

KESKLAVOR
Eesti Keskkonnauuringute Keskus

CENTRAL LAB
Estonian Environmental Research Centre

**Endiste militaar- ja
industriaalade
jääkreostuskollete ohutuks
muutmise meetodika
väljatöötamine ulatuslikku
keskkonnakahju põhjustavate
hädaolukordade tarbeks, II etapp**

Aruanne

Tallinn 2015



Töö nimetus: Endiste militaar- ja industriaalalade jääkreostuskollete ohutuks muutmise meetodika väljatöötamine ulatuslikku keskkonnakahju põhjustavate hädaolukordade tarbeks, II etapp

Töö autorid: Hugo Tang

Vallo Kõrgmaa

Sergei Lavrentjev

Gertu Marguse kaasabil

Töö tellija: SA Eesti Keskkonnainvesteeringute Keskus

Töö teostaja:

Eesti Keskkonnauuringute Keskus OÜ

Marja 4D

Tallinn, 10617

Tel. 6112 900

Fax. 6112 901

info@klab.ee

www.klab.ee

Lepingu nr: 2-6/55

Töö valmimisaeg: 19. november 2015

Sisukord

1 Eessõna.....	4
2 Sissejuhatus.....	5
2.1 Põlevkiviõli ja poolkoksi keemiline koostis.....	7
2.2 Saastatud pinnaste biotervendamise meetodid.....	10
2.3 Saastatud pinnaste bioremedatsioon.....	13
3 Tööde käik.....	18
3.1 Ettevalmistustööd.....	18
3.2 Katse taristu rajamine.....	18
3.3 Katse käik.....	21
4. Tulemused.....	22
4.1 Poolkoks.....	22
4.1.1 Lähteseis.....	22
4.1.2 Saasteainete sisalduse muutus ajas.....	23
4.2 Põlevkiviõliga saastunud pinnas.....	31
4.2.1 Lähteseis.....	31
4.2.2 Saasteainete sisalduse muutus ajas.....	32
4.3 Autokütustega saastunud pinnas.....	51
4.3.1 Lähteseis.....	51
4.3.2 Saasteainete sisalduse muutus ajas.....	52
4.3 Diislikütuse ja masinaõliga saastunud pinnas.....	68
4.3.1 Lähteseis.....	68
4.3.2 Saasteainete sisalduse muutus ajas.....	69
5 Lõppkokkuvõte.....	87
5.1 Naftasaadused.....	87
5.2 Fenoolid.....	87
5.3 PAH, PCB.....	87
5.4 Kasutussoovitus.....	89

Lisad.....	90
Lisa 1 Pinnasesegude tegemiseks kasutatud naftasaadused.....	91
Lisa 1.1 Põlevkiviõli sertifikaat.....	91
Lisa 1.2 Jääkõli ja -kütuste analüüsitulemused.....	92
Lisa 1.3 Jääkõli ja -kütuste analüüsitulemuste lisa.....	94
Lisa 2 Pinnase keemilised analüüsid.....	95
Lisa 2.1 Segude valmistamiseks kasutatud pinnase analüüsid enne katsete algust.....	95
Lisa 2.2 Poolkoksi analüüsid enne katsete algust.....	98
Lisa 2.3 Katse käigus tehtud keemilised analüüsid.....	99
Lisa 2.3.1 Proovid EE14002665-EE14002670 (11.09.2014)....	99
Lisa 2.3.2 Proovid EE14002910-EE14002914 (25.09.2014)..	117
Lisa 2.3.3 Proovid EE14003380-EE14003390 (20.10.2014)..	127
Lisa 2.3.4 Proovid EE15002714-EE15002724 (14.04.2015)...	149
Lisa 2.3.5 Proovid EE15004386-EE15004396 (29.05.2015)...	182
Lisa 2.3.6 Proovid EE15005381-EE15005391 (1.07.2015).....	193
Lisa 2.3.7 Proovid EE15006727-EE15006737 (11.08.2015)....	226
Lisa 2.3.8 Proovid EE15007087-EE15007097 (1.09.2015).....	237
Lisa 2.3.9 Proovid EE15008023-EE15008031 (15.10.2015)....	270
Lisa 3 Geotehniliste teimide tulemused.....	297
Lisa 4 Fotod.....	302
Lisa 4 Biopreparaadi väljatöötaja "Bioprominvest" arvamus.....	307

Märkus: vormistuslikel põhjustel puuduvad leheküljed 37, 51, 73 ja 87

1 Eessõna

Seoses Eestis EL finantseerimisel elluviidava jääkreostuse likvideerimisega („Jääkreostuse likvideerimine endistel sõjaväe- ja tööstusaladel“, RTL 2009, 19, 235) on objektidelt äraveetava reostunud pinnase kogus suur ja käitluskohtade täituvus sedavõrd kõrge, et käitluskohtade puudus võib pidurdada jääkreostusobjektide likvideerimist. Üheks käesoleva projekti eesmärgiks on kiirendada reostunud pinnase käitlemist keskkonnanõuetele vastavaks ja dokumenteerida läbiviidava meetodika edukaks kulgemiseks vajalikud tingimused Eesti oludes Vaivara Ohtlike Jäätmete Kogumiskeskuse vastavalt ettevalmistatud katsepolügoonil.

Täiendavalt on käesoleva projektiga on kavas leida, täpsustada kohapealsed tingimused ja ette valmistada võimalused *in situ* katsetööde läbiviimiseks selleks sobivas jääkreostuskoldes. See võimaldab läbiviidava protsessi teostamist ilma reostunud pinnase väljakaevamiseta, mis on majanduslikult ökonoomsem ja osades paikades ainuvõimalik jääkreostuskoldes olemasoleva infrastruktuuri piirangute tõttu

2 Sissejuhatus

Tööstusliku tootmise arenguga tänapäeva maailmas kaasneb süsivesiniktoorme ammutamise ja kasutamise kasv. Naftamaardlate ekspuuteerimise ning nafta ja naftasaaduste transportimise olemasolevad tehnoloogiad ei välista selliste avariilukordade tekkimist, mille puhul võib keskkonda sattuda märkimisväärse hulga mitmesuguseid süsivesinikke.

Veel üht arenenud tööstusriikides teravalt päevakorda kerkinud probleemi kujutab endast vajadus utiliseerida suuri koguseid nafta töötlemise käigus tekkivaid saastunud jäätmeid.

Naftareostuse kõrvaldamise uute viiside loomine ja olemasolevate viiside täiustamine on ka tänapäeval jäänud aktuaalseks ülesandeks. Vajadus leida tõhusaid keskkonna puhastamise meetodeid ei tulene mitte üksnes inimese elukvaliteedile esitatavatest kasvavatest nõuetest, vaid on seotud ka looduslikele ökosüsteemidele avaldatava antropogeense mõju vähendamisega.

Nafta ja naftasaadused toimivad keskkonda sattudes negatiivselt ökosüsteemide kõikide komponentide suhtes. Nafta otsene või kaudne toksiline toime annab endast tunda toitumisahela kõikidel tasanditel taimedest kuni mikroorganismideni. Kuid just nimelt mikroorganismide metaboolne potentsiaal muudab võimalikuks nende kasutamise pinnase ja vee puhastamiseks süsivesinikest. Praegusel ajal on olemas kaks põhilähemist naftareostusega objektide biotervendamisele – need on biostimuleerimine ja biotäiendamine ehk bioaugmentatsioon. Biostimuleerimine põhineb kohapealsete looduslike süsivesinikke oksüdeerivate mikroorganismide aktiveerimisel mitmesuguste meetoditega, biotäiendamine aga eeldab, et saastatud substraati viiakse erilisi mikroorganisme, mis on võimelised antud konkreetset saasteainet ära kasutama.

Märkimisväärset ohtu keskkonnale kujutavad endast toksilist toimet omavad sünteetilised orgaanilised ühendid ehk ksenobiootikud. Tähtsal kohal selles paljudest ainetest koosnevas rühmas on fenool ja tema halogeenitud derivaadid, mille hulka kuulub näiteks diklorodifenüültri-kloroetaan (DDT). On selgunud, et oluline osa sünteetilistest ühenditest, mida kasutati algselt teatavate kindlate organismirühmade vastu võitlemiseks, võib mõjuda kahjustavalt üsna mitmesugustele elusmateriale vormidele.

Ökosüsteeme võivad mõjustada nii ksenobiootikud ise kui ka nende prognoosimatute omadustega lagusaadused. Paljudel juhtudel ei ole need võimelised lülituma ainete ringkäigu

tsükklitesse. On täheldatud, et niisuguste ainete mõjule allutatud piirkondade bioloogilistes süsteemides toimuvad muutused järk-järguliselt ja on pöördumatu iseloomuga. Ühtaegu kuuluvad kõnealused ühendid ka selliste toodete kategooriasse, mida toodetakse põllumajanduse, keemia-, puidutöötlemis- ja värvitööstuse, paberi- ja tselluloositootmise, naftatöötlemise ja koksikeemiatööstuse vajaduste rahuldamiseks suurtes kogustes. Nad satuvad koos reovee ja jäätmetega pidevalt keskkonda.

Sünteesilisi ühendeid utiliseerivate mikroorganismide otsimisele ja uurimisele pööratakse tänapäeval üha suuremat tähelepanu. Huvi asjaomase valdkonna vastu tuleneb peamiselt asjaolust, et biolagundajaid on võimalik kasutada mõjuritena uutes keskkonnaohututes tehnoloogiates, mille abil saab tervendada biogeotsünooside kahjustatud komponente. Tööstuslikku päritolu saasteainete biotöötlemise üksikülesannete lahendamine omandab erilise tähtsuse, sest selle eesmärgiks on inimese elukeskkonna säilitamine ja ühiskonna pidevat arengut tagavate tingimuste toetamine.

Edasimineks nafta ja keerukate sünteetiliste ksenobiootikutega saastatud pinnaste biorekultiveerimise vallas peab tuginema mikroorganismide uute ja väga tõhusate tüvede otsimisele ning nende kasutamise viiside ja tehnoloogiate täiustamisele.

Kindlate omadustega ja teatavas mõttes väärtusliku bioloogilise ressursina käsitletavate organismide mitmekesise, kuid vähetuntud valimiku potentsiaali tunnetamine ja rakendamine kujutab endast tähtsat osa bioressursside ja biosfääri kui terviku tundmaõppimisest.

2.1 Põlevkiviõlide ja poolkoksi keemiline koostis

Põlevkiviõli on põlevkivi (kukersiidi) termilisel töötlemisel tekkiv nafta sarnane vedelik. Põlevkivi koosneb omavahel tihedalt seotud orgaanilisest (umbes 35%) ja anorgaanilisest osast (umbes 65%). Orgaaniline osa, millest saadakse termilise töötlemise teel põlevkiviõli, koosneb peamiselt kerogeenist (üle 95%) ning sisaldab järgmiseid peamiseid elemente (reastatult sisalduse kahanemise järgi): süsinik, hapnik, vesinik, väävel, kloor, lämmastik (H. Arro, A. Prikk, T. Pihu. Calculation of composition of Estonian oil shale and its combustion products on the basis of heating value. Fuel 82, 18 (2003), 2179-2195). Kukersiitse kerogeeni struktuur sisaldab märkimisväärselt pika lineaarse külgahelaga fenoolseid rühmi (Ü. Lille. Current knowledge on the origin and structure of Estonian kukersite kerogen, Oil Shale 20, 3 (2003), 253-263), mille tõttu on kukersiidi H/C suhe madal (umbes 1,49), samas O/C suhe on kõrge (umbes 0,14).

Põlevkiviõli saadakse põlevkivi termilist töötlemisel, mida viiakse läbi retortides hapnikuvabas keskkonnas temperatuuril umbes 500°C, kus on kerogeeni pürolüüsi kiirus kõige suurem. Sellel temperatuuril kerogeen laguneb ning eralduvad gaas, kondenseeruv põlevkiviõli (sealhulgas reaktsioonivesi) ja tahke jääk (poolkoks). Eestis kasutatakse põlevkivi pürolüüsiks kahte põhimõtet: esiteks, põlevkivi soojendamine gaasiga (nn Kiviter protsess) ning teiseks, põlevkivi soojendamine tsirkuleeriva tuhaga (nn Galoter protsess). Tulenevalt kukersiitse kerogeeni struktuurist, sisaldab saadav põlevkiviõli märkimisväärselt fenoolseid ühendeid. Sõltuvalt pürolüüsiprotsessi läbiviimise tingimustest, muutub põlevkiviõli saagis ja fenoolsete ühendite sisaldus õlis. Üldine trend on, et pürolüüsiprotsessi temperatuuri kasvuga üle optimaalse temperatuuri, õli saagis väheneb ja aromaatsete ühendite sisaldus õlis kasvab. Kuna Galoter protsessis puutuvad õliaurud kokku aluseliste omadustega tuhaga, on saadavas õlis väiksem fenoolsete ühendite sisaldus kui Kiviter protsessist saadavas õlis. Viimasest eraldatakse veeslahustuvad fenoolsed ühendid (alküülresortsinoolid) ekstraktsioonil veega.

Üldiselt sisaldab kukersiidi pürolüüsil saadav õli märkimisväärsel hulgal heteroatomide sisaldavaid ühendeid (umbes 55%), millest omakorda umbes kolmandiku moodustavad fenoolid. Umbes 30% põlevkiviõlis sisalduvatest ühenditest on aromaatsed ühendid ning umbes 10% alkaanid, tsükloalkanid ja alkeenid. Põlevkiviõli keskmine molaarmass on 290 g/mol. Kukersiitse põlevkiviõli elementkoostis on järgmine: süsinik (~81%), vesinik (~10,5%),

hapnik (~7%), väävel (<1%), lämmastik (<0,5%) (M. Veiderma. Estonian Oil Shale – Resources and Usage. Oil Shale 20, 3 (2003), 295-303).

Kukersiitsel põlevkiviõlil on lai keemiskiiride vahemik, kusjuures üle poole õlist moodustavad ühendid, mille keemistemperatuur on üle 350°C (Tabel 1). (<http://www.eolss.net/Sample-Chapters/C08/E3-04-04-05.pdf>)

Tabel 1: Ainegruppide sisaldus kukersiitse põlevkiviõli fraktsioonides

Ainegrupp, %	Fraktsiooni keemiskiirid, °C			
	<200	200 – 300	300 – 350	>350
Alkaanid ja tsükloalkanid	11	12	3	1
Alkeenid	39	23	3	1
Aromaatsed ühendid	21	29	33	33
Neutraalsed hapnikühendid (ketoonid)	20	19	30	30
Fenoolid	9	17	31	35

Põlevkiviõli tootmisel tekkinud **poolkoks** sisaldab kuni 16% orgaanilisi lenduvaid ühendeid, sealhulgas fenoolseid ühendeid (kresoolid, resortsinoolid, ksüleenoolid) (A. Kahru, A. Maloverjan, H. Sillak, L. Põllumaa. The Toxicity and Fate of Phenolic Pollutants in the Contaminated Soils Associated With the Oil-Shale Industry. Environmental Science and Pollution Research International (Special Issue), 1 (2002), 27-33), õlitooteid (oil products, veega mitteleostuvate ühendite segu) ja polüaromaatseid süsivesinikke (PAH). Lisaks sisaldab poolkoks erinevaid leostuvaid mikroelemente, sealhulgas kroomi, pliid, vanaadiumi, tsinki, niklit arseeni jt. (O.M. Saether, D. Banks, U. Kirso, L. Bitjukova, J.E. Sorlie. The chemistry and Mineralogy of Waste from Retorting and Combustion of Oil Shale. Energy, Waste and the Environment: A Geochemical Perspective, 263-284). Nii mikroelementide kui ka fenoolsete ühendite ja PAH-ide sisaldus on poolkoksis üldiselt madalam kui lubatud maksimaalne sisaldus pinnases (A. Kahru, L. Põllumaa. Environmental Hazard of the Waste Streams of Estonian Oil Shale Industry: an Ecotoxicological Review. Oil Shale 23, 1 (2006), 53-93).

Kasutatud masinaõli tekib pärast õli kasutamist sise põlemismootorites. Eestis kasutatakse aastas kütteõlina ca 5 tuhat tonni masuuti ja ca 85 tuhat tonni kerget kütteõli. Kuna diislikütus on märgatavalt kallim, kui teised kütteõlid, siis tema kasutamise tõenäosus kütteõlina on minimaalne. Samas on diislikütus ja kerge kütteõli nii oma keemilise koostise kui ka vastavate kvaliteedinäitajate osas väga sarnased. Masuut on üks kahest nafta

töötlemise lõppproduktidest (raskeimaks lõppproduktiks on bituumen) ja ta koosneb väga erinevatest kõrgmolekulaarsetes keemilistest ühenditest, mille sisaldus sõltub omakorda nafta leiukohast. Naftas sisalduvad mineraalsed lisandid, mida on avastatud kokku üle kuuekümmne, kanduvad otseselt sinna üle. Neile lisanduvad veel ka need komponendid, mis on seotud rafineerimisprotsessiga, ning ka korrosiooniproduktid torustikest ja mahutitest. Nafta töötlemisel põhiline osa nõ mineraalsetest elementidest, mille sisaldus väheneb reas V, Fe, Ca, Ni, Na, K, Mg, Al, Hg, Zn, Mo, Cr, Cu, Co, Mn, Ba, Ge, Ag, U, Hf, La, Pb, Au, Be, Ti, Sn, läheb üle masuuti, välja arvatud komponendid mis lenduvad. Seepärast on anorgaaniliste komponentide ja väävli kontsentratsioon masuudis suhteliselt suurem kui toornaftas (Liitmaa, M. 2012. Vanaõli ja PCB sisaldus kütteõlis. EKUK. Aruanne)

Võtmerolli etendavad nafta- ja põlevkivisaadustega saastunud pinnaste loodusliku biotaastamise protsessides puhastatava pinnase tüüp ja koostis. Lõuna-Eestis on valdavalt kamar-leetmullad, vabariigi põhjaosas aga katab lubjakividest aluskivimeid õhuke kamar-karbonaatsete muldade kiht. Üle 50% Eesti territooriumist võtavad enda alla soostunud pinnased ja 15% sood. Seega sisaldavad Eesti Vabariigi territooriumil mullad enamasti üsna vähe orgaanilist ainet, mistõttu tuleb tehnogeensete jäätmetega saastunud pinnaste biotervendamisel toetuda biopreparaatide ja/või nende kombinatsioonidega seotud tehnoloogiatele.

2.2 Saastatud pinnaste biotervendamise meetodid

Nafta ammutamise, transportimise ja töötlemise tehnoloogiate praegune arengutase ei luba kahjuks ära hoida selliste avariolukordade tekkimist, mille puhul nafta ja naftasaadused satuvad keskkonda. Kõige rohkem saastuvad sellisel juhul pinnas ja pinnaveed.

Nafta ja naftasaadused avaldavad negatiivset mõju ökosüsteemi kõikidele komponentidele (Глазовская, 1988). Süsivesinike toksiline toime taimedele on nii otsese (Андресон с соавт., 1980; Шурубор, 2000; Киселева с соавт., 2001; Аниськина с соавт., 2001) kui ka kaudse iseloomuga seoses niiskuse kättesaadavuse halvenemise (Гилязов, 2001), liikidevaheliste sidemete nõrgenemise (Киреева, Галимзянова. 1995) ja toksiine moodustavate seente kogunemisega saastatud muldadesse (Киреева, Галимзянова. 1995; Иларионов с соавт., 2003; Киреева с соавт., 2003; Бакаева, 2004).

Kõige tõsisemat mõju avaldab saastumine naftast ja põlevkivist pärit süsivesinikega pinnase omadustele tervikuna. Halvenevad mulla agrofüüsikalised ja agrokeemilised omadused (Солнцева, Никифорова, 1987; Трофимов, Розанова, 2002; Биат Фогт с соавт., 2002), muutub happe-aluse tasakaal (Габбасова, 2004) ja vähenevad oksüdeerivate-redutseerivate ja hüdroolüüsivate fermentide aktiivsus (Киреева с соавт., 1998, 2000, 2002, 2006) ning pinnase varustus lämmastiku ja fosfori liikuvate vormide ja mikroelementidega (Atlas, 1991; Voopathy, 2000; Тишкина, 1990; Гилязов, 2001b).

Olulised muudatused leiavad naftareostuse toimele aset muldade mikroobikoosluste koostises ja toimimises (Волде, 1996; Киреева, 1994, 1996a; Головченко, Полянская, 2001; Драчук с соавт., 2002). Mikroorganismide üksikute rühmade vahekord naftaga saastatud pinnastes on erinev ning sõltub kliimaoludest ja mulla tüübist. Turbasoode saastumisel näiteks pärsitakse esmajoonel mikroseeni, kes etendavad sellistes pinnastes juhtivat osa orgaanilise ainese lagundamisel (Головченко, Полянская, 2001). Naftasaaduste kondenseerituse astme kasvamisega hallides metsamuldades ja mustmuldades väheneb neis tselluloosi lagundavate mikroorganismide ja nitrifikaatorite arv (Киреева, 1994). Tselluloosi lagundamine toimub peamiselt anaeroobsete mikroorganismide arvel. Mõnede mikroorganismide arv võib saastunud pinnastes suurendada. On täheldatud mikroseeente, lämmastikku tootvate bakterite (Киреева, 1994) ja purpursete mitteväävlükkerite (Драчук с соавт., 1994) arvukuse kasvu.

Nafta- ja põlevkivisaaduste vahetu toksiline toime laieneb ka taimedele. Otsesest mõju taimedele avaldavad naftasaadustes sisalduvad nafteenhapped ja muud toksilised

süsivesinikud (Андресон с соавт., 1980; Шурубор, 2000; Киселева с соавт., 2001). M. J. Giljazovi (2001) arvates tuleneb raskete fraktsioonide kahjulik toime sellest, et seemnete, juuresüsteemi ja keskkonna vahele tekib mehaaniline barjäär, mis halvendab õhu-, vee ja toitumisrežiimi. M. V Ainiskina jt (2001) näitasid, et tradeskantsiate abil on võimalik välja selgitada naftareostusega pinnase genotoksilisust. Naftaga saastatud muldades kasvas somaatiliste mutatsioonide sagedus kontrollaladega võrreldes 3-3,5 korda.

Saastumine süsivesinikega rikub tõenäoliselt üksikute liikide vahelisi sidemeid. N. A. Kirejeva uuringud (1995) tõendavad, et selline saaste avaldab negatiivset mõju odrale, vähendades tema fotosünteesivõimet ja saagikust. Taimekooslusse kuuluvad risosfääri mikroorganismid asenduvad uuritavate muldade jaoks ebatüüpiliste liikidega. Selle tulemusena väheneb agrotsönooside saagikus. Mikroobide ja taimede koostegevuse kahjustamine kutsub naftaga saastumise korral esile toksiline moodustavate seente arenemise taimede all olevas mullas (Иларионов с соавт., 2003; Киреева с соавт., 2003; Бакаева, 2004).

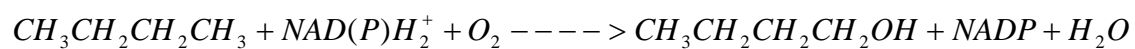
Nafta ja naftasaaduste loomuliku fraktsioneerumise protsess algab kohe pärast nende pinnasesse sattumist ja teiseneb ajapikku. Nafta muundumisel pinnases on eristatud kolme kõige üldisemat etappi (Исмаилов, Пиковский, 1988) ja kolme neile vastavat mikroobide kooslusjärgnevuse etappi (Солнцева, 1995; Киреева с соавт., 2001; Маркарова, Ренжина, 2001):

1. alifaatsete süsivesinike füüsikalise-keemiline ja osaliselt ka mikrobioloogiline lagunemine, mikroobikompleksi muutumine, mikroorganismide aktiveerumine ja paljunemine;
2. eelkõige madalmolekulaarsete ühendite mikrobioloogiline lagunemine ja vaikainete moodustumine;
3. kõrgmolekulaarsete ühendite – vaikude, asfalteenide, tsükliliste süsivesinike – muundumine ning mikroobikoosluse järkjärguline naasmine algsesse või sellele lähedasse seisundisse.

Süsivesinikke suudavad mikroorganismid lagundada üksnes vees. Kõik süsivesinikud on mingil määral vees lahustuvad ja seetõttu on võimalik nende lagundamine mikroobide poolt. Süsivesinikke suudavad lagundada paljud bakterid (*Bacillus*, *Pseudomonas*, *Mycobacteria*, aktinomütseedid), seened (*Trichoderma*, *Aspergillus*, *Cladosporium*) ja pärmid. Alkaanide biodegradatsioon toimub nii aeroobsetes kui ka anaeroobsetes tingimustes. Igal mikroorganismil on kindel spekter süsivesinikke, mida nad on võimelised lagundama. n-

alkaanidest lagundatakse kõige paremini molekulide vahemikus C10-C24, väiksema ja suurema arvu süsiniku molekulidega n-alkaane mikroobid ei lagunda või lagundavad väga aeglaselt. Mulla mikroobidest on kuni 20% võimelised lagundama süsivesinikke. Alifaatsete süsivesinike lagundamise esimene etapp toimub oksügenaaside vahendusel (monooksügenaasid ja dioksügenaasid). Markergeenina kasutatakse alkaani hüdrokülaasi kodeerivaid geene. Küllastumata süsivesinikud on raskemini lagundatavad kui küllastunud süsivesinikud. Naftaproduktide lagundamisintensiivsus merevees 1-30 mg m⁻³ päevas, mullas 0.3% päevas (10 °C juures). Lagundamist limiteerivateks teguriteks meres on madal temperatuur, madal mineraaltoitainete kontsentratsioon, hapniku defitsiit (Truu, 2005).

n-alkaanide oksüdeerimine alkaani monooksügenaasi (hüdroksülaasi) vahendusel (Truu, 2004):



Lisaks täielikule ja osalisele lagunemisele võivad süsivesinikud liituda ka huumusainetega (Орлова с соавт., 1996). Pinnase isepuhastumine naftasaastest tänu mikroorganismide suutlikkusele süsivesinikke ära kasutada on erinevates kliimavöötmes erinev ja sõltub nii saasteaine kontsentratsioonist kui ka pinnase saastumise tüübist. Toornaftaga saastunud pinnase isepuhastumine toimub üldjuhul äärmiselt aeglaselt. On kindlaks tehtud, et hallides metsamuldades võib nafta tungida 15-30 aastaga kuni 3,5 meetri sügavusele (Сулейманов, 1999), koondudes eelkõige huumushorisoni, mille saastatuse aste oli 15 aasta pärast väga kõrge ning 30 aasta pärast nõrk ja keskmine. Mulla profiil sooldus kuni suure naatriumisaldusega sooldunud muldade tasemeni. Saastumine nõlvadel põhjustas saasteaine migratsiooni ja tekitas uusi saastatud piirkondi.

Naftasaaduste muundumise protsess kestab sõltuvalt loodusvööndist ja saasteaine kogusest mõnest kuust kuni mõnekümne aastani (Бочарникова, 1990). Jääksaaste säilimine isegi 35 aastat pärast naftasaaduste keskkonda sattumist ning saasteaine migreerimise ja uute saastekollete tekkimise võimalus nõuavad erivõtete kasutamist pinnase süsivesinikest puhastamise kiirendamiseks (Войкова, Конев, 1994 ; Сулейманов. 1999).

2.3 Saastunud pinnaste bioremedatsioon

Pinnaste kahjulikest ainetest puhastamise biotehnoloogilised meetodid on praegusel hetkel aktiivselt edasi arenemas. Bioloogilise rekultiveerimise all ei peeta silmas mitte üksnes pinnase või muu objekti puhastamist reostusest, vaid ka selle looduslike funktsioonide taastamist. Kõiki olemasolevaid bioloogilise rekultiveerimise tehnoloogiaid on võimalik liigitada ühte kahest põhitüübist, milleks on biostimuleerimine ja biotäiendamine (bioaugmentatsioon) (Вельков, 1995, 2001).

Pinnasesse sattunud naftasaaduste lagunemisele avaldab otsustavat mõju nende mulla mikroorganismide toimeaktiivsus, kes on võimelised tagama nafta ja naftasaaduste täielikku mineraliseerumist süsihappegaasiks ja veeks. Nafta (ning ühtlasi keeruka ehitusega nafta- ja põlevkivisaaduste) lagundamises osalevad mulla mikroorganismide erinevad rühmad - bakterid, pärmseened, mikroseedid ja aktinomütseedid. Üldjuhul on koosluses ülekaalus bakterid, keda iseloomustab võime omastada laias valikus süsivesinikke ja sealhulgas ka aromaatsid süsivesinikke. Kõige tüüpilisemad süsivesinikke lagundada suutvad naftaga saastatud muldade asukad kuuluvad perekondadesse *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Arthrobacter*, *Micrococcus*, *Nocardia*, *Acromobacter*, *Aeromonas* ja *Serratia* (Ivanov et al., 1995; Бенс-Сокер, Есандайо, 1997; Бабьева, Зенова, 1983; Стабникова с соавт., 1995; Емельянова с соавт., 2003, 2004; Мукашева с соавт., 2002, 2003).

Микроseente kompleksides on kõige aktiivsemaid naftasaaduste lagundajaid leitud perekondades *Aspergillus*, *Penicillium*, *Cladosporium*, *Fusarium*, *Graphium*, *Mortierella*, *Gliocladium* ja *Trichoderma* (Llanos, Kjoller, 1976; Билай, Коваль. 1980; Миронова с соавт., 1996, Киреева с соавт., 2001; Иларионов с соавт., 2003).

Сүсivesinike vastupidavus mikroobide lagundavale toimele on erinev. Toornafta ja naftasaaduste mikroobide lagundavale toimele allumise astme gradatsioon on järgmine: toornafta-petrooleum-põlevõlid-masuut (Муратова, Турковская, 2001). Olulist osa nafta vastupidavuses mikroorganismide toimele etendab selle hüdrofoobsus ja seetõttu on biolagundamise protsessi tõhususe seisukohalt otsustava tähtsusega paljude mikroorganismide juures avastatud võime sünteesida looduslikke pindaktiivseid aineid (Krigswolls et al., 1990; Wier et al., 1995; Burd, Ward, 1996; Павленко с соавт., 1994).

Mitme uurija saadud tulemused viitavad sellele, et mikroorganismide ühendused suudavad lagundada süsivesiniksubstraate täielikumalt ja kiiremini kui üksiktüved (Sugiura et al., 1997; Bertrand et al., 1983; Кичева с соавт., 1993; Муратова, Турковская, 2001). Mulla

mikroorganismide kompleks on võimeline tagama ksenobiootikute ko-metabolismi toimumiseks vajalikke tingimusi. Naftast ja põlevkivist pärinevate süsivesinike biolagundamise kiirus sõltub paljudest teguritest ning selle protsessi hoogustamiseks on vaja luua mikroorganismidele parimad kasvu- ja arengutingimused. Peamiste süsivesinikke oksüdeerivate mikroorganismide aktiivsusele mõju avaldavate loodustegurite hulka kuuluvad temperatuur, niiskus- ja aeratsioonitingimused, mulla happelisus, mineraalsete toiteelementide olemasolu ja päikesepaiste intensiivsus (Бирюков, Кантере, 1985; Walker, 1985; Boopathy, 2000).

- **Temperatuur** - Muldades süsivesinikke oksüdeerivate mikroorganismide jaoks loetakse optimaalseks mesofiilseid tingimusi ehk temperatuuri 20-30 °C (Гусев и др, 1980; Leatherm et al., 1973). Temperatuuri säilitamise viisid suurendavad saastatud pinnase puhastamise tõhusust (Gudin, Syrratt, 1975; Боронин. 2002).
- **Niiskussisaldus** - Täiesti veevabas keskkonnas ei ole naftat oksüdeerivad mikroorganismid võimalised arenema. Parimateks tingimusteks on nende jaoks 60% suhteline niiskus (Звягинцев и др., 1989). Muldade veerežiimi parandatakse põhjavee ärापumpamisega või siis niisutussüsteemide rakendamisega mulla kuivamise takistamiseks ning polüetüleenkile kasutamiseга vajaliku niiskustaseme säilitamiseks (Gudin, Syrratt, 1975).
- **pH** - Nafta lagunemiseks pinnases on optimaalsed neutraalse lähedale jäävad pH väärtused. Mitmed uurijad panevad ette kasutada happeliste muldade neutraliseerimiseks lubja. Lubja ja mineraalväetiste üheaegne muldaviimine aitab kaasa nafta koostisse kuuluvate raskmetallide neutraliseerimisele (Хабиров, 1993; Карасева с соавт., 2003, 2006).
- **Hapnikusisaldus** - Kuna süsivesinike lagunemise protsessid on enamasti oksüdeerivad, on üheks neile piiranguid seadvaks teguriks hapniku kättesaadavus. Puhastusprotsessi jõudlus sõltub suurel määral saastatud pinnaste aeratsiooni intensiivsusest. Seetõttu liigniisketes või raske mehaanilise koostisega struktureerimata muldades naftasaadused sama hästi kui ei lagune (Самосова и др., 1982; Atlas, 1984; Zeyer et al., 1990). Saastatud pinnase töötlemine, mis aitab kaasa hapniku pääsemisele nafta mikroblagunemise piirkonda, kiirendab rekultiveerimise protsessi tunduvalt (Finkelstein et al., 1985). Sellega kaasneb süsivesinikke oksüdeerivate mikroorganismide elutegevuse aktiivsemaks muutumine, kerged fraktsioonid lenduvad ja väheneb mullaosakeste paakumine. Mikrofloora aktiivset elutegevust tagavate mulla töötlemise viiside hulka kuuluvad kündmine, kobestamine, äestamine ja randaalimine. Pinnaste

aeratsiooniprotsesside intensiivistamisele aitab kaasa ja mulla tõhusama puhastamise tagab ka mitmesuguste struktuuri parandavate ainete viimine pinnasesse – nende hulka kuuluvad näiteks perliit, puukoor, saepuru, õled ja muud taimsed jäätmed (Губайдуллина, 1983; Пономарева и др., 1998).

- **Mineraalid** - Soodsate temperatuuri- ja aeratsioonitingimuste olemasolu korral peetakse peamiseks naftasaaduste biolagunemisele looduskeskkonnas piiranguid seadvaks teguriks varustatust mineraalsete toiteelementidega (Гарейшина с соавт., 1991). Mõne elemendi nappuse all kannatavate mikroorganismide juures täheldatakse süsivesinike oksüdeerimise aktiivsuse järsku vähenemist, mis viib välja biotervenemise protsessi peatumiseni (Margesin, Schinner, 1997). Biogeensete elementide nappust on võimalik korvata mineraal- ja orgaaniliste väetiste viimisega mulda (Тишкина, 1990; Габбасова с соавт., 1999; Mohn et al., 2001).
- **Toitained (N ja P)** - Arhede kasvu tagavate mikroelementidega varustatuse seisukohalt on kõige tähtsam lämmastiku ja fosfori allikate olemasolu mullas (Smith, 1985). Kuna süsivesiniksaastega viiakse pinnasesse suures koguses süsinikku, muutub seal järsult C ja N vahekord (Fusey et al., 1989). Süsivesinike kontsentratsiooni puhul 0,1% kuni 10% on soovitatud optimaalsena nende suhet 9:1. Kui suhe on suurem, toimub bakterite kasvamine ja süsivesinike utiliseerimine aeglasemalt. Toiteelementide koguse optimeerimine (424 mg/l lämmastikku ja 178 mg/l fosforit) lubab suurendada diislikütuse mikrobakterite abil biolagundamise kiirust vees 10 korda (Гусев и др., 1980). Lisaks sellele võib naftasaadustega saastatud pinnastes olla rikutud ka muude elementide õige vahekord – neis väheneb liikuva fosfori ja kaaliumi sisaldus (Гилязов, 1980; Мукатанов, Ривкин, 1980). Üheks muldade lämmastikurežiimi reguleerimise vahendiks võib saada vabalt liikuvate lämmastikusidujate viimine nende koostisse. Lämmastikusiduvad mikroorganismid on üks mulla ökosüsteemi normaalset toimimist tagavatest võtmerühmadest. Lämmastiku sidumise intensiivsus on seotud fosfaatide sisaldumisega mullas. Mulla saastumine nafta ja naftasaadustega vähendab fosfori liikuvate vormide sisaldust pinnases, see aga avaldab omakorda negatiivset mõju lämmastikku sidumisele mullas (Мишустин с соавт., 1977; Watanabe, Cholitzkul, 1982). Süsiniku ja fosfori optimaalne vahekord on C:P = 10:1 (Van der Berg et al., 1988). Fosfortoite allikana soovitatakse kasutada ammoonium- ja kaaliumfosfaati (Mitchell et al., 1979; Atlas, Bartha, 1973). Mineraalväetiste viimine pinnasesse suurendab mulla kõikide mikroorganismide arvu ja parandab nende kasvutingimusi.

Üks võimalusi stimuleerida naftast ja põlevkivist pärinevate süsivesinikega saastatud pinnaste looduslike mikroorganisme on kasutada orgaanilisi substraate, mis rikastavad reostuskohta bioloogiliselt aktiivsete ühenditega ja loovad nii tingimusi raskesti utiliseeritavate süsivesinike ko-metabolismi toimumiseks. Kõnealusel eesmärgil kasutatakse üldjuhul odavaid ja hõlpsasti kättesaadavaid pärmitööstuse jääksaadusi, peptonvett, biohuumust, haljasväetiskultuure, valgu-vitamiinkontsentraate või kalajahu (Тишкина, 1990; Sveum, Faksness, 1993; Киреева, 1994; Турковская и др., 2001; Плешакова и др., 2005). On kindlaks tehtud, et naftaga saastatud pinnaste bioloogiline aktiivsus suureneb, kui neisse viiakse komposti, vadakut, aktiivmuda, loomakasvatuskomplekside reovett (Исмаилов, Пиковский, 1988; Иларионов, Калачникова, 2001) või eraldi välja töötatud biolisandeid (Киреева, 1996a; Сулейманов, 1999; Габбасова с соавт., 2002).

Soodsat mõju avaldab nafta- ja põlevkivisaadustega saastunud muldade rekultiveerimisel reovee puhastamisel tekkinud aktiivmuda kasutamine. Enne aktiivmuda muldaviimist tuleb siiski eelnevalt hoolikalt kontrollida, kas selles ei leidu kahjulikke mürkaineid (Киреева с соавт., 2001).

Mikroorganismide eduka toimimise saavutamiseks tuleb tagada naftaga saastatud muldades peamiste toitainete optimaalne vahekord ning säilitada neis soodne temperatuuri-, vee- ja õhurežiim.

Mikroorganismide suutlikkus kasutada süsinivesinikke jt orgaanilisi ühendeid energia allikana ning nende suur kohanemisvõimekus on lubanud välja töötada erinevaid bioaugmentatsioonitehnoloogiaid.

Mikroorganismide valimisel tuleb võtta arvesse mitmeid nõudeid. Esiteks peab nende kasutamine olema inimese ja keskkonna jaoks täiesti ohutu – st mikroorganismid ei tohi olla patogeensed, aidata kaasa toksiinide või ksenobiootikute lagunemise mutageensete või väga toksiliste vahesaaduste kuhjumisele ega halvendada ökoloogilist olukorda rekultiveeritaval maa-alal. Teiseks peavad biopreparaadid olema tõhusamad kui natiivsed mikroobikooslused. Kolmandaks peavad introductseeritavad mikroorganismid olema vastupidavad ebasoodsate keskkonnatingimuste toimele. Ühtlasi oleks soovitatav omada võimalust kontrollida biopreparaadi mikroorganismide arengut ja levikut rekultiveeritavas pinnases. Sellele võivad kaasa aidata nende hästi tuvastatav morfoloogia ja biokeemiliste või geneetiliste markerite olemasolu.

Biopreparaatide väljatöötamisel on aluseks saastatud pinnastest võetud mikroorganismide tüved, mis allutatakse selektsioonile ja geenmuundamisele, et suurendada nende toimet,

ning kohandatakse uue elukohaga. Selliste mikroorganismidena, mis on potentsiaalselt kasutatavad pinnaste süsivesinikreostusest puhastamise biopreparaatide loomiseks, on kirjeldatud *Pseudomonas putida* ja *Pseudomonas sp.* isolaate (Пунтус с соавт., 1997; Силищев с соавт., 2007), perekondade *Rhodococcus* ja *Xanthomon* esindajaid, kes suudavad lõhustada näiteks masuuti (Грищенко с соавт., 1997), ning *Acinetobacterit* ja *Mycobacteriumit*, kes lõhustavad laias valikus tavalisi süsivesinikke. Paljude autorite arvates on kõige tõhusamateks tüvedeks biolagundavaid plasmiide sisaldavad bakterid (Филонов с соавт., 2005; Муратова, Плешакова., 1996; Панченко, Турковская., 2007).

Suurt huvi äratavad perekonda *Bacillus* kuuluvad spore moodustavad mullabakterid, sest nad peavad kõige paremini vastu mitmesuguste keskkonnatingimuste ebasoodsale mõjule. *Bacilluse* tüvede hulgas on avastatud isolaate, kes suudavad utiliseerida n-alkaane C₁₁-C₁₆ ja C₂₀, bensooli, toluooli, naftaleeni ja asfalteene ning produtseerida süsivesinike lagundamise tõhusust suurendavaid bioemulgaatoreid (Стабникова с соавт., 1995). Mullaproovidest on eraldatud nafta süsivesinikke lõhustama võimeliste termofiilsete denitrifitseerivate mikroorganismide kooslus. Sellest kooslusest isoleeriti puhaskultuur, mis tuvastati kui *Bacillus stearothermophilus*. Redutseeritud nitraatide ja oksüdeeritud süsivesinike vahekord oli 1,25 g/g pinnast (Ivanov et al., 1995).

Praeguseks hetkeks on kogunenud hulganisti rakendus- ja alusuuringute materjale, mis tõendavad süsivesinike lagundavate mikroorganismide kasutamise suurt tõhusust naftasaadustega saastatud pinnaste puhastamisel, ning tänu sellele on osutunud võimalikuks eriotstarbeliste biopreparaatide loomine.

3. Tööde käik

3.1 Ettevalmistustööd

Tööd pinnase tervendamiseks "Ufa-Estoil" bakteriseguga võisid alata peale EKUK ja KIK vahelise sihtfinantseerimise lepingu allakirjutamist 20. mail 2014. a.

EKUK alltöövõtjana välikatsete vahetus organiseerimises ja läbiviimises tegutses OÜ "EKL Ressurss", kellega oli leping 2-4/24 sõlmitud juba 9. aprillil. "EKL Ressurss" ülesandeks oli lepingujärgselt meetodika juurutamine ja sellest kinnipidamine välikatsete teostamise ajal

Katsete läbiviimise kohaks oli juba projekti ettevalmistuse käigus valitud Vaivara ohtlike jäätmete käitlemiskeskus, kus küll projekti ettevalmistuse ajal puudus operaator. Vaivara OJKK-s tegutsemiseks sõlmis EKUK 22. aprillil koostöökokkuleppe 1.1 - 10/24 Keskkonnaagentuuriga, kes haldab Vaivara OJKK operaatori leidmiseni. Kahjuks on operaator on senini leidmata.

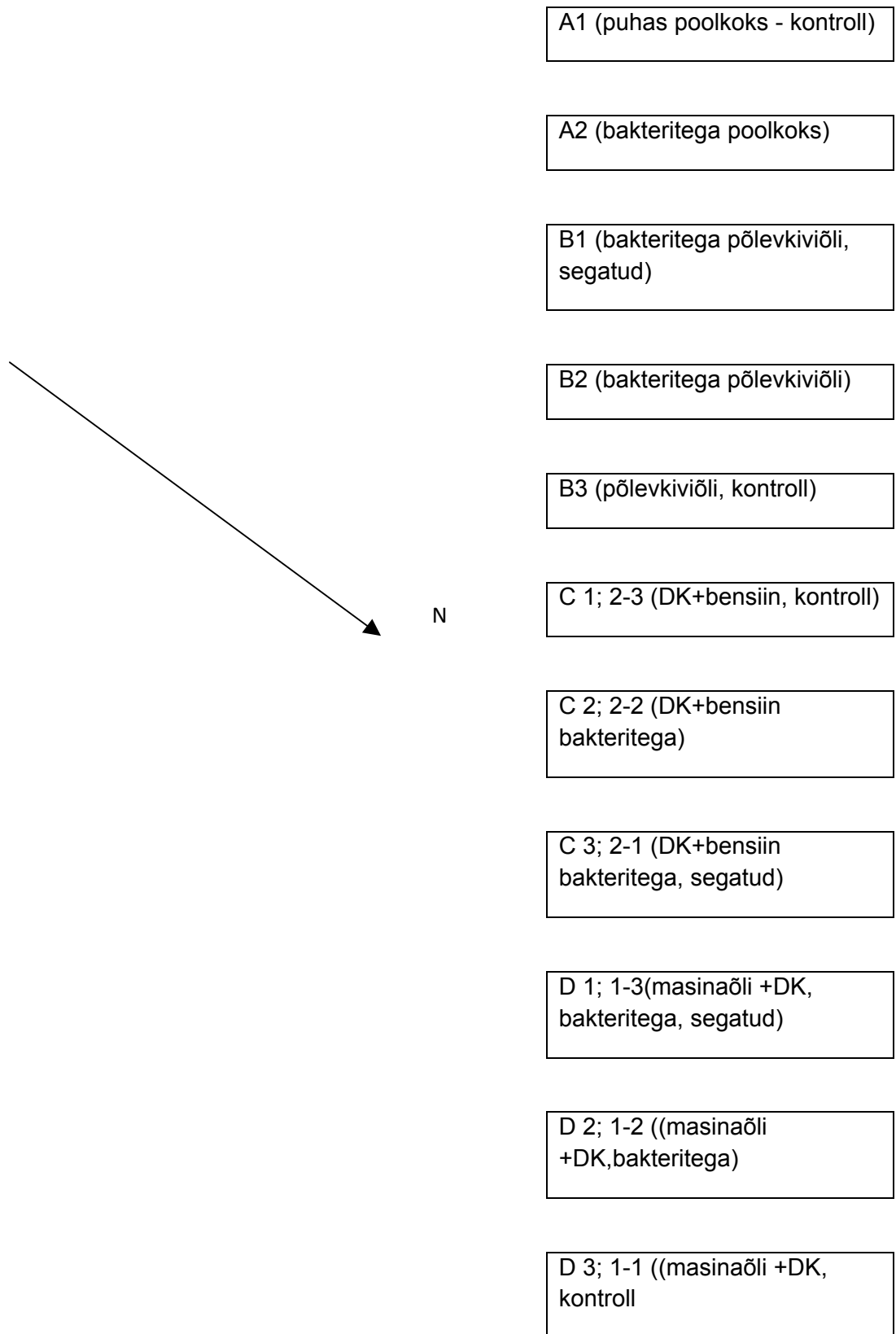
3.2 Katse taristu rajamine

Juunikuu jooksul ehitas alltöövõtja EKL Ressurss Vaivara OJKK ühte angaari metallkonstruktsioonid eri kütusekuhjade teineteisest eraldamiseks ning tihendas piirete alaosa reostuse leviku vältimiseks. Samal ajal otsis ta ka sobivat reostunud pinnast Ida-Virumaalt. Välikatsete alguses leidis alltöövõtja eeldatavalt reostunud pinnase juunikuu lõpus Sillamäe prügilast, kuid analüüside põhjal esines selles vaid pestitsiidide reostust. Selle pinnase saasteainete analüüsivastused on toodud lisas 2.1. Seetõttu tuli kogu katsetel kasutatav pinnas modelleerida sellest ja juulikuus Sillamäelt ehitusobjektilt toodud puhtast pinnasest. Kasutatud pinnas kujutas endast suure jämepurrisisaldusega (üle 2 mm osakesi 35..60 %) saviliivmoreeni. Pinnase geotehnilised näitajad on toodud lisas 3. Pinnas asetati angaaris kuhjadesse juulikuus.

Augustikuu jooksul tehti katsesegusid, segades pinnasesse OÜ Portlif poolt toodud jääkõlised. Poolkoksi toimetas augustis kohale Poolkoksimäe Sulgemise OÜ, kes teostas siis Kohtla-Järve poolkoksimäe sulgemistöid. Poolkoksi saasteainete sisaldused on toodud lisas 2.2.

Septembri algul lahustati EKUK-is kuiv bakterisegu vee ja lisanditega (väetised, diislikütus) katsel kasutatavaks preparaadiks, mis segati järgnevalt vastavalt katsete kavale pinnasesse. Pinnas kobestati kultivaatoriga ja katse sai realselt alata.

Erinevaid saasteaineid sisaldavate metallpiiretega kuhilate asendiskeem on toodud seel 1 järgmisel leheküljel:



Sele 1 Pinnaseaunade asendiskeem

Kokkuvõttlikult on saasteainete sisaldus segude valmistamiseks kasutatud kahes erinevas pinnasepartiiis ning poolkooksis toodud tabelis 2 .

Tabel 2

Saasteaine/pinnas	Nafta- saadused, mg/kg	Ühe- aluselised fenoolid, mg/kg	Kahe- aluselised fenoolid, mg/kg	PCB summa, mg/kg	Polüaromaatsed süsivesinikud (PAH), mg/kg						
					Summa	PAH tähtsamad üksikkomponendid					
						Nafta- leen	Püreen	Benso(a) püreen	Benso(a) antratseen	Fenan- treen	Benso(g,h,i) perüleen
Eeldatavalt saastunud pinnas prügimäelt	910	< 0,1	< 0,5	13	87						
Puhas pinnas ehitusobjektilt	130	< 0,1	< 0,5								
Poolkoks	190	0,12	< 0,1	< 3	11	1,9	1,6	1,2	1,1	1,0	0,93

3.3 Katse käik

3.3.1 Esimene vegetatsiooniperiood

Esimesed proovid mudelsegudest võeti 11. septembril, mil ei olnud veel tehtud mudelsegu põlevkiviõliga. Põlevkiviõli soetati ja segati pinnasesse samal kuul.

Järgmine ja 2014. a. viimane proovivõtt oli 20. oktoobril. Sel proovivõtul oli osade saasteainete sisaldus oluliselt suurem kui esimesel proovivõtukorral.

See on tingitud katseks kasutatud pinnase heterogeensusest, savisisaldusest ning suure kivisisalduse tõttu raskest mehhanismidega töödeldavusest. Seetõttu on tulemuste hindamisel pinnases saasteainete lähtesisalduseks võetud kahe esimese proovivõtu keskmine.

Oktoobrikuu tulemuste põhjal toimusid konsultatsioonid biopreparaadi väljtöötajaga (OOO "Bioprominvest" Ufaast), et kontrollida tulemuste põhjal katseskeemi sobivust ning teha vajaduse korral muudatusi järgmisel aasta töökavasse.

3.3.2 Teine vegetatsiooniperiood

Aprillikuus eemaldati angaari ümbrusest katsete ettevalmistamisest ülejäänud pinnas ja tõsteti angaari väljas olnud jääköli mahutid. Esimesed proovid vegetatsiooniperioodi alguses võeti 14. aprillil.

Maikuus valmistati kuivpulbrist EKUK ruumides ette uus preparaat ja segati pinnasesse, kuhu lisati ka täiendavalt väetisi. Järgmine proov võeti peale kõiki neid protseduure 29. mail.

Juunikuus pinnast kobestati kultivaatoriga ja niisutati ning järjekordsed proovid võeti 1. juulil.

Juunikuus pinnast kobestati kultivaatoriga ja niisutati ning järjekordsed proovid võeti 11. augustil. Pinnast kobestati ja niisutati veel ka augustis ning järjekordne proovivõtt oli 1. septembril. Septembris käisid tehtud töö tulemustega tutvumas bakteriseгу valmistajad Ufaast.

Viimane proovivõtt toimus 15. oktoobril.

4. Tulemused

Tulemused on esitatud eri pinnasereostuse liikide kaupa - vastavalt poolkoks, põlevkiviõliga reostunud pinnas, autokütustega reostunud pinnas ning diisli ja masinaõliga reostunud pinnas. Määramatuspiire oluliselt ületavad analüüsitulemused on tabelis välja eraldatud lahtri sinise värviga ning järgnevas andmetöötlemises neid ei arvestata, kuna tegemist ei ole pinnase üldmassiivi iseloomustava näitajaga

4.1 Poolkoks

4.1.1 Lähteseis

Tabelis 3 on toodud saasteainete sisaldused poolkoksis enne katse algust ja nende võrdlus Keskkonnaministri 11.08.2010 määruses nr. 38 "Ohtlike ainete sisalduse piirväärtused pinnases" toodud siht- ja piirarvudega

Tabel 3

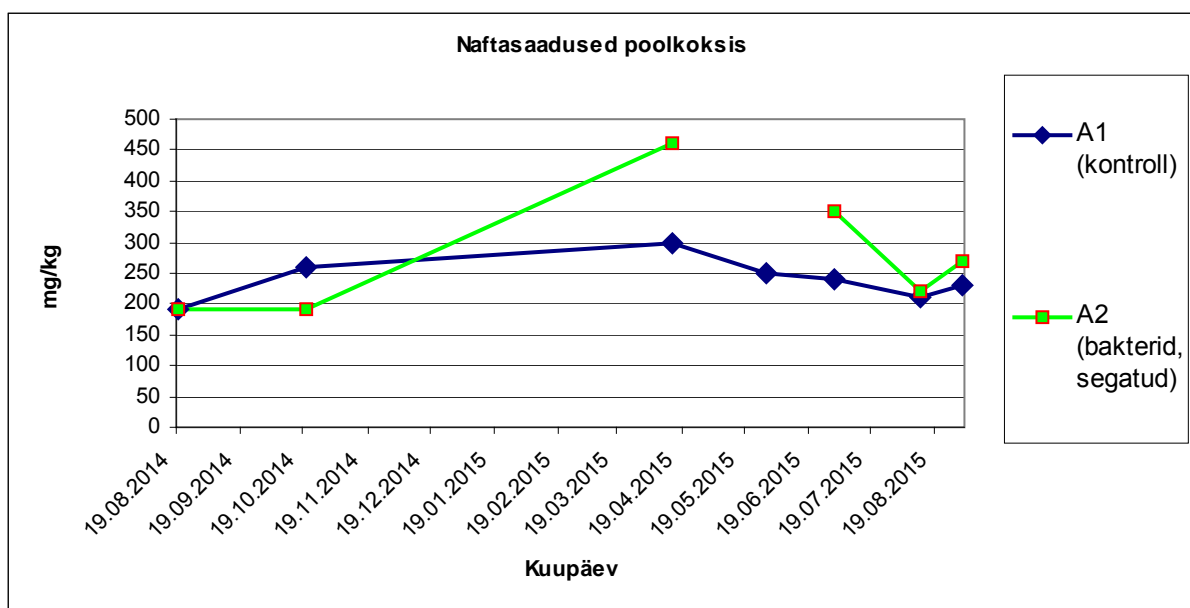
Saasteaine	Sisaldus * (mg/kg, kui ei ole märgitud teisiti)	Sihtarv (mg/kg)	Piirarvud (mg/kg)	
			elumaal	tööstusmaal
Naftasaadused	190	100	500	5 000
PAH summaarne	11	5	20	200
sh naftaleen	1,9	1	5	50
püreen	1,6	1	5	50
benso(a)püreen	1,2	0,1	1	10
fenantreen	1	1	5	50
PCB, summaarne	< 3	0,1	5	10
Ühealuselised fenoolid, summa	0,12	1	10	100
sh 2,6- dimetüülfenool	0,12	0,1	1	10
Kahealuselised fenoolid, summa	< 0,1	1	10	100
Elavhõbe	0,02	0,5	2	10
Kaadmium	< 1	1	5	20
Kroom	20	100	300	600
Nikkel	14,6	50	150	500
Plii	24,4	50	300	600
Tsink	16,4	200	500	1 000
Vask	9,1	100	150	500

Tabelis on kollastes lahtrites sihtarvu ja oranžis lahtris elumaa piirarvu kindlalt ületav saasteaine sisaldus.

4.1.2 Saasteainete muutus ajas

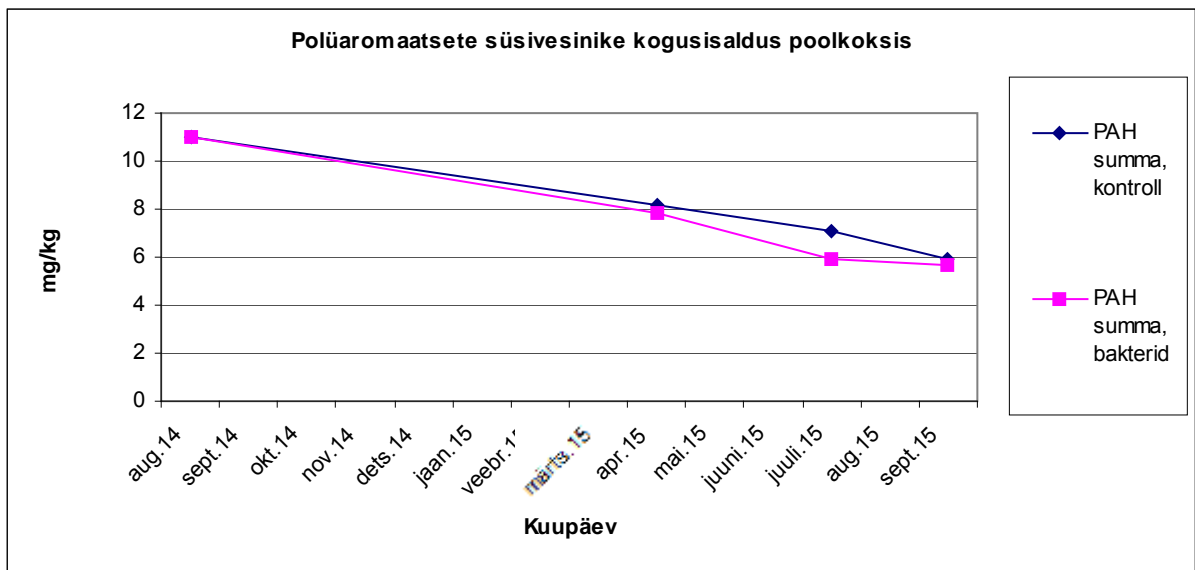
Lähtepinnases ületas sihtarvu naftasaaduste, 2,6-dimetüülfenooli (ühealuseline) ja PAH (sh osa üksikkomponentide) sisaldus, seetõttu esitatakse graafikuna vaid nende näitajate muutused. Ülejäänud saasteainete muutused on toodud ainult tabelis peatüki lõpus.

Naftaproduktide sisaldus oli poolkoksis suhteliselt väike ja katse jooksul see ei vähenenud. Naftaprodukti sisalduse muutused on näidatud seel 1 järgmisel leheküljel. Naftaproduktide sisalduse tõus katse keskel on ilmselt seletatav asjaoluga, et poolkoksi segamiseks kasutatatud segisti on eelnevalt kasutatud naftasaadustega tugevalt reostunud pinnase segamiseks ja see on saastanud ka poolkoksi. Lisaks sisaldas poolkoksi segatud bakterisegu mingil määral diislikütust. Kontrolli (A1) naftasaaduste sisalduse vahepealne tõus mahub naftasaaduste sisalduse analüüsi laiendmääramatuse (25 %) piiresse (eeldusel, et esimese analüüsi tulemus on tegelikust laiendmääramatuse piires väiksem).



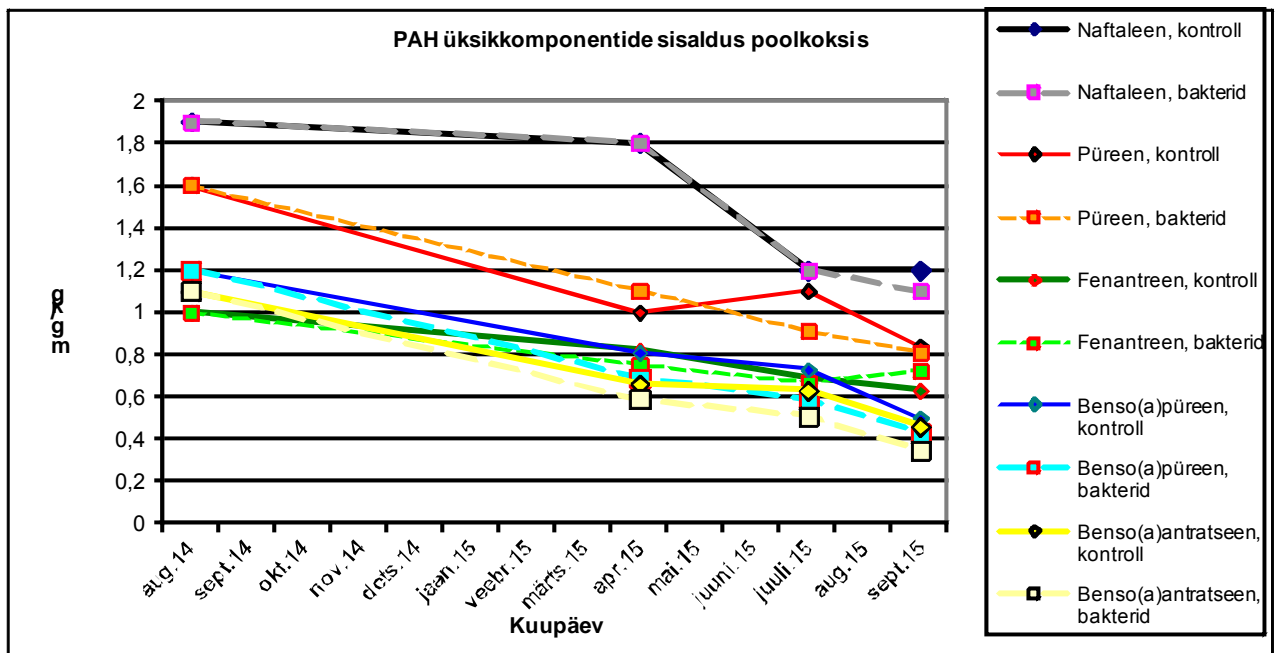
Sele 2. Naftasaaduste sisalduse muutus poolkoksis

Polüaromaatsete süsivesinike summaarne sisaldus on toodud seel 3 järgmisel leheküljel.



Sele 3. Polüaromaatsete süsivesinike (PAH) kogusisalduse muutus poolkoxis

Selel 4 on toodud PAH tähtsamate üksikkomponentide sisaldus. Kuigi PAH laiendmääramatus on tervelt 50 %, on PAH sisalduse vähenemine ilmne. Samas on vahe bakteritega katse ja kontrollkatse vahel väike, jäädes laiendmääramatuse piiresse.



Sele 4. PAH olulisemate üksikkomponentide sisalduse muutus poolkoxis

Kokkuvõtlik tabel saaste- ja muude määratud ainete sisaldustega eri seirevoorudes on toodud tabelis 4 järgmisel leheküljel.

Tabel 4

Kuupäev Saasteaine		Saasteaine sisaldus, mg/kg						Sisalduse muutus, %			
		19.08. 2014	20.10. 2014	14.04. 2015	29.05. 2015	01.07. 2015	11.08. 2015	01.09. 2015	2014. aastal	2015 aastal	Kogu katse jooksul
Naftasaadused	A 1		260	300	250	240	210	230	+ 37	- 24	+ 21
	A 2	190	190	460	860	350	220	270	0	- 42	+ 16
Ühealuselised fenoolid	A 1			< 0,03							
	A 2	0,12		< 0,03							
sh 2,6-dimetüül-fenool	A 1			< 0,03							
	A 2	0,12		< 0,03							
Kahealuselised fenoolid	A 1			< 0,1							
	A 2	< 0,1		< 0,1							
PAH summaarne	A 1			8,2		7,2		5,9		- 28	- 46
	A 2	11		7,8		6,0		5,5		- 29	- 50
sh naftaleen	A 1			1,8		1,2		1,2		- 33	- 37
	A 2	1,9		1,8		1,2		1,1		- 39	- 42
atsenaftüleen	A 1			0,23		0,14		0,12		- 48	
	A 2	0,02		0,23		0,14		0,17		- 26	

Tabel 4 (järg)

Kuupäev Saasteaine		Saasteaine sisaldus, mg/kg						Sisalduse muutus, %				
		19.08. 2014	20.10. 2014	14.04. 2015	29.05. 2015	01.07. 2015		01.09. 2015	2014. aastal	2015 aastal	Kogu katse jooksul	
atsenaften	A 1	0,32		0,22			0,17		0,1		- 23	
	A 2			0,2			0,16		0,17		- 15	
fluoreen	A 1	0,33		0,27			0,18		0,16		- 41	
	A 2			0,23			0,18		0,19		- 17	
fenantreen	A 1	1		0,82			0,69		0,63		- 23	- 37
	A 2			0,75			0,67		0,72		- 4	- 28
antratseen	A 1	0,64		0,47			0,41		0,36		- 23	
	A 2			0,41			0,02		0,35		- 12	
fluoranteen	A 1	0,43		0,27			0,28		0,28		+ 4	
	A 2			0,28			0,27		0,26		- 7	
püreen	A 1	1,6		1			1,1		0,84		- 16	- 47
	A 2			1,1			0,91		0,81		- 26	- 49
benso(a)antratseen	A 1	1,1		0,66			0,63		0,46		- 4	
	A 2			0,59			0,51		0,35		- 41	

Tabel 4 (järg)

Kuupäev Saasteaine		Saasteaine sisaldus, mg/kg						Sisalduse muutus, %			
		19.08. 2014	20.10. 2014	14.04. 2015	29.05. 2015	01.07. 2015	11.08. 2015	01.09. 2015	2014. aastal	2015 aastal	Kogu katse jooksul
krüseen	A 1	0,42		0,27		0,26		0,23		-15	
	A 2			0,27		0,25		0,22		- 19	
benso(b) fluoranteen	A 1			0,17		0,18					
	A 2	0,28		0,25		0,2					
benso(k) fluoranteen	A 1			0,22		0,16					
	A 2	0,31		0,19		0,1					
benso(b) ja (k) fluoranteen koos	A 1			0,39		0,34		0,28		- 28	
	A 2	0,59		0,34		0,3		0,25		- 26	
benso(a)püreen	A 1			0,81		0,73		0,5		- 38	- 58
	A 2	1,2		0,69		0,59		0,43		- 38	- 62
indeno(a,2,3-cd) püreen	A 1			0,22		0,25		0,15		- 32	
	A 2	0,33		0,2		0,15		0,14		- 30	
dibenso(a,h) antratseen	A 1			0,11		0,12		0,07		- 36	
	A 2	0,13		0,1		0,09		0,07		- 30	

Tabel 4 (järg)

Kuupäev Saasteaine		Saasteaine sisaldus, mg/kg						Sisalduse muutus, %			
		19.08. 2014	20.10. 2014	14.04. 2015	29.05. 2015	01.07. 2015	11.08. 2015	01.09. 2015	2014. aastal	2015 aastal	Kogu katse jooksul
benso(g,h,i) perüleen	A 1	0,93		0,64		0,59		0,43		- 33	
	A 2			0,54		0,47		0,39		- 28	
PCB (7 ühendit) summa	A 1		<70	< 0,005							
	A 2	< 0,003	<70	< 0,005							
sh iga ühend eraldi	A 1			< 0,001							
	A 2	< 0,001		< 0,001							
Elavhõbe (Hg)	A 1		0,02								
	A 2	0,02	0,03								
Kaadmium (Cd)	A 1		1,15								
	A 2	< 1	1,15								
Kroom (Cr)	A 1		19,6								
	A 2	20	18,1								
Nikkel (Ni)	A 1		11,6								
	A 2	14,6	11,5								

Tabel (4 järg)

Kuupäev Saasteaine		Saasteaine sisaldus, mg/kg							Sisalduse muutus, %			
		19.08. 2014	25.09. 2014	20.10. 2014	14.04. 2015	29.05. 2015	01.07. 2015	11.08. 2015	01.09. 2015	2014. aastal	2015 aastal	Kogu katse jooksul
Plii (Pb)	A 1	24,4		20,3								
	A 2			19,4								
Tsink (Zn)	A 1	16,4		25								
	A 2			42								
Vask (Cu)	A 1	9,06		9,85								
	A 2			9,8								
pH*	A 1	11,7		10	9,2		8,6			8,8	- 4	
	A 2			10	9,1		8,9			9,1	0	
Üldämmastik	A 1	<1000		<1000	<1000		1000			<1000		
	A 2		1000	<1000	1100		1200			<1000		
Üldfosfor	A 1	570		870	704		740			690		
	A 2		710	640	734		640			620		
Fosfaat*, mgP/kg	A 1											
	A 2		< 0,2									

Tabel 4 (järg)

Kuupäev		Saasteaine sisaldus, mg/kg							Sisalduse muutus, %			
		19.08. 2014	25.09. 2014	20.10. 2014	14.04. 2015	29.05. 2015	01.07. 2015	11.08. 2015	01.09. 2015	2014. aastal	2015 aastal	Kogu katse jooksul
Üldorgaaniline süsinik (TOC), %	A 1	10,38		9,6	13	10			11		+ 15	
	A 2			8,4	10	12			11		+ 31	
Kaaliium (K)	A 1			8136		8 450			8 365			
	A 2			8284		7 400			7 755			
Kloriidid	A 1			450		250			180		- 40	
	A 2		110	460		260			180		- 53	+ 63
Kaltsium*, %	A 2		11,4									
Magneesium*, %	A 2		1,9									
Ammoonium*, mgN/kg	A 2		0,01									
Nitraat	A 1											
	A 2		2,0									

4.2 Põlevkiviõliga saastunud pinnas

4.2.1 Lähteseis

Tabelis 5 on toodud saasteainete sisaldused põlevkiviõliga saastunud pinnases katse alguses 10. novembril (B1, B2 ja B3 analüüside keskmine) ja nende võrdlus Keskkonnaministri 11.08.2010 määruses nr. 38 "Ohtlike ainete sisalduse piirväärtused pinnases" toodud siht- ja piirarvudega. Fenoolide (sh üksikkomponentide) ja PAH üksikkomponentide sisaldus on toodud B3 (kontroll) 14.04.2015 tehtud analüüside põhjal.

Tabel 5

Saasteaine	Sisaldus	Sihtarv	Piirarvud	
			elumaal	tööstusmaal
Naftasaadused, mg/kg	7 800	100	500	5 000
PAH summaarne, mg/kg	52	5	20	200
sh naftaleen, mg/kg	25	1	5	50
fenantreen, mg/kg	9,3	1	5	50
püreen, mg/kg	8,5	1	5	50
antratseen	4,5	1	5	50
benso(a)antratseen	3,9			
benso(a)püreen	3,6	0,1	1	10
fluoreen	3,5			
fluoranteen	3,1			
atsenaften	2,9	1	5	50
atsenaftüleen	2,8			
krüseen	2,7	1	5	50
benso(b)- + benso(k)fluoranteen	3,2			
benso(g,h,i)perüleen	1,5			
indeno(1,2,3.cd)püreen	1,1			
dibenso(a,h)antratseen	0,38			
PCB, summaarne, mg/kg	< 0,07	1	5	50
Ühealuselised fenoolid, mg/kg	110	1	10	100
sh o-kresool	29	0,1	1	10
p,m-kresool	33	0,1	1	10
fenool	9,4			
2,3-dimetüülfenool	8,7	0,1	1	10

Tabel 5 (järg)

Saasteaine	Sisaldus	Sihtarv	Piirarvud	
			elumaal	tööstusmaal
2,6-dimetüülfenool	0,57	0,1	1	10
3,5-dimetüülfenool	7,7	0,1	1	10
2-aluselised fenoolid	10	1	10	100
sh resortsiin	1,1			
5-metüülresortsiin	6,5			
2,5-dimetüülresortsiin	2,6			
3,4-dimetüülfenool	1,1	1	10	100
Elavhõbe, mg/kg	0,07	0,5	2	10
Kaadmium, mg/kg	1,07	1	5	20
Kroom, mg/kg	18,5	100	300	600
Nikkel, mg/kg	10,0	50	150	500
Plii, mg/kg	10,4	50	150	500
Tsink, mg/kg	118,8	200	500	1 000
Vask, mg/kg	13,1	100	150	500
pH	7,0			
Orgaaniline aine, %	9,2			
Üldlämmastik, %	< 0,1			
Üldfosfor, mg/kg	640			
Kaalium, mg/kg	4 830			
Kaltsium, %	8,46			
Magneesium, %	1,35			
Fosfaat, mgP/kg	< 0,2			
Kloriid, mg/kg	< 60			
Nitraat, mgN/kg	< 0,2			

Tabelis eelmisel leheküljel on kollastes lahtrites sihtarvu, oranžides lahtrites elumaa ja punastes tööstusmaa piirarvu ületavad saasteaine sisaldused.

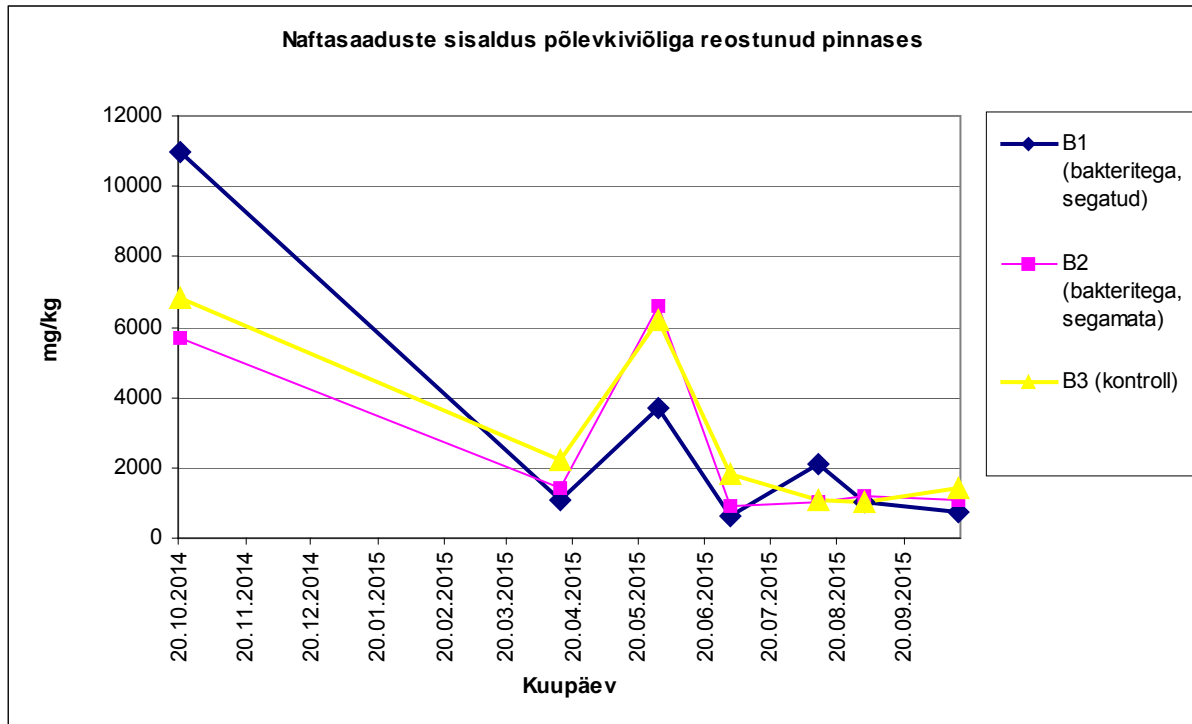
Katsesegu valmistamiseks kasutatud põlevkiviõli sertifikaat on toodud lisas 1.1

4.2.2 Saasteainete sisalduse muutus ajas

Lähtepinnases ületas tööstustsooni piirarvu naftasaaduste ja ühealuseliste fenoolide (sh eraldi o, p ja m-kresoolide) sisaldus, elutsooni piirarvu PAH-ide ja kahealuseliste fenoolide

sisaldus ning sihtarvu kaadmiumi sisaldus, seetõttu esitatakse graafikuna vaid nende näitajate muutused. Ülejäänud saasteainete muutused on toodud ainult tabelis peatüki lõpus.

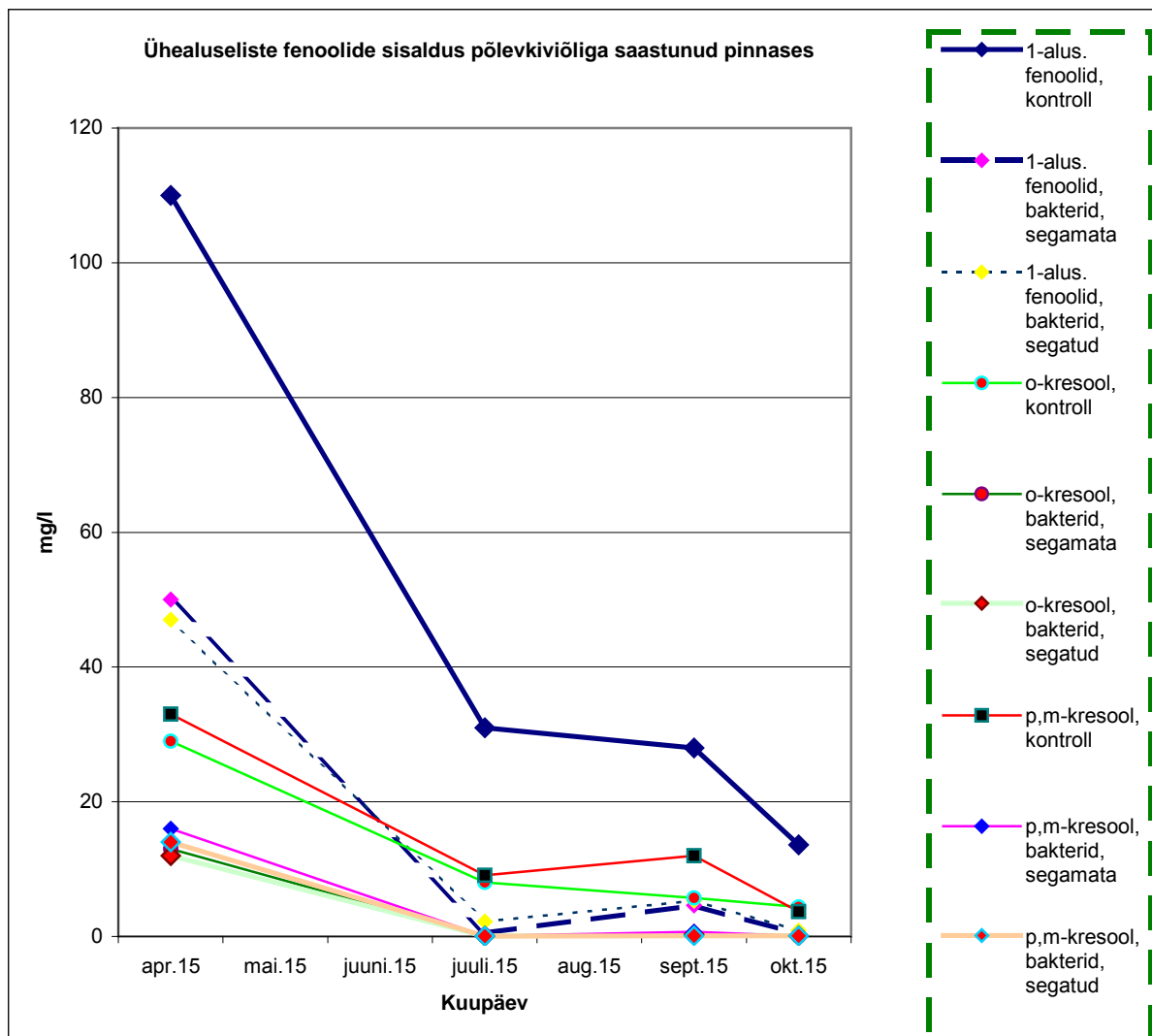
Naftaprodukti sisalduse muutused on näidatud seel 5.



Sele 5. Naftasaaduste sisalduse muutus põlevkiviõliga saastunud pinnases

Naftasaaduste sisaldus vähenes katse jooksul ligi 8 korda, sealjuures enam-vähem samapalju nii baktereid sisaldavas ja segatud pinnases (B1) kui ka bakteritega, aga segamata (B2) pinnases ning kontrollpinnases (B3).

Selel 6 järgmisel leheküljel on toodud suurema sisaldusega ühealuseliste fenoolide sisalduse muutus ajas

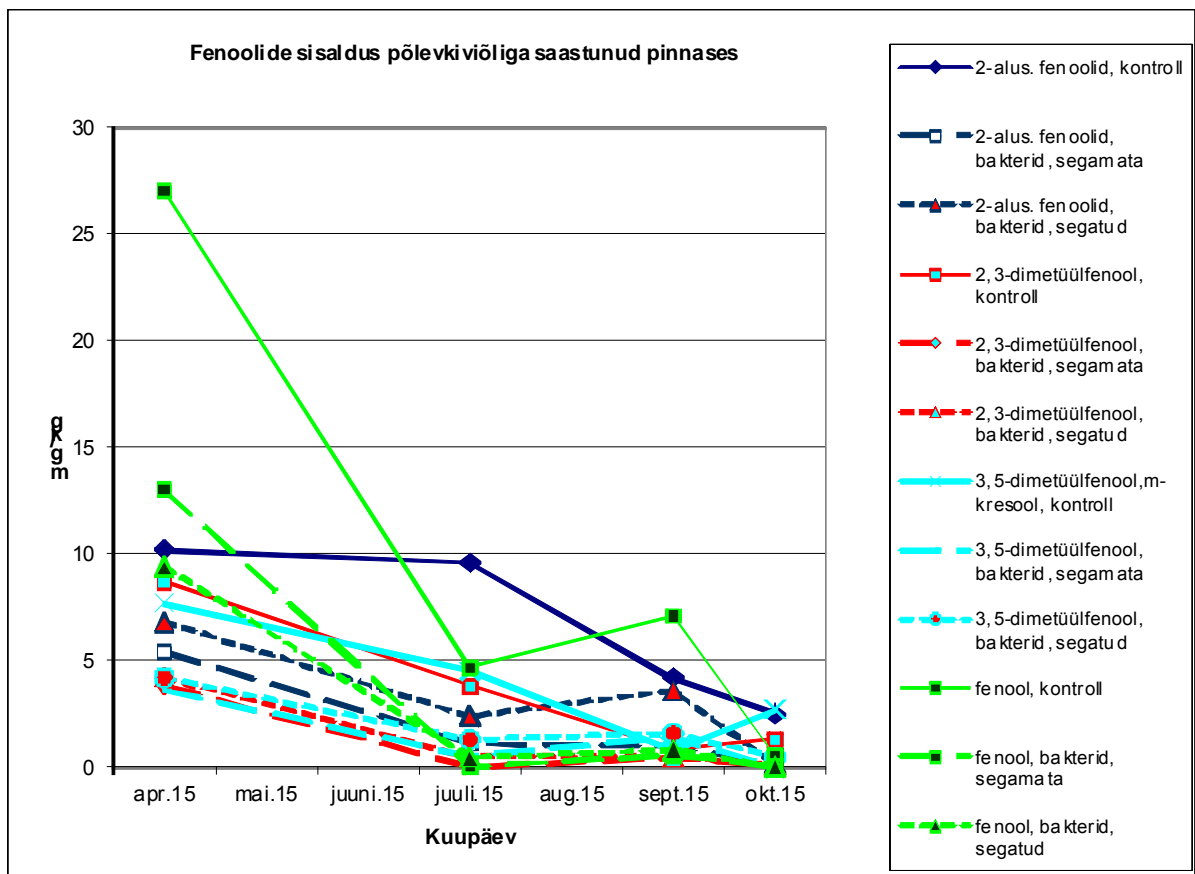


Sele 6. Ühealuseliste fenoolide sisalduse muutus põlevkiviõliga saastunud pinnases

Ühealuseliste fenoolide sisaldus ühe vegetatsiooniperioodi jooksul on keskmiselt vähenenud kontrollpinnases 7..10 korda (sõltuvalt ühendist), bakteritega töödeldud pinnaste puhul aga 150...300 korda (sõltuvalt ühendist), kusjuures sisalduser vähenemist ei ole oluliselt mõjutanud see, kas pinnast kobestati või mitte.

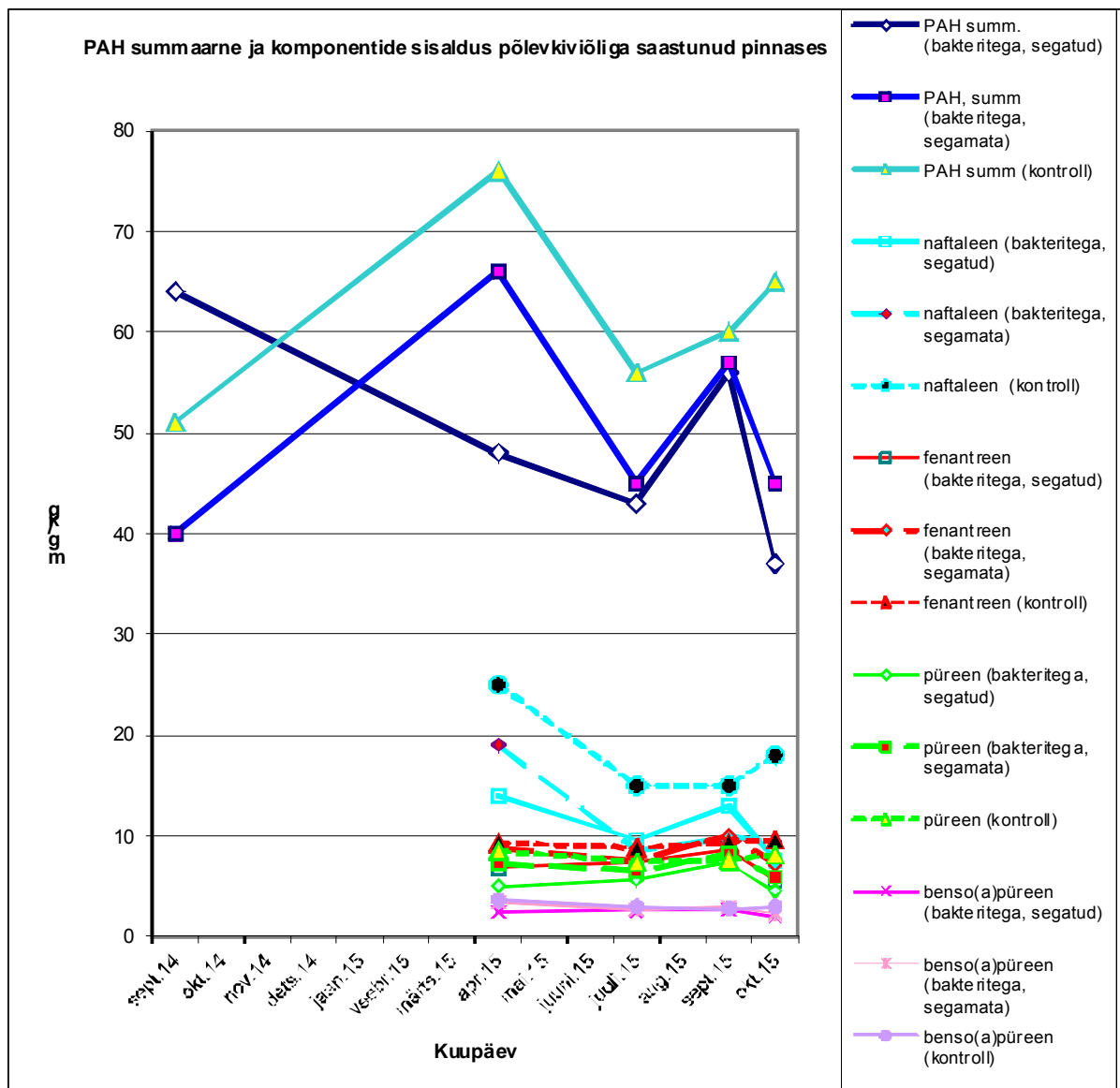
Kahealuseliste fenoolide sisaldus ühe vegetatsiooniperioodi jooksul ei ole kontrollpinnases oluliselt muutnud, bakteritega töödeldud pinnaste puhul on aga sisaldus sõltuvalt ühendist vähenenud 2,5...5 korda.

Selel 7 järgmisel leheküljel on toodud kahealuseliste fenoolide summaarne sisalduse (kahealuselised fenoolid on esindatud faktiliselt vaid 5-metüülresortsiiniga) ning osa ühealuseliste fenoolide sisalduse muutus ajas



Sele 7. Dimetüülfenoolide, fenooli ja kahealuseliste fenoolide sisalduse muutus põlevkiviõliga saastunud pinnases

Polüaromaatsete süsivesinike sisalduse muutus jääb enamasti laiendmääramatuse raamesse, märgatav (kuni 2 korda) on see vaid baktereid sisaldavas ja segatud pinnases. Graafiliselt on need muutused esitatud seel 8 järgmisel leheküljel.



Sele 8. PAH sisalduse muutus põlevkiviõliga saastunud pinnases

Kokkuvõtlik tabel saaste- ja muude määratud ainete sisaldustega eri seirevoorudes on toodud tabelis 6 järgmisel leheküljel.

Tabel 6

Kuupäev Saasteaine		Saasteaine sisaldus, mg/kg							Sisalduse muutus, %		
		20.10. 2014	14.04. 2015	29.05. 2015	01.07. 2015	11.08. 2015	01.09. 2015	15.10. 2015	2014. aastal	2015 aastal	Kogu katse jooksul
Naftasaadused	B 1	11000	1100	3700	640	2100	1000	730		- 34	- 93
	B 2	5700	1400	6600	930	1000	1200	1100		- 21	- 81
	B 3	6800	2200	6200	1800	1100	1000	1400		- 36	- 21
Ühealuselised fenoolid	B 1	141	47		2,2		5,3	0,84		- 98	- 99,4
	B 2	96	50		0,53		4,6	0,28		- 99,4	- 99,7
	B 3	77	110		31		28	13,5		- 88	- 84
sh fenool	B 1		9,4		0,46		0,81	< 0,03			
	B 2		13		< 0,03		0,56	0,03			
	B 3		27		4,7		7,1	0,54			
sh 2,3-dimetüül- fenool	B 1		4,2		0,48		0,48	0,088			
	B 2		3,8		< 0,03		0,43	0,070			
	B 3		8,7		3,8		0,87	1,3			

Tabel 6 (järg)

Kuupäev		Saasteaine sisaldus, mg/kg						Sisalduse muutus, %			
		20.10. 2014	14.04. 2015	29.05. 2015	01.07. 2015	11.08. 2015	01.09. 2015	15.10. 2015	2014 aastal	2015 aastal	Kogu katse jooksul
2,6-dimetüülfenool	B 1		3,0		< 0,03		1,8	0,059			
	B 2		1,0		< 0,03		1,1	0,071			
	B 3		0,57		< 0,03		1,1	0,47			
3,4-dimetüülfenool	B 1		< 0,03		< 0,03		0,14	0,035			
	B 2		< 0,03		< 0,03		0,27	0,036			
	B 3		1,1		0,5		0,53	0,48			
3,5-dimetüülfenool	B 1		4,2		1,3		1,6	0,48			
	B 2		3,6		0,53		1,4	0,036			
	B 3		7,7		4,5		0,80	2,7			
o-kresool	B 1		12		< 0,03		0,34	0,063			
	B 2		13		< 0,03		0,16	0,039			
	B 3		29		8,0		5,7	4,4			

Tabel 6 (järg)

Kuupäev		Saasteaine sisaldus, mg/kg						Sisalduse muutus, %			
		20.10. 2014	14.04. 2015	29.05. 2015	01.07. 2015	11.08. 2015	01.09. 2015	15.10. 2015	2014. aastal	2015. aastal	Kogu katse jooksul
p,m-kresool	B 1		14		< 0,03		0,097	0,098			
	B 2		16		< 0,03		0,71	< 0,03			
	B 3		33		9,1		12	3,7			
Kahealuselised fenoolid	B 1		66,8		2,4		3,6	< 0,34		> - 95	
	B 2		5,4		1,1		0,97	< 0,32		> - 94	
	B 3		10		9,6		4,2	2,5		- 75	
sh resortsiin	B 1		< 0,1		1,0		0,23	< 0,1			
	B 2		< 0,1		0,75		0,12	< 0,1			
	B 3		1,1		1,1		< 0,1	< 0,1			
5- metüülresortiin	B 1		5,6		1,4		3,0	0,14			
	B 2		5,4		0,38		0,74	0,12			
	B 3		6,5		7,5		3,8	2,4			

Tabel 6 (järg)

Kuupäev		Saasteaine sisaldus, mg/kg						Sisalduse muutus, %			
		20.10. 2014	14.04. 2015	29.05. 2015	01.07. 2015	11.08. 2015	01.09. 2015	15.10. 2015	2014. aastal	2015. aastal	Kogu katse jooksul
2,5- dimetüülresortsi in	B 1		1,2		< 0,1		0,35	< 0,1			
	B 2		< 0,1		< 0,1		0,11	< 0,1			
	B 3		2,6		1,0		0,38	< 0,1			
PAH summaarne	B 1	37	48		43		56	37		- 23	0
	B 2	35	66		45		57	45		- 32	+ 13
	B 3	30	76		56		60	65		- 14	+ 117
sh naftaleen	B 1		14		9,6		13	7,6			
	B 2		19		8,5		9,9	9,4			
	B 3		25		15		15	18			
atsenaftüleen	B 1		2,6		2,4		2,1	2,2			
	B 2		2,9		2,4		2,3	2,2			
	B 3		2,8		2,7		2,2	2,4			

Tabel 6 (järg)

Kuupäev Saasteaine		Saasteaine sisaldus, mg/kg							Sisalduse muutus, %		
		20.10. 2014	14.04. 2015	29.05. 2015	01.07. 2015	11.08. 2015	01.09. 2015	15.10. 2015	2014. aastal	2015 aastal	Kogu katse jooksul
atsenaften	B 1		1,5		1,6		2,2	1,3			
	B 2		2,3		2		2,5	1,7			
	B 3		2,9		2,6		2,4	2,5			
fluoreen	B 1		2,4		2,4		2,6	1,6			
	B 2		3,1		2,5		3	2,0			
	B3		3,6		3,2		2,9	2,9			
fenantreen	B 1		6,8		7,4		8,7	5,6			
	B 2		8,7		7,6		10	7,2			
	B 3		9,3		8,8		9,3	9,6			
antratseen	B 1		3,1		0,14		3,6	2,6			
	B 2		3,9		0,08		4,1	3,0			
	B 3		4,5		0,23		4	4,1			

Tabel 6 (järg)

Kuupäev Saasteaine		Saasteaine sisaldus, mg/kg						Sisalduse muutus, %			
		20.10. 2014	14.04. 2015	29.05. 2015	01.07. 2015	11.08. 2015	01.09. 2015	15.10. 2015	2014. aastal	2015 aastal	Kogu katse jooksul
fluoranteen	B 1		2,2		2,6		3	2,2			
	B 2		3		2,8		3,3	2,7			
	B 3		3,1		2,8		3,1	3,5			
püreen	B 1		5		5,6		7,3	4,5			
	B 2		7,3		6,5		8,2	5,9			
	B 3		8,5		7,4		7,6	8,1			
benso(a) antratseen	B 1		2,33		2,5		3,6	2,4			
	B 2		3,6		3		4	3,1			
	B 3		3,9		3,4		3,7	4,4			
krüseen	B 1		1,9		1,8		2,6	1,7			
	B 2		2,8		2,1		2,8	2,0			
	B 3		2,7		2,3		2,6	2,7			

Tabel 6 (järg)

Kuupäev		Saasteaine sisaldus, mg/kg						Sisalduse muutus, %			
		20.10. 2014	14.04. 2015	29.05. 2015	01.07. 2015	11.08. 2015	01.09. 2015	15.10. 2015	2014. aastal	2015 aastal	Kogu katse jooksul
benso(b) fluoranteen	B 1		0,94		1,2						
	B 2		1,6		1,1						
	B 3		1,6		1,1						
benso(k) fluoranteen	B 1		0,9		0,78						
	B 2		1,4		1						
	B 3		1,6		0,68						
benso(b ja k) fluoranteen	B 1		1,84		1,98		2,2	1,4			
	B 2		3,0		2,1		2,3	1,5			
	B 3		3,2		1,78		2,2	2,1			
benso(a)püreen	B 1		2,4		2,6		2,7	1,9			
	B 2		3,4		2,7		2,9	2,3			
	B 3		3,6		3		2,8	3,0			

Tabel 6 (järg)

Kuupäev		Saasteaine sisaldus, mg/kg						Sisalduse muutus, %			
		20.10. 2014	14.04. 2015	29.05. 2015	01.07. 2015	11.08. 2015	01.09. 2015	15.10. 2015	2014. aastal	2015 aastal	Kogu katse jooksul
indeno(a,2,3-cd) püreen	B 1		0,84		1		0,83	0,55			
	B 2		1,2		0,9		0,79	0,60			
	B 3		1,1		1,2		0,81	0,84			
dibenso(a,h) antratseen	B 1		0,3		0,41		0,36	0,15			
	B 2		0,42		0,38		0,37	0,16			
	B 3		0,38		0,42		0,36	0,19			
benso(g,h,i) perüleen	B 1		1		1,3		1,1	0,79			
	B 2		1,5		1,2		1,2	0,92			
	B 3		1,5		1,4		1,1	1,2			
PCB (18 ühendit) summa	B 1		0,01		0,0095		0,0081	0,011		+ 10	
	B 2		0,012		0,0016		0,0086	0,011		- 8	
	B 3		0,015		0,015		0,0078	0,022		+ 47	

Kuupäev Saasteaine		Saasteaine sisaldus, mg/kg						Sisalduse muutus, %			
		20.10. 2014	14.04. 2015	29.05. 2015	01.07. 2015	11.08. 2015	01.09. 2015	15.10. 2015	2014. aastal	2015 aastal	Kogu katse jooksul
sh PCB-28	B 1	<0,02	0,0053		0,0037		0,0048	0,0055			
	B 2	<0,02	0,0051		0,0073		0,0053	0,0055			
	B 3	<0,02	0,0059		0,0071		0,0022	0,0064			
PCB-52	B 1	<0,02	< 0,001		0,0013		0,001	0,0013			
	B 2	<0,02	< 0,001		0,0022		0,001	0,0013			
	B 3	<0,02	0,0016		< 0,001		< 0,001	0,0022			
PCB-101	B 1	<0,02	0,0011		0,001		< 0,001	0,001			
	B 2	<0,02	0,0013		0,0012		< 0,001	0,001			
	B 3	<0,02	0,0013		0,0014		< 0,001	0,0028			
PCB-105	B 1		0,001		< 0,001		< 0,001	< 0,001			
	B 2		0,001		0,001		< 0,001	< 0,001			
	B 3		0,001		0,0013		< 0,001	0,0016			

Tabel 6 (järg)

Kuupäev Saasteaine		Saasteaine sisaldus, mg/kg							Sisalduse muutus, %		
		20.10. 2014	14.04. 2015	29.05. 2015	01.07. 2015	11.08. 2015	01.09. 2015	15.10. 2015	2014. aastal	2015 aastal	Kogu katse jooksul
PCB-118	B 1	<0,02	0,0015		0,0013		0,0011	0,0011			
	B 2	<0,02	0,0018		0,0017		0,0011	0,0012			
	B 3	<0,02	0,0019		0,0024		0,0014	0,0033			
PCB-138	B 1	<0,02	< 0,001		0,0011		< 0,001	0,001			
	B 2	<0,02	0,0015		0,0013		< 0,001	0,001			
	B 3	<0,02	0,0016		0,0016		< 0,001	0,0032			
PCB-153	B 1	<0,02	0,0014		0,0011		0,0012	< 0,001			
	B 2	<0,02	0,0014		0,0012		0,0012	0,001			
	B 3	<0,02	0,0014		0,0016		< 0,001	0,0024			
Elavhõbe (Hg)	B 1	0,07									
	B 2	0,07									
	B 3	0,07									

Tabel 6 (järg)

Kuupäev		Saasteaine sisaldus, mg/kg						Sisalduse muutus, %		
		20.10. 2014	14.04. 2015	29.05. 2015	01.07. 2015	11.08. 2015	01.09. 2015	15.10. 2015	2014. aastal	2015 aastal
Kaadmium (Cd)	B 1	1								
	B 2	1,1								
	B 3	1,1								
Kroom (Cr)	B 1	21								
	B 2	18,4								
	B 3	16,1								
Nikkel (Ni)	B 1	9,05								
	B 2	11,1								
	B 3	9,75								
Plii (Pb)	B 1	9,85								
	B 2	11,6								
	B 3	12,7								

Tabel 6 (järg)

Kuupäev		Saasteaine sisaldus, mg/kg						Sisalduse muutus, %			
		20.10. 2014	14.04. 2015	29.05. 2015	01.07. 2015	11.08. 2015	01.09. 2015	15.10. 2015	2014. aastal	2015 aastal	Kogu katse jooksul
Tsink (Zn)	B 1	95,5									
	B 2	150									
	B 3	111									
Vask (Cu)	B 1	11,1									
	B 2	13,8									
	B 3	14,4									
pH *	B 1	7	8		7,5		8		0	+ 14	
	B 2	7	7,8		7,3		7,8		0	+ 11	
	B 3	7	7,7		7,3		7,7				

Tabel 6 (järg)

Kuupäev		Saasteaine sisaldus, mg/kg						Sisalduse muutus, %		
		20.10. 2014	14.04. 2015	29.05. 2015	01.07. 2015	11.08. 2015	01.09. 2015	15.10. 2015	2014. aastal	2015 aastal
Üldfosfor	B 1	540	528		600		630			
	B 2	500	538		535		570			
	B 3	500	480		550		560			
Üldorgaaniline süsinik (TOC)*, %	B 1	6,9	5,9	6,6	7,2	4,2	8,3		+ 41	+ 20
	B 2	6,1	6,5	7,8	7,6	6,6	7,7		+ 18	+ 26
	B 3	7,9	7,7	8,5	7,4	7,4	8,8		+ 14	+ 11
K	B 1		3577		3645		4219			
	B 2		3768		3750		4208			
	B 3		3885		3370		3911			
Cl	B 1		98		180		130			
	B 2		42		180		170			
	B 3		<120		120		110			

4.3 Autokütustega saastunud pinnas

4.3.1 Lähteseis

Tabelis 7 on toodud saasteainete sisaldused autokütustega saastunud pinnases katse alguses 11. septembril (C1, C2 ja C3 analüüside keskmine) ja nende võrdlus Keskkonnaministri 11.08.2010 määruses nr. 38 "Ohtlike ainete sisalduse piirväärtused pinnases" toodud siht- ja piirarvudega. PAH summaarne sisaldus on võetud kahe esimese seirevooru keskmisena.

Tabel 7

Saasteaine	Sisaldus	Sihtarv	Piirarvud	
			elumaal	tööstusmaal
Naftasaadused, mg/kg	32 900	100	500	5 000
PAH summaarne, mg/kg	26	5	20	200
sh naftaleen, mg/kg	7,3	1	5	50
fenantreen, mg/kg	2,07	1	5	50
antratseen	1,25	1	5	50
benso(a)püreen	0,20	0,1	1	10
püreen, mg/kg	0,19	1	5	50
benso(a)antratseen	0,14			
fluoreen	1,43			
fluoranteen	0,15			
atsenaften	0,28	1	5	50
atsenaftüleen	1,04			
krüseen	0,14	1	5	50
benso(b)- + benso(k)fluoranteen	0,15			
benso(g,h,i)perüleen	0,13			
indeno(1,2,3.cd)püreen	0,16			
dibenso(a,h)antratseen	0,03			
PCB, summaarne, mg/kg	< 0,022	0,1	5	10
sh PCB - 28	0,006			
PCB-118	< 0,004			
PCB-138	< 0,003			
Ühealuselised fenoolid	< 0,044	1	10	100
Kahealuselised fenoolid	< 0,1	1	10	100
Elavhõbe, mg/kg	0,13	0,5	2	10

Tabel 7 (järg)

Saasteaine	Sisaldus	Sihtarv	Piirarvud	
			elumaal	tööstusmaal
Kaadmium, mg/kg	< 1,3	1	5	20
Kroom, mg/kg	13,9	100	300	600
Nikkel, mg/kg	7,93	50	150	500
Plii, mg/kg	13,3	50	150	500
Tsink, mg/kg	64,3	200	500	1 000
Vask, mg/kg	13,1	100	150	500
pH	7,5			
Üldorgaaniline süsinik (TOC), %	8,7			
Üldlämmastik, mg/kg	1 700			
Üldfosfor, mg/kg	630			

Tabelis on kollastes lahtrites sihtarvu, oranžides lahtrites elumaa ja punastes tööstusmaa piirarvu ületavad saasteaine sisaldused.

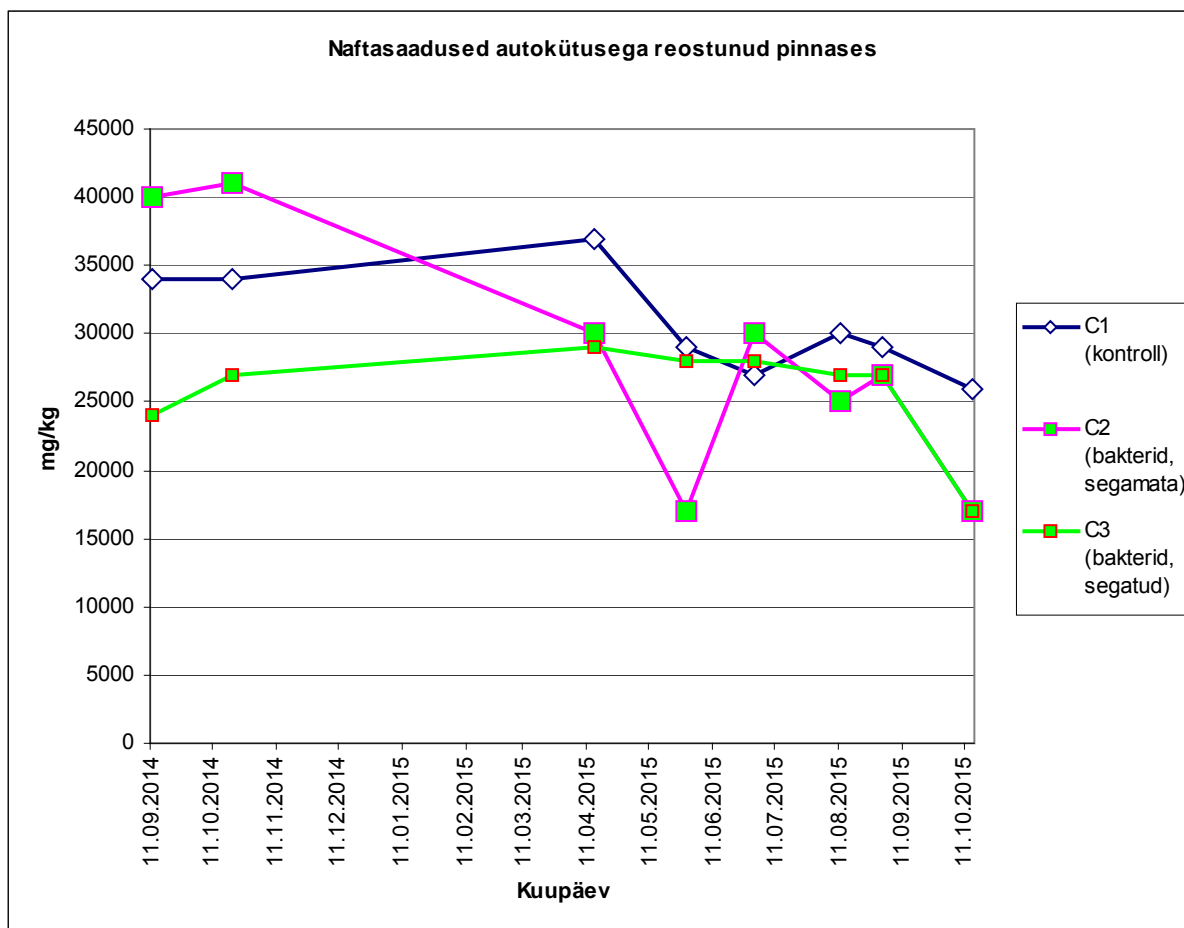
Firma "Portlif" tarnitud jääkkütus oli väidetavalt bensiini ja diislikütuse segu. EKUK kütuselabori analüüsi põhjal oli see diislikütuse ja tolueni (mida võib bensiinis sisalduda kuni 35 %) segu, kus oli vähesel määral ka masinaõli. Tolueni sisaldus oli siiski bensiini jaoks liiga suur, ilmselt sisaldub kütusejääkides ka lahusti või puhastusvahendina kasutatud toluoli. Jääkkütuse analüüs on toodud lisa 1.2.

4.3.2 Saasteainete muutus ajas

Lähtepinnases ületas tööstustsooni piirarvu naftasaaduste sisaldus, elutsooni piirarvu naftaleeni sisaldus ning sihtarvu kaadmiumi, PAH summaarne ning mõne eraldi PAH sisaldus (lisaks naftaleenile), seetõttu esitatakse graafikuna vaid naftaproduktide ja PAH-ide muutused. Ülejäänud saasteainete muutused on toodud ainult tabelis peatüki lõpus.

Naftaprodukti sisalduse muutused on näidatud seel 9 järgmisel leheküljel.

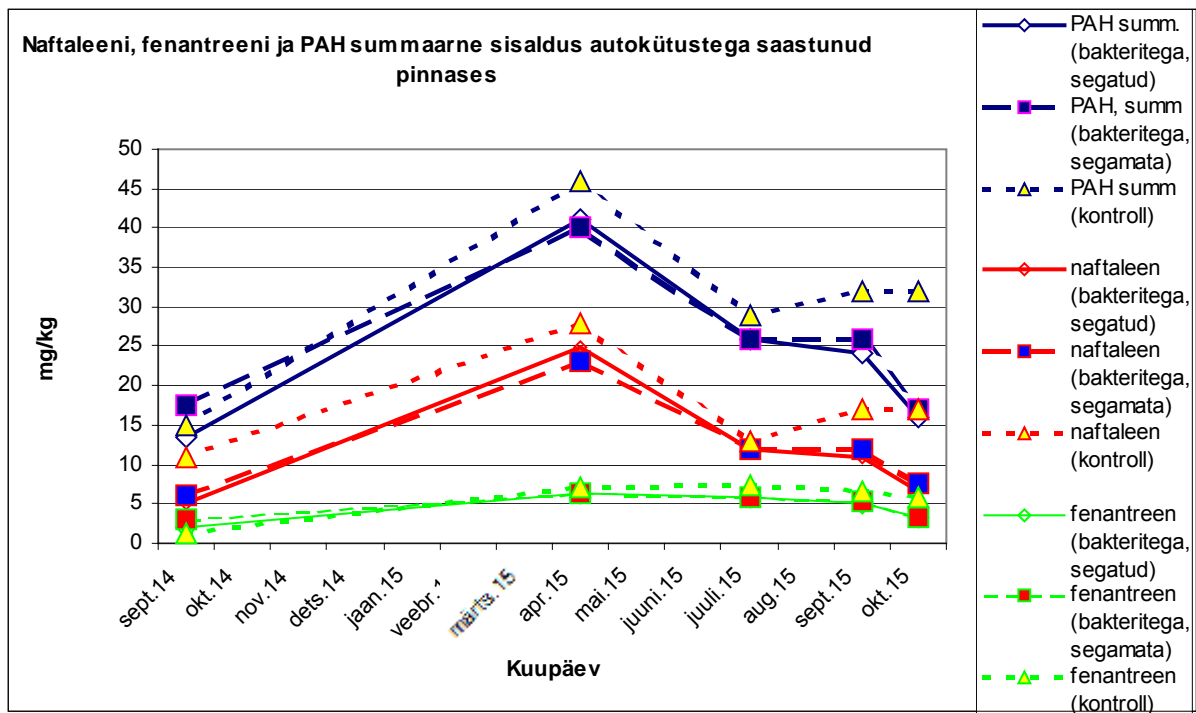
Kokkuvõtlik tabel saaste- ja muude määratud ainete sisaldustega eri seirevoorudes on toodud tabelis 8.



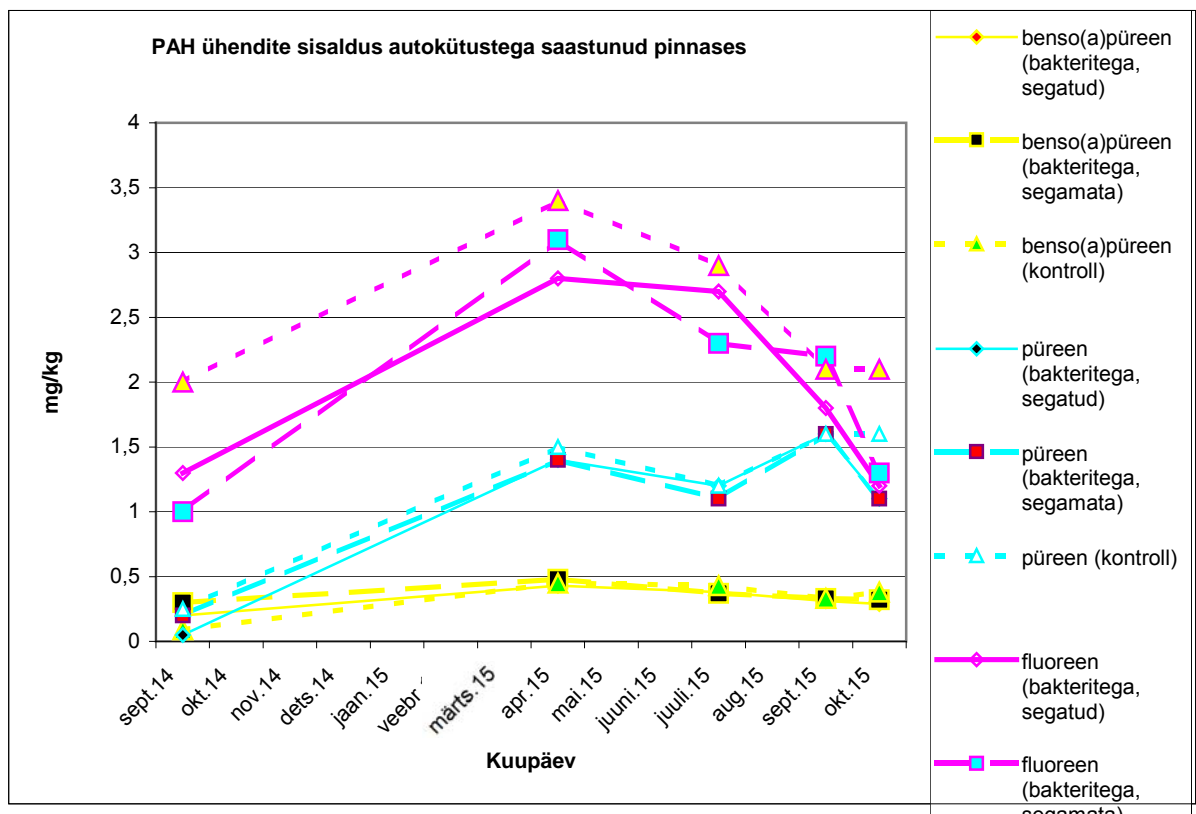
Sele 9. Naftasaaduste sisalduse muutus autokütusega saastunud pinnases

Naftaproduktide sisalduse muutus autokütusega saastunud pinnases jääb kontrollkatse laiendmääramatuse piiresse, bakteritega töödeldud pinnases vähenes see katse jooksul umbes kaks korda. Seejuures ei olnud vahet, kas pinnast segati või mitte.

Polüaromaatsete süsivesinike sisaldus on toodud järgmisel leheküljel kahel eraldi seel 10 ja 11. PAH summaarse sisalduse ja eraldi ühendite sisalduse muutus on varjutatud laiendmääramatuse ning pinnasesegu valmistamisest tingitud sisalduse heterogeensusest. PAH sisaldus on baktereid sisaldavas pinnases vähenud alla kahe korra, aga pinnase segamisel tehtud segu heterogeensusest tingitud muutused on suuremad.



Sele 10. Naftaleeni, fenantreeni ja PAH summaarse sisalduse muutus autokütustega saastunud pinnases



Sele 11. Fluoreeni, püreeni ja benso(a)püreeni sisalduse muutus autokütustega saastunud pinnases

Tabel 8

Kuupäev Saasteaine		Saasteaine sisaldus, mg/kg								Sisalduse muutus, %		
		1.09. 2014	20.10. 2014	14.04. 2015	29.05. 2015	01.07. 2015	11.08. 2015	1.09. 2015	15.10. 2014	2014. aastal	2015. aastal	Kogu katse jooksul
Naftasaadused	C 1	34000	34000	37000	29000	27000	30000	29000	26000	0	- 22	- 15
	C 2	40000	41000	30000	17000	30000	25000	27000	17000	+ 2,5	- 43	- 58
	C 3	24000	27000	29000	28000	28000	27000	27000	17000	+ 12,5	- 41	- 29
Ühealuselised fenoolid	C 1	0,063		< 0,03		< 0,03		< 0,03	> 0,035			< - 44
	C 2	< 0,03		< 0,03		< 0,03		< 0,03	< 0,03			
	C 3	0,039		0,033		< 0,03		< 0,03	> 0,1			< - 75
2,6- dimetüülfenool	C 1					< 0,03		< 0,03	0,035			
	C 2					< 0,03		< 0,03	< 0,03			
	C 3					< 0,03		< 0,03	0,035			
p,m-kresool	C 1					< 0,03		< 0,03	< 0,03			
	C 2					< 0,03		< 0,03	< 0,03			
	C 3					< 0,03		< 0,03	0,065			
ülejäanud 1- alusel. fenoolid	C1- C3					< 0,03		< 0,03	< 0,03			

Tabel 8 (järg)

Kuupäev		Saasteaine sisaldus, mg/kg							Sisalduse muutus, %			
		1.09. 2014	20.10. 2014	14.04. 2015	29.05. 2015	01.07. 2015	11.08. 2015	1.09. 2015	15.10. 2014	2014. aastal	2015. aastal	Kogu katse jooksul
Kahealuselised fenoolid (üksik- ühend)	C 1	< 0,1		< 0,1		< 0,1		< 0,1	< 0,1			
	C 2	< 0,1		< 0,1		< 0,1		< 0,1	< 0,1			
	C 3	< 0,1		< 0,1		< 0,1		< 0,1	< 0,1			
PAH summaarne	C 1	15	40	46		29		32	32	+ 267	- 30	+ 213
	C 2	16	39	40		26		26	17	+ 244	- 58	+ 6
	C 3	14	32	41		26		24	16	+ 293	- 61	+ 14
sh naftaleen	C 1	11		28		13		17	17			+ 55
	C 2	6		23		12		12	7,6			+ 27
	C 3	5		25		12		11	6,7			+ 20
atsenaftüleen	C 1	0,06		0,62		0,08		0,29	0,32			
	C 2	3		0,34		0,14		0,18	0,25			
	C 3	0,4		0,39		0,14		0,27	0,15			

Tabel 8 (järg)

Kuupäev Saasteaine		Saasteaine sisaldus, mg/kg							Sisalduse muutus, %			
		1.09. 2014	20.10. 2014	14.04. 2015	29.05. 2015	01.07. 2015	11.08. 2015	1.09. 2015	15.10. 2014	2014. aastal	2015. aastal	Kogu katse jooksul
atsenaften	C 1	0,63		0,93		0,48		0,58	0,59			
	C 2	0,7		0,83		0,48		0,47	0,38			
	C 3	0,1		0,72		0,38		0,47	0,36			
fluoreen	C 1	1,3		3,4		2,9		2,1	2,1			
	C 2	1		3,1		2,3		2,2	1,3			
	C 3	2		2,8		2,7		1,8	1,2			
fenantreen	C 1	1,2		7,2		7,3		6,5	5,9			
	C 2	3		6,4		5,8		5,4	3,4			
	C 3	2		6,3		5,9		5,2	3,2			
antratseen	C 1	0,06		0,49		0,06		0,34	0,38			
	C 2	0,7		0,39		0,46		0,32	0,28			
	C 3	3		0,48		0,36		0,32	0,28			

Tabel 8 (järg)

Kuupäev Saasteaine		Saasteaine sisaldus, mg/kg							Sisalduse muutus, %			
		1.09. 2014	20.10. 2014	14.04. 2015	29.05. 2015	01.07. 2015	11.08. 2015	1.09. 2015	15.10 2014	2014. aastal	2015. aastal	Kogu katse jooksul
fluoranteen	C 1	0,15		0,75		0,81		0,78	0,80			
	C 2	0,3		0,75		0,69		0,79	0,60			
	C 3	<0,005		0,65		0,79		0,76	0,61			
püreen	C 1	0,26		1,5		1,2		1,6	1,6			
	C 2	0,2		1,4		1,1		1,6	1,1			
	C 3	0,05		1,4		1,2		1,6	1,1			
benso(a) antratseen	C 1	0,12		0,47		0,41		0,41	0,47			
	C 2	0,2		0,45		0,37		0,39	0,35			
	C 3	0,1		0,42		0,38		0,38	0,36			
krüseen	C 1	0,21		1,1		0,96		1	0,89			
	C 2	0,1		1		0,89		0,97	0,67			
	C 3	0,1		1		0,91		0,95	0,67			

Tabel 8 (järg)

Kuupäev Saasteaine		Saasteaine sisaldus, mg/kg							Sisalduse muutus, %			
		1.09. 2014	20.10. 2014	14.04. 2015	29.05. 2015	01.07. 2015	11.08. 2015	1.09. 2015	15.10 2014	2014. aastal	2015. aastal	Kogu katse jooksul
benso(b) benso(k) fluoranteenid koos	ja C 1	0,15		0,76		0,61		0,15	0,57			
	C 2	0,4		0,68		0,54		0,4	0,46			
	C 3	0,25		0,66		0,48		0,25	0,42			
ning eraldi benso(b) fluoranteen	C 1	0,08		0,57		0,39		0,08				
	C 2	0,2		0,51		0,43		0,2				
	C 3	0,2		0,5		0,36		0,2				
benso(k) fluoranteen	C 1	0,07		0,21		0,22		0,07				
	C 2	0,2		0,17		0,11		0,2				
	C 3	0,05		0,16		0,12		0,05				
benso(a) püreen	C 1	0,09		0,45		0,43		0,33	0,38			
	C 2	0,3		0,48		0,37		0,33	0,32			
	C 3	0,2		0,43		0,38		0,31	0,29			

Tabel 8 (järg)

Kuupäev Saasteaine		Saasteaine sisaldus, mg/kg							Sisalduse muutus, %			
		1.09. 2014	20.10. 2014	14.04. 2015	29.05. 2015	01.07. 2015	11.08. 2015	1.09. 2015	15.10 2014	2014. aastal	2015. aastal	Kogu katse jooksul
indeno(1,2,3- cd) püreen	C 1	0,07		0,28		0,32		0,22	0,23			
	C 2	0,2		0,27		0,3		0,22	0,19			
	C 3	0,2		0,25		0,25		0,21	0,17			
dibenso(a,h) antratseen	C 1	0,02		0,09		0,09		0,08	0,05			
	C 2	0,04		0,08		0,09		0,08	0,09			
	C 3	0,04		0,08		0,08		0,08	0,08			
benso(g,h,i) perüleen	C 1	0,08		0,39		0,39		0,3	0,28			
	C 2	0,2		0,36		0,37		0,3	0,24			
	C 3	0,1		0,34		0,34		0,28	0,21			
PCB (18 ühen- dit) summa (1.09. ja 20.10.14 ühendit)	C 1	0,054	< 0,07	< 0,02		< 0,02		0,012	< 0,02			
	C 2	0,011	< 0,07	< 0,02		< 0,02		< 0,04	< 0,02			
	C 3	< 0,003	< 0,07	< 0,02		< 0,02		0,025	< 0,02			

Tabel 8 (järg)

Kuupäev Saasteaine		Saasteaine sisaldus, mg/kg							Sisalduse muutus, %			
		1.09. 2014	20.10. 2014	14.04. 2015	29.05. 2015	01.07. 2015	11.08. 2015	1.09. 2015	15.10 2014	2014. aastal	2015. aastal	Kogu katse jooksul
sh PCB-28	C 1	0,0072	< 0,02	< 0,01		< 0,01		0,0062	< 0,001			
	C 2	0,0082	< 0,02	< 0,01		< 0,01		< 0,02	0,0018			
	C 3	0,0018	< 0,02	< 0,01		< 0,01		0,0041	< 0,001			
PCB-52	C 1	0,0059	< 0,02	< 0,01		< 0,01		0,0014	< 0,001			
	C 2	< 0,001	< 0,02	< 0,01		< 0,01		< 0,02	< 0,001			
	C 3	< 0,001	< 0,02	< 0,01		< 0,01		< 0,001	< 0,001			
PCB-101	C 1	0,0072	< 0,02	< 0,01		< 0,01		0,0013	< 0,001			
	C 2	< 0,001	< 0,02	< 0,01		< 0,01		< 0,02	0,0024			
	C 3	< 0,001	< 0,02	< 0,01		< 0,01		0,0025	< 0,001			
PCB-105	C 1	< 0,001	< 0,02	< 0,01		< 0,01		< 0,02	0,0011			
	C 2	< 0,001	< 0,02	< 0,01		< 0,01		< 0,02	0,0011			
	C 3	< 0,001	< 0,02	< 0,01		< 0,01		< 0,02	< 0,001			

Tabel 8 (järg)

Kuupäev Saasteaine		Saasteaine sisaldus, mg/kg							Sisalduse muutus, %			
		1.09. 2014	20.10. 2014	14.04. 2015	29.05. 2015	01.07. 2015	11.08. 2015	1.09. 2015	15.10 2014	2014. aastal	2015. aastal	Kogu katse jooksul
PCB-114	C 1	< 0,001	< 0,02	< 0,01		< 0,01		< 0,02	< 0,001			
	C 2	< 0,001	< 0,02	< 0,01		< 0,01		< 0,02	< 0,001			
	C 3	< 0,001	< 0,02	< 0,01		< 0,01		< 0,02	0,005			
PCB-118	C 1	0,012	< 0,02	< 0,01		< 0,01		0,0017	0,0041			
	C 2	0,0015	< 0,02	< 0,01		< 0,01		< 0,02	0,0049			
	C 3	< 0,001	< 0,02	< 0,01		< 0,01		0,0025	< 0,001			
PCB-138	C 1	0,007	< 0,02	< 0,01		< 0,01		0,0013	0,0083			
	C 2	0,0014	< 0,02	< 0,01		< 0,01		< 0,02	0,0084			
	C 3	< 0,001	< 0,02	< 0,01		< 0,01		< 0,001	< 0,001			
PCB-153	C 1	0,0077	< 0,02	< 0,01		< 0,01		0,0014	0,0011			
	C 2	< 0,001	< 0,02	< 0,01		< 0,01		< 0,02	0,0019			
	C 3	< 0,001	< 0,02	< 0,01		< 0,01		< 0,001	< 0,001			
PCB-156	C 3	< 0,001	< 0,02	< 0,01		< 0,01		< 0,001	< 0,02			

Tabel 8 (järg)

Kuupäev Saasteaine		Saasteaine sisaldus, mg/kg							Sisalduse muutus, %			
		1.09. 2014	20.10. 2014	14.04. 2015	29.05. 2015	01.07. 2015	11.08. 2015	1.09. 2015	15.10 2014	2014. aastal	2015. aastal	Kogu katse jooksul
Elavhõbe (Hg)	C 1	0,11	0,18									
	C 2	0,13	0,17									
	C 3	0,14	0,14									
Kaadmium (Cd)	C 1	<1	1									
	C 2	1,47	1									
	C 3	1,45	1									
Kroom (Cr)	C 1	14,1	16,3									
	C 2	13,8	16,3									
	C 3	13,5	15,8									
Nikkel (Ni)	C 1	8,2	10,4									
	C 2	8,53	9,7									
	C 3	7,05	9,25									

Tabel 8 (järg)

Kuupäev Saasteaine		Saasteaine sisaldus, mg/kg									Sisalduse muutus, %		
		1.09. 2014	25.09. 2014	20.10. 2014	14.04. 2015	29.05. 2015	01.07. 2015	11.08. 2015	1.09. 2015	15.10 2014	2014. aastal	2015. aastal	Kogu katse jooksul
Plii (Pb)	C 1	13,9	15,2										
	C 2	13,6	14,8										
	C 3	12,5	12,1										
Tsink (Zn)	C 1	70,5	57,5										
	C 2	64	57										
	C 3	58,5	51										
Vask (Cu)	C 1	12		13,9									
	C 2	14,2		26,2									
	C 3	12,9		13,3									
pH *	C 1	7,6		7	7,8		7,6		7,8				
	C 2	7,5		7	7,8		7,5		7,8				
	C 3	7,5		7	7,8		7,5		7,7				

Tabel 8 (järg)

Kuupäev Saasteaine		Saasteaine sisaldus, mg/kg									Sisalduse muutus, %		
		1.09. 2014	25.09. 2014	20.10. 2014	14.04. 2015	29.05. 2015	01.07. 2015	11.08. 2015	1.09. 2015	15.10 2014	2014. aastal	2015. aastal	Kogu katse jooksul
Üldorgaaniline süsinik (TOC)*, %	C 1	9,2		14,2**		9	9,4	12	9,6				+ 4
	C 2	9,4		12,1**		8,6	9	9,7	8,4				- 11
	C 3	7,5		10,7**		8,2	6,6	10	9,1				+ 21
Üldlämmastik	C 1	1800		2000	2600		2500		2400				+ 33
	C 2	1800	2400	1800	2500		2100		2300				+ 28
	C 3	1400	2200	1500	2400		2400		2100				+ 50
Ammoonium, *, mgN/kg	C1			0,04									
	C 2			0,04									
	C 3			0,04									
Nitraat*, mgN/kg	C 2		0,07										
	C 3		0,1										
Üldfosfor	C 1	580		610	590		650		580				
	C 2	620	640	600	707		600		600				

	C 3	700	680	590	579		650		630				
Kuupäev		Saasteaine sisaldus, mg/kg									Sisalduse muutus, %		
Saasteaine		1.09. 2014	25.09. 2014	20.10. 2014	14.04. 2015	29.05. 2015	01.07. 2015	11.08. 2015	1.09. 2015	15.10 2014	2014. aastal	2015. aastal	Kogu katse jooksul
Fosfaat*, mgP(kg)	C1			< 0,2									
	C 2		< 0,2	1,0									
	C 3		< 0,2	4,5									
Kaltsium*, %	C 2		3,94										
	C 3		4										
Magneesium	C 2		7 450										
	C 3		6 190										
Kloriid	C 1			49			100		66				
	C 2		35	42			100		52				
	C 3		14	<0,005			83		84				

Tabel 8 (järg)

Kuupäev Saasteaine		Saasteaine sisaldus, mg/kg								Sisalduse muutus, %		
		1.09. 2014	25.09. 2014	20.10. 2014	14.04. 2015	29.05. 2015	01.07. 2015	11.08. 2015	1.09. 2015	15.10 2014	2014. aastal	2015. aastal
Kaalium	C 1						3 194		3 559			
	C 2						3 100		3 519			
	C 3						3 110		3 235			
Naatrium	C 1						523					
	C 2						685					
	C 3						630					

** - orgaaniline aine (EVS-EN 12879)

4.4 Diiselkütuse ja masinaõliga saastunud pinnas

4.4.1 Lähteseis

Tabelis 9 on toodud saasteainete sisaldused diiselkütuse ja masinaõliga saastunud pinnases katse alguses 11. septembril (C1, C2 ja C3 analüüside keskmine) ja nende võrdlus Keskkonnaministri 11.08.2010 määruses nr. 38 "Ohtlike ainete sisalduse piirväärtused pinnases" toodud siht- ja piirarvudega. Naftaproduktide lähteseis on võetud kahe esimese seirekorra keskmisena, kuna tingituna pinnase ebaühtlasest segamisest õlide ja diiselkütusega olid esimese seirekorra analüüsides naftasaaduste sisaldus oluliselt väiksem kui järgmistes.

Tabel 9

Saasteaine	Sisaldus	Sihtarv	Piirarvud	
			elumaal	tööstusmaal
Naftasaadused, mg/kg	44 400	100	500	5 000
PAH summaarne, mg/kg	19,5	5	20	200
sh naftaleen, mg/kg	4,3	1	5	50
fenantreen, mg/kg	2	1	5	50
antratseen	2	1	5	50
benso(a)püreen	0,17	0,1	1	10
püreen, mg/kg	< 0,02	1	5	50
benso(a)antratseen	0,14			
fluoreen	1,1			
fluoranteen	0,13			
atsenaften	0,2	1	5	50
atsenaftüleen	0,63			
krüseen	0,1	1	5	50
benso(b)- + benso(k)fluoranteen	0,15			
benso(g,h,i)perüleen	0,47			
indeno(1,2,3.cd)püreen	0,13			
dibenso(a,h)antratseen	0,1			
PCB, summaarne, mg/kg	< 0,004	0,1	5	10
sh PCB - 28	0,0016			
Ühealuselised fenoolid	< 0,03	1	10	100
Kahealuselised fenoolid	< 0,1	1	10	100
Elavhõbe, mg/kg	0,07	0,5	2	10

Tabel 7 (järg)

Saasteaine	Sisaldus	Sihtarv	Piirarvud	
			elumaal	tööstusmaal
Kaadmium, mg/kg	1,65	1	5	20
Kroom, mg/kg	14,5	100	300	600
Nikkel, mg/kg	6,96	50	150	500
Plii, mg/kg	11,9	50	150	500
Tsink, mg/kg	88,0	200	500	1 000
Vask, mg/kg	14,1	100	150	500
pH	7,5			
Üldorgaaniline süsinik (TOC), %	11,2			
Üldlämmastik, mg/kg	1 630			
Üldfosfor, mg/kg	680			

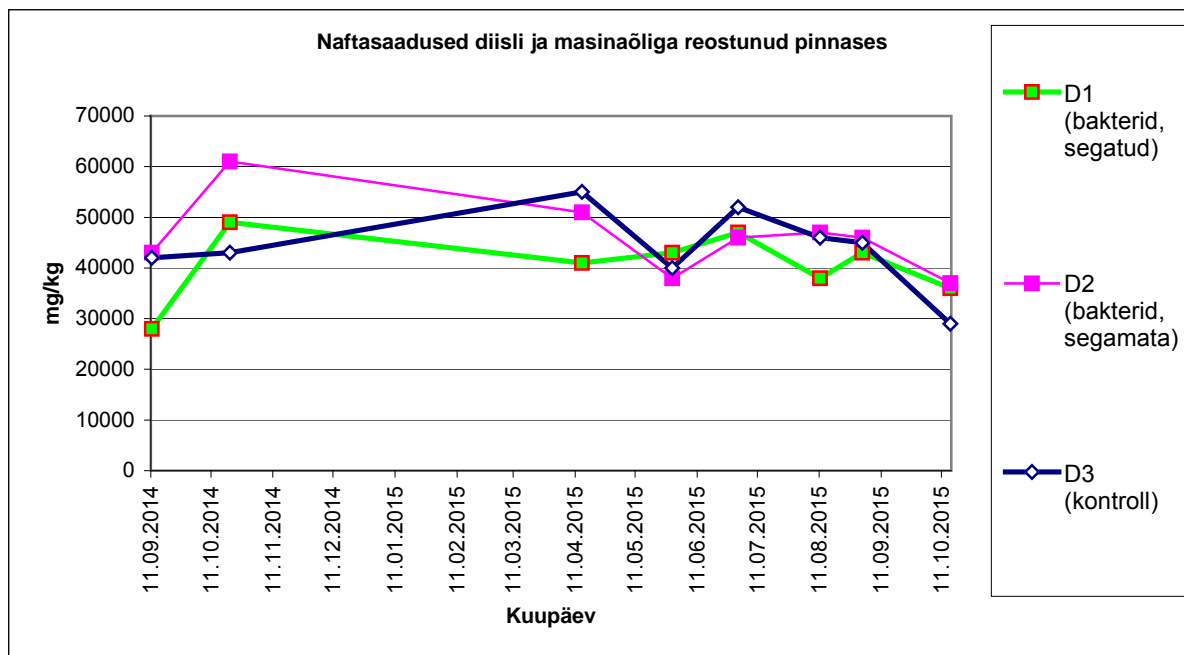
Kollastes lahtrites sihtarvu ja punastes tööstusmaa piirarvu ületavad saasteaine sisaldused.

Firma "Portlif" tarnitud jääköli oli väidetavalt masinaõli ja diislikütuse segu. EKUK kütuselabori analüüsi põhjal oli see tolueeni (mida võib bensiinis sisalduda kuni 35 %), diislikütuse ja määrdõli segu. Tolupeen on ilmselt pärit lahustist või puhastusvahendist, kuna bensiini puhul oleks oluliselt rohkem ka teiste BTEX ühendite piike. Jääköli analüüs on toodud lisa 1.3.

4.4.2 Saasteainete muutus ajas

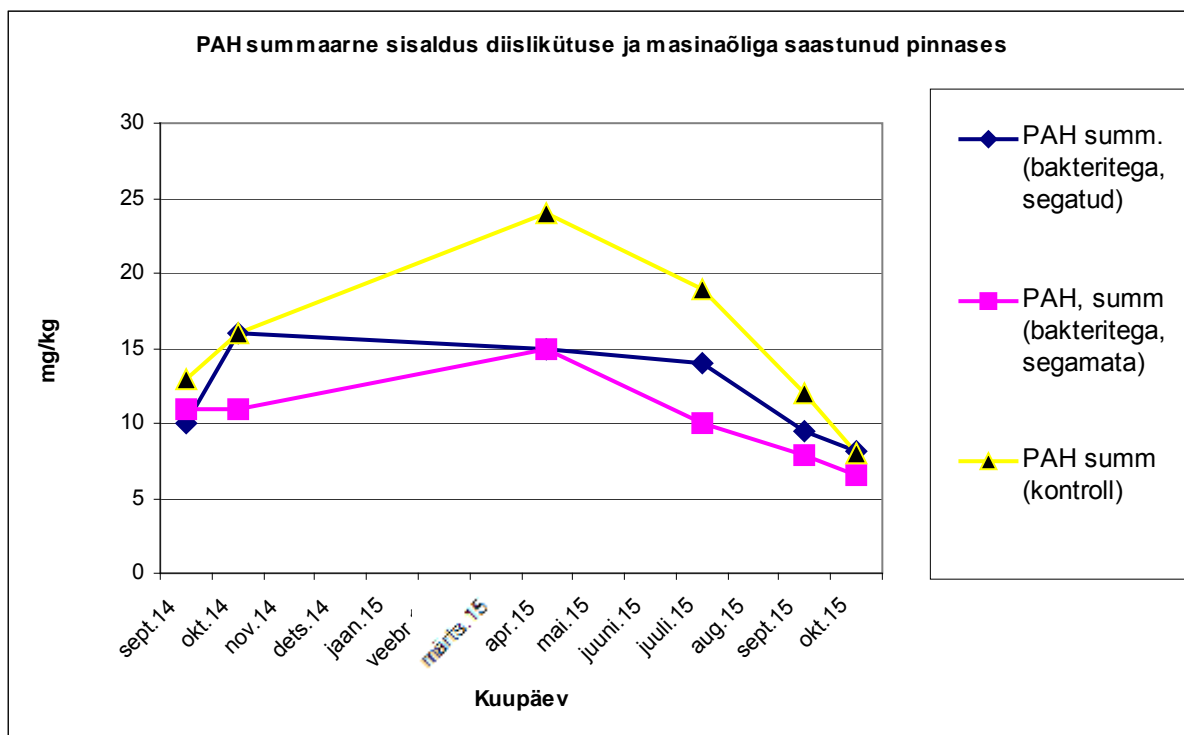
Lähtepinnases ületas tööstustsooni piirarvu naftasaaduste sisaldus, sihtarvu naftaleeni, fenantreeni, antratseeni ja benso(a)püreeni, PAH-ide summaarne ning kaadmiumi sisaldus, seetõttu esitatakse graafikuna vaid naftaproduktide ja PAH-ide muutused. Ülejäänud saasteainete muutused on toodud ainult tabelis 10 peatüki lõpus.

Diislikütuse ja masinaõliga saastunud pinnases ei täheldatud katse jooskul naftasaaduste märgatavat vähenemist - pinnase ebaühtlasest segamisest tingitud naftasaaduste sisalduse erinevused olid suuremad kui sisalduse vähenemine enam kui aastaga (seejuures baktereid sissaldavas ja segatud kuhjas naftasaaduste sisaldus katse lõpuks oli isegi suurem kui katse alguses). Graafiliselt on katse käik toodud seel 12 järgmisel leheküljel.

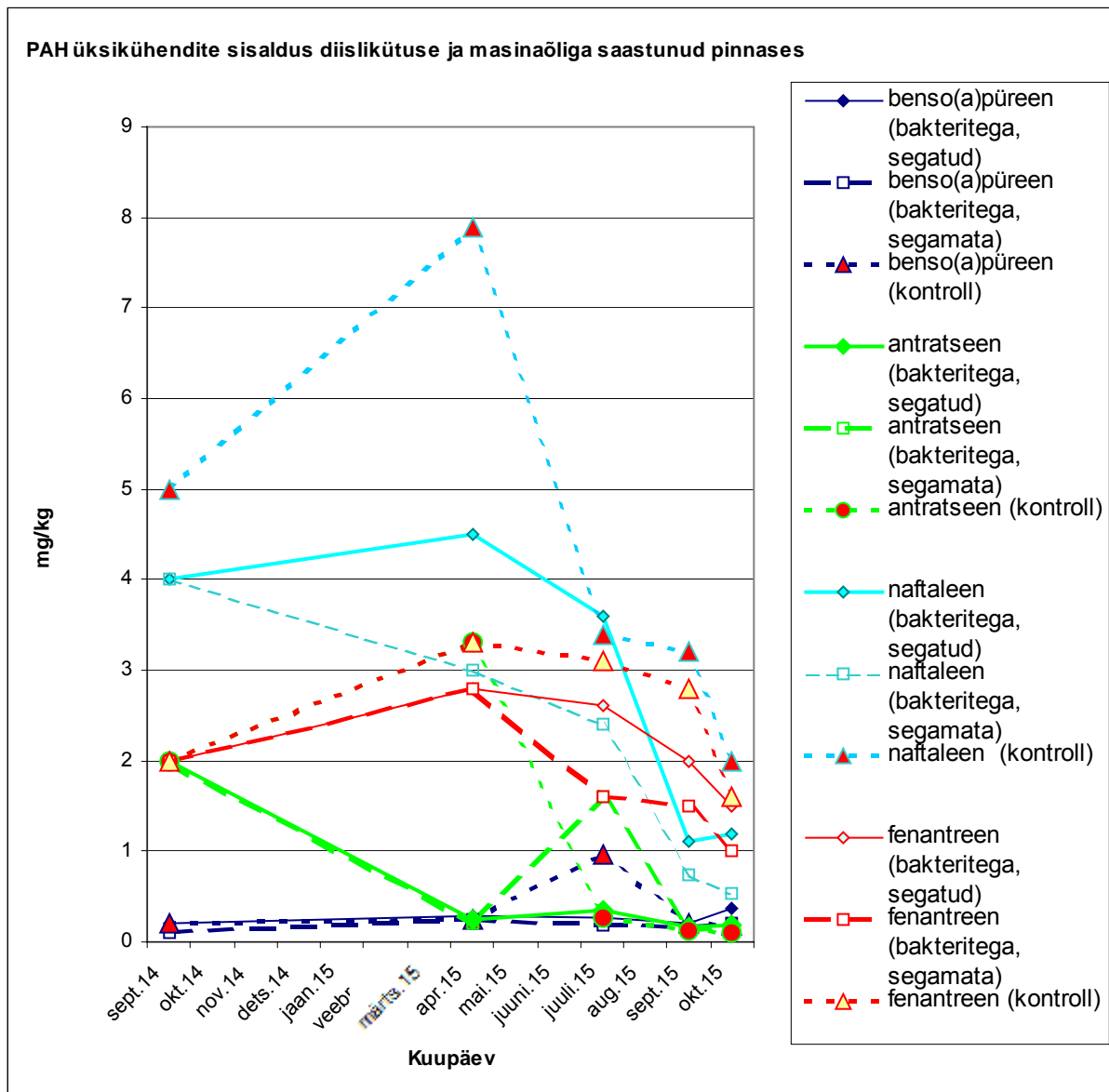


Sele 12. Naftasaaduste sisalduse muutus diiselmootori ja masinaõliga saastunud pinnases

PAH sisaldus katse lõpus oli vaid mõnikümmend protsenti väiksem kui katse alguses. See vähenemine jäi väiksemaks isegi laborianalüüsidelaiendamääramatusest 50 %, rääkimata pinnasesegu valmistamisel tekkinud saasteainete sisalduse heterogeensusest (mis ulatus 100 %-ni)



Sele 13 PAH summaarne sisaldus diislikütuse ja masinaõliga saastunud pinnases



Sele 14 PAH üksikühendite sisalduse muutus diislikütuse ja masinaõliga saastunud pinnases

Kokkuvõtlik tabel saaste- ja muude määratud ainete sisaldustega eri seirevoorudes on toodud tabelis 10 järgmisel leheküljel

Tabel 10

Kuupäev Saasteaine		Saasteaine sisaldus, mg/kg								Sisalduse muutus, %		
		11.09. 2014	20.10. 2014	14.04. 2015	29.05. 2015	1.07. 2015	11.08. 2015	1.09. 2015	15.10. 2014	2014. aastal	2015. aastal	Kogu katse jooksul
Naftasaadused	D 1	28000	49000	41000	43000	47000	38000	43000	36000	+ 112	- 13	+ 29
	D 2	43000	61000	51000	38000	46000	47000	46000	37000	+ 42	- 27	- 14
	D 3	42000	43000	55000	40000	52000	46000	45000	29000	+ 2	- 47	- 31
Ühealuselised fenoolid	D 1	< 0,03		< 0,03		0,12		< 0,03	< 0,03			
	D 2	< 0,03		< 0,03		0,13		< 0,03	< 0,03			
	D 3	< 0,03		< 0,03		0,097		< 0,03	< 0,03			
sh o-kresool	D 1			< 0,03		0,12		< 0,03	< 0,03			
	D 2			< 0,03		0,091		< 0,03	< 0,03			
	D 3			< 0,03		0,066		< 0,03	< 0,03			
Kahealuselised fenoolid (üksik- ühend)	D 1	< 0,1		< 0,1		< 0,1		< 0,1	< 0,1			
	D 2	< 0,1		< 0,1		< 0,1		< 0,1	< 0,1			
	D 3	< 0,1		< 0,1		< 0,1		< 0,1	< 0,1			

Tabel 10 (järg)

Kuupäev		Saasteaine sisaldus, mg/kg								Sisalduse muutus, %		
		11.09. 2014	20.10. 2014	14.04. 2015	29.05. 2015	1.07. 2015	11.08. 2015	1.09. 2015	15.10. 2014	2014. aastal	2015. aastal	Kogu katse jooksul
PAH summaarne	D 1	10	16	15		14		9,5	8,1	+ 60	- 46	- 19
	D 2	> 10	11	15		10		7,9	6,6	< + 50	- 56	< - 34
	D 3	13	16	24		19		12	8,0	+ 23	- 67	- 38
sh naftaleen	D 1	4		4,5		3,6		1,1	1,2	+ 12,5	- 67	- 70
	D 2	4		3		2,4		0,74	0,54	- 25		
	D 3	5		7,9		3,4		3,2	2,0	+ 58	- 75	- 60
atsenaftüleen	D 1	0,3		0,13		0,18		0,14	0,12			
	D 2	0,2		0,12		0,08		0,1	0,14			
	D 3	0,2		0,44		0,13		0,07	0,10			
atsenaften	D 1	0,3		0,31		0,28		0,23	0,19			
	D 2	0,2		0,45		0,2		0,22	0,15			
	D 3	0,1		1,2		0,34		0,34	0,23			

Tabel 10 (järg)

Kuupäev Saasteaine		Saasteaine sisaldus, mg/kg							Sisalduse muutus, %			
		11.09. 2014	20.10. 2014	14.04. 2015	29.05. 2015	1.07. 2015	11.08. 2015	1.09. 2015	15.10. 2014	2014. aastal	2015. aastal	Kogu katse jooksul
fluoreen	D 1	0,3		1,6		1,7		1,2	0,79			
	D 2	1		1,9		0,11		1,1	0,77			
	D 3	2		1,7		1,8		1,3	0,85			
fenantreen	D 1	2		2,8		2,6		2	1,5			- 25
	D 2	2		2,8		1,6		1,5	1,0			- 50
	D 3	2		3,3		3,1		2,8	1,6			- 20
antratseen	D 1	2		0,25		0,35		0,17	0,18			
	D 2	2		0,2		1,6		0,13	0,16			
	D 3	2		3,3		0,26		0,12	0,11			
fluoranteen	D 1	0,1		0,38		0,39		0,49	0,51			
	D 2	0,1		0,48		1,1		0,43	0,42			
	D 3	0,2		1,6		1,3		0,5	0,40			

Tabel 10 (järg)

Kuupäev Saasteaine		Saasteaine sisaldus, mg/kg							Sisalduse muutus, %			
		11.09. 2014	20.10. 2014	14.04. 2015	29.05. 2015	1.07. 2015	11.08. 2015	1.09. 2015	15.10 2014	2014. aastal	2015. aastal	Kogu katse jooksul
püreen	D 1	0,03		1,5		1,1		1,2	0,95			
	D 2	< 0,005		1,8		1,6		1	0,90			
	D 3	0,028		0,27		0,14		1,09	0,61			
benso(a) antratseen	D 1	0,1		0,24		0,03		0,24	0,26			
	D 2	19		0,22		0,67		0,19	0,23			
	D 3	< 0,005		0,54		0,38		0,22	0,19			
krüseen	D 1	0,2		0,45		0,27		0,49	0,43			
	D 2	0,1		0,47		0,88		0,38	0,34			
	D 3	0,21		0,51		0,54		0,47	0,29			
benso(b) ja benso(k) fluoranteenid koos	D 1	0,17		1,13		0,98		0,84	0,72			
	D 2	76		> 0,47		0,94		0,79	0,73			
	D 3	0,4		1,21		2,22		0,94	0,61			

Tabel 10 (järg)

Kuupäev Saasteaine		Saasteaine sisaldus, mg/kg							Sisalduse muutus, %			
		11.09. 2014	20.10. 2014	14.04. 2015	29.05. 2015	1.07. 2015	11.08. 2015	1.09. 2015	15.10 2014	2014. aastal	2015. aastal	Kogu katse jooksul
ning eraldi benso(b) fluoranteen	D 1	0,08		0,51		0,54						
	D 2	38		0,65		0,68						
	D 3	0,2		0,52		1,5						
benso(k) fluoranteen	D 1	0,09		0,62		0,44						
	D 2	38		0,47		0,26						
	D 3	0,2		0,69		0,72						
benso(a) püreen	D 1	0,2		0,29		0,26		0,2	0,37			
	D 2	0,1		0,24		0,19		0,16	0,21			
	D 3	0,2		0,24		0,96		0,2	0,19			
indeno(1,2,3- cd) püreen	D 1			0,34		0,18		0,13	0,14			
	D 2			0,34		0,1		0,11	0,12			
	D 3			0,35		0,85		0,14	0,10			

Tabel 10 (järg)

Kuupäev Saasteaine		Saasteaine sisaldus, mg/kg							Sisalduse muutus, %			
		11.09. 2014	20.10. 2014	14.04. 2015	29.05. 2015	1.07. 2015	11.08. 2015	1.09. 2015	15.10 2014	2014. aastal	2015. aastal	Kogu katse jooksul
dibenso(a,h) antratseen	D 1			0,07		0,01		0,05	0,07			
	D 2			0,23		<0,005		0,05	0,06			
	D 3			0,18		0,16		0,05	0,05			
benso(g,h,i) perüleen	D 1			1,2		1,2		0,96	0,72			
	D 2			1,59		1,5		1	0,86			
	D 3			1,6		1,8		1	0,57			
PCB (18 ühendit) summa (1.09. ja 20.10.14 7 ühendit)	D 1	0,004	< 0,07	< 0,02		< 0,02		0,019	0,019			- 53
	D 2	< 0,003	< 0,07	< 0,02		< 0,02		0,023	-			
	D 3	0,005	< 0,07	< 0,02		< 0,02		0,042	-			
sh PCB-28	D 1	0,0019	< 0,02	< 0,01		< 0,01		0,086	0,002			
	D 2	0,0013	< 0,02	< 0,01		< 0,01		0,096	< 0,02			
	D 3	0,0015	< 0,02	< 0,01		< 0,01		0,011	< 0,02			

Tabel 10 (järg)

Kuupäev Saasteaine		Saasteaine sisaldus, mg/kg							Sisalduse muutus, %			
		11.09. 2014	20.10. 2014	14.04. 2015	29.05. 2015	1.07. 2015	11.08. 2015	1.09. 2015	15.10 2014	2014. aastal	2015. aastal	Kogu katse jooksul
PCB-52	D 1	< 0,001	< 0,02	< 0,01		< 0,01		< 0,001	0,0012			
	D 2	< 0,001	< 0,02	< 0,01		< 0,01		< 0,001	< 0,02			
	D 3	< 0,001	< 0,02	< 0,01		< 0,01		< 0,001	< 0,02			
PCB-101	D 1	< 0,001	< 0,02	< 0,01		< 0,01		< 0,001	0,0036			
	D 2	< 0,001	< 0,02	< 0,01		< 0,01		< 0,001	< 0,02			
	D 3	< 0,001	< 0,02	< 0,01		< 0,01		< 0,001	0,0011			
PCB-105	D 1			< 0,01		< 0,01		< 0,001	< 0,02			
	D 2			< 0,01		< 0,01		< 0,001	< 0,001			
	D 3			< 0,01		< 0,01		< 0,001	< 0,02			
PCB-114	D 1	< 0,001	< 0,02	< 0,01		< 0,01		< 0,001	< 0,001			
	D 2	< 0,001	< 0,02	< 0,01		< 0,01		< 0,001	< 0,001			
	D 3	< 0,001	< 0,02	< 0,01		< 0,01		< 0,001	0,005			

Tabel 10 (järg)

Kuupäev Saasteaine		Saasteaine sisaldus, mg/kg							Sisalduse muutus, %			
		11.09. 2014	20.10. 2014	14.04. 2015	29.05. 2015	1.07. 2015	11.08. 2015	1.09. 2015	15.10 2014	2014. aastal	2015. aastal	Kogu katse jooksul
PCB-118	D 1	0,012	< 0,02	< 0,01		< 0,01		0,039	0,0042			
	D 2	0,0015	< 0,02	< 0,01		< 0,01		0,041	< 0,001			
	D 3	< 0,001	< 0,02	< 0,01		< 0,01		0,038	< 0,02			
PCB-138	D 1	0,007	< 0,02	< 0,01		< 0,01		0,013	0,0053			
	D 2	0,0014	< 0,02	< 0,01		< 0,01		0,024	< 0,02			
	D 3	< 0,001	< 0,02	< 0,01		< 0,01		0,022	< 0,02			
PCB-153	D 1	0,0077	< 0,02	< 0,01		< 0,01		< 0,001	0,0013			
	D 2	< 0,001	< 0,02	< 0,01		< 0,01		0,026	< 0,001			
	D 3	< 0,001	< 0,02	< 0,01		< 0,01		0,086	< 0,02			
PCB-156	D 1					< 0,01		< 0,001	< 0,001			
	D 2					< 0,01		< 0,001	< 0,001			
	D 3					< 0,01		< 0,001	< 0,02			

Tabel 10 (järg)

Kuupäev Saasteaine		Saasteaine sisaldus, mg/kg							Sisalduse muutus, %			
		11.09. 2014	20.10. 2014	14.04. 2015	29.05. 2015	1.07. 2015	11.08. 2015	1.09. 2015	15.10 2014	2014. aastal	2015. aastal	Kogu katse jooksul
Elavhõbe (Hg)	D 1	0,07	0,08									
	D 2	0,06	0,06									
	D 3	0,07	0,06									
Kaadmium (Cd)	D 1	1,45	<1									
	D 2	2,02	<1									
	D 3	1,47	<1									
Kroom (Cr)	D 1	13,9	103									
	D 2	14,7	13,4									
	D 3	14,9	15,5									
Nikkel (Ni)	D 1	6,9	9,4									
	D 2	6,68	7,2									
	D 3	7,3	7,29									

Tabel 10 (järg)

Kuupäev Saasteaine		Saasteaine sisaldus, mg/kg									Sisalduse muutus, %		
		11.09. 2014	25.09. 2014	20.10. 2014	14.04. 2015	29.05. 2015	01.07. 2015	11.08. 2015	1.09. 2015	15.10 2014	2014. aastal	2015. aastal	Kogu katse jooksul
Plii (Pb)	D 1	12,5	14,1										
	D 2	12,1	13,7										
	D 3	11,1	27,9										
Tsink (Zn)	D 1	90	101										
	D 2	81,7	110										
	D 3	92,2	106										
Vask (Cu)	D 1	14,4	14,9										
	D 2	12,9	15,6										
	D 3	15,1	18,3										
pH*	D 1	7,5	7	7,0	7,7		7,5		7,7				
	D 2	7,5	7	7,0	7,7		7,5		7,6				
	D 3	7,5	7	7,0	7,8		7,7		7,7				

Tabel 10 (järg)

Kuupäev Saasteaine		Saasteaine sisaldus, mg/kg									Sisalduse muutus, %		
		11.09. 2014	25.09. 2014	20.10. 2014	14.04. 2015	29.05. 2015	01.07. 2015	11.08. 2015	1.09. 2015	15.10 2014	2014. aastal	2015. aastal	Kogu katse jooksul
Üldorgaaniline süsinik (TOC)*, %	D 1	8,7		13,3**	10	8,7	9,9	9,8	9,5				
	D 2	12,1		17,1**	11	10	6,9	11	10				
	D 3	12,7		13,6**	10	10	8,3	9	10				
Üldlämmastik	D 1	1700	1900	1800	2200		2300		2100				
	D 2	1600	2300	2600	2300		2200		2100				
	D 3	1600		1700	2000		1900		1900				
Ammoonium*, mgN/kg	D 1		0,2	0,05									
	D 2		0,11	0,04									
	D 3			0,03									
Nitraat*, mgN/kg	D 1		0,09	<0,005									
	D 2		0,03	<0,005									
	D 3			<0,005									

Tabel 10 (järg)

Kuupäev Saasteaine		Saasteaine sisaldus, mg/kg									Sisalduse muutus, %		
		11.09. 2014	25.09. 2014	20.10. 2014	14.04. 2015	29.05. 2015	01.07. 2015	11.08. 2015	1.09. 2015	15.10 2014	2014. aastal	2015. aastal	Kogu katse jooksul
Üldfosfor	D 1	790	720	650	585		735		620				
	D 2	600	800	600	716		655		610				
	D 3	660		800	619		615		590				
Fosfaat*, mgP(kg)	D1		< 0,2	1,0									
	D 2		< 0,2	1,0									
	D 3			0,5									
Kaltsium*, %	D 1		4,01	3,735									
	D 2		4,61	3,41									
	D 3			3,387									
Magneesium	D 1		6 830	6 400									
	D 2		6 400	6 650									
	D 3			5 755									

Tabel 10 (järg)

Kuupäev Saasteaine		Saasteaine sisaldus, mg/kg								Sisalduse muutus, %		
		11.09. 2014	25.09. 2014	20.10. 2014	14.04. 2015	29.05. 2015	01.07. 2015	11.08. 2015	1.09. 2015	15.10. 2014	2014. aastal	2015. aastal
Kloriid	D 1		< 6	< 60	< 30				59			
	D 2		< 6	< 60	< 30				< 30			
	D 3			< 60	< 30				< 30			
Kaaliium	D 1			2 810	3 113		3 194		3 135			
	D 2			2 485	3 099		3 100		3 108			
	D 3			3 014	2 530		3 110		3 154			
Naatrium	D 1						523					
	D 2						685					
	D 3						630					

Märkused: Halliga on märgitud ebatõepäraseid analüüsitulemusi, mida edaspidises andmetöötlemises ei arvestata

* - muu mõõtühik kui mg/kg

** - orgaaniline aine (EVS-EN 12879)

5. Lõppkokkuvõte

5.1 Naftasaadused

Katsetes kasutatud biopreparaat "Ufa-Estoil" ei õigustanud end kitsamas mõttes naftasaaduste (alkaanid C10-C60) puhastamisel katsel kasutatud pinnase ja reostuse puhul. Poolkokesis, mille algne naftaproduktide sisaldus oli suhteliselt väike (190 mg(kg), see isegi tõusis mõnikümmend %. Ilmselt ei ole bakterpreparaat nii madala naftasaaduste sisalduse puhul efektiivne. Kuna tolueni sisaldava jääkõliga saastunud pinnases ei vähenenud naftaproduktide sisaldus kas üldse või vähenemine oli võrreldes põlevkiviõliga väike (kaks korda, kontrollkatses 22 %), avaldab toluen (mida ssaldub suhteliselt palju näiteks bensiinis, aga ka lahustites) bakteritele ilmselt inhibeerivat mõju.

Põlevkiviõliga saastunud pinnases, kus tolueni ei peaks olema, vähenes naftaproduktide sisaldus 7..11 korda (kontrollkatses 5 korda), nii et pinnases, kus saasteainete seas ei ole BTEX ühendeid, avaldab see preparaat kiirendavat mõju bioremidatsioonile (võrreldes lihtsa segamise ja väetamisega).

5.2 Fenoolid

Fenoolireostuse likvideerimisel näitas see preparaat end heast küljest. Poolkokesis viis ta fenoolide sisalduse alla labori määramispiiri 2014. a. mõne kuuga. Peab mainima, et poolkokesis oli ka fenoolisisalduse algtase sihtarvu lähedal.

Põlevkiviõliga saastunud pinnases vähenes biopreparaadiga töödeldud pinnases ühealuseliste fenoolide sisaldus katse jooksul keskmiselt 105 mg/kg-lt 0,3...0,8 mg/kg-ni (üle saja korra). Kontrollkatses vähenes ühealuseliste fenoolide sisaldus 7 korda. Jääkkütuse ja jääkõlidega saastunud pinnases oli fenoolide sisaldus algusest peale liiga väike.

Kahealuseliste fenoolide sisaldus vähenes põlevkiviõliga saastunud pinnases samuti ligi 100 korda (27 mg/kg-lt 0,33 mg/kg-ni), samal ajal kui kontrollkatses vähenes kahealuseliste fenoolide sisaldus katse jooksul pisut üle 10 korra (2,5 mg/kg.-ni).

5.3 PAH, PCB

PAH sisaldus kas ei vähenenud üldse või vähenes kuni kaks korda (poolkokesis 12 mg/kg-lt 5,5 mg/kg-ni, jääkõlidega saastunud pinnases 12 mg/kg-lt 7..8 mg/kg-ni). Kuna pinnasesegu heterogeensus on suurem kui 2 korda, ei saa öelda, et PAH sisaldus oleks tegelikult üheski katses vähenenud

Sama käib ka PCB-de kohta, lisaks oli nende esialgne sisaldus liiga väike, osades pinnasesegudes lausa nullilähedane.

5.4 Kasutussoovitus

Biopreparaat "Ufa-Estoil" on efektiivne eelkõige suure fenoolisisaldusega pinnasesaaste puhul (näiteks põlevkiviõliga saastunud pinnas) puhul. Katsetel selgus siiski fenooliühendite suhteliselt kiire lagunemine lihtsalt ka pinnase regulaarse kobestamise ja väetamise-niisutamisega. Seetõttu on biopreparaadi kasutamine õigustatud ennekõike juhul, kui tähtis on ka pinnasereostuse likvideerimise kiirus.

Biopreparaati ei ole otstarbekas kasutada BTEX (benseen, toluen, etüülbenseen ja ksüleen) suure osakaalu korral pinnasesaastes (näiteks bensiinireostus), samuti ei ole biopreparaat efektiivne pinnase vähese saastatuse korral (elutsooni piirarvust madalam sisaldus).

Käesoleva töö ülesandeks ei olnud biopreparaadi majandusliku efektiivsuse hindamine, mis sõltub nii preparaadi ostuhinnast kui ka mahuefektist. Ilmselt ei ole ta viimase puudumise tõttu konkurentsivõimeline väikesemahulise reostuse (mõnisad või -tuhat kuupmeetrit) likvideerimisel.