

**SAMIINIREOSTUSE HINDAMINE
TAPASSAARE RAKETIBAASI
TERRITORIUMIL**

A R U A N N E

**TÖÖ ON TEHTUD EV KESKKONNAMINISTEERIUMI
TELLIMUSEL JA FINANTSEERIMISEL**

Tööde teostaja:
A/S "ECO-PRO"

JUHATUSE ESIMEES

N. REINAP

TALLINN 1995

SISUKORD

SISUKORD	2
1. ÜLDANDMED	3
2. RAKETIKÜTUSE KOOSTIS JA OMADUSED	4
3. SAMIINIREOSTUSE HINDAMISE METOODIKA	8
4. SAMIINIREOSTUSE MÄÄRAMINE PINNASEÕHUS	12
5. KOKKUVÕTE	14
6. LISAD	
1 - RAKETIBAASI ASUKOHA SKEEM	15
3 - PROOVIVÕTUKOHTADE SKEEM	16

1. ÜLDANDMED

1.1 Sõjaväeosa nimi:	Tapassaare raketibaas
1.2 Väeliik, väeosa nr	õhukaitse 96420
1.3 Registreerimisnumber:	6254 Tapassaare 064
1.4 Sõjaväeosa asukoht:	Harju maakond, Lehtse vald,
1.5 Sõjaväeosa pindala ha:	ha
1.6 Ülevaatus alustatud:	8. mai 1995.a.
lõpetatud:	26. juuni 1995.a.

Arvestades vedela raketikütuse erilist ohtlikkust inimestele ja ümbritsevale keskkonnale (sisaldab tugevalt toksilisi ja kantserogeenseid aineid), tekkis vajadus uurida täiendavalt nimetatud reostuse olemasolu endistes NSV Liidu relvajõududele kuulunud raketibaasides.

Kuna endises Aegviidu polügoonil asunud Tapassaare raketibaasis oli kasutatud vedelat raketikütust (koosneb happelisest osast nn. melanzhist ja väga toksilisest aluselise osast nn. samiinist), siis oli käeosoleva töö eesmärgiks teha uuringuid võimaliku samiinireostuse leviku määratlemiseks.

Kõige kiiremaks ja ökonoomsemaks uurimise mooduseks on ekspressanalüüs pinnasesondi ja Dräger-indikaatortorukesega.

Töö käigus uuriti nimetatud meetodil raketikütuse hoidlat ja selle ümbrust.

Raketikütuse koostis ja omadused

Endistes NSV Liidu raketibaasides kasutusel olnud vedel raketikütus koosnes kahest osast: **samiinist** ja **melanzhist**.

Kütuse põlev - ehk põhikomponent samiin koosneb tehnilisest ksüliidiinist ja trietüülamiinist võrdses koguses. Melanzh on vajalik oksüdatsiooni tekitamiseks ja ta koosneb 70% lämmastikhapest (HNO_3), 28% lämmastikoksiidist (N_2O_4) ja 2% muudest lisanditest (nende hulgas fosforhapest (H_3PO_4), joodist (I), vesinikfloriidhapest (HF) ja veest (H_2O)).

Samiini koostis ja omadused

Samiin kooneb 48 - 50% tehnilisest ksüliidiinist ja 48 - 50% trietüülamiinist ning 1 - 3% muudest lisanditest.

Tehniline ksüliidiin - $(\text{CH}_3)_2 \text{C}_6 \text{H}_3 \text{NH}_2$ - (ehk dimetüülaniliin, amiinoksülool) ise koosneb kuuest erinevast ksüliidiini isomeerist ja mitmesugustest tootmise lähte- ja kõrvalproduktidest (näit. aromaatsed nitroühendid). Erinevate ksüliidiini isomeeride omavaheline suhe samiinis varieerub partiide lõikes.

Tehnilise ksüliidiini erikaal kõigub vahemikus 0,97 - 1,01 sõltuvalt konkreetsest koostisest. Vees on ksüliidiin peaaegu lahustumatu. Lähtuvalt sellest, et ksüliidiini erikaal on võrdne vee erikaaluga, ujub ksüliidiin veepinna läheduses või emulgeerub vette sisse. Kui ksüliidiini vees hõljuvad tilgad koguvad enda ümber vees leiduvat mustust või hakkavad lagunema bakterite tegevuse toimel, siis vajuvad need känkrad põhja. Seepärast tuleb hoolega uurida, millises veekihis on samiinireostus kõige suurem.

Vees peaegu lahustumatu ksüliidiin on tugev veremürk (toime analoogiline aniliiniga). Ohtlik on ksüliidiin ka sellepärast, et nahale sattudes voolab ta kiiresti laiali ja imendub läbi naha. Limaskestast (suus ja ninas) imendub ta läbi kiiresti.

Vähemalt kaks ksüliidiini isomeeri on suhteliselt tugevad kantserogeenid. Vastavalt Saksa Liitvabariigi normidele "Maksimale Arbeitsplatzkonzentrationen und Biologische Arbeitsstofftoleranzwerte 1992 (MAK- und BAT-Werte-Liste)" kuulub 2-4 ksüliidiin kantserogeenide ohuklassi III B. Vastavalt tehtud katsetele tekitab 2-5 ksüliidiin rottidel kasvajaid. Maksimaalne lubatud ksüliidiini kontsentratsioon töötsooni õhus on 5 ppm ehk 25 mg/m³.

Rahvamajanduses kasutatakse ksüliidiini värvide (asovärvained), taimekaitsevahendite ja ravimite tootmisel. Teise maailmasõja ajal kasutati ameeriklaste poolt ksüliidiini suures koguses lennukibensiini lisandina oktaanarvu tõstmiseks.

Trietüülamiin - $(C_2H_5)_3N$ on värvitu kergelt ammoniaagilõhnaline õline vedelik. Teda saadakse ammooniumühendite tootmise käigus kõrvalproduktina ja kasutatakse korrosioonitõrjevahendina lisatuna lahustitele jne. Trietüülamiin on vees lahustuv. Tema aurud on tugeva ärritava toimega. Vahekontakt silmade, hingamisorganite ja nahaga põhjustab tugeva söövituse.

Maksimaalne lubatud trietüülamiini kontsentratsioon töötsooni õhus on 10 ppm ehk 40 mg/m³.

MUUD LISANDID SAMMIS

Ksüliidiini metaboliidid ja tootmise vahe- ning jääkproduktid

Aniliin - (amiinobenseen (C_6H_7N), fenüülamiin ($H_5C_6-NH_2$)) tekib ksüliidiinide tootmisel kõrvalproduktina. Ta on tähtsaim aromaadne amiin ja teda kasutatakse toorainena värvainete sünteetil, farmaatsiatööstuses, fotokemikaalide tootmisel jne. Aniliin on õline, õrnalt pruunikas vedelik, mis lahustub vees.

Aniliin on tugev veremürk. Ta lagundab punaseid vereliblesid ja vere värvaineid. Suurte koguste sattumine organismi kutsub esile halvatus, mis võib lõppeda hingamise seiskumise ja surmaga. Ohtlik on aniliin ka sellepärast, et nahale sattudes imendub ta läbi selle.

Aniliin kuulub kantserogeenide hulka.

Maksimaalne lubatud aniliini kontsentratsioon töötsooni õhus on 2 ppm.

Teistest ksüliidiini metaboliitidest tuleks nimetada:

Toluidiini - (metüülaniliin), mis on omadustelt, toksilisuselt ja toimeelt väga sarnane ksüliidiinile, ksüloolile, nitroaniliinile ja etüülaniliinile. Ta on tugev veremürk, mis põhjustab punaste vereliblede lagunemist. Mürgitus võib tekkida ka aurude sissehingamisel või imendumisel läbi naha. Loomkatsetel on selgunud, et toluidiin võib põhjustada vähki ning seetõttu on ta kantud Saksa Liitvabariigi kantserogeenide nimekirja.

Toluidiin lahustub hästi vees. Värvus varieerub helekollasest punakaspruunini.

Ksülool, etüülaniliin ja nitroaniliin - neid ühendeid leidub tehnilises ksüliidiinis suhteliselt vähe.

Melanzhi koostis ja omadused

Melanzh on raketikütuse happeline osa, mis on vajalik oksütatsiooniprotsessi kulgemiseks ja ta koosneb 70% lämmastikhapest (HNO_3), 28% lämmastikoksiidist (N_2O_4) ja 2% muudest lisanditest (nende hulgas fosforhapest (H_3PO_4), joodist (I),

vesinikfloriidhapest (HF) , veest (H₂O) ja raskemetallidest).

Lähtudes ülaltoodud koostisest on melanzile omased kõik kontsentreeritud lämmastikhappe omadused. Õhu käes melanzh aurustub intensiivselt ja eralduvad tumepruuni värvi NO_x gaasid, millised on lämmatava toimega ja tugevalt toksilised.

Melanzh lahustub hästi vees. Pinnasesse sattudes neutraliseerub ta mullas leiduvate ühendite toimele. Paekivini jõudes neutraliseerub ta vastastikusel toimele kaltsiumkarbonaadiga. Melanzhi neutraliseerumise jäägina jääb pinnasesse suurel hulgal nitraate ja raskemetalle, mis sademete toimele võivad liikuda edasi veekogudesse ja (või) põhjavette.

3. SAMIINIREOSTUSE HINDAMISE METOODIKA

Pinnase saastatust määrati käesolevas töös spetsiaalsete sondidega, millised olid tellitud Saksa LV firmast "Drägerwerk AG". Sond löödi proovivõtukohta maasse kuni 0,5 m sügavusele. Läbi sondi imeti vaakumpumbaga pinnaseõhku spetsiaalsesse indikaatortorusse, milline värvus reostava aine (antud juhul trietüülamiini või ksüliidiini isomeeride) olemasolu korral. Erinevaid indikaatortorusid toodab firma "Drägerwerk AG" väga suurel hulgal (üle kaheksa erinevat tüüpi toru). Sobilik toru valitakse vastavalt sellele, millist reoainet tahetakse määrata.

Pinnaseõhu analüüssondi ja nn.Dräger-torukestega on võimalik kiiresti, ökonoomselt ning reprodutseerivalt määrata nii kergesti lenduvate kahjulike ainete asukohta pinnases kui ka reostuse põhiolemust st. reostava aine klassi ja koostist.

Pinnaseõhu mõõtmistega saab määrata kahjulike ainete kontsentratsiooni antud proovivõtukohas pinnases. Tehes teatud ajavahemike järel piisaval arvul analüüse pinnases, võib määrata reostuse leviku suunda ja kiirust. Samuti võib anda saadud andmete alusel prognoose põhjavee võimaliku reostuse ülesleidmiseks.

Töötamine sondi ja indikaatortorukestega

Reostuskoha uurimisel tõeste tulemuste saamiseks, tehakse pinnaseõhu kontrolli kindla proovivõtugraafiku alusel selleks eelnevalt kavandatud sondeerimiskohtadel.

Sondeerimise puhul tuleb silmas pidada kahjulike ainete jaotumise iseärasusi pinnases. Kui näiteks maapinda satub mõni klooreeritud süsivesinik, siis vajub ta enam-vähem ühtlaselt pinnase alumistesse kihtidesse ja sealt edasi põhjavette. Üks osa reostavast ainest jääb seejuures pinnasesse, teine osa temast läheb põhjavette ja põhjustab seal põhjavee voolu suunas ühtlast reostust. Reostuskohast väljaspool toimub difusiooniprotsesside kaudu uuesti reostusainete transport põhjaveest üles selle koha

peal asuvasse pinnasesse. Seega võib reostus levida põhjaveega kiiresti voolusuunas ja selle reostuse levikut saab tõestada indikaatorudega pinnaseõhu mõõtmisel.

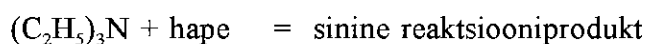
Reoainete kontsentratsiooni mõõtmiseks pinnases lüüakse vastav puur-sond soovitud sügavusse. Sondi sisse paigaldatakse Dräger-toruke. Seejärel imetakse spetsiaalse vaakumpumbaga kindel kogus pinnaseõhku läbi Dräger-torukese. Pinnaseõhus olemasolev reoaine põhjustab koheselt Dräger-torukeses värvuse muutust, kusjuures moodustunud värvitooni intensiivsus ja torukese värvunud osa pikkus on reostusaine kontsentratsiooni mõõduks pinnases. Torukeste kasutamishendis on täpselt kirjeldatud kontsentratsioonide määramist ja vajalike paranduskoefitsientide arvessevõtmist.

Töötamine trietüülamiini määramiseks kasutatavate Dräger-torukestega

Käesolevas töös kasutatud indikaatortorude standartne mõõtmispiirkond oli 5 kuni 60 ppm trietüülamiini.

Kontrolltoruke sisaldab kollast ainekihti, mis värvub trietüülamiini mõjul siniseks.

Reageerimisprintsip on järgmine:



Torukese mõlemad otsad tuleb spetsiaalse avajaga ära murda. Torukene pannakse tihedalt pumba külge, nool torukesel peab olema suunaga pumbale. Õhk imetakse pumbaga läbi torukese (tavaliselt 5 imemist järjest). Ühe sisseimemise kestvus on ca 2 minutit. Värvimuutumisel siniseks tuleb lugeda näit skaalalt. Tulemus märgitakse uuringuteprotokollis. Suhteline kõrvalekalle standardist on võimalik +/- 10-15 %. Pärast mõõtmist tuleb puhastada pumba puhta õhu läbiimemisega.

Analüüsi segavad vähesel määral teised aluselised ained nagu näiteks orgaanilised amiinid ja ammoniaak. Nende ainete suhtes on indikaatortorud siiski vähese tundlikkusega.

Vältida tuleb torukese täitematerjali otseseid kontakte nahaga, sest see on söövitava toimega.

Kontrollarvud trietüülamiinile õhus ja pinnases

Vastavalt Saksa LV 1991.a. seadusandlusele on kehtestatud maksimaalseks lubatud piirväärtuseks 10 ppm trietüülamiini. (1 ppm trietüülamiini = 4,2 mg trietüülamiini/m³, 1 mg trietüülamiini/m³ = 0,24 ppm trietüülamiini (20° C , 1013 hPa juures)).

Vastavalt Eesti Vabariigi Valitsuse määrusele 11.aprillist 1995. Nr.174 "Pinnase ja põhjavee saasteainete kontrollarvude kinnitamine" on amiinide kontrollarvud järgmised:

Nr	Reostav saasteaine	Kontrollarvud pinnases mg/kg			Kontrollarvud põhjavees g/l	
		Sihtarv	Juhtarv elutsoonis	Juhtarv tööstustsoonis	Sihtarv	Juhtarv
1.	Aromaatsed amiinid (aniliin,ksüliidiinid kokku)	5	10	50	0,1	5
2	Alifaatsed amiinid kokku (trietüülamiin jne.)	50	300	700	1	20

Pinnase ja põhjavee kvaliteedi kontrollarvud tabelis on toodud siht- või juhtarvudena.

Sihtarvud määravad inimesele ja ökosüsteemidele ohutu saasteainete kontsentratsiooni looduskeskkonnas. Kui sihtarvud on ületatud st. keskkond on reostatud, siis tuleb rakendada puhastusmeetmeid reostuse likvideerimiseks kuni sihtarvu saavutamiseni. Saasteainete rühmadele antud kontrollarvused tuleb käsitleda selle rühma maksimaalse lubatud väärtusena. Ainerühma kuuluvatele individuaalsetele ühenditele võib vajaduse korral kehtestada riiklikult rangemad nõuded nende konkreetsest ohtlikkusest olenevalt.

Juhtarvud määravad saasteainete kontsentratsiooni, mille ületamisel keskkond loetakse sellisel määral saastatuks, et vastav piirkond võetakse arvele ohtlikuna. Ohtliku piirkonna edasise kasutamise võimaluste ning ohutustamiseks vajalike meetmete üle otsustamiseks on tarvis läbi viia eriuuringud.

Kui on ületatud juhtarv tööstustsoonis, tuleb piirata uute tööstusettevõtete rajamist ja olemasolevate ettevõtete laiendamist sellel territooriumil.

4. SAMIINIREOSTUSE MÄÄRAMINE PINNASEÕHUS

Tapassaare raketibaasi 1993. a. inventariseerimise aruandes viidatakse samiinireostusele kütusehoidla piirkonnas.

Arvestades samiinireostuse erilist ohtlikkust (tugevalt toksilised ja kantserogeensed ained) tekkis vajadus uurida täiendavalt nimetatud reostuse levikuala Tapassaare raketibaasis.

Kõige kiiremaks ja ökonoomsemaks uurimise mooduseks on ekspressanalüüs pinnasesondi ja Dräger-indikaatortorukesega.

Töö käigus uuriti nimetatud meetodil raketikütuse hoidlat ja selle ümbrust. Erilist tähelepanu pöörati piirkondale, kus asusid mahutid. Kütusehoidlas on kaks muldvallidega piiratud platsi, kus asuvad neli betoonalust..

Uuritud piirkonna skeem on toodud lisas, millel on märgitud proovikohad. Reostunud pinnasega kohad on tähistatud kollasega.

Raketikütuse tanklas, muldvallidest seespool ulatus samiinireostus (trietüülamiin) kuni 19 ppm-i ehk $79,8 \text{ mg/m}^3$ (proovikoht 2). Muldvallidest väljaspool reostust ei leitud.

proovi nr	trietüülamiini sisaldus pinnaseõhus	
	ppm	mg/m ³
1	0	0
2	19	79,8
3	8	33,6
4	0	0
5	2	8,4
6	0	0
7	0,5	2,1
8	0	0
9	0	0
10	0	0
11	0	0
12	0,1	0,42
13	0	0
14	0	0
15	0	0
16	0	0
17	0	0
18	0	0
19	0	0
20	0	0
21	0,1	0,42
22	0	0
23	0	0
24	0	0

5. KOKKUVÕTE

1. Tapassaare raketibaasi territooriumi samiinireostuse uuringud viidi läbi spetsiaalsete sondidega, millised olid tellitud Saksa LV firmast "Drägerwerk AG". Sond löödi proovivõtukohta maasse kuni 0,5 m sügavusele. Läbi sondi imeti spetsiaalse vaakumpumbaga pinnaseõhku indikaatortorusse (nn. "Dräger"- torusse), milline värvus reostava aine (antud juhul trietüülamiini või ksüliidiini isomeeride) olemasolu korral.

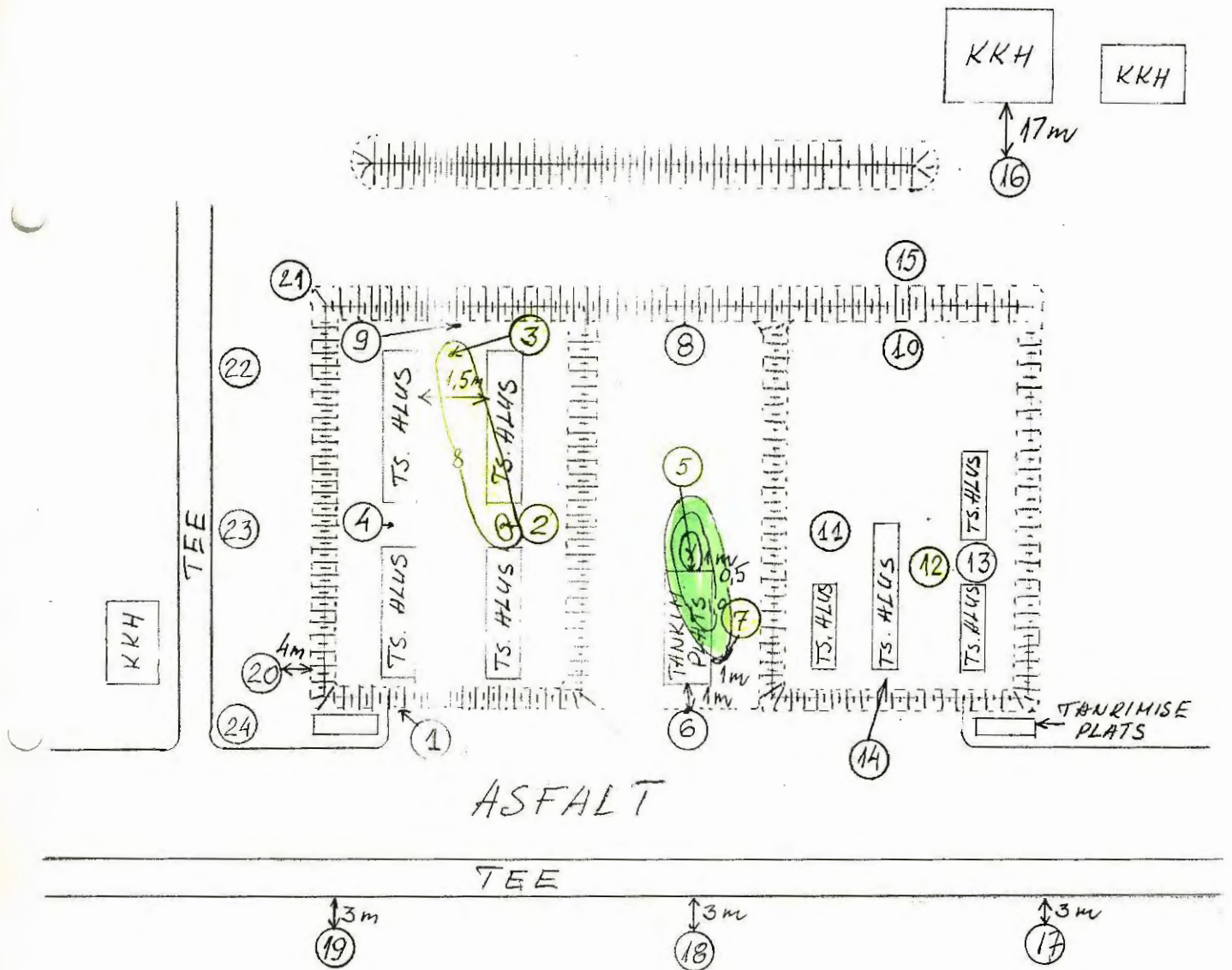
2. Pinnase reostatuse uuringud viidi läbi vastavalt koostatud töökavale, mille käigus uuriti pinnaseõhu saastatust raketibaasis 24 proovivõtukohas (kütusehoidla ja tankimisplatsi ümbruses). Kõik sondeerimiskohad on kantud juurdelisatud skeemile.

3. Indikaatortorude värvus muutus 6 proovivõtukohas. Pinnaseõhu reostatus, samiini ühe komponendi trietüülamiiniga, ulatus kütusehoidlas kuni $79,8 \text{ mg/m}^3$.

Uuringute kokkuvõtteks võib väita, et Tapassaare raketibaasis esineb tugev samiinireostus. Ehkki läheduses elamuid ei asu on vajalik teha täiendavaid pinnase ja põhjavee uuringuid.

ASUKOHAASKEEM





TRİETÜÜLAMIIN PINNASEDHUS 33.6-79.8 mg/m³

TRİETÜÜLAMIIN PINNASEDHUS 2.1-8.4 mg/m³

PROOVIVÖTUKOHA SKEEM