

ECO

PRO

EcoPro Ltd.

# Tapassaare raketibaasis samiinireostuse likvideerimine

## Aruanne

Töö on tehtud EV Keskkonnaministeeriumi  
tellimisel ja finantseerimisel



Tööde teostaja:  
Juhatuse esimees

AS EcoPro  
N. Reinap

Tallinn 1997

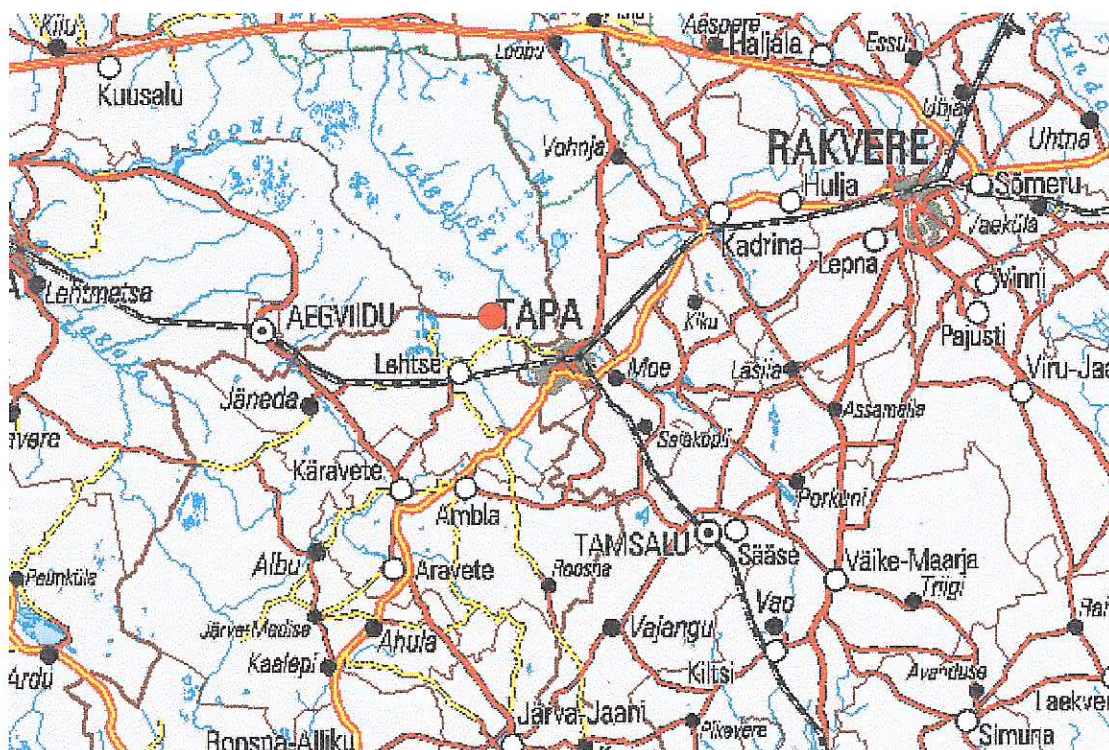


## Sisukord

1. Sissejuhatus	3
2. Lähteolukorra kirjeldus	4
3. Pinnasereostuse likvideerimiseks kasutatud tehnoloogia	5
4. Pinnasereostuse likvideerimise tööde programm ja ajakava	7
5. Pinnasereostuse likvideerimise tööde kirjeldus	8
6. Kokkuvõte	11
7. Lisad	
7.1. Reostuskoha skeem	13
7.2. Pinnasereostuse likvideerimise käigus võetud pinnaseproovide keemiliste analüüside tulemused	14
7.3. Pinnasereostuse likvideerimise käigus võetud pinnaseproovide toksilisuse analüüside tulemused (aruanne)	17
7.4. Pinnasereostuse likvideerimise tööde käigus tehtud fotod	20

## 1. Sissejuhatus

Endisele Nõukogude Liidu armeele kuulunud Tapassaare raketibaas asub Harjumaal, endisel Aegviidu polügoonil ca 7 km Tapa linnast loodes. Tapassaare raketibaasi asukoht on toodud Joonisel 1.



Joonis 1. Tapassaare raketibaasi asukoht (Kaardil tähistatud punase ringiga; Regio Interneti kaart)

Tapassaare raketibaas rajati 1950. aastal. Enne raketibaasi rajamist olid nimetatud alad talumaad. Raketibaas asub metsade keskel ning ca 500 m kaugusel raketibaasist kirdes voolab Valgejõgi. Alates 1995. aastast on Tapassaare raketibaasis tehtud uurin-  
guid pinnasereostuse olemasolu ja ulatuse kindlaksmääramiseks. Nimetatud uuringute tulemusena leiti raketibaasis pinnase reostust nii naftaproduktidega kui ka raketikü-  
tuse ühe komponendi samiiniga. Võttes arvesse viimase komponendi erilist kesk-  
konnaohtlikkust kuulutati 1997. aasta kevadel välja Riigihanke konkurs-  
samiinireostuse likvideerimiseks Tapassaare raketibaasis. AS EcoPro poolt esitatud  
pakkumine nimetatud konkursile osutus ainsaks. Lähtudes pakkumise sobivusest sõl-  
miti 21. juulil 1997. OÜ Keskkonnauuringute Keskus (tellija) ja AS EcoPro (töövõtja)  
vahel leping samiinireostuse likvideerimiseks Tapassaare raketibaasis. Järgnevas aru-  
andes on toodud kokkuvõte AS EcoPro poolt Tapassaare raketibaasis tehtud töödest  
ja saavutatud tulemustest.

## 2. Lähteolukorra kirjeldus

Nagu juba Sissejuhatuses kirjeldati, on Tapassaare raketibaasis tehtud uuringuid juba 1995. aastast alates. Nimetatud aastal AS EcoPro poolt läbiviidud pinnase ekspress-uuringute tulemusena tuvastati Tapassaare raketibaasis pinnase samiinireostus. 1996. aastal tehti Tapassaare raketibaasis täiendavad uuringud pinnase reostustaseme ja selle ulatuse kindlaks määramiseks. Tööde läbiviijaks oli OÜ Georemest. Uuringute käigus rajatud puuraukudest võetud pinnaseproovidest leiti kahes samiinireostus (vt. Lisa 7.1. toodud puuraukude asetuse skeemi):

- a) Puurangu PA-4 oli samiiniga reostunud ala suuruseks ca 22 m<sup>2</sup> pinnast. Reostus oli tunginud ca 0,5 m sügavusele
- b) Puurangu PA-8 ümbruses oli samiiniga reostunud ca 24 m<sup>2</sup> pinnast kuni 0,5 m sügavuselt

Uuringute tulemustest lähtuvalt hinnati samiiniga reostunud ala suuruseks 46 m<sup>2</sup> ning reostunud pinnase mahuks 33 m<sup>3</sup>. Kõrgeimat reostustaset näitavas proovis oli samiini komponentide sisalduse järgmised: ksüliidiin - 5250 mg/kg, kinoliinid - 133 mg/kg, toluidiin - 96 mg/kg, ksüleen - 6,4 mg/kg, asoühendid - 9,3 mg/kg. Ühel samiiniga reostunud alal leiti peale samiinireostuse veel ka pinnase reostus naftaproduktidega, mis ületas kuni kaks korda tööstustsooni juhtarvu (5000 mg/kg, EV Valitsuse määrus nr. 174, 11.04.95 "Pinnase ja põhjavee ajutiste kontrollarvude kinnitamine").

### 3. Pinnasereostuse likvideerimiseks kasutatud tehnoloogia

Samiiniga reostunud pinnase puhastamiseks Tapasaare raketibaasis otsustati kasutada bioloogilist meetodit - komposteerimist. Valiku üheks põhjuseks oli ka fakt, et nimetatud meetodit on edukalt kasutatud Keila-Joa raketibaasis samiiniga reostunud pinnase puhastamiseks.

Reostunud pinnase puhastamine komposteerimise teel koosnev järgmistest etappidest:

- 1) Reostunud pinnas kaevatakse välja, eemaldatakse suuremad kivid jm. Suuremad kõrvalised esemed (metallkonstruktsioonid, puit jms.).
- 2) Kaevatud ja sorteeritud pinnasele lisatakse puukoort vahemikus 1:3 kuni 1:2. Puukoore asemel võib pinnasesse segada ka muud orgaanilist materjali - põhku, saepuru, peenestatud haljasmassi jms. Võimalik on ka kasutada kombinatsiooni kõigist eelpool nimetatud lisanditest. Orgaanilise materjali lisamisel pinnasele on kaks peamist eesmärki:
  - a) sidudes reoainet, vältida nende ainete liikumist puhtasse pinnasesse ja põhjavette. Lisatav orgaaniline materjal toimib tavaliselt adsorbendina sidudes reoained endasse
  - b) puhastatavas pinnases, mille orgaanilise aine sisaldus on madal, intensivistuvad mikrobioloogilised lagunemisprotsessid suhteliselt kergesti omastatavate orgaaniliste ainete lisamisega (tõstavad mikrobioloogilist aktiivsust). Raskemalt lagunevate ühendite komposteerimisel toimib orgaaniline lisand kui peamine süsiniku allikas, raskesti laguneva aine degradatsioon toimub kometabolismi (kaasomastamise) kaudu.
- 3) Puukoorte või muu orgaanilise materjaliga segatud pinnas paigutatakse kaetud aunadesse või vihmavete eest kaitstud hoonetesse. Puhastatava pinnase aunadesse paigutamisel tuleb aunade alla teha puukoortest, saepurust, õlgedest vms. tehtud alus. Lisaks aunade katmisega on selliste aluste abil võimalik efektiivsemalt vältida reostuse levikut ümbritsevasse puhtasse keskkonda. Ohutuse suurendamiseks tuleks samasugust alust kasutada ka puhastatava pinnase paigutamisel katusega hoonetesse.

- 4) Bioloogilise lagunemisprotsessi optimeerimiseks tuleb pinnaseaunades luua mikroorganismidele võimalikult soodsad tingimused. Vastavalt eelnevalt tehtud pinnaseproovide analüüside tulemustele kastetakse aunades olevat pinnas kas puhta vee või peamisi makroelemente sisaldavate lahustega. Lisatavate makroelementide kogused arvutatakse lähtuvalt süsinik:lämmastik:fosfor (C:N:P) bilansist. Süsiniku kogus pinnases saadakse reoaine sisalduse ja lisatud orgaanilise materjali koguse kaudu. Arvutustes kasutatakse vahetõrka C:N:P järgmiste arvuliste näitajatega 100:10:1. Vajaduse korral reguleeritakse puhastatava pinnase pH (kastmisvedelike abil).
- 5) Puhastatava pinnase hapnikuga varustatuse parandamiseks segatakse aunadesse paigutatud pinnast teatud ajavahemike järel. Hapnikuga varustus on biodegradatsiooni protsessi väga oluline parameeter, kuna peamise osa orgaaniliste ühendite lagunemine toimub aeroobsetes tingimustes (hapniku juuresolekul). Samuti on aeroobsed lagunemisprotsessid tunduvalt kiiremad anaeroobsetest lagunemisprotsessidest. Pinnaseaunade mehhaanilise segamise võib asendada spetsiaalse ventilatsioonisüsteemiga, mille puhul pumbatakse õhku läbi aunadesse paigutatud perforeeritud torustiku.
- 6) Protsessi paremaks juhtimiseks ja jälgimiseks tuleb puhastatavast pinnasest võtta regulaarselt proove. Pinnaseproovidest määratakse tavaliselt reoaine sisaldus, aga ka niiskusesisaldus, pH. Vajaduse korral määratakse toitainete ja lagunemise protsessis tekkivate vaheproduktide sisaldused.
- 7) Vajaliku pinnase puhtuse astme saavutamisel paigutatakse teisaldatud pinnas tagasi selleendisele kohale või kasutatakse seda mujal.

Sõltuvalt reostuse algtasemest aga ka kliimatilistest jms. tingimustest kulub pinnase puhastamiseks nõutavaletasemele 1 - 2 aastat.

#### 4. Pinnasereostuse likvideerimise tööde programm ja ajakava

Lähtudes juba eelpool kirjeldatud AS EcoPro poolt pakutud pinnasereostuse kõrvaldamise tehnoloogiast oli Tapassaare samiiniga reostunud pinnase puhastamine kavandatud järgmise programmi alusel.

- 1) Tööprojekti kooskõlastamine Harjumaa Maavalitsuse Keskkonnaosakonnaga juulikuu jooksul
- 2) Reostusala mahamärkimine
- 3) Reostunud alalt betoonplaatide äratõstmine
- 4) Raketibaasis reostuskoha lähedal asuva angaari ettevalmistamine puhastatava pinnase paigutamiseks sinna
- 5) Puukoore kohaletoomine (ca 15 m<sup>3</sup>)
- 6) Reostunud pinnase väljakaevamine, segamine puukoortega ja paigutamine angaari (koos puukoortega on angaari paigutatava pinnase mahuks ca 50 m<sup>3</sup>). Pinnase paigutamine angaari toimub augustikuu jooksul
- 7) Pinnaseproovide võtmine angaari paigutatud puhastatavast pinnasest. Proove võetakse iga segamise korra järel järgmiselt: 2 pinnaseproovi reoainete sisalduse määramiseks ja 2 pinnaseproovi pinnase toksilisuse määramiseks
- 8) Puhastatava pinnase kastmine väetise ja mikroelementide lahustega
- 9) Puhastatava pinnase segamine oktoobrikuus ja novembrikuus
- 10) Aruande koostamine novembrikuus

Seega olid eelpool toodud tööd planeeritud läbi viia ajavahemikus juulikuu lõpust novembrikuu lõpuni.

## 5. Pinnasereostuse likvideerimise tööde kirjeldus

Samiiniga reostunud pinnas asus endisel erikütusehoidla (samiinihoidla) alal. Seetõttu tuli enne reostunud pinnase teisaldamist ja töötlemist eemaldada betoonplaadid jms. betoonist ehituselemendid. Eemaldatud betoonist elemendid paigutati erikütuselao kõrval asuvale platsile.

Betoonist elementide alla asuv pinnas kaevati välja. Väljakaevatud pinnasest eemaldati suuremad kivid, puutükid jms. esemed. Sorteeritud pinnas veeti katusega angaaridesse, mis asusid reostuskohast ca 500 m kaugusel. Vältimaks reoainete levikut angaarist väljapoole kaeti angaari põrand, enne pinnase sisseviimist saepuru vms. Enne angaari paigutamist segati pinnas eelnevalt kohale toodud saepuruga ja paigutati seejärel angaari saepurust alusele. Eelnevalt saepuruga segamisele võeti puhastatavast pinnasest nn. nullproov. Saepuru ja pinnase segamisel kasutati vahekorda 2:1 kuni 3:1. Ka nimetatud segust võeti pinnaseproov. Saepuru ja pinnase segu moodustas angaari põhjal ca 0,6 kuni 0,7m paksuse kihi.

Angaari paigutatud pinnast segati kahel korral: oktoobris ja novembri lõpus. Puhastusprotsessi kulgemise hindamiseks võeti angaaridesse paigutatud pinnasest kaks proovi peale teise segamise korra lõppu. Võetud pinnaseproovidest tehti keemilised analüüsid ja lisaks sellele määrati puhastatava pinnase toksilisus. Tabelis 1. on toodud võetud pinnaseproovidest tehtud keemiliste analüüside tulemused.

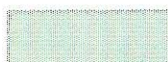


Tabel 1.

Tapassaare raketibaasis 1997. aastal samiiniga reostunud pinnase puhastamisel võetud pinnaseproovide keemiliste analüüside tulemused

Proovi tähis	Proovi võtmise kuupäev	Reoainete sisaldus mg/kg			
		Ksüliidiinid	Kinoliinid	Asoühendid	Naftaprod.
Proov 1	05.09.97	11,8	3,8	31,3	
Proov 2	05.09.97	*	*	*	496
Proov 1	05.11.97	3,1		37,9	17,4
Proov 2	05.11.97	3,7		17,2	16,0



Legend:

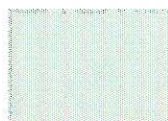
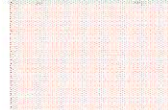
-  Reoainete sisaldus pinnases on alla sihtarvu
-  Reoainete sisaldus pinnases on alla juhtarvu elutsoonis
-  Reoainete sisaldus pinnases on alla juhtarvu tööstustsoonis

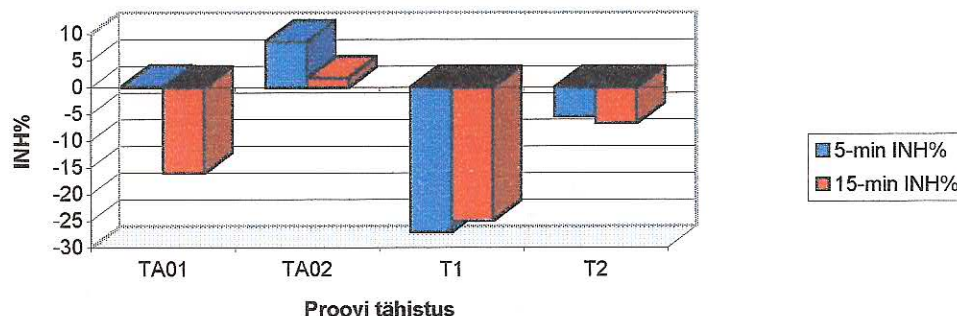
\* - tingituna kauaseisnud petrooli ja diiselkütuse kõrgest sisaldusest, ei olnud võimalik määrata ksüldiiniide sisaldust gaasgromatograafilisel meetodil

Lisaks pinnaseproovide keemilisele analüüsile tehti samadest proovidest ka pinnase toksilisuse analüüsid. Täpsem analüüside läbiviimise meetoodika on toodud Lisas 7.3. toodud pinnaseproovide toksilisuse määramise aruandes. Tabelis 2. ja Joonisel 2.on toodud pinnaseproovide toksilisuse analüüside tulemused:

Proovi tähis	Proovi võtmise aeg	Microtox™	
		5 - min INH %	15 - min INH %
TA01	05.09.97	0,2	- 16
TA02	05.09.97	8,6	1,8
T1	05.11.97	- 27	- 25
T2	05.11.97	- 5,4	- 6,7

Legend:

-  Proov ei ole toksiline, kuna ekspositsiooniaja jooksul (5 või 15 minutit) ei inhibeerinud 12,5% uuritava pinnase vesiekstrakt testbakterite bioluminestsentsi üle 20%
-  Proov on toksiline kuna ekspositsiooniaja jooksul (5 või 15 minutit) inhibeeris 12,5% uuritava pinnase vesiekstrakt testbakterite bioluminestsentsi üle 20%



Joonis 2. Tapassaare raketibaasis 1997. aastal tehtud samiiniga reostunud pinnase puhastamistöõde käigus võetud pinnaseproovide toksilisuse analüüside (mõju testbakterite Microtox™ bioluminestsentsi intensiivsusele) tulemused.

Eelpool toodud andmetest ilmneb, et ksüliidiini ja naftaproduktide sisaldus puhastatavas pinnases oli langenud alla sihtarvu. Samas oli aga asoühendite sisaldus pinnases siiski üle sihtarvu elutsoonis. Kuna tegemist on tagastatava talumaaga, siis ei saa lugeda pinnast mis asoühendite sisalduse osas ületab juhtarvu elutsoonis üle 3 korra puhtaks. Peamiseks põhjuseks sellele võib olla töödehiline algus, millest tingituna ei kasutatud maksimaalselt ära vegetatsiooniperioodi, mis on peamine mikrobioloogiliste protsesside toimumise aeg pinnases. Seetõttu tuleb jätkata nimetatud pinnase puhastamist veel ka 1998. aastal tagamaks kõigi reoainete sisalduse langust pinnases alla sihtarvu. Selliste parameetritega pinnast võiks siis juba kasutada endise reostuskoha täiteks.

## 6. Kokkuvõte

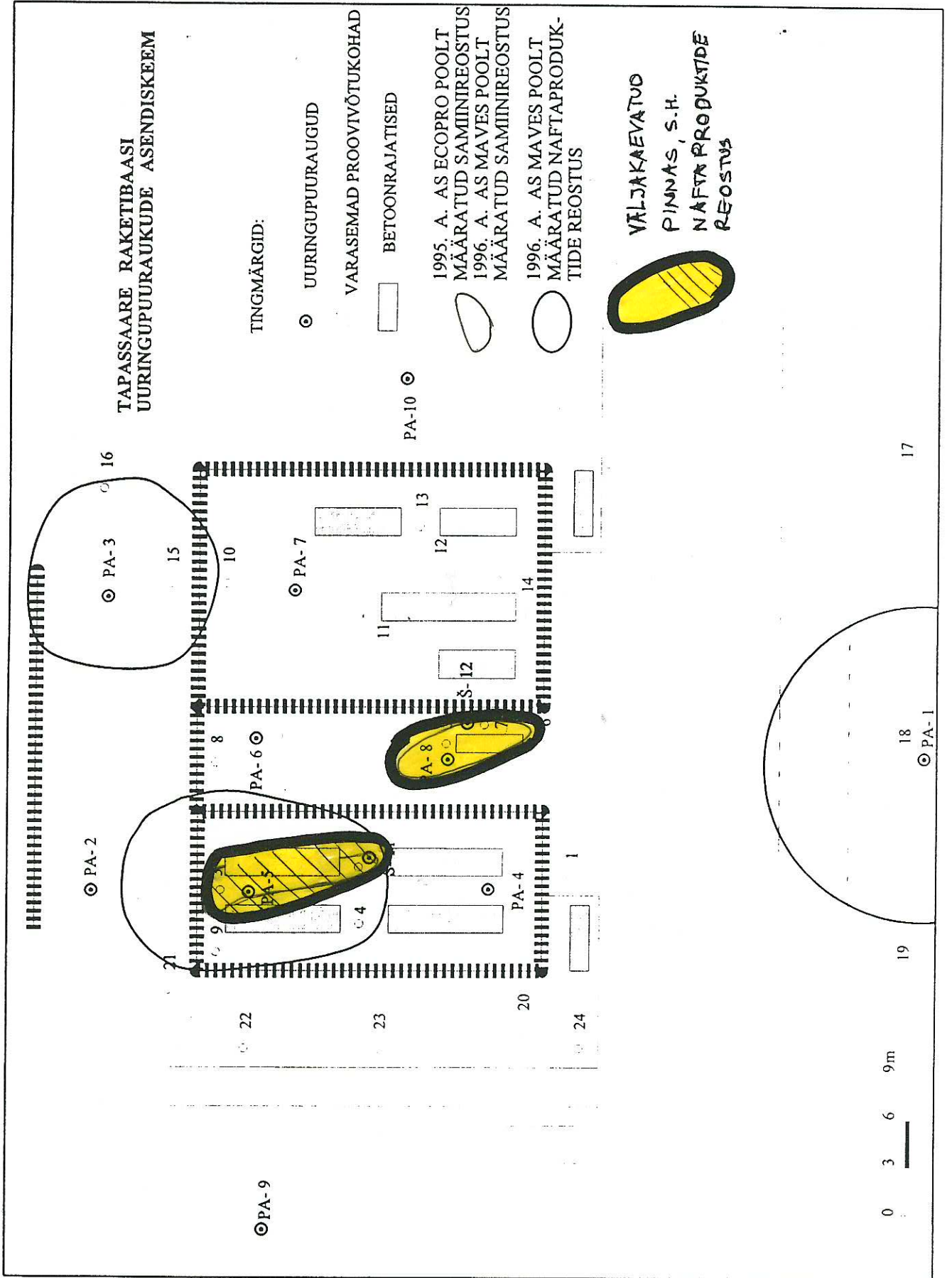
Tapassaare raketibaasis 1997. aastal tehtud samiiniga reostunud pinnase puhastustööde kokkuvõtteks võib öelda järgmist:

1. 1997. aasta alguses kuulutati välja Riigihanke konkurs Harjumaal Kuusalu vallas asuva endisele Nõukogude Liidu armeele kuulunud Tapassaare raketibaasi samiiniga reostunud pinnase puhastamiseks. AS EcoPro võitis nimetatud konkursi ja 21. juuli 1997 sõlmiti OÜ Keskkonnauuringute Keskuse (Riigi esindaja, tellija) ja AS EcoPro (täitja) vahel Riigihanke leping Tapassaare raketibaasi samiiniga reostunud pinnase puhastamiseks.
2. Eelnevalt läbiviidud uuringute alusel hinnati pinnasereostuse ulatuseks kuni 46 m<sup>2</sup> ja mahuga kuni 33 m<sup>3</sup>. Kohati oli samiini komponentide sisaldus kuni 5250 mg/kg (ksüliidiini sisaldus, OÜ Georemest poolt tehtud uuringute käigus saadud tulemus).
3. AS EcoPro pakkus nimetatud pinnasereostuse kõrvaldamiseks välja bioloogilise meetodi - komposteerimise. Nimetatud meetodi puhul toimub reostunud pinnase väljakaevamine, lisanditega segamine ja aunadesse paigutamine. Antud juhul paigutati lisanditega segatud reostunud pinnas (ca 50 m<sup>3</sup>) lähedal asuvasse angaari ca 0,6 m paksuse kihina.
4. Järgnevalt lisanditega segatud pinnase paigutamisele angaari, toimus pinnase regulaarne segamine. Segamist viidi läbi kahel korral: oktoobris ja novembris.
5. Samiiniga reostunud pinnase puhastamise efektiivsuse hindamiseks võeti puhastatavast pinnasest proove tööde erinevates etappides (enne pinnase segamist lisanditega, peale pinnase segamist lisanditega, peale regulaarseid segamiskordi). Võetud pinnaseproovidest tehti keemiline analüüs reoainete sisalduse määramiseks ning reostunud pinnase toksilisuse analüüs.
6. Pinnaseproovidest tehtud keemilise analüüsi tulemuste alusel oli ksüliidiini, aga ka naftaproduktide sisaldus pinnases langenud alla sihtarvu. Asoühendite (ksüliidiini biodegradatsiooni oletatav vaheprodukt) sisaldus pinnases ületas aga mitmekordselt juhtarvu elutsoonis, mistõttu ei saa nimetatud pinnast puhtaks lugeda. Toksilisuse analüüside alusel ei osutunud ükski testitud proov toksiliseks.
7. Lähtudes 1997. aasta lõpus puhastatavast pinnasest tehtud analüüside tulemustest, tuleks tingituna kõrgest asoühendite sisaldusest nimetatud pinnases jätkata puhastustöid (angaaridesse paigutatud pinnase segamine, kastmine, proovide võtmine

jms.) ka 1998. aastal. Eeldatavasti tuleks viia läbi kolm kuni neli segamist koos vajalike kastmiste ja proovide võtmisega.

## **LISA**

**7.1. Reostuskoha skeem (koopia OÜ Georemest 1996. aasta töös “Tapassaare raketibaasi samiini ja naftareostuse uuringud” olevast plaanist)**



Joonis 1. Puuraukude asendiskeem

**LISA**

**7.2. Pinnasereostuse likvideerimisekäigus võetud  
pinnaseproovide keemiliste analüüside tulemused**



Teie/Your 08.09.97.a. NrRef.

Meie/Our 25.09.97.a. Nr./Ref. 2-2/3553-3554

Tellija: AS ECOPRO  
Maksja: AS ECOPRO

**Analüüsitav objekt: pinnaseproovid Kuusalu v. Tapassaare r/b**

Proovi nr. ja proovivõtmise koht: Proovid 1 - 2 Tapassaarest  
Proovi võtja (asutus, amet, nimi) Eesti Keskkonnauuringute Keskus, H. Tang  
Proovivõtmise kuupäev: 05.09.97.a  
Laborisse sisse tulnud: 08.09.97.a.  
Analüüs alustatud: 24.09.97.a. lõpetatud :24.09.97.a.

**Analüüsi tulemus**

Proov 1, kuivaine sisalusega 94.5 %, sisaldas samiiini komponentidest ksüliidiine 11.8 mg/kg, samiini lagunemisel tekkivaid kinoliine 3.8 mg/kg ja azoühendeid 31.3 mg/kg.  
Proov 2, kuivaine sisaldusega 92.1 %, sisaldas kauaseisnud petrooli ja diiselkütust koguses 496 mg/kg, mille foonil ksüliidiinide tuvastamine nõuaks mass-spektromeetrilist uuringut.

**Analüüsi käik:**

Pinnaseproovidele à 5 g lisati 5 g veevaba Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, peenestati koos uhmrise, viidi kvantitatiivselt 50 mL ekstrahatsiooninõusse, kuhu lisati 10 mL metüleenkloriidi ja atsetoni segu (1 : 1). Pärast 2 x 15 min käsitlust ultrahelivannis lasti proovil settida, poole tunni möödumisel ekstrakt eraldati, kuivatati ja analüüsiti.

**Analüüsi tingimused gaasikromatograafil VARIAN 3400 CX**

1. Kolonn: kvartskapillaar, pikkus (m)	30
siseläbimõõt (mm)	0.32
täidis / kihi paksus (µm)	DB-1 / 1.0
2. Kandegaas, gaasivoolu kiirus (mL/min)	N <sub>2</sub> 4.0



3. Detektor:		FID , 280 °C
	vesinik (mL /min)	35
	suruõhk (mL /min)	350
	make-up gaas N <sub>2</sub> (mL/min)	30
4. Sissesüstimissõlm:		250 °C
	sissesüstimisviis:käsitsi	splitless - aeg 0.75 min
	proovi suurus (µL)	split - 50 mL/min, 1.0
5. Kolonni temperatuuriprogramm:		
		_____ 270 °C _____
		/ (8.0min.)
		/ 12 °C/min
		_____ 180 °C _____/
		/ (1.0 min.)
		/ 20 °C/ min
		_____ 40 °C _____/
		(2,0 min.)

Analüüside tulemused säilitatakse Eesti Keskkonnauuringute Keskuses ühe aasta jooksul.

Lisa: Proovide kromatogrammid

Proovide analüüsid teostasid



A.Erm



K.Kuningas



T.Nittim

/ Juhatusesimees



E.Otsa



Teie/Your 05.11.97.a. NrRef.

Meie/Our 19.12.97.a. Nr./Ref. 2-2/4806-4807

Tellija: AS ECOPRO  
Maksja: AS ECOPRO

**Analüüsitav objekt: pinnaseproovid**

Proovi nr. ja proovivõtmise koht: Harjumaa, Kuusalu  
Proovi võtja (asutus, amet, nimi) : Eesti Keskkonnauuringute Keskus, H. Tang  
Proovivõtmise kuupäev: 05.11.97.a. kell  
Laborisse sisse tulnud :05.11.97.a. kell  
Analüüs alustatud: lõpetatud: 19.12.97.a.

**Analüüsi tulemused:**

Kuna eelinformatsiooni põhjal proovid pidid sisaldama tunduval hulgal naftaprodukte, siis teostati rida eelkatseid ksüliidiinide ja naftaproduktide lahutamiseks. Töö käigus leiti vaid vähene naftaproduktide sisaldus, mis ei takista ksüliidiinide määramist ja seetõttu suurema täpsuse ja tundlikkuse saavutamiseks määramisel kasutati ksüliidiinide vahetus määramist heksaani ekstraktist.

Analüüsi tulemused on toodud tabelis:

Proovi tähis	Ksüliidiinid, mg/kg	Azõühendid, mg/kg	Naftaproduktid, mg/kg
Proov 1	3.1	37.9	17.4
Proov 2	3.7	17.2	16.0

Azõühendid tekivad ksüliidiinide bioremidatsioonil.

**Analüüsi käik:**

5 g pinnast ekstraheeriti 10 mL n-heksaaniga ultrahelivannis 2 x 15 min., lasti settida, eraldati lahusti kiht, kuivatati ja analüüsiti kromatograafiliselt.

Analüüsi tingimused gaasikromatograafil VARIAN 3400 CX


1. Kolonn: kvartskapillaar, pikkus (m)	30
siseläbimõõt (mm)	0.32
täidis / kihi paksus (µm)	DB-1 / 1.0
2. Kandegaas, gaasivoolu kiirus (mL/min)	H <sub>2</sub> 4.0
3. Detektor:	FID, 280 °C
vesinik (mL /min)	35
suruõhk (mL /min)	350
make-up gaas N <sub>2</sub> (mL/min)	30
4. Sissesüstimissõlm:	250 °C
sissesüstimisviis: käsitsi	splitless - aeg 0.75 min
proovi suurus (µL)	split - 50 mL/min, 1.0
5. Kolonni temperatuuriprogramm:	
	_____ 270 °C _____
	/ (8.0min.)
	/ 12 °C/min
	_____ 180 °C _____ /
	/ (1.0 min.)
	/ 20 °C/min
	_____ 40 °C _____ /
	(4,0 min.)

Analüüside tulemused säilitatakse Eesti Keskkonnauuringute Keskuses ühe aasta jooksul.

Lisa: Kromatogrammid.

Proovide analüüsid teostasid

 A.Erm

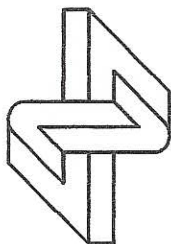
 K.Kuningas

/ Juhatuse esimees

 E.Otsa

**LISA**

**7.3. Pinnasereostuse likvideerimisekäigus võetud  
pinnaseproovide toksilisuse analüüside  
tulemused (aruanne)**



**Molekulaargeneetika Laboratoorium**  
**Keemilise ja Bioloogilise FÜüsika Instituut**

Akadeemia tee 23, EE0026 Tallinn, Eesti  
 Telefon: +372 6 398 373 Faks: +372 6 398 382

**Erinevalt saneeritud pinnaseproovide suhtelise toksilisuse analüüs 2 fotobakteritestiga**  
**(BioTox™ ja Microtox™)**

Proovid olid võetud EcoPro poolt ja säilitatud umbes 50 grammiste kogustena plastiktopsides +40C juures pimedas. Proovivõtu kuupäevad on toodud Tabelis 1. Proovid analüüsiti toksilisuse suhtes ajavahemikul 22-26. november 1997.

**Tabel 1.** Proovide üldiseloomustus (EcoPro andmed).

Jrk.nr.	Proovivõtu koht	Proovivõtu kuupäev	Proovide arv	Saasteaine (EcoPro andmed)	Paralleelselt tehtud analüüsid (EcoPro andmed)
1.	Naissaar	30.09.97 <sup>1</sup>	9	naftaprod.	FSP
2.	Tapassaare	05.09.97 <sup>2</sup>	2	samiin	GC
3.	Naissaar	05.11.97 <sup>3</sup>	7	naftaprod.	FSP
4.	Tapassaare	05.11.97 <sup>4</sup>	2	samiin	GC
5.	Keila-Joa	01.10.97 <sup>5</sup>	4	samiin	GC
6.	Keila-Joa	01.10.97 <sup>6</sup>	14	naftaprod.	FSP

<sup>1</sup> - must markeering N1 kuni N9 (edaspidi NM1-NM9)

<sup>2</sup> - must markeering TA01 kuni TA02

<sup>3</sup> - roheline markeering N1 kuni N3 ja N6 kuni N9 (edaspidi NR1-NR3 ja NR6-NR9)

<sup>4</sup> - roheline markeering T1 ja T2

<sup>5</sup> - must markeering KJ15 kuni KJ18

<sup>6</sup> - must markeering KJ1 kuni KJ14

GC - gaaskromatograafia

FSP - fluorestsents-spektroskoopia

**Mullaproovide töötlemine (vesiekstraktide saamine) ja toksilisuse analüüs**

- Võeti 10 g pinnaseproovi, millele lisati 30 ml deioniseeritud vett (saadud mullalahendus on 25% e. ¼).
  - Loksutati loksutajal (BioSan) toatemperatuuril, u. 160-180p/m, 100 ml mikrobioloogilistes kolbides 20-24 tundi.
  - Loksunud mullaproovi lasti settida ligikaudu 30 minutit
  - Supernatanti tsentrifuugiti Eppendorfi tsentrifuugiga toatemperatuuril 2 min. u. 7000p/m
  - Lisati tahket NaCl-I niipalju, et NaCl-i kontsentratsioon testitavas proovis oleks 2% (kaal/kaal).
  - Mõõdeti proovide suhteline toksilisus Biotox™ ja Microtox™ testsüsteemiga (mullaproovi kontsentratsioon testis: 12.5% e. 1/8, kuna punktis 1 saadud mullaleotis lahjeneb toksilisuse testides 2 korda.
- Analüüsid tehti kolme mõõtmisparalleelina. Tabelis 2 on esitatud keskvaartused.  
 Kasutati kahte erinevat ekspositsiooniaega: 5 minutit ja 15 minutit. Toksilisuse testimine toimus 15°C juures.

**Toksilisuse hindamiseks kasutasime järgmist kriteeriumi:**

Kui mullaproov kontsentratsioonis 1/8 osa testis inhibeeris Microtox'i bakterite luminescentsi rohkem kui 20% võrra, loeti proov toksiliseks (vt. Tabel 2).

**Katsetulemused**

**Tabel 2. Mullaproovide suhteline toksilisus.**

Antud juhul on suhtelise toksilisuse all mõeldud Biotox-i ja Microtox-i testbakterite bioluminestsentsi muutust (INH%) 12.5% (1/8) pinnase vesi-ekstraktidega 5- ja 15- minutilise ekspositsioonaja jooksul. Negatiivsed arvud näitavad seda, et antud proovid mitte ei inhibeerinud vaid stimuleerisid bakterite bioluminestsentsi.

Toonitud foonil on toodud ära toodud proovid, millede jaoks määrati ära ka EC20 ja EC50 väärtused Microtox™ testbakterite suhtes.

NR	Tähistus	Biotox™		Microtox™	
		5-min INH%	15-min INH%	5-min INH%	15-min INH%
1	KJ1	-22	-25	-22	-31
2	KJ2	-15	-13	-17	-27
3	KJ3	-8	-8.7	-16	-23
4	KJ4	-15	-19	-16	-30
5	KJ5	-11	-15	-15	-27
6	KJ6	-13	-14	-1.1	-10
7	KJ7	-22	-24	-18	-25
8	KJ8	-15	-11.1	-18	-27
9	KJ9	-4.3	-6.8	9.75	2.6
10	KJ10	-9.3	-8.7	-24	-29
11	KJ11	-5.0	-9	-12	-14
12	KJ12	-18	-16	-26	-34
13	KJ13	-22	-26	-31	-39
14	KJ14	-18	-22	-27	-37
15	KJ15	-3.6	-3.7	4.8	-18
16	KJ16	-9.9	-13	-4.5	-27
17	KJ17	-13	-16	-17	-36
18	KJ18	-11.5	-13.5	-15	-27
19	NM1	15	12.5	<b>53</b>	<b>51</b>
20	NM2	9.0	-4.1	34	26
21	NM3	12	2.7	<b>60</b>	<b>57</b>
22	NM4	-13	-23	8.2	1.5
23	NM5	-2.5	-3.2	27	23
24	NM6	5.6	2.33	45	44
25	NM7	29	26.5	<b>60</b>	<b>58</b>
26	NM8	8.3	6.35	37	39
27	NM9	17	14.5	45	42
28	NR1	-13	-19	-18	-19
29	NR2	-4.4	2.8	26	30
30	NR3	-19.5	-19	-22	-33.5
31	NR6	4.2	7.6	47.5	48
32	NR7	5.3	12	43	44
33	NR8	18	31	<b>55</b>	<b>57</b>
34	NR9	14.5	25	<b>57</b>	<b>60</b>
35	T1	-13	-12	-27	-25
36	T2	-8.6	-5.9	-5.4	-6.7
37	TA01	-5.2	-8.2	0.2	-16
38	TA02	-1.3	-1.4	8.6	1.8

**EC50** - s.o. mullaproovi kontsentratsioon (%), mis inhibeerib bakterite luminesentsi 50% võrra.  
**EC20** - s.o. mullaproovi kontsentratsioon (%), mis inhibeerib bakterite luminesentsi 20% võrra.

**EC50 väärtus** on toksilisuse kvantitatiivne väljendus, mida suhteliselt väikese toksilisusega proovide puhul (INH%<50%) pole võimalik määrata.

Mullaproovidest, mis kontsentratsioonis 1/8 inhibeerisid Microtox'i bakterite luminesentsi rohkem kui 50% võrra (vaata toonitud väljad Tabelis 2; kokku 5 proovi), määrati EC50 ja EC20 väärtused (Tabel 3).

**Tabel 3.** Viie analüüsitud mullaproovi EC50 ja EC20 väärtused.

NR	Tähistus	5-minuti		15-minuti	
		EC20	EC50	EC20	EC50
19	NM1	1.7%*	17%*	2.2%*	21%*
21	NM3	2.7%	31%*	5.4%	44%*
25	NM7	2.2%	10%	2.1%	10%
33	NR8	7.2%	15%*	6.9%	13%*
34	NR9	5.1%	16%*	5.4%	16%*

\* väärtused on saadud ekstrapoleerimise teel

**Tabel 4.** Naissaare mullaproovide järjestus suhtelise toksilisuse järgi. Proovid on sortitud 12.5% mullaproovi 15-min INH% (Microtox) vähenemise järgi.

Proov	15-min INH%	15-min EC20, %	15-min EC50, %
NR9	60.0	5.4%	15.5%
NM7	58.0	2.1%	10.4%
NM3	57.0	5.4%	43.7%
NR8	56.5	6.9%	13.1%
NM1	51.0	2.2%	21.2%
NR6	48.0	6.1%	32.2%
NM6	43.7	n.t.	n.t.
NR7	43.5	n.t.	n.t.
NM9	42.0	n.t.	n.t.
NM8	39.3	n.t.	n.t.
NR2	30.0	n.t.	n.t.
NM2	25.7	n.t.	n.t.
NM5	22.7	n.t.	n.t.
NM4	1.5	n.t.	n.t.
NR1	-19.0	n.t.	n.t.
NR3	-33.5	n.t.	n.t.

\* väärtused on saadud ekstrapoleerimise teel

### Järeldused

1. BioTox™ testbakterid on kõigi uuritava 37 proovi suhtes vähem tundlikumad kui Microtox™ testbakterid (Tabel 2)  
Põhjus on selles, et Biotox™ testis kasutatav bakteritüvi on hüdrofoobsete ainete suhtes (n. raketikütus, õli ja naftaproduktid) vähem tundlik kui Microtox™ testis kasutatav bakteritüvi. Kütuse ja õlidega saastatud pinnaseproovide puhul soovitame edaspidi kasutada Microtox™ bakteritüve.
2. Sellest, kas baktereid eksponeeriti mullaleotistele 5 või 15 minuti vältel (ekspositsiooniaeg vastavalt 5 ja 15 minutit) saadud tulemused oluliselt ei erinevad (Tabel 2). Soovitame edaspidi kasutada 15-minutilist ekspositsiooniaega, mida on eksperimentaalselt mugavam kasutada. 15-minuti jooksul on ka uuritavate toksikantide jõudmine bakterirakku tõenäolisem.
3. Toksilisteks osutusid 38-st analüüsitud mullaproovist 13, mis kõik olid pärit Naissaarelt (vt. Tabel 2). Mullaproov loeti toksiliseks, kui see kontsentratsioonis 1/8 osa testis inhibeeris Microtox'i bakterite luminesentsi rohkem kui 20% võrra.  
Naissaare mullaproovide järjestus suhtelise toksilisuse järgi on toodud Tabelis 4. Antud tabelis esitatud proovidest kõige toksilisemaks 15-min INH% järgi osutus proov NM7 (15-min INH%=58%) ja kõige vähem toksilisemaks proov NR2 (15-min INH%=30%). EC20 väärtuste järgi oli esimese viie proovi jaoks, millest õnnestus määrata ka EC20 väärtus, toksilisuse järjestus sama nagu 15-min INH% väärtuste järgi tehtud järjestus. Erandiks oli proov NM1, mis EC20 väärtuse järgi tundub toksilisem kui INH% väärtuse järgi. Samas peab mainima, et EC20 väärtus oli saadud ekstrapoleerimise teel.
4. Toksilisust ei avastatud 18 Keila-Joa proovi, 4 Tapassaare proovi ning 3 Naissaare proovi (NM4, NR1 ja NR3) puhul (Tabel 2).

#### Analüüsisid:

Rain Reiman, KBFI insener  
Lee Põllumaa, KBFI insener

#### Andmetöötlus ja aruanne:

Lee Põllumaa, KBFI insener  
Anne Kahru, KBFI vanemteadur

27. november 1997



**LISA**

**7.4. Pinnasereostuse likvideerimise tööde käigus  
tehtud fotod**



**Foto 1.** Samiiniga reostunud pinnas asus Tapassaare raketibaasis endise kütusehoidla (samiini hoidla) territooriumil.  
Fotograaf T. Meriste. Foto kuupäev 13.05.1997



**Foto 2.** Osaliselt oli reostunud ala kaetud betoonist plaatidega vm. betoonist konstruktsioonidega  
Fotograaf T. Meriste. Foto kuupäev 13.05.1997



**Foto 3.** Reostunud pinnase eemaldamiseks tuli eelnevalt kõrvaldada betoonplokid jms. ehituslikud konstruktsioonid, mis paigutati reostuskoha kõrval olevale alale  
Fotograaf H. Tang. Foto kuupäev 20.08.1997



**Foto 4.** Kütusehoidla (samiinihoidla) ala peale reostunud pinnase teisaldamist  
Fotograaf H. Tang. Foto kuupäev 05.09.1997



**Foto 5.** Samiiniga reostunud pinnas paigutati lähedal asuvasse angaari eelnevalt sinna veetud saepuru kihile.  
Fotograaf H. Tang. Foto kuupäev 20.08.1997



**Foto 6.** Reostunud pinnase esmane segamine.  
Fotograaf H. Tang. Foto kuupäev 05.09.1997



**Foto 7.** Reostunud pinnase teine segamine aasta lõpus.  
Fotograaf H. Tang. Foto kuupäev 05.11.1997



**Foto 8.** Reostunud pinna 1997. aasta lõpus pärast teist segamist. Puhastatav pinna oli angaaris ca 60-70cm paksuse kihina. Angaari paigutamisega välditi reoainete (samiini) levimist sadevete toimel puhtale alale.  
Fotograaf H. Tang. Foto kuupäev 05.11.1997