt prügila ümber olevates kraavides ringlevast reostunud veest (kraavid lõikavad läbi suure osa kaitsvast pinnakattest). Olulise reostuskoormuse jõudmine pinnavette läbi 50-100 meetri paksuse tihenenud jäätmelasundi ja selle all oleva pinnase on vähetõenäone.

Ohtlikud ained levivad jäätmemäelt keskkonda valdavalt seal ringleva reostunud vee kaudu. Nõrgvee kvaliteet VKG seire alusel on toodud tabelis 9. Ohtlike ainete liikuvust suurendab orgaaniliste lahustite (benseen, toluen) esinemine mäel ringlevas tööstusheitvees.

Tabel 9. Nõrgvee iseloomustus VKG andmetel

| Kuu | KHT mgO ₂ /l | BHT ₇ mgO ₂ /l | Heljum | Nafta | N _{üld} | Sulfaadid | Ühe- | Kahe- |
|---------------------|----------------------------|---|------------|-------------|------------------|------------|------------------------|------------------------|
| | | | | | | | aluselised fenoolid | aluselised fenoolid |
| mg/l | | | | | | | | |
| jaanuar | 1566 | 450 | 73 | 2.23 | 26.1 | 410 | 9.7 | 16.4 |
| veebruar | 1285 | 685 | 18 | 1.64 | 3.1 | 243 | 0.6 | 7.1 |
| märts | 887 | 510 | 72 | 0.92 | 25.6 | 672 | 16.6 | 25.4 |
| aprill | 645 | 364 | 55 | 0.90 | 14.0 | 103 | 7.6 | 9.1 |
| mai | 1751 | 547 | 67 | 1.00 | 20.7 | 420 | 23.3 | 9.4 |
| juuni | 2913 | 841 | 70 | 1.10 | 36.4 | 1200 | 31.9 | 8.7 |
| juuli | 1634 | 584 | 65 | 1.10 | 23.9 | 616 | 33.0 | 9.8 |
| august | 3953 | 1890 | 1946 | 0.80 | 407.1 | 61 | 13.2 | 146.0 |
| september | 2445 | 1160 | 23 | 0.50 | 36.4 | 2120 | 51.1 | 6.0 |
| oktoober | 2640 | 1719 | 73 | 4.30 | 43.6 | 767 | 24.3 | 8.8 |
| november | 3251 | 1213.5 | 331 | 2.30 | 32.7 | 595 | 32.2 | 13 |
| detsember | 2392 | 917 | 312 | 1.19 | 54.8 | 693 | 26.3 | 25.5 |
| 1999.a. kesk | 2113 | 906 | 258 | 1.50 | 60.4 | 658 | 22.5 | 23.8 |
| 2000.a. kesk | 2323 | 923 | 369 | 1.90 | 40.3 | 522 | 30.7 | 26.5 |

4 EKSPERIMENTAALOSA

Eksperimentaalosa jaoks võeti 7 poolkoksiproovi, neist 5 AS Viru Keemia Gruppi kuuluva AS Viru Õlitööstuse Kohtla-Järvel ja 2 Kiviõli Keemiatööstuse OÜ Kiviõlis tehastest ja poolkoksi prügilatest. Kõik proovid kuivatati (toatemperatuuril kaks nädalat), kvarditi, keskmised proovid aga peenendati kahes veskis: jämepeurustajas ja hõõrdveskis analüütilise proovini.

Proovidest tehti järgmised analüüsid:

1. määrati analüütiline niiskus;
2. määrati üldorgaanika sisaldus (TOC) poolkoksis;
3. teostati Fischeri retordis utteprotsess ja määrati saagis;
4. teostati ekstraktsioon Soxhleti aparatuuris etüülalkoholi ja benseeni seguga ning saadud saagisest (bitumoidid) määrati madalmolekulaarsete polüaromaatsete süsivesinike (PAH) ja kergesti lenduvate ainete (VOC) sisaldus;
5. määrati koksistunud orgaanilise aine hulk;
6. määrati destilleeritud veega väljapestavate soolade sisaldus;
7. tehti vesileotised vastavalt DIN 38414 meetodikale ja määrati pH, lenduvate fenoolide sisaldus, toksilisus ning ekstraktsioonil CCl₄-ga infrapunaspektroskoopia abil naftaproduktide sisaldus;
8. teostati ekstraktsioon tetrakloorsüsinikuga (CCl₄) Soxhleti aparatuuris, ekstraktis määrati lahustuvate ainete summa, naftaproduktid ja PAH ühendid;
9. uuriti poolkoksi bitumoidide IK- spektroskoopia abil.

Analüüsi tulemused on toodu antud töö tabelites 10-19 ning kokkuvõtte peatükis 4.4.

4.1 Proovide võtmine

Proovide arv ja proovivõtukohad valiti koosolekul 17.12.02 Tallinna Tehnikaülikooli Põlevkivi Instituudis Kohtla-Järvel. Otsustati võtta 7 poolkoksiproovi, neist 5 AS Viru Õlitööstuse tehastest Kohtla-Järvel ja 2 Kiviõli Keemiatööstuse OÜ tehastest Kiviõlis. Proov koosneb 5 osaproovist ja on dubleeritud, Kiviõli värske poolkoksi proov koosneb 8 osaproovist. Ühtekokku võeti 76 osaproovi, mis keskendati 7 dubleeritud prooviks. Poolkoksi proovid võeti eri vanusega poolkoksist: värskest, aasta vanusest, kahe-, viie- ja kümne aasta vanusest poolkoksist.

Proovivõtukohad määras Kohtla-Järvel Viru Õlitööstuse AS tehnikadirektori asetäitja hr Igor Nikolajev ja Kiviõli Keemiatööstuses keskkonna peaspetsialist hr Eugen Nõmmiste. Osaproovide šurfide asukohad valiti nii, et nende vaheline kaugus oleks suurem, kui 3 m. Šurfide kaevamisel oli poolkoksi ülaosa kuni 0,3 m paksuselt külmunud. Poolkoks ise on tihenendunud või vanemate poolkoksiste puhul isegi nõrgalt tsementeerunud. Proovid võeti šurfi põhjast, duubel proov šurfi teisest otsast.

Proovid võeti 10 liitristesse markeeritud, kaanega suletavatesse plastnõudesse. Proovide tähistuses V tähendab Viru Keemia Gruppi (Õlitööstust), K Kiviõli Keemiatööstust ja järgnev arv poolkoksi vanust.

Proovid võtsid Kohtla-Järvel 20...23.12.02 ja Kiviõlis 30.12.02 AS Maves töötajad R. Hanga, M. Salu ja E. Eller. Võetud proovid anti koheselt üle Tallinna Tehnikaülikooli Põlevkivi Instituudi esindajale hr Jüri Žirjakovile.

Kohtla-Järve:

1. Generaatorite värske poolkoks (tähis **V0**). Viru Keemia Grupis kogutakse generaatoritelt tulev värske poolkoks kahte punkrisse, kust see transporditakse autoga poolkoksimäele. Ühtlustatud proovi saamiseks tuli arvestada erinevatesse punkritesse kogutava poolkoksi mahuga. Nimelt koguneb ühte punkritest generaatorijaama 4ГГС poolkoks, mis moodustab 20% tekkivast poolkoksist. Seega 5 osaproovist 1 võeti ühest punkrist ja 4 teisest punkrist toodud poolkoksist. Osaproovide võtmine ja segamine toimus poolkoksimäel vahetult pärast poolkoksi kohale toomist. Proovid võeti poolkoksist ilma lubjakivi ja põlevkivi suuremaid tükke eemaldamata. Osaproovid mahuga 10 l, kaal ca 15 kg raputati osade kaupa vaheldumisi kihiti 90 l seguvanni nii, et eri vanusega poolkoksid vahelduksid ja segati hoolikalt, seejärel võeti proov. Kogu toimingut korrati dubleeritud osaproovidega. Proovivõtu juures 20.12.02. a. viibis Tallinna Tehnikaülikooli Põlevkivi Instituudi esindaja hr A. Štšerbakov.
2. Poolkoksimäe 10 a vanusest poolkoksist (tähis **V10a**) osaproovide võtmiseks tuli kaevata 5 kuni 1 m sügavust šurfi, pikkusega ca 1 m. Külmunud pinnase eemaldamiseks kasutati piikvasarat. Proovid võeti poolkoksist ilma lubjakivi ja põlevkivi suuremaid tükke eemaldamata. Osaproovid mahuga 10 l, kaal ca 15 kg raputati osade kaupa vaheldumisi kihiti 90 l seguvanni nii, et eri vanusega poolkoksid vahelduksid ja segati hoolikalt, seejärel võeti proov. Dubleeriv proov võeti šurfi teisest otsast. Proovivõtu koht asub poolkoksimäe k/д 2 tipust ca 30 m kaugusel.
3. Poolkoksmäe 5 a vanusest poolkoksist (tähis **V5a**) osaproovide võtmiseks tuli kaevata 5 kuni 1 m sügavust šurfi, pikkusega ca 1 m. Külmunud pinnase eemaldamiseks kasutati piikvasarat. Proovid võeti poolkoksist ilma lubjakivi ja põlevkivi suuremaid tükke eemaldamata. Osaproovid mahuga 10 l, kaal ca 15 kg raputati osade kaupa vaheldumisi kihiti 90 l seguvanni nii, et eri vanusega poolkoksid vahelduksid ja segati hoolikalt, seejärel võeti proov. Dubleeriv proov võeti šurfi teisest otsast. Proovivõtu koht asub poolkoksimäe k/д 6 jalamist ca 50 m kaugusel.
4. Poolkoksmäe 2 a vanusest poolkoksist (**V2a**) osaproovide võtmiseks tuli kaevata 5 kuni 1 m sügavust šurfi, pikkusega ca 1 m. Külmunud pinnase eemaldamiseks kasutati piikvasarat. Proovid võeti poolkoksist ilma lubjakivi ja põlevkivi suuremaid tükke eemaldamata. Osaproovid mahuga 10 l, kaal ca 15 kg raputati osade kaupa vaheldumisi kihiti 90 l seguvanni nii, et eri vanusega poolkoksid vahelduksid ja segati hoolikalt, seejärel võeti proov. Dubleeriv proov võeti šurfi teisest otsast. Proovivõtu koht asub ca 360 m kaugusel poolkoksimäe k/д 6 jalamist, ehk 180 m kaugusel tipust.
5. Poolkoksmäe 1 a vanusest poolkoksist (**V1a**) osaproovide võtmiseks tuli kaevata 5 kuni 1 m sügavust šurfi, pikkusega ca 1 m. Külmunud pinnase eemaldamiseks kasutati

piikvasarat. Proovid võeti poolkoksist ilma lubjakivi ja põlevkivi suuremaid tükke eemaldamata. Osaproovid mahuga 10 l, kaal ca 15 kg raputati osade kaupa vaheldumisi kihiti 90 l seguvanni nii, et eri vanusega poolkoksid vahelduksid ja segati hoolikalt, seejärel võeti proov. Dubleeriv proov võeti šurfi teisest otsast. Proovivõtu koht asub ca 15 m kaugusel poolkoksimäe k/d 6 tipust. Üks osaproovidest võeti tipu kõrval asuvalt platoolt.

Kiviõli:

1. Generaatorite värske poolkoks (tähis **K0**) Kiviõli Keemiatööstuse OÜ tehases töötab 8 generaatori. Värskest poolkoksist võeti iga generaatori taldrikut osaproov mahuga 10 l ja kaaluga ca 15 kg. Osaproovidest pool raputati osade kaupa vaheldumisi kihiti 90 l seguvanni nii, et erinevate generaatorite poolkoksid vahelduksid ja segati hoolikalt, seejärel võeti proov. Osaproovide teisest poolest segati toimingut korrates duubelproov. Osaproovid segati tehases keskkonnaspetsialist Eugen Nõmmiste juuresolekul 30.12.02. a.
2. Poolkoksimäe 2 a vanusest poolkoksist (tähis **K2a**) osaproovide võtmiseks tuli kaevata 5 kuni 1 m sügavust šurfi, pikkusega ca 1 m. Külmunud pinnase eemaldamiseks kasutati piikvasarat. Proovid võeti poolkoksist ilma lubjakivi ja põlevkivi suuremaid tükke eemaldamata. Osaproovid mahuga 10 l, kaal ca 15 kg raputati osade kaupa vaheldumisi kihiti 90 l seguvanni nii, et eri vanusega poolkoksid vahelduksid ja segati hoolikalt, seejärel võeti proov. Dubleeriv proov võeti šurfi teisest otsast. Proovivõtu koht asub Kiviõli uue poolkoksi mäe esimesel terrassil.

4.2 Proovide analüüsimine

Kõik proovid kuivatati (toatemperatuuril kaks nädalat), kvarditi, keskmised proovid aga peenendati kahes veskis: jämepurustajas ja hõõrdveskis analüütilise proovini.

Analüütilistes proovides määrati analüütiline niiskus ja 50-grammises laboratoorses Fischeri retordis saadud utteproduktide saagis (ISO 647-74, GOST 3168-93).

Tabel 10. Poolkoksi proovide iseloomustus

| Proovi nr. | Proovi nimetus | Proovi tähistus | Analüütiline niiskus, % | Utteproduktide saagis | | | | |
|----------------------------------|-------------------------|-----------------|-------------------------|-----------------------|-------------|-------------------|----------------|---------------------------------|
| | | | | Õli, % | Poolkoks, % | Pürogeen. vesi, % | Gaas + kaod, % | Gaasi saagis, m ³ /t |
| Viru Keemia Grupp AS | | | | | | | | |
| 1 | Värske poolkoks | V0 | 2,3 | 3,53 | 92,78 | 0,82 | 2,87 | 14,66 |
| 5 | 1 aasta vana poolkoks | V1a | 4,1 | 3,45 | 92,49 | 1,56 | 2,50 | 17,20 |
| 4 | 2 aastat vana poolkoks | V2a | 2,6 | 4,98 | 91,02 | 1,43 | 2,57 | 18,46 |
| 3 | 5 aastat vana poolkoks | V5a | 5,9 | 3,14 | 92,16 | 2,12 | 2,58 | 18,18 |
| 2 | 10 aastat vana poolkoks | V10a | 6,4 | 2,08 | 93,59 | 1,82 | 2,51 | 14,15 |
| Kiviõli Keemiatööstuse OÜ | | | | | | | | |
| 6 | Värske poolkoks | K0a | 1,7 | 0,61 | 97,46 | 0,71 | 1,22 | 7,79 |
| 7 | 2 aastat vana poolkoks | K2a | 3,8 | 1,04 | 96,05 | 1,46 | 1,45 | 8,44 |

Ettevalmistatud analüütilised proovid ekstraheeriti suurtes Soxhleti aparaatides spetsiaalsetes valgevasest võrgust valmistatud hoidjates, kuhu asetati paberfiltrid (sinine lint) poolkoksi kaalutistega 40-70 g. Orgaanilise komponendi – bitumoidi välja pesemiseks viidi ekstraktsioon läbi etüülalkoholi ja benseeni seguga (1:4) 6 – 8 tunni jooksul kuni lahusti täielikult värvituks muutumiseks. Saadud ekstrakt filtriti ja destilleeriti glütseriinivannil. Bitumoidi proovid kuivatati vaakuumtermostaadis solvendi jääkidest. Et määrata etüülalkohol ja benseeni segus mittelahustuvad poolkoksi osad viidi läbi kontrollkatsed EVS 651:1994 järgi.

Tabel 11. Poolkoksi proovide ekstraktsioon etüülalkoholi ja benseeni seguga

| Proovi nr. | Proovi nimetus | Proovi tähistus | Ekstraheeritud poolkoksi kogus, g | Mittelahustuv etüülalkoholi ja benseeni segus, massi% | Bitumoidi saagis pärast kuivatamist | |
|----------------------------------|-------------------------|-----------------|-----------------------------------|---|-------------------------------------|--------|
| | | | | | g/kg | massi% |
| Viru Keemia Grupp AS | | | | | | |
| 1 | Värske poolkoks | V0 | 1012 | 97,9 | 17,8 | 1,8 |
| 5 | 1 aasta vana poolkoks | V1a | 482 | 97,0 | 20,7 | 2,1 |
| 4 | 2 aastat vana poolkoks | V2a | 1039 | 98,0 | 8,7 | 0,9 |
| 3 | 5 aastat vana poolkoks | V5a | 1013 | 99,1 | 5,9 | 0,6 |
| 2 | 10 aastat vana poolkoks | V10a | 816 | 98,8 | 15,9 | 1,6 |
| Kiviõli Keemiatööstuse OÜ | | | | | | |
| 6 | Värske poolkoks | K0a | 1049 | 98,9 | 11,4 | 1,1 |
| 7 | 2 aastat vana poolkoks | K2a | 1095 | 99,0 | 11,9 | 1,2 |

Koksistunud orgaanilise aine sisaldus arvatati poolkoksi põlemissoojuse andmete järgi (EVS 668:1996). Eelnevalt pesti poolkoksist bitumoidid välja.

Tabel 12. Inertse süsiniku kogus poolkoksi proovides (mitteväljapestav etüülalkoholi-benseeni seguga Soxhleti aparaadis)

| Proovi nr. | Proovi nimetus | Proovi tähistus | Inertse süsiniku sisaldus, % |
|----------------------------------|-------------------------|-----------------|------------------------------|
| Viru Keemia Grupp AS | | | |
| 1 | Värske poolkoks | V0 | 11,4 |
| 5 | 1 aastat vana poolkoks | V1a | 11,7 |
| 4 | 2 aastat vana poolkoks | V2a | 14,0 |
| 3 | 5 aastat vana poolkoks | V5a | 11,9 |
| 2 | 10 aastat vana poolkoks | V10a | 9,2 |
| Kiviõli Keemiatööstuse OÜ | | | |
| 6 | Värske poolkoks | K0a | 9,5 |
| 7 | 2 aastat vanapoolkoks | K2a | 7,9 |

Tabel 13. Poolkoksi madalmolekulaarsete polüaromaatsete süsivesinike (PAH) sisaldus

| Pr. nr. | Proovi nimetus | Proovi tähistus | Sisaldus, mg/kg* | | | | | Kokku |
|----------------------------------|-------------------------|-----------------|------------------|---------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|------------|
| | | | Benso-(a)pür een | Benso-(a)antratseen | Benso-(b,k)fluoranteen | Benso-(g,h,i)perüleen | Indeno(1,2,3-cd)püreen | |
| Viru Keemia Grupp AS | | | | | | | | |
| 1 | Värske poolkoks | V0 | 1,7 | 2,0 | 0,3 | 1,0 | 0,3 | 5,3 |
| 5 | 1 aastat vana poolkoks | V1a | 2,3 | 2,2 | 0,3 | 1,0 | 0,5 | 6,3 |
| 4 | 2 aastat vana poolkoks | V2a | 1,3 | 2,3 | 0,7 | 1,0 | 0,3 | 5,6 |
| 3 | 5 aastat vana poolkoks | V5a | 0,6 | 0,5 | 0,1 | 0,5 | 0,1 | 1,8 |
| 2 | 10 aastat vana poolkoks | V10a | 1,1 | 2,6 | 0,4 | 0,9 | 0,3 | 3,3 |
| Kiviöli Keemiatööstuse OÜ | | | | | | | | |
| 6 | Värske poolkoks | K0a | 1,2 | 2,3 | 0,3 | 0,8 | 0,2 | 4,5 |
| 7 | 2 aastat vana poolkoks | K2a | 1,1 | 1,0 | 0,6 | 0,5 | 0,2 | 3,4 |

*Analüüsid teostati HP kromatograafil 6890 Plus kasutades mass-selektiivset detektorid HP5973 ja positiivset keemilist ionisatsiooni meetodit reagentgaasiga, milleks oli ammoniaak. Analüüsid teostas Tervisekaitseinspektsiooni Tartu labor.

Tabel 14. Poolkoksi proovidest destilleeritud veega väljapestava soola sisaldus

| Proovi nr. | Proovi nimetus | Proovi tähistus | Kuivjäägi sisaldus,* % | Veeslahustuvate sulfiidide sisaldus (ümbär arvestatud H ₂ S-le), mg/kg** |
|----------------------------------|-------------------------|-----------------|------------------------|---|
| Viru Keemia Grupp AS | | | | |
| 1 | Värske poolkoks | V0 | 0,87 | 422,0 |
| 5 | 1 aastat vana poolkoks | V1a | 1,53 | 244,6 |
| 4 | 2 aastat vana poolkoks | V2a | 1,37 | 320,0 |
| 3 | 5 aastat vana poolkoks | V5a | 1,92 | 466,0 |
| 2 | 10 aastat vana poolkoks | V10a | 0,91 | 626,0 |
| Kiviöli Keemiatööstuse OÜ | | | | |
| 6 | Värske poolkoks | K0a | 1,64 | 11000,0 |
| 7 | 2 aastat vana poolkoks | K2a | 1,51 | 7750,0 |

*Kuivjäägi analüüs on tehtud DIN 38414 järgi.

**Proovide ettevalmistus veeslahustuvate sulfiidide määramiseks: ekstraheerimine destilleeritud veega vastavalt DIN 38 414 (S) tingimustele, suhe tahke : vedel = 1:10, kestus 6 tundi. Proovide analüüs sulfiidide määramiseks toimus meetodika järgi [24].

OÜ EcoLabor määras proovides 1, 2 ja 6 kuivaine sisalduse ja tegi vesileotised vastavalt DIN 38414. Leotisveest määrati pH ja lenduvate fenoolide sisaldus ning ekstraktsioonil CCl₄-ga infrapunaspetskoopia abil naftaproduktide sisaldus. Põletusjääk 450° juures tehti proovile 1 (metoodikate kirjeldus on toodud lisa 9.2).

Tabel 15. OÜ EcoLabor teostatud poolkoksi proovide vesileotiste analüüsi tulemused

| | Viru Keemia Grupp AS | | Kiviõli Keemiatööstuse OÜ |
|--|------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| | 1 | 2 | 6 |
| Proovi nr. | 1 | 2 | 6 |
| Proovi nimetus | Värske poolkoks | 10 aastat vana poolkoks | Värske poolkoks |
| Proovi tähistus | V0 | V10a | K0a |
| Kuivaine, % | 99,0 | 94,4 | 98,5 |
| Kuivaine jääk pärast kuumutamist 500°C juures, % | 87,5 | 86,3 | 88,2 |
| Leotise pH | 11,8 | 10,0 | 12,05 |
| Leotise kuivjääk (TDS),mg/kg | 7000 | 4000 | 15000 |
| Naftaproduktide sisaldus leotises, µg/l | 250 | 150 | 300 |
| Poolkoksist eraldub mg/kg | 2,5 | 1,5 | 3,0 |
| Fenoole leotises, µg/l | 2200 | 800 | 400 |
| Poolkoksist eraldub mg/kg | 22,0 | 8,0 | 4,0 |

Lenduvate fenoolide sisaldus leotises on märksa kõrgem ja ka kümme aastat vanas poolkoksisis suurem kui Kiviõli poolkoksisis.

Proovidele 1 ja 2 teostati ekstraktsioon tetrakloorsüsinikuga Soxhleti aparatuuris, ekstraktis määrati CCl₄-s lahustuvate ainete summa, naftaproduktid ja PAH ühendid (analüüsid tehti Eesti Keskkonnauuringute Keskuses ja Soomes VTT Processes). Tulemused on esitatud tabelis 16. Lisaks eelnevale määrati Soomes VTT Processeslaboris ka lenduvate orgaaniliste ühendite (VOC) kontsentratsioonid ning tulemused on toodud tabelis 17.

Tabel 16. Poolkoksisisalduvad PAH-d

| | Viru Keemia Grupp AS | | | |
|---|----------------------|-------------------|--------------------------|---------------------------|
| Proovi nr. | 1* | 1** | 2* | 2** |
| Proovi nimetus | Värske poolkoks* | Värske poolkoks** | 10 aastat vana poolkoks* | 10 aastat vana poolkoks** |
| Proovi tähistus | V0* | V0** | V10a* | V10a** |
| Ühend | Sisaldus, mg/kg | | | |
| Summaarne CCl ₄ -s lahustuv orgaaniline aine | 8240 | - | 4700 | - |
| sh naftaproduktid | 1760 | - | 3600 | - |
| PAH | | | | |
| Naftaleen | 0,61 | 1,53 | 0,42 | 1,75 |
| Atsenaftüleen | 0,06 | 0,12 | 0,06 | 0,12 |
| Atsenaften | 0,18 | 0,27 | 0,14 | 0,23 |
| Fluoreen | 0,18 | 0,31 | 0,05 | 0,14 |
| Fenanteen | 0,73 | 0,96 | 0,80 | 1,13 |
| Antratseen | 0,57 | 0,67 | 0,24 | 0,55 |
| Fluorantreen | 0,48 | 0,37 | 0,60 | 0,58 |
| Püreen | 1,19 | 1,20 | 1,58 | 1,20 |
| Benso(a)antratseen + ksüleen | 1,33 | 1,04 | 1,49 | 1,02 |
| Benso(b,k)fluorantreen | 0,50 | 0,31 | 0,91 | 0,47 |
| Benso(a)püreen | 1,20 | 0,85 | 1,20 | 0,81 |
| Benso(g,h,i)perüleen | 0,78 | 0,54 | 1,32 | 0,60 |
| Indeno(1,2,3-cd)püreen | 0,36 | 0,25 | 0,54 | 0,33 |
| muud | - | 4,92 | - | 4,36 |
| Kokku PAH, mg/kg | 8,17 | 13,34 | 9,35 | 13,29 |
| massi % | 0,000817 | 0,001334 | 0,000935 | 0,001329 |

*määratud Eesti Keskkonnauuringute Keskuses laboris

**määratud Soomes VTT Processes laboris

Tabel 16 nähtub, et PAH ühendid on ajaliselt väga püsivad ja nende kogus ligilähedaselt võrdne. Soomes teostatud analüüsi PAH summa on suurem seetõttu, et määrati suuremal hulgal erinevaid komponente (Lisa 7.4.).

Lisaks PAH-idele määrati Soomes ka lenduvate orgaaniliste ühendite (VOC) kontsentratsioonid ning tulemused on toodud tabelis 17.

Tabel 17. Poolkoksis sisalduvad kergesti lenduvad ained (VOC)

| Proovi nr. | Virus Keemia Grupp AS | |
|--------------------------------------|-----------------------|-------------------------|
| | 1 | 2 |
| Proovi nimetus | Värske poolkoks | 10 aastat vana poolkoks |
| Proovi tähistus | V0 | V10a |
| Aine | Sisaldus, mg/kg | |
| Benseen | 0,15 | <0,05 |
| Tolueen | 0,12 | <0,05 |
| Etüülbenseen | <0,05 | # |
| p-ksüleen | 0,05 | <0,05 |
| o-ksüleen | <0,05 | # |
| 1,2,4-trimetüülbenseen | <0,05 | # |
| 1,2,3,5-trimetüül benseen | <0,05 | # |
| Ained keemistemperatuuriga <150°C | 0,49 | 0,05 |
| Ained keemistemperatuuriga 150-250°C | 0,77 | <0,05 |

ainet ei avastatud

OÜ Tartu Keskkonnauuringute poolt määrati poolkoksis üldorgaanilise süsiniku (TOC) sisaldus (Lisa 7.3). Analüüsid teostati proovidest 1, 2 ja 6 ning on toodud tabelis 17. Üldorgaanilise süsiniku määramine teostati standardi EN 13137 kohaselt. Üldorgaaniline süsinik saadakse üldsüsiniku (TC, põletatakse temp. 1000°C, eralduv süsinikdioksiid registreeritakse IR-detektoriga) ja anorgaanilise süsiniku (IC, hapustatakse ja põletatakse 150°C) vahest.

Tabel 18. Üldorgaanilise süsiniku (TOC) sisaldus poolkoksis

| Proovi nr. | Proovi nimetus | Proovi tähistus | TOC % |
|----------------------------------|-------------------------|-----------------|-------|
| Virus Keemia Grupp AS | | | |
| 1 | Värske poolkoks | V0 | 14 |
| 2 | 10 aastat vana poolkoks | V10a | 13 |
| Kiviõli Keemiatööstuse OÜ | | | |
| 6 | Värske poolkoks | K0a | 12 |

Analüüsi tulemustest selgub, et poolkoksi üldorgaanilise süsiniku sisaldus kõigub 12-14 % vahel.

Tabel 19. Katsete tulemusel selgunud poolkoksi koostis

| P | Komponent | | Sisaldus, % |
|---|----------------------------------|---|---------------|
| O | Anorgaaniline aine (mineraalosa) | | 85-88 |
| O | Orgaaniline osa | Lagunemata või osaliselt lagunenu kerogeen + vaba süsinik | 8-14 |
| L | | Bitumoidid | 0,6-2,1 |
| K | | Muud saasteained, sh kantserogeenid (PAH, klooriühendid) | 0,0008-0,0014 |
| O | | | |
| K | | | |
| S | | | |

4.2.1 Poolkoksi bitumoidide uurimine IP- spektroskoopia abil

Uuriti poolkoksist eraldatud bitumoidide (Tabel 11) spektreid. Spektrid määrati Tallinna Tehnikaülikooli Põlevkivi Instituut poolt IK - spektroskoobi FTIR “Interspec 2020” abil ja saadud andmeid töödeldi mõõteriistaga ühendatud arvutil.

Proovides V1a, V2a, V5a, V10a täheldati bitumoidide koostise muutumist järgnevalt:

- Spektrite uurimisel tehti kindlaks, et bitumoidides on ülekaalus küllastatud süsivesinikud (milles $-CH_2-$ rühmi on 2 korda rohkem kui $-CH_3$ ja valdavad on lühikesed ahelad $-(CH_2)_n$ $n < 4$). Märgiti hapnikuühendite suhteliselt väikest sisaldust, seejuures on fenoolide 3 – 4 korda rohkem kui karboksüülhappeid.
- Fenoolide sisalduse vähenemine (25% 10 aasta jooksul).
- Aromaatsete ühendite sisaldus vähenes esimesel ladestusaastal 20% võrra ja edaspidi oli peaaegu püsiv;
- Täheldati olefiinide hüppelist suurenemist teisel ladestusaastal (ca 1,8 korda). Edaspidi jäi sisaldus samale tasemele;
- Teisel ladestusaastal suurenes karbonüülühendite sisaldus 1,8 korda ja edaspidi praktiliselt ei muutunud.
- Täheldati karboksüülhapete sisalduse suurenemist.

Proovides K0a, K2a täheldati bitumoidide koostise muutumist järgnevalt:

- Fenoolide sisaldus suurenes kahe aasta jooksul 20%;
- Aromaatsete ühendite sisaldus vähenes kahe aasta jooksul 18%;
- Karboksüülhapete osas täheldati sisalduse langust kahe aasta jooksul;
- Karbonüülühendite sisaldus vähenes kahe aasta jooksul 1,8 korda.

4.3 Poolkoksi proovidest saadud vesileotiste keskkonnaohtlikkuse määramine

Vastavalt Jäätmeseaduse paragrahv 25 lg 2 p 15 määratletakse ökotoksilised ained ja valmistised (jäätmeh) ohtlikeks (H14), kui need põhjustavad või võivad põhjustada kas kohe või aja jooksul ohtu ühele või mitmele keskkonnakomponendile.

Poolkoksi proovidest tegi OÜ EcoLabor leotised vastavalt DIN 38414 ning saadud vesileotiste toksilisust vee-elustikule määrasid Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituut ja TPÜ Ökoloogia Instituut.

Toksilisust määrati järgmiste proovide vesileotistele:

- Proov nr. 1 - värske poolkoks (V0), Viru Keemia Grupp AS.
- Proov nr. 2 - 10a. vanune poolkoks (V10a), Viru Keemia Grupp AS.
- Proov nr. 3 - värske poolkoks (K0a). Kiviõli Keemiatööstuse OÜ.

Toksilisust vesikeskkonnas määrati nelja testorganismiga:

- fotobakter *Vibrio fischeri* (ekspositsiooniaeg 15 & 30 min);
- vetikas *Selenastrum capricornutum* (ekspositsiooniaeg 72 h);
- algloom *Tetrahymena thermophila* (ekspositsiooniaeg 24 h);
- vesikirp *Daphnia magna* (ekspositsiooniaeg 24 & 48 h).

4.3.1 Poolkoksi proovidest saadud leotiste toksilisuse määramine Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituut poolt

Testimise meetodika on toodud lisas 9.4 ja tulemused on esitatud järgnevalt:

- Proov V0 – värske poolkoks (Virus Keemia Grupp) – klassifitseerus *väga toksiliseks* kui võeti arvesse kõigi testide tulemused. Kui jätta arvestamata fotobakteritestide tulemused, siis klassifitseeruks leotis *toksiliseks*.
- Proov V10a – 10 aasta vanune poolkoks (Virus Keemia Grupp) – klassifitseerus *toksiliseks*, kui võeti arvesse kõigi testide tulemusi, ehkki proov osutas inhibeerivat mõju (L(E)C50<100%) üksnes fotobakteritele. Seega, kui jätta arvestamata fotobakteritestide tulemused, siis klassifitseeruks leotis *mittetoksiliseks*.
- Proov K0a – värske poolkoks (Kohtla-Järve) – klassifitseerus *toksiliseks*. Proov oli kõige toksilisem fotobakteritele (15 min EC50=10-25%) ja *Thamnocephalusele* (vähiline; 24 h LC50=12.5-25%).

4.3.2 Poolkoksi proovidest saadud leotiste toksilisuse määramine TPÜ Ökoloogia Instituut poolt

Testimise meetodika on toodud lisa 9.5 ja tulemused on esitatud järgnevalt:

- Kehtivate kriteeriumide kohaselt osutavad saadud tulemused, et proov V10a (vana) ei ole toksiline.
- Proovid V0 (värske) ja K0 (värske) - Kiviõli on toksilised ja ohtlikud veeorganismidele. Toksilistest proovidest osutus proov K0 (värske) – Kiviõli teatud määral toksilisemaks kui proov V0 (värske). Sellele viitas K0 (värske) – Kiviõli proovi toksilisuse väiksem vähenemine proovi lahjendamisel võrreldes prooviga V0 (värske).

4.4 Eksperimentaalosa järeldused

Vahetult ettevõtete Viru Keemia Grupp AS (VKG) ja Kiviõli Keemiatööstus OÜ (KK) gaasigeneraatoriprotsesside lõpptulemusena saadud põlevkivi poolkoksi, aga samuti prügilates lebava samade ettevõtete poolkoksi koostise uurimise tulemused on järgnevad:

1. Poolkoksi proovidest määrati üldrgaanilise süsiniku (TOC) sisalduseks 12-14 massi % ja bitumoidide sisalduseks 0,6-2,1 massi %;
2. Poolkoksi vesileotiste tõmmiste pH oli värskel poolkoksil 11,8-12,0 ja 10a vanal poolkoksil 10;
3. Poolkoksi vesileotistes olevate lenduvate fenoolide uurimine näitas, et VKG värskest poolkoksist eraldub fenoolide ca 22 mg/kg poolkoksi kohta. 10a vanusest poolkoksist eraldus 8 mg/kg fenoolide, samas kui KK värskest poolkoksist eraldus 4 mg/kg fenoolide;
4. Poolkoksi orgaanilise aine hulk, iseloomustatuna kui "õli Fischeri järgi", GOST-3868-93 (ISO 647-74) (bitumoidid, kerogeen) kõigub märgatavates piirides (0,61-4,98%), mis viitab põlevkivi töötlusprotsessi ebapäisivusele gaasigeneraatoris. Seejuures tuleb märkida, et selle näitarvu tase KK poolkoksi puhul on rohkem kui kolm korda madalam VKG omast;
5. Hapnikuühendite sisalduse dünaamikat bitumoidides uuriti hüdroksü-, karbonüül- ja karboksüülrühmade suhtarvu osas erineva säilitusajaga poolkoksides. Uuringud näitasid, et hüdroksüühendite (fenoolid jt) vähenemine poolkoksi prügilates toimub suhteliselt kiiresti säilitamise esimestel aastatel;
6. Mitmesuguse säilitusajaga poolkoksi mineraalosa uurimine viitab pikaajalisele soolade eraldumise võimalusele ümbritsevasse keskkonda. Veeslahustuvate sulfiidide sisalduseks poolkoksides määrati 320-11000 mg/kg (arvutatuna H₂S kohta);
7. Põlevkivi Instituudi arvukad uuringud on näidanud, et gaasigeneraatoriprotsessi tehnoloogia optimeerimine võimaldab vähendada kantserogeensete ainete sisaldust 8-10 korda, sulfiidse väävlis sisaldust 3-5 korda ja üldorgaanilise süsiniku sisaldust 3-5 korda;
8. Poolkoksist eraldatud madalmolekulaarsete polüaromaatsete süsivesinike (PAH-de) kogused eri vanusega poolkoksist oluliselt ei erinenud ning nende sisaldus poolkoksides oli 8,1-13,3 mg/kg (0,00081-0,00133 massi %);
9. Kergesti lenduvate ühendite (VOC) sisaldus 10a vanuses poolkoksides oli kas alla määramispiiri või ei suudetud aineid üldse tuvastada. Võrreldes värsket poolkoksi prooviga (kõik ained suures osas määrati) on erinevus väga suur;
10. Poolkoksi vesileotistest tehtud toksikoloogilised testid näitasid, et värsked poolkoksi proovid nii Viru Keemia Grupp AS kui ka Kiviõli Keemiatööstuse OÜ tehastest osutusid toksilisteks veekeskkonnas vee-elustikule (H14). Kümme aastat vana poolkoks (VKG) enam toksiline veekeskkonnas ei olnud.

5 JÄÄTMETE OHTLIKKUSE MÄÄRATLEMISE SKEEMI RAKENDAMINE PÕLEVKIVI POOLKOKSI PUHUL

Poolkoksi ohtlikkuse määratlemine jäätmenimistu alusel

Põlevkivi poolkoksi võib leida Vabariigi Valitsuse 6. juuni 2002. a määrusega nr 185 (RT I 2002, 48, 307) kinnitatud jäätmenimistu jaotisest 05 'Nafta ja õli rafineerimisel ning fraktsioneerimisel, maagaasi puhastamisel ja kivisöe ning põlevkivi utmisel tekkinud jäätmed', alljaotisest 05 06 'Kivisöe ja põlevkivi utmisjäätmed' koodinumbriga 05 06 97* alt. Kuna antud jäätmeliigi koodinumber on nimistus tähistatud tärniga, siis vastavalt kehtivale õigusaktile on põlevkivi poolkoks liigitatud ohtlike jäätmete hulka.

Poolkoksi ohtlikkuse määratlemine jäätmete ohtlike omaduste alusel

Poolkoksi määramiseks ohtlike jäätmete hulka piisab kui on tõestatud vähemalt ühe jäätmeseaduse § 25 lõikes 1 loetletud ohtliku omaduse olemasolu ja toime. Poolkoksi mürgisus, kantserogeensed, mutageensed, teratogeensed omadused on praktiliselt uurimata. Poolkoksi keskkonnohtlikkust (toksilisust veelustikule) on uuritud töös "Study of the environmental hazard caused by the oil shale industry solid waste", Lee Põllumaa, Alla Maloveryan, Marina Trapido, Helgi Sillak, Anne Kahru; ATLA 29, 259-267, May/June 2001 [25] ning ka käesolevas töös ning tulemused näitavad, et poolkoks avaldab veekeskkonnas toksilist toimet (H14), mille alusel tuleb poolkoks liigitada ohtlike jäätmete hulka. Soovitav on läbi viia vahetud katsed ka poolkoksi muude ohtlike omaduste, eeskätt kantserogeensuse, teratogeensuse ja mutageensuse määramiseks, kuna need ohtlikud omadused esinevad enamikul muude tahkete ja vedelate kütuseliikide (nt kivisüsi, nafta) pürolüüsijääkidel.

Poolkoksi ohtlikkuse määratlemine jäätmete koostise alusel

Kirjanduse ja tehtud analüüside alusel poolkoksi mineraalosa ja selle komponentide omadused ei tohiks üldjuhul tingida jäätmete määratlemist ohtlikena. Põhjalikumalt tuleks uurida sulfiidide sisaldust poolkoksis ja nende võimalikke keemilisi muundumisi prügilates. Kiviõli tehase proovides ületas sulfiidide sisaldus värskes poolkoksis 1 %. Samas on kemikaaliseaduse alusel sulfiididest tekkida võiv vesiniksulfiid klassifitseeritud väga mürgiseks aineks, mille kontsentratsiooni piirväärtuse 0,1 % ületamisel valmistises tuleb kogu valmistis (antud juhul jäätmed) tunnistada ohtlikuks.

Poolkoksi orgaanilist osa on uuritud käesolevas töös ning tulemused on esitatud punktis 5.4.

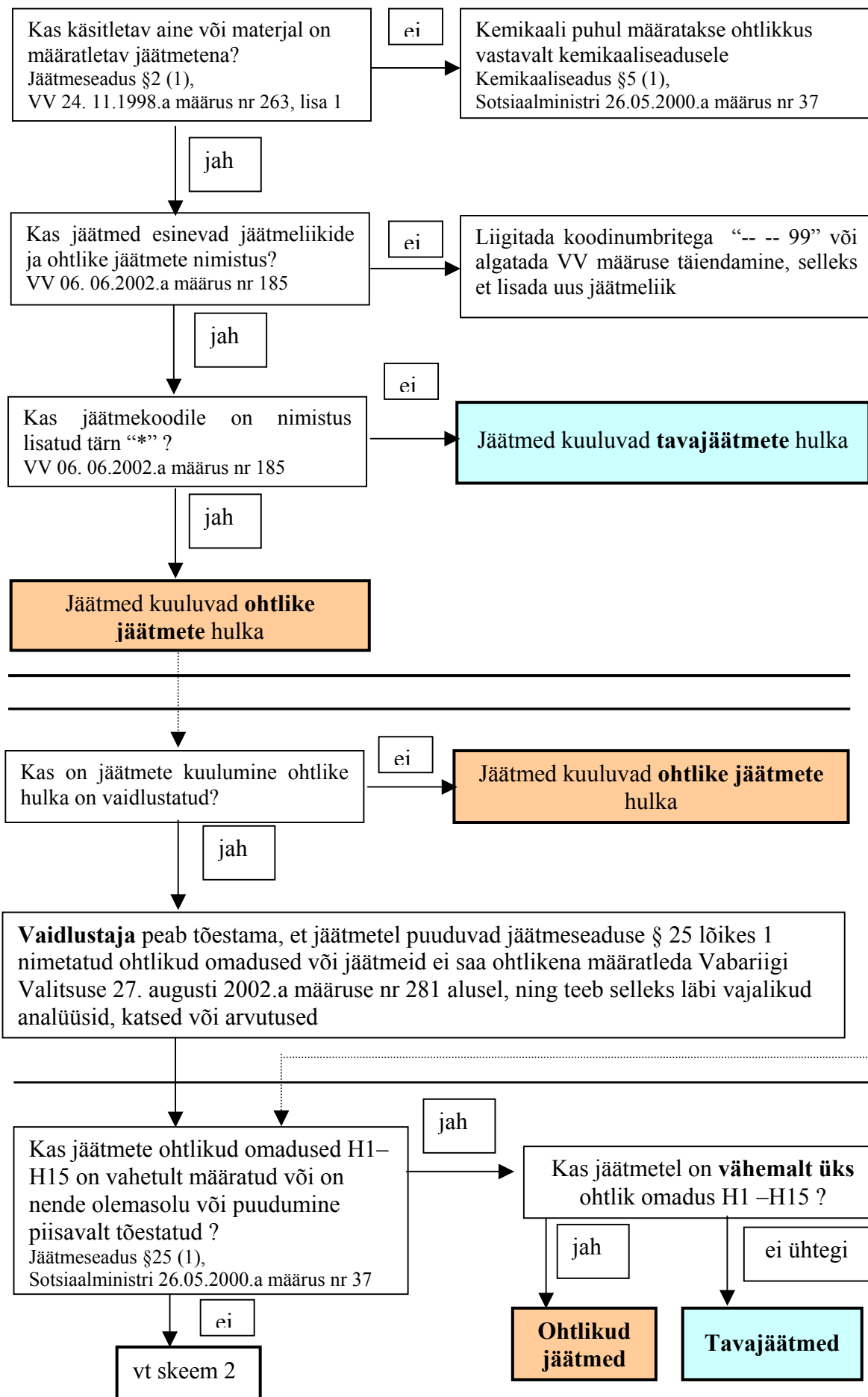
Kirjandusandmete ja seni tehtud analüüside alusel kindlakstehtud üksikute individuaalsete ohtlike ainete sisaldus ei ületa Vabariigi Valitsuse 27. augusti 2002. a määruse nr 281 "Ohtlike jäätmete määratlemise ja liigitamise kord" (RT I 2002, 75, 449) § 4 lõikes 1 toodud piirväärtusi.

Samas sisaldab poolkoks käesoleva töö põhjal 0,6 – 2,1 % ulatuses polükondenseerunud bitumoidseid, sh polüaromaatseid ühendeid, mille potentsiaalne ohtlikkus on määramata ja teadmata, ained klassifitseerimata kemikaaliseaduse ja selle alamaktide alusel. Nende

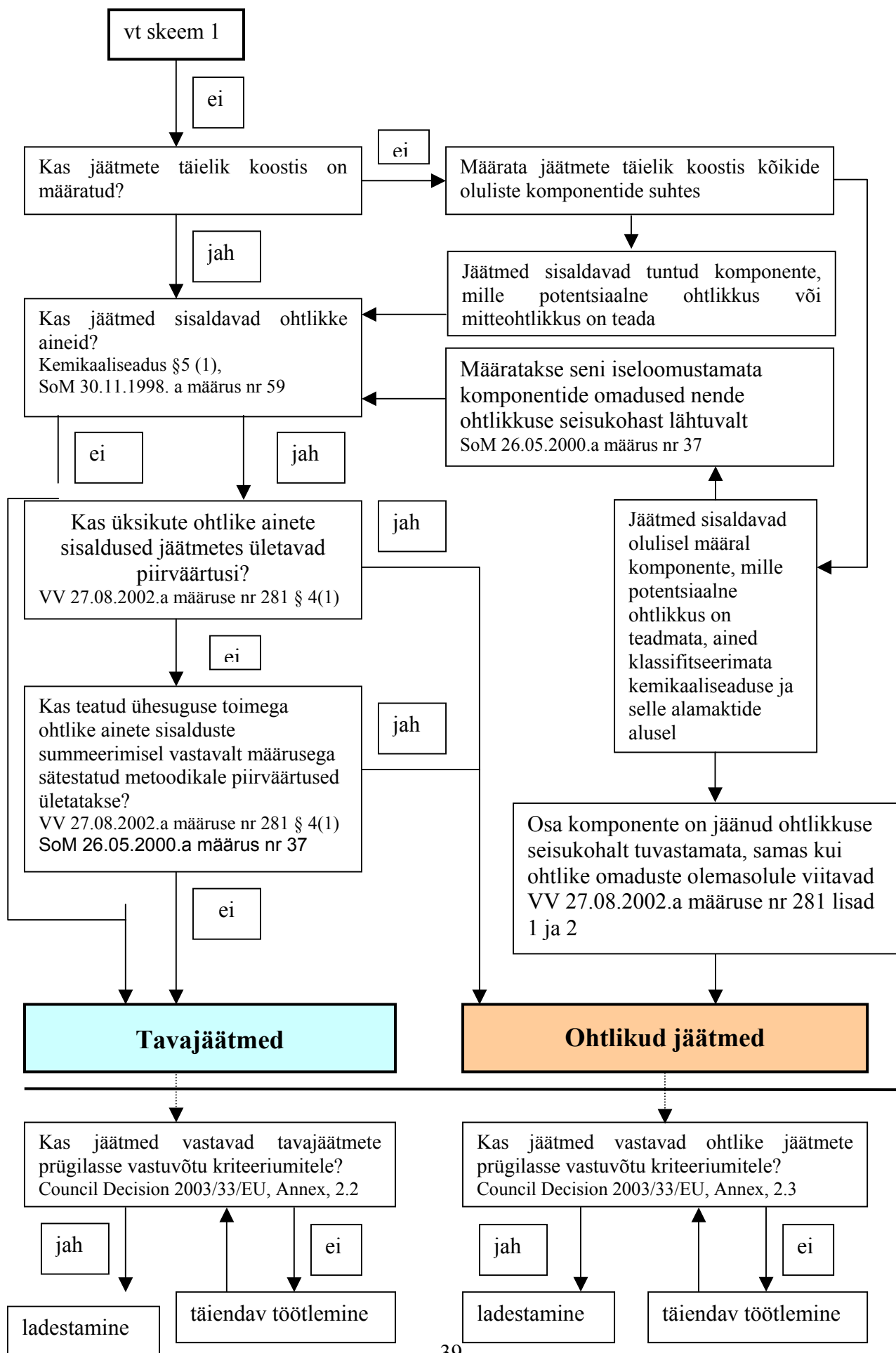
ohtlikele omadustele viitavad VV 27.08.2002.a määruse nr 281 lisad 1 (p.1.11) ja 2 (C43; C51) ja analoogsete nafta ja kivisöe töötlemisjääkide ohtlikkus vastavalt Sotsiaalministri 30. novembri 1998. a määrusele nr 59 "Ohtlike ainete loetelu kinnitamine", (RTL 1999, 39, 508, 2002, 35, 485). Nt 1. või 2. klassi kantserogeense või mutageense aine puhul on selle aine kontsentratsiooni piirväärtus jäätmetes, millest alates loetakse jäätmed ohtlikeks 0,1 massi%. Ainena võib kemikaaliseaduse alusel vaadelda kogu bitumoidset fraktsiooni, mille sisaldus poolkoxis tingituna tehnoloogiast ületab vältimatult seda piirväärtust. Konkreetse töestusmaterjali puudumisel bitumoidide mitteohtlikkuse kohta ning arvesse võttes eeltoodut tuleb poolkoxi ka tema koostise alusel käsitleda kuuluvana ohtlike jäätmete hulka. Vastupidist on tingimata vaja otsesete katsetega tõestada.

Poolkoxi ohtlikkuse määratlemisel kasutati alltoodud skeemi, mille juures on kokku võetud nii jäätme- kui ka kemikaalialaste õigusaktide seisukohad ja nõuded.

Jäätmete ohtlikkuse määratlemine (skeem 1)



Jäätmete ohtlikkuse määratlemine, järg (skeem 2)



6 KOKKUVÕTE

Vastavalt käesoleval ajal kehtivatele õigusaktile on põlevkivi poolkoks liigitatud ohtlike jäätmete hulka (Jäätmeseaduse § 2 lõike 5 punktide 2 ja 3 alusel koostatud Vabariigi Valitsuse 6. juuni 2002. a määrus nr 185 (RT I 2002, 48, 307) “Jäätmeliikide ja ohtlike jäätmete nimistu”). Seejuures on jäätmete puhul nende ohtlikuks tunnistamisel määravaks reaalne oht keskkonnale, inimese tervisele või varale. Kuna poolkoksi ohtlikkust pole siiani piisavate põhjendustega jäätmetekitajate poolt ametlikus korras vaidlustatud, siis ei ole praegu alust kehtiva jäätmenimistu muutmiseks.

Käesoleva töö analüüsides määrati poolkoksis mitmeid keskkonnale ohtlikke orgaanilisi utmisjääke, sealhulgas nii tuntud omadustega individuaalseid ühendeid (fenoole, naftaleeni, benso(a)pireeni ja muid ohtlikke polüaromaatseid süsivesinikke e. PAH-e), kui ka pikema süsinikahelaga tõrvasarnaseid bitumoidide. Kuigi üksikute kindlakstehtud individuaalsete ohtlike ainete sisaldus ei ületa Vabariigi Valitsuse 27. augusti 2002. a määruse nr 281 “Ohtlike jäätmete määratlemise ja liigitamise kord” (RT I 2002, 75, 449) § 4 lõikes 1 toodud piirväärtusi, on alust arvata, et bitumoidide fraktsiooni (0,6 – 2,1 massi%) ohtlikud omadused võivad koosmõjus tingida jäätmeliigi ohtlikkuse. Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituudi ning TPÜ Ökoloogia Instituudi poolt läbi viidud poolkoksi keskkonnatoksikoloogiliste uuringutega on tõestatud värske poolkoksi akuutne toksilisus vesikeskkonnas, mis on üheks konkreetseks põhjuseks poolkoksi ohtlike jäätmete hulka liigitamisel. Samas peab märkima, et 10 aasta vanune poolkoks tehtud katsetes toksilist toimet vesikeskkonnas enam ei avaldanud.

Poolkoksis sisalduva jääkõli hulk kõigub märgatavates piirides vahemikus 0,6 – 5%, mis viitab põlevkivi töötlusprotsessi ebaühtlusele gaasigeneraatoris (jääkõli all mõistetakse poolkoksist Fischeri meetodil eraldatavat õli). Seejuures tuleb märkida, et selle näitarvu tase Kiviõli Keemiatööstuse OÜ tehase poolkoksi puhul on rohkem kui kolm korda madalam AS Viru Keemia Gruppi tehase omast. Seega on värske tekkiva poolkoksi kvaliteet, ohtlike orgaaniliste ainete sisaldus ja sellest tingitud keskkonnaohtlikkus väga muutlik.

Antud töös määrati poolkoksi üldorgaanilise süsiniku (TOC) sisalduseks 12-14%, mis kõrgendab jäätmete põlemise ohtu jäätmehoidlates, mida saab siiski vastavate ladestamistehnoloogiatega viia minimaalseks. Samas peab märkima, et on olemas vastuolu EL prügiladirektiivi 1999/31/EÜ alusel antud EL Komisjoni otsusega 2003/33/EÜ jäätmete prügilakõlblikkuse kohta, mille kohaselt võivad prügilatesse ladestatavad ohtlikud jäätmed sisaldada maksimaalselt vaid 6% orgaanilist süsinikku (TOC). Juhul kui ladestava jäätme TOC on üle 6%, siis peab jäätme leotisvee pH väärtus olema alla 9. Antud töös tehtud analüüsides järgi saadi värske poolkoksi puhul aga pH väärtuseks ca 12 ja 10 aasta vanuse poolkoksi puhul 10.

Erineva vanusega poolkoksiladestute uuringud näitasid, et hüdroksü-ühendite (fenoolid jt) vähenemine poolkoksi prügilates toimub suhteliselt kiiresti säilitamise esimestel aastatel. Erineva säilitusajaga poolkoksi proovide mineraalosa uurimine viitas võimalusele pikaajalisele soolade eraldumiseks keskkonda. Teatud ohtu võivad sealjuures kujutada veeslahustuvad sulfiidid.

Oluline on rõhutada, et suur osa poolkoksi ladestamisel seni tekkinud keskkonnakahjust on põhjustatud mitte niivõrd poolkoksi enda omadustest kui võrd mitmesuguste muude jäätmete (fuussid, gudroonid) ning tootmises tekkinud õli ja fenoolidega saastatud vee ladestamisest või käitlemisest koos poolkoksiga.

Poolkoksi ladestamine olemasolevatesse prügilatesse tuleb lõpetada vastavalt kokkuleppele Euroopa Liiduga 2009.a. Imselt tuleb nimetatud prügilad sulgeda selliselt, et ladestusala pindmine kiht muutuks ohutuks ja sellest ei lähtuks täiendavat põhja- ja pinnavee ning õhu reostust.

Olemasolevate tööstusprügilate sulgemise ajaks peab olema valmis ehitatud uus prügila poolkoksi jäätmete ladestamiseks. Lähtudes käesolevaks ajaks tehtud uuringutest ja kogutud infost poolkoksi ohtlikkuse kohta, tuleb eeldatavasti välja ehitada ohtlike jäätmete ladestamiseks mõeldud prügila. Poolkoksi konkreetsete ladestustingimuste määramiseks ja selle keskkonnamõju hindamiseks on vaja pidevalt jätkata tekkiva poolkoksi ja selle komponentide ohtlikkuse määramist.

Järeldused:

1. Vastavalt käesoleval ajal kehtivatele õigusaktidele on põlevkivi poolkoks liigitatud ohtlike jäätmete hulka;
2. Poolkoksi ohtlikkust sellisel kujul, nagu ta käesoleval ajal põlevkivitööstuses tekib, kinnitavad ka Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituudi ja TPÜ Ökoloogia Instituudi poolt läbi viidud toksikoloogilised uuringud, mis tõestasid värske poolkoksi akuutse toksilisuse veekeskkonnas (H14);
3. Antud töös määrati poolkoksi üldorgaanilise süsiniku (TOC) sisalduseks 12-14%, mis kõrgendab jäätmete põlemise ohtu jäätmeoidlates, mida saab siiski vastavate ladestamistehnoloogiatega viia minimaalseks. Samas peab märkima, et on olemas vastuolu EL prügiladirektiivi 1999/31/EÜ alusel antud EL Komisjoni otsusega 2003/33/EÜ jäätmete prügilakõlblikkuse kohta, mille kohaselt võivad prügilatesse ladestatavad ohtlikud jäätmed sisaldada maksimaalselt vaid 6% orgaanilist süsinikku (TOC). Juhul kui ladestava jäätme TOC on üle 6%, siis peab jäätme leotisvee pH väärtus olema alla 9. Antud töös tehtud analüüside järgi saadi värske poolkoksi puhul aga pH väärtuseks ca 12 ja 10 aasta vanuse poolkoksi puhul 10;
4. Tehnoloogiline režiim põlevkivitehastes ei ole stabiilne, mis võib tingida orgaaniliste saasteainete kõrgendatud sisalduse poolkoksis.

Soovitused:

1. Põlevkivi ümbertöötlemise tehastes tuleks tarvitusele võtta meetmed kasutusel oleva tehnoloogilise režiimi stabiliseerimiseks;
2. Tekkivate jäätmete ohtlikkust saab hinnata järgmiste indikaator näitajatega:
 - TOC - üldorgaaniline süsinik;
 - DOC - veeslahustuv orgaaniline süsinik;
 - TDS – veeslahustuvate tahkete ainete üldkogus;
 - ühe- ja kahealuselised fenoolid;
 - summaarne PAH sisaldus;
 - poolkoksi vesileotise pH;
 - kergesti lenduvate ainete (VOC) fraktsioon <math><150^{\circ}\text{C}</math>.
3. Peale tehnoloogiliste täiustuste rakendamist tuleks jäätmetekitajatel teostada tekkivate jäätmete ohtlikkuse hinnang;
4. Olemasolevate tööstusprügilate sulgemise ajaks (eeldatavasti 2009.a.) peaks olema valmis ehitatud uus prügila poolkoksi jäätmete ladestamiseks;
5. Põlevkiviõli tootmist ja selle käigus tekkivaid jäätmeid tuleks vaadelda tervikuna:
 - maavara säästev kasutamine;
 - õhu reostamine;
 - vee reostamine;
 - jäätmete ladestamisest tingitud probleemid;
6. Olukorrast tervikliku ülevaate saamiseks tuleks teha põlevkivi ümbertöötlemise tehastes keskkonnajuhtimissüsteemi audit, koostada IPPC loa eelnõu ja rakendada põlevkiviõli tootmises keskkonnajuhtimise süsteem.

7 KASUTATUD KIRJANDUS

1. Aruanne vaatlusvõrgu organiseerimisest Kohtla-Järve elektriijaama tuhavälja piirkonnas ja vaatluste tulemuste aruanne 01.08.1992 – 31.07.1993 perioodi kohta. RAS Viru Geoloogia. Kohtla-Järve, 1993.
2. Environmental Assessment of Velsicol Estonia Ltd. Environmental information Survey. Maves. Tallinn, 1995.
3. Environmental Assessment Kohtla-Järve Plant Velsicol Eesti AS. Memphis Environmental Center Inc., AS Maves (välitööd). Memphis, 1996.
4. Reostunud muldade seire 1996. AS Maves. Tallinn, 1997.
5. RAS Kiviter tuhamägede nõrgvee puhastamine tiikides, projekti autor Vesi Hydro Oy 05.07.1996. Keskkonnamõjude hindamise aruanne. AS Maves. Tallinn 30.09.1996.
6. RAS “KIVITER” keskkonnaaudit. OÜ Georemest, AS Maves. Tallinn juuli, 1997.
7. AS Kivi Nafta territooriumi keskkonnauditi I Faas. AS Maves. Tallinn oktoober, 1999.
8. AS IVO Energia omandatava maaala reostusuuringud Kohtla-Järvel. AS Maves. Tallinn mai, 1999.
9. Mikroorganismide kasutamine biosensoritena ökotoksikoloogilise riski hindamisel ja ennustamisel. Anne Karhu, KBFI. Tallinn 1999.
10. Kohtla-Järve regionaalsete reoveepuhastusseadmete arenduskava. PIC Eesti AS. Tallinn 12.07.1999.
11. Orgaaniliste ühendite seire Kirde-Eesti tööstuspiirkonna põhjavees. AS Maves 1996-99.
12. Viru Keemia Grupp. Keskkonnategevuskava. AS MAVES ja AS VIRU KEEMIA GRUPP. 11. 1999.
13. PCB, metals and benthic fauna in some rivers draining oil-shale mining areas in the lake Peipsi catchment. Lennart Olsson; Ülo Sults. County Administration of Västra Götaland, Vänesburg, 1999.
14. Eesti prügimägede sulgemine ja järelehooldus. Eesti tööstus- ja energiatootmisjätmete kasutamine prügimägede kaitsekonstruktsioonides. 1999. Viatek, Maves, 1999.
15. Reduction of Pollution in Oil Shale Mining Areas, REDOS II. PHARE ES9623/0201. COWI, AS Maves 1999.
16. Poolkoksi ladestuspaikade keskkonnahinnang ja edasine tegevuskava. I etapi aruanne. AS Maves, mai 2000
17. Viru Õlitööstus AS ohtlike jäätmete käitluslitsentsi taotluses esitatud jäätmekäitluse keskkonnaekspertiisi akt. AS Maves, august 2000.
18. Ispolsovanie zolootvala dlja otvala fosfokipsa. Tallinna Polütehniline Instituut. Töö nr PX-421 (vastutav täitja H. Mölder) 1975.
19. Ohtlike ainete heidete inventuur Lääne- ja Ida-Virumaal. Keskkonnauuringute Keskus ja AS Maves. Tallinn, 2001.

20. Keskkonnaekspertiis Kurtna piirkonna tootmisalade mõju järvestiku seisundile. AS Ideon & KO. Tallinn, 1996.
21. Kohtla-Järve Sewage Treatment System. Wastewater Generation Data. DANCEE. Ramboll. 01.1999 – 04.2000.
22. Ennetavad meetmed – poolkoksi ladestusalade keskkonnahinnang ja edasine tegevuskava. AS Maves'i aruanne. Tallinn, 2001
23. Состав эмитируемых в окружающую среду загрязнений из сланцевого генераторного полукокса. Проблемы создания мощных генераторов для полукоксования горючих сланцев. М. ЦНИИТЭнефтехим
24. СЭВ. Методы химического анализа вод/ Т.1, с.915
25. "Study of the environmental hazard caused by the oil shale industry solid waste", Lee Põllumaa, Alla Maloveryan, Marina Trapido, Helgi Sillak, Anne Kahru; ATLA 29, 259-267, May/June 2001

8 LISAD

8.1 Väljavõte Euroopa Liidu Keskkonnadirektoraadi töödokumendist Euroopa jäätmeloendisse muudatuste tegemise kohta. Ehitus- ja lammutuspraht

EUROPEAN COMMISSION

DIRECTORATE-GENERAL

ENVIRONMENT

Directorate E - Industry and environment ENV.E.3 - Waste management

Brussels, 22 May 2000

DGENV-E.3/KW/mos D(O)

WORKING DOCUMENT FOR THE REVISION OF THE WASTE LIST CONSTRUCTION AND DEMOLITION WASTE (17)

3. TERMINOLOGY ASPHALT, BITUMEN AND TAR

The use of the terminology asphalt, bitumen and tar in English is a cause of some misunderstanding. This give raise to differences in translation in the different language versions. A striking difference is currently reflected in the French version. The English version uses 'asphalt, tar and tarred products' for 17 03 where this is translated in the French version as asphalte, goudron, bitume et produits goudronnes.

The problem starts with the confusing terminology in the English language in particular as regards the use of the terms 'asphalt' and 'bitumen'. Part of this confusion comes from the fact that what is called 'bitumen' in UK English is called 'asphalt' in US English, whereas the European term 'asphalt' is referred to in the US as 'asphalt cement'. Moreover, there are differences between the terminology used in the chemical literature and the literature of civil engineering. This paper seeks to clarify the terminology for the use in the waste list.

Since this terminology is mainly used in the waste list for construction and demolition waste it is suggested to take the definitions from the civil engineering literature as a reference in case of contradiction with the chemical terms. It is also suggested to take the European terminology as a reference.

Therefore it is suggested to define:

Asphalt as: 'bituminous mixtures based on natural and eventually artificial aggregate and bitumen or natural asphalt as a binder' (definition from the PRODCOM manual, used for product statistics in Europe).

Bitumen as: 'hydrocarbon mixture from petroleum refining'

Tar as: 'hydrocarbon mixture from pyrolytic treatment of coal'.

This implies that the road-construction material asphalt is made from aggregates mixed with a bituminous binder. In principle, the term 'asphalt' could be used in this way in the list.

For the French version of the list it seems that the terms 'enrobe' or 'melanges bitu-mineux' would be better than 'asphalte'. In this context it seems that 'enrobe' would be more in line with the English term 'asphalt' but 'melanges bitumineux' would be clearer. For reasons of clarity it is therefore suggested to use 'melanges bitumineux' in the French version. Using 'melanges bitumineux' for the French version and 'asphalt' for the English version would be confusing. Therefore it is suggested to modify the English version as well and to use 'bituminous mixtures' instead of 'asphalt'. This also goes in the same direction as the solution chosen in OECD for the entry GG 160 in the green list. The other language version would need to be modified accordingly.

In most cases bitumen is used as a binder for road construction material. However, in some parts of Europe tar was occasionally used as binder. Therefore the two entries 17 03 01 bituminous mixtures containing tar and 17 03 02 bituminous mixtures not containing tar are necessary. 17 03 01 is hazardous due to the presence of tar.

The English version of 17 03 would read:

| | |
|-----------|--|
| 17 03 | bituminous mixtures, tar and tarred products |
| 17 03 01* | bituminous mixtures containing tar |
| 17 03 02 | bituminous mixtures not containing tar |
| 170303* | tar and tarred products |

The French version could be modified to:

| | |
|-----------|---|
| 17 03 | melanges bitumineux, goudron et produits goudronnes |
| 17 03 01* | melanges bitumineux contenant du goudron |
| 17 03 02 | melanges bitumineux sans goudron |
| 1703 03* | goudron et produits goudronnes |

8.2 OÜ EcoLabor poolt teostatud põlevkivi poolkoksi analüüsid koos meetoditega

OÜ EcoLabor saadeti TTÜ Põlevkiviinstituudi poolt analüüsiks kolm poolkoksi proovi.

Tabel 1. OÜ EcoLabor poolt analüüsitud proovid

| Proovi nr | Kood | Proovivõtu aeg | Päritolu |
|-----------|------|----------------|--|
| 1 | V0 | 20.12.2002 | Värske poolkoks, Viru Keemia Grupp (VKG) |
| 2 | V10a | 23.12.2002 | 10. a. vanune poolkoks, VKG |
| 3 | K0a | 02.01.2003 | Värske poolkoks, Kiviõli Keemiatööstuse OÜ |

Kõigis proovides määrati kuivaine sisaldus, põletusjääk 500°C juures ja tehti leotistest vastavalt DIN 38 414SH (kasutatud meetodikate kirjeldus aruande lõpus). Leostusveest määrati ekstraktsioonil CCl₄-ga infrapunaspetskoopia abil naftaproduktide sisaldus, pH ja lenduvate fenoolide sisaldus (fenooliindeks).

Tabel 2. Poolkoksi proovide analüüsi tulemused

| | Proov 1 | Proov 2 | Proov 3 |
|--|---------|---------|---------|
| Kuivaine, % | 99,0 | 94,4 | 98,5 |
| Kuivaine jääk pärast kuumutamist 500°C juures, % | 87,5 | 86,3 | 88,2 |
| Leotise pH | 11,8 | 10,0 | 12,05 |
| Leotise kuivjääk (TDS),mg/kg | 7000 | 4000 | 15000 |
| Naftaproduktide sisaldus leotises, µg/l | 250 | 150 | 300 |
| Fenoole leotises, µg/l | 2200 | 800 | 400 |

Tabel 2 nähtub, et leostisvette sattuvate naftaproduktide kogus on vastav ohtlike ainete piirnormidele pinnases ja põhjavees (Keskkonnaministri 16.06.1999.a.määrus nr.58.). Lenduvate fenoolide sisaldus leotises on märksa normist kõrgem ja ka kümme aastat vanas poolkoksis suurem kui Kiviõli poolkoksis.

Proovidele 1 ja 2 teostati ekstraktsioon tetrakloorsüsinikuga Soxhleti aparatuuris, ekstraktis määrati CCl₄-s lahustuvate ainete summa, naftaproduktid ja PAH ühendid (analüüsid tehti Eesti Keskkonnauuringute Keskuses).

Tabel 3. Poolkoksis sisalduvad PAH-d

| Ühend | Proov 1, mg/kg | Proov 2, mg/kg |
|---|----------------|----------------|
| Summaarne CCl ₄ -s lahustuv orgaaniline aine | 8240 | 4700 |
| sh naftaproduktid | 1760 | 3600 |
| Naftaleen | 0,61 | 0,42 |
| Atsenaftüleen | 0,06 | 0,06 |
| Atsenaften | 0,18 | 0,14 |

| | | |
|------------------------------|------|------|
| Fluoreen | 0,18 | 0,05 |
| Fenanteen | 0,73 | 0,80 |
| Antratseen | 0,57 | 0,24 |
| Fluorantreen | 0,48 | 0,60 |
| Püreen | 1,19 | 1,58 |
| Benso(a)antratseen + ksüleen | 1,33 | 1,49 |
| Benso(b,k)fluorantreen | 0,50 | 0,91 |
| Benso(a)püreen | 1,20 | 1,20 |
| Benso(g,h,i)perüleen | 0,78 | 1,32 |
| Indeno(1,2,3-cd)püreen | 0,36 | 0,54 |
| Kokku PAH | 8,17 | 9,35 |

Tabel 3 nähtub, et PAH ühendid on ajaliselt väga püsivad ja nende kogus ligilähedaselt võrdne.

| Komponent | | Sisaldus, % | |
|--|----------------------------------|---|--------|
| P O O L K O K S | Anorgaaniline aine (mineraalosa) | 87,5 | |
| | Orgaaniline osa | Lagunemata või osaliselt lagunenud kerogeen + vaba süsinik | 11,5 |
| | | Bitumoidid (polü- või oligomeersed süsivesinikud) | 0,8 |
| | | Utmisel tekkinud põlevkiviõli jäägid (madalmolekulaarsed süsivesinikud, fenoolid) | 0,2 |
| | | Muud saasteained, sh kantserogeenid (PAH, klooriühendid) | 0,0008 |
| Vesi (niiskus) | | - | |

¹ Proposal for a Council Decision establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills pursuant to Article 16 and Annex II of Directive 1999/31/EC on the landfill of waste, Brussels, 20.9.2002. COM(2002) 512 final

Poolkoksi koostis EcoLaboris saadud analüüside põhjal

Värske poolkoksi proov (V0-20.12.02.), kuivaine sisaldus 99,0 %

Kuivatatud
poolkoks

Mineraalne osa 87,5%

Orgaaniline osa 12,5%

Põletuskadu 500°C

Mittelahustuv orgaaniline osa 11,7 %
Kerogeen, vaba süsinik

Lahustuv orgaaniline osa 0,8 %
(Soxhleti ap., CCl₄)

PAH 0,0008%
(gaaskrom.)

Naftaproduktid 0,18%
(inrapunane spektr.)

Fenoolid 0,0062%
(fenooli indeks)

Küllastamata
süsivesinikud 0,613%

Küllastunud süsivesinikud



Akt 2003-00852-Tahke aine, poolkoksiekstrakt

Tellija: EcoLabor OÜ

Proovivõtukohta valdaja: -

Proovivõtukoht: -

Proov nr.: 3

Proovivõtja:

Juuresolija: -

Proovivõtuaeg: -

Laborisse tulek: 26.02.2003

Analüüsi algus: 26.02.2003

Analüüsi lõpp: 26.02.2003


| Analüüs | Tulemus | Ühik | Meetodi kood | |
|--------------------------------------|---------|------|--------------|---|
| Naftaleen | 1,65 | µg | NAPH_CHMS | * |
| Atsenaftüleen | 0,16 | µg | ACNY_CHMS | * |
| Atsenaften | 0,47 | µg | ACNE_CHMS | * |
| Fluoreen | 0,49 | µg | FL_CHMS | * |
| Fenantreen | 1,98 | µg | PHE_CHMS | * |
| Antratseen | 1,55 | µg | ANT_CHMS | * |
| Fluoranteen | 1,28 | µg | FLA_CHMS | * |
| Püreen | 3,22 | µg | PY_CHMS | * |
| Benso(a)antratseen } Krüseen } | 3,58 | µg | BANT_CHMS | * |
| | <0,01 | µg | CR_CHMS | * |
| Benso(b,k)fluoranteen | 1,33 | µg | BFLA_CHMS | * |
| Benso(a)püreen | 3,23 | µg | BPY_CHMS | * |
| Benso(g,h,i)perüleen | 0,97 | µg | BPER_CHMS | * |
| Indeno(1,2,3-cd)püreen | 2,10 | µg | INPY_CHMS | * |
| Polütsükl. arom. süsivesinikud (PAH) | 22,02 | µg | PAH_CHMS | * |

* - akrediteeritud meetod

Kommentaariid

PAH sisaldus on arvatatud analüüsiks toodud 13,8 ml ekstraktis.

Asedirektor  / Mardo Liitmaa /

Grupijuht  / Kai Kuningas /

8.2.1 Leotistesti metoodika jäätmete prügilakõlbulikkuse hindamiseks

Käesoleva metoodika koostamise aluseks on järgmised materjalid:

DIN 38414-SH "Eluaterstellung zur Bestimmung der Parameter", ausgabe Okt. 1984;

1. KASUTUSALA

Prügilasse ladustatavad jäätmed on avatud looduslike sademete toimele. Toimub pidev lahustuvate komponentide leostumine, viimased on ümbritseva keskkonna reostumise allikaks.

Käesolevat metoodikat kasutatakse leostumistesti abil jäätmete ohtlikkuse hindamiseks. Metoodika võimaldab määrata lahustuvate ohtlike ingredientide sisaldust jäätmetes.

2. PÕHIMÕTE

Leostuvate saasteainete sisalduse määramiseks võetakse 100 g jäätmeproovis sisalduvat kuivainet, mida käsitletakse 1 l veega. Eesmärgiks on kõigi lahustuvate komponentide väljalahustumine proovist. Saadud lahuse kontsentratsiooni alusel arvutatakse leostuvate saastekomponentide sisaldus jäätmetes.

3. SEADMED, VAHENDID JA REAKTIIVID

Laboratoorsed kaalud täpsusega ± 1 mg.

Kasutatavad klaasnõud:

Laia kaelaga 1,5 l segamispõõ,

500 ml mõõtesilinder,

1 l proovipudelid, klaaspulk, lehter.

Filterpaber lahuste filtreerimiseks.

Loksuti lahuste segamiseks.

Konduktomeeter või pH-meeter

Kasutatakse ainult destilleeritud vett.

4. PROOVIDE KÄITLUS

Proovid säilitatakse hermeetiliselt + 4° C juures, et nende niiskussisaldus ei muutuks.

Enne osaproovide võtmist proovimaterjal segatakse hoolikalt. Kui proovis esineb osakesi mõõtmetega üle 10 mm, siis tuleb need peenestada ja segada tagasi proovimassi hulka. Peenendatud proovimassist võetakse osaproov, millest määratakse jäätmeproovi niiskusesisaldus.

Järgnevalt kaalutakse välja osaproovid leostuse määramiseks, arvestades niiskusesisaldust.

Leostuvate ohtlike saastekomponentide sisalduse määramiseks võetakse 1 proov kuivaine sisaldusega 100 g.

Kaalutav proovikogus arvutatakse järgmise valemi abil

$$M_p = M_{kp} * 100 / (100 - W_e),$$

kus M_p - kaalutav proovikogus, g;
 M_{kp} - kuivaine sisaldus proovis, g;
 W_e - niiskusesisaldus, %.

5. ANALÜÜSI KÄIK

Jäätmeproovi niiskussisalduse määramine toimub vastavalt EcoLabori meetodikale nr.7.

5.2 Leostuvate saastekomponentide sisalduse määramine

1,5 l kolbi või 1 l proovipudelisse kaalutakse jäätmeproov kuivaine sisaldusega 100g, lisatakse 1000 ml destilleeritud vett. Segu segatakse hoolikalt ja asetatakse loksutile, kus loksutatakse 24 tundi toatemperatuuril. Perioodilise juhtivuse mõõtmisega on võimalik määrata ionogeensete ühendite lahustuvuse täielikkust. Seejärel segu filtreeritakse. Sadet ei pesta. Filtraadist määratakse leostunud saastekomponentide sisaldus vastavate analüüsidega.

6. ANALÜÜSIANDMETE TÖÖTLEMINE JA TULEMUSTE ESITAMINE

Määratava komponendi kontsentratsioon mg/kg proovis leitakse järgmiselt:

$$C_p = C_k \cdot V_f / G_p, \text{ kus}$$

C_p - komponendi kontsentratsioon proovis, mg/kg,

C_k - komponendi kontsentratsioon filtraadis, mg/l,

V_f - Filtraadi maht, l,

G_p - Proovi kaalutis, kg.

Ümberarvutus ühe kilogrammi jäätmete kuivaine kohta:

$$C = C_p \cdot 100 / W,$$

kus C - komponendi kontsentratsioon jäätmete kuivaines

C_p - komponendi kontsentratsioon niiskes proovis, mg/kg,

W - jäätmete kuivaine %.

8.2.2 Tuhasisalduse määramine jäätmetes

1. Kasutusala.

Käesolev metoodika käsitleb jäätmete tuhasuse määramise meetodit.

Metoodika järgi määratakse tuhasust jäätmeproovidel, mis on võetud ja valmendatud analüüsideks kooskõlas kehtiva tehnilise normdokumendiga.

Märkus. Tuhastamine sõltub anorgaaniliste ühendite hulgast proovis ja tuhastamise tingimustest. Seepärast on vajalik tuhasuse määramise võrreldavuse säilitamiseks tuhastamise tingimusi rangelt täita.

Metoodika põhiolemus seisneb jäätmeproovi tuhastamises muhvelahjus ning tuha jäätmete kuumutamises tiiglitel temp. 500 ± 10 °C kuni jääva massini. Metoodika tugineb ISO 1171-1981 (E).

2. Vahendid.

Kaalud täpsusastmega vähemalt $\pm 0,0001$ g.

Muhvelahi (elektriline) koos temperatuuri kontrolli ja reguleerimise seadmetega, mis võimaldavad ± 15 °C täpsusega saada ahjus ühtlast temperatuuritsooni käesolevas metoodikas nõutud nivoodel ja seda mõõta ning kindlustada nenda nivoo saavutamise kindlate ajavahemike jooksul.

Kvartsist või portselanist madalad tiiglid (sügavusega 10 kuni 15 mm) või portselanist laevukesed selliste mõõtmisega, et proovi kaalutise koormus nõu põhjale ei ületaks $0,15 \text{ g/cm}^2$.

Eksikaator kuivatusagendiga (kaltsiumkloriid) tiiglite ja laevukeste hoidmiseks.

Eksikaator ilma kuivatusagendita kuuma tuhaga tiiglite (laevukeste) jahutamiseks ja transportimiseks.

Tiiglitangid.

Kõver või sirge vähemalt 8 mm haardelaiusega korrosioonikindlast materjalist pahtel kaalutise võtmiseks proovist.

3. Proov ja kaalutis

Proovi võtmine.

Tuhastamiseks võetakse proov jäätmeproovist, millest oli eelnevalt määratud jäätmeniiskus, seega on proovi eelnevalt kuivatatud. Proovi koguses 2-5g peenestatakse näppude vahel ja pannakse portselanist tiiglisse. Tiigel on eelnevalt 105°C juures kuivatusahjus vähemalt 2h kuivatatud, eksikaatoris maha jahutatud ja siis $0,0001$ g täpsusega kaalutud tiigli tühikaal.

Enne kaalutise võtmist laotatakse proov õhukese kihina töölauale ajaks, mis on minimaalselt vajalik proovi niiskuse ligikaudseks tasakaalustamiseks labori õhu niiskusega.

Kui proovi niiskus on tasakaalus labori õhu niiskusega, võetakse tuhasuse määramiseks kaalutiseks (EVS 668) viis punktproovi kogumassiga 1-2g (üks punktproov 0,2-0,4g), mis paigutatakse ühtlase kihina eelnevalt kaalutud tühja puhtasse kuiva tiiglisse või laevukesse ja kaalutakse lugemitäpsusega $0,0001$ g. Samaaegselt võetakse ka proov analüütilise niiskuse määramiseks proovis (EVS 668).

Kvartstiigli kasutamisel tuleb see enne tuhasuse määramist kuumutada temperatuuril $815 \pm 15^\circ\text{C}$ vähemalt 15 min jooksul, seejärel tiigel jahutada ja kaaluda.

Tuhasuse määramiseks võetakse igast proovist vähemalt kaks kaalutist.

Kaalumist teostatakse ühe ja sama kaaluga, et vältida erinevate kaalude süstemaatilist viga. Kaalutakse analüütilistel kaaludel, mille täpsus on vähemalt 0,0001g.

4. Kuivatus

Tiigel koos õhukuiva jäätmeprooviga kuivatatakse 105°C juures 5h kuivatuskapis. Jahutatakse eksikaatoris ja kaalutakse täpsusega 0,0001g.

5. Tuhastamine

Tiigel koos jäätmeprooviga pannakse toetemperatuuril muhvelahju. Suletakse uks ja aeglaselt 2h jooksul tõstetakse ahju temperatuuri 815±15°C-ni: 30 min jooksul tõstetakse ahju temperatuur 250 °C, järgmise 30 min jooksul 500°C ja edasi 60 min jooksul 815±15°C . Viimasel temperatuuril hoitakse kaalutist 1h. Pärast seda tiiglid koos tekkinud tuhaga võetakse ahjust välja, jahutatakse õhu käes 10 min õhukesel metallist lehel ja seejärel kuivatusagendita eksikaatoris toatemperatuurini ning kaalutakse täpsusega 0,0001g.

Edasi tehakse 15 min kestvaid kontrollkuumutamisi 815±15°C juures kuni massi muutus ei ületa 0.001g.

6. Tulemuste töötlus.

Arvutatakse, mitu protsenti tuhka sisaldas jäätmeproov esialgsest kuivast kogusest.

Analüütilise niiskusega proovi tuhasus arvutatakse:

$$A_t = 100\% \cdot (m_2 - m_0) / (m_1 - m_0)$$

Kuiva proovi tuhasus:

$$A_d = A_t \cdot 100 / (100 - W_a) = 100 \cdot (m_2 - m_0) / (m_1 - m_0) \cdot 100 / (100 - W_a)$$

Üldniiskusega proovi tuhasus arvutatakse:

$$A_r = A_d \cdot (100 - W_r) / 100 = A_t \cdot (100 - W_r) / (100 - W_a),$$

kus

A_t - Analüütilise niiskusega proovi tuhasus (%)

A_d - kuiva proovi tuhasus (%)

A_r - proovi tuhasus niiskuse W_r juures, millele tehakse ümberarvutus (%)

W_a - proovi analüütiline niiskus (%)

W_r - proovi üldniiskus, millele tehakse ümberarvutus (%)

m_1 - tiigli ja kuiva jäätmekogukaal enne tuhastamist

m_2 - tiigli ja kuiva jäätmekogukaal pärast tuhastamist

m_0 - tiigli tühikaal

7. Tuhasuse määramise täpsus

Üksikute määramiste tulemused arvutatakse täpsusega kaks kohta peale koma.

Kui kahe paralleelse määramise lahknevus on suurem tabelis 1 toodud väärtustest, siis tehakse kolmas määramine ja lõpptulemuseks võetakse kahe lähima lubatava lahknevuse piirides saadud

tulemuse aritmeetiline keskmine. Kui kolmanda määramise tulemus on lubatava lahknevuse piirides mõlema eelmise määramisega saadud tulemusega, siis analüüsi tulemuseks võetakse kolme määramise aritmeetiline keskmine.

Tabel 1.

| Analüütilise proovi tuhasus, % | Tulemuste maksimaalselt lubatud lahknevus massiprotsentides | |
|--------------------------------|---|---|
| | Ühes laboris (korratavus) | Erinevates laborites (reprodutseeritavus) |
| Kuni 25 | 0,3 | 0,5 |
| 25 ja enam | 0,5 | 0,7 |

8.2.3 Naftaproduktide sisalduse määramine jäätmetes. Infrapunane spektrometriiline

Käesolev meetodika langeb kokku standarditega ISO 3924:1977 ja ISO 11465:1993

1. Kasutusala

Käesolev meetodika on mõeldud mineraalõli kvantitatiivse sisalduse määramiseks pinnases infrapunase spektrometria abil (IP). Meetod sobib määramiseks, kui mineraalõli sisaldused on suuremad kui 20 mg/kg kuivaine kohta.

Märkused:

1. Meetodid ei arvesta "mineraalõlina" defineeritud (vt. p.4) ainete päritolu.
2. IP meetod on eriti tundlik "valede" tulemuste suhtes, mida võivad põhjustada polaarsed ühendid.
3. IP meetodiga ei ole kindlaks määratud mineraalõlidenä defineeritud ühendite keemistemperatuuride piirkond. Benssiini ei ole kvantitatiivselt võimalik määrata lenduvate ühendite kadude tõttu eeltöötlemise käigus.
4. Biogeense päritoluga nõrgalt polaarset ühendeid loetakse mineraalõlideks (vt. 2.1)
5. Suhteliselt suure hulga polaarsete ühendite olemasolu segab määramist. Segada võivad ka halogeensed süsivesinikud.

2. Definitsioon

Käesolevas meetodikas on kasutatud järgmisi definitsioone:

Mineraalõli: ühendid, mis on pinnasest ekstraheeritavad tetrakloorsüsiniku abil ja vastavad alltoodud tingimustele:

ei adsorbeeru magneesiumsilikaadil või alumiiniumoksiidil;

põhjustavad kiirguse neeldumuse lainepikkustel 1915 cm^{-1} ja/või 2958 cm^{-1} ja/või 3030 cm^{-1} .

Märkus 6. Üldmainitud ühendid on peamiselt mittepolaarsed ühendid, mis sisaldavad põhiliselt -CH₂- või -CH₃ rühmi.

3. Põhimõte

Niiske muld, mis on võetud prooviks, kuivatatakse keemiliselt hügrokoopse soolaga, peenestatakse ja ekstraheeritakse tetrakloorsüsinikuga. Polaarsed ühendid eraldatakse loksutamise kinnises süsteemis, mis sisaldab alumiiniumoksiidi. Seejärel võetakse IP spekter vahemikus $3125\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$

CH₂ - neeldumisriba 2925 cm^{-1}

CH₃ - neeldumisriba 2958 cm^{-1}

Aromaatsed süsivesinikud - neeldumisriba 3030 cm^{-1}

Nende neeldumisribade järgi määratakse mineraalõli sisaldus, kasutades empiirilist määratud neeldumiskoeffitsiente.

4. Kemikaalid.

Kõik kemikaalid peavad olema analüütilise puhtusastmega ja sobima antud spetsiifiliseks eesmärgiks.

4.1 Reaktiivid.

4.1.1 Tetrakloorsüsinik (CCl_4)

Lahusti sobivust selleks otstarbeks kontrollitakse infrapunaspetspektroskoopia abil, võttes spektri vahemikus $3125\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$.

Märkus 7. Tetrakloorsüsiniku nimetusena käesolevas standardis kasutatakse lühendit "lahusti".

4.1.2 Sisestandardi lähtelahus.

Lahustatakse täpselt 200 mg n-tetradekaani 1 liitris lahustis. Saadud lahust lahjendatakse 10-kordselt ja saadakse tulemuseks lahus kontsentratsiooniga 20,2 mg/l.

4.1.3 Alumiiniumoksiid (Al_2O_3)

Alumiiniumoksiid võib olla nii aluselise kui ka neutraalse aktiivsusega I, tera suurusega 63-200 m (70-230 meshi). Kuumutatakse enne kasutamist 3 tundi 450°C juures.

4.1.4 Veevaba naatriumsulfaat (Na_2SO_4)

Kuumutatud 105°C juures vähemalt 2 tundi. Hoitakse eksikaatoris.

4.1.5 n-heksadekaan

4.2 Diiselkütus (kasutatakse standardina kütusest põhjustatud saaste määramisel).

5. Aparatuur.

5.1 Üldine.

Tavalised laboratoorsed klaasnõud, mis peavad enne kasutamist olema pestud ja seejärel loputatud "lahustiga"-ga (4.1.1) ning kuivatatud.

5.1.1 Klaasist proovivõtunõud.

Tavalised klaasist laborinõud, mahuga vähemalt 0,5 liitrit, mis on varustatud polütetrafluoretüleenist (PTFE) tihendiga keeratava korgiga.

Uhmer

5.3 Loksuti.

Horisontaalse liikumisega, peab tegema kuni 200 võnget/ minutis.

5.4 Klaaskiudfiltrid.

Diameetriga 60 mm, kuumutatud 3 tundi 500°C juures.

5.5 Soxhleti ekstraktor, mahutavusega 100 ml.

5.6 Infrapunane spektrofotomeeter, Specord M 80.

Seade, mis sobib kasutamiseks neeldumisvahemikus vähemalt $3200\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$.

5.6.1.Kvartsküvetid.

IP määramisteks sobivad, suletavad, optilise teepikkusega 1,00 ja 4,00 cm (vajadusel 0,2 cm).

6. Proovi võtmine, konserveerimine ja eelkäsitlus.

Proovivõtu protseduur tuleb analüüsi teostava laboratooriumiga kindlasti eelnevalt kokku leppida.

Proove säilitada pimedas, +4° C juures mitte kauem kui 1 nädal.

Proovid kuivatada keemiliselt ja peenestada analüüsi käigus.

Proovi kaalutis ca 15 g viiakse uhmrise ja lisatakse ca 5 g veevaba naatriumsulfaati, hõõrutakse homogeense segu tekkimiseni, kui segu jääb kleepuvaks lisada naatriumsulfaati. Proov viiase kvantitatiivselt üle 100 ml koonilisse lihviga kolbi.

7. Analüüsi käik.

7.1.Tühikatse.

Enne proovi analüüsimist viia läbi tühikatse vastavalt punktidele 7.2 ja 7.3, kasutades samu reaktiive samades kogustes, jättes lisamata proovi.

7.2 Ekstraktsioon.

7.2.1 Loksutamine.

Proovi kaalutis ca 15 g viiakse uhmrise ja lisatakse ca 5 g veevaba naatriumsulfaati, hõõrutakse homogeense segu tekkimiseni, kui segu jääb kleepuvaks lisada naatriumsulfaati. Proov viia kvantitatiivselt üle 100 ml koonilisse lihviga kolbi, lisada 20,0 ml "lahustit" (4.1.1) ja kolb sulgeda. Suletud kolb asetada loksutisse (5.3) ja loksutada 30 min. Loksutamine peab toimuma nii, et "lahusti" dispergeerumine toimuks läbi kogu proovi mahu.

Peale loksutamist lasta tahkel faasil settida ja lahus filtreerida läbi klaaskiudfiltri (5.4) 100 ml koonilisse kolbi. Lisada veel 20 ml "lahustit" ja korrata eelpool kirjeldatud ekstraktsiooni. Loputada klaaskiudfilter 5 ml "lahustiga"-ga. Kõik lahused liidetakse, viiakse mõõtnõusse ja täiendatakse "lahustiga" märgini.

7.2.2 Ekstraktsioon Soxhleti aparaadiga.

Kaaluda 30 g kuivatatud ja peenendatud proovi ekstraktsioonipadrunitse ja paigutada see Soxhleti ekstraktorisse (5.5). Fikseerida proov padrunis eelnevalt töödeldud klaasvillaga, et proov ei pudeneks kolbi. Panna 250 ml kolb Soxhleti ekstraktori alla. Valida lahusti hulk selline, et oleks tagatud see, et kolvi põhi ei keeks kuivaks. Ekstraheerimine peaks kestma umbes 5 tundi. Kontsentreerida "lahusti" ekstrakti kuni mahuni 40 ml, viia kvantitatiivselt 50 ml mõõtkolbi, täiendada "lahustiga" märgini.

7.3. Puhastamine alumiiniumoksiidiga.

Ekstraktile (7.2.1 või 7.2.2) lisada "lahusti" (4.1.1) kuni kriipsuni, sulgeda kolb ja segada. Valmistada 8 g Al_2O_3 kolonn (5.6) ja viia ekstrakt kolonni, kontsentreeritud proovi korral mõõdetud osa ekstraktist. Ekstrakt lastakse läbi kolonni joosta atmosfäärirõhu juures.

Märkus 8. Võib osutada vajalikuks puhastamise kordamine. Kõigil juhtudel, kui pole välistatud mittesüsivesinike segav toime, tuleb ekstrakti kontrollida, võttes tema IP spektri (polaarsed ühendid annavad tavaliselt C=O ja O=H ribas neeldumise). Kui segavate komponentide kõrvaldamine pole võimalik, siis ei saa IP spektromeetriat kasutada mineraalõli kvantitatiivseks määramiseks (saadakse vale positiivne resultaat).

7.4 Mineraalõli koguse määramine IP spektromeetria abil .

Kalibreerimisgraafikult leitud mineraalõli sisaldus mõõtelahuses (mg/l) arvutatakse kaalutise kaudu ümber mineraalõli sisaldusele g/kg.

8. Määramistulemuste esitamine.

Määramistulemused peavad sisaldama järgmist informatsiooni:

viide antud standardile;

märkus selle kohta, kas ekstraheerimisprotsessis on kasutatud Soxhleti või loksutamist;

proovi täielikud tunnused;

analüüsitulemused;

kõik üksikasjad, mis võivad mõjutada saadud tulemusi, kuid ei ole ära toodud käesolevas standardis.

8.2.4 Polütsükliiliste aromaatsete süsivesinike (PAH) määramine vees ja pinnases. Kromatomass spektromeetriline meetod

Käesoleva meetodika aluseks on rahvusvahelised standardid EPA Method 625 ja EPA Method 8270.

1 KASUTUSALA

Antud meetodikaga saab määrata vette, heitvette ja pinnasesse sattunud polütsükliilisi aromaatsid süsivesinikke (PAH-e). Detekteeritavateks ühenditeks on valitud rahvusvahelise standardiga MISA Group 19 määratud PAH ühendid: naftaleen, atsenaftüleen, atsenafteen, fluoreen, fenantreen, antratseen, fluoranteen, püreen, krüseen, benso(a)antratseen, benso(k)fluoranteen, benso(b)fluoranteen, benso(a)püreen, indeno(1,2,3-ed)püreen, dibenso(a,h)antratseen ja benso(g,h,i)perüleen. Käesoleva meetodiga saab määrata nii PAH-ide summaarset kui ka üksikkomponentide sisaldust. Vähim määratav sisaldus on 0.2 µg üksikkomponenti ühe liitri vee või 0.2 mg ühe kilogrammi pinnase kohta.

2 PÕHIMÕTE

Vee- või pinnaseproov ekstraheeritakse tsükloheksaaniga või tsükloheksaani-atsetooni seguga. Ekstrakt aurutatakse kokku rotatsioonaurustajaga ja puhastatakse silikageelikolonnis. Eluent kontsentreeritakse ja analüüsitakse kromatomass-spektromeetriga.

3 MÄÄRAMIST SEGAVAD TEGURID

- 3.1. Lahustid, reaktiivid, klaasnõud ja teised proovi käsitlemise abivahendid võivad põhjustada kromatogrammis üleliigseid signaale. Nende mõjude vähendamiseks kasutatakse suure puhtusega reagente ning lahusteid, klaasnõud loputatakse peale pesemist *pesticide residue* heksaaniga..
- 3.2. PAH-ide määramist raskendavad proovides leiduvad orgaanilised komponendid.
- 3.3. PAH-ide isomeerid võivad ka mõningatel juhtudel segada eelpool loetletud standardsete PAH-ide määramist.

4 REAKTIIVID JA MATERJALID

- 4.1 Kandev gaas - heelium, puhtusastmega 99.99%
- 4.2 Lahustid: Tsükloheksaan -Rathburn, *HPLC grade* või samaväärne
Metüleenkloriid -Baker, *Analyzed, HPLC reagent* või samaväärne
n-Heksaan -Baker, *Ultra resi-analyzed reagent* või samaväärne
Atsetoon - Baker, *HPLC Reagent* või samaväärne
- 4.3 Silikageel - Baker *Analyzed reagent*, 30-60 µm. Aktiveeritakse 130 °C
8 tundi
- 4.4 Veevaba naatriumsulfaat - Na₂SO₄, Riedel-de Haén, *für Analyze*
- 4.5 Lahusti A: 50% tsükloheksaani + 50% atsetooni

4.6 Lahusti B: 50% metüleenkloriidi + 50% n-heksaani

4.7 Polüaromaatsete süsivesinike standard - 16 PAH ühendist koosnev sertifitseeritud segu, SUPELCO, kat. nr. 4-8905, põhilahus C0 = 2 g/l, naftaleen, atsenaftüleen, atsenafteen, fluoreen, fenantreen, antratseen, fluoranteen, püreen, krüseen, benso(a)antratseen, benso(k)fluoranteen, benso(b)fluoranteen, benso(a)püreen, indeno(1,2,3-ed)püreen, dibenso(a,h)antratseen, benso(g,h,i)perüleen.

Põhilahusest C0 valmistatakse vähemalt 4 erineva kontsentratsiooniga kalibreerimislahust, mis kataksid oletatava reostuse kontsentratsioonilise ulatuse. Selleks teostatakse 10-kordsed lahjendused tsükloheksaaniga. Saadakse järgmise kontsentratsiooniga PAH ühendite kalibreerimissegud: C1 - 200 mg/l, C2 - 20 mg/l, C3 - 2 mg/l, C4 - 200µg/l, C5 - 20 µg/l, C6 - 2 µg/l. Kõigile kalibreerimislahustele lisatakse kindla kontsentratsiooniga (näiteks 5 mg/l) sisestandardid - d-10-püreen ja d-12-perüleen. Põhilahuse ampulli avamisel viiakse selle sisu suletavasse viaali ja peale vajaliku koguse äravõtmist nõu kaalutakse ja selle kaudu jälgitakse põhilahuse kontsentratsiooni muutust ajas. Kao puhul üle 2% ei saa nimetatud lahust enam kasutada. Põhilahuse säilimisaeg on kuni 6 kuud, kalibreerimislahustel kuni 2 kuud.

4.8 Sisestandardid: - püreen-d-10, Baker, kat.nr. IST-370, 500µg/ml perüleen-d-12, Baker, kat.nr. ATS-150, 2000 µg/ml fenantreen-d-10, Baker, kat.nr. IST-230, 1000 µg/ml

Sisestandardite põhilahused lahjendatakse 100-200 korda ja saadakse sisestandardite töölahused D1 - püreen-d-10, D2 - perüleen-d-12, D3 - fenantreen-d-10

4.9 Sertifitseeritud pinnaseproov - PAH contaminated soil, Catalog No.CRM103-100.

5 SEADMED JA TARVIKUD

Kõik kasutatavad nõud, sealhulgas ka proovivõtupudelid ja nende korgid peavad olema puhtad. Korke ja lihve ei tohi määrada kraanimäärdega.

Pudelid veeproovide jaoks on 1 - 2 liitrised klaaspudelid, millel on tefloni või stannioliga tihendatud keermestatud korgid.

Nõud pinnaseproovide jaoks on kas metallist või klaasist purgid mahuga

vähemalt 100 ml, keermega korkide tihendamisel kehtivad ülaltoodud nõuded.

5.3. 25 ml lihvorgiga büksid pinnaseproovide ekstraheerimiseks.

5.4. 25 -100 ml mõõtkolvid.

5.5. 4 ml viaalid

5.6. 1 - 10 ml gradueeritud pipetid

5.7. 10 - 50 µl süstlad.

Pasteuri pipetid.

Klaasfiltrid

Magnetsegaja.

Ultrahelivann.

Hülsid (ekstraheerimiseks Soxletis).

Soxleti aparaat kolvi suurusega 250, 500 ja 1000 ml..

Rotatsioonaurusti koos 100, 200 ja 500 ml kolbidega.

Adsorbtsioonikolonid. Klaaskolonn mõõtudega näiteks: 20 x 1 cm või Pasteuri

pipett. Kolonni täitmisel asetatakse selle avasse eelnevalt lahustiga töödeldud vatt.

5.14. Kromatomass-spektromeeter GC/MS Varian Saturn 3.

Kasutatavateks kolonnideks on kvartskapillaarkolonnid, mis on kaetud vähese polaarsusega silikoonfaasiga (näiteks DB-5, HP-5 jt.).

6 PROOVIDE KÄSITLEMINE

PAH ühendid on tundlikud valgusele, seetõttu on soovitatav kasutada tumedaid proovipudeleid. Proovid on soovitatav ekstraheerida 48 tunni jooksul peale proovi võtmist, säilitamisel nädala jooksul hoida proove temperatuuril +4°C. Ekstrakte võib säilitada temperatuuril +4°C 40 päeva.

6.1 Veeproovi ekstraksioon.

Veeproovi ekstraksiooniks kasutatakse üheliitrilist klaaspudelit, kuhu valatakse proov. (Kui sobib, siis võib kasutada ka proovipudelit). Veeproovile lisatakse 10 ml tsükloheksaani ja kaks valitud sisestandardit D1, D2 või D3, segatakse magnetsegajaga 30 min. (segamine peab olema selline, et pudelismoodustub lahusti kihist segajani ulatuv koonus). Kihtidel lastakse eralduda 30 minutit. Tsükloheksaani ekstrakt kogutakse 20 ml katseklaasi. Ekstrakt filtreeritakse läbi kuivatuskoloni, milles on 4cm veevaba Na₂SO₄. Kuivatatud ekstrakt kogutakse 100 ml destillatsioonikolbi, kolonn loputatakse 3 x 5 ml tsükloheksaaniga. Proov aurustatakse kokku rotatsioonaurustiga 35°C juures kuni mahuni ~3 ml, eemaldatakse seade vesivannilt ja lastakse sel nõrguda vähemalt 10 minutit. Proov aurutatakse kokku Ar voolus mahuni 0.5 ml ja viiakse üle korgiga viaali.

6.2 Pinnaseproovi ekstraksioon.

Pinnaseproove võib ekstraheerida kahel viisil:

1. Proov peenestatakse ühtlase suurusega osadeks ja segatakse hoolikalt.

Ekstraheerimiseks kaalutakse 2,5 -5 g proovi 25 ml büksi. Proovile lisatakse 5 ml atsetooni, kaks sisestandardit ja loksutatakse ultrahelivannis 2x 15 minutit. Kui pinnas on settinud, siis dekanteeritakse lahusti 100 ml kolbi. Büksi lisatakse 10 ml tsükloheksaani ja loksutatakse ultrahelivannis 2x15 min. Büksi sisu kantakse kvantitatiivselt üle klaasfiltrile ja pestakse 3x 5 ml lahusega A. Ekstraktid liidetakse ja filtreeritakse läbi kuivatuskoloni, milles on 4cm veevaba Na₂SO₄. Kuivatatud ekstrakt kogutakse 100 ml destillatsioonikolbi, kolonn loputatakse 3 x 5 ml tsükloheksaaniga ja aurutatakse kokku rotatsioonaurustajaga 35°C juures kuni mahuni ~3 ml, seade eraldatakse vesivannilt ja lastakse nõrguda vähemalt 10 minutit. Proov aurutatakse Ar voolu kuni mahuni 0,5 ml ja viiakse üle korgiga viaali.

2. Proov peenestatakse ühtlase suurusega osadeks ja segatakse hoolikalt. Ekstraheerimine viiakse läbi Soxlet'i aparatuuris. Selleks kaalutakse sobivasse hülsi (eelnevalt pestud Soxletis tsükloheksaaniga) 2,5 -5 g proovi ja ekstraheeritakse tsükloheksaaniga Soxletis 6-8 tundi. Peale jahtumist viiakse tsükloheksaani ekstrakt rotatsioonaurustaja kolbi ja aurutatakse 35°C juures kuni mahuni ~3 ml, seade eraldatakse vesivannilt ja lastakse nõrguda vähemalt 10 minutit. Proov aurutatakse Ar voolus kuni mahuni 0.5 ml ja viiakse üle korgiga viaali.

6.3 Proovi ekstrakti puhastamine.

0.5 g aktiveeritud (enne kasutamist kuumutatud ööpäev 130 °C juures) silikageeli pannakse Pasteuri pipetti ja pestakse 5 ml metüleenkloriidiga ja konditsioneeritakse 3 ml n-heksaaniga. 0.5 ml kontsentreeritud tsükloheksaaniekstrakti kantakse silikageeli kihi peale ja lastakse täielikult kolonni täidisesse imbuda. 3 ml n-heksaaniga elueeritakse alkaansed süsivesinikud. PAH-ühendid elueeritakse kolonnist 3 korda 3 ml lahustiga B ja eluent kogutakse 100 ml destillatsioonikolbi ja kontsentreeritakse rotatsioonaurustajaga või Ar voolus kuni mahuni 1 ml ja analüüsitakse kromatomass-spektromeetriliselt.

Veeproovi ekstraktsiooni pimekatse.

Pimekatse viiakse läbi iga prooviseeria puhul kasutades veeproovi asemelioonvett. Ekstraktsioon viiakse läbi vastavalt punktile 6.1 ja puhastamine vastavalt punktile 6.3.

Sertifitseeritud pinnaseproovi kontrollkatse

Periooditi viiakse läbi pinnaseproovi ettevalmistamise ja analüüsi kontrolliks kindla kontsentratsiooniga sertifitseeritud proovi analüüs. Ekstraktsioon, proovi puhastamine ja analüüs toimub samal viisil, nagu käsitletakse pinnaseproovi. Analüüsi tulemused peavad jääma sertifitseeritud proovis etteantud kontsentratsioonide vahemikku.

7 ANALÜÜSIKÄIK

7.1 Kromatomass-spektromeetrilise analüüsi tingimused (näide EKUK-s seisuga kevad 2000):

| | |
|---|-------------|
| 1. Kolonn: kvartskapillaar, pikkus (m) | 50 |
| siseläbimõõt (mm) | 0.22 |
| täidis/ kihi paksus (µm) | HP-5 / 0.11 |
| 2. Kandegaas, gaasivoolukiirus (ml/min) | He, 2.0 |
| 3. Detektor: | MSD |
| ülekanali temperatuur | 300 °C |
| skaneerimiskiirus (scan/min) | 100 |
| viivitusaeg skaneerimise alguseni (min) | 7.0 |
| algnivoo (m/z) | 100 |
| ioonide allikas: vool (µA) | 50 |
| temperatuur | 260 °C |
| RF nivoo (m/z) | 650 |
| massiarvude vahemik (m/z) | |

| | | |
|-------------|------------------|---------|
| I segment | 0.00-9.50 min | 125-130 |
| II segment | 9.50-18.00 min. | 150-180 |
| III segment | 18.00-30.00 min. | 198-230 |
| IV segment | 30.00-52.00 min. | 248-282 |

4. Sissesüstimisõlm:

| | |
|-------------------|----------------------|
| temperatuur | 310 °C |
| sissesüstimisviis | splitless-aeg 2 min. |

proovi suurus (μl)

1.0

5. Kolonni temperatuuriprogramm:

300°C____
/ 1.1 min
/ 11 °C/ min
280°C/
/ 15 min.
/ 4.5 °C/min
150°C/
/ 4 min.
/25 °C/ min
50°C____/
1 min.

7.2 Kromatomass-spektromeetri korrasoleku kontroll

Kromatomass-spektromeetri ettevalmistamine analüüsiks toimub vastavalt valmistajafirma eeskirjadele. Peale seadme sisselülitamist saab analüüsi alustada mitte enne 24 tundi. Igapäevaselt teostatakse masskalibratsioon, et garanteerida identifitseerimine õigete massiarvude alusel.

7.3 Kalibreerimisegude analüüs ja *relative response factor* (RRF) leidmine.

Kalibreerimislahuseid C1-C6 analüüsitakse igapäev 3-5 korda. Nende alusel RRF leidmiseks ja PAH sisalduse arvutamiseks on kaks võimalust:

7.3.1 Arvutis olev programm (vt. lisa 1 "Automatiseeritud kvantitatiivne analüüs kromatomass-spektromeetril VARIAN SATURN 3" - tööjuhend) koostab kalibreerimiskõverad sisestandardi kaudu teljestikus: PAH ühendi kontsentratsioon - PAH ühendi pindala kromatogrammil. Kalibreerimiskõvera tõesust kontrollitakse sellega, et süstitakse sisse keskmise kontsentratsiooniga PAH-de kalibreerimisegu. Saadud analüüsi tulemus peab jääma vahemikku $\pm 2s$ (s - standardhälve).

7.3.2 Analüüsil saadud kalibreerimislahuste masskromatogrammidel olevad piikide pindalad kantakse EXCEL tabelitesse ja 8.1 toodud valemite põhjal kasutades EXCEL tabelitöötlust leitakse PAH ühendite RRF.

7.4 Määratavate ühendite retentsiooniajad, scani numbrid ja iseloomuliku massiarvud.

| Jrk.nr. | Ühendi nimetus | Retentsiooni aeg | Scani nr. | Massiarv m/z |
|---------|----------------|------------------|-----------|--------------|
| 1. | Naftaleen | 7.89 | 789 | 128 |
| 2. | Atsenaftüleen | 10.70 | 1070 | 152 |
| 3. | Atsenaften | 11.13 | 1113 | 154 |

| | | | | |
|-----|------------------------|-------|------|-----|
| 4. | Fluoreen | 12.54 | 1254 | 165 |
| 5. | Fenantreen | 15.95 | 1595 | 178 |
| 6. | Antratseen | 16.08 | 1608 | 178 |
| 7. | Fluoranteen | 21.22 | 2122 | 202 |
| 8. | Püreen | 22.26 | 2226 | 202 |
| 9. | Benso(a)antratseen | 28.46 | 2846 | 228 |
| 10. | Krüseen | 28.66 | 2866 | 228 |
| 11. | Benso(b)fluoranteen | 33.83 | 3383 | 252 |
| 12. | Benso(k)fluoranteen | 33.95 | 3395 | 252 |
| 13. | Benso(a)püreen | 35.33 | 3533 | 252 |
| 14. | Indeno(1,2,3-cd)püreen | 41.66 | 4166 | 276 |
| 15. | Dibenso(a,h)antratseen | 41.93 | 4193 | 278 |
| 16. | Benso(g,h,j)perüleen | 44.02 | 4402 | 276 |

7.5 Proovide, pimekatse ja sertifitseeritud proovi ekstraktide analüüs.

Kolonne süstitakse 1.0 μ l ekstrakti ja registreeritakse kromatogramm. PAH ühendite sisalduse võib arvutada kahel viisil:

7.5.1. Kromatomass-spektromeetri arvutiprogrammi sisestatakse vajalik informatsioon proovi kohta (lahjendus- ja kontsenteerimistegurid, sisestandardite kogused, response factors) ja automaatselt identifitseeritakse proovis esinevad ühendid, teostatakse kvantitatiivsed määramised kalibreerimissirgete alusel ja esitatakse aruanne PAH ühendite sisalduse kohta.

7.5.2. Ekstraktide masskromatogrammidel olevate PAH ühendite piikide pindalad, eelnevalt leitud RRF, sisestandardite kogused, lahjendus- ja kontsentratsioonitegurid kantakse EXCEL tabelisse ja kasutades EXCEL tabelitöötlust leitakse PAH ühendite sisaldused proovides.

8. ANDMETE TÖÖTLEMINE

8.1. PAH ühendite identifitseerimine

PAH ühendid identifitseeritakse massiarvude alusel, mis on toodud osas 7.4.

8.2 PAH ühendi *relative response factor* arvutamine

Arvutatakse järgmise valemi järgi:

$$S_{PAH} * C_{SS}$$

$$RRF = \frac{S_{PAH} * C_{SS}}{S_{SS} * C_{PAH}}$$

kus **RRF**- *relative response factor*

S_{PAH} - PAH ühendi piigi pindala,

S_{SS} - sisestandardi piigi pindala,

C_{PAH} - PAH ühendi kontsentratsioon, mg/l

C_{SS} - sisestandardi kontsentratsioon, mg/l

Samal viisil arvutatakse RRF kõigile PAH ühenditele.

8.3. PAH ühendite sisalduse määramine sisestandardi abil

Proovi ekstrakti kromatogrammil võrreldakse sisestandardi piigi pindala PAH ühendi piigi pindalaga.

PAH ühendi sisaldus veeproovis q_{VESI} arvutatakse valemiga:

$$q_{\text{VESI}} = \frac{S_{\text{PAH}} * q_{\text{SS}}}{S_{\text{SS}} * \square * \text{RRF}}$$

kus q_{VESI} - PAH ühendi sisaldus μg ühes liitris vees ($\mu\text{g/l}$),

S_X - PAH ühendi piigi pindala proovi ekstrakti kromatogrammil

q_{SS} - sisestandardi sisaldus, μg

S_{SS} - sisestandardi piigi pindala

\square - proovi kogus, l

RRF - PAH ühendi *relative response factor*

Sama valemiga arvutatakse ka ülejäänud PAH ühendite sisaldused.

PAH ühendite sisaldus pinnaseproovis q_{PIN} arvutatakse valemiga:

$$q_{\text{PIN}} = \frac{S_{\text{PAH}} * q_{\text{SS}}}{S_{\text{SS}} * \square * \text{RRF}}$$

kus q_{PIN} - PAH ühendi sisaldus mg ühes kilogrammis pinnases (mg/kg),

S_{PAH} - PAH ühendi piigi pindala proovi ekstrakti kromatogrammil,

C_{SS} - sisestandardi kogus, mg

S_{SS} - sisestandardi piigi pindala,

\square - proovi kogus, kg

RRF - PAH ühendi *relative response factor*.

Sama valemiga arvutatakse ka ülejäänud PAH ühendite sisaldused.

Kuna proovidele lisati kaks sisestandardit, siis teostatakse arvutused mõlema sisestandardi kaudu ja analüüsi tulemusena antakse keskmine tulemus.

9. Kvaliteedi tagamine

Iga proovipartii puhul tehakse pimekatse puhta veega, et kontrollida kasutatud reaktiividepuhtust ja määrata *recovery* suurus veeproovi puhul. Sertifitseeritud pinnase analüüsil saadud tulemuste alusel hinnatakse pinnaseproovi analüüsi kvaliteeti ja määratakse *recovery* suurus

pinnaseproovi puhul. See peab jääma 70 ja 105 % vahele. Välise kontrollina võetakse regulaarselt osa rahvusvahelistest interkalibreerimistest (AQUACHECK, interkalibreerimine heitveele).

10. TULEMUSTE ESITAMINE

Tulemuste esitamisel tuleb ära tuua järgmised andmed:

proovi täpne tunnus;

viide käesolevale standardsele tööjuhendile STJnr.U65;

PAH ühendite sisaldus $\mu\text{g/l}$ – veeproovidele, mg/kg – pinnaseproovidele;

mistahes iseärasused katse jooksul;

mistahes toimingud, mida pole tööjuhendis toodud, aga mis võivad mõjutada katsetulemusi.

8.3 OÜ Tartu Keskkonnauuringute poolt teostatud poolkoksi analüüsid koos meetoditega

8.4 VTT Processes laboris teostatud poolkoksi analüüsid koos meetoditega

8.5 Poolkoksi proovidest saadud leotiste toksilisuse määramine Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituut poolt. Metoodika

Poolkoksi proovidest saadud leotiste toksilisuse määramine Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituut poolt. Metoodika.

Vastavalt OÜ Keskkonnauuringute Keskuse (juhatuse esimehe Enn Otsa isikus) ja Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituudi (direktor Ago Samosoni isikus) vahel 03.03.2003 sõlmitud töövõtulepingu punktile 11.3.2. on Tellija esindaja Hugo Tang (tel. 050 11 826, 6 112 936) ja Töövõtja esindaja Dr. Anne Kahru (tel. 6 398 373)

Töö lähteülesanne: Määrata kolme poolkoksi leotise (valmistatud AS Ecolaboris) toksilisus nelja testorganismiga: fotobakter *Vibrio fischeri* (ekspositsiooniaeg 15 & 30 min), vetikas *Selenastrum capricornutum* (ekspositsiooniaeg 72 h), algloom *Tetrahymena thermophila* (ekspositsiooniaeg 24 h) ja vesikirp *Daphnia magna* (ekspositsiooniaeg 24 & 48 h).

Analüüsisid: Lee Põllumaa, Imbi Kurvet & Kaja Kasemets

Vastutav täitja: Anne Kahru, PhD, KBFI vanemteadur

Märkus: Antud aruandele on lisatud ka teise vähilaadse *Thamnocephalus platyurus* toksilisuse andmed. Nimetatud testorganismi tundlikkus fenoolidele on väga sarnane *Daphniaga* (Kahru jt. 2000, Lisa 6) ent testi tulemused saab kätte kiiremini.

Uuringutele toodud proovide kirjeldus:

Proovid toodi KBFI-sse 06.03.2003 1 L klaaspudelites. Proovid tähistati:

Proov nr. 1 - värske poolkoks (VO), Viru Keemia Grupp AS. Poolkoksi leostus 1.

Proov nr. 2 - 10a. vanune poolkoks (V10a), Viru Keemia Grupp AS. Poolkoksi leostus 2.

Proov nr. 3 - värske poolkoks (Koa). Kiviõli Keemiatööstuse OÜ. Poolkoksi leostus 6.

Leotiste eeltöötlus toksilisuse testimiseks: kuna KBFI-sse toodud proovipudelite põhjas oli ca 1 cm paksuse kihi ulatuses õrna heljumit, mis segab osade toksilisuse testide tegemist (n. alglooma-ja vetika-testid, mille puhul mõõdetakse biomassi optilise tiheduse järgi), siis dekanteeriti selge fraktsioon (ca 900 ml ülemist kihti) puhastesse klaaspudelitesse ja säilitati analüüsini +4oC juures pimedas. Enne toksilisuse testimist proove ei filtreeritud, et vältida võimalike toksikantide sorptsiooni filtritele.



Proov 2
(V10a)

Proov 1
(VO)

Proov 3
(Koa)

Joon. 1. Poolkoksileotised, mida kasutati toksilisuse testimiseks

Tabel 1. Leotiseproovide kirjeldus ja proovide käitlemine erinevate toksilisuse testide puhul

| Proovi nr. | 1 | 2 | 3 |
|---|---|-----------------------------|-----------------------|
| Proovi tähistus | Värske poolkoks (VO) | 10a. vanune poolkoks (V10a) | Värske poolkoks (Koa) |
| Leotise* pH | 11.57 | 8.78 | 10.9 |
| Leotise* värv | värvitu | värvitu | beezikas |
| 75 ml leotise neutraliseerimiseks kuluv 1 M HCl hulk (ligikaudne) | ~350 µl | ~140 µl | ~140 µl |
| TEST | Proovide pH testimisel | | |
| Vetikad | Proovi eelnevalt ei neutraliseeritud (vastavalt OECD 201 reeglitele ja testkiti kasutamise standardprotseduuri reeglitele, vt. Algaltokit F TM , 1996) | | |
| <i>Daphnia</i> | Proovi eelnevalt ei neutraliseeritud (vastavalt OECD 202 reeglitele ja testkiti kasutamise standardprotseduuri reeglitele, vt. Daphtokit F TM magna. 1996) | | |
| <i>Thamnocephalus</i> | Ehkki standardprotseduuri reeglid (vt. Thamnotokit F TM 1995) proovi eelneutraliseerimist ei nõua, testiti nii neutraliseerimata kui neutraliseeritud leotisi. | | |
| Algloomad | Standardprotseduuri reeglid (Protookit F TM , 1998) proovide neutraliseerimist ei nõua, ent testiti ka neutraliseeritud leotisi. | | |
| Fotobakterid | Testiti nii neutraliseerimata kui neutraliseeritud leotist. Vastavalt DIN 38 412 Teil 34 järgi tuleb heitveeproovid enne testimist neutraliseerida. Vastavalt Environment Canada'le (Biological test method..., 1992) aga ei soovitata proove enne testimist neutraliseerida. | | |

*Leotise valmistati AS Ecolabor' is. Leotiste valmistamisel kasutati järgmist vahekorda: 1 kaaluosa kuiva proovi + 10 osa vett. Saadud leotis defineeriti toksilisuse testides 100%-liseks.

Toksilisuse testimise põhimõte

Toksilisust saab määrata üksnes biotestidega. Antud uurimistöös olid testorganismideks mikrovetikad *Selenastrum capricornutum*, vähilised *Daphnia magna* ning *Thamnocephalus platyurus*, algloomad *Tetrahymena thermophila* ja fotobakterid *Vibrio fischeri*.

Antud uuringus kasutatud testorganismide kirjeldus

Vetikad (antud töös kasutati rohelist mikrovetikaid *Selenastrum capricornutum*) kuuluvad esmaste produktentide hulka, kes fotosünteesiliste protsesside tulemusena fikseerivad CO₂.

Toksilisust hinnati vetikate kasvukiiruse inhibeerimise järgi pärast 72 t inkubatsiooniaega (nn. 72 t vetikate kasvu inhibeerimise test, OECD 201)

Vesikirbud *Daphnia magna* (suur kiivrik) ja *Thamnocephalus platyurus* (ingl. k. fairy shrimp) on mageveekogudes elavad vähilised (zooplankton e. loomhõljum), kelle toiduks on bakterid, üherakulised vetikad ja detriit. Uuritava aine toksilisust vähilistele väljendati leotise

konsentratsioonina (%), mis peale 24 ja/või 48 t inkubatsiooni surmas (muutis liikumatuks) 50% ja 20% vähilistest: vastavalt LC50 ja LC20 väärtused.

Algloomad *Tetrahymena thermophila* on üherakulised eukarüootsed organismid, kelle biokeemilised protsessid sarnanevad kõrgematele loomadele, mistõttu neid kasutatakse küllalt laialdaselt ainete toksilisuse skriiningutes. Uuritava leotise toksilisust algloomadele väljendati leotise konsentratsioonina (%), mis inhibeeris 24 t inkubatsioonil algloomade kasvu kas 50% või 20% võrra võrreldes kontrollprooviga (24 t EC50 & EC20, vastavalt).

Fotobakterid (n. ka käesolevas töös kasutatud *Vibrio fischeri*) on looduslikult bioluminestseeruvad merebakterid, mille bioluminestsents väheneb toksiliste ainetega kokku puutudes, kusjuures selle vähenemine on proportsionaalne aine toksilisusega. Uuritava leotise toksilisust fotobakteritele väljendati leotise konsentratsioonina (%), mis inhibeeris fotobakterite luminesentsi 15 ja 30 minutisel inkubatsioonil kas 50% või 20% võrra võrreldes kontrollprooviga (vastavalt 15(30)min EC50 & EC20).

Ökotoksikoloogilised testid ja Euroopa Liidu seadusandlus

Vetikate kasvu inhibeerimise test (OECD 201), Daphnia test (OECD 202) ja test kalamaimudega (OECD 204) on vastavalt EL direktiivi 67/548/EEC seitsmenda täiendusele 92/32 kolm ökotoksikoloogilist testi, millega tuleb testida nn. uute kemikaalide keskkonnaohtlikkust.

Testprotseduuride kirjeldus

Toksilisuse testimine *Selenastrum capricornutum*iga (vetikad)

Testimiseks kasutatavad organismid olid pärit kommertsiaalsest testsüsteemist AlgaltoxKit F™ (Creasel, Belgia). Testimisel juhenduti OECD 201 testprotseduurist.

Uuritavaid proove lahjendati Algaltoxkit F™ testkomplekti kuuluva vetikate kasvukeskkonnaga, mis oli ka kontroll-lahuseks. Ka nn. 100% proovile lisati kontsenteeritud vetikasöödet.

Testanumatena kasutati 20 ml klaaspudeleid (testlahuse hulk pudelis 5 ml), igat konsentratsiooni testiti 3 korduses, kontrolle oli 8. Katse ajal loksutati testanumaid spetsiaalsel alt-valgustataval plaadil pideva valgustuse režiimil. Kultiveerimisaeg oli 72 t ja temperatuur ca 23°C. Vetikate kasvu hinnati nii optilise tiheduse (OD670) kui rakkudest ekstraheeritud klorofüllil järgi. Klorofüllil ekstraheerimiseks lisati 0.25 ml suspensioonile 1 ml 96% etanooli, segati (Vortex) ja lasti proovidel 1 tund seista ning mõõdeti proovide fluorestsents (eksitatsioon 430 nm ja emissioon 671 nm). Testiti leotiste järgmisi konsentratsioone (%): 100, 66, 44, 29, 20.

Toksilisuse testimine Daphnia magna'ga (vesikirbud)

Kasutati kommertsiaalset testsüsteemi Daphtoxkit F™ magna (Creasel, Belgia). Testimisel juhenduti vastavast standardprotseduurist, mis järgib OECD 202 reegleid. Uuritavaid proove lahjendati testkomplekti kuuluva sünteetilise mageveega, mis oli ka kontroll-lahuseks. Leotisi enne testimist ei neutraliseeritud.

Testiti järgmisi konsentratsioone (%): 100, 50, 25, 12.5, 6.25

Vesikirpe inkubeeriti neis lahustes (igat konsentratsiooni 4 paralleeli) 48 t pimedas toatemperatuuril. Surnud (liikumatud) isendid loeti 24 ja 48 t järel ja esitati vastavad LC50 ja LC20 väärtused.

Toksilisuse testimine Thamnocephalus platyurus'ega

Kasutati kommertsiaalset testsüsteemi Thamnotoxkit F™ magna (Creasel, Belgia) ja testimisel jälgiti vastavaid protseduureegleid.

Uuritavaid proove lahjendati testkomplekti kuuluva sünteetilise mageveega, mis oli ka kontrolllahuseks.

Testiti järgmisi kontsentratsioone (%): 100, 50, 25, 12.5, 6.25

Katseloomi inkubeeriti neis lahustes (igat kontsentratsiooni 3 paralleeli) 24 h pimedas toatemperatuuril, seejärel loeti surnud (liikumatud) isendid ja arvutati 24 h LC50 ja LC20 väärtused.

Leotisi testiti nii neutraliseerimata kui neutraliseeritud kujul, ehkki standardprotseduur proovide neutraliseerimist ette ei näe.

Toksilisuse testimine Tetrahymena thermophila□ga (algloomad)

Kasutati kommertsiaalset testsüsteemi Protoxkit F™ magna (Creasel, Belgia). Test põhineb algloomade kasvu inhibeerimisel 24 h jooksul 30°C juures, kusjuures algloomade kasvu hinnatakse nende toitumisaktiivsuse järgi (tahked toiduosakesed muudavad testitava lahuse häguseks ja toidu vähenedes proovi optiline tihedus väheneb). Proovide kõiki kontsentratsioone testiti 2 paralleelis. Vastavalt standardprotseduuri reeglitele olid testanumateks 5 ml polüstüreen-küvetid (2 ml testitavat proovi küvetis) ja kasvu hinnati OD 440 juures. Standardprotseduur proovide eelnevat neutraliseerimist ette ei näe ja algsel pH-l testiti järgmisi leotise kontsentratsioone (%): 100, 66.6, 44.4, 29.6, 19.8. Lisaks testiti algloomadega ka 100% ja 66.6%-lisi eelnevalt neutraliseeritud proove.

Toksilisuse testimine Vibrio fischeriga (fotobakterid)

Kasutati baktereid *Vibrio fischeri* B-NRRL 11177 kommertsiaalsest testist BioTox (ThermoLabsystems, Helsingi, Soome). Lüofiliseeritud bakteritele (batch 3902) lisati 12 ml 2 % NaCl, inkubeeriti 30 min 4°C juures, siis ca 30 min 15°C juures ja saadud bakterisuspensiooni kasutati testimiseks. Uuritavatest leotistest (leotis defineeriti 100%-ks) tehti lahjenduste rida 2% NaCl-s. Proovide skriining tehti leotisekontsentratsioonide vahemikus 50% kuni 0.016% ja vastavalt saadud tulemustele valiti põhikatsetes testitavad kontsentratsioonid.

Kuna fotobakteritestide tegemiseks soovitatakse n. Saksa vastavas DIN-is enne testimist proov neutraliseerida, siis testisime meie kõiki leotisi nii neutraliseerimata kujul (et arvestada tegelikku situatsiooni looduses, kus organismile ebasobiv pH on osa "toksilisuse paketist") kui ka neutraliseeritud (pH ca 7) kujul (vt. Tabel 1).

Neutraliseeritud proovide puhul testiti kontsentratsioone (%): 50, 33.3, 22.2, 14.8 ja 9.9.

Neutraliseerimata proovi 1 puhul testiti kontsentratsioone (%): 50, 10, 6.6, 4, 4.4, 2.9, 2.5, 1.25, 0.63 ja 0.32.

Neutraliseerimata proovi 2 puhul testiti kontsentratsioone (%) 50, 33.3, 22.2, 14.8 ja 9.9

Neutraliseerimata proovi 3 puhul testiti kontsentratsioone (%): 50, 33.3, 25, 22, 14.8, 12.5, 9.9, 6.6, 6.25, 3.125.

Fotobaktereid eksponeeriti leotise erinevatele kontsentratsioonidele 15°C juures 15 & 30 minuti jooksul, määrati fotobakterite bioluminestsentsi inhibeerimise määr (%) ja arvutati vastavad EC50

ja EC20 väärtused. Kõik inkubeerimised/mõõtmised tehti ühes paralleelis. EC50 väärtused arvutati programmi Phototox abil (ThermoLabsystems, Helsingi, Soome). Inkubeerimistemperatuur oli 15°C.

Toksilisuse andmete interpreteerimine ja proovide klassifitseerimine toksilisuse alusel

Ühtse klassifikatsioonisüsteemi puudumisel kasutati leotiste toksilisuse hindamiseks Persoone (1993) poolt välja pakutud süsteemi, mis oli välja töötatud leotiste (tahkete jäätmete proovid), setete poorivee ja heitvete toksilisuse klassifikatsiooniks:

mitte-toksiline: L(E)C50 > 100%,

toksiline: L(E)C50 10%-100%,

väga toksiline: L(E)C50 1%-10%

äärmiselt toksiline: L(E)C50 <1%

Kui uuritava proovi analüüs on tehtud erinevate testorganismidega (nn. testpatareiga), lähtutakse antud proovi klassifitseerimisel kõige tundlikuma testi tulemustest (s.t. toksilisuse klassi määrab väiksem L(E)C50 väärtus.

Katsete tulemused

1. Proov 1 – värske poolkoks – klassifitseerus *väga toksiliseks* kui võeti arvesse kõigi testide tulemused. Kui jätta arvestamata fotobakteritestide tulemused, siis klassifitseeruks leotis *toksiliseks*. Kuna leotise pH oli väga aluseline (11.57), siis oli proov fotobakteritele eriti toksiline neutraliseerimata kujul (15 min EC50=2.8%). Pärast neutraliseerimist proovi toksilisus fotobakteritele oluliselt vähenes (15 min EC50=35%). Samas, proovi toksilisus *Thamnocephalusele* (vähilised) pärast selle neutraliseerimist praktiliselt ei muutunud (24 h LC50=50-100%). Vt. Lisa 1 ja Tabel 2.

2. Proov 2 – 10 aasta vanune poolkoks – klassifitseerus *toksiliseks*, kui võeti arvesse kõigi testide tulemusi, ehkki proov osutas inhibeerivat mõju (L(E)C50<100%) üksnes fotobakteritele. Seega, kui jätta arvestamata fotobakteritestide tulemused, siis klassifitseeruks leotis *mitte toksiliseks*. Vt. Lisa 2 ja Tabel 2.

3. Proov 3 – värske poolkoks Koa – klassifitseerus *toksiliseks*.

Proov oli kõige toksilisem fotobakteritele (15 min EC50=10-25%) ja *Thamnocephalusele* (vähiline; 24 h LC50=12.5-25%). Proov oli küllaltki aluseline (pH 10.9), ent neutraliseerimine proovi toksilisust nii fotobakteritele kui *Thamnocephalusele* praktiliselt ei muutnud. Vt. Lisa 3 ja Tabel 2.

Seega langevad saadud tulemused üldjoontes kokku meie eelnevates uuringutes poolkoksi proovide kohta saadutega (vt. Lisa 4). Peab mainima, et Lisas 4 kirjeldatud uuringu eesmärgiks oli keemilise ja toksikoloogilise analüüsi andmete võrdlus, mitte proovivõtukohtade endi keskkonnoahtlikkuse klassifikatsioon, kuna viimane oleks eeldanud teistsugust proovivõtu strateegiat.

Tabel 2. Uuritud leotiste toksilisuse hinnang

| | | Proov 1 | Proov 2 | Proov 3 |
|------|---|--|---|-----------------------------------|
| | Proov, millest oli tehtud uuritav leotis: | Värske poolkoks (VO) | 10a. vanune poolkoks (V10a) | Värske poolkoks (Koa) |
| | Leotise pH (KBFI-sse toodud leotis defineeriti 100%-ks): | 11.57 | 8.78 | 10.9 |
| Test | TESTI KIRJELDUS | LEOTISE TOKSILISUS, L(E)C50, % | | |
| 1 | Vetikas, 72 h EC50 (OD), pH neutraliseerimata (OECD 201) | 43 | >100 | 60 |
| 2 | Algloom, 24 h EC50, pH neutraliseerimata | >100 | >100 | Ei saanud määrata* |
| 3 | <i>Daphnia</i> , 48 h EC50, pH neutraliseerimata (OECD 202) | 25-50 | >100 | 34 |
| 4 | <i>Thamnocephalus</i> , 24 h EC50, pH neutraliseerimata | 50-100 | >100 | 12.5-25 |
| 5 | Fotobakter, 15-min EC50 (pH neutraliseerimata) | 2.8 | 33-50 | 10-25% |
| 6 | Fotobakter, 15-min EC50 (pH neutraliseeritud) | 35 | 34 | 27 |
| | | LEOTISE TOKSILISUSE HINNANG KÕIGI TEHTUD TESTIDE JÄRGI | | |
| | Madalaim EC50 väärtus (testid 1-6) | 2.8 | 33-50 | 10-25% |
| | Kõige tundlikum organism (testid 1-6) | fotobakter | fotobakter | Fotobakter, <i>Thamnocephalus</i> |
| | <i>Toksilisuse hinnang (testid 1-6)</i> | <i>Väga toksiline**</i> | <i>Toksiline**</i> | <i>Toksiline**</i> |
| | LEOTISE TOKSILISUSE HINNANG 4 TESTI JÄRGI (vetikas, algloom, Daphnia, Thamnocephalus) | | | |
| | Madalaim proovi EC50 väärtus (testid 1-4) | 25-50 | >100 | 12.5-25 |
| | Kõige tundlikum organism (testid 1-4) | Daphnia | Kõigile testorganismidele mitte toksiline | Thamnocephalus |
| | <i>Toksilisuse hinnang (testid 1-4)</i> | <i>Toksiline**</i> | <i>Ei ole toksiline**</i> | <i>Toksiline**</i> |

* Doosi-vastuse kõver oli ebaloogiline: proovi lahjendades selle toksilisus tõusis

** Leotiste toksilisuse hindamiseks kasutati Persoone (1993) poolt välja pakutud süsteemi, mis oli välja töötatud leotiste (tahkete jäätmete proovid), setete poorivee ja heitvete toksilisuse klassifikatsiooniks:

mitte-toksiline: L(E)C50 > 100%, toksiline: L(E)C50 10%-100%, väga toksiline: L(E)C50 1%-10%, äärmiselt toksiline: L(E)C50 <1%

Kui uuritava proovi analüüs on tehtud erinevate testorganismidega (nn. testpatareiga), lähtutakse antud proovi klassifitseerimisel

kõige tundlikuma testi tulemustest (s.t. toksilisuse klassi määrab väiksem L(E)C50 väärtus).

Tsiteeritud kirjandus

Algaltokit FTM. 1996. Freshwater Toxicity Test with Microalgae. Standard Operational Procedure; Creasel, Deinze: Belgium. 28 pp.

Biological Test Method: Toxicity test using luminescent bacteria (*Photobacterium phosphoreum*). Environmental Protection Conservation and protection. Environment Canada, Report EPS 1/RM/24. Nov. 1992

Daphtokit FTM *magna*. 1996. Crustacean Toxicity Screening Test for Freshwater. Standard Operational Procedure; Creasel, Deinze: Belgium. 16 pp.

Kahru, A., Põllumaa, L., Reiman, R., Rätsep, A., Liiders, M. and Maloveryan, A. (2000) The toxicity and biodegradability of eight main phenolic compounds characteristic to the oil-shale industry wastewaters: a test battery approach. – *Environmental Toxicology*, Vol. 15, Nr. 2, 431-442.),

Persoone G, Goyvaerts M, Janssen C, Coen De W, Vangheluwe M. 1993. Cost-effective acute hazard monitoring of polluted waters and waste dumps with the aid of Toxkits, Final Report. Commission of European Communities. Contract ACE 89/BE 2/D3, 600 p.

Protoxkit FTM. 1998. Freshwater Toxicity Test with a Ciliate Protozoan. Standard Operational Procedure; Creasel, Deinze: Belgium. 18 pp.

Põllumaa, L., Maloveryan, A., Trapido, M., Sillak, H., Kahru, A. (2001) Study of the Environmental Hazard Caused by the Oil-Shale Industry Solid Waste– ATLA, 29, p. 259-267.

Thamnotokit FTM. 1995. Crustacean Toxicity Screening Test for Freshwater. Standard Operational Procedure; Creasel, Deinze: Belgium. 23 pp.

Lisa 1. Proovi nr. 1 (värske poolkoks, VO) toksilisuse andmed.

Tumedal foonil on esitatud andmed, mis on summeritud Tabelis 2

| TESTI KIRJELDUS | Neutraliseerimata leotis (pH 11.57) | | Neutraliseeritud leotis | |
|---|-------------------------------------|------------|-------------------------|--------------------|
| | L(E)C50, % | L(E)C20, % | L(E)C50, % | L(E)C20, % |
| Vetikas, 72 h (biomass määratud OD järgi) | 43 | 23 | ei analüüsitud | ei analüüsitud |
| Vetikas, 72 h (biomass määratud fluorestsentsi järgi) | 36 | 19 | ei analüüsitud | ei analüüsitud |
| Algloom, 24 h | >100 | 61 | Ei saanud määrata* | Ei saanud määrata* |
| <i>Daphnia</i> , 24 h | 25-50 | 25-50 | ei analüüsitud | ei analüüsitud |
| <i>Daphnia</i> , 48 h | 25-50 | 25-50 | ei analüüsitud | ei analüüsitud |
| <i>Thamnocephalus</i> , 24 h | 50-100 | 25-50 | 50-100 | 12.5-25 |
| Fotobakter, 15 min | 2.8 | 2.5-5 | 35 | 18 |
| Fotobakter, 30 min | 2.5-5 | 2.5-5 | 47 | 19 |

* Doosi-vastuse kõver oli ebaloogiline: proovi lahjendades selle toksilisus tõusis

Lisa 2. Proovi nr. 2 (10a. vanune poolkoks, V10a) toksilisuse andmed.

Tumedal foonil on esitatud andmed, mis on summeritud Tabelis 2

| TESTI KIRJELDUS | Neutraliseerimata leotis (pH 8.78) | | Neutraliseeritud leotis | |
|---|------------------------------------|------------|-------------------------|----------------|
| | L(E)C50, % | L(E)C20, % | L(E)C50, % | L(E)C20, % |
| Vetikas, 72 h (biomass määratud OD järgi) | >100 | >100 | ei analüüsitud | ei analüüsitud |
| Vetikas, 72 h (biomass määratud fluorestsentsi järgi) | >100 | >100 | ei analüüsitud | ei analüüsitud |
| Algloom, 24 h | >100 | 30..67 | >100 | >100 |
| <i>Daphnia</i> , 24 h | >100 | 25-50 | ei analüüsitud | ei analüüsitud |
| <i>Daphnia</i> , 48 h | >100 | >100 | ei analüüsitud | ei analüüsitud |
| <i>Thamnocephalus</i> , 24 h | >100 | >100 | >100 | >100 |
| Fotobakter, 15 min | 33-50 | 33-50 | 34 | 18 |
| Fotobakter, 30 min | 33-50 | 33-50 | 45 | 26 |

Lisa 3. Proovi nr. 3 (värske poolkoks, Koa) toksilisuse andmed.

Tumedal foonil on esitatud andmed, mis on summeritud Tabelis 2

| TESTI KIRJELDUS | Neutraliseerimata leotis (pH 10.9) | | Neutraliseeritud leotis | |
|---|------------------------------------|--------------------|-------------------------|----------------|
| | L(E)C50, % | L(E)C20, % | L(E)C50, % | L(E)C20, % |
| Vetikas, 72 h (biomass määratud OD järgi) | 60 | 27 | ei analüüsitud | ei analüüsitud |
| Vetikas, 72 h (biomass määratud fluorestsentsi järgi) | 39 | 27 | ei analüüsitud | ei analüüsitud |
| Algloom, 24 h | Ei saanud määrata* | Ei saanud määrata* | ca 67% | <67% |
| <i>Daphnia</i> , 24 h | 50-100 | 50-100 | ei analüüsitud | ei analüüsitud |
| <i>Daphnia</i> , 48 h | 34 | 22 | ei analüüsitud | ei analüüsitud |
| <i>Thamnocephalus</i> , 24 h | 12.5-25 | 12.5-25 | 12.5-25 | 6.25-12.5 |
| Fotobakter, 15 min | 10-25% | 10-12.5 | 27 | 12 |
| Fotobakter, 30 min | 10-25% | 10-12.5 | 40 | 11 |

* Doosi-vastuse kõver oli ebaloogiline: proovi lahjendades selle toksilisus tõusis

Lisa 4. Valik andmeid Tabelist 4 Põllumaa jt. (2001) artiklist, milles oleme eelnevalt uurinud ka poolkoksiproovide (tabelis toodud rasvases trükis) keskkonnaohtlikkust. Tabel tervikuna on toodud antud aruandele lisatud originaalartiklis.

| | Proov | Proovi ökotoksikoloogiline klassifikatsioon |
|---|--|---|
| 1 | Rikastusjääd (Kukruse mägi) | Klass IV |
| 2 | Vana poolkoks (Kohtla-Järve mägi) | Klass III |
| 3 | Värske poolkoks (ahjust) | Klass IV |
| 4 | Nõrgvetega saastatud muld (K-Järve) | Klass III |
| 5 | Kohtla jõe kalda muld | Klass III |
| 6 | Erra jõe kalda muld | Klass I |
| 7 | Vana poolkoks (Kiviõli mägi) | Klass III |
| 8 | Kontrollmuld (heinamaa Varinurmest, Kiviõli lähedal) | Klass II |

Class I – No acute toxic hazard (toksilisus puudub)

Class II – Slight acute toxic hazard (mõningane toksilisus)

Class III – Acute toxic hazard (toksiline)

Class IV – High acute toxic hazard (väga toksiline)

Class V – Very high acute toxic hazard (äärmiselt toksiline)

8.6 Poolkoksi proovidest saadud leotiste toksilisuse määramine TPÜ Ökoloogia Instituut poolt. Metoodika

Poolkoksi proovidest saadud leotiste toksilisuse määramine TPÜ Ökoloogia Instituut poolt

Objekt

Uuriti järgmiste proovide toksilisust:

Poolkoksi leostus 1 – VO (värske)

Poolkoksi leostus 2 – V10a (vana)

Poolkoksi leostus 6 – KO (värske) - Kiviõli

Meetodika

Kasutatavate keemiliste ühendite ja reovee toksilisuse määramise meetodite seas on lihtsaimaid akuutse toksilisuse testid (skreening-testid). Akuutse toksilisuse testide eesmärgiks on, antud töös, poolkoksi leotise toksilisuse esmane hinnang.

Akuutsete testidega saame hinnata lühiajaliste ohtude (short-term exposure) mõju testitavatele organismidele, mida kirjeldatakse selliste näitajate nagu surevus, kasv või paljunemine alusel. Akuutsetes toksilistes testides kasutatakse mingit ühe liigi populatsiooni (nt. bakterid, mikrovetikad, *Daphnia sp.*, kalad jne.). Organismide tundlikkus aine toksilistele omadustele võib märgatavalt erineda liigiti, nende metabolismi ja elukeskkonna erinevuste tõttu. Erinevat liiki veorganismid ei ole võrdselt tundlikud samadele toksilistele ainetele. Ka ei ole organismid ühesuguse tundlikkusega kogu elutsükli vältel. Ühest testist keskkonna või heitvee toksilisuse objektiivseks hindamiseks ei piisa. Seetõttu tuleks kasutada reovee toksilisuse määramiseks biotestide patareid, mis koosnes erinevatel troofiliste tasemetel olevatest liikidest.

Uuritavate poolkoksi leotisproovide toksilisuse määramiseks kasutati biotestide patareisid, mis koosneb järgmisest testidest:

Vesikirbu *Daphnia magna* 24 tunnine ja 48 tunnine immobiliseerumise test

Mikrovetika *Selenastrum capricornutum* 72 tunnine kasvu inhibeerimise test

Algloomaa *Tetrahymena thermophyla* 24 tunnine inhibeerimise test

Kerilooma *Thamnocephalus platyurus* 24 tunnine suremuse test

Kõrgemate veetaimede *Lemna minor* 7 päevane kasvu inhibeerimise test

Kõik testid viidi läbi vastavalt OECD (Organization for Economic Co-operation and Development) Guidelines esitatud nõuetele.

Testimise käigus uuriti poolkoksi leotise erinevate kontsentratsioonide mõju testorganismidele. Kontrolltestimiseks kasutati spetsiifilisi standardlahuseid. Nende lahuste koostis sõltub testitavast organismist ja need on kirjeldatud OECD Normides ja ISO (International Organization for Standardization, Standardiseerimise Rahvusvaheline Organisatsioon) standartites. Standardseid lahuseid (samad, mis olid kasutatud kontrolltestimisel) kasutati ka poolkoksi leotise lahjendusseeriade valmistamiseks (vastavalt 100%, 50%, 25%, 12,5% ... reoveest).

Testide lõpuks arvutatakse kontsentratsioonid EC50 (*Median effective concentration* - testitava aine või heitvee kontsentratsioon, mis põhjustab mingi spetsiifilise efekti pooltel (50%) testitavatel organismidel) või LC50 (*Median lethal concentration* - testitava aine või heitvee kontsentratsioon, mis tapab 50% testitavaid organisme teatud ajavahemiku jooksul, milleks on harilikult 24, 48 või 96 tundi).

Tulemused

Testimise tulemused on esitatud Tabelis 1.

Kuna organismid on enamasti väga tundlikud keskkonna pH suhtes, viidi toksilisusest võimalikult objektiivse informatsiooni saamiseks proovide **VO (värske)** ja **KO (värske) - Kiviõli** osas läbi kaks paralleelset testiseeriat: üks proovi algse pH juures ja teine tingimustel, kui pH oli muudetud vähemaluseliseks, enamvähem selliseks nagu on pH looduslikes vetes (pH 8,4). Kuna proovi **V10a (vana)** pH hälbimus looduslikust oli mitteoluline, testiti sel juhul vaid originaalproovi. Veetaimede *Lemna minor* testide läbiviimiseks viidi kõigil juhtudel keskkonna pH, vastavalt meetodikas nõutule, kuni pH väärtuseni 6,5.

Lahtris "LC(50)/EC(50)" on antud proovide kontsentratsioon protsentides, mis põhjustab 50% testorganismidel mingi efekti (kõrvalekalde normaalsest). Näiteks, LC(50) = 30% tähendab, et 50%-line efekt esines juhul kui uuringuks võetud proovis oli 30% originaalproovi ja 70% standardset lahjenduslahust (s.t. lahjendus oli 3,3 korda). LC(50) >100% tähendab, et testorganismide inhibeerimine või suremus lahjendamata reovees – poolkoksi leotises - oli kontrollprooviga võrreldes väiksem kui 50%. "Stimuleerimine" tähendab, et organismide kasv lahjendamata reovees – poolkoksi leotises - oli kiirem võrreldes kontrollprooviga.

Et oleks lihtsam võrrelda uurivate proovide toksilisust on lahtris "efekt lahjendamata proovis" kirjutatud konkreetset inhibeerimist või suremust kajastavad numbrid. Kui kõneallosas lahtris on number miinusemärgiga, tähendab see seda, et organismide kasv oli kontrolliga võrreldes mitte aeglasem vaid kiirem).

Paljudes maades kasutatakse reovee toksilisuse iseloomustamiseks kõige tundlikuma testi tulemust (MST- most sensitive test). Aluseks võetakse see test, milles kasutatud testorganism oli uuritava ainese suhtes kõige tundlikum. Antud töös kasutatud testpatareide puhul osutus kõige tundlikumaks liigiks keriloom *Thamnocephalus platyurus*.

Kehtivate kriteeriumide kohaselt osutavad saadud tulemused, et **proov V10a (vana)** ei ole toksiline.

Proovid **VO (värske)** ja **KO (värske) - Kiviõli** on toksilised ja ohtlikud veorganismidele. Toksilistest proovidest osutus proov **KO (värske) – Kiviõli** teatud määral toksilisemaks kui proov **VO (värske)**. Sellele viitas **KO (värske) – Kiviõli** proovi toksilisuse väiksem vähenemine proovi lahjendamisel võrreldes prooviga **VO (värske)**. Nende kahe nimetatud proovi toksilisus on võrreldav näiteks Narva Kreenholmi Manufaktuuri reovee või siis Narva prügilast tuleva leostusvee toksilisusega.

NB! Antud töös on toksilisuse hindamiseks kasutatud akuutseid teste. Tuleb aga silmas pida, et pikaajalise efekti kindlakstegemiseks tuleb lisaks rakendada ka kroonilisi teste.

Tabel 1. Poolkoksi proovidest saadud leotiste Toksilisuse testimise tulemused (TPÜ Ökoloogia Instituut)

| | V0 (värske) | | V10a (vana) | | K0 (värske) - Kiviõli | |
|----------------------------------|----------------------------|-----------------------|--------------------------|--------------------|--------------------------|--------------------|
| | mitte reguleeritud pH * | reguleeritud pH ** | mitte reguleeritud pH | reguleeritud pH | mitte reguleeritud pH | reguleeritud pH |
| Daphnia magna | | | | | | |
| EC(50) | ~35% | >100% | >100% | - | >100% | >100% |
| Efekt lahjendamata proovis, % | 100% | 0 | 0 | - | 40% | 40% |
| Thamnocephalus platyurus | | | | | | |
| LC(50) | 30% | ~26% | >100% | - | 26% | ~20% |
| Efekt lahjendamata proovis, % | 100% | 100% | 16,6% | - | 100% | 100% |
| Tetrahymena thermophyla | | | | | | |
| EC(50) | >100% | stimuleerimine | stimuleerimine | - | >100% | >100% |
| Efekt lahjendamata proovis, % | ~20% | -6,7% | -4,7% | - | >30% | 15,9% |
| Selenastrum capricornutum | | | | | | |
| EC(50) | 61% | stimuleerimine | stimuleerimine | - | 65% | stimuleerimine |
| Efekt lahjendamata proovis, % | 100% | -87,9% | -108,4% | - | 100% | -126,6 % |
| Lemna minor | | | | | | |
| EC(50) | - | >100% | - | >100% | - | >100% |
| Efekt lahjendamata proovis, % | - | 35.6 | - | 28.8 | - | 46.6 |

* - pH lahjendamata proovis ei reguleeritud

** - - pH lahjendamata proovis oli vähendatud kuni 8,4 (kasutada HCl) testides vesikirbuga, keriloomaga, algloomaga ja mikrovetikaga; *Lemna* testis viidi pH väärtus kuni 6,5-ni

8.7 Study of the environmental hazard caused by the oil shale industry solid waste