

maves

AS Maves Marja 4D Tallinn 10617
Tel. 65 67 300, 65 67 301, 65 65 428 Fax 65 65 429
e-mail maves@online.ee Reg. nr. 10097377
KMKR nr. EE100180794 A/a Hansapank 221001129112



AS EST-AGAR AGARI PLEEGITUSVEES FENOOLIDE JA KLOORORGAANILISTE AINETE KVALITATIIVNE NING FENOOLIDE KVANTITATIIVNE ANALÜÜS

Töö on tellitud ja finanseeritud Keskkonnaministeeriumi Saaremaa keskkonnateenistuse poolt

Töö vastutav täitja:

Arvo Käär

AS Maves juhatuse esimees:

Mati Salu



Tallinn
september, 2000

Käesolev töö on koostatud AS Maves 4 eksemplaris:

- * AS Maves - 1 eksemplar;
- * KM Saaremaa keskkonnateenistus - 3 eksemplari.

Aruanne sisaldab 3 lk. teksti ja 3 lisa.

SISUKORD

KOKKUVÕTE	4
1. ÜLDIST	4
2. FENOOLIDE KVALITATIIVNE JA KVANTITATIIVNE ANALÜÜS	4
3. KLOORORGAANILISTE AINETE KVALITATIIVNE ANALÜÜS	5
4. FENOOLSETE ÜHENDITE ESINEMISE VÕIMALIKKUSEST KRAAVI SUUNATAVAS HEITVEES	5
5. FENOOLSETE JA KLOORORGAANILISTE ÜHENDITE ESINEMIST HEITVEES, PINNASES JA PÕHJAVEES REGULEERIV EV KESKKONNAALANE SEADUSANDLUS	5
JÄRELDUSED JA SOOVITUSED	6

LISAD

- Lisa 1** Keskkonnaministeeriumi Saaremaa keskkonnateenistuse kiri nr. 253 // 14.08.2000
- Lisa 2** EKUK. Akt 3441. Agari ekstraktori väljavoolu vees fenoolide kvalitatiivne ja kvantitatiivne analüüs
- Lisa 3** Tallinna Tehnikaülikooli Keemia Instituudi kiri nr. 88/00 // 28.08.00. Kloororgaaniliste ühendite kvalitatiivne analüüs kloorlubja püüdja väljavoolus.

KOKKUVÕTE

AS *Est-Agar* musta agari pleegitusvesi heitveena ei sisalda fenoolseid ühendeid.

Pleegitusvesi sisaldab alifaatseid kloororgaanilisi ühendeid (pentakloroetaan, pentakloropropanoon ja tetrakloroheksadetseen).

1. ÜLDIST

Fenoolide kvalitatiivne ja kvantitatiivne ning kloororgaaniliste ainete kvalitatiivne määramine AS *Est-Agar* pleegitusveest on tellitud ja finantseeritud Keskkonnaministeeriumi Saaremaa keskkonnateenistuse (edspidi keskkonnateenistus) poolt (tellimiskiri nr. 253 // 14.08.2000, vt. lisa 1).

AS *Maves* (Arvo Käär) poolt koostati läbiviidavate tööde programm ning ajakava, mis kooskõlastati keskkonnateenistusega ja keskkonnateenistuse poolt (Melika Truu) AS *Est-Agar*.

AS *Est-Agar* agari tootmistehnoloogiaga vetikast *Furcellaria lumbricalis* (endine nimetus *Furcellaria fastigiata*) tutvus Arvo Käär Kärilas, Saaremaa 23.08.2000. Kasutatavat tootmistehnoloogiat tutvustasid AS *Est-Agar* peainsener Aare Vilsar ja peatehnoloog Meedi Köster. Tootmistehnoloogia tutvustamise juures viibis keskkonnateenistuse töötaja Melika Truu.

Fenoolide määramiseks võeti veeproov agariekstraktori väljavoolust (võetud veeproovi temperatuur: 95...100 °C). Võetud veeproov toatemperatuuril geelistus.

Kloororgaaniliste ühendite määramiseks võeti veeproov kloorlubjapüüdja väljavoolust.

Fenoolsete ja kloororgaaniliste ühendite määramiseks võeti veeproovid vastavalt kell 12.10 ja 12.30 23.08.2000 Arvo Käär'i poolt Melika Truu, Meedi Köster'i ja Aare Vilsar'i (veeproov kloorlubjapüüdjast) juuresolekul.

Fenoolide kvalitatiivseks ning kvantitatiivseks analüüsiks anti Arvo Käär'i poolt ekstraktori väljavoolust võetud geelistunud proov Eesti Keskkonnauuringute Keskus OÜ (edaspidi EKUK) 24.08.2000.

Kloororgaaniliste ühendite kvalitatiivne analüüs viidi läbi Tallinna Tehnikaülikooli Keemia Instituudis (võetud veeproov kloorlubjapüüdjast anti analüüsiks 28.08.2000 Arvo Käär'i poolt).

2. FENOOLIDE KVALITATIIVNE JA KVANTITATIIVNE ANALÜÜS

Geelistunud veeproovis fenoolide analüüsiks kasutati fenoolide pinnasest määramise meetodikat (EKUK tööjuhend STJnrU12) *HPLC-Fenoolid (üksikkomponentidena) pinnasest*. Fenoolide identifitseerimise õigsust EKUK-is kontrolliti kromatomass-spektromeetriselt (vt. lisa 2).

Agari ekstraktori väljavoolus täheldati alljärgnevate fenoolsete ühendite olemasolu (vt. lisa 2):

ühelaselised fenoolid (kokku) -	1,2	mg/kg:
• 2,5-dimetüülresortsiin -	21	µg/kg;
• fenool -	1109	µg/kg;
• p-kresool ka m-kresool -	37	µg/kg;
• 3,4-dimetüülfenool -	10	µg/kg;
• 3,5-dietüülfenool -	37	µg/kg;
• 2,3-dimetüülfenool -	21	µg/kg;

kahealuselised fenoolid (kokku) - < 0,5 mg/kg (allpool määramistäpsust).

3. KLOORORGAANILISTE AINETE KVALITATIIVNE ANALÜÜS

Kloororgaaniliste ühendite kvalitatiivne analüüs viidi läbi kromatomassispektromeetriliselt (vt. lisa 3). Veeproovi ettevalmistus on toodud lisa 3 *Tallinna Tehnikaülikooli Keemia Instituudi kirja nr. 88/00 28.08.00* lisas 1.

Uuritavas vees leidus alljärgnevaid kloororgaanilisi ühendeid (vt. lisa 3):

- pentakloroetaan;
- pentakloropropanoon;
- tertakloroheksadetseen.

4. FENOOLSETE ÜHENDITE ESINEMISE VÕIMALIKKUSEST KRAAVI SUUNATAVAS HEITVEES

Furcellaria lumbricalis veega keetmisel (ekstraheerimisel) ekstraktis sisalduvad polüsahhariidid, värvained, kest-ained, madal-molekulaarsed ühendid jne. Ekstrakt (kuivainet 0,8...1,3 %) suunatakse läbi vahepaagi valtsidele (CDA-1500), kus toimub vee aurustamine (1500 l vett/h). Valtsidel moodustub must agar, mis peenestatakse ja pakendatakse kottides (pulber) edaspidiseks pleegitamiseks kloorlubja vesilahusega.

1500 kg vetikast saadakse 300 kg valget agarit. 300 kg valge agari saamiseks kulub orineteeruvalt 23...38 m³ vett, mis tehnoloogilise protsessi käigus valtsidel aurustub (lendub õhku).

Musta agarit pestakse enne ja pärast kloorlubjaga pleegitamist veega. Seega biopuhastisse ja kraavi suunatavates heitvetes pole märkimisväärselt fenoolseid ühendeid (esinevad fenoolsete ühendite jäljed).

5. FENOOLSETE JA KLOORORGAANILISTE ÜHENDITE ESINEMIST HEITVEES, PINNASSES JA PÕHJAVEES REGULEERIV EV KESKKONNAALANE SEADUSANDLUS

Fenoolsete- ja kloororgaaniliste ühendite juhtimist veekogusse või pinnasesse reguleerivad EV määrused nr. 11 (20. jaanuar 1998), nr. 290 (21. detsember 1998) ja nr. 271 (14. september 1999).

AS *Est-Agar* juures olevas kraavis on pidevalt vesi. Kraav on pinnaveekogu. Pinnaveekogusse võib juhtida 31. detsembriks 2000. a. asulates reostuskoormusega üle 100 000 ie (1 ie= 70 g BHT₇/ööp.) ühealuselisi ja kahealuselisi fenoolseid vastavalt 0,1 ja 15,0 mg/l.

Arvestades AS *Est-Agar* agari tootmiseks kasutatavat tehnoloogiat ja selle kasutamise perioodilisust, siis loodusesse juhitud heitvees ekspertarvamusele ühe- ja kahealuselisi fenoolseid üle piirväärtuste (määruste nr. 11 (20. jaanuar 1998), nr. 290 (21. detsember 1998) ja nr. 271 (14. september 1999) järgi) ei esine.

Määruste nr. 11 (20. jaanuar 1998), nr. 290 (21. detsember 1998) ja nr. 271 (14. september 1999) järgi pinnasesse juhitud heitvees fenoolsete ühendite esinemine reglementeeritud ei ole.

Määruste nr. 11 (20. jaanuar 1998), nr. 290 (21. detsember 1998) ja nr. 271 (14. september 1999) järgi kloororgaaniliste ühendite juhtimine veekogusse reglementeeritud pole. Nende määruste järgi ei tohi pinnasesse juhtida heitvett, mis sisaldab halogeenorgaanilisi ühendeid ja aineid ning ühendeid ja aineid, mis võivad veekeskkonnas moodustada halogeenorgaanilisi ühendeid ja aineid. Määrusi nr. 11, 290 ja 271 võib tõlgendada:

- pinnases(se) ja veekogus(se) ei tohi moodustuda/sattuda üldse kloororgaanilisi ühendeid;
- määrustes pole toodud kloororgaaniliste ühendite loetelu ja piirväärtusi.

Fenoolsete ja kloororgaaniliste ühendite esinemist pinnases ja põhjavees reguleerib Keskkonnaministri 16. juuni 1999. a. määrus nr. 58 *Ohtlike ainete piinormid pinnases ja põhjavees*.

Arvestades AS *Est-Agar* kasutatavat agari tootmistehnoloogiat, fenoolsete ühenditega pinnast ja põhjavett ei reostata. Ekstraheeritavad vetikad (jäätmel), mis veetakse pärast agari ekstraheerimist põllule, segunevad mullaga ning ei ületa eksperthinnangul fenoolsete ühendite piinorme pinnases elu- ja tööstustsoonides.

Musta agari kloorlubjaga pleegitusvees ei esine **klooraromaatseid** ühendeid.

Määruse 58 positsioon 48 (klooritud alifaatsed süsivesinikud, iga ühend, väljaarvatud käesolevas nimekirjas toodud ühend) järgi on elu- ja tööstustsooni pinnastes klooritud alifaatsete süsivesinike piirarvudeks vastavalt 5 ja 50 mg/kg ning piirarvuks põhjavees 70 µg/l. Eksperthinnangul antud piirkonnas põhjavee alumiste kihtide reostatus kloororgaaniliste ühenditega pole võimalik (kõrge pinnasevee tase).

Kraavis olevas settes on teoreetiliselt võimalik kloororgaaniliste alifaatsete süsivesinike esinemine.

Musta agari tootmisel valtsidelt aurustub vesi koos orgaaniliste ühenditega, s.h. fenoolsete ühenditega. Fenooli (CAS Nr. 108-95-2) saastetaseme piirväärtust (edaspidi SPV) välisõhus reguleerib Keskkonnaministri 25. jaanuari 1999. a. määrus nr. 5 *Välisõhu saastetaseme piirväärtuste kehtestamine*. Määrus nr. 5 järgi on fenooli ühe tunni keskmiseks SPV₁ ja 25 tunni keskmiseks SPV₂₄ vastavalt 50 ja 3 µg/m³. Teiste fenoolsete ühendite SPV välisõhus pole reglementeeritud. Eksperthinnangul välisõhku veega aurustuva fenooli kogus pole märkimisväärne.

JÄRELDUSED JA SOOVITUSED

1. Eksperthinnangul agari tootmisel tekkivate fenoolsete ühendite emissioonid õhku, pinnasesse ja vette pole märkimisväärsed.

Soovitus: AS *Est-Agar* fenoolsete ühendite seire pole vajalik.

2. AS *Est-Agar* kloorlubjapüüdja väljavoolus esinevad alifaatsed kloororgaanilised ühendid.

Soovitus: Uurida musta agari pleegitamisel kasutatava kloorlubja asendamist teiste keskkonnasõbralike pleegitusvahenditega.

Eksperthinnang: AS *Est-Agar* töötab perioodiliselt ja EV keskkonnanäaalses seadusandluses pole otseselt keelatud kloororgaaniliste ühendite juhtimine pinnaveekogusse, siis kloororgaanilised ühendid praeguse tootmismahu juures ei kujuta märkimisväärset ohtu ümbritsevale looduskeskkonnale.

LISAD

Lisa 1

Keskkonnaministeeriumi Saaremaa keskkonnateenistuse kiri nr. 253 // 14.08.2000

106

**KESKKONNAMINISTEERIUMI
SAAREMAA KESKKONNATEENISTUS**

Lp.hr. Arvo Käär
AS Maves

14.08.2000 nr 253

Tellimus

Palun võtta heitvee kontrollproovid agarit tootva ettevõtte AS Est-Agari pleegitusveest

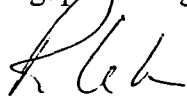
- fenoolide kvalitatiivseks ja kvantitatiivseks määramiseks
- kloororgaaniliste ainete kvalitatiivseks määramiseks

Proovide võtmisel arvestada, et AS Est-Agar töötab tsükliliselt. Agari tootmine toimub ajavahemikus:

- 21.august 2000 kuni 01. september 2000
- 16. oktoober 2000 kuni II kv. alguseni 2001

Proovide võtmine ei tohi langeda tootmisprotsessi seismise ajale. Analüüside tulemused koos hinnanguga analüüsitavate ainete olemasolu ja/või koguste kohta esitada Saaremaa keskkonnateenistusele. Töötasu garanteerime vastavalt Teie poolt esitatud eelkalkulatsioonile 17836 EEK ulatuses peale töö tulemuste esitamist.

Lugupidamisega



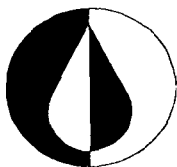
Raivo Kallas
Juhataja

Melika Truu (045) 33449

Lisa 2

EKUK. Akt 3441.

Agari ekstraktori väljavoolu vees fenoolide kvalitatiivne ja kvantitatiivne analüüs



**EESTI
KESKKONNAUURINGUTE
KESKUS**
ESTONIAN ENVIRONMENTAL RESEARCH CENTRE

Täie/Your 24.08.00.a Nr./Ref.

Meie/Our 31.08.00.a. Nr./Ref. 2-2/3441

Tellija: AS Maves
Maksja: AS Maves
Analüüsitava objekt: agari geel
Proovi nr. ja proovivõtmise koht: Est Agar AS ekstraktori väljavool
Proovi võtja (asutus, amet, nimi): AS Maves A.Käard
Proovivõtmise kuupäev: 23.08.00.a.
Laborisse sisse tulnud: 24.08.00.a. kell
Analüüs alustatud: 25.08.00.a. lõpetatud: 31.08.00.a.

Analüüsi tulemus:

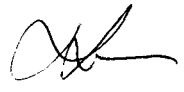
Tellija soovil määrati proovis nr.3441 fenoolsete ühendite sisaldus vastavalt EKUK-s kasutatavale tööjuhendile STJnrU12 ("Mõnede fenoolsete ühendite määramine"), mis on ette nähtud fenoolsete ühendite määramiseks pinnases ja vees. Lisatud on kromatogramm. Fenoolide identifitseerimise õigsust kontrolliti kromatomaasspektromeetriliselt. Lisatud on mass-kromatogrammid.

Analüüside tulemused säilitatakse Eesti Keskkonnauuringute Keskuses ühe aasta jooksul.

Lisa: Vedelikkromatogramm ja masskromatogrammid.

Labori juhataja 

K. Kuningas

/ Juhatusesimees 

E. Otsa

Keskus on akrediteeritud keskkonnakaitsealaste keemiliste analüüside valdkonnas
EV Standardiameti (reg. Nr. L008) ja Saksamaa LV DAP (reg.nr. DAP-P-03.131-00-97) poolt

Dokumendi osaline paljundamine ilma Keskkonnauuringute Keskuse loata keelatud

Marja 4D 10617 Tallinn

tel. (372) 6 112 900 faks (372) 6 112 901



Akt 3441 - Pinnas

Tellija: Maves AS

SAAREMAA, Kärla

Proovivõtukoha valdaja Est Agar AS

Proovivõtukoht ekstraktori väljavool

Proov nr. IP-17
Proovivõtja Käär, AS Maves
Juuresolija Truu, Köster, Saare KKT, Est Agar AS
Proovivõtuaeg 23.08.2000 Analüüsi algus 25.08.2000
Laborisse tulek 24.08.2000 Analüüsi lõpp 31.08.2000

Näitaja	Väärtus	Ühik	Meetodi kood	
Fenoolid 1-al	1,21	mg/kg	PHEN1_HPLC	*
Fenoolid 2-al	<0,5	mg/kg	PHEN2_HPLC	*

* - akrediteeritud meetod

Juhatusel liige

/ M. Liitmaa /

Labori / grupi juhataja

/ K. Kuningas /

Keskus on akrediteeritud keskkonnakaitsealaste keemiliste analüüside valdkonnas
EV Standardiameti (reg.nr. L008) ja Saksamaa LV DAP (reg.nr. DAP-P-03.131-00-97-01) poolt

Dokumendi osaline paljundamine ilma Eesti Keskkonnauuringute Keskuse loata keelatud.

Marja 4D, 10617 Tallinn; tel (372) 6112 900, (372) 6567 302; faks (372) 6112 901
e-post: keskus@klab.envir.ee; internet: <http://www.envir.ee/eerc>

File : c:\dynamax\chrom\2000\3441.dat
 Method : c:\dynamax\methods\Fenool7.met
 Sample ID : 3441
 Acquired : Aug 24, 2000 14:27:49

Channel A Results

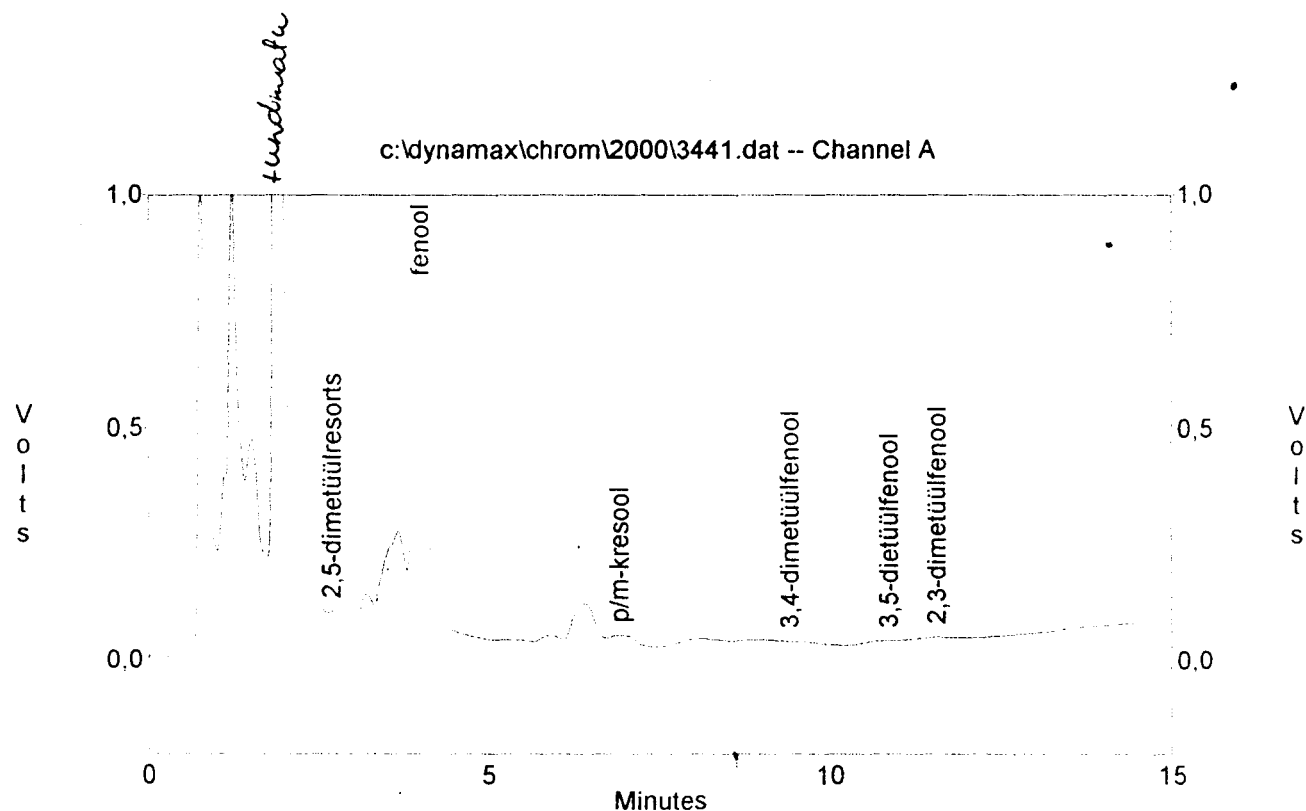
Peak #	Peak name	Retention time	Area	Concentration, ug/kg
2	2,5-dimetüülresorts	2,708	114069	20,787
5	fenool	4,000	8401533	1109,035
8	p/m-kresool	6,908	254612	37,276
11	3,4-dimetüülfenool	9,408	50549	9,792
12	3,5-dietüülfenool	10,875	71679	37,182
13	2,3-dimetüülfenool	11,592	63850	21,308

Totals :

8956292 1235,380

Channel A Group Results

Peak #	Peak name	Retention time	Area	Concentration, ug/kg
G1	2-alusel.fenoolid		114069	20,787
G2	1-alusel.fenoolid		8842223	1214,593



Chromatogram Plot

C:\SATURN\DATA\KATSE060

Date: 08/29/00 09:15:56

Comment: 3441 Est Agar AS, ekstraktori valjavool

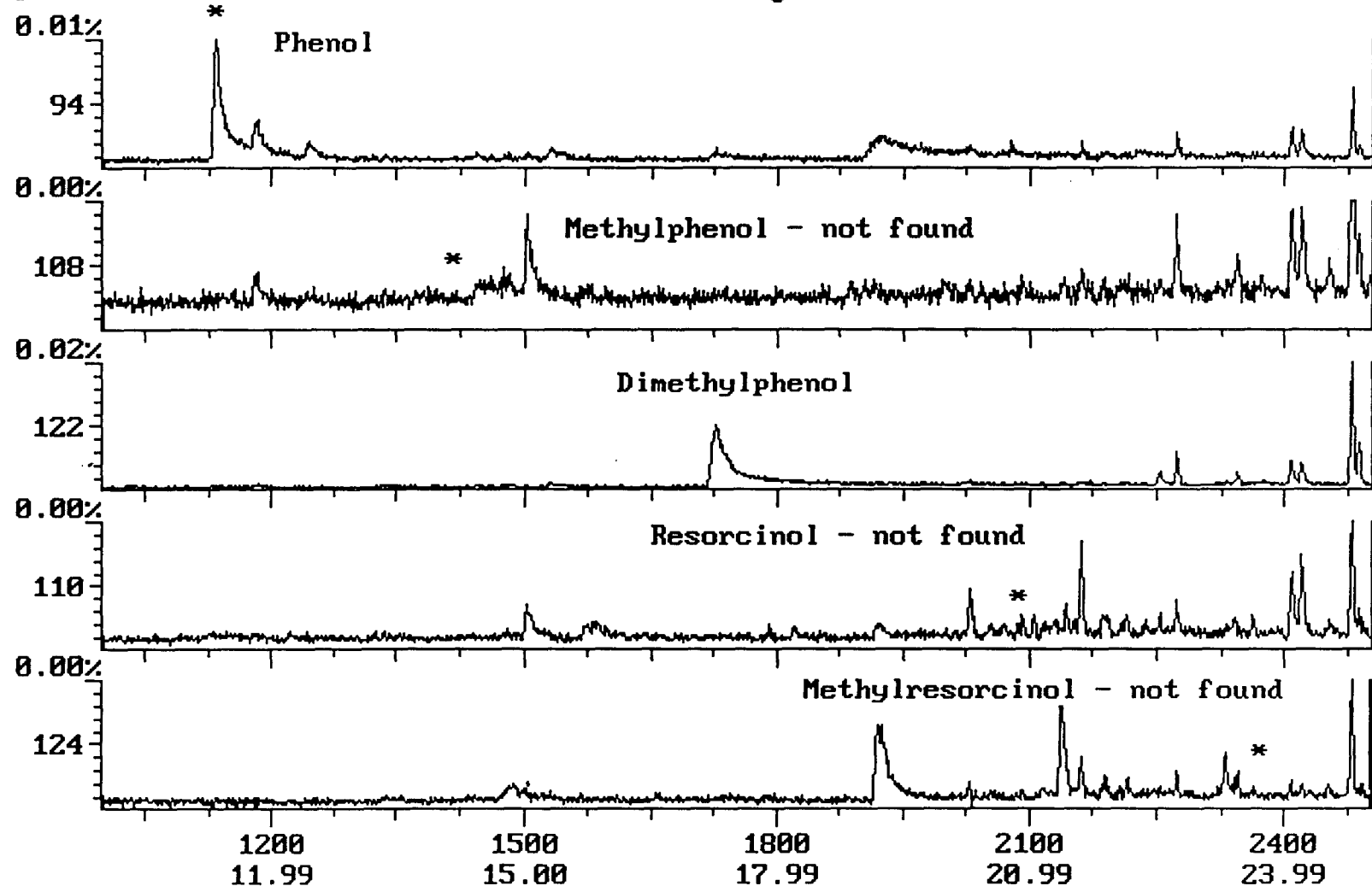
Scan: 2500 Seg: 1 Group: 0 Retention: 24.99 RIC: 17220

Masses: 70-295

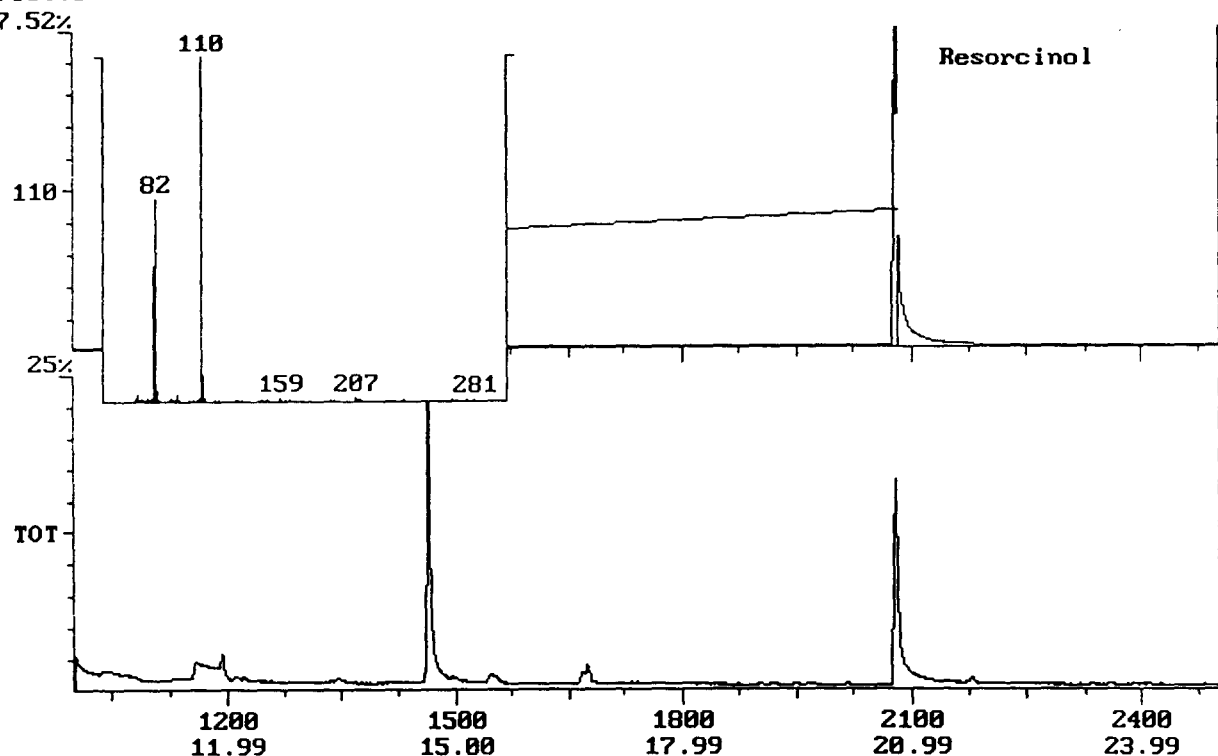
Plotted: 1000 to 2500

Range: 1 to 4610

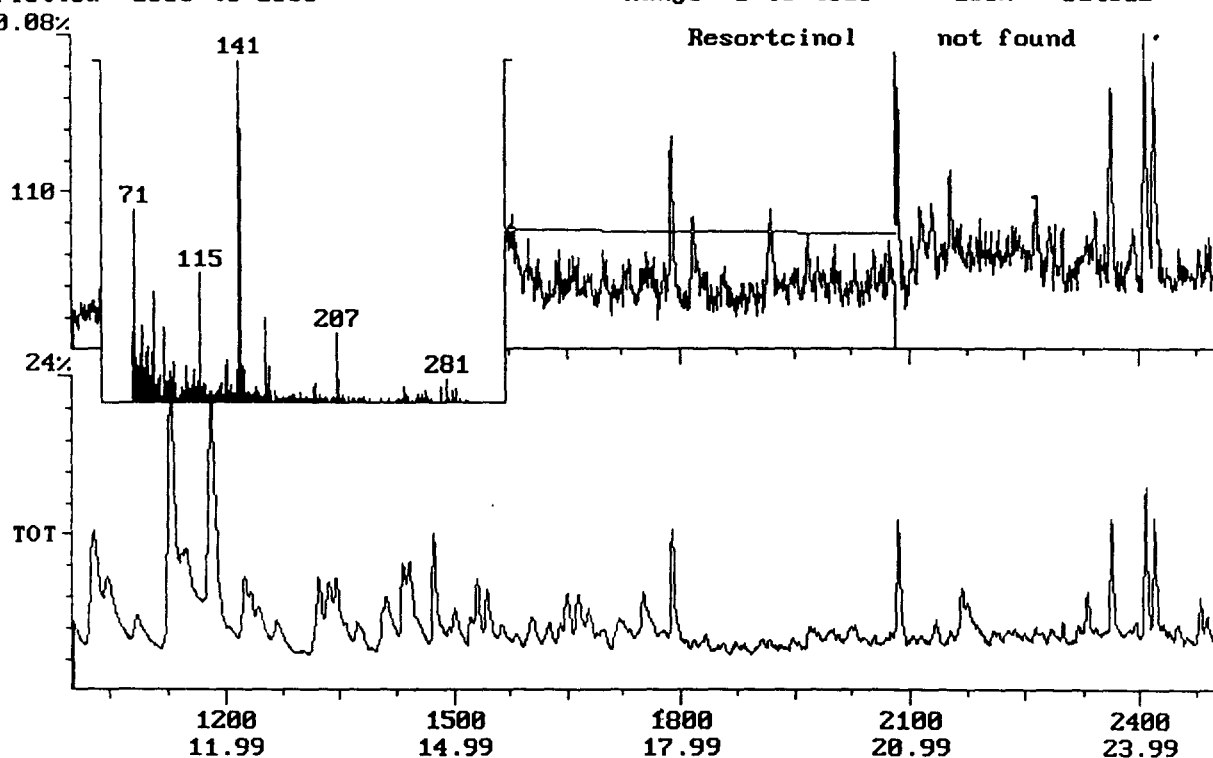
100% = 11789523

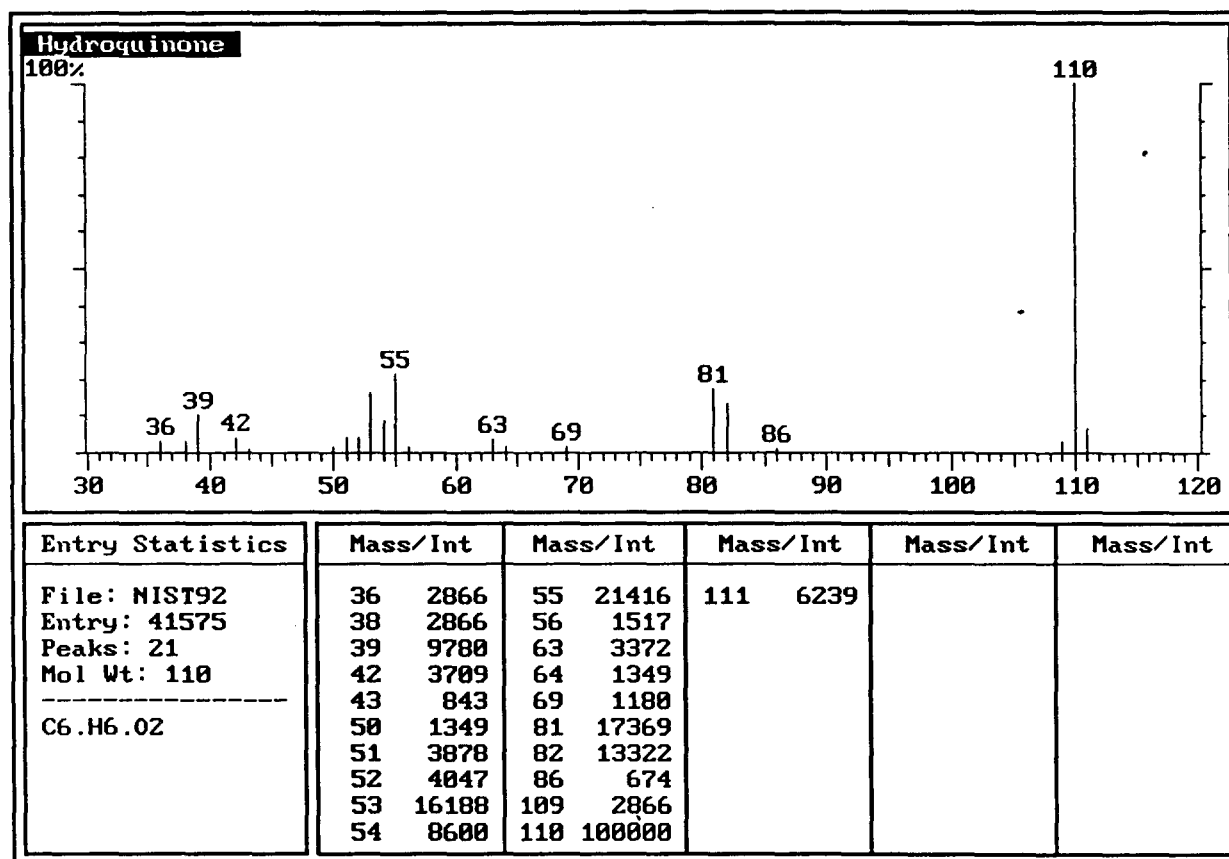
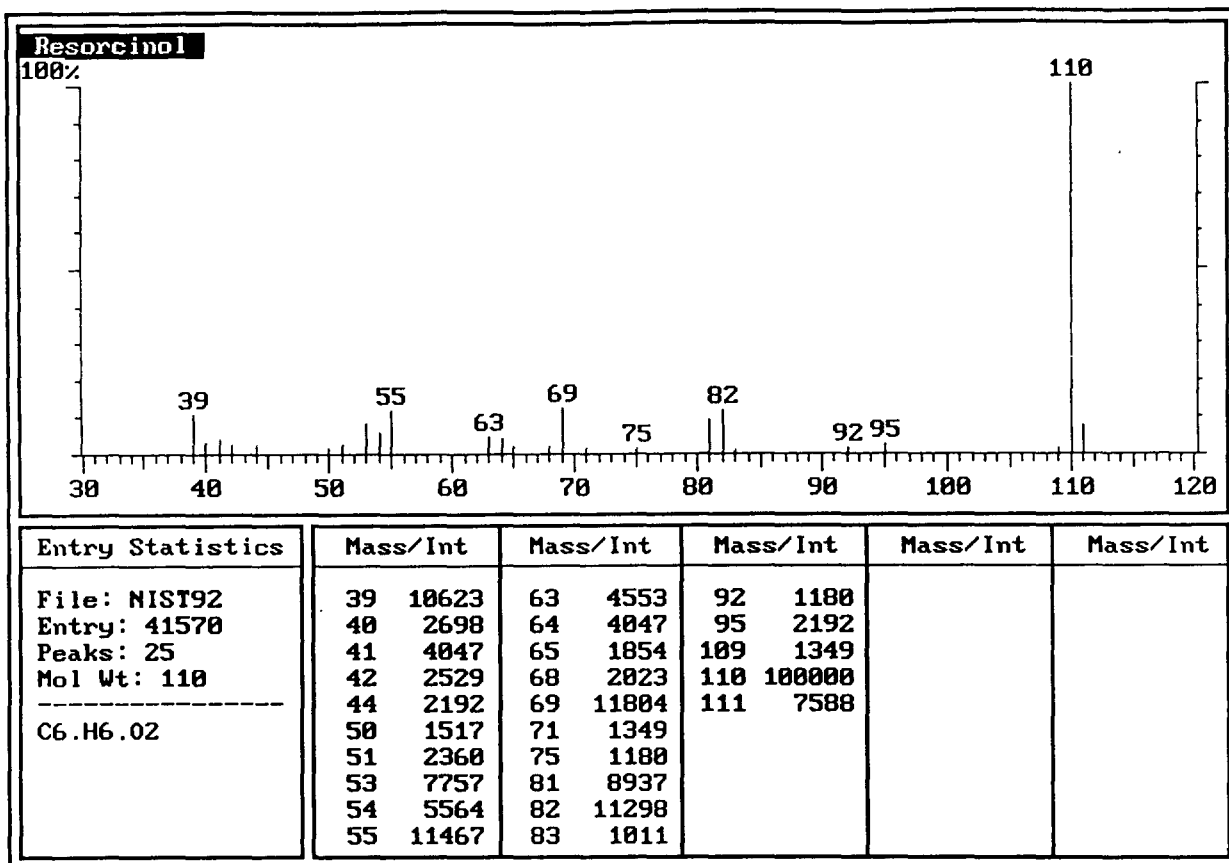


Chromatogram Plot C:\SATURN\DATA\KATSE064 Date: 08/29/00 13:30:07
 Comment: Resortsiiin etanoolis 40 mg/L
 Scan: 2083 Seg: -- Group: -- Retention: 20.82 RIC: 364553 Masses: 70-281
 Plotted: 1000 to 2500 Range: 1 to 3447 100% = 5163069



Chromatogram Plot C:\SATURN\DATA\KATSE063 Date: 08/29/00 12:11:09
 Comment: 3441 Est AGAR AS, ekstraksiooni valjavool, II
 Scan: 2083 Seg: 1 Group: 0 Retention: 20.82 RIC: 34106 Masses: 70-296
 Plotted: 1000 to 2500 Range: 1 to 4610 100% = 514512





Lisa 3

Tallinna Tehnikaülikooli Keemia Instituudi kiri nr. 88/00 // 28.08.00.
Kloororgaaniliste ühendite kvalitatiivne analüüs kloorlubja püüdja väljavoolus



Tallinna Tehnikaülikool

Keemia Instituut



AS MAVES

Marja 4D

Arvo Käär, arendusdirektor

Teie: 28.08.2000/nr.88/00

Meie:

Vastavalt Teie kirjale 28.08.2000/nr.88/00 teostati meie instituudis Teie poolt 2 liitris es pudelis toodud veeproovis kvalitatiivne kromatomassispektromeetriline analüüs, et avastada seal leiduvaid võimalikke kloororgaanilisi ühendeid. Uuritavas vees leitud põhiliste ainete nimekiri on toodud järgnevalt, kloororgaanilised allakriipsutatult jämedalt.

Nr.	Scan nr.	Aine
1	125	Isopropüül karbonaat
2.	170	<u>pentakloroetaan</u>
3.	267	<u>pentakloropropaan</u>
4.	295	<u>tetrakloroheksadetsen</u>
5.	474	oktadekanool
6.	500	etüülester C18
7.	525	alifaatne alkohol MW=252

Lisad: 1. Analüüsi tingimused.

2. Saadud masskromatogramm ja leitud ainete massispektrid.

Direktor, *af*

Prof. Dr. Jüri Kann

Lisa 1.

Proovi ettevalmistus.

1000 ml analüüsitavat vett kallati 1000 ml kitsa kaelaga mõõtkolbi ja ekstraheeriti 20 minuti vältel 2 ml n-heksaaniga (Rathburn Chemicals LDT, HPLC Grade). 1 ml veelt eraldatud ja kuivatatud ekstrakti aurutati toatemperatuurilise õhu voolus mahuni 0.1 ml. Saadud ekstrakti uuriti kromatomassispektromeetriliselt.

Analüüsi tingimused

Massispektromeetriised tingimused.

Kromatomassispektromeeter: HITACHI M-80B

GC. kolonn Alltech AT - 5, 30m, ID 0.32 mm.

Temp. programm: 80° - 290° C Ramp 10° C / min

MS: 70 eV, scan 0-500 m/e, 1 scan/sek.

